



Masterarbeit

EAOP - Electrochemical Advanced Oxidation Processes

Validierung des Abbauverhaltens von phenolhaltigen Abwässern mit
Bor-dotierten Diamantelektroden im industriellen Maßstab

erstellt für

VTU technology GmbH

Vorgelegt von:

Bsc. Philipp Biegger
0435198

Betreuer/Gutachter:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Josef Draxler
Dipl.-Ing. Dieter Woisetschläger

Leoben, 08.11.2011

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

DANKSAGUNG

Mein Dank gilt DI Dieter Woisetschläger und den Mitarbeitern der VTU technology GmbH für die sehr angenehme Zusammenarbeit und Betreuung am Standort in Grambach. Weiters möchte ich mich bei meinem Arbeitskollegen Simon Haunerding für seinen kreativen Lösungen bei den verschiedensten Problemstellungen bedanken.

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer und Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Josef Draxler danke ich für die tolle Zusammenarbeit der Institute für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik an der TU Graz und des Instituts für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes an der Montanuniversität Leoben. Dadurch wurde mir die Durchführung der Masterarbeit erst ermöglicht.

Weiters möchte ich mich bei meinen Studienkollegen, die mir in vielen Gesprächen und Diskussionen wertvolle Hilfestellung geleistet haben, bedanken.

Ein besonderes Dankeschön gilt meiner Familie für ihre Geduld und ihre Unterstützung, ohne die mir diese Ausbildung nicht möglich gewesen wäre.

Kurzfassung

EAOP – Electrochemical Advanced Oxidation Processes

Validierung des Abbauverhaltens von phenolhaltigen Abwässern mit Bor-dotierten Diamantelektroden im industriellen Maßstab

In der Abwasseraufbereitung gibt es zahlreiche bewährte Technologien. Die arrivierten biologischen Verfahren sind für schwerabbaubare oder toxische Abwasserinhaltsstoffe nur bedingt geeignet. Eine Alternative stellen die elektrochemischen Behandlungsmethoden dar. Bei der Elektrolyse an Bor-dotierten Diamantelektroden werden im Abwasser Oxidationsmittel erzeugt, welche die Schadstoffe oxidieren und somit abbauen können.

Die Firma VTU technology GmbH verfügt über eine Containeranlage „coolox®“ im Pilotmaßstab. Der konstante Betrieb sollte durch mehrere Testläufe gewährleistet und gegebenenfalls nötige Anpassungen durchgeführt werden. Das CSB-Abbauverhalten wurde durch eine Versuchsreihe mit phenolhaltigen Abwässern untersucht und beurteilt. Die Anlage erreichte nahezu die theoretische Maximalabbauleistung bei einem Stromnutzungsgrad von 70 % und einer Stromdichte von 1000 A/m². Die Variation der Stromdichte zeigte, dass ab einer Stromdichte von 1500 A/m² der CSB-Abbau durch die starke Gasentwicklung in den Zellen gehemmt wurde.

Eine weitere Aufgabe dieser Arbeit war die während den Versuchen aufgetretene Verkalkungsproblematik zu lösen. Ein entsprechender Reinigungsschritt musste entwickelt und untersucht werden. Weiters wurde der Einsatz einer Aktivanode „AQUABION®“ in der Anlage getestet. Die Ergebnisse eines chemischen Reinigungsschrittes waren zufriedenstellend. Die Eigenschaften einer Opferanode durch Verringerung von Kalkablagerungen an den Elektroden konnten in den Versuchen nicht bestätigt werden.

Abstract

EAOP – Electrochemical Advanced Oxidation Processes

Validation of the degradation properties of phenol-containing waste waters with boron-doped diamond electrodes on an industrial scale

There are many different and established technologies used in wastewater treatment. Nevertheless, approved biological processes are often not applicable for both toxic and persistent compounds. EAOP-technology is a promising alternative for these problems. By electrolysis on boron-doped diamond electrodes, oxidative species are generated in the wastewater, which are able to decompose the pollutants.

The company VTU technology GmbH possesses a container facility „coolox®“ in pilot scale. The steady operation of the facility should be assured through multiple test runs and by adjusting the system, if necessary. The COD-degradation properties were tested and evaluated by a series of phenol-containing wastewaters. The pilot plant nearly reached the theoretical maximum of degradation with a current efficiency of 70 % and at a current density of 1000 A/m². The variation of the current density showed at current densities above 1500 A/m² an inhibition of the COD-degradation. This can be explained with the high formation of gas bubbles in the electrolysis cell.

Calcification of the electrodes during the operation was another challenge that needed to be fixed. Therefore, an appropriate cleaning step had to be developed and investigated. Furthermore the application of the activanode “AQUABION®” should be investigated. The results of a chemical cleaning step were satisfying. The properties of the sacrificial anode with a reduced calcification of the electrodes could not be validated.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	3
1.1 Problemstellung	3
1.2 Zielsetzung	3
2 GRUNDLAGENTEIL (THEORIETEIL).....	5
2.1 Redoxreaktionen.....	5
2.2 Galvanische Elemente	7
2.3 Elektrolyse	8
2.3.1 Faraday-Gesetze	9
2.4 Anodischer Schadstoffabbau	12
2.4.1 Anodenreaktionen [11].....	13
2.4.1.1 Aktive Elektroden	14
2.4.1.2 Inaktive Elektroden.....	15
2.4.2 Nebenreaktionen	15
2.5 Elektrodenmaterialien	16
2.5.1 Anodenmaterialien	16
2.5.1.1 Diamantelektroden	17
2.6 Berechnungsmodelle	21
2.6.1 Bestimmung des Stromnutzungsgrads ICE [12].....	21
2.6.2 Kinetisches Modell der organischen Mineralisierung mit BDD-Anoden [12]	22
2.6.2.1 Elektrolyse im stromkontrollierten Bereich.....	24
2.6.2.2 Elektrolyse im massentransportkontrollierten Bereich	25
3 VERSUCHSANLAGE	27
3.1 Aufbau der Versuchsanlage "coolox®"	27
3.1.1 Elektrolysezellen	30
3.1.2 Elektroden	31
4 VERSUCHE	32
4.1 Versuchsreihe PhenOx	32
4.1.1 PhenOx_V01	33
4.1.1.1 CIP-Schritt	37
4.1.2 PhenOx_V02	40
4.1.3 PhenOx_V03	44



4.2	Versuchsreihe KalkOx	49
4.2.1	Aktivanodensystem AQUABION®.....	50
4.2.1.1	Wirkungsweise	50
4.2.2	KalkOx_V01.....	52
4.2.3	KalkOx_V02.....	57
4.2.4	KalkOx_V03.....	62
4.2.5	KalkOx_V04.....	65
5	ERGEBNISSE / DISKUSSION	68
5.1	Versuchsreihe PhenOx.....	68
5.2	KalkOx	70
5.2.1	KalkOx_V01 und KalkOx_V02	70
5.2.2	Kalkox_V03 und KalkOx_V04	72
6	ZUSAMMENFASSUNG	74
7	VERZEICHNISSE	76
7.1	Literaturverzeichnis.....	76
7.2	Abkürzungsverzeichnis.....	77
7.3	Tabellen.....	78
7.4	Abbildungen.....	78
ANHANGI	
Anhang A: Abbildungen.....I	
Anhang B: R&I SchemaIV	
Anhang C: Wertetabellen:V	



1 Einleitung

Die Oxidation von Schadstoffen in Abwässern ist eine bewährte Methode in der Abwasseraufbereitung. Eine Möglichkeit ist die EAOP-Technik (Electrochemical Advanced Oxidation Processes). Bei dieser Technologie werden keine Oxidationsmittel zugegeben, sondern mittels Elektrolyse direkt im Medium erzeugt. Um diese Oxidationsmittel generieren zu können werden spezielle Elektrodenmaterialien eingesetzt.

Die EAOP-Technologie bietet sich vor allem für organisch hoch belastete Abwässer an. Besonders dann, wenn es sich um biologisch schwer abbaubare Verbindungen handelt oder toxische Stoffe enthalten sind. Hervorzuheben ist, dass die Methode ohne Zusatz von Chemikalien auskommt. [1]

1.1 Problemstellung

Zur Behandlung von organischen Komponenten in Abwässern werden großteils biologische Verfahren wie z.B. das Belebtschlammverfahren in Kläranlagen verwendet. Für kommunale Abwässer sind diese Methoden gängig und effizient. Bei hochbelasteten Industrieabwässern kann oft keine biologische Reinigungsstufe verwendet werden, da schwerabbaubare oder toxische Inhaltsstoffe oft persistent gegen biologische Behandlungen sind.

Die Abwasseraufbereitung durch elektrochemische Verfahren ist für eine Vielzahl von Abwässern geeignet. Die verwendeten Materialien müssen dementsprechend an das zu behandelnde Medium angepasst sein. Bor-dotierte Diamantelektroden sind äußerst robust und können somit für viele Anwendungen genutzt werden.

Die Firma VTU technology GmbH besitzt eine Abwasserbehandlungsanlage (coolox®) in Containergröße für großtechnische Anwendungen. Die Pilotanlage wurde speziell mit Diamantelektroden ausgerüstet und somit für industrielle Abwässer adaptiert. Der Vorlagebehälter verfügt über 800L Fassungsvermögen, somit können auch größere Mengen behandelt werden.

1.2 Zielsetzung

Ziel ist es, die umgebaute Anlage in Betrieb zu nehmen und auf ihre Funktion zu testen. Der stabile Betrieb der Anlage soll in einigen Vorversuchen gesichert werden.

Weiters sollen praxisnahe Versuche durchgeführt werden. Dazu wird ein phenolhaltiges Abwasser hergestellt um das Abbauverhalten des Phenols und des CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) untersuchen zu können. Durch Variation der Stromdichten sollen Vor- und Nachteile der jeweiligen Betriebspunkte ermittelt werden. Analysen des CSB, TOC (gesamter organischer Kohlenstoff), TIC (gesamter anorganischer Kohlenstoff), TC



(Gesamtkohlenstoff) sowie anorganische Parameter geben Auskunft über das Abbauverhalten.

Da es sich bei coolox® um einen geschlossenen Kreislauf handelt, kann es durch den Betrieb zu Verkalkung oder Fouling der Elektrodenplatten kommen. Dies wird in den Versuchen untersucht und ein entsprechender chemischer Reinigungsschritt entwickelt.

Eine weitere Möglichkeit zur Kalkvermeidung ist der Einsatz einer entsprechenden Opferanode. Das Bauteil AQUABION® soll das Absetzen des Kalks verhindern. Durch eine entsprechende Versuchsreihe mit Analyse der Wasserhärten sowie der Calcium- und Magnesiumkonzentrationen, wird der Effekt überprüft.

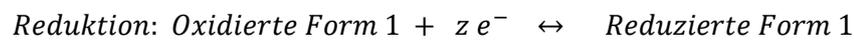


2 Grundlagenteil (Theorieteil)

In diesem Kapitel werden theoretische Grundlagen und Hintergründe zu „EAOP – Electrochemical Advanced Oxidation Processes“ sowie der Prozess selbst erklärt.

2.1 Redoxreaktionen

Eine Redoxreaktion setzt sich aus einer Reduktion und einer Oxidation zusammen. Unter Oxidation versteht man die Erhöhung der Oxidationszahl durch Abgabe von Elektronen in einer chemischen Reaktion. Als Reduktion bezeichnet man die Erniedrigung der Oxidationszahl bei gleichzeitiger Aufnahme von Elektronen.



Somit ergibt sich als Gesamtgleichung für eine Redoxreaktion:



Jedes dieser Redoxpaare hat ein entsprechendes Redoxpotential E . Bei Standardbedingungen spricht man vom Standardredoxpotential E^0 . Sie sind in der elektrochemischen Spannungsreihe (siehe Tabelle 1) geordnet dargestellt. Die Potentiale werden als Differenz zum Standardwasserstoffpotential, welches per Definition auf null gesetzt wird, gemessen. Je positiver der Wert, desto stabiler ist die reduzierte Form. Bei Metallen spricht man dann von edlen Metallen. Umgekehrt sind Metalle unedel und leichter zu oxidieren, wenn das Potential negative Werte annimmt.

Damit ein Redoxprozess freiwillig abläuft muss die reduzierte Form mit einer darüber stehenden oxidierten Form reagieren. Das bedeutet ein reduziertes unedles Metall reagiert mit einem oxidierten edlen Metall.

Leicht oxidierbare Verbindungen sind sogenannte Reduktionsmittel. Sie reduzieren den Reaktionspartner und werden dabei selbst oxidiert. Oxidationsmittel wiederum sind selbst leicht zu reduzieren und oxidieren den Reaktionspartner.



Tabelle 1: Auszug aus der elektrochemischen Spannungsreihe [2]

Oxidierter Form + z e ⁻ ↔ Reduzierter Form	E ⁰ [V]
F ₂ + 2 e ⁻ ↔ 2 F ⁺	2,866
Au ⁺ + e ⁻ ↔ Au	1,692
Cl ₂ (g) + 2 e ⁻ ↔ 2 Cl ⁻	1,358
O ₂ + 4 H ⁺ + 4 e ⁻ ↔ 2 H ₂ O	1,229
Pt ²⁺ + 2 e ⁻ ↔ Pt	1,180
Fe ³⁺ + e ⁻ ↔ Fe ²⁺	0,771
Cu ²⁺ + 2 e ⁻ ↔ Cu	0,342
2 H⁺ + 2 e⁻ ↔ H₂	0,000
Sn ²⁺ + 2 e ⁻ ↔ Sn	-0,138
Fe ²⁺ + 2 e ⁻ ↔ Fe	-0,447
Zn ²⁺ + 2 e ⁻ ↔ Zn	-0,762
2 H ₂ O + 2 e ⁻ ↔ H ₂ + 2 OH ⁻	-0,828
Ti ²⁺ + 2 e ⁻ ↔ Ti	-1,630
Mg ²⁺ + 2 e ⁻ ↔ Mg	-2,372
Li ⁺ + e ⁻ ↔ Li	-3,040

Durch die Nernstsche Gleichung kann das Redoxpotential E einer Reaktion berechnet werden.

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[Red]}{[Ox]} \right)$$

Tabelle 2: Symbole der Nernstschen Gleichung

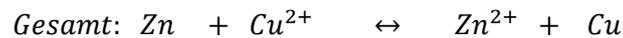
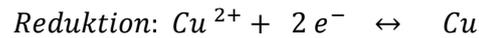
Symbol	Bezeichnung	Einheit	Wert
E	Redoxpotential	V	
E ⁰	Standardredoxpotential	V	
R	molare Gaskonstante	Pa*m ³ / mol * K	8,31447 [3]
T	Temperatur	K	
z	Anzahl der auftretenden Elektronen	[]	
F	Faraday-Konstante	C / mol	96485,3 [3]
[Red] [Ox]	Bezogen auf Standardkonzentration von 1 mol/L der Reaktionspartner	[]	



2.2 Galvanische Elemente

Als galvanisches Element bezeichnet man Redoxreaktionen in einer bestimmten Anordnung. Ziel ist die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Ein Beispiel dafür ist das Daniell-Element.

Dazu werden eine Zinkelektrode in eine Zinksulfatlösung und eine Kupferelektrode in eine Kupfersulfatlösung getaucht. Die Elektroden sind leitend miteinander verbunden. Der Ionenaustausch im Elektrolyt wird über eine Salzbrücke ermöglicht.



Das unedle Zink fungiert als Anode und wird aufgelöst. An der Kupferkathode wird metallisches Kupfer aus dem Elektrolyten abgeschieden. Die freigesetzten Elektronen wandern über den Leiter von der Anode zur Kathode. Die auftretende Spannung wird elektromotorische Kraft EMK genannt. „Das größere Bestreben von Zn, Elektronen abzugeben, bestimmt die Richtung des Elektronenflusses im galvanischen Element und damit die Reaktionsrichtung.“ [4]

Durch den im Elektrolyten entstehenden Überschuss an Zn^{2+} - Ionen und Mangel an Cu^{2+} - Ionen, wandern Sulfationen über die Salzbrücke und gleichen die Ladungsdifferenz aus. (siehe Abbildung 1)

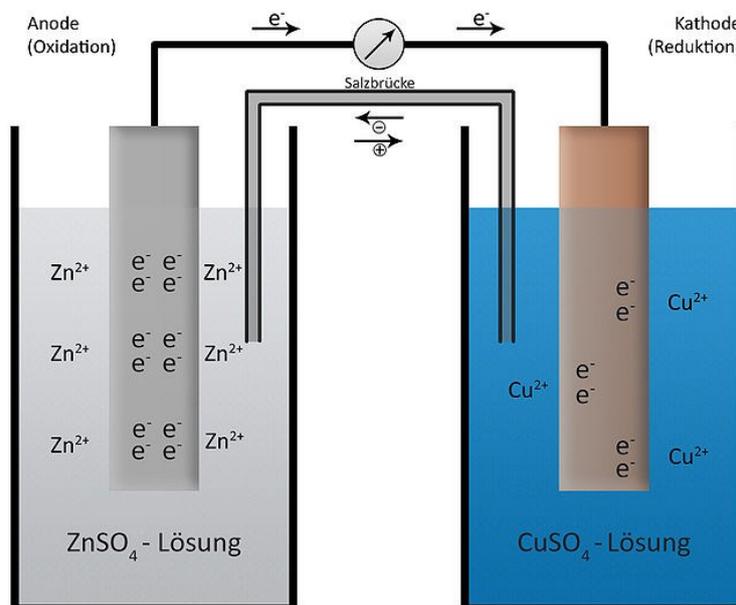


Abbildung 1: Daniell-Element [5]



2.3 Elektrolyse

Durch Zuführung von elektrischem Strom können nicht freiwillig ablaufende Redoxreaktionen erzwungen werden. Die Elektrolyse stellt somit das Gegenstück zum galvanischen Element dar.

Durch das Anlegen einer entsprechenden Spannung wird ein Stromfluss in entgegengesetzter Richtung bewirkt. Grund ist ein Elektronenmangel an der Anode bzw. ein Elektronenüberschuss an der Kathode. Die Elektronen fließen vom Minuspol des Gleichrichters zur Kathode und werden dort an die in Lösung befindlichen Kationen abgegeben. Dadurch kommt es zu einer Reduktion. An der Anode werden Stoffe unter Abgabe von Elektronen oxidiert, welche von der Anode aufgenommen und dann weiter zum Pluspol des Gleichrichters geleitet werden.

Reduktion (Kathode): Oxidierte Form 1 + z e⁻ ↔ Reduzierte Form 1

Oxidation (Anode): Reduzierte Form 2 ↔ Oxidierte Form 2 + z e⁻

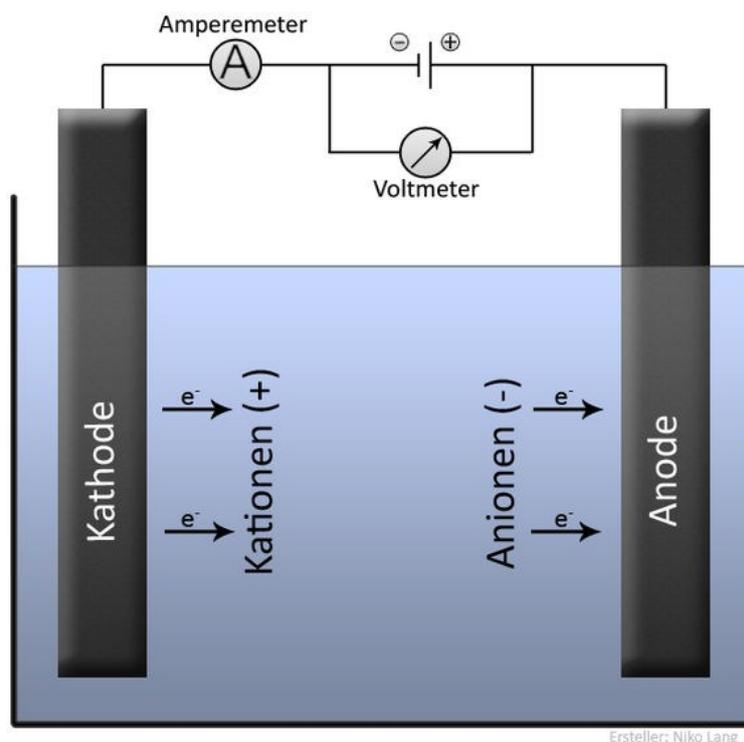


Abbildung 2: Allgemeine Darstellung einer Elektrolyse [6]

Die für die Elektrolyse benötigte Spannung wird Zersetzungsspannung genannt. Sie muss mindestens gleich groß sein wie die elektromotorische Kraft. Die Berechnung erfolgt über das Nernstsche Gesetz. Allerdings muss im Realfall eine höhere Spannung aufgebracht werden, da in der Zelle zusätzliche Widerstände oder kinetische Hemmungen auftreten. Diesen erhöhten Betrag bezeichnet man als Überspannung. [4]



Wie man anhand der Abbildung 3 sieht, beginnt eine Elektrolyse erst oberhalb der Zersetzungsspannung.

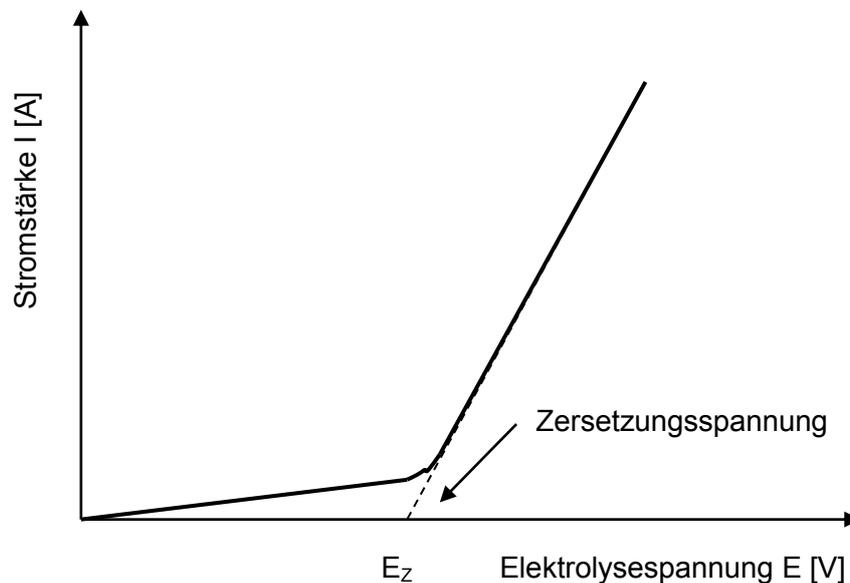


Abbildung 3: Stromstärke - Spannungskurve einer Elektrolyse [4]

Die Überspannung ist abhängig von mehreren Faktoren, wie z.B. Elektrodenmaterial, Oberflächenbeschaffenheit und Stromdichte. [4]

Überspannung $\eta = \text{Zersetzungsspannung } E_z - \text{Differenz Redoxpotentiale } \Delta E^0$ [7]

Die jeweiligen Überspannungen können somit eine Verschiebung der Position in der elektrochemischen Spannungsreihe bewirken. Das beeinflusst auch die Reihenfolge der in einem System ablaufenden Reaktionen. Aus einer wässrigen Lösung scheiden sich bei der Elektrolyse die Ionenarten nacheinander ab. An der Anode beginnend mit dem negativsten Potential, an der Kathode mit dem positivsten. [4]

2.3.1 Faraday-Gesetze

Will man durch eine Elektrolyse ein Produkt (z.B. Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse) erzeugen, kann die Produktmenge durch Erhöhung der Spannung gesteigert werden. Die Proportionalität zwischen, durch den Elektrolyten transportierter Ladung und abgeschiedener Masse wird durch die Faraday-Gesetze beschrieben.

$$1. \text{ Faraday - Gesetz: } Q = n \cdot z \cdot F = \frac{m}{C} = \frac{m}{I \cdot t}$$



Die Ladungsmenge setzt sich aus der Anzahl an Elektronen multipliziert mit der Faraday-Konstante zusammen. Die Faraday-Konstante entspricht der Ladungsmenge von einem Mol Elektronen. Sie ergibt sich aus dem Produkt von der Elementarladung und der Avogadro-Zahl. [8]

Tabelle 3: Symbole der Faraday-Gesetze

Symbol	Bezeichnung	Einheit	Wert
Q	Ladungsmenge	C	
n	Stoffmenge	mol	
z	Anzahl der auftretenden Elektronen	[]	
F	Faraday-Konstante	C / mol	96485,3 [3]
m	Masse	kg	
I	Stromstärke	A	
t	Zeit	s	
M	Molare Masse	kg/mol	

Die abgeschiedene Masse verhält sich direkt proportional zur Molaren Masse des Elementes und indirekt proportional zu seiner Wertigkeit. Das bedeutet je höher die molare Masse und umso niedriger die Wertigkeit eines Elementes, desto größer ist die durch die fließende Ladung abgeschiedene Masse. [8]

$$2. \text{Faraday – Gesetz: } m = n \cdot M = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

Durch Erhöhung der Spannung, fließt mehr Strom und es kann mehr Masse abgeschieden werden. Wenn die Spannung die Grenze erreicht, steigt der Stromfluss trotz Spannungserhöhung nicht weiter an. Grund dafür ist der Stofftransport. An der Kathode scheiden sich aufgrund des Vorhandenseins von Elektronen die Metallionen ab, was zu einer Absenkung der Metallionenkonzentration führt. Werden nun immer mehr Elektronen zur Verfügung gestellt, erreicht die Ionenkonzentration an der Elektrodenoberfläche irgendwann den Minimalwert Null. Der limitierende Faktor sind nun nicht mehr die vorhandenen Elektronen, sondern der Stofftransport bzw. die Diffusion. Die Diffusion wird durch das Fick'sche Gesetz beschrieben. Dieses lässt sich mit dem zweiten Faraday-Gesetz kombinieren. [9]

$$D \cdot M \cdot A \cdot \frac{c_z - c_E}{\delta} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I$$



Tabelle 4: Symbole der kombinierten Gleichung

Symbol	Bezeichnung	Einheit
D	Diffusionskoeffizient	m ² /s
A	Elektrodenoberfläche	m ²
δ	Diffusionsschichtdicke	m
c _Z	Metallionenkonzentration in der Zelle	mol/m ³
c _E	Metallionenkonzentration an der Elektrodenoberfläche	mol/m ³

Wenn bei einer Elektrolyse eine konstante Spannung oder Stromstärke unter der Grenze vorgegeben wird, ist die zur Verfügung gestellte Menge an Elektronen limitierend. Nimmt die Konzentration an Ionen im Medium ab, verlangsamt sich die Diffusion. Ab einer bestimmten Konzentration ist dann die Diffusion limitierend.



2.4 Anodischer Schadstoffabbau

Für den Schadstoffabbau durch Oxidation bieten sich verschiedenste Möglichkeiten an. Eine Variante ist der mikrobielle Abbau wie er in Kläranlagen eingesetzt wird. Die Mikroorganismen können aber nicht unter allen Bedingungen überleben. Daher sind bei Industrieabwässern oft noch entsprechende Vorbehandlungsschritte notwendig. Zusätzlich ist der Energieaufwand für die Belüftung der Mikroorganismen bei schwerabbaubaren Substanzen ein großer Kostenfaktor. Weitere Möglichkeiten der Abwasserbehandlung sind die Verbrennung, die Nassoxidation oder der Einsatz von Oxidationsmitteln. Die richtige Anwendung einer Technologie hängt von der Abwasserzusammensetzung und den vorliegenden Konzentrationen ab. Die üblichen Einsatzbereiche in Abhängigkeit des CSB-Wertes sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

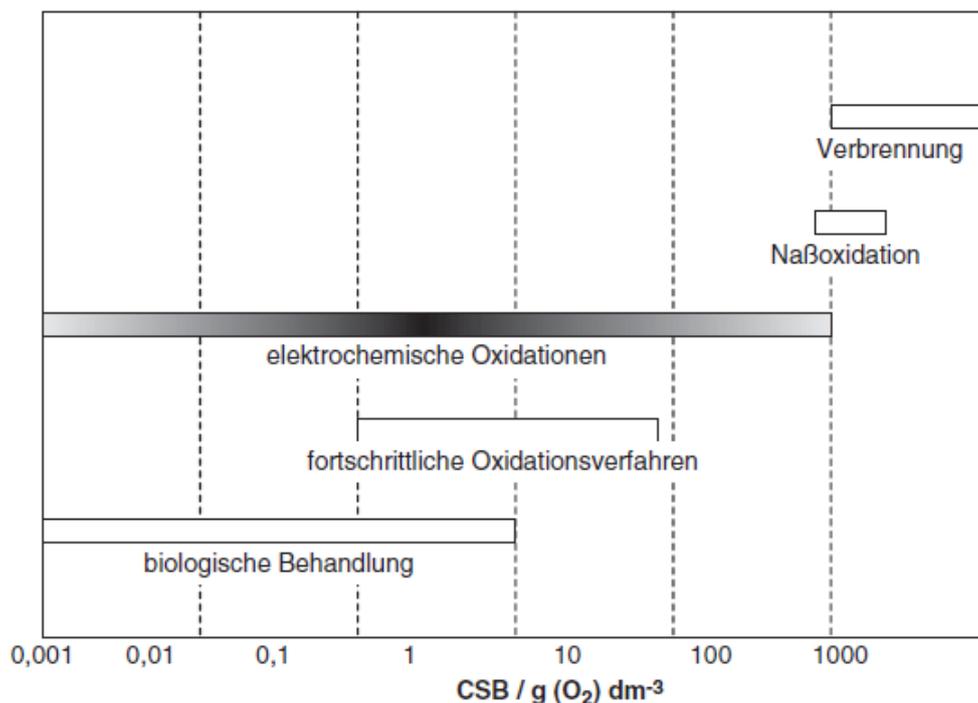


Abbildung 4: Einsatzbereiche der Oxidationsverfahren als Funktion des CSB-Wertes [10]

Der Einsatz der Elektrochemie zur Schadstoffeliminierung bietet einige Vorteile. Mit dieser Technologie ist es möglich selbst geringste Schadstoffkonzentrationen zu entfernen. Außerdem ist prinzipiell kein Zusatz von Chemikalien nötig. Bisher beschränken sich die Einsatzgebiete auf die Nachreinigung von Abwässern. Wie in Kapitel 2.6 erklärt wird, ist der elektrochemische Schadstoffabbau aber vor allem bei stärker belasteten Abwässern sehr effizient. Auch Kombinationen der verschiedenen Technologien sind durchaus plausibel und in vielen Fällen eine gute Lösung.

Mittels Elektrolyse können an der Oberfläche der Anode Oxidationsmittel bereitgestellt werden. Diese oxidieren die organischen Schadstoffe an, welche entweder bis zu einer biologisch abbaubaren Verbindung oxidiert, oder vollständig mineralisiert werden.

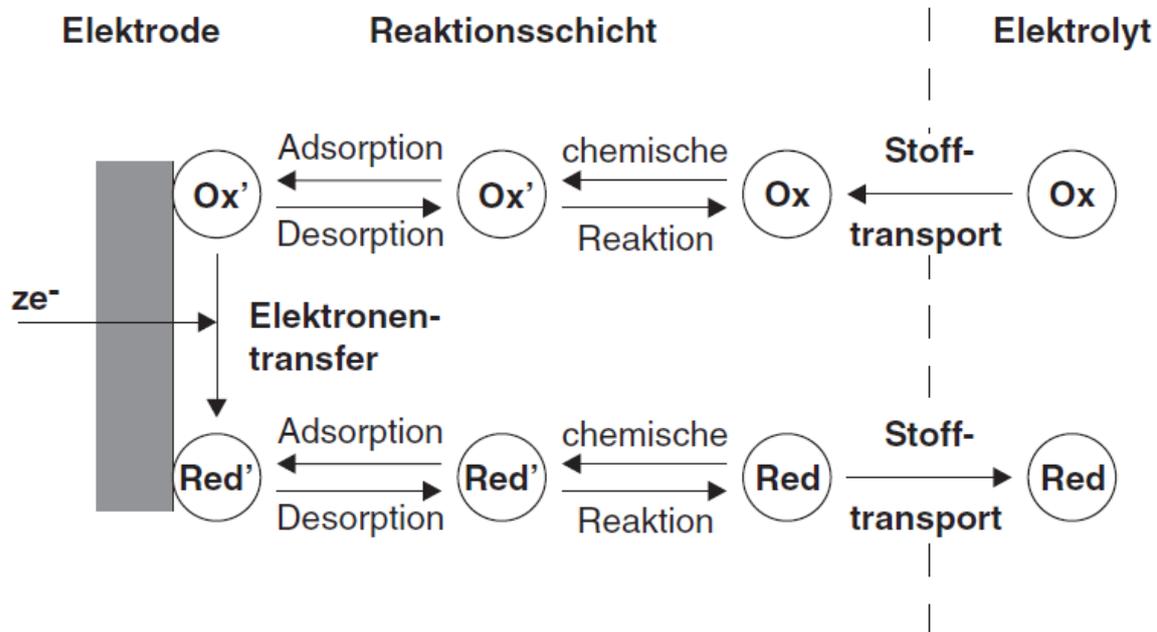


Abbildung 5: Prozesse bei einer Elektrodenreaktion [10]

In Abbildung 5 sind die Vorgänge bei der Reduktion an der Kathode dargestellt. Bei der Oxidation an der Anode finden dieselben Reaktionen in entgegengesetzter Richtung statt. Die Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt ist die Reaktionsschicht bei elektrochemischen Prozessen. Sie wird auch als elektrolytische Doppelschicht bezeichnet. Stoffe in der Reaktionsschicht diffundieren an die Elektrodenoberfläche, werden adsorbiert und die Reaktionen mit Elektronentransfer finden statt. Bei einer Bor-dotierten Diamantanode (BDD-Anode) werden beispielsweise OH-Radikale gebildet. Diese wiederum reagieren mit den Stoffen in der Doppelschicht. Anschließend desorbieren die Reaktionsprodukte und werden abtransportiert. Durch Migration werden Edukte zur Elektrode nachgeliefert. Treibende Kraft ist, wie beim Abtransport, der Konzentrationsunterschied zwischen der Reaktionsschicht und des Elektrolyten. [10]

2.4.1 Anodenreaktionen [11]

Bei Anoden unterscheidet man zwischen aktiven und inaktiven Elektroden. Sie unterscheiden sich in den auftretenden Reaktionen (siehe Abbildung 6). Aktive Elektroden folgen dem Reaktionsweg $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$, während inaktive Elektroden den Pfad $a \rightarrow e \rightarrow f$ gehen.



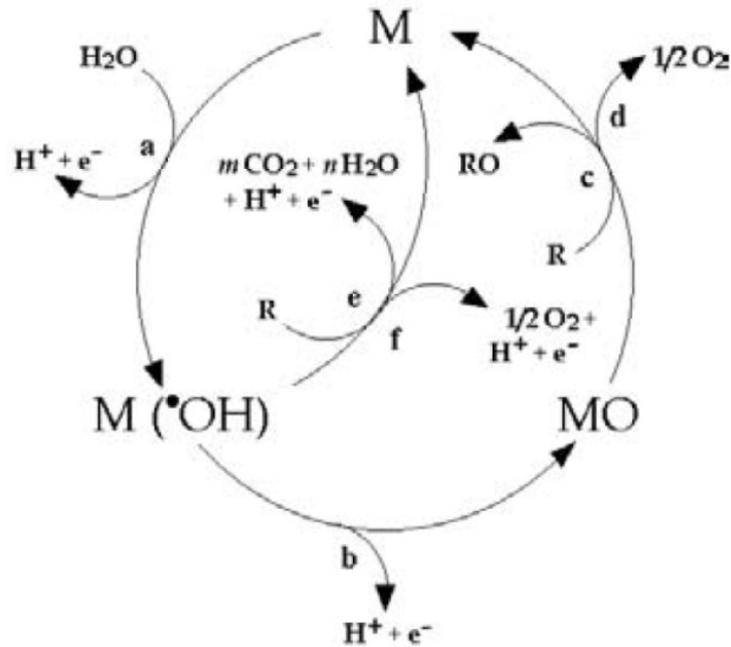


Abbildung 6: Schema der elektrochemischen Oxidation von organischen Stoffen an der Anode [11]

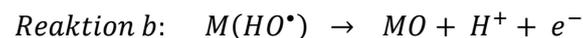
Die Bildung von adsorbierten OH-Radikalen (Reaktion a) tritt bei beiden Elektrodentypen auf. Der Buchstabe M steht hier für die Elektrode.



