

Diplomarbeit

Elektrooxidation N- und O- substituierter Kohlenwasserstoffe

erstellt für

VTU Engineering

Vorgelegt von:

Bernhard Putz
0035080

Betreuer/Gutachter:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer
2. Gutachter:
O. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Werner Kepplinger

Leoben, 01.02.2007

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.

Kurzfassung

Elektrooxidation N- und O- substituierter Kohlenwasserstoffe

Der Abbau von persistenten Abwasserinhaltsstoffen, die durch herkömmliche Verfahren nur schwer oder gar nicht abgebaut werden können, hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Bei der Behandlung von Gefahrstoffen kommt immer mehr die elektrochemische Oxidation zum Einsatz, wobei versucht wird durch Bildung von Hydroxylradikalen an der Anode organische Fracht zu CO_2 , H_2O und biologisch abbaubaren Zersetzungsprodukten zu mineralisieren. Als Vertreter N- und O- substituierter Kohlenwasserstoffe wurde in dieser Arbeit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) untersucht. EDTA ist ein vielfältig eingesetzter Komplexbildner und wurde im Zuge der Wasserrahmenrichtlinie im Jahr 2000 als Gefahrenstoff gekennzeichnet.

In dieser Arbeit wurde die Zerstörung der Komplexbildungsfähigkeit von EDTA und der weitere Abbau durch Elektrooxidation mit einer diamantbeschichteten Niob-Anode erforscht. Durch Variation der Parameter Elektrolyttemperatur und pH-Wert des Elektrolyten wurden bei verschiedenen Stromdichten die EDTA-Degradation sowie der TOC-Abbau untersucht und für die Diskussion vergleichend dargestellt. Als Grundlage für die wirtschaftliche Betrachtung dienten die Stromausbeute sowie der spezifische Energiebedarf welche aus den Messergebnissen ermittelt wurden.

Abstract

Electrical oxidation of N- and O- substituted hydrocarbons

The reduction or elimination of persistent wastewater constituents, which can hardly be treated by conventional processes or even not, gained in importance the last years. Electrochemical oxidation is expected to contribute to mineralization of constituents to form either CO₂ and H₂O or biologically degradable intermediates. In this paper ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) was investigated as representative of the class of N- and O- substituted hydrocarbon. EDTA is a widely used complexing agent and was rated as a dangerous substance in the water framework directive in the year 2000.

In this master thesis the destruction of complex-forming properties of EDTA and the advanced decomposition by anodic oxidation was investigated. By variation of the operation parameters temperature, pH-value and current density the EDTA degradation as well as the TOC reduction were investigated. For the discussion of economics the specific energy demand was determined.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG.....	1
1.1 Problemstellung.....	2
1.2 Zielsetzung.....	2
2 GRUNDLAGEN DER ELEKTROCHEMIE	3
2.1 Allgemeines.....	3
2.2 Elektrochemische Grundbegriffe	4
2.2.1 Elektrochemische Zelle und Reaktor.....	4
2.2.2 Elektroden	5
2.2.3 Elektrolyte.....	6
2.2.4 Elektrochemische Reaktionen.....	7
2.2.5 Reaktionstechnik	8
2.3 Elektrochemische Grundlagen	9
2.3.1 Elektrochemisches Potential.....	9
2.3.2 Nernst Gleichung.....	10
2.3.3 Zellspannung und spezifischer Energiebedarf	11
2.3.4 Ohmsches Gesetz, Leitfähigkeit und Ionenwanderung	12
2.3.5 Faradaysche Gesetze.....	13
2.3.6 Stromausbeute	14
2.3.7 Stromdichte	14
2.3.8 Starke und schwache Elektrolyte.....	14
2.3.8.1 Dissoziation und Dissoziationsgrad.....	15
2.3.9 Überspannung.....	15
2.3.10 Elektrochemische Kinetik.....	16
3 ADVANCED OXIDATION PROCESSES (AOPS).....	18
3.1 Allgemeines.....	18
3.2 Anodische Oxidation	20
3.2.1 Direkter anodischer Abbau	20
3.2.1.1 EAOP® [13]	21



3.2.2	Indirekter anodischer Abbau	24
3.3	EDTA.....	25
3.3.1	Allgemeines	25
3.3.2	Verwendung	26
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	27
4.1	Analytik.....	27
4.1.1	Grundlagen der HPLC	27
4.1.2	UV/VIS Detektor	28
4.1.2.1	Detektionsprinzip	29
4.1.3	TOC-Analyse	29
4.1.3.1	Begriffe und Messprinzip.....	30
4.2	Verwendete Chemikalien	31
4.2.1	Schwefelsäure	31
4.2.2	Natriumsulfat	32
4.2.3	Natriumhydroxid	32
4.2.4	Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung	33
4.2.5	Tetrabutylammoniumbisulfat.....	33
4.2.6	Eisen(III)-nitrat-Nanohydrat.....	34
4.2.7	Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz-Dihydrat	34
4.3	Versuchsaufbau	35
4.3.1	Elektrolysezelle.....	36
4.3.2	Elektroden	37
4.3.2.1	Kathode	37
4.3.2.2	Anode	38
4.3.2.3	Weitere Messeinrichtungen und Anlagenteile	38
4.4	Versuchsdurchführung	39
4.4.1	Festlegung der Versuchsparameter.....	39
4.4.1.1	Wahl der Stromdichte	39
4.4.1.2	Wahl des pH-Wertes.....	41
4.4.1.3	Wahl der Temperatur	42
4.4.2	Herstellung des Elektrolyten	42
4.4.2.1	Elektrolyt für die Stromdichtevariation	42
4.4.2.2	Elektrolyt für die pH-Wert-Variation	43



4.4.2.3	Elektrolyt für die Temperaturvariation.....	43
4.4.3	Versuchsdurchführung mit Probennahme.....	44
4.4.3.1	Aufbau der Anlage	44
4.4.3.2	Versuchsdurchführung.....	46
4.4.3.3	Abbau der Anlage	46
4.4.4	Analyse der Proben	47
4.4.4.1	Bestimmung der EDTA-Konzentration mittels HPLC.....	47
4.4.4.2	Bestimmung des TOC-Wertes	49
4.5	Auswertung/Berechnung der Ergebnisse	50
4.5.1	Versuchswertetabelle	50
4.5.2	EDTA-Degradation	51
4.5.3	TOC-Abbau	52
4.5.4	Berechnung der Stromausbeute	54
4.5.5	Berechnung des spezifischen Energiebedarfs	55
4.5.6	Überprüfung der Reproduzierbarkeit.....	57
5	ERGEBNISSE	59
5.1	Stromdichtevariation.....	59
5.1.1	Vergleich der EDTA-Degradation.....	59
5.1.2	Vergleich der TOC-Abbaukurven.....	61
5.1.3	Vergleich der pH-Wert-Verläufe	62
5.1.4	Wirtschaftliche Betrachtung	63
5.2	Temperaturvariation	65
5.2.1	Vergleich der EDTA-Degradation bei 20 A/m ²	65
5.2.2	Vergleich der TOC-Abbaukurven bei 20 A/m ²	66
5.2.3	Vergleich der pH-Wert-Verläufe bei 20 A/m ²	67
5.2.4	Vergleich der EDTA-Degradation bei 200 A/m ²	68
5.2.5	Vergleich der TOC-Abbaukurven bei 200 A/m ²	69
5.2.6	Vergleich der pH-Wert-Verläufe bei 200 A/m ²	70
5.2.7	Wirtschaftliche Betrachtung	71
5.3	pH-Wert-Variation.....	72
5.3.1	Vergleich der EDTA-Degradation bei 20 A/m ²	72
5.3.2	Vergleich der TOC-Abbaukurven bei 20 A/m ²	73
5.3.3	Vergleich der pH-Wert-Verläufe bei 20 A/m ²	74



5.3.4	Vergleich der Abbaukurven bei 200 A/m ²	74
5.3.5	Vergleich der pH-Wert-Verläufe bei 200 A/m ²	76
5.3.6	Wirtschaftliche Betrachtung	77
6	ZUSAMMENFASSUNG	78
6.1	Stromdichtevariation.....	79
6.2	Temperaturvariation	79
6.3	pH-Wert-Variation.....	80
7	VERZEICHNISSE.....	81
7.1	Literatur	81
7.2	Abkürzungsverzeichnis	84
7.3	Tabellen	86
7.4	Abbildungen	86
ANHANG	I



1 Einleitung

Generell versteht man unter Umwelttechnik alle Maßnahmen in einem Produktionsbetrieb, die zum Schutz der Umwelt ergriffen werden. Dazu gehören sowohl die vorsorgenden Maßnahmen, die die Belastung von Menschen, Tieren, Pflanzen und Sachgütern durch Abluft, Abwasser und festem Abfall reduzieren helfen, als auch nachsorgende Maßnahmen zur Wiederherstellung geschädigter Bereiche der Umwelt. Das übergeordnete Leitmotiv eines umfassenden Schutzes der Umwelt ist die nachhaltige Entwicklung, nach der technische Prozesse ausgerichtet werden sollten, damit Ressourcen gespart werden können und der Energieverbrauch gesenkt werden kann.

Steigender Verbrauch der Ressource Wasser steht einer zunehmenden Verknappung in Quantität und Qualität gegenüber. Trinkwasser stellt für den Menschen eines der wichtigsten Lebensmittel dar und ist deshalb vordringlich zu schützen. Dies fordert einen sparsamen Verbrauch im Sinne des Vermeidungsgebotes und eine Anhebung der Qualität von Abwasser.

Der Sammelbegriff der Abwasserreinigung steht allgemein für alle Techniken zur Verringerung der Konzentration und Fracht von Abwasserinhaltsstoffen durch biologische, chemische und/oder mechanische Verfahren. Mit behandelten Abwässern der Kläranlagenabläufe gelangen aber dennoch schwer abbaubare Schadstoffe wie Haushalts- und Industriechemikalien, Pestizide, Pharmazeutika, etc. in die Umwelt welche ein nicht zu vernachlässigbares ökotoxikologisches Potential aufweisen.

Zur Behandlung solcher persistenter Abwasserinhaltsstoffe kommen neben bekannten Verfahren wie der Verbrennung immer mehr Advanced Oxidation Processes (AOPs) zum Einsatz. Mit diesen „erweiterten Oxidations“- Methoden sollen durch kombinierte Anwendung von elektromagnetischen Wellen und geeigneten Oxidationsmitteln oder durch Kombination von Chemikalien Hydroxylradikale erzeugt werden, die diese persistenten Inhaltsstoffe zu CO_2 und H_2O mineralisieren oder soweit zu behandeln, dass biologisch abbaubare Zersetzungsprodukte entstehen.

In der Abwasserreinigung kommen auch vermehrt direkte und indirekte elektrochemische Verfahren zum Einsatz. Gegenüber den chemischen Verfahren werden diese zunehmend attraktiver, da sie ein hohes Kreislaufschließungspotential bieten und weitgehend auf einen Chemikalieneinsatz verzichtet werden kann. Eine Sonderform der AOPs bildet die direkte anodische Oxidation mit Diamantbeschichteten Elektroden (EAOP Electrochemical Advanced Oxidation Process). Mit diesem neuartigen Verfahren wird durch direkte Bildung von Hydroxylradikalen an der Anode versucht, organische Belastungen in Abwässern zu mineralisieren bzw. vollständig abzubauen.

Zwar verursachen Diamantelektroden hohe Anschaffungskosten, dies wird jedoch angeblich mit ihrer Beständigkeit wieder ausgeglichen. Ein weiterer Vorteil liegt in der hohen Stromausbeute und dadurch niedrigen Betriebskosten.



1.1 Problemstellung

Durch die Aufnahme einer Reihe von Abwasserinhaltsstoffen in die Gefahrenstoffliste der EU-Wasserrahmenrichtlinie wächst das Interesse an der Entwicklung spezieller Verfahren zur Mineralisierung persistenter Schadstoffe oder es wird durch partiell oxidierenden oder reduzierenden Eingriff in die Funktionalität des Moleküls die chemische Wirkung so verändert, dass unbedenkliche biologisch abbaubare Zwischenprodukte entstehen. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), die zu den N-/O- substituierten Kohlenwasserstoffen gehört und ebenfalls in die Gefahrenstoffliste aufgenommen werden soll, ist einer der am häufigst eingesetzten Komplexbildner in der Industrie. EDTA gelangt fast immer über das Abwasser in die Umwelt und ist durch biologische Abwasserreinigung nicht oder nur schlecht abbaubar. Der Abbau von diesem Schadstoff durch elektrochemische Verfahren bzw. insbesondere durch Einsatz von EAOPs ist nicht sehr umfassend untersucht worden. Dies liefert die Grundlage dieser Arbeit.

1.2 Zielsetzung

In dieser Arbeit soll unter anderem die Frage geklärt werden, wie sich durch Variation der Parameter, Stromdichte, Elektrolyttemperatur und Start-pH-Wert des Elektrolyten die Zerstörung der Komplexbildungsfähigkeit von EDTA (Zerstörung der EDTA-Struktur) durch Elektrooxidation mit einer diamantbeschichteten Niob-Anode verhält. Die Parameter Elektrolyttemperatur und pH-Wert des Elektrolyten sollen dabei so gewählt werden, dass diese realen Abwasserspezifikationen entsprechen. Nach Abklärung dieser Bedingung ist ein Versuchsaufbau bzw. Versuchsablauf zu konzipieren um eine kontrollierte Untersuchung zu gewährleisten. Neben der Analyse der EDTA-Degradation durch HPLC soll weiters der Abbau von organischen Substanzen durch TOC-Analyse quantifiziert werden bzw. bestimmt werden, welcher Mineralisierungsgrad bei optimaler Einstellung Betriebsparameter erreichbar ist. Die EDTA-Degradation und der TOC-Abbau sind mit den Betriebsparametern zu korrelieren. Für die Diskussion sollen die Versuchsergebnisse der Parametervariation zusammengefasst und vergleichend dargestellt werden.

Aus den Messergebnissen sollen weiters die Stromausbeute und der spezifische Energiebedarf ermittelt werden. Diese dienen als Grundlage für die wirtschaftliche Betrachtungen und sie geben Auskunft über die Behandlungskosten.



2 Grundlagen der Elektrochemie

2.1 Allgemeines

Aufgabe der Elektrochemischen Verfahrenstechnik (ECVT) ist die Beschreibung und Entwicklung von Verfahren für die Stoff- und Energieumwandlung mit Hilfe von elektrochemischen Reaktionen. Die ECVT stellt damit einen Zweig der chemischen Verfahrenstechnik dar, in der die Stoffumwandlung in chemischen Reaktoren im Mittelpunkt steht.

Die wissenschaftlich – technische Grundlage für die verfahrenstechnische Analyse liefert die Elektrochemie, in der die physikalisch – chemischen Phänomene an der Phasengrenze zwischen Elektrode und dem Elektrolyt als Ort des chemischen Umsatzes behandelt werden. Die Anwendung dieser Gesetzmäßigkeiten führt zur elektrochemischen Reaktionstechnik, die zum Ziel hat, die entsprechenden Reaktoren mit ihren Komponenten auszulegen, zu konstruieren und den Betrieb mit Hilfe von mathematischen Modellen zu beschreiben.

Das Charakteristische der Elektrochemie ist, dass chemische Reaktionen unter Beteiligung von Elektronen ablaufen, die durch einen äußeren Leiterkreis fließen. Ein Reaktionspartner in einer elektrochemischen Reaktion ist stets eine Elektrode. Werden von der Elektrode an den Reaktionspartner Elektronen übertragen, wirkt sie als Kathode. Werden umgekehrt vom Reaktionspartner Elektronen an die Elektrode übertragen, spricht man von Anode.

Durch Zufuhr von elektrischer Energie werden chemische Stoffumwandlungen im elektrochemischen Reaktor durchgeführt. Die Schnittstelle zwischen dem Wechselstrom führenden Netz der Energieversorgung und dem Reaktor ist ein so genannter AC/DC-Wandler, der die Wechselspannung transformiert und für den Reaktor gleichrichtet.

Andererseits kann in einem elektrochemischen Reaktor auch chemische in elektrische Energie umgewandelt werden. In diesem Fall liegt ein galvanisches Element (eine Batterie oder eine Brennstoffzelle) vor, und elektrische Energie kann in Form von Gleichstrom gewonnen werden.

Im Gegensatz zum äußeren elektrischen Leiterkreis wird er Strom innerhalb eines elektrochemischen Reaktors durch Ionen mit einem meist flüssigen Elektrolyten transportiert. Der Elektrolyt ist in allen elektrochemischen Reaktoren somit ein wichtiges Betriebsmittel, in dem darüber hinaus die Edukte und Produkte gelöst und transportiert werden und in dem vor- oder nachgelagerte chemische Reaktionen stattfinden können.

Die Einbindung des elektrochemischen Reaktors in die peripheren Baueinheiten, wie Leitungen, Einheiten zur Förderung der Edukte, der Produkte und der Betriebsstoffe, mit je nach Bedarf weiteren verfahrenstechnischen Schritten führt zum gesamten elektrochemischen Produktionsprozess [1].



2.2 Elektrochemische Grundbegriffe

Im folgenden Kapitel sollen die Grundbegriffe der Elektrochemie erläutert werden.

2.2.1 Elektrochemische Zelle und Reaktor

Die Untersuchung elektrochemischer Prozesse oder die gezielte chemische Stoffumwandlung unter Beteiligung von elektrischer Energie erfolgt in einer elektrochemischen Zelle bzw. großtechnisch in einem elektrochemischen Reaktor. Kernstück des Reaktors bilden die Elektroden die in den Elektrolyt eintauchen. Eine elektrochemische Zelle oder ein elektrochemischer Reaktor besteht mindestens aus den folgenden Komponenten:

- Elektrolyt
- Elektroden
- Elektronik mit elektrischen Verbindungen
- Gehäuse

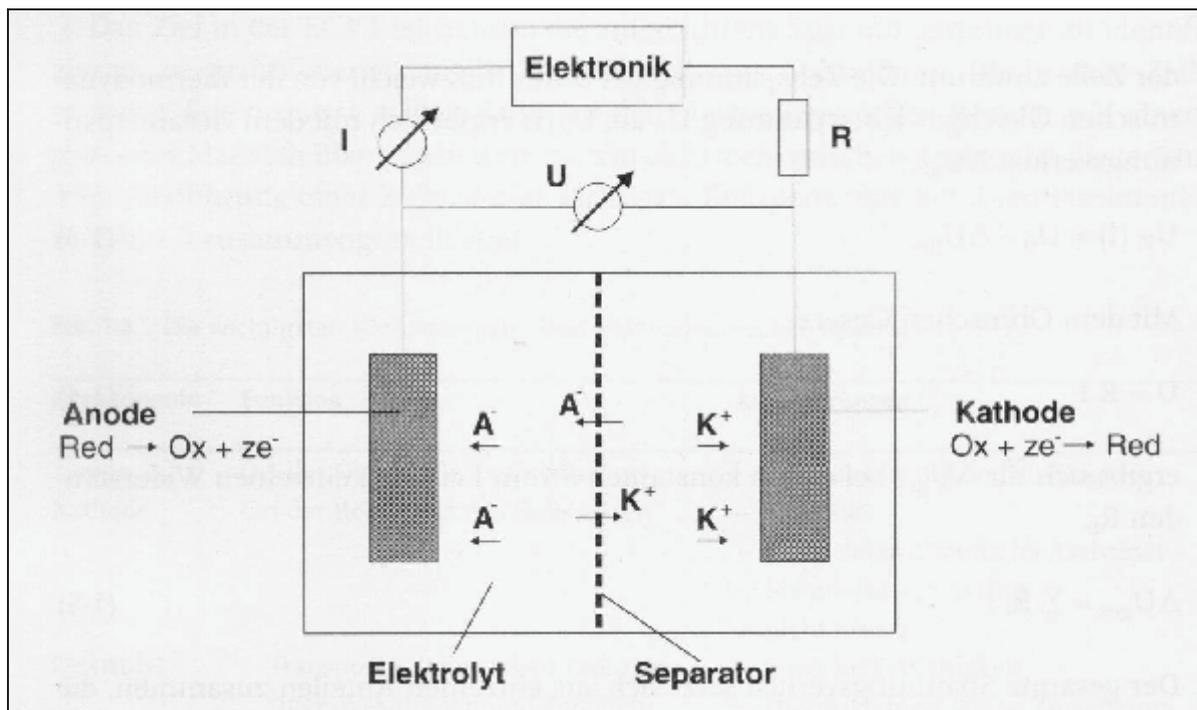


Abbildung 1: prinzipieller Aufbau einer elektrochemischen Zelle [1]

Für die in elektrochemischen Reaktoren ablaufenden Prozesse gelten die gleichen Prinzipien wie für chemische Reaktoren. Der Unterschied besteht aber darin, dass durch Zuführung elektrischer Energie (Gleichstrom) an den beiden Elektrodenoberflächen durch Aufnahme von Elektronen von den reagierenden Komponenten (Kathode) elektrochemische energieverbrauchende Reaktionen stattfinden [2].

2.2.2 Elektroden

Die Elektroden bilden die eigentlichen aktiven Komponenten in einem elektrochemischen Reaktor. An deren Oberflächen finden die elektrochemischen Reaktionen, der Ladungsdurchtritt zwischen elektronenleitender und ionenleitender Phase, statt. Sie fungieren damit als Elektrokatalysator und haben einige Bedingungen zu erfüllen:

- Hohe Elektronenleitfähigkeit, um die bei der Elektrodenreaktion benötigten bzw. freigesetzten Elektronen ungehemmt heran- bzw. abzutransportieren.
- Hohe elektrokatalytische Aktivität, um den Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze ungehemmt erfolgen zu lassen.
- Gute mechanische Eigenschaften und chemische Beständigkeit im Kontakt mit dem bewegten Elektrolyten und den zu- bzw. abgeführten Reaktionskomponenten.
- Niedriger spezifischer Preis und gute Verfügbarkeit der Materialien [2].

Elektroden leiten den elektrischen Strom und die Ladungsträger sind Elektronen weshalb sie auch als Leiter erster Klasse bezeichnet werden.

Leiter erster Klasse transportieren den elektrischen Strom nur in Form von Elektronen, ohne sich dabei zu verändern [3]

Je nachdem welcher elektrochemische Prozess an der Elektrode abläuft, werden sie als Anoden oder Kathoden bezeichnet. An der Anode treten Elektronen aus dem Elektrolyten in die Elektrode ein, wobei sie von dem im Elektrolyt vorliegenden Reaktionspartner (Red), Elektronen aufnimmt. Es findet damit eine elektrochemische Oxidationsreaktion statt:



Dabei wird die oxidierte Spezies (Ox) gebildet. Die Oxidationsstufe der reagierenden Substanz wird erhöht.

An der Kathode treten Elektronen aus der Elektrode in den Elektrolyt über. Die oxidiert vorliegende Substanz (Ox) nimmt die Elektronen auf. Es findet eine Reduktionsreaktion statt:



Es wird die reduzierte Spezies (Red) gebildet. Die Oxidationsstufe der reagierenden Substanz wird erniedrigt. Die Zahl der pro elektrochemisch aktivem Teilchen ausgetauschten Elektronen wird in Gleichung 1 und 2 durch die Ladungszahl z erfasst. Die Spezies Red und Ox können sowohl Ionen (Fe^{2+} , Cu^{2+} , H_3O^+ , OH^- , ...) als auch neutrale Verbindungen (H_2 , O_2 , H_2O , ...) sein [1].



Man unterscheidet zwischen unveränderlichen, d.h., durch den elektrochemischen Hauptprozess nicht umgewandelten Elektroden (Redoxelektroden, unlösliche Elektroden) und veränderlichen, d.h., im elektrochemischen Prozess ab- (lösliche, Metallionenanoden) oder aufgebaute (Metallionenkatoden) oder in einer Folgereaktion mit den Reaktionsprodukten umgewandelten (elektrolytische Herstellung von Farbpigmenten) Elektroden. Es gilt, unerwünschte elektrochemische und chemische Nebenreaktionen an den Elektroden zu vermeiden, die zur Korrosion oder zum Materialverschleiß führen und/oder nicht gewollte Nebenprodukte bilden. Besonders hohen Beanspruchungen sind unlösliche Anoden ausgesetzt, da sie bei positiven Potentialen, d.h. unter Oxidationsbedingungen arbeiten. Dabei werden unter anderem Mehrschichtelektroden (auch als Träger Elektroden bezeichnet) eingesetzt, wobei auf einem relativ unedlen aber in dem elektrochemischen Prozess passiven elektronenleitenden Grundkörper eine elektrochemisch und chemisch resistente und auch elektrokatalytisch aktive Schicht aufgebracht wird.

Diese bei Redoxelektroden angewandten Elektrokatalysatorschichten haben folgende Aufgaben zu verwirklichen:

- Chemisorption der Reaktanten an der Elektrodenoberfläche
- Aufspaltung von Molekülen, Abspaltung reaktiver Gruppen
- Senkung der Aktivierungsenergie für den Ladungsdurchtrittsprozess
- Schnelle Desorption der Reaktionsprodukte
- Ungehemmter Elektronentransport in Verbindung mit dem Elektrodenbasismaterial (Trägermaterial) das als Stromkollektor wirkt

Grundsätzlich werden in der Elektrochemie Metalle und Legierungen, Kohle und Graphit, Metalloxide und organisch leitfähige Substanzen (besonders Polymere) als Materialien für unlösliche Elektroden verwendet [2].

2.2.3 Elektrolyte

Im äußeren Leiterkreis erfolgt der Ladungstransport durch Elektronen, die an der Kathode in den Elektrolyten austreten und an der Anode wieder eintreten. Der Stromfluss im Elektrolyten erfolgt demgegenüber durch den Transport von geladenen Teilchen (Ionen) zwischen den Elektroden wobei der Elektrolyt als Leiter zweiter Klasse bezeichnet wird.

Leiter zweiter Klasse sind Ionenbildner und werden Elektrolyte genannt. Der Ladungstransport ist bei ihnen an eine mehrtausendfach größere Masse gebunden. Sie werden bei Stromdurchgang zersetzt, in andere chemische Verbindungen umgewandelt. Bereits bei der Auflösung in polaren Lösungsmitteln, vor allem in Wasser, zerfallen sie, ohne jede äußere Einwirkung, in elektrisch geladene Bruchstücke, die Ionen [3].



Elektrolyte bestehen meist aus einer Mischung eines Lösungsmittels und darin gelösten Ionen und sind für viele Produktionsverfahren flüssig, mit Wasser als Lösungsmittel. Bei verschiedenen Anwendungen kommen auch Elektrolytschmelzen und Festelektrolyte (elektrochemische Analytik oder elektrochemische Energietechnik) zum Einsatz.

Der Ladungstransport im Elektrolyt erfolgt durch Ionen (geladene Atome oder Moleküle) wobei zwischen Anionen und Kationen unterschieden wird:

Anionen: negativ geladene Ionen, die in einem elektrischen Feld zur Anode wandern

Kationen: positiv geladenen Ionen, die in einem elektrischen Feld zur Kathode wandern

Die Beweglichkeit der Ionen im elektrischen Feld, das sich bei Anlegen einer Spannung zwischen den Elektroden ausbildet, bildet eine wichtige Eigenschaft des Elektrolyten. Die relativ geringe Leitfähigkeit des Elektrolyten im Vergleich zu Metallen bewirkt einen hohen Elektrolytwiderstand und damit einen großen Spannungsverlust in einem Reaktor. Die Optimierung des Elektrolyten ist deshalb eine wichtige reaktionstechnische Aufgabe in der Elektrochemie.

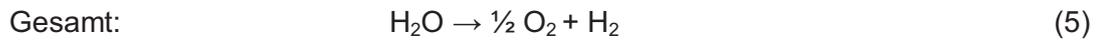
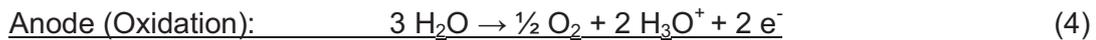
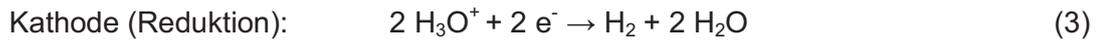
Neben dem Ladungstransport hat der Elektrolyt noch weitere wichtige Aufgaben, die beim Betrieb eines Reaktors zu beachten sind. Im Elektrolyten werden meist die Edukte zu den Elektroden hin- und die entstandenen Produkte von den Elektroden wegtransportiert. Zur Erhöhung des Stofftransports kann der Elektrolyt gerührt oder an den Elektroden entlang geführt werden. Durch die Wahl der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten können chemische Reaktionen gezielt beeinflusst werden oder vor- bzw. nachgelagerte Reaktionen stattfinden. Schließlich kann der Elektrolyt als Wärmeüberträger dienen [1].

2.2.4 Elektrochemische Reaktionen

Die Elektroden (Anode oder Kathode) reagieren beim Ablauf von elektrochemischen Reaktionen unter Aufnahme oder Abgabe von Elektronen. Elektrochemische Reaktionen werden deshalb als anodische oder kathodische Teilreaktionen unter Beachtung der ausgetauschten Elektronen (Ladungszahl z) wie in Gleichung 1 und 2 gezeigt, formuliert. Die Reaktionsgleichung für die Gesamtreaktion ist hinsichtlich der Ladungsbilanz neutral, also gilt in der Elektrochemie das Gesetz der Konstanz der Ladungen. Das bedeutet, dass während einer elektrochemischen Reaktion keine Ladungen verschwinden oder gebildet werden können. Wegen der Konstanz der Ladungen sind deshalb stets Reaktionen an der Anode und der Kathode miteinander gekoppelt.

Bei Einsatz von wässrigen Elektrolyten wird Sauerstoff an der Anode und Wasserstoff an der Kathode gebildet. Die elektrochemische Teilreaktion und die Gesamtreaktion als Addition von Anoden- und Kathodenreaktion sind dann:





In einem elektrochemischen Reaktor entstehen somit stets mindestens zwei Produkte: ein Oxidationsprodukt an der Anode und ein Reduktionsprodukt an der Kathode.

2.2.5 Reaktionstechnik

An der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt finden die elektrochemischen Vorgänge statt. Die Phasengrenze ist damit die Reaktionsschicht (elektrolytische Doppelschicht) und bildet sich immer dann aus, wenn eine Elektrode mit einem Elektrolyten in Kontakt kommt. Da am Reaktionsort zwei Phasen aufeinander treffen, hat man es in der Elektrochemie mit heterogenen Reaktionen zu tun wobei die möglichen physikalisch-chemischen Vorgänge der Reaktionsschicht in Abbildung 2 schematisch dargestellt sind.

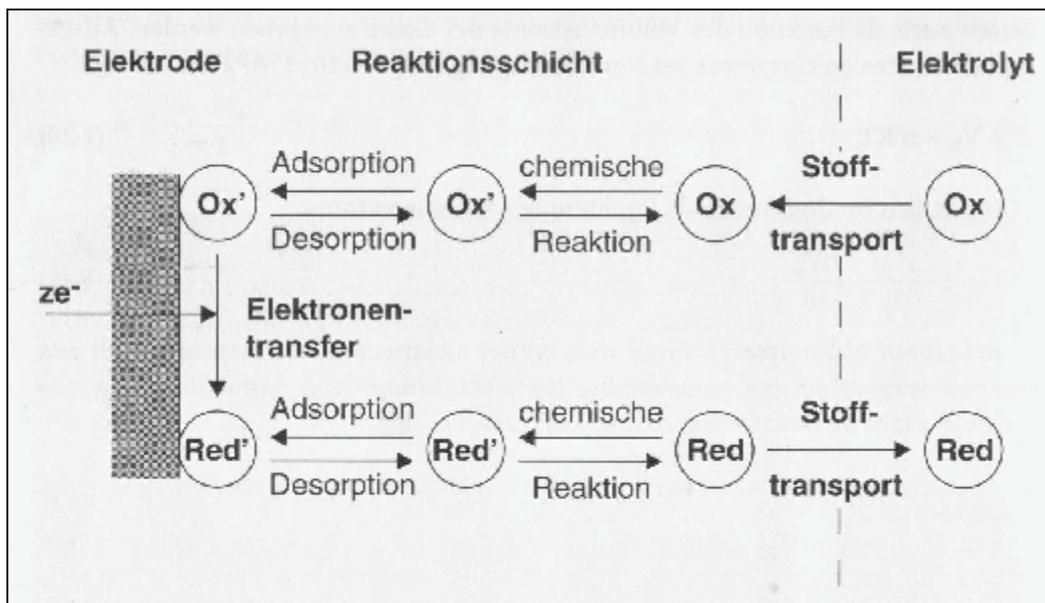


Abbildung 2: Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und mögliche physikalisch-chemische Prozesse in der Reaktionsschicht vor der Elektrodenoberfläche am Beispiel einer Reduktion [1]

Während der Reaktion verringert sich die Konzentration des Eduktes in der Reaktionsschicht und es muss aus dem Inneren des Elektrolyten nachgeliefert werden. Gleichzeitig muss das Produkt vom Reaktionsort abtransportiert werden. Zusätzlich zur elektrochemischen Reaktion an der Elektrodenoberfläche müssen deshalb die Transportprozesse beachtet werden. Das Ziel in der elektrochemischen Reaktionstechnik besteht in der Bestimmung der optimalen Betriebsbedingungen, wobei im Zentrum der Reaktor steht [1].

2.3 Elektrochemische Grundlagen

Im folgenden Kapitel sollen die fundamentalen Gesetze und Definitionen der Elektrochemie, die die Grundlage der vorliegenden Arbeit bilden, erläutert werden.

2.3.1 Elektrochemisches Potential

Das chemische Potential μ_i eines geladenen Teilchens (Ions) in Anwesenheit eines elektrischen Feldes wird als elektrochemisches Potential $\bar{\mu}_i$ bezeichnet.

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \cdot \varphi \quad (6)$$

$\bar{\mu}_i$ gibt an, wie viel Arbeit aufzubringen ist, um in einem System bei konstantem Druck p , konstanter Temperatur T und konstanten Stoffmengen aller anderen Systemkomponenten, die Menge der Ionensorte i von n_a auf n_e zu erhöhen.

$$\Delta G = \int_{n_a}^{n_e} \bar{\mu}_i dn_i \quad (7)$$

Unter den gegebenen Bedingungen ist die maximale elektrische Arbeit die eine Zelle leisten kann, gleich der Änderung der freien Enthalpie ΔG . Da jede Potentialdifferenz die Fähigkeit eines Systems beschreibt, Arbeit zu verrichten, laufen chemische Reaktionen unter Beteiligung von Ionen solange ab, bis sich die elektrochemischen Potentiale aller Systemkomponenten angeglichen haben.

Für eine ideale Lösung, in der keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Bestandteilen bestehen, hängt das chemische Potential der i -ten Komponente vom Wert des chemischen Standardpotentials bei Standardbedingungen und von ihrer Konzentration ab:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R.T. \ln c_i \quad (8)$$

In einer realen Lösung wird es durch die vorhandenen Wechselwirkungen zu einer Veränderung der Fähigkeit des Systems zur Arbeitsleistung kommen. Dies drückt sich für den Betrag der Einzelkomponenten i in einer Ergänzung zur obigen Gleichung aus, bei der statt der festgestellten Konzentration c_i die Aktivität mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_i , eingesetzt wird.

$$\mu_i = \mu_i^0 + R.T. \ln a_i = \mu_i^0 + R.T. \ln \gamma_i + R.T. \ln c_i \quad (9)$$



Das in der Phase herrschende elektrische Potential E muss als eine weitere Einflussgröße zur Ergänzung herangezogen werden. Aus dem chemischen Potential wird dadurch das elektrochemische Potential. Darin bezeichnet z_i die Zahl der Ladungen auf dem betrachteten Ion und e_0 die elektrische Elementarladung [4].

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + R.T.\ln a_i + z_i.e_0.E \quad (10)$$

Das Potential E einer Elektrode ist ein in der Elektrochemie besonders wichtiges Potential und hängt direkt vom elektrochemischen Potential ab, unterscheidet sich aber von den strengen Definitionen des elektrochemischen Potentials. E ist eine elektrische Spannung, also eine Energie pro Ladung und das elektrochemische Potential eine Energie pro Mol.

2.3.2 Nernst Gleichung

Die Nernstsche Gleichung ist die wichtigste Beziehung für elektrochemische Vorgänge und allgemein für Redox-Reaktionen weil sie die elektrische Größe Spannung (bzw. Elektrodenpotenzial) mit der chemischen Größe Konzentration verbindet. Sie gestattet es, Potentiale zu berechnen, die aufgrund der Konzentration und des Ladungszustandes eines Stoffes sowie der Elektrolyttemperatur von ihrem Standardpotential abweichen. Das Standardpotential E_0 erhält man nach Gleichung 6 bis 10 aus der Arbeitsfähigkeit (bzw. der Freien Standardreaktionsenthalpie) und a bezeichnet die Aktivität des betreffenden Redox-Partners.

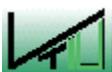
Die allgemeine Form der Nernstschen Gleichung lautet:

$$E = E^0 + \frac{R.T}{z.F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (11)$$

Mit Hilfe der Nernst Gleichung sowie der Standardpotentiale der Elektroden aus der Spannungsreihe kann für die entsprechende Elektrolysezelle die Elektromotorische Kraft EMK berechnet werden. Darunter versteht man jene Spannung die ohne äußere elektrische Belastung an den Elektroden gemessen werden würde [3].

Die Elektromotorische Kraft der Elektrolysezelle erhält man aus:

$$E_{EMK} = E_{Kath} - E_{An} = \left[E_{Kath}^0 - \frac{R.T}{z.F} \cdot \ln \frac{a_{Red,Kath}}{a_{Ox,Kath}} \right] - \left[E_{An}^0 - \frac{R.T}{z.F} \cdot \ln \frac{a_{Red,An}}{a_{Ox,An}} \right] \quad (12)$$



2.3.3 Zellspannung und spezifischer Energiebedarf

Die Spannung U zwischen den Elektroden, die als Zellspannung U_Z bezeichnet wird, der durch die Zelle fließende Strom I sowie der Widerstand R im gesamten elektrischen Leiterkreis bilden in einer elektrochemischen Zelle die Mess- und Regelgrößen. Im stromlosen Zustand ($I=0$), d.h. wenn kein Stoff- und Ladungsumsatz an den Elektroden stattfindet, befindet sich das System im Gleichgewicht und man bezeichnet die Spannung als Thermodynamische Gleichgewichtsspannung U_0 . Diese kann durch die Potentialdifferenz der beiden Elektroden ($E_{Kath}-E_{An}$ bzw. $E_{An}-E_{Kath}$) sowie durch die Konzentration der elektrochemisch aktiven Stoffe bestimmt werden.

Der Stromtransport in einer elektrochemischen Zelle erfolgt im äußeren Leiterkreis durch Elektronen und im Elektrolyten der Zelle durch Ionen. Die Zellspannung ist daraus eine Funktion des fließenden Stroms [1],[5].

$$U_Z = f(I) \quad (13)$$

Die Zellspannung setzt sich aus folgenden Termen zusammen.

$$U_Z = (E_{Kath} - E_{An}) - \sum |\Delta\eta| - I \cdot R_{Zelle} - I \cdot R_{Kreis} \quad (14)$$

oder

$$U_Z = (E_{An} - E_{Kath}) + \sum |\Delta\eta| + I \cdot R_{Zelle} + I \cdot R_{Kreis} \quad (15)$$

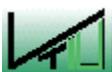
Wie der Vergleich der beiden Gleichungen zeigt, bestimmt die Betrachtungsweise das Vorzeichen der Zellspannung (entweder wird die Zellspannung beginnend von der Anode oder beginnend von der Kathode aus den einzelnen Termen ermittelt).

Die Summe der Überspannungen $\sum |\Delta\eta|$ berücksichtigt vorwiegend die Reaktionsüberspannung und die Diffusionsüberspannung. Der Spannungsabfall durch den ohmschen Widerstand $I \cdot R$ berücksichtigt den Elektrolyt und den externen Stromkreis [5].

Mit der Ladungsmenge (Produkt aus Strom und Zeit) und der Zellspannung kann der elektrische Energieverbrauch W der Elektrolysezelle berechnet werden.

$$W = I \cdot U_{Zelle} \cdot t \quad (16)$$

Bei der Elektrolyse bilanziert man die eingesetzte elektrische Energie meist über die tatsächlich abgeschiedene oder abgebaute Masse m_{abg} eines Produkts unter Angabe des spezifischen Energieverbrauchs w . Dieser kann entweder auf die Molmasse des Produkts (Einheit kWh kg^{-1}) oder auf das Molvolumen (meist im Normzustand in kWh m^{-3}) des Produkts bezogen sein [1].



$$w = \frac{W}{m_{abg}} \quad (17)$$

2.3.4 Ohmsches Gesetz, Leitfähigkeit und Ionenwanderung

Das ohmsche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Spannung einer elektrischen Stromquelle U in V (Volt), die gemessene Stromstärke I in A (Ampere) und dem stoffabhängigem elektrischen Widerstand R in Ω (Ohm).

$$R = \frac{U}{I} \quad (18)$$

Bei gleichem Leitermaterial nimmt der Widerstand mit dem Querschnitt q ab und mit der Länge l zu. Je nach Art der Stoffe setzen diese dem elektrischen Stromfluss einen stoffeigenen spezifischen Widerstand ρ entgegen womit der Widerstand ebenfalls berechnet werden kann.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{q} \quad (19)$$

Für Elektrolyte ist der spezifische Widerstand derjenige, der durch einen Flüssigkeitswürfel von 1 cm Kantenlänge ausgeübt wird. Durch die Flüssigkeit zwischen zwei parallelen Elektroden von 1 cm x 1 cm und einem Abstand von 1 cm zueinander kann dieser dargestellt bzw. bestimmt werden.

In der Elektrochemie wird jedoch mit der Leitfähigkeit (Einheit Siemens [S]) gerechnet, die sich aus dem reziproken Wert des Widerstandes ergibt. Um Vergleichswerte für verschiedene Elektrolyte zu erhalten wird die spezifische Leitfähigkeit κ verwendet.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (20)$$

Die Leitfähigkeit des Elektrolyten ist dabei von dessen Art, Temperatur und von der Konzentration abhängig. Im Gegensatz zu Metallen steigt die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen mit zunehmender Temperatur (Abnahme der Viskosität).

Wird nun an Elektroden in einer Zelle mit dem Abstand d eine elektrische Spannung angelegt, bildet sich zwischen ihnen ein elektrisches Feld der Feldstärke E aus. Die Ionenwanderungsgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit mit welcher Ionen zum entgegengesetzten Pol wandern, ist abhängig von der Stärke des angelegten Feldes [3].



2.3.5 Faradaysche Gesetze

Das Faradaysche Gesetz beschreibt die Zusammenhänge zwischen Strommenge und abgeschiedener Masse und bildet dadurch die quantitative Grundlage der Elektrochemie. Das erste Faradaysche Gesetz lautet:

Die Masse einer durch elektrischen Strom aus einem Elektrolyten abgeschiedenen Substanz ist direkt proportional der Stärke und Zeitdauer des hindurch geschickten Stromes. Sie ist proportional der durchgeflossenen Strommenge.

Als Formel:

$$m = k * I * t = k * Q \quad (21)$$

Dies besagt vereinfacht, dass bei einer konstanten Stromstärke die abgeschiedene Masse m einer eingestellten Zeitspanne Δt direkt proportional ist.

Die Strommenge Q ergibt sich aus dem Produkt von Stromstärke und Zeit. Die durch gleiche Strommengen abgeschiedenen Massen sind bei verschiedenen Substanzen jedoch verschieden. Deshalb muss noch eine materialabhängige Konstante k berücksichtigt werden.

Das erste Faradaysche Gesetz sagt aber nur über die Stoffmenge von jeweils einer Stoffart etwas aus.

2. Faradaysches Gesetz:

Aus verschiedenen Elektrolyten wird durch die gleiche Strommenge stets die äquivalente Stoffmasse abgeschieden. Die Strommenge von 96.486 Coulomb (=1 F) scheidet aus jedem Elektrolyten stets 1 Grammäquivalent eines beliebigen Stoffes ab.

Als Formel:

$$1Val = k * 96486C = k * F \quad (22)$$

Die von 1 Faraday abgeschiedene Äquivalentmasse ergibt sich aus dem Produkt der Strommenge 1 F und dem elektrochemischen Äquivalent.

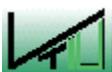
k lässt sich nach Gleichung 23 berechnen:

$$k = \frac{1Val}{1F} = \frac{M}{z * F} \quad (23)$$

Verbindet man nun beide Gesetze miteinander, lässt sich die abgeschiedene Stoffmasse berechnen.

$$m = \frac{Val}{F} * I * t = \frac{M}{z * F} * Q \quad (24)$$

Vorausgesetzt ist dabei, dass die Stromstärke konstant bleibt [3].



2.3.6 Stromausbeute

Mit der Stromausbeute β berücksichtigt man, dass bei einem elektrochemischen Verfahren nicht unbedingt die gesamte Ladungsmenge in die Bildung eines Produkts fließt. Sie wird als Verhältnis von tatsächlicher Masse an erzeugtem Produkt m_p zur theoretisch zu erwartenden Produktmenge m_{th} abgegeben.

$$\beta = \frac{m_p}{m_{th}} \quad (25)$$

Eine Forderung in der Elektrochemie ist eine Stromausbeute von 100% ($\beta=1$). Wenn die Stromausbeute $\beta < 1$ wird kann das folgende Gründe haben:

- es finden Nebenreaktionen statt
- es fließen im Reaktor Verlustströme
- auf der Elektrodenoberfläche ist die Stromverteilung nicht gleichmäßig

In der technischen Elektrochemie werden Werte von $\beta > 0,95$ angestrebt [1],[3].

2.3.7 Stromdichte

Die Stromdichte j ist die fließende Stromstärke durch die Elektroden bezogen auf die geometrische Fläche A der Elektroden. Mit Hilfe einer Konstantstromquelle wird sichergestellt, dass die Stromstärke und somit die Stromdichte konstant bleibt.

$$j = \frac{I}{A} \quad (26)$$

Die Stromdichte wird meist in der Einheit A/cm^2 oder in der technischen Elektrochemie auch in A/m^2 ausgedrückt [1].

2.3.8 Starke und schwache Elektrolyte

Zusätze von Elektrolyten wie Salzen, Säuren und Laugen setzen den elektrischen Widerstand von reinstem Wasser, welches den elektrischen Strom fast nicht leitet, herab und erhöhen dadurch die Leitfähigkeit. Dabei zerfallen (Dissoziation) die Elektrolyte in ihre Ionen (Kationen und Anionen). Werden gleichwertige Mengen verschiedener Substanzen zugesetzt, ist derjenige Stoff, der die Leitfähigkeit in stärkerem Maß erhöht, der stärkere Elektrolyt. Dieser zerfällt vollständig in seine Ionen. Der schwächere Elektrolyt erhöht die Leitfähigkeit nur zu einem geringen Bruchteil. Das hängt damit zusammen, dass nicht alle Moleküle in Ionen zerfallen. Die undissoziierten Moleküle sind als Neutralkörper nicht in der Lage den elektrischen Strom zu leiten.



2.3.8.1 Dissoziation und Dissoziationsgrad

Allgemein bezeichnet die Dissoziation den Zerfall oder die Aufspaltung von Molekülen in einfachere Bestandteile. Dieser Fall kann auch bei sehr hohen Temperaturen auftreten (thermische Dissoziation). Um den zerfallenen Anteil auf die ursprünglich vorhandene Menge beziehen zu können, muss eine Verhältniszahl (Dissoziationsgrad) geschaffen werden.

Der Dissoziationsgrad α ist ein Maß für den Zerfall in Ionen bei elektrochemischen Reaktionen und gibt das Verhältnis zwischen dissoziierten (c_{diss}) und den anfänglich enthaltenen Molekülen (c_0) an.

$$\alpha = \frac{c_{\text{diss}}}{c_0} \quad (27)$$

Ein Dissoziationsgrad von 1 bedeutet, dass sämtliche ursprünglich vorhandenen Moleküle zerfallen sind [1],[3].

2.3.9 Überspannung

Durchtrittsvorgänge von Ladungsträgern durch Phasengrenzen zählen zu den wichtigsten Teilvorgängen einer Elektrodenreaktion. Diese müssen bei jeder Elektrodenreaktion ablaufen, ebenso sind stets Transportvorgänge beteiligt. Zur Überwindung von Hemmungen sind bei Elektrodenreaktionen Überspannungen erforderlich, durch die den Teilchen die für eine bestimmte Geschwindigkeit notwendige Energie zugeführt wird. Je nach Art der Hemmung spricht man von Durchtritts-, Diffusions-, Reaktions- oder Kristallisationsüberspannung. Diffusions- und Reaktionsüberspannungen werden auch unter dem Begriff der Konzentrationsüberspannung zusammengefasst.

Die Differenz der Elektrodenpotentiale $\Delta\varphi_i$ im Strom durchflossenen und $\Delta\varphi_{\text{rev}}$ im Gleichgewichtszustand wird Überspannung η genannt. Der Wert dieser Überspannung ist von der Temperatur, Art des Elektrodenmaterials, Art und Konzentration der abzuscheidenden Ionen, von der Stromdichte und der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden abhängig [2].

$$\eta = \Delta\varphi_i - \Delta\varphi_{\text{rev}} \quad (28)$$

Dabei nimmt die Überspannung mit steigender Temperatur ab, steigt mit größer werdender Stromdichte und mit glatter werdender Oberfläche des Elektrodenmaterials. Die kleinste oder keine Überspannung zeigen meist diejenigen Elektrodenmaterialien, die einen Elektrodenvorgang auch unter normalen chemischen Reaktionsbedingungen katalysieren. Die Gesamtüberspannung einer Elektrodenreaktion setzt sich aus den Überspannungen der einzelnen Teilschritte additiv zusammen.



$$\eta = \eta_{diff} + \eta_{durchtr} + \eta_{reakt} + \eta_{krist} \quad (29)$$

- Diffusionsüberspannung η_{diff} : der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hier die Verzögerung von Zu- und Abdiffusion der bei der Elektrolyse entstehenden oder verbrauchten Materieteilchen. Die verbrauchte Energie ist zum Teil wieder rückgewinnbar.
- Durchtrittsüberspannung $\eta_{durchtr}$: die Behinderung von Ionen oder Elektronen beim Durchtritt durch die Doppelschicht stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.
- Reaktionsüberspannung η_{reakt} : wenn vor oder nach der Durchtrittsreaktion eine ablaufende chemische Reaktion durch Bremsung zur Zeitreaktion wird.
- Kristallisationsüberspannung η_{krist} : wenn der Ein- oder Abbau von Atomen in oder aus einem bestehenden Kristallgitter behindert wird.

Dabei sind sämtliche, bis auf die Diffusionsüberspannung, irreversibel. Die zur Überwindung der jeweiligen Überspannung verbrauchte elektrische Energie kann nicht mehr rückgewonnen werden und wird vollständig in Wärmeenergie umgewandelt.

Eine Messung der Überspannung wird durchgeführt, um für Elektrolysen und allgemein elektrochemische Reaktionen das günstigste Elektrodenmaterial zu finden [3].

2.3.10 Elektrochemische Kinetik

Der Ladungsdurchtritt an der Phasengrenzfläche (Doppelschicht) Elektrode/Elektrolyt steht im Mittelpunkt aller Betrachtungen zur Kinetik elektrochemischer Prozesse. Dabei werden der elektrische Stromfluss in der Elektrode und der ionische Teilchenfluss in der Lösung miteinander verknüpft.

Als Bezugspunkt wird in der elektrochemischen Kinetik der Gleichgewichtszustand gewählt. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, dass die Teilstromdichten $j_{Kath,0}$ und $j_{An,0}$ gleich groß aber entgegengesetzt gerichtet sind. Sie werden Austauschstromdichte j_0 genannt.

$$|j_{An,0}| = |j_{Kath,0}| = j_0 \quad (30)$$

Die beiden Teilstromdichten für die Kathode und die Anode im Gleichgewichtszustand lassen sich aus den Gleichungen 31 und 32 bestimmen. α wird als kathodischer Durchtrittsfaktor bezeichnet.



$$j_{Kath,0} = k_{Kath}^0 \cdot c_{Red,0} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \Delta\phi_0\right) \quad (31)$$

$$j_{An,0} = k_{An}^0 \cdot c_{Ox,0} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \Delta\phi_0\right) \quad (32)$$

Unter Einbeziehung von Gleichung 28 ergeben sich für die anodische und die kathodische Stromdichte folgende Gleichungen:

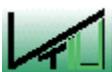
$$j_{Kath,0} = k_{Kath}^0 \cdot c_{Red,0} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \Delta\phi_0\right) \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \quad (33)$$

$$j_{An,0} = k_{An}^0 \cdot c_{Ox,0} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \Delta\phi_0\right) \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \quad (34)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 33 und 34 in Gleichung 30 sowie unter Verwendung von Gleichung 28 erhält man folgende Gleichung für die Stromdichte:

$$j = j_{An} - j_{Kath} = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \Delta\phi\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \Delta\phi\right) \right] \quad (35)$$

Diese als Butler-Volmer Gleichung bekannte Beziehung ist die Grundgleichung der elektrochemischen Kinetik. Sie liefert den Zusammenhang zwischen Stromdichte als Maß für die elektrochemische Reaktionsgeschwindigkeit und der Überspannung als Maß für die durch das elektrische Feld variable Aktivierungsenergie an der Phasengrenze [1].



3 Advanced Oxidation Processes (AOPs)

3.1 Allgemeines

Bei der Reinigung von Abwässern wurden innerhalb der letzten Jahrzehnte verschiedene Methoden entwickelt um persistente Abwasserinhaltsstoffe zu behandeln. Am Ende soll ein Produkt entstehen, welches entweder direkt wieder verwendet werden kann oder zumindest kein wesentlich erhöhtes Gefahrenpotential für die Umwelt und den Menschen darstellt. Es werden ständig steigende Anforderungen gestellt, denen Standard-Behandlungsverfahren oftmals nicht mehr gewachsen sind. Daher werden in verstärktem Maße oxidative Verfahren eingesetzt.

Um eine effektive Oxidationswirkung auf Schadstoffe in Wasser, Abwasser und Suspensionen zu erzielen, kommen zu ihrer Elimination neben der Verwendung einzelner Oxidationsmittel wie z.B. Ozon, Wasserstoffperoxid bzw. UV-Strahlung zunehmend Kombinationen verschiedener Oxidationsmittel (Ozon/Wasserstoffperoxid, Ozon/UV, Ozon/UV/TiO₂, Wasserstoffperoxid/UV, Ultraschall/Wasserstoffperoxid), deren Anwendung als „Erweiterte Oxidation“ bzw. „AOP“ (advanced oxidation process) bezeichnet wird, zum Einsatz.

Charakteristisch für diese Verfahren ist die Erzeugung von Hydroxylradikalen zur Oxidation von organischen Belastungen. Diese Radikalspezies hat gegenüber den konventionellen Oxidationsmitteln den Vorteil, dass sie aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials von $E^0=+2,8V$ nahezu alle in einem Abwasser (oder in einer Lösung) vorkommenden organischen als auch anorganischen Substanzen oxidieren können, wobei im günstigsten Fall nur CO₂ und H₂O als Produkte entstehen. Als vorteilhaft für den Abbau der Moleküle wirkt sich die geringe Selektivität bei der Reaktion mit Hydroxylradikalen aus sowie der Umstand, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zu molekularem Ozon um mehrere Zehnerpotenzen höher ist [6].

