

Die Abreinigung der wässrigen Phase des thermokatalytischen Reforming (TCR®) von Klärschlamm mittels innovativer elektrochemischer Prozesstechnik und begleitender Gewinnung von Wertstoffen

Der Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

Dr.-Ing.

vorgelegt von
Christopher Kick, M.Sc.
aus Weiden i.d.OPf.

Als Dissertation genehmigt

von der Technischen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 13.10.2022

Gutachter: Prof. Dr. Andreas Hornung

Prof. Dr.-Ing. Eberhard Schlücker

Publikationsliste des Autors im Zusammenhang mit der vorliegenden Dissertation

Im Rahmen dieser Dissertation wurden mehrere Publikationen angefertigt, welche nachfolgend gelistet sind. Diese, teils mit mehreren Autoren gemeinsam verfassten wissenschaftlichen Arbeiten enthalten Teile dieser Arbeit oder Vorarbeiten dazu. Die Konzepterstellung, Methodik, Versuchsdurchführung bzw. Versuchsbetreuung, die Ergebnisauswertung bzw. deren Überprüfung sowie die Interpretation der Ergebnisse stammen jedoch vom Promotionskandidaten selbst. Eine Ausnahme stellt die Arbeit mit dem Titel „Thermo-Catalytic Reforming (TCR) - an important link between waste management and renewable fuels as part of the energy transition“ dar. Hier beschränkt sich die Mitwirkung des Kandidaten auf das Kapitel „Treatment of the Aqueous Phase“

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften:

Kick, C., Uchaikina, A., Apfelbacher, A., Daschner, R., Helmreich, B., & Hornung, A. (2022). Aqueous phase of thermo-catalytic reforming of sewage sludge—quantity, quality, and its electrooxidative treatment by a boron-doped diamond electrode. *Separation and Purification Technology*, 120392. doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120392

Kick, C., Apfelbacher, A., Daschner, R., & Hornung, A. (2021). Development of a mathematical model to calculate the energy savings and the system running costs through hydrogen recovery in wastewater electrolysis cells. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 210, 44-53. doi: 10.5004/dwt.2021.26583

Kick, C., Apfelbacher, A., Daschner, R., Hornung, A. (2021). Development of a Purification Strategy for the Aqueous Phase from Biomass Pyrolysis - Recovery of Valuable Products. *29th European Biomass Conference and Exhibition*, 808 – 810. doi: 10.5071/29thEUBCE2021-3BV.2.1

Hornung A., Ouadi M., Jahangiri H., Kick C., Deinert L., Meiller M., Meyer B., Daschner R., Apfelbacher A., Eder S., Grundwald J. Thermo-Catalytic Reforming (TCR) - an important link between waste management and renewable fuels as part of the energy transition. Accepted with minor revisions for publication in the journal of *Applications in Energy and Combustion Science* on 24 March 2022.

Veröffentlichungen auf Konferenzen:

Kick C., Apfelbacher A., Daschner R., Hornung, A. (2021). Development of a purification strategy for the aqueous phase from biomass pyrolysis-Recovery of valuable products. Posterbeitrag. *29th European Biomass Conference and Exhibition*, 27.04.2021, online.

Kick C. (2021). Electrooxidation of the pyrolysis aqueous phase on boron-doped diamond electrodes. Mündliche Präsentation, *International Conference on Analytical and Applied Pyrolysis (ePYRO2021)*, 13.04.2021, online.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Analyse der chemischen Zusammensetzung der wässrigen Phase aus der Konversion von getrocknetem Klärschlamm mittels des thermo-katalytischen Reforming (TCR®) Verfahrens. Zudem wird eine 3-stufige Reinigungsstrategie vorgestellt, die eine weitgehende Reinigung dieser wässrigen Phase bei gleichzeitiger Gewinnung von Sekundärrohstoffen erlaubt.

Ziel der Untersuchungen ist die Vorbehandlung der wässrigen Phase als Voraussetzung zur abschließenden Reinigung in einer Kläranlage und die damit verbundene Rückgewinnung von Rohstoffen als Alternative zur bislang praktizierten Entsorgung in einer Sonderabfallverbrennung.

Die Entwicklung der Reinigungsstrategie erfolgt basierend auf der Analyse der chemischen Zusammensetzung der wässrigen Phase unter Berücksichtigung rechtlicher Rahmenbedingungen und daraus resultierenden wirtschaftlichen Folgen.

Die auf einer Elektrooxidation mittels Bor-dotierter Diamantelektroden aufbauende Reinigungsstrategie erlaubt eine Reduktion des organischen Kohlenstoffs von über 80 %. Der anorganische Kohlenstoff kann nahezu komplett, das enthaltene Ammoniak zu über 90 % entfernt werden. Die enthaltenen Verbindungen können dabei in Form von Kalk bzw. Ammoniumsulfat rückgewonnen werden. Zusätzlich kann während der elektrooxidativen Behandlung der wässrigen Phase Wasserstoff gewonnen werden.

Die entwickelte Reinigungsstrategie weist deutliche Vorteile gegenüber der bislang praktizierten Entsorgung der wässrigen Phase auf. So erlaubt die entwickelte Reinigungsstrategie eine am Standort der TCR®-Anlage durchführbare Vorreinigung der wässrigen Phase bei gleichzeitiger Wertstoffgewinnung. Während der Vorbehandlung können dabei durchschnittlich 307 g Kalk und 160 g Ammoniumsulfat pro Liter wässriger Phase gewonnen werden. Zusätzlich können ca. 15 % der für die Entfernung des organischen Kohlenstoffs erforderlichen elektrischen Energie in Form von Wasserstoff rückgewonnen werden.

Offene Fragen sind unter anderem eine mögliche Integration der entwickelten Reinigungsstrategie in den TCR®-Prozess sowie eine umfassende Betrachtung der Wirtschaftlichkeit. Sobald diese Fragen geklärt sind, kann die entwickelte Reinigungsstrategie im industriellen Maßstab getestet und etabliert werden.

Abstract

The present work deals with the analysis of the chemical composition of the aqueous phase from the conversion of dried sewage sludge by means of the thermo-catalytic reforming (TCR[®]) process. In addition, a 3-step purification strategy is presented that allows extensive purification of this aqueous phase while recovering secondary raw materials.

The aim of the investigations is the pretreatment of the aqueous phase as a prerequisite for the final purification in a wastewater treatment plant and the associated recovery of raw materials as an alternative to the currently practiced disposal in a hazardous waste incineration.

The development of the purification strategy is based on the analysis of the chemical composition of the aqueous phase, taking into account the legal framework and the resulting economic consequences.

The cleaning strategy, which is focused on electrooxidation by means of boron-doped diamond electrodes, allows a reduction of the organic carbon of more than 80 %. The inorganic carbon can be removed almost completely, and the ammonia contained can be removed by more than 90 %. The mentioned chemical compounds can be recovered in the form of lime or ammonium sulfate. In addition, hydrogen can be recovered during the electrooxidative treatment of the aqueous phase.

The here developed cleaning strategy has clear advantages over the disposal of the aqueous phase practiced to date. For example, the cleaning strategy developed allows the aqueous phase to be pre-cleaned at the TCR[®] plant site, while at the same time recovering valuable materials. During pretreatment, an average of 307 g of lime and 160 g of ammonium sulfate per liter of aqueous phase can be recovered. In addition, approx. 15 % of the electrical energy required for the removal of the organic carbon can be recovered in the form of hydrogen.

Open questions include a possible integration of the developed cleaning strategy into the TCR[®] process as well as a comprehensive consideration of the economic efficiency. As soon as these questions have been clarified, the developed cleaning strategy can be tested and established on an industrial scale.

Vorwort und Danksagung

“Wonder is the seed of knowledge” — Sir Francis Bacon

Sir Francis Bacon erkannte bereits vor ca. 400 Jahren für sich, dass es die Verwunderung ist, die den Grundstein für Wissen legt. Ich bin derselben Auffassung. Die Verwunderung stellt den Antrieb und die Quelle der Energie, die erforderlich ist einen bis dahin unverständenen Sachverhalt durch systematische und teils aufwändige und langwierige Untersuchungen in Verständliches zu verwandeln.

Der Zugriff zu dieser Energiequelle ist jedoch aus meiner Sicht abhängig von einer Vielzahl von Faktoren und stark bedingt durch das unmittelbare politische und soziale Umfeld in dem man sich befindet.

In diesem Zusammenhang fühle ich mich dankbar, dass ich wohlbehütet in einem so schönen Land wie Deutschland als Teil der europäischen Union im Schutzmantel der Demokratie aufgewachsen bin und ich in meinem Leben schon eine Vielzahl an Menschen kennenlernen durfte, mit denen ich teils eine tiefe Freundschaft verbinde.

Diese soziale Geborgenheit ebnete den Weg um mein berufliches Leben im Jahr 2018 neu auszurichten und der Verwunderung darüber nachzugehen, wie aus Biomasse Treibstoff gewonnen werden kann und wie die dabei entstehende wässrige Phase gereinigt und Wertstoffe daraus rückgewonnen werden können.

Allen, die mich auf dem Weg der Entschlüsselung dieser Verwunderung begleitet haben, möchte ich an dieser Stelle für ihre Hilfe und Unterstützung von ganzem Herzen danken!

Besonderer Dank gilt dabei:

Professor Andreas Hornung für die Möglichkeit der Promotion, für sein stets offenes Ohr und seine inspirierenden Denkanstöße.

Dem Fraunhofer Institut UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg für die Bereitstellung der technischen und finanziellen Unterstützung, ohne welche meine Promotion nicht möglich gewesen wäre.

Meinen Kollegen am Fraunhofer UMSICHT, die mir beim Umsetzen meiner Ideen geholfen haben und auf die ich mich immer verlassen konnte!

Herrn Eberhard Schlücker für die Übernahme der Aufgabe als Zweitgutachter.

Meiner Familie und meinen Freunden für ihre Liebe, Freundschaft und Ermutigung zur Bewältigung dieser Aufgabe!

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	XII
Abkürzungsverzeichnis	XIV
Symbolverzeichnis und Konstanten.....	XVI
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Wässrige Phasen aus thermochemischen Konversionsverfahren	3
2.2 Chemisch-physikalische Abwasserreinigung	6
2.3 Elektrooxidation an Bor-dotierten Diamantelektroden	9
2.4 Rechtliche Rahmenbedingungen für das Einleiten von Abwasser	18
3 Stand der Technik.....	21
3.1 Vermeidung, Verwertung und Entsorgung wässriger Phasen aus dem TCR®-Prozess.....	21
4 Forschungsstand und -lücke	24
5 Methodik	26
5.1 Rechtliche Einordnung und Ableitung von Reinigungszielen	26
5.2 Experimentelle Aufbauten	27
5.2.1 Elektrooxidation	27
5.2.2 Decarbonisierung	39
5.2.3 Ammoniakstrippung.....	40
5.3 Versuchsdurchführung.....	42
5.3.1 Elektrooxidation	42
5.3.2 Decarbonisierung	46
5.3.3 Ammoniakstrippung.....	47
5.4 Analysemethoden	48
5.4.1 Analytik der Einsatzstoffe	48
5.4.2 Analytik der wässrigen Phase	49
5.4.3 Analytik des Elektrolysegas	51
5.5 Berechnungsmethoden.....	52
5.5.1 Gasmenge und Zusammensetzung	52
5.5.2 Beurteilung der Elektrooxidationseffizienz	52
5.6 Simulation der Betriebskosten für die Elektrooxidation	53
5.6.1 Herleitung theoretischer Zusammenhänge zur Abschätzung der Wirtschaftlichkeit ...	53
6 Ergebnisse	55
6.1 Produktwassermenge der entstehenden wässrigen Phase.....	55
6.2 Chemische Zusammensetzung der wässrigen Phase.....	56

6.3	Entwickelte Reinigungsstrategie.....	61
6.4	Ergebnisse der Elektrooxidation in der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle.....	62
6.4.1	Einfluss der Stromdichte	62
6.4.2	Einfluss des Abwasserdurchflusses	73
6.4.3	Einfluss des Gehalts an Gesamt-Ammoniak -Stickstoff.....	76
6.5	Ergebnisse der Elektrooxidation in der geteilten Abwasserelektrolysezelle.....	81
6.5.1	Decarbonisierungsergebnisse	85
6.5.2	Strippungsergebnisse	87
6.6	Ergebnisse der Simulation der Elektrooxidationsbetriebskosten.....	89
7	Diskussion	94
7.1	Produktwassermenge der entstehenden wässrigen Phase.....	94
7.2	Chemische Zusammensetzung der wässrigen Phase.....	95
7.2.1	Effekte der verwendeten Kondensationstechnologie.....	97
7.3	Interpretation der Elektrooxidationsergebnisse ungeteilte Abwasserelektrolysezelle	97
7.3.1	Einfluss der Stromdichte	98
7.3.2	Einfluss des Abwasserdurchflusses	103
7.3.3	Einfluss des Gehalts an Gesamt-Ammoniak -Stickstoff.....	104
7.4	Interpretation der Elektrooxidationsergebnisse der geteilten Abwasserelektrolysezelle ..	104
7.5	Interpretation der Decarbonisierungsergebnisse.....	107
7.6	Interpretation der Strippungsergebnisse	108
7.7	Interpretation der Simulationsergebnisse der Betriebskosten für die Elektrooxidation	109
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	111
9	Summary and Outlook	115
	Literaturverzeichnis.....	I
Anhang		VI

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Biomasseumwandlung mittels des thermo-katalytischen Reformings inkl. entstehender Produkte. Adaptiert aus [7]	1
Abbildung 2: Übersicht Abwasserreinigungstechnologien in Abhängigkeit der vorliegenden Verunreinigungen	7
Abbildung 3: Oxidationspotential verschiedener Anodenmaterialien. Adaptiert aus [34]	10
Abbildung 4: Entwicklung des CSB bzw. des ICE als Funktion der Zeit bzw. der spezifischen Ladung. a) Stromkontrollierter Bereich, b) Massentransportkontrollierter Bereich. Abbildung adaptiert aus [34]	12
Abbildung 5: Schematische Darstellung einer einfachen Abwasserelektrolysezelle	15
Abbildung 6: Einleitearten gemäß Wasserhaushaltsgesetz	19
Abbildung 7: Integrierte Vergasung der Kohle zur Wärmebereitstellung	22
Abbildung 8: Bor-dotierte Diamantelektrode auf Niobträger.....	27
Abbildung 9: Edelstahlelektrode (Materialnr: 1.4301).....	27
Abbildung 10: Prototyp der ersten Elektrolysezelle mit PPMA-Gehäuse	28
Abbildung 11: Erster Versuchsstand unter Laborabzug mit Umlaufkühlung.....	28
Abbildung 12: Von der Firma DiaCCon GmbH erworbene Abwasserelektrolysezelle mit teilbarem PP-Gehäuse, 2 Edelstahlkathoden und einer BDD-Diamantelektrode.....	29
Abbildung 13: Verfahrenstechnische Darstellung des Elektrooxidationsversuchsstandes mit ungeteilter Abwasserelektrolysezelle.....	30
Abbildung 14: Fotografische Darstellung des Elektrooxidationsversuchsstandes mit ungeteilter Abwasserelektrolysezelle	30
Abbildung 15: CAD-Zeichnung der neuentwickelten, geteilten Abwasserelektrolysezelle	35
Abbildung 16: Explosionszeichnung der neuentwickelten Elektrolysezelle und perforierter Separatorhalter zur Separatorenstabilisierung	35
Abbildung 17: Elektrodenstack mit dazwischenliegendem Separator (Celgard 3501) und Separatorhalter.....	35
Abbildung 18: Eingebauter Elektrodenstack in die neu entwickelte, geteilte Abwasserelektrolysezelle	35
Abbildung 19: Verfahrenstechnische Darstellung des Elektrooxidationsversuchsstandes	36
Abbildung 20: Fotografische Darstellung des Elektrooxidationsversuchsstandes mit geteilter Abwasserelektrolysezelle	36
Abbildung 21: Versuchsaufbau zur Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs aus der wässrigen Phase.....	39
Abbildung 22: Versuchsstand zur Strippung von Ammoniak aus der wässrigen Phase nach vorheriger elektrooxidativer Behandlung sowie vorheriger Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs	40
Abbildung 23: Versuchsstand zur Strippung von Ammoniak aus der wässrigen Phase ohne vorherige elektrooxidative Behandlung	41
Abbildung 24: Darstellung der erworbenen Separatoren.....	44

Abbildung 25: Übersicht Produktwasseranfall in Abhängigkeit der Reformierungstemperatur	56
Abbildung 26: Prozentualer Anteil der Elemente C, N und S in der wässrigen Phase bezogen auf ihre ursprüngliche Menge im feuchten Einsatzstoff.....	57
Abbildung 27: Zusammensetzung der wässrigen Phase aus Klärschlamm im Hinblick auf die Konzentration wichtigster Abwasserparameter.....	58
Abbildung 28: GC-MS Analysen wässriger Phasen aus Klärschlamm.....	59
Abbildung 29: Resultierende Farbe der wässrigen Phasen aus Klärschlamm.....	60
Abbildung 30: Entwickelte Reinigungsstrategie basierend auf Voruntersuchungen der wässrigen Phase aus Klärschlamm	61
Abbildung 31: Verlauf von NPOC, IC und TC der Versuchsreihe EO_TCR_100 (100 mA/cm ² ; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche EO_TCR_100_4-6. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen	63
Abbildung 32: Verlauf der CSB-Konzentration sowie der Stromausbeute ICE der Versuchsreihe EO_TCR_100 (100 mA/cm ² ; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche EO_TCR_100_4-6. Die Standardabweichung ist dabei für die CSB-Konzentration in Form einer Füllfläche und für den ICE als Fehlerbalken dargestellt.....	64
Abbildung 33: Verlauf des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase sowie der Zellspannung der Versuchsreihe EO_TCR_100 (100 mA/cm ² ; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche EO_TCR_100_4-6. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche dargestellt.....	65
Abbildung 34: Entwicklung der Zusammensetzung der Stickstoffverbindungen der Versuchsreihe EO_TCR_100 (100 mA/cm ² ; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche EO_TCR_100_4-6. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche bzw. für den NO ₃ -N-Verlauf als Fehlerbalken dargestellt	66
Abbildung 35: Verlauf von NPOC, IC und TC der Versuchsreihe EO_TCR_75 (75 mA/cm ² ; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen.....	66
Abbildung 36: Verlauf der CSB-Konzentration sowie der Stromausbeute ICE der Versuchsreihe EO_TCR_75 (75 mA/cm ² ; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche EO_TCR_75. Die Standardabweichung ist dabei für die CSB-Konzentration in Form einer Füllfläche und für den ICE als Fehlerbalken dargestellt.....	67
Abbildung 37: Verlauf des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase sowie der Zellspannung der Versuchsreihe EO_TCR_75 (75 mA/cm ² ; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche dargestellt	68
Abbildung 38: Entwicklung der Zusammensetzung der Stickstoffverbindungen der Versuchsreihe EO_TCR_75 (75 mA/cm ² ; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche bzw. für den NO ₃ -N-Verlauf als Fehlerbalken (nicht sichtbar aufgrund des geringen Fehlers) dargestellt	69
Abbildung 39: Verlauf von NPOC, IC und TC der Versuchsreihe EO_TCR_50 (50 mA/cm ² ; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen.....	70

Abbildung 40: Verlauf der CSB-Konzentration sowie der Stromausbeute ICE der Versuchsreihe EO_TCR_50 (50 mA/cm ² ; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche EO_TCR_50 bis zu einer Ladung von 75 Ah/l. Die Standardabweichung ist dabei für die CSB-Konzentration in Form einer Füllfläche und für den ICE als Fehlerbalken dargestellt. Ab 75 Ah/l entsprechen die Werte den Ergebnissen des Versuchs EO_TCR_50_4.....	71
Abbildung 41: Verlauf des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase sowie der Zellspannung der Versuchsreihe EO_TCR_50 (50 mA/cm ² ; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche dargestellt	71
Abbildung 42: Entwicklung der Zusammensetzung der Stickstoffverbindungen der Versuchsreihe EO_TCR_50 (50 mA/cm ² ; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche bzw. für den NO ₃ -N-Verlauf als Fehlerbalken (nicht sichtbar aufgrund des geringen Fehlers) dargestellt	72
Abbildung 43: Verlauf von NPOC, IC und TC der Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L (50 mA/cm ² ; 3,7 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen.....	73
Abbildung 44: Verlauf der CSB-Konzentration sowie der Stromausbeute ICE der Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L (50 mA/cm ² ; 3,7 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuchsreihe. Die Standardabweichung ist dabei für die CSB-Konzentration in Form einer Füllfläche und für den ICE als Fehlerbalken dargestellt ...	74
Abbildung 45: Verlauf des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase sowie der Zellspannung der Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L (50 mA/cm ² ; 3,7 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche dargestellt	74
Abbildung 46: Entwicklung der Zusammensetzung der Stickstoffverbindungen der Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L (50 mA/cm ² ; 3,7 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche bzw. für den NO ₃ -N-Verlauf als Fehlerbalken (nicht sichtbar aufgrund des geringen Fehlers) dargestellt	75
Abbildung 47: Verlauf der CSB-Konzentration sowie der Stromausbeute ICE des Versuchs STR_EO_TCR_100 (100 mA/cm ² ; 3,0 l/min) nach vorheriger Ammoniakstrippung aus der wässrigen Phase.....	76
Abbildung 48: Verlauf des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase sowie der Zellspannung des STR_EO_TCR_100 (100 mA/cm ² ; 3,0 l/min) nach vorheriger Ammoniakstrippung aus der wässrigen Phase	77
Abbildung 49: Elektrolysegaszusammensetzung der Versuchsreihe EO_TCR_100 (100 mA/cm ² ; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuchsreihe	78
Abbildung 50: Spezifische Gasmenge des Elektrolysegases aller, gemäß Tabelle 9, durchgeführten Versuchsreihen. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der einzelnen Versuchsreihen. Die Signale wurden nachträglich geglättet.....	79
Abbildung 51: Spezifische Wasserstoffmenge aller, gemäß Tabelle 9, durchgeführten Versuchsreihen im Vergleich zur theoretisch maximal erzeugbaren Wasserstoffmenge. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der einzelnen Versuchsreihen. Die Signale wurden nachträglich geglättet	79

Abbildung 52: BDD-Schichtdickenbestimmung mittels Digitalmikroskop nach Beendigung der Versuchsreihen an der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle durch den Elektrodenhersteller DiaCCon GmbH	80
Abbildung 53: Fotografische Dokumentation der Elektroden zur Beurteilung des Elektrodenverschleißes	80
Abbildung 54: Spezifischer TOC-Abbau der Modelllösung für den jeweils verwendeten Separator. Zusätzlich rechts unten: Vergleich des spezifischen TOC-Abbaus zwischen den Versuchsreihen in Form eines Boxdiagramms	82
Abbildung 55: Elektrolysegaszusammensetzung der mittels unterschiedlicher Separatoren durchgeführten Elektrooxidationsversuche bei (100 mA/cm ² und 3,0 l/min). Rechts unten: Vergleich der spezifischen, kathodenseitig erfassten Gasmengen bei Einsatz unterschiedlicher Separatoren	83
Abbildung 56: Spezifische Wasserstoffmenge aller, gemäß Tabelle 13, erfolgreich durchgeführten Versuchsreihen im Vergleich zur theoretisch maximal erzeugbaren Wasserstoffmenge. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der einzelnen Versuchsreihen. Die Signale wurden nachträglich geglättet	84
Abbildung 57: Entwicklung der el. Leitfähigkeit sowie des pH-Werts bei der Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs aus der elektrooxidativ vorbehandelten wässrigen Phase EO_TCR_100 – Versuch 1 durch Zugabe von Ca(OH) ₂	86
Abbildung 58: Entwicklung der el. Leitfähigkeit sowie des pH-Werts bei der Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs aus der elektrooxidativ vorbehandelten wässrigen Phase EO_TCR_100 – Versuch 2 durch Zugabe von Ca(OH) ₂	86
Abbildung 59: a) Suspension aus wässriger Phase und CaCO ₃ , b) Abtrennung der Suspension mittels 15 µm Filterpapier und c) Getrocknetes CaCO ₃	87
Abbildung 60: Ammoniakstrippung mittels Luft aus der wässrigen Phase nach elektrooxidativer Behandlung und Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs. Ausgangsproben: EC_TCR_100-Versuch 1 und 2. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Standardabweichung ist dabei als Fehlerbalken dargestellt	88
Abbildung 61: Entwicklung des pH-Werts und der el. Leitfähigkeit der elektrooxidativ vorbehandelt und von anorg. Kohlenstoff befreiten wässrigen Phase während der Entfernung des TAN-Stickstoffs durch Lufteinblasung	88
Abbildung 62: a) Klare, wässrige Ammoniumsulfatlösung, b) Rückgewonnenes Ammoniumsulfat	89
Abbildung 63: Simulationsergebnisse für eine Stromdichte von 100 mA/cm ² und Stromkosten von 15 ct/kWh. a) Spezifische Betriebskosten ohne H ₂ -Rückgewinnung, b) Reale Betriebskosten mit H ₂ -Rückgewinnung, c) Theoretische Energieeinsparung durch H ₂ -Rückgewinnung, d) Reale Energieeinsparung durch H ₂ -Rückgewinnung, e) Spannungszunahme durch Separatordicke, f) Spannungszunahme durch elektrische Eigenschaften des Separators	91
Abbildung 64: Simulationsergebnisse für eine Stromdichte von 100 mA/cm ² und Stromkosten von 30 ct/kWh. a) Spezifische Betriebskosten ohne H ₂ -Rückgewinnung, b) Reale Betriebskosten mit H ₂ -Rückgewinnung	92
Abbildung 65: Simulationsergebnisse für eine Stromdichte von 50 mA/cm ² und Stromkosten von 15 ct/kWh. a) Spezifische Betriebskosten ohne H ₂ -Rückgewinnung, b) Reale Betriebskosten mit H ₂ -Rückgewinnung, c) Theoretische Energieeinsparung durch H ₂ -Rückgewinnung, d) Reale Energieeinsparung durch H ₂ -Rückgewinnung	93

Abbildung 66: Simulationsergebnisse für eine Stromdichte von 50 mA/cm ² und Stromkosten von 30 ct/kWh. a) Spezifische Betriebskosten ohne H ₂ -Rückgewinnung, b) Reale Betriebskosten mit H ₂ -Rückgewinnung	93
Abbildung 67: Vergleich des Produktwasseranfalls mit dem Produktwasseranfall aus nichtkatalytischen Schnellpyrolyseverfahren beschrieben in [12, 57, 67]	94
Abbildung 68: Vergleich der theoretischen Stromausbeute mit real ermittelten Werten. Mit zunehmender spez. Ladung sinkt die Stromausbeute aufgrund sinkender Organikkonzentration in den wässrigen Phasen. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche, die Fehlerbalken den Standardabweichungen	99
Abbildung 69: Umbau der organischen Stickstoffverbindungen in anorganische Formen während der elektrooxidativen Behandlung der wässrigen Phasen. Versuchsreihen EO-TCR_100 - EO_TCR_50. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche	102
Abbildung 70: Vergleich der theoretischen Stromausbeute mit real ermittelten Werten. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen	104
Abbildung 71: GC-MS Analysen wässriger Phasen aus Holz-Hackschnitzel (Beispielhaft)	VI
Abbildung 72: GC-MS Analysen wässriger Phasen aus Gärrest (Beispielhaft)	VI
Abbildung 73: Entwicklung des Wassergehalts der Versuche 1 und 2 der Versuchsreihe EO_TCR_100 (100 mA/cm ² ; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert aus mindestens drei Messungen. Die Standardabweichung ist dabei in Form eines Fehlerbalkens dargestellt	VII
Abbildung 74: Entfärbung der wässrigen Phase des ersten Versuchs der EO_TCR_100 (100 mA/cm ² ; 3,0 l/min) Versuchsreihe	VIII
Abbildung 75: Färbung entstehender wässriger Phasen (1:100 verdünnt) in Abhängigkeit des Einsatzstoffes. (22, 23, V3, 46, 47) Klärschlamm; (24, 27) Pferdemist; (25) Chromfalzspäne; (28) Geäscherte Rinderhaare; (42, 44) Biertreber; (48) Gärrest	VIII
Abbildung 76: Verunreinigte Ammoniumsulfatlösung durch Organikverschleppung aus der unbehandelten wässrigen Phase bei der Ammoniakstrippung	VIII
Abbildung 77: Analyse des bei der Decarbonisierung der wässrigen Phase gewonnenen Kalks	IX
Abbildung 78: Elektrolysegaszusammensetzung der Versuchsreihen EO_TCR_75, EO_TCR_50 und EO_TCR_50_3.7L. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuchsreihe	XI
Abbildung 79: Disintegration des Separators Papins der Firma Unifrax Limited nach Durchfeuchtung	XII
Abbildung 80: Mikroskopaufnahmen der getesteten Separatoren	XIII

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Publikationen in Zusammenhang mit dem TCR®-Verfahren unter Angabe der Menge und teilweise der Zusammensetzung der wässrigen Phase	4
Tabelle 2: Oxidationspotential verschiedener Oxidationsmittel.....	8
Tabelle 3: Abschätzung der sich einstellenden Leerlaufspannung	16
Tabelle 4: Literaturüberblick zur Zusammensetzung und Entsorgung der wässrigen Phase der thermochemischen Umwandlung von Klärschlamm mittels verschiedener Pyrolysetechniken.....	24
Tabelle 5: Darstellung der wichtigsten verfahrenstechnischen Komponenten des Versuchsaufbaus mit ungeteilter Abwasserelektrolysezelle	32
Tabelle 6: Darstellung der wichtigsten verfahrenstechnischen Komponenten des Versuchsaufbaus mit geteilter Abwasserelektrolysezelle	38
Tabelle 7: Darstellung der wichtigsten verfahrenstechnischen Komponenten des Versuchsaufbaus zur Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs aus der wässrigen Phase.....	40
Tabelle 8: Darstellung der wichtigsten verfahrenstechnischen Komponenten des Versuchsaufbaus zur Entfernung des Ammoniaks aus der wässrigen Phase	41
Tabelle 9: Durchgeführte Elektrooxidationsversuche zur Verifizierung des Einflusses der Stromdichte sowie der Durchflussrate der wässrigen Phase	42
Tabelle 10: Werte wichtiger Abwasserparameter der unverdünnten für die Elektrooxidation verwendeten Ausgangsproben.....	42
Tabelle 11: Erforderliche Separatoreigenschaften sowie mögliche Materialien gemäß [33].....	43
Tabelle 12: Übersicht über die erworbenen Separatoren für den Einsatz in der geteilten Abwasserelektrolysezelle	45
Tabelle 13: Durchgeführte Elektrooxidationsversuche in der neu entwickelten, geteilten Abwasserelektrolysezelle	45
Tabelle 14: Zusammensetzung der Modelllösung für die Verwendung in der geteilten Abwasserelektrolysezelle	46
Tabelle 15: Durchgeführte Decarbonisierungsversuche	46
Tabelle 16: pH-Wert und el. Leitfähigkeit der für die Decarbonisierung verwendeten Ausgangsproben	46
Tabelle 17: Durchgeführte Versuche zur Strippung von NH ₃ aus der vorbehandelten wässrigen Phase.....	47
Tabelle 18: NH ₃ -Konz., pH-Wert und el. Leitfähigkeit der für die Strippung verwendeten, vorbehandelten Ausgangsproben	47
Tabelle 19: Durchgeführter Versuch zur Strippung von NH ₃ aus der unbehandelten Probe, sowie rel. Ausgangsparameter.....	48
Tabelle 20: Analytik der Einsatzstoffe	48
Tabelle 21: Analytik der wässrigen Phase	49
Tabelle 22: Übersicht Gasmessung und -analyse.....	51