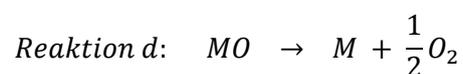
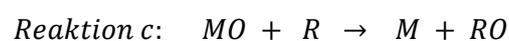
2.4.1.1 Aktive Elektroden

Aktive Elektroden zeichnen sich durch eine starke Interaktion zwischen der Elektrode und den Hydroxyl-Radikalen aus.

Durch die Reaktion b bilden sich, unter Abspaltung von Wasserstoffionen, Oxide an der Elektrodenoberfläche.



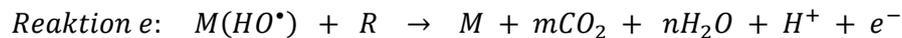
Die letzten beiden Reaktionen c und d stehen miteinander in Konkurrenz. Reaktion c bewirkt eine Oxidation des Inhaltsstoffes R zum Oxid RO.



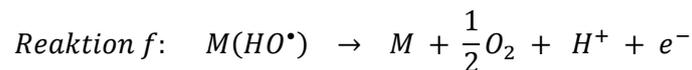
2.4.1.2 Inaktive Elektroden

Bei diesen Elektroden besteht nur eine geringe Interaktion zwischen den Hydroxyl-Radikalen und der Elektrodenoberfläche.

In der Reaktion e kommt es zur vollständigen Oxidation von organischen Stoffen zu CO_2 .

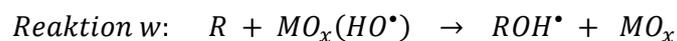


Diese Reaktion konkurriert mit Reaktion f, welche zur Sauerstoffbildung führt.

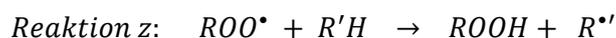
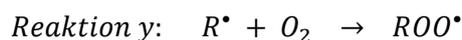


Die chemische Reaktivität und die elektrochemische Aktivität der adsorbierten OH-Radikale hängen sehr stark von ihrer Wechselbeziehung zum Elektrodenmaterial ab. Prinzipiell gilt: je schwächer die Interaktion, desto weniger kommt es zur Sauerstoffbildung (Reaktion f) und umso mehr zur Oxidation der organischen Stoffe (Reaktion e). [12]

Bei der Mineralisierung (Reaktion e) treten mehrere Zwischenreaktionen auf, wie die Hydroxylierung (Reaktion w) und die Dehydrierung (Reaktion x) des organischen Stoffes. [13]



Anschließend reagiert das gebildete R-Radikal zu einer leicht abbaubaren Verbindung weiter (Reaktionen y, z). [13]



Die inaktiven Elektroden nehmen selbst nicht an den Anodenreaktionen teil, da sich hier im Gegensatz zu aktiven Elektroden kein Oxid an der Oberfläche bildet. Sie dienen als Elektronensenke. Die BDD-Elektrode ist ein typisches Beispiel für inaktive Elektroden.

2.4.2 Nebenreaktionen

Die in 2.4.1 gezeigten Reaktionen werden von verschiedenen Nebenreaktionen begleitet. Als Grund gilt das sehr hohe Oxidationspotential der EAO-Prozesse. Durch den Abbau von stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen, kommt es zu einem Anstieg der Nitrat- und Sulfatkonzentration. Kritischer ist die Bildung von halogenorganischen Verbindungen. Die Bildung von Chlor bei gleichzeitiger Abnahme der Chloridkonzentration führt zu einem



starken Anstieg der AOX-Konzentration, vor allem am Beginn der Oxidation. Bei Abwässern kann der geforderte Grenzwert nur durch eine Verlängerung der Behandlungszeit eingehalten werden. [1]

2.5 Elektrodenmaterialien

2.5.1 Anodenmaterialien

Bei der Elektrolyse von Abwasser sind vor allem die Überspannungen von Wasserstoff und Sauerstoff von Bedeutung. Diamantbeschichtete Elektroden haben eine hohe Sauerstoffüberspannung. Diese ist beim elektrochemischen CSB-Abbau von Vorteil. Bei geringer Überspannung bildet sich an der Anode durch die Konkurrenzreaktion Sauerstoff anstatt der gewünschten Oxidationsmittel. Das bedeutet je höher die Sauerstoffüberspannung an der Anode, umso größer ist die Oxidationskraft. In der nachstehenden Abbildung 7 sind einige typische Anodenmaterialien aufgelistet. [12]

Table 1.2 Oxidation power of the anode material in acid media

Electrode	Oxidation potential (V)	Overpotential of O ₂ evolution (V)	Adsorption enthalpy of M-OH	Oxidation power of the anode
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1.4–1.7	0.18	Chemisorption of OH radical	
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1.5–1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7–1.9	0.3		
Ti/PbO ₂	1.8–2.0	0.5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9–2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2–2.6	1.3		

of OH radical

Abbildung 7: Oxidationskraft von Anodenmaterial in sauren Medien [12]



Iridiumoxid beschichtete Elektroden haben ein geringes Oxidationspotential. Die Oxidationsmittel werden adsorbiert und somit die Oxidationsreaktion (Reaktion e) durch die Sauerstoffbildung (Reaktion f) verdrängt. Bei stark oxidierenden Elektroden ist es umgekehrt. Diamantbeschichtete Elektroden zeichnen sich durch die schwache Wechselwirkung zwischen Radikal und Elektrode aus. Daraus resultieren die hohe Sauerstoffüberspannung und die hohe Reaktivität für die Oxidation von organischen Stoffen.

2.5.1.1 Diamantelektroden

Diamantelektroden bestehen aus einem Trägermaterial und einer Beschichtung aus dotiertem Diamant. Das Substrat hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Elektrode.

Die wichtigsten Eigenschaften einer hoch effizienten EAOP-Anode sind: [14]

- Chemische und elektrochemische Stabilität
- Gute elektrische Leitfähigkeit
- Hohe Selektivität gegenüber den gewünschten Reaktionen
- Hohe Sauerstoffüberspannung
- Beständigkeit gegen Deaktivierung der Elektrode
- Beständigkeit gegen Fouling
- Ausreichende mechanische Stabilität
- Möglichkeit zur technischen Herstellung

Diamantelektroden sind sehr stabil und sind aufgrund ihrer entsprechenden Dotierung leitfähig (siehe Abbildung 63 im Anhang A). Je stärker die Dotierung, desto niedriger ist der elektrische Widerstand. Die Elektroden sind auch in stark sauren Medien korrosionsresistent. Die Sauerstoffüberspannung ist, verglichen mit anderen Anodenmaterialien sehr hoch (siehe Abbildung 8). Das Einsatzfenster von BDD-Elektroden ist daher wesentlich größer als das des Platins. Durch die Wahl eines geeigneten Trägermaterials werden die mechanische Stabilität und die Herstellungsmöglichkeit gewährleistet. [15]



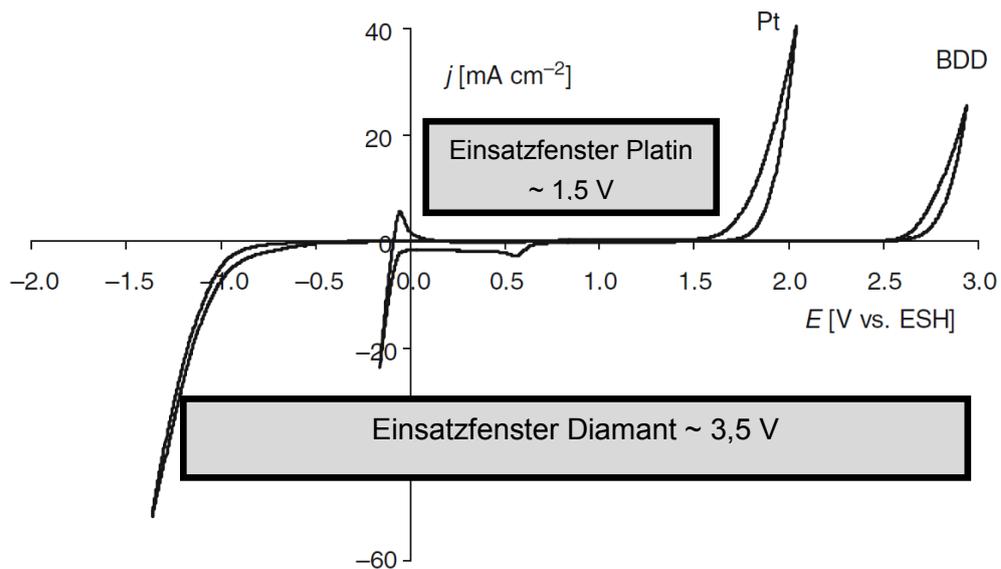


Abbildung 8: Zyklisches Voltammogramm der Sauerstoffüberspannung von BDD- und Platin-Elektroden [12]

Mit BDD-Anoden (Boron doped Diamond) lassen sich mehrere organische Stoffe vollständig mineralisieren, wie zum Beispiel: [15]

- Carbonsäuren
- Polyacrylate
- Herbizide
- Cyanide
- Oberflächenaktive Substanzen
- Benzoesäure
- Naphthole
- Phenole
- Chlorphenole

2.5.1.1.1 Substratmetalle

Für BDD-Elektroden kommen derzeit nur wenige Substrate in Frage. Häufig verwendet sind Titan, Zirkon, Niob und Tantal.

In Tabelle 5 werden diese Materialien in Bezug auf Kosten, elektrische Leitfähigkeit und thermischer Expansionskoeffizient, chemische Stabilität sowie Resistenz gegen Wasserstoffversprödung und thermische Stabilität verglichen. Tantal und Niob schneiden bei diesem Vergleich am besten ab. In der Praxis wird jedoch meistens Niob verwendet, da es im Vergleich zu Tantal deutlich billiger ist.

Tabelle 5: Eignungsvergleich der Substratmetalle [14]

	Titan	Zirkonium	Niob	Tantal
Kosten	4	3	2	1
Kontakt	2	1	3	4
Chemische Stabilität	2	1	3	4
Thermische Stabilität und Resistenz gegen Wasserstoffversprödung	1	2	4	3
Gesamtpunkteanzahl	9	7	12	12

2.5.1.1.2 Herstellung der BDD-Schicht

Man unterscheidet zwischen zwei verschiedenen Typen von Beschichtungen. Weit verbreitet sind Schichten die durch das CVD-Verfahren hergestellt werden. Eine weitere Möglichkeit ist sogenannte Diamantpartikelelektroden herzustellen.

Beim CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition) handelt es sich um eine Gasphasenabscheidung (siehe Abbildung 9). Dabei setzen sich Partikel aus der Gasphase an der erhitzten Substratoberfläche ab. Bei der Herstellung einer Diamantschicht muss das Substrat auf bis zu 925 °C erhitzt werden. Im Reaktionsgas befindet sich eine Wasserstoffquelle, da Wasserstoff eine entscheidende Rolle bei der Schichtbildung einnimmt. Jedoch kann es bei den hohen Temperaturen zur Versprödung des Substratmaterials kommen.



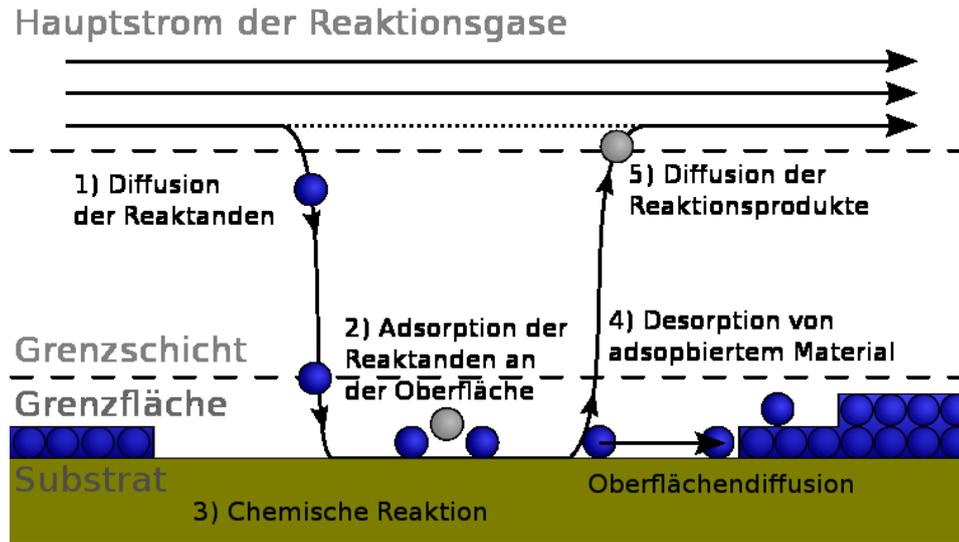


Abbildung 9: Ereignisabfolge während der chemischen Gasphasenabscheidung [16]

Für die Herstellung von BDD-Filmelektroden wird meist das HFCVD-Verfahren (Hot-Filament Chemical Vapour Deposition) verwendet. Dazu wird ein Heizdraht auf mindestens 1900°C erhitzt um Wasserstoff zu atomisieren. Mit diesem Verfahren können auch geometrisch komplexere Elektroden beschichtet werden. [17]

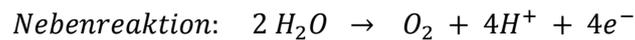
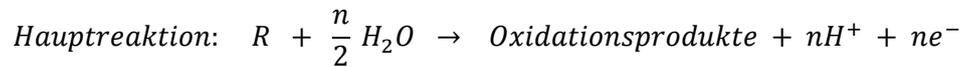
Eine andere Technologie zu HFCVD ist die Herstellung von Diamantpartikelelektroden. Sie werden durch mechanische Immobilisierung von Bor-dotierten Diamantpartikeln im Substrat erzeugt. Die Partikelgrößen bewegen sich zwischen 100 und $200\ \mu\text{m}$. Die Partikelelektrode verhält sich nicht gleich wie die CVD-Variante. Dies wird auf das Mikroelektrodenverhalten der einzelnen Diamantpartikel zurückgeführt. [18]

BDD-Elektroden gelten als chemisch und elektrochemisch stabil, allerdings kann die Beschichtung auch angegriffen werden. Bei einer Mischung aus einmolarer Schwefelsäure und dreimolarer Essigsäure kommt es zu einem erhöhten Abtrag von bis zu $12\ \mu\text{g}$ Diamant pro Ah, gleichzeitig nimmt die Oberflächenrauheit ab. Um die benötigte Lebensdauer zu erreichen, muss die Schichtdicke an die Bedingungen im behandelten Medium angepasst werden. [18]

2.6 Berechnungsmodelle

2.6.1 Bestimmung des Stromnutzungsgrads ICE [12]

Bei der organischen Mineralisierung treten zwei Parallelreaktion auf. Die Hauptreaktion ist die Oxidation der organischen Komponenten. Die Nebenreaktion führt zur Sauerstoffbildung.



Bei beiden Reaktionen entstehen Wasserstoffionen. Daher sinkt der pH-Wert während des CSB-Abbaus deutlich ab.

Um den Stromnutzungsgrad ICE (instantaneous current efficiency) zu bestimmen, leiten sich aus den Reaktionen zwei Techniken ab:

ICE-Bestimmung über den CSB

Während der Abwasserbehandlung wird bei konstanter Stromstärke in vorgegebenen Intervallen Δt der CSB gemessen. Dann kann der Stromnutzungsgrad (auch instationäre Stromausbeute oder Stromeffizienz genannt) über folgende Gleichung berechnet werden:

$$ICE_{CSB} = \frac{F \cdot V}{8 \cdot I} \cdot \frac{(CSB_{t_0} - CSB_{t_0+\Delta t})}{\Delta t}$$

Tabelle 6: Symbole der ICE_{CSB} -Gleichung

Symbol	Bezeichnung	Einheit
ICE_{CSB}	Stromnutzungsgrad über CSB-Methode	[]
F	Faraday-Konstante	C/mol
V	Elektrolytvolumen	L
I	Stromstärke	A
Δt	Zeitintervall	s
CSB_t	CSB zum Zeitpunkt t_0 (Anfangsbedingungen)	g O_2 / L
$CSB_{t+\Delta t}$	CSB zum Zeitpunkt $t_0+\Delta t$ (Zeitintervall wird aufsummiert)	g O_2 / L



ICE-Bestimmung über Sauerstoffvolumenstrom OFR

Bei der sogenannten OFR-Technik (Oxygen Flow Rate) wird der aus der Zelle austretende Sauerstoffvolumenstrom gemessen. Stromdichte und Spannung werden konstant gehalten.

$$ICE_{OFR} = \frac{\dot{V}_0 - (\dot{V}_t)_{org}}{\dot{V}_0}$$

Der Volumenstrom \dot{V}_0 [m³/s] wird über das Faraday-Gesetz berechnet oder in einem Blindversuch gemessen. $\dot{V}_{t,org}$ [m³/s] ist der während der Behandlung erhaltene Sauerstoff.

Beide Techniken haben allerdings gewisse Limitierungen: [12]

- „Wenn flüchtige organische Verbindungen (VOC, Volatile Organic Compounds) vorhanden sind, liefert nur die OFR-Technik zuverlässige Ergebnisse“
- „Wenn Chlorgas gebildet wird, liefert nur die CSB-Technik zuverlässige Ergebnisse“
- „Wenn nichtlösliche organische Verbindungen gebildet werden, liefert nur die OFR-Technik zuverlässige Ergebnisse“
- „Wenn beide Techniken während des elektrochemischen Prozesses angewandt werden, können die auftretenden Nebenreaktionen besser kontrolliert werden“

2.6.2 Kinetisches Modell der organischen Mineralisierung mit BDD-Anoden [12]

Als Grundlage für das Berechnungsmodell dienen die in Punk 2.4.1 gezeigten Reaktionen a, e und f. Folgende Annahmen müssen getroffen werden: [11] [12]

- Die Adsorption der organischen Bestandteile an der Elektrodenoberfläche ist vernachlässigbar
- Der Diffusionskoeffizient D ist für alle organischen Stoffe gleich
- Der Organikabbau ist eine schnelle Reaktion und massentransportkontrolliert
- Das Vorlagevolumen ist viel größer als das Volumen des Reaktors/Elektrolysezelle
- Es herrscht ideale Durchmischung
- Die Oxidation durch zusätzliche elektrochemisch erzeugte Oxidationsmittel wird nicht berücksichtigt

Aufgrund der getroffenen Annahmen, ist die Abbaurrate unabhängig von der Art des organischen Stoffes. Somit kann die limitierende Stromdichte für einen oder mehrere organische Bestandteile definiert werden.

$$i_{lim} = n \cdot F \cdot k_m \cdot c_{Org}$$



Tabelle 7: Symbole der i_{lim} -Gleichung

Symbol	Bezeichnung	Einheit
i_{lim}	Limitierende Stromdichte	A / m ²
n	Anzahl Elektronen	[]
F	Faraday-Konstante	C / mol
k_m	Massentransportkoeffizient	m / s
C_{org}	Konzentration an gelösten organischen Stoffen	mol / m ³

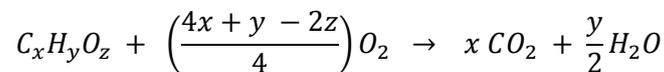
Die Anzahl der ausgetauschten Elektronen wird über die jeweiligen Reaktionen bestimmt. Für einfache organische Verbindungen wie aliphatische Kohlenwasserstoffe gilt:



Die Anzahl der Elektronen n entspricht $(4x + y - 2z)$. Eingesetzt in die Gleichung für die Grenzstromdichte ergibt sich

$$i_{lim} = (4x + y - 2z) \cdot F \cdot k_m \cdot C_{org}$$

Aus der allgemeinen Gleichung für die Oxidation organischer Verbindungen erhält man die Menge an benötigtem Sauerstoff.



Daraus lässt sich ein Zusammenhang zwischen CSB und C_{org} herstellen. Der chemische Sauerstoffbedarf wird in mol Sauerstoff pro m³ in die Formel eingesetzt.

$$C_{org} = \left(\frac{4}{4x + y - 2z}\right)CSB$$

Bei einer gegebenen Elektrolysedauer kann i_{lim} mit CSB verknüpft werden.

$$i_{lim}(t) = 4 \cdot F \cdot k_m \cdot CSB(t)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist der CSB als CSB^0 gegeben. Die Startstromdichte ist daher

$$i_{lim}^0 = 4 \cdot F \cdot k_m \cdot CSB^0$$

Durch das Verhältnis von i zu i_{lim}^0 wird der Elektrolysekennwert α bestimmt.

$$\alpha = \frac{i}{i_{lim}^0}$$



Unter galvanostatischen Bedingungen ist α konstant. Dieser Faktor ermöglicht zwei verschiedene Reaktionsregime zu erkennen.

- $\alpha < 1$: Elektrolyse ist stromkontrolliert
- $\alpha > 1$: Elektrolyse ist massentransportkontrolliert

2.6.2.1 Elektrolyse im stromkontrollierten Bereich

Solange die Reaktion stromkontrolliert abläuft, muss $i < i_{lim}$ gelten. Außerdem erreicht der Stromnutzungsgrad einen Wert von 100%. Der CSB-Abbau r verläuft konstant und kann durch nachstehende Gleichung beschrieben werden. [14]

$$r = \frac{\alpha \cdot i_{lim}^0}{4 \cdot F}$$

Durch Kombination der Gleichungen für den CSB-Abbau und der Startstromdichte erhält man:

$$r = \alpha \cdot k_m \cdot CSB^0$$

Unter der Annahme, dass das Volumen der Zelle V_E viel kleiner ist als das Volumen des Vorlagebehälters V_R , lautet die Massenbilanz über die elektrochemische Zelle wie folgt:

$$\dot{V} \cdot CSB_{out} = \dot{V} \cdot CSB_{in} - \alpha \cdot k_m \cdot A \cdot CSB^0$$

\dot{V} ist der Volumenstrom durch die Zelle in m^3/s . CSB_{in} und CSB_{out} sind die chemischen Sauerstoff Bedarfs Werte am Eintritt und Austritt der Zelle in $mol\ O_2/m^3$. Die Anodenfläche A ist in m^2 angegeben. Wenn im Vorlagebehälter eine gute Durchmischung gewährleistet ist, kann die Massenbilanz angegeben werden als:

$$\dot{V} \cdot (CSB_{out} - CSB_{in}) = V_R \frac{d(CSB_{in})}{dt}$$

Wenn man die Massenbilanzgleichungen verbindet und den CSB_{in} -Term durch einen zeitabhängigen CSB-Abbau ersetzt erhält man:

$$\frac{d(CSB)}{dt} = - \frac{\alpha \cdot k_m \cdot A \cdot CSB^0}{V_R}$$

Unter der Bedingung, dass $CSB = CSB^0$ bei $t=0$ ergibt sich durch Integration:

$$CSB(t) = CSB^0 \cdot \left(1 - \frac{\alpha \cdot k_m \cdot A}{V_R} \cdot t \right)$$

Der CSB-Abbau folgt diesem Verhalten bis zur kritischen Zeit t_{kr} . Bei dieser Zeit sind aufgebrauchte Stromdichte und kritische Stromdichte gleich groß:

$$CSB_{kr} = \alpha \cdot CSB^0$$



Aus den beiden vorherigen Gleichungen erhält man durch Substitution:

$$t_{kr} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \cdot \frac{V_R}{k_m \cdot A}$$

Angegeben als kritische spezifische Beladung in Ah/m³

$$\dot{V}_{kr} = i_{lim}^0 \cdot \frac{1 - \alpha}{k_m \cdot 3600} = \frac{4 \cdot F \cdot CSB^0 \cdot (1 - \alpha)}{3600}$$

2.6.2.2 Elektrolyse im massentransportkontrollierten Bereich

Wird die Grenzstromdichte i_{lim} überschritten, nimmt die CSB-Abbaurrate aufgrund von Konkurrenzreaktionen ab. Die Massenbilanz für den massentransportkontrollierten Bereich lautet:

$$\frac{d(CSB)}{dt} = - \frac{k_m \cdot A \cdot CSB}{V_R}$$

Durch Integration von t nach t_{kr} und $CSB = \alpha CSB^0$ nach $CSB(t)$ erhält man:

$$CSB(t) = \alpha \cdot CSB^0 \cdot \exp\left(-\frac{A \cdot k_m}{V_R} \cdot t + \frac{1 - \alpha}{\alpha}\right)$$

Der Stromnutzungsgrad ist gegeben durch:

$$ICE = \frac{i_{lim}}{i} = \frac{CSB(t)}{\alpha \cdot CSB^0}$$

Werden die zwei oben stehenden Gleichungen miteinander kombiniert bekommt man den Ausdruck:

$$ICE = \exp\left(-\frac{A \cdot k_m}{V_R} \cdot t + \frac{1 - \alpha}{\alpha}\right)$$

In der nachstehenden Abbildung sind die Unterschiede zwischen den Bereichen dargestellt. Der Bereich A steht für stromkontrolliert, Bereich B für massentransportkontrolliert. Im ersten Diagramm a) ist der CSB-Abbau über die Zeit dargestellt. Im Abschnitt A erfolgt die Oxidation linear. Die Eliminierung der organischen Stoffe verläuft verhältnismäßig schnell. Ist die kritische Zeit t_{kr} erreicht, ändert sich das Abbauverhalten von linear zu exponentiell. Die Kurve flacht immer weiter ab. Dementsprechend mehr Zeit wird benötigt um auf niedrige CSB-Werte zu kommen.



Im zweiten Diagramm b) sind der Stromnutzungsgrad auf der y-Achse und die Zeit auf der x-Achse abgebildet. Im stromkontrollierten Bereich bleibt ICE konstant. Der gesamte Stromaufwand wird für den CSB-Abbau verwendet. Wird Abschnitt B erreicht, sinken die ICE-Werte exponentiell. Grund sind die auftretenden Nebenreaktionen wie z.B. Sauerstoffbildung und die Diffusion in die elektrolytische Doppelschicht.

Der CSB-Abbau ist im stromkontrollierten Bereich deutlich schneller und kostengünstiger als im massentransportkontrollierten Abschnitt. Dort zeigen sich die Schwächen des Verfahrens, da die Nebenreaktionen ein Anteil des eingebrachten Stromes verbraucht.

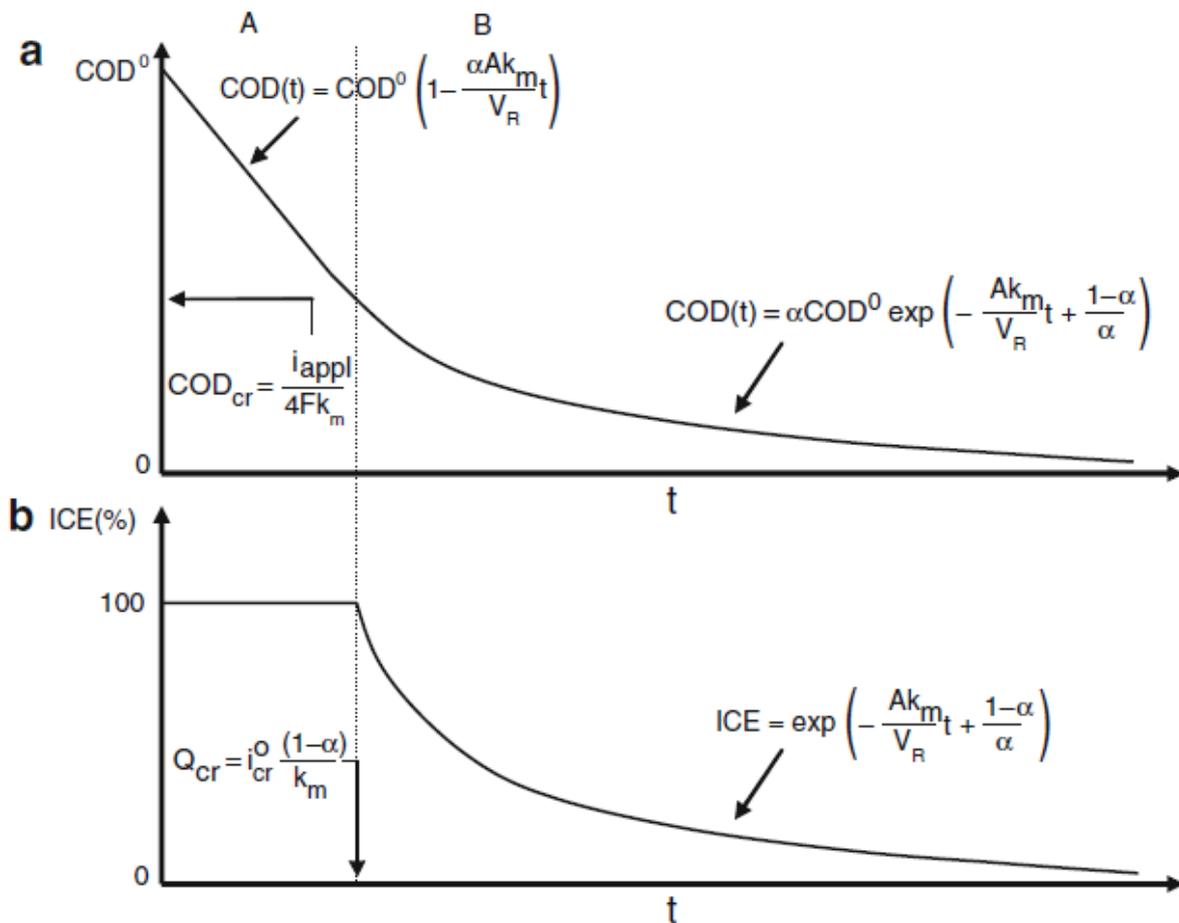


Abbildung 10: Entwicklung von a) CSB und b) ICE über die Zeit [12]



3 Versuchsanlage

3.1 Aufbau der Versuchsanlage "coolox®"

Der coolox®-Prozess ist eine Multifunktionsanlage in der verschiedene Oxidationstechnologien realisiert wurden. Die Containeranlage umfasst neben den Elektrolysezellen auch mehrere UV-Strahler.

Der Schadstoffabbau durch Elektrochemie wurde in den vorigen Kapiteln erklärt. Der größte Vorteil liegt darin, dass keine zusätzlichen Chemikalien benötigt werden. Der Abbau erfolgt durch die bei Stromzufuhr entstehenden Oxidationsmittel.

Mit ultraviolettem Licht kann man Keime und Bakterien inaktivieren und kann auch zum CSB-Abbau eingesetzt werden. Dabei wird im Wasser vorhandenes Wasserstoffperoxid durch UV-Licht angeregt, welches wiederum als Oxidationsmittel wirkt und die organischen Inhaltsstoffe des Abwassers zersetzt. Bei den hier vorgestellten Versuchen wurden die UV-Strahler jedoch nicht verwendet.



Abbildung 11: coolox®-Anlage

In Abbildung 11 ist die Containeranlage abgebildet. Sie ist mobil und kann bei Bedarf vor Ort aufgebaut werden.

Da es sich bei der Anlage um einen Prototypen handelt, ist er entsprechend vielseitig ausgeführt. Durch mehrere Schnellkupplungen kann die Verrohrung mit Schläuchen beliebig verändert werden. Auch ist es möglich an den verschiedensten Stellen des Kreislaufs



Abflüsse einzurichten um Proben zu nehmen. Alle Pumpen verfügen zusätzlich über eine Bypassleitung.

In Abbildung 12 ist das vereinfachte R&I (Rohrleitungs- und Instrumentierungsfließbild) dargestellt. Ein Ausdruck in A4-Größe befindet sich im Anhang B. Nicht genutzte Anlagenteile und Verrohrungen, sowie Kugelhähne und Messwertanzeiger wurden bewusst nicht dargestellt.

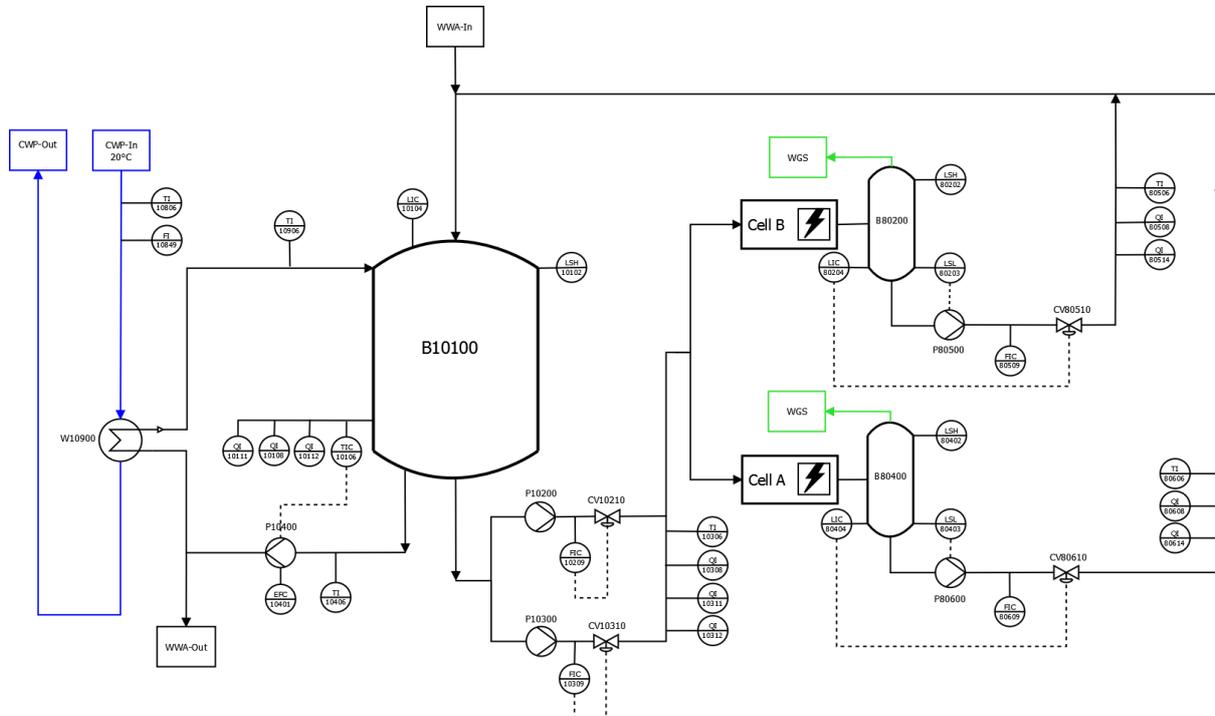


Abbildung 12: Vereinfachtes R&I-Schema der coolox®-Anlage

Aufgrund des Fassungsvermögens des Vorlagebehälters von 800 L (siehe Abbildung 64 im Anhang A), können auch industrielle Anwendungen realisiert werden. Im Behälter werden neben dem Füllstand auch Temperatur, pH-Wert, Konzentration an gelöstem Sauerstoff und elektrische Leitfähigkeit gemessen. Die Füllung erfolgt diskontinuierlich über einen Schlauch mit Schnellkupplung.

Im Behälterboden befinden sich zwei Austrittleitungen. Die Leitung zur Pumpe P10400 (in der Abbildung 12 links) dient zur Kühlung und Umwälzung des Mediums. Dieser geschlossene Kreislauf durchläuft einen Wärmetauscher, welcher mit Kühlflüssigkeit (in blau dargestellt) gespeist wird. Um die Solltemperatur von 30 °C zu erreichen, wird die Pumpe P10400 über einen Frequenzumformer angesteuert. Als Regelsignal dient der Temperatursensor TI10106 im Vorlagebehälter.

Bei der Kühlflüssigkeit handelt es sich um Wasser, welches mit Frostschutzmittel versetzt ist. Die Kühlung erfolgt über einen Luftkühler mit einer maximalen Kälteleistung von 75 kW.



Die zweite Austrittsleitung führt zu den Feedpumpen P10200 und P10300. Bei den Vorversuchen wurde jeweils nur eine Pumpe verwendet. Eine Serien- oder Parallelschaltung der Pumpen ist möglich. Der Durchsatz wird über ein Steuerventil geregelt. In der Austrittsleitung der Pumpe P10300 befinden sich mehrere Messsensoren, welche dieselben Parameter wie im Behälter B10100 aufzeichnen. Die Verrohrung der Pumpen P10200 und P10300 ist variabel. Sinnvoll wäre die Zuordnung der Pumpen zu je einer Zelle.