Das Hydroxylradikal gehört in die Gruppe der sauerstoffhaltigen Radikale, von denen in Lösung verschiedene Spezies auftreten können. Ein wichtiges Maß für ihre Reaktivität ist die Halbwertszeit der Lebensdauer der Radikale. Je kürzer diese ist, desto reaktiver ist ein Radikal. Dabei ist das Hydroxylradikal im Vergleich mit weiteren Sauerstoffradikalen das mit Abstand reaktivste (Tabelle 1) [7].

Radikalspezies	Halbwertszeit [s]
Hydroxylradikal (OH•)	10 ⁻⁹
Alkoxyradikal (RO•)	10 ⁻⁹
Nitritoxyradikal (NO•)	1-10
Peroxyradikal (ROO•)	7
Singulett-Sauerstoff (O ₂)	10

Tabelle 1: Halbwertszeiten für sauerstoffhaltige Radikale



Auch im direkten Vergleich mit anderen Oxidationsmitteln wie Ozon und Wasserstoffperoxid hat das Hydroxylradikal ein wesentlich höheres Redoxpotential was in Tabelle 2 veranschaulicht ist [8]. Es wird nur noch vom Redoxpaar F_2/F^- übertroffen.

Verbindung	Redoxpotential [V]
Fluor	+3,06
Hydroxylradikal	+2,80
Atomarer Sauerstoff	+2,42
Ozon	+2,08
H_2O_2	+1,78
Hydroperoxyradikal	+1,70
Hypochlorige Säure	+1,49
Chlor	+1,36
Chlordioxid	+1,27
Molekularer Sauerstoff	+1,23

Tabelle 2: Redoxpotentiale verschiedener Verbindungen und Radikale

Die „Advanced Oxidation Processes“ wurden in den letzten Jahren weiterentwickelt, so dass für die technische Anwendung heute verschiedene Methoden zur Verfügung stehen (Tabelle 3). Im Vergleich zu konventionellen Aufbereitungstechnologien erreichen sie einen immer größeren Stellenwert, zumal sie außerordentlich vielseitig bei der Aufbereitung von Trink-, Grund- und Oberflächenwasser einsetzbar sind [9],[10]. Darüber hinaus erstreckt sich das Anwendungsgebiet von der Behandlung kommunaler Abwässer über industrielles, toxisches Abwasser, zum Beispiel aus der Zellstoff- bzw. der Papierindustrie, bis hin zu den besonders problematischen Wässern wie Deponiesickerwasser [11],[12]. Bei einer möglichen Anwendung der AOPs in der Abwasserbehandlung muss immer bedacht werden, dass teure Reaktanten wie Wasserstoffperoxid und/oder Ozon zum Einsatz kommen. Das Ozon muss immer an der Stelle, an der es angewendet werden soll, hergestellt werden. Eine Lagerung ist, im Gegensatz zu Wasserstoffperoxid, nicht möglich.

Oxidationsmittel	Name
UV/ O_3	UVOX-Verfahren
UV/ H_2O_2	UV-Perox-Verfahren
UV/ O_3/H_2O_2	kombiniertes UVOX-Verfahren
O_3/H_2O_2	Peroxon-Prozess
Fe^{2+}/H_2O_2	FENTON-Reaktion
Fe^{3+}/H_2O_2	FENTON-ähnliche Reaktion
$Fe^{3+}(Fe^{2+})/H_2O_2/UV$	Foto-unterstützte FENTON-Reaktion

Tabelle 3: Wichtige technische „Advanced Oxidation Processes“

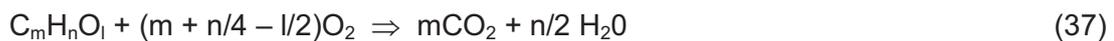
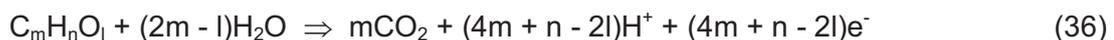
3.2 Anodische Oxidation

Generell unterscheidet man bei den elektrochemischen Oxidationsreaktionen in der Umwelttechnik zwischen direktem elektrochemischen Abbau der organischen Schadstoffe an der Anode und indirekten Verfahren mit Hilfe von starken Oxidationsmitteln.

3.2.1 Direkter anodischer Abbau

Ziel bei der elektrochemischen Behandlung von organischen Schadstoffen ist wiederum der vollständige oxidative Abbau wobei die Totaloxidation bzw. die Mineralisierung des organischen Schadstoffs zu CO_2 und H_2O angestrebt wird. In der Technik kommen dafür neuerdings diamantbeschichtete Elektroden zum Einsatz. Das Verfahren unter Verwendung von Diamantelektroden wurde deshalb als EAOP[®] eingeführt (electrochemical AOP) [13].

Die elektrochemische Reaktionsgleichung für die Totaloxidation mit der allgemeinen Summenformel $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_l$ lautet:



Oxidationen werden meist in sauren Elektrolyten durchgeführt. Die Löslichkeit von CO_2 ist in Säuren geringer als in alkalischen Elektrolyten (führt zur Bildung von Carbonat) und kann dann gasförmig aus diesem entweichen.

Als Maß für den oxidativen Abbau der organischen Substanz wird entweder der CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) oder der TOC (total organic carbon) herangezogen.

Der TOC-Wert ist ein wichtiger umwelttechnischer Summenparameter, der die Menge des organisch gebundenen Kohlenstoffs pro Volumen Abwasser in der Einheit $\text{mg}_{\text{org Kohlenstoff}} \text{ pro } \text{dm}^3_{\text{Abwasser}}$ angibt.

Der Reaktionsmechanismus des oxidativen Abbaus von organischen Molekülen ist naturgemäß äußerst komplex. Die Bildung von CO_2 verläuft über die sukzessive Abgabe von Elektronen an die Elektrode in zahlreichen Elementarreaktionen und über die Bildung von adsorbierten Zwischenstufen. Sehr reaktive Hydroxylradikale bilden in vielen Fällen das Oxidationsmittel. Diese werden primär aus der Oxidation von H_2O -Molekülen gebildet und auf der Metalloberfläche M adsorbiert:



Diese reagieren dann mit der organischen Verbindung R unter Bildung von CO₂ und H₂O:



Wichtig bei der anodischen Oxidation ist, dass die Elektrode ein deutlich positives Potential aufweist. Dies bewerkstelligt eine hohe Sauerstoffentwicklung als Neben- oder sogar Hauptelektrodenreaktion. Aus dieser Forderung heraus kommen nur Anoden mit hoher Sauerstoffüberspannung in Frage. Dazu gehören neben der diamantbeschichteten auch metalloxidbeschichtete (IrO₂, RuO₂, SnO₂ oder deren Mischoxide) Titanelektroden und Pb/PbO₂-Elektroden in Frage.

Mit der direkten anodischen Oxidation lässt sich eine Vielzahl von organischen Verbindungen elektrochemisch abbauen. Zum Einsatz kommen meist Durchflussreaktoren mit Rückführung. Über einen Vorratstank wird der Elektrolyt durch den Reaktor gefördert und so lange betrieben bis der Schadstoff vollständig abgebaut ist, wobei als Maß der TOC-Wert herangezogen wird [1].

Wie am Beispiel von Cyanid gezeigt, eignet sich der oxidative Abbau neben organische, auch für anorganische Verbindungen. Das aus galvanischen Bädern stammende Cyanid wird in alkalischer Lösung an Ti/RuO₂ oder PbO₂-Anoden zu Cyanat abgebaut.



3.2.1.1 EAOP® [13]

Wie schon erwähnt wird die Oxidation mittels diamantbeschichteter Elektrode EAOP® genannt. Generell sind Diamantelektroden oder BDD-Elektroden (boron doped diamond) seit den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts unter Elektrochemikern bekannt. Diese werden auch seit einigen Jahren sehr erfolgreich für die anodische Totaloxidation organischer Schadstoffe und auch für die Elektrosynthese eingesetzt.

Aufgebaut sind diese Elektroden durch einen Grundkörper (Metalle oder Halbleiter wie Silizium), der mit einer polykristallinen Diamantschicht mit einer Dicke von einigen tausendstel Millimeter überzogen ist. Um eine für die Elektrochemie hinreichende Leitfähigkeit zu erreichen, wird die Diamantschicht während der Herstellung mit Bor dotiert, wodurch spezifische Widerstände kleiner als 100 mOhm/cm erzielt werden. In Abbildung 3 ist eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Querschnitts durch eine solche Elektrode gezeigt [13].



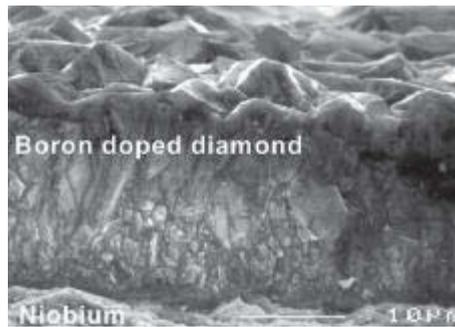


Abbildung 3: Querschnitt durch eine Diamantelektrode [13]

Im Vergleich zu anderen Materialien zeigt die dotierte Diamantelektrode keinerlei katalytische Eigenschaften, aber die bisher größte bekannte Überspannung für die Sauerstoffbildung in der Wasserelektrolyse was damit den großen Vorteil der Diamantelektrode beschreibt. Darüber hinaus bildet sich an deren Oberfläche keine störende Oxidschicht die einen Abbau von organischem Material behindern würde.

Man kann vereinfachend sagen, dass die wesentliche Anodenreaktion der Diamantelektroden die Wasserspaltung unter Bildung von Hydroxylradikalen und H^+ -Ionen ist. Die gebildeten Hydroxylradikale haben ein sehr hohes Oxidationspotential (+2,8 V) und ermöglichen somit die elektrochemische Synthese von starken Oxidationsmitteln sowie die vollständige Oxidation von organischen Verbindungen. Neben neuen elektrochemischen Synthesen eignen sich Diamantelektroden hervorragend für die Wasseraufbereitung, wobei sowohl industrielles Abwasser von organischen Verunreinigungen befreit, als auch Trinkwasser durch die gebildeten Oxidationsmittel desinfiziert werden kann. Der prinzipielle Mechanismus der Anodenreaktion wird in der folgenden Abbildung 4 verdeutlicht.

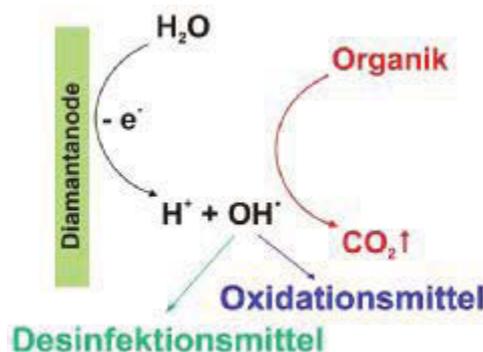


Abbildung 4: Bildung von Hydroxylradikalen an Diamantelektroden und Folgeprodukten [13]

Der Abbau von nahezu allen organischen Belastungen in Abwässern unabhängig von Art und Konzentration der jeweiligen organischen Substanz erfolgt aufgrund der sehr schnellen Kinetik und des extrem hohen Oxidationspotentials der Hydroxylradikale gleich wahrscheinlich. Entsprechend den Summenparametern TOC oder CSB kann an die Diamantelektrode eine spezifische Stromdichte angelegt werden, die genau die Hydroxylradikalmenge erzeugt, die für eine komplette Oxidation der Organik zu Kohlendioxid

benötigt wird. Diese Anpassung der Stromdichte ermöglicht in einem Batchverfahren eine Aufarbeitung mit sehr hohen Stromeffizienzen.

Weiters kommen immer mehr kombinierte Verfahren mit EAOP[®] zum Einsatz. Häufig lassen sich organische Substanzen nicht oder sehr schlecht biologisch abbauen welche in Abwässern enthalten sind. Dabei können organischen Belastungen durch Anoxidation mit EAOP[®] in biologisch abbaubare Stoffe überführt werden, welche dann z.B. mit Biofiltration weiterbehandelt bzw. abgebaut werden können.

Das Verfahren EAOP[®] eignet sich weiters besonders gut für das Recycling von Wasser da keine Abfälle wie Schlämme erhalten bleiben. Eine Anwendung ergibt sich zum Beispiel in dem Recycling von Toilettenspülwässern in transportablen Einrichtungen wie beispielsweise der Bahn. Hierbei werden die gesamten organischen Inhaltsstoffe des so genannten "Schwarzwassers" mineralisiert. Das aus dem Prozess hervorgehende klare Wasser ist zudem auch gleichzeitig vollständig desinfiziert und kann für weitere Spülvorgänge wieder verwendet werden. Die besonderen Vorteile liegen nicht nur in der Wassereinsparung, sondern auch in der erheblichen Gewichtsreduktion, da die transportierte Gesamtwassermenge (Frischwasser und Abwasser) deutlich niedriger ist. Solche Recyclingprozesse können weiterhin überall dort sinnvoll eingesetzt werden, wo die Wasserkosten aufgrund der benötigten Qualität sehr hoch sind, wie beispielsweise in der optischen oder Halbleiterindustrie.

Die in dem EAOP[®] erzeugten sauerstoffbasierten Oxidationsmittel sind in der Regel auch effiziente Desinfektionsmittel. Insbesondere Ozon ist hervorragend geeignet, um zentrale wie dezentrale Desinfektionsanlagen aufzubauen. Gegenüber der elektrochemischen Ozonerzeugung mit Bleidioxidelektroden, die schon lange bekannt ist, zeigen die Diamantelektroden einige Vorteile, wie höhere Stromausbeute, erheblich einfacheren konstruktiven Aufwand (z.B. die Möglichkeit Elektrodenstapel zur Ozonerzeugung aufzubauen) und höhere Stabilität (keine Batteriepufferung notwendig). Da Diamantelektroden sowohl kathodisch als auch anodisch einsetzbar sind, ist in normalem Trinkwasser auch ein Umpolen zur Vermeidung der Kalkablagerung möglich.

Bisher stand einer breiten industriellen Anwendung von dotierten Diamantelektroden der Umstand im Wege, dass keine großen Elektrodenflächen zur Verfügung standen. Mittlerweile sind diese jedoch in den verschiedensten Größen und Elektrodenformen kommerziell erhältlich [1].

Zusammengefasst haben Diamantelektroden Eigenschaften, die neue Anwendungen der Elektrochemie im täglichen Leben ermöglichen. Neben den elektrochemischen Syntheseverfahren wird die Wasseraufbereitung in den kommenden Jahren weltweit zunehmend an Bedeutung gewinnen. Der wesentliche Vorteil ist, dass als einzige Ressource elektrischer Strom benötigt wird und auf einen weiteren Chemikalieneinsatz verzichtet werden kann [13].



3.2.2 Indirekter anodischer Abbau

Die indirekte anodische Oxidation von Schadstoffen wirkt vom Prinzip her wie eine indirekte Elektrosynthese. Dabei werden die Elektronen nicht zwischen Elektrode und Substrat, sondern über einen organischen oder anorganischen Mediator übertragen. Als Mediator wird ein Redoxpaar (z.B.: $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) für die Oxidation oder Reduktion des Edukts eingesetzt. An der Elektrode wird dieser Mediator nach jedem Zyklus wieder regeneriert. Dieses Vorgehen steigert die Selektivität der Umsetzung und macht hochselektive Umwandlungen möglich, weil spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Mediator und dem Substrat genutzt werden können. Dieser Vorteil muss allerdings durch sorgfältiges Design und durchdachte Optimierung des Mediatorsystems erarbeitet werden, damit hohe Wechselzahlen verwirklicht werden können. In Tabelle 4 sind einige Standard-Gleichgewichtspotentiale von Redoxsystemen die für die indirekte elektrochemische Oxidation von Schadstoffen, für die chemische Oxidation sowie für die Desinfektion von Abwasser und Trinkwasser eingesetzt werden, dargestellt.

Redoxsystem	$\varphi_{00} / \text{V vs. NHE}$
$\text{O}_3 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{SO}_4^{2-}$	2,0
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	1,98
$\text{FeO}_4^{2-} + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 12 \text{H}_2\text{O}$	1,9
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1,842
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{ClO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4 \text{OH}^-$	1,71
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1,443

Tabelle 4: Standard-Gleichgewichtspotentiale von Redoxsystemen [1]

Im CerOx-Prozess, der ursprünglich für die Aufarbeitung von Plutonium in den 1960er Jahren entwickelt wurde, werden mit elektrochemisch regenerierbare Ce^{4+} -Ionen Kohlenwasserstoffe und chlorierte Kohlenwasserstoffe vollständig mineralisiert.



Die Delignifizierung von Recyclingabwässern in der Papierherstellung mit Violursäure ist ein Beispiel für einen großtechnischen Einsatz eines organischen Mediators [1].

3.3 EDTA

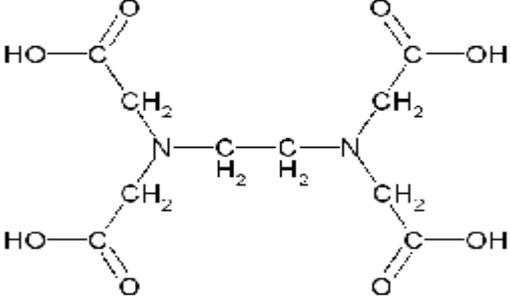
Strukturformel	
Andere Namen	Ethylendiamintetraacetat, Edetinsäure, Titriplex II [®] , Trilon B [®] , Cheloplex III [®]
Summenformel	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈
Kurzbeschreibung	Farblose Kristalle
CAS-Nummer	60-00-4
Molare Masse	292,246 [g/mol]
Dichte	8,60 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Schmelzpunkt	220°C (ab 150°C Zersetzung CO ₂ -Abgabe)
Dampfdruck	< 0,013 hPa (20 °C)
Löslichkeit	0,5 g/l (Wasser) (bei 20 °C)
R- und S-Sätze	R: 36 - 52/53 S: 61
LD ₅₀ (Ratte)	2580 mg/kg (oral)

Tabelle 5: Eigenschaften EDTA [14]

3.3.1 Allgemeines

EDTA zählt zu den starken Komplexbildnern und bildet besonders stabile 1:1-Komplexe mit Kationen mit einer Ladungszahl von mindestens +2. Neben den beiden freien Elektronenpaaren des Stickstoffatoms kann EDTA auch vier Carboxyl-Gruppen für eine Komplexverbindung zur Verfügung stellen, sich also 6-fach an ein Kation binden. Auch mit Kationen die eine äußerst geringe Tendenz zur Bildung von Komplexen haben (z.B.: Calcium) vermag EDTA starke Komplexe zu bilden welche Chelatkomplexe genannt werden. Besonders stabile Komplexe bildet EDTA mit Cu²⁺, Fe³⁺ und Co³⁺.

Die freie Säure ist schlecht, vor allem bei niedrigem pH-Wert, die Salze sind jedoch sehr gut in Wasser löslich. EDTA und seine Alkali- und Erdalkalisalze (sog. Editate) reagieren ähnlich wie Ethylendiamin mit vielen Metall-Ionen unter Bildung nicht ionisierter Chelate, was man ausnutzt, um störende Metallsalz-Ablagerungen aufzulösen und zu beseitigen. Hergestellt wird es aus Ethylendiamin und Chloressigsäure oder durch saure oder alkalische Cyan-Methylierung von Ethylendiamin mit Formaldehyd und Blausäure.



3.3.2 Verwendung

EDTA ist einer der am häufigsten eingesetzten Komplexbildner in der Industrie. Dementsprechend ergibt sich eine große Palette von Anwendungsmöglichkeiten wobei hier die wichtigsten aufgezählt sind.

- Industrielle Reinigung (Chelatbildner für Metall-Ionen in der Wasserbehandlung)
- Detergenzien: EDTA ist in vielen Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten (Bindung von Ca^{2+} und Mg^{2+} , Enthärtung)
- Photoindustrie: Fe(III)-EDTA ist ein wichtiger Bestandteil (Oxidationsmittel) in der Farbenentwicklung
- Papierindustrie: zur Komplexierung von Fe- und Mn-Ionen, welche bei der chlorfreien Bleiche das Wasserstoffperoxid deaktivieren)
- Agrochemikalien: Fe(III)-, Cu- und Zn-EDTA werden als Dünger verwendet, vor allem auf kalkhaltigen Böden

Weitere Anwendungen von EDTA sind:

- Textilindustrie: Stabilisation von Bleichbädern
- Nahrungsmittel: Als Konservierungsstoff (Bindung von essentiellen Metallen, damit mikrobielles Wachstum verhindert wird)
- Kosmetika: ebenfalls als Konservierungsstoff
- Medizin: EDTA wird zur Behandlung von Metallvergiftungen eingesetzt. Dabei wird EDTA injiziert um den Körper zu "reinigen". In der diagnostischen Medizin wird EDTA als Kalziumpuffer eingesetzt und dient so beispielsweise der Antikoagulation von Blutproben.

Auch in der analytischen Chemie wird EDTA z.B.: als Komplexon III-Maßlösung dazu benutzt, in einer komplexometrischen Titration Metallionen wie Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} oder Mg^{2+} quantitativ zu bestimmen [14],[15],[16].

EDTA und seine Metallkomplexe gelangen fast ausschließlich über das Abwasser in die Umwelt. Durch die Diskussion der Aufnahme von EDTA in die Gefahrenstoffliste der EU-Wasserrichtlinie steigt das Interesse der Industrie Verfahren zu entwickeln, diesen Schadstoff zu entfernen bzw. soweit zu behandeln, dass biologisch abbaubare Substanzen entstehen [17].



4 Experimenteller Teil

4.1 Analytik

4.1.1 Grundlagen der HPLC

Die HPLC (High Performance Liquid Chromatography oder Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) ist eine der wichtigsten instrumentell-analytischen Trenn- und Bestimmungsmethoden in Chemie, Biowissenschaften, Pharmazie, Medizin, Biotechnologie und Umweltschutz. Der häufige Einsatz dieser analytischen Trenntechnik beruht auf ihrer Empfindlichkeit und einfachen Eignung zur genauen quantitativen Bestimmung sowie zur Trennung nichtflüchtiger oder thermisch labiler Verbindungen und vor allem ihrer weit verbreiteten Anwendbarkeit auf Substanzen, die von vorrangigem Interesse für die Industrie, viele Wissenschaftsbereiche und für die Öffentlichkeit sind [18],[19].

Diese wurde auch für die Bestimmung des Abbaus von EDTA in dieser Arbeit herangezogen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der HPLC ist die Löslichkeit der zu analysierenden Substanzen in einem Lösungsmittel. Die Probe wird mit einer mobilen (flüssigen) Phase (Eluent) durch das chromatographische System transportiert und an der in einer Trennsäule befindlichen stationären Phase in einzelne Komponenten getrennt. Die Probenbestandteile gehen mit der stationären Phase unterschiedlich starke Wechselwirkungen ein, wodurch sie verschieden stark zurückgehalten werden und das Säulenende nach unterschiedlichen Retentionszeiten verlassen. Die Retentionszeit ist also die Zeit, die der Analyt benötigt um nach der Injektion den Detektor zu erreichen, was eine Identifikation der Substanz erst ermöglicht. Die quantitative Auswertung erfolgt in den meisten Fällen über die Peakfläche.

Die wichtigsten Komponenten einer HPLC-Anlage sind in Abbildung 5 dargestellt. Kernstück des chromatographischen Trennprozesses ist die Säule. Die Säulen bestehen meist aus Hochdruckglas oder rostfreiem Stahl und haben Innendurchmesser von 1 – 6 mm für analytische und bis zu mehreren cm für präparative Zwecke, die entsprechenden Säulenlängen betragen 5 - 100 cm. Hohe Anforderungen werden an die stationäre Phase gestellt: Die Teilchen müssen druckstabil sein und sollen einen definierten Durchmesser (3-10 μm für analytische, 10 - 100 μm für präparative Trennungen) haben. Diese geringe Partikelgröße erfordert aber die Anwendung hoher Drücke bis zu 400 bar, was mit hohem technischem Aufwand verbunden ist. Auf diese Weise erreicht man aber besonders hohe Trennleistungen mit theoretischen Bodenzahlen um 20.000, in manchen Fällen sogar bis zu 60.000/m [18].

Zur Detektion der getrennten Komponenten wird wegen seiner leichten Handhabbarkeit überwiegend der UV/VIS Detektor eingesetzt. Je nach Problemstellung werden auch andere Detektoren wie refraktometrische und elektrochemische Detektoren sowie Fluoreszenz-Detektoren verwendet.



- (1) Lösungsmittelreservoir
- (2) Fritte
- (3) HPLC-Pumpe
- (4) Pulsationsdämpfer
- (5) Spülventil
- (6) Manometer
- (7) Vorsäule
- (8) Injektionspritze
- (9) Einspritzventil
- (10) Säule
- (11) Thermostatenofen
- (12) Detektor
- (13) Schreiber
- (14) Abfallgefäß

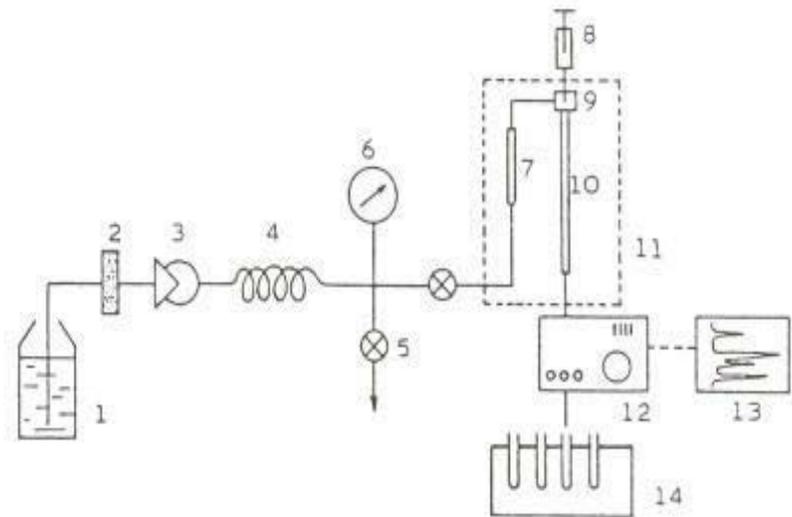


Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage [20]

4.1.2 UV/VIS Detektor

Prinzipiell beschreibt UV/VIS die Elektronenspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich (Wellenlängenbereich 180 – 800 nm). Die Absorption von Lichtquanten entsprechender Energie bewirkt, dass Elektronen in höhere Energiezustände überführt werden. Beim UV/VIS Detektor wird die Lichtabsorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge ermittelt. Er kann prinzipiell alle Verbindungen detektieren, die im UV- oder im VIS-Bereich Strahlung absorbieren. Verbindungen, die nicht in diesem Bereich Strahlung absorbieren, können durch Derivatisierung (z.B. mit aromatischen Derivatisierungsreagenzien) so umgewandelt werden, dass diese detektierbar werden [18].

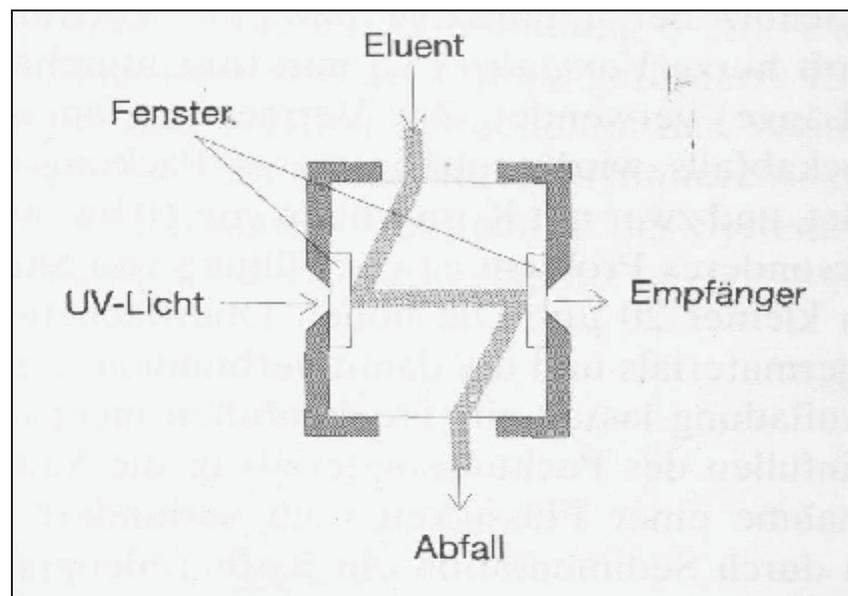


Abbildung 6: Durchflusszelle für die UV-Detektion in der HPLC

Zur Messung der Lichtabsorption des Eluenten am Säulenausgang wird eine Küvette in Form einer Durchflusszelle verwendet. Eine Z-förmige Konstruktion einer Durchflussküvette ist in Abbildung 6 gezeigt. Zur Vermeidung von Peakverbreiterungen wird das Küvettenvolumen minimiert und beträgt 1 bis 10 μl . Die Schichtdicke d der Küvette variiert zwischen 2 und 10 mm. Die Küvettenfenster müssen für die Messungen im UV-Bereich aus Quarz gefertigt sein [21].

4.1.2.1 Detektionsprinzip

Die Absorption der eingestrahlten UV/VIS-Strahlung durch den Analyten ergibt sich aus der Differenz der Intensität des Strahlenganges ohne Probe und der Intensität nach Durchstrahlung der Probe. Die Absorption basiert bei organischen Verbindungen auf dem Effekt der elektronischen Anregung von π -Elektronensystemen. Wichtig sind die mit hoher Wahrscheinlichkeit auftretenden $\pi \rightarrow \pi^*$ - und die energetisch am niedrigsten liegenden $n \rightarrow \pi^*$ - Übergänge. Die Wahrscheinlichkeit der Lichtabsorption bei einer gegebenen Wellenlänge λ ist durch den molaren Absorptionskoeffizienten ε (Extinktionskoeffizient) charakterisiert. Bei monochromatischer Strahlung gilt daher ein linearer Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration c (analog zum Lambert-Beer'schen Gesetz):

$$E = \varepsilon(\lambda) \cdot d \cdot c \quad (43)$$

Die Sensitivität des Detektors für einen Analyten ist am größten, wenn die Wellenlänge gewählt wird, bei der im UV-Spektrum ein Maximum vorliegt. Komplette UV-Spektren enthalten relativ wenig Information über die Struktur des Analyten und benötigen durch die geringe Anzahl von Scans pro Zeiteinheit lange für die Aufnahme, deshalb wird häufig bei nur einer Wellenlänge gemessen. Die Selektivität des UV/VIS-Detektors kann durch die Wahl der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes variiert werden.

Die Absorption von UV-Strahlung muss auch für die Auswahl des Eluenten bedacht werden. Es ist für jeden Eluenten eine minimale Messwellenlänge gegeben, da unterhalb dieser das Lösungsmittel selbst absorbiert und die Probe somit nicht mehr gemessen werden kann [16],[21].

4.1.3 TOC-Analyse

Der gesamte organische Kohlenstoff oder TOC (engl.: total organic carbon) ist ein Summenparameter in der Wasser- und Abwasseranalytik und spiegelt die Belastung des Wassers mit organischen Stoffen wider. Grundlegend erfolgt die Bestimmung durch Oxidation von organischem Kohlenstoff (org. C) in Wasser durch Verbrennung zu Kohlenstoffdioxid, nach Zugabe eines geeigneten Oxidationsmittels, mittels UV- oder einer anderen energiereichen Strahlung [22].



4.1.3.1 Begriffe und Messprinzip

- **TC (Gesamtkohlenstoff)**

Als TC (total carbon) bezeichnet man dem im Wasser enthaltenen organisch gebundenen und anorganisch gebundenen Kohlenstoff, einschließlich des elementaren Kohlenstoffs [22].

Das Messprinzip beruht auf einer TC-Verbrennungsröhre die mit einem Oxidationskatalysator gefüllt ist und bis zu 680°C erhitzt wird. Trägergas (hochreine Luft) wird in diese Röhre geleitet, nachdem es auf eine Flussrate von 150 ml/min durch einen Druckregler und einen Massenflussregler eingestellt und befeuchtet wurde. Nachdem die Probe mit Hilfe eines Probeninjektors in die TC-Verbrennungsröhre eingeführt wurde, verbrennt der TC-Bestandteil der Probe oder zerfällt zu CO₂. Das Trägergas, das Verbrennungsprodukte aus der TC-Verbrennungsröhre enthält, fließt durch ein IC-Reaktionsgefäß, kühlt ab und wird von dem Entfeuchter getrocknet. Danach wird es durch einen Halogenabsorber in die Probenkammer des non-dispersiven Infrarotgasanalysators (NDIR) geleitet, wo CO₂ gemessen wird. Der NDIR erzeugt bei der Messung von CO₂ ein Signal (Analogsignal), was zu einem Peakausschlag führt, dessen Fläche mit Hilfe eines Computers berechnet wird.

Die Peakfläche ist proportional zu der TC-Konzentration der Probe. Wenn die Kalibrierungskurvengleichung, die das Verhältnis zwischen Peakfläche und TC-Konzentration angibt, durch Messung von TC-Standarlösungen erhalten wurde, kann die TC-Konzentration der Probe aufgrund der Berechnung der Peakfläche bestimmt werden [23].

- **TIC (gesamter anorganischer Kohlenstoff)**

Als TIC (total inorganic carbon) bezeichnet man im Wasser enthaltenen elementaren Kohlenstoff, gesamtes Kohlenstoffdioxid, Cyanid, Cyanat und Thiocyanat [22].

Die Probe wird mit Hilfe eines Probeninjektors in einen Reaktionsbehälter eingeführt, wo Trägergas in Form von kleinen Blasen durch die Lösung fließt, die durch das TIC-Reagenz angesäuert wird. Nur der Anteil der Probe wird zu CO₂ zersetzt, das durch das NDIR gemessen wird. Die TIC-Konzentration kann in der gleichen Weise bestimmt werden wie die TC-Konzentration. Kohlenstoff in Form von Karbonaten und Kohlenwasserstoffen kann wie IC gemessen werden [23].

- **TOC (gesamter organischer Kohlenstoff)**

Der TOC ist der im Wasser enthaltene organisch gebundene Kohlenstoff, gebunden an gelösten oder suspendierten Stoffen [22].

Die TOC-Konzentration erhält man durch Abzug der TIC-Konzentration von der TC-Konzentration [23].



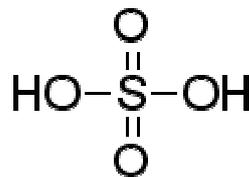
4.2 Verwendete Chemikalien

Die für die verschiedenen Versuche und Analyse der Proben verwendeten Chemikalien sind nachfolgend aufgelistet. Dabei sind jeweils der Hersteller bzw. die Produktnummer der jeweiligen Substanz sowie die wichtigsten physikalisch/chemischen Eigenschaften aufgelistet.

Für die Herstellung des Elektrolyten wurde Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz-Dihydrat als EDTA-Träger sowie Natriumsulfat zur Erhöhung der Leitfähigkeit verwendet. Für die Einstellung der gewählten pH-Werte diente als Verlaugungsmittel Natriumhydroxid bzw. wurde Schwefelsäure für das Ansäuern eingesetzt.

Weiters wurde für die HPLC-Analyse Tetrabutylammoniumhydroxid und Tetrabutylammoniumbisulfat für die Herstellung des Eluenten bzw. Tetrabutylammoniumbisulfat und Eisen(III)-nitrat-Nanohydrat für die Herstellung der Derivatisierungslösung verwendet.

4.2.1 Schwefelsäure



(Carl Roth 4623.2)

Chemische Formel	H_2SO_4
Gefährlichkeitsmerkmale	ätzend
Molare Masse	98,08 [g/mol]
Dichte	1,84 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Löslichkeit	unbegrenzt in Wasser
Farbe	farblos
Geruch	stechend
Form	flüssig

Tabelle 6: Physikalisch / chemische Eigenschaften von Schwefelsäure [24]

4.2.2 Natriumsulfat



(Sigma-Aldrich 239313)

Chemische Formel	Na_2SO_4
Gefährlichkeitsmerkmale	keine
Molare Masse	142,04 [g/mol]
Dichte	2,70 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Farbe	weiß
Geruch	geruchlos
Form	fest (Pulver)

Tabelle 7: Physikalisch / chemische Eigenschaften von Natriumsulfat [25]

4.2.3 Natriumhydroxid

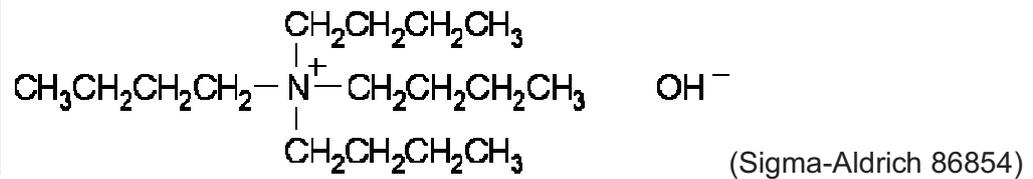


(Sigma-Aldrich 30620)

Chemische Formel	NaOH
Gefährlichkeitsmerkmale	ätzend
Molare Masse	40,00 [g/mol]
Dichte	2,13 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Löslichkeit	gut löslich in Wasser
Farbe	weiß
Geruch	geruchlos
Form	fest (Pellets)

Tabelle 8: Physikalisch / chemische Eigenschaften von Natriumhydroxid [26]

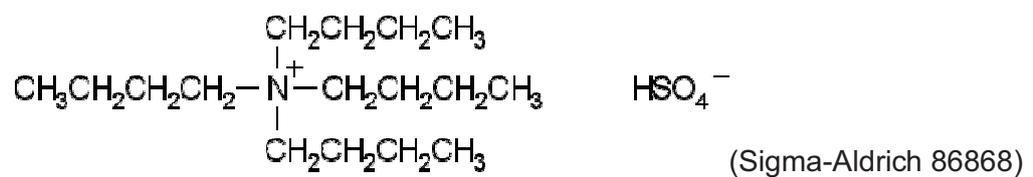
4.2.4 Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung



Chemische Formel	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{OH})$
Gefährlichkeitsmerkmale	ätzend
Molare Masse	259,47 [g/mol]
Dichte	0,98 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Farbe	grün- bzw. bräunlichgelb
Geruch	geruchlos
Form	flüssig

Tabelle 9: Physikalisch / chemische Eigenschaften von Tetrabutylammoniumhydroxid [27]

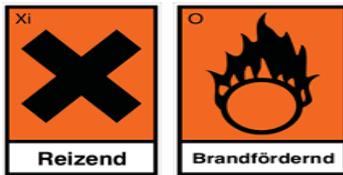
4.2.5 Tetrabutylammoniumbisulfat



Chemische Formel	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{HSO}_4)$
Gefährlichkeitsmerkmale	reizend
Molare Masse	339,53 [g/mol]
Dichte	0,98 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Farbe	weiß
Geruch	stechend
Form	fest (Salz)

Tabelle 10: Physikalisch / chemische Eigenschaften von Tetrabutylammoniumbisulfat [28]

4.2.6 Eisen(III)-nitrat-Nanohydrat

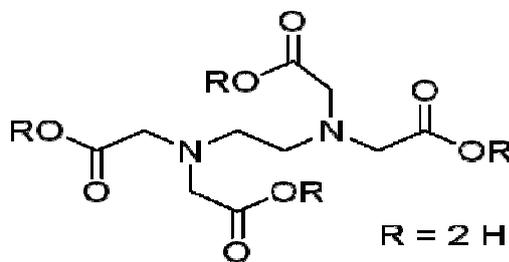


(Merck 103883)

Chemische Formel	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
Gefährlichkeitsmerkmale	Reizend, brandfördernd
Molare Masse	404,00 [g/mol]
Dichte	1,68 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Farbe	violett
Geruch	stechend
Form	fest (Salz)

Tabelle 11: Physikalisch / chemische Eigenschaften von Eisen(III)-nitrat-Nanohydrat [29]

4.2.7 Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz-Dihydrat



- H₂O
- H₂O

R = 2 H and 2 Na (Sigma-Aldrich 03685)

Chemische Formel	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Gefährlichkeitsmerkmale	gesundheitsschädlich
Molare Masse	372,24 [g/mol]
Farbe	weiß
Form	fest (Pulver)

Tabelle 12: Physikalisch / chemische Eigenschaften von Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz-Dihydrat [30]

4.3 Versuchsaufbau

Der in Abbildung 7 schematisch dargestellte Versuchsaufbau besteht aus folgenden Komponenten:

1. Elektrolysezelle
 - a. Anode
 - b. Kathode
2. Elektrolytkreislauf mit Pumpe
3. pH-Wert Messeinrichtung
4. Kryostat
5. Stromversorgung
6. Stromstärkemesseinrichtung

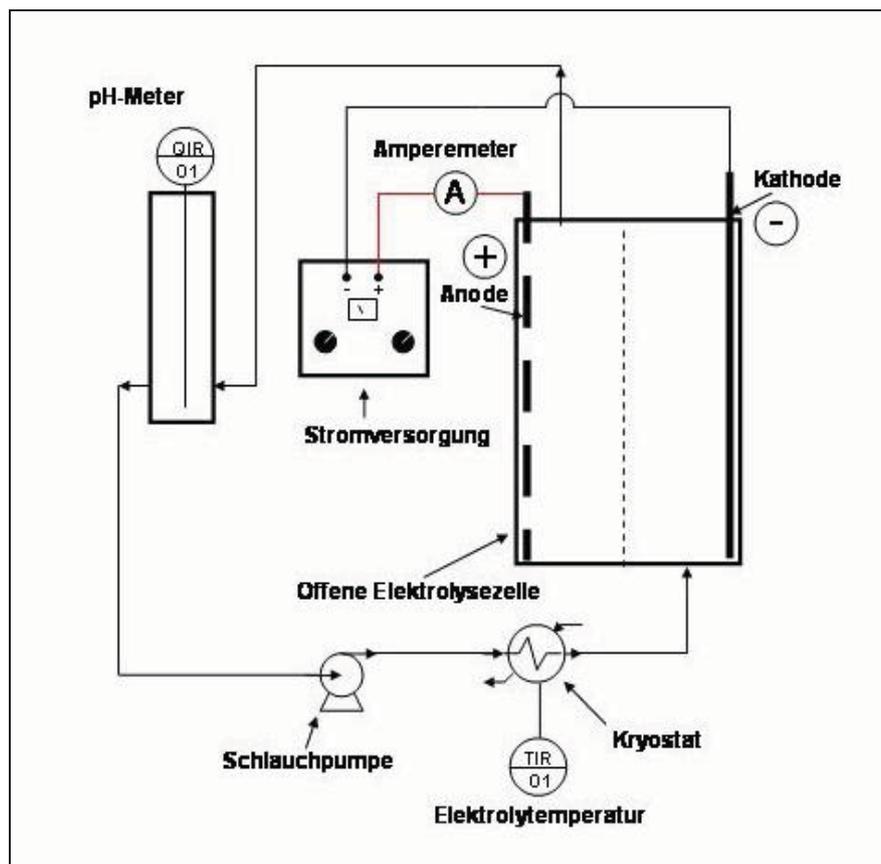


Abbildung 7: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage

In folgenden Kapiteln werden die verwendeten Komponenten und Anlagenteile näher beschrieben.

4.3.1 Elektrolysezelle



Abbildung 8: Elektrolysezelle

Für die Elektrolyse wurde die in Abbildung 8 dargestellte Zelle verwendet. Dabei handelt es sich um eine offene Elektrolysezelle d.h. Anoden- und Kathodenraum sind nicht durch eine Membran getrennt sondern offen ausgeführt. Diese wurde in der institutseigenen Werkstätte hergestellt. Die Zelle besteht aus zwei Teilen die mit 8 Gewindestangen M6 und dazugehörigen Muttern verschraubt sind. Dazwischen befindet sich eine Dichtung aus Viton um sicher zu stellen, dass während des Versuchsablaufs kein Elektrolyt verloren geht. Daraus ergeben sich Gesamtabmessungen der Zelle von 162 x 108 x 90 mm mit einer Wandstärke von 20 mm. Aus diesen ergibt sich nun ein nutzbarer Rauminhalt für den Elektrolyten von 580 cm³.

Damit keine Wechselwirkung des Elektrolyten mit dem Zellenmaterial auftritt wurde säure- bzw. laugenbeständiges Hart-PVC verwendet. Der vordere Teil ist mit einem Sichtfenster aus Plexiglas versehen um während der Versuchsdurchführung Einblick in den Reaktorraum zu ermöglichen.

Die Rückseite ist mit Anschlüssen für den Zu- und Ablauf des im Kreis geführten Elektrolyten versehen. Im Reaktionsraum befinden sich außerdem Führungsnuten um die Anodenhaltung bzw. die Kathode zu fixieren.

4.3.2 Elektroden

Die für die Elektrolyse verwendeten Elektroden sind in Abbildung 9 dargestellt und werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.

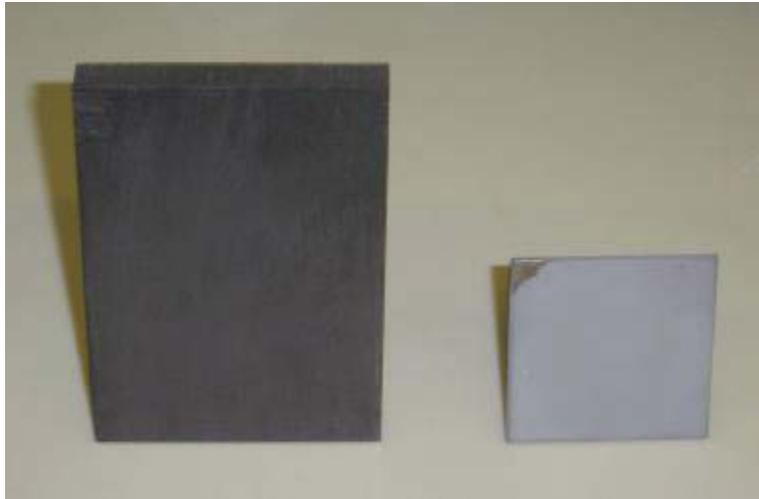


Abbildung 9: Elektroden (Graphitkathode links, Diamantanode rechts)

4.3.2.1 Kathode

Eigenschaft		ET 10
Rohdichte	[g/cm ³]	1,75
Porosität	[%]	13
Härte	[Shore]	> 60
spez. elektrischer Widerstand	[μΩm]	15
Zugfestigkeit	[MPa]	30
Biegefestigkeit	[MPa]	50
Druckfestigkeit	[MPa]	100
E-Modul	[GPa]	11
C.T.E.	[K ⁻¹]	3,5·10 ⁻¹⁶
Wärmeleitfähigkeit	[W/mK]	105
Aschewert	[ppm]	100
Korngröße	[μm]	150

Tabelle 13: Materialeigenschaften des verwendeten Elektrographits

Als Kathode wurde Elektrographit der Marke Ibiden (Bezug über Fa. HESCHKE) mit einer Abmessung von 105 X 71 x 10 mm verwendet. Diese Elektroden sind gut leitend und kostengünstig. Die Herstellung von Graphitelektroden erfolgt durch Vermischung von Elektrodenkoks bestimmter Körnung mit Bindemittel. Diese Masse wird in die gewünschte Form gepresst, bei 1000-1300°C gebrannt und später bei 2400-2800°C graphitisiert. Diese Qualität hat sich gut bewährt, die Spezifikation ist in Tabelle 13 zusammengefasst.

4.3.2.2 Anode

Als Anode wurde eine Diamantelektrode mit dem Grundkörper Niob, Marke Diachem®, vom Fraunhofer-Institut verwendet. Die Abmessungen dieser Elektrode betragen 50 x 50 x 2 mm. Daraus ergibt sich eine Fläche von 2.500 mm². Da dadurch die Elektrode für die Führungsnuten in der Elektrolysezelle zu klein ist, wurde eine Anodenhalterung angefertigt um diese in der Zelle fixieren zu können.

4.3.2.3 Weitere Messeinrichtungen und Anlagenteile

→ **Elektrolytkreislauf**

Für die Kreislaufführung des Elektrolyten kommen säure- bzw. laugenbeständige Kunststoffschläuche zum Einsatz. Beginnend beim Zellenauslauf führt dieser über die Messeinrichtung des pH-Wertes, einer Laborpumpe vom Typ 502S der Marke Watson-Marlow und über ein Kyrostat zurück in die Zelle.

→ **pH-Wert Messeinrichtung**

Da der pH-Wert nicht direkt in der Zelle gemessen werden kann, das elektrische Feld beeinflusst die Messung, ist unmittelbar nach der Zelle ein Gefäß installiert in der die pH-Glaselektrode (Polilyte Lab Hamilton) eingeschoben wird. Dabei wird diese an der Spitze ständig vom Elektrolyten umflossen um eine kontinuierliche Messung zu gewährleisten. Verbunden ist die Glaselektrode mit einem pH-Meter (WTW pH 522) welches den aktuellen pH-Wert liefert.

→ **Temperaturregelung**

Für die Aufrechterhaltung der gewünschten Elektrolyttemperatur bzw. für die Gewährleistung von isothermen Bedingungen bei der Oxidation dient ein Kyrostat der Marke Lauda vom Typ ecoline RE104 mit einem Lauda E200 Wärmetauscher. Um die auftretenden Wärmeverluste über Schlauchverbindungen, die Zellwände und sonstige Anlagenteile zu kompensieren, fließt der Elektrolyt ständig durch eine im Gerät angebrachte Heiz- bzw. Kühlschlange. Über das LCD-Display kann die aktuelle Temperatur abgelesen sowie die gewünschte Soll-Temperatur des Elektrolyten in einem Bereich von -20°C bis 100°C eingestellt werden.



→ Stromversorgung

Als Stromquelle dient ein Labornetzgerät (Laboratory power supply EA-PS3032-10B) das die Wechselspannung des Netzes in die für die Elektrolyse notwendige Gleichspannung umwandelt. Über zwei Drehknöpfe kann die gewünschte Stromstärke (galvanostatisch) bzw. Spannung (potentiostatisch) eingestellt werden.

→ Stromstärkemesseinrichtung

Für die Einstellung bzw. für die Aufzeichnung der genauen Stromstärke dient ein Multimeter der Marke Fluke 83 welches als Amperemeter betrieben wird. Dieses ist zwischen die elektrische Leitung zur Anode geschaltet.

4.4 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung gliedert sich in folgende 5 Punkte:

1. Festlegung der Versuchsparameter
2. Herstellung der Elektrolyten
3. Durchführung
4. Analyse
5. Auswertung

4.4.1 Festlegung der Versuchsparameter

Zur Untersuchung der Oxidation von EDTA und in weiterer Folge von den dadurch entstandenen organischen Produkten und Zwischenprodukten wurden die Parameter Stromdichte, pH-Wert und Temperatur variiert. Es wurden die in Tabelle 14 zusammengestellten Betriebswerte gewählt.

4.4.1.1 Wahl der Stromdichte

Stromdichte j [A/m ²]	Stromstärke I [A]	Versuchsdauer t [h]	elektr. Ladung $Q_{\text{gew.}}$ [As]
20	0,042	50	7560
40	0,084	27	8164
60	0,126	24	10886
80	0,169	24	14601
100	0,211	24	18230
150	0,316	7	7963
200	0,422	5	7596
240	0,506	5	9108

Tabelle 14: Ausgangswerte für Stromdichteveriation



Die Stromdichte wurde auf Basis der Veröffentlichung von Zelenka et al. [31] gewählt. Die Werte der Stromstärke I und der Versuchsdauer t sind in Tabelle 14 dargestellt.

– Berechnung der Stromstärke I

Aus den gewählten Stromdichten kann die Stromstärke, die bei der Elektrolyse angelegt werden muss, berechnet werden. Da die Oxidation ausschließlich an der Anode erfolgt, ist die Fläche A_{Anode} entscheidend. Durch die Anordnung der Anode in der Zelle bzw. durch die Probenahme verringert sich die nutzbare Fläche von 2500 mm^2 und muss gemittelt werden. Daraus ergibt sich eine durchschnittliche effektive Fläche von 2108 mm^2 bzw. $0,002108 \text{ m}^2$. Aus dieser ergibt sich die Stromstärke.

$$I_j = j * A_{\text{Anode}}$$

$$I_{20} = 20 \frac{\text{A}}{\text{m}^2} * 0,002108 \text{ m}^2 = \underline{0,042 \text{ A}}$$

$$I_{40} = \dots$$

– Berechnung der elektrischen Ladung Q

Basis der Untersuchung ist die benötigte theoretische elektrische Ladung $Q_{\text{theor.}}$ für den Totalabbau von EDTA, zu CO_2 und H_2O . Sie ergibt sich aus dem 2. Faradayschen Gesetz. Es muss zuerst die Wertigkeit v von EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) näher betrachtet werden. Diese ergibt sich aus den enthaltenen $10 * \text{C}^{4+}$ (Kohlenstoff) und $16 * \text{H}^+$ (Wasserstoff) zu insgesamt $v=56$.

Neben den bekannten Größen der Molmasse von $292,25 \text{ g/mol}$ und der Faradayschen Konstante ($F = 96486 \text{ As}$) ist noch die Konzentration von EDTA erforderlich. Diese beträgt im verwendeten synthetischen Abwasser $1,34 \text{ mmol/l}$ bzw. $391,67 \text{ mg/l}$ [32].

$$Q_{\text{theor.}} = \frac{c_{\text{EDTA}} * v * F}{MM_{\text{EDTA}}} = \frac{0,39167 \frac{\text{g}}{\text{l}} * 56 * 96486 \text{ As}}{292,25 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = \underline{7241,32 \text{ As}}$$

$$Q_{\text{theor.}} \approx \underline{7241 \text{ As}}$$

Theoretisch ist also eine elektrische Ladung von 7241 As für den Totalabbau der im Elektrolyten enthaltenen EDTA notwendig.



– Berechnung der Versuchsdauer

Aus der elektrischen Ladung bzw. der erforderlichen Stromstärke kann nun die Versuchsdauer t berechnet werden. Die berechneten Werte werden auf volle Stunden aufgerundet um die erforderliche elektrische Ladung sicher zu überschreiten.

$$t_j = \frac{Q_{theor.}}{I_j}$$

$$t_{20} = \frac{7241As}{0,042A * 3600 \frac{S}{h}} = \underline{47,89h}$$

$$t_{20,gew.} = \underline{50h}$$

$$Q_{20} = t_{20,gew.} * I_{20} = 50h * 3600 \frac{S}{h} * 0,042A = \underline{7560As}$$

$$\rightarrow \underline{Q_{20} > Q_{theor.}}$$

– Wahl der Probenahmezeitpunkte

Ingesamt wurden je Versuch 14 Proben entnommen. Bei der geringsten Stromdichte von 20 A/m² ergibt sich die längste Versuchsdauer von 50 h. Bei der Probenahme wurden in den ersten 8 verfügbaren Stunden kürzere Zeitintervalle gewählt um den Abbau näher untersuchen zu können. Diese ergaben sich dann zu den Zeitpunkten von 0, 5, 15 und 30 Minuten bzw. 1, 2, 4, und 8 Stunden nach Versuchsbeginn. Anschließend wurden weitere 4 auf den folgenden Tag zu 24, 26, 30 und 32 und die letzten 2 Proben auf 48 und den berechneten 50 Stunden nach Versuchsbeginn gelegt, um einen aussagekräftigen Verlauf darzustellen. Um die Versuche besser untereinander vergleichen zu können wurde über die elektrische Ladung und der jeweiligen Stromdichte auf die einzelnen Probenahmezeitpunkte rückgerechnet und gegebenenfalls auf volle Minuten gerundet.