Tabelle 23: Ergebnisse der Elementaranalyse, sowie Aschegehalt und Brennwert der verwendeten Klärschlämme	55
Tabelle 24: Ergebnisse der Elementaranalyse der wässrigen Phasen aus 13 Versuchen mit den in Tabelle 23 beschriebenen Klärschlämmen sowie Vergleich mit Literaturwerten aus [21].....	56
Tabelle 25: pH und elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Phase der in Abbildung 27 dargestellten Versuche	58
Tabelle 26: Mittels GC-MS identifizierte chemische Hauptgruppen in der wässrigen Phase aus Klärschlamm	59
Tabelle 27: CSB/TOC-Anteil der mittels GC-MS gefundenen Hauptkomponenten am Gesamt-CSB/TOC der wässrigen Phase TCR®300 V12.....	60
Tabelle 28: Erhöhung der Zellspannung durch Einbringung der getesteten Separatoren.....	85
Tabelle 29: Simulationsparameter basierend auf durchgeführten Elektrooxidationsversuchen zur Berechnung der Betriebskosten der Abwasserelektrolysezelle	90
Tabelle 30: Simulationsparameter zur Berechnung der Betriebskosten der Abwasserelektrolysezelle	90
Tabelle 31: Mögliche Gas-Karbonisat-Sekundärreaktionen, welche zu einer Veränderung der Menge des primär entstandenen Produktwassers führen.....	95
Tabelle 32: Gehalt von POC, NPOC, TOC im Versuch EO_TCR_50_3.7L_1.....	XI

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AbwV	Abwasserverordnung
AOP	Erweiterte Oxidationstechnologien (engl. Advanced oxidation processes)
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
AVV	Abfallverzeichnisverordnung
BDD	Bor-dotierten Diamantelektroden
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BVT	Beste Verfügbare Technologie
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition)
EDXRF	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. energy dispersive X-Ray fluorescence)
EO	Elektrooxidation
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
HMI	Human-Maschine Interface
HTC	Hydrothermale Karbonisierung
HTL	Hydrothermale Verflüssigung
IC	Anorganischer Kohlenstoffgehalt
ICE	Momentane Stromeffizienz (eng. Instantaneous current efficiency)
IE	Industrieemissionsrichtlinie
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IZÜV	Industriekläranlagenzulassungs- und Überwachungsverordnung
KrwG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
NH ₃ -N	Ammoniak-Stickstoff
NH ₄ ⁺ -N	Ammonium-Stickstoff
NO ₂ -N	Nitritstickstoff
NO ₃ -N	Nitratstickstoff
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
SCWG	Überkritische Wasservergasung
SHE	Standardwasserstoffelektrode (engl. Standard Hydrogen Electrode)
TAN-Stickstoff, bzw. TAN-N	Summe Ammoniak-Stickstoff und Ammonium-Stickstoff (engl. Total Ammonia Nitrogen)
TC	Gesamt-Kohlenstoffgehalt
TCR®	Thermo-katalytische Reformierung
TN _b	Gesamt gebundener Stickstoff
TOC	Organischer Kohlenstoff
TP	Gesamtphosphorgehalt
WGS	Wasser-Gas-Shift-Reaktion
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

Chemische Verbindungen

Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid
Cl ⁻	Chlorid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CO ₃ ²⁻	Carbonat
H ₂ O	Wasser
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat
IrO ₂	Iridium(IV)-oxid
KH ₂ PO ₄	Kaliumdihydrogenphosphat
KOH	Kaliumhydroxid
NH ₃	Ammoniak
NO _x	Stickoxide
S ₂ O ₈ ²⁻	Peroxodisulfat
SiO ₂ /CaO/MgO	Siliciumdioxid/Calciumoxid/Magnesiumoxid
SO ₄ ²⁻	Sulfat
Ti/IrO ₂	Titan/ Iridium(IV)-oxid

Einheiten

°C	Grad Celsius
Gt	Gigatonnen (= 10 ⁹ Tonnen)
m%	Massenprozent
ppm	Parts per Million

Symbolverzeichnis und Konstanten

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	m^2	Anodenoberfläche
$\ddot{A}_e$	g/Ah	Elektrochemisches Äquivalent
$A_{\text{VOL\%imElektrolysegas}}$	%	Volumenanteil der Komponente im Elektrolysegas
$A_{\text{VOL\%imGesamtgas}}$	%	Volumenanteil der Komponente im Gesamtgas
$BK_{Z(\text{CSB})}$	$\text{€/m}^3_{\text{Abwasser}}$	Spezifische Betriebskosten ohne H_2 -Rückgewinnung
$BK_{Z(\text{CSB}), \text{ mit } \text{H}_2}$	$\text{€/m}^3_{\text{Abwasser}}$	Spezifische Betriebskosten mit Wasserstoffrückgewinnung
C	o. E.	Kohlenstoffatom
C_{CSB}	$\text{g/l}_{\text{Abwasser}}$	Abgebaute CSB-Konzentration
CSB^0	mg/l	Anfänglicher CSB-Wert des Abwassers
CSB_{krit}	mg/l	Kritischer CSB-Gehalt
d	mm	Elektrodenabstand
d_{Sep}	mm	Separatordicke
e^-	o. E.	Elektron
E_{H_2}	kWh	Energie rückgewonnener Wasserstoff
$E_{\text{H}_2, \text{Einsparung, real}}$	%	Spezifische Energieeinsparung durch Wasserstoffrückgewinnung real
$E_{\text{H}_2, \text{Einsparung, theo}}$	%	Spezifische Energieeinsparung durch Wasserstoffrückgewinnung theoretisch
E_{sp}	$\text{kWh/kg}_{\text{CSB}}$	Spezifischer Energieverbrauch
H	o. E.	Wasserstoffatom
H^+	o. E.	Proton
HVV_{H_2}	$\text{kWh/m}^3_{\text{H}_2}$	Brennwert Wasserstoff
i	A/m^2	Stromdichte
I	A	Stromstärke
i_{lim}	A/m^2	Grenzstromdichte
k_m	m/s	Massentransportkoeffizient
M_e	o. E.	Metall-Anode
M	g/mol	Molare Masse
$M(\bullet\text{OH})$	o. E.	An Anodenoberfläche physisorbiertes Hydroxylradikal
m_{CSB}	gO_2	Abgebaute Organik
n	mol	Stoffmenge
n_e	o. E.	Anzahl an Oxidation beteiligter Elektronen
O	o. E.	Sauerstoffatom
$(\bullet\text{OH})$	o. E.	Hydroxylradikal
P_N	mbar	Druck bei Messung
Q	Ah	Elektrische Ladung
Q_{CSB}	$\text{Ah/m}^3_{\text{Abwasser}}$	Spezifische elektrische Ladung
r	$\text{mol O}_2/\text{m}^2\text{s}$	Umsetzungsrate Organik
R_{aq}	o. E.	Gelöste, organische Substanz
R_{El}	Ω	Elektrischer Widerstand des Elektrolyten
SK	€/kWh	Spezifische Stromkosten
t	s bzw. h	Beliebiger Zeitpunkt
T_i	K	Temperatur bei Messung
t_{krit}	s	Kritischer Zeitpunkt
U_0	V	Thermodynamische Gleichgewichtsspannung
U_{Sep}	V	Spannungsabfall durch Separator

U_z	V	Zellspannung
$V_{\text{Gaskomponente, normiert}}$	l_N/min	Absoluter, normierter Gasdurchfluss
$V_{\text{Gesamtgas, normiert}}$	l_N/min	Absoluter, normierter Gesamtgasdurchfluss
V_{H_2}	$\text{m}^3_{H_2}/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$	Spezifische Wasserstoffentstehungsrate
V_i	l	Volumen bei aktuellem Druck und Temperatur
V_N	l_N	Normvolumen
V_R	m^3	Volumen des Abwasserreservoirs (=Volumen des Elektrolyten)
α	o. E.	Gegenwärtige Stromdichte zur erforderlichen Stromdichte
η_{HER}	%	Effizienz der Wasserstoffentwicklung
η_{Ox}	%	Oxidationseffizienz
ρ_{H_2}	kg/m^3	Dichte Wasserstoff
σ	mS/cm	Elektrische Leitfähigkeit

Konstanten

Symbol	Wert und Einheit	Bedeutung
F	96.485 C/mol	Faraday-Konstante
P_a	1013,25 mbar	Normdruck
T_N	237,15 K	Normtemperatur

1 Einleitung

Der Klimawandel, hauptsächlich bedingt durch den enormen Verbrauch an fossiler Energie zur Deckung des weltweiten Energiebedarfs, ist gemäß der Einschätzung der Vereinten Nationen eine der größten Herausforderungen unserer Zeit [1]. Gemäß dem letzten Sachstandsbericht des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) vom 9. August 2021 verbleibt der Menschheit ein globales CO₂-Kontingent von ca. 400 Gt CO₂, um den weltweiten Temperaturanstieg langfristig auf 1,5 °C gegenüber vorindustriellem Niveau zu begrenzen und damit enorme ökologische, soziale und ökonomische Folgen abzuwenden [2]. Dies erfordert einen radikalen Umbau der gegenwärtigen Energieversorgung weg von fossilen Energieträgern hin zur Nutzung erneuerbarer Energieträger.

Biomasse, als einzig direkt grundlastfähiger Energieträger kann hierbei gemäß verschiedener Primärenergieprognosen des IPCC eine entscheidende Rolle einnehmen [3]. Zudem können aus Biomasse bzw. biogenen Reststoffen wie Klärschlamm durch geeignete Konversionsverfahren hochwertige und speicherbare Energieträger erzeugt werden, welche einen CO₂-neutralen Ersatz für fossile Kraftstoffe ermöglichen.

Eine aussichtsreiche Möglichkeit der Umwandlung von Biomasse in hochwertige speicherbare Energieträger ist das am Fraunhofer UMSICHT entwickelte und in Abbildung 1 schematisch dargestellte thermo-katalytische Reforming (TCR®), einer auf einer intermediären Pyrolyse basierenden Technologie [4–6].

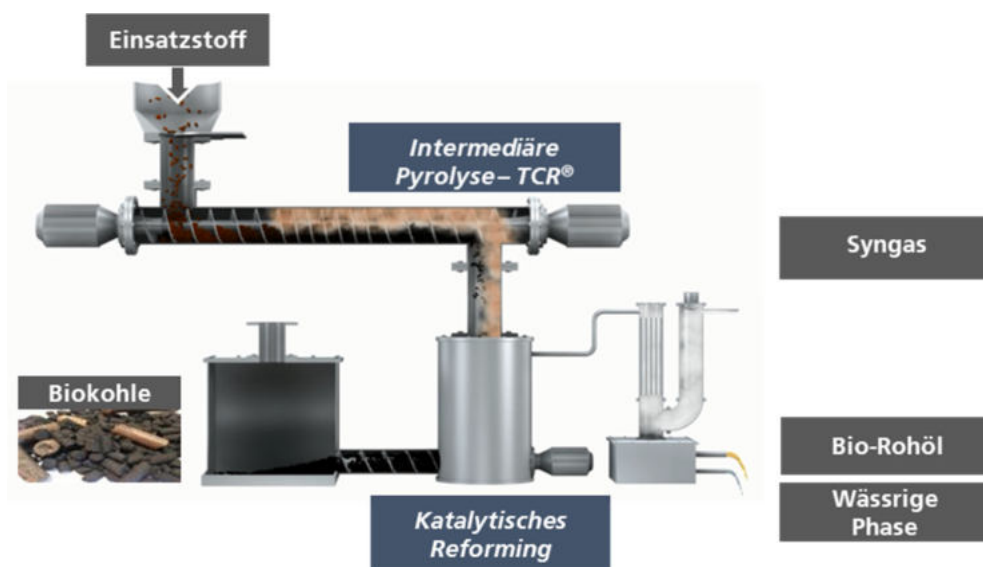


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Biomasseumwandlung mittels des thermo-katalytischen Reformings inkl. entstehender Produkte. Adaptiert aus [7]

Neben der Erzeugung von Karbonisat, Bioöl und Synthesegas fällt bei der Umwandlung aufgrund der Ausgangsfeuchte und der Zersetzung der Biomasse eine wässrige Phase an, welche die Wirtschaftlichkeit und somit den großtechnischen Einsatz der Technologie maßgeblich beeinflusst. Die ständige Verbesserung der Ölqualität mit dem Ziel der CO₂-neutralen Kraftstoffherstellung durch Prozessanpassungen seit Beginn der Forschungsarbeiten führte im Laufe der Zeit zu einer Veränderung der Zusammensetzung der wässrigen Phase. So führt der höhere Reformierungsgrad zur Bildung aromatischer und teilweise mikrobiologisch hemmender Verbindungen, die sich auch in der wässrigen Phase anreichern. Als Resultat ist eine Zugabe der wässrigen Phase zu einer Biogasanlage zur Steigerung der Gasausbeute wie dies zu Beginn der Forschungsarbeiten möglich war oder die Einleitung in eine Kläranlage nun nicht mehr ohne Vorbehandlung möglich [8]. Mit der Übertragung der Technologie vom Labormaßstab auf eine technische Anlage und damit die Integration der TCR®-

Technologie in industrielle Anwendungen ergibt sich der Bedarf nach der Erforschung verschiedener Verwertungs- und Entsorgungsmöglichkeiten der wässrigen Phase [9].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Entwicklung einer Verwertungsstrategie für die wässrige Phase aus dem thermo-katalytischen Reforming von Klärschlamm. Dabei steht die systematische Analyse der wässrigen Phase am Anfang der Untersuchungen. Es folgt ein Vergleich der anfallenden Menge und Zusammensetzung mit wässrigen Phasen alternativer Pyrolysetechnologien. Dies soll eine Einordnung der anfallenden Menge und der organischen sowie anorganischen Belastung der wässrigen Phase mit anderen, aus alternativen Pyrolyseverfahren stammenden wässrigen Phasen ermöglichen. Basierend auf den Analyseergebnissen der wässrigen Phase und den rechtlichen Rahmenbedingungen werden Reinigungsziele abgeleitet und eine entsprechende Reinigungsstrategie entwickelt.

2 Grundlagen

Bei der thermochemischen Konversion von Biomasse und biogenen Reststoffen fällt aufgrund der Restfeuchte des Einsatzstoffes sowie durch chemische Reaktionen während der Konversion, entsprechend dem Einsatzstoff und dem verwendeten Konversionsverfahren, eine organisch und anorganisch angereicherte wässrige Phase an. Dieses Kapitel soll, basierend auf vorhandener Literatur, einen ersten allgemeinen Überblick über die Entstehung und Zusammensetzung der wässrigen Phase aus thermochemischen Konversionstechnologien geben. Der Fokus liegt dabei auf Klärschlamm als Einsatzstoff. Weiterhin dient das Kapitel dem Aufzeigen chemisch-physikalischer Abwasserreinigungsmethoden mit Fokus auf der Elektrooxidation an chemisch stabilen und in Hinblick auf eine in-situ Erzeugung von Radikalverbindungen sehr effizienten, Bor-dotierten Diamantelektroden als Basis für die spätere Ergebnisauswertung und Diskussion. Abschließend behandelt das Kapitel die rechtlichen Rahmenbedingungen zur Entsorgung von Abwasser.

2.1 Wässrige Phasen aus thermochemischen Konversionsverfahren

Entstehung und anfallende Menge

Die Entstehung einer wässrigen Phase bei der thermochemischen Umwandlung von Biomasse ist inhärent, die Menge hängt im Allgemeinen von der Konversionstechnologie und von der Feuchtigkeit des Einsatzmaterials ab. Das thermo-katalytische Reforming, als eine Trocken-Umwandlungstechnologie von Biomasse, ist bezüglich der Ausgangsfeuchte des Einsatzstoffes im Vergleich zu anderen Trockenkonversionsverfahren wie der Torrefizierung, Pyrolyse und Vergasung sehr flexibel und kann Einsatzstoffe mit einem Wassergehalt von bis zu 20 m% wirtschaftlich und 70 m% technisch verarbeiten [10]. In Abhängigkeit des Einsatzstoffes werden bei der Umwandlung bezogen auf das feuchte Einsatzmaterial etwa 10-30 m% an wässriger Phase erzeugt, wenn die Kondensation der entstehenden Gase ohne Wasserwäsche unter Verwendung von z.B. ein Rohrbündelwärmetauscher erfolgt. Falls aktiv Wasser zur Kondensation zugegeben wird, ist der Anfall an wässriger Phase entsprechend höher, sowie die Konzentration der Organik in der wässrigen Phase aufgrund der Verdünnung niedriger. Im Gegensatz zu Trockenkonversionstechnologien verwenden Nasskonversionstechnologien wie die hydrothermale Karbonisierung (HTC), die hydrothermale Verflüssigung (HTL) und die überkritische Wasservergasung (SCWG) das Wasser des Ausgangsmaterials als Reaktionsmedium. Die Menge der wässrigen Phase hängt daher bei Nasskonversionstechnologien davon ab, ob die gesamte wässrige Phase kontinuierlich ausgeschleust oder teilweise als Reaktionslösungsmittel zurückgeführt wird. Für den Fall, dass die gesamte wässrige Phase ausgeschleust wird, wird etwa das 1-20-fache der Menge an wässriger Phase bezogen auf die anfängliche Trockenmasse des Einsatzstoffes produziert. Eine teilweise Rezirkulation führt zu einer Verringerung der anfallenden Menge der wässrigen Phase. [11]

Unabhängig von der Konversionstechnologie hängt die genaue Menge der anfallenden wässrigen Phase jedoch neben der Ausgangsfeuchte des Einsatzmaterials von den Prozessparametern ab. Die entstehende wässrige Phase setzt sich dabei aus der Anfangsfeuchte des Einsatzstoffes und dem während der Konversion erzeugten Produktwasser zusammen.

An dieser Stelle erfolgt eine Zusammenfassung verschiedener Literaturquellen über die anfallende Menge der wässrigen Phase bei der Konversion von Klärschlamm mittels verschiedener Pyrolyseverfahren mit dem Ziel, eine Grundlage für den in Kapitel 7 angestellten Vergleich der wässrigen Phasen zu schaffen. Die pyrolytische Umsetzung von Klärschlamm zu höherwertigen Energieträgern wird seit den 1990er erforscht. Eine der ersten Publikationen hierzu erschien 1986 von Jan Piskorz et al. [12]. Ziel der damaligen Forschungsbemühungen war die energetische Aufwertung

des Klärschlamm durch die Erzeugung einer maximalen Menge an Flüssigphase, weshalb sich die damaligen Forschungsgruppen auf die Umsetzung von Klärschlamm mittels Schnellpyrolysen beschränkten. Piskorz et al. berichteten über einen Anstieg der Menge des während der Konversion erzeugten Produktwassers auf etwa 8 m% in Bezug auf die Trockenmasse des Ausgangsmaterials bis zu einer Pyrolysetemperatur von 550 °C unter Verwendung eines Schnellpyrolysereaktors mit Fließbett im Labormaßstab. Mit steigenden Pyrolysetemperaturen begann der Wassergehalt zu sinken und erreichte bei einer Temperatur von 700 °C ein Minimum von 7 m%. Ein Zusammenhang des Rückgangs des Produktwassers mit sekundären Gas-Karbonisat-Reaktionen wie der Wasser-Gas-Shift-Reaktion wurde vermutet. Hierbei reagiert Wasser mit Kohlenmonoxid zu Wasserstoff und Kohlendioxid. Die Variation der Gasverweilzeit bei 450 °C führte für längeren Verweilzeiten zu höheren Produktwassermengen mit maximal 18,2 m%. Ein Einfluss der Wassergas-Shift-Reaktion wurde ausgeschlossen, da auch der Wasserstoffgehalt im Pyrolysegas mit zunehmender Gasverweilzeit zunahm. Stambach et al. berichteten über eine kontinuierlich abnehmende Produktwasserausbeute von etwa 21,7 m% auf 11,9 m% bezogen auf die Trockenmasse des Einsatzmaterials bei Pyrolysetemperaturen zwischen 500 °C und 650 °C. Die Bildung des Produktwassers wurde als Folge der Zersetzung von Zuckern und Säuren unterhalb von 500 °C angegeben. Auch hier wurde vermutet, dass der beobachtete Rückgang der Produktwassermenge in Zusammenhang mit der einsetzenden Wassergas-Shift-Reaktion in Zusammenhang steht.

Tabelle 1: Publikationen in Zusammenhang mit dem TCR®-Verfahren unter Angabe der Menge und teilweise der Zusammensetzung der wässrigen Phase

Quelle	Einsatzstoff	H ₂ O-Gehalt Einsatzstoff in m%	Reaktor/ Postreformer- Temp. in °C	Wässrige Phase in m% vom Einsatzstoff	Zusammensetzung wässrige Phase
[13]	Siedlungsabfälle	10,0	450/700	19	Keine Angaben
[14]	Gärrest aus Biogasanlagen	11,1	450/500	26	4,9 m% C
			450/550	25	1,7 m% H
			450/600	24	1,0 m% N
			450/700	20	0,02 m% S
			450/750	21	11 m% O
[15]	Gärrest aus Biogasanlagen Klärschlamm Papierschlamm Holz-Hackschnitzel	11,0	450/700	24	Keine Angaben
		9,7		20	
		6,8		16	
		8,0		20	
[10]	Gärrest aus Biogasanlagen	15,0	450/750	26	Keine Angaben
[16]	Holz-Hackschnitzel 1	8,7	400/600	15	<3.2 m% C
	Holz-Hackschnitzel 2	10,0		17	
	Holz-Hackschnitzel 3	7,6		14	

Mehrere, in Tabelle 1 dargestellte Publikationen zur thermo-katalytischen Umsetzung von Klärschlamm aber auch alternativen Biomassen und biogenen Reststoffen zeigen für unterschiedliche Einsatzstoffe bei gleichen oder ähnlichen Wassergehalten von < 15 m% einen Anfall der wässrigen Phase zwischen 14-26 m% der Masse des Einsatzstoffes.

Abtrennung der wässrigen Phase

Die Trennung des anfallenden Kondensats in eine ölige und eine wässrige Phase ist eine wichtige Voraussetzung für die Aufbereitung der einzelnen Phasen und stellt den ersten Schritt der Aufreinigung

und Verwertung der wässrigen Phase dar. Es ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass die Trennung beim thermo-katalytischen Reforming hierbei bei allen Einsatzstoffen selbstständig erfolgt. Treibende Kraft hinter der Trennung ist die Eigenschaft von Molekülen sich aufgrund ihrer Polarität anzuordnen. Dies führt zu einer spezifischen Verteilung der organischen und anorganischen Stoffe in den einzelnen Phasen des Kondensats und somit schlussendlich zu einer Trennung der Phasen. Die sich in den einzelnen Phasen einstellende Dichte bestimmt anschließend die Schichtung der Phasen, also ob die wässrige Phase auf der öligen Phase aufschwimmt oder sich unterhalb dieser ansammelt. Ist der Polaritätsunterschied zwischen den im Kondensat enthaltenen Stoffen nicht ausreichend groß, z.B. durch einen hohen Carbonsäureanteil, findet ggf. keine selbstständige Trennung statt. In diesem Fall ist eine nachgeschaltete technische Trennung mittels z.B. Extraktion erforderlich.

Chemische Zusammensetzung

Entsprechend den Angaben in der Literatur besteht die chemische Zusammensetzung der wässrigen Phase aus thermochemischen Umwandlungstechnologien aus wasserlöslichen organischen und anorganischen Stoffen sowie Wasser. Auch können Schwebstoffe (Teere, Asche) vorhanden sein, wenn keine Filtration der Gas- oder wässrigen Phase selbst erfolgt. Die Konzentration an gelösten organischen Verbindungen und damit die Menge des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) ist bei Trockenkonversionstechnologien wie der Pyrolyse, im Allgemeinen viel höher als bei Nasskonversionstechnologien. Das Verhältnis des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) zum TOC beträgt nach (Leng et al. 2018; Leng und Zhou 2018) etwa 3:1. In der Literatur finden sich CSB-Werte von 50-100 g/l für Nasskonversionstechnologien und von 100 g/l bis zu mehreren hundert Gramm pro Liter bei Trockenkonversionstechnologien [17–20]. Der Stickstoffgehalt (TN_b) in den wässrigen Phasen reicht von einigen Gramm bis zu einem Dutzend Gramm pro Liter und wird hauptsächlich durch den Abbaugrad von Proteinen in Biomassen wie Gülle, Klärschlamm und Mikroalgen bestimmt [21]. Der Gesamtphosphorgehalt (TP) in der wässrigen Phase ist nur für Nasskonversionstechnologien nennenswert, da er mehrere Gramm pro Liter betragen kann. Bei Trockenkonversionstechnologien reichert sich Phosphor hauptsächlich im Karbonisat an. Aus diesem Grund werden in solchen wässrigen Phasen nur sehr geringe Mengen an TP gefunden.

Beschränkt man die Literaturrecherche auf wässrige Phasen von Pyrolyse oder pyrolysebasierende Technologien mit Klärschlamm als Einsatzstoff, findet man zumeist nur relativ allgemeine Angaben zur Zusammensetzung. So wird die wässrige Phase aus der pyrolytischen Umsetzung von Klärschlamm zum Beispiel in Wei et al. als eine Phase bezeichnet, die reich an heterocyclischen und aromatischen Verbindungen sowie an anorganischem Stickstoff hauptsächlich in Form von Ammoniak und Blausäure ist [22]. In [21] wird von einer stickstoffreichen wässrigen Phase berichtet, die sich ggf. als Flüssigstickstoffdünger eignen könnte. Die Gründe für die nur spärlichen Angaben der Zusammensetzung der wässrigen Phasen in der Literatur liegen in der Tatsache begründet, dass die Rückgewinnung von Phosphor hauptsächlicher Treiber der Forschungsaktivitäten mit Klärschlamm als Einsatzstoff war. So befasste sich zwar eine Vielzahl an Forschungsgruppen mit der thermochemischen Umsetzung von Klärschlamm, der Fokus lag dabei aber hauptsächlich auf dem anfallenden und phosphorhaltigen Karbonisat [23–25]. Zudem wurden oftmals das entstehende Öl als potentielle Quelle CO₂-neutraler Kraftstoffe sowie das entstehende Gas zur Wärmebereitstellung untersucht. Eine Analyse der wässrigen Phasen fand jedoch aufgrund des geringen Phosphorgehalts, des niedrigen Heizwerts und der nur im Labormaßstab anfallenden Menge nur sehr selten und wenig umfangreich statt [26]. Anstelle von Untersuchungen über mögliche Aufbereitungsmethoden sowie die Gewinnung von Wertstoffen wurde die anfallende wässrige Phase im Regelfall als flüssiger Abfall entsorgt. Die Entsorgung stellt aus Sicht der Kreislaufwirtschaft jedoch nur die letzte Möglichkeit einer Verwertung dar. Zudem ist die Entsorgung der wässrigen Phase mit steigenden Anlagengrößen kostspielig und stellt ein ökonomisches Hindernis für die industrielle Etablierung von Pyrolyse-, oder pyrolysebasierender

Technologien wie der TCR®-Technologie dar. Ferner gehen in der Herstellung energieintensive Ausgangschemikalien wie in diesem Fall Ammoniak verloren. Die Erforschung alternativer Behandlungswege für die wässrige Phase aus der pyrolytischen Umwandlung von Klärschlamm und damit die Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses ebnet damit den Boden für eine großtechnische Einführung der Technologie und damit der Möglichkeit fossile Kraftstoffe durch Biokraftstoffe zu ersetzen.

Aufgrund der in Abhängigkeit der thermochemischen Prozessparameter, oftmals in den wässrigen Phasen vorhandenen und teilweise für Mikroorganismen toxisch wirkenden heterocyclischen und aromatischen Verbindungen ist eine reine biologische Abwasserbehandlung nicht möglich. Daher wird der Einsatz physikalisch-chemischer Behandlungsmethoden vor einer biologischen Reinigung vorgeschlagen. Zudem erlaubt dies die Gewinnung von Wertstoffen wie z.B. Ammoniumsulfat aus dem in der wässrigen Phase gelösten Ammoniak.