Im nächsten Schritt durchläuft das Abwasser die beiden Elektrolysezellen. Sie sind voneinander getrennt verschaltet. Auch hier ist eine Serienschaltung möglich. Der genaue Aufbau der Zellen wird in Punkt 3.1.1 beschrieben.

Direkt nach den Zellen befindet sich je ein Entgasungsbehälter (Abbildung 65 im Anhang A) mit einem Volumen von 82 L. Die Gasaustrittsleitungen sind jeweils mit einer Detonationssicherung geschützt. Vom Entgasungsbehälter wird das Medium mit einer Pumpe zurück in den Vorlagebehälter gepumpt.

Die Messsignale werden von entsprechenden Transmittern verarbeitet und an ein zentrales Computerprogramm weitergeleitet. Die Steuerung des Prozesses sowie die Einstellung der Parameter erfolgen über die Software. Die Kalibrierung und spezifischen Einstellungen der Sensoren werden an den jeweiligen Transmittern eingestellt (siehe Abbildung 13).



Abbildung 13: Rückansicht der Anlage mit einigen Transmittern



3.1.1 Elektrolysezellen

Die Elektrolysezellen sind Spezialanfertigungen aus Polypropylen (siehe Abbildung 14). Der Abwassereintritt befindet sich am unteren Ende der Zelle. Durch einen Lochboden (siehe Abbildung 66 im Anhang A) steigt das Wasser bis zu den Elektroden. Im Kopf der Zelle ist die Austrittsleitung zum Entgasungsbehälter. Jede Zelle bietet Platz für maximal 3 m² an Anodenfläche. Zwei Schaugläser im Deckel und Boden ermöglichen eine visuelle Kontrolle der Elektroden bzw. der Verschmutzung der Zelle.

Bei den Versuchen wurde nur die Hälfte der möglichen Elektrodenfläche verbaut. Der restliche Raum wurde mit Kunststoffteilen verschlossen. In Abbildung 67 im Anhang A ist die Elektrolysezelle ohne den Kopfteil zu sehen.

Die Geometrie der Zellen ist der Form der Elektrodenplatten angepasst. Verbesserungen in Bezug auf Strömungsverhältnisse, Druckverlust, Verkalkungsproblematik, Dichtheit und Wartung sind möglich.



Abbildung 14: Elektrolysezelle B

Die Zellen verfügen über zwei verschiedene elektrische Anschlussmöglichkeiten. Die Elektroden können über den Kopf oder seitlich kontaktiert werden.

Die Stromkabel werden je nach Kontaktierungsart mit entsprechenden Kontaktplatten verschraubt. Die Platten sind aus Kupfer, die Stromkabel aus Aluminium. Sie sind für Stromstärken von bis zu 4000 A ausgelegt.



3.1.2 Elektroden

Als Anoden werden diamantbeschichtete Niobelektroden verwendet. Die Geometrie der Platten ist durch den Herstellungsprozess limitiert. Daher besteht noch Potential für zukünftige Verbesserung im Bereich Geometrie, Anströmung und Turbulenz in den Zellen.

Die Kathoden sind entweder aus CFC (Carbon Forced Carbon, kohlenstoffverstärkter Kohlenstoff) oder Edelstahl. Je nach Einsatzmedium muss das Kathodenmaterial angepasst werden. Edelstahl bietet den Vorteil einer besseren Leitfähigkeit. Bei stark chloridhaltigen Abwässern können diese wegen der Korrosionsprobleme jedoch nicht eingesetzt werden. Die Kathoden aus Kohlenstoff sind universeller einsetzbar, allerdings auch teurer.

Anoden und Kathoden werden zu sogenannten Stacks zusammengebaut. In der nachstehenden Abbildung 16 sieht man zwei zusammengebaute Stacks. Der Linke mit CFC-Kathoden, der Rechte mit Edelstahlkathoden.

Um einen definierten Abstand von 2 mm zwischen den Elektrodenplatten zu erreichen, werden ringförmige Abstandhalter aus Titan zwischen den Platten angeschraubt.

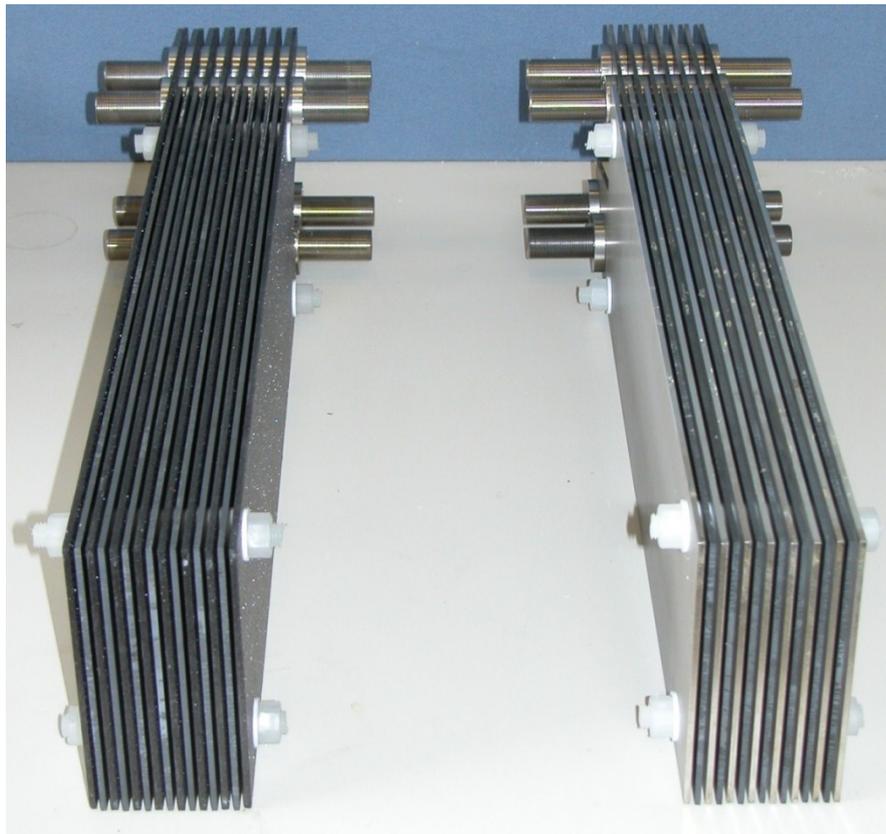


Abbildung 15: zusammengebaute Elektrodenstacks; links BDD-Anoden und CFC-Kathoden, rechts BDD-Anoden mit Edelstahlkathoden

4 Versuche

4.1 Versuchsreihe PhenOx

Die Versuchsreihe PhenOx umfasste insgesamt drei Versuche, die sich durch die Stromdichte unterschieden. Als Behandlungsmedium wurde ein phenolhaltiges Abwasser aus einem Abgaswäscher verwendet. Im unverdünnten Waschwasser lag der Phenolindex bei ca. 1000 mg/L. Der Phenolindex ist ein Summenparameter der leichtflüchtige Phenole und phenolartiger Substanzen berücksichtigt. Die vorhandenen Abwassermengen waren für eine Behandlung im Pilotmaßstab zu gering. Daher wurde es in einem Rührbehälter mit Leitungswasser verdünnt, bis ein Phenolindex von ungefähr 70 mg/L erreicht war. Insgesamt waren 1300 L des verdünnten Abwassers vorhanden (Abbildung 68 im Anhang A). Trotz der starken Verdünnung war noch immer eine intensive rot-braun Färbung des Wassers vorhanden. Der Leitwert wurde durch Zugabe von Na_2SO_4 auf etwa 12 mS/cm erhöht. Um eine gute Durchmischung zu erreichen, wurde zusätzlich zum Rührer eine Umwälzpumpe eingeschaltet. Durch die starke Verdünnung und Zugabe von Chemikalien kann man nicht mehr von realem Abwasser sprechen sondern von einem synthetisch hergestellten Abwasser.

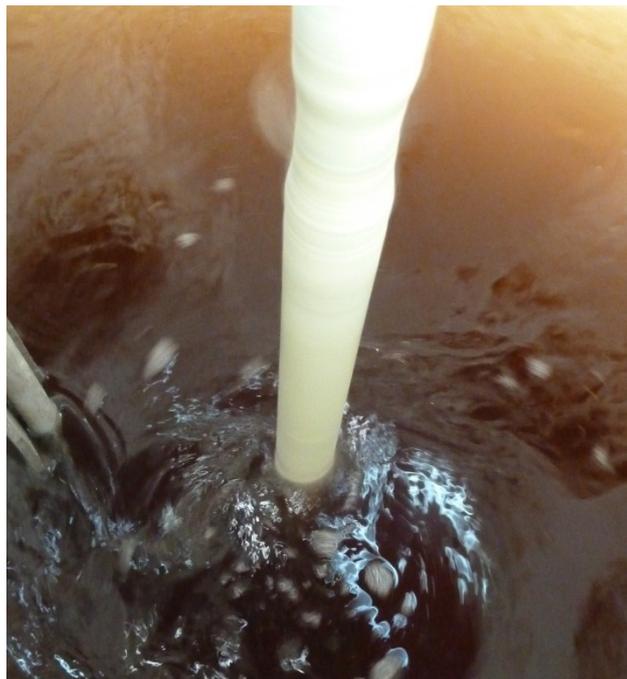


Abbildung 16: verdünntes phenolhaltiges Abwasser

Bei allen PhenOx-Versuchen wurden als Kathoden die Kohlenstoffelektroden eingesetzt. Außerdem wurde nur eine Elektrolysezelle betrieben um zusätzliche Einflussfaktoren zu minimieren.

4.1.1 PhenOx_V01

Der erste Versuch wurde mit einer Stromdichte von 500 A/m^2 durchgeführt und war mit einer Versuchsdauer von 24 Stunden entsprechend lang. Die Ausgangsparameter sind in der nachstehenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 8: Ausgangsparameter PhenOx_V01

Symbol	Bezeichnung	Wert	Einheit
V	Volumen	400	L
EC	Leitfähigkeit	11,9	mS/cm
CSB ⁰	Ausgangswert CSB	6734	mg O ₂ /L
I	Stromstärke	525	A
A	Anodenfläche	1,050	m ²
i	Stromdichte	500	A/m ²

Dieser Versuch wurde ohne Unterbrechung 24 Stunden lang ohne Probleme durchgeführt. Ein Ansteigen der Spannung wäre ein Indikator für eine abnehmende Abbauleistung. Die Gründe dafür können Temperatur bzw. Leitwert, aber auch Defekte an den Elektrodenplatten sein. In den nachstehenden Diagrammen, sind die wichtigsten Parameter dargestellt (Wertetabelle im Anhang C). Abbildung 17 zeigt den Verlauf der Prozessparameter. Wie man anhand der Schwankungen der Temperaturkurve sehen kann, ist die Regelcharakteristik noch nicht optimal eingestellt. Der Leitwert EC (electric conductivity) ist von der Temperatur abhängig. Die Temperaturkompensation wurde bewusst abgeschaltet, da die Absolutwerte aussagekräftiger sind.

Der Gehalt an gelöstem Sauerstoff bleibt im stromkontrollierten Bereich noch nahezu konstant. Erst wenn die Konkurrenzreaktion (Sauerstoffbildung) stärker auftritt, steigt die Konzentration langsam an.

Den Beginn des massentransportkontrollierten Bereiches erkennt man in Abbildung 18 sehr deutlich. Die Abbaukurve folgt zuerst der Geraden, welche den theoretischen Idealabbau im stromkontrollierten Regime darstellt. Ab einem bestimmten Wert flacht die Kurve langsam ab, dann ist der massentransportkontrollierte Bereich erreicht.



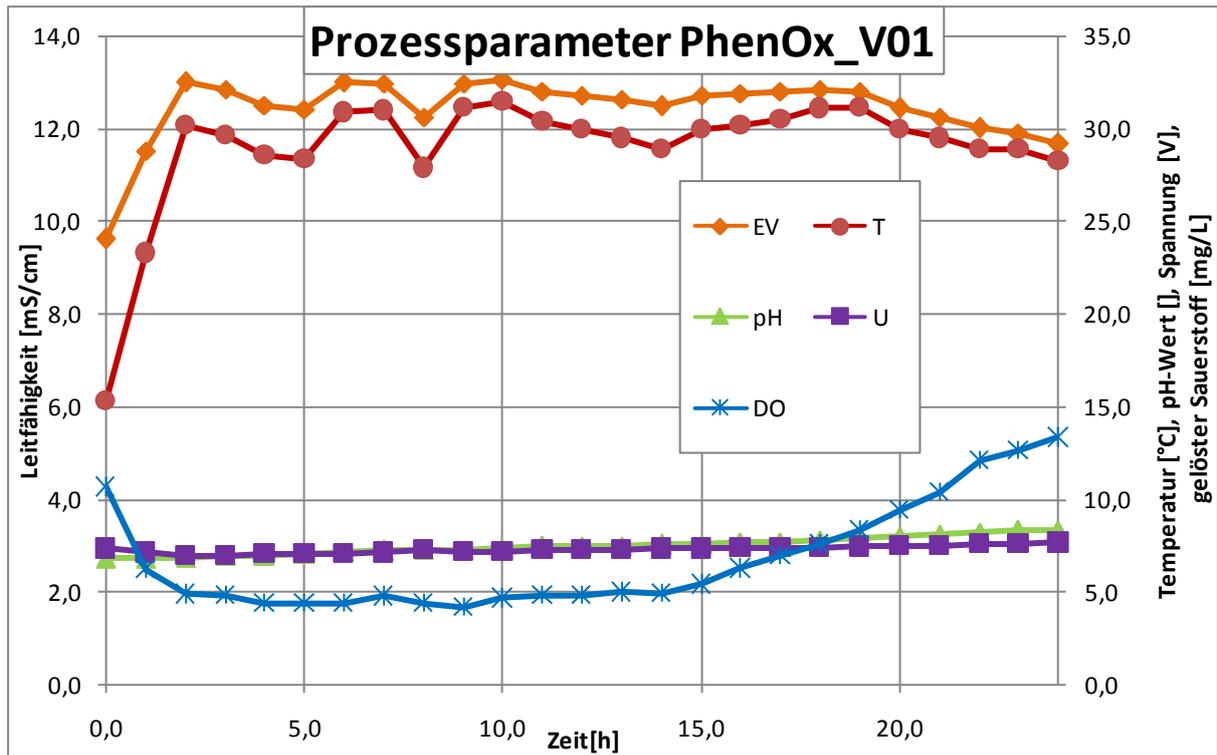


Abbildung 17: Verlauf der Prozessparameter von PhenOx_V01

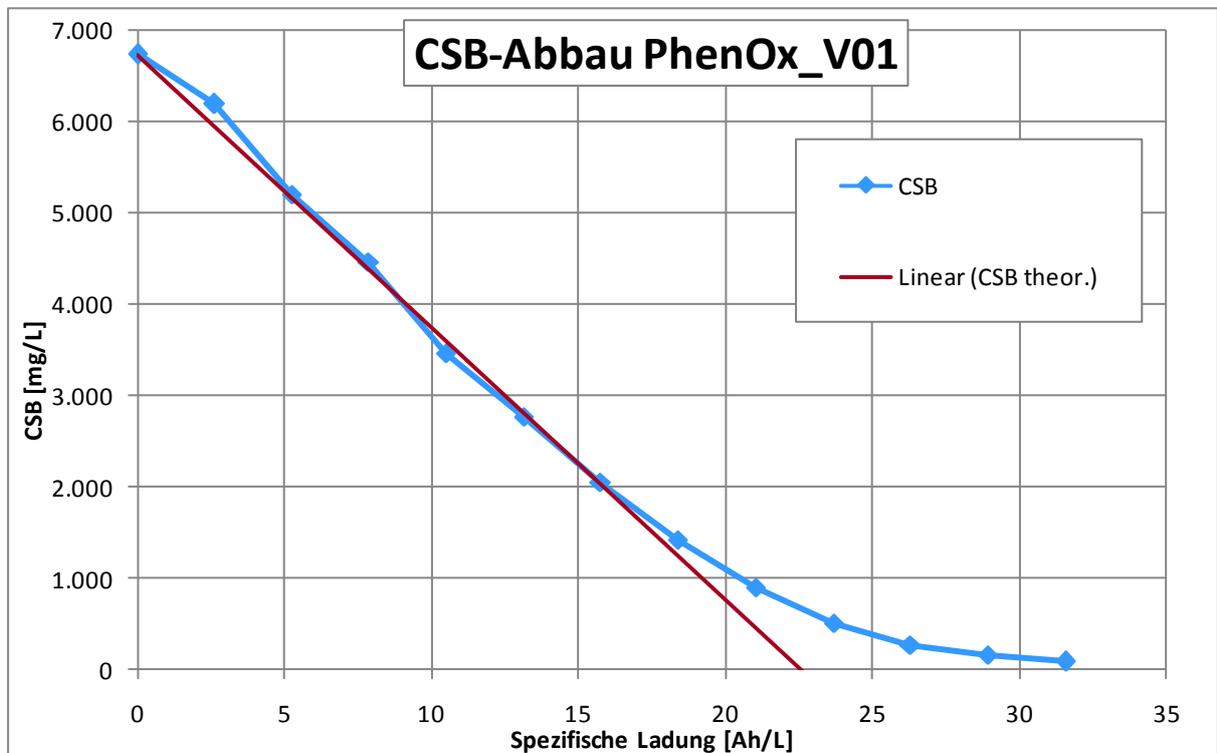


Abbildung 18: CSB-Abbau PhenOx_V01



Beim TOC-Abbau zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie beim CSB. Auch hier nimmt der Wert zuerst deutlich und dann weniger stark ab. Der organische Kohlenstoff wird abgebaut und in CO_2 umgewandelt. Kohlendioxid wird mit dem Summenparameter TIC erfasst. Im Entgasungsbehälter entweicht jedoch ein Großteil des Kohlendioxids, nur der gelöste Anteil bleibt im Abwasser. Daher erreicht der TIC einen konstanten Level und der Gesamtkohlenstoff TC sinkt.

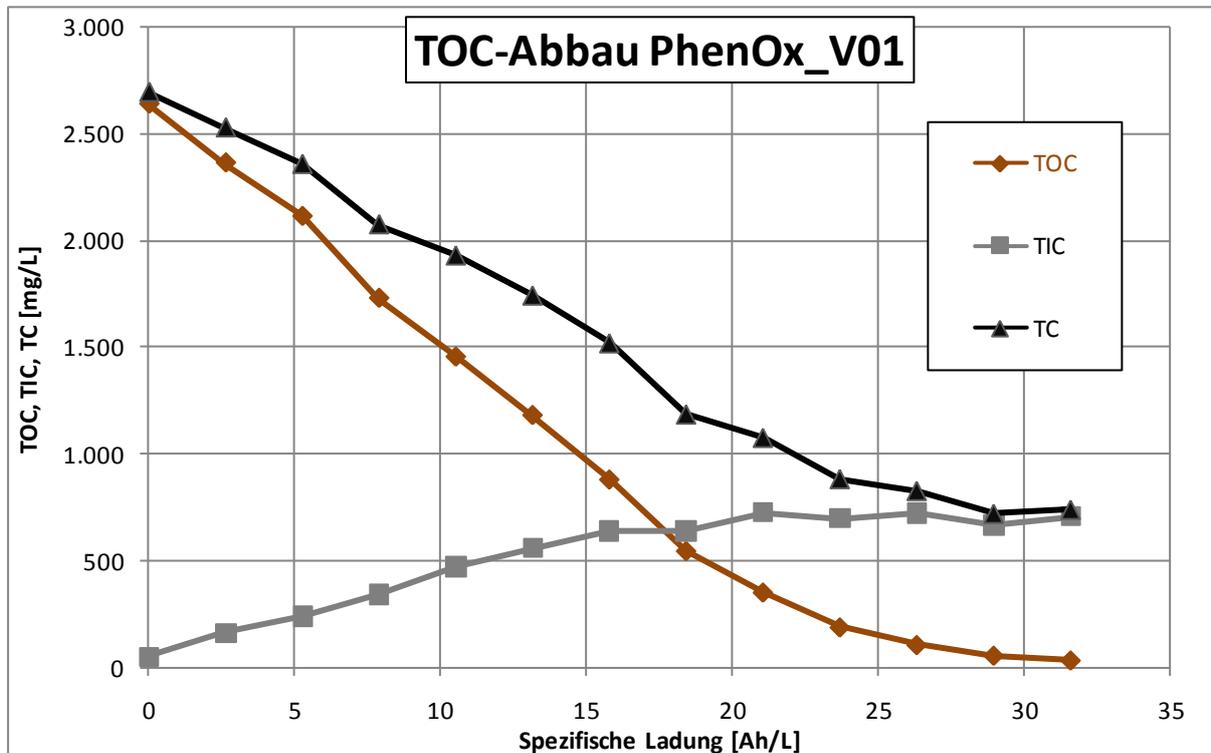


Abbildung 19: TOC-Abbau PhenOx_V01

Zusätzlich sind eine Reihe anorganischer Parameter analysiert worden. In Abbildung 20 ist der Verlauf des Phenolindex mit dem CSB-Abbau dargestellt, im Inset sind die Konzentrationen an Chlorid, Calcium und Magnesium abgebildet.

Der Phenolindex fällt stark ab und erreicht einen Minimalwert. Wenn man die Kurve mit der des CSB-Abbaus vergleicht wird deutlich, dass phenolartige Verbindungen schnell abgebaut werden können. Durch die Oxidationsprozesse werden auch Chloride zu höherwertigen Anionen wie Perchlorate aufoxidiert. Deshalb sinkt während des Prozesses die Chloridkonzentration. Calcium und Magnesium geben Rückschlüsse über die Verkalkung der Anlage. Wenn die Konzentration der gelösten Kationen abnimmt, sind sie als Feststoff ausgefallen, was zu Verschmutzung der Zellen und Rohrleitungen führen kann.



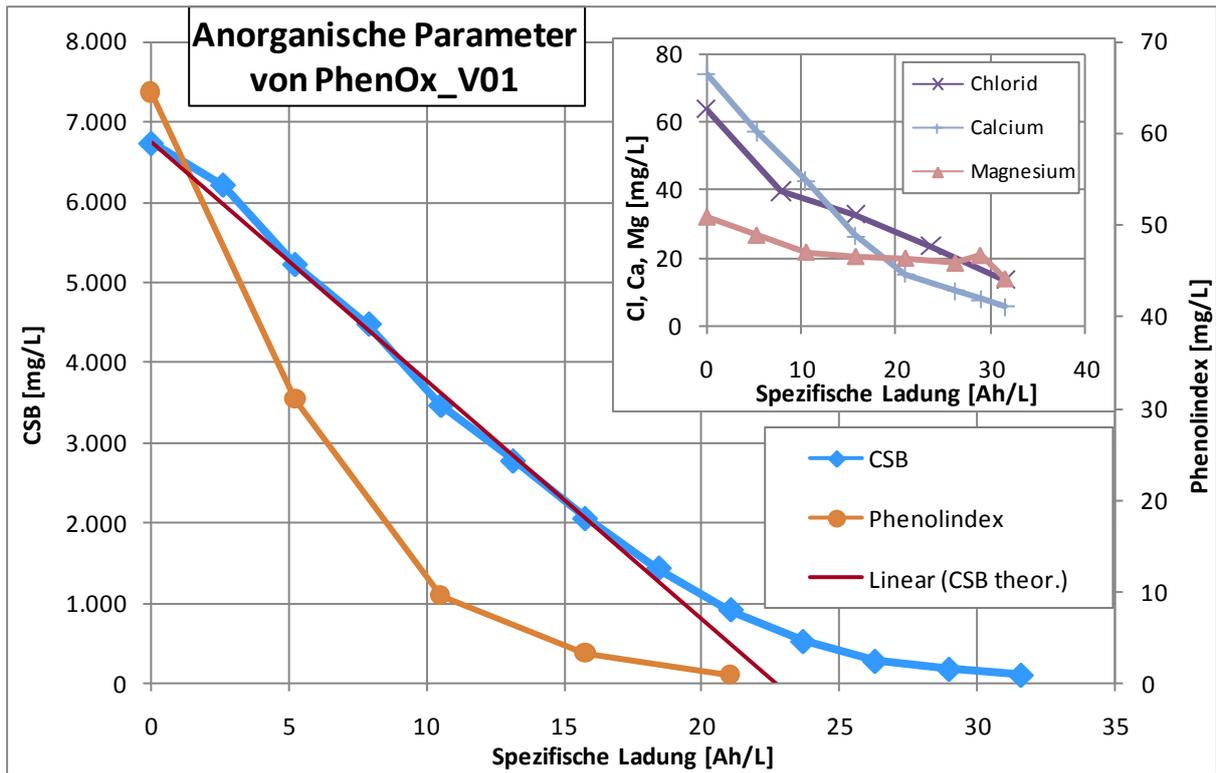


Abbildung 20: Anorganische Parameter von PhenOx_V01



4.1.1.1 CIP-Schritt

Bei der visuellen Überprüfung der Anlage zeigten sich starke Ablagerungen und Verkalkungen. Vor allem in der Zelle und den Behältern konnte sich ein Niederschlag absetzen. Um gleiche Anfangsbedingungen und einen dauerhaft sicheren Betrieb zu garantieren, wurden Lösungen gesucht.

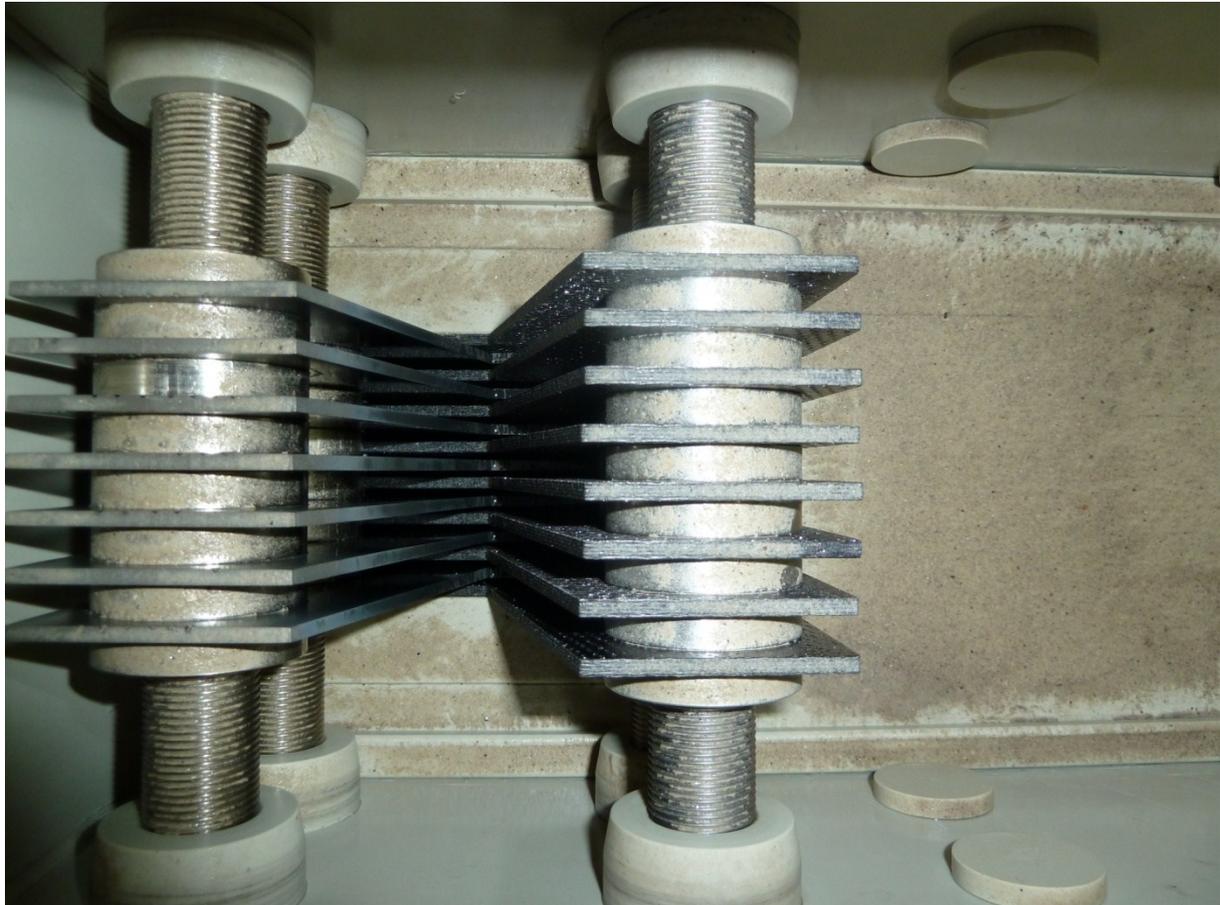


Abbildung 21: Verschmutzung der Elektrolysezelle B

Als erste Gegenmaßnahme wurde ein CIP-Schritt angewendet. Dazu wurde eine 1%-Schwefelsäurelösung durch die Anlage gepumpt. Die ersten Ergebnisse waren vielversprechend, denn die meisten Anlagenteile waren nach dem einfachen CIP-Schritt kalkfrei. Die Elektrodenplatten waren schwieriger zu reinigen. Versuche zeigten, dass durch periodisches Einschalten der Elektrolysezellen die Reinigungsleistung deutlich gesteigert werden kann. Eine mögliche Erklärung ist, dass durch die bei der Elektrolyse entstehenden Gasblasen, die anhaftenden Verunreinigungen gelockert oder losgelöst werden.

Der Aufbau des Reinigungsschrittes ist relativ einfach. Ein Kunststoffbehälter dient als Pufferbehälter. Zur Beförderung des Mediums wird eine der vorhandenen Pumpen der Anlage verwendet.



Um nichtlösliche Feststoffe aus der Reinigungslösung abzuscheiden, wurde ein Kerzenfilter in den Spülkreislauf eingebaut. In der Abbildung 22 ist die Verschmutzung im Vergleich zu einem neuwertigen Filter deutlich zu erkennen.

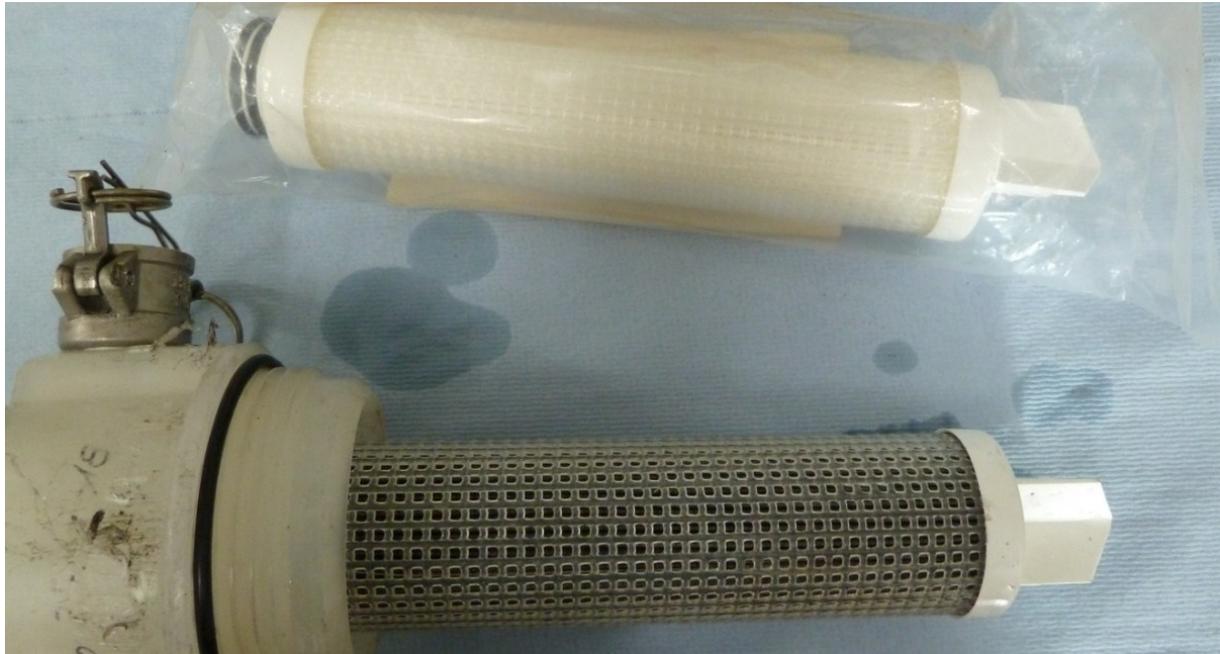


Abbildung 22: Vergleich neuwertiger Filter und beladener Filter

Ein CIP-Schritt bedeutet allerdings auch immer einen Anlagenstillstand und Wechsel des Mediums. Um den Aufwand in Grenzen zu halten und trotzdem gute Ergebnisse zu erzielen hat sich folgender CIP-Schritt bewährt:

Die Elektrolysezellen werden 30 Minuten lang in fünf Minuten Intervallen bei 500 A/m^2 ein- und ausgeschaltet. Anschließend wird die Reinigungslösung eine weitere halbe Stunde lang ohne Stromzufuhr durch die Anlage gepumpt. Die erzielbaren Ergebnisse sind in den nachstehenden Abbildungen ersichtlich. Die Verschmutzung ist deutlich geringer als vorher. Vor allem im Vorlagebehälter sind die Unterschiede sehr gut zu sehen. Die Ablagerungen der PhenOx-Versuche haben eine bräunliche Farbe (siehe Abbildung 23). Durch das Spülen mit Schwefelsäure färbt sich die Säure selbst leicht Orange ein. Wenn die Elektrolysezelle eingeschaltet wird verschwindet diese Färbung wieder.



Abbildung 23: Abgekratzte Ablagerungen



Abbildung 24: Zelle B nach CIP-Schritt

4.1.2 PhenOx_V02

PhenOx_V02 unterscheidet sich durch die Stromdichte und Versuchsdauer vom vorhergegangenen Versuch. Die Verdoppelung der Stromdichte hat eine Halbierung der Abbauzeit zu Folge. Das Verhalten der automatischen Temperaturregelung wurde inzwischen nachgebessert um einen konstanteren Betrieb zu gewährleisten.

Tabelle 9: Anfangsparameter PhenOx_V02

Symbol	Bezeichnung	Wert	Einheit
V	Volumen	400	L
EC	Leitfähigkeit	11,9	mS/cm
CSB ⁰	Ausgangswert CSB	6803	mg O ₂ /L
I	Stromstärke	1050	A
A	Anodenfläche	1,050	m ²
i	Stromdichte	1000	A/m ²

Der CSB-Abbau funktionierte problemlos, allerdings zeigte der Füllstandsmesser im Entgasungsbehälter einen zu hohen Messwert. Beim Messsensor wurde das falsche Messprinzip gewählt. Anstatt einen Tauch- oder Ultraschallsensor zu verwenden, wurde ein Druckmesser eingebaut. Im Entgasungsbehälter befindet sich die Zuleitung über dem Wasserspiegel. Wenn das Wasser jetzt auf die Oberfläche fällt verfälscht sich der Füllstandsmesswert. Durch absichtliche Vorgabe eines zu hohen Nullwertes konnte der Versuch dennoch durchgeführt werden.

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Diagrammen dargestellt. Die Temperaturregelung funktionierte deutlich besser als im vorherigen Versuch. Auch die anderen Prozessparameter zeigten keine Abweichungen.

Beim CSB-Abbau konnte man im stromkontrollierten Regime wieder ideales Abbauverhalten feststellen. Dass die Kurve zwischenzeitlich unter der theoretischen Ideallinie liegt, sind auf Messungenauigkeiten bei der CSB-Analyse und Fehler bei den Probenahmen zurückzuführen.

Auch der Abbau des organischen Kohlenstoffs verläuft beinahe konstant. Wenn der massentransportkontrollierte Bereich erreicht wird, beginnt die Kurve abzufachen.

Die Abnahme von Phenolindex sowie der Konzentrationen an Chlorid, Calcium und Magnesium zeigten ein beinahe identisches Verhalten wie PhenOx_V01.