4.4.1.2 Wahl des pH-Wertes

Neben dem pH-Wert der Ausgangslösung von 4,9 sind weitere drei pH-Werte auf Basis von repräsentativen Abwasser-pH-Werten unter Berücksichtigung vom Dissoziationsgrad der EDTA (Abbildung 10) gewählt worden. Um den sauren Bereich näher untersuchen zu können wurde ein pH-Wert von 3,5 gewählt bei dem sich bei der Dissoziationsstufe 2 ein hoher Grad der Dissoziation ergibt. Um den neutralen und den basischen Bereich abzudecken wurden außerdem die pH-Werte von 7,0 und 9,0 gewählt. Auch hier ergibt sich jeweils ein hoher Grad der Dissoziation bzw. weitgehend reale Ausgangswerte von Abwässern.



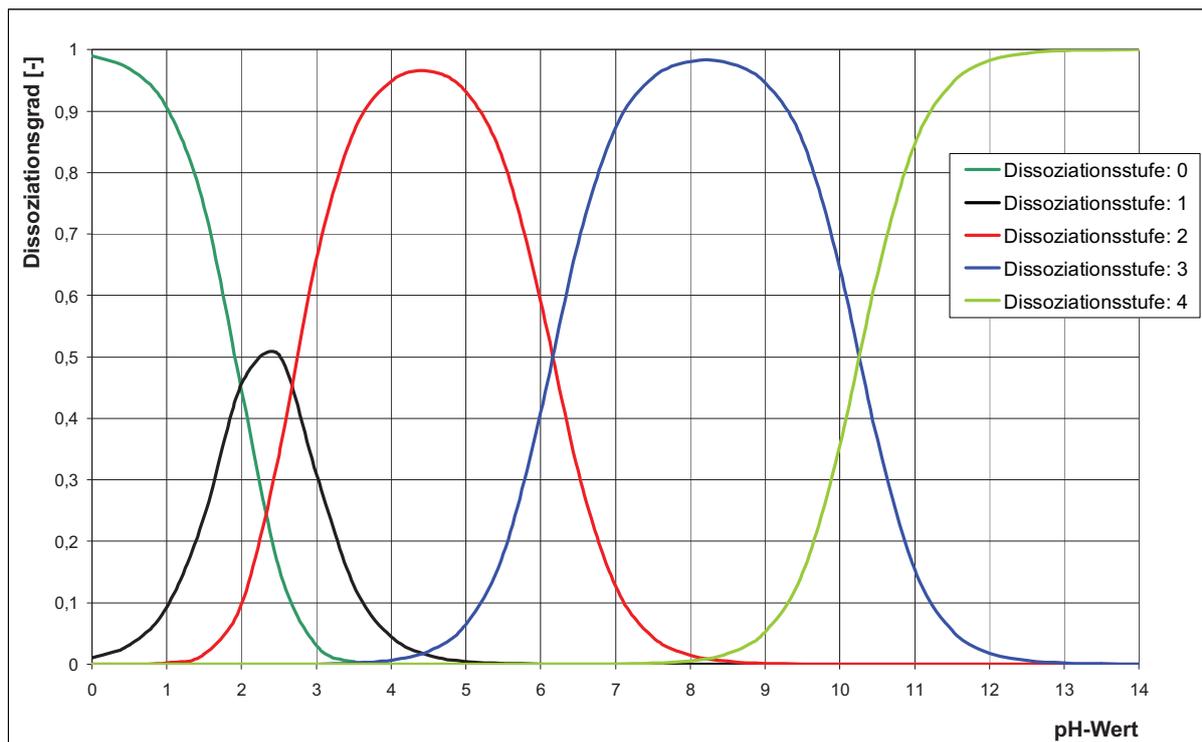


Abbildung 10: Dissoziation der EDTA

4.4.1.3 Wahl der Temperatur

Die Variation der Abwasser- bzw. Elektrolyttemperatur stellte den letzten zu untersuchenden Parameter dar. Für die Versuchsreihe der Stromdichtevariation wurde eine durchschnittliche Umgebungstemperatur von 25°C gewählt. Temperaturen von 33°C und 40°C sollen weitere industrielle Abwässer aus Prozessen bzw. bei wärmerer Umgebung simulieren. Um den Abbau auch in kühlerer Umgebung zu untersuchen wurde eine Temperatur von 16°C gewählt. Bei den Werten bedarf es außerdem nicht viel an Kühl- bzw. Heizleistung des Wärmetauschers um diese Temperaturen halten zu können.

4.4.2 Herstellung des Elektrolyten

4.4.2.1 Elektrolyt für die Stromdichtevariation

Für die erste Versuchsreihe der Stromdichtevariation wurden 10 Liter des Elektrolyten vorbereitet. Dies war notwendig um konstante Ausgangsbedingungen über die Reihe zu gewährleisten bzw. um einen gravimetrischen Fehler zu vermeiden.

Für eine ausreichende Leitfähigkeit des Elektrolyten wurde Natriumsulfat mit einer Konzentration von 0,05 mol/l gewählt. Ein wichtiger Punkt ist, dass das verwendete Salz den Abbauprozess nicht beeinflusst. Aus dieser Bedingung heraus ergibt sich eine Einwaage von 7,0216 g Na_2SO_4 pro Liter Elektrolyten. Für eine Menge von 10 Liter wurden 70,216 g Na_2SO_4 auf einer Laborwaage in einen 5 l Maßkolben eingewogen



Für die Herstellung des EDTA belasteten synthetischen Abwassers wurde Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz-Dihydrat mit einer Molmasse von 372,24 g/mol verwendet. Für eine Konzentration von 1,34 mmol/l ergibt sich eine Einwaage von 5,0 g auf 10 Liter.

Die Substanzen im Maßkolben wurden anschließend mit deionisiertem Wasser bis zur 5 l Marke aufgefüllt und mit einem Rührfisch auf einen Magnetrührer vermischt. Das System wurde dann solange behandelt bis sich die Salze vollständig gelöst waren bzw. die Lösung vollständig homogenisiert war. Anschließend wurde der Elektrolyt in einen 10 l Kanister gefüllt und mit weiteren 5 Litern deionisiertem Wasser bis zur 10 Litermarke aufgefüllt

Um die Richtigkeit der Herstellung zu kontrollieren wurde der pH-Wert mit einer Glaselektrode gemessen. Damit konnte der Elektrolyt für die erste Versuchsreihe eingesetzt werden.

4.4.2.2 Elektrolyt für die pH-Wert-Variation

Für die Versuchsreihe der pH-Wert-Variation wurden für jeden zu untersuchenden pH-Wert 5 Liter Elektrolyt hergestellt. Dabei wurde wie in Kapitel 4.4.2.1 beschrieben vorgegangen, die Einwaagen der Salze entsprachen aber dementsprechend 2,5 g EDTA und 35,108 g Natriumsulfat auf jeweils 5 Liter Elektrolyt.

Für die Einstellung des jeweiligen pH-Wertes wurde die Lösung aus dem Maßkolben in ein Becherglas überführt und mit einem Magnetrührer gemischt. Über eine Glaselektrode wurde der pH-Wert der Lösung kontinuierlich gemessen.

Für das Ansäuern wurde 1M Schwefelsäure verwendet. Diese wurde mit einer Pipette vorsichtig in die Lösung eingetropft und der pH-Wert über das LCD-Display ständig kontrolliert bis sich der gewünschte pH-Wert von 3,5 einstellte. Dazwischen wurde immer wieder abgewartet bis der Elektrolyt vollständig durchmischt war.

Für die Einstellung der Lösung auf die pH-Werte von 7,0 und 9,0 wurde analog vorgegangen, jedoch mit 1M NaOH alkalisiert.

4.4.2.3 Elektrolyt für die Temperaturvariation

Für die letzte Versuchsreihe der Temperaturvariation wurden wiederum 10 Liter des Elektrolyten hergestellt. Die Anmischung erfolgte genau wie die Herstellung bei der Stromdichtevariation.



4.4.3 Versuchsdurchführung mit Probennahme

4.4.3.1 Aufbau der Anlage

Zuerst wurde der in Kapitel 4.3 beschriebene Versuchsaufbau installiert. Die Elektrolysezelle wurde auf einen Magnetrührer gestellt und in diese ein Rührfisch gegeben um eine ständige Durchmischung des Elektrolyten zu gewährleisten. Die verwendeten Elektroden wurden vor Beginn mit deionisiertem Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet um Verunreinigungen zu entfernen. Diese wurden anschließend in die dafür vorgesehenen Führungsnuten der Zelle geschoben.

Am Auslaufstutzen der Zelle wurde die Messeinrichtung für die pH-Wert-Messung angeschlossen und mit der Pumpe verbunden. Nach der Pumpe führte ein Kunststoffschlauch zum Wärmetauscher und von diesem einer zurück in die Zelle womit der Elektrolytkreislauf geschlossen war.

Das System war jetzt erstmals für die Befüllung mit dem Elektrolyten vorbereitet. Davor wurde die Pumpe eingeschaltet und die Zelle befüllt. Während der Elektrolyt durch den Kreislauf lief, konnte die pH-Elektrode mit deionisiertem Wasser gereinigt und mit zwei Pufferlösungen der Fa. Hamilton von pH 4 und pH 7 kalibriert werden. Nach erfolgreicher Kalibrierung wurde diese in die Aufnahme der Messeinrichtung geschoben. Der durch die Befüllung der Schläuche und sonstigen Anlagenteile sinkende Elektrolytstand in der Zelle wurde mit erneuter Zugabe kompensiert und bis zum oberen Rand der Zelle nachgefüllt. Es wurde beachtet, dass sich keine Luftblasen im durchflossenen System befanden bzw. wurden Schläuche abgeklopft um Luftblasen zu entfernen.

Anschließend wurden der Kryostat und das pH-Meter eingeschaltet. Beim Wärmetauscher wurde die gewünschte Temperatur eingestellt und um sicher zu stellen, dass auch im Reaktionsraum die gewünschte Bedingung herrscht, wurde die Temperatur mit einem Thermometer kontrolliert. Da der pH-Wert naturgemäß stark temperaturabhängig ist wurde auch am pH-Meter der jeweilige Wert eingestellt.

Während der Elektrolyt temperiert wurde, wurden die Fläschchen für die Probenaufbewahrung aus dem Trockenschrank gegeben und gewartet bis diese auf Zimmertemperatur abgekühlt waren. Anschließend wurden diese mit wasserfestem Faserliner wie folgt für den jeweiligen Versuch und Probezeitpunkt beschriftet:

z.B.: FhDG20/4.9/25 – 01

Dabei steht FhD für die verwendete Fraunhofer Diamantanode und G für Graphitkathode. Bei diesem Beispiel beschreibt weiters 20 die Stromdichte in A/m^2 , 4,9 den pH-Wert und 25 die Temperatur in $^{\circ}C$. Für den jeweiligen Probennahmezeitpunkt ergab sich eine fortlaufende Nummerierung von 01 – 14. Damit war eine eindeutige Identifizierung für die folgende Analyse nach dem Versuch gewährleistet.



Für die Datendokumentation bei den jeweiligen Probennahmezeitpunkten wurde ein Versuchsprotokoll angefertigt, in welches alle erforderlichen Messgrößen übertragen werden konnten. In Tabelle 15 ist dies veranschaulicht:

Versuch:		Datum:			
pH _{Start} :		Beginn:			
Stromdichte [A/m ²]:					
I [A]:					
T [°C]:					
	t	pH	I	U	T
Nr.	[h:min]	[-]	[A]	[V]	[°C]
1					
2					
...					

Tabelle 15: Beispiel der Probentabelle

Während sich das System temperierte, konnte mit den letzten Schritten begonnen werden. Die Zelle wurde mit einer transparenten Kunststoffplatte abgedeckt damit Verluste durch Verdunstung des Elektrolyten klein gehalten werden bzw. sich kein CO₂ aus der Luft löst. Die elektrischen Leitungen wurden mit Klemmen an die Elektroden angeschlossen, wobei das positiv geschaltete rote Kabel an die Anode und das dementsprechend schwarze negative an die Kathode angeschlossen wurde.

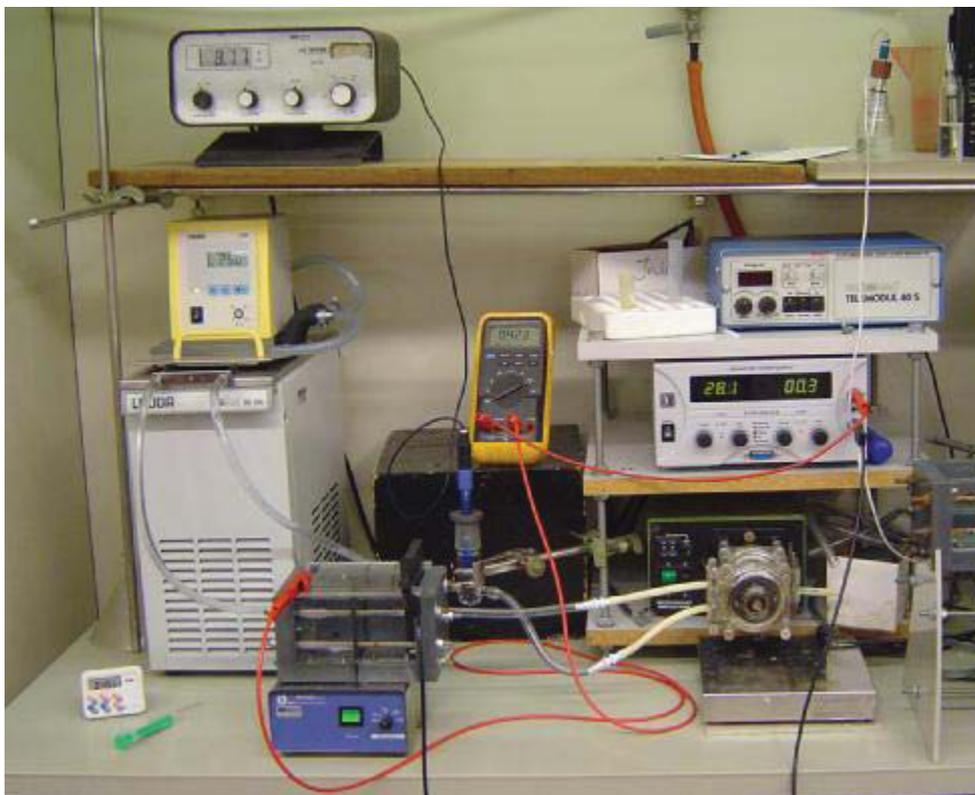


Abbildung 11: Versuchsaufbau

Dann wurde das System, welches in Abbildung 11 noch einmal bildhaft dargestellt ist, visuell auf Richtigkeit des Aufbaus und Dichtheit untersucht. War dies gegeben konnte mit der eigentlichen Versuchsdurchführung begonnen werden.

4.4.3.2 Versuchsdurchführung

Die Stromquelle wurde eingeschaltet und über den Drehknopf für die grobe Justierung zuerst die ungefähre und über die Feinjustierung dann die exakte erforderliche Stromstärke eingestellt. Der Wert dafür wurde vom dazwischen geschalteten Amperemeter abgelesen. War die gewünschte Einstellung gegeben, wurde die Zeitnahme eingeschaltet und sofort die erste Probe entnommen.

Benutzt wurde hierfür eine handelsübliche Spritze mit einem Fassungsvermögen von 5 ml. Diese wurde in das in der Abdeckung der Zelle befindliche Loch eingeschoben und ca. 4,5 ml des Elektrolyten für die Analyse entnommen, in das bereitgestellte Probengefäß überführt und dieses mit einem Schraubverschluss verschlossen. Die Messwerte wurden von den jeweiligen Gerätschaften abgelesen und in das Versuchsprotokoll (Tabelle 15) übertragen. Die Spritze wurde mit deionisiertem Wasser gut durchspült, sodass sich keine Reste der Probenahme mehr darin befanden.

Über die Versuchsdauer hinweg wurden mehrere Proben entnommen und der Probenahmezeitpunkt über die Stoppuhr abgelesen. Nachdem alle Proben entnommen bzw. der Versuch beendet war wurden die Proben bis zur Analyse in einen Kühlschrank aufbewahrt.

4.4.3.3 Abbau der Anlage

Nachdem die Versuchsdurchführung abgeschlossen war konnte mit dem Abbau der Anlage begonnen werden. Es wurden alle Geräte bis auf die Pumpe abgeschaltet und die elektrischen Leitungen von den Elektroden abgeschlossen. Die Kreislaufführung des Elektrolytes unterbrochen und dieser in einen Becher umgeleitet. Während der Entleerung wurden die Elektroden aus der Zelle entnommen, gereinigt und bis zum nächsten Versuch in Behältern mit deionisiertem Wasser aufbewahrt.

Nachdem sich kein Elektrolyt mehr in den Anlagenteilen befand wurden diese nach und nach abgeschlossen und alles gründlich mit deionisiertem Wasser gereinigt und zum Trocknen aufgelegt bzw. die Schläuche mit Druckluft ausgeblasen.



4.4.4 Analyse der Proben

4.4.4.1 Bestimmung der EDTA-Konzentration mittels HPLC

Die Bestimmung der EDTA-Konzentration der Versuchsproben erfolgte mit Ionenaar-Chromatographie unter Verwendung eines HPLC (High Performance Liquid Chromatograph) Systems, welches in Abbildung 12 dargestellt ist, und mit einem UV/VIS-Detektor der Firma Lee Scientific vom Typ Series 600 ausgestattet war. Als stationäre Phase diente eine analytische Trennsäule der Firma Agilent Technologies vom Typ RP18, als mobile Phase kam eine Tetrabutylammoniumhydrogensulfat- und Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (Fluss: 1 ml/min) zum Einsatz. Die UV/VIS-Absorption der Proben wurde bei 260 nm gemessen.

Die Aufzeichnung und Übertragung der Messdaten in den Personal Computer erfolgt mittels A/D-Wandler der Firma PE-Nelson Typ 900. Zur Auswertung wurde die Chromatographie Software Totalchrom Version 6.2.0 von Perkin Elmer eingesetzt.

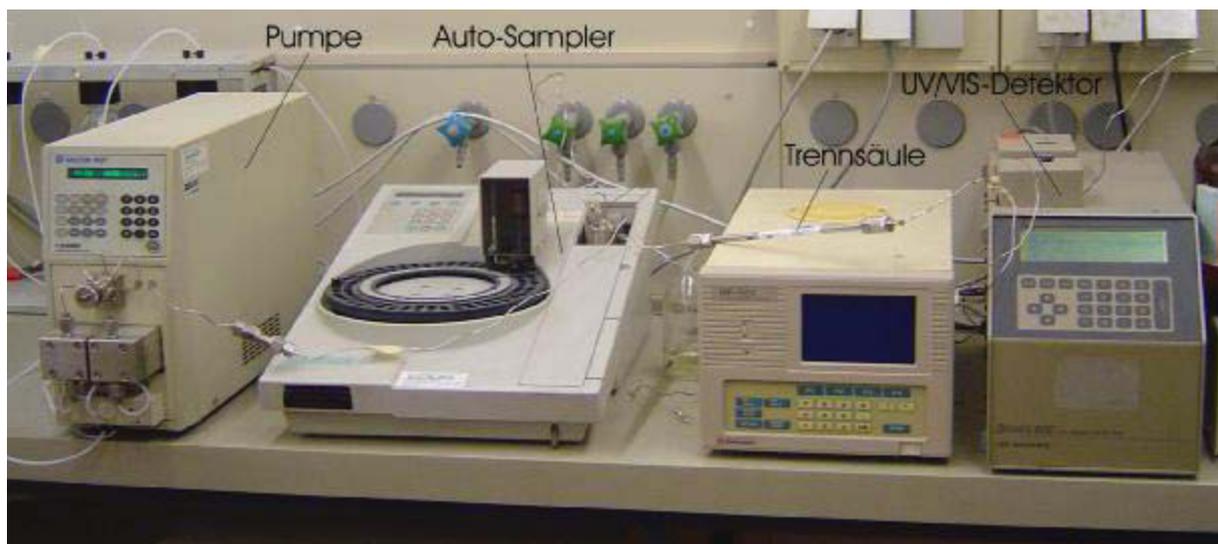


Abbildung 12: HPLC-System

– Herstellung des Eluenten

Als Laufmittel bzw. mobile Phase diente beim HPLC eine nach dem Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung hergestellten Eluenten [33]. Dabei wurden 2,5 g Tetrabutylammoniumbisulfat und 1,7 ml Tetrabutylammoniumhydroxid in einen 1000 ml Maßkolben gegeben und bis zur Marke mit Reinstwasser aufgefüllt. Nach ausreichender Homogenisierung wurde diese in das Laufmittelgefäß des HPLCs überführt, in einem Ultraschallgerät entgast und bis zur weiteren Verwendung im Kühlschrank aufbewahrt.

– Herstellung der Derivatisierungslösung

Die Derivatisierungslösung zur Komplexierung der Proben wurde ebenfalls nach dem deutschen Einheitsverfahren [33] hergestellt. Dafür wurden 1,5 g Eisen(III)-nitrat-Nanohydrat und 4,4 g Tetrabutylammoniumbisulfat eingewogen, in einen 100 ml Maßkolben überführt, mit Reinstwasser aufgefüllt und homogenisiert.

– Probenvorbereitung

Zur Analyse der EDTA-Konzentration wurde aus jedem Probegefäß genau 1 ml mittels Sampler in die für die HPLC vorgesehenen Proben-Vials einpipettiert. Nach jeder Probe wurde die Pipettenspitze gewechselt um folgende nicht mit verbliebenen Resten zu verunreinigen. Anschließend wurde in jedes Vial 0,1 ml der Derivatisierungslösung gegeben um das in der Probe enthaltene EDTA in Fe(II)-Komplexe umzuwandeln, welche dann im HPLC-System registriert werden konnten. Diese wurden anschließend verschlossen, am Schüttler vermischt und in den Auto-Sampler der HPLC-Anlage gegeben. Nach der Probenvorbereitung konnte das System zur Analyse gestartet werden.

– Übertragung der Ergebnisse

Nachdem alle Proben analysiert waren konnte mit der Übertragung der Werte aus dem Programm Totalchrom begonnen werden. Das Chromatogramm des jeweiligen Versuchs wurde geöffnet und die Fläche des Peaks bei einer Retentionszeit von 4,5 - 5,5 min, welcher von der Software automatisch integriert wurde, für die spätere Auswertung in eine Tabelle übertragen. Die Fläche des Peaks ist der Konzentration der Eisenkomplexe in der Lösung proportional, was wiederum Auskunft über die EDTA-Konzentration gibt. Ausreißer wurden durch eine erneute Analyse geprüft.

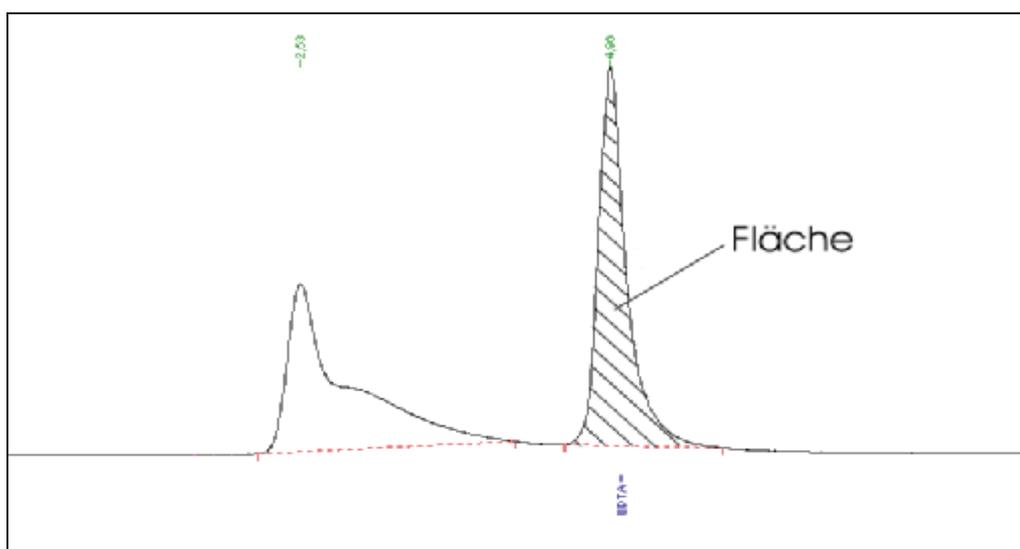


Abbildung 13: Chromatogramm

4.4.4.2 Bestimmung des TOC-Wertes

Die Bestimmung der TOC-Werte der Versuchsproben erfolgte mit einem Total Carbon Analyser TOC-5000 der Firma Shimadzu Europa GmbH. Als Trägergas diente reiner Sauerstoff und für das Ansäuern der Proben wurde 27 %ige Phosphorsäure verwendet.



Abbildung 14: TOC-Analysegerät mit Auswerteeinheit

– Probenvorbereitung

Nachdem 15 TOC-Proben-Gläser (14 für die EDTA-Lösungen, 1 für die Blindprobe) aus dem Trockenschrank genommen und abgekühlt waren, wurden diese aufsteigend beschriftet. Jedes Probenglas wurde mit einer hochauflösenden Waage gewogen, 3 ml der EDTA-Lösung mittels Sampler zugeführt, mit genau 9 ml Reinstwasser verdünnt und die jeweiligen Massen von der Waage abgelesen und in eine Tabelle übertragen. Die Verdünnung war notwendig, da das Analysegerät einen Messbereich bis max. 100 ppm hat und mindestens 12 ml für die korrekte Bestimmung des TOC-Wertes benötigt. Das Glas für die Blindprobe wurde bis zur Hälfte mit Reinstwasser aufgefüllt und anschließend in den Auto-Sampler des TOC-Analysegerätes gegeben. Nachdem das System hochgefahren war konnte mit der Analyse begonnen werden.

– Übertragung der Ergebnisse

Der TOC-Wert wird dabei von der Software TOC-Control Version 1.05.02D-LI01 über TC und TIC berechnet und am Bildschirm in der Einheit ppm ausgegeben. Diese wurden nach Abschluss der Analyse für die folgende Auswertung direkt übernommen. Alle für die Analyse notwendigen Gefäße sowie die Probenfläschchen wurden nach Beendigung der Analyse sorgfältig mit deionisiertem Wasser und Reinstwasser gereinigt. Dies war notwendig um Reste der Proben vollständig zu entfernen und um eine Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten. Anschließend wurden diese im Trockenschrank getrocknet.

4.5 Auswertung/Berechnung der Ergebnisse

Die Auswertung und Darstellung der bei den Versuchen und Analysen erhaltenen Daten erfolgte mit dem Programm Microsoft Excel. Anhand des Versuches FhDG_20_3.5_25 wird die Vorgangsweise beschrieben.

4.5.1 Versuchswertetabelle

Alle während des Versuchs aufgezeichneten Werte wurden in Tabelle 16 übertragen. Diese dient für die endgültige Berechnung der Stromdichte $Q = t_n \cdot 60 \cdot I_n$ sowie für die Darstellung des pH-Wert-Verlaufs.

Probe Nr.	Zeitpunkt t [min]	Temperatur T [°C]	Zellspannung U [V]	pH-Wert [-]	Stromstärke I [A]	Ladung Q [As]
1	0	25,0	6,1	3,53	0,042	0,00
2	5	25,0	6,1	3,51	0,042	12,60
3	15	25,0	6,1	3,49	0,042	37,80
4	30	25,0	6,1	3,48	0,042	75,60
5	60	25,0	6,1	3,47	0,042	151,20
6	120	25,0	6,1	3,46	0,042	302,40
7	241	25,0	6,2	3,42	0,042	607,32
8	475	25,0	6,3	3,39	0,042	1197,00
9	1440	25,0	6,5	3,17	0,042	3628,80
10	1560	25,0	6,5	3,10	0,042	3931,20
11	1800	25,0	6,6	3,09	0,042	4536,00
12	1915	25,0	6,6	3,06	0,042	4825,80
13	2880	25,0	6,7	2,85	0,042	7257,60
14	3000	25,0	6,7	2,81	0,042	7560,00

Tabelle 16: Versuchswertetabelle

Der pH-Wert-Verlauf ergibt sich über Auftragen des pH-Werts über die elektrische Ladung und gibt indirekt Auskunft über die entstandenen Produkte während der Elektrolyse.

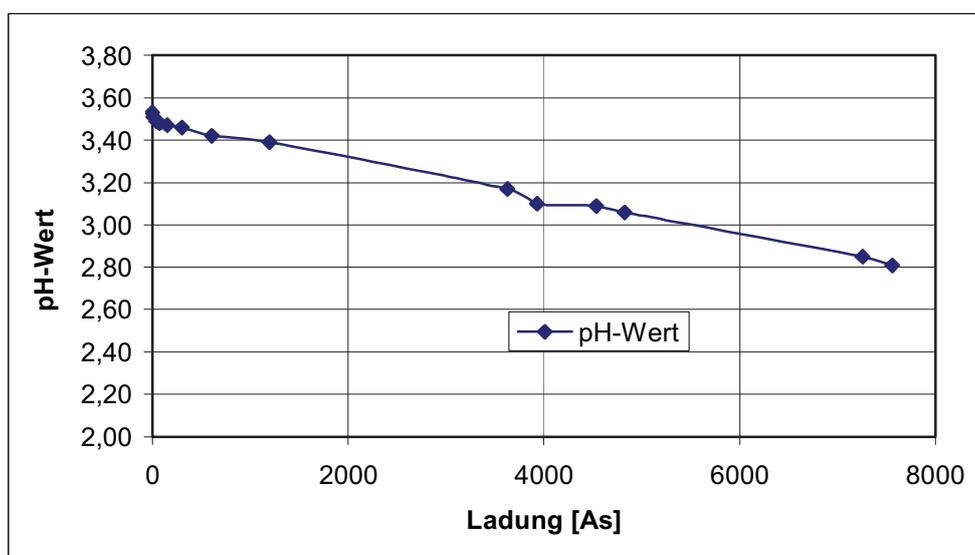


Abbildung 15: pH-Wert-Verlauf

4.5.2 EDTA-Degradation

Als Maß für die Degradation von EDTA im Elektrolyten diene der Vergleich der Peakfläche über die Versuchsdauer. Die durch die Analyse erhaltene Fläche A_1 der ersten Probe entspricht der anfänglichen EDTA-Konzentration $c_{EDTA,1}$ von 1,34 mmol/l welche den Bezugswert zur Berechnung der Degradation liefert.

Probe Nr.	Retentionszeit [min]	Fläche A [1]	Konzentration c_{EDTA} [mmol/l]	Relative Konz. c/c_0
1	5,112	10215070,00	1,34	1,00
2	4,962	10089608,40	1,32	0,99
3	4,963	9931765,00	1,30	0,97
4	4,959	9793335,00	1,28	0,96
5	4,959	9583736,80	1,26	0,94
6	4,953	9068143,00	1,19	0,89
7	4,952	7986210,40	1,05	0,78
8	4,946	6248415,00	0,82	0,61
9	5,175	1686380,60	0,22	0,16
10	4,970	1287515,80	0,17	0,13
11	4,958	739854,20	0,10	0,07
12	4,960	536920,50	0,07	0,05
13	0	0	0	0
14	0	0	0	0

Tabelle 17: Tabelle zur Berechnung der EDTA-Degradation

– Umrechnung der Fläche auf Konzentration

$$\frac{c_{EDTA,n}}{c_{EDTA,1}} = \frac{A_n}{A_1} \Rightarrow c_{EDTA,n} = \frac{A_n}{A_1} * c_{EDTA,1}$$

$$c_{EDTA,1} = 1,34 \frac{mmol}{l}$$

$$c_{EDTA,2} = \frac{A_2}{A_1} * c_{EDTA,1} = \frac{10089608,40}{10215070,00} * 1,34 \frac{mmol}{l} = 1,32 \frac{mmol}{l}$$

$$c_{EDTA,7} = \frac{A_7}{A_1} * c_{EDTA,1} = \frac{7986210,40}{10215070,00} * 1,34 \frac{mmol}{l} = 1,05 \frac{mmol}{l}$$

....

$$c_{EDTA,14} = \frac{A_{14}}{A_1} * c_{EDTA,1} = \frac{0}{10215070,00} * 1,34 \frac{mmol}{l} = 0 \frac{mmol}{l}$$



→ **Umrechnung auf relative Konzentration c/c_0**

Die Konzentration c_0 (zum Zeitpunkt 0) entspricht $c_{EDTA,1}$ und wird zur Berechnung der relativen Konzentrationen mit $c_{EDTA,n}$ ins Verhältnis gesetzt.

$$\frac{c_n}{c_0} = \frac{c_{EDTA,n}}{c_{EDTA,1}}$$

$$\frac{c_1}{c_0} = \frac{c_{EDTA,1}}{c_{EDTA,1}} = \frac{1,34}{1,34} = \underline{1,00}$$

$$\frac{c_7}{c_0} = \frac{c_{EDTA,7}}{c_{EDTA,1}} = \frac{1,05}{1,34} = \underline{0,78}$$

.....

$$\frac{c_{14}}{c_0} = \frac{c_{EDTA,14}}{c_{EDTA,1}} = \frac{0}{1,34} = \underline{0}$$

Zur Darstellung der EDTA-Degradation ist die relative Konzentration über die elektrische Ladung in Abbildung 16 aufgetragen.

4.5.3 TOC-Abbau

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der TOC-Analyse dargestellt. Die Berechnung und Darstellung der TOC-Abbaukurve erfolgt über die Rückrechnung des TOC-Wertes und über die Berechnung der relativen Konzentration.

Probe Nr.	m_{Tara} [g]	$m_{Tara+Probe}$ [g]	$m_{Tara+Probe+ReinstH_2O}$ [g]	m_{Probe} [g]	$m_{ReinstH_2O}$ [g]	$TOC_{analys.}$ [mg/l]	$TOC_{korr.}$ [mg/l]	TOC/TOC_0 [-]
1	31,9961	35,4477	44,6895	3,4516	9,2418	44,34	163,06	1,00
2	32,2537	35,7023	44,9358	3,4486	9,2335	44,24	162,69	1,00
3	32,1809	35,6379	44,8769	3,4570	9,2390	44,63	163,91	1,00
4	32,2643	35,7062	44,9467	3,4419	9,2405	44,13	162,61	1,00
5	32,1244	35,5814	44,8218	3,4570	9,2404	44,21	162,38	1,00
6	32,4250	35,8776	45,1246	3,4526	9,2470	42,96	158,02	0,97
7	32,3459	35,8037	45,0464	3,4578	9,2427	41,00	150,59	0,92
8	32,1851	35,6290	44,8797	3,4439	9,2507	36,68	135,21	0,83
9	32,6258	36,0652	45,3110	3,4394	9,2458	22,45	82,80	0,51
10	32,5616	36,0125	45,2610	3,4509	9,2485	21,15	77,83	0,48
11	32,2519	35,7006	44,9444	3,4487	9,2438	18,54	68,23	0,42
12	32,0108	35,4473	44,6920	3,4365	9,2447	17,27	63,73	0,39
13	32,0852	35,5274	44,7770	3,4422	9,2496	9,08	33,46	0,21
14	32,0646	35,5521	44,7952	3,4875	9,2431	8,59	31,35	0,19

Tabelle 18: Berechnung des TOC-Abbaus



– Korrektur TOC-Wert

Da die Proben für die Analyse des TOC-Wertes verdünnt werden mussten, müssen diese nun über die jeweiligen Massenanteile der einzelnen Proben rückgerechnet werden.

$$TOC_{korr.,n} = TOC_{analys.,n} * \frac{m_{Probe,n} + m_{ReinstH2O,n}}{m_{Probe,n}}$$

$$m_{Probe,n} = m_{Tara,n+Probe,n} - m_{Tara,n}$$

$$m_{ReinstH2O,n} = m_{Tara,n+Probe,n+ReinstH2O,n} - m_{Tara,n+Probe,n}$$

$$m_{Probe,1} = m_{Tara,1+Probe,1} - m_{Tara,1} = 35,4477g - 31,9961g = 3,4516g$$

$$m_{ReinstH2O,1} = m_{Tara,1+Probe,1+ReinstH2O,1} - m_{Tara,1+Probe,1} = 44,6895g - 35,4477g = 9,2418g$$

$$TOC_{korr.,1} = TOC_{analys.,1} * \frac{m_{Probe,1} + m_{ReinstH2O,1}}{m_{Probe,1}} = 44,34 \frac{mg}{l} * \frac{3,4516g + 9,2418g}{3,4516g}$$

$$TOC_{korr.,1} = 163,06 \frac{mg}{l}$$

...

$$TOC_{korr.,7} = \dots = 150,59 \frac{mg}{l}$$

...

$$TOC_{korr.,14} = \dots$$

– Umrechnung auf relative Konzentration TOC/TOC₀

Diese ergibt sich aus dem Verhältnis von TOC₀ (Zeitpunkt 0) zum TOC-Wert der einzelnen Proben.

$$\frac{TOC_n}{TOC_0} = \frac{TOC_{korr.,n}}{TOC_{korr.,1}}$$

$$\frac{TOC_1}{TOC_0} = \frac{TOC_{korr.,1}}{TOC_{korr.,1}} = \frac{163,06 \frac{mg}{l}}{163,06 \frac{mg}{l}} = 1,00$$

...

$$\frac{TOC_7}{TOC_0} = \frac{TOC_{korr.,7}}{TOC_{korr.,1}} = \frac{150,59 \frac{mg}{l}}{163,06 \frac{mg}{l}} = 0,92$$

...

$$\frac{TOC_{14}}{TOC_0} = \frac{TOC_{korr.,14}}{TOC_{korr.,1}} = \dots$$



Grund für die Umrechnung auf relative Konzentrationen ist die synchrone Darstellung der Abbaukurven im Diagramm. Die berechneten Punkte wurden anschließend mit dem Programm Table Curve 2D v5.0 gefittet und ins Diagramm übertragen.

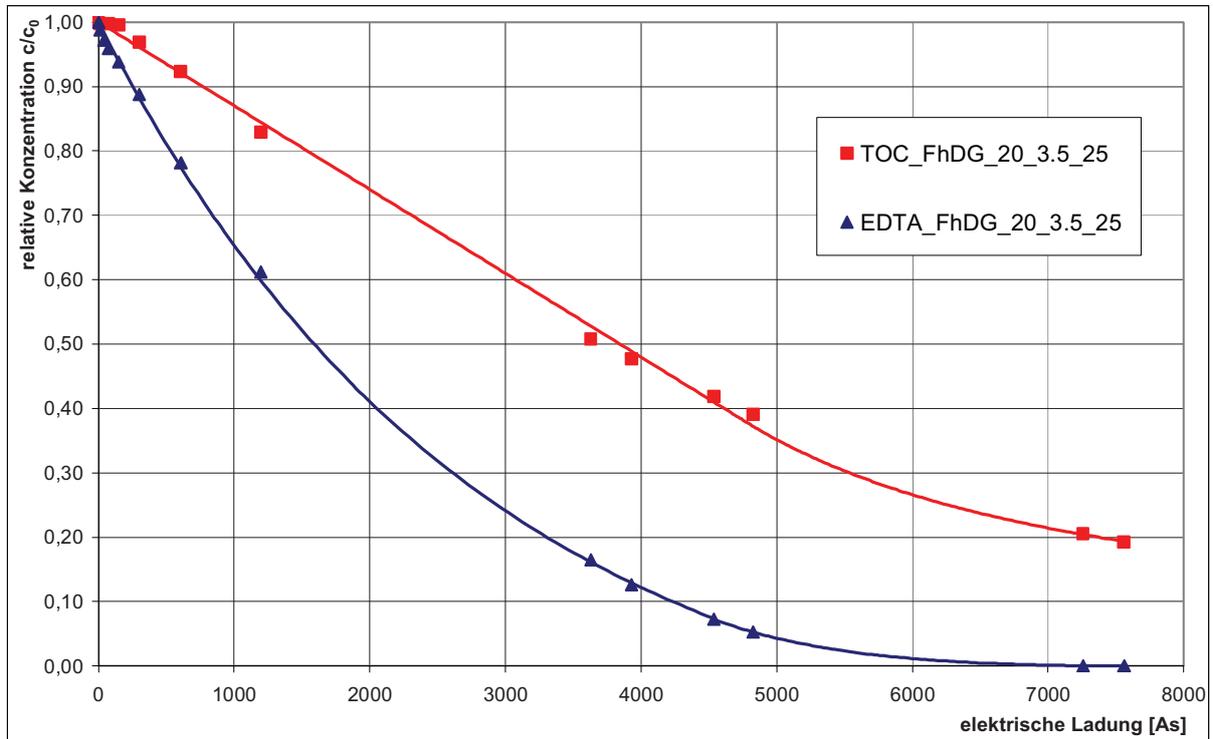


Abbildung 16: EDTA- bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_20_3.5_25

4.5.4 Berechnung der Stromausbeute

Die Ermittlung der Stromausbeute ergibt sich aus dem Verhältnis der experimentell abgebauten zur theoretisch abbaubaren Masse.

– Berechnung der experimentell abgebauten Masse

Die Berechnung der experimentell abgebauten Masse wird über die Menge des abgebauten organischen Kohlenstoffs ΔTOC (auf 1 Liter normiert) durchgeführt. n_c bezeichnet die Menge an Kohlenstoff die in einem Gramm EDTA enthalten ist.

$$\Delta\text{TOC} = \text{TOC}_{\text{korr.,1}} - \text{TOC}_{\text{korr.,14}} = 163,06\text{mgC} - 31,35\text{mgC} = \underline{131,72\text{mgC}}$$

$$n_c = \frac{10 * MM_C}{MM_{\text{EDTA}}} = \frac{10 * 12,011 \frac{\text{gC}}{\text{mol}}}{292,246 \frac{\text{gEDTA}}{\text{mol}}} = 0,411 \frac{\text{gC}}{\text{gEDTA}} = \underline{411 \frac{\text{mgC}}{\text{gEDTA}}}$$

$$m_{\text{EDTA,abgebaut}} = \frac{\Delta\text{TOC}}{n_c} = \frac{131,72\text{mgC}}{411 \frac{\text{mgC}}{\text{gEDTA}}} = 0,320\text{gEDTA} = \underline{320\text{mgEDTA}}$$



– Berechnung der theoretisch abbaubaren Masse

Die theoretisch abbaubare Masse von EDTA lässt sich über die angelegte Stromdichte Q des Versuchs und somit über das 2. Faradayschen Gesetz berechnen.

$$m_{EDTA,abbaubar} = \frac{Q * MM_{EDTA}}{v * F} = \frac{7560 \text{ As} * 292,246 \frac{\text{gEDTA}}{\text{mol}}}{56 * 96486 \frac{\text{As}}{\text{mol}}} = \underline{0,409 \text{ gEDTA}}$$

$$m_{EDTA,abbaubar} = \underline{409 \text{ mgEDTA}}$$

Daraus folgt für die Stromausbeute β :

$$\beta = \frac{m_{EDTA,abgebaut}}{m_{EDTA,abbaubar}} = \frac{320 \text{ mgEDTA}}{409 \text{ mgEDTA}} * 100\% = \underline{78\%}$$

4.5.5 Berechnung des spezifischen Energiebedarfs

Der spezifische Energiebedarf wird ebenfalls über den Mineralisierungsgrad von EDTA (ΔTOC) berechnet und gibt Auskunft über den Energiebedarf der für den Abbau von einem Gramm EDTA in Lösung benötigt wird.

– Ermittlung/Berechnung des ohmschen Widerstands der Zelle

Für die Berechnung des Energiebedarfs W muss zuerst die gemittelte Zellspannung um den ohmschen Widerstand R_{Zelle} der Zelle korrigiert werden. Dieser wurde für das verwendete Elektrodenpaar über eine Strom-/Spannungskurvenaufnahme bzw. rechnerisch mit dem theoretischen Ansatz des spezifischen Widerstands ρ ermittelt.

Der spezifische Widerstand ρ für eine 0,05 M Na_2SO_4 -Lösung beträgt $137,64 \text{ } \Omega\text{cm}$, der Elektrodenabstand l im Anodenraum 3 cm und die effektive Fläche der Anode $A_{\text{Anode}} 21,08 \text{ cm}^2$. Daraus ergibt sich der ohmsche Widerstand zu:

$$R = \rho * \frac{l}{A_{\text{Anode}}} = 137,64 \Omega\text{cm} * \frac{3 \text{ cm}}{21,08 \text{ cm}^2} = \underline{19,59 \Omega}$$

Um den berechneten Wert zu überprüfen wurde anschließend eine Strom-/Spannungskurvenaufnahme durchgeführt. Der Versuchsaufbau wurde hergestellt und die Zelle mit dem Elektrolyten (0,05 M Na_2SO_4) befüllt. Die Stromstärkeeinstellung der Stromquelle wurde dabei maximiert und in 1 Volt-Schritten die angelegte Spannung erhöht wobei der jeweilige Wert der Stromstärke aufgezeichnet wurde. Der Verlauf ist in Abbildung 17 dargestellt.



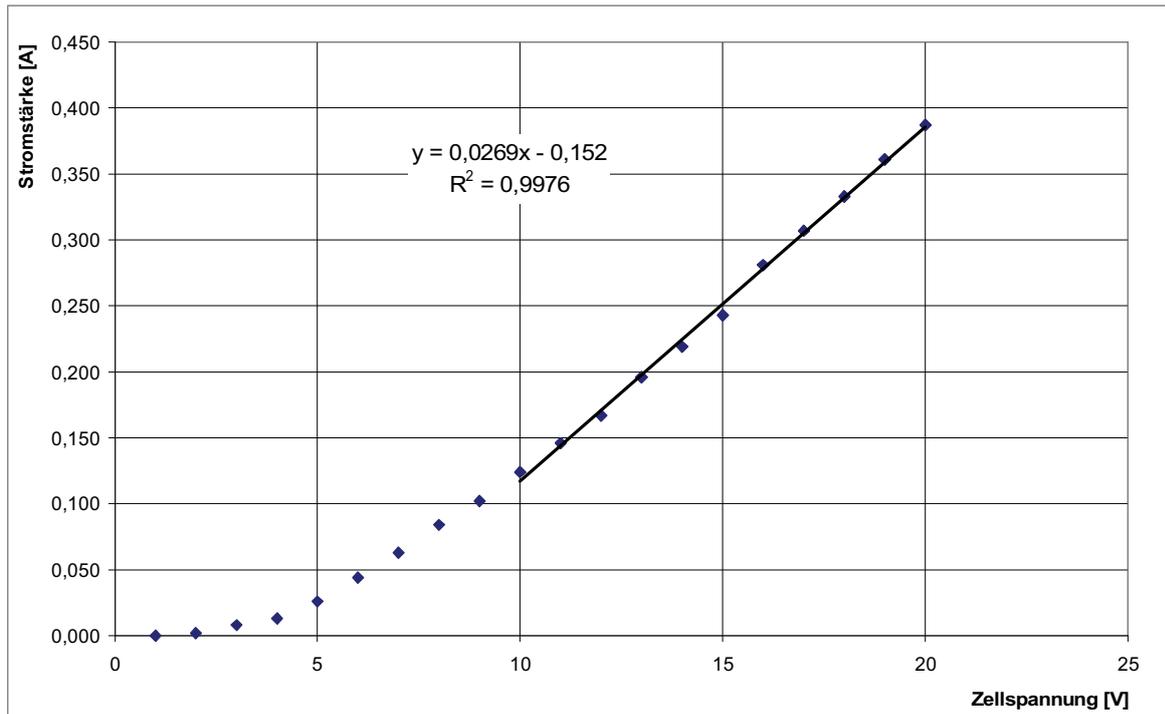


Abbildung 17: Strom- Spannungskurvenaufnahme zur Ermittlung des ohmschen Widerstandes

Über die Steigung des linearen Bereiches des Kurvenverlaufs und über das Ohmsche Gesetz kann der Widerstand ermittelt werden.

$$y = 0,0269 * x - 0,152$$

$$k = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta I}{\Delta U} = 0,0269$$

$$R_{Zelle} = \frac{U}{I} \rightarrow R_{Zelle} = \frac{1}{k} = \frac{1}{0,0269} = \underline{\underline{37,2\Omega}}$$

Da die Mineralisierung von EDTA ausschließlich an der Anode erfolgt muss der ermittelte Wert halbiert werden.

$$R_{AR} = \frac{R_{Zelle}}{2} = \frac{37,2}{2} = \underline{\underline{18,6\Omega}}$$

Der praktisch ermittelte Wert stimmt sehr gut mit dem theoretisch berechneten Wert überein.

Mit dem berechneten ohmschen Widerstand wird nun die gemittelte Zellspannung korrigiert.

$$U_{op} = U_{Zelle} - R_{Zelle} * I = 6,3V - 19,59\Omega * 0,042A = \underline{\underline{5,5V}}$$

Daraus folgt der Energiebedarf W über die gesamte Versuchsdauer bzw. der spezifische Energiebedarf w der über die experimentell abgebaute Masse $m_{\text{EDTA,abgebaut}}$ berechnet wurde:



$$W = I * U * t = 0,042A * 5,5V * \frac{180.000s}{3.600 \frac{s}{h}}$$

$$W = \underline{11,5Wh}$$

$$m_{EDTA,abgebaut} = 0,320gEDTA$$

$$w = \frac{W}{m_{EDTA,abgebaut}} = \frac{11,5Wh}{0,320gEDTA} = 35,9 \frac{Wh}{gEDTA}$$

4.5.6 Überprüfung der Reproduzierbarkeit

Um die Reproduzierbarkeit bzw. die Ergebnisse der Versuche zu überprüfen wurden einige Versuche, darunter FhDG_20_3.5_25, wiederholt. Für die statistische Auswertung wurde der Mittelwert

$$\bar{x} = \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n x_i \quad (44)$$

sowie die Standardabweichung

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} * \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (45)$$

berechnet.

Tabelle 19 zeigt die Ergebnisse der EDTA-Degradation, des TOC-Abbaus sowie der statistischen Auswertung des Versuches FhDG_20_3.5_25 und dessen Wiederholung. Daraus ist ersichtlich, dass viele Messergebnisse ident sind bzw. nur geringste Abweichungen aufweisen. Bestätigt wird dies durch die Standardabweichung. Bei der EDTA-Degradation konnte eine maximale Abweichung von 0,71% und beim TOC-Abbau von 2,12% ermittelt werden. In Abbildung 18 sind zur besseren Veranschaulichung die Abbaukurven (EDTA-Degradation und TOC-Abbau) dargestellt.

Durch Bestätigung der Versuche war eine eindeutige Reproduzierbarkeit gegeben bzw. konnten Fehler ausgeschlossen werden. Die Versuchsprotokolle sowie die Ergebnisse der EDTA-Degradation und des TOC-Abbaus sind im Anhang dieser Arbeit zusammengefasst. Wurde ein Versuch wiederholt so ist dieser in den folgenden Diagrammen mit Wh am Ende der Bezeichnung gekennzeichnet.



EDTA-Degradation FhDG_20_3.5_25				TOC-Abbau FhDG_20_3.5_25			
c/c ₀	c/c ₀ (Wh)	Mittelwert	s	TOC/TOC ₀	TOC/TOC ₀ (Wh)	Mittelwert	s
[-]	[-]	[-]	[%]	[-]	[-]	[-]	[%]
1,00	1,00	1,00	0	1,00	1,00	1,00	0
0,99	0,99	0,99	0	1,00	1,00	1,00	0
0,97	0,98	0,98	0,71	1,00	1,00	1,00	0
0,96	0,97	0,97	0,71	1,00	1,00	1,00	0
0,94	0,94	0,94	0	1,00	1,00	1,00	0
0,89	0,90	0,90	0,71	0,97	0,98	0,98	0,71
0,78	0,79	0,79	0,71	0,92	0,93	0,93	0,71
0,61	0,60	0,61	0,71	0,83	0,84	0,84	0,71
0,16	0,16	0,16	0	0,51	0,51	0,51	0
0,13	0,13	0,13	0	0,48	0,46	0,47	1,41
0,07	0,07	0,07	0	0,42	0,39	0,41	2,12
0,05	0,05	0,05	0	0,39	0,36	0,38	2,12
0	0	0	0	0,21	0,19	0,20	1,41
0	0	0	0	0,19	0,18	0,19	0,71

Tabelle 19: statistische Auswertung FhDG_20_3.5_25 und dessen Wiederholung

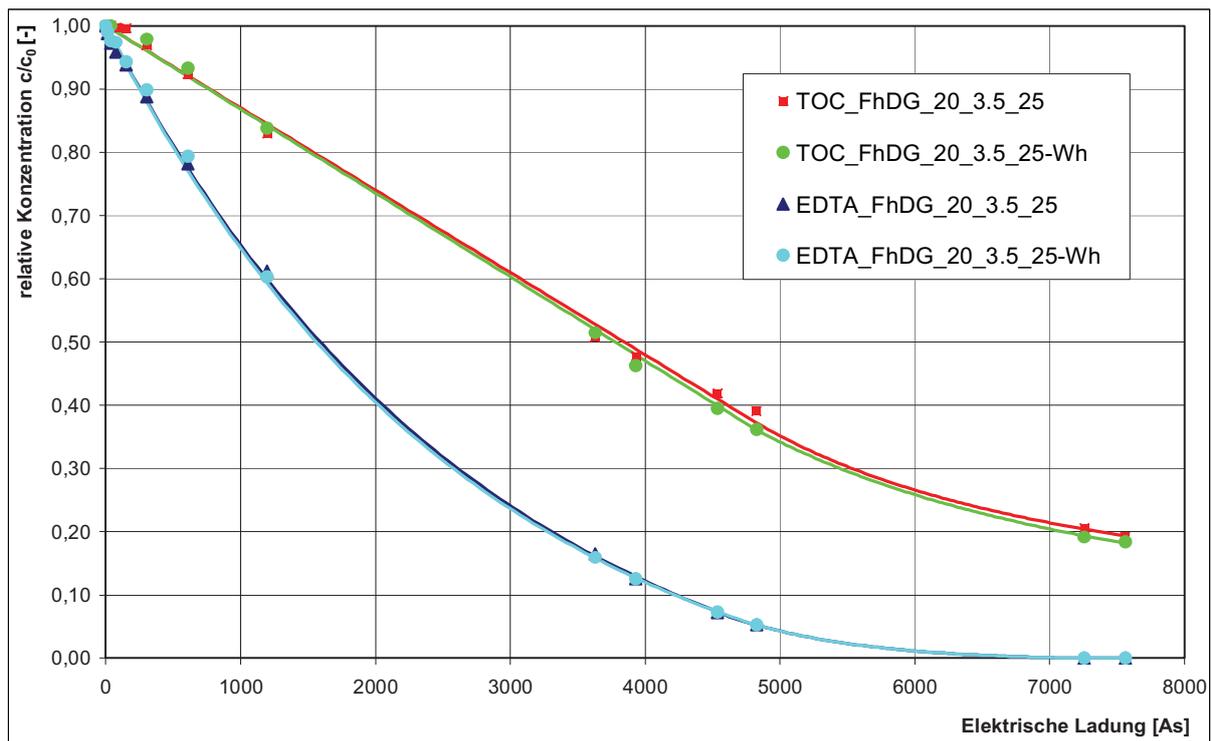


Abbildung 18: Vergleich der Abbaukurven FhDG_20_3.5_25 und der Wiederholung FhDG_20_3.5_25-Wh



5 Ergebnisse

In den nachfolgenden Kapiteln sind die Messergebnisse der Untersuchungen dokumentiert. Für die bessere Veranschaulichung bzw. für die Interpretation wurden die Versuchsergebnisse in Diagramme zusammengefasst

Die Versuchsergebnisse der Elektrooxidation von N- und O- substituierten Kohlenwasserstoffen anhand der Modellsubstanz EDTA gliedern sich in folgende Kapitel.