2.2 Chemisch-physikalische Abwasserreinigung

In Abhängigkeit der bei der thermochemischen Konversion gewählten Prozessparameter können teils für Mikroorganismen toxisch wirkende chemische Verbindungen in den wässrigen Phasen vorhanden sein. Daher liegt der Fokus der während dieser Arbeit entwickelten Reinigungsstrategie auf chemisch-physikalischen Verfahren. Orientierende Versuche zu Beginn der Arbeit zeigten, dass die Elektrooxidation klare Vorteile zur Behandlung der wässrigen Phasen aus dem TCR®-Verfahren gegenüber alternativen chem.-physikalischen Verfahren wie der Adsorption, der Extraktion, der Destillation bzw. der Fällung und Flockung aufweist [27]. Zudem ist die Gewinnung von Wasserstoff möglich. Ursprüngliche Überlegungen zur Anwendung der Technologie war die Elektrolyse des Wassers der wässrigen Phasen und dadurch die Aufkonzentrierung der in der wässrigen Phase enthaltenen Organik. Aus der Literatur war zu diesem Zeitpunkt bereits bekannt, dass mittels Bor-dotierter Diamantelektroden über die Wasserelektrolyse hinaus die Oxidation von einfachen organischen Verbindungen in Modellösungen möglich ist [28]. In realen Abwässern z.B. aus der Textilindustrie wurden diese Elektroden bislang nur vereinzelt im Labormaßstab getestet [29]. Zur Reinigung komplexer, bei der thermochemischen Biomassekonversion entstehender wässriger Phasen wurden diese Elektroden noch gar nicht eingesetzt. Die im Rahmen dieser Arbeit ersten durchgeführten Laborversuche mit der wässrigen Phase aus dem thermo-katalytischen Reforming von Klärschlamm zeigten, dass die Verwendung von Bor-dotierten Diamantelektroden vielversprechend ist. So konnte nicht nur Wasser elektrolysiert und Wasserstoff erzeugt werden, sondern zeitgleich auch nichtselektiv die im Wasser vorhandene Organik tatsächlich oxidiert werden. Eine direkte Aufreinigung der wässrigen Phase war somit möglich. Die in den ersten Versuchen gewonnenen Erkenntnisse werden während dieser Arbeit konsequent weiterverfolgt und bilden schlussendlich die Grundlage der in dieser Arbeit entwickelten Reinigungsstrategie. Das Verfahren stellt eine innovative Technologie dar, mit deren Hilfe es möglich ist, elektrolytisch Wasserstoff im Gegensatz zu klassischen Elektrolyseverfahren aus nicht aufbereiteten wässrigen Phasen zu gewinnen. Damit könnte das Verfahren auch außerhalb des hier beschriebenen Anwendungsgebietes Möglichkeiten erschließen, wässrige Phasen aufzubereiten und dezentral Wasserstoff zu gewinnen.

Die Elektrooxidation als Teilgebiet der erweiterten Oxidationstechnologien (eng. AOP) ist, wie in Abbildung 2 dargestellt, im Bereich der chemisch-physikalischen Oxidationstechnologien angesiedelt.

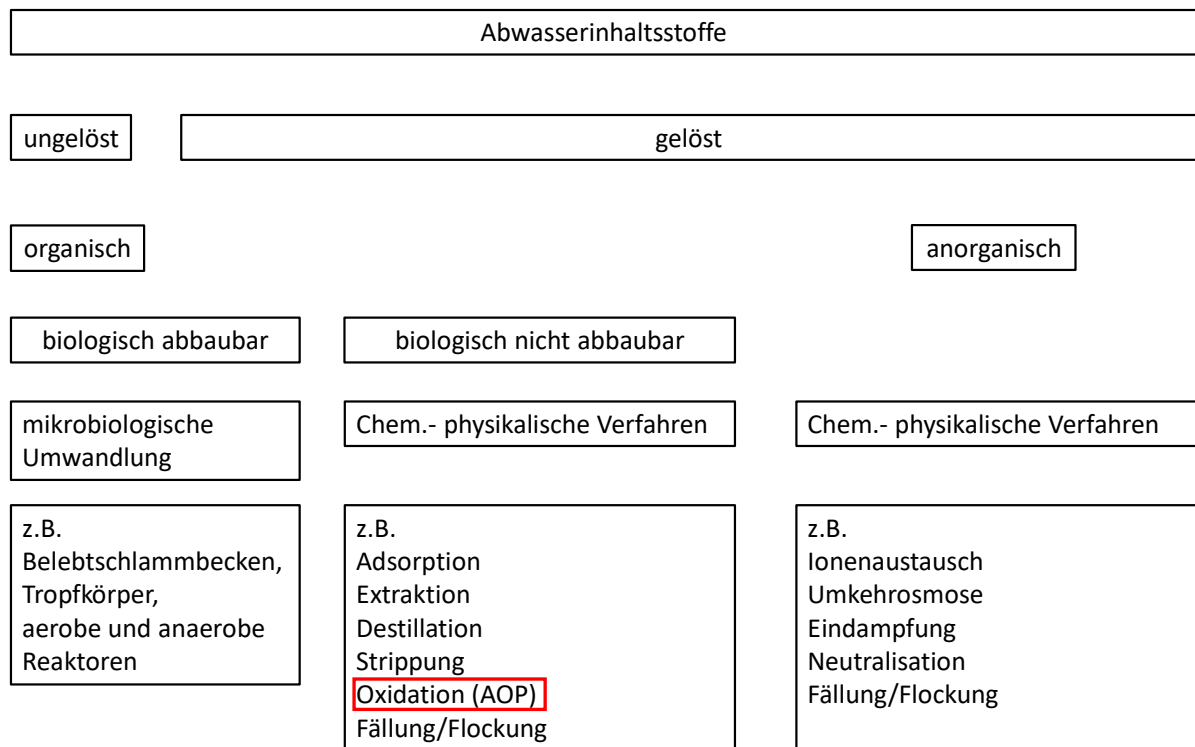


Abbildung 2: Übersicht Abwasserreinigungstechnologien in Abhängigkeit der vorliegenden Verunreinigungen

Allen Oxidationsverfahren gemeinsam ist die in-situ Erzeugung starker Oxidationsmitteln [30]. Die Art der Erzeugung der Oxidationsmittel, die erzeugbare Menge und Selektivität gegenüber organischen Verbindungen ist jedoch abhängig vom jeweiligen Verfahren. Die Erzeugung der Oxidationsmittel erfolgt bei der Elektrooxidation nicht durch den Einsatz von UV-Strahlung bzw. durch Ultraschall, sondern durch das Anlegen eines elektrischen Feldes und dem Einsatz spezieller Elektroden. Weiterhin erfordert die elektrochemische Oxidation keine Zugabe von Hilfsmitteln wie Ozon oder Wasserstoffperoxid.

Im Folgenden werden die Funktionsprinzipien der erweiterten Oxidationsverfahren für die Abwasserbehandlung erläutert sowie die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren aufgezeigt. Anschließend werden die Vorzüge der Elektrooxidation mit Bor-dotierten Elektroden herausgearbeitet.

Fenton-Prozess / Foto-Fenton-Prozess

Der Fenton Prozess wurde bereits 1894 für den Abbau von Weinsäure entwickelt. Der Prozess beruht auf der Verwendung von Wasserstoffperoxid und Fe^{2+} , welche in saurem Milieu (pH 2,8 -3,0) die Freisetzung von Hydroxylradikalen bewirken [31]. Der Prozess wurde seit seiner Entwicklung für zahlreiche Abwässer untersucht und aufgrund seiner Einfachheit vielfach erfolgreich etabliert. Nachteilig für die Anwendung auf die hier adressierten Abwasserströme wirken sich jedoch ein hoher Verbrauch von Wasserstoffperoxid und Eisen aus, die für den Prozess erforderlich sind. Zudem ist das Ansäuern des Abwassers erforderlich, was zusätzlich den Verbrauch an Säure bedeutet. Ein weiterer Nachteil ist die Entstehung eines eisenhaltigen Schlammes der schlussendlich abgetrennt, entwässert und entsorgt werden muss. Aufgrund der Bildung von Eisenkomplexen kann es zusätzlich dazukommen, dass sich die Organik im Abwasser nicht vollständig oxidieren lässt und Grenzwerte gegebenenfalls nicht eingehalten werden können. In Kombination mit UV-Strahlung lässt sich das während des Reinigungsprozesses entstehende Fe^{3+} wieder zu Fe^{2+} reduzieren [30]. Die entstehende Eisenschlammmenge kann dadurch zwar deutlich vermindert werden, jedoch sind die Prozesskosten gegenüber dem klassischen Fenton-Prozess erhöht.

Ozonierung

Bei der Ozonierung wird mittels eines Ozongenerators Ozon hergestellt, welches dem Abwasserstrom zugeführt wird [32]. Ozon reagiert dabei einerseits direkt und selektiv mit anorganischen und organischen Substanzen und andererseits indirekt durch die Reaktion mit Wasser unter Bildung von Hydroxylradikalen, welche unspezifisch mit unterschiedlichen Inhaltsstoffen reagieren. Eine komplette Oxidation zu CO_2 und Wasser ist auch bei diesem System im Regelfall nicht möglich. Vielmehr werden oftmals Zwischenprodukte gebildet, deren Toxizität häufig noch höher ist als die der Ausgangsstoffe. Aus diesem Grund werden der Ozonierung oft Verfahren nachgeschaltet, die u. a. den Abbau der Zwischenprodukte fördern sollen. Für die Behandlung der wässrigen Phase kommt das Verfahren daher nicht in Frage.

UV-Bestrahlung

Die UV-Bestrahlung von Abwasser wird vorwiegend zur Desinfektion eingesetzt. Die Erzeugung der Hydroxylradikale basiert hierbei auf der photochemischen Degradation der im Abwasser enthaltenen organischen Verbindungen. Die Effektivität der Abwasserreinigung hängt daher sehr stark von dem Absorptionsverhalten der Verbindungen gegenüber UV-Licht sowie von der Trübung des Abwassers ab. Durch Zugabe von Chemikalien wie z.B. Wasserstoffperoxid (H_2O_2) kann die Hydroxylradikalbildung ($\bullet\text{OH}$) zwar erhöht werden, Wasserstoffperoxid muss in diesem Fall jedoch bereitgestellt werden. Generell ist das Verfahren für Abwasser mit einer Vielzahl an unterschiedlichen organischen Verbindungen und hohen CSB-Werten nicht geeignet [31].

Elektrooxidation

Das Prinzip der Elektrooxidation beruht auf der Erzeugung einer Vielzahl von Oxidationsmitteln durch das Anlegen einer Stromquelle und die Verwendung von Elektroden mit einer hohen Überspannung gegenüber Sauerstoff. Je nach Elektrodenmaterial, Elektrolytzusammensetzung und angelegter Spannung können bestimmte Reaktionen gefördert bzw. erzwungen werden. Die Vorzüge des Verfahrens gegenüber anderen Oxidationsverfahren sind vielfältig. Besonders zu erwähnen gilt, dass es mit Hilfe des Verfahrens möglich ist im Abwasser enthaltene organische Verbindungen vollständig zu CO_2 und Wasser umzusetzen. Auf eine Nachbehandlung kann daher unter Umständen verzichtet werden.

Eisenschlamm wie z.B. beim Fenton-Prozess oder der Elektrokoagulation fällt nicht an. In Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial und der Elektrolytzusammensetzung können unterschiedliche Oxidationsmittel erzeugt werden, die sich in ihrem Standardpotential und damit in ihrer Reaktivität unterscheiden. Ein Vergleich der Standardpotentiale unterschiedlicher Oxidationsmittel zeigt nachfolgende Tabelle 2.

Tabelle 2: Oxidationspotential verschiedener Oxidationsmittel

Oxidationsmittel	Standardelektrodenpotential E_0 in V vs. Standard hydrogen electrode (SHE) bei pH = 0
Sauerstoff	+ 1,23
Wasserstoffperoxid	+ 1,77
Ozon	+ 2,07
Atomarer Sauerstoff	+ 2,42
Hydroxylradikale	+ 2,80

2.3 Elektrooxidation an Bor-dotierten Diamantelektroden

Im Rahmen dieser Arbeit werden Bor-dotierte Diamantelektroden als Anoden (Elektroden an welcher die Oxidationsreaktion stattfindet) eingesetzt. Diese Elektroden weisen von allen bekannten und in der Abwasserbehandlung eingesetzten Elektroden die höchste Überspannung gegenüber Sauerstoff auf. Hydroxylradikale können daher direkt in großer Menge an der Anodenoberfläche aus der Elektrolyse von Wasser erzeugt werden. Eine nicht selektive und vollständige Entfernung der Organik kann damit theoretisch erreicht werden.

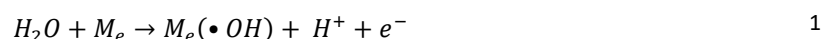
Ein weiterer bis jetzt in kommerziellen Systemen jedoch nicht genutzter Vorteil der Elektrooxidation ist die Entstehung von Wasserstoff an der Kathode (Elektrode an welcher die Reduktionsreaktion stattfindet). Die Menge an erzeugtem Wasserstoff ist dabei proportional mit der für die Abwasserreinigung benötigten elektrischen Ladung. Ein Teil der für den Oxidationsprozess eingesetzten elektrischen Energie kann durch Verwendung des Wasserstoffs zurückgewonnen und somit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verbessert werden. Unter idealen Bedingungen lassen sich somit ca. 40 % der eingesetzten elektrischen Energie als chemisch gespeicherte Energie rückgewinnen.

Elektrochemische Mineralisierung von organischen Verbindungen in der Theorie und Praxis

Aus thermodynamischer Sicht sollte die elektrochemische Mineralisierung aller in Wasser gelöster organischen Verbindung bei elektrochemischen Potentialen unterhalb des thermodynamischen Potentials der Wasseroxidation zu molekularem Sauerstoff von 1,23 V/SHE bei Standardbedingungen erreicht werden. Theoretisch wäre es aus thermodynamischer Sicht daher möglich, in Wasser gelöste organische Stoffe in einer Art „theoretischen Brennstoffzelle“ an der Anode zu oxidieren und die dabei freiwerdenden Elektronen zusammen mit Sauerstoff an der Kathode zur Erzeugung von elektrischer Energie zu nutzen. Im Gegensatz zu diesen thermodynamisch vielversprechenden Daten ist die Reaktionskinetik der elektrochemischen Mineralisierung in Wasser gelöster organischer Verbindungen sehr langsam und kann in der Praxis unterhalb des thermodynamischen Potentials der Wasseroxidation mit wenigen Ausnahmen nicht erreicht werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass beim aktuellen Stand der Technik die elektrochemische Mineralisierung von organischen Schadstoffen bei gleichzeitiger Erzeugung von elektrischer Energie - vor allem durch das Fehlen von aktiven elektrokatalytischen Anodenmaterial - nicht möglich ist [33]. Jedoch kann bei Verwendung spezieller Elektroden als Anoden bei thermodynamischen Potentialen über dem Potential der Wasseroxidation durch die Erzeugung von Radikal-Verbindungen eine Oxidation organischer Verbindungen erreicht werden. Hierfür ist jedoch, im Gegensatz zur oben beschriebenen theoretischen Brennstoffzelle zur Oxidation von in Wasser gelöster Organik, der Einsatz von elektrischer Energie erforderlich. Die Erzeugung dieser Radikalverbindungen setzt die Spaltung von Wassermolekülen (H_2O) an der Metall-Anode (M_e) bei thermodynamischen Potentialen oberhalb von 1,23 V/SHE voraus.

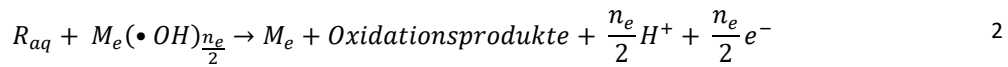
Einfluss der Elektrodeneigenschaften auf Radikalart und -erzeugung

Die Effizienz der Erzeugung sowie die Radikalart und damit das Oxidationspotential der entstehenden Radikale hängen dabei stark von der verwendeten Anode ab. So erzeugen z.B. Ti/IrO₂-Elektroden bevorzugt an der Elektrodenoberfläche chemisorbierten Sauerstoff, wobei z.B. Bor-dotierte Diamantelektroden sehr effizient, nur schwach adsorbierte Hydroxylradikale ($M_e(\bullet OH)$) erzeugen.

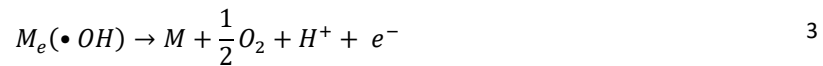


Die chemische Reaktivität der gemäß Gleichung 1 entstehenden Hydroxylradikalverbindungen gegenüber sich im Abwasser befindlicher Organik hängt dabei sehr stark von der Bindungsart und -stärke der Hydroxylradikale an der Elektrodenoberfläche ab. Für nur schwach an der Elektrodenoberfläche gebundene Hydroxylradikale findet der elektrochemische Sauerstoffübergang

von den Hydroxylradikalen auf eine im Wasser gelöste und sich in der Nähe der Elektrodenfläche befindliche organische Substanz (R_{aq}) gemäß Gleichung 2 statt. Als Produkte entstehen neben den Oxidationsprodukten sowohl Protonen (H^+) als auch Elektronen (e^-). Das Symbol n_e steht hierbei für die Anzahl der an der Oxidation beteiligten Elektronen.



Bei stark an der Elektrodenoberfläche gebundenen Hydroxylradikalen kommt es verstärkt zur mit Gleichung 2 konkurrierenden Sauerstoffbildung (O_2) gemäß Gleichung 3.



Allgemein gilt: Je schwächer die Wechselwirkung, desto geringer die Neigung zur Sauerstoffentwicklung gemäß Gleichung 3 und desto höher die chemische Reaktivität gegenüber der Oxidation organischer Verbindungen. Elektrodenmaterialien werden daher, wie in Abbildung 3 dargestellt, nach ihrer Bindungskraft zu den entstehenden Radikalverbindungen klassifiziert.

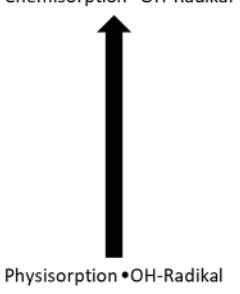
Elektrode	Oxidationspotential in V	O ₂ -Überspannung in V	M(•OH)- Adsorptionsenthalpie	Oxidationspotential der Anode
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1,4-1,7	0,18		
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1,5-1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7-1,9	0,3		
Ti/PbO ₂	1,8-2,0	0,5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9-2,2	0,7		
P-Si/BDD	2,2-2,6	1,3		

Abbildung 3: Oxidationspotential verschiedener Anodenmaterialien. Adaptiert aus [34]

Das Oxidationspotential der Anode steht dabei in direktem Zusammenhang mit dem Überspannungspotential der Sauerstoffentwicklung und der Adsorptionsenthalpie der Hydroxylradikale an der Anodenoberfläche. Je höher die Überspannung gegenüber Sauerstoff ist, desto höher ist die Oxidationskraft. Anoden mit niedriger Oxidationskraft besitzen starke Elektroden-Hydroxyl-Radikalwechselwirkung, was wiederum zu einer hohen elektrochemischen Aktivität für die Sauerstoffentwicklung und einer geringen chemischen Reaktivität in Bezug auf die Oxidation organischer Stoffe führt. Die Oxidationsseffizienz (η_{ox}) organischer Verbindungen in Bezug auf die eingesetzte elektrische Ladung Q ist für solche Elektroden gering. Ein Beispiel einer solchen Anode ist die IrO₂-Elektrode [35]. Im Gegensatz zu dieser Anode mit niedriger Oxidationskraft ist eine Anode mit hoher Oxidationskraft wie die Bor-dotierte Diamantelektrode durch eine schwache Elektrode-Hydroxyl-Radikal-Wechselwirkung gekennzeichnet, die zu einer niedrigen elektrochemischen Aktivität gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion und zu einer hohen chemischen Reaktivität für die Oxidation organischer Stoffe führt [36, 37].

Eigenschaften Bor-dotierter Diamantelektroden und Auswirkungen auf die Organikoxidation

Im Falle der BDD-Anode sind die Oberflächen-Hydroxyl-Radikalwechselwirkung so schwach, dass die $\bullet OH$ -Radikale sogar als quasi-frei und dadurch als sehr reaktiv angesehen werden können. Eine ganzheitliche Mineralisierung organischer Verbindungen gemäß 2 ist damit möglich. Darüber hinaus weisen BDD-Anoden ein hohes Überpotential für die Sauerstoffentwicklungsreaktion im Vergleich zu anderen Elektroden wie z.B. Platinelektroden auf. Grund für die hohe Überspannung bezüglich Sauerstoff dürften auch hier die schwachen BDD-Hydroxyl-Radikalwechselwirkungen sein, was gemäß

Gleichung 4 zur Bildung von Wasserstoffperoxid anstelle von O_2 gemäß Gleichung 3 in der Nähe der Elektrodenoberfläche führt. Wasserstoffperoxid, als weiteres, in situ erzeugtes Oxidationsmittel führt je nach Verfügbarkeit von Organik zu einer weiteren Oxidation der Organik oder wird entsprechend Gleichung 5 unter O_2 -Bildung an der BDD-Anode oxidiert.

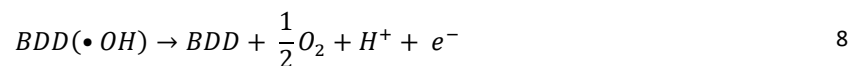
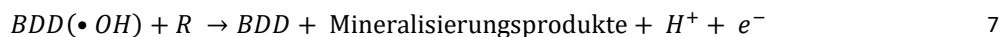
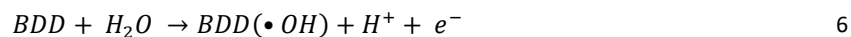


Stromeffizienz in Hinblick auf die Organikoxidation

Die Effizienz mit welcher die in Form von Elektronen eingesetzten Ladungsträger zum Abbau der Organik beitragen, kann mittels der momentanen Stromeffizienz (eng. Instantaneous current efficiency (ICE)) abgeschätzt werden. Hierzu haben sich zwei unterschiedliche Berechnungsmethoden etabliert, die Abschätzung mittels des chemischen Sauerstoffbedarfs und die Abschätzung über die verringerte Sauerstofferzeugung während der Abwasserelektrolyse im Vergleich zu reinem Wasser. Beide Berechnungsmethoden haben Vor- und Nachteile und stoßen bei unterschiedlichen Abwassermatrizes an ihre Grenzen. Die Ermittlung der Stromeffizienz im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit erfolgte mit Hilfe des chemischen Sauerstoffbedarfs, weshalb auch nur diese Methode im Folgenden näher beschrieben wird. Die Berechnung beruht auf der in regelmäßigen Abständen durchgeführten Messung des chemischen Sauerstoffbedarfs während der konstanten Zuführung einer gewissen Strommenge.

Kinetisches Modell zum Organikabbau an einer BDD-Elektrode

Theoretisch lässt sich die elektrochemische Mineralisierung von organischen Stoffen (R) an Bor-dotierten Diamantelektroden im Elektrolyse regime (thermodynamischen Potenzial oberhalb der Wasseroxidation von 1,23V/SHE) mittels des in [34] vorgestellten kinetischen Modells beschreiben. Erzeugte Hydroxylradikale gemäß Gleichung 6 sind in diesem Modell sowohl die Zwischenstufen für die Hauptreaktion der Oxidation organischer Stoffe (Gleichung 7) als auch für die Nebenreaktion zur Bildung von Sauerstoff (Gleichung 8).



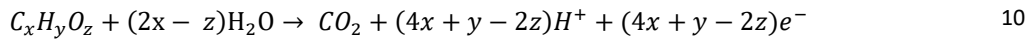
Zudem werden folgende Annahmen getroffen: a) Adsorption der organischen Verbindungen an der Elektrodenoberfläche ist vernachlässigbar; b) alle organischen Stoffe haben den gleichen Diffusionskoeffizienten, und c) die elektrochemische Mineralisierung organischer Stoffe an der Anodenoberfläche ist schneller als die Diffusionsgeschwindigkeit organischer Verbindungen zur Anodenoberfläche. Die Umsetzungsrate ist daher massentransportgesteuert.

Als Konsequenz ergibt sich, dass die Mineralisierungsrate organischer Verbindungen unabhängig ihrer chemischen Natur, und daher nicht selektiv ist. Die Grenzstromdichte i_{lim} (A/m^2), welche bei einer gegebenen Konzentration an Organik c_{org} (mol/m^3) die im Abwasser eingesetzte Stromdichte i (Stromstärke pro Elektrodenfläche) beschreibt, bei der eine hundertprozentige Umsetzung ($ICE = 1$) möglich ist, kann daher gemäß Gleichung 9 geschrieben werden.

$$i_{lim} = n_e F k_m c_{org} \quad 9$$

Das Symbol n entspricht dabei der Anzahl an ausgetauschten Elektronen, F entspricht der Faraday-Konstante ((96.485 C/mol) und k_m (m/s) entspricht dem Massentransportkoeffizienten der entsprechenden organischen Verbindung. Die Anzahl der ausgetauschten Elektronen für die

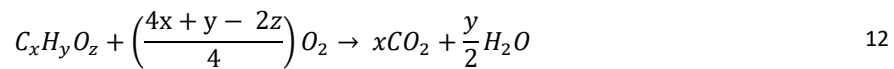
elektrochemische Mineralisierung einer beliebigen organischen Verbindung ist aus Gleichung 10 ersichtlich.



C entspricht dabei dem Kohlenstoff, H dem Wasserstoff und O dem Sauerstoffatom einer organischen Verbindung. Die Koeffizienten x, y und z stehen für die jeweilige Anzahl der zugehörigen Atome. In Kombination mit Gleichung 9 ergibt sich folgende, in Gleichung 11 dargestellte Schreibweise, für die Grenzstromdichte i_{lim} :

$$i_{lim} = (4x + y - 2z)e^- F k_m c_{org} \quad 11$$

Unter Einbeziehung der Gleichung 12 für die vollständige Oxidation einer organischen Substanz kann eine Relation zwischen der Konzentration der organischen Substanz und deren CSB-Wert angegeben werden, woraus sich wiederum die Grenzstromdichte zu einem beliebigen Zeitpunkt t (s), wie in Gleichung 14 dargestellt in Abhängigkeit des CSB-Wertes darstellen lässt.



$$c_{org} = \left(\frac{4}{4x + y - 2z}\right) CSB \quad 13$$

$$i_{lim}(t) = 4Fk_m CSB(t) \quad 14$$

Die Einführung des Parameters α , welcher die gegenwärtig angelegte Stromdichte zur erforderlichen Stromdichte für eine vollständige Umsetzung der Organik in der wässrigen Phase beschreibt, erlaubt die Unterteilung der Elektrolyse in zwei Arbeitsbereiche bei konstant anliegendem Strom, nämlich in einen stromkontrollierten ($\alpha < 1$) und einen massentransportkontrollierten Bereich ($\alpha > 1$). Im stromkontrollierten Bereich ist die Umsetzungsrate r (mol O_2/m^2s) der Organik durch den angelegten Strom begrenzt und die CSB-Abbaurrate ist gemäß Gleichung 15 konstant (Bereich A in Abbildung 4a). CSB^0 (g/l) stellt hierbei den ursprünglichen CSB-Wert des Abwassers dar.

$$r = \alpha k_m CSB^0 \quad 15$$

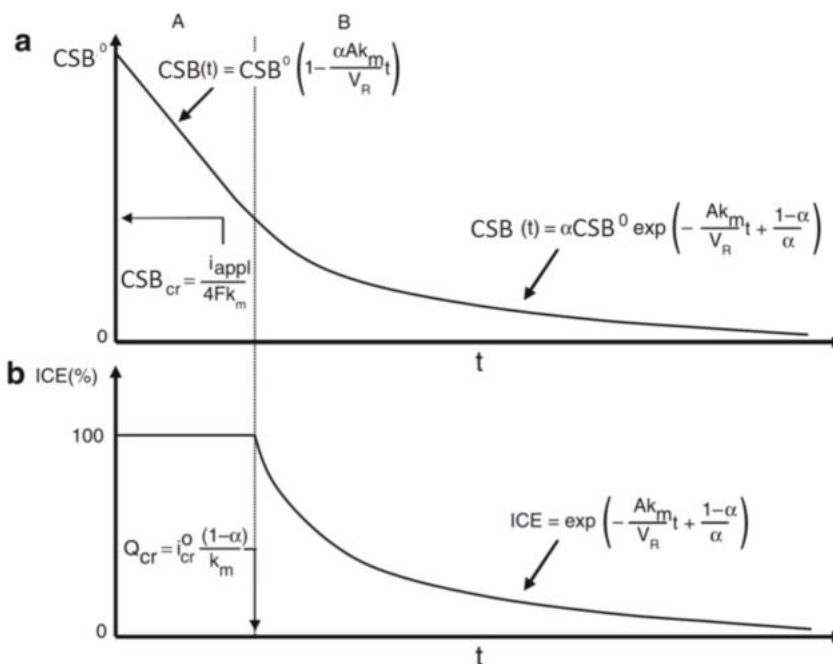


Abbildung 4: Entwicklung des CSB bzw. des ICE als Funktion der Zeit bzw. der spezifischen Ladung. a) Stromkontrollierter Bereich, b) Massentransportkontrollierter Bereich. Abbildung adaptiert aus [34]

Es wird davon ausgegangen, dass die zu oxidierenden Verunreinigungen in der Umgebung der Anodenoberfläche in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen und somit nicht limitierend sind. Die Umsatzrate wird daher nicht von der Diffusionsrate der Organik zur Anodenoberfläche, sondern nur durch die angelegte Stromdichte bestimmt. Der eingesetzte Strom bewirkt in diesem Fall theoretisch ausschließlich den Abbau der organischen Substanzen. Die Umsatzrate der Organik ist konstant, der CSB wird wie in Abbildung 4a, Bereich A dargestellt linear abgebaut und die Stromausbeute beträgt, wie in Abbildung 4b im Bereich A dargestellt idealerweise 100 %. Die CSB-Konzentration zum Zeitpunkt t kann mit Hilfe der Gleichung 16 zu jedem Zeitpunkt errechnet werden.

$$CSB(t) = CSB^0(1 - \alpha \frac{Ak_m}{V_R} t) \quad 16$$

Der Formelbuchstabe A beschreibt dabei die Anodenoberfläche in m^2 und V_R das Volumen des Reservoirs (=Batch-Reaktor der Abwasserreinigungsanlage) in m^3 . Wird eine kritische CSB-Konzentration CSB_{krit} (g/l) nach einer gewissen Behandlungszeit unterschritten, überschreitet der konstant anliegende Strom I (A) den für den vollständigen Abbau der Organik erforderlichen Strom ($\alpha > 1$), was unweigerlich zu einer Verringerung der Stromeffizienz führt. In diesem Fall wird die Abbaurrate der Organik allein durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Organik in der wässrigen Phase bestimmt. Sie ist massentransportkontrolliert (Bereich B in Abbildung 4). Der Zeitpunkt des Übergangs vom stromkontrollierten in den massentransportkontrollierten Bereich, also der Punkt an dem die eingesetzte Stromdichte gleich der Grenzstromdichte ($i = i_{lim}$) ist, wird als kritischer Zeitpunkt t_{krit} (s) beschrieben. Zu diesem Zeitpunkt gilt für den CSB folgende, in Gleichung 17 dargestellte Beziehung.

$$CSB_{krit} = \alpha CSB^0 \quad 17$$

Der kritische Zeitpunkt t_{krit} wird gemäß Gleichung 18 berechnet.

$$t_{krit} = \frac{1 - \alpha V_R}{\alpha Ak_m} \quad 18$$

Nach Überschreiten des kritischen Zeitpunkts ist die angelegte Stromstärke größer als die Grenzstromdichte ($i > i_{lim}$). Ab diesem Zeitpunkt ist die kinetische Umsetzung der Substanzen an der Anodenoberfläche größer als deren Diffusionsgeschwindigkeit zur Anodenoberfläche. Die Abbaurrate organischer Verbindungen hängt ab diesem Zeitpunkt nur noch von der Diffusionsgeschwindigkeit der Organik vom Elektrolytinneren zur Anodenoberfläche ab und lässt sich mathematisch wie folgt beschreiben:

$$CSB(t) = \alpha CSB^0 \exp(-\frac{Ak_m}{V_R} t + \frac{1-\alpha}{\alpha}) \quad 19$$

Mit abnehmender Konzentration der organischen Substanzen im Elektrolyten wird der Konzentrationsgradient zwischen Elektrolytinneren und Elektrodenoberfläche immer kleiner, was dazu führt, dass die zu oxidierenden Substanzen die Elektrodenoberfläche immer langsamer erreichen. Dies führt zu einer exponentiell sinkenden CSB-Abbaurrate und Stromausbeute ICE (Bereich B in Abbildung 4a und b). Die Stromausbeute lässt sich in diesem Fall folgendermaßen berechnen:

$$ICE = \exp(-\frac{Ak_m}{V_R} t + \frac{1-\alpha}{\alpha}) \quad 20$$

Zusätzlich zur stark abnehmenden Stromausbeute setzen unerwünschte Nebenreaktionen, wie die Bildung von Sauerstoff aus $\bullet OH$ -Radikalen gemäß Gleichung 3 bzw. Gleichung 5, ein. Die Stromausbeute im Hinblick auf den Abbau organischer Substanzen mit Bor-dotierten Diamantelektroden ist also abhängig von dem Massentransportkoeffizienten, der Konzentration an organischen Verbindungen und der eingesetzten Stromdichte. Zusammenfassend bedeutet eine hohe Konzentration an Organik im Elektrolyten und der Einsatz einer Stromdichte unterhalb der Grenzstromdichte eine hohe Stromausbeute, während eine geringe Konzentration an Organik

und/oder eine Stromdichte oberhalb der Grenzstromdichte zu einer niedrigen Stromausbeute sowie zu Konkurrenzreaktion wie der Bildung von Sauerstoff führen. Bei optimalen Bedingungen, also ohne Begrenzung durch Diffusionseffekte, kann eine theoretische Stromausbeute von 100 % erreicht werden.