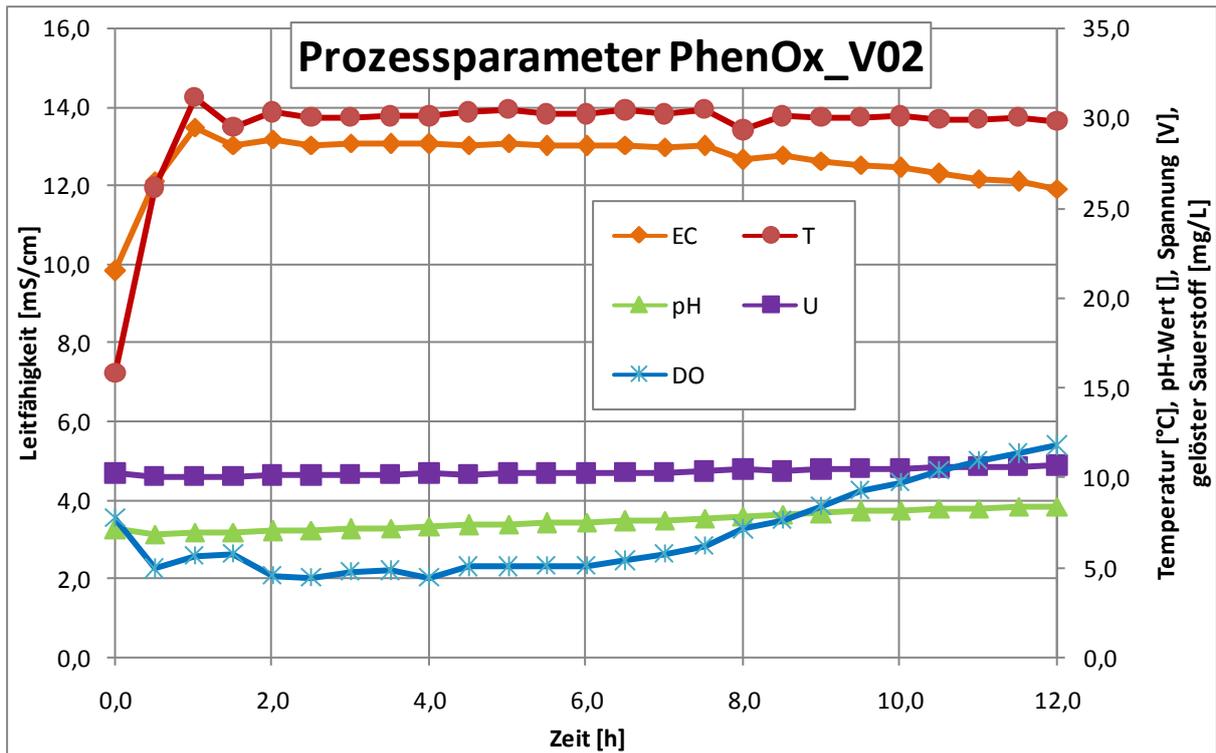


Abbildung 25: Prozessparameter PhenOx_V02

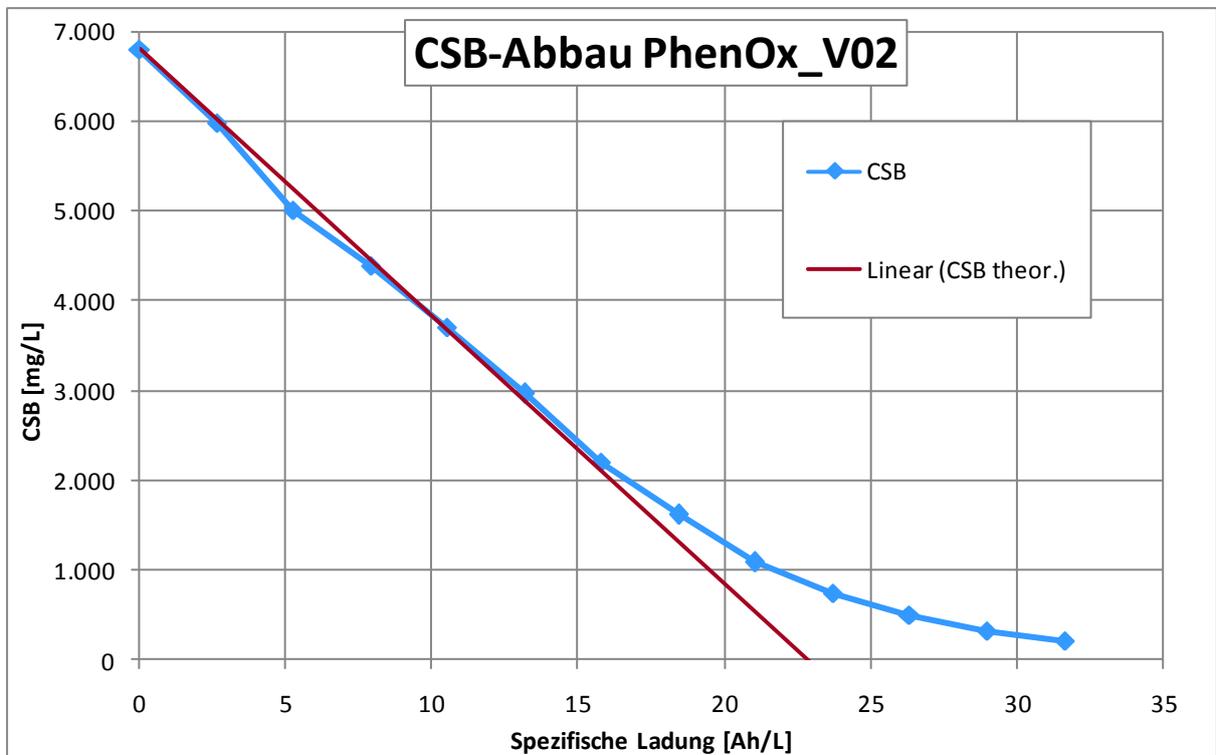


Abbildung 26: CSB-Abbau PhenOx_V02



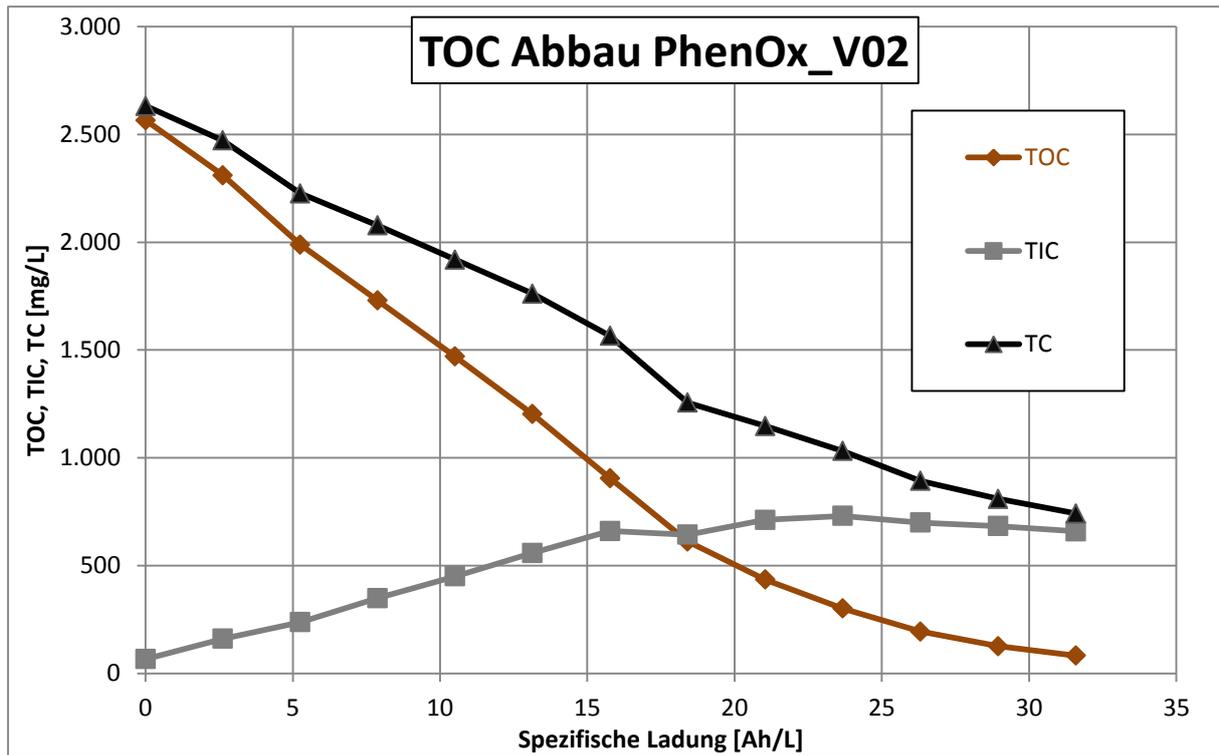


Abbildung 27: TOC-Abbau PhenOx_V02

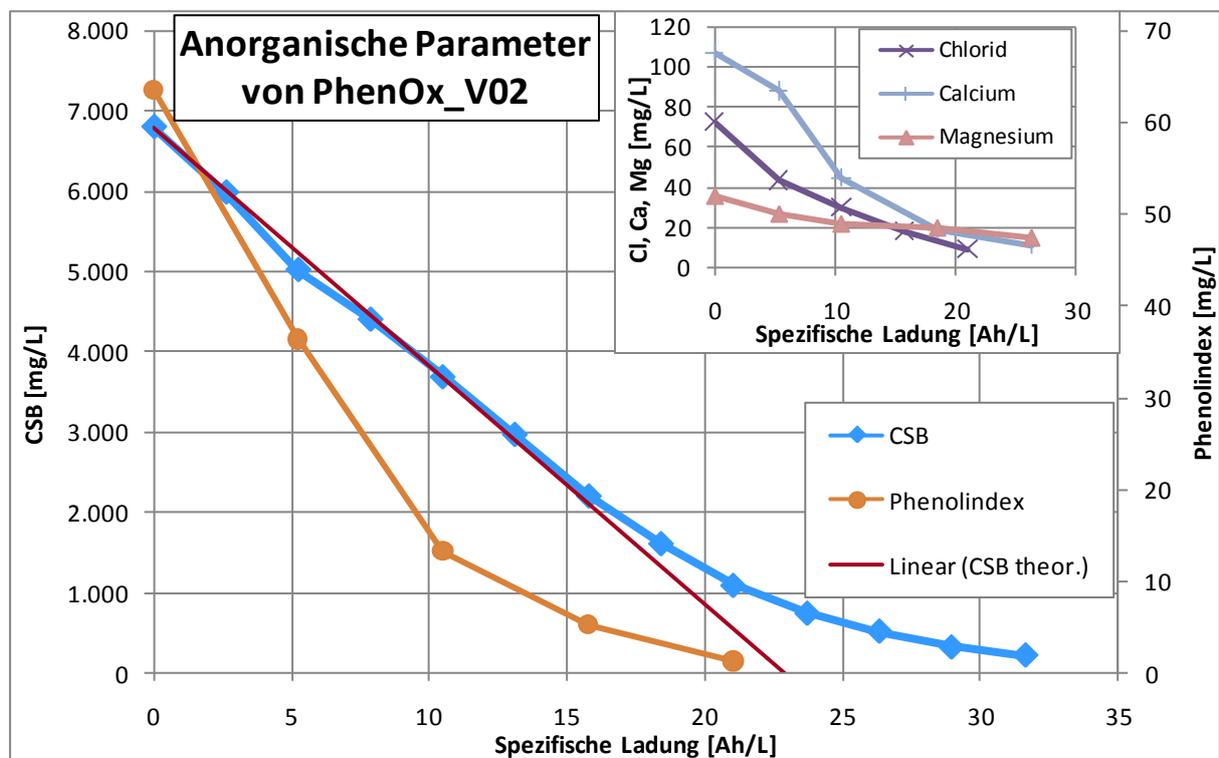


Abbildung 28: Analysenparameter PhenOx_V02



Der Versuch mit einer Stromdichte von 1000 A/m^2 zeigte keine Probleme. Das Abbauverhalten ist gleich gut wie bei einer Stromdichte von 500 A/m^2 . Ein solches Abwasser könnte ohne Probleme auch mit dieser höheren Stromdichte behandelt werden.

Zusätzlich zu den Versuchen an der coolox®-Anlage wurden Versuche (PhenLab) im Labormaßstab durchgeführt. Bei den meisten Versuchen stimmen die Ergebnisse sehr gut überein. Bei den Versuchen mit phenolhaltigem Abwasser war sich bei den Endproben der Laboranlage eine starke Blaufärbung (siehe Abbildung 29) vorhanden. Diese Färbung des Abwassers ist vermutlich auf einen Kupferkomplex zurückzuführen. Bei der Laboranlage wurden einfache Schlauchkupplungen aus Messing verwendet. Kupfer kann sich aus dem Messing herauslösen und mit den vorhandenen Ammoniumionen den Kupfertetraminkomplex ausbilden, welcher sich durch seine charakteristische Blaufärbung auszeichnet.



Abbildung 29: Vergleich der Endproben: links PhenOx_V01, Mitte PhenLab_V01, rechts PhenLab_V02

4.1.3 PhenOx_V03

Dieser Versuch soll die Leistungsgrenzen der Anlage ausloten. Der erste limitierende Faktor ist der Gleichrichter. Dieses Gerät versorgt die Elektrolysezellen mit Strom. Die Stromstärke kann vorgegeben werden, die Spannung stellt sich dann von selbst ein wobei eine Maximalspannung von 12 V möglich ist. Je höher die Stromstärke, desto höher auch die anliegende Spannung. Um nicht sofort das Limit zu überschreiten, musste bei diesem Versuch die Leitfähigkeit des Mediums durch Zugabe von Natriumsulfat zusätzlich erhöht werden.

Tabelle 10: Ausgangsparameter PhenOx_V03

Symbol	Bezeichnung	Wert	Einheit
V	Volumen	400	L
EC	Leitfähigkeit	23,7	mS/cm
CSB ⁰	Ausgangswert CSB	6612	mg O ₂ /L
I	Stromstärke	1575	A
A	Anodenfläche	1,050	m ²
i	Stromdichte	1500	A/m ²

Am Versuchsbeginn kam es zu starker Schaumbildung (Abbildung 30). Das wurde schon bei den vorhergehenden Versuchen beobachtet, aber nicht in diesem Ausmaß. Der Schaum wirkt sich negativ auf die Elektrolyse aus, da an der Elektrodenoberfläche zusätzliche Gasblasen vorhanden sind. Außerdem sind die Gasblasen ein Problem für die Kreiselpumpen, da es zu Kavitation kommen kann.





Abbildung 30: Schaumbildung in Zelle B

Die Schaumbildung kann mit Entschäumungsmittel bekämpft werden. Auf die Zugabe dieser Chemikalie konnte aber verzichtet werden. Die Kühlung lief auf maximaler Leistung und nach ungefähr fünf Stunden versagte die Kühlanlage, da noch weitere Verbraucher an den Kühlkreislauf angeschlossen wurden. Im Prozessparameter-Diagramm ist dieser Ausschlag deutlich zu sehen. Zusätzlich traten die Füllstandsprobleme im Entgasungsbehälter auf. Interessanterweise zeigte auch der zweite Entgasungsbehälter einen Füllstand an, obwohl dieser vollkommen leer war und nicht am Prozess teilnahm. Grund dafür war die Verrohrung. Die Abgasleitungen beider Behälter werden zusammengeführt und anschließend gemeinsam abgeleitet. Offensichtlich war die entstehende Gasmenge für die Abgasleitung zu groß und das Gas wurde in den zweiten Behälter gedrückt, denn die Entgasungsbehälter verfügen nur über eine Detonationssicherung, aber keine Rückschlagklappe. Daher konnte dieses Problem überhaupt erst auftreten. Druckstöße in den zweiten Entgasungsbehälter bedeuteten, dass der Füllstandsmesser einen hohen Wert anzeigte. Wenn der maximale Level erreicht wurde, schalteten die Pumpen und Elektrolysezellen automatisch ab. Durch Vorgabe eines simulierten Füllwertes konnte der Betrieb dann weitergeführt werden.

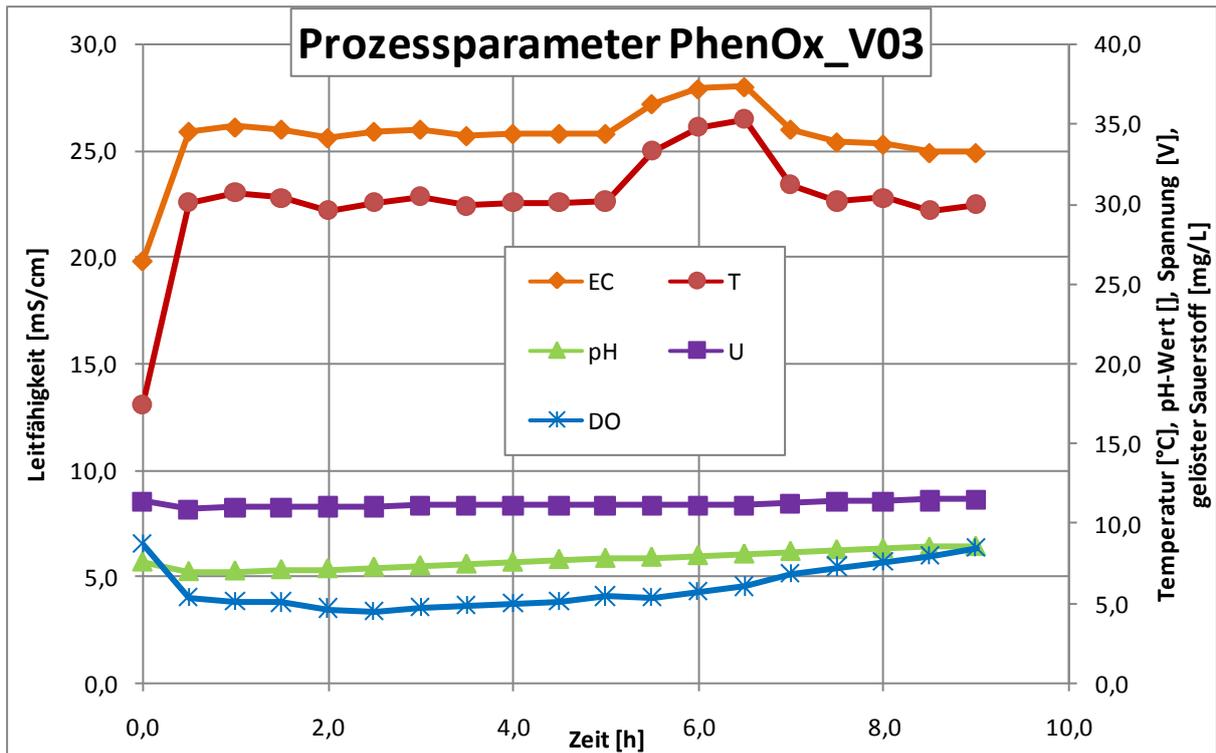


Abbildung 31: Prozessparameter PhenOx_V03

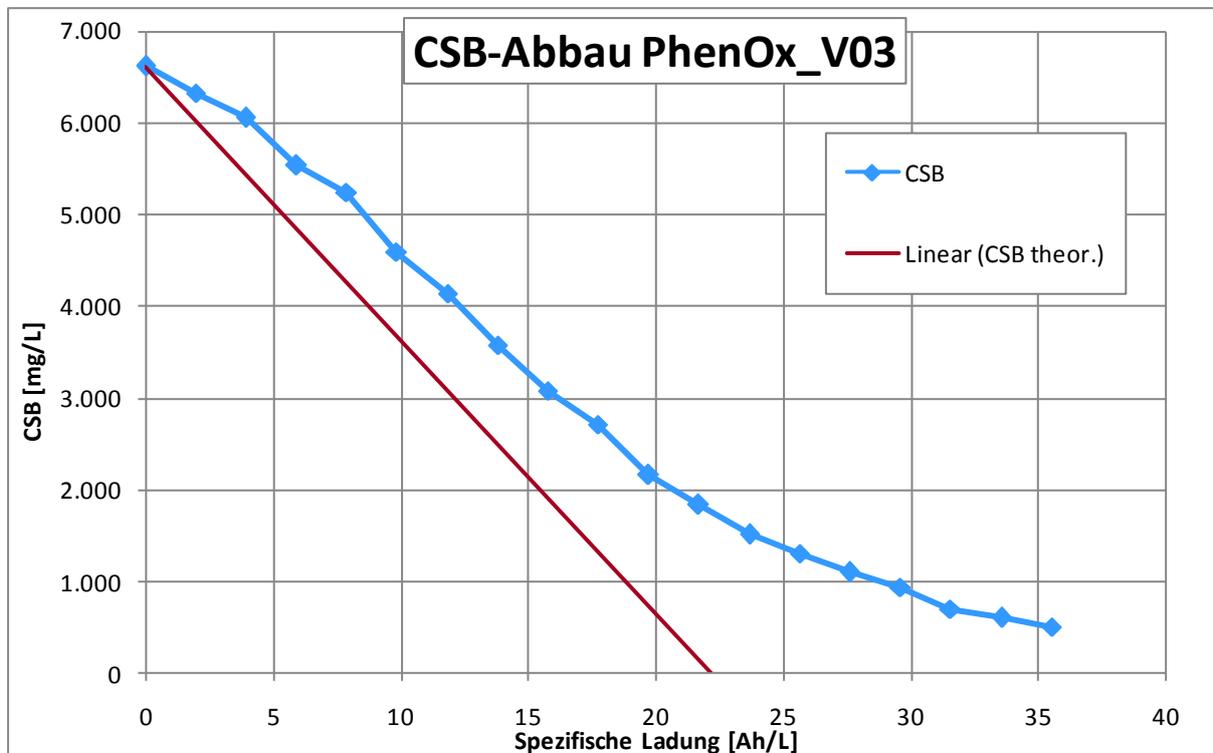


Abbildung 32: CSB-Abbau PhenOx_V03



Beim CSB-Abbau sind deutliche Unterschiede zu den vorhergehenden Versuchen zu sehen. Die theoretisch maximale Abbauleistung kann bei weitem nicht erreicht werden. Gründe hierfür sind unter anderem die sehr starke Gasblasenbildung an der Elektrodenoberfläche, welche den Massentransport negativ beeinflusst.

In Abbildung 33 ist der TOC-Verlauf dargestellt. Die Ergebnisse gleichen den der Versuche PhenOx_V01 und PhenOx_V02.

Bei den analysierten Parametern ist die hohe Konzentration an Calciumionen auffällig. Von PhenOx_V01 bis PhenOx_V03 steigt die Startkonzentration an. Da nach dem CIP-Schritt die Anlage nicht vollständig entleert werden konnte, blieben Reste der beladenen Reinigungslösung in der Anlage. Dadurch kam es bei den nachfolgenden Versuchen zu einem Anstieg der Calcium-Anfangskonzentration.

Nachdem der Versuch beendet war, wurden die Elektrodenplatten ausgebaut und auf Schäden überprüft. Auch die Kunststoffkonstruktion der Elektrolysezelle wurde untersucht. In den Ablagerungen waren auch schwarze Körner zu erkennen. Dabei handelt es sich um sandkorngroße Teilchen der CFC-Kathode. Diese lagern sich dann in der Zelle ab. In anderen Teilen der Anlage wurden keine schwarzen Körner gefunden.

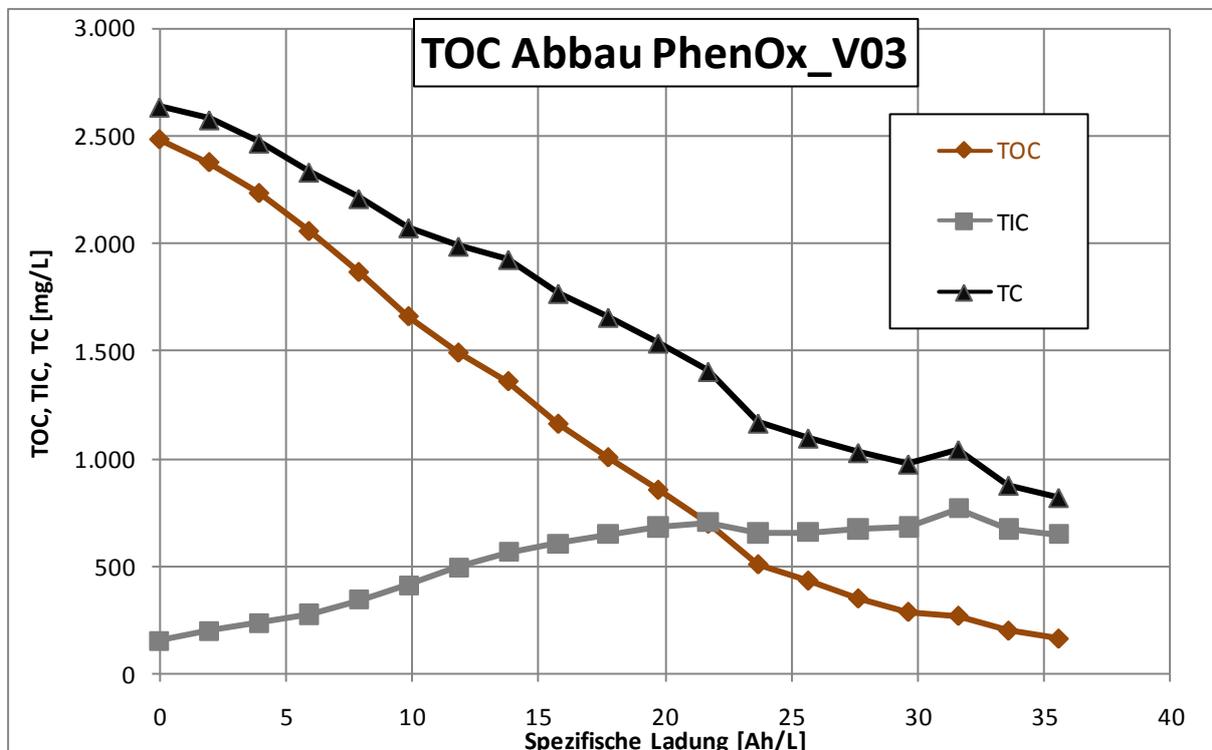


Abbildung 33: TOC-Abbau PhenOx_V03



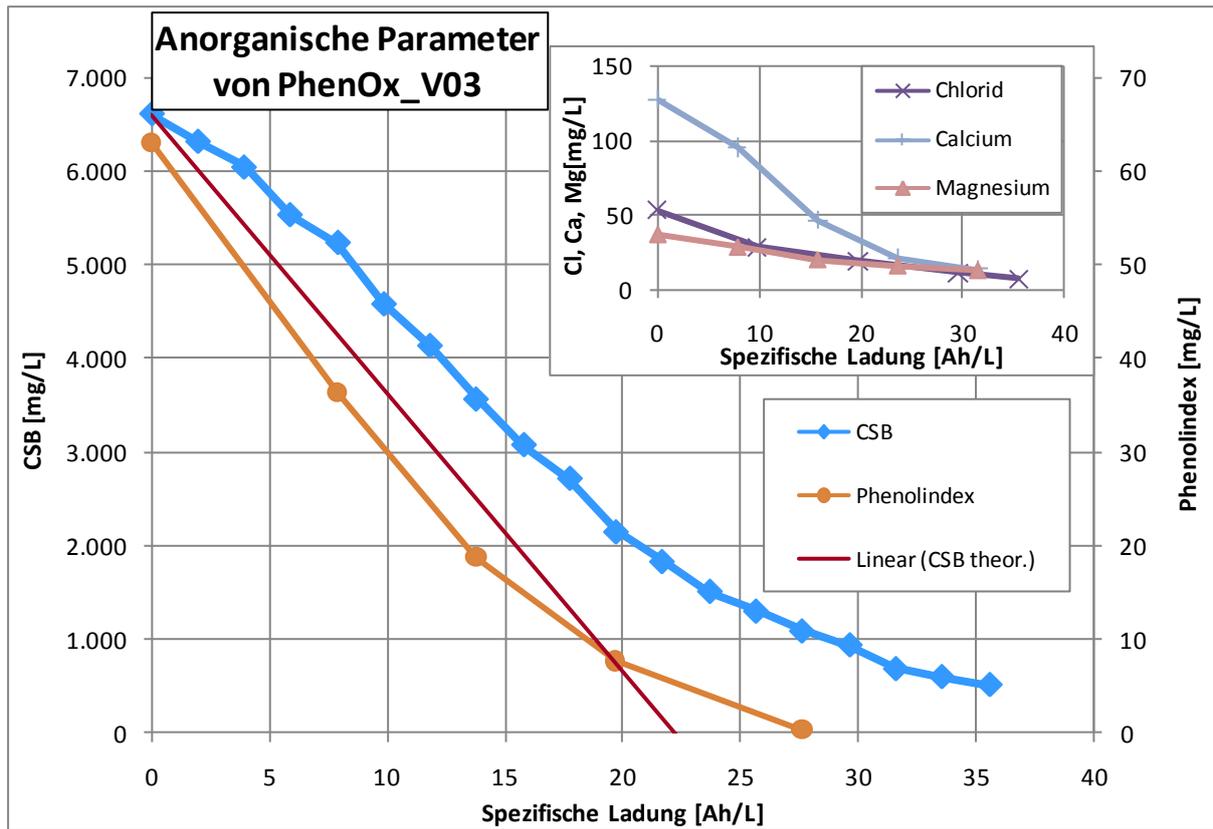
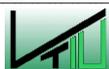


Abbildung 34: Analysenparameter PhenOx_V03



4.2 Versuchsreihe KalkOx

Schon während der Vorversuche und der PhenOx-Versuchsreihe zeigte sich, dass die Spannung nach einiger Zeit ansteigt. Ein Grund dafür ist die Verschmutzung bzw. Verkalkung der Kathoden.

Bei den Vorversuchen wurde Wasser mit Natriumsulfat Na_2SO_4 versetzt. Mit diesem Leitsalz wurde ein höherer Leitwert von ca. 12 mS/cm eingestellt. Eine bessere Leitfähigkeit bedeutet weniger Widerstand in der Lösung, wodurch auch die Spannung und somit der aufzuwendende Leistungseintrag sinkt.

Ein gewünschter Ausgangswert an CSB wurde mit Glucose eingestellt. Die Versuche zeigen nahezu ideales Abbauverhalten. Bei diesen definierten Verhältnissen wurde schon eine deutliche Verkalkung der Anlage festgestellt. Wie in den nachstehenden Abbildungen zu sehen ist, setzt sich vor allem in den Elektrolysezellen und im Vorlagebehälter ein Niederschlag ab. Bei Versuchen mit realen Abwässern wie z.B. Deponiesickerwässern ist die Verschmutzung noch deutlich stärker.

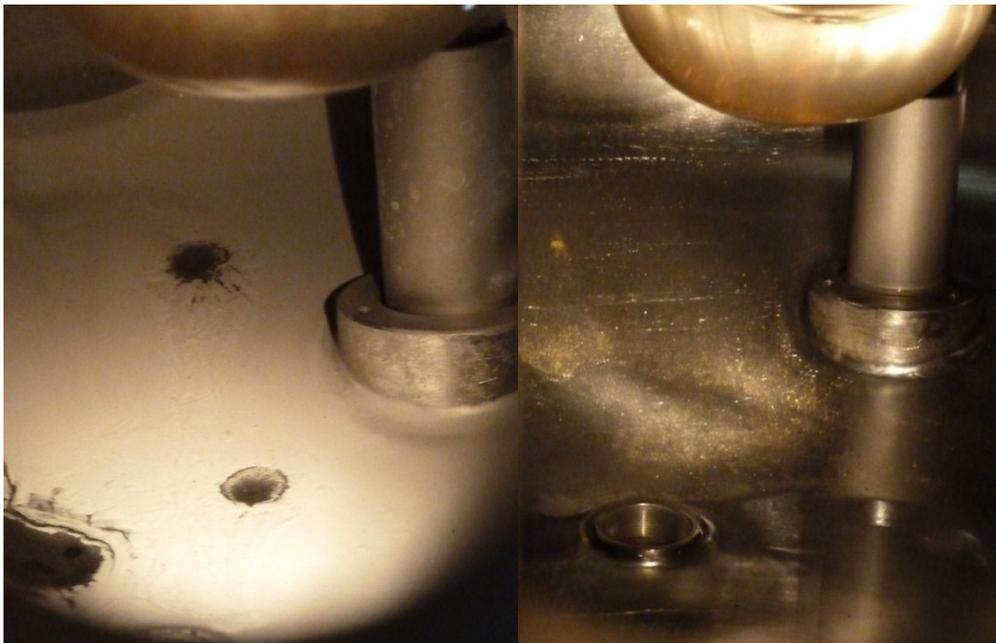


Abbildung 35: Verkalkung im Vorlagebehälter B10100 Vor und nach dem CIP-Schritt



Abbildung 36: Ablagerungen auf der Sauerstoffsonde QI10112

4.2.1 Aktivanodensystem AQUABION®

4.2.1.1 Wirkungsweise

Um die Verschmutzung und somit die Häufigkeit des Reinigungsschrittes zu verringern, wurde eine Opferanode in das System eingebaut. Es handelt sich dabei um das sogenannte AQUABION® Aktivanodensystem.

Kalk CaCO_3 kommt in verschiedenen kristallinen Modifikationen vor. Einerseits als gewöhnliche rhomboedrische Kalzit, der sich in Rohrleitungen, an Heizschlangen etc. anlegt. Eine weitere Modifikation ist der rhombische Aragonit. Er unterscheidet sich wesentlich vom Kalzit, denn Aragonit neigt durch die Bildung von weichem Kesselstein, weniger zur Ablagerung. [19]

Die Opferanode soll durch Abgabe von Zink-Ionen Kalkablagerungen in Wasser führenden Systemen verhindern, da das Zink die Bildung von Aragonit begünstigt. Zusätzlich sorgen Zink-Ionen für eine Verzögerung der Bildung von weichem Kesselstein. Dieser Zusammenhang ist im nachstehenden Diagramm zu sehen. [19]

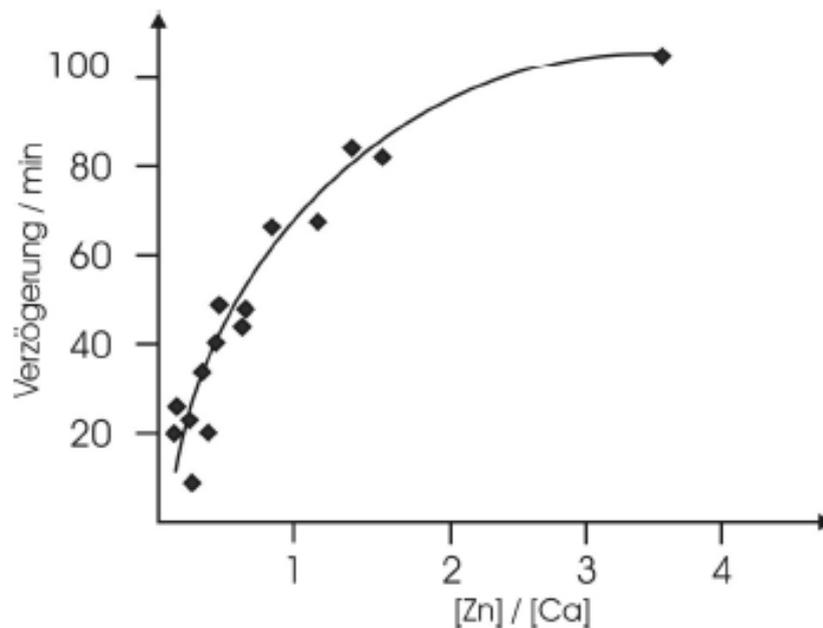


Abbildung 37: Verzögerungszeit der Bildung von weichem Kesselstein als Funktion des Konzentrationsverhältnisses von Zink und Calcium [19]

Das rohrförmige Bauteil Modell AquaBion-H25 wurde in das Rohrleitungssystem der Pilotanlage eingebaut. Optimal befindet sich die Opferanode vor dem zu schützenden Bauteil. In diesem Fall wurde sie vor den Elektrolysezellen verbaut und entsprechend verrohrt.