- Stromdichtevariation
- Temperaturvariation
- pH-Wert-Variation

5.1 Stromdichtevariation

Zur Untersuchung der elektrochemischen Oxidation von EDTA wurde in einem ersten Schritt eine Variation der Stromdichte in einem Bereich von 20 A/m^2 bis 240 A/m^2 durchgeführt. Der Einfluss dieses Parameters ist in der Elektrochemie generell von großer Bedeutung. Dabei sind die EDTA-Degradation, der TOC-Abbau und der pH-Wert-Verlauf über die elektrische Ladung dargestellt. Für die wirtschaftliche Betrachtung wird die Stromausbeute bzw. der spezifische Energiebedarf für den TOC-Abbau berechnet. Die Stromdichtevariation wurde bei einem Start-pH-Wert der Lösung von $\text{pH}=4,9$ und einer Elektrolyttemperatur von 25°C durchgeführt.

5.1.1 Vergleich der EDTA-Degradation

In Abbildung 19 ist die EDTA-Degradation in Abhängigkeit von der Stromdichte dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass alle Verläufe, bis auf eine Stromdichte von 150 A/m^2 , einer Reaktion erster Ordnung folgen. Der abweichende Verlauf bei $j = 150 \text{ A/m}^2$ lässt sich jedoch nicht anhand vom Ergebnis des TOC-Abbaus oder der des pH-Wert-Verlaufs erklären. Auch eine Wiederholung des Versuchs lieferte exakt das gleiche Ergebnis womit ein zufälliger Fehler auszuschließen da die Reproduzierbarkeit eindeutig gegeben ist.

Ein Trend der Abbaugeschwindigkeit von EDTA ist mit wachsender Stromdichte von 20 A/m^2 bis 240 A/m^2 nicht feststellbar. Ein Verlust der Komplexierungsfähigkeit bis zu einer elektrischen Ladung von 7500 As konnte nur bei 20 A/m^2 , 40 A/m^2 und 150 A/m^2 festgestellt werden. Klar ersichtlich ist jedoch, dass der EDTA-Komplex bei einer Stromdichte von 20 A/m^2 nach 7000 As vollständig zerstört ist und damit das beste Ergebnis der EDTA-Degradation der Stromdichtevariation liefert.



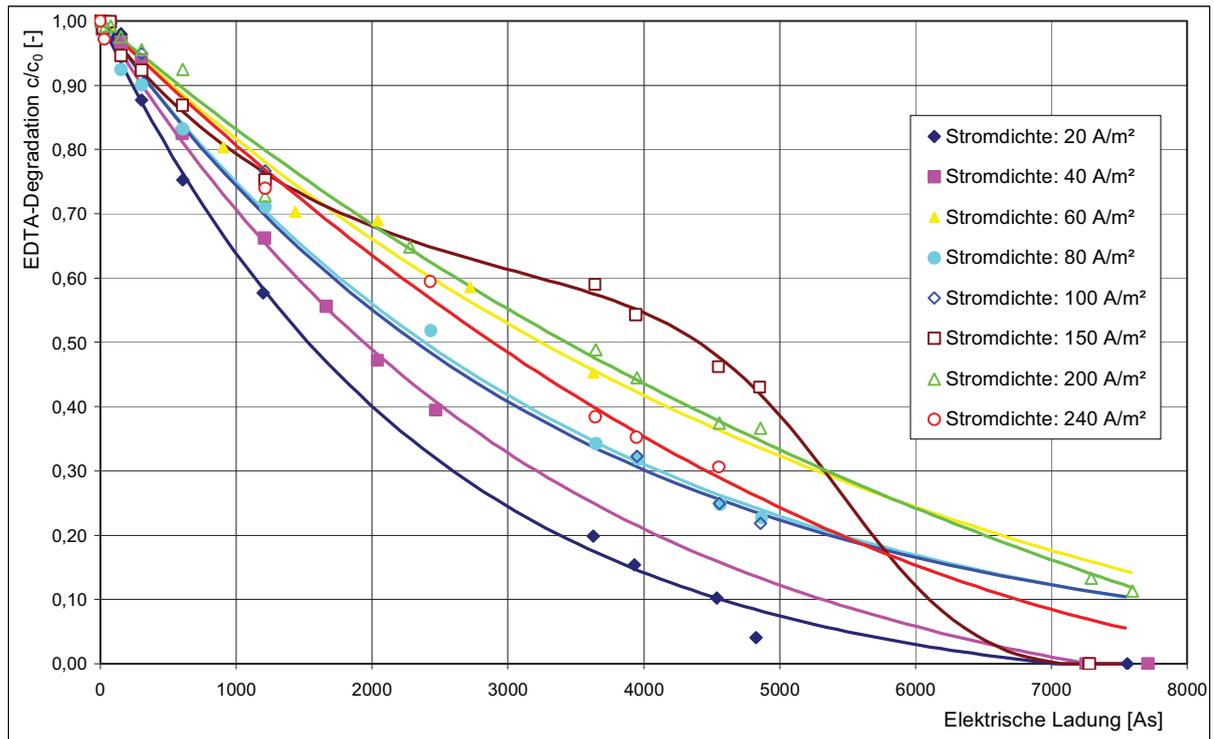


Abbildung 19: EDTA-Degradation vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Stromdichte; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na_2SO_4 , 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: $T=25$ [$^{\circ}C$], Start-pH-Wert: $4,9 \pm 0,1$

5.1.2 Vergleich der TOC-Abbaukurven

Im Unterschied zur EDTA-Degradation ist für den TOC-Abbau bei der Variation der Stromdichte eine klare Tendenz erkennbar. Wie in Abbildung 20 ersichtlich ist, sinkt der Grad der Mineralisierung mit steigender Stromdichte. Ergibt sich bei einer Stromdichte von 20 A/m² ein Abbau auf ca. 19% so ist bei 240 A/m² nur mehr ein Abbau auf 76% der anfänglichen Konzentration an organischer Substanz erkennbar.

Analog zur EDTA-Degradation liefert eine Stromdichte von 20 A/m² das beste Ergebnis bei der Mineralisierung. Bei den Werten von 80 A/m² bis 240 A/m² ist ersichtlich, dass die Stromdichte den TOC-Abbau nicht mehr so stark beeinflusst wie darunter liegende und nur mehr in einem Bereich von 62% bis 76% schwankt. Wie später diskutiert wird ist dies für wirtschaftliche Betrachtungen von großer Bedeutung da mit steigender Stromdichte auch die Stromstärke und damit der Energieeintrag und die Kosten steigen.

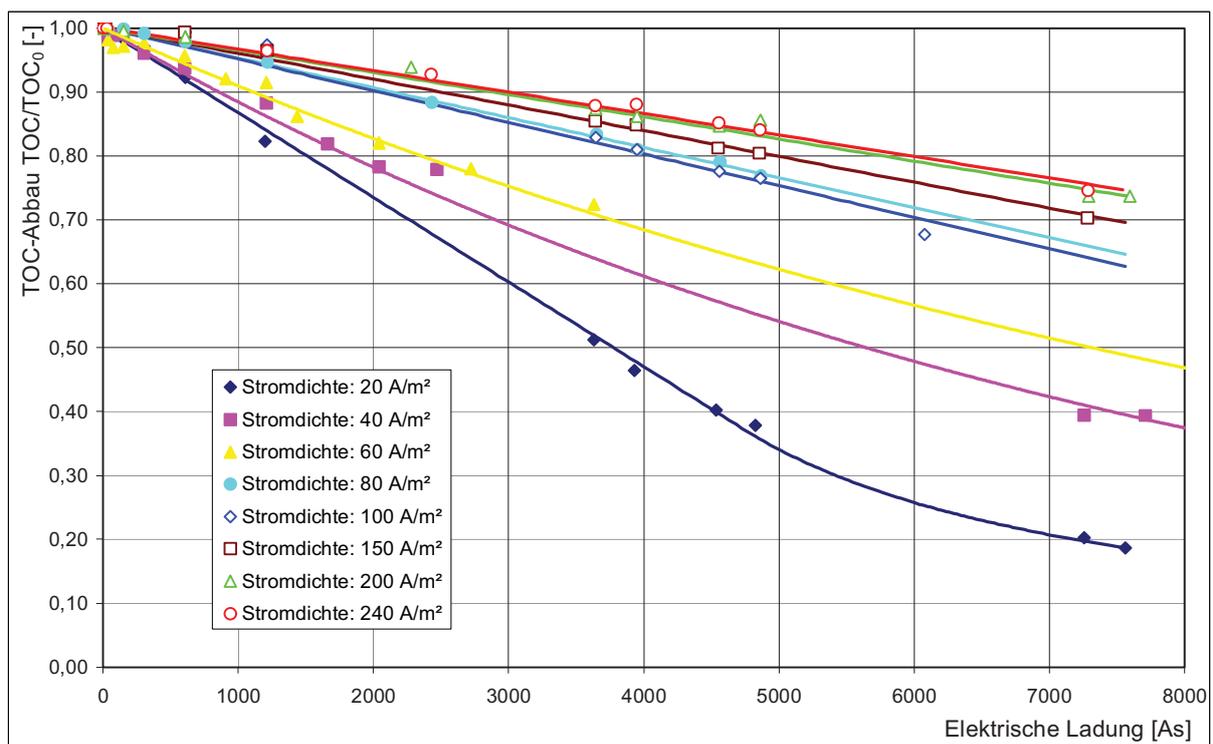


Abbildung 20: TOC-Abbau vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Stromdichte; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄ 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Start-pH-Wert: 4,9 ± 0,1

5.1.3 Vergleich der pH-Wert-Verläufe

Die während der Versuche erhaltenen pH-Werte sind in Abbildung 21 veranschaulicht. Wie beim TOC-Abbau ist auch dafür eine klare Tendenz erkennbar. So sinkt bei der Elektrooxidation bei niedrigen Stromdichten von 20 A/m² und 40 A/m² der anfängliche pH-Wert von 4,9 weiter ab, bleibt bei 60 A/m² annähernd gleich und steigt bei höheren Stromdichten.

Bei der Zerstörung der EDTA-Struktur bzw. bei der weiteren Mineralisierung durch die gebildeten Hydroxylradikale werden neben CO₂ und H₂O vermehrt organische Säuren (Carboxylsäuren) gebildet. Dies führt zu einem Absinken des Start-pH-Wertes bei den Stromdichten von 20 A/m² und 40 A/m². Der gleich bleibende pH-Wert bei der Stromdichte von 60 A/m² lässt auf parallelen Verlauf von EDTA-Degradation und TOC-Abbau schließen. Die pH-Werte bei höheren Stromdichten sind anhand des schlechteren TOC-Abbaus ableitbar. So werden die Spaltprodukte der EDTA-Spaltung durch die Hydroxylradikale nicht weiter mineralisiert und bleiben in Lösung, was zu einem Steigen des pH-Wertes führt.

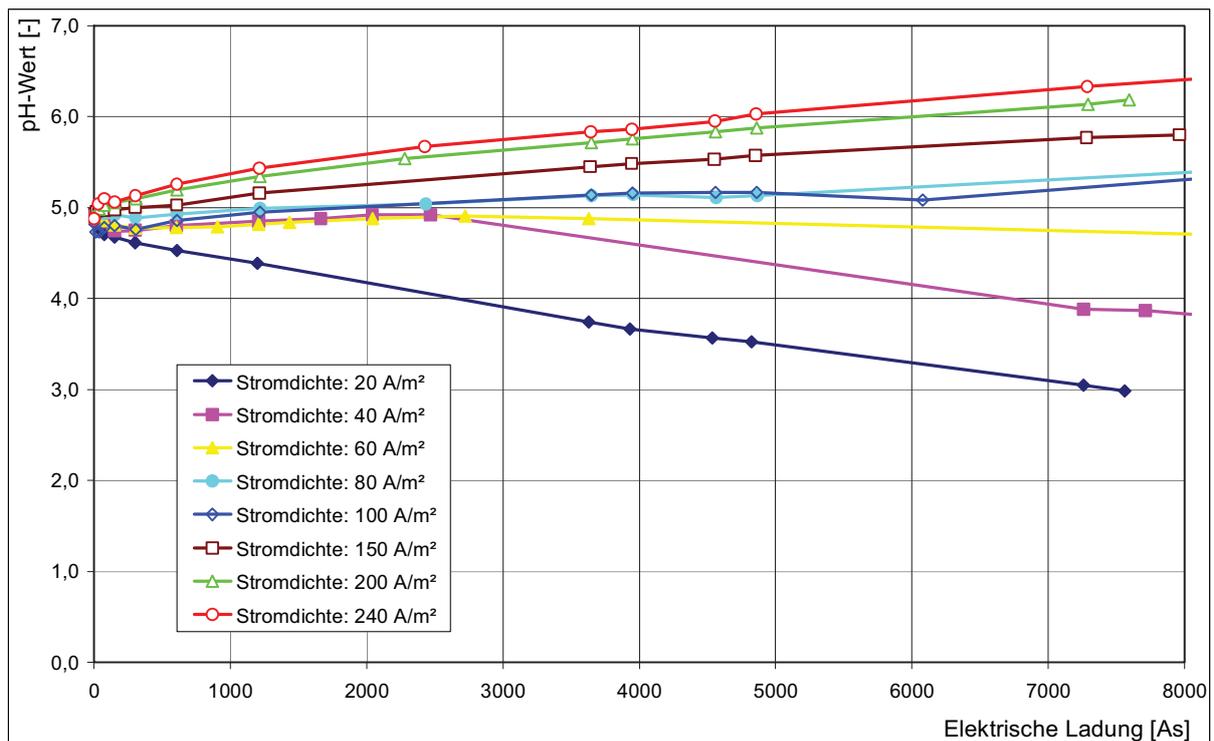


Abbildung 21: pH-Wert vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Stromdichte; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Start-pH-Wert: 4,9 ± 0,1

5.1.4 Wirtschaftliche Betrachtung

Die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit ist bei der Elektrooxidation von besonderem Interesse. Das Auswahlkriterium des Betriebsparameters Stromdichte wurde anhand der Stromausbeute und des spezifischen Energiebedarfs für den TOC-Abbau getroffen. Wie für den Vergleich der Stromausbeuten in Abbildung 22 gezeigt wird, ergibt sich bei einer Stromdichte von 20 A/m² der mit Abstand größte Wert von ca. 80%. Mit steigender Stromdichte fällt dieser drastisch ab bzw. bleibt bei höheren annähernd gleich in einem Bereich von nur 20 – 30%.

Der in Abbildung 23 dargestellte spezifische Energiebedarf für den TOC-Abbau liefert ein noch deutlicheres Ergebnis. Ein Energiebedarf von ca. 35 Wh/g_{EDTA} bei 20 A/m² steht einem Wert von über 300 Wh/g_{EDTA} bei 240 A/m² gegenüber.

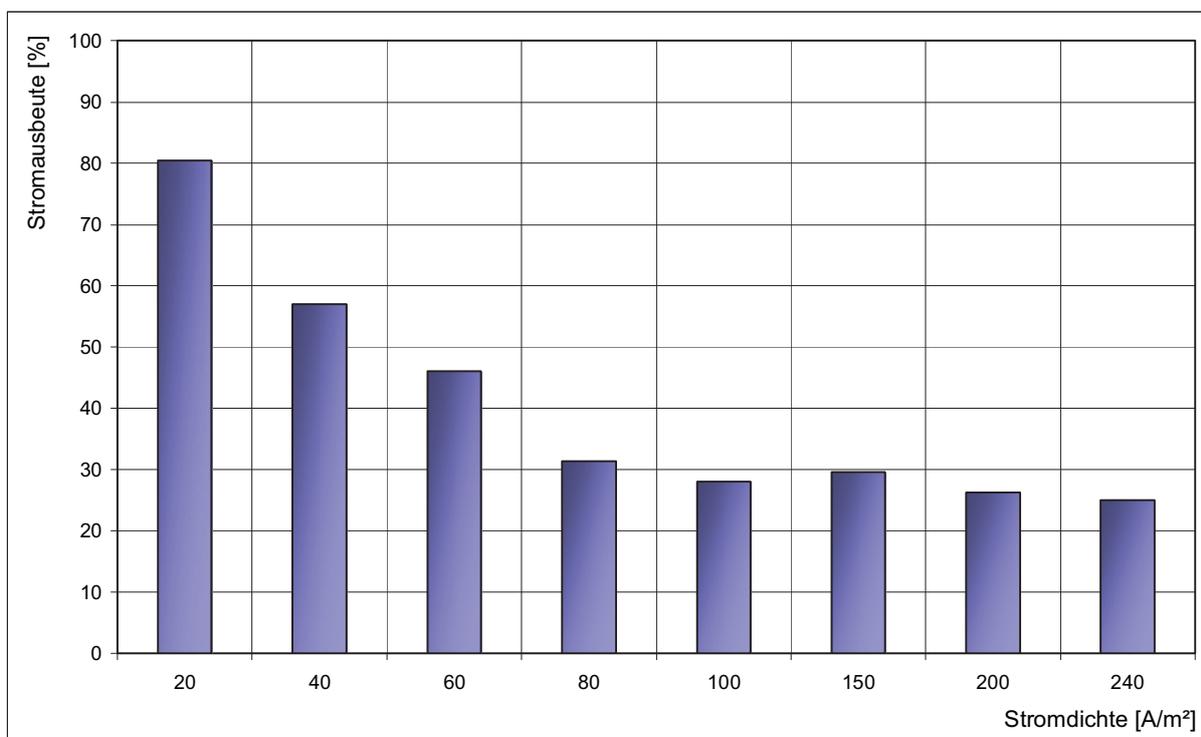


Abbildung 22: Stromausbeute vs. Stromdichte; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Stromdichte; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Start-pH-Wert: 4,9 ± 0,1

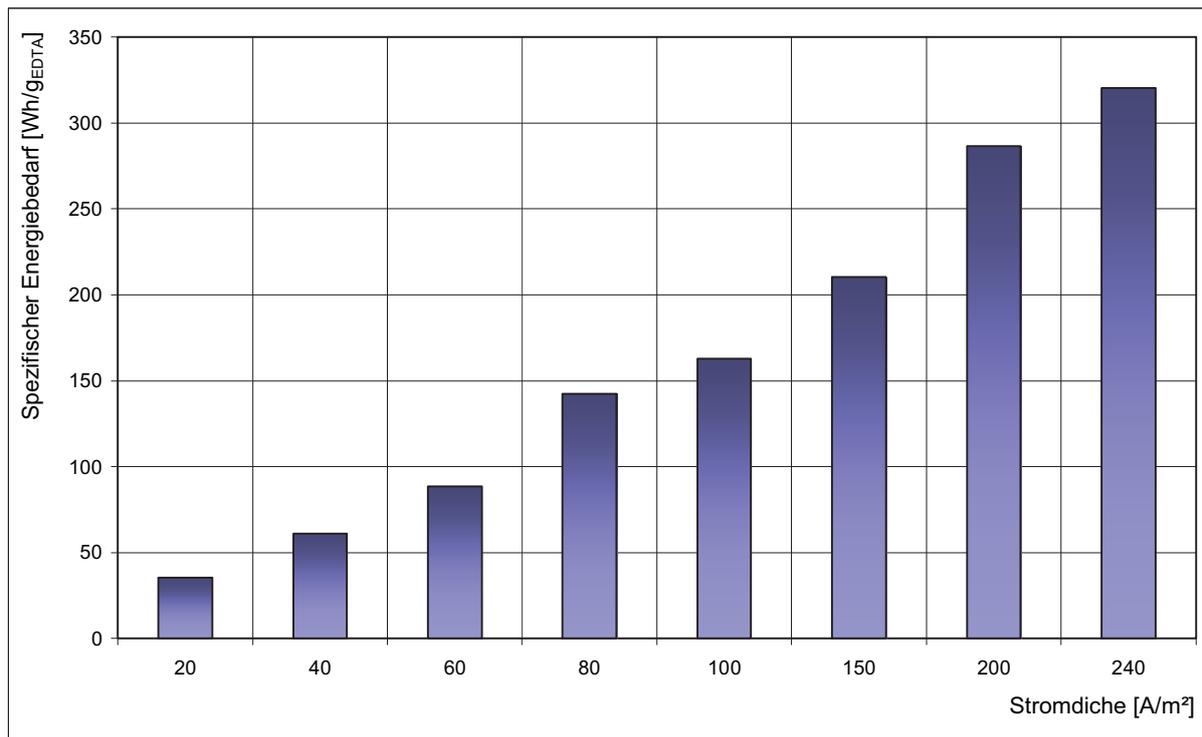


Abbildung 23: Spezifischer Energiebedarf vs. Stromdichte; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Stromdichte; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na_2SO_4 , 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: $T=25$ [°C], Start-pH-Wert: $4,9 \pm 0,1$

Für die weitere Untersuchung der Elektrooxidation mit einer diamantbeschichteten Anode wurde aus den Resultaten der Stromdichteveriation ein Wert von 20 A/m² gewählt. Ausschlaggebend sind die Ergebnisse bei der wirtschaftlichen Betrachtung und bei den Abbaukurven. Dabei wurde die Abhängigkeit der Abbaureaktion von der Elektrolyttemperatur bzw. dem Start-pH-Wert untersucht. Um einen Vergleich zu schaffen wurden die Serien auch bei der 10fachen Stromdichte (200 A/m²) durchgeführt.

5.2 Temperaturvariation

Naturgemäß ist der spezifische Widerstand und somit die Leitfähigkeit von Elektrolyten stark von der Temperatur abhängig. Faktoren wie interionische Anziehungskräfte, Solvation von Ionen und die Viskosität der Flüssigkeit behindern die Beweglichkeit der Ionen welche mit der Leitfähigkeit des Elektrolyten zusammenhängt. Da eine Erhöhung der Temperatur diese Faktoren mindert, nimmt der elektrische Widerstand mit steigender Temperatur ab. Dies konnte auch bei der Temperaturvariation beobachtet werden. Dabei sank diese mit höher werdender Temperatur. Bei gleich bleibender Stromstärke folgt aus dem ohmschen Gesetz eine Abnahme des elektrischen Widerstands. In der offenen Elektrolysezelle mit einer diamantbeschichteten Niob-Anode gibt es bis dato noch keine Erkenntnisse über diesen Einfluss. Um nun Aussagen über diesen Umstand treffen zu können, wurde der Prozess der anodischen Oxidation bei „Abwassertemperaturen“ von 16°C, 25°C, 33°C und 40°C, jeweils bei Stromdichten von 20 A/m² und 200 A/m² untersucht. Wiederum sind die EDTA-Degradation, der TOC-Abbau, pH-Wert-Verlauf und für die wirtschaftliche Betrachtung die Stromausbeute dargestellt und diskutiert.

5.2.1 Vergleich der EDTA-Degradation bei 20 A/m²

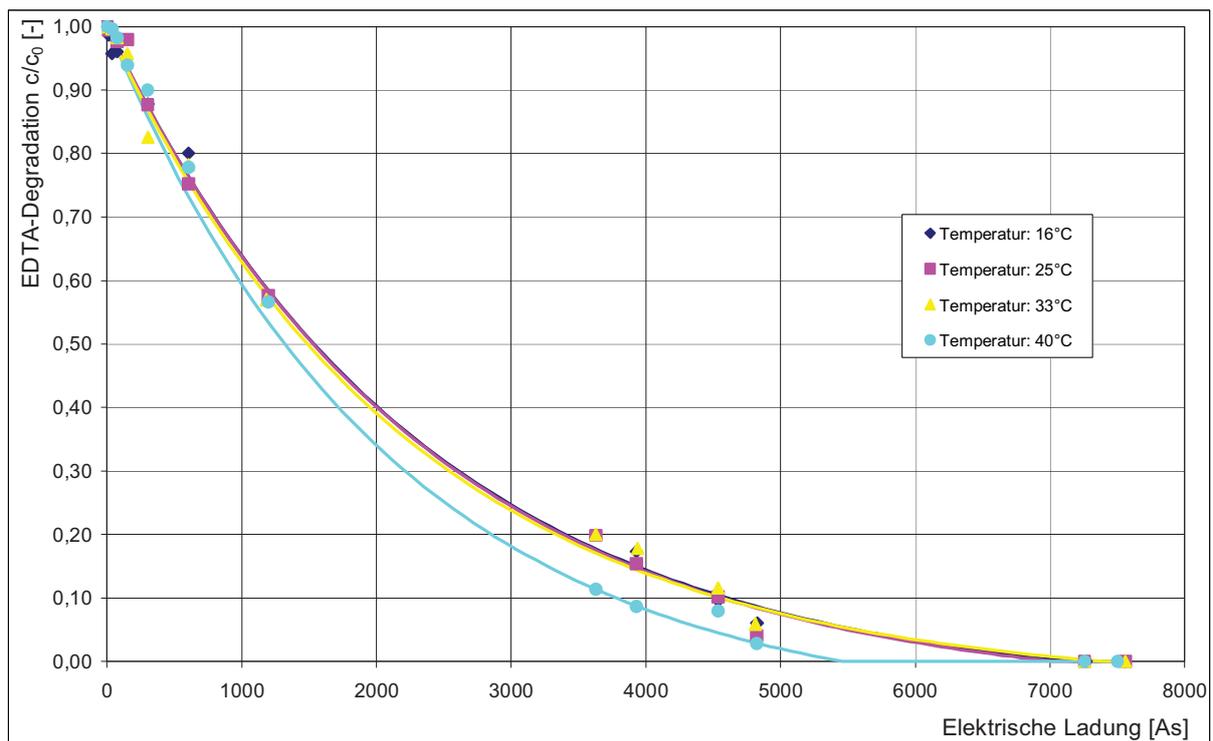


Abbildung 24: EDTA-Degradation vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektrobloßgraphit; Parameter: Elektrolytttemperatur; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert: 4,9; Stromdichte: 20 [A/m²]

Abbildung 24 zeigt die Abhängigkeit der EDTA-Degradation von der Elektrolyttemperatur bei einer Stromdichte von 20 A/m^2 . Es ist ersichtlich, dass die Temperatur im untersuchten Bereich keinen wesentlichen Einfluss auf die Zerstörung der Komplexbildungsfähigkeit von EDTA hat. So ergeben sich bei den Elektrolyttemperaturen von 16°C , 25°C und 40°C praktisch völlig gleiche Abbaukurven wonach die Komplexbildungsfähigkeit der EDTA nach ca. 7200 As vollständig zerstört ist.

5.2.2 Vergleich der TOC-Abbaukurven bei 20 A/m^2

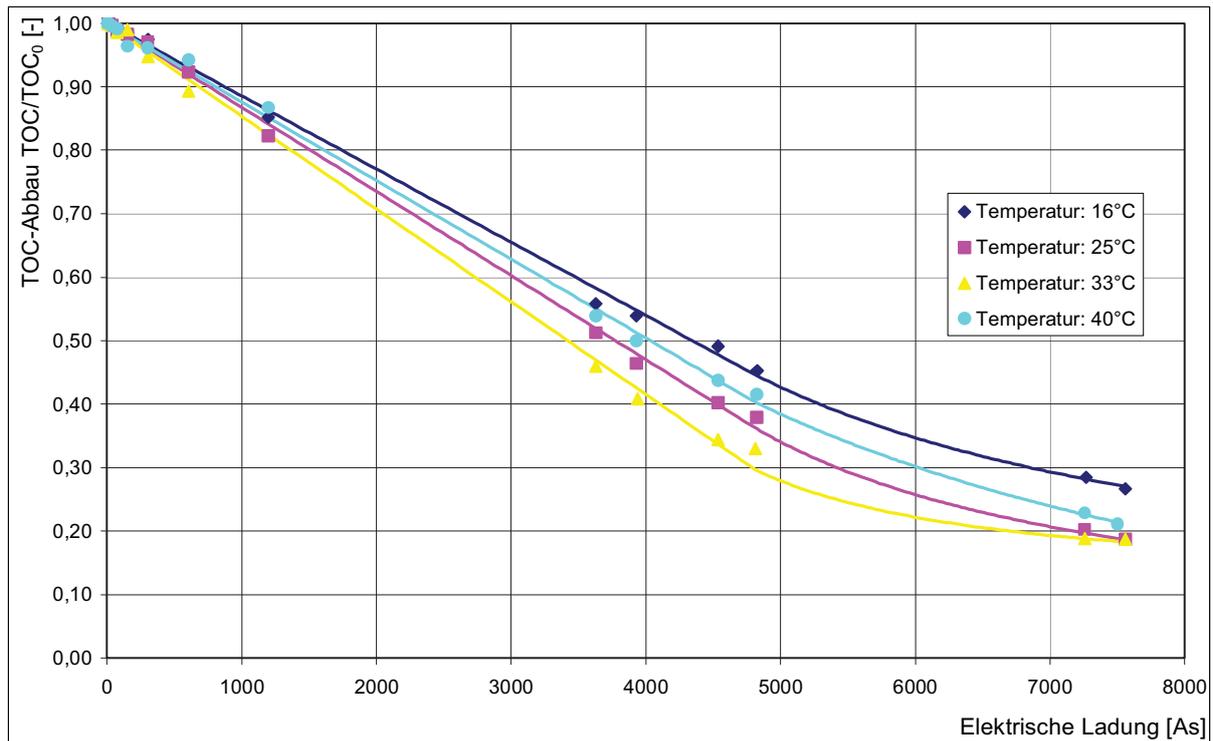


Abbildung 25: TOC-Abbau vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Elektrolyttemperatur; Elektrolytstartkonzentration: $0,05 \text{ [mol/l]} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $1,34 \text{ [mmol/l]} \text{ EDTA}$; Start-pH-Wert: 4,9; Stromdichte: $20 \text{ [A/m}^2]$

Der über TOC-Analyse bestimmte Mineralisierungsgrad der EDTA durch Elektrooxidation bei einer Stromdichte von 20 A/m^2 ist in Abbildung 25 veranschaulicht. Anders als bei der EDTA-Degradation ergeben sich dafür leicht unterschiedliche Werte. Der Abbau der organischen Substanzen verläuft bei den untersuchten Temperaturen anfänglich unterschiedlich. Die Mineralisierungsgrade nähern sich jedoch zum Ende hin an und nehmen bei 25°C und 33°C den gleichen bzw. bei 40°C ähnliche Werte an. Grundsätzlich kann gesagt werden, dass die Mineralisierung bei den gewählten Temperaturen sehr gut erfolgt und mit einem Endwert von 19% bis 28% gerechnet werden kann.

5.2.3 Vergleich der pH-Wert-Verläufe bei 20 A/m²

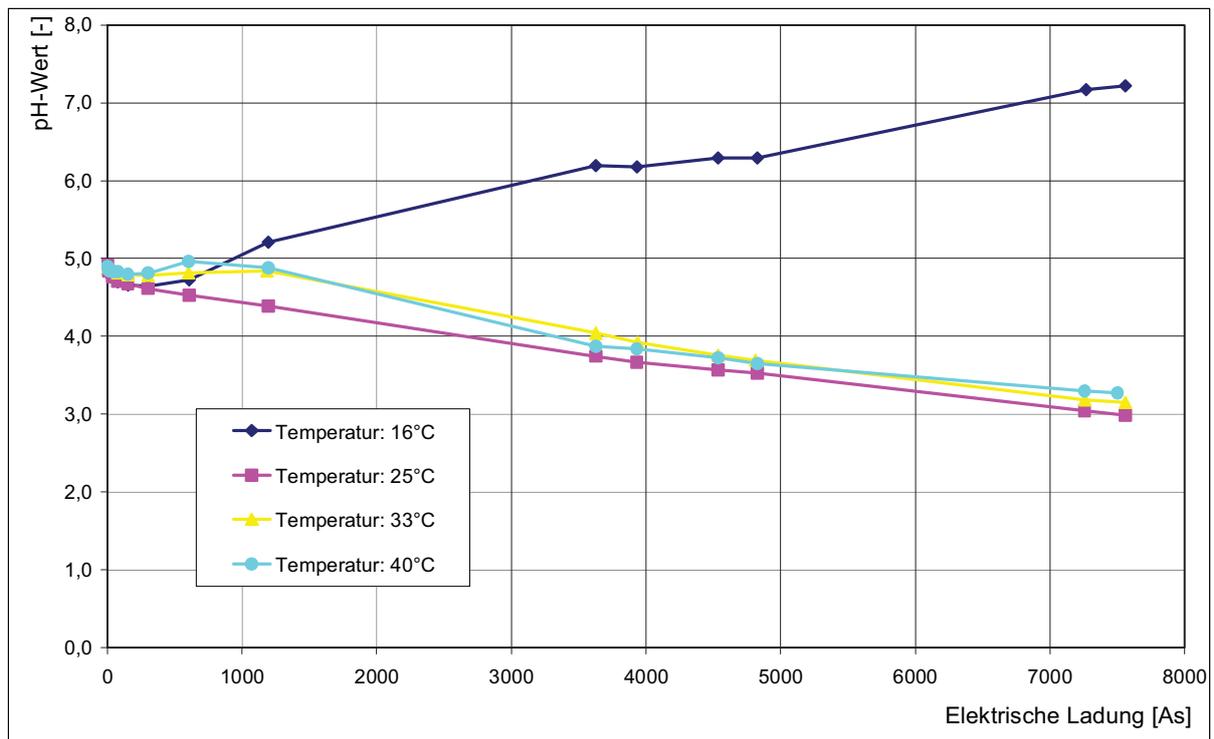


Abbildung 26: pH-Wert vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Elektrolyttemperatur; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert: 4,9; Stromdichte: 20 [A/m²]

Der pH-Wert-Verlauf der Versuchsreihe Temperaturvariation, aufgetragen über die elektrische Ladung, ist in Abbildung 26 dargestellt. Bei einem Start-pH-Wert von 4,9 zeigen die Versuche bei Temperaturen von $T = 25^{\circ}\text{C}$, 33°C und 40°C identen Verlauf. Grund dafür ist wiederum die Bildung von Carboxylsäuren.

Bei niedrigerer Temperatur von 16°C weicht der Verlauf jedoch signifikant ab. Demnach muss bei dieser Temperatur der Abbaumechanismus sich von dem Verlauf bei höheren Temperaturen unterscheiden.

5.2.4 Vergleich der EDTA-Degradation bei 200 A/m²

Zur Veranschaulichung des Einflusses der Stromdichte auf die Zerstörung der Komplexbildungsfähigkeit der EDTA und den Mineralisierungsgrad wurde die Temperaturvariation zusätzlich bei einer Stromdichte von 200 A/m² unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

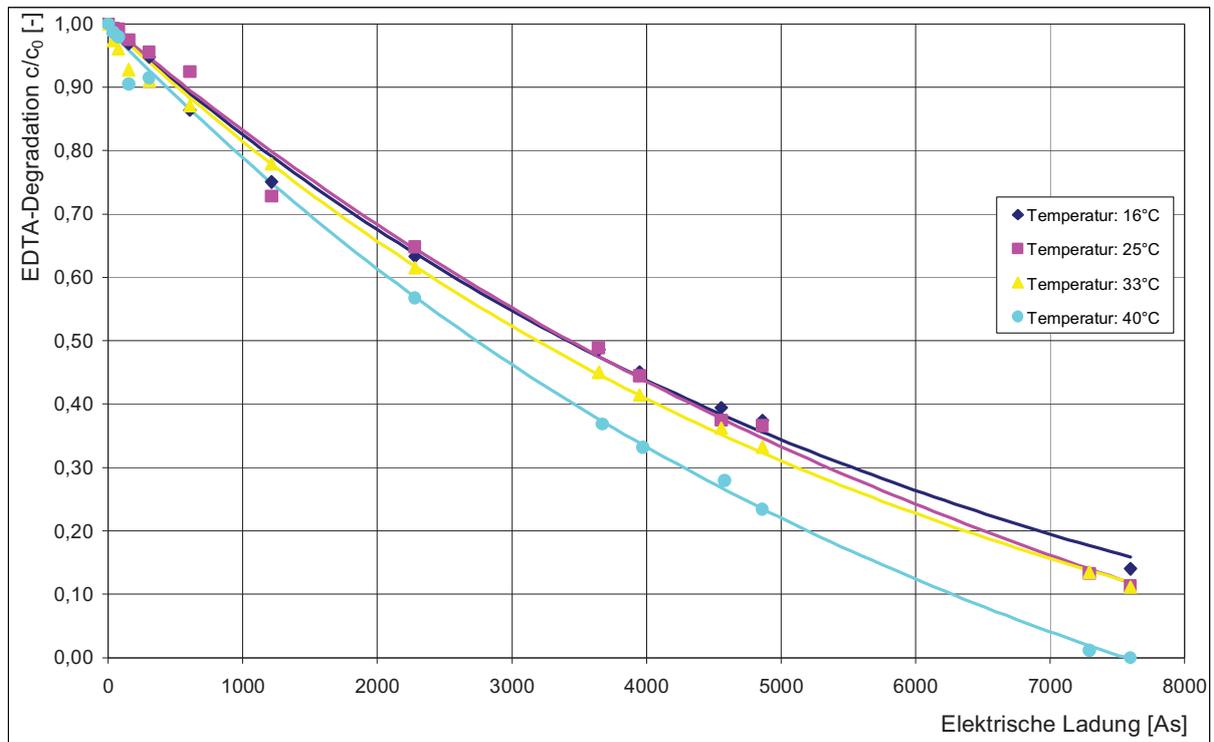


Abbildung 27: EDTA-Degradation vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Elektrolyttemperatur; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert: 4,9; Stromdichte: 200 [A/m²]

Wie bei der EDTA-Degradation aus Abbildung 27 ersichtlich ist, erzielt man bei einer Stromdichte von 200 A/m² einen ähnlichen Trend wie die bei 20 A/m². Die Verläufe bei T= 16°C, 25°C und 33°C zeigen annähernd gleiche Verläufe. Bei der Elektrolyttemperatur von 40°C konnte auch ein Totalabbau von EDTA bei einer theoretisch benötigten elektrischen Ladung von 7500 As erreicht werden.

5.2.5 Vergleich der TOC-Abbaukurven bei 200 A/m²

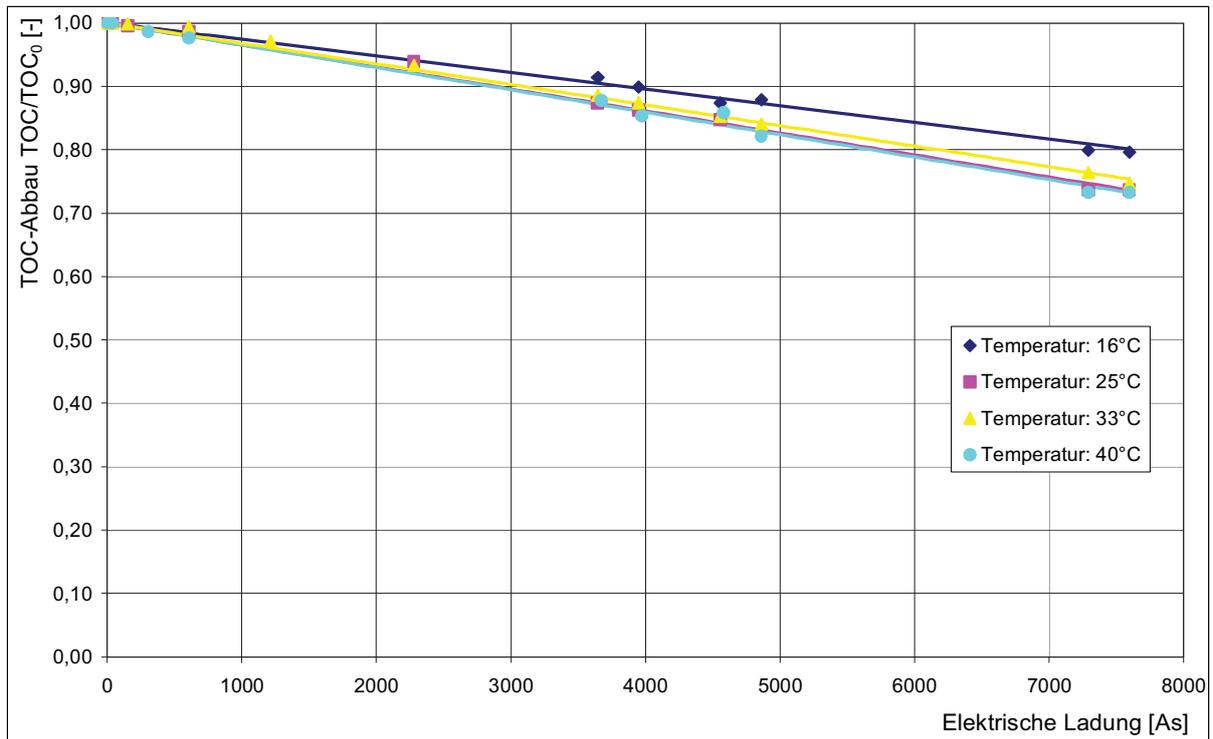


Abbildung 28: TOC-Abbau vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Elektrolyttemperatur; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert: 4,9; Stromdichte: 200 [A/m²]

Das interessantere Ergebnis, der Mineralisierungsgrad der EDTA bei einer Stromdichte von 200 A/m² ist in Abbildung 28 über der elektrischen Ladung aufgetragen. Zwar kann bei weitem nicht ein so gutes Ergebnis wie bei einer Stromdichte von 20 A/m² erzielt werden, es ist jedoch wieder ein ähnlicher Trend erkennbar. So ergibt sich kein wesentlicher Unterschied bei den Abbaukurven bei 25°C, 33°C und 40°C bzw. ein etwas geringerer Mineralisierungsgrad bei 16°C Elektrolyttemperatur.

5.2.6 Vergleich der pH-Wert-Verläufe bei 200 A/m²

Beim pH-Wert-Verlauf in Abbildung 29 ist wiederum eine Analogie erkennbar. So werden bei der Temperaturvariation (Stromdichte 200 A/m²) annähernd gleiche Verläufe erzielt wobei der pH-Wert-Verlauf bei 16°C erneut abweicht. Diesmal bleibt dieser aber konstant bei ca. 5,2 wobei die höheren Temperaturen einen höheren pH-Wert anstreben.

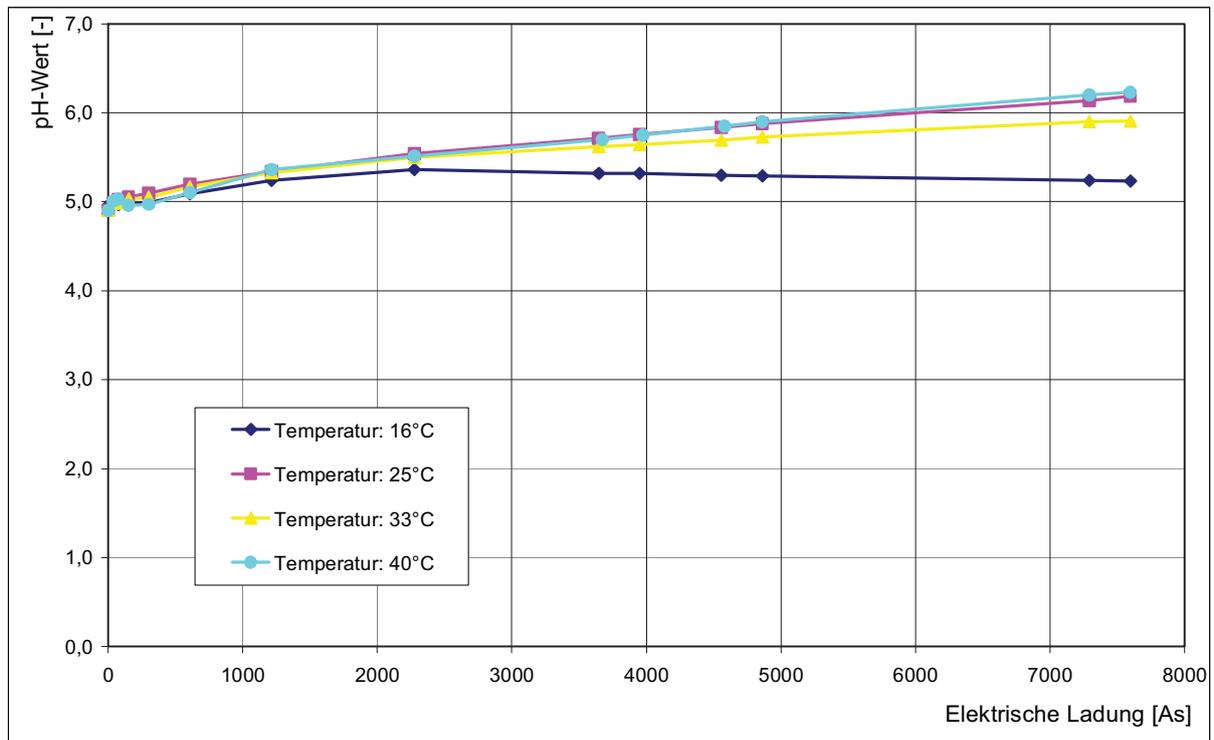


Abbildung 29: pH-Wert vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Elektrolyttemperatur; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert: 4,9; Stromdichte: 200 [A/m²]

5.2.7 Wirtschaftliche Betrachtung

Für eine wirtschaftliche Betrachtung der Elektrolyttemperaturvariation bei den Stromdichten von 20 A/m² und 200 A/m² wurde die in Abbildung 30 dargestellte Stromausbeute herangezogen. Diese spiegelt die schon diskutierten Ergebnisse der EDTA-Degradation und des TOC-Abbaus wider. Die Stromausbeute erreicht bei 20 A/m² Werte zwischen 70% und 80% wobei die höchste Stromausbeute bei einer Temperatur von 25°C erzielt wurde. Aus diesem Grund wurde diese auch für die experimentelle Untersuchung der weiteren pH-Wert-Variation herangezogen.

Dem steht bei 200 A/m² ein durchschnittlicher Wert der Stromausbeute von 25% gegenüber.

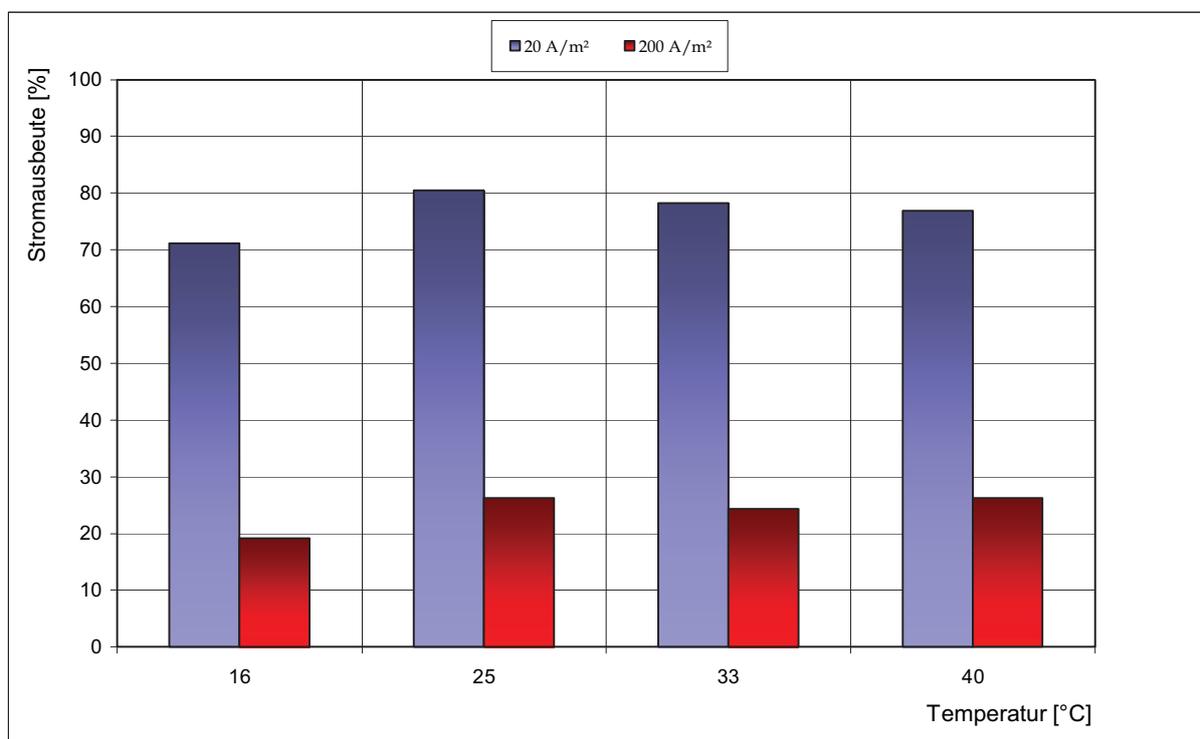


Abbildung 30: Stromausbeute für den TOC-Abbau; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Elektrolyttemperatur; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert: 4,9; Stromdichte: 20 [A/m²], 200 [A/m²]

5.3 pH-Wert-Variation

In der abschließenden Versuchsreihe der direkten Elektrooxidation von Ethylendiamintetraessigsäure wurde der Einfluss des Start-pH-Wertes der Elektrolytlösung auf die Zerstörung der Komplexbildungsfähigkeit und den TOC-Abbau von EDTA untersucht. Direkte Oxidationen werden bevorzugt im sauren Milieu durchgeführt, da in Säuren die Löslichkeit von Kohlendioxid geringer ist als in alkalischen Lösungen und CO_2 dann gasförmig aus dem Elektrolyten entweichen kann. Aus diesem Umstand wurden neben dem pH-Wert von 4,9 der Ausgangslösung der saure (pH 3,5), der neutrale (pH 7,0) und abschließend der alkalische Bereich (pH 9,0) bei den Stromdichten 20 A/m^2 und 200 A/m^2 untersucht.

5.3.1 Vergleich der EDTA-Degradation bei 20 A/m^2

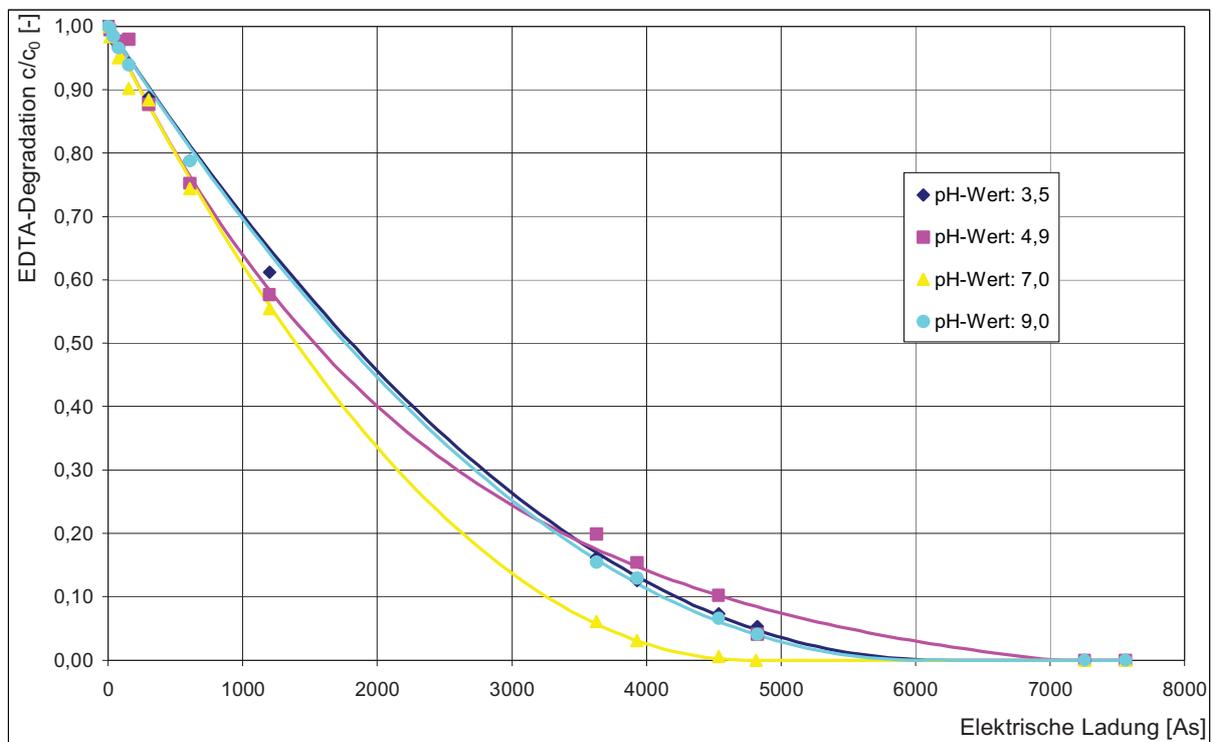


Abbildung 31: EDTA-Degradation vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Start-pH-Wert; Elektrolytstartkonzentration: $0,05 \text{ [mol/l]} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $1,34 \text{ [mmol/l]} \text{ EDTA}$, Temperatur: $T=25 \text{ [}^\circ\text{C]}$, Stromdichte: $20 \text{ [A/m}^2]$

Die Untersuchung der EDTA-Degradation bei Änderung der Start-pH-Werte ist in Abbildung 31 wiedergegeben. Daraus ist ersichtlich, dass der EDTA-Komplex im neutralen Milieu von pH 7,0 am schnellsten (nach ca. 4500 As) zerstört ist.

Bei den untersuchten pH-Werten von 3,5 und 9,0 ergaben sich wiederum idente Abbaukurven wonach die Komplexbildungsfähigkeit der EDTA nach ca. 6000 As vollkommen zerstört ist. Eine starke Abhängigkeit der Abnahme der Komplexbildungsfähigkeit der EDTA bei Änderung des Start-pH-Wertes konnte nicht festgestellt werden.

5.3.2 Vergleich der TOC-Abbaukurven bei 20 A/m²

Der Mineralisierungsgrad der EDTA bei einer Stromdichte von 20 A/m² ist in Abbildung 32 dargestellt. Wie ersichtlich, erfolgt der TOC-Abbau vom sauren bei 3,5 bis in den neutralen Bereich weitgehend unabhängig vom anfänglichen pH-Wert der Elektrolytlösung. Wiederum streben die Endergebnisse den gleichen Endwert an, was bedeutet, dass mit einem Abbau bis auf ca. 20% des anfänglich enthaltenen organischen Materials gerechnet werden kann.

Dass die Mineralisierung im basischen Bereich das erwartete Ergebnis liefert kann ebenfalls bestätigt werden. So zeigt diese Abbaukurve auf nur ca. 32% TOC-Endgehalt eine klare Abweichung.