In der Praxis hat sich zudem gezeigt, dass die Anwesenheit von aktiven Substanzen wie Cl^- , SO_4^{2-} oder CO_3^{2-} , die erreichbare Stromausbeute zusätzlich zu den bereits genannten Parametern wie der angelegten Stromdichte und der Organikkonzentration durch die in situ -Bildung von zusätzlichen Oxidationsmitteln wie freiem Chlor, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oder HCO_3^- beeinflusst. Die Oxidationseffizienz hängt in diesem Fall neben der Effizienz der Hydroxylradikalbildung auch von der Bildungsrate der genannten Oxidationsmittel sowie deren Interaktion mit der im Abwasser enthaltenen Organik ab. Die Oxidationseffizienz in einem solchen System kann im Vergleich zu einem Elektrolyten ohne reaktive Spezies entweder erhöht oder verringert sein. Eine pauschale Aussage ist in diesem Falle aufgrund der Komplexität sowie der Vielzahl der Reaktionsmechanismen nicht möglich.

Generell ist im Hinblick auf eine hohe CSB-Abbaurate und Stromeffizienz die Einstellung der ausschlaggebenden Parameter bei der elektrooxidativen Abwasserreinigung so zu wählen, dass sich der Arbeitsbereich immer im stromkontrollierten Bereich bewegt und die spezifischen Energiekosten in Bezug auf den CSB-Abbau stets minimal sind.

Stoff und Ladungsbilanz einer elektrochemischen Zelle

Eine elektrochemische Reaktion beschreibt die Reaktion einer Elektrode mit einem Elektrolyten unter Austausch von Elektronen. So werden bei der Oxidationsreaktion Elektronen von der Elektrode (Anode) aufgenommen und bei der Reduktionsreaktion Elektronen von der Elektrode (Kathode) in den Elektrolyten abgegeben. Die mathematische Formulierung der Gesamtreaktion erfolgt als Formulierung der anodischen bzw. kathodischen Teilreaktionen unter Rücksichtnahme auf die ausgetauschte Anzahl an Elektronen n_e . Die Ladungs- und Massenbilanz für die Gesamtreaktion ist dabei konstant. Das Faraday-Gesetz beschreibt dabei die Beziehung zwischen der Massen- und der Ladungsbilanz gemäß Gleichung 21. Der Parameter Q entspricht dabei der eingesetzten elektrischen Ladung (Ah) und n der Stoffmenge (mol).

$$Q = nn_e F \quad 21$$

Das elektrochemische Äquivalent $\ddot{A}_e$ (g/Ah) eines Stoffes gibt dabei an, wie viel Masse eines Stoffes bei Einsatz einer spezifischen Ladung maximal umgesetzt werden kann. Entsprechend kann an der Kathode bei der Reduktion von Wasser pro eingesetzter Amperestunde eine maximale spezifische Wasserstoffmenge gemäß Gleichung 22 abgeschieden werden.

$$\ddot{A}_{e_{H_2}} = \frac{M_{H_2}}{n_e F} \frac{2,0159 \frac{g}{mol}}{2 \times 26,801 \frac{Ah}{mol}} = 0,03759 \frac{g}{Ah} \cong 0,42 \frac{l_{H_2}}{Ah} \quad 22$$

Analog dazu kann bei der Oxidation von Wasser an der Anode eine maximale Sauerstoffmenge gemäß Gleichung erzeugt werden. Die Parameter M_{H_2} bzw. M_{O_2} beschreiben hierbei jeweils die molaren Massen der Wasserstoff- bzw. Sauerstoffmoleküle.

$$\ddot{A}_{e_{O_2}} = \frac{M_{O_2}}{n_e F} \frac{31,9988 \frac{g}{mol}}{4 \times 26,801 \frac{Ah}{mol}} = 0,29848 \frac{g}{Ah} \quad 23$$

Überträgt man dies auf die Anwendung in einer Abwasserelektrolysezelle unter zu Hilfenahme des chemischen Sauerstoffbedarfs, welcher den theoretischen Sauerstoffbedarf für die vollständige Oxidation einer Substanz beschreibt, ist ersichtlich, dass die theoretisch maximale CSB-Reduktion

maximal 0,298 g CSB/Ah beträgt. Dies entspricht einer Stromausbeute von 100 % bezüglich des Organikabbaus.

Zellspannung

Eine elektrochemische Zelle, wie die im Rahmen dieser Dissertation verwendete Abwasserelektrolysezelle, besteht mindestens aus einem Elektrolyten, in welche die Elektroden eintauchen, den Elektroden, den zugehörigen elektrischen Verbindungen, Elektronikbauteilen und einem Gehäuse. Abbildung 5 stellt die Grundform einer solchen Abwasserelektrolysezelle schematisch dar.

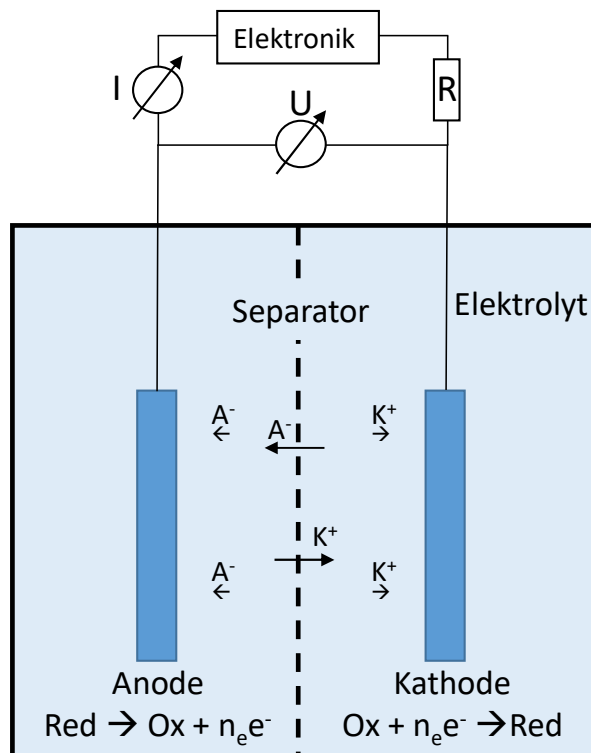


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer einfachen Abwasserelektrolysezelle

Die sich einstellende Zellspannung hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab und ergibt sich aus dem Stromfluss I und dem Gesamtwiderstand des Systems R . Findet kein Stoff- und Ladungsumsatz statt, befindet sich das System im Gleichgewicht (stromloser Zustand) und es stellt sich eine Spannung ein, welche als thermodynamische Gleichgewichtsspannung U_0 bezeichnet wird. Die Gleichgewichtsspannung ist druck- und temperaturabhängig und hängt von der Potentialdifferenz der Elektroden sowie der Konzentration der elektroaktiven Stoffe ab. Die Berechnung erfolgt mittels Gleichungen der elektrochemischen Thermodynamik. Wird Energie über ein elektrisches Bauteil (z.B. ein Netzteil) zugeführt, findet ein elektrochemischer Stoffumsatz statt und es fließt ein Strom durch die gesamte Zelle sowie den äußeren Leiterkreis. Die sich einstellende Zellspannung U_z ist dabei abhängig von der eingesetzten Strommenge und setzt sich aus der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung und der Gesamtheit der Spannungsabfälle der einzelnen Systemwiderstände zusammen. Die einzelnen Systemwiderstände ergeben sich dabei aus (a) den Reaktionswiderständen an Anode und Kathode, (b) dem elektrischen Widerstand des Elektrolyten, (c) den sich einstellenden Transporthemmungen, (d) den elektrischen Widerständen der Zuleitungen, Kontaktstellen und elektrischen Bauteilen, (e) dem geringeren Elektrolytvolumen zwischen den Elektroden bei Entstehung von gasförmigen Reaktionsprodukten an den Elektroden und (f) dem elektrischen Widerstand eines Separators für die selektive Abtrennung gasförmiger Reaktionsprodukte bzw. zur Vermeidung deren Vermischung. Der Spannungsverlust an den Elektroden (a) liegt dabei hauptsächlich in der begrenzten

Reaktionsgeschwindigkeit an den Elektroden begründet, welche sich aus dem Ladungstransfer zwischen der jeweiligen Elektrode und der elektrochemisch aktiven Verbindung im Elektrolyten sowie dem Stofftransport der aktiven Substanz vom Inneren des Elektrolyten zur Elektrodenoberfläche ergeben. Das Maß des Spannungsverlusts wird als sogenannte Durchtrittsüberspannung bezeichnet. Zusätzlich zu diesem Spannungsverlust kann es aufgrund eines Konzentrationsgefälles der elektroaktiven Substanz zu einem zusätzlichen konzentrationsbedingten Spannungsverlust an der Elektrode kommen, welcher als Konzentrationsüberspannung bezeichnet wird. Die Summe der Einzelüberspannungen an den Elektroden wird allgemein als Überspannung bezeichnet und ist für verschiedene Elektroden-/elektrochemisch aktive Verbindungspaare unterschiedlich und kann nur experimentell bestimmt werden. Der elektrische Widerstand des Elektrolyten R_{El} (b) wirkt der sich einstellenden Ionenwanderung im Elektrolyten zwischen den Elektroden entgegen. Der elektrische Widerstand des Elektrolyten ist dabei abhängig vom Elektrodenabstand d , der Elektrodenquerschnittsfläche A und der spezifischen Leitfähigkeit κ des Elektrolyten. Die Transporthemmung (c) muss als zusätzlicher Spannungsabfall berücksichtigt werden, falls der Transport der elektrochemisch aktiven Substanz geringer ist als die Reaktionsgeschwindigkeit an der Elektrode selbst. Die elektrischen Widerstände (d) ergeben sich aufgrund der Eigenschaften der Zuleitungen und elektronischen Bauteile als die Summe deren ohmscher und nicht-ohmscher Widerstände. Die Verringerung des Elektrolytvolumens zwischen den Elektroden durch die Verdrängung des Elektrolyten durch die entstehenden gasförmigen Produkte (e) führt zu einer Behinderung der Ionenwanderung und damit faktisch zu einem Anstieg des Elektrolytwiderstandes. Beim Einsatz eines Separators (f) zur Trennung des Anoden/Kathodenraums z.B. zur Verhinderung der Mischung entstehender Gase an den Elektroden führt zu einem zusätzlichen Spannungsabfall U_{sep} gemäß Gleichung 36, welcher entsprechend zu berücksichtigen ist.

Die sich einstellende Zellspannung ist daher für jedes elektrochemische System individuell und muss einzeln ermittelt werden. In der hier betrachteten elektrochemischen Abwasserelektrolysezelle, in welcher an der Anode Wasser mittels einer Bor-dotierten Diamantelektrode oxidiert und an der Kathode Wasser mittels einer Edelstahlkathode (Materialnummer 1.4301) reduziert wird, kann die Leerlaufspannung gemäß Tabelle 3 abgeschätzt werden. Eine Messung der einzelnen Spannungsverlustanteile war im Rahmen dieser Dissertation nicht möglich.

Tabelle 3: Abschätzung der sich einstellenden Leerlaufspannung

Spannungsanteil an Zellspannung	Spannung in V vs. SHE
BDD-Elektrodenpotential gegenüber Sauerstoffentwicklung aus [38]	2,38 V vs. SHE
Edelstahl-Elektrodenpotential gegenüber Wasserstoffentwicklung aus [39]	-0,42 V vs. SHE
Zusätzliche Überspannungen aufgrund von Konzentrationseffekten, Adsorptionsverhalten von Edukten sowie Produkten und des Einflusses der Gasentwicklung	Messtechnisch zu ermitteln

Die sich einstellende Zellspannung ergibt sich dann bei elektrochemischem Stoffumsatz gemäß Gleichung 24 aus der sich einstellenden thermodynamischen Gleichgewichtsspannung und den sich ergebenden Überspannungen (in Gleichung 24 zusammengefasst als $U_{Z-\Delta U_{El}}$), sowie dem Spannungsabfall aufgrund des ohmschen Widerstands des Elektrolyten. Hierbei steht d für den Elektrodenabstand (mm) und σ für die elektrische Leitfähigkeit (mS/cm) der wässrigen Phase.

$$U_Z = U_{Z-\Delta U_{El}} + \frac{di}{\sigma} \quad 24$$

Kathodenreaktionen – Entwicklung von Wasserstoff

Neben Oxidationsreaktionen an der Anode der Abwasserelektrolysezelle kommt es an der Kathode zu Reduktionsreaktionen. Bei einer konventionellen Elektrolysezelle ohne im Elektrolyten sich befindlichen aktiven Substanzen wie Cl^- , SO_4^{2-} oder CO_3^{2-} werden hierbei nur Oxonium-Ionen oder Wassermoleküle zu Wasserstoff reduziert. Konkurrenzreaktionen finden nicht statt. Die Auswahl der Kathodenmaterialien erfolgt hierbei mit dem Ziel einer möglichst hohen Wasserstoffausbeute gemäß dem Sabatier-Prinzip [40]. Daher werden hier häufig platinierter Elektroden verwendet. In einer Abwasserelektrolysezelle jedoch hängt die Effizienz der Wasserstoffentwicklung η_{HER} stark von der Abwassermatrix ab. Zudem muss die Elektrode neben einer hohen Wasserstoffentwicklungseffizienz über einen weiten pH-Bereich chemisch stabil und widerstandsfähig gegenüber den im Abwasser enthaltenen organischen und anorganischen Stoffen sein. Daher werden in Abwasserelektrolysezellen häufig Ni-dotierte Edlestahlelektroden verwendet [41]. Diese Elektroden erreichen Wasserstoffentwicklungseffizienzen η_{HER} von ca. 80 % in reinem Wasser ohne reaktiven Spezies. Organische Verbindungen im Elektrolyten können jedoch im Vergleich zu reinem Wasser als Elektrolyt entweder zu einer Verminderung oder Verbesserung der Wasserstoffentwicklung durch die Abgabe oder das Einfangen von Elektronen führen. Die Zusammensetzung der organischen Verbindung und der gebildeten Zwischenstufen während der elektrochemischen Oxidation entscheidet schlussendlich darüber, ob eine bestimmte Verbindung dazu neigt, die Wasserstoffbildung zu fördern oder zu verringern. Die Zugabe von Salzen wie z.B. Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumbikarbonat oder Natriumnitrat zur Anhebung der elektrischen Leitfähigkeit des verwendeten Elektrolyten und damit zur Verbesserung der Energieeffizienz der Elektrooxidation kann zusätzlich eine Auswirkung auf die Wasserstoffgestehung an der Kathode bewirken [42]. Einige der Salze neigen zur Bildung aktiver Spezies, die die Wasserstoffentwicklung durch anhaltenden Elektronentransport zwischen Anode und Kathode bei Abwesenheit von Organik vermindern. Ein bestimmter Anteil der Elektronen, die von der Anode zur Kathode fließen, wird so blockiert und steht nicht für die Reduktion von Protonen oder Wassermolekülen zu Wasserstoff zur Verfügung [43]. Im Falle der Anwesenheit von organischen Verbindungen im Elektrolyten kann es jedoch zu einer Reaktion zwischen den aktiven Spezies und den organischen Verbindungen kommen. In diesem Fall ist die reduzierende Wirkung der aktiven Spezies auf die Wasserstoffentwicklung vermindert oder eliminiert. In Anbetracht dieser Zusammenhänge ist es offensichtlich, dass die Effizienz der Wasserstoffentwicklungsreaktion für jedes Abwasser spezifisch ist und sich sogar für das gleiche Abwasser während der Behandlung aufgrund des Auftretens von aktiven Spezies oder Zwischenprodukten ändern kann. Eine pauschale Angabe von Wirkungsgraden in Bezug auf die Wasserstoffentstehungseffizienz ist daher schwierig. In der Literatur gefundene Werte schwanken zwischen 40 % und 80 %, je nach Abwasser [44–46].

Aufgrund des steigenden Bedarfs an Wasserstoff als speicherbarer Energieträger und zur Senkung der Energiekosten der Elektrooxidation wurde in der vorliegenden Dissertation zusätzlich zum Organikabbau in einer ungeteilten Abwasserelektrolysezelle die Abtrennung des Wasserstoffs mittels Separator untersucht. Im Folgenden ist daher die Herleitung der Betriebskosten einer Abwasserelektrolysezelle ohne und mit Wasserstoffabtrennung sowie die Herleitung der bei der entstehenden Wasserstoffmenge beim Abbau einer spezifischen Menge an Organik (ausgedrückt als CSB) dargestellt.

2.4 Rechtliche Rahmenbedingungen für das Einleiten von Abwasser

Die Anforderungen an das Einleiten von Abwasser aus Industrie und Gewerbe gründen sich hauptsächlich auf zwei europäische Richtlinien. Die Industrieemissionsrichtlinie (IE), aus welcher sich die jeweiligen Reinigungsanforderungen der einzelnen Industriesparten ableiten und die europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), welche der Umsetzung einer integrierten Gewässerschutzpolitik in Europa dient.

Industrieemissionsrichtlinie (IE)

Die Einführung der Industrieemissionsrichtlinie erfolgte 2010 durch die Gremien der europäischen Union und verfolgt das Ziel, gerechtere Wettbewerbsbedingungen zwischen den europäischen Ländern durch die Einführung einheitlicher Umweltstandards zu schaffen. In regelmäßigen Abständen werden im sogenannten Sevilla-Prozess gemeinsam von den Mitgliedsstaaten BVT (Beste Verfügbare Technologie) - Merkblätter erarbeitet, welche Regelungen über die besten verfügbaren Techniken in den Bereichen der besonders umweltrelevanten Industrieanlagen enthalten. Die Schlussfolgerungen der BVT-Merkblätter sind für alle Mitgliedsstaaten verbindlich und binnen vier Jahre in nationales Recht umzusetzen. Die Umsetzung der IE-Richtlinie selbst erfolgte in Deutschland mit dem Gesetz zur Umsetzung der Richtlinie über Industrieemissionen – IndEmissRLUG vom 08.04.2013 und zwei Artikelverordnungen vom 02.05.2013. Die Umsetzung bedingte außerdem Änderungen im Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG), im Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrwG) und im Wasserhaushaltsgesetz (WHG). Zudem wurde 2013 die Industriekläranlagenzulassungs- und Überwachungsverordnung (IZÜV) eingeführt. Die Einführung der IE-Richtlinie bedingte zudem weitreichende Änderungen der Abwasserverordnung (AbwV), welche die Anforderungen an das Einleiten von Abwasser festlegt und konkretisiert. Nun ist der Betreiber einer Anlage aufgefordert, alle allgemeinen Anforderungen und die in den für den Betreiber relevanten Anhängen der AbwV angegebenen Emissionsgrenzwerte einzuhalten. Zusätzlich können nach Vorgabe der zuständigen Behörde weitergehende Anforderungen auf der Basis anderer Anforderungen zu beachten sein. Durch die in Abständen erscheinenden novellierten BVT-Merkblätter und den damit zusammenhängenden BVT-Schlussfolgerungen erfolgt eine kontinuierliche Änderung der Abwasserverordnung. Die Anforderungen an die Anlagen, die unter die AbwV fallen, ändern sich analog dazu [47].

Europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)

Am 22. Dezember 2000 wurde die europäische Wasserrahmenrichtlinie in Kraft gesetzt. Ziel ist die Ermöglichung einer koordinierten Bewirtschaftung und ökologischen Betrachtung der Gewässer innerhalb der Flusseinzugsgebiete über Staats- und Ländergrenzen hinweg. Die Umsetzung der WRRL in deutsches Recht erfolgte durch Änderungen im Wasserhaushaltsgesetz und in den Landeswassergesetzen sowie durch den Erlass von Landesverordnungen [48].

Wasserhaushaltsgesetz

Das Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz – WHG), erstmals erlassen 1957, bildet den Kern des deutschen Gewässerschutzrechts. Das Wasserhaushaltsgesetz wurde 2002 umfassend novelliert, um der im Jahr 2000 in Kraft getretenen europäischen Wasserrahmenrichtlinie Rechnung zu tragen. 2010 wurde das auf Rahmenvorschriften beschränkte WHG durch neue Vollregelungen ersetzt. Sinn und Zweck des Gesetzes ist es, durch eine nachhaltige Gewässerbewirtschaftung die Gewässer als Bestandteil des Naturhaushalts, als Lebensgrundlage des Menschen, als Lebensraum für Tiere und Pflanzen sowie als nutzbares Gut zu schützen (Paragraf 1 WHG) [49].

Das WHG hat zum Ziel, die rechtlichen Voraussetzungen für eine geordnete Bewirtschaftung des ober- und unterirdischen Wassers nach Menge und Beschaffenheit zu schaffen sowie die menschlichen Einwirkungen auf Gewässer zu steuern. Das WHG schreibt vor, die Gewässer als Bestandteil des Naturhaushalts und als Lebensraum für Tiere und Pflanzen zu sichern und so zu bewirtschaften, dass sie dem Wohl der Allgemeinheit und im Einklang mit ihr auch dem Nutzen Einzelner dienen. Vermeidbare Beeinträchtigungen ihrer ökologischen Funktionen sollen unterlassen werden (Vorsorgegrundsatz). Insgesamt ist ein hohes Schutzniveau für die Umwelt zu gewährleisten. Die Zielvorgaben und Bewirtschaftungsregeln der Wasserrahmenrichtlinie bilden ein zentrales Element des WHG. Die Bewirtschaftungshoheit von Gewässern obliegt grundsätzlich dem Staat. Gewässerbenutzungen, zum Beispiel das Einleiten von Stoffen oder die Entnahme von Wasser, bedürfen daher einer behördlichen Zulassung (Paragraf 8 Absatz 1 WHG). Die Zulassung erfolgt grundsätzlich durch die zuständige Wasserbehörde (Bewirtschaftungsermessen, Paragraf 12 Absatz 2 WHG) und kann zum Schutze des Gewässers an Auflagen gekoppelt sein. Eine Erlaubnis zur Abwassereinleitung darf z.B. nur erteilt werden, wenn bestimmte, gemäß den Anhängen der Abwasserverordnung vorgeschriebene Mindestanforderungen eingehalten werden. Das WHG unterscheidet zwischen Direkteinleitung (Paragraf 57) und Indirekteinleitung (Paragraph 58 & 59) in ein Gewässer. Dies ist in Abbildung 6 dargestellt. Direkteinleiter (Paragraf 57 WHG) sind hierbei alle kommunalen und gewerblichen/industriellen Betreiber einer Abwasserbehandlungsanlage, die das gereinigte Abwasser direkt in ein Gewässer einleiten. Die Direkteinleitung stellt an den jeweiligen Abwasserproduzenten deutlich strengere und umfangreichere Anforderungen als an Indirekteinleiter, die ihr Wasser in einer öffentlichen oder privaten Abwasserbehandlungsanlage (nach-) reinigen lassen. Die Reinigungsanforderungen richten sich dabei nach den Mindestanforderungen der Anhänge der Abwasserverordnung und den Anforderungen an die Gewässereigenschaften. Die Anforderungen an das Abwasser ergeben sich bei der Indirekteinleitung aus den Anforderungen am Ort des Anfalls bzw. vor Vermischung des jeweils geltenden Anhangs der Abwasserverordnung und der kommunalen Abwassersatzung. Bei Indirekteinleitung können die jeweiligen Kläranlagenbetreiber (öffentlich oder privat) aufgrund der Abwasserzusammensetzung noch weitere Anforderungen an den Abwasserproduzenten stellen. In Abhängigkeit der Abwasserzusammensetzung kann daher eine Vorbehandlung erforderlich sein. Private Abwasserbehandlungsanlagen sind häufig in Industrieparks zu finden. Hier werden die Abwasserströme der einzelnen Unternehmen (Indirekteinleitung) in einer gemeinsamen, privat betriebenen Abwasserbehandlungsanlage behandelt.

Rechtlich mögliche Gewässereinleitungen gemäß dem deutschen Wasserhaushaltsgesetz

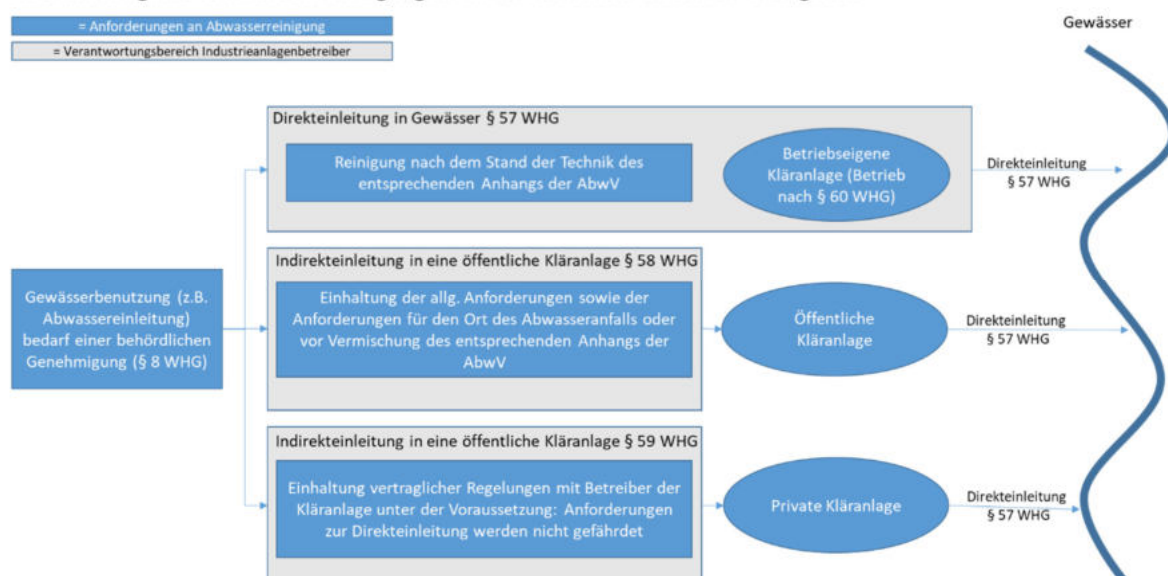


Abbildung 6: Einleitearten gemäß Wasserhaushaltsgesetz

Abwasserverordnung (AbwV)

Die Einleitung von Abwasser in ein Gewässer erfordert eine behördliche Gestattung in Form der sog. wasserrechtlichen Erlaubnis nach § 10 WHG. Diese darf jedoch nur erteilt werden, wenn eine Reinigung des Abwassers nach dem Stand der Technik möglich ist (§ 57 Abs. 1 WHG). Der Anlagenbetreiber steht daher in der Pflicht, das Abwasser vor Einleitung in ein Gewässer durch technische Behandlungsverfahren auf einen bestimmten Qualitätszustand zu bringen. Damit soll sichergestellt werden, dass bei der Einleitung von Schadstoffen aus sog. Punktquellen unabhängig von der jeweiligen Gewässerqualität das technisch Machbare einer Reinigung eingefordert wird. Sie tragen daher zur Verwirklichung des Vorsorgeprinzips im Gewässerschutzrecht bei. Die Abwasserverordnung (Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer – AbwV vom 17. Juni 2004, BGBl. I S. 1108, zuletzt geändert am 31. Juli 2009, BGBl. I S. 2585 (Inkrafttreten am 01.03.2010)) legt diese Standards basierend auf den BVT-Schlussfolgerungen fest. Neben den Rahmenvorschriften und Bestimmungen zu einzelnen Analyse- und Messverfahren werden in ihren zurzeit 57 Anhängen spezielle schadstoffbezogene Anforderungen an Abwasser aus verschiedenen Herkunftsbereichen und Produktionszweigen festgelegt. Der Aufbau der Anhänge der Abwasserverordnung ist für alle Anhänge einheitlich geregelt und folgt dem nachfolgend beschriebenen Muster:

- A Anwendungsbereich
- B Allgemeine Anforderungen
- C Anforderungen an das Abwasser für die Einleitestelle
- D Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung
- E Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls
- F Anforderungen für vorhandene Einleitungen und Anlagen
- G Abfallrechtliche Anforderungen
- H Betreiberpflichten

Die Abschnitte C und H entfallen bei einer Indirekteinleitung.