„Zentraler Bestandteil des AQUABION® ist eine Opferanode aus hochreinem Zink. Diese Anode ist innerhalb des Messingkörpers zwischen zwei Verwirbelungselementen aus nicht rostendem Stahl angeordnet. Während in laminaren Strömungen der Übergang der Zink-Ionen diffusionskontrolliert und damit langsam erfolgt, bewirken die Verwirbelungselemente im AQUABION® turbulente Strömungen. Der Übergang der Zink-Ionen wird beschleunigt und die Effektivität des Schutz-Mechanismus deutlich erhöht. Das Wasser wird in der kurzen Zeit des Durchströmens durch den AQUABION® in Schichten aufgeteilt und kommt so optimal in Kontakt mit der Zinkanode.“ [19]

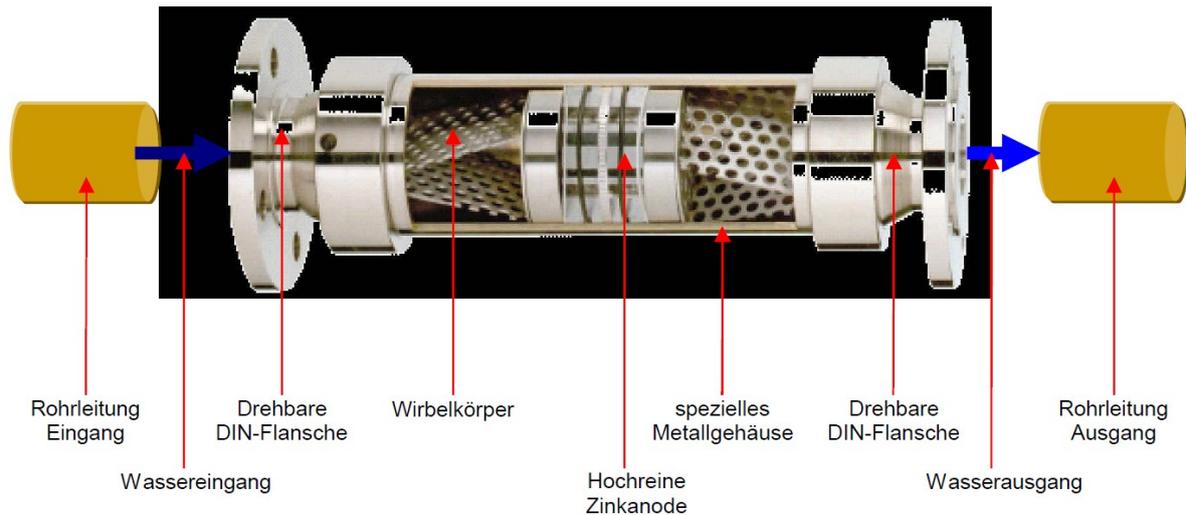


Abbildung 38: Schnittmodell des AQUABION® [19]

„Zwischen dem Messingkörper und der Zinkanode besteht eine elektrisch leitende Verbindung, die zu der Freisetzung von Zink-Ionen führt. Auf diese Weise wird das Leitungssystem vor typischen Korrosionserscheinungen wie Loch- oder Muldenfraß geschützt.“ [19]

Die Abbildungen 69 und 70 der eingebauten Opferanode befinden sich im Anhang A.

4.2.2 KalkOx_V01

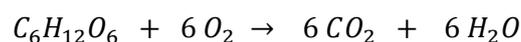
Damit die Wirkung der Opferanode quantifiziert werden kann, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt. Im ersten Versuch KalkOx_V01 sollte die Intensität der Verschmutzung ohne AQUABION® ermittelt werden. Dazu wurden folgende Ausgangsparameter festgelegt:

Tabelle 11: Ausgangsparameter KalkOx_V01

Symbol	Bezeichnung	Wert	Einheit
V	Volumen	372	L
EC	Leitfähigkeit	14,7	mS/cm
CSB ⁰	Ausgangswert CSB	5168	mg O ₂ /L
I	Stromstärke	1050	A
A	Anodenfläche	1,050	m ²
i	Stromdichte	1000	A/m ²

Der CSB-Wert wurde mit der entsprechenden Menge an Glucose, die Leitfähigkeit mit Natriumsulfat eingestellt. Der ungewöhnliche Wert für das Ausgangsvolumen war nicht beabsichtigt. Ursprünglich wurde ein Volumen von 400 L vorgelegt. Allerdings war der Füllstandsanzeiger nicht richtig kalibriert. Durch Füllmengenmessungen des Behälters konnte dann ein Korrekturfaktor ermittelt und somit das tatsächliche Volumen richtig berechnet werden.

Berechnung der benötigten Glucosemenge für einen vorgegebenen CSB-Wert: [20]



Um 1 Mol Glucose vollständig zu oxidieren, benötigt man 12 Mole Sauerstoff. Die Molare Masse von Glucose beträgt ca. 180 g/mol. Somit benötigt man für die Oxidation von 180g Glucose:

$$12 \cdot M(O_2) = 12 \cdot 16 = 192 \text{ g Sauerstoff}$$

Umgerechnet auf 1g Glucose:

$$\frac{192}{180} = 1,07 \text{ g Sauerstoff}$$

Wenn man 1g Glucose in einem Liter Wasser auflöst ergibt sich ein CSB-Wert von 1070 mg/L.



Die Berechnung des TOC wird nach folgendem Schema durchgeführt. 180 g Glucose enthalten 72 g Kohlenstoff.

$$6 \cdot M(C) = 6 \cdot 12 = 72 \text{ g Kohlenstoff}$$

Eine wässrige 1g/L Glucoselösung ergibt dann folgender TOC-Wert:

$$\frac{72}{180} = 0,4 \text{ g Kohlenstoff}$$
$$TOC = 0,4 \text{ g/L} = 400 \text{ mg/L}$$

Um die Menge an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen bestimmen zu können, wurde deren Konzentration in der CIP-Lösung vor und nach dem Reinigungsschritt gemessen. So kann die Menge an Ablagerungen quantifiziert werden. Zusätzlich wurden Gesamthärte, Carbonathärte, Calcium- und Magnesiumkonzentration des Wassers während des Versuches ermittelt. Als Reinigungslösung dienten 150 L einer 1% Schwefelsäurelösung.

Als Kathoden wurden die CFC-Elektroden in der Zelle B eingesetzt. Die Zelle A wurde nicht verwendet. Als der Versuch gestartet und die Elektrolysezellen eingeschaltet wurden, kam es zu deutlicher Gasblasenbildung, allerdings war kein Schaum zu erkennen.

Da es sich hierbei um einen leichtabbaubaren organischen Inhaltsstoff handelt, war ideales Abbauverhalten zu erwarten. Die Verläufe der Prozessparameter Leitfähigkeit, Temperatur, pH-Wert, Spannung und gelöster Sauerstoff sind in Abbildung 39 dargestellt. Der Versuch lief bis auf kleinere Temperaturschwankungen zufriedenstellend. Der CSB-Abbau verhielt sich im stromkontrollierten Bereich nahezu ideal. Die zugehörige Wertetabelle befindet sich im Anhang C.

Zusätzlich wurden Gesamthärte und Carbonathärte der Proben gemessen. Die Konzentrationen an Calcium und Magnesium wurden über Photometrie und AAS bestimmt. Die photometrische Methode ist zwar deutlich einfacher und schneller, ist aber auch durch Störeinflüsse deutlich fehleranfälliger. In der Abbildung 41 sind die Verläufe dargestellt. Alle Messwerte nehmen über die Zeit ab. Beim zweiten Messpunkt zeigen Gesamthärte und die photometrisch bestimmten Calcium- und Magnesiumkonzentrationen je einen Knick nach unten. Bei Carbonathärte und den spektroskopisch ermittelten Werten ist dieser Einbruch nicht zu sehen. Es ist anzunehmen, dass eine falsche Probenahme und Störeinflüsse die photometrische Analytik verfälscht haben.



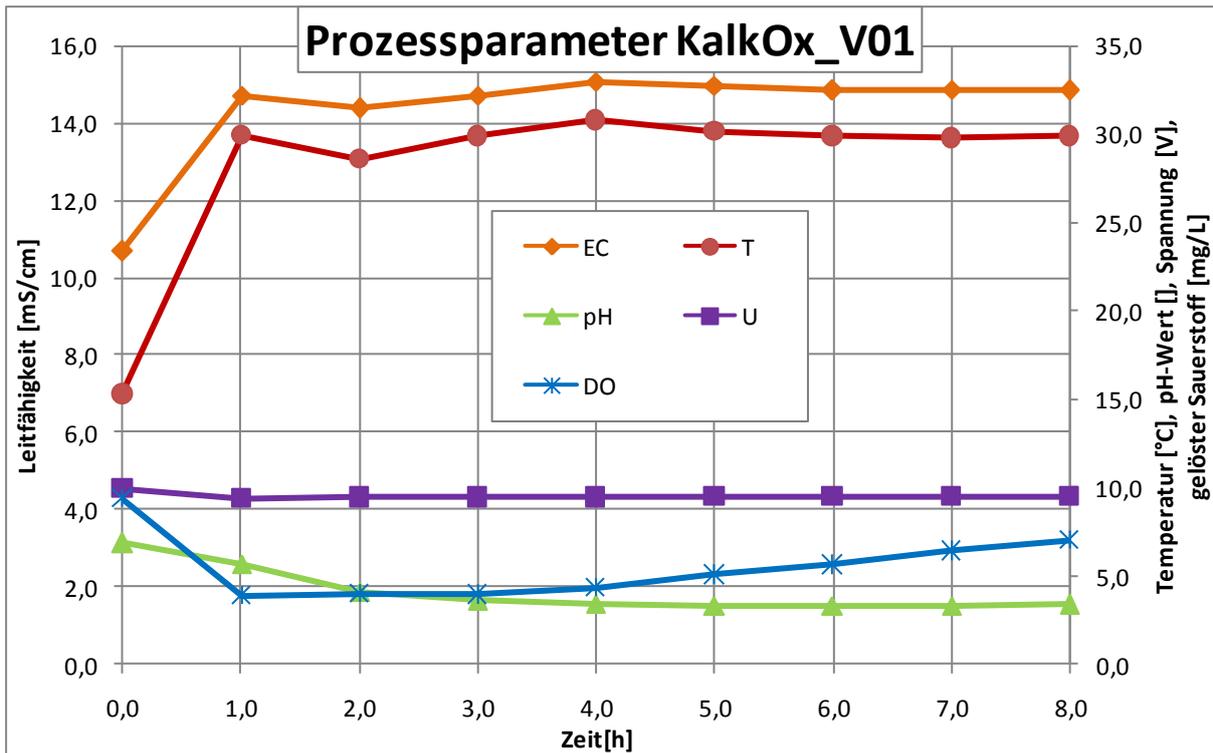


Abbildung 39: Prozessparameter KalkOx_V01

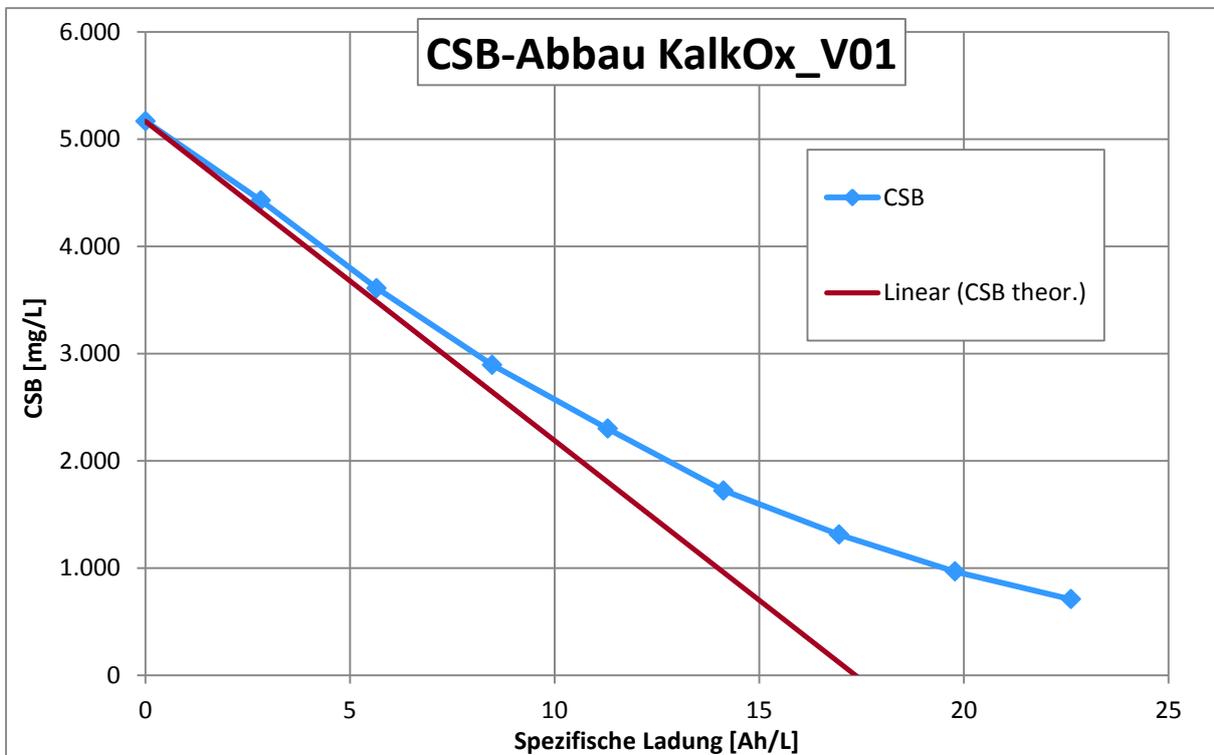


Abbildung 40: CSB-Abbau KalkOx_V01



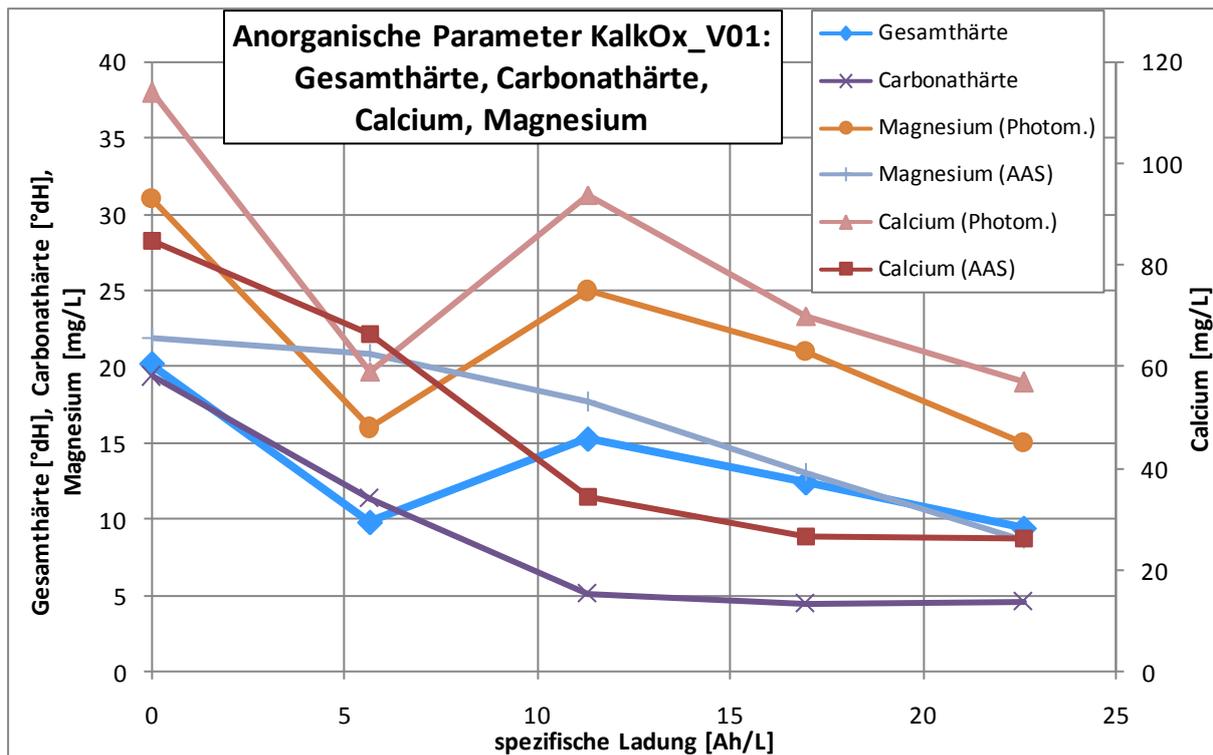


Abbildung 41: Analysenparameter KalkOx_V01

Nach acht Stunden wurde der Versuch beendet und die Anlage entleert. Geringe Restmengen an Glucoselösung verblieben aber in den Rohrleitungen, da sie nicht vollständig entleert werden konnten.

Anschließend wurden 145,6 kg Reinigungslösung in den Vorlagebehälter gefüllt. Der CIP-Schritt wurde nach dem in Kapitel 4.1.1.1 bereits beschriebenen Intervall durchgeführt. Zusätzlich wurde noch viertelstündlich eine Probe gezogen. Nach Beendigung der Reinigung wurden 146,4 kg der Schwefelsäure wieder aus der Anlage gepumpt. Die Massenzunahme von 0,8 kg erklärt sich durch die verbliebene Restmenge an Glucoselösung und natürlich durch die Auflösung des Kalks.

Um den Effekt der Opferanode zu ermitteln, wurden während der Reinigung im Zehnminutentakt Proben gezogen. Mit der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) wurden die Konzentrationen an Calcium und Magnesium in der CIP-Lösung bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 12 dargestellt.



Tabelle 12: Konzentrationen von Calcium und Magnesium in der Reinigungslösung nach KalkOx_V01_CIP

KalkOx_V01	Calcium [mg/L]	Magnesium [mg/L]
_CIP_00	144,7	6,7
_CIP_01	208,4	40,7
_CIP_02	212,6	40,6
_CIP_03	215,1	40,9
_CIP_04	214,5	40,4
_CIP_05	214,9	40,5

Wie man aus der Tabelle 12 entnehmen kann, ist das Aufnahmemaximum bereits bei Probe CIP_03 erreicht. Die nachfolgenden 30 Minuten spülen zeigen keine weitere Verbesserung. Auf den Abbildungen 43 und 44 sind die Unterschiede vor und nach der Reinigung zu sehen. Die Kalkablagerungen werden deutlich reduziert. Im Vorlagebehälter zeigt sich ein ähnliches Bild. Nach der Säurespülung sind fast keine Kalkreste mehr zu erkennen.

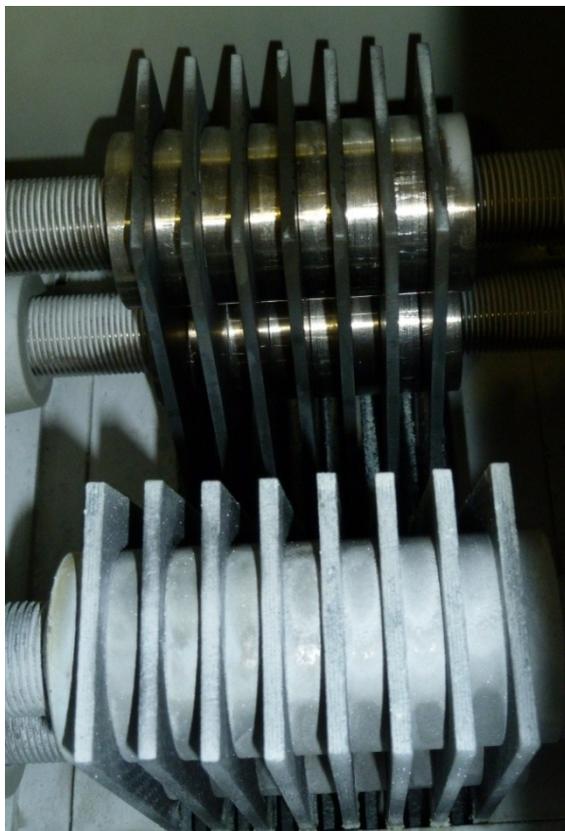


Abbildung 42: Verkalzung nach KalkOx_V01

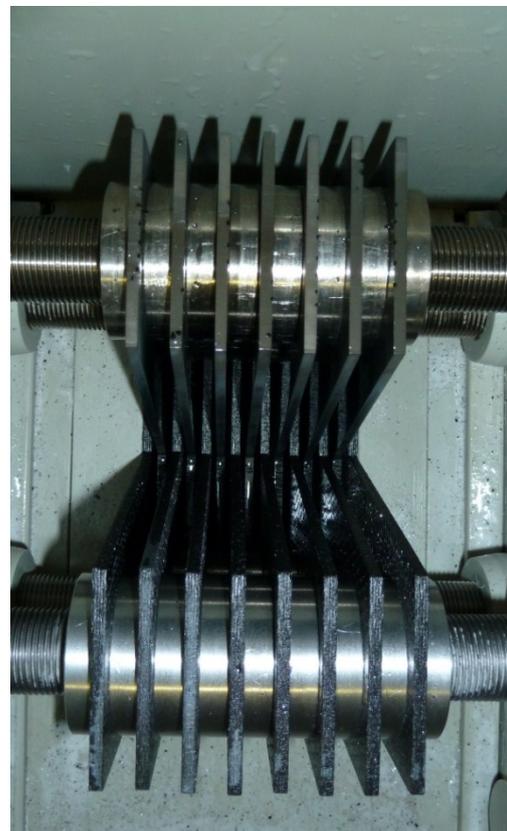


Abbildung 43: Verkalzung nach CIP-Schritt



4.2.3 KalkOx_V02

Bei diesem Versuch ist die Opferanode eingebaut. Zusätzlich wurden in der Abgasleitung mehrere Schwebekörperdurchflussmesser installiert, um die entstehenden Gasmengen zu quantifizieren. Durch den höheren Widerstand in der Abgasleitung stimmt die Füllstandsanzeige im Entgasungsbehälter nicht mehr, denn der Füllstandssensor ist im Behälterboden montiert und misst den Druck im Behälter. Wenn die Entgasungsleitung einen zusätzlichen Druckverlust erzeugt, wird ein höherer Füllstand im Behälter angezeigt. Die automatische Regelung funktioniert dann nicht mehr störungsfrei. Also wurden bei diesem Versuch die Durchflüsse durch die Zelle und Entgasungsbehälter manuell eingestellt.

Tabelle 13: Ausgangsparameter KalkOx_V02

Symbol	Bezeichnung	Wert	Einheit
V	Volumen	372	L
EC	Leitfähigkeit	13,9	mS/cm
CSB ⁰	Ausgangswert CSB	5464	mg O ₂ /L
I	Stromstärke	1050	A
A	Anodenfläche	1,050	m ²
i	Stromdichte	1000	A/m ²

Die Prozessparameter sind in Abbildung 44 dargestellt. Es sind keine Schwankungen zu erkennen. Auch beim CSB Abbau sind keine Besonderheiten beobachtet worden. Der Abbau funktionierte ähnlich gut wie beim vorherigen Versuch KalkOx_V01. Es ist auf jeden Fall keine Steigerung oder Verschlechterung sichtbar.

Bei den Konzentrationen von Calcium zeigen sich wieder Unterschiede zwischen den Analysenmethoden. Allerdings haben beide Kurven einen ähnlichen Verlauf. Bei Magnesium nähern sich beide Kurven einander an. Bei der Gesamt- und Carbonathärte zeigt sich eine deutliche Abnahme. Am letzten Messpunkt entspricht die Carbonathärte der Gesamthärte. Das bedeutet der komplette Anteil der Nichtcarbonathärte ist verschwunden.



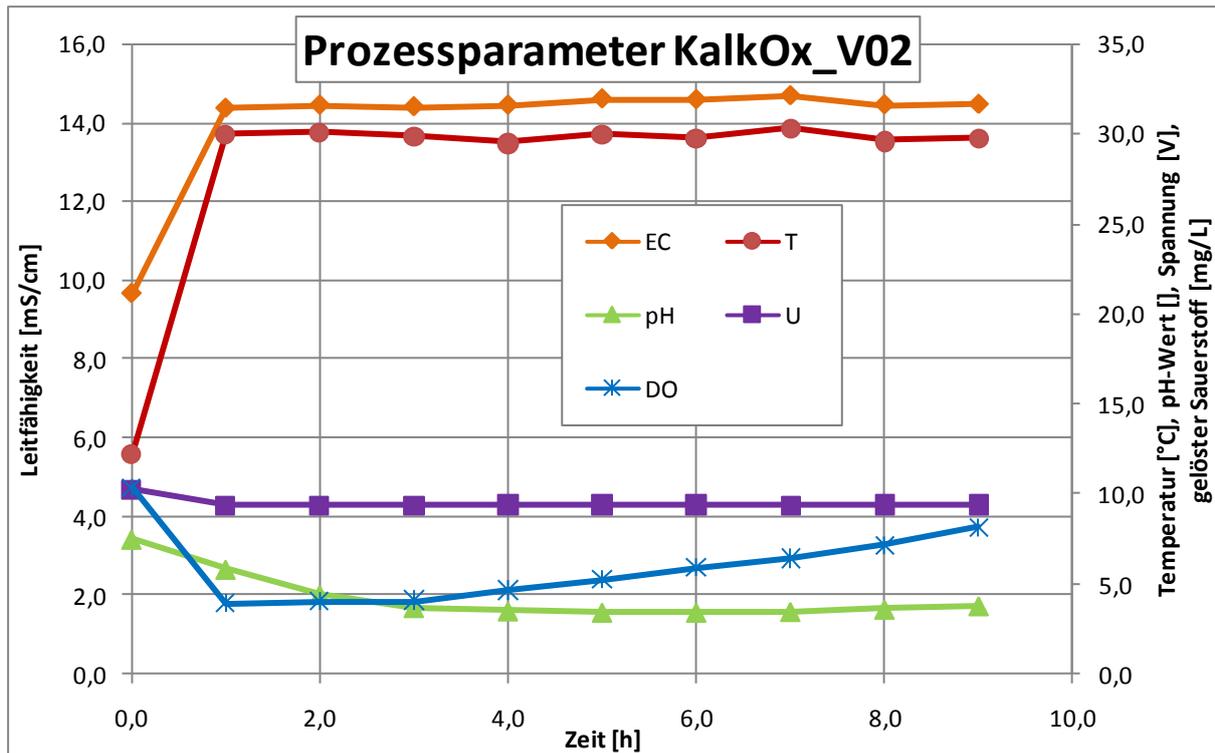


Abbildung 44: Prozessparameter KalkOx_V02

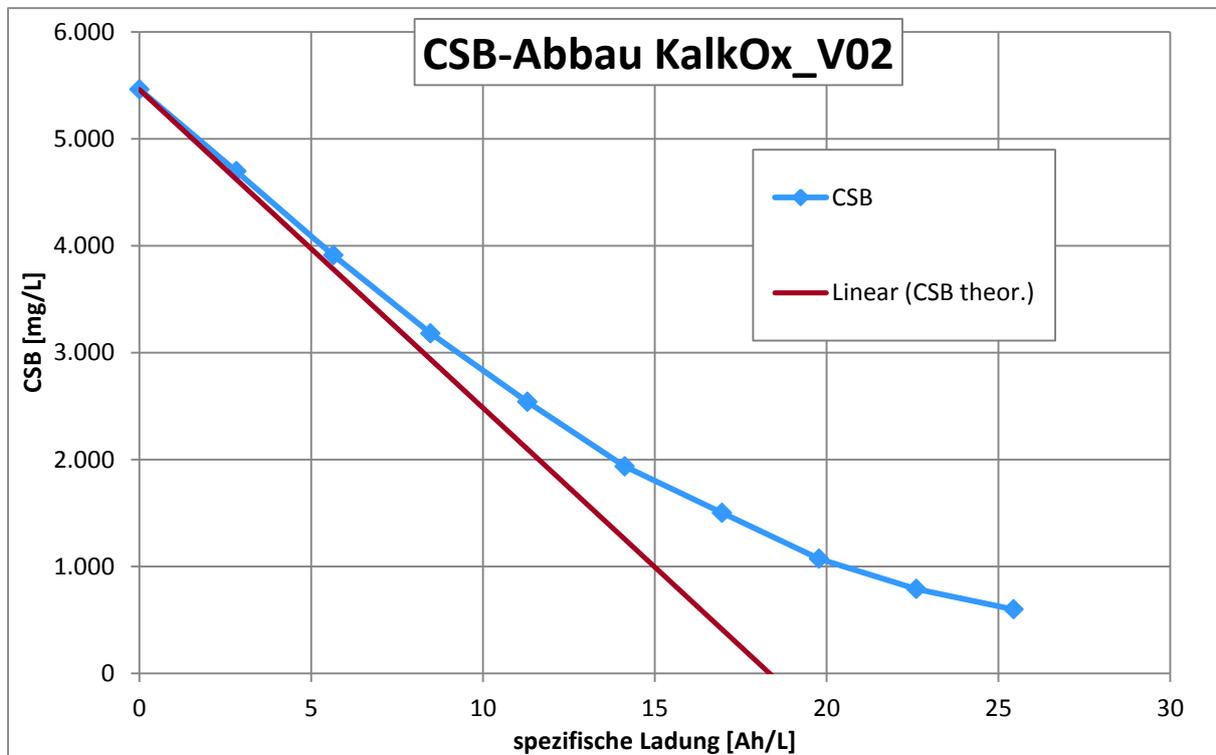


Abbildung 45: CSB-Abbau von KalkOx_V02



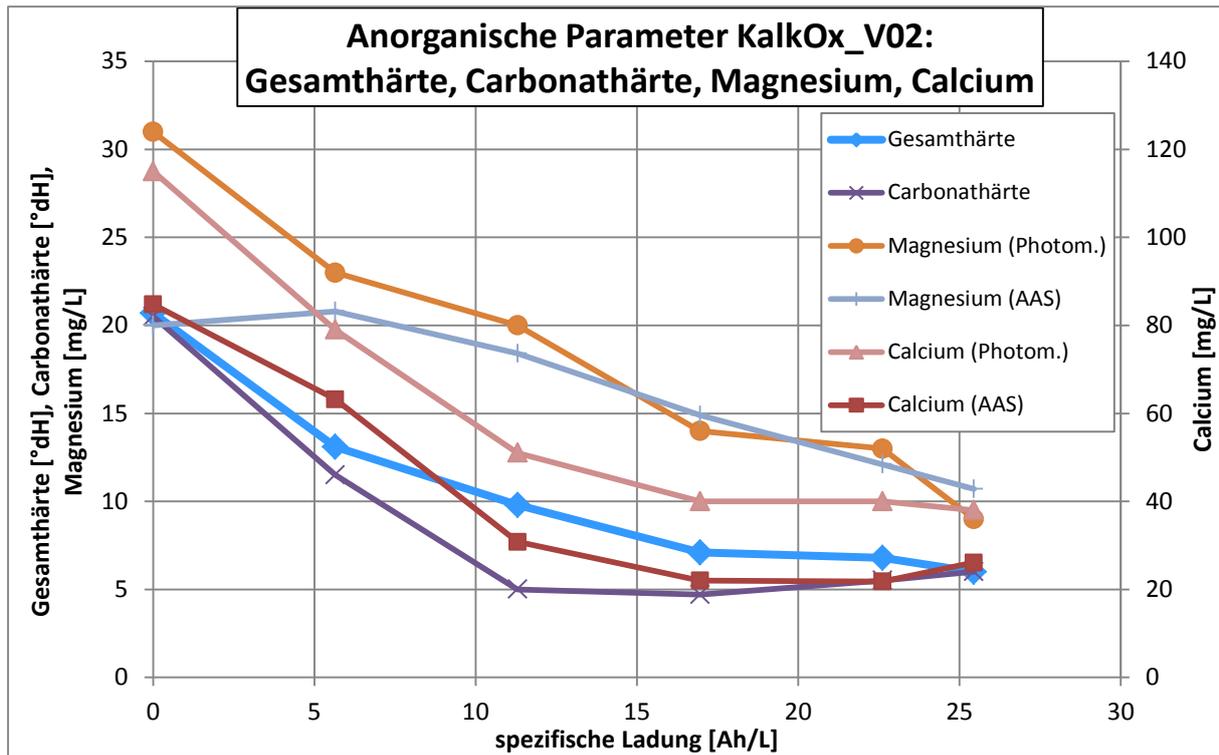


Abbildung 46: Analysenparameter von KalkOx_V02

Trotz der eingebauten Opferanode bildet sich ein weißer Niederschlag. Im Vergleich zu KalkOx_V01 sehen die Ablagerungen heller aus.

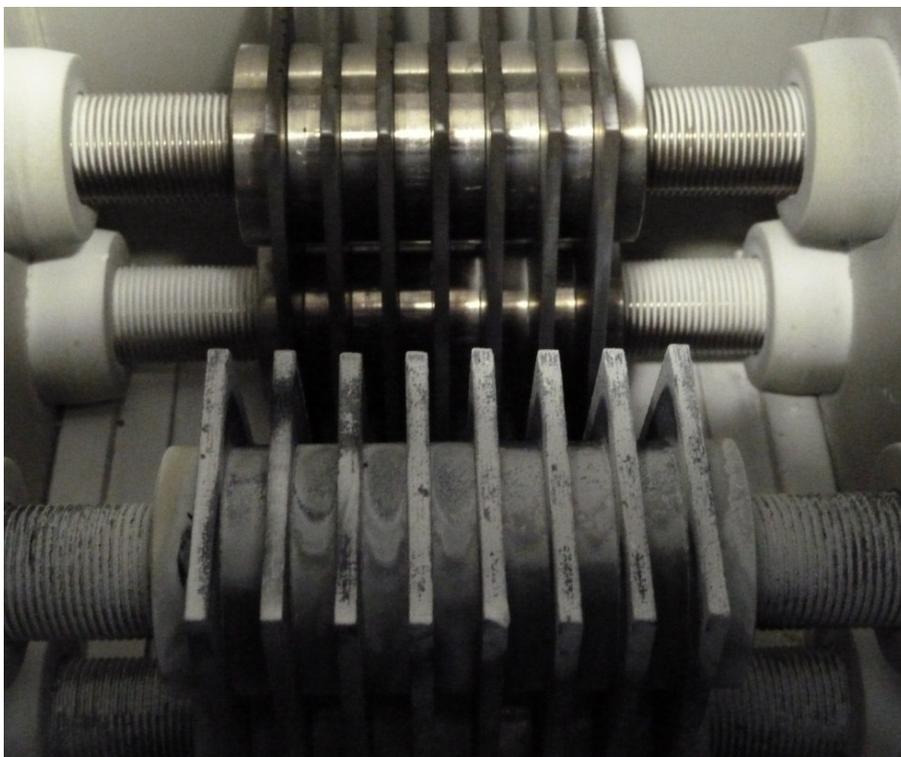


Abbildung 47: Verkalkung nach KalkOx_V02

Der CIP-Schritt wurde ebenfalls wie bei KalkOx_V01 durchgeführt. In der Abbildung 48 ist zu sehen, dass auch hier die Reinigung mit Schwefelsäure sehr gut funktionierte.