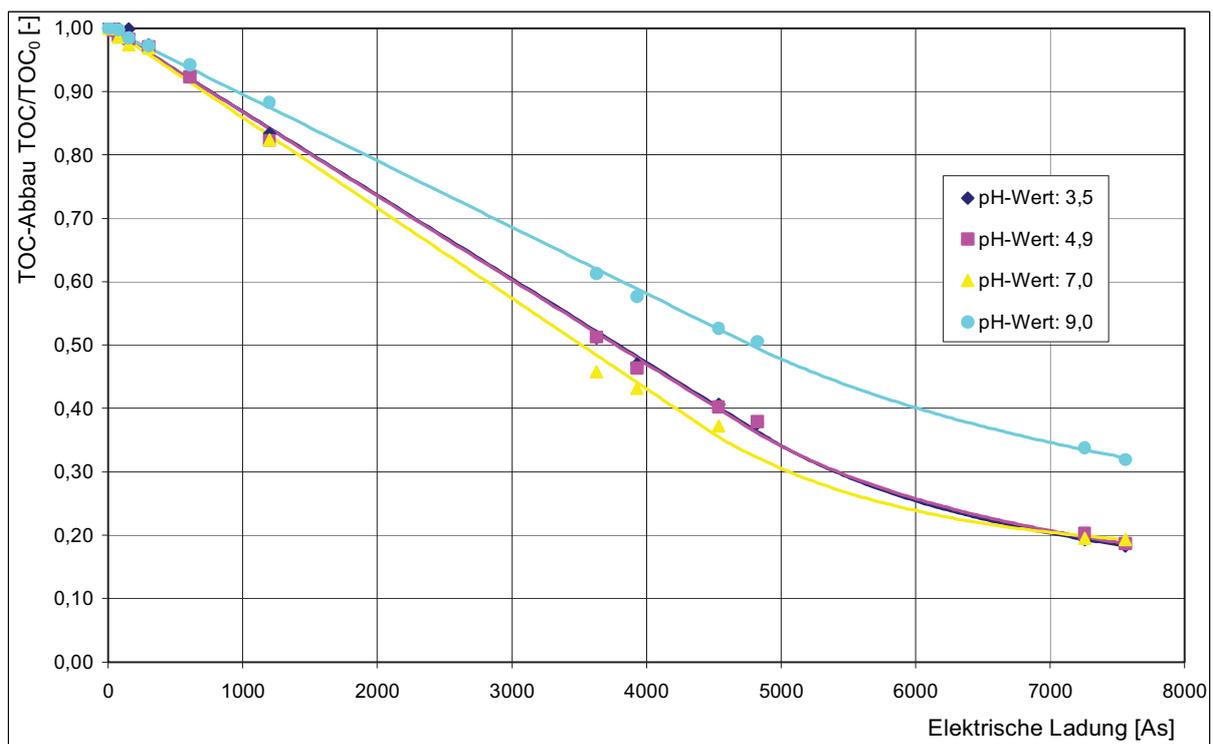


Abbildung 32: TOC-Abbau vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektrobloßgraphit; Parameter: Start-pH-Wert; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Stromdichte: 20 [A/m²]

5.3.3 Vergleich der pH-Wert-Verläufe bei 20 A/m²

In Abbildung 33 sind die pH-Wert-Verläufe bei Variation der Start-pH-Werte der Lösung dargestellt. Durch Bildung von organischen Säuren nimmt der pH-Wert mit Reaktionsfortschritt weiter ab. Im basischen bzw. neutralen Bereich ist zu erkennen, dass anfänglich der pH-Wert rapide abnimmt, nach ca. 500 As abflacht und sich beide bis zum Ende hin einem ähnlichen Wert annähern. Diese Annäherung wurde auch im sauren Bereich festgestellt.

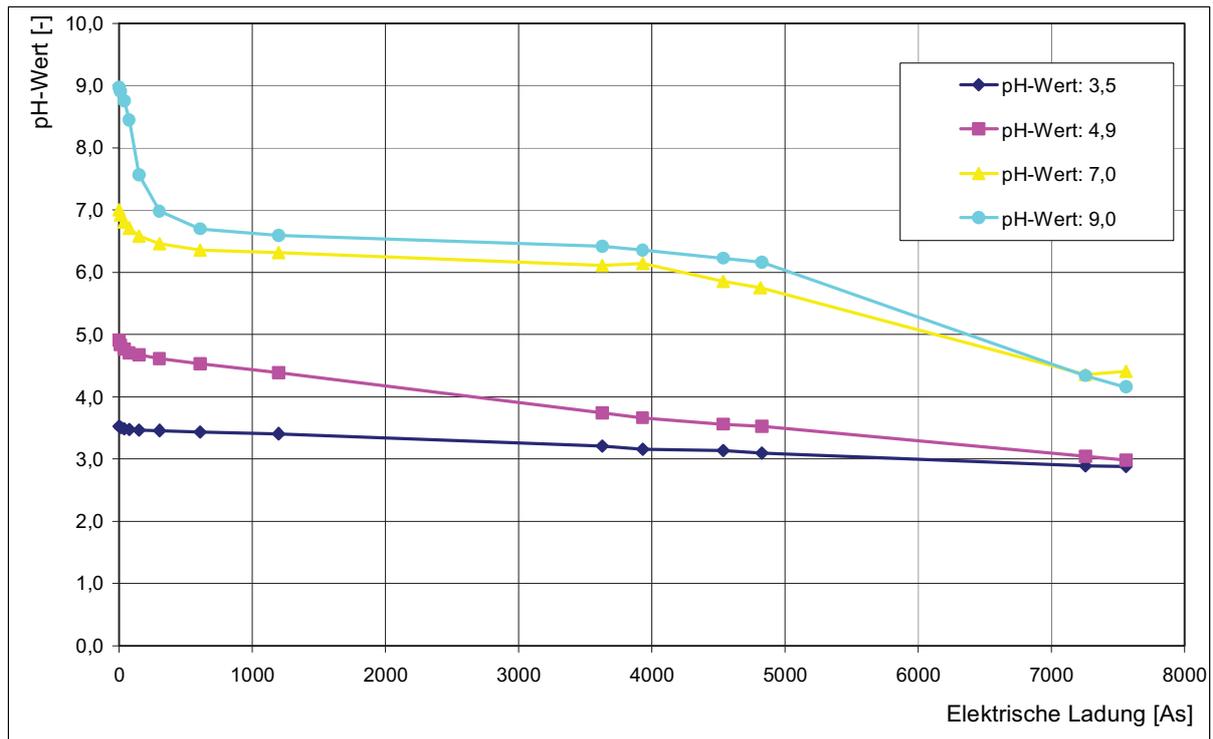


Abbildung 33: pH-Wert vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Start-pH-Wert; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Stromdichte: 20 [A/m²]

5.3.4 Vergleich der Abbaukurven bei 200 A/m²

Der Verlust der Komplexfähigkeit der EDTA sowie der TOC-Abbau bei Abwandlung des Start-pH-Wertes sind in Abbildung 34 bzw. Abbildung 35 dargestellt. Dabei konnte bei der EDTA-Degradation keinerlei Abhängigkeit vom pH-Wert festgestellt werden was sich in identen Abbaukurven widerspiegelt.

Analog zu einer Stromdichte von 20 A/m² liefert der TOC-Abbau bei 200 A/m² denselben Trend. Dabei verlaufen die Abbaukurven im sauren bis neutralen Bereich ident auf ca. 75% bzw. ergibt sich im basischen Bereich ein geringfügig schlechteres Ergebnis auf ca. 78% der anfänglichen TOC-Konzentration.



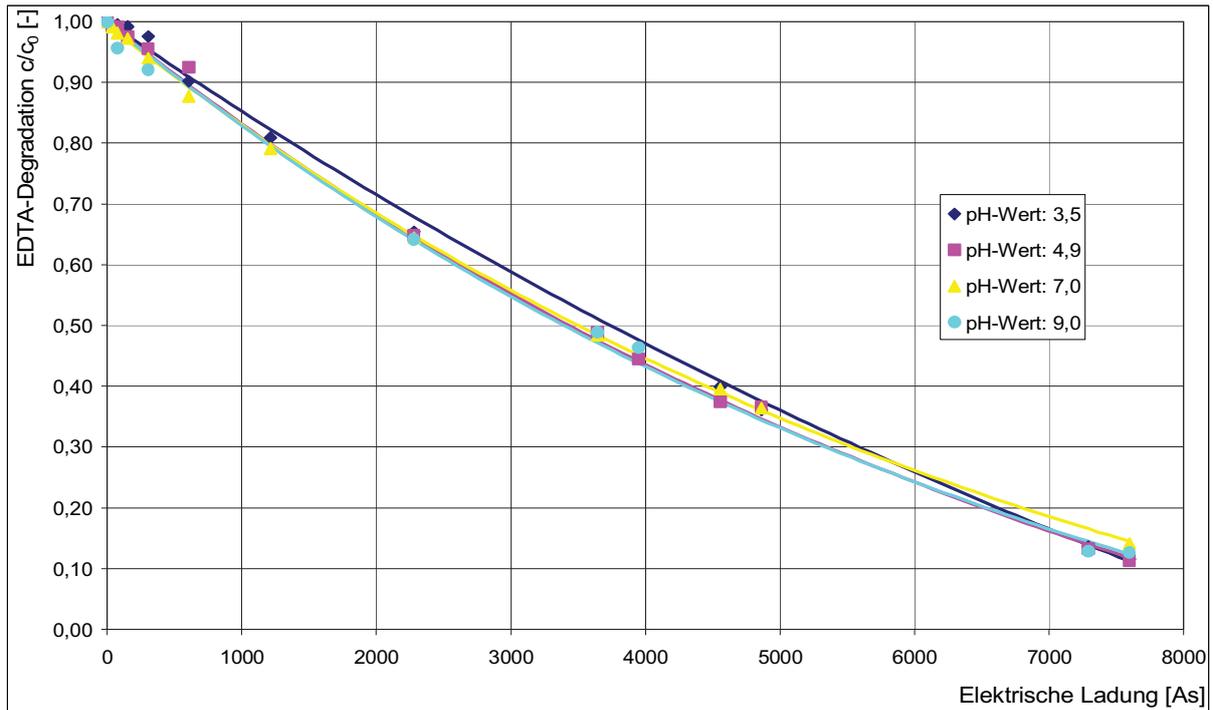


Abbildung 34: EDTA-Degradation vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Start-pH-Wert; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Stromdichte: 200 [A/m²]

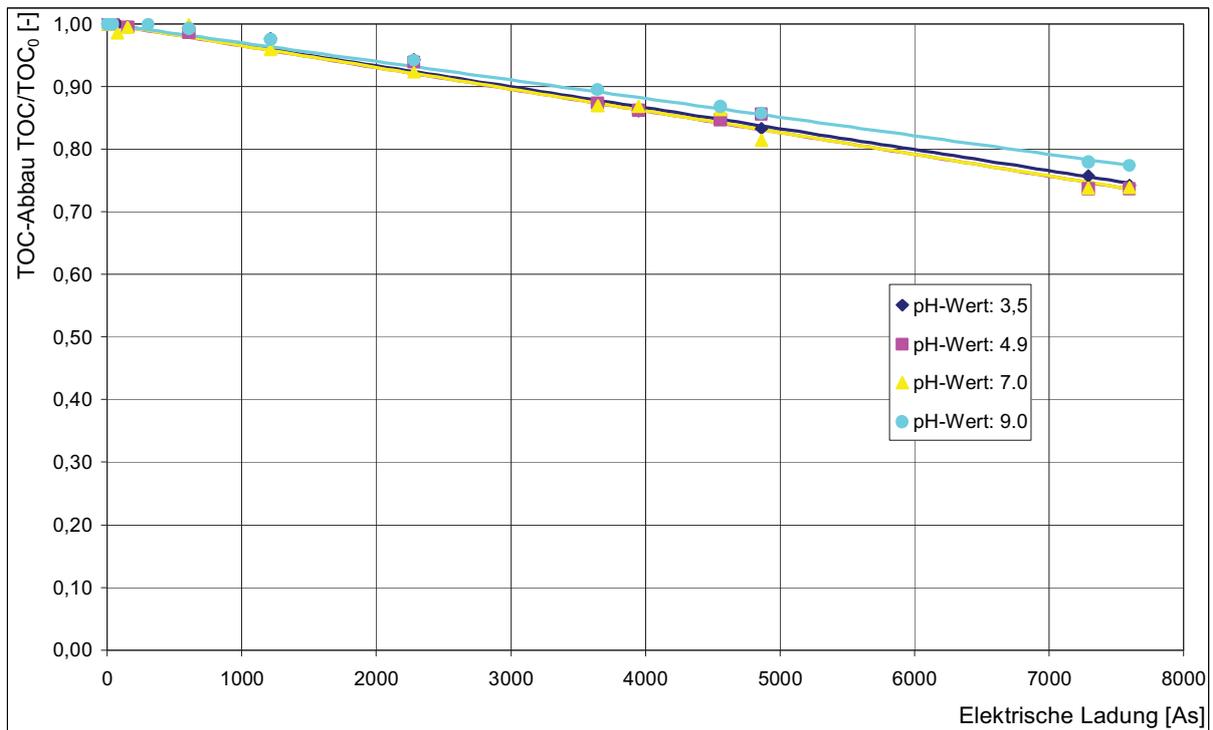


Abbildung 35: TOC-Abbau vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Start-pH-Wert; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Stromdichte: 20 [A/m²]



5.3.5 Vergleich der pH-Wert-Verläufe bei 200 A/m²

Bei der Stromdichtevariation sowie bei der Abwandlung der Elektrolytttemperatur konnte stets ein steigender pH-Wert bei einer Stromdichte von 200 A/m² beobachtet werden. Bei den Verläufen der pH-Wert-Variation (Abbildung 36) ergibt sich nun ein ähnlicher Trend bei 3,5 und 4,9.

Bei der Elektrooxidation von neutralen und basischen Abwässern mit einer diamantbeschichteten Anode bei einer Stromdichte von 200 A/m² zeigt sich ein neuer Trend. Dabei bleibt der neutrale pH-Wert über die Behandlungsdauer konstant bei 7,0 bzw. nähert sich der Start-pH-Wert von 9,0 dem neutralen Bereich an.

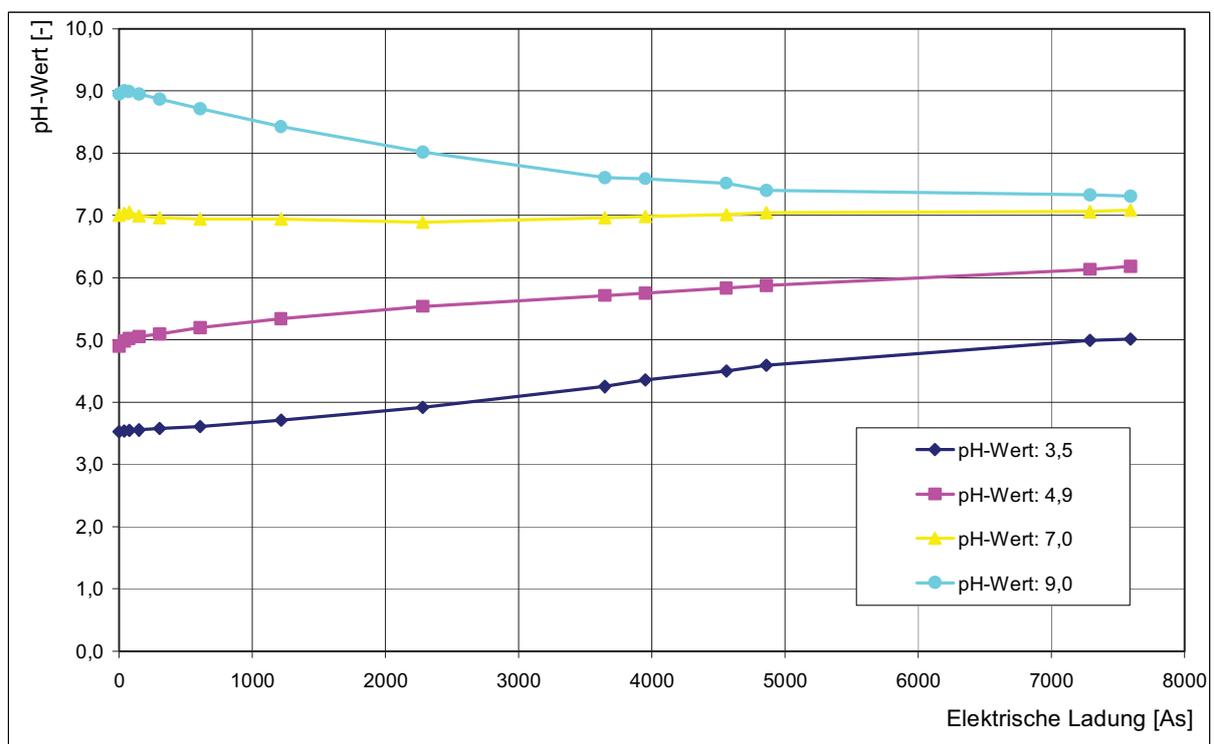


Abbildung 36: pH-Wert vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Start-pH-Wert; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Stromdichte: 200 [A/m²]

5.3.6 Wirtschaftliche Betrachtung

Der beobachtete Trend beim TOC-Abbau der Versuchsreihe pH-Wert-Variation bei den Stromdichten von 20 A/m² und 200 A/m² spiegelt sich in den Ergebnissen der Stromausbeute wider (Abbildung 37). Dabei ist ersichtlich, dass bei den Start-pH-Werten vom sauren (pH 3,5) bis in den neutralen (pH 7,0) Bereich jeweils ein Wert von ca. 80% Stromausbeute erreicht wurde. Analog dazu ergibt sich aus dem schlechteren Abbau von organischen Verbindungen im alkalischen Bereich nur einen Wert von 75% Stromausbeute.

Aus diesem Diagramm ist auch ersichtlich, dass bei den gewählten Parametern von 20 A/m² Stromdichte, 25°C Elektrolyttemperatur und einem Start-pH-Wert des Elektrolyten von 4,9 das beste Ergebnis aller Versuche von 81% Stromausbeute erzielt wurde und diese damit im optimalen Bereich liegen.

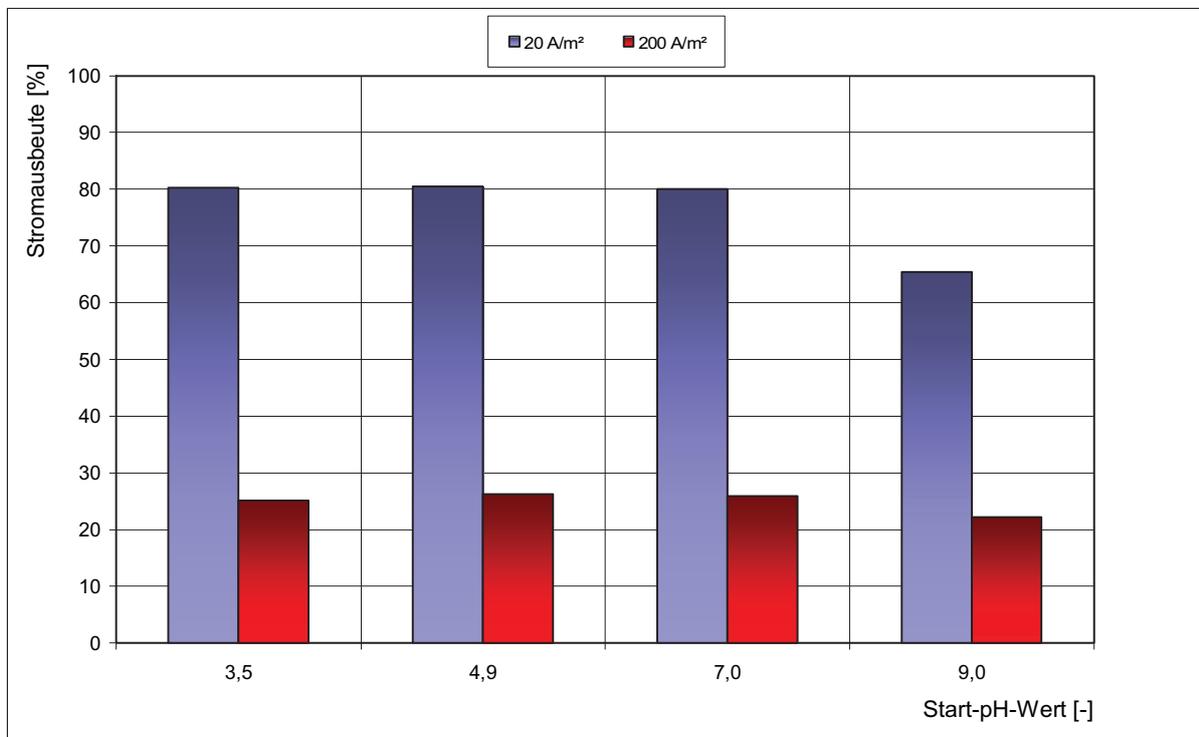


Abbildung 37: Stromausbeute für den TOC-Abbau; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Start-pH-Wert; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert: 4,9; Stromdichte: 20 [A/m²], 200 [A/m²]

6 Zusammenfassung

Die immer strenger werdenden Richtlinien und Gesetze im Bereich Umweltschutz erfordern die Entwicklung neuartiger Verfahren und Methoden um diesen Anforderungen gerecht zu werden. Dies gilt auch in der Wasserwirtschaft, die darauf abzielt, das für den Menschen wichtige Gut in Qualität und Quantität zu schützen. Aktivitäten der Produktion von Gütern generell und der Energieversorgung/Wasserkraftnutzung, der Landwirtschaft sowie der Wasserversorgung und Abwasserentsorgung spielen eine zentrale Rolle bei der potenziellen Belastung von Gewässern. Dabei bilden persistente Abwasserinhaltsstoffe, die mit herkömmlichen Verfahren nur schwer oder gar nicht abgebaut werden können, eines der Hauptprobleme in der Abwasserreinigung. Durch Aufnahme vieler Gefahrenstoffe in die EU-Wasserrahmenrichtlinie im Jahr 2000 steigt das Interesse der Wirtschaft, diese Substanzen zu vermeiden bzw. weitgehend abzubauen.

Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) ist einer der am häufigst eingesetzten Komplexbildner in Wirtschaft und Industrie und zählt zu der Gruppe von N- und O- substituierten Kohlenwasserstoffen. Dieser durch die Wasserrahmenrichtlinie gekennzeichnete Gefahrenstoff gelangt ausschließlich durch Abwasser in die Umwelt und weist ein nicht zu vernachlässigendes ökotoxikologisches Potential auf.

Bei der Behandlung von Gefahrenstoffen in Abwasser rücken immer mehr elektrochemische Verfahren in den Vordergrund, da sie sich durch ein hohes Kreislaufschließungspotential sowie einem weitgehenden Verzicht von Chemikalien auszeichnen. Direkte Oxidationsverfahren kommen vermehrt zum Einsatz die durch Bildung von Hydroxylradikalen an der Anode darauf abzielen, organische Belastungen zu H_2O , CO_2 und biologisch abbaubaren Zersetzungsprodukten zu mineralisieren. Die Bildung von Hydroxylradikalen bei der anodischen Oxidation erfordert ein deutlich positives Potential der Elektrode. Aus dieser Forderung heraus kommen nur Anoden mit hoher Sauerstoffüberspannung in Frage wie metalloxidbeschichtete Titanelektroden, Pb/PbO_2 -Elektroden und diamantbeschichtete Elektroden. Diamantelektroden eignen sich neben neuen elektrochemischen Synthesen auch hervorragend für die Wasseraufbereitung, wobei sowohl industrielles Abwasser von organischen Verunreinigungen befreit, als auch Trinkwasser durch die gebildeten Oxidationsmittel desinfiziert werden kann. Beim Einsatz solcher Verfahren mit diamantbeschichteten Elektroden spricht man von EAOPs (Electrochemical Advanced Oxidation Processes)

Aus diesen Gegebenheiten entstand die vorliegende Arbeit „Elektrooxidation N- und O-substituierter Kohlenwasserstoffe. Dabei wurde mit einem elektrochemischen Reaktor unter Verwendung einer diamantbeschichteten Anode der Verlust der Komplexbildungsfähigkeit von EDTA und der weitere Abbau von organischem Material untersucht. Mit Berechnung der Stromausbeute sowie des spezifischen Energieverbrauchs wurden weiters die wirtschaftlichen Betrachtungen abgedeckt. Um das Abbauverhalten der Anode genauer untersuchen zu können wurden die in der Elektrochemie wichtige Parameter Stromdichte, Temperatur des Elektrolyten und Start-pH-Wert des Elektrolyten variiert.



6.1 Stromdichteveriation

Bei dieser Versuchsreihe wurden die Stromdichten 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 und 240 A/m² untersucht. Dabei wurde eine Elektrolyttemperatur von 25°C und ein Start-pH-Wert von 4,9 des Elektrolyten festgelegt. Aus den Ergebnissen der Stromdichteveriation von 20 A/m² bis 240 A/m² konnte beim Verlust der Komplexbildungsfähigkeit von EDTA kein Trend festgestellt werden. Die wertmäßig geringste Stromdichte von 20 A/m² lieferte das beste Ergebnis wobei die Ethylendiamintetraessigsäure nach 7000 As vollständig zerstört bzw. vollständig abgebaut ist. Jedoch konnte eine eindeutige Abhängigkeit des TOC-Abbaus bei dieser Versuchsreihe festgestellt werden. So sinkt der Mineralisierungsgrad mit zunehmender Stromdichte, wobei der Abbau bei 20 A/m² bis auf 19% TOC-Gehalt am effektivsten ausfiel.

Für die wirtschaftliche Betrachtung der Stromdichteveriation wurden Stromausbeute und spezifischer Energiebedarf herangezogen. Auch dafür konnte eine klare Tendenz festgestellt werden. Die Werte für die Stromausbeute ergaben 80% bei einer Stromdichte von 20 A/m² und sanken mit steigender Stromdichte kontinuierlich auf 25% bei 240 A/m². Analog dazu sank der spezifische Energiebedarf, der über den Abbau von TOC berechnet wurde mit 35 Wh/g_{EDTA} bei 20 A/m² und 320 Wh/g_{EDTA} bei einer Stromdichte von 240 A/m². Aus diesen Gegebenheiten heraus erwies sich die Stromdichte von 20 A/m² am effektivsten bzw. am wirtschaftlichsten und wurde bei den Versuchsreihen der Temperaturvariation und pH-Wert-Variation weiter untersucht. Für Vergleichszwecke wurden diese Versuchsreihen auch bei 10facher Stromdichte (200 A/m²) durchgeführt.

6.2 Temperaturvariation

Durch die Variation der Elektrolyttemperatur von 16°C, 25°C, 33°C und 40°C sollten unterschiedliche Abwassertemperaturen simuliert werden. Literaturdaten über diesen Einfluss bei Verwendung einer diamantbeschichteten Niob-Anode gab es dafür noch nicht. Bei der EDTA-Degradation bei den gewählten Stromdichten von 20 A/m² und 200 A/m² konnten analoge Trends, gleiche Verläufe bei 16°C, 25°C und 33°C sowie die jeweils größte Abbaugeschwindigkeit bei 40°C Elektrolyttemperatur festgestellt werden. Auch beim Mineralisierungsgrad konnte eine weitgehende Unabhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden wobei der TOC-Abbau bei 16°C ein geringfügig schlechteres Ergebnis zeigte.

Für die wirtschaftliche Betrachtung ergab die Stromausbeute bei 25°C und einer Stromdichte von 20 A/m² den höchsten Wert von knapp über 80%. Aus dieser Tatsache heraus wurde für die letzte Versuchsserie der pH-Wert-Variation eine Elektrolyttemperatur von 25°C festgelegt.



6.3 pH-Wert-Variation

Auch dafür wurde wieder versucht die Spezifikation von realem Abwasser zu simulieren. Aus dieser Bedingung heraus wurden neben dem pH-Wert der Ausgangslösung von 4,9 der saure Bereich (pH 3,5), der neutrale (pH 7,0) und der basische Bereich (pH 9,0) bei Stromdichten von 20 A/m² und 200 A/m² untersucht. Bei diesen pH-Werten liegt EDTA in den höheren Dissoziationsstufen vor.

Bei der Stromdichte von 20 A/m² konnte im neutralen Bereich die bisher höchste Abbaugeschwindigkeit (nach ca. 4500 As) von EDTA durch Elektrooxidation beobachtet werden. Der TOC-Abbau verläuft dabei im sauren bis basischen Bereich weitgehend unabhängig vom gewählten pH-Wert wobei man mit Werten von ca. 19% rechnen darf. Bei einer Stromdichte von 200 A/m² ergaben sich idente Verläufe der EDTA-Degradation sowie wiederum beim TOC-Abbau ein etwas schlechteres Ergebnis im basischen Bereich.

Die Stromausbeute bezogen auf den TOC-Abbau blieb, bis auf die Untersuchungen bei einem pH-Wert von 9,0, konstant bei 80%.



7 Verzeichnisse

7.1 Literatur

- [1] Schmidt, Volkmar M.: Elektrochemische Verfahrenstechnik – Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung. Weinheim: WILEY-VCH, 2003. – ISBN: 3-527-29958-0
- [2] Wiesener, Klaus: Grundlagen der Verfahrenstechnik und chemischen Technologie. Berlin: Akademie, 1984.
- [3] Ebert, Heinz: Elektrochemie – Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten. 2. Aufl., Würzburg: Vogel, 1979. – ISBN: 3-8023-0031-9
- [4] Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. Dritte, korrigierte Auflage, Weinheim: WILEY-VCH, 2000. – ISBN: 3-527-29819-3
- [5] Siebenhofer, M.: Elektrochemische Abwasserreinigungsverfahren, Technische Universität Graz, 2000.
- [6] Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B.: Critical Review of Rate Constants for Reaction of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl-Radicals in Aqueous Solution, Jphys Chem Ref Data-17, S513-S886, 1988
- [7] Sies, H., Stahl, W.: Vitamin E and Vitamin C, Beta-Carotene and Other Carotenoids as Antioxidants, Am J Clin Nutr, 62: S1315-S1321, 1995
- [8] Engenolf, B., Träxler, R., Trageser, M.: Groundwater Reclamation with UV-Activated Oxidation (UV/Hydrogen Peroxide), WLB – 38: S39-S43, 1994
- [9] Yue, P.L., Legrini, O.: Photochemical Degradation of Organics in Water, Water Poll Res J Canada – 27, S123-S137, 1992
- [10] Edwards, D.: UV-Oxidation in Ground Water Remediation, Chem Ing – 93, S17-S22, 1993
- [11] Masten, S.J., Davis, S.H.R.: The Use of Ozonisation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters, Environ Sei Technol-28, S180-S185, 1994
- [12] Steensen, M.: Chemische Nassoxydation zur weitergehenden Sickerwasserreinigung, Korrespondenz Abwasser-3, S308-S316, 1993



- [13] Fryda, M., Mattée, T.: Diamantelektroden in der Elektrochemie. In: Die Aktuelle Wochenschau der GDCh-Fachgruppe Angewandte Elektrochemie, Frankfurt, 2006.
- [14] Wikipedia®: Die Freie Enzyklopädie – EDTA, Wikimedia Foundation Inc., St. Petersburg, 2006
- [15] Streit, Bruno: Lexikon Ökotoxikologie. 1 Aufl., Weinheim: VCH, 1991. – ISBN: 3-527-28104-5
- [16] Dellweg, Hanswerner: Römpp Chemie Lexikon Biotechnologie – EDTA New York: Thieme, 1992. – ISBN: 3-13-736401-9
- [17] EU Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG: Österreichischer Bericht über die IST-Bestandsaufnahme – Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, WIEN, März 2005
- [18] Falbe, Jürgen: Römpp-Lexikon Chemie – 10. völlig überarbeitete Auflage Stuttgart: Thieme, 1997. – ISBN: 3-13-734810-2 (Band 3)
- [19] Schwedt, G.: Taschenatlas der Analytik. Stuttgart: Thieme 1996. – ISBN: 3-137-59302-6
- [20] Meyer, V.: Fallstricke und Fehlerquellen der HPLC in Bildern, 2. erweiterte Auflage, Weinheim: Wiley-VCH, 1999 – ISBN: 3-778-52417-8
- [21] Otto, Matthias: Analytische Chemie. Zweite, vollständig überarbeitete Auflage, Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- [22] Norm EN 1484:1997: Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), Deutsche Fassung.
- [23] Shimadzu Europa GmbH: Handbuch P/N 489 – 00035, Total Carbon Analyser TOC-5000/5050
- [24] ©www.carl-roth.de: EG-Sicherheitsdatenblatt – 4623 Schwefelsäure ROTIPURAN®, ≥96%, p.a., ISO.
- [25] ©www.sigma-aldrich.com: 239313, Sodium sulfate, ACS reagent, anhydrous, ≥99,0%, granular



- [26] ©www.sigma-aldrich.com: 30620, Sodium hydroxide puriss. P.a., ACS reagent, reag. Ph. Eur., (K ≤0.02%), ≥99%, pellets
- [27] ©www.sigma-aldrich.com: 86854, Tetrabutylammonium hydroxide solution, Fluka, purum, puriss. P.a., for ion chromatography, ~40% in H₂O (T))
- [28] ©www.sigma-aldrich.com: 86868, Tetrabutylammonium-bisulfat, Fluka, puriss., ≥99.0% (T)
- [29] ©www.chemdat.de: 103883, Eisen(III)-nitrat-Nanohydrat, Merck, zur Analyse ACS, Reag. Ph Eur
- [30] ©www.sigma-aldrich.com: 03685, Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate, Fluka, purum, ≥97.0% (KT)
- [31] Gangl, W.; Zelenka, J.; Letonja, P.; Siebenhofer, M.; Marr, R.: Electrochemical and Photochemical Oxidation of Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). – in: 2005 AIChE Annual Meeting in Cincinnati Proceedings CD-Rom [CD], 2005
- [32] Kracker-Semler, G.: Katalytische und photokatalytische Beschleunigung der Reaktivabsorption von Sauerstoff – Experimentelle Untersuchung und Modellierung, Dissertation am Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Graz, 2004
- [33] Norm DIN 38413-8: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Einzelkomponenten (Gruppe P), September 2000

7.2 Abkürzungsverzeichnis

α	Dissoziationsgrad
β	Stromausbeute
Δ	Differenz
κ	spezifische Leitfähigkeit
λ	Überspannung
λ	Wellenlänge
ε	Extinktionskoeffizient
μ	chemisches Potential
γ	Aktivitätskoeffizient
ρ	spezifischer Widerstand
Σ	Summe
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
A	Ampere
A	Fläche
a	Aktivität
AC/DC	Alternating Current / Direct Current
AOP	Advanced Oxidation Process
BDD	boron doped diamond
C	Carbon
c	Konzentration
CAS	Chemical Abstract Service
d	Abstand
d.h.	das heißt
E	Elektrodenpotential [V]
EAOP	Electrochemical Advanced Oxidation Process
ECVT	Elektrochemische Verfahrenstechnik
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EMK	Elektromotorische Kraft
F	Faradaysche Konstante
Fa	Firma
FhDG	Fraunhofer Diamant Graphit
G	freie Enthalpie
g	Gramm
h	Stunde
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
I	Stromstärke [A]
J	Joule
j	Stromdicht [A/m^2]
K	Kelvin



k	materialabhängige Konstante
l	Länge
l	Liter
LD	Letale Dosis
M	Molarität [mol/l]
m	Masse [g]
m	Meter
min	Minute
N	Stickstoff
n	Stoffmenge [mol]
NDIR	Non-dispersiven Infrarotanalysator
Nr	Nummer
O	Sauerstoff
Ox	Oxidation
ppm	parts per million
PVC	Polyvinylchlorid
Q	elektrische Ladung [Ws]
R	Gaskonstante [J/molK]
R	Widerstand [Ohm]
R- u. S-Sätze	Risiko und Sicherheitssätze
Red	Reduktion
s	Standardabweichung
s	Sekunde
T	Temperatur [°C]
t	Zeit [s]
TC	Total Carbon
TIC	Total Inorganic Carbon
TOC	Total Organic Carbon
U	Spannung [V]
UV/VIS	ultraviolet/visible
W	Watt
W	Energieverbrauch [Wh]
w	Spezifischer Energieverbrauch [Wh/g]
Wh	Wiederholung
V	Volt
Val	elektrochemisches Äquivalent
Z	Ladungszahl
z.B.	zum Beispiel



7.3 Tabellen

Tabelle 1: Halbwertszeiten für sauerstoffhaltige Radikale	18
Tabelle 2: Redoxpotentiale verschiedener Verbindungen und Radikale	19
Tabelle 3: Wichtige technische „Advanced Oxidation Processes“	19
Tabelle 4: Standard-Gleichgewichtspotentiale von Redoxsystemen [1].....	24
Tabelle 5: Eigenschaften EDTA [14].....	25
Tabelle 6: Physikalisch / chemische Eigenschaften von Schwefelsäure [24].....	31
Tabelle 7: Physikalisch / chemische Eigenschaften von Natriumsulfat [25]	32
Tabelle 8: Physikalisch / chemische Eigenschaften von Natriumhydroxid [26]	32
Tabelle 9: Physikalisch / chemische Eigenschaften von Tetrabutylammoniumhydroxid [27].	33
Tabelle 10: Physikalisch / chemische Eigenschaften von Tetrabutylammoniumbisulfat [28].	33
Tabelle 11: Physikalisch / chemische Eigenschaften von Eisen(III)-nitrat-Nanohydrat [29]...	34
Tabelle 12: Physikalisch / chemische Eigenschaften von Ethylendiamintetraessigsäure- Dinatriumsalz-Dihydrat [30].....	34
Tabelle 13: Materialeigenschaften des verwendeten Elektrographits	37
Tabelle 14: Ausgangswerte für Stromdichtevariation.....	39
Tabelle 15: Beispiel der Proben-tabelle	45
Tabelle 16: Versuchswertetabelle	50
Tabelle 17: Tabelle zur Berechnung der EDTA-Degradation.....	51
Tabelle 18: Berechnung des TOC-Abbaus.....	52
Tabelle 19: statistische Auswertung FhDG_20_3.5_25 und dessen Wiederholung	58

7.4 Abbildungen

Abbildung 1: prinzipieller Aufbau einer elektrochemischen Zelle [1]	4
Abbildung 2: Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und mögliche physikalisch-chemische Prozesse in der Reaktionsschicht vor der Elektrodenoberfläche am Beispiel einer Reduktion [1].....	8
Abbildung 3: Querschnitt durch eine Diamantelektrode [13].....	22
Abbildung 4: Bildung von Hydroxylradikalen an Diamantelektroden und Folgeprodukten [13]	22
Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage [20]	28
Abbildung 6: Durchflusszelle für die UV-Detektion in der HPLC	28



Abbildung 7: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage	35
Abbildung 8: Elektrolysezelle.....	36
Abbildung 9: Elektroden (Graphitkathode links, Diamantanode rechts)	37
Abbildung 10: Dissoziation der EDTA.....	42
Abbildung 11: Versuchsaufbau.....	45
Abbildung 12: HPLC-System.....	47
Abbildung 13: Chromatogramm.....	48
Abbildung 14: TOC-Analysegerät mit Auswerteeinheit	49
Abbildung 15: pH-Wert-Verlauf.....	50
Abbildung 16: EDTA- bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_20_3.5_25.....	54
Abbildung 17: Strom- Spannungskurvenaufnahme zur Ermittlung des ohmschen Widerstandes	56
Abbildung 18: Vergleich der Abbaukurven FhDG_20_3.5_25 und der Wiederholung FhDG_20_3.5_25-Wh.....	58
Abbildung 19: EDTA-Degradation vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Stromdichte; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na ₂ SO ₄ , 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Start-pH-Wert: 4,9 ± 0,1	60
Abbildung 20: TOC-Abbau vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Stromdichte; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na ₂ SO ₄ 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Start-pH-Wert: 4,9 ± 0,1 ...	61
Abbildung 21: pH-Wert vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Stromdichte; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na ₂ SO ₄ , 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Start-pH-Wert: 4,9 ± 0,1	62
Abbildung 22: Stromausbeute vs. Stromdichte; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Stromdichte; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na ₂ SO ₄ , 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Start-pH-Wert: 4,9 ± 0,1	63
Abbildung 23: Spezifischer Energiebedarf vs. Stromdichte; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Stromdichte; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na ₂ SO ₄ , 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Start-pH-Wert: 4,9 ± 0,1	64
Abbildung 24: EDTA-Degradation vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Elektrolyttemperatur; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na ₂ SO ₄ , 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert: 4,9; Stromdichte: 20 [A/m ²].....	65

- Abbildung 25: TOC-Abbau vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob;
Kathode: Elektroblokkgraphit; Parameter: Elektrolyttemperatur;
Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert:
4,9; Stromdichte: 20 [A/m²].....66
- Abbildung 26: pH-Wert vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode:
Elektroblokkgraphit; Parameter: Elektrolyttemperatur; Elektrolytstartkonzentration: 0,05
[mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert: 4,9; Stromdichte: 20 [A/m²].....67
- Abbildung 27: EDTA-Degradation vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes
Niob; Kathode: Elektroblokkgraphit; Parameter: Elektrolyttemperatur;
Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert:
4,9; Stromdichte: 200 [A/m²].....68
- Abbildung 28: TOC-Abbau vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob;
Kathode: Elektroblokkgraphit; Parameter: Elektrolyttemperatur;
Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert:
4,9; Stromdichte: 200 [A/m²].....69
- Abbildung 29: pH-Wert vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode:
Elektroblokkgraphit; Parameter: Elektrolyttemperatur; Elektrolytstartkonzentration: 0,05
[mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert: 4,9; Stromdichte: 200 [A/m²].....70
- Abbildung 30: Stromausbeute für den TOC-Abbau; Anode: Diamantbeschichtetes Niob;
Kathode: Elektroblokkgraphit; Parameter: Elektrolyttemperatur;
Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert:
4,9; Stromdichte: 20 [A/m²], 200 [A/m²]71
- Abbildung 31: EDTA-Degradation vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes
Niob; Kathode: Elektroblokkgraphit; Parameter: Start-pH-Wert;
Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25
[°C], Stromdichte: 20 [A/m²].....72
- Abbildung 32: TOC-Abbau vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob;
Kathode: Elektroblokkgraphit; Parameter: Start-pH-Wert; Elektrolytstartkonzentration:
0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Stromdichte: 20 [A/m²]
.....73
- Abbildung 33: pH-Wert vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode:
Elektroblokkgraphit; Parameter: Start-pH-Wert; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l]
Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Stromdichte: 20 [A/m²].....74
- Abbildung 34: EDTA-Degradation vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes
Niob; Kathode: Elektroblokkgraphit; Parameter: Start-pH-Wert;
Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25
[°C], Stromdichte: 200 [A/m²].....75
- Abbildung 35: TOC-Abbau vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob;
Kathode: Elektroblokkgraphit; Parameter: Start-pH-Wert; Elektrolytstartkonzentration:



0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Stromdichte: 20 [A/m²]
.....75

Abbildung 36: pH-Wert vs. Elektrische Ladung; Anode: Diamantbeschichtetes Niob; Kathode:
Elektroblockgraphit; Parameter: Start-pH-Wert; Elektrolytstartkonzentration: 0,05 [mol/l]
Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA, Temperatur: T=25 [°C], Stromdichte: 200 [A/m²].....76

Abbildung 37: Stromausbeute für den TOC-Abbau; Anode: Diamantbeschichtetes Niob;
Kathode: Elektroblockgraphit; Parameter: Start-pH-Wert; Elektrolytstartkonzentration:
0,05 [mol/l] Na₂SO₄, 1,34 [mmol/l] EDTA; Start-pH-Wert: 4,9; Stromdichte: 20 [A/m²], 200
[A/m²]77

Anhang

Im Anhang befinden sich die Ergebnisse aller in dieser Arbeit durchgeführten Versuche. Dabei sind diese chronologisch nach Versuchszeitpunkt (Stromdichtevariation, Temperaturvariation und pH-Wert-Variation) aufgelistet. Dargestellt sind die Ausgangsparameter der jeweiligen Versuche und das Versuchsprotokoll mit dem Ergebnis der EDTA-Degradation und TOC-Abbau. Weiters sind pH-Wert-Verlauf und EDTA bzw. TOC-Abbaukurven als Graphen dargestellt.



Versuch: **FhDG_20_4.9_25**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,042 A

Stromdichte: 20 A/m²

Spannung (Start): 6,4 V

pH-Wert (Start): 4,91

Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	6,4	4,91	0,042	0,00	1,00	1,00
2	25,0	6,2	4,83	0,042	12,60	0,99	1,00
3	25,0	6,2	4,74	0,042	37,80	1,00	1,00
4	25,0	6,2	4,67	0,042	75,60	0,94	0,99
5	25,0	6,1	4,68	0,042	151,20	0,91	0,99
6	25,0	6,1	4,66	0,042	302,40	0,88	0,98
7	25,0	6,2	4,61	0,042	607,32	0,72	0,93
8	25,0	6,2	4,47	0,042	1197,00	0,57	0,83
9	25,0	6,4	3,83	0,042	3628,80	0,24	0,50
10	25,0	6,5	3,74	0,042	3931,20	0,18	0,47
11	25,0	6,5	3,58	0,042	4536,00	0,13	0,39
12	25,0	6,5	3,56	0,042	4825,80	0,03	0,37
13	25,0	6,6	3,07	0,042	7257,60	0	0,20
14	25,0	6,7	2,99	0,042	7560,00	0	0,18

Tabelle 1: Versuchsprotokoll FhDG_20_4.9_25

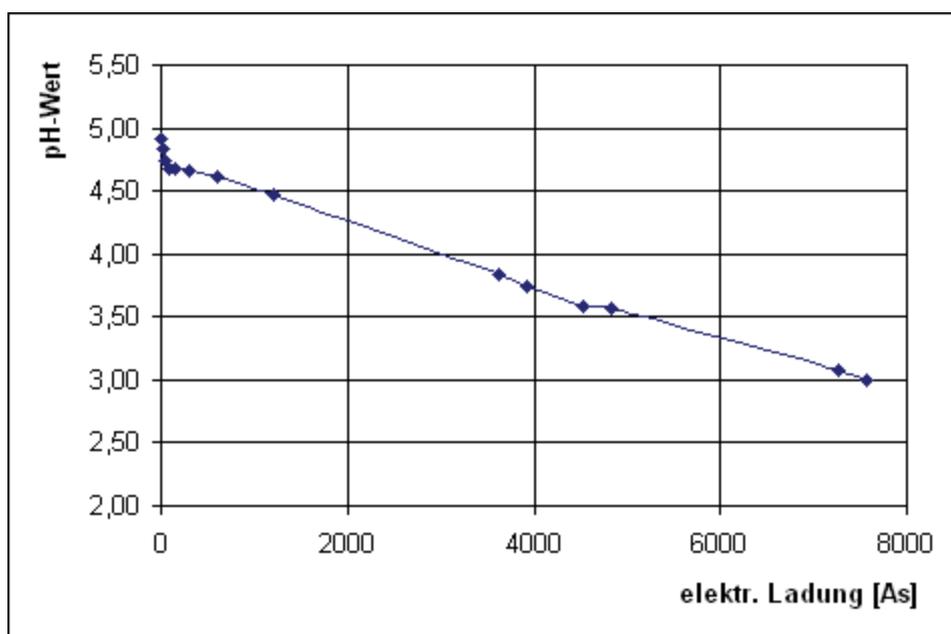


Abbildung 1: pH-Wert-Verlauf FhDG_20_4.9_25

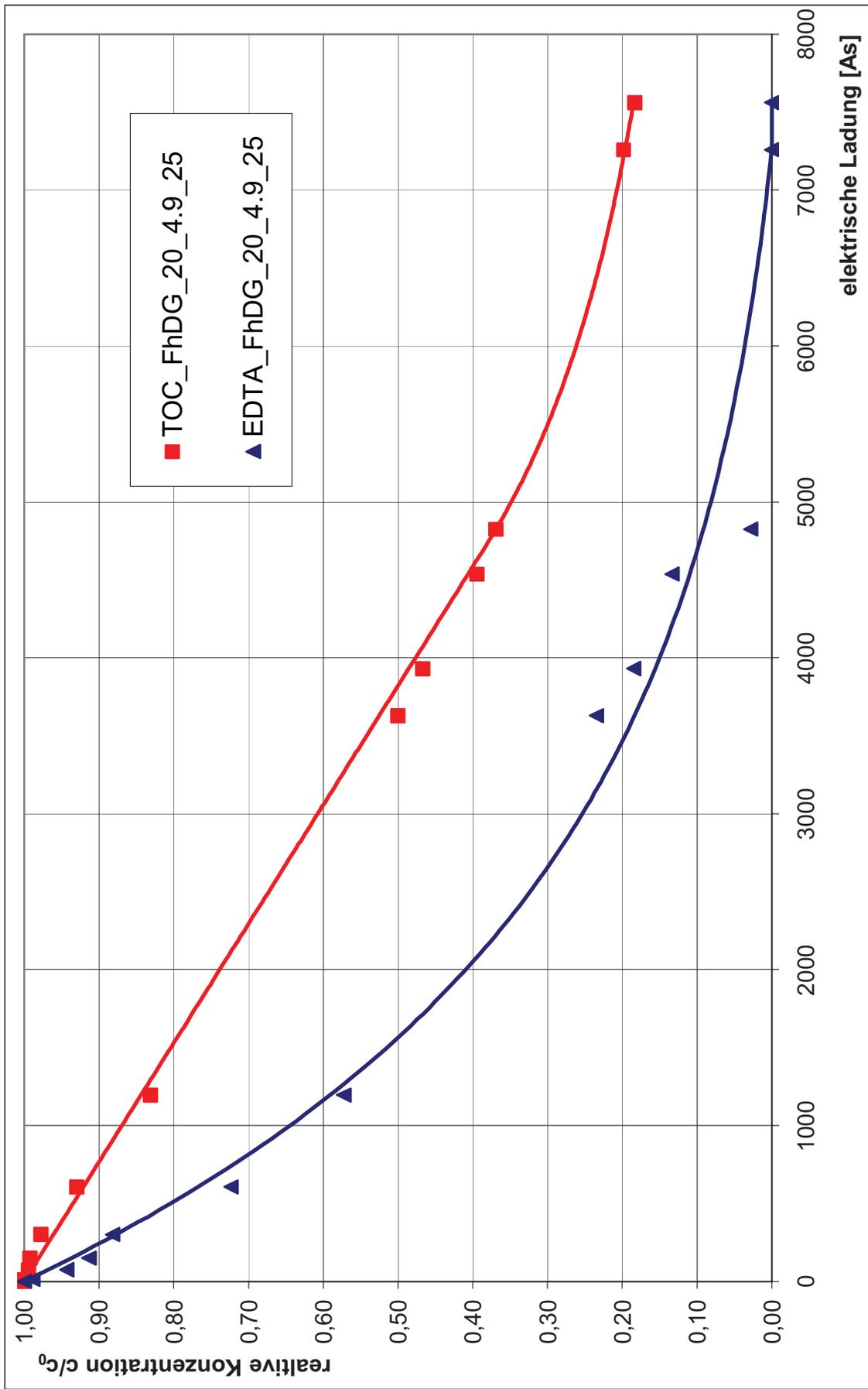


Abbildung 2: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_20_4.9_25



Versuch: **FhDG_20_4.9_25 Wh**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,042 A

Stromdichte: 20 A/m²

Spannung (Start): 6,4 V

pH-Wert (Start): 4,91

Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	6,4	4,91	0,042	0,00	1,00	1,00
2	25,0	6,3	4,84	0,042	12,60	1,00	1,00
3	25,0	6,3	4,79	0,042	37,80	0,95	0,99
4	25,0	6,3	4,74	0,042	75,60	1,00	0,98
5	25,0	6,3	4,67	0,042	151,20	1,00	0,97
6	25,0	6,3	4,57	0,042	302,40	0,87	0,96
7	25,0	6,3	4,45	0,042	607,32	0,78	0,92
8	25,0	6,4	4,31	0,042	1197,00	0,58	0,81
9	25,0	6,7	3,66	0,042	3628,80	0,16	0,52
10	25,0	6,7	3,59	0,042	3931,20	0,12	0,46
11	25,0	6,8	3,55	0,042	4536,00	0,07	0,41
12	25,0	6,8	3,49	0,042	4825,80	0,05	0,39
13	25,0	7,0	3,02	0,042	7257,60	0	0,21
14	25,0	7,0	2,98	0,042	7560,00	0	0,19