Kommunale Satzungen

Für Indirekteinleitungen in die öffentliche oder private Kanalisation gelten zusätzlich zu der nach §58 WHG erforderlichen Genehmigung (insofern in der Abwasserverordnung an das Abwasser Anforderungen für den Ort des Anfalls oder vor seiner Vermischung festgelegt sind) die jeweiligen kommunalen/privaten Entwässerungssatzungen. Die Entwässerungssatzungen definieren unter welchen Bedingungen Abwasser in die Kanalisation eingeleitet werden darf. In der Regel basieren die jeweiligen Entwässerungssatzungen der Kommunen auf den Mustersatzungen der Bundesländer. Die vom Bayerischen Staatsministerium des Innern, für Sport und Integration aktuell geltende Musterverordnung beschreibt in § 15 die Einleitenvoraussetzungen bzw. in welchem Fall ein Verbot der Abwassereinleitung herrscht [50].

3 Stand der Technik

3.1 Vermeidung, Verwertung und Entsorgung wässriger Phasen aus dem TCR®-Prozess

Verschiedene in Kapitel 2.4 dargelegte rechtliche Regelungen bedingen die Erfordernis zur Entwicklung einer Strategie zur Verminderung, Verwertung bzw. zur Entsorgung der anfallenden wässrigen Phase. Zudem ist im Sinne einer nachhaltigen Erzeugung von Biokraftstoffen eine Verschiebung bzw. Verschleppung von Schadstoffen aus einem Medium in ein anderes zu vermeiden. Gemäß dem Anhang 22 der AbwV Teil B Allgemeine Anforderungen sowie im Sinne einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft ist eine Reduzierung des Abwasseranfalls einer Verwertung (Rückgewinnung von Stoffen) sowie einer Entsorgung (thermische Verwertung) vorzuziehen. Im Folgenden werden daher, dem Stand der Technik entsprechende, mögliche Verwertungs- und Entsorgungsverfahren der wässrigen Phasen aufgezeigt.

Verminderung des Anfalls an wässriger Phase

Die Verminderung des Anfalls an wässriger Phase stellt aus ökologischer sowie ökonomischer Sicht die beste Möglichkeit dar, eine Schadstoffverschleppung aus dem Einsatzstoff ins Medium Wasser zu verringern. Das Wissen um die Entstehung der wässrigen Phase hilft hierbei, geeignete Maßnahmen zu dessen Verringerung abzuleiten. Allem voran ist ein größtmöglicher Trockensubstanzgehalt des Klärschlammes sicherzustellen. In dieser Hinsicht ist die Volltrocknung auf einen Trockensubstanzgehalt von $> 90 \text{ m\%}$ einer Teiltrocknung vorzuziehen. Dies kann mit allen gängigen Klärschlamm-trocknungssystemen erreicht werden [51, 52]. Die Wahl der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Bedingungen im Pyrolyseaktor und dem Postreformer wirken sich, wie in Kapitel 7.1 beschrieben, auf die Menge des entstehenden Reaktionswassers aus. Selbst nach Ausnutzung aller Möglichkeiten zur Reduktion der wässrigen Phase fällt bei der thermochemischen Umwandlung von Klärschlamm eine wässrige Phase im Bereich von 15-20 m% des Einsatzstoffes an, für welches die in dieser Arbeit vorgestellte Verwertungs- bzw. Entsorgungsstrategie entwickelt wurde.

Optionen der Reinigung und Verwertung der wässrigen Phase

Prinzipiell stehen für die Verwertung bzw. Entsorgung der wässrigen Phase mehrere Optionen zur Verfügung. Dabei ist, falls energetisch und technisch sinnvoll, die prozessinterne Verwertung der wässrigen Phase einer nachgeschalteten Reinigung bzw. Entsorgung vorzuziehen. Anschaffungs- und Betriebskosten für zusätzliche Reinigungsanlagen sowie Transport- und Entsorgungskosten entfallen dadurch. Eine Verschleppung von Schadstoffen in die Umwelt kann zudem ausgeschlossen werden. Im Falle, dass eine interne Prozessnutzung aufgrund der Anlagenkonfiguration und der gewünschten Zielprodukte nicht möglich ist, ist eine dezentrale (Vor)-Reinigung mit stofflicher Nutzung der in der wässrigen Phase vorhandenen Substanzen anzustreben. Eine thermische Verwertung in einer Sondermüllverbrennungsanlage sollte aufgrund des erforderlichen Einsatzes an fossilen Brennstoffen und der erhöhten finanziellen Kosten das letzte Mittel der Wahl sein. In den nachfolgenden Kapiteln werden die einzelnen Möglichkeiten diskutiert.

Interne Nutzung im Konversionsprozess

Prinzipiell stellt die interne Nutzung der anfallenden wässrigen Phase eine Möglichkeit dar, einen prozesswasserarmen bzw. -freien Anlagenbetrieb zu verwirklichen. Ob dies jedoch technisch und wirtschaftlich sinnvoll ist, hängt entscheidend von der Anlagenkonfiguration und den Zielprodukten ab. Im Falle von Klärschlamm als Einsatzstoff wäre eine Nutzung der wässrigen Phase in einer der TCR®-Technologie nachgeschaltete Vergasung der Kohle, wie in Abbildung 7 schematisch dargestellt, denkbar. Dies hätte mehrere Vorteile, die an dieser Stelle kurz erläutert werden sollen.

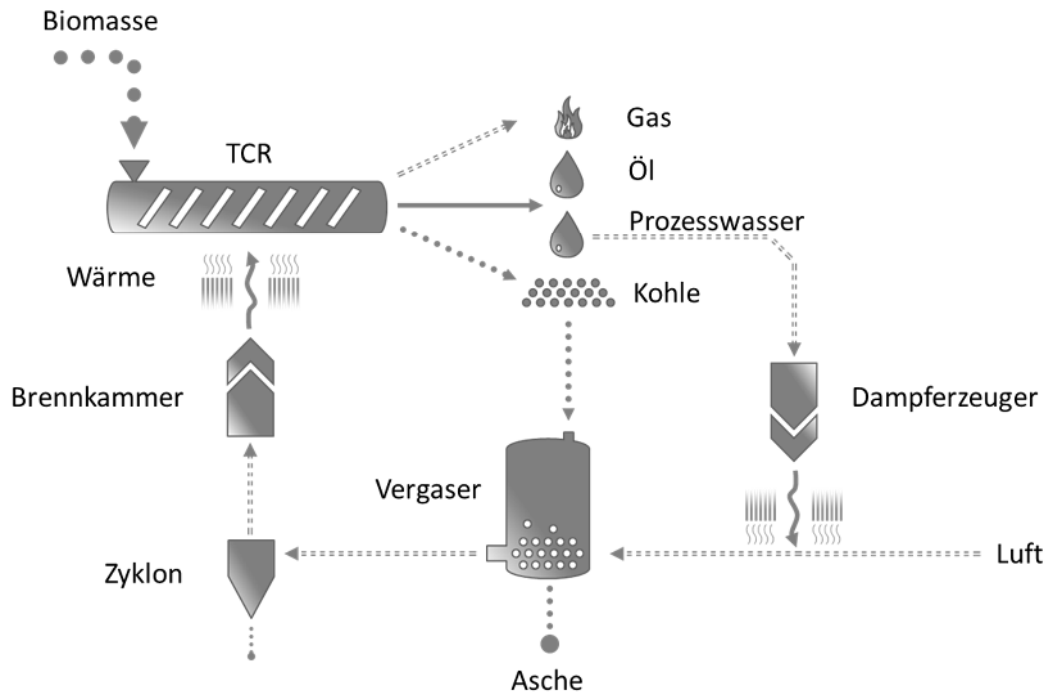


Abbildung 7: Integrierte Vergasung der Kohle zur Wärmebereitstellung

Zum einen kann durch die Vergasung der Kohle die erforderliche Prozesswärme für das thermokatalytische Reforming bereitgestellt werden; der Einsatz zusätzlicher Brennstoffe für die Wärmebereitstellung der TCR®-Technologie kann somit deutlich reduziert werden. Zum anderen kann eine Konzentration des in der Kohle enthaltenen Phosphors in der Aschefraktion des Vergasers erreicht werden. Damit stellt die Kohlevergasung eine Möglichkeit zur Erfüllung der zukünftigen Phosphorrückgewinnungspflicht großer Abwasseranlagenbetreiber dar [53, 54]. Die Vergasung der TCR®-Kohle stellt jedoch aufgrund der charakteristischen Eigenschaften der Klärschlammkohle besondere Anforderungen an die Prozessführung der Vergasung. So muss die Vergasung im Gegensatz zur Biomassevergasung aufgrund des hohen Ascheanteils der Klärschlammkohle und dem niedrigeren Ascheschmelzpunkt (Sintertemperatur ca. 900 °C) bei deutlich niedrigeren Temperaturen stattfinden. Zu hohe Temperaturen in der Oxidationszone des Vergasers führen zu Verbackungen der Kohle und damit zum Erliegen der Vergasung [55]. Eine Möglichkeit zur Temperatursteuerung in der Oxidationszone ist die Zugabe der wässrigen Phase zum Vergasungsmittel mittels eines Verdampfers. Durch die Regulierung der Menge an zugegebener wässriger Phase können die Temperaturen in der Oxidationszone aktiv gesteuert und Reaktorverblockungen verhindert werden. Der spezifische Verbrauch der wässrigen Phase kann zu diesem Zeitpunkt jedoch nur überschlägig angegeben werden, da noch keine ausreichende Anzahl an Versuchen mit dem zu diesem Zweck am Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg entwickelten Vergaser vorliegen. Der Wasserverbrauch während der Kohlevergasungsversuche lag dabei im Bereich von 0,7-1,2 kg an wässriger Phase pro kg Kohle. Mit Bezug auf diese Ergebnisse erscheint es möglich, dass bei einer typischen TCR® Produktverteilung von ca. 30 m% Kohle, und 20 m% wässriger Phase die gesamte anfallende wässrige Phase für die Vergasung zumindest bei dieser Anlagenkonfiguration verwendet werden könnte. Weitere Versuche müssten zudem die Stabilität des Prozesses untersuchen. Weiterhin soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass sich bei der wässrigen Phase aus Klärschlamm ca. 40 m% des Klärschlammstickstoffs als Ammoniak in der wässrigen Phase wiederfindet. Unter der Annahme, dass der Ammoniak in der Brennkammer zu NO_x umgewandelt wird, ist eine entsprechende Rauchgasreinigung nachzuschalten. Ansonsten kann eine nicht unerhebliche Verschleppung der Stickstoffemissionen aus der wässrigen Phase in das Medium Luft nicht ausgeschlossen werden.

Eine vollständige prozessintegrierte Nutzung der anfallenden wässrigen Phase in einem kommerzialisierten, kombinierten Prozess zur Trocknung und pyrolytischen Umwandlung von 15 Tonnen Klärschlamm pro Tag konnte bereits um die Jahrtausendwende mittels der ENERSLUDGE™ - Technologie (Environmental Solutions International Ltd (ESI)) auf der Subiaco Kläranlage in Perth, West-Australien demonstriert werden. So konnte die wässrige Phase aus der Pyrolyse zusammen mit dem anfallenden Karbonisat und dem Pyrolysegas in einem Heißgasgenerator erfolgreich verbrannt werden. Die entstehende Verbrennungswärme wurde anschließend zur Trocknung des Klärschlammes als Vorbereitung zur pyrolytischen Umsetzung verwendet. Laut Aussage der Verantwortlichen lieferte die Verbrennung der genannten Pyrolyseprodukte genügend Energie um die Trocknung des für die Pyrolyse erforderlichen Klärschlammes mit einer Ausgangstrockenmasse von 25 m% zu gewährleisten. Die Beheizung des Pyrolysereaktors selbst erfolgte jedoch durch die Verbrennung von Flüssiggas. Angaben zu einer nachgeschalteten Rauchgasreinigung bzw. zu entstandenen NO_x-Emissionen sowie Probleme bzw. Herausforderungen beim Betrieb des Heißgasgenerators wurden keine gemacht. [56].

Aufreinigung / Wertstoffrückgewinnung

Wie bereits in diesem Kapitel einleitend beschrieben, sollte aus ökologischer und ökonomischer Sicht eine Reinigung der wässrigen Phase inklusive Rückgewinnung von Wertstoffen einer Entsorgung als flüssiger Sondermüll vorgezogen werden. In Abhängigkeit der örtlichen Bedingungen und der gewünschten Einleiteart werden jedoch wie in Abbildung 6 dargestellt von Seiten des Gesetzgebers Mindestanforderungen an die Einleitequalität der wässrigen Phase gestellt, was den jeweiligen Umfang und die Komplexität der Reinigung definiert. Aus ökonomischer Sicht ist es zudem entscheidend, in welcher Konzentration und Bindungsform der jeweilige Wertstoff vorliegt bzw. wie die Energie für die Aufreinigung der wässrigen Phase bereitgestellt werden kann. Hinsichtlich dessen, ist nach der Festlegung einer geeigneten Reinigungsstrategie zu überlegen, ob eine Integration der Reinigungstechnologie in den TCR®-Prozess möglich ist um z.B. Überschussenergie in Form von Wärme bzw. Strom für die Reinigung der wässrigen Phase zu nutzen und somit die Reinigungskosten zu minimieren.

Entsorgung

Die fachgerechte Entsorgung der wässrigen Phase aus der Umwandlung von Klärschlamm mittels der TCR®-Technologie stellt die letzte Alternative zur Behandlung dar. Aus Sicht der Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis (AVV – Abfallverzeichnisverordnung) stellt die wässrige Phase gemäß der Abfallschlüsselnummer AVV 190117* einen Pyrolyseabfall dar, der gefährliche Stoffe enthält und ist somit als gefährlicher Abfall einzustufen. Die Behandlung oder Beseitigung der wässrigen Phase hat daher in speziellen Anlagen zu erfolgen, die ein hohes umwelt- und sicherheitstechnisches Niveau aufweisen. In Bayern ist die gsb Sonderabfall-Entsorgung Bayern GmbH die gesetzliche Trägerin der Sonderabfallentsorgung. Gefährliche Abfälle, die nicht aus privaten Haushalten stammen sind gemäß der gesetzlich geltenden Überlassungspflicht an die gsb zur Entsorgung übergeben. Je nach chemischer Zusammensetzung des angelieferten Abfalls erfolgt die Behandlung in einer chemisch-physikalischen Behandlungsanlage, die Beseitigung in einer Sonderabfallverbrennungsanlage oder die Deponierung auf einer dafür zugelassenen Deponie. Im Zuge der Identifizierung einer geeigneten Verwertungs-, bzw. Entsorgungsstrategie wurden chemische Analysen in Auftrag gegeben, damit die Entsorgungsrouten bei gsb-Bayern festgelegt werden konnten um eine Abschätzung der Entsorgungskosten zu ermöglichen. Von den drei möglichen Entsorgungswegen, nämlich der biologischen, der chemisch-physikalischen und der thermischen Behandlung kommt aufgrund der Analyseergebnisse nur die thermische Behandlung in Frage. Die Kosten belaufen sich hierfür ohne Transport und Logistik auf regulär 410 €/t wässriger Phase.

4 Forschungsstand und -lücke

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, erlaubt der Stand der Technik gegenwärtig weder eine vollständige interne Nutzung der wässrigen Phase noch stellt die Entsorgung der wässrigen Phase als Gefahrstoff in einer Sondermüllverbrennungsanlage eine befriedigende Lösung dar. Die Erforschung verschiedener Aufreinigungsstrategien ist daher erforderlich. Nachfolgende Tabelle 4 gibt eine Übersicht zum Stand der Forschung in Hinblick auf die Zusammensetzung der wässrigen Phase aus der thermochemischen Umsetzung von Klärschlamm verschiedener Pyrolyseverfahren. Zusätzlich werden erste Ansätze zur möglichen Aufreinigung der wässrigen Phase aufgezeigt, die im Zuge der kontinuierlichen Weiterentwicklung der TCR®-Technologie im Labormaßstab vor oder während der Entstehung dieser Arbeit getestet wurden.

Tabelle 4: Literaturüberblick zur Zusammensetzung und Entsorgung der wässrigen Phase der thermochemischen Umwandlung von Klärschlamm mittels verschiedener Pyrolysetechniken

Lit.	Gegenstand	Pyrolyseart	Ergebnis	Forschungslücken	Sonstiges
[21]	Stickstoffgehalt wässr. Phase, Verwendung als Dünger	Schnellpyrolyse	9,60 – 17,62 % von Feed in wässr. Phase. Als Dünger nur bedingt geeignet	Keine Angaben zur Toxizität. Chem. Zusammensetzung nur über Elementaranalyse	Schwermetalle verbleiben im Karbonisat
[57]	Analyse wässr. Phase mittels Summenparameter	Schnellpyrolyse	Wässrige Phase enthält 34,6-38.9 g TAN-N/l CSB 41,3-51,5 g/l	Keine Angaben zur Behandlung & Verwendung der wässr. Phase	Schwermetalle verbleiben größtenteils im Karbonisat
[56]	Zugabe wässr. Phase in Vergaser zur Bereitstellung Prozesswärme	2-stufiger Pyrolyseprozess	Zugabe von Ø 14 m% in Vergaser möglich	Keine Angabe von NO _x in Gas	-
[58]	Entfernung von Leichtsiedern und Ammoniak aus wässr. Phase	TCR®	Keine Herst. einer einleitfähigen Fraktion möglich	Keine detaillierte Untersuchung der wässrigen Phase	Einsatz von Aktivkohle nur bedingt geeignet
[27]	Untersuchung versch. Verfahren zur Aufbereitung der wässrigen Phase	TCR®	Keine Herst. einer einleitfähigen Fraktion möglich	Keine detaillierte Untersuchung der wässrigen Phase	Verdampfung als vielverspr. Verfahren identifiziert
[59]	Vacuumverdampfung zur Aufreinigung der wässr. Phase	TCR®	Keine Herst. einer einleitfähigen Fraktion möglich	Keine Untersuchung zur biolog. Abbaubarkeit	Einsatz von Aktivkohle verringert CSB

Tabelle 4 zeigt neben den jeweiligen Erkenntnissen der Untersuchungen auch die noch bestehende Forschungslücke. So geht häufig den entsprechenden Untersuchungen keine systematische Analyse der wässrigen Phase voraus, was jedoch essentiell für die Entwicklung einer geeigneten Reinigungsstrategie ist. Zudem stellen die oftmals untersuchten Reinigungstechnologien die Extraktion/Rückgewinnung einzelner Parameter in den Vordergrund und vernachlässigen die Entwicklung eines holistischen Reinigungskonzepts, welches sowohl eine Rückgewinnung des Wertstoffs als auch die Erzeugung einer in die Kanalisation einleitbaren Fraktion erlaubt. Aus den aufgezeigten Defiziten, sowie der Notwendigkeit der Findung geeigneter Verfahren zur Aufbereitung der wässrigen Phase aus dem thermo-katalytischen Reforming zur Steigerung der stofflichen Ausbeute des eingesetzten Klärschlammes ergibt sich die Forschungslücke dieser Dissertation zu:

Findung einer geeigneten Reinigungsstrategie für die wässrige Phase aus dem thermo-katalytischen Reforming von Klärschlamm, welche eine Rückgewinnung von Wertstoffen ebenso wie die Einleitung der aufbereiteten wässrigen Phase in eine Kanalisation erlaubt.

Die Bearbeitung dieser Forschungslücke setzt die Ableitung von Reinigungszielen basierend auf den aktuellen Rahmenbedingungen sowie die systematische Untersuchung der wässrigen Phase voraus. Daher werden diese Untersuchungen der eigentlichen Entwicklung einer Reinigungsstrategie im Kapitel 6 vorangestellt.

5 Methodik

5.1 Rechtliche Einordnung und Ableitung von Reinigungszielen

Das thermokatalytische Reforming verfolgt das Ziel der Herstellung von speicherbaren festen, flüssigen oder gasförmigen Produkten aus Biomasse oder biogenen Reststoffen. Eine Einordnung der dabei entstehenden wässrigen Phasen in die Anhänge der Abwasserverordnung besteht zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht. Nach Rücksprache mit dem bayerischen Landesamt für Umwelt kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die wässrigen Phasen des TCR®-Verfahrens in den Anwendungsbereich des Anhang 22 „Chemische Industrie“ der Abwasserverordnung fallen, welcher gemäß Abschnitt A Satz 1 für Abwässer, deren „[...] Schadstofffracht im Wesentlichen aus der Herstellung von Stoffen durch chemische, biochemische oder physikalische Verfahren, einschließlich der zugehörigen Vor-, Zwischen- und Nachbehandlung [...]“ stammen, anzuwenden ist [60].

Aufgrund der erhöhten Abwasserreinigungsvorgaben und Betreiberpflichten wie in Kapitel 2.4 beschrieben, wird auf eine Direkteinleitung in ein Gewässer abgesehen. Die in dieser Arbeit entwickelte Reinigungsstrategie zielt daher nur auf eine ausreichende Vorreinigung als Voraussetzung einer Indirekteinleitung gemäß Abbildung 6 ab. Im Folgenden werden Teilausschnitte des Anhangs 22 AbwV dargestellt, die die wichtigsten Anforderungen zusammenfassen. Der gesamte Anhang kann in [60] nachgeschlagen werden.

Gemäß dem Teil B (Allgemeinen Anforderungen) ist der Abwasseranfall und die Schadstofffracht durch geeignete Maßnahmen so gering wie möglich zu halten. In diesem Zusammenhang ist für die TCR®-Technologie eine bestmögliche Trocknung der Einsatzstoffe, die Kreislaufführung von anfallendem Abwasser, die Rückgewinnung von Stoffen und die Vorbehandlung von Abwässern, welche biologisch schlecht abbaubar sind oder nicht abbaubare organische oder flüchtige Stoffe enthalten, relevant.

Abschnitt D (Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung) enthält Grenzwerte für adsorbierbare, organisch gebundene Halogene (AOX), verschiedene Schwermetalle und den gesamten organischen Kohlenstoff. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vorrangig mit Möglichkeiten der Reduktion des gesamten organischen Kohlenstoffs. Eine gesonderte Analyse der AOX-Gehalte sowie der im Anhang 22 der Abwasserverordnung aufgelisteten Schwermetalle wurde nicht durchgeführt, wäre jedoch aus rechtlicher Sicht vor Vermischung mit einem anderen Abwasser zu überprüfen.

In Abschnitt D unter Punkt (4) schreibt die Abwasserverordnung in Bezug auf den gesamten organischen Kohlenstoff folgendes:

„Ein Abwasserstrom darf nur dann mit einem anderen Abwasserstrom, der unter den Anwendungsbereich dieses Anhangs fällt, zusammengeführt oder mit anderem Abwasser vermischt werden, wenn

- 1. nachgewiesen wird, dass die für den Ort des Entstehens ermittelte TOC-Fracht dieses Abwasserstromes um mindestens 80 Prozent vermindert wird, oder*
- 2. die aus dem jeweiligen Abwasserstrom in das Gewässer eingeleitete TOC-Restfracht 20 kg je Tag, 300 kg je Jahr oder 1 kg je Tonne Produktionskapazität des organischen Zielproduktes unterschreitet.“ [60]*

Aus den Vorgaben der Abwasserverordnung Abschnitt D, Punkt 4, Satz 1 kann zunächst eine Mindestanforderung an die TOC-Eliminierung von 80 % abgeleitet werden. Jedoch wird hierbei auf eine Bewertung der Gefährdung für Mensch und Umwelt der als TOC zusammengefassten

Verbindungen verzichtet. In Anbetracht der jeweiligen zusätzlich geltenden kommunalen bzw. privaten Entwässerungssatzungen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass eine Vermischung mit anderen Abwässern nicht gestattet wird, insofern sich weiterhin Stoffe oder Stoffgruppen, die wegen der Besorgnis bezüglich Giftigkeit, Langlebigkeit bzw. Anreicherungsfähigkeit im Abwasser befinden. Aus diesem Grund war es ein besonderes Ziel der hier entwickelten Reinigungsstrategie, komplexe sowie toxische Verbindungen mittels geeigneter Verfahren in Stoffe umzuwandeln, welche eine geringere Gefährdung für den Menschen und die Umwelt darstellen.

Als CSB-Grenzwert wurde ein Wert von 1000 mg/l angestrebt, dies entspricht in etwa der Verunreinigung von kommunalem Rohabwasser. Setzt man das in Kapitel 6.2 ermittelte CSB/TOC-Verhältnis von 2:1 voraus, ergäbe sich ein entsprechender TOC-Grenzwert von 500 mg/l.

Die Anwendung von Abschnitt D, Punkt 4, Nr. 2 kommt bei größeren TCR®-Anlagen nicht zum Tragen, da beim durchschnittlichen, in Kapitel 6.2 ermittelten TOC-Gehalt der wässrigen Phase, bei einer jährlichen Anlagenlaufzeit von 7000 h bereits ein Anfall von > 0,9 l/h an wässriger TCR®-Phase ausreichen würde, um den jährlichen Grenzwert bezogen auf die TOC-Fracht zu überschreiten.

5.2 Experimentelle Aufbauten

Die nachfolgend beschriebenen Versuchsstände zur Elektrooxidation, Dacarbonisierung und Ammoniakstripping bilden in vereinfachter Form technische Anlagen nach und erlauben somit eine erste technische Verifizierung der in dieser Arbeit entwickelten Reinigungsstrategie im Labormaßstab.

5.2.1 Elektrooxidation

Verwendete Elektroden

Bei der Elektrooxidation sind die Elektroden zentrale Elemente des Prozesses. Daher werden vorab zur Beschreibung der Versuchsaufbauten die verwendeten Elektroden näher beschrieben.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche werden alle mit den in Abbildung 8 und Abbildung 9 dargestellten und von der Firma DiaCCon GmbH, Fürth, Deutschland erworbenen Elektroden durchgeführt.



Abbildung 8: Bor-dotierte Diamantelektrode auf Niobträger

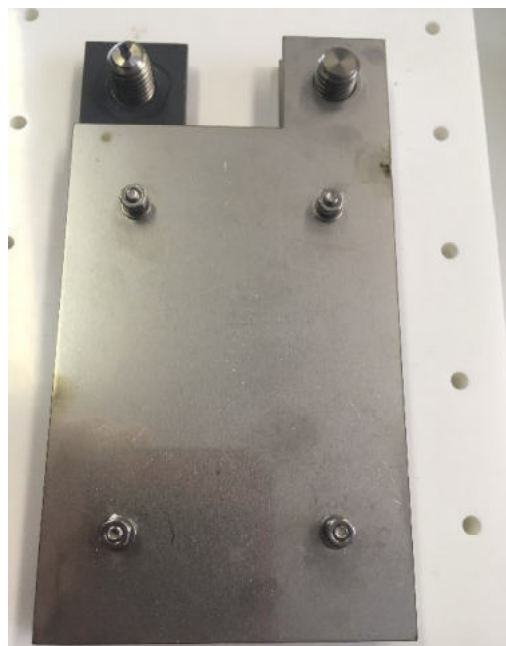


Abbildung 9: Edelstahlplattelektrode (Materialnr: 1.4301)

Die verwendeten Elektroden mit einer Materialstärke 2 mm weisen eine Länge von 110 mm und eine Breite von 73 mm auf. Damit ergibt sich je Seite der Elektrode eine Elektrodenfläche von 80 cm². Die Edelstahl-Elektrode ist aus austenitischen Chrom-Nickel-Stahl mit der Materialnummer 1.4301 gefertigt. Die BDD-Elektrode besteht aus einem Niobträger und einer 12 µm dicken kristallinen Bor-dotierten Diamantschicht, welche mittels chemischer Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition (CVD)) bei hohen Temperaturen auf dem Niobträger abgeschieden wurde.

Erster Versuchsstand unter Abzug

Erste Elektrooxidationsversuche mit der wässrigen Phase erfolgen in einem eigenständig dafür angefertigten Gehäuse aus Polymethylmethacrylat (PMMA). In diesem Gehäuse sind die von der Firma DiaCCon gefertigten Elektroden mit Edelstahl-Gewindestangen angebracht. Die Isolierung der Elektroden gegeneinander sowie die Einstellung des Elektrodenabstands ist durch die Verwendung von hochohmigen Kunststoffschrauben sowie entsprechender Beilagscheiben realisiert. Die elektrische Kontaktierung der Elektroden erfolgt über die Gewindestangen, mittels entsprechender Kabelschuhe sowie Sechskantmutter.



Abbildung 10: Prototyp der ersten Elektrolysezelle mit PPMA-Gehäuse

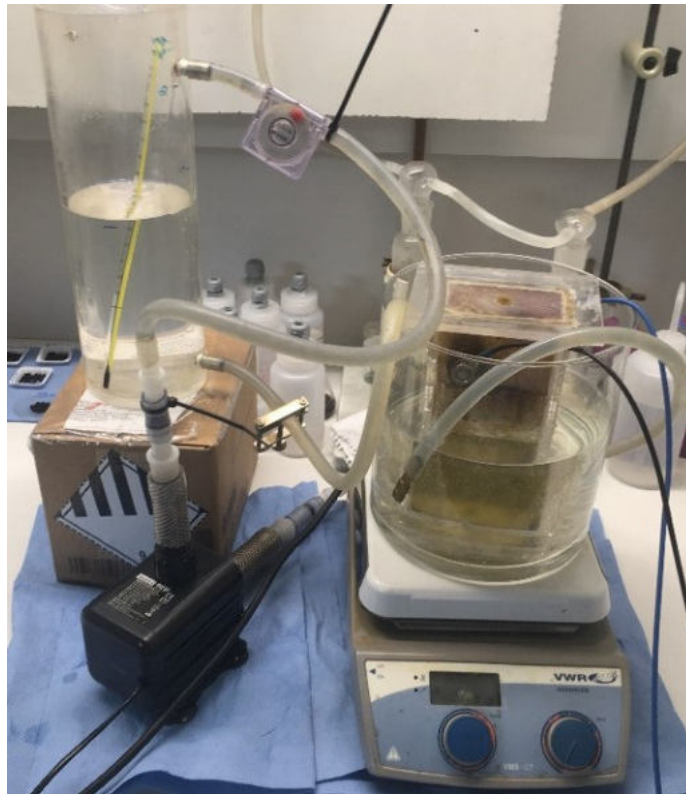


Abbildung 11: Erster Versuchsstand unter Laborabzug mit Umlaufkühlung

Die Ergebnisse dieser Versuche waren im Hinblick auf die Entfärbung der wässrigen Phase sowie den CSB-Abbau derart vielversprechend, dass ein Versuchsstand für die Elektrooxidation von wässrigen Phasen entwickelt und aufgebaut wurde. Dieser wurde im Laufe dieser Doktorarbeit kontinuierlich angepasst und optimiert.