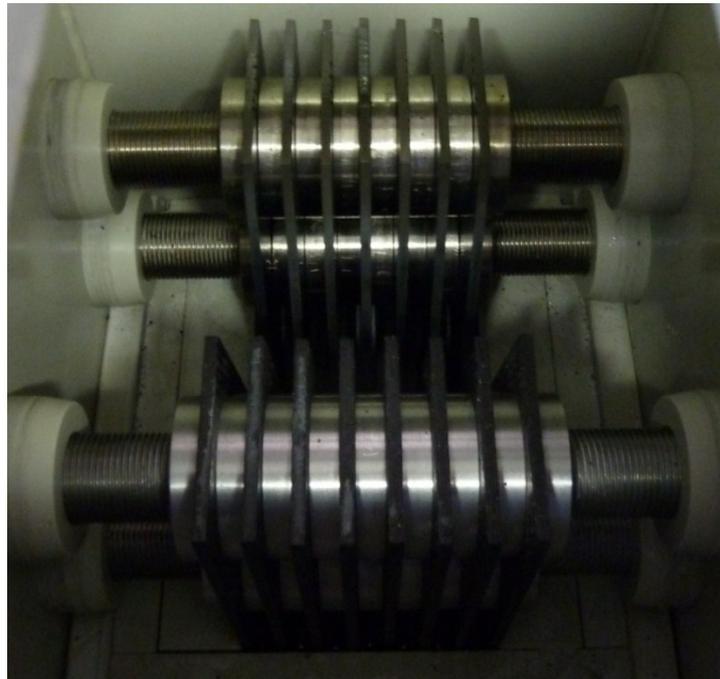


Abbildung 48: Verkalzung nach CIP-Schritt

Die von der Lösung aufgenommenen Mengen an Calcium und Magnesium sind etwas geringer als bei KalkOx_V01 (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: Konzentrationen von Calcium und Magnesium in der Reinigungslösung nach KalkOx_V02_CIP

KalkOx_V02	Calcium [mg/L]	Magnesium [mg/L]
_CIP_00	211,8	39,5
_CIP_01	268,8	68,4
_CIP_02	271,8	64,8
_CIP_03	276,6	65,6
_CIP_04	275,9	65,5

Durch den Einbau der Schwebekörper in der Entgasungsleitung konnte erstmals der Gasfluss bestimmt werden. Er beträgt ca. 500 L/h. Zusätzlich wurden in Intervallen von zwei Stunden Gasproben gezogen und mittels Gaschromatographie (GC) analysiert.



Tabelle 15: GC-Analyse des Abgases von KalkOx_V02

KalkOx_V02	Stickstoff [Vol-%]	Kohlendioxid [Vol-%]	Wasserstoff [Vol-%]	Sauerstoff [Vol-%]	Summe [Vol-%]
_01	5,82	44,67	44,67	4,84	100
_03	2,30	23,45	68,55	5,69	100
_05	2,00	19,21	66,34	12,45	100
_07	2,31	13,50	64,93	19,27	100
_09	2,23	8,59	64,68	24,49	100

Die Messwerte sind im nachstehenden Diagramm grafisch dargestellt. Der Stickstoffanteil im Abgas ist über die gesamte Versuchsdauer hinweg nahezu konstant und sehr gering. Die Menge an Kohlendioxid nimmt zu Beginn stark und nach drei Stunden langsamer ab. Im Gegenzug nimmt die Menge an Sauerstoff im Abgas nach den drei Stunden deutlich zu. Wasserstoff ist der Hauptbestandteil des Abgases. Er nimmt von 45% innerhalb von drei Stunden auf etwa 65% zu und bleibt dann konstant.

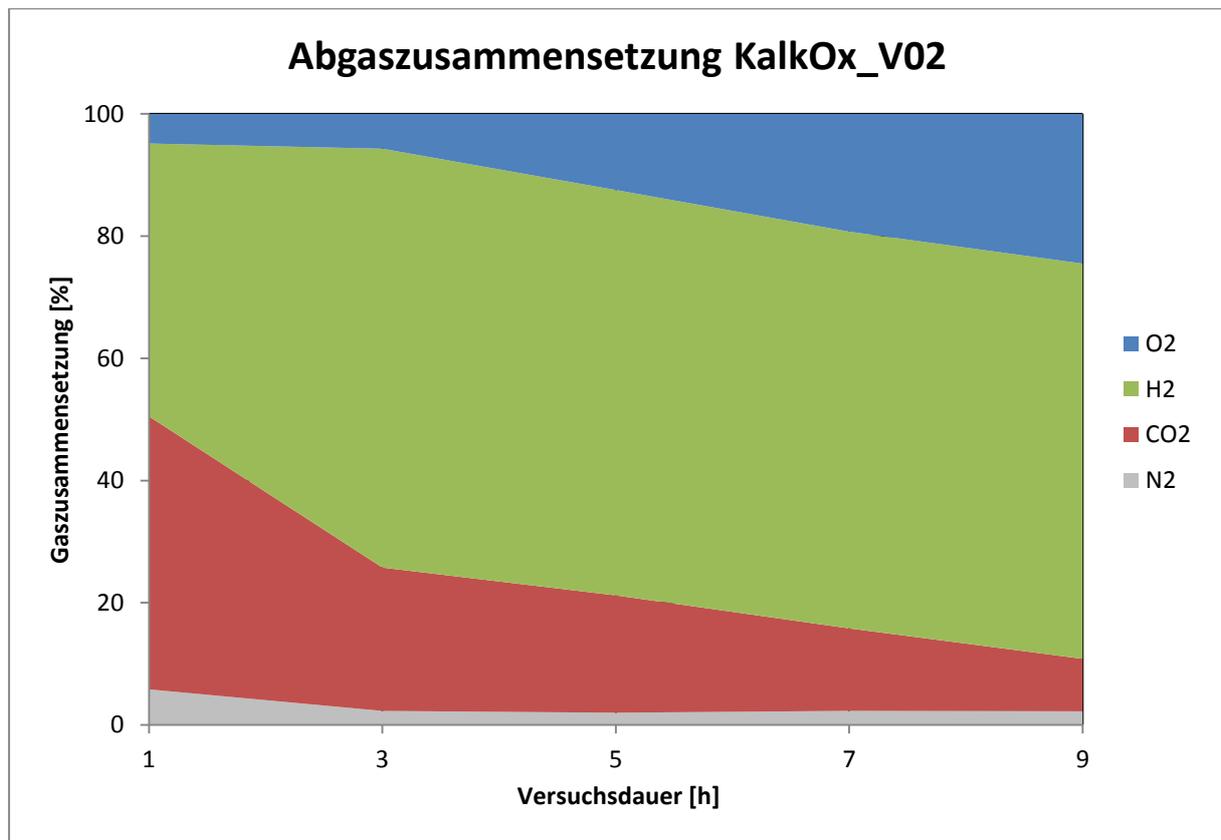


Abbildung 49: Diagramm Abgaszusammensetzung KalkOx_V02



4.2.4 KalkOx_V03

Bei den Versuchen KalkOx_V03 und KalkOx_V04 wurden die CFC-Elektroden durch Edelstahlkathoden ersetzt. Edelstahl verfügt über eine höhere Leitfähigkeit als Kohlenstoff, die im Versuch auftretende Spannung sollte dementsprechend niedriger sein. Auf eine Analyse der Reinigungslösung wurde bei diesen Versuchen verzichtet. Es sollte lediglich überprüft werden ob Unterschiede in der Abbauleistung sichtbar sind.

Die AquaBion®-Opferanode war bei KalkOx_V03 nicht angeschlossen.

Tabelle 16: Ausgangsparameter KalkOx_V03

Symbol	Bezeichnung	Wert	Einheit
V	Volumen	400	L
EC	Leitfähigkeit	12,5	mS/cm
CSB ⁰	Ausgangswert CSB	6960	mg O ₂ /L
I	Stromstärke	1050	A
A	Anodenfläche	1,050	m ²
i	Stromdichte	1000	A/m ²

Bei diesem Versuch sollte zusätzlich zur Verkalkungsproblematik die Leistungsfähigkeit der Stahlkathoden untersucht werden. Deshalb dauerte der Versuch über zwei Tage. Nach acht Stunden wurde der Versuch unterbrochen und am nächsten Morgen fortgesetzt. Insgesamt wurde die Elektrolysezelle 15 Stunden lang betrieben.

Der Versuch selbst verlief gut, jedoch erschwerten Kühlungsprobleme und ein Ausfall der Druckluftversorgung den konstanten Betrieb. Die Temperaturschwankungen sind in Abbildung 50 dargestellt. Der CSB-Abbau funktionierte gut. Im stromkontrollierten Bereich konnte der theoretisch maximal erreichbare Wert erreicht werden.



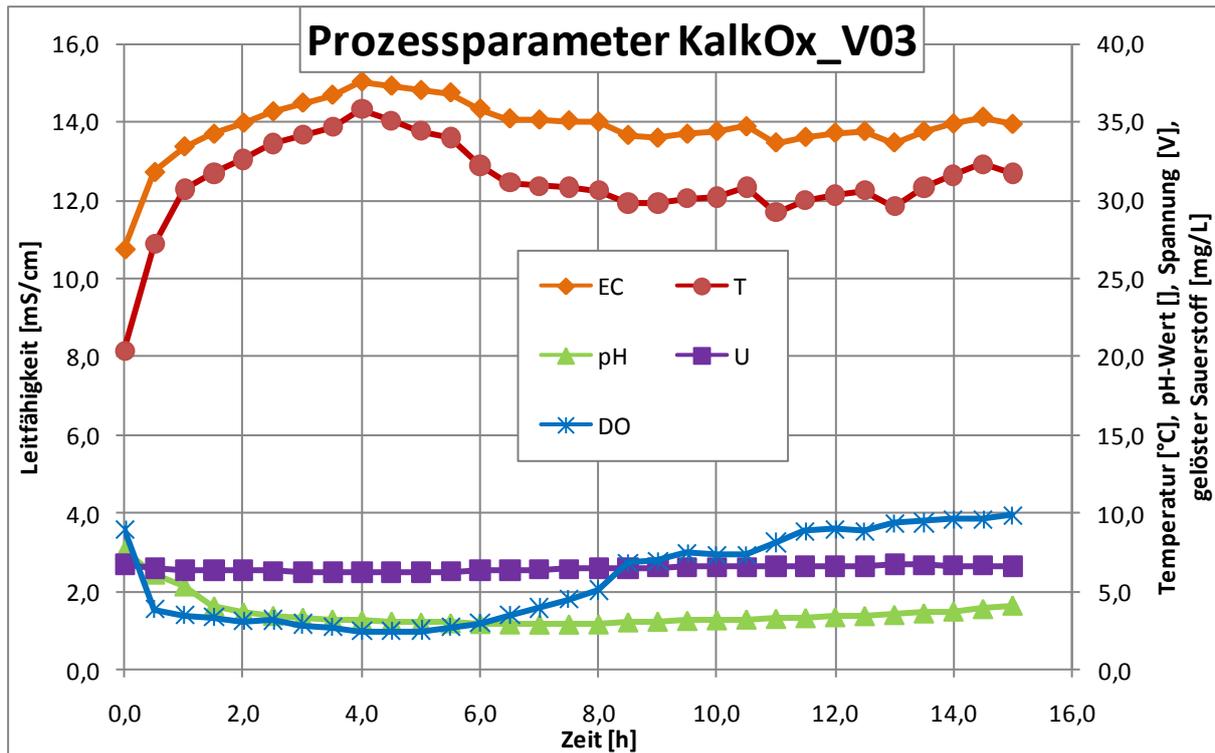


Abbildung 50: Prozessparameter KalkOx_V03

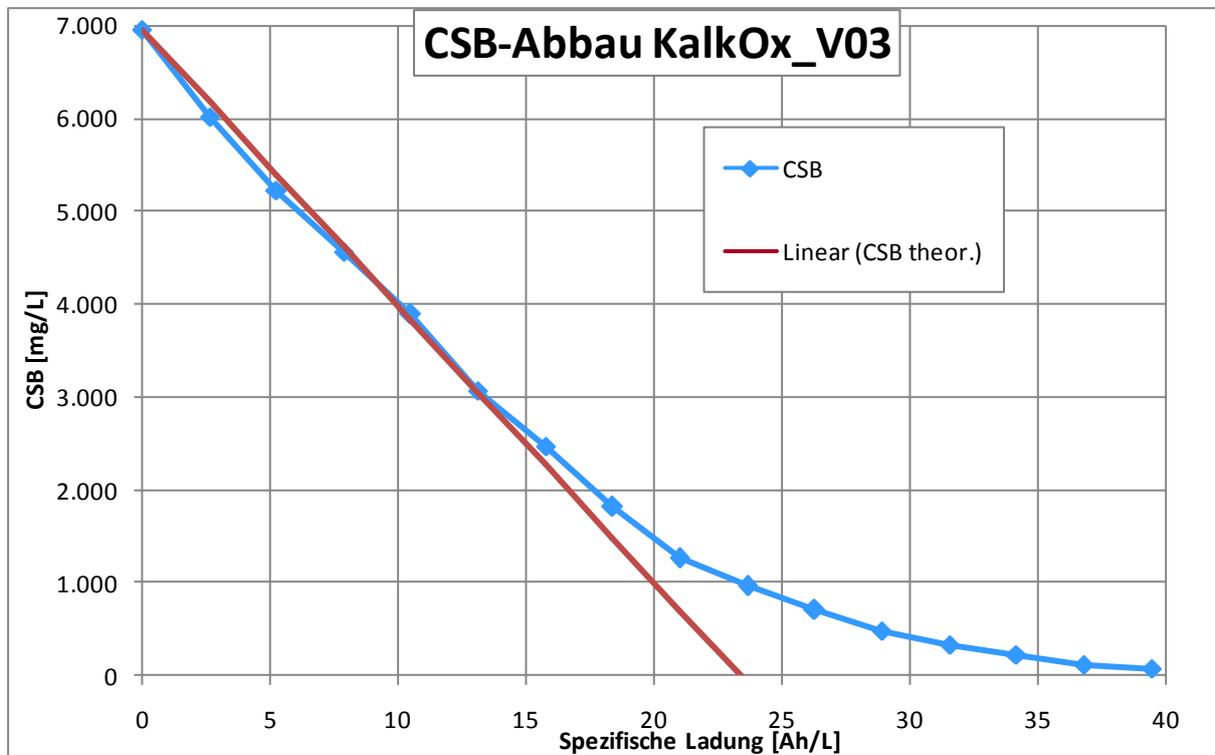


Abbildung 51: CSB-Abbau KalkOx_V03



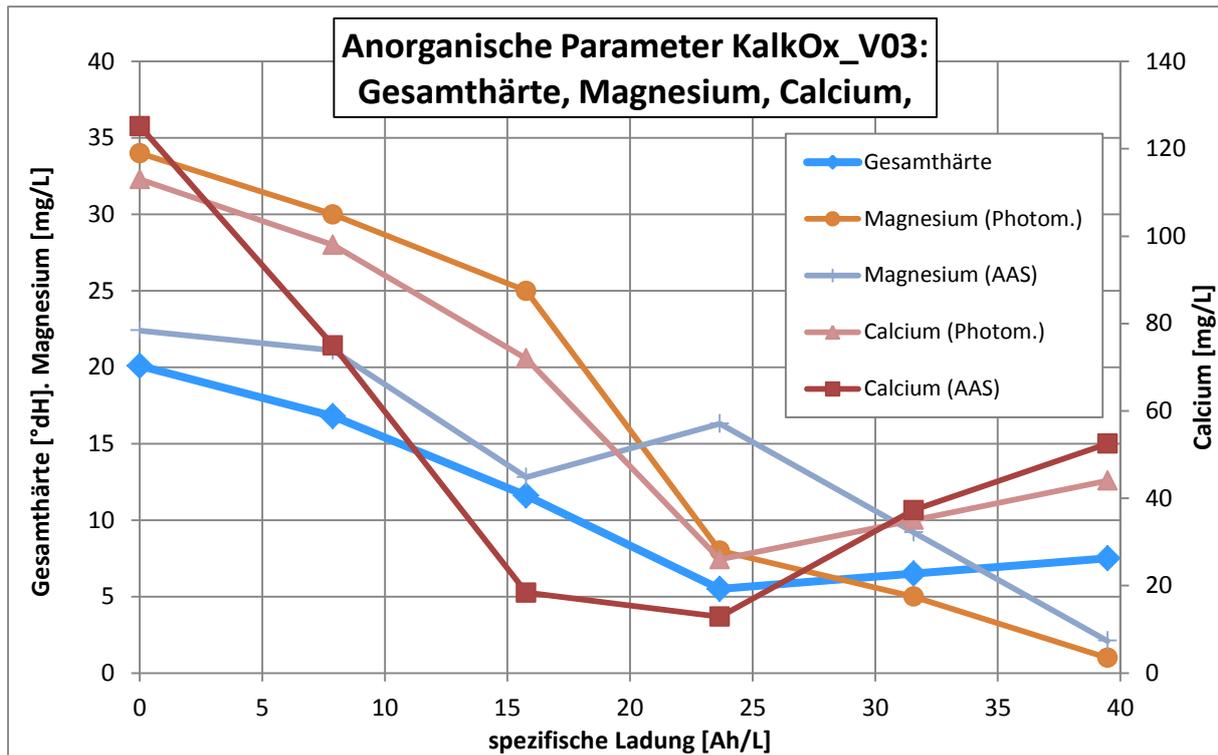


Abbildung 52: Analysenparameter von KalkOx_V03

Bei der Verkalkung zeigte sich keine Veränderung gegenüber den CFC-Elektroden. Die Elektroden, Zelle und Behälter sind von einer Kalkschicht überzogen. Alle Messwerte haben alle bei 23,7 Ah/L einen Ausschlag nach Unten oder Oben. Der Grund ist die Unterbrechung des Versuches. Diese Probe wurde am zweiten Tag gezogen. Durch den langen Stillstand konnte mehr Calcium und Magnesium abgeschieden werden. Aufgrund der Wiederinbetriebnahme der Anlage, kam es zur Rücklösung. Auffallend ist, dass die Magnesiumkonzentration abfällt, während die Calciumkonzentration ansteigt. Es scheint, als würde das Calcium leichter wieder aufgelöst werden als das Magnesium. Hier sind die Ergebnisse der Analytik allerdings kritisch zu betrachten. Beispielsweise zeigt die Magnesiumkonzentration bei 23,7 Ah/L bei der photometrischen Analyse einen Ausschlag nach unten. Bei der spektroskopischen Bestimmung hingegen einen Ausschlag nach oben. Gründe hierfür waren Fehler bei den Probenahmen, Störeinflüsse und der zwischenzeitliche Stillstand der Anlage.



4.2.5 KalkOx_V04

Dieser Versuch sollte zeigen ob sich die Abbauleistung mit eingebauter Opferanode verbessert. Die Ausgangsparameter wurden möglichst ähnlich dem vorhergegangenen Versuch gewählt.

Tabelle 17: Ausgangsparameter KalkOx_V04

Symbol	Bezeichnung	Wert	Einheit
V	Volumen	400	L
EC	Leitfähigkeit	12,5	mS/cm
CSB ⁰	Ausgangswert CSB	6925	mg O ₂ /L
I	Stromstärke	1050	A
A	Anodenfläche	1,050	m ²
i	Stromdichte	1000	A/m ²

Auch dieser Versuch dauerte insgesamt 15 Stunden über zwei Tage. Kurz vor Ende des ersten Versuchstages, traten wieder die bekannten Probleme der Temperaturregelung auf, ansonsten zeigten die Messwerte keine Auffälligkeiten.

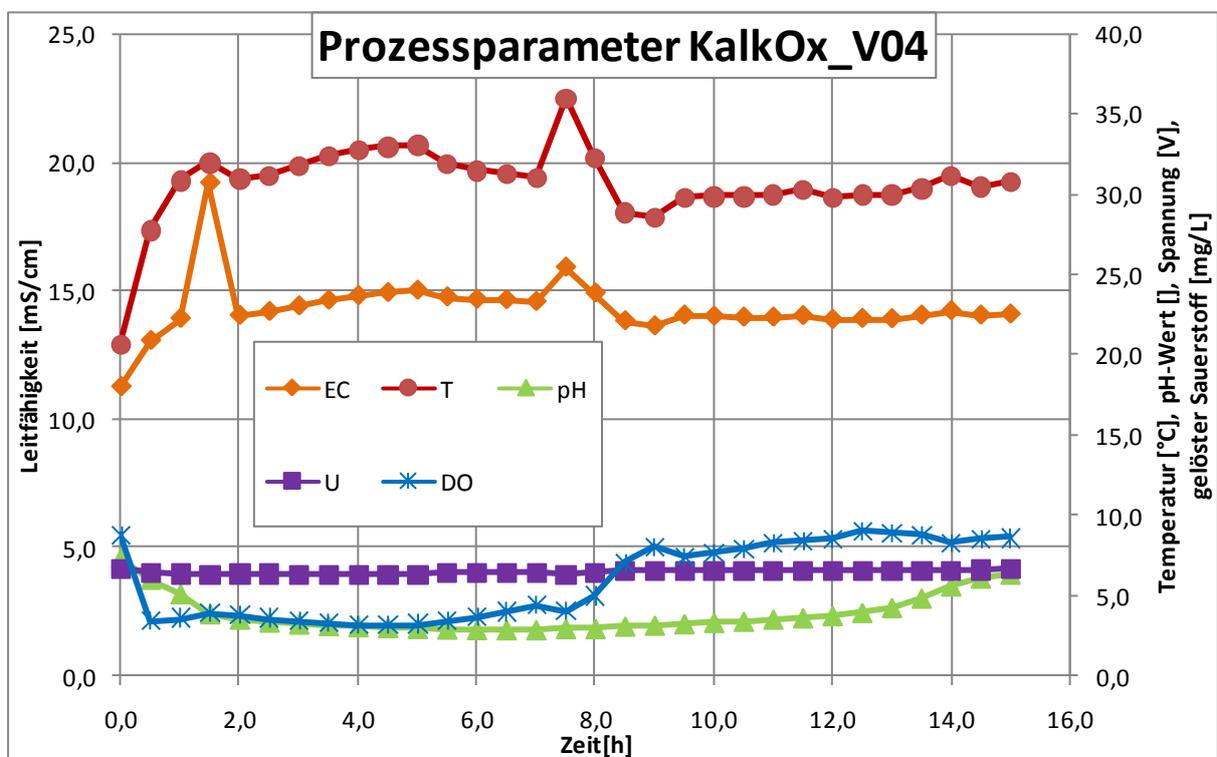


Abbildung 53: Prozessparameter KalkOx_V04



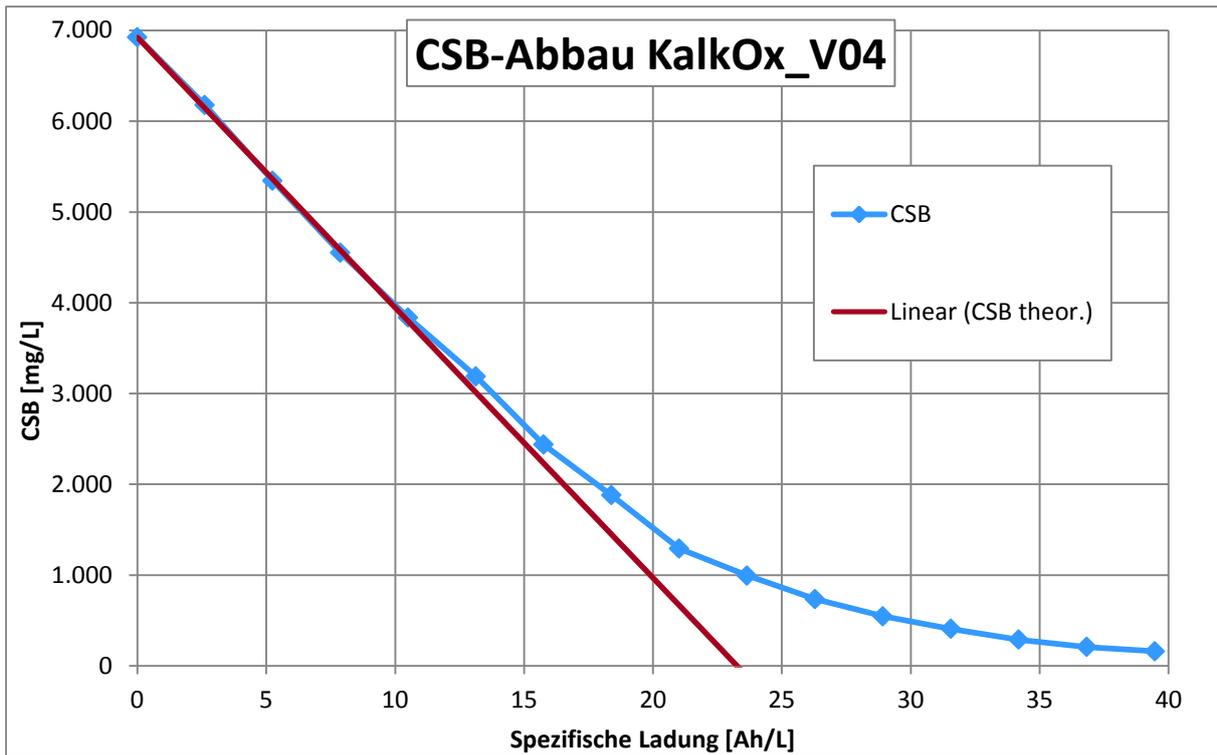


Abbildung 54: CSB-Abbau KalkOx_V04

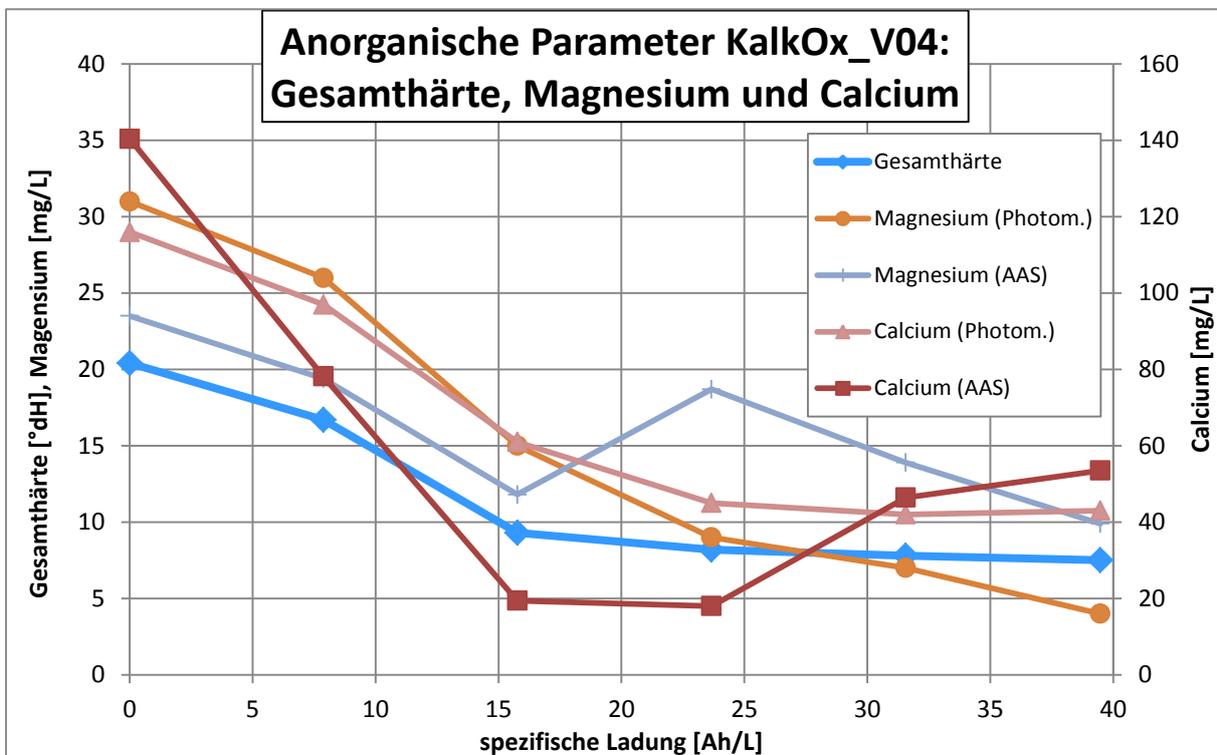


Abbildung 55: Analysenparameter von KalkOx_V04



Der CSB-Abbau erreichte das theoretische Abbaumaximum. Auch hier sind keine Unterschiede zum Versuch ohne Opferanode zu erkennen. Ein genauer Vergleich der Kurven befindet sich in der Ergebnisinterpretation.

Bei den anorganischen Parametern sind erneut deutliche Unterschiede zwischen photometrischer Analyse und Atomabsorptionsspektroskopie vorhanden. Beim Magnesium zeigt sich bei der Photometrie ein durchgehender Abfall der Konzentration. Der erste Wert des zweiten Versuchstages der AAS-Analytik ist wieder deutlich höher. Calcium erreicht bei der Photometrie gegen Ende hin einen konstanten Wert. Bei der anderen Methode hingegen, steigt die Konzentration am Schluss wieder deutlich an.



5 Ergebnisse / Diskussion

5.1 Versuchsreihe PhenOx

Das synthetisch hergestellte Abwasser erwies sich als gut geeignet für die elektrochemische Behandlung. Wenn man die gezogenen Proben nebeneinander aufstellt ist der Schadstoffabbau optisch sichtbar. Die anfängliche braune Färbung verschwindet vollständig, das Endprodukt ist farblos und klar. In Abbildung 56 sind die Proben von PhenOx_V01 nebeneinander aufgestellt zu sehen.



Abbildung 56: Proben von PhenOx_V01

Die CSB-Werte der drei Versuche sind in Abbildung 57 gemeinsam dargestellt. Der CSB-Abbau erreichte bei 500 A/m^2 und 1000 A/m^2 im stromkontrollierten Bereich den theoretischen Maximalwert, erst bei relativ niedrigen CSB-Werten war der Massentransport dominierend.

Lediglich bei 1500 A/m^2 zeigte sich eine deutliche Verschlechterung des Abbaus. Die Kurve bewegt sich deutlich vom theoretischen Idealwert weg. Im nachfolgenden Diagramm sind die CSB-Werte der drei PhenOx-Versuche aufgetragen. Während PhenOx_V01 und PhenOx_V02 sich nur gering voneinander unterscheiden, driftet die Kurve von PhenOx_V03 immer weiter ab. Zusätzlich brachte die hohe Stromdichte Probleme wie die stärkere Schaumbildung mit sich. Um also einen sicheren Betrieb zu gewährleisten, ist die Stromdichte von 1500 A/m^2 nicht zu empfehlen.

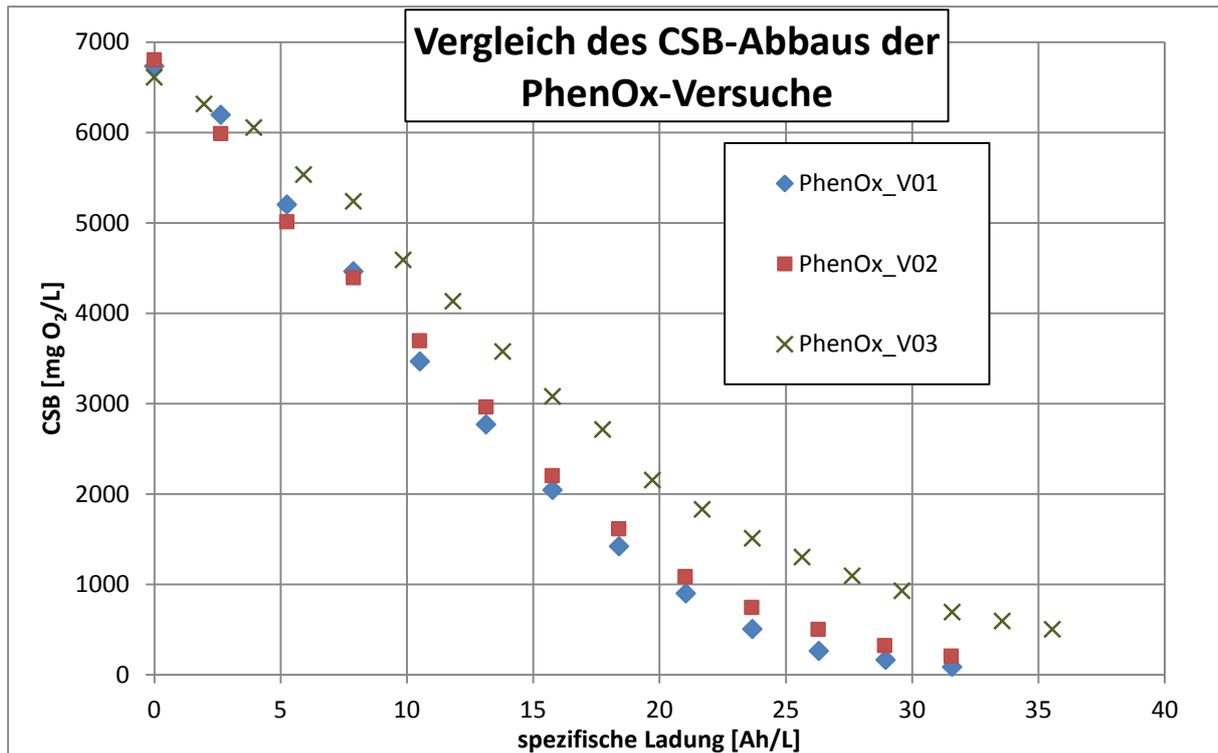


Abbildung 57: Vergleich des CSB-Abbaus der PhenOx-Versuche

Auch beim Vergleich der ICE-Werte (Abbildung 58) zeigt sich ein ähnliches Bild. Die ersten beiden Versuche unterscheiden sich nur sehr gering voneinander. Anfangs bewegen sich die Werte um 100% und nehmen dann langsam ab. Die ICE-Werte über 100% kommen durch Messungenauigkeiten und zeitlich nicht exakte Probenahme zu Stande. Der Versuch PhenOx_V03 unterscheidet sich hier deutlich von den Versuchen mit geringerer Stromdichte, denn der Stromnutzungsgrad ist niedriger. Das bedeutet, dass ein geringerer Anteil des eingesetzten Stromes tatsächlich zur gewünschten Radikalbildungsreaktion eingesetzt wird. Der übrige Anteil wird in der Nebenreaktion der Sauerstoffbildung umgesetzt.

Die Stromkosten sind bei den niedrigen Stromdichten durch den besseren Stromnutzungsgrad und die kleineren Spannungen geringer. Um hier das Kostenoptimum zu ermitteln müssen die Investitionskosten den Stromkosten gegenübergestellt werden.



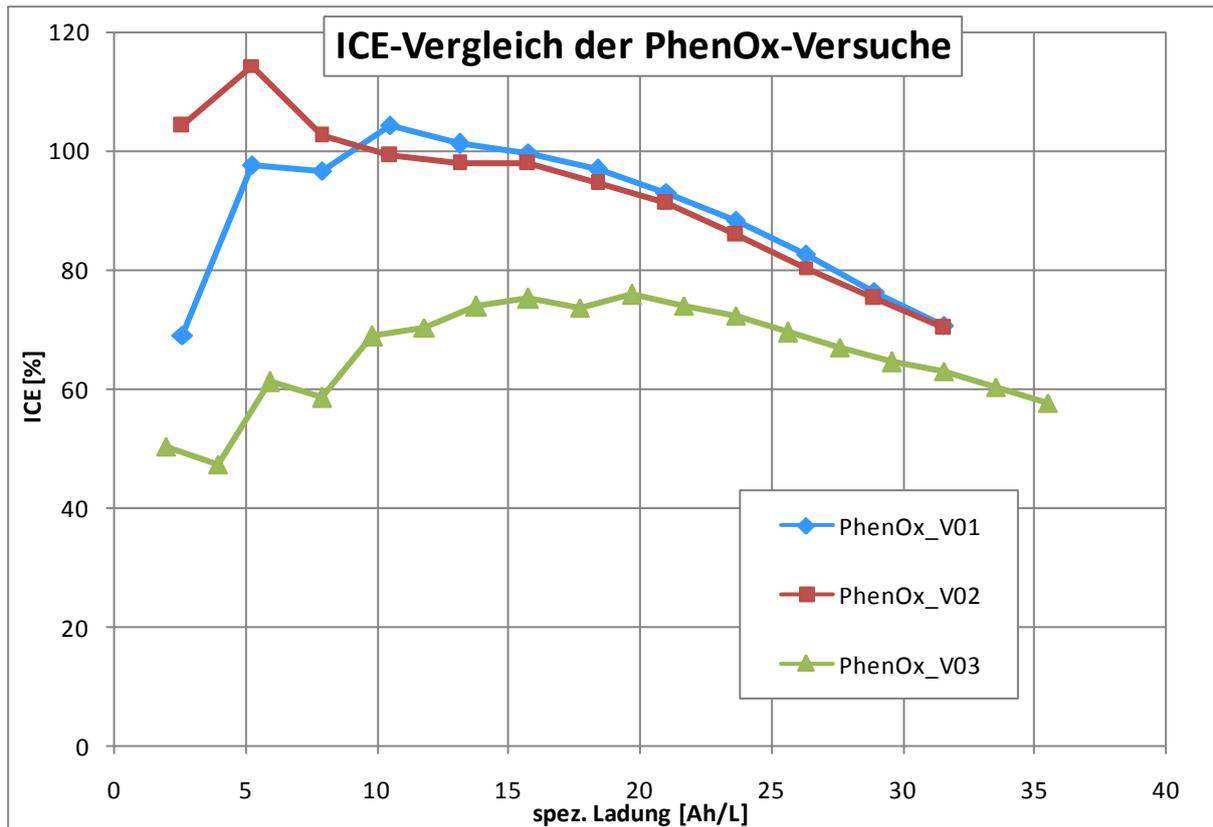


Abbildung 58: ICE-Vergleich der PhenOx-Versuche

5.2 KalkOx

5.2.1 KalkOx_V01 und KalkOx_V02

Bei den ersten beiden KalkOx-Versuchen wurden Kathoden aus Kohlenstoff verwendet. Die Opferanode AQUABION® wurde beim zweiten Versuch eingebaut. Dadurch sollte die Verkalkung der Anlage abnehmen.