Tabelle 2: Versuchsprotokoll FhDG_20_4.9_25 Wh

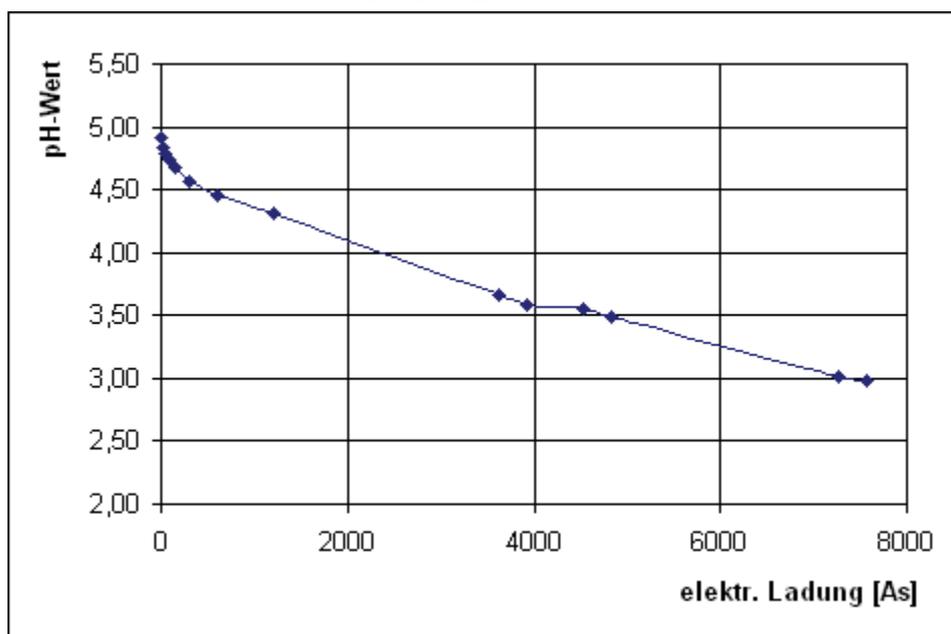


Abbildung 3: pH-Wert-Verlauf FhDG_20_4.9_25 Wh

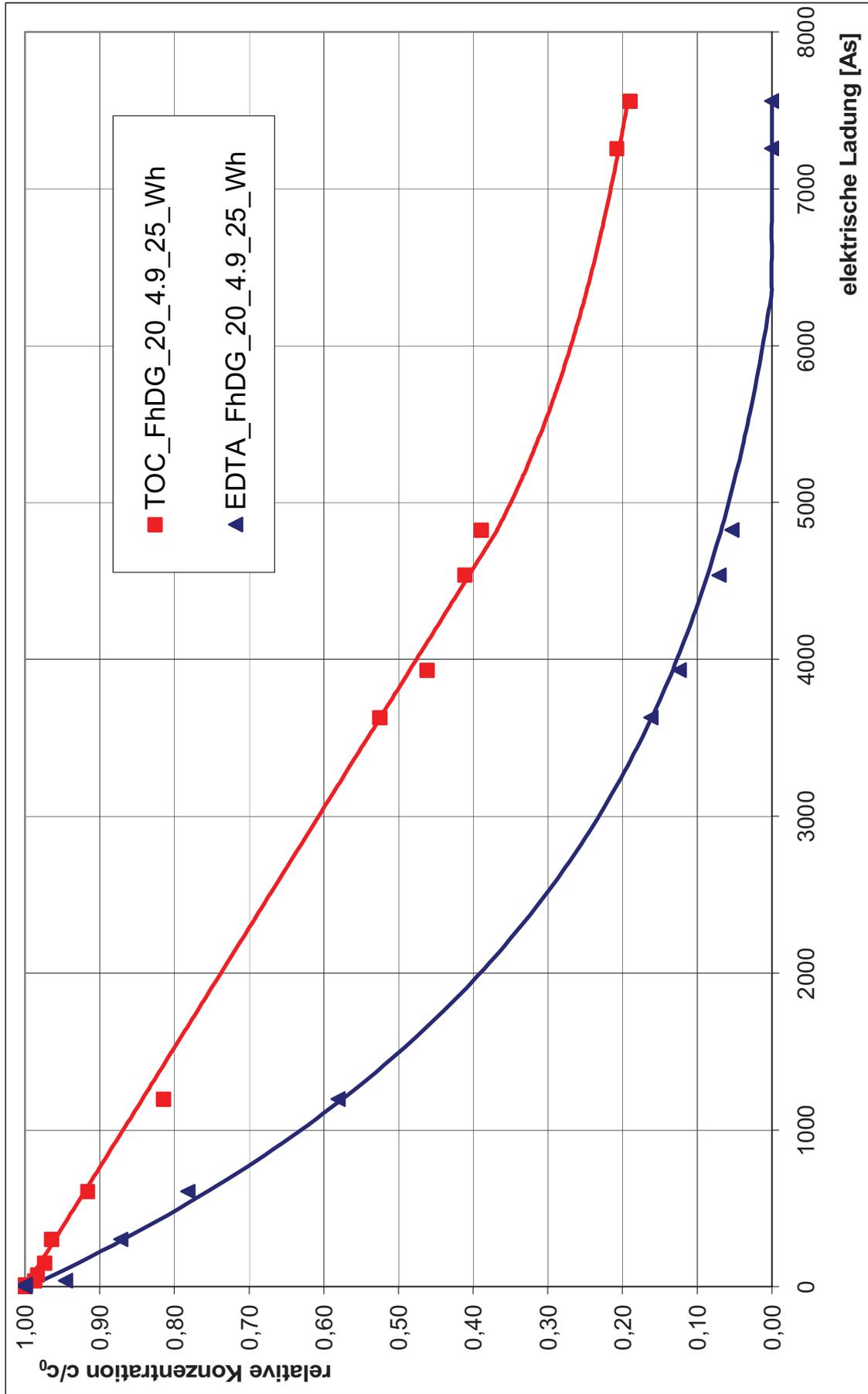


Abbildung 4: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_20_4.9_25 Wh

Versuch:

FhDG_40_4.9_25

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,084 A

Stromdichte: 40 A/m²

Spannung (Start): 8,4 V

pH-Wert (Start): 4,88

Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	8,4	4,88	0,084	0,00	1,00	1,00
2	25,0	8,4	4,89	0,084	12,60	0,99	1,00
3	25,0	8,4	4,86	0,084	37,80	0,99	0,99
4	25,0	8,4	4,84	0,084	75,60	0,99	0,99
5	25,0	8,3	4,74	0,084	151,20	0,97	1,00
6	25,0	8,4	4,75	0,084	302,40	0,94	0,96
7	25,0	8,5	4,80	0,084	604,80	0,83	0,94
8	25,0	8,6	4,85	0,084	1209,60	0,66	0,88
9	25,0	8,7	4,88	0,084	1663,20	0,56	0,82
10	25,0	8,7	4,92	0,084	2041,20	0,47	0,78
11	25,0	8,8	4,92	0,084	2469,60	0,40	0,78
12	25,0	9,4	3,88	0,084	7257,60	0	0,39
13	25,0	9,5	3,87	0,084	7711,20	0	0,39
14	25,0	9,6	3,81	0,084	8164,80	0	0,37

Tabelle 3: Versuchsprotokoll FhDG_40_4.9_25

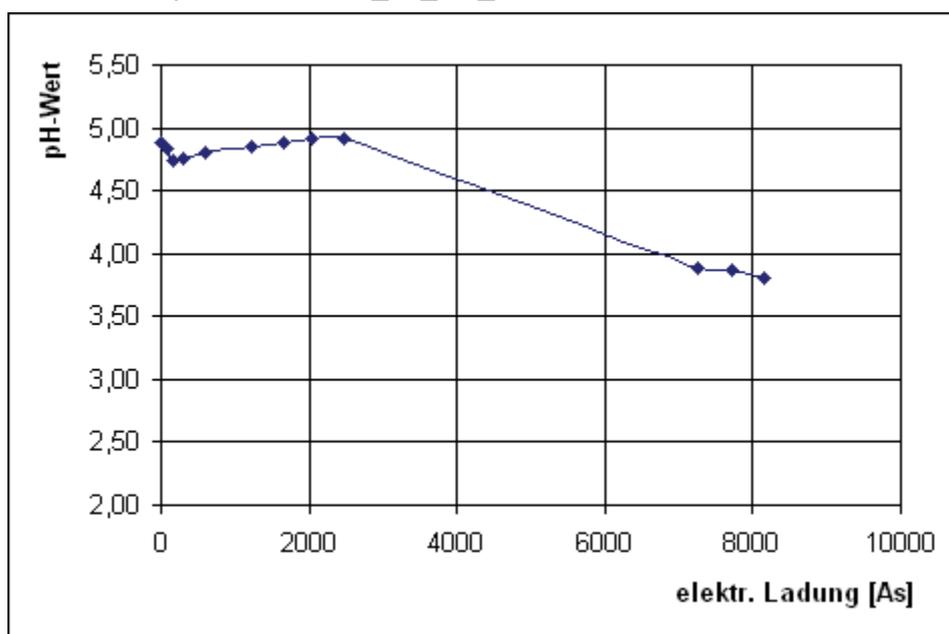


Abbildung 5: pH-Wert-Verlauf FhDG_40_4.9_25

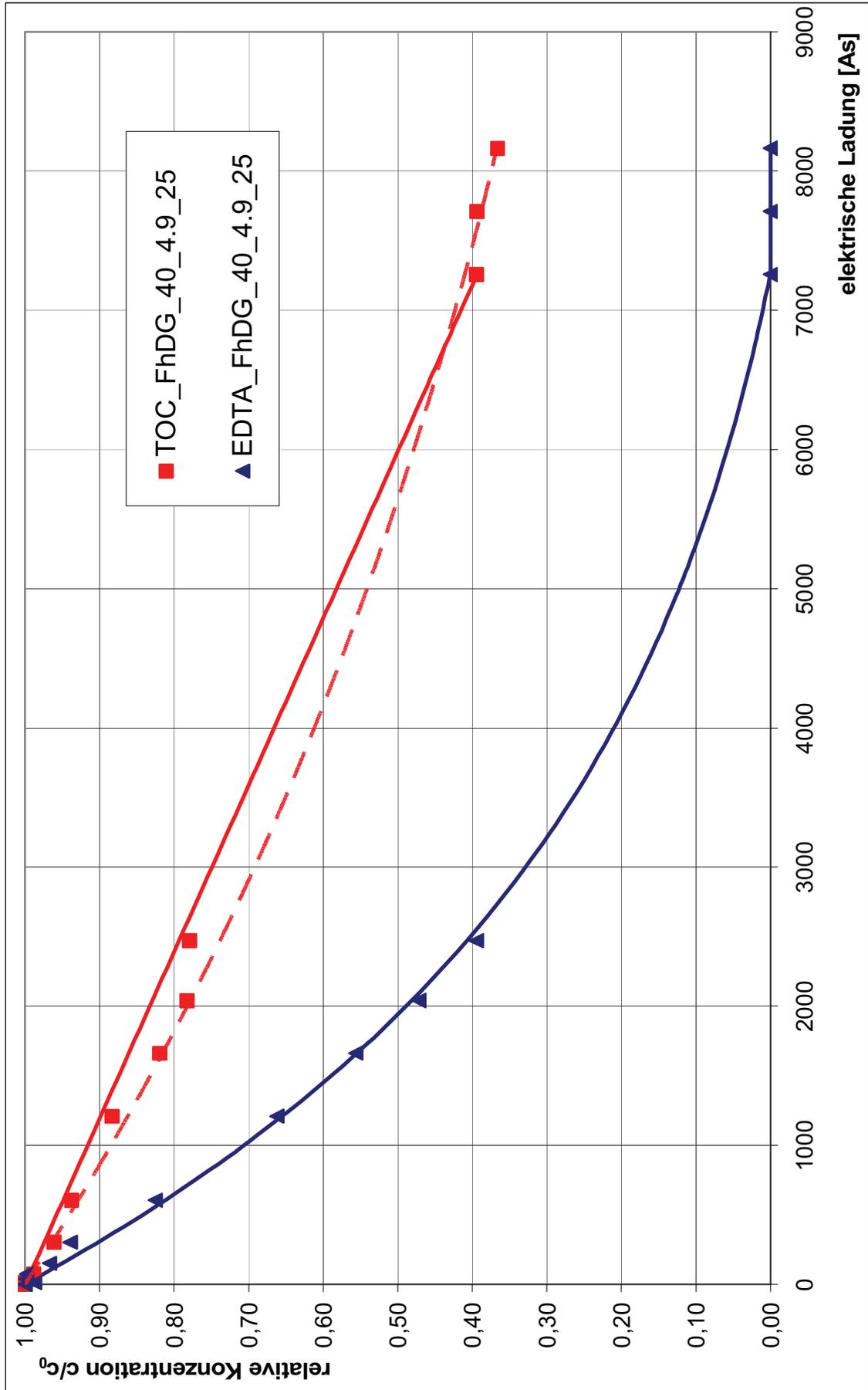


Abbildung 6: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_40_4.9_25

Versuch:

FhDG_60_4.9_25

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,126 A

Stromdichte: 60 A/m²

Spannung (Start): 10,4 V

pH-Wert (Start): 4,93

Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	10,4	4,93	0,126	0,00	1,00	1,00
2	25,0	10,4	4,92	0,126	15,12	1,00	1,00
3	25,0	10,4	4,90	0,126	37,80	0,99	0,98
4	25,0	10,5	4,86	0,126	75,60	0,99	0,97
5	25,0	10,4	4,81	0,126	151,20	1,00	0,97
6	25,0	10,5	4,77	0,126	302,40	0,99	0,98
7	25,0	10,6	4,78	0,126	604,80	0,87	0,96
8	25,0	10,7	4,79	0,126	907,20	0,80	0,92
9	25,0	10,8	4,82	0,126	1209,60	0,75	0,91
10	25,0	10,9	4,84	0,126	1436,40	0,70	0,86
11	25,0	11,0	4,88	0,126	2041,20	0,69	0,82
12	25,0	11,0	4,91	0,126	2721,60	0,59	0,78
13	25,0	11,0	4,88	0,126	3628,80	0,45	0,72
14	25,0	11,6	4,60	0,126	10886,40	0	0,35

Tabelle 4: Versuchsprotokoll FhDG_60_4.9_25

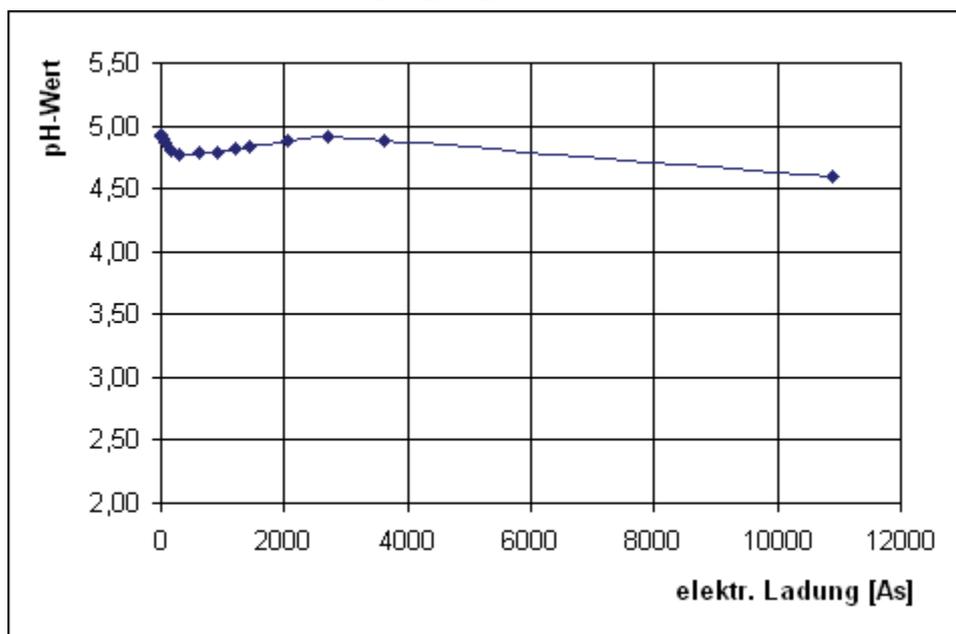


Abbildung 7: pH-Wert-Verlauf FhDG_60_4.9_25

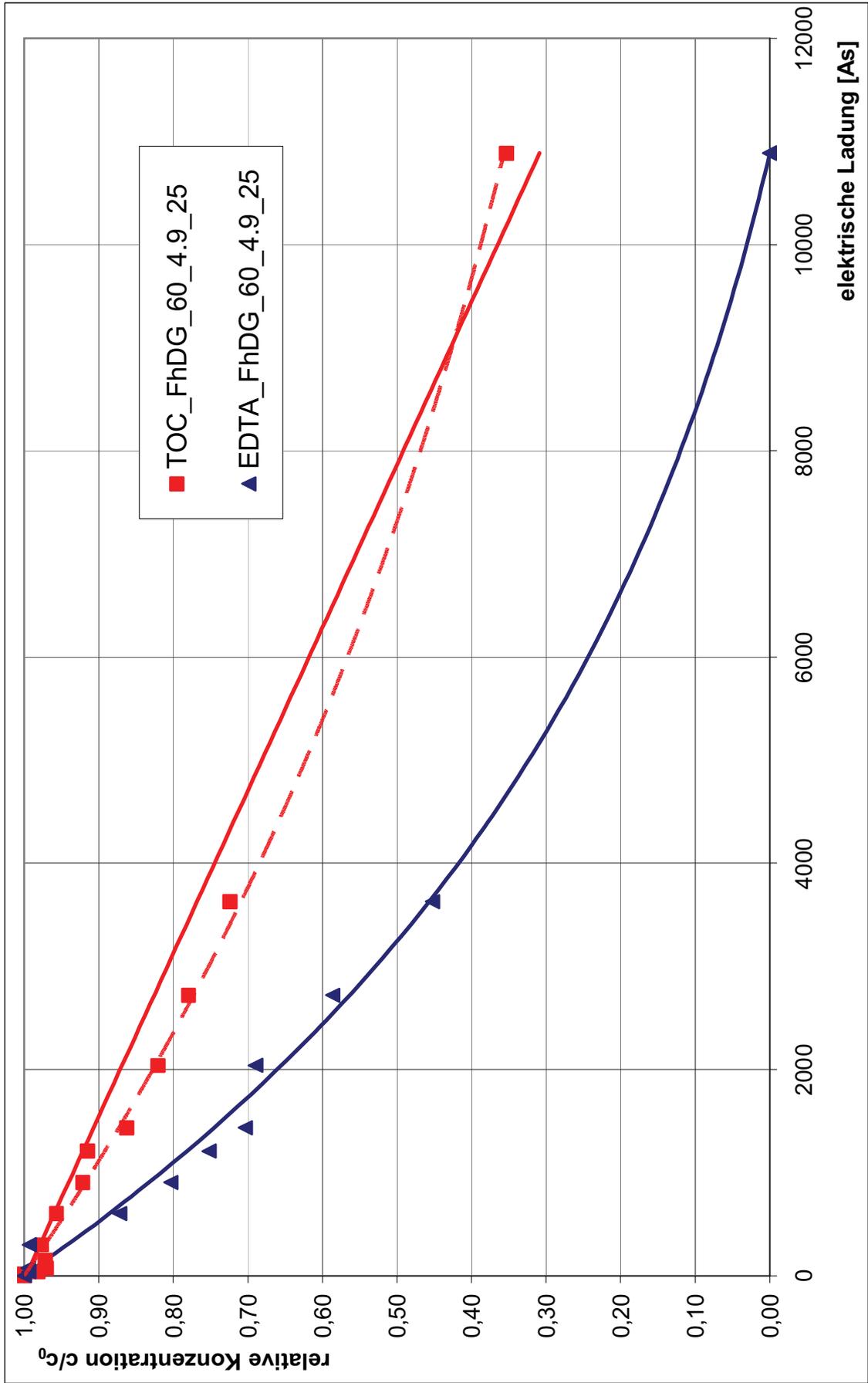
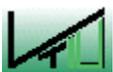


Abbildung 8: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_60_4.9_25



Versuch: **FhDG_80_4.9_25**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,169 A
Stromdichte: 80 A/m²
Spannung (Start): 12,0 V
pH-Wert (Start): 4,93
Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	12,0	4,93	0,169	0,00	1,00	1,00
2	25,0	12,1	4,94	0,170	20,28	1,00	1,00
3	25,0	12,1	4,94	0,170	40,56	0,98	0,99
4	25,0	12,2	4,93	0,170	76,05	1,00	1,00
5	25,0	12,2	4,92	0,170	152,10	0,92	1,00
6	25,0	12,0	4,89	0,170	304,20	0,90	0,99
7	25,0	12,1	4,93	0,170	608,40	0,83	0,98
8	25,0	12,2	4,99	0,170	1216,80	0,71	0,95
9	25,0	12,3	5,04	0,169	2433,60	0,52	0,88
10	25,0	12,4	5,13	0,169	3650,40	0,34	0,83
11	25,0	12,5	5,14	0,169	3954,60	0,32	0,81
12	25,0	12,6	5,11	0,169	4563,00	0,25	0,79
13	25,0	12,8	5,13	0,169	4867,20	0,23	0,77
14	25,0	13,5	5,92	0,169	14601,60	0	0,37

Tabelle 5: Versuchsprotokoll FhDG_80_4.9_25

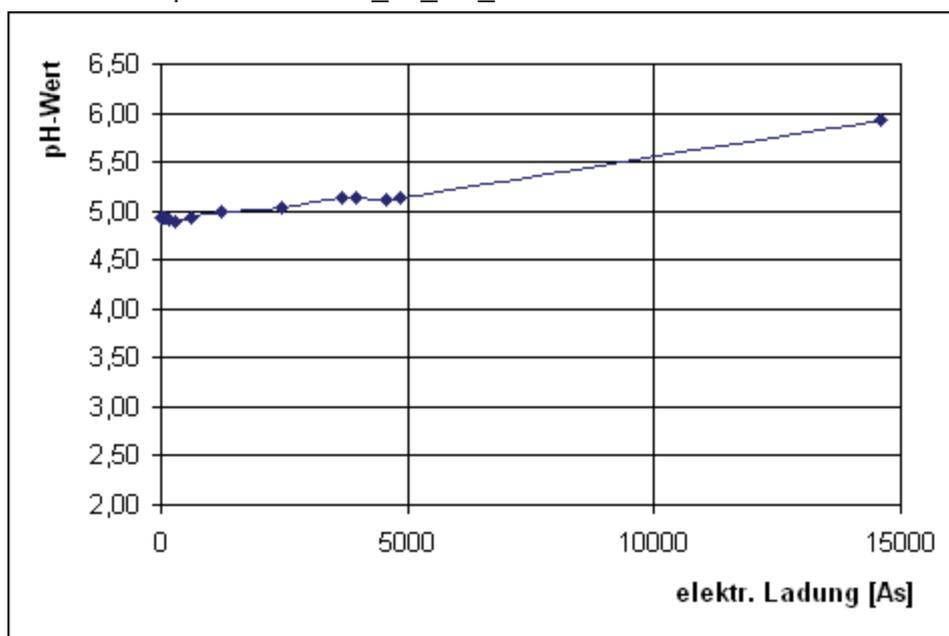


Abbildung 9: pH-Wert-Verlauf FhDG_80_4.9_25

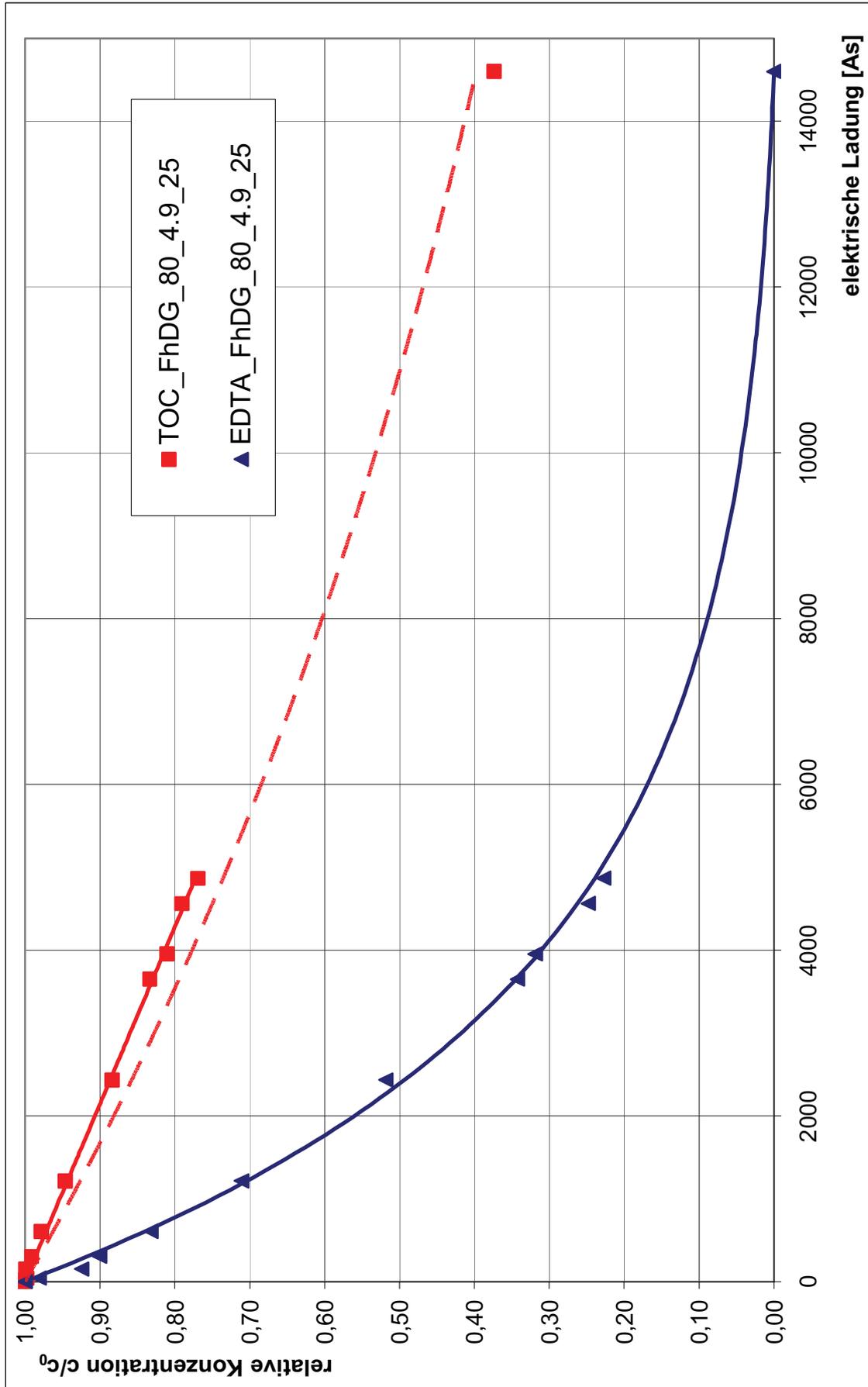


Abbildung 10: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_80_4.9_25

Versuch: **FhDG_100_4.9_25**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,211 A
Stromdichte: 100 A/m²
Spannung (Start): 13,0 V
pH-Wert (Start): 4,83
Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	13,0	4,83	0,211	0,00	1,00	1,00
2	25,0	12,9	4,73	0,211	12,66	1,00	1,00
3	25,0	13,1	4,73	0,211	37,98	1,00	1,00
4	25,0	13,5	4,78	0,211	75,96	0,99	1,00
5	25,0	13,5	4,80	0,211	151,92	1,00	1,00
6	25,0	13,3	4,76	0,211	303,84	0,95	1,00
7	25,0	13,4	4,86	0,211	607,68	0,98	0,99
8	25,0	13,5	4,95	0,211	1215,36	0,77	0,97
9	25,0	13,6	5,14	0,211	3646,08	0,54	0,83
10	25,0	13,7	5,16	0,211	3949,92	0,32	0,81
11	25,0	13,8	5,17	0,211	4557,60	0,25	0,78
12	25,0	13,9	5,17	0,211	4861,44	0,22	0,76
13	25,0	14,1	5,08	0,211	6076,80	0,20	0,68
14	25,0	15,2	6,50	0,211	18230,40	0	0,29

Tabelle 6: Versuchsprotokoll FhDG_100_4.9_25

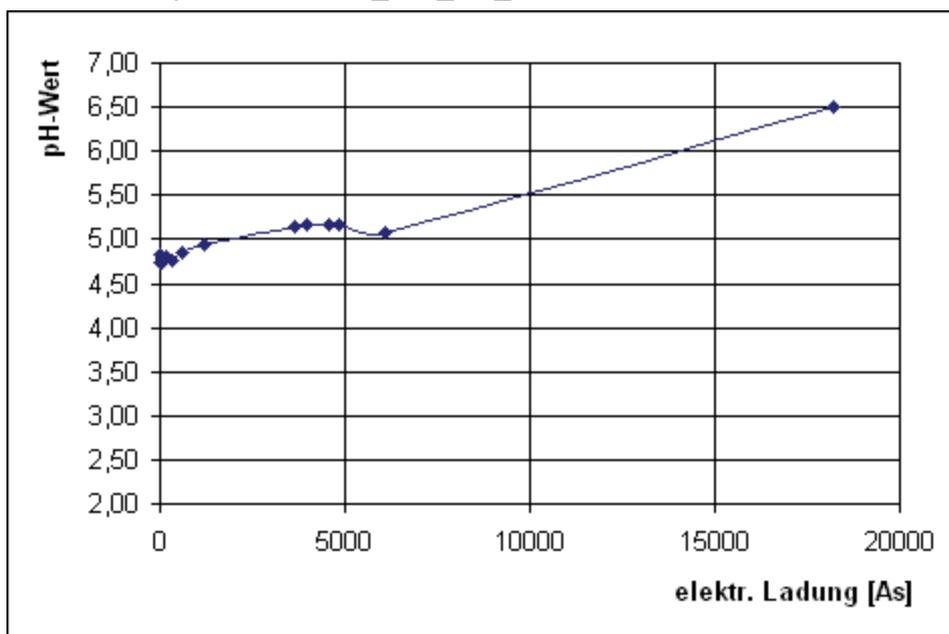


Abbildung 11: pH-Wert-Verlauf FhDG_100_4.9_25

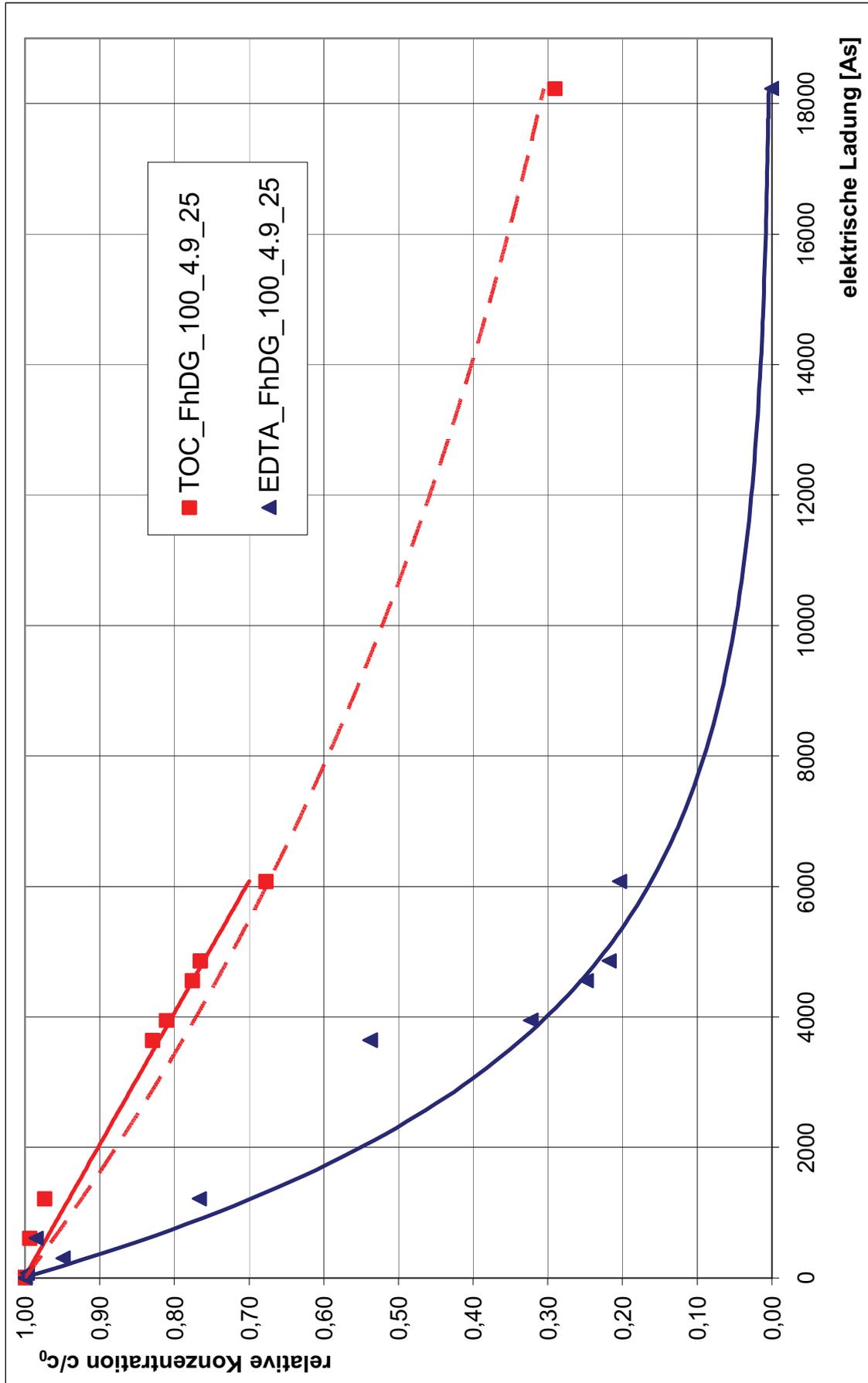


Abbildung 12: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_100_4.9_25

Versuch: **FhDG_150_4.9_25**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,316 A
Stromdichte: 150 A/m²
Spannung (Start): 17,6 V
pH-Wert (Start): 4,94
Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	17,6	4,94	0,316	0,00	1,00	1,00
2	25,0	17,5	4,94	0,316	18,96	0,97	1,00
3	25,0	17,5	4,94	0,316	37,92	1,00	1,00
4	25,0	17,4	4,91	0,316	75,84	1,00	1,00
5	25,0	17,3	4,91	0,316	151,68	0,92	1,00
6	25,0	17,2	4,90	0,316	303,36	0,91	1,00
7	25,0	17,2	4,93	0,316	606,72	0,86	0,99
8	25,0	17,2	5,05	0,316	1213,44	0,76	0,98
9	25,0	17,5	5,33	0,316	3640,32	0,56	0,86
10	25,0	17,6	5,36	0,316	3943,68	0,51	0,85
11	25,0	17,8	5,39	0,316	4550,40	0,43	0,81
12	25,0	17,9	5,42	0,316	4853,76	0,40	0,80
13	25,0	18,2	5,61	0,316	7280,64	0	0,69
14	25,0	18,2	5,65	0,313	7963,20	0	0,66

Tabelle 7: Versuchsprotokoll FhDG_150_4.9_25

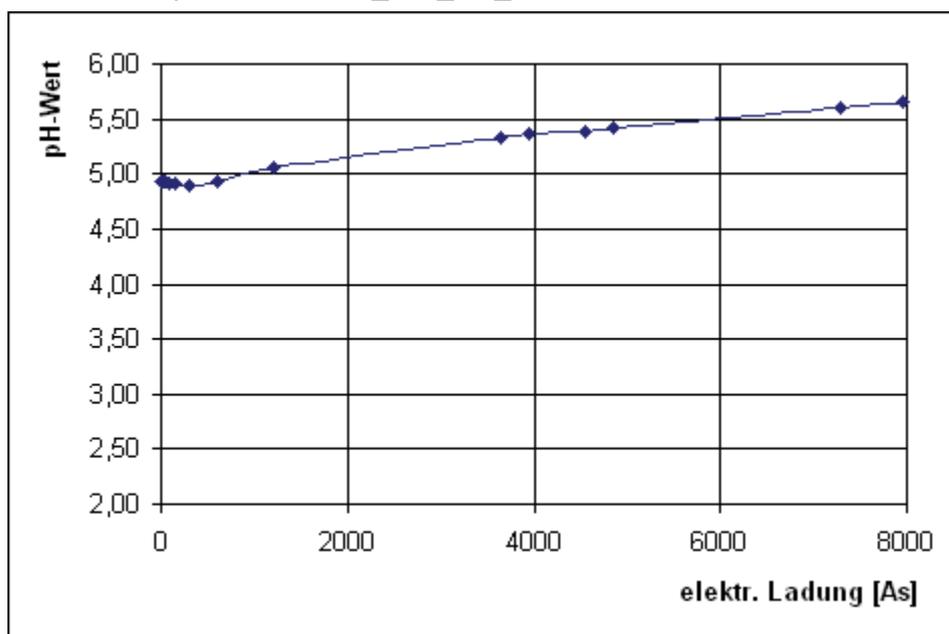


Abbildung 13: pH-Wert-Verlauf FhDG_150_4.9_25

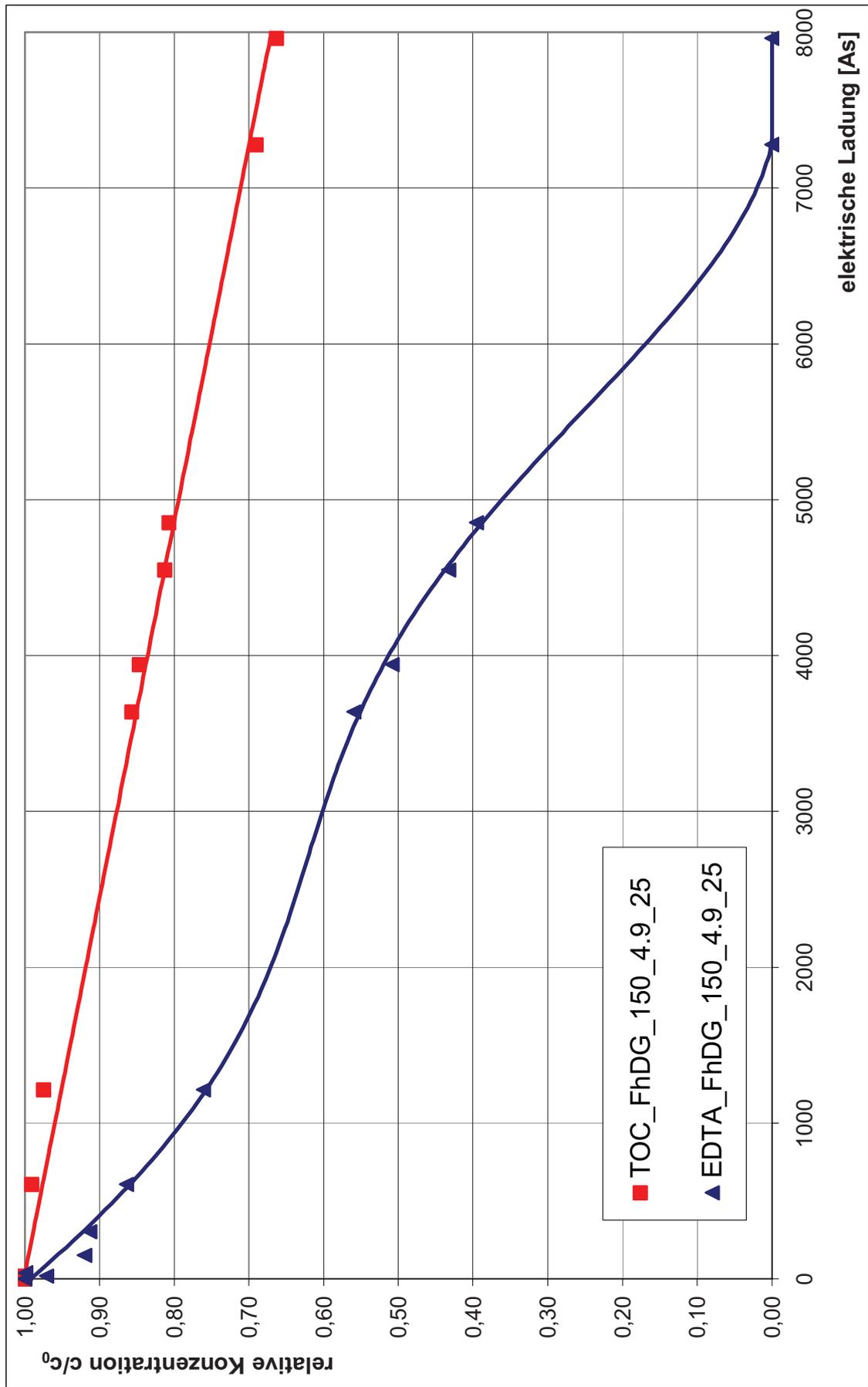


Abbildung 14: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_150_4.9_25

Versuch:

FhDG_150_4.9_25 Wh

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,316 A
Stromdichte 150 A/m²
Spannung (Start): 18,7 V
pH-Wert (Start): 4,91
Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	18,7	4,91	0,319	0,00	1,00	1,00
2	25,0	18,6	4,98	0,315	18,96	1,00	1,00
3	25,0	18,8	5,02	0,315	37,92	1,00	1,00
4	25,0	18,7	5,02	0,316	75,84	0,99	1,00
5	25,0	18,8	5,04	0,316	151,68	0,97	1,00
6	25,0	18,8	5,10	0,316	303,36	0,93	1,00
7	25,0	18,8	5,13	0,316	606,72	0,87	0,99
8	25,0	19,0	5,27	0,316	1213,44	0,75	0,96
9	25,0	19,3	5,57	0,316	3640,32	0,62	0,85
10	25,0	19,6	5,61	0,316	3943,68	0,58	0,85
11	25,0	19,7	5,67	0,316	4550,40	0,49	0,81
12	25,0	19,9	5,72	0,316	4853,76	0,47	0,80
13	25,0	19,9	5,93	0,316	7280,64	0	0,72
14	25,0	20,1	5,95	0,316	7963,20	0	0,69

Tabelle 8: Versuchsprotokoll FhDG_150_4.9_25 Wh

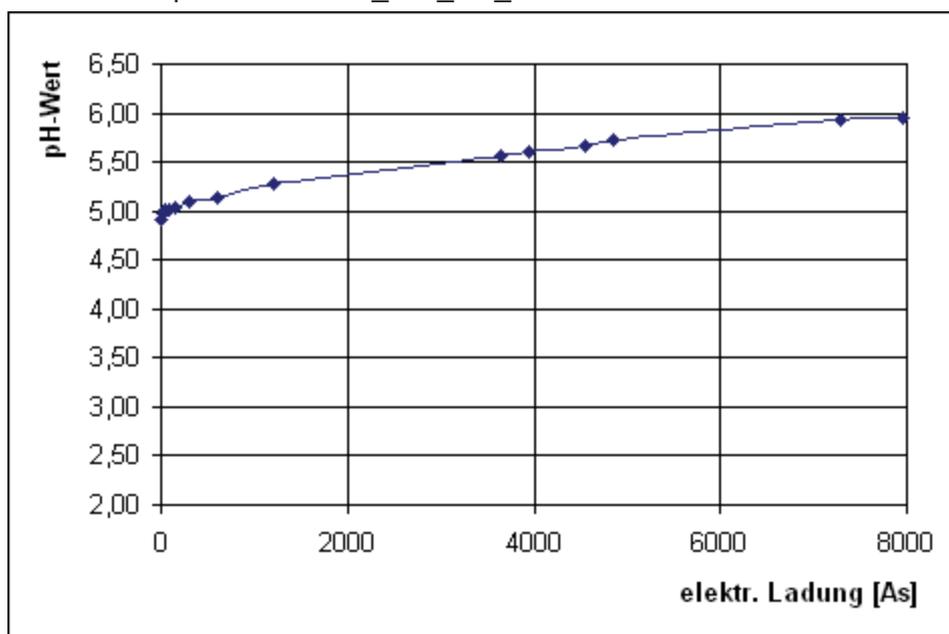


Abbildung 15: pH-Wert-Verlauf FhDG_150_4.9_25 Wh

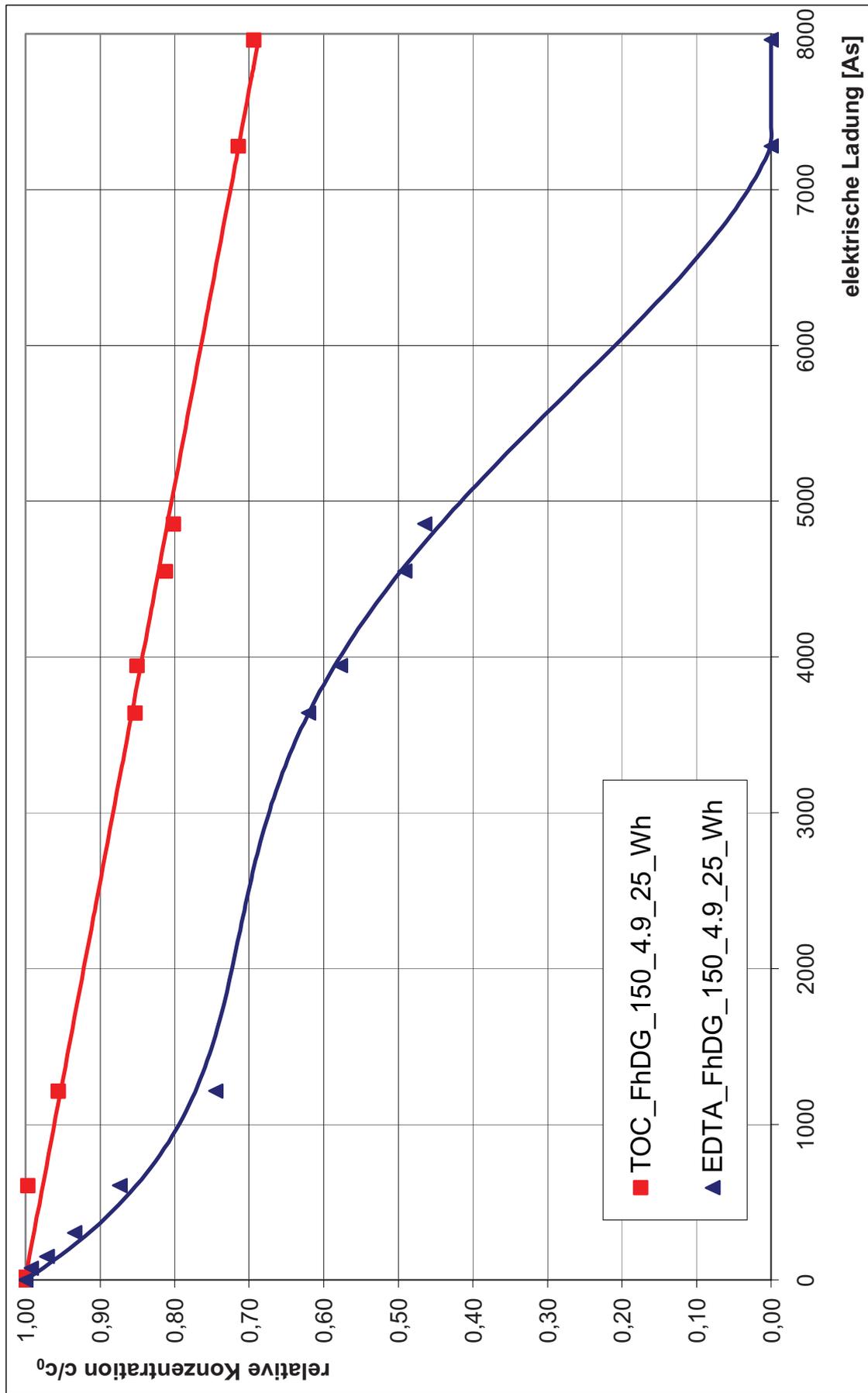


Abbildung 16: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_150_4.9_25 Wh

Versuch: **FhDG_200_4.9_25**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,422 A

Stromdichte: 200 A/m²

Spannung (Start): 22,6 V

pH-Wert (Start): 4,90

Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	22,6	4,90	0,409	0,00	1,00	1,00
2	25,0	23,1	5,01	0,423	37,98	0,99	1,00
3	25,0	23,0	5,06	0,423	75,96	1,00	1,00
4	25,0	22,9	5,08	0,422	151,92	1,00	1,00
5	25,0	22,9	5,08	0,422	303,84	0,96	1,00
6	25,0	22,8	5,19	0,422	607,68	0,98	0,99
7	25,0	22,8	5,31	0,422	1215,36	0,70	0,97
8	25,0	23,0	5,49	0,422	2278,80	0,60	0,95
9	25,0	23,3	5,66	0,422	3646,08	0,47	0,88
10	25,0	23,4	5,70	0,422	3949,92	0,43	0,86
11	25,0	23,8	5,77	0,422	4557,60	0,39	0,84
12	25,0	24,0	5,80	0,422	4861,44	0,38	0,83
13	25,0	24,4	6,08	0,422	7292,16	0,13	0,74
14	25,0	24,6	6,10	0,422	7596,00	0,11	0,73

Tabelle 9: Versuchsprotokoll FhDG_200_4.9_25

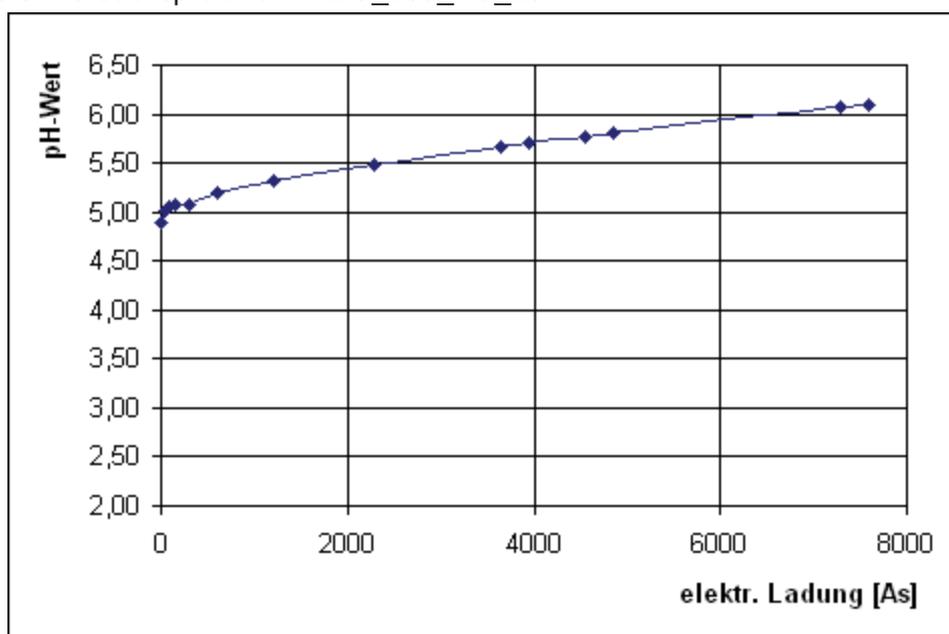


Abbildung 17: pH-Wert-Verlauf FhDG_200_4.9_25



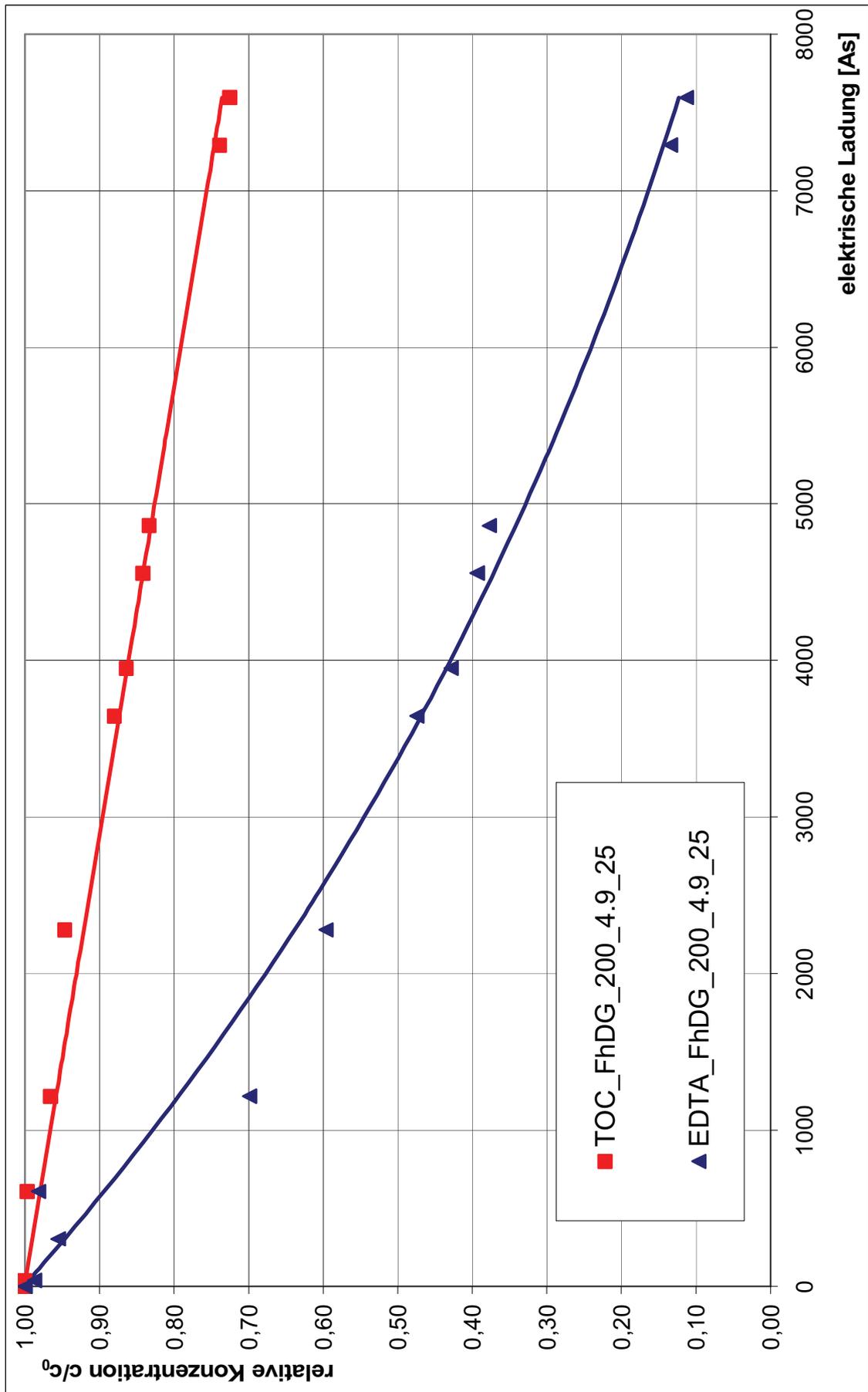


Abbildung 18: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_200_4.9_25

Versuch:

FhDG_200_4.9_25 Wh

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,422 A

Stromdichte: 200 A/m²

Spannung (Start): 23,2 V

pH-Wert (Start): 4,90

Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	23,2	4,90	0,418	0,00	1,00	1,00
2	25,0	23,2	4,96	0,422	37,98	1,00	1,00
3	25,0	23,2	4,99	0,422	75,96	0,99	1,00
4	25,0	23,1	5,03	0,422	151,92	0,98	0,99
5	25,0	23,0	5,11	0,422	303,84	1,00	1,00
6	25,0	23,0	5,20	0,422	607,68	0,87	0,98
7	25,0	23,0	5,37	0,422	1215,36	0,76	1,00
8	25,0	23,2	5,59	0,422	2278,80	0,70	0,93
9	25,0	23,4	5,77	0,422	3646,08	0,50	0,87
10	25,0	23,6	5,81	0,422	3949,92	0,46	0,86
11	25,0	23,9	5,90	0,422	4557,60	0,36	0,85
12	25,0	24,2	5,95	0,422	4861,44	0,35	0,88
13	25,0	24,7	6,19	0,422	7292,16	0,13	0,73
14	25,0	25,0	6,27	0,422	7596,00	0,11	0,75