Im Folgenden werden zwei Versuchsaufbauten beschrieben. Zum einen der Versuchsaufbau der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle sowie dieser für die in Tabelle 9 gelisteten Versuche vorlag. Zum anderen wird der weiterentwickelte Versuchsaufbau dargestellt, wie dieser für die Testung von Separatoren, gemäß Tabelle 13 für die separate Ausschleusung von Wasserstoff umgebaut wurde.

Elektrooxidationsversuchsstand ungeteilte Zelle

Verwendete Abwasserelektrolysezelle

Für die in Tabelle 9 beschriebenen Versuche wird eine von der Firma DiaCCon GmbH aus Fürth erworbene und in Abbildung 12 dargestellte, komplette Abwasserelektrolysezelle verwendet. Die Abwasserelektrolysezelle besteht aus einem teilbaren Polypropylengehäuse (PP) und den oben beschriebenen Elektroden. Die Anordnung der Elektroden ist hierbei derart, dass die Bor-dotierte Diamantelektrode mittig in einem definierten Abstand zwischen zwei Edelstahlkathoden angebracht ist. Dadurch ergibt sich eine effektive Elektrodenfläche von 160 cm^2 . Die Zu- bzw. Abfuhr des Abwassers zur bzw. von der Abwasserelektrolysezelle erfolgt durch stirnseitig am Gehäuse angebrachte Durchgangsbohrungen mit angeschraubten Schlauchtüllen. Die elektrische Kontaktierung sowie die Fixierung der Elektroden im Gehäuse erfolgen mittels metallischer Bolzen, die durch die Gehäusevorderseite nach außen geführt werden. Die Abdichtung zwischen Gehäuse und Metallbolzen geschieht mittels Kunststoffkabelverschraubungen. Die Abdichtung der Gehäusehälften erfolgt mittels umlaufender Gummidichtung und Stehbolzen. Die Gehäusehälften werden mit Hilfe der Stehbolzen und entsprechenden Sechskantmuttern derart miteinander verschraubt, dass die umlaufende Gummidichtung den Zellinnenraum gegen die Atmosphäre gasdicht abschließt.



Abbildung 12: Von der Firma DiaCCon GmbH erworbene Abwasserelektrolysezelle mit teilbarem PP-Gehäuse, 2 Edelstahlkathoden und einer BDD-Diamantelektrode

Die in einem Laborcontainer auf dem Gelände des Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg aufgebauete Versuchsanlage zur Reinigung wässriger Phasen mittels Elektrooxidation an Bor-dotierten

Diamantelektroden ist als Batch-Anlage ausgeführt und besteht wie in Abbildung 13 abgebildet, im Wesentlichen aus (1) einer ungeteilten Elektrolysezelle, (2) einem Abwasserkreislauf (blau), (3) einem Inertisierungskreislauf (grün) und (4) einem Gaskreislauf, in dem die bei der Oxidation entstehenden Gase analysiert und abgeführt werden (gelb).

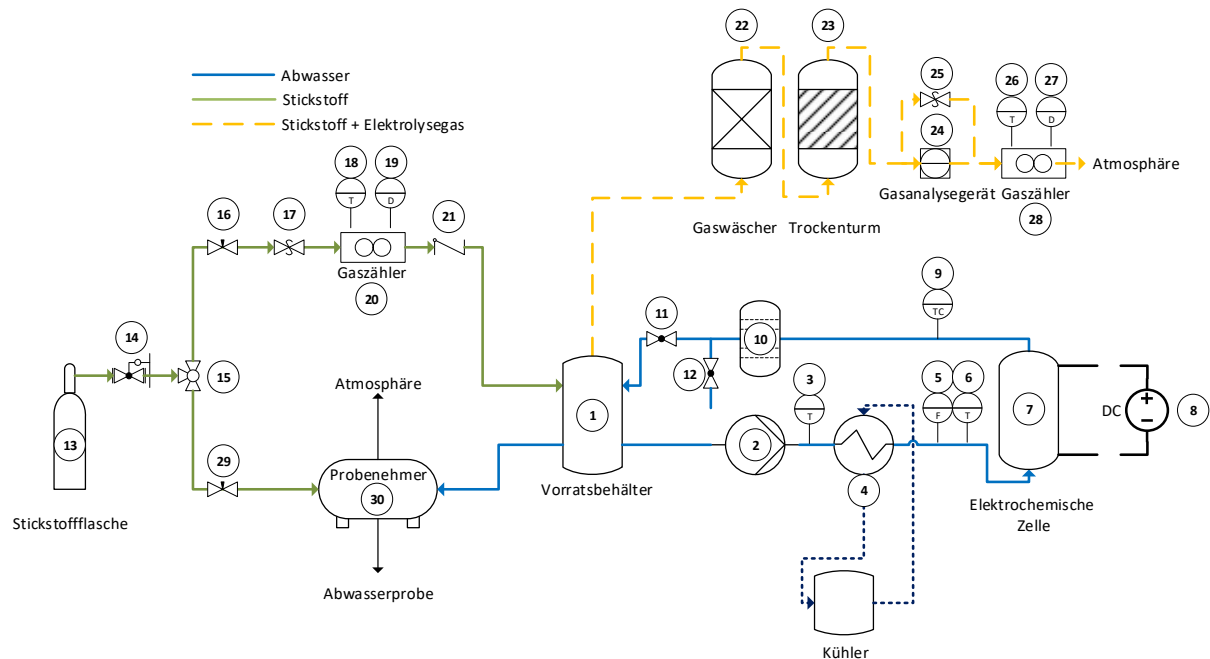


Abbildung 13: Verfahrenstechnische Darstellung des Elektrooxidationsversuchsstandes mit ungeteilter Abwasserelektrolysezelle

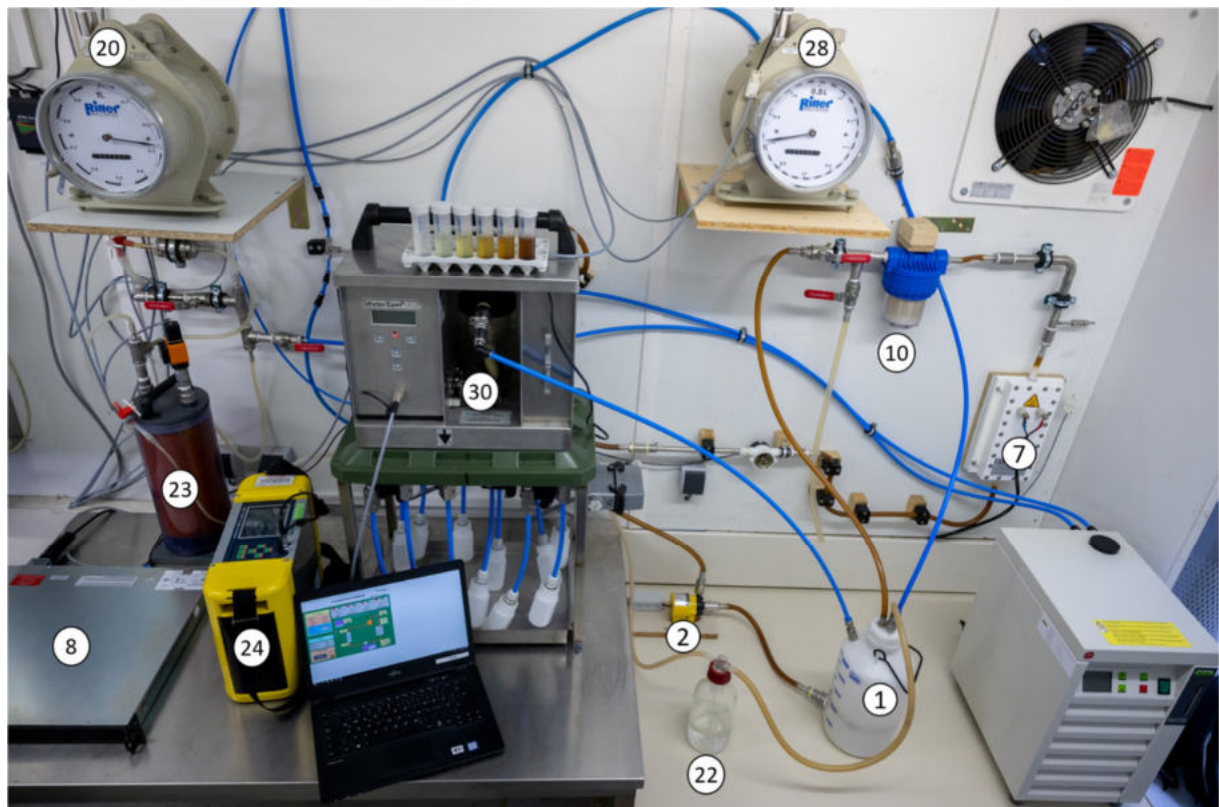


Abbildung 14: Fotografische Darstellung des Elektrooxidationsversuchsstandes mit ungeteilter Abwasserelektrolysezelle

Abwasserkreislauf

Das zur Testung verwendete Abwasser wird in der Versuchsanlage in einem Batchprozess aufbereitet. Zu Beginn eines Versuchs wird die entsprechende Abwasserprobe in den Vorratsbehälter (1), in dieser Ausführung mit einem Volumen von 5 l, gefüllt. Während des Versuchs wird das Abwasser kontinuierlich mittels einer an einem Durchflussmesser (5) gekoppelten, regelbaren Magnetkreiselpumpe (2) in einer einstellbaren Durchflussrate durch die Abwasserelektrolysezelle (7) gepumpt. Die Stromversorgung der Elektrolysezelle erfolgt mit einem Labornetzteil (8). Während der Elektrooxidation des Abwassers entsteht aufgrund der Oxidation der Organik sowie aufgrund einer Stromeffizienz unterhalb des theoretischen Maximums Prozesswärme, die zu einer Erwärmung des Abwassers führt. Die maximale Systemtemperatur ist gemäß dem Elektrodenhersteller jedoch auf 30 °C begrenzt. Dies dient dem Schutz der Bor-dotierten Diamantbeschichtung vor erhöhter Abnutzung. Für die Kühlung des Abwassers ist daher ein Rohrbündelwärmetauscher (4) in den Abwasserkreislauf integriert, der von einem angeschlossenen Laborkühler mit Kühlwasser versorgt wird. Die Abwassertemperatur vor und nach dem Wärmetauscher wird mit Thermoelementen (3,6) überwacht. Ein der Abwasserelektrolysezelle nachgeschalteter Wasserfilter (10), sorgt für die Abtrennung von potentiell während der Elektrooxidation entstehenden Schwebstoffen bzw. von Ausfällungen. Die Abtrennung des eingebrachten Inertgases (13) sowie des während der Elektrooxidation entstandenen Elektrolysegases erfolgt durch den Rückfluss des Abwassers in den Vorratsbehälter.

Inertisierungskreislauf

Die kontinuierliche Inertisierung der Versuchsanlage erfolgt durch Zugabe von Stickstoff. Dies verhindert zum einen die Bildung einer explosiven Atmosphäre und zum anderen wird dadurch das Gasanalysegerät (24) kontinuierlich mit Gas versorgt. Die Bereitstellung des Stickstoffs erfolgt aus einer 50 l, 200 bar Gasflasche (13). Der Stickstoffdurchfluss wird durch verschiedene Regelventile eingestellt (14). Im Normalbetrieb wird der Stickstoff dem Abwasserkreislauf zugeführt. Bei Probenahme erfolgt durch die Umschaltung des Drei-Wege-Magnetventils (15) die Zufuhr zum Probennehmer. Die Messung des Stickstoffvolumenstroms erfolgt in einem Trommelgaszähler (20) mit integrierten Temperatur- und Drucksensor (18, 19). Ein dem Trommelgaszähler vorgeschaltetes Sicherheitsventil begrenzt den maximalen Anlagendruck auf 75 mbar Relativdruck. Nach dem Trommelgaszähler wird der Stickstoff über ein in die Abwasserprobe eintauchendes Rohr in den Vorratsbehälter (1) eingeleitet. Dies sorgt für eine konstante Durchmischung des Abwassers und verbessert somit die Trennung der entstandenen Elektrolysegase vom Abwasser. Ein Rückschlagventil (21) zwischen dem Trommelgaszähler und dem Vorratsbehälter verhindert bei steigendem Anlagendruck einen Rückfluss des Abwassers in den Trommelgaszähler und somit in den Inertisierungskreislauf.

Gaskreislauf

Das sich im Vorratsbehälter oberhalb des Abwassers ansammelnde Gasgemisch, bestehend aus dem Elektrolysegas und dem zur Anlageninertisierung genutzten Stickstoff, wird über den Deckel des Vorratsbehälters abgeführt. Hierbei wird das Gas zum Schutz des angeschlossenen Gasanalysegeräts (24) zuerst durch einen mit Wasser gefüllten Gaswäscher (22) und anschließend durch einen Trockenturm (23), der die Feuchte des Gases mittels Silikagel verringert, geführt. Am Ausgang des Trockenturms wird das Gas in einem T-Stück aufgeteilt. Ein Abgang dient der Messung der volumenprozentualen Zusammensetzung des Gases mittels des genannten Gasanalysegerätes. Der andere Abgang dient der Einstellung eines kontinuierlichen Gasvordrucks von 5 mbar Relativdruck mittels eines Überdruckventils (25). Nach der Gasanalyse werden die Gasströme wieder kombiniert und anschließend der Volumenstrom des Gesamtgases mit einem weiteren Trommelgaszähler (28) gemessen. Nach der Mengenerfassung erfolgt eine Ausschleusung des Gases aus der Anlage an die

umgebende Atmosphäre. Zur Verbindung der einzelnen genannten Anlagenkomponenten werden handelsübliche Silikonschläuche mit einem Innendurchmesser von 10 mm verwendet.

Probeentnahme

Die Versuchsanlage verfügt über einen modifizierten und automatisierten Probenehmer mit 12 Stellplätzen (30), der eine Abwasserprobe in einstellbaren Intervallen entnimmt. Zu Beginn der Probennahme wird die Saugleitung vom Probenehmer zum Vorratsbehälter mit Stickstoff gespült. Dies erfolgt durch Umschaltung des Drei-Wege-Ventils (15). Anschließend wird mit einer im Probenehmer integrierten Pumpe eine 30 ml Probe angesaugt. Zusätzlich angesaugtes Prozessgas wird an die umgebende Atmosphäre geleitet. Die dosierte Probe wird über einen Schwenkarm in eines der 12 Probengefäße geleitet. Hierbei öffnet sich ein entsprechendes Magnetventil, um die Probe einzulassen. Nach 2 Minuten schließt es sich wieder, um Geruchsentwicklung zu minimieren und das Ausdampfen flüchtiger Stoffe zu verhindern. Nach der Probeentnahme erfolgt die Stickstoffzugabe durch erneutes Umschalten des Magnetventils wieder in den Abwasserkreislauf. Hierzu wird das Magnetventil (15) erneut betätigt. Eine Probeentnahme dauert ca. 2 Minuten. Die automatisierte Probeentnahme ermöglicht einen kontinuierlichen Anlagenbetrieb über mehrere Tage. Zusätzlich zur automatisierten Probennahme ist eine manuelle Probeentnahme möglich. Hierzu ist in den Abwasserkreislauf ein Absperrventil (11) und eine entsprechende Probenahmestelle (12) eingebaut.

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die für den Versuch verwendeten technischen Hauptkomponenten.

Tabelle 5: Darstellung der wichtigsten verfahrenstechnischen Komponenten des Versuchsaufbaus mit ungeteilter Abwasserelektrolysezelle

Nr.	Bezeichnung	Hersteller / Typ
1	Vorrats-, bzw. Ausgasbehälter	Bürkle GmbH / 5 L HDPE Behälter mit Gewindestutzen
2	Regelbare Magnetkreislumpumpe	Jessberger GmbH / NH40PX-D-H
3	Thermoelement	Unbekannt / Pt1000
4	Wärmetauscher/Laborkühler	BÜCHI Labortechnik GmbH / Umlaufkühler F-105
5	Durchflussmesser	Gems Sensors / Strömungswächter RotorFlow RFA
6	Thermoelement	Unbekannt / Pt1000
7	Abwasserelektrolysezelle	DiaCCon GmbH / Typ „Susi“
8	Stromquelle	GW Instek / PSW 30-108
9	Thermoelement	Unbekannt / Pt1000
10	Filter	AMG Water Filters / Filter P603, Porengröße 150 µm
11	Absperrventil	END-Armaturen GmbH & Co. KG / Händischer Kugelhahn
12	Absperrventil	END-Armaturen GmbH & Co. KG / Händischer Kugelhahn
13	Stickstoff	Linde plc / 50 L Flasche, 200 bar, Reinheit 2.8
14	Druckminderer	Linde plc / Flaschendruckminderer 200 bar einstufig
15	Drei-Wege-Ventil	Unbekannt
16	Präzisionsnadelventil	FITOK Group / Präzisionsnadelventil
17	Überdruckventil	Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG / Sicherheitsventil frei abblasend, 75 mbar
18	Thermoelement	Unbekannt / Pt1000
19	Druckumformer	KOBOLD Messring GmbH / SEN-3276
20	Gaszähler	Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG / TG 0.5
21	Rückschlagventil	Unbekannt
22	Gaswäscher	Schott AG / Duran-Glasflasche mit Fritte
23	Trockenturm	Eigenbau
24	Gasanalysegerät	Pollutek gas analysis bvba / Portable-GAS-3100P-Syngas-Analyser

25	Überdruckventil	WITT-Gasetechnik GmbH & Co KG / SICHERHEITSVENTIL AV619, 5 mbar
26	Thermoelement	Unbekannt / Pt1000
27	Druckumformer	KOBOLD Messring GmbH / SEN-3276
28	Gaszähler	Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG / TG 1
29	Nadelventil	FITOK Group / Präzisionsnadelventil
30	Probennehmer	WaterSam GmbH & Co. KG / WS Porti (modifiziert)

Mess- und Regeltechnik

Mess- und regeltechnisches Herzstück der Versuchsanlage ist eine speicherprogrammierbare SIMATIC S7-1200 Steuerung (SPS) der Firma Siemens mit verschiedenen Erweiterungsmodulen. Zusammen mit den in der Anlage verbauten Sensoren und Aktoren sorgt die Steuerung für einen teilautomatisierten Versuchsablauf. Die Funktion der in der Anlage verbauten Sensoren und Aktoren wird im Folgenden kurz beschrieben. Auf die Art der Datenübermittlung wird dabei nicht speziell eingegangen. Im Abwasserkreislauf ist ein Durchflussmesser (5) verbaut, der die Abwasserdurchflussmenge unabhängig vom Füllstand des Vorratsbehälters konstant hält. Zudem sind drei Thermoelemente (3,6,9) verbaut, welche die Temperatur im Abwasserkreislauf überwachen. Das Thermoelement (9) nach der Abwasserelektrolysezelle dient nicht nur der Anzeige der Abwassertemperatur, sondern sorgt zusätzlich für eine Abschaltung der Anlage, wenn eine einstellbare Grenztemperatur überschritten wird. Eine erhöhte Abwassertemperatur und damit auch ein erhöhter Verschleiß der Diamantelektroden kann damit ausgeschlossen werden. Im Gaskreislauf sorgen zwei Trommelgaszähler für die Erfassung und Übertragung des in die Anlage zur Inertisierung eingespeisten Stickstoffs (20) sowie des gesamten Gasstroms (28). Druck-, und Temperatursensoren an den Trommelgaszählern erfassen zudem den Druck sowie die Temperatur des jeweiligen Gasstroms und erlauben somit eine Rückrechnung auf die Normvolumenströme. Die Gaszusammensetzung wird mit einem portablen Gasanalysegerät (24) gemessen. Die prozentuale Gaszusammensetzung wird über eine RS232 Schnittstelle in Echtzeit übermittelt. Die Automatisierung der Probennahme erfolgt mit Hilfe eines modifizierten Probennehmers für kommunales Abwasser. Die Probenahme erfolgt dabei gemäß einer in der Software STEP 7 programmierten Probenentnahmesequenz.

Datenaufzeichnung, Anlagenvisualisierung und -steuerung

Die Visualisierung der Anlagensteuerung sowie die Verwirklichung des Human-Machine Interface (HMI) erfolgt mit Hilfe eines Raspberry Pi- Einplatinencomputer sowie der Software STEP 7, WinCC und Grafana. Die speicherprogrammierbare Steuerung erfasst dabei die Messdaten der in der Anlage integrierten Sensoren: Temperatur, Druck, Durchfluss und die Daten des Gasanalysegeräts sowie des Probennehmers. Die Messdaten werden dann entsprechend der softwaretechnisch hinterlegten Algorithmen in entsprechende Anzeigeformate umgewandelt und mit Hilfe der Software WinCC und der Online Visualisierungsplattform Grafana auf einem handelsüblichen Laptop angezeigt. Die Steuerung der Anlage erfolgt durch die direkte Eingabe der gewünschten Anlageparameter in das mittels WinCC verwirklichte HMI. Somit lassen sich die Stromzugänge zum Netzteil, zur Elektrolysezelle, zum Probennehmer und zum Kühler an- und ausschalten. Außerdem können die Stromstärke des Netzteils und die Durchflussgeschwindigkeit der Magnetkreislumpumpe geregelt werden. Zudem können die Abschaltgrenzen für die Spannung des Netzteils und die Temperatur des Abwassers nach der Elektrolysezelle festgesetzt werden. Weiterhin kann das Zeitintervall, nach dem der Probennehmer eine Probe entnehmen soll, festgelegt und die einzelnen Probe-Ventile geöffnet oder geschlossen werden. Alle an die SPS gesendeten Daten werden lokal auf dem Raspberry Pi- Einplatinencomputer gespeichert.

Arbeitsschutz und Sicherheit

Beim Betrieb der Abwasserelektrolyseanlage entsteht sowohl Wasserstoff sowie teilweise Kohlenstoffmonoxid. Aus diesem Grund sind oberhalb der Versuchsanlage Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidsensoren angebracht. Diese sorgen bei einer Überschreitung der jeweiligen Gaskonzentration von 2 Vol.-% in der Umgebungsluft für eine Wegschaltung der Containerstromversorgung und damit für eine Abschaltung der Anlage. Zudem wird eine Containerbelüftung eingeschaltet, die extern versorgt wird.

Elektrooxidationsversuchsstand geteilte Zelle

Zur Untersuchung der Rückgewinnung des bei der Elektrolyse kathodenseitig entstehenden Wasserstoffs wurde der oben beschriebene Versuchsstand zur Reinigung wässriger Phasen mittels einer ungeteilten Abwasserelektrolysezelle umgebaut. Die zugehörige geteilte Abwasserelektrolysezelle wurde zusammen mit der Firma DiaCCon GmbH entwickelt. Hierbei handelt es sich um einen Prototyp basierend auf der bereits im vorherigen Versuchsaufbau verwendeten und in Abbildung 12 abgebildeten Abwasserelektrolysezelle. Die verwendeten Elektroden sind dabei dieselben. Im Gegensatz zur ungeteilten Zelle mit Elektroden-Sandwich-Aufbau ist jedoch nur eine Kathode verbaut und damit die aktive Anodenfläche halbiert. Nachfolgend erfolgt eine detaillierte Beschreibung der neuentwickelten geteilten Abwasserelektrolysezelle sowie des umgebauten und in Abbildung 19 und Abbildung 20 dargestellten Versuchsstands analog zum vorherig beschriebenen Versuchsaufbau der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die für den Versuch verwendeten technischen Hauptkomponenten.

Neuentwicklung geteilte Abwasserelektrolysezelle

Die bestehende ungeteilte Abwasserelektrolysezelle wird so umkonstruiert, dass eine Trennung des Innenraums der Abwasserelektrolysezelle mittels Separator möglich ist. Die beiden PP-Gehäusehälften der Abwasserelektrolysezelle werden hierfür jeweils mit einem eigenen Ein- und Auslass gemäß Abbildung 15 versehen. Dies ermöglicht die gleichmäßige Aufteilung des Abwasserstroms auf den Kathoden- bzw. Anodenraum. Eine umlaufende Separatorenfixierung ermöglicht zusammen mit einem perforierten, flächigen Separatorhalter aus Polytetrafluorethylen (PTFE) eine umlaufende Fixierung zwischen den Elektroden. Der Austausch der Ladungsträger wird durch die Perforierung des flächigen Separatorenhalters erreicht. Die aktive Austauschfläche beträgt dabei $41,65 \text{ cm}^2$, welche sich aus 30 Bohrungen mit einem 13 mm Durchmesser und 10 Bohrungen mit einem 10 mm Durchmesser ergibt. Der Abstand der Elektroden kann hierbei über PTFE-Abstandshalter eingestellt werden. Schnellspanner an der Gehäuseaußenwand ermöglichen ein schnelles Zerlegen der Abwasserelektrolysezelle in die zwei einzelnen Gehäusehälften und damit ein schnelles Ein- und Ausbauen der Elektroden inklusive des Separators. Eine Platte aus Edelstahl sorgt für einen gleichmäßigen Anpressdruck der Schnellspanner auf die umlaufende Gummidichtung, welche die beiden Gehäusehälften gasdicht von der umgebenden Atmosphäre abdichtet. Die elektrische Kontaktierung, sowie die Fixierung der Elektroden im Gehäuse erfolgt analog zur ungeteilten Abwasserelektrolysezelle mittels metallischer Bolzen, welche durch die Gehäusevorderseite nach außen geführt werden. Die Abdichtung zwischen Gehäuse und Metallbolzen erfolgt mittels Kunststoffkabelverschraubungen. Eine entsprechende Explosionszeichnung der neuentwickelten Abwasserelektrolysezelle ist in Abbildung 16 dargestellt.

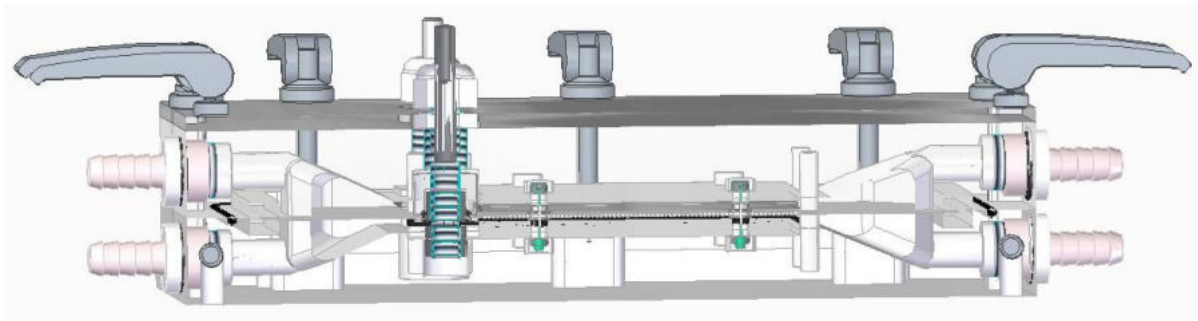


Abbildung 15: CAD-Zeichnung der neuentwickelten, geteilten Abwasserelektrolysezelle

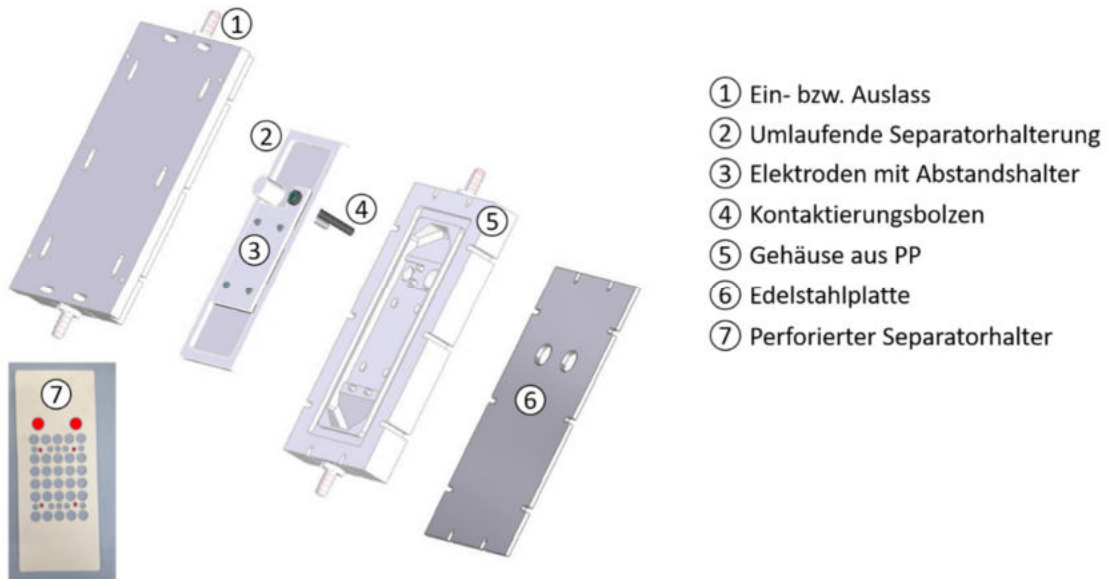


Abbildung 16: Explosionszeichnung der neuentwickelten Elektrolysezelle und perforierter Separatorhalter zur Separatorenstabilisierung

Abbildung 17 und Abbildung 18 zeigen den Elektrodenstack mit dazwischenliegendem Separatorhalter und Separator des Typs Celgard 3501 im aus- und eingebauten Zustand zur Verdeutlichung der Unterschiede zur ungeteilten Abwasserelektrolysezelle.