In der nachfolgenden Grafik sind beide CSB-Kurven bezogen auf ihre Ausgangskonzentration c^0 dargestellt. Es zeigen sich nur geringste Unterschiede zwischen den Versuchen.

Bei den auftretenden Spannungen sind die Differenzen zwischen den Versuchen ebenfalls minimal (siehe Abbildung 60). Tendenziell ist die Spannung bei eingebauter Aktivanode zwar etwas geringer, aber nicht deutlich genug um gesicherte Aussagen treffen zu können. Weiters muss die während dem Versuch schwankende Leitfähigkeit berücksichtigt werden.



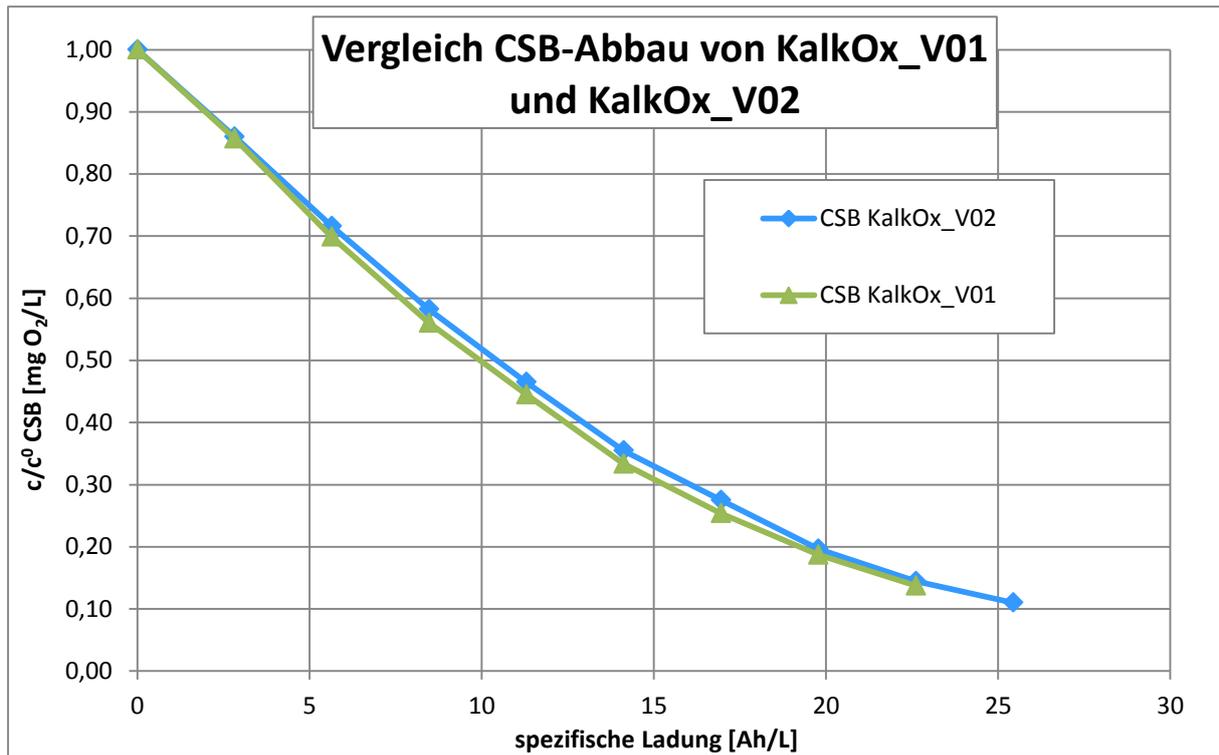


Abbildung 59: Vergleich CSB-Abbau von KalkOx_V01 und KalkOx_V02

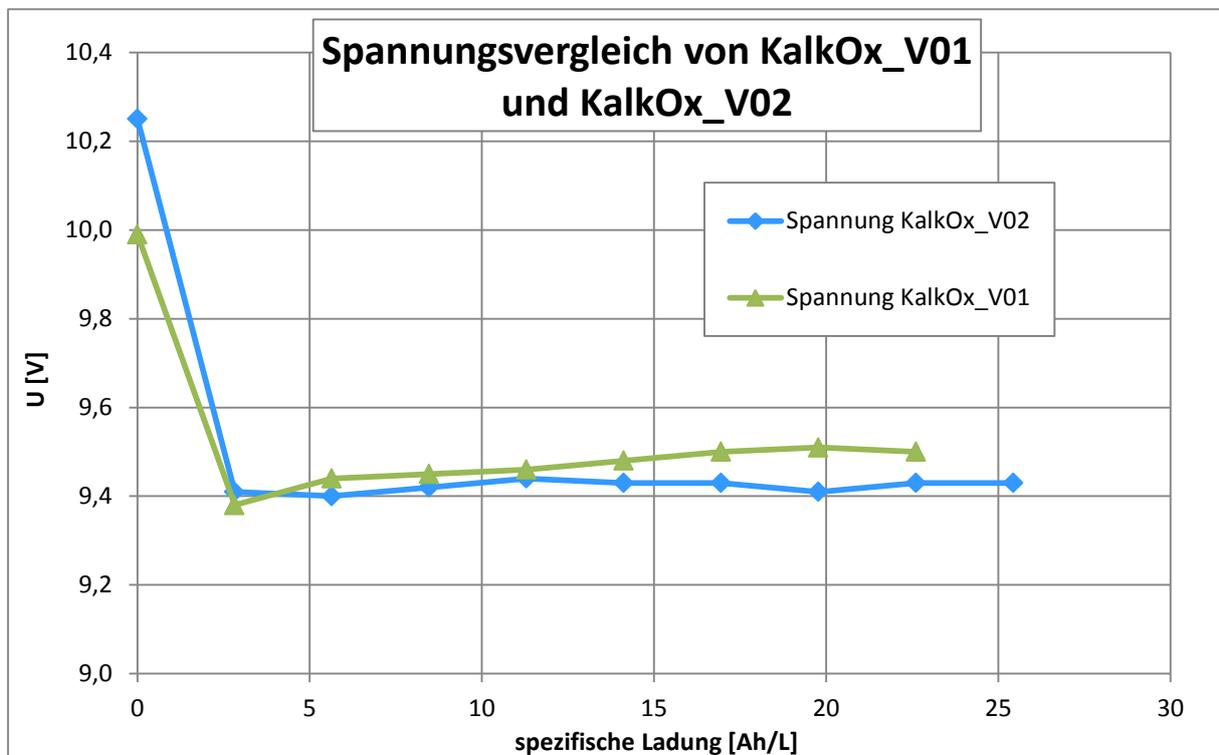


Abbildung 60: Spannungsvergleich von KalkOx_V01 und KalkOx_V02



Es zeigen sich geringe Unterschiede in der aufgenommenen Kalkmenge der CIP-Lösungen von KalkOx_V01 und KalkOx_V02.

Tabelle 18: Calcium- und Magnesiumkonzentrationen der CIP-Lösungen von KalkOx_V01 und KalkOx_V02

KalkOx_V01	Calcium [mg/L]	Magnesium [mg/L]	KalkOx_V02	Calcium [mg/L]	Magnesium [mg/L]
_CIP_00	144,7	6,7	_CIP_00	211,8	39,5
_CIP_01	208,4	40,7	_CIP_01	268,8	68,4
_CIP_02	212,6	40,6	_CIP_02	271,8	64,8
_CIP_03	215,1	40,9	_CIP_03	276,6	65,6
_CIP_04	214,5	40,4	_CIP_04	275,9	65,5
_CIP_05	214,9	40,5			

Bei KalkOx_V01 wurden von Anfang bis Ende 70,2 mg/L Calcium aufgenommen. Mit eingebauter Opferanode (KalkOx_V02) ist der Wert auf 64 mg/L gesunken. Beim Magnesium sinkt die aufgenommene Menge von 33,8 mg/L auf 26 mg/L. Daraus lässt sich schließen, dass etwas weniger Ablagerungen gebildet wurden, der Unterschied ist aber gering.

Die Opferanode soll nicht die Kalkbildung selbst sondern nur dessen Ablagerung verhindern. Nachdem es sich bei der Anlage um einen geschlossenen Kreislauf handelt, sollte die Gesamtkalkmenge die Gleiche sein. Den eigentlichen Unterschied müsste man in der Spannung, da eine verschmutzte Kathodenoberfläche den Widerstand erhöht. Wie jedoch schon ausgeführt wurde, ist kein Unterschied zu erkennen.

5.2.2 Kalkox_V03 und KalkOx_V04

Bei diesen Versuchen wurde anstatt der CFC-Kathoden eine Ausführung aus Edelstahl verwendet. Auch hier war beim ersten Versuch die Opferanode AQUABION® nicht eingebaut.

Wenn man die CSB-Messpunkte von KalkOx_V03 und KalkOx_V04 in einem Diagramm darstellt, sieht man wie minimal die Unterschiede zwischen den beiden Versuchen sind. Beim Vergleich der Spannungen sind die Differenzen, verglichen mit KalkOx_V01 und KalkOx_V02, etwas größer. Der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit ist auch zu berücksichtigen, denn die Leitfähigkeit konnte während den Versuchen nicht völlig konstant gehalten werden.



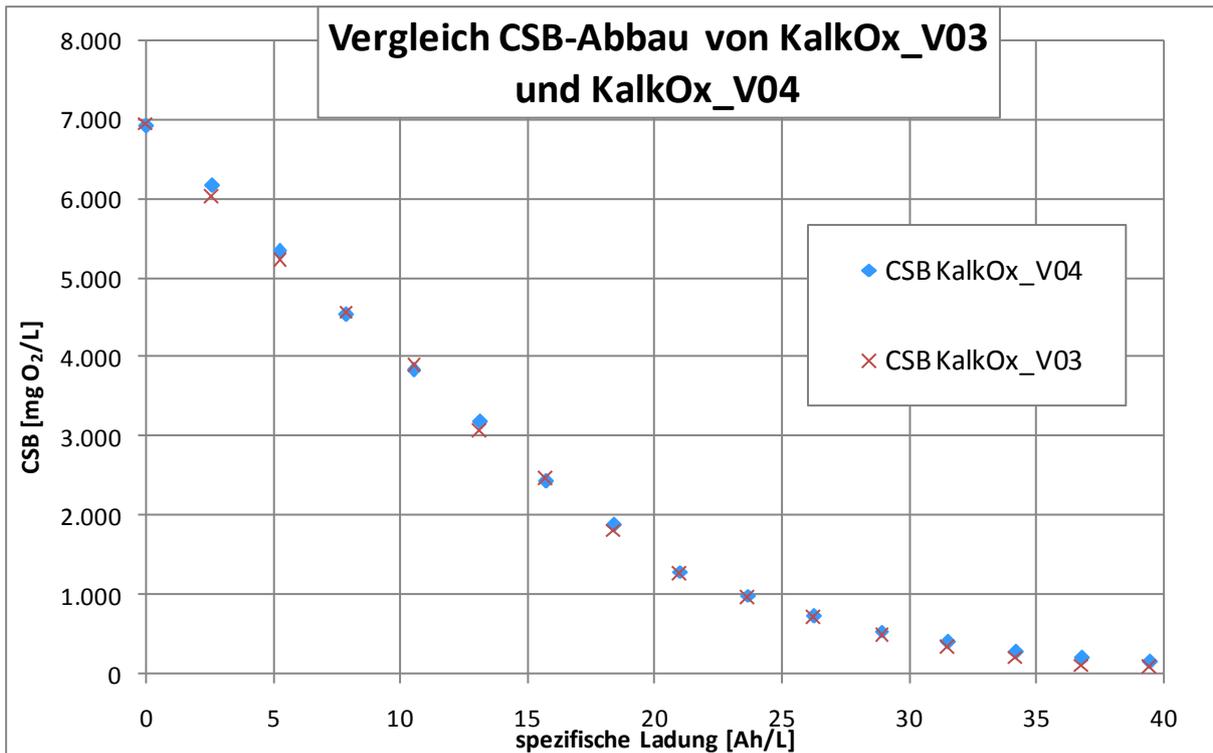


Abbildung 61: Vergleich CSB-Abbau von KalkOx_V03 und KalkOx_V04

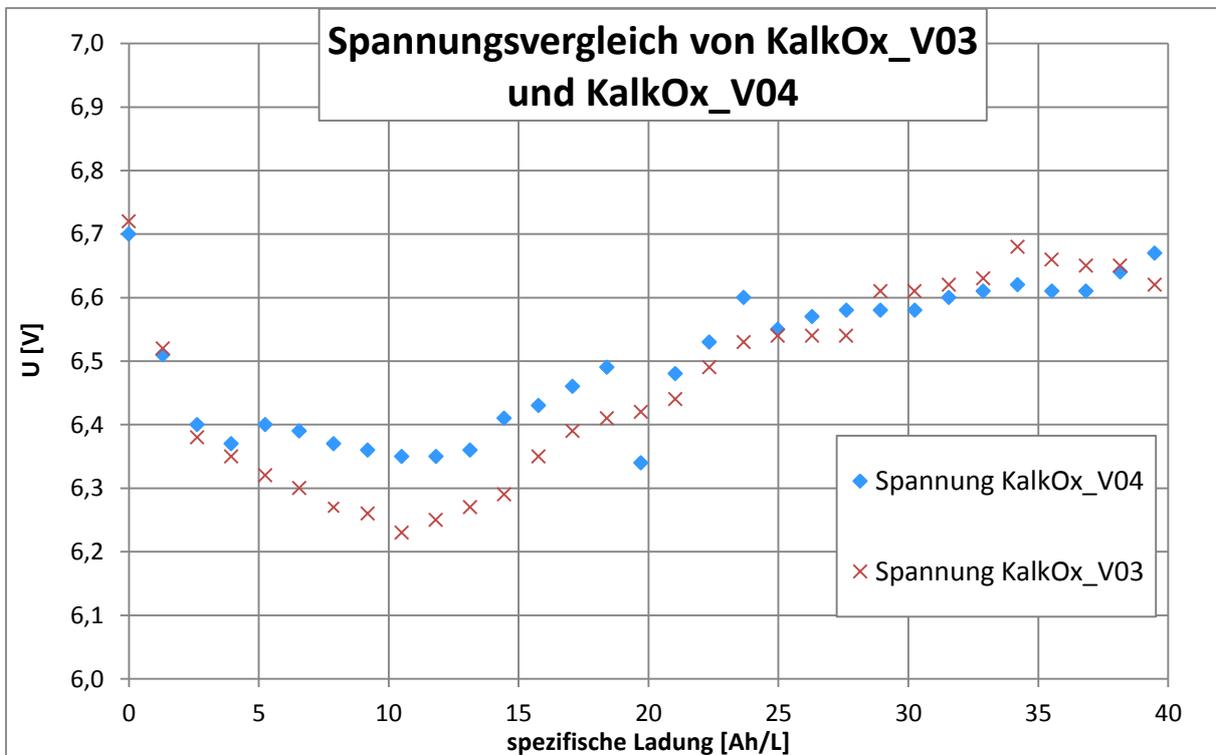


Abbildung 62: Spannungsvergleich von KalkOx_V03 und KalkOx_V04



6 Zusammenfassung

In mehreren Versuchen wurde der Betrieb der Pilotanlage unter verschiedensten Bedingungen untersucht. Der Betrieb erwies sich als zuverlässig und robust. Kleinere Anpassungen der Regelcharakteristik und temporäre Überbrückungen von Messwertgebern waren die einzigen nötigen Änderungen. Vor allem durch die intelligente Ausführung mit Schnellkupplungen kann die Verrohrung durch Schläuche beliebig verändert und somit an konkrete Anwendungsfälle angepasst werden. Die Kühlwasserversorgung ist nicht Teil der Anlage selbst, müsste aber für Versuche bei hohen Temperaturen dementsprechend nachgerüstet werden.

Die Konstruktion der Elektrolysezellen hat sich im Dauerbetrieb als zweckmäßig erwiesen, denn durch das Sichtfenster aus Plexiglas im Deckel der Zelle kann die Gasentwicklung während der Elektrolyse verfolgt werden. Dennoch besteht vor allem bei den Zellen das größte Verbesserungspotential in Bezug auf Strömungsverhältnisse, Verweilzeit, Wartungsmöglichkeit und Dichtheit.

Für Versuche mit sehr hohen Stromdichten ist der derzeit vorhandene Rectifier, abhängig von der Leitfähigkeit des Mediums, nicht ausreichend. Ein Austausch/Erweiterung des Gerätes wäre gegebenenfalls vorzunehmen.

Bei der Behandlung von phenolhaltigen Abwässern zeigte die Pilotanlage ideales Abbauverhalten. Sehr niedrige Endkonzentrationen können problemlos erreicht werden. Eine Stromdichte von 1500 A/m^2 führt zu einer derart hohen Gasbildung, dass sie den Stofftransport in der Elektrolyse behindert.

Das auftretende Verkalkungsproblem konnte noch nicht zufriedenstellend gelöst werden. Der diskontinuierliche Reinigungsschritt funktioniert, ist jedoch mit viel Arbeitsaufwand verbunden. Die Aktivanode „AQUABION®“ zeigte einen optisch sichtbaren Effekt, wirkte sich aber nur minimal positiv auf die auftretende Spannung aus. Auch der gebildete Aragonit setzt sich in der diskontinuierlich betriebenen Anlage ab. Der Einbau einer Filtrationseinrichtung, eines Ionentauschers o.ä. muss noch untersucht und bewertet werden.

Das Potential der Technologie ist gut zu erkennen. Vor allem die zahlreichen Einsatzmöglichkeiten und die Vorteile versprechen eine Zukunft für EAOP:

- Schwerabbaubare Stoffe sind oxidierbar
- Toxische Stoffe sind oxidierbar
- Kein Zusatz von Chemikalien notwendig
- Einfache Regelungstechnik
- Einfache Kontrolle des Prozesses
- Einfache Steuerung des Prozesses möglich
- Sicherer Betrieb
- Konkurrenzfähige Betriebskosten



Eine Kombination mit Photovoltaik wäre sehr interessant, da diese bereits den benötigten Gleichstrom liefert. Somit würden die beträchtlichen Energieverluste im Gleichrichter wegfallen, derzeit gibt es entsprechende Anlagen nur im Labormaßstab.



7 Verzeichnisse

7.1 Literaturverzeichnis

- [1] Viktor Schmalz, Thomas Dittmar, Daniela Fischer, and Eckhard Worch, "Diamantelektroden in der dezentralen Abwasserbehandlung - elektrochemischer Abbau des chemischen Sauerstoffbedarfs organisch hochbelasteter Härtereiabwässer," *Chemie Ingenieur Technik*, no. 10, 2008.
- [2] Peter Vanýsek, "Electrochemical Series," in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed. Boca Raton: CRC Press Inc., 2007.
- [3] Peter J. Mohr and Barry N. Taylor, "Fundamental Physical Constants," in *Handbook of Chemistry and Physics 88th Edition*, 88th ed. Boca Raton: CRC Press Inc, 2007.
- [4] Erwin Riedel, *Allgemeine und anorganische Chemie*, 7th ed. Berlin: Walter de Gruyter, 1999.
- [5] Niko Lang. (2006, Dec.) Wikipedia. [Online].
<http://de.academic.ru/pictures/dewiki/68/Daniell-Element.jpg>
- [6] Niko Lang. (2007, Jan.) Wikipedia. [Online].
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4b/Elektrolyse_Allgemein.jpg
- [7] Cynthia G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*. Amsterdam: Elsevier B.V., 2007.
- [8] M. Sternberg H. Niedrig, "Physik," in *Hütte - Das Ingenieurwissen*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008, ch. B.
- [9] Josef Draxler, "Abwasserreinigung," Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes, Leoben, Skriptum 2007.
- [10] Volkmar M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA, 2003.
- [11] Béatrice Marselli, "Electrochemical oxygen transfer reaction on synthetic boron-doped diamond thin film electrode," Lausanne, Thesis No. 3057, 2004.
- [12] Agnieszka Kapałka, György Fóti, and Christos Comninellis, "Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants," in *Electrochemistry for the Environment*. New York: Springer, 2010.



- [13] Enric Brillas, Pere-Lluís Cabot, and Juan Casado, "Electrochemical Methods for Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Media," in *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants*. New York: Marcel Dekker Inc, 2003.
- [14] Werner Haenni, Philippe Rychen, Matthyas Fryda, and Christos Comninellis, "Industrial Applications of Diamond Electrodes," in *Thin-Film Diamond II*. San Diego: Elviesier Inc, 2004.
- [15] Marco Panizza, "Importance of electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants," in *Electrochemistry for the Environment*. New York: Springer, 2010.
- [16] Cepheiden. (2010, Apr.) Wikipedia. [Online]. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/13/Sequence_during_CVD_%28de%29.svg
- [17] Liang Guo, Xinyong Li, and Guohua Chen, "Techniques of Electrode Fabrication," in *Electrochemistry for the Environment*. New York: Springer, 2010.
- [18] Alexander Kraft, "Dotierte Diamantelektroden - neue Trends und Entwicklungen," *Galvanotechnik*, no. 11, 2008.
- [19] A. W. Giesen Jürgen Riske, "AQUABION - Das ION Aktivanodensystem," Riske Ingenieurbüro, Wuppertal, Fachliche Stellungnahme 2007.
- [20] Daniel Höllen Günter Gruber, "Wassergüte," Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau, TU Graz, Graz, Vorlesungsunterlagen LV Wassergüte 2009.

7.2 Abkürzungsverzeichnis

z.B.	Zum Beispiel
abh.	Abhängig
etc.	et cetera
v.a.	vor allem
usw.	und so weiter
o.ä.	oder ähnliches
EAOP	Electrochemical Advanced Oxidation Processes
BDD	Boron Doped Diamond
CFC	Carbon Forced Carbon
CVD	Chemical Vapour Deposition
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie



GC	Gaschromatographie
OFR	Oxygen Flow Rate
VOC	Volatile Organic Compounds
EC	Electric conductivity
DO	Dissolved Oxygen

7.3 Tabellen

Tabelle 1: Auszug aus der elektrochemischen Spannungsreihe [2].....	6
Tabelle 2: Symbole der Nernstschen Gleichung.....	6
Tabelle 3: Symbole der Faraday-Gesetze.....	10
Tabelle 4: Symbole der kombinierten Gleichung.....	11
Tabelle 5: Eignungsvergleich der Substratmetalle [14].....	19
Tabelle 6: Symbole der ICE_{CSB} -Gleichung.....	21
Tabelle 7: Symbole der i_{lim} -Gleichung.....	23
Tabelle 8: Ausgangsparameter PhenOx_V01.....	33
Tabelle 9: Anfangsparameter PhenOx_V02.....	40
Tabelle 10: Ausgangsparameter PhenOx_V03.....	44
Tabelle 11: Ausgangsparameter KalkOx_V01.....	52
Tabelle 12: Konzentrationen von Calcium und Magnesium in der Reinigungslösung nach KalkOx_V01_CIP.....	56
Tabelle 13: Ausgangsparameter KalkOx_V02.....	57
Tabelle 14: Konzentrationen von Calcium und Magnesium in der Reinigungslösung nach KalkOx_V02_CIP.....	60
Tabelle 15: GC-Analyse des Abgases von KalkOx_V02.....	61
Tabelle 16: Ausgangsparameter KalkOx_V03.....	62
Tabelle 17: Ausgangsparameter KalkOx_V04.....	65
Tabelle 18: Calcium- und Magnesiumkonzentrationen der CIP-Lösungen von KalkOx_V01 und KalkOx_V02.....	72

7.4 Abbildungen

Abbildung 1: Daniell-Element [5].....	7
Abbildung 2: Allgemeine Darstellung einer Elektrolyse [6].....	8



Abbildung 3: Stromstärke - Spannungskurve einer Elektrolyse [4].....	9
Abbildung 4: Einsatzbereiche der Oxidationsverfahren als Funktion des CSB-Wertes [10] ..	12
Abbildung 5: Prozesse bei einer Elektrodenreaktion [10].....	13
Abbildung 6: Schema der elektrochemischen Oxidation von organischen Stoffen an der Anode [11].....	14
Abbildung 7: Oxidationskraft von Anodenmaterial in sauren Medien [12]	16
Abbildung 8: Zyklisches Voltammogramm der Sauerstoffüberspannung von BDD- und Platin- Elektroden [12]	18
Abbildung 9: Ereignisabfolge während der chemischen Gasphasenabscheidung [16].....	20
Abbildung 10: Entwicklung von a) CSB und b) ICE über die Zeit [12]	26
Abbildung 11: coolox®-Anlage	27
Abbildung 12: Vereinfachtes R&I-Schema der coolox®-Anlage.....	28
Abbildung 13: Rückansicht der Anlage mit einigen Transmittern	29
Abbildung 14: Elektrolysezelle B	30
Abbildung 15: zusammengebaute Elektrodenstacks; links BDD-Anoden und CFC-Kathoden, rechts BDD-Anoden mit Edelmetallkathoden.....	31
Abbildung 16: verdünntes phenolhaltiges Abwasser.....	32
Abbildung 17: Verlauf der Prozessparameter von PhenOx_V01.....	34
Abbildung 18: CSB-Abbau PhenOx_V01.....	34
Abbildung 19: TOC-Abbau PhenOx_V01	35
Abbildung 20: Anorganische Parameter von PhenOx_V01.....	36
Abbildung 21: Verschmutzung der Elektrolysezelle B.....	37
Abbildung 22: Vergleich neuwertiger Filter und beladener Filter	38
Abbildung 23: Abgekratzte Ablagerungen Abbildung 24: Zelle B nach CIP-Schritt.....	39
Abbildung 25: Prozessparameter PhenOx_V02	41
Abbildung 26: CSB-Abbau PhenOx_V02.....	41
Abbildung 27: TOC-Abbau PhenOx_V02	42
Abbildung 28: Analysenparameter PhenOx_V02.....	42
Abbildung 29: Vergleich der Endproben: links PhenOx_V01, Mitte PhenLab_V01, rechts PhenLab_V02	43
Abbildung 30: Schaumbildung in Zelle B	45
Abbildung 31: Prozessparameter PhenOx_V03	46



Abbildung 32: CSB-Abbau PhenOx_V03.....	46
Abbildung 33: TOC-Abbau PhenOx_V03	47
Abbildung 34: Analysenparameter PhenOx_V03.....	48
Abbildung 35: Verkalkung im Vorlagebehälter B10100 Vor und nach dem CIP-Schritt	49
Abbildung 36: Ablagerungen auf der Sauerstoffsonde QI10112	49
Abbildung 37: Verzögerungszeit der Bildung von weichem Kesselstein als Funktion des Konzentrationsverhältnisses von Zink und Calcium [19].....	50
Abbildung 38: Schnittmodell des AQUABION® [19]	51
Abbildung 39: Prozessparameter KalkOx_V01	54
Abbildung 40: CSB-Abbau KalkOx_V01	54
Abbildung 41: Analysenparameter KalkOx_V01	55
Abbildung 42: Verkalkung nach KalkOx_V01 Abbildung 43: Verkalkung nach CIP-Schritt	56
Abbildung 44: Prozessparameter KalkOx_V02.....	58
Abbildung 45: CSB-Abbau von KalkOx_V02	58
Abbildung 46: Analysenparameter von KalkOx_V02	59
Abbildung 47: Verkalkung nach KalkOx_V02	59
Abbildung 48: Verkalkung nach CIP-Schritt.....	60
Abbildung 49: Diagramm Abgaszusammensetzung KalkOx_V02.....	61
Abbildung 50: Prozessparameter KalkOx_V03.....	63
Abbildung 51: CSB-Abbau KalkOx_V03	63
Abbildung 52: Analysenparameter von KalkOx_V03	64
Abbildung 53: Prozessparameter KalkOx_V04.....	65
Abbildung 54: CSB-Abbau KalkOx_V04	66
Abbildung 55: Analysenparameter von KalkOx_V04	66
Abbildung 56: Proben von PhenOx_V01	68
Abbildung 57: Vergleich des CSB-Abbaus der PhenOx-Versuche.....	69
Abbildung 58: ICE-Vergleich der PhenOx-Versuche.....	70
Abbildung 59: Vergleich CSB-Abbau von KalkOx_V01 und KalkOx_V02	71
Abbildung 60: Spannungsvergleich von KalkOx_V01 und KalkOx_V02.....	71
Abbildung 61: Vergleich CSB-Abbau von KalkOx_V03 und KalkOx_V04	73
Abbildung 62: Spannungsvergleich von KalkOx_V03 und KalkOx_V04.....	73
Abbildung 63: Widerstand des BDD-Filmes in Abhängigkeit zur Borkonzentration [14]	I



Abbildung 64: Vorlagebehälter	Abbildung 65: Entgasungsbehälter	I
Abbildung 66: Leere Elektrolysezelle A		II
Abbildung 67: Zelle A ohne Kopfteil		II
Abbildung 68: Rührbehälter		III
Abbildung 69: AQUABION® mit Überbrückung	Abbildung 70: Einbauposition AQUABION®	III



Anhang

Anhang A: Abbildungen

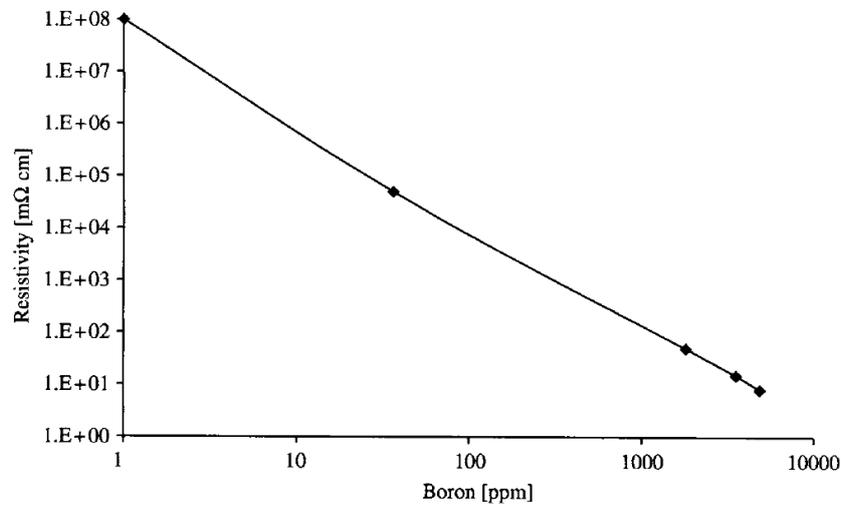


Abbildung 63: Widerstand des BDD-Filmes in Abhängigkeit zur Borkonzentration [14]



Abbildung 64: Vorlagebehälter



Abbildung 65: Entgasungsbehälter



Abbildung 66: Leere Elektrolysezelle A

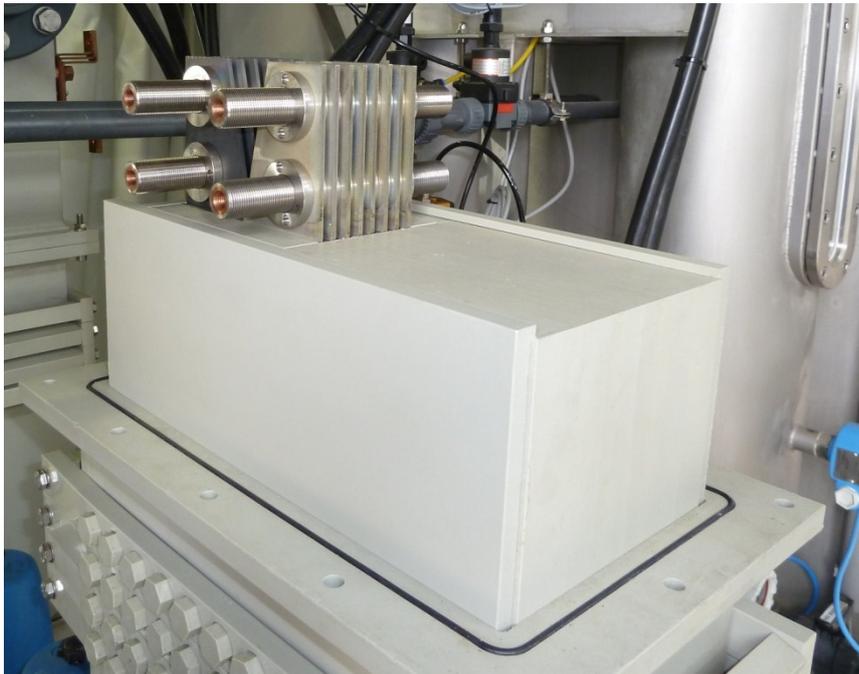


Abbildung 67: Zelle A ohne Kopfteil



Abbildung 68: Rührbehälter

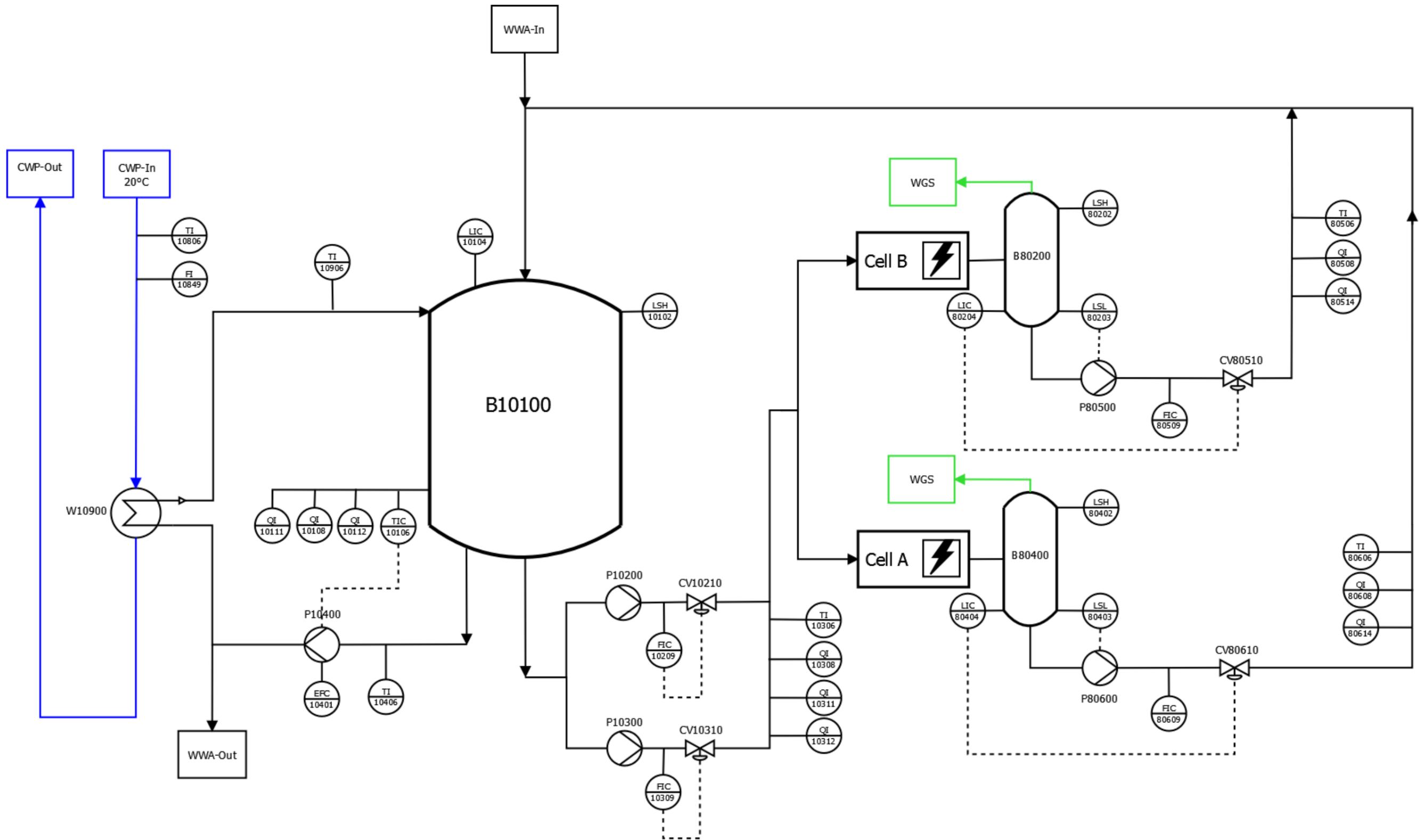


Abbildung 69: AQUABION® mit Überbrückung



Abbildung 70: Einbauposition AQUABION®

Anhang B: R&I Schema



Anhang C: Wertetabellen:

PhenOx_V01

Prozessparameter:

Probe	Zeit [h]	Volumen [mL]	T [°C]	pH [-]	EC [mS/cm]	DO [mg/L]	I [A]	U [V]	i [A/m ²]	Ladung [Ah]	Energie [Wh]	Spez. Ladung [Ah/l]	CSB [mg O ₂ /L]	CSB theor. [mg/L]	TOC [mg/L]	TIC [mg/L]	TC [mg/L]
23.03.2011			Behälter	Behälter	Zuleitung	Behälter	Zelle B	Zelle B									
PhenOx_V01_00	0,0	400.000	15,3	6,79	9,6	10,64	525,0	7,32	500	0,0	0,0	0,0	6.734	6.734	2.642,4	50,3	2.692,7
_V01_01	1,0	399.950	23,3	6,78	11,5	6,21	525,0	7,08	500	525,0	3717,0	1,3		6.343			
_V01_02	2,0	399.900	30,2	6,85	13,0	4,86	525,0	6,96	500	1050,0	7308,0	2,6	6.194	5.952	2.366,9	160,1	2.526,9
_V01_03	3,0	399.850	29,7	6,91	12,9	4,76	525,0	6,97	500	1575,0	10977,8	3,9		5.560			
_V01_04	4,0	399.800	28,6	6,97	12,5	4,39	525,0	7,01	500	2100,0	14721,0	5,3	5.203	5.169	2.116,4	240,0	2.356,4
_V01_05	5,0	399.750	28,4	7,04	12,4	4,34	525,0	7,04	500	2625,0	18480,0	6,6		4.778			
_V01_06	6,0	399.700	30,9	7,12	13,0	4,35	525,0	7,04	500	3150,0	22176,0	7,9	4.463	4.387	1.732,8	341,9	2.074,7
_V01_07	7,0	399.650	31,0	7,20	13,0	4,74	525,0	7,11	500	3675,0	26129,3	9,2		3.995			
_V01_08	8,0	399.600	27,9	7,24	12,3	4,33	525,0	7,23	500	4200,0	30366,0	10,5	3.466	3.604	1.457,9	471,0	1.928,9
_V01_09	9,0	399.550	31,2	7,29	13,0	4,15	525,0	7,17	500	4725,0	33878,3	11,8		3.212			
_V01_10	10,0	399.500	31,5	7,35	13,1	4,64	525,0	7,18	500	5250,0	37695,0	13,1	2.770	2.821	1.184,0	557,7	1.741,7
_V01_11	11,0	399.450	30,4	7,40	12,8	4,77	525,0	7,23	500	5775,0	41753,3	14,5		2.429			
_V01_12	12,0	399.400	30,0	7,44	12,7	4,82	525,0	7,25	500	6300,0	45675,0	15,8	2.046	2.037	881,9	636,8	1.518,6
_V01_13	13,0	399.350	29,5	7,48	12,6	4,94	525,0	7,27	500	6825,0	49617,8	17,1		1.646			
_V01_14	14,0	399.300	28,9	7,52	12,5	4,90	525,0	7,32	500	7350,0	53802,0	18,4	1.423	1.254	547,1	639,2	1.186,2
_V01_15	15,0	399.250	30,0	7,58	12,7	5,39	525,0	7,32	500	7875,0	57645,0	19,7		862			
_V01_16	16,0	399.200	30,2	7,65	12,8	6,24	525,0	7,35	500	8400,0	61740,0	21,0	901	470	352,7	724,4	1.077,0
_V01_17	17,0	399.150	30,5	7,70	12,8	6,95	525,0	7,37	500	8925,0	65866,5	22,4		78			
_V01_18	18,0	399.100	31,1	7,82	12,9	7,58	525,0	7,38	500	9450,0	70024,5	23,7	508	-314	189,4	695,2	884,6
_V01_19	19,0	399.050	31,2	7,92	12,8	8,36	525,0	7,41	500	9975,0	74513,3	25,0		-706			
_V01_20	20,0	399.000	30,0	8,02	12,5	9,42	525,0	7,47	500	10500,0	78750,0	26,3	264	-1.098	106,8	722,5	829,3
_V01_21	21,0	398.950	29,5	8,11	12,3	10,34	525,0	7,50	500	11025,0	83238,8	27,6		-1.490			
_V01_22	22,0	398.900	28,9	8,19	12,0	12,06	525,0	7,55	500	11550,0	87433,5	29,0	164	-1.882	57,0	665,7	722,6
_V01_23	23,0	398.850	28,9	8,26	11,9	12,61	525,0	7,57	500	12075,0	92132,3	30,3		-2.274			
_V01_24	24,0	398.800	28,3	8,33	11,7	13,31	525,0	7,63	500	12600,0	97875,0	31,6	89	-2.667	34,6	707,0	741,6



Zusätzlich analysierte Parameter:

Probe	Chlorid [mg/L]	Sulfat [mg/L]	Amonium NH4-N [mg/mL]	Phenolindex [mg/L]	AOX [mg/L]	Ca [mg/l]	Mg [mg/L]	freies Chlor [mg/L]	Nitrat NO3-N [mg/L]
V01_00	63,6	3320	1175	64,4	1,6	74	32,2		2,8
V01_01									
V01_02									
V01_03									
V01_04				30,9		57	26,8		
V01_05									
V01_06	39,5	2890	1189						
V01_07									
V01_08				9,5		42,35	21,8		
V01_09									
V01_10									
V01_11									
V01_12	32,8	2536	1197	3,2		26,35	20,5		
V01_13									
V01_14									
V01_15									
V01_16				0,8		15,125	20		
V01_17									
V01_18	23,3	1892	1190						
V01_19									
V01_20						10,175	18,5		
V01_21									
V01_22						7,575	20,8		
V01_23									
V01_24	13,6	1860	1190		0,3	5,51	13,9	0,17	24

PhenOx_V02

Prozessparameter:

Probe	Zeit [h]	Volumen [mL]	T [°C]	pH [-]	EC [mS/cm]	DO [mg/L]	I [A]	U [V]	i [A/m ²]	Ladung [Ah]	Energie [Wh]	Spezifische Ladung [Ah/l]	CSB [mg O ₂ /L]	CSB theor. [mg/L]	TOC [mg/L]	TIC [mg/L]	TC [mg/L]
30.03.2011			Behälter	Behälter	Zuleitung	Behälter	Zelle B	Zelle B									
PhenOx_V02_00	0,0	400.000	15,8	7,09	9,8	7,68	1050,0	10,20	1.000	0,0	0,0	0,0	6.803	6.803	2.566,4	66,0	2.632,4
_V02_01	0,5	399.950	26,1	6,85	12,1	4,90	1050,0	10,03	1.000	525,0	5265,8	1,3		6.412			
_V02_02	1,0	399.900	31,1	6,91	13,5	5,58	1050,0	10,06	1.000	1050,0	10563,0	2,6	5.986	6.021	2.310,9	161,1	2.472,0
_V02_03	1,5	399.850	29,5	6,95	13,0	5,75	1050,0	10,02	1.000	1575,0	15781,5	3,9		5.629			
_V02_04	2,0	399.800	30,3	7,00	13,2	4,48	1050,0	10,08	1.000	2100,0	21168,0	5,3	5.011	5.238	1.988,9	237,9	2.226,8
_V02_05	2,5	399.750	30,0	7,05	13,0	4,39	1050,0	10,10	1.000	2625,0	26512,5	6,6		4.847			
_V02_06	3,0	399.700	30,0	7,10	13,1	4,74	1050,0	10,13	1.000	3150,0	31909,5	7,9	4.394	4.456	1.729,7	348,8	2.078,4
_V02_07	3,5	399.650	30,1	7,18	13,0	4,78	1050,0	10,15	1.000	3675,0	37301,3	9,2		4.064			
_V02_08	4,0	399.600	30,1	7,26	13,0	4,38	1050,0	10,18	1.000	4200,0	42756,0	10,5	3.696	3.673	1.469,7	449,9	1.919,6
_V02_09	4,5	399.550	30,3	7,31	13,0	4,98	1050,0	10,17	1.000	4725,0	48053,3	11,8		3.281			
_V02_10	5,0	399.500	30,5	7,37	13,1	4,99	1050,0	10,18	1.000	5250,0	53445,0	13,1	2.965	2.890	1.203,0	558,8	1.761,8
_V02_11	5,5	399.450	30,2	7,42	13,0	5,05	1050,0	10,18	1.000	5775,0	58789,5	14,5		2.498			
_V02_12	6,0	399.400	30,2	7,47	13,0	5,06	1050,0	10,20	1.000	6300,0	64260,0	15,8	2.203	2.106	905,6	660,5	1.566,0
_V02_13	6,5	399.350	30,4	7,54	13,0	5,33	1050,0	10,25	1.000	6825,0	69956,3	17,1		1.715			
_V02_14	7,0	399.300	30,2	7,61	13,0	5,73	1050,0	10,25	1.000	7350,0	75337,5	18,4	1.615	1.323	612,0	643,8	1.255,8
_V02_15	7,5	399.250	30,5	7,69	13,0	6,15	1050,0	10,30	1.000	7875,0	81112,5	19,7		931			
_V02_16	8,0	399.200	29,3	7,81	12,6	7,08	1050,0	10,40	1.000	8400,0	87360,0	21,0	1.088	539	435,3	711,9	1.147,2
_V02_17	8,5	399.150	30,1	7,90	12,8	7,57	1050,0	10,30	1.000	8925,0	93087,8	22,4		147			
_V02_18	9,0	399.100	30,0	7,99	12,6	8,37	1050,0	10,43	500	9450,0	98847,0	23,7	746	-245	300,9	730,7	1.031,6
_V02_19	9,5	399.050	30,0	8,10	12,5	9,22	1050,0	10,46	1.000	9975,0	104538,0	25,0		-637			
_V02_20	10,0	399.000	30,1	8,16	12,4	9,71	1050,0	10,48	1.000	10500,0	110460,0	26,3	505	-1.029	193,7	699,2	892,9
_V02_21	10,5	398.950	29,9	8,23	12,3	10,35	1050,0	10,52	1.000	11025,0	116424,0	27,6		-1.421			
_V02_22	11,0	398.900	29,9	8,29	12,2	10,90	1050,0	10,56	1.000	11550,0	122314,5	29,0	324	-1.813	125,8	683,7	809,5
_V02_23	11,5	398.850	30,0	8,34	12,1	11,31	1050,0	10,59	1.000	12075,0	128478,0	30,3		-2.205			
_V02_24	12,0	398.800	29,8	8,39	11,9	11,73	1050,0	10,64	1.000	12600,0	78750,0	31,6	209	-2.598	82,5	659,1	741,6

Zusätzlich analysierte Parameter

Probe	Chlorid [mg/L]	Sulfat [mg/L]	Phenolindex [mg/L]	Ca [mg/L]	Mg [mg/L]
PhenOx_V02_00	72,5	1866	63,5	106,8	35,4
_V02_01					
_V02_02					
_V02_03					
_V02_04	43,1	2219	36,3	87,7	26,7
_V02_05					
_V02_06					
_V02_07					
_V02_08	29,7	2592	13,2	44,9	21,9
_V02_09					
_V02_10					
_V02_11					
_V02_12	18,1	2563	5,2		
_V02_13					
_V02_14				18,7	19,4
_V02_15					
_V02_16	8,9	2358	1,2		
_V02_17					
_V02_18					
_V02_19					
_V02_20				11,3	14,8
_V02_21					
_V02_22					
_V02_23					
_V02_24					



PhenOx_V03

Prozessparameter

Probe	Zeit [h]	Volumen [mL]	T [°C]	pH [-]	EC [mS/cm]	DO [mg/L]	I [A]	U [V]	i [A/m ²]	Ladung [Ah]	Energie [Wh]	Spezifische Ladung [Ah/L]	CSB [mg O ₂ /L]	CSB theor. [mg/L]	TOC [mg/L]	TIC [mg/L]	TC [mg/L]
31.03.2011			Behälter	Behälter	Zuleitung	Behälter	Zelle B	Zelle B									
PhenOx_V03_00	0,0	400.000	17,5	7,58	19,8	8,70	1575,0	11,4	1.500	0,0	0,0	0,0	6.612	6.612	2.481,3	153,0	2.634,3
_V03_01	0,5	399.925	30,1	6,98	25,9	5,39	1575,0	10,9	1.500	787,5	8568,0	2,0	6.316	6.025	2.375,1	200,1	2.575,2
_V03_02	1,0	399.850	30,7	7,02	26,1	5,09	1575,0	11,0	1.500	1575,0	17309,3	3,9	6.055	5.439	2.231,9	234,9	2.466,8
_V03_03	1,5	399.775	30,4	7,10	26,0	5,05	1575,0	11,0	1.500	2362,5	25940,3	5,9	5.533	4.852	2.055,2	276,3	2.331,5
_V03_04	2,0	399.700	29,6	7,16	25,6	4,66	1575,0	11,1	1.500	3150,0	34807,5	7,9	5.237	4.265	1.865,7	342,5	2.208,2
_V03_05	2,5	399.625	30,1	7,26	25,9	4,49	1575,0	11,1	1.500	3937,5	43509,4	9,9	4.589	3.677	1.660,5	411,6	2.072,1
_V03_06	3,0	399.550	30,5	7,35	26,0	4,75	1575,0	11,1	1.500	4725,0	52305,8	11,8	4.133	3.090	1.491,6	494,7	1.986,3
_V03_07	3,5	399.475	29,9	7,45	25,7	4,85	1575,0	11,1	1.500	5512,5	61133,6	13,8	3.576	2.503	1.359,2	565,2	1.924,4
_V03_08	4,0	399.400	30,1	7,57	25,8	4,95	1575,0	11,1	1.500	6300,0	69993,0	15,8	3.080	1.915	1.161,5	604,6	1.766,1
_V03_09	4,5	399.325	30,1	7,74	25,8	5,14	1575,0	11,1	1.500	7087,5	78954,8	17,7	2.714	1.328	1.006,2	648,5	1.654,7
_V03_10	5,0	399.250	30,2	7,81	25,8	5,42	1575,0	11,2	1.000	7875,0	87806,3	19,7	2.154	740	855,2	679,5	1.534,7
_V03_11	5,5	399.175	33,3	7,88	27,2	5,37	1575,0	11,1	1.000	8662,5	95980,5	21,7	1.830	152	698,0	704,4	1.402,4
_V03_12	6,0	399.100	34,8	7,98	27,9	5,69	1575,0	11,1	1.000	9450,0	104800,5	23,7	1.510	-436	509,7	652,1	1.161,8
_V03_13	6,5	399.025	35,3	8,08	28,0	6,04	1575,0	11,1	1.000	10237,5	113738,6	25,7	1.302	-1.024	434,0	658,1	1.092,0
_V03_14	7,0	398.950	31,2	8,24	26,0	6,82	1575,0	11,3	1.000	11025,0	124362,0	27,6	1.096	-1.612	351,3	673,1	1.024,4
_V03_15	7,5	398.875	30,2	8,35	25,4	7,27	1575,0	11,4	1.000	11812,5	134190,0	29,6	929	-2.200	288,9	681,9	970,8
_V03_16	8,0	398.800	30,4	8,42	25,3	7,59	1575,0	11,4	1.000	12600,0	143514,0	31,6	694	-2.788	270,7	766,9	1.037,6
_V03_17	8,5	398.725	29,6	8,50	24,9	7,96	1575,0	11,4	1.000	13387,5	153153,0	33,6	595	-3.377	201,6	670,4	872,0
_V03_18	9,0	398.650	30,0	8,56	24,9	8,51	1575,0	11,5	1.000	14175,0	162587,3	35,6	505	-3.965	164,7	650,3	815,0



Zusätzlich analysierte Parameter

Probe	Chlorid [mg/L]	Sulfat [mg/L]	Calcium [mg/L]	Magnesium [mg/L]	Phenolindex [mg/L]	freies Chlor [mg/L]
PhenOx_V03_00	53,2	10811	127,4	37,3	63	
_V03_01						
_V03_02						
_V03_03						
_V03_04			95	28,8	36,3	
_V03_05	29	10637				
_V03_06						
_V03_07					18,7	
_V03_08			46,3	20,4		
_V03_09						
_V03_10	19,4	10411			7,6	
_V03_11						
_V03_12			21,1	16,2		
_V03_13						
_V03_14					0,3	
_V03_15	11,7	10365				
_V03_16			13,58	13,1		
_V03_17						
_V03_18	8,1	10228				0,18



ICE-Vergleich der PhenOx-Versuche

PhenOx_V01				PhenOx_V02				PhenOx_V03			
Zeit [h]	Spez. Ladung [Ah/l]	CSB [mg O ₂ /L]	ICE [%]	Zeit [h]	Spez. Ladung [Ah/l]	CSB [mg O ₂ /L]	ICE [%]	Zeit [h]	Spez. Ladung [Ah/l]	CSB [mg O ₂ /L]	ICE [%]
0,0	0,0	6.734	0,00	0,0	0,0	6.803	0,00	0,0	0,0	6.612	0,00
1,0	1,3			0,5	1,3			0,5	2,0	6.316	50,37
2,0	2,6	6.194	68,92	1,0	2,6	5.986	104,27	1,0	3,9	6.055	47,39
3,0	3,9			1,5	3,9			1,5	5,9	5.533	61,20
4,0	5,3	5.203	97,70	2,0	5,3	5.011	114,35	2,0	7,9	5.237	58,50
5,0	6,6			2,5	6,6			2,5	9,9	4.589	68,85
6,0	7,9	4.463	96,61	3,0	7,9	4.394	102,48	3,0	11,8	4.133	70,31
7,0	9,2			3,5	9,2			3,5	13,8	3.576	73,80
8,0	10,5	3.466	104,27	4,0	10,5	3.696	99,13	4,0	15,8	3.080	75,13
9,0	11,8			4,5	11,8			4,5	17,7	2.714	73,70
10,0	13,1	2.770	101,18	5,0	13,1	2.965	97,97	5,0	19,7	2.154	75,86
11,0	14,5			5,5	14,5			5,5	21,7	1.830	73,98
12,0	15,8	2.046	99,72	6,0	15,8	2.203	97,85	6,0	23,7	1.510	72,35
13,0	17,1			6,5	17,1			6,5	25,7	1.302	69,51
14,0	18,4	1.423	96,83	7,0	18,4	1.615	94,59	7,0	27,6	1.096	67,05
15,0	19,7			7,5	19,7			7,5	29,6	929	64,47
16,0	21,0	901	93,06	8,0	21,0	1.088	91,17	8,0	31,6	694	62,94
17,0	22,4			8,5	22,4			8,5	33,6	595	60,23
18,0	23,7	508	88,29	9,0	23,7	746	85,89	9,0	35,6	505	57,73
19,0	25,0			9,5	25,0						
20,0	26,3	264	82,57	10,0	26,3	505	80,38				
21,0	27,6			10,5	27,6						
22,0	29,0	164	76,23	11,0	29,0	324	75,17				
23,0	30,3			11,5	30,3						
24,0	31,6	89	70,67	12,0	31,6	209	70,13				



KalkOx_V01

Prozessparameter

Probe	Zeit [h]	Volumen [mL]	T [°C]	pH [-]	EC [mS/cm]	DO [mg/L]	I [A]	U [V]	i [A/m ²]	Ladung [Ah]	Energie [Wh]	Spezifische Ladung [Ah/L]	CSB [mg O ₂ /L]	CSB theor. [mg/L]
13.04.2011			Behälter	Behälter	Zuleitung	Behälter	Zelle B	Zelle B						
KalkOx_V01_00	0,0	372.000	15,3	6,86	10,7	9,38	1050,0	10,0	1.000	0,0	0,0	0,0	5.168	5.168
_V01_01	1,0	371.925	30,0	5,71	14,7	3,90	1050,0	9,4	1.000	1050,0	9849,0	2,8	4.428	4.327
_V01_02	2,0	371.850	28,6	4,13	14,4	4,04	1050,0	9,4	1.000	2100,0	19824,0	5,6	3.611	3.486
_V01_03	3,0	371.775	29,9	3,61	14,7	3,95	1050,0	9,5	1.000	3150,0	29767,5	8,5	2.895	2.644
_V01_04	4,0	371.700	30,8	3,44	15,1	4,34	1050,0	9,5	1.000	4200,0	39732,0	11,3	2.300	1.802
_V01_05	5,0	371.625	30,2	3,36	15,0	5,06	1050,0	9,5	1.000	5250,0	49770,0	14,1	1.723	961
_V01_06	6,0	371.550	29,9	3,34	14,9	5,62	1050,0	9,5	1.000	6300,0	59850,0	17,0	1.312	119
_V01_07	7,0	371.475	29,8	3,35	14,9	6,43	1050,0	9,5	1.000	7350,0	69898,5	19,8	967	-723
_V01_08	8,0	371.400	29,9	3,39	14,9	7,04	1050,0	9,5	1.000	8400,0	79800,0	22,6	710	-1.566

Zusätzlich analysierte Parameter:

Probe	Ges. Härte [°dH]	Carbonathärte [°dH]	Calcium (photomet.) [mg/L]	Magnesium (photomet.) [mg/L]	Calcium (AAS) [mg/L]	Magnesium (AAS) [mg/L]
KalkOx_V01_00	20,2	19,4	114	31	84,9	21,9
_V01_01						
_V01_02	9,8	11,4	59	16	66,6	20,9
_V01_03						
_V01_04	15,3	5,1	94	25	34,4	17,7
_V01_05						
_V01_06	12,4	4,5	70	21	26,5	13,1
_V01_07						
_V01_08	9,4	4,6	57	15	26,2	8,6



KalkOx_V02

Prozessparameter:

Probe	Zeit [h]	Volumen [mL]	T [°C]	pH [-]	EC [mS/cm]	DO [mg/L]	I [A]	U [V]	i [A/m ²]	Ladung [Ah]	Energie [Wh]	Spezifische Ladung [Ah/L]	CSB [mg O ₂ /L]	CSB theor. [mg O ₂ /L]
19.04.2011			Behälter	Behälter	Zuleitung	Behälter	Zelle B	Zelle B						
KalkOx_V02_00	0,0	372.000	12,2	7,51	9,7	10,36	1050,0	10,3	1.000	0,0	0,0	0,0	5.464	5.464
_V02_01	1,0	371.925	30,0	5,83	14,4	3,93	1050,0	9,4	1.000	1050,0	9880,5	2,8	4.698	4.623
_V02_02	2,0	371.850	30,1	4,42	14,5	4,04	1050,0	9,4	1.000	2100,0	19740,0	5,6	3.912	3.782
_V02_03	3,0	371.775	29,9	3,69	14,4	4,08	1050,0	9,4	1.000	3150,0	29673,0	8,5	3.181	2.940
_V02_04	4,0	371.700	29,5	3,50	14,5	4,64	1050,0	9,4	1.000	4200,0	39648,0	11,3	2.540	2.098
_V02_05	5,0	371.625	30,0	3,43	14,6	5,23	1050,0	9,4	1.000	5250,0	49507,5	14,1	1.938	1.257
_V02_06	6,0	371.550	29,8	3,43	14,6	5,93	1050,0	9,4	1.000	6300,0	59409,0	17,0	1.503	415
_V02_07	7,0	371.475	30,3	3,47	14,7	6,42	1050,0	9,4	1.000	7350,0	69163,5	19,8	1.074	-427
_V02_08	8,0	371.400	29,6	3,60	14,5	7,15	1050,0	9,4	1.000	8400,0	79212,0	22,6	790	-1.270
_V02_09	9,0		29,8	3,79	14,5	8,15	1050,0	9,4	1.000	9450,0	89113,5	25,4	600	-2.112

Zusätzlich analysierte Parameter:

Probe	Ges. Härte [°dH]	Carbonathärte [°dH]	Calcium (photomet.) [mg/L]	Magnesium (photomet.) [mg/L]	Calcium (AAS) [mg/L]	Magnesium (AAS) [mg/L]
KalkOx_V02_00	20,7	20,5	115	31	84,8	20
_V02_01						
_V02_02	13,1	11,5	79	23	63,2	20,8
_V02_03						
_V02_04	9,8	5,0	51	20	30,8	18,4
_V02_05						
_V02_06	7,1	4,7	40	14	22	14,9
_V02_07						
_V02_08	6,8	5,5	40	13	21,8	12,1
_V02_09	6	6	38	9	26,1	10,7



KalkOx_V03

Prozess- und zusätzlich analysierte Parameter

Probe	Zeit [h]	Volumen [mL]	T [°C]	pH [-]	EC [mS/cm]	DO [mg/L]	I [A]	U [V]	i [A/m ²]	Ladung [Ah]	Energie [Wh]	Spezifische Ladung [Ah/L]	CSB [mg O ₂ /L]	CSB theor. [mg O ₂ /L]	Ges. Härte [°dH]	Calcium (photomet.) [mg/L]	Magnesium (photomet.) [mg/L]	Calcium (AAS) [mg/L]	Magnesium (AAS) [mg/L]
30.05.2011			Beh.	Beh.	Zuleitung	Beh.	Zelle A	Zelle A											
KalkOx_V03_00	0,0	400.000	20,4	7,68	10,8	9,01	1050,0	6,7	1.000	0,0	0,0	0,0	6.960	6.960	20,1	113	34	125,2	22,4
	0,5	400.000	27,2	6,11	12,7	3,85	1050,0	6,5	1.000	525,0	3423,0	1,3							
_V03_01	1,0	399.925	30,7	5,35	13,4	3,53	1050,0	6,4	1.000	1050,0	6699,0	2,6	6.020	6.178					
	1,5	399.925	31,7	4,08	13,7	3,37	1050,0	6,4	1.000	1575,0	10001,3	3,9							
_V03_02	2,0	399.850	32,6	3,68	14,0	3,13	1050,0	6,3	1.000	2100,0	13272,0	5,3	5.220	5.395					
	2,5	399.850	33,6	3,47	14,3	3,17	1050,0	6,3	1.000	2625,0	16537,5	6,6							
_V03_03	3,0	399.775	34,2	3,35	14,5	2,90	1050,0	6,3	1.000	3150,0	19750,5	7,9	4.559	4.613	16,8	98	30	75,0	21,1
	3,5	399.775	34,7	3,24	14,7	2,69	1050,0	6,3	1.000	3675,0	23005,5	9,2							
_V03_04	4,0	399.700	35,8	3,17	15,0	2,49	1050,0	6,2	1.000	4200,0	26166,0	10,5	3.889	3.830					
	4,5	399.700	35,1	3,10	14,9	2,48	1050,0	6,3	1.000	4725,0	29531,3	11,8							
_V03_05	5,0	399.625	34,4	3,04	14,8	2,54	1050,0	6,3	1.000	5250,0	32917,5	13,1	3.062	3.047					
	5,5	399.625	34,0	3,00	14,8	2,72	1050,0	6,3	1.000	5775,0	36324,8	14,4							
_V03_06	6,0	399.550	32,2	2,96	14,3	3,02	1050,0	6,4	1.000	6300,0	40005,0	15,8	2.464	2.264	11,6	72	25	18,4	12,8
	6,5	399.550	31,1	2,93	14,1	3,46	1050,0	6,4	1.000	6825,0	43611,8	17,1							
_V03_07	7,0	399.475	30,9	2,92	14,1	3,94	1050,0	6,4	1.000	7350,0	47113,5	18,4	1.817	1.481					
	7,5	399.475	30,8	2,92	14,0	4,51	1050,0	6,4	1.000	7875,0	50557,5	19,7							
_V03_08	8,0	399.400	30,6	2,93	14,0	5,09	1050,0	6,4	1.000	8400,0	54096,0	21,0	1.263	698					
01.06.2011	8,5	399.400	29,8	3,06	13,7	6,81	1050,0	6,5	1.000	8925,0	57923,3	22,3							
_V03_09	9,0	399.325	29,8	3,10	13,6	6,94	1050,0	6,5	1.000	9450,0	61708,5	23,7	962	-86	5,5	26	8	12,9	16,3
	9,5	399.325	30,1	3,15	13,7	7,46	1050,0	6,5	1.000	9975,0	65236,5	25,0							
_V03_10	10,0	399.250	30,2	3,19	13,8	7,31	1050,0	6,5	1.000	10500,0	68670,0	26,3	703	-869					
	10,5	399.250	30,8	3,24	13,9	7,31	1050,0	6,5	1.000	11025,0	72103,5	27,6							
_V03_11	11,0	399.175	29,2	3,28	13,5	8,16	1050,0	6,6	1.000	11550,0	76345,5	28,9	473	-1.653					
	11,5	399.175	30,0	3,33	13,6	8,88	1050,0	6,6	1.000	12075,0	79815,8	30,2							
_V03_12	12,0	399.100	30,3	3,39	13,7	8,98	1050,0	6,6	1.000	12600,0	83412,0	31,6	332	-2.437	6,5	35	5	37,3	9,2
	12,5	399.100	30,6	3,46	13,8	8,84	1050,0	6,6	1.000	13125,0	87018,8	32,9							
_V03_13	13,0	399.025	29,6	3,53	13,5	9,39	1050,0	6,7	1.000	13650,0	91182,0	34,2	218	-3.221					
	13,5	399.025	30,8	3,63	13,8	9,45	1050,0	6,7	1.000	14175,0	94405,5	35,5							
_V03_14	14,0	398.950	31,6	3,75	14,0	9,59	1050,0	6,7	1.000	14700,0	97755,0	36,8	113	-4.005					
	14,5	398.950	32,3	3,91	14,1	9,66	1050,0	6,7	1.000	15225,0	101246,3	38,2							
_V03_15	15,0	398.875	31,7	4,13	14,0	9,87	1050,0	6,6	1.000	15750,0	104265,0	39,5	75	-4.789	7,5	44	1	52,5	2,1



KalkOx_V04

Prozess- und Analysenparameter:

Probe	Zeit [h]	Volumen [mL]	T [°C]	pH [-]	EC [mS/cm]	DO [mg/L]	I [A]	U [V]	i [A/m ²]	Ladung [Ah]	Energie [Wh]	Spezifische Ladung [Ah/L]	CSB [mg O ₂ /L]	CSB theor. [mg O ₂ /L]	Ges. Härte [°dH]	Calcium (photomet.) [mg/L]	Magnesium (photomet.) [mg/L]	Calcium (AAS) [mg/L]	Magnesium (AAS) [mg/L]
07.06.2011			Beh.	Beh.	Zuleitung	Beh.	Zelle A	Zelle A											
KalkOx_V04_00	0,0	400.000	20,7	7,37	11,3	8,83	1050,0	6,7	1.000	0,0	0,0	0,0	6.925	6.925	20,4	116	31	140,4	23,5
	0,5	400.000	27,8	6,02	13,1	3,44	1050,0	6,5	1.000	525,0	3417,8	1,3							
_V04_01	1,0	399.925	30,9	5,13	13,9	3,62	1050,0	6,4	1.000	1050,0	6720,0	2,6	6.177	6.143					
	1,5	399.925	32,0	3,90	19,2	3,97	1050,0	6,4	1.000	1575,0	10032,8	3,9							
_V04_02	2,0	399.850	31,0	3,57	14,0	3,85	1050,0	6,4	1.000	2100,0	13440,0	5,3	5.342	5.360					
	2,5	399.850	31,2	3,39	14,2	3,62	1050,0	6,4	1.000	2625,0	16773,8	6,6							
_V04_03	3,0	399.775	31,8	3,27	14,4	3,42	1050,0	6,4	1.000	3150,0	20065,5	7,9	4.550	4.578	16,7	97	26	78,2	19,4
	3,5	399.775	32,4	3,18	14,6	3,29	1050,0	6,4	1.000	3675,0	23373,0	9,2							
_V04_04	4,0	399.700	32,8	3,11	14,8	3,21	1050,0	6,4	1.000	4200,0	26670,0	10,5	3.837	3.795					
	4,5	399.700	33,0	3,05	14,9	3,21	1050,0	6,4	1.000	4725,0	30003,8	11,8							
_V04_05	5,0	399.625	33,1	3,00	15,0	3,26	1050,0	6,4	1.000	5250,0	33390,0	13,1	3.188	3.012					
	5,5	399.625	31,9	2,96	14,8	3,49	1050,0	6,4	1.000	5775,0	37017,8	14,5							
_V04_06	6,0	399.550	31,5	2,93	14,7	3,73	1050,0	6,4	1.000	6300,0	40509,0	15,8	2.436	2.229	9,3	61	15	19,4	11,8
	6,5	399.550	31,3	2,92	14,7	4,02	1050,0	6,5	1.000	6825,0	44089,5	17,1							
_V04_07	7,0	399.475	31,1	2,92	14,6	4,47	1050,0	6,5	1.000	7350,0	47701,5	18,4	1.879	1.446					
	7,5	399.475	36,0	2,99	15,9	4,08	1050,0	6,3	1.000	7875,0	49927,5	19,7							
_V04_08	8,0	399.400	32,3	2,99	14,9	5,01	1050,0	6,5	1.000	8400,0	54432,0	21,0	1.291	663					
08.06.2011	8,5	399.400	28,9	3,14	13,8	7,05	1050,0	6,5	1.000	8925,0	58280,3	22,3							
_V04_09	9,0	399.325	28,6	3,20	13,6	8,04	1050,0	6,6	1.000	9450,0	62370,0	23,7	994	-121	8,2	45	9	18,0	18,7
	9,5	399.325	29,8	3,29	14,1	7,41	1050,0	6,6	1.000	9975,0	65336,3	25,0							
_V04_10	10,0	399.250	29,9	3,37	14,0	7,69	1050,0	6,6	1.000	10500,0	68985,0	26,3	734	-904					
	10,5	399.250	29,9	3,44	14,0	7,96	1050,0	6,6	1.000	11025,0	72544,5	27,6							
_V04_11	11,0	399.175	30,0	3,57	14,0	8,30	1050,0	6,6	1.000	11550,0	75999,0	28,9	546	-1.688					
	11,5	399.175	30,3	3,65	14,0	8,42	1050,0	6,6	1.000	12075,0	79453,5	30,2							
_V04_12	12,0	399.100	29,8	3,79	13,9	8,57	1050,0	6,6	1.000	12600,0	83160,0	31,6	407	-2.472	7,8	42	7	46,4	13,9
	12,5	399.100	30,0	3,98	13,9	9,05	1050,0	6,6	1.000	13125,0	86756,3	32,9							
_V04_13	13,0	399.025	30,0	4,28	13,9	8,97	1050,0	6,6	1.000	13650,0	90363,0	34,2	287	-3.256					
	13,5	399.025	30,4	4,86	14,1	8,77	1050,0	6,6	1.000	14175,0	93696,8	35,5							
_V04_14	14,0	398.950	31,2	5,61	14,2	8,34	1050,0	6,6	1.000	14700,0	97167,0	36,8	207	-4.040					
	14,5	398.950	30,5	6,09	14,1	8,57	1050,0	6,6	1.000	15225,0	101094,0	38,2							
_V04_15	15,0	398.875	30,8	6,33	14,1	8,64	1050,0	6,7	1.000	15750,0	105052,5	39,5	160	-4.824	7,5	43	4	53,5	9,9