Tabelle 10: Versuchsprotokoll FhDG_200_4.9_25 Wh

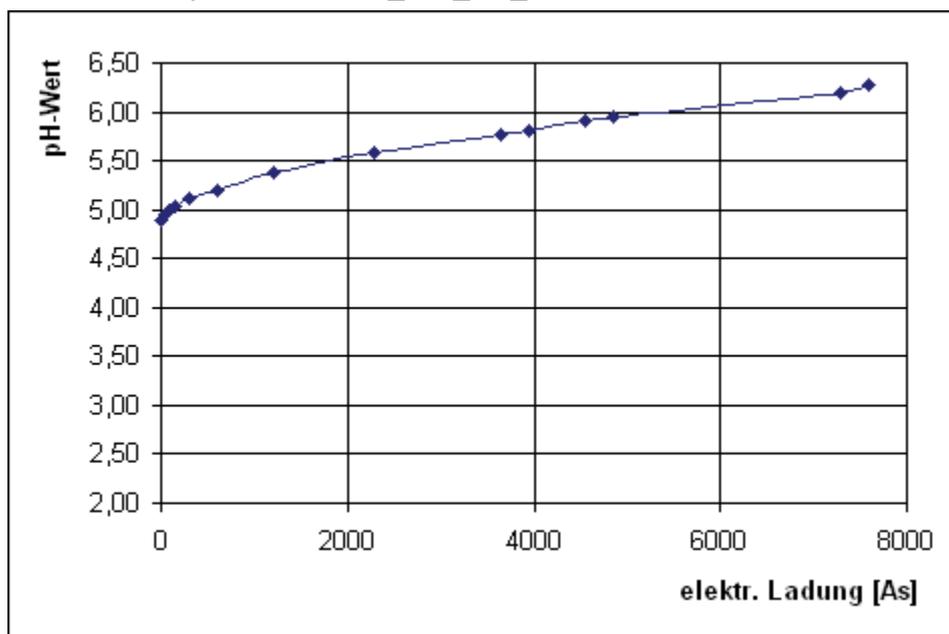


Abbildung 19: pH-Wert-Verlauf FhDG_200_4.9_25 Wh

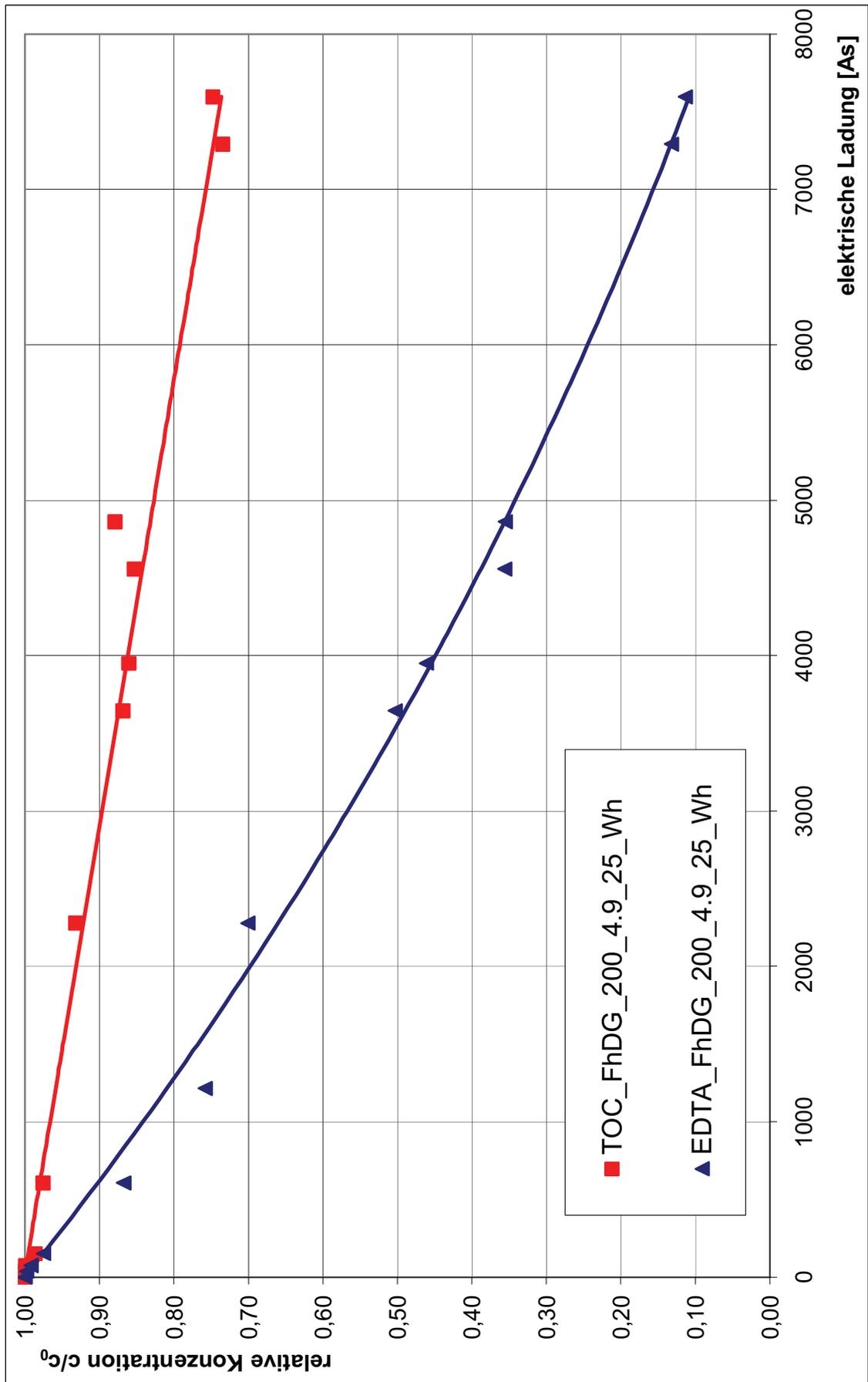


Abbildung 20: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_200_4.9_25 Wh

Versuch: **FhDG_240_4.9_25**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,506 A
Stromdichte: 240 A/m²
Spannung (Start): 26,5 V
pH-Wert (Start): 4,88
Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	26,5	4,88	0,506	0,00	1,000	1,00
2	25,0	26,5	5,04	0,506	30,36	0,971	1,00
3	25,0	26,6	5,10	0,506	75,90	1,000	1,00
4	25,0	26,5	5,06	0,506	151,80	1,000	1,00
5	25,0	26,5	5,13	0,506	303,60	1,000	1,00
6	25,0	26,5	5,26	0,506	607,20	0,933	1,00
7	25,0	26,6	5,43	0,506	1214,40	0,740	0,96
8	25,0	26,6	5,67	0,506	2428,80	0,594	0,93
9	25,0	26,7	5,83	0,506	3643,20	0,384	0,88
10	25,0	26,8	5,86	0,506	3946,80	0,352	0,88
11	25,0	26,9	5,95	0,506	4554,00	0,306	0,85
12	25,0	27,1	6,03	0,506	4857,60	0,430	0,84
13	25,0	27,4	6,33	0,506	7286,40	0,247	0,75
14	25,0	27,7	6,52	0,506	9108,00	0,000	0,69

Tabelle 11: Versuchsprotokoll FhDG_240_4.9_25

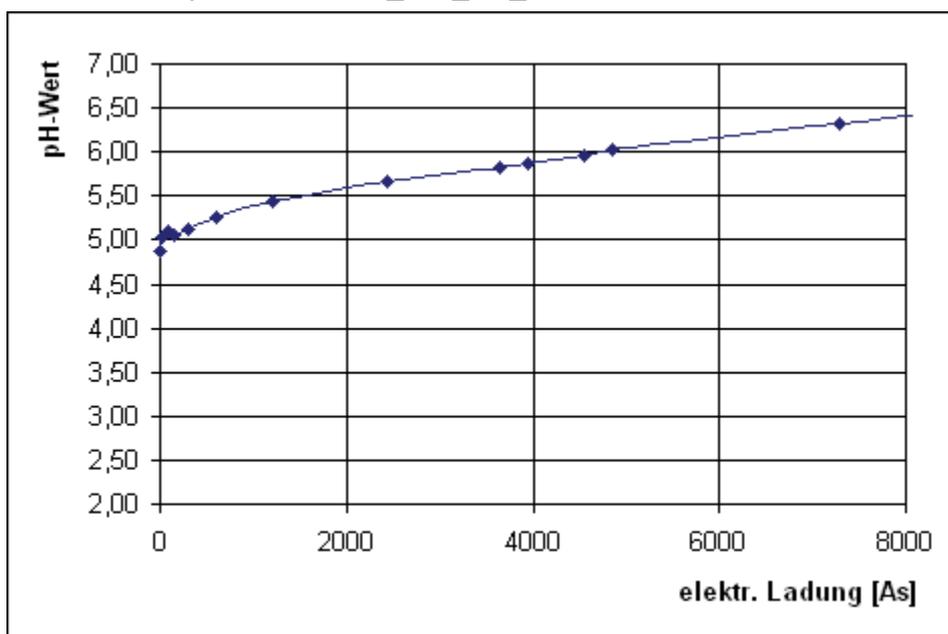


Abbildung 21: pH-Wert-Verlauf FhDG_240_4.9_25

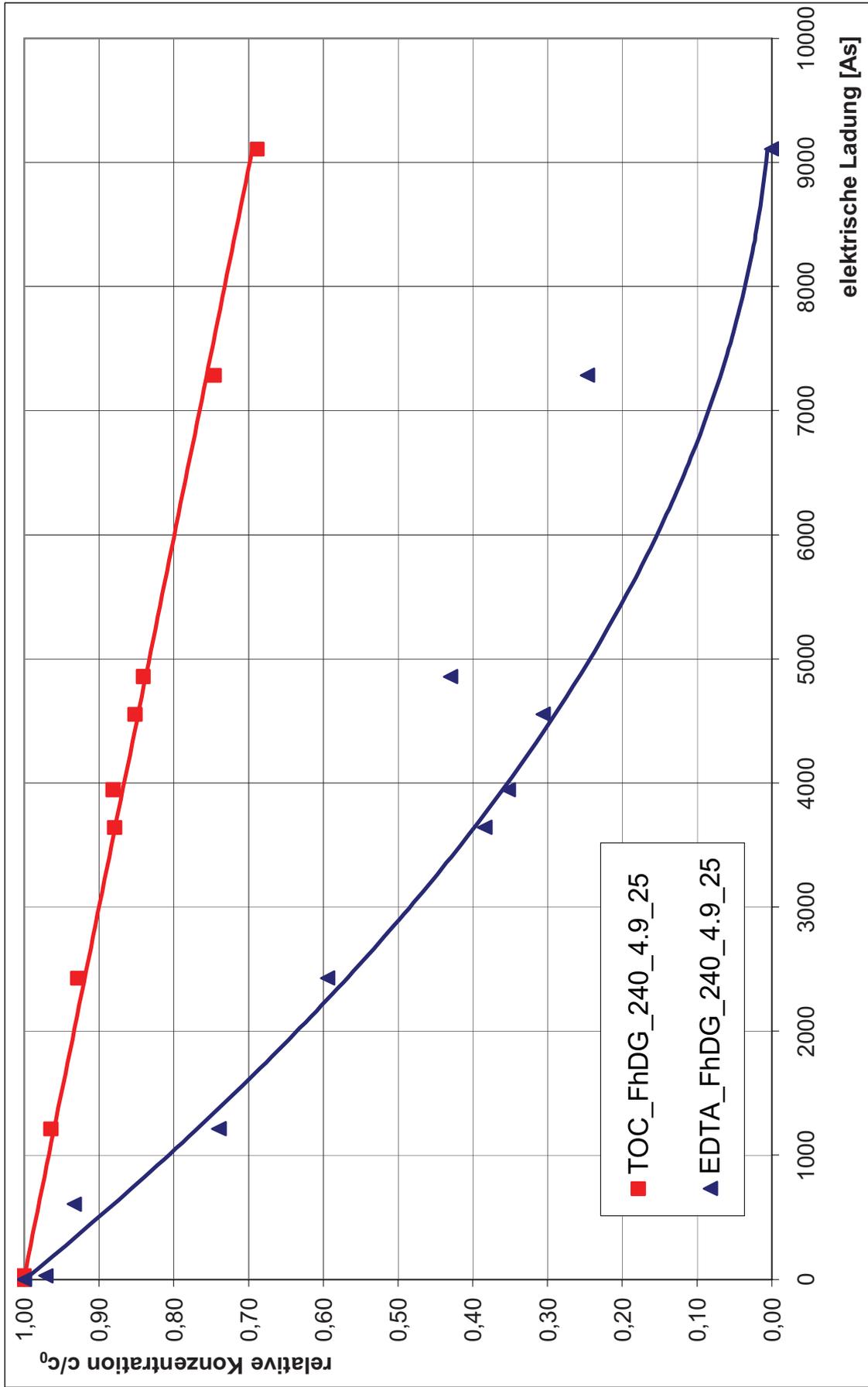
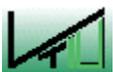


Abbildung 22: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_20_4.9_25



Versuch: **FhDG_20_4.9_16**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,042 A

Stromdichte: 20 A/m²

Spannung (Start): 7,2 V

pH-Wert (Start): 4,90

Temperatur: 16,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	16,0	7,2	4,90	0,044	0,00	1,00	1,00
2	16,0	6,9	4,80	0,042	12,60	0,99	1,00
3	16,0	6,9	4,75	0,042	37,80	0,96	1,00
4	16,0	6,9	4,70	0,042	75,60	0,96	1,00
5	16,0	6,9	4,66	0,042	151,20	1,00	0,99
6	16,0	6,9	4,64	0,042	302,40	0,88	0,97
7	16,0	7,0	4,73	0,042	607,32	0,80	0,99
8	16,0	7,0	5,21	0,042	1197,00	0,68	0,85
9	16,0	7,1	6,19	0,042	3628,80	0,42	0,56
10	16,0	7,1	6,18	0,042	3931,20	0,17	0,54
11	16,0	7,2	6,29	0,042	4536,00	0,10	0,49
12	16,0	7,2	6,29	0,042	4825,80	0,06	0,45
13	16,0	7,3	7,17	0,042	7270,20	0	0,29
14	16,0	7,4	7,22	0,042	7560,00	0	0,27

Tabelle 12: Versuchsprotokoll FhDG_20_4.9_16

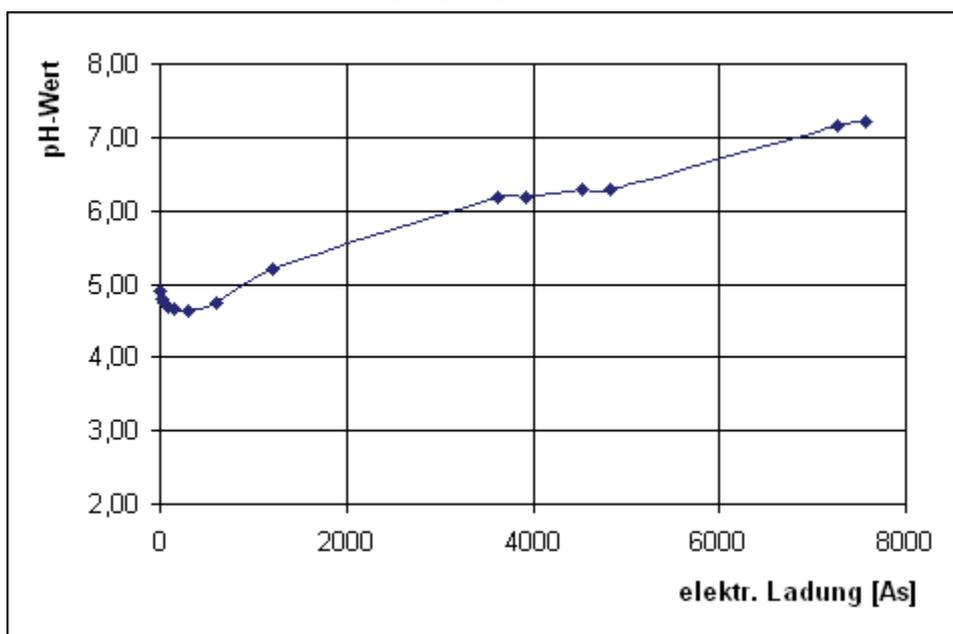


Abbildung 23: pH-Wert-Verlauf FhDG_20_4.9_16

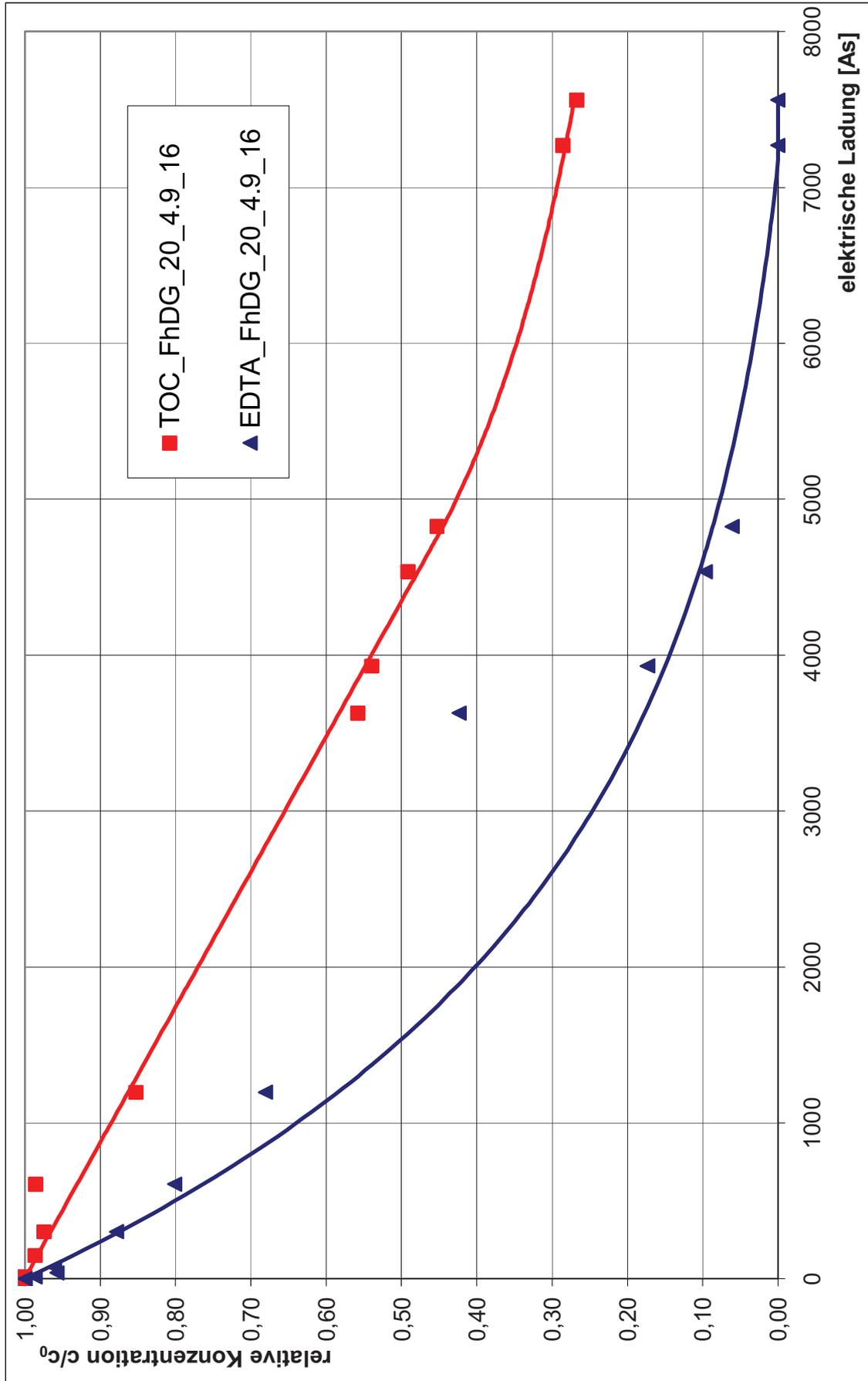


Abbildung 24: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_20_4.9_16

Versuch: **FhDG_200_4.9_16**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,422 A
Stromdichte: 200 A/m²
Spannung (Start): 25,8 V
pH-Wert (Start): 4,96
Temperatur: 16,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	16,0	25,8	4,96	0,422	0,00	1,00	1,00
2	16,0	26,0	4,96	0,422	37,98	0,99	1,00
3	16,0	26,1	4,97	0,422	75,96	1,00	1,00
4	16,0	26,1	4,98	0,422	151,92	0,97	1,00
5	16,0	26,2	4,99	0,422	303,84	0,95	1,00
6	16,0	26,3	5,09	0,422	607,68	0,86	1,00
7	16,0	26,4	5,24	0,422	1215,36	0,75	1,00
8	16,0	26,5	5,36	0,422	2278,80	0,63	0,97
9	16,0	26,7	5,32	0,422	3646,08	0,49	0,92
10	16,0	26,9	5,32	0,422	3949,92	0,45	0,90
11	16,0	27,1	5,30	0,422	4557,60	0,39	0,87
12	16,0	27,3	5,29	0,422	4861,44	0,37	0,88
13	16,0	27,4	5,24	0,422	7292,16	0,40	0,80
14	16,0	28,0	5,23	0,422	7596,00	0,14	0,79

Tabelle 13: Versuchsprotokoll FhDG_200_4.9_16

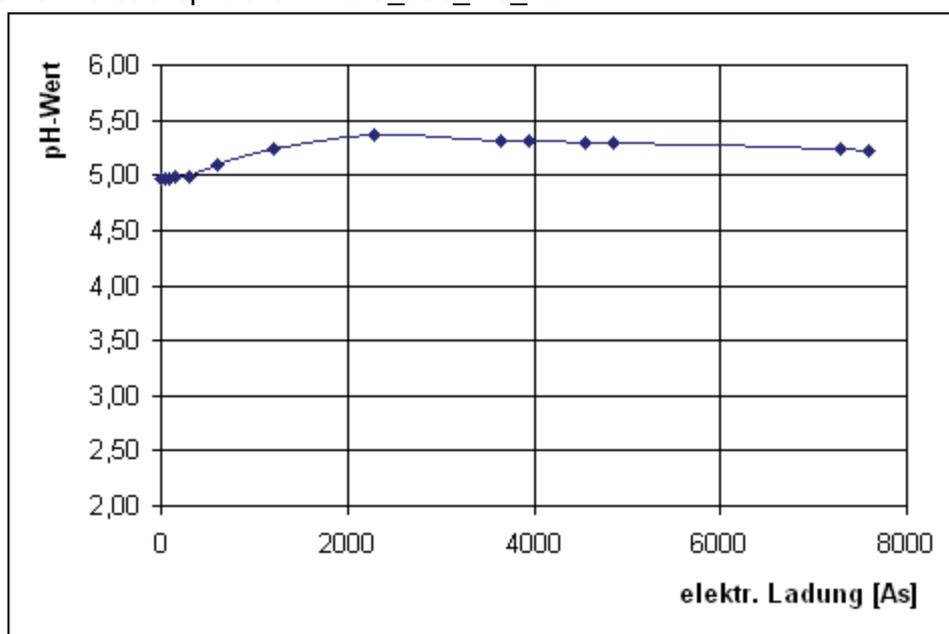


Abbildung 25: pH-Wert-Verlauf FhDG_200_4.9_16

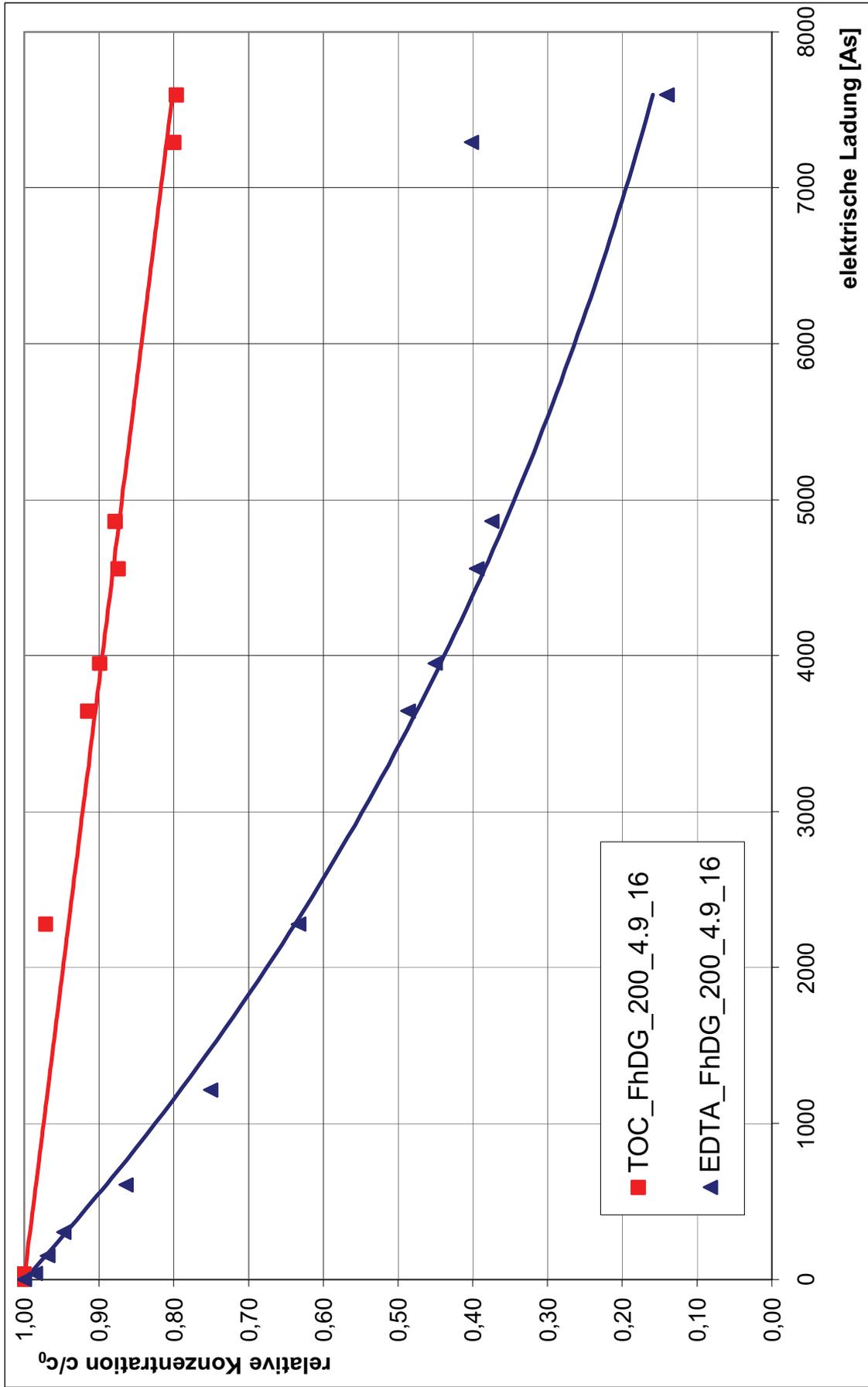
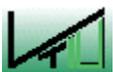


Abbildung 26: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_200_4.9_16



Versuch: **FhDG_20_4.9_33**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,042 A

Stromdichte: 20 A/m²

Spannung (Start): 6,1 V

pH-Wert (Start): 4,90

Temperatur: 33,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	33,0	6,1	4,90	0,041	0,00	1,00	1,00
2	33,0	6,1	4,89	0,042	12,60	1,00	1,00
3	33,0	6,1	4,85	0,042	37,80	0,99	1,00
4	33,0	6,1	4,82	0,042	75,60	0,98	0,99
5	33,0	6,1	4,79	0,042	151,20	0,96	0,99
6	33,0	6,1	4,78	0,042	302,40	0,83	0,95
7	33,0	6,2	4,82	0,042	604,80	0,78	0,89
8	33,0	6,2	4,84	0,042	1184,40	0,57	0,79
9	33,0	6,6	4,04	0,042	3628,80	0,20	0,46
10	33,0	6,7	3,92	0,042	3938,76	0,18	0,41
11	33,0	6,7	3,76	0,042	4536,00	0,12	0,34
12	33,0	6,8	3,69	0,042	4813,20	0,06	0,33
13	33,0	7,0	3,18	0,042	7257,60	0	0,19
14	33,0	7,0	3,15	0,042	7560,00	0	0,19

Tabelle 14: Versuchsprotokoll FhDG_20_4.9_33

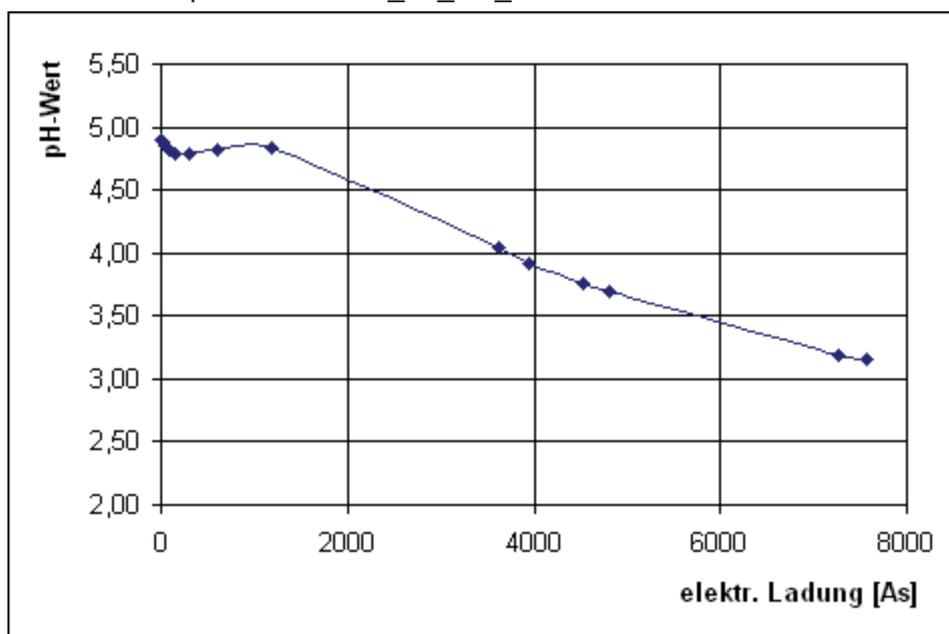


Abbildung 27: pH-Wert-Verlauf FhDG_20_4.9_33

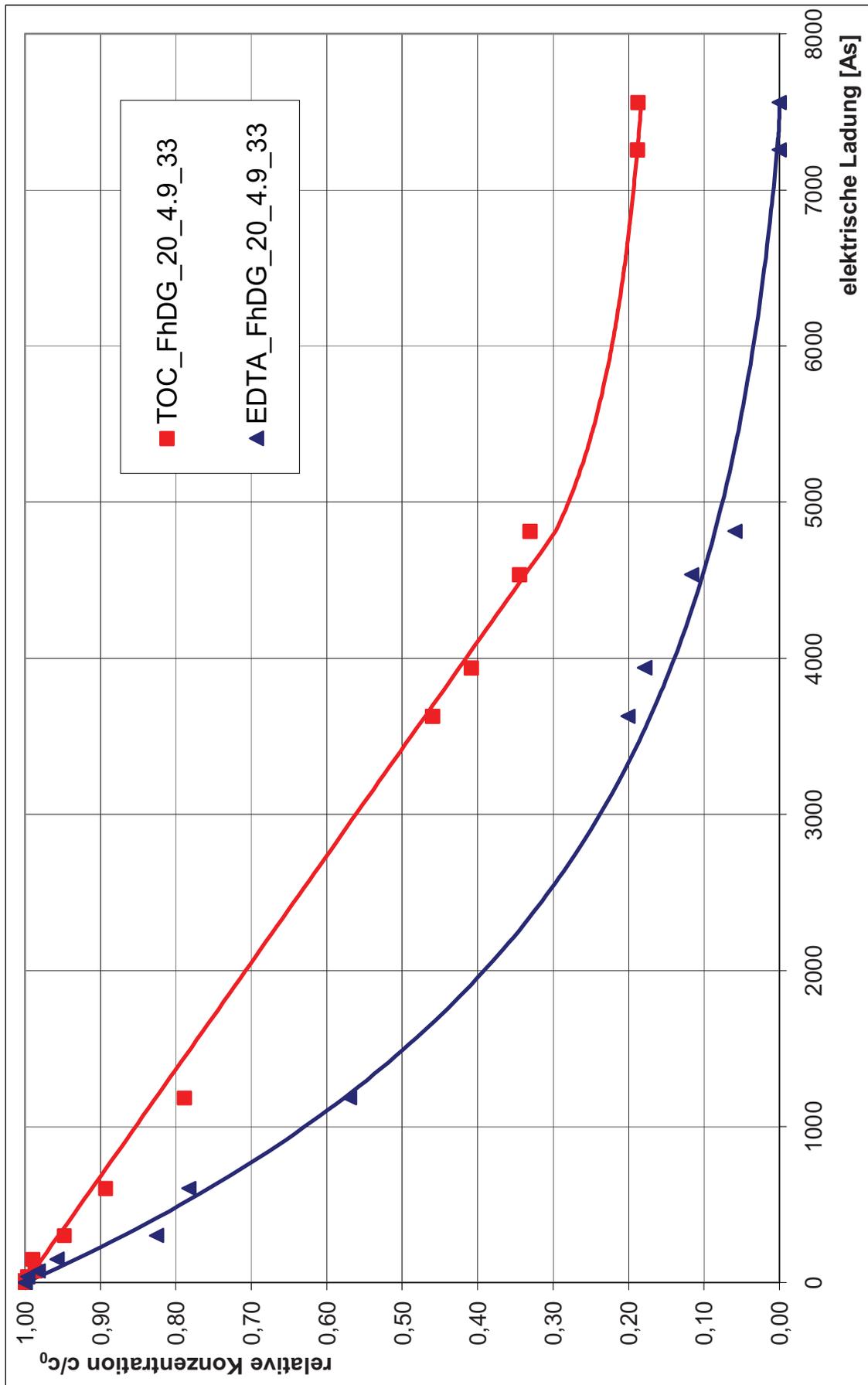


Abbildung 28: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_20_4.9_33



Versuch: **FhDG_200_4.9_33**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,422 A

Stromdichte: 200 A/m²

Spannung (Start): 21,8 V

pH-Wert (Start): 4,90

Temperatur: 33,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	33,0	21,8	4,90	0,424	0,00	1,00	1,00
2	33,0	21,8	4,98	0,422	37,98	0,97	1,00
3	33,0	21,7	4,99	0,422	75,96	0,96	1,00
4	33,0	21,7	5,03	0,422	151,92	0,93	1,00
5	33,0	21,8	5,05	0,422	303,84	0,91	1,000
6	33,0	21,8	5,17	0,422	607,68	0,87	0,99
7	33,0	21,9	5,33	0,422	1215,36	0,78	0,97
8	33,0	21,9	5,50	0,422	2278,80	0,62	0,93
9	33,0	22,1	5,62	0,422	3646,08	0,45	0,89
10	33,0	22,3	5,64	0,422	3949,92	0,42	0,87
11	33,0	22,5	5,69	0,422	4557,60	0,36	0,85
12	33,0	22,7	5,73	0,422	4861,44	0,33	0,84
13	33,0	23,5	5,90	0,422	7292,16	0,14	0,76
14	33,0	23,7	5,91	0,422	7596,00	0,11	0,75

Tabelle 15: Versuchsprotokoll FhDG_200_4.9_33

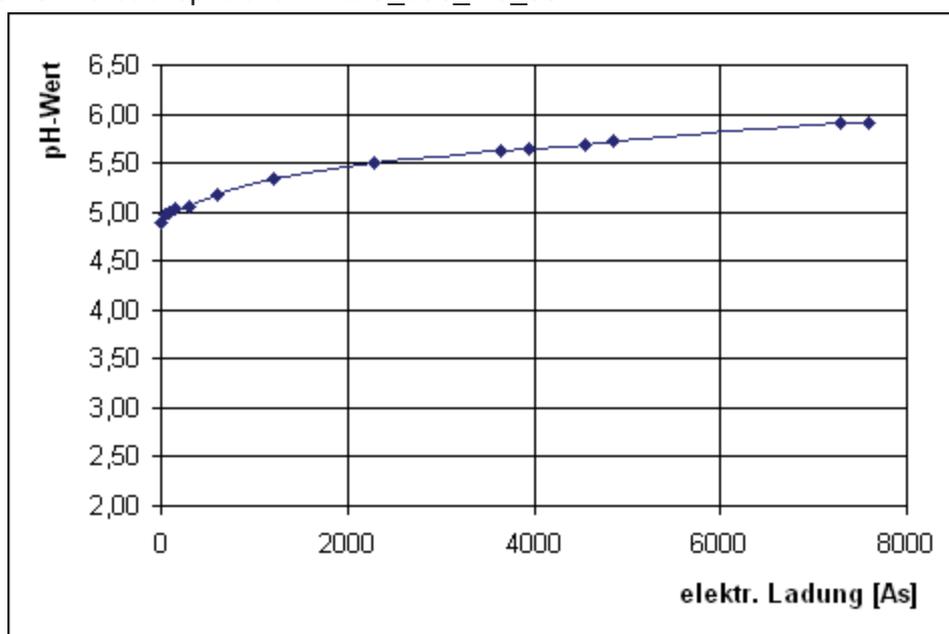


Abbildung 29: pH-Wert-Verlauf FhDG_200_4.9_33

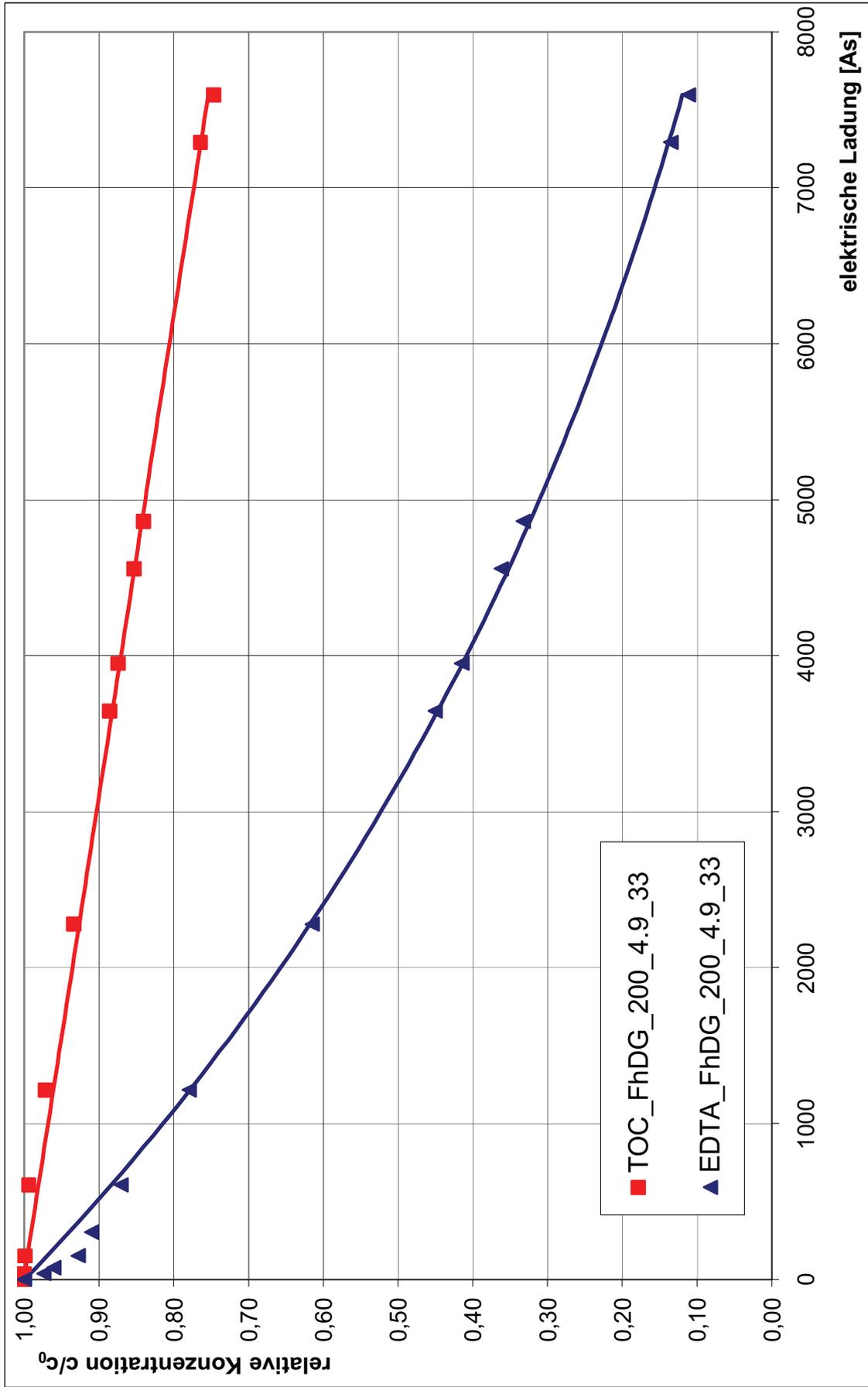


Abbildung 30: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_200_4.9_33

Versuch: **FhDG_20_4.9_40**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,042 A

Stromdichte: 20 A/m²

Spannung (Start): 5,7 V

pH-Wert (Start): 4,90

Temperatur: 40,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	40,0	5,7	4,90	0,043	0,00	1,00	1,00
2	40,0	5,6	4,85	0,042	12,60	1,00	1,00
3	40,0	5,6	4,83	0,042	37,80	0,99	1,00
4	40,0	5,7	4,83	0,042	75,60	0,98	0,99
5	40,0	5,7	4,80	0,042	151,20	0,94	0,96
6	40,0	5,7	4,81	0,042	302,40	0,90	0,96
7	40,0	5,8	4,96	0,042	604,80	0,78	0,94
8	40,0	5,8	4,88	0,042	1197,00	0,57	0,87
9	40,0	6,2	3,87	0,042	3628,80	0,11	0,54
10	40,0	6,1	3,84	0,042	3931,20	0,09	0,50
11	40,0	6,3	3,72	0,042	4536,00	0,08	0,44
12	40,0	6,3	3,65	0,042	4825,80	0,03	0,42
13	40,0	6,5	3,30	0,042	7257,60	0	0,23
14	40,0	6,5	3,27	0,042	7502,04	0	0,21

Tabelle 16: Versuchsprotokoll FhDG_20_4.9_40

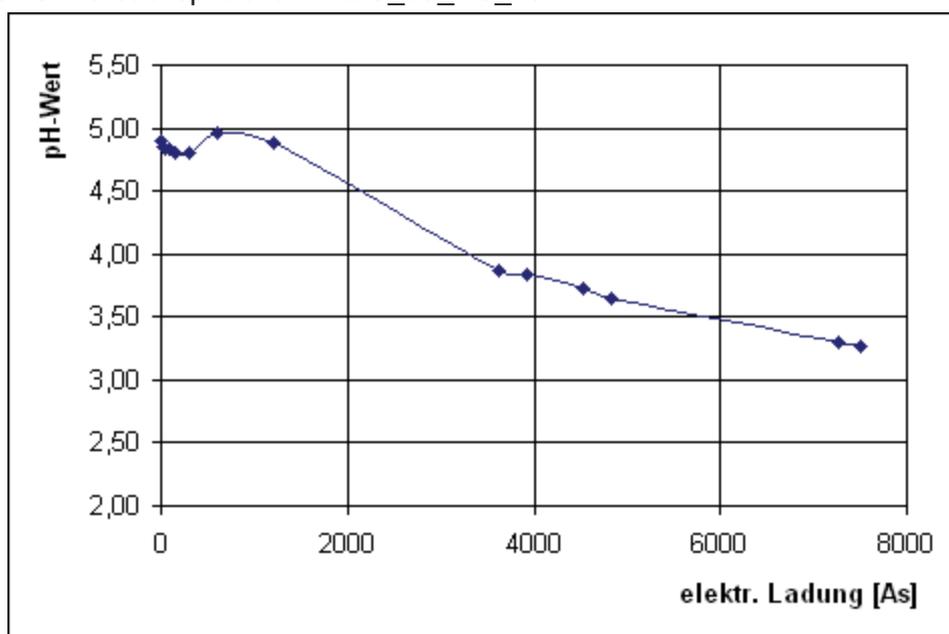


Abbildung 31: pH-Wert-Verlauf FhDG_20_4.9_40

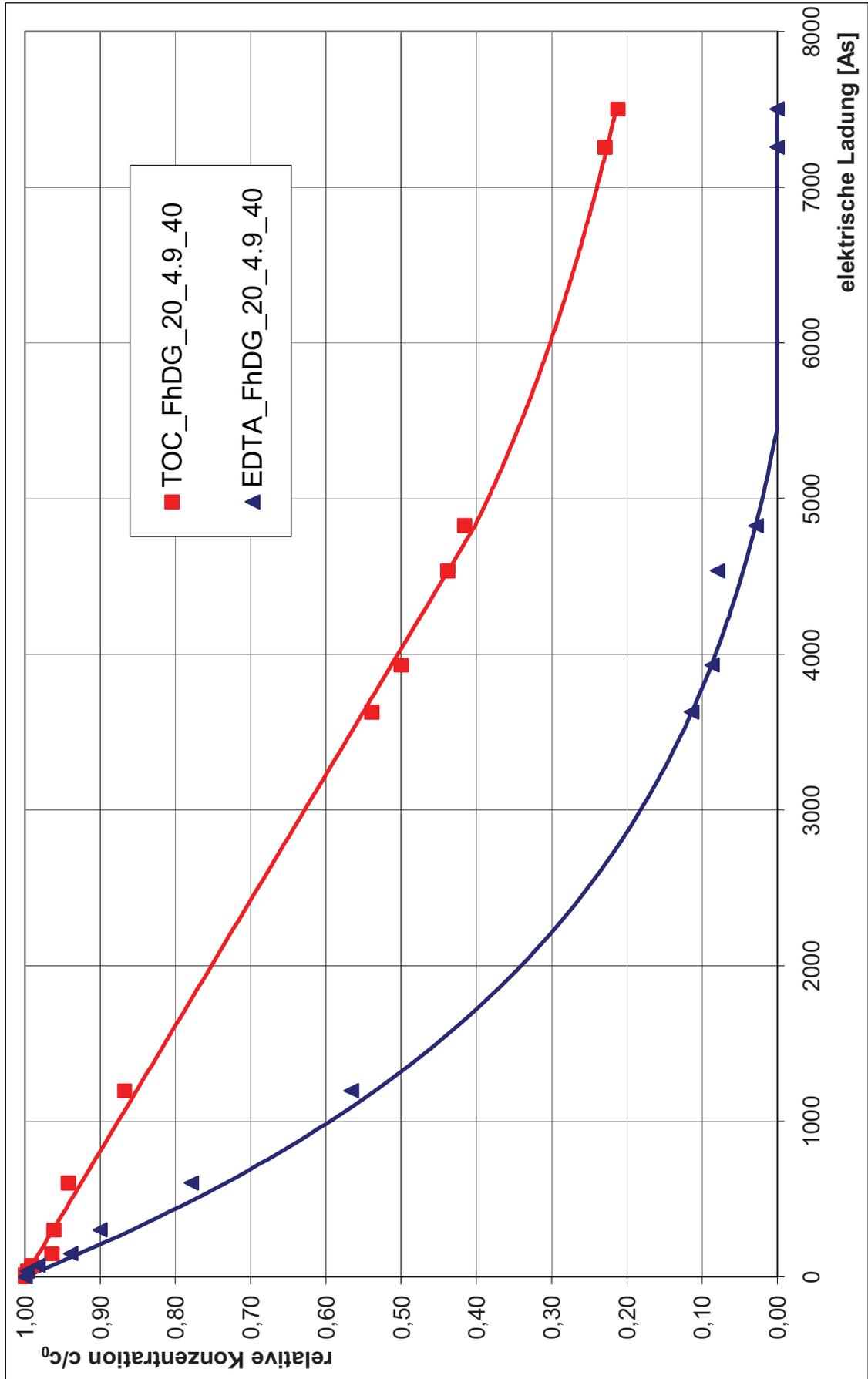


Abbildung 32: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_20_4.9_40

Versuch: **FhDG_200_4.9_40**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,422 A

Stromdichte: 200 A/m²

Spannung (Start): 19,8 V

pH-Wert (Start): 4,90

Temperatur: 40,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	40,0	19,8	4,90	0,422	0,00	1,00	1,00
2	40,0	19,5	5,01	0,422	37,98	0,99	1,00
3	40,0	19,5	5,03	0,422	75,96	0,98	1,00
4	40,0	19,3	4,96	0,422	151,92	0,91	1,00
5	40,0	19,0	4,97	0,422	303,84	0,91	0,99
6	40,0	18,8	5,10	0,422	607,68	0,99	0,98
7	40,0	19,3	5,36	0,422	1215,36	0,94	1,00
8	40,0	19,5	5,51	0,422	2278,80	0,57	0,90
9	40,0	19,8	5,70	0,422	3671,40	0,37	0,88
10	40,0	20,0	5,75	0,422	3975,24	0,33	0,85
11	40,0	20,3	5,85	0,422	4582,92	0,28	0,86
12	40,0	20,5	5,90	0,422	4861,44	0,23	0,82
13	40,0	21,3	6,20	0,422	7292,16	0,01	0,73
14	40,0	21,4	6,23	0,422	7596,00	0	0,73

Tabelle 17: Versuchsprotokoll FhDG_200_4.9_40

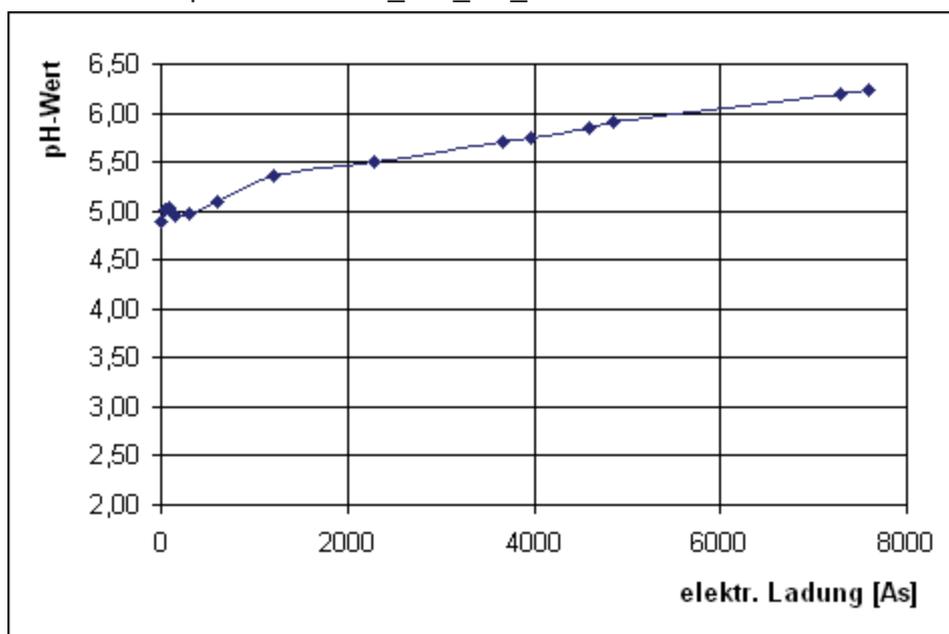


Abbildung 33: pH-Wert-Verlauf FhDG_200_4.9_40

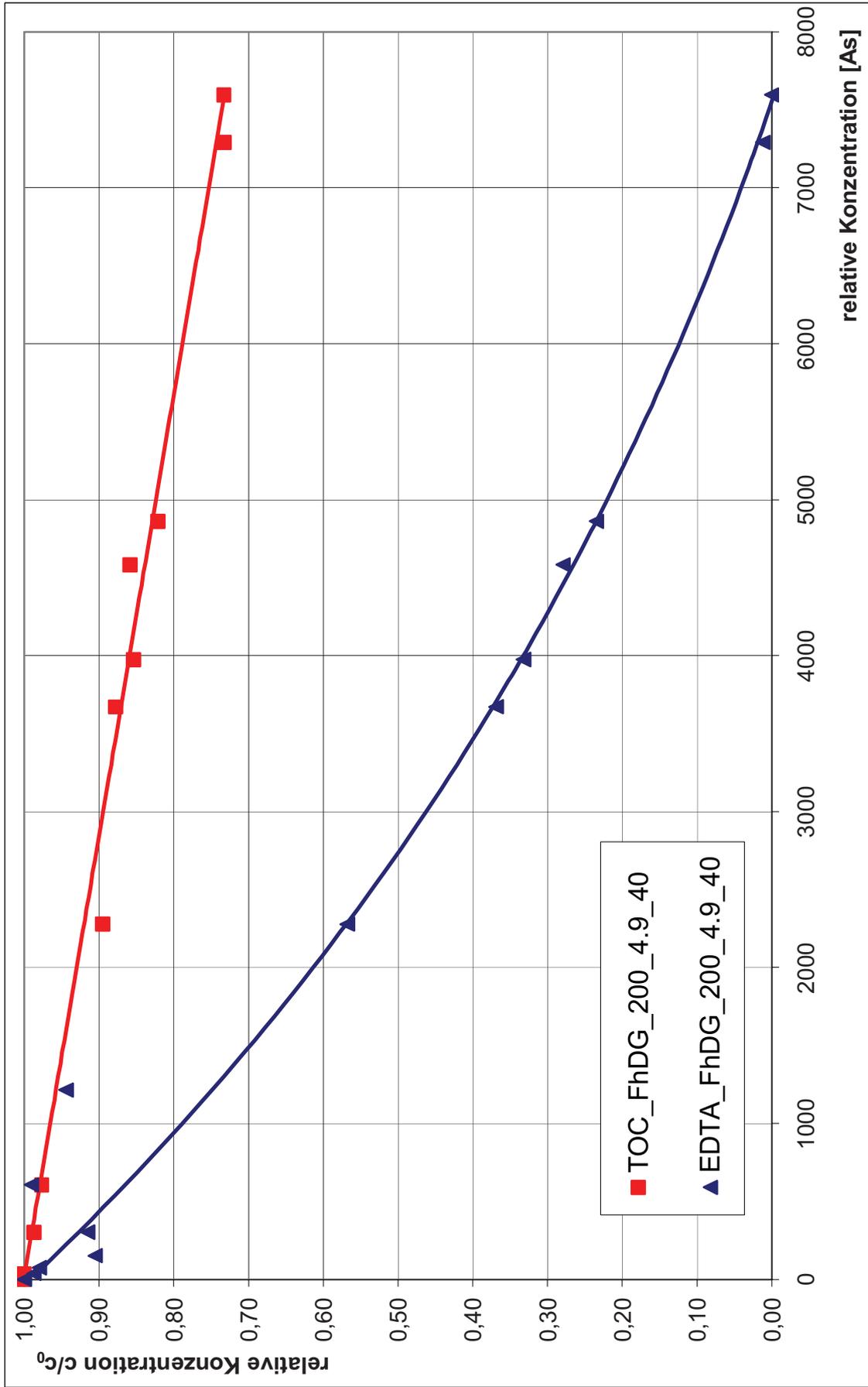


Abbildung 34: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_200_4.9_40



Versuch: **FhDG_20_3.5_25**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,042 A

Stromdichte: 20 A/m²

Spannung (Start): 6,1 V

pH-Wert (Start): 3,5 pH mit H₂SO₄ eingestellt

Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	6,1	3,53	0,042	0,00	1,00	1,00
2	25,0	6,1	3,51	0,042	12,60	0,99	1,00
3	25,0	6,1	3,49	0,042	37,80	0,97	1,00
4	25,0	6,1	3,48	0,042	75,60	0,96	1,00
5	25,0	6,1	3,47	0,042	151,20	0,94	1,00
6	25,0	6,1	3,46	0,042	302,40	0,89	0,97
7	25,0	6,2	3,42	0,042	607,32	0,78	0,92
8	25,0	6,3	3,39	0,042	1197,00	0,61	0,83
9	25,0	6,5	3,17	0,042	3628,80	0,16	0,51
10	25,0	6,5	3,10	0,042	3931,20	0,13	0,48
11	25,0	6,6	3,09	0,042	4536,00	0,07	0,42
12	25,0	6,6	3,06	0,042	4825,80	0,05	0,39
13	25,0	6,7	2,85	0,042	7257,60	0	0,21
14	25,0	6,7	2,81	0,042	7560,00	0	0,19