Abbildung 17: Elektrodenstack mit dazwischenliegendem Separator (Celgard 3501) und Separatorhalter



Abbildung 18: Eingebauter Elektrodenstack in die neu entwickelte, geteilte Abwasserelektrolysezelle

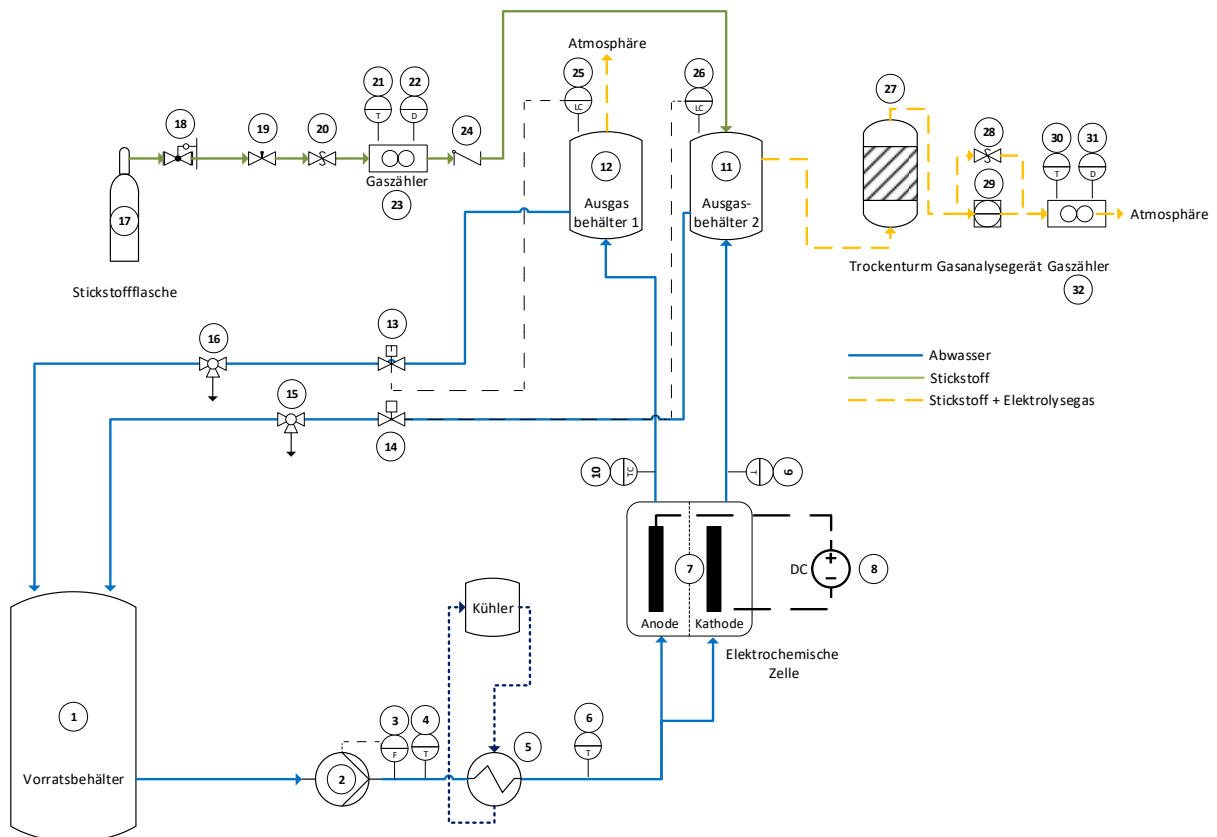


Abbildung 19: Verfahrenstechnische Darstellung des Elektrooxidationsversuchsstandes

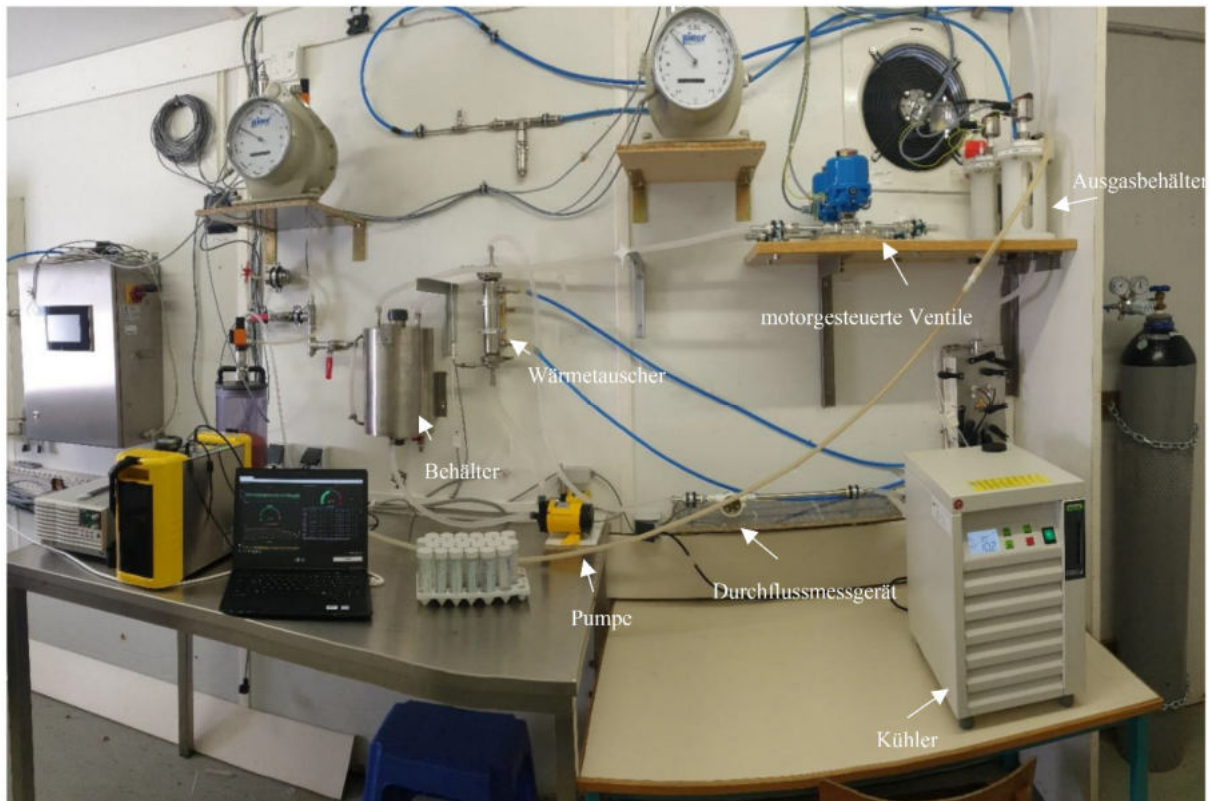


Abbildung 20: Fotografische Darstellung des Elektrooxidationsversuchsstandes mit geteilter Abwasserelektrolysezelle

Abwasserkreislauf

Das Abwasser wird wie in der vorherig vorgestellten Versuchsanlage mit der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle in einem Batchprozess aufbereitet. Zu Beginn eines Versuchs wird dabei die entsprechende Abwasserprobe in den Vorratsbehälter (1), welcher ein Volumen von 10 l aufweist, eingefüllt. Während des Versuchs wird das Abwasser kontinuierlich mittels einer an einem Durchflussmesser (3) gekoppelten, regelbaren Magnetkreislaspumpe (2) in einer einstellbaren Durchflussrate durch die geteilte Abwasserelektrolysezelle (7) gepumpt. Das Abwasser wird dafür vor der geteilten Elektrolysezelle in zwei Teilströme aufgeteilt. Nach Durchfließen der Elektrolysezelle werden die Abwasserströme separat in einem entsprechenden Ausgasbehälter (11, 12) eingeleitet. Somit ist es möglich, die bei der Elektrolyse im Kathoden-, sowie Anodenraum entstandenen Gase zu separieren. Der Abwasserfüllstand in den Ausgasbehältern wird dabei über motorgesteuerte Kugelhähne eingestellt, welche über kapazitive Füllstandssensoren in den Ausgasbehältern geregelt werden. Das Abwasser fließt nach Verlassen der Ausgasbehälter in den Vorratsbehälter zurück, wo eine Durchmischung der einzelnen Abwasserströme stattfindet, bevor es den Kreislauf erneut durchläuft. Die Stromversorgung der Elektrolysezelle erfolgt analog zum Versuchsstand mit der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle mit einem Labornetzteil (8). Die entstehende Prozesswärme wird analog zum vorherigen Versuchsaufbau mittels eines an einem Laborkühler angeschlossenen Rohrbündelwärmetauscher (5) entzogen. Die Überwachung der Abwassertemperatur vor und nach dem Wärmetauscher erfolgt mittels Thermoelemente (4,6). Eine Filtereinheit im Anschluss an die geteilte Elektrolysezelle ist nicht mehr installiert.

Inertisierungskreislauf

Die kontinuierliche Inertisierung der Versuchsanlage erfolgt durch Zugabe von Stickstoff analog zum vorherigen Versuchsstand mit der ungeteilten Elektrolysezelle. Die Einleitung des Stickstoffs geschieht jedoch im Gegensatz zum Teststand mit der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle nicht in den Vorratsbehälter, sondern in das kathodenseitig verbundene Ausgasgefäß. Die Bereitstellung des Stickstoffs erfolgt hierbei wiederum aus einer 50 l, 200 bar Gasflasche (17). Der Stickstoffdurchfluss wird durch verschiedene Regelventile eingestellt (18-20). Die Messung des Stickstoffvolumenstroms erfolgt in einem Trommelgaszähler (23) mit integriertem Temperatur- und Drucksensor (21, 22). Ein dem Trommelgaszähler vorgeschaltetes Sicherheitsventil (20) begrenzt den maximalen Anlagendruck auf 75 mbar Relativdruck. Ein Rückschlagventil (24) zwischen dem Trommelgaszähler und dem Ausgasbehälter verhindert bei steigendem Anlagendruck einen Rückfluss von Abwasser in den Trommelgaszähler.

Gaskreislauf

Das sich im Kathodenraum oberhalb des Abwassers ansammelnde Gasgemisch, bestehend aus dem Elektrolysegas sowie dem zur Anlageninertisierung genutzten Stickstoff wird über den Deckel des Ausgasbehälters abgeführt. Hierbei wird das Gas zum Schutz des angeschlossenen Gasanalysegeräts durch einen Trockenturm (27) geführt. Ein mit Wasser gefüllter Gaswäscher wird nicht mehr verwendet. Am Ausgang des Trockenturms wird das Gas mittels T-Stück aufgeteilt. Ein Abgang dient der Messung der volumenprozentualen Zusammensetzung des Gases mittels Gasanalysegerät (29). Der andere Abgang dient der Einstellung eines kontinuierlichen Gasvordrucks von 5 mbar Relativdruck mittels eines Überdruckventils (28). Nach der Gasanalyse werden die Gasströme wieder kombiniert und anschließend der Volumenstrom des Gesamtgases mittels eines weiteren Trommelgaszählers (32), gemessen. Nach der Mengenerfassung erfolgt eine Ausschleusung des Gases aus der Anlage in die umliegende Atmosphäre. Das anodenseitig entstandene Gas wird im zugehörigen Ausgasbehälter vom Abwasser abgetrennt und ohne weitere Analyse in die Atmosphäre entlassen. Zur Verbindung der

einzelnen genannten Anlagenkomponenten werden handelsübliche Silikonschläuche mit einem Innendurchmesser von 10 mm verwendet.

Probeentnahme

Aufgrund von Verschleppungen von organischen Verbindungen im Abwasser mittels des im vorherigen Versuchsaufbau beschriebenen automatisierten Probenehmers, wird in diesem Versuchsaufbau auf eine automatisierte Probenahme verzichtet. Die manuelle Probeentnahme sowohl aus dem Anoden- als auch aus dem kathodenseitig durchflossenen Abwasserkreislauf wird mittels zweier, in die einzelnen Abwasserkreisläufe eingebauter Handventile (15,16) ermöglicht.

Tabelle 6: Darstellung der wichtigsten verfahrenstechnischen Komponenten des Versuchsaufbaus mit geteilter Abwasserelektrolysezelle

Nr.	Bezeichnung	Hersteller / Typ
1	Vorratsbehälter	Eigenbau
2	Regelbare Magnetkreispumpe	Jessberger GmbH / NH40PX-D-H
3	Durchflussmesser	Gems Sensors / Strömungswächter RotorFlow RFA
4	Thermoelement	Unbekannt / Pt1000
5	Wärmetauscher/Laborkühler	BÜCHI Labortechnik GmbH / Umlaufkühler F-105
6	Thermoelement	Unbekannt / Pt1000
7	Geteilte Abwasserelektrolysezelle	DiaCCon GmbH / Neuentwicklung
8	Stromquelle	GW Instek / PSW 30-108
9,10	Thermoelement	Unbekannt / Pt1000
11	Ausgasbehälter Kathode	Eigenbau (Details siehe [61])
12	Ausgasbehälter Anode	Eigenbau (Details siehe [61])
13, 14	Motorgesteuerter Kugelhahn	END-Armaturen GmbH & Co. KG / 2-Wegekugelhahn mit elektrischem Stellantrieb
15,16	Drei-Wege-Ventil	ESSKA.de GmbH / 3-Wege Schlauchventil
17	Stickstoff	Linde plc / 50 L Flasche, 200 bar, Reinheit 2.8
18	Druckminderer	Linde plc / Flaschendruckminderer 200 bar einstufig
19	Präzisionsnadelventil	FITOK Group / Präzisionsnadelventil
20	Überdruckventil	Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG / Sicherheitsventil frei abblasend, 75 mbar
21	Thermoelement	Unbekannt / Pt1000
22	Druckumformer	KOBOLD Messring GmbH / SEN-3276
23	Gaszähler	Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG / TG 0.5
24	Rückschlagventil	Unbekannt
25,26	Kapazitiver Leitfähigkeitssensor	ifm electronic GmbH / LK0264B-B-00KQPKG/US
27	Trockenturm	Eigenbau
28	Überdruckventil	WITT-Gasetechnik GmbH & Co KG / SICHERHEITSVENTIL AV619, 5 mbar
29	Gasanalysegerät	Pollutek gas analysis bvba / Portable-GAS-3100P-Syngas-Analyser
30	Thermoelement	Unbekannt / Pt1000
31	Druckumformer	KOBOLD Messring GmbH / SEN-3276
32	Gaszähler	Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG / TG 1

Mess- und Regeltechnik

Die Mess- und Regeltechnik erfolgt analog zum vorherigen Versuchsaufbau über eine speicherprogrammierbare SIMATIC S7-1200 Steuerung der Firma Siemens mit verschiedenen Erweiterungsmodulen. Zusammen mit den in der Anlage verbauten Sensoren und Aktoren sorgt die Steuerung für einen teilautomatisierten Versuchsablauf.

Datenaufzeichnung, Anlagenvisualisierung und –steuerung

Die Visualisierung der Anlagensteuerung sowie die Verwirklichung des Human-Machine Interface erfolgt analog zum Versuchsaufbau mit der ungeteilten Elektrolysezelle mit Hilfe eines Raspberry Pi-Einplatinencomputer sowie der Software STEP 7, WinCC und Grafana. Der physische Umbau der Versuchsanlage erfordert die Entwicklung eines neuen Human-Machine-Interfaces sowie der Implementierung neuer Sensoren sowie Aktoren. Die Speicherung der Versuchsdaten erfolgt analog zum Versuchsaufbau mit der ungeteilten Elektrolysezelle lokal auf dem Raspberry Pi-Einplatinencomputer.

Arbeitsschutz und Sicherheit

Analog zu obigen Versuchsaufbau sind Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidsensoren oberhalb der Versuchsanlage mit gleicher Funktion installiert.

5.2.2 Decarbonisierung

Der Versuchsaufbau zur Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs ist in Abbildung 21 dargestellt.

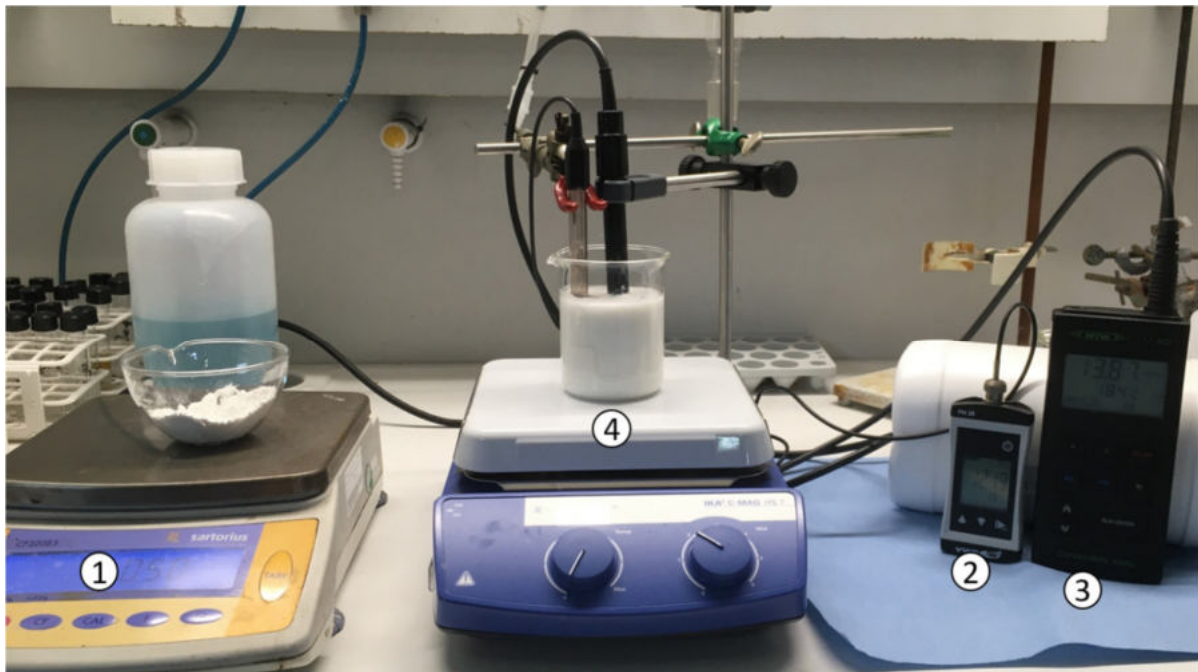


Abbildung 21: Versuchsaufbau zur Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs aus der wässrigen Phase

Der Versuchsaufbau besteht aus einer Rührplatte, auf welcher in zuvor mittels Elektrooxidation behandelte wässrige Phase, kontinuierlich Calciumhydroxid eingerührt wird. Die Menge des eingerührten Calciumhydroxids, der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit werden dabei regelmäßig dokumentiert. Tabelle 7 gibt einen Überblick über die für den Versuch verwendeten technischen Komponenten.

Tabelle 7: Darstellung der wichtigsten verfahrenstechnischen Komponenten des Versuchsaufbaus zur Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs aus der wässrigen Phase

Nr.	Bezeichnung	Hersteller / Typ
1	Laborwaage	Sartorius AG / CP3202 S
2	pH-Messgerät	VWR International, LLC / pH20
3	Leitfähigkeitsmessgerät	Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG / LF 325-A
4	Rührplatte	IKA®-Werke GmbH & CO. KG / C-MAG HS 7

5.2.3 Ammoniakstrippung

Mit vorheriger elektrooxidativer Behandlung der wässrigen Phase sowie nach Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs

Die Entfernung des Ammoniaks der zuvor mittels Elektrooxidation behandelten und von anorganischen Kohlenstoff befreiten wässrigen Phase erfolgt in einem einfachen Laborversuch. Dies ist in Abbildung 22 dargestellt. Eine Aquariumpumpe dient zur Bereitstellung der Druckluft. Der Luftvolumenstrom sowie der –druck wird dabei über einen Bypass und ein Ballventil händisch eingestellt. Als Probengefäß wird eine handelsübliche Waschflasche nach Drechsel verwendet. Die Luft wird mittels Fritte feinblasig in der Flasche verteilt. Die Temperaturanhebung auf 60 °C wird durch ein Wasserbad realisiert. Das ausgestripte Gas wird zusammen mit dem Luftstrom über Kopf abgezogen und in eine mit 37 m%-iger Schwefelsäure gefüllten Waschflasche geleitet. Nach Verlassen der mit Schwefelsäure gefüllten Flasche wird das Gas in die Atmosphäre entlassen.

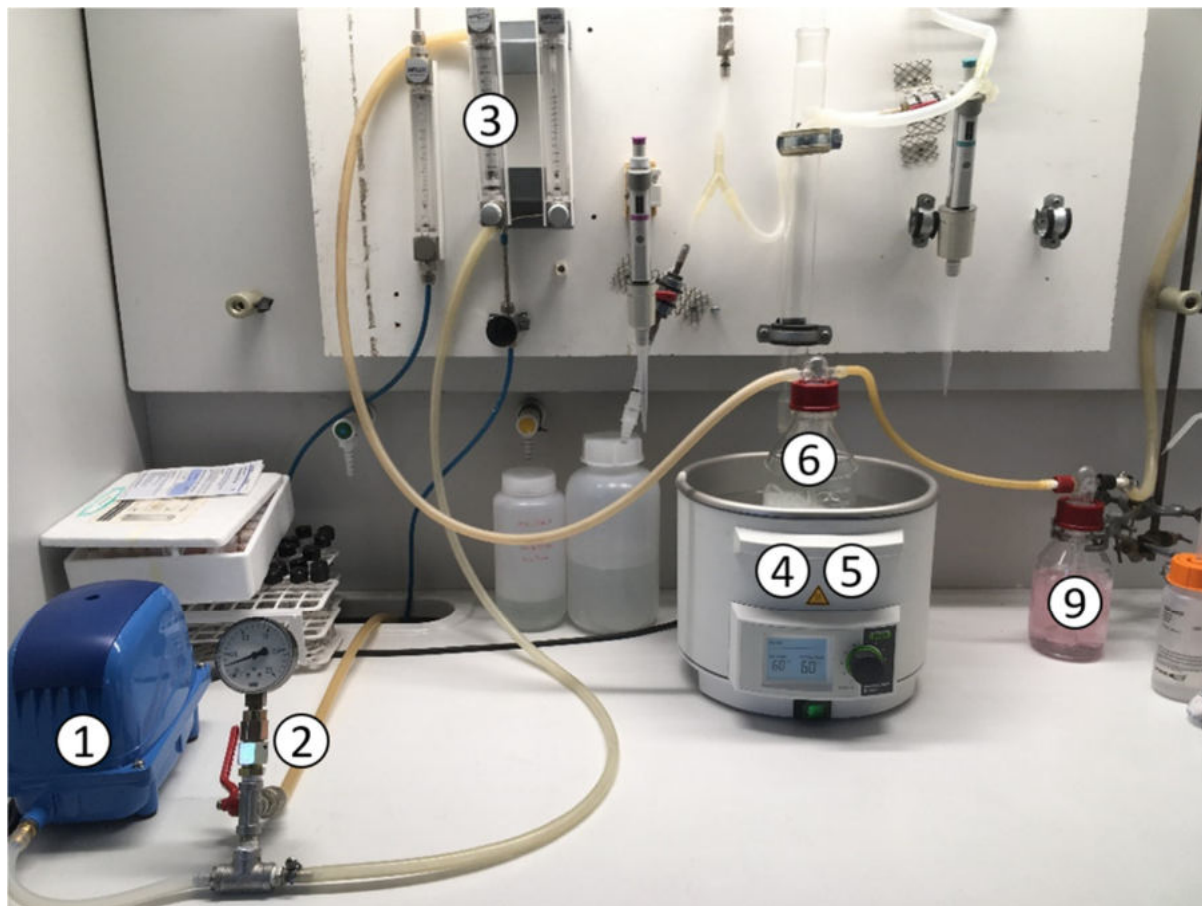


Abbildung 22: Versuchsstand zur Strippung von Ammoniak aus der wässrigen Phase nach vorheriger elektrooxidativer Behandlung sowie vorheriger Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs

Ohne vorherige Vorbehandlung der wässrigen Phase

Die Entfernung des anorganischen Stickstoffs aus der unbehandelten wässrigen Phase erfordert aufgrund der in der wässrigen Phase gelösten flüchtigen Stoffe einen deutlich komplexeren Versuchsaufbau als dies für die Strippung des Ammoniaks aus der elektrooxidativ vorbehandelten wässrigen Phase erforderlich ist. Zudem ist aufgrund des für die Strippung relativ niedrigen pH-Werts der wässrigen Phase von ca. 9,5 eine Anhebung des pH-Werts vorab der Strippung mittels einer Base erforderlich. Abbildung 23 zeigt den bereits optimierten Versuchsaufbau zur Strippung von Ammoniak aus der unbehandelten wässrigen Phase. Bei diesem Versuchsaufbau sorgt eine Aquariumpumpe für die konstante Zuführung von Druckluft. Die Menge und der Druck ist dabei über einen Kugelhahn und ein Ballventil einstellbar. Die Verteilung der Druckluft erfolgt mittels Glasfritte in der mit wässriger Phase gefüllten Laborglasflasche. Die Temperatur wird analog zum Versuchsaufbau der vorbehandelten Probe mittels Wasserbad auf 60 °C eingestellt. Ein Zwischenkühler nach der Ammoniakstrippung sorgt für eine Abkühlung des Strippgases auf ca. 5 °C. Dies dient zusammen mit dem nachgeschalteten alkalischen Wäscher zur Verhinderung der Verschleppung von flüchtigen organischen Substanzen in den Schwefelsäurewäscher und damit zur Verhinderung der Verunreinigung der entstehenden Ammoniumsulfatlösung (siehe Abbildung 62).

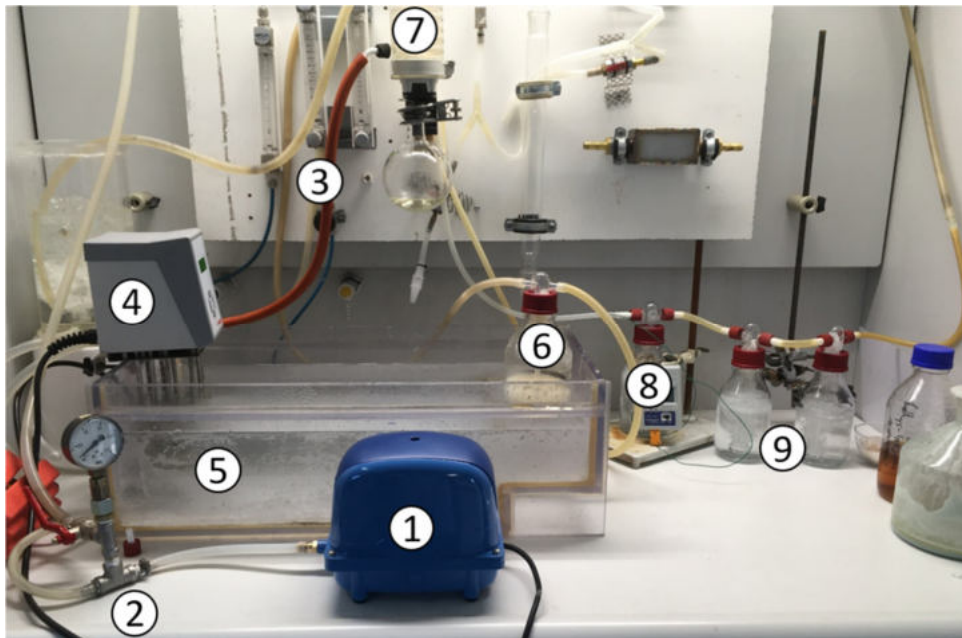


Abbildung 23: Versuchsstand zur Strippung von Ammoniak aus der wässrigen Phase ohne vorherige elektrooxidative Behandlung

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die für den Versuch verwendeten technischen Komponenten.

Tabelle 8: Darstellung der wichtigsten verfahrenstechnischen Komponenten des Versuchsaufbaus zur Entfernung des Ammoniaks aus der wässrigen Phase

Nr.	Bezeichnung	Hersteller / Typ
1	Aquariumpumpe	AquaForte / AquaForte AP-100
2	Ventil mit Manometer	Unbekannt
3	Einstellbares Ballventil	Unbekannt
4	Thermostat	Unbekannt
5	Wasserbad	Eigenbau
6	Strippgefäß mit wässr. Phase	Schott AG / Duran-Glasflasche 1 l mit Fritte
7	Rohrkühler	BÜCHI Labortechnik GmbH / Unbekannt
8	Basischer Wäscher	Schott AG / Duran-Glasflasche 1 l mit Fritte
9	Saurer Wäscher	Schott AG / Duran-Glasflasche 1 l mit Fritte

5.3 Versuchsdurchführung

Im Folgenden erfolgt eine Auflistung der durchgeführten Versuche mit Angabe der jeweils wichtigsten Versuchsparameter, dem eingesetzten Probenmaterial sowie den verwendeten Chemikalien.

5.3.1 Elektrooxidation

Elektrooxidationsversuche mit ungeteilter Abwasserelektrolysezelle

Die Durchführung der in der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle und in Tabelle 9 dargestellten Elektrooxidationsversuche erfolgt zur Überprüfung des Einflusses verschiedener Prozessparameter wie der Stromdichte und des Abwasservolumenstroms auf den Organikabbau. Zum Ausschluss des Einflusses unterschiedlicher Zusammensetzungen der wässrigen Phase werden die Versuche ausschließlich mit der wässrigen Phase aus dem TCR®300 V12 Versuch durchgeführt. Um sicherzustellen, dass die Menge der wässrigen Phase für die geplanten Versuche ausreichend ist, wird die wässrige Phase 1:3 mit vollentsalztem Wasser verdünnt. Zur Untersuchung des Einflusses des in der wässrigen Phase vorhandenen TAN-Stickstoffs erfolgt ein Elektrooxidationsversuch mit einer wässrigen Phase, bei welcher vorab ein Großteil des TAN-Stickstoffs mittels Luftstrippung entfernt wird. Auch hier geschieht die Elektrooxidation nach einer 1:3 Verdünnung mit vollentsalztem Wasser. Die Ausgangswerte wichtiger Abwasserparameter der unverdünnten, für die Elektrooxidationsversuche verwendeten wässrigen Phasen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 9: Durchgeführte Elektrooxidationsversuche zur Verifizierung des Einflusses der Stromdichte sowie der Durchflussrate der wässrigen Phase

Versuchsbezeichnung	Stromdichte in mA/cm ²	Durchfluss in l/min	Vorbehandlung	Versuchsziel	Anzahl der Versuche
STR_EO_TCR_100	100	3	NH ₃ -Strippung (STR_TCR_OHNE)	Einfluss Stickstoff auf Organikabbau	1
EO_TCR_100	100	3	Keine	Einfluss Stromdichte auf Organikabbau	6
EO_TCR_75	75	3	Keine		3
EO_TCR_50	50	3	Keine		4
EO_TCR_50_3.7L	50	3,7	Keine	Einfluss Abwasservolumenstrom auf Organikabbau	3

Tabelle 10: Werte wichtiger Abwasserparameter der unverdünnten für die Elektrooxidation verwendeten Ausgangsproben

Abwasserparameter	Durchgeführte Elektrooxidationsversuche	
	EO_TCR_100-50	STR_EO_TCR_100
Chemischer Sauerstoffbedarf in g/l	44,6	37,9
TAN-N in g/l	34,2	2,8
pH-Wert	9,2	9,2
Elektrische Leitfähigkeit in mS/cm	102	12,0

Variation der Stromdichte

Die Stromdichte, welche die eingesetzte Strommenge auf die aktive Anodenfläche beschreibt, wirkt sich unweigerlich auf die Erzeugungsrate der •OH -Radikale aus. Eine hohe Stromdichte bedingt dabei eine höhere Konzentration an •OH -Radikale in der unmittelbaren Nähe der Bor-dotierten Diamantanode als eine niedrigere Stromdichte. Da die Lebenszeit von •OH -Radikalen mit wenigen Millisekunden sehr kurz ist, sollten hohe Stromdichten bei Abwesenheit oder Mangel von Organik in der Nähe der Anodenoberfläche zu vermehrter Sauerstoffbildung gemäß Gleichung 3 bzw. 5 und damit

zur Verringerung der Effizienz des Organikabbaus führen. Um dies zu verifizieren werden die in Tabelle 9 dargestellten Elektrooxidationsversuche mit unterschiedlichen Stromdichten durchgeführt. Ziel der Untersuchungen ist der Nachweis des Einflusses der Stromdichte auf die Effizienz des Organikabbaus. Die stromvariierten Versuche werden mit einer Durchflussrate von 3 l/min durchgeführt.