Tabelle 18: Versuchsprotokoll FhDG_20_3.5_25

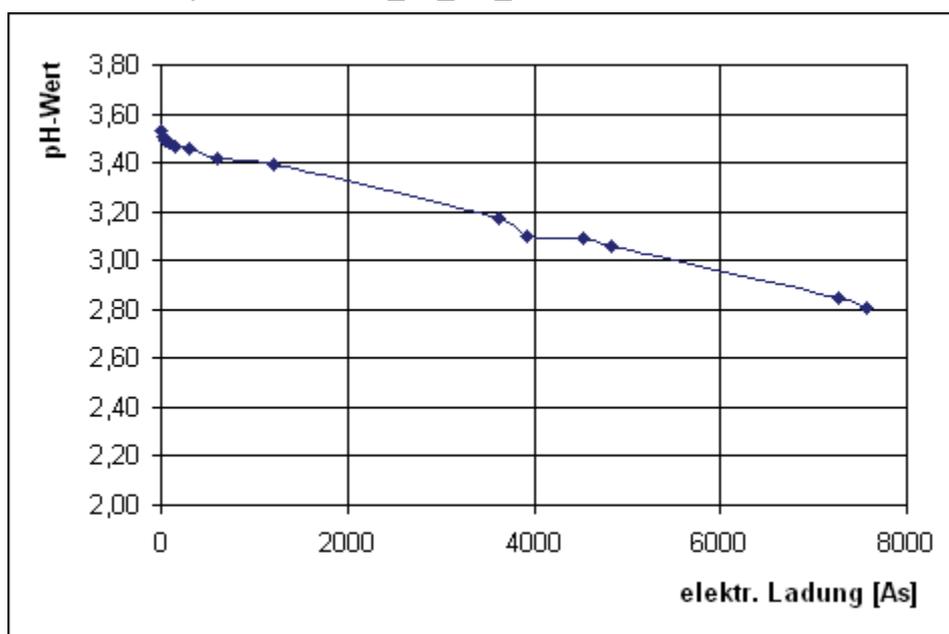


Abbildung 35: pH-Wert-Verlauf FhDG_20_3.5_25

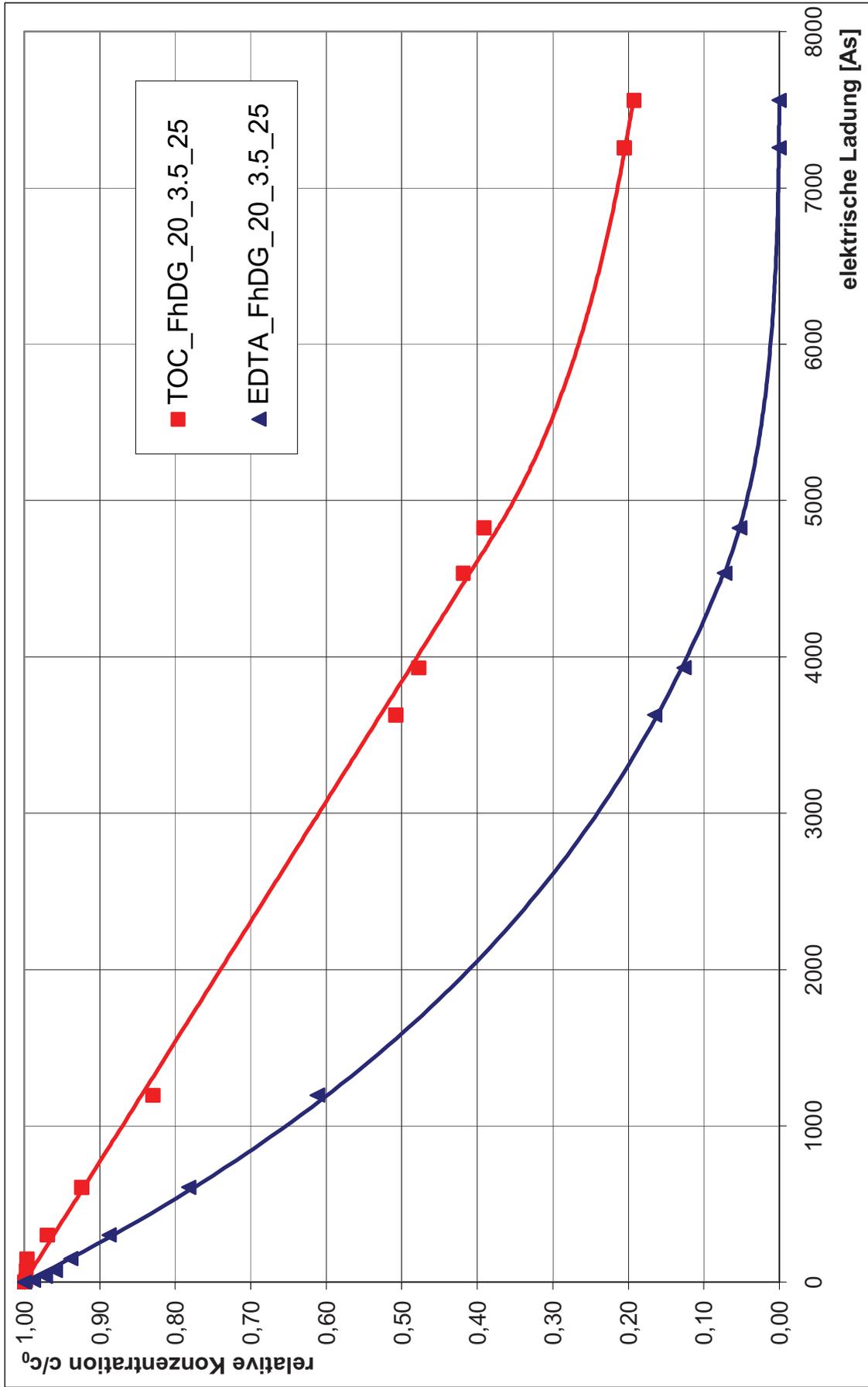


Abbildung 36: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_20_3.5_25



Versuch: **FhDG_20_3.5_25 Wh**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,042 A

Stromdichte: 20 A/m²

Spannung (Start): 6,3 V

pH-Wert (Start): 3,53 pH mit H₂SO₄ eingestellt

Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	6,3	3,53	0,042	0,00	1,00	1,00
2	25,0	6,3	3,51	0,042	12,60	0,99	1,00
3	25,0	6,3	3,49	0,042	37,80	0,98	1,00
4	25,0	6,3	3,48	0,042	75,60	0,97	1,00
5	25,0	6,3	3,47	0,042	151,20	0,94	1,00
6	25,0	6,3	3,46	0,042	312,48	0,90	0,98
7	25,0	6,3	3,45	0,042	607,32	0,79	0,93
8	25,0	6,3	3,43	0,042	1197,00	0,60	0,84
9	25,0	6,5	3,26	0,042	3628,80	0,16	0,51
10	25,0	6,5	3,23	0,042	3931,20	0,13	0,46
11	25,0	6,6	3,18	0,042	4536,00	0,07	0,39
12	25,0	6,6	3,13	0,042	4825,80	0,05	0,36
13	25,0	6,6	2,94	0,042	7257,60	0	0,19
14	25,0	6,6	2,95	0,042	7560,00	0	0,18

Tabelle 19: Versuchsprotokoll FhDG_20_3.5_25 Wh

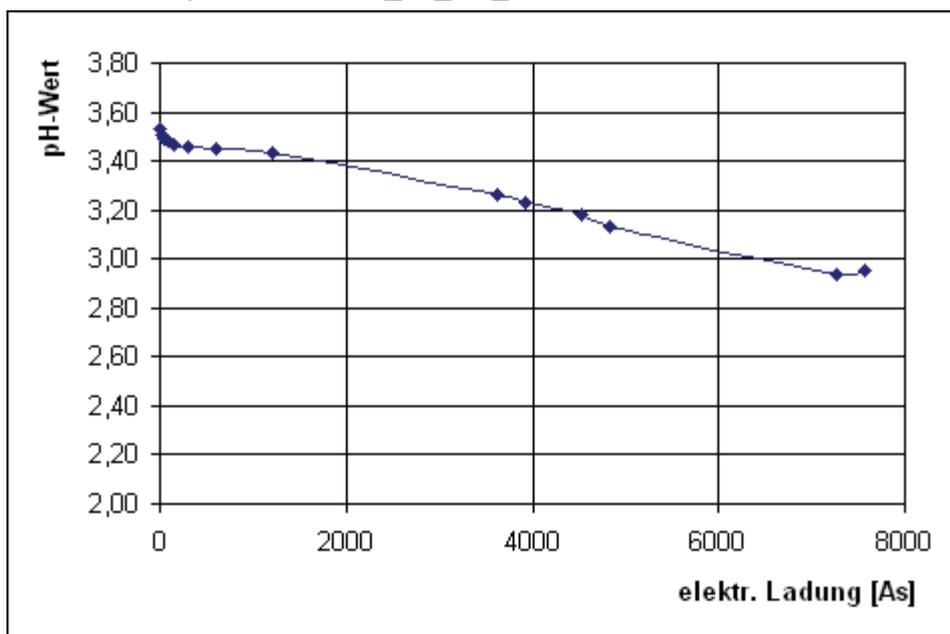


Abbildung 37: pH-Wert-Verlauf FhDG_20_3.5_25 Wh

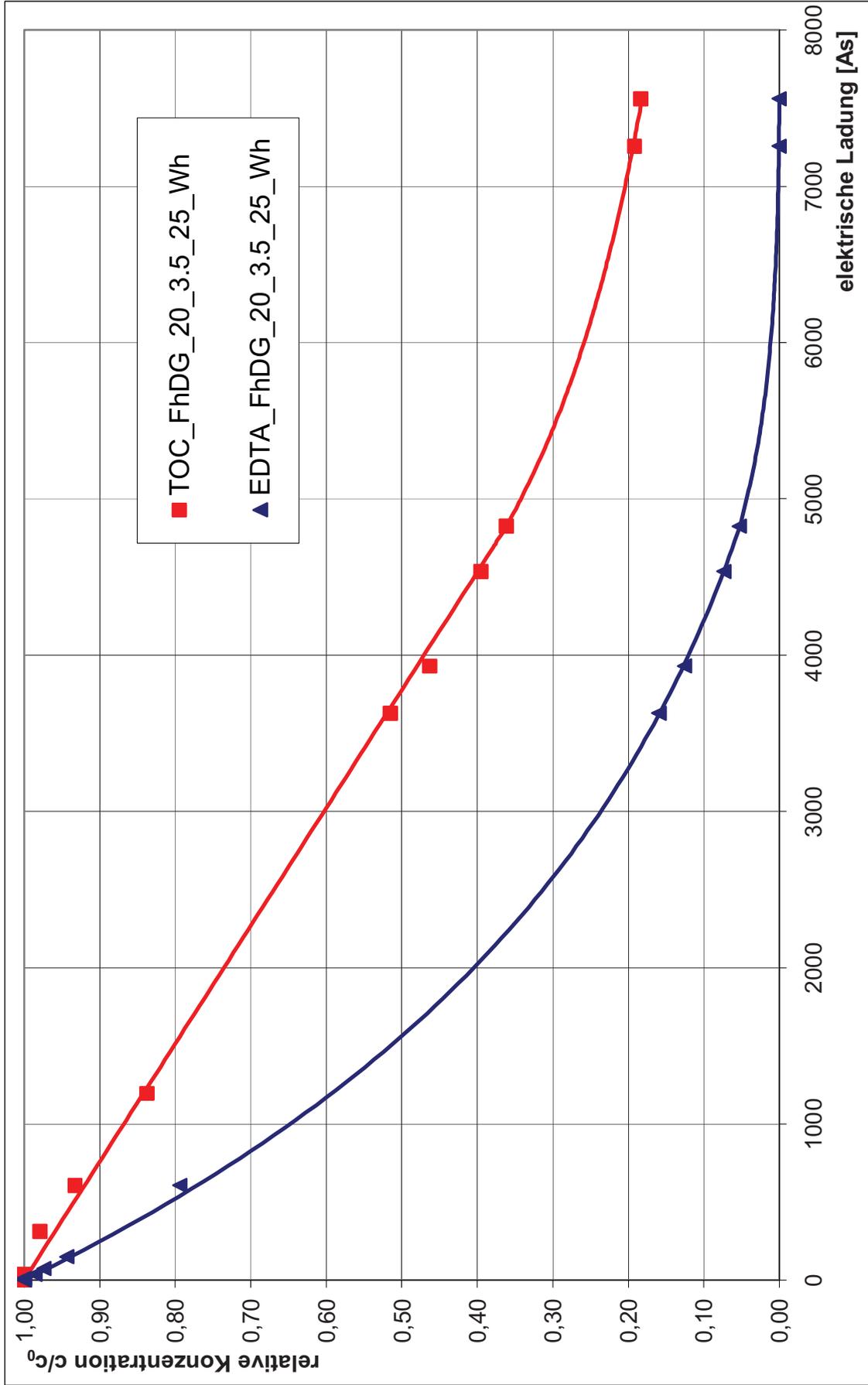


Abbildung 38: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_20_3.5_25_Wh



Versuch:

FhDG_200_3.5_25

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,422 A

Stromdichte: 200 A/m²

Spannung (Start): 25,1 V

pH-Wert (Start): 3,54 pH mit H₂SO₄ eingestellt

Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	25,1	3,54	0,422	0,00	1,00	1,00
2	25,0	25,0	3,56	0,423	37,98	1,00	1,00
3	25,0	24,0	3,57	0,422	75,96	1,00	1,00
4	25,0	23,1	3,58	0,422	151,92	1,00	1,00
5	25,0	22,9	3,60	0,422	303,84	0,98	1,00
6	25,0	23,0	3,64	0,422	607,68	0,90	0,99
7	25,0	23,0	3,75	0,422	1215,36	0,82	0,98
8	25,0	23,2	3,96	0,422	2278,80	0,65	0,92
9	25,0	23,3	4,34	0,422	3646,08	0,65	0,86
10	25,0	23,5	4,48	0,422	3949,92	0,47	0,85
11	25,0	23,7	4,68	0,422	4557,60	0,39	0,84
12	25,0	23,9	4,76	0,422	4861,44	0,37	0,83
13	25,0	24,4	5,10	0,422	7292,16	0,14	0,75
14	25,0	24,6	5,10	0,422	7596,00	0,11	0,74

Tabelle 20: Versuchsprotokoll FhDG_200_3.5_25

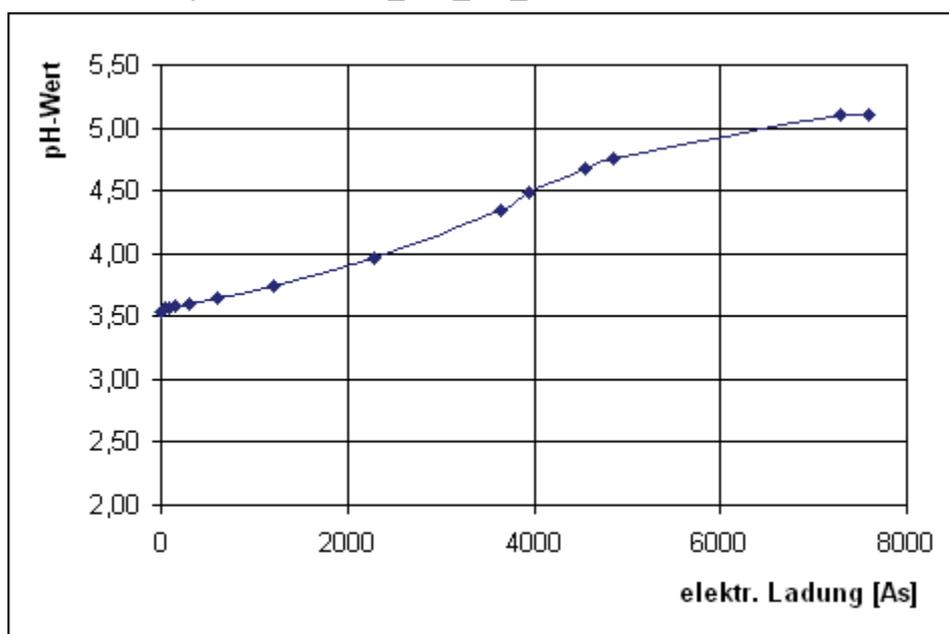


Abbildung 39: pH-Wert-Verlauf FhDG_200_3.5_25

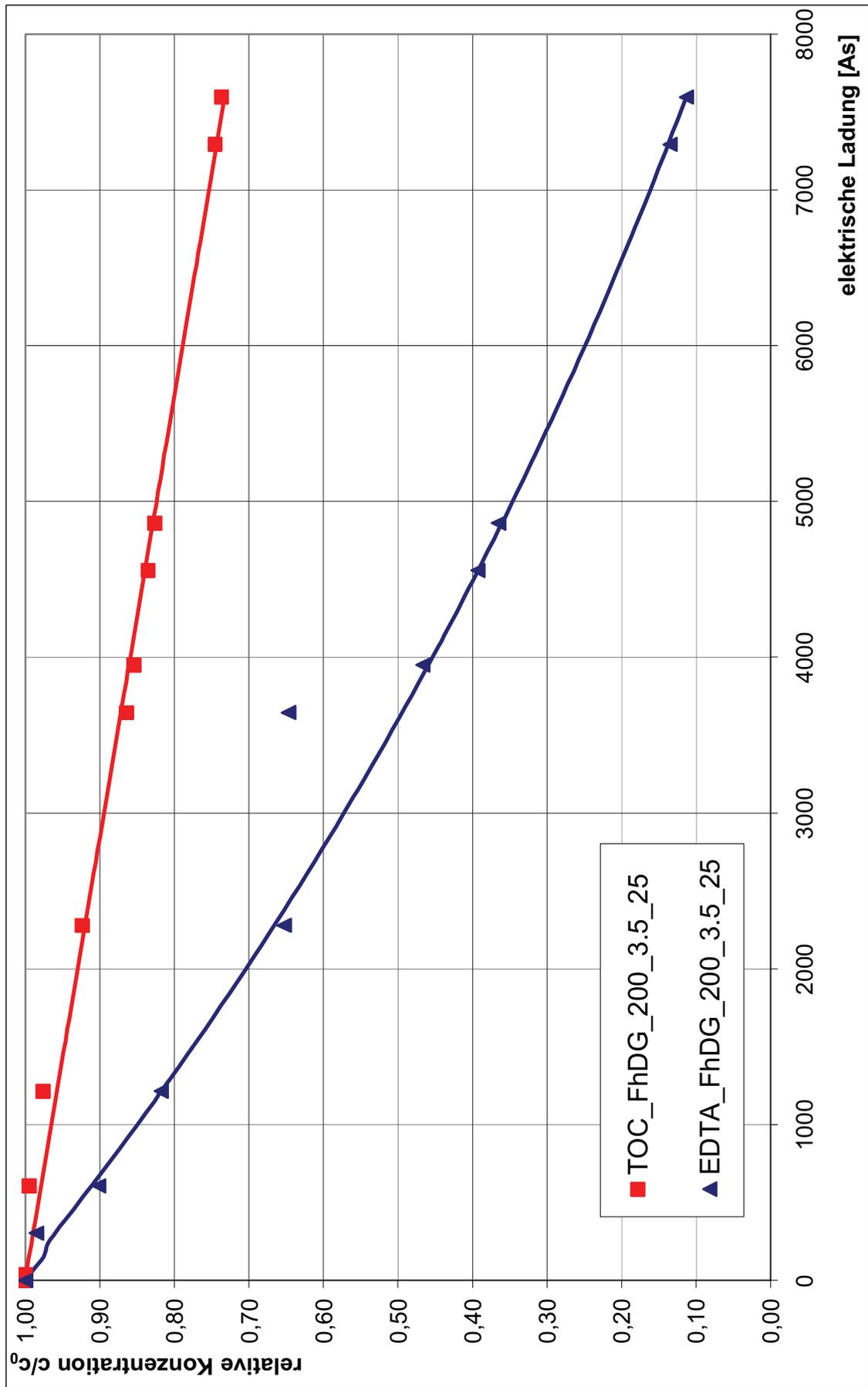


Abbildung 40: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_200_3.5_25

Versuch:

FhDG_200_3.5_25 Wh

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,422 A

Stromdichte: 200 A/m²

Spannung (Start): 23,3 V

pH-Wert (Start): 3,52 pH mit H₂SO₄ eingestellt

Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	23,3	3,52	0,428	0,00	1,00	1,00
2	25,0	23,0	3,51	0,422	37,98	1,00	1,00
3	25,0	23,4	3,52	0,422	75,96	0,99	1,00
4	25,0	23,5	3,53	0,422	151,92	0,98	0,99
5	25,0	22,7	3,55	0,422	303,84	0,97	1,00
6	25,0	22,7	3,58	0,422	607,68	0,90	0,99
7	25,0	22,9	3,68	0,422	1215,36	0,80	0,98
8	25,0	23,1	3,87	0,422	2278,80	0,66	0,96
9	25,0	23,3	4,16	0,422	3646,08	0,49	0,88
10	25,0	23,6	4,24	0,422	3949,92	0,46	0,87
11	25,0	23,7	4,32	0,422	4557,60	0,41	0,87
12	25,0	24,0	4,42	0,422	4861,44	0,36	0,84
13	25,0	24,4	4,88	0,422	7292,16	0,14	0,77
14	25,0	24,6	4,93	0,422	7596,00	0,12	0,75

Tabelle 21: Versuchsprotokoll FhDG_200_3.5_25 Wh

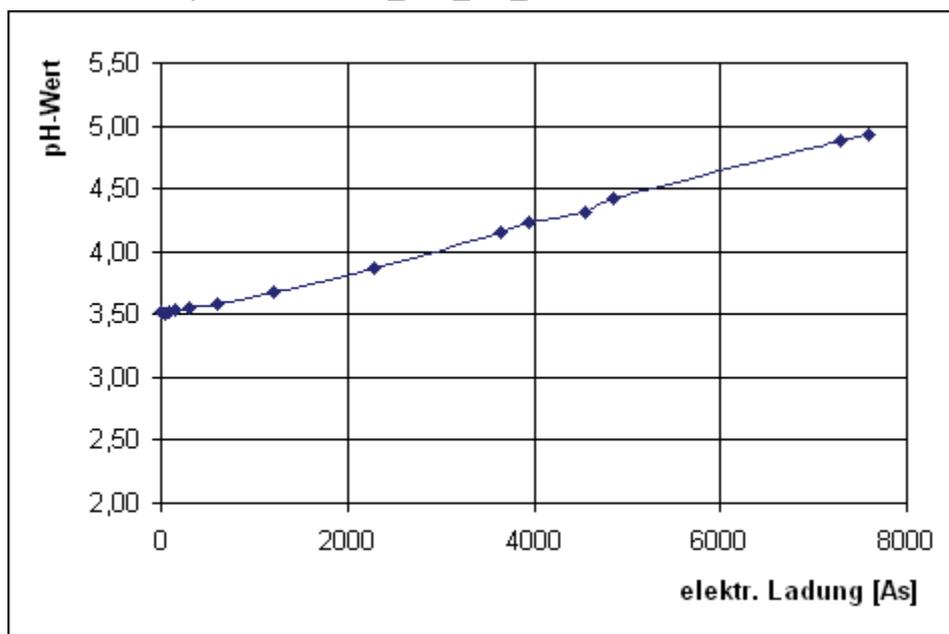


Abbildung 41: pH-Wert-Verlauf FhDG_200_3.5_25 Wh

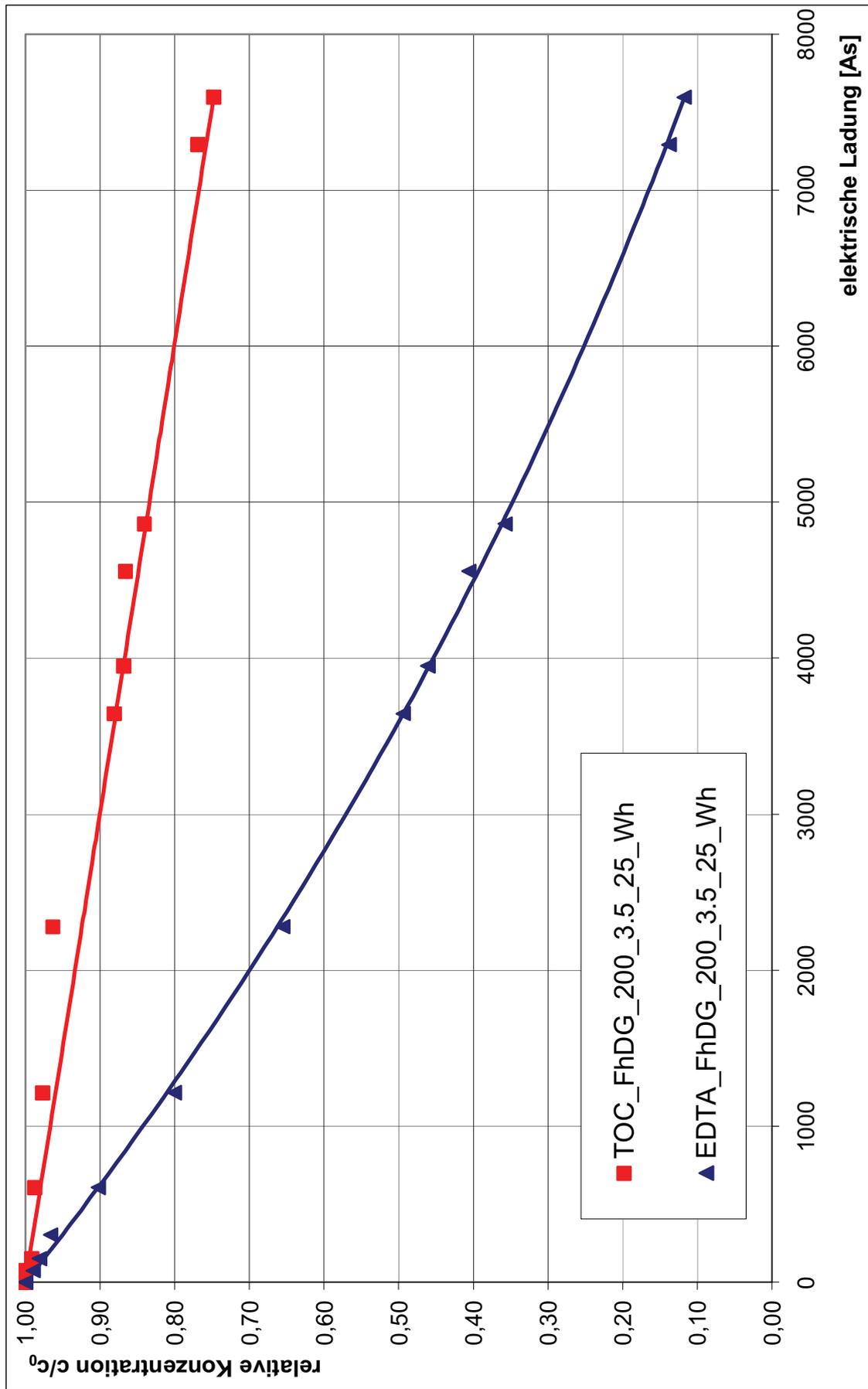


Abbildung 42: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_200_3.5_25_Wh

Versuch: **FhDG_20_7.0_25**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,042 A

Stromdichte: 20 A/m²

Spannung (Start): 6,2 V

pH-Wert (Start): 7,00 pH mit NaOH eingestellt

Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	6,2	7,00	0,042	0,00	1,00	1,00
2	25,0	6,3	6,92	0,042	12,60	0,98	1,00
3	25,0	6,3	6,81	0,042	37,80	0,99	1,00
4	25,0	6,4	6,71	0,042	75,60	0,95	0,99
5	25,0	6,3	6,58	0,042	151,20	0,90	0,97
6	25,0	6,2	6,46	0,042	302,40	0,88	0,97
7	25,0	6,3	6,36	0,042	607,32	0,74	1,00
8	25,0	6,3	6,32	0,042	1197,00	0,55	0,82
9	25,0	6,6	6,11	0,042	3628,80	0,06	0,46
10	25,0	6,8	6,14	0,042	3931,20	0,03	0,43
11	25,0	6,7	5,85	0,042	4536,00	0	0,37
12	25,0	6,8	5,75	0,042	4813,20	0	0,43
13	25,0	6,7	4,36	0,042	7257,60	0	0,20
14	25,0	6,8	4,41	0,042	7560,00	0	0,19

Tabelle 22: Versuchsprotokoll FhDG_20_7.0_25

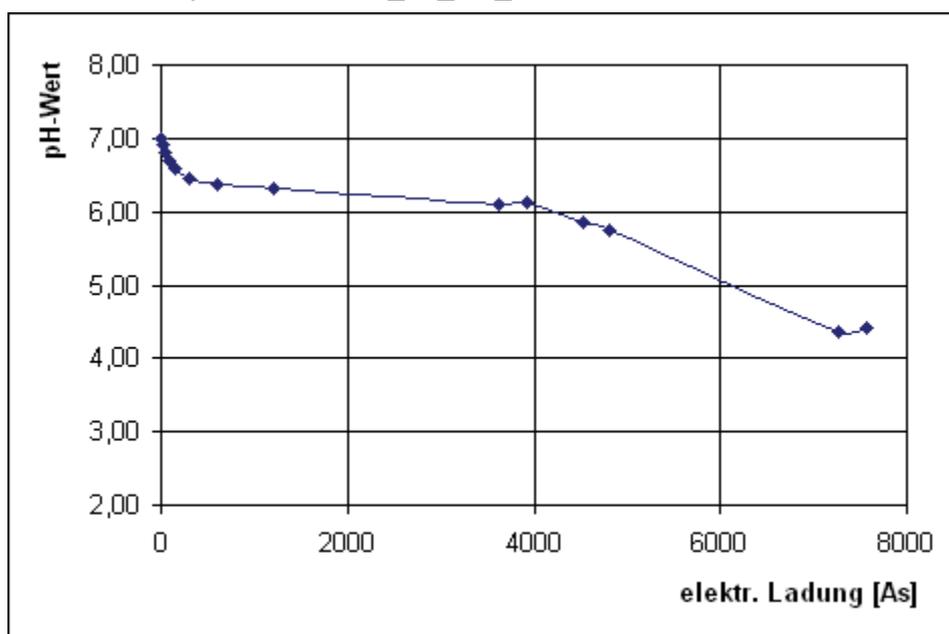


Abbildung 43: pH-Wert-Verlauf FhDG_20_7.0_25

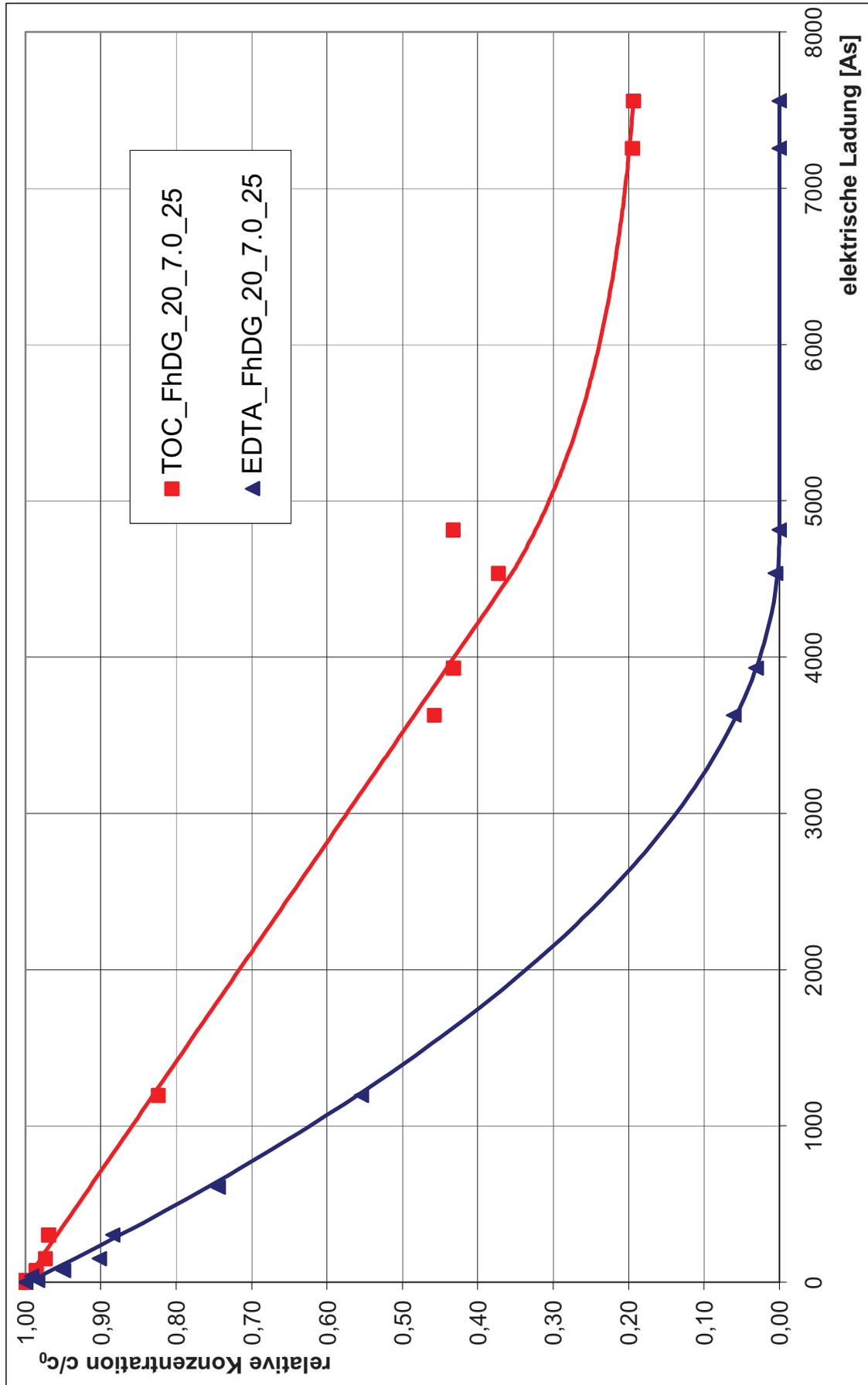


Abbildung 44: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_20_7.0_25

Versuch:

FhDG_200_7.0_25

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,422 A

Stromdichte: 200 A/m²

Spannung (Start): 23,1 V

pH-Wert (Start): 7,00 pH mit NaOH eingestellt

Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	23,1	7,00	0,415	0,00	1,00	1,00
2	25,0	23,1	7,03	0,422	37,98	0,99	1,00
3	25,0	23,0	7,05	0,422	75,96	0,98	0,99
4	25,0	23,0	6,99	0,422	151,92	0,97	1,00
5	25,0	23,2	6,96	0,422	303,84	0,94	1,000
6	25,0	23,2	6,94	0,422	607,68	0,88	1,000
7	25,0	23,3	6,94	0,422	1215,36	0,79	0,96
8	25,0	23,5	6,89	0,422	2278,80	0,64	0,92
9	25,0	23,7	6,96	0,422	3646,08	0,48	0,87
10	25,0	23,9	6,98	0,422	3949,92	0,60	0,87
11	25,0	24,2	7,02	0,422	4557,60	0,40	0,86
12	25,0	24,4	7,04	0,422	4861,44	0,36	0,81
13	25,0	24,8	7,06	0,422	7292,16	0,31	0,74
14	25,0	25,1	7,09	0,422	7596,00	0,14	0,74

Tabelle 23: Versuchsprotokoll FhDG_200_7.0_25

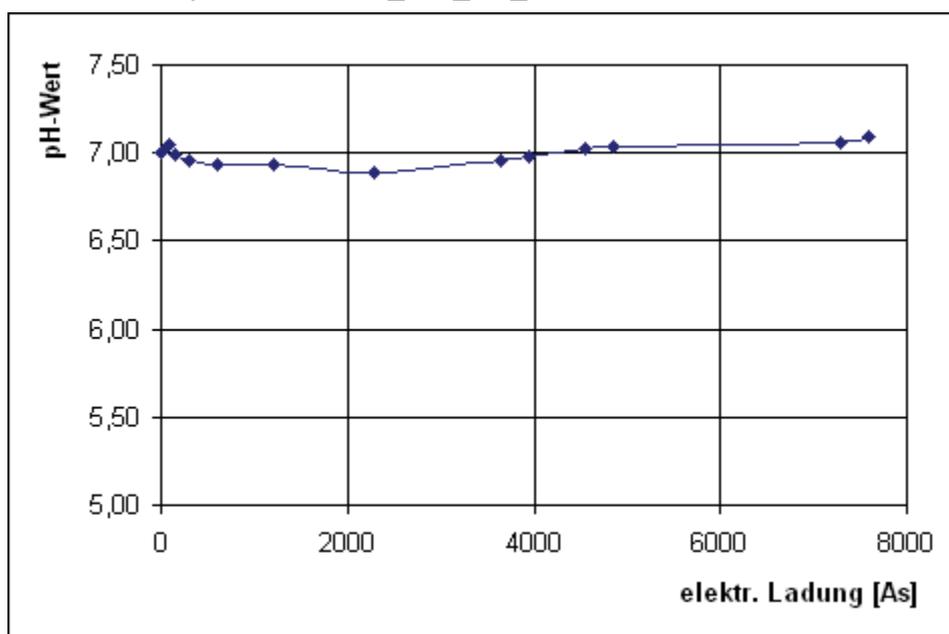


Abbildung 45: pH-Wert-Verlauf FhDG_200_7.0_25

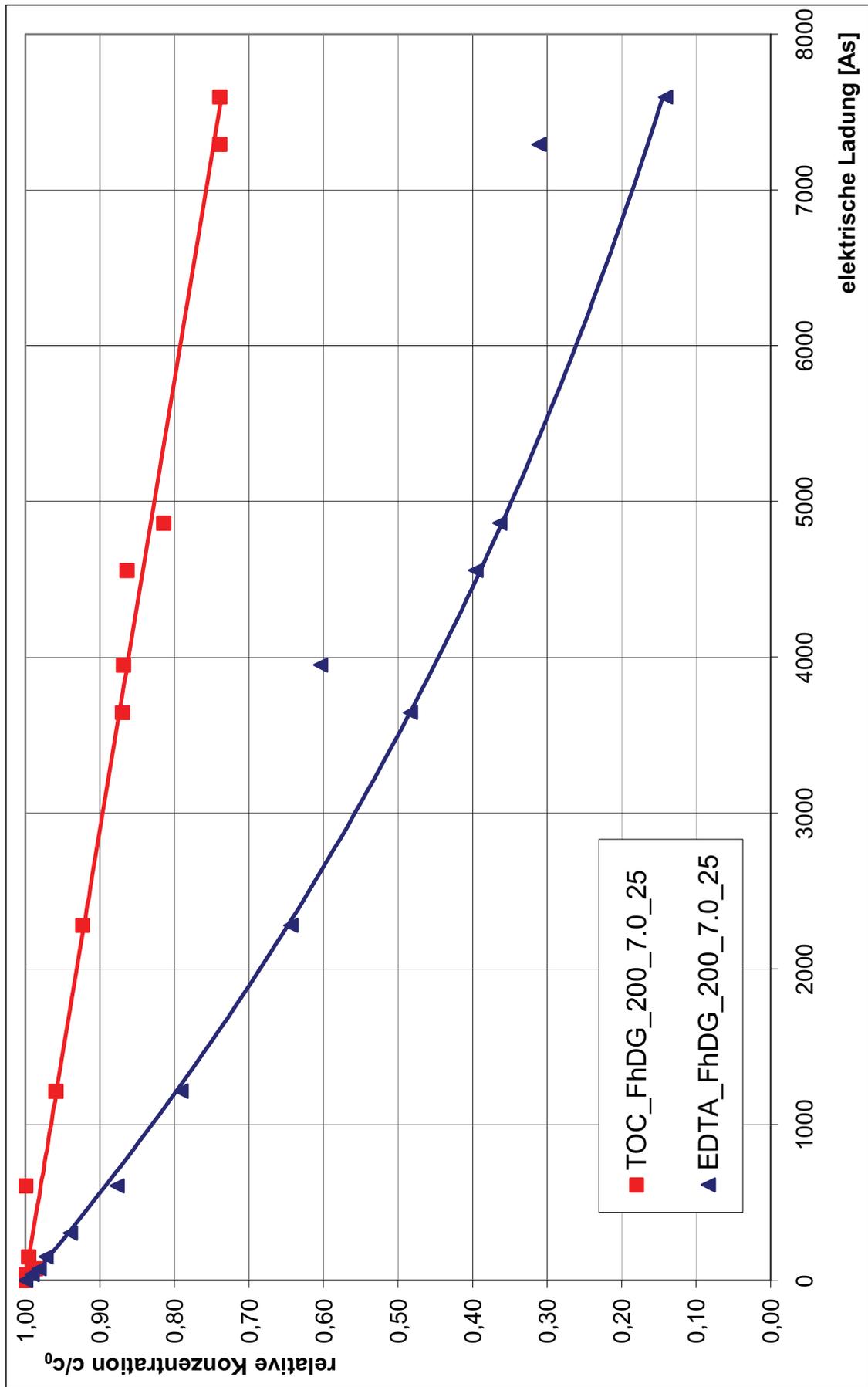


Abbildung 46: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_200_7.0_25

Versuch: **FhDG_20_9.0_25**

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,042 A

Stromdichte: 20 A/m²

Spannung (Start): 6,2 V

pH-Wert (Start): 8,97 pH mit NaOH eingestellt

Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	6,2	8,97	0,045	0,00	1,00	1,00
2	25,0	6,1	8,91	0,042	12,60	1,00	1,00
3	25,0	6,1	8,76	0,042	37,80	0,98	1,00
4	25,0	6,1	8,45	0,042	75,60	0,97	1,00
5	25,0	6,1	7,57	0,042	151,20	0,94	0,99
6	25,0	6,2	6,98	0,042	302,40	0,69	0,97
7	25,0	6,2	6,70	0,042	607,32	0,79	0,94
8	25,0	6,3	6,59	0,042	1197,00	0,42	0,88
9	25,0	6,6	6,42	0,042	3628,80	0,15	0,61
10	25,0	6,6	6,36	0,042	3931,20	0,13	0,58
11	25,0	6,7	6,23	0,042	4536,00	0,07	0,53
12	25,0	6,7	6,16	0,042	4825,80	0,04	0,51
13	25,0	6,9	4,34	0,042	7257,60	0	0,34
14	25,0	7,0	4,16	0,042	7560,00	0	0,32

Tabelle 24: Versuchsprotokoll FhDG_20_9.0_25

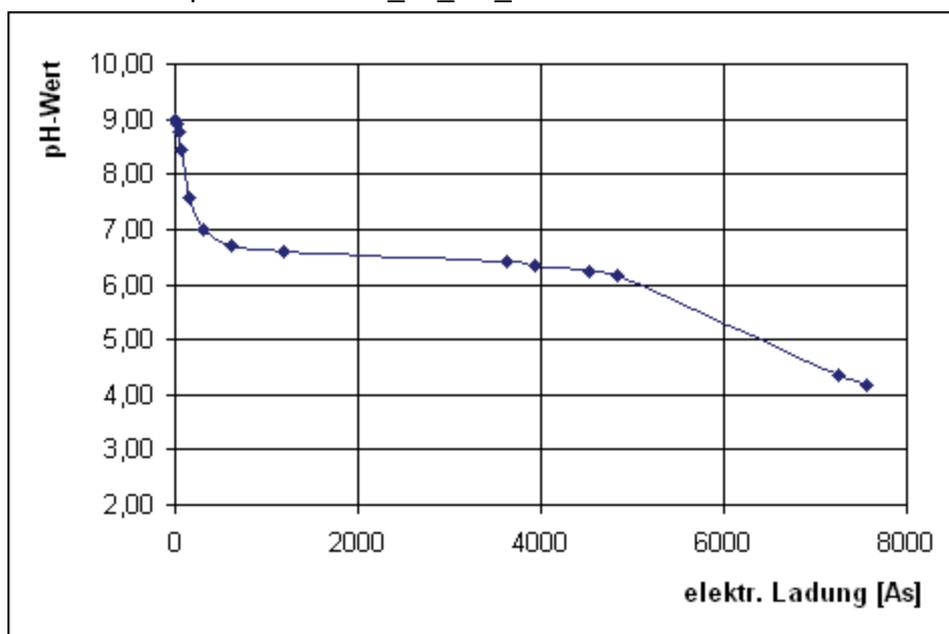


Abbildung 47: pH-Wert-Verlauf FhDG_20_9.0_25

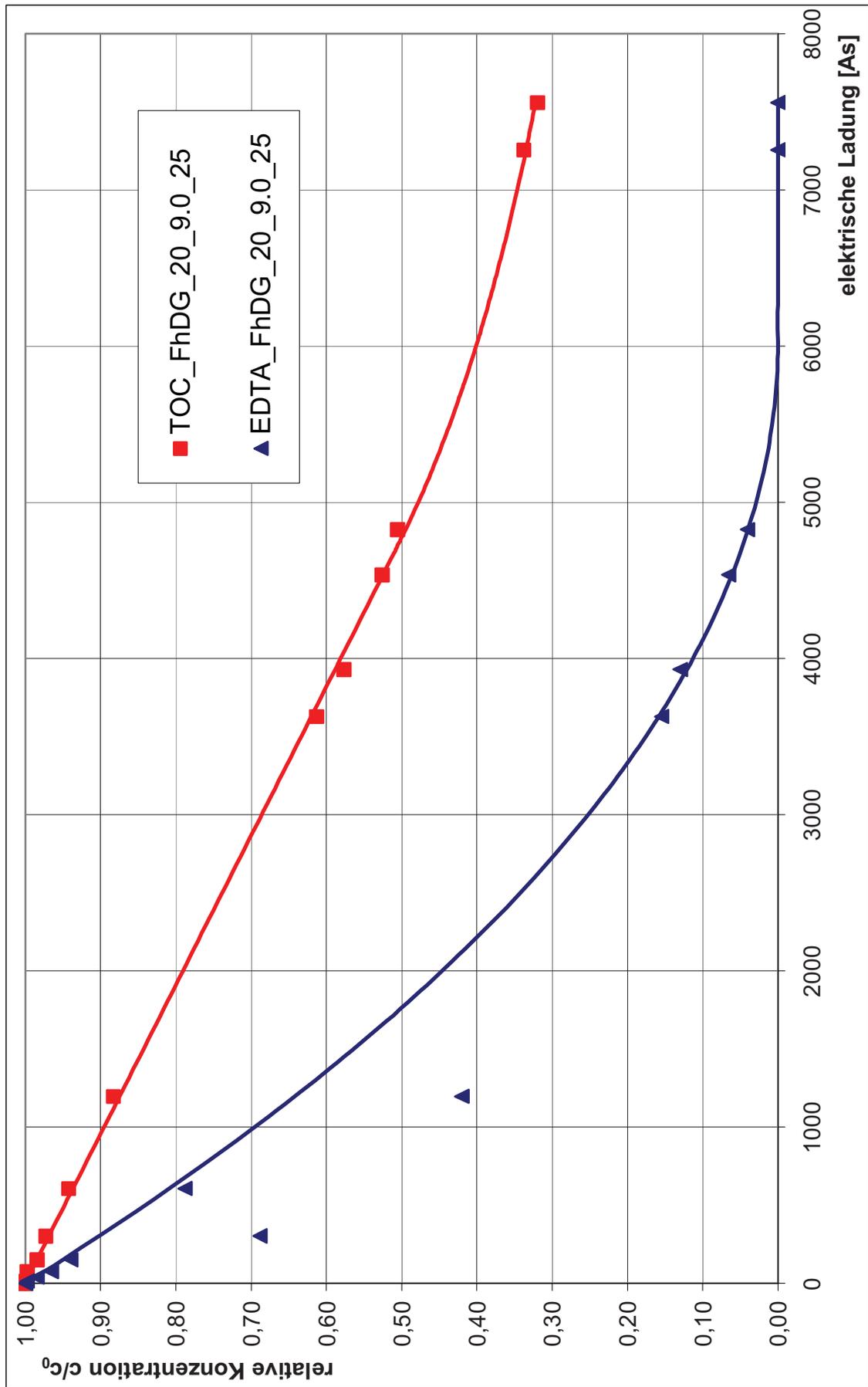


Abbildung 48: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_20_9.0_25

Versuch:

FhDG_200_9.0_25

Elektroden: Anode Fraunhofer Diamant
Kathode Graphit

Elektrolyt: 0,05 M Na₂SO₄
1,34 mmol/l EDTA

Stromstärke: 0,422 A

Stromdichte: 200 A/m²

Spannung (Start): 22,3 V

pH-Wert (Start): 8,95 pH mit NaOH eingestellt

Temperatur: 25,0 °C

Probe Nr.	T [°C]	U [V]	pH-Wert [-]	I [A]	Q [As]	EDTA-Degr. [-]	TOC-Abbau [-]
1	25,0	22,3	8,95	0,422	0,00	1,00	1,00
2	25,0	22,4	9,00	0,422	37,98	1,00	1,00
3	25,0	22,4	8,99	0,422	75,96	0,96	1,00
4	25,0	22,6	8,95	0,422	151,92	1,00	1,00
5	25,0	22,6	8,87	0,422	303,84	0,92	1,00
6	25,0	22,5	8,71	0,422	607,68	1,00	0,99
7	25,0	22,6	8,43	0,422	1215,36	0,74	0,98
8	25,0	22,8	8,02	0,422	2278,80	0,64	0,94
9	25,0	23,1	7,61	0,422	3646,08	0,49	0,90
10	25,0	23,4	7,59	0,422	3949,92	0,46	0,91
11	25,0	23,6	7,52	0,422	4557,60	0,55	0,87
12	25,0	23,1	7,40	0,422	4861,44	0,48	0,86
13	25,0	23,4	7,33	0,422	7292,16	0,13	0,78
14	25,0	23,6	7,31	0,422	7596,00	0,13	0,77

Tabelle 25: Versuchsprotokoll FhDG_200_9.0_25

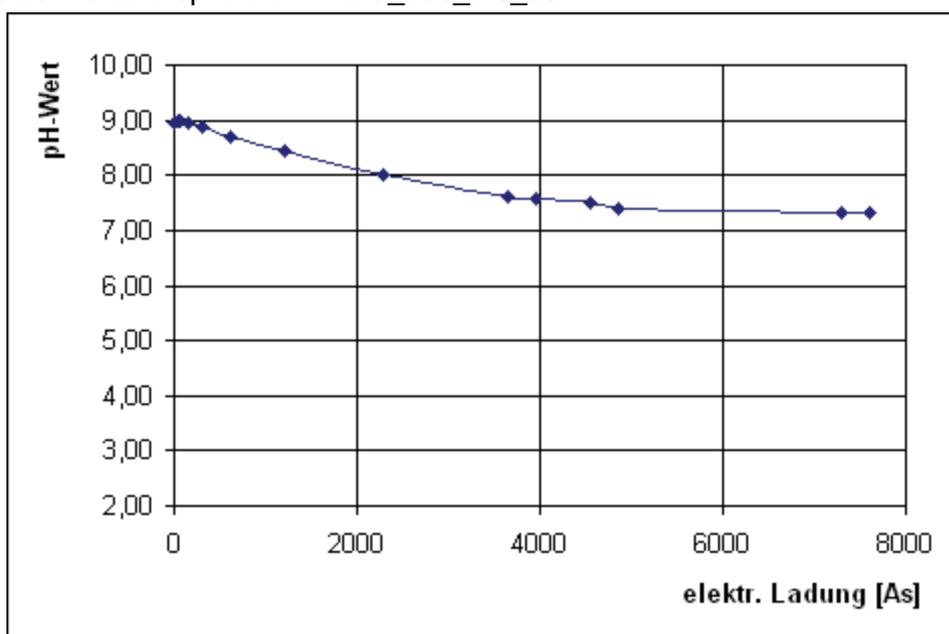


Abbildung 49: pH-Wert-Verlauf FhDG_200_9.0_25

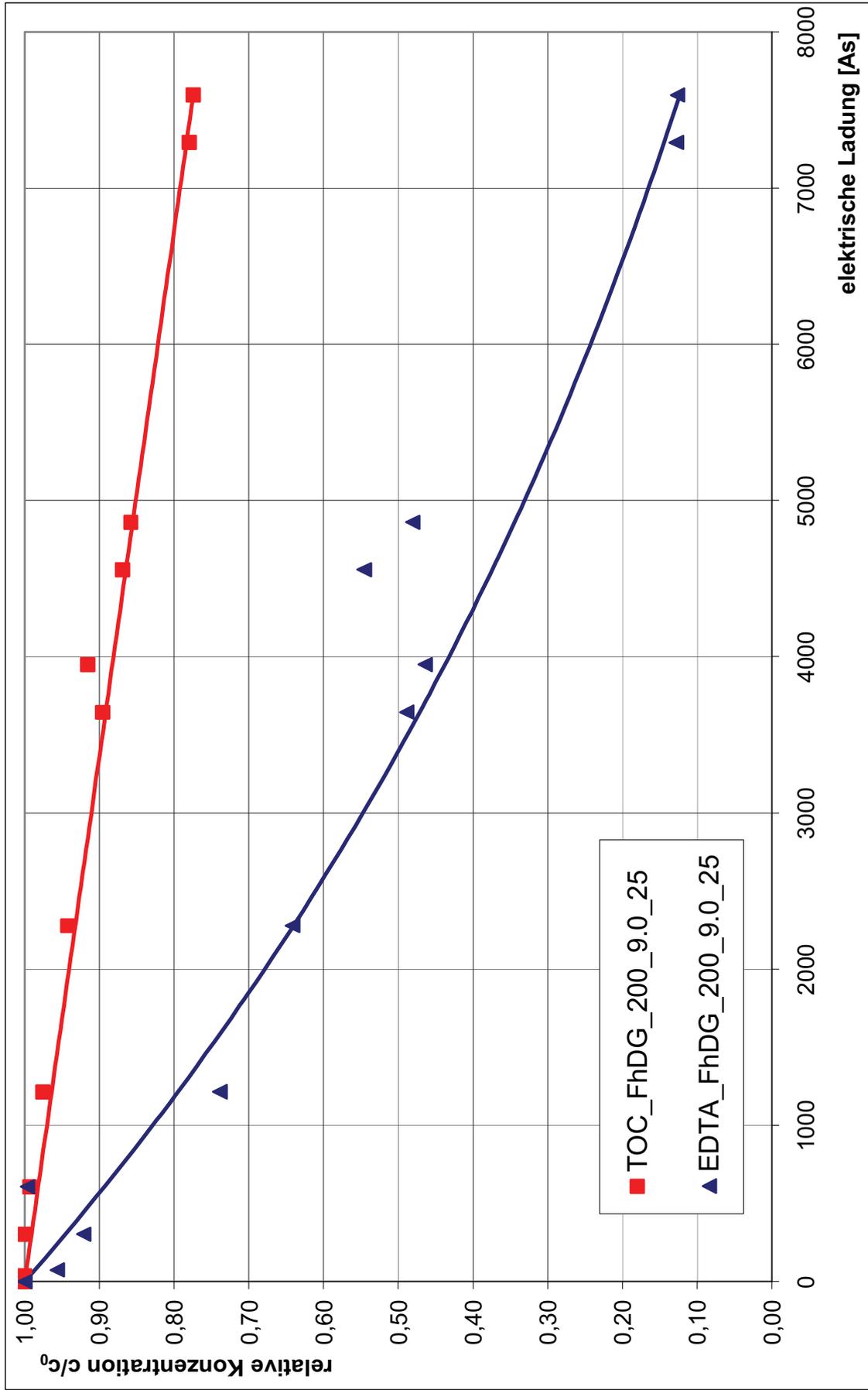


Abbildung 50: EDTA-Degradation bzw. TOC-Abbaukurve FhDG_200_9.0_25