Variation des Volumenstroms durch die Abwasserelektrolysezelle

Neben Versuchen zur Ermittlung des Einflusses der Stromdichte werden Versuche zum Einfluss der Durchflussrate der wässrigen Phase durch die Abwasserelektrolysezelle durchgeführt. Eine höhere Durchflussrate führt theoretisch zu einer Verringerung der laminaren Grenzschichtdicke an der Elektrodenoberfläche und sollte daher in einer niedrigeren Grenzstromdichte und damit zu einer höheren Stromausbeute bei niedrigeren Organikkonzentrationen führen. Die Stromdichte dieser Versuche ist mit 50 mA/cm² konstant. Die Durchflussrate beträgt im Gegensatz zu den Versuchen mit variierender Stromdichte 3,7 l/min anstatt 3,0 l/min und ist damit um 23 % erhöht.

Variation des Stickstoffgehalts der wässrigen Phase

Zur Ermittlung des Einflusses der Stickstoffkonzentration in der wässrigen Phase auf den Organikabbau während der Elektrooxidation wird zudem ein Versuch mit der wässrigen TCR®300 V12 Probe durchgeführt, bei welcher vor Versuchsbeginn der anorganische Stickstoff durch pH-Wert Anhebung und Stripping großteils entfernt worden ist. Ziel der Untersuchung ist die Frage, ob die vorherige Stickstoffentfernung einen Vorteil in Bezug auf die Effizienz der Organikentfernung während der Elektrooxidation darstellt.

Elektrooxidationsversuche mit geteilter Abwasserelektrolysezelle

Die Optimierung der Elektrooxidationsanlage in Hinblick auf die eingesetzte elektrische Energie durch eine möglichst reine Ausschleusung des an der Kathode entstehenden Wasserstoffs erfordert eine Neuentwicklung der Abwasserelektrolysezelle sowie einen Umbau der kompletten Versuchsanlage gemäß Kapitel 5.2.1. Grundidee der Optimierung ist die Verhinderung der Vermischung der an den einzelnen Elektroden entstehenden Gase durch den Einsatz von Separatoren. Hierzu werden in einem ersten Schritt verschiedene Separatoren identifiziert und anschließend in der neu entwickelten Abwasserelektrolysezelle getestet. Hierbei wird der Einfluss des jeweiligen Separators auf die Effizienz des Organikabbaus sowie auf die Menge und Reinheit des ausschleubaren Wasserstoffs untersucht.

Separatorenauswahl

Die Separatorenauswahl erfolgt anhand einer Literaturrecherche sowie in Abstimmung mit verschiedenen Herstellern von Separatoren und Vliesstoffen für technische Anwendungen. Folgende, in [33] aufgelisteten technischen Eigenschaften wurden hierbei als Voraussetzung für den Einsatz in der Abwasserelektrolysezelle identifiziert:

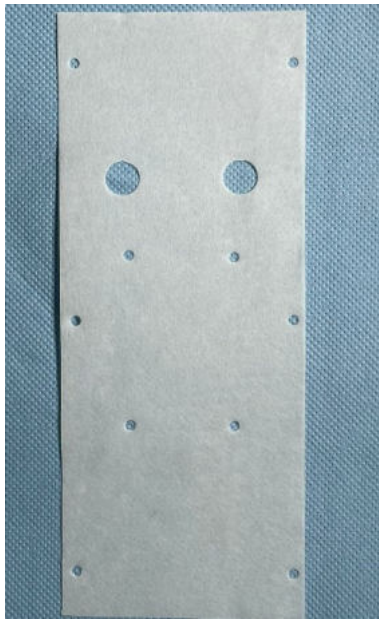
Tabelle 11: Erforderliche Separatoreneigenschaften sowie mögliche Materialien gemäß [33]

Eigenschaften	Mögliche Materialien
elektrisch isolierend, hochgradig porös, gute Elektrolytaufnahme, homogene Struktur chemische, mechanische und thermische Stabilität	Papiere, mikroporöse Polyethengewebe, Polytetrafluorethen, gesintertes PVC, Mikroglassfasern, Phenol-Formaldehyd-Harze, Vliesstoffe (Polyolefine, Polypropylen, Polyamid) Keramiken

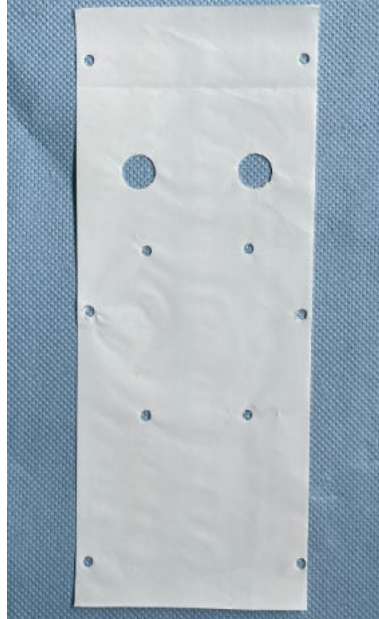
Ausgehend von den in Tabelle 11 aufgelisteten Separatoreigenschaften wurden folgende in Tabelle 12 und Abbildung 24 dargestellte Materialien für die Untersuchung ihrer Eignung als Separatoren in der neu entwickelten, geteilten Abwasserelektrolysezelle erworben.

Aufgrund der mechanischen Instabilität einiger der erworbenen Separatoren sowie unterschiedlicher geometrischer Maße wurden für die einzelnen Separatoren individuelle Haltestrukturen gefertigt (siehe z.B. Abbildung 16).

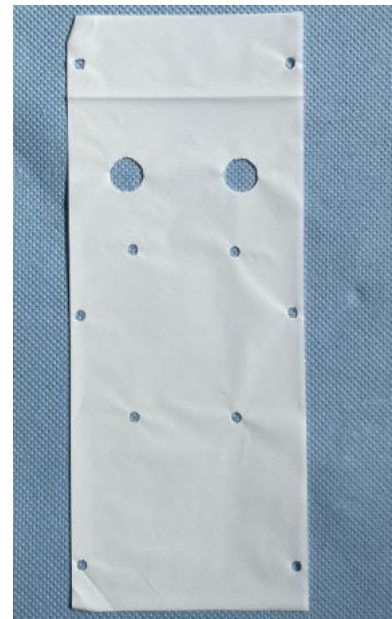
Entsprechende Mikroskopaufnahmen der Separatoren befinden sich im Anhang in Abbildung 80.



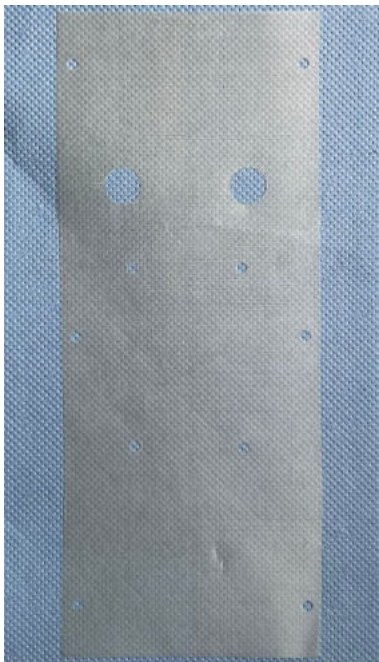
Freudenberg FS2226E



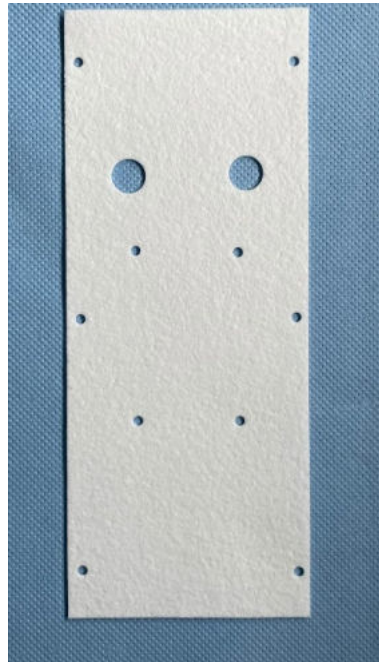
Celgard 3401



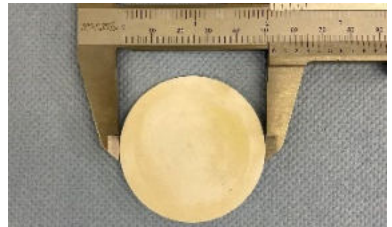
Celgard 3501



PPS0113/45



Papins



CeramTec „Rund“



CeramTec „Rechteckig“

Abbildung 24: Darstellung der erworbenen Separatoren

Tabelle 12: Übersicht über die erworbenen Separatoren für den Einsatz in der geteilten Abwasserelektrolysezelle

Nr.	Hersteller	Bezeichnung	Material	Dicke in μm	Porosität ϵ_{exp} in %
1	Freudenberg SE	FS2226E	Polyolefin	150	74,01
2	Celgard LLC	Celgard 3401	Polypropylen	25	68,32
3	Celgard LLC	Celgrad 3501	Polypropylen	25	76,09
4	PVF Mesh & Screen Technology GmbH	PPS0113/45	Polyphenylensulfid	99	59,96
5	Unifrax Limited	Papins	SiO ₂ / CaO / MgO	1000	81,75
6	CeramTec GmbH	CeramTec Rund	Alumuniumoxid	1100	9,12
7	CeramTec GmbH	CeramTec Eckig	Alumuniumoxid	1000	6,02

Folgende, in Tabelle 13 gelisteten Versuche, werden zur Testung der Eignung der erworbenen Separatoren in der geteilten Abwasserelektrolysezelle durchgeführt. Zur Reduzierung des Einflusses diverser in der realen TCR®-Phase vorhandener Verbindungen wurde beschlossen, die Eignung der Separatoren auf die Auswirkung der H₂-Rückgewinnung sowie den Organikabbau anhand einer definierten Modellsubstanz zu testen. Als Referenz werden drei Versuche ohne Separator mit der genannten Modellsubstanz durchgeführt.

Tabelle 13: Durchgeführte Elektrooxidationsversuche in der neu entwickelten, geteilten Abwasserelektrolysezelle

Versuchsbezeichnung	Verwendeter Separator	Stromdichte in mA/cm ²	Durchflussrate in l/min	Anzahl der Versuche
EO_ML_100_FS2226E	FS2226E	100	3	2
EO_ML_100_CG3401	Celgard 3401	100	3	2
EO_ML_100_CG3501	Celgrad 3501	100	3	2
EO_ML_100_PPS0113/45	PPS0113/45	100	3	2
EO_ML_100_Papins	Unifrax Limited Papins	100	3	2
EO_ML_100_Crund	CeramTec Rund	100	3	1
EO_ML_100_Ceckig	CeramTec Rechteckig	100	3	1
EO_ML_100_ohneSep	-	100	3	1

Herstellung der Modellsubstanz

Die Neuentwicklung der geteilten Abwasserelektrolysezelle dient hauptsächlich dem Ziel der genauen Erfassung des kathodenseitig ausschleubaren Wasserstoffs. Störeinflüsse aus der komplexen Zusammensetzung der wässrigen Phase werden durch die Verwendung einer wässrigen Ethanollösung als Modelllösung gezielt ausgeschlossen. Dadurch ist es möglich, die Eignung des verwendeten Separators direkt über die Menge des ausschleubaren Wasserstoffs zu ermitteln. Die Zusammensetzung der Modellsubstanz ist in Tabelle 14 dargestellt. Die Ethanol-Konzentration der Lösung ist dabei so gewählt, dass diese einem CSB-Gehalt von 30 g/l entspricht. Zum optischen Nachweis des CSB-Abbaus wird der Modelllösung je Versuch 5 ml 4-Dimethylamino-azobenzol-2-carbonsäure (Methylrot) hinzugegeben. Die Einstellung der Leitfähigkeit auf 20 mS/cm erfolgt durch Zugabe von Kaliumdihydrogenphosphat (KH₂PO₄). Pro Versuch werden jeweils 5 l der Modelllösung verwendet.

Tabelle 14: Zusammensetzung der Modelllösung für die Verwendung in der geteilten Abwasserelektrolysezelle

Ethanolkonzentration in g/l	14,4
Chemischer Sauerstoffbedarf in g/l	30
Elektrische Leitfähigkeit in mS/cm	20
Methylrot in ml/l _{Modelllösung}	1

Vor- und Nachbehandlung der Elektroden

Nach jedem durchgeführten Elektrooxidationsversuch erfolgt eine gründliche Reinigung der Elektroden sowie aller abwasserberührten Anlagenteile. Hierzu werden die Edelstahlelektroden mit Schleifpapier (Körnung 240) vorgereinigt und anschließend mit einer Wasser/Ethanolmischung nachgereinigt. Die Bor-dotierte Diamantelektrode wird ausschließlich mit der Wasser/Ethanolmischung gereinigt. Die Anlage wird nach jedem Versuch zweimal mit einer Wasser/Ethanolmischung gespült, um eine Verschleppung von Verunreinigungen aus dem Vorversuch auszuschließen.

5.3.2 Decarbonisierung

Der anorganische Kohlenstoff in Form von gelöstem CO_2 sowie den entsprechenden Carbonatformen stellt aufgrund des sich dadurch ergebenden pH-Puffers eine Hürde für die Entfernung des Ammoniaks mittels Strippung dar. Aus diesem Grund wird die Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs durch Zugabe von Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mittels des in Kapitel 5.2.2 dargestellten Versuchsstands und den in Tabelle 15 aufgezeigten Versuchen untersucht. Als Ausgangsproben dienen die mittels Elektrooxidation vorbehandelten wässrigen TCR®300 V12 Abwasserproben aus den Versuchen 1 und 2 der Elektrooxidationsversuchsreihe EO_TCR_100.

Tabelle 15: Durchgeführte Decarbonisierungsversuche

Versuchsreihe	Vorbehandlung	Vorversuch	Anzahl der Versuche
EC_TCR_100_1	Elektrooxidation (100 mA/cm ² , 3 l/min)	EO_TCR_100 – Versuch 1	3
EC_TCR_100_2		EO_TCR_100 – Versuch 2	3

Die Endproben der Elektrooxidationsversuche EO_TCR_100_1/2 werden für die einzelnen Decarbonisierungsversuche jeweils in drei Teile zu je ca. 200 g aufgeteilt. Dies ermöglicht insgesamt drei Versuche mit der jeweiligen Endprobe des vorangegangenen Elektrooxidationsversuchs mit gleichen Versuchsparametern. Die Zugabe des pulverförmigen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erfolgt händisch unter konstantem Rühren der vorbehandelten wässrigen Phase mittels Magnetrührer. Die Versuchsdurchführung passiert im Laborabzug bei 20 °C, eine gezielte Temperaturregelung findet nicht statt. Nach jeder Zugabe wird das Gewicht des zugegebenen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bestimmt und nach Einstellen des jeweiligen Gleichgewichts der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit notiert. Der pH-Wert sowie die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Ausgangsproben ist in Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 16: pH-Wert und el. Leitfähigkeit der für die Decarbonisierung verwendeten Ausgangsproben

Versuchsbezeichnung	pH-Wert	El. Leitfähigkeit in mS/cm
EC_TCR_100_1 Versuch 1	8,65	60,3
EC_TCR_100_1 Versuch 2	8,71	60,3
EC_TCR_100_1 Versuch 3	8,88	60,3
EC_TCR_100_2 Versuch 1	8,72	56,2
EC_TCR_100_2 Versuch 2	8,74	56,3
EC_TCR_100_2 Versuch 3	8,73	56,3

5.3.3 Ammoniakstrippung

Die Strippung des Ammoniaks erfolgt an wässrigen TCR®300 V12-Proben mit und ohne vorherige Behandlung. Ziel der Versuche mit Vorbehandlung der wässrigen Probe ist der Nachweis der Rückgewinnung des Ammoniaks in Form einer verwendbaren Ammoniumsulfatlösung. Ziel der Versuche ohne Vorbehandlung der wässrigen Phase ist die Untersuchung des Einflusses von anorganischen Stickstoff auf die Effizienz der Elektrooxidation in Bezug auf den Organikabbau.

Mit vorheriger elektrooxidativer Behandlung der wässrigen Phase sowie nach Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs

Die Strippung des Ammoniaks aus der vorbehandelten wässrigen Probe erfolgt mittels dem in Abbildung 22 dargestellten Versuchsaufbau. Die Temperierung der vorgereinigten wässrigen Phase auf 60 °C geschieht mittels eines Thermostats in einem Wasserbad. Die Strippung selbst erfolgt durch konstante Zuführung von Druckluft mittels einer Pumpe. Der Volumenstrom der Druckluft wird mittels Durchflussmesser auf 5 l/min eingestellt. Dies gewährleistet einerseits eine einigermaßen schnelle Strippung und führt andererseits nicht zu einem Übersäumen der Probe. Das aus der Flüssigkeit ausgestrippte Ammoniak wird mit Hilfe eines Silikonschlauches in eine nachgeschaltete, mit 37 %iger Schwefelsäure gefüllten Waschflasche geleitet, wo es zu Ammoniumsulfat reagiert. Anschließend wird das Restgas über den Abzug abgeleitet.

Die Ammoniakkonzentration, die elektrische Leitfähigkeit sowie der pH-Wert der wässrigen Phase werden in einem zeitlichen Abstand von 30 Minuten ermittelt.

Insgesamt wurden vier Versuche mit der vorbehandelten wässrigen Phase durchgeführt. Diese sind in Tabelle 17 aufgelistet.

Tabelle 17: Durchgeführte Versuche zur Strippung von NH₃ aus der vorbehandelten wässrigen Phase

Versuchsbezeichnung	Vorbehandlung	Vorversuche	Anzahl der Versuche
STR_TCR_100_1	Elektrooxidation (100 mA/cm ² , 3 l/min), Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs	EO_TCR_100 – Versuch 1; EC_TCR_100_1	2
STR_TCR_100_2		EO_TCR_100 – Versuch 2 EC_TCR_100_2	2
STR_TCR_OHNE	Keine	Keine	1

Tabelle 18 zeigt die Werte für die elektrische Leitfähigkeit, den pH-Wert und die Ammoniakkonzentration der jeweiligen wässrigen TCR®-Ausgangsproben der durchgeführten Versuche.

Tabelle 18: NH₃-Konz., pH-Wert und el. Leitfähigkeit der für die Strippung verwendeten, vorbehandelten Ausgangsproben

Versuchsbezeichnung	NH ₃ -Gehalt in mg/l	pH-Wert	El. Leitfähigkeit in mS/cm
STR_TCR_100_1 Versuch 1	14.571	10,47	7,66
STR_TCR_100_1 Versuch 2	13.721	10,47	7,65
STR_TCR_100_2 Versuch 1	14.329	10,61	6,25
STR_TCR_100_2 Versuch 2	14.304	10,57	6,55

Ohne vorherige Vorbehandlung der wässrigen Phase

Die Strippung des Ammoniaks aus der unbehandelten wässrigen Probe erfolgt mittels dem in Abbildung 23 dargestellten Versuchsaufbau. Die Temperierung der unbehandelten wässrigen Phase auf 60 °C geschieht mittels eines Thermostats in einem Wasserbad. Die Strippung selbst erfolgt analog zum Versuch mit der vorbehandelten Probe durch konstante Zuführung von Druckluft mittels einer Pumpe. Der Volumenstrom der Druckluft ist mit 5 l/min identisch zum Vorversuch mit der vorbehandelten Probe. Zur Verhinderung der Verschleppung von ausblasbarer Organik zusammen mit dem Ammoniak wird vor dem Säurewäscher ein mittels Eiswasser gespeister Kühler eingebaut, welcher für ein Auskondensieren eventuell mitgerissener Organik sorgen soll. Im Anschluss an den Kühler ist zudem ein basischer Wäscher mit einer KOH-Lösung geschaltet, um Organikreste zu binden. Als letzter Verfahrensschritt erfolgt eine Einleitung des Ammoniakgases in einen mit 37 %iger Schwefelsäure gefüllten sauren Wäscher mit dem Ziel Ammoniumsulfat zu gewinnen. Das Restgas wird über den Abzug abgeleitet.

Insgesamt kann aufgrund des starken Überschäumens der unbehandelten wässrigen Phase während der Strippung nur ein Versuch erfolgreich abgeschlossen werden. Tabelle 19 stellt den Versuch dar und zeigt zudem relevante Ausgangsparameter der verwendeten unbehandelten wässrigen Phase.

Tabelle 19: Durchgeführter Versuch zur Strippung von NH₃ aus der unbehandelten Probe, sowie rel. Ausgangsparameter

Versuchsbezeichnung	STR_EO_TCR_100
Vorbehandlung	Keine
Anzahl der Versuche	1
NH ₃ -Gehalt der Ausgangsprobe in mg/l	41.528
El. Leitfähigkeit der Ausgangsprobe in mS/cm	102
pH-Wert der Ausgangsprobe	9,21

5.4 Analysemethoden

5.4.1 Analytik der Einsatzstoffe

Nachfolgende Tabelle 20 listet die Untersuchungsmethoden inkl. der verwendeten Messgeräte für die verwendeten TCR®-Einsatzstoffe auf. Die teilweise zur Durchführung erforderlichen Chemikalien waren ausschließlich von für die Analytik geeigneter Reinheit und wurden von VWR International (VWR International, Radnor, USA) bezogen.

Tabelle 20: Analytik der Einsatzstoffe

Analyseparameter	Gerätehersteller	Gerätetyp	Norm
Elementaranalyse (C, H, N, S)	Elementar Analysensysteme GmbH, Deutschland	vario MACRO cube	DIN EN ISO 16948:2015-09
Wassergehalt	Weiss Gallenkamp	SG92/03/801	DIN EN ISO 18134-2:2017-05
Aschegehalt	Weiss Gallenkamp	SG92/03/801	DIN EN ISO 18122:2016-03
Brennwert	IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Deutschland	IKA C5000,	DIN EN ISO 18125:2017-08

5.4.2 Analytik der wässrigen Phase

Nachfolgende Tabelle 21 gibt eine Übersicht der für die wässrige Phase durchgeführten Analysen mit Angabe der entsprechenden Normen, des Messbereichs sowie der Messgenauigkeit.

Tabelle 21: Analytik der wässrigen Phase

Photometrische Bestimmungen					
Analyseparameter	Testsatznr.	Norm	Messbereich	Genauigkeit	
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	114555	DIN ISO 15707 ISO 6060	500 – 10.000 mg/l	± 143 mg/l	
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	114690	DIN ISO 15705	50 – 500 mg/l O ₂	± 13 mg/l O ₂	
Stickstoff (gesamt) TN _b	114763	Aufschluss: DIN EN ISO 11905-1 Nitrat-Bestimmung: DIN 38405-9	10 – 150 mg/l	± 5 mg/l	
Ammonium-Stickstoff (NH ₄ ⁺ -N)	114559	DIN 38406-5 ISO 7150-1	4 – 80 mg/l	± 2,0 mg/l	
Nitrat-Stickstoff (NO ₃ ⁻ -N)	100614	DIN 38405-9	23 – 225 mg/l NO ₃ ⁻ -N 102 – 996 mg/l NO ₃ ⁻ -N	± 5 mg/l NO ₃ ⁻ -N	
Nitrit (NO ₂ -N)	100609	DIN 38405 D10	1,0 – 90,0 mg/l NO ₂ -N 3,3 – 295,2 mg/l NO ₂ -N	± 2,8 mg/l NO ₂ -N	
Weitere Abwasseranalysen					
Analyseparameter	Gerätehersteller	Gerätetyp	Norm	Messbereich	Genauigkeit
pH-Wert	VWR International, LLC	pH20	DIN 19263	pH: 0 – 14	± 0,02 pH
Elektrische Leitfähigkeit	Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG	LF 325-A	DIN EN 27888	0 - 500 mS/cm	± 0,5 % des Messwerts
Ges. Kohlenstoff (TC), Ges. org. Kohlenstoff (TOC) Anorg. Kohlenstoff (IC) Ermittlung TOC mittels Differenzmethode (TOC = TC – IC)	Shimadzu Deutschland GmbH	TOC-L Total Organic Carbon Analyzer, Ausstattung: Normal-sensitives System, POC-Kit, TNM-L Modul (TNb-Messung), ASI-L Autosampler	DIN EN 1484 ISO 8245	50 - 30.000 mg/l	± 1,5 % oder ± 50 µg/l
Ges. geb. Stickstoff (TN _b)			DIN EN 12260	20 - 10.000 mg/l	± 3 % oder ± 20 µg/l
Elementaranalyse (C, H, N, S)	Elementar Analysensysteme GmbH	vario MACRO cube	ASTM D5291, D5373 (adaptiert)	Massenanteil (C,H,N,S) 0 – 100 %	

Wassergehalt	Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG	Kompakt-Titrator 915 KF Ti-Touch	ISO 760 (Karl-Fischer-Verfahren)	0 – 100 %	Genauigkeit vor Beginn der Analyse durch Messung von Reinstwasser bestimmt
Einzelne chem. Verbindungen	Shimadzu Deutschland GmbH	GC MS QP 2020			
Quantitative Bestimmung einzelner chem. Verbindungen	Agilent Technologies, Inc., USA / Restek GmbH, Deutschland	Agilent 6890 GC mit 30 m Rxi-5ms Säule			

Zudem wird im Weiteren der Umgang mit Abweichungen in der Probenvorbereitung bzw. der Analyse vom Normverfahren beschrieben. Weiterhin wird eine entsprechende Begründung für die Abweichung bzw. Anpassung gegeben.

Elementaranalyse

Das am Fraunhofer UMSICHT vorhandene Analysegerät vario MACRO cube ist nicht für die Messung von wässrigen Proben mit hohem Wassergehalt und niedrigen Konzentrationen an Kohlenstoff optimiert. Eine entsprechende Kalibriergerade für Kohlenstoff-Massenanteile unter 1 % ist in dem Gerät nicht hinterlegt. Daher wird eine Kalibriergerade für C-Massenanteile von 0,25 – 1 % aus einer Phenol-Standardlösung in Form einer Verdünnungsreihe (0,25, 0,5, 0,75, 1 m%) hergestellt und zusammen mit den Proben vermessen. Zusätzlich wird eine neue Methode zur Probenvorbereitung entwickelt, um die im Gerät absoluten Mengen an zu messenden Kohlenstoff zu erhöhen. Dazu wird anstelle der üblichen 10-15 µl an Probemenge 80 µl der wässrigen TCR®- Probe in die zum Analysegerät zugehörigen Zinnzylinder pipettiert. Zur gleichmäßigen Verbrennung wird eine Spatelspitze Wolfram(VI)-oxid Pulver (Wolfram(VI)-oxid, Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Deutschland) hinzugefügt. Der Zinnzylinder wird anschließend mithilfe einer Presse verschlossen, mit einer Analysenwaage (AP125WD, Shimadzu Deutschland GmbH, Duisburg, Deutschland) gewogen und mit der Analysemethode „liquid waste“ analysiert. Für jede Probe wird eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

Wassergehaltsanalyse

Der Wassergehalt mittels des Karl-Fischer-Verfahren wird nur von den Proben der Versuche EO_TCR_100_1 und 2 bestimmt. Grund hierfür ist der hohe Messfehler des Verfahrens bei Wassergehalten über 95 %.

TOC - Analyse

Gemäß DIN EN 1484 stehen für die Ermittlung des TOC die Differenzmethode, die Additionsmethode und die direkte Methode zur Verfügung. Bei der Differenzmethode wird der TC sowie der IC bestimmt. Die Ermittlung des TOC erfolgt indirekt durch Subtraktion des TC vom IC. Im Vergleich zum IC ergibt sich bei niedrigen TOC-Konzentrationen ein großer Messfehler. Dies ist vor allem bei den gereinigten Abwasserproben der Fall. Daher wird diese Methode nicht angewandt. Bei der direkten Methode wird davon ausgegangen, dass keine bzw. nur eine zu vernachlässigende Konzentration an ausblasbaren organischen Verbindungen (POC) im Abwasser sind, die nicht durch das Ansäuern der Probe und das Ausblasen des anorganischen Kohlenstoffs als CO₂ mit ausgetrieben werden. Bei Proben mit einem signifikanten Anteil an POC würde diese Methode zu einem Minderbefund des TOC in Höhe der POC führen. Für die elektrooxidativ behandelten wässrigen Phasen würde sich aufgrund der vermuteten

ausblasbaren organischen Verbindungen die Additionsmethode anbieten, bei welcher der TOC als Summe des ausblasbaren (POC) sowie des nicht ausblasbaren organischen Kohlenstoffs (NPOC) ermittelt wird. Aufgrund der Tatsache, dass zum Zeitpunkt der Messungen nur ein Leihgerät zur Ermittlung der TOC-Gehalte zur Verfügung stand, kann aufgrund der kurzen Leihdauer nicht für alle Versuchsreihen der POC der einzelnen Proben ermittelt werden. Der TOC wird daher mittels der direkten Methode gemessen und entspricht damit dem NPOC und berücksichtigt keine ausblasbaren organischen Stoffe. Um dennoch eine Aussage über den damit gemachten Fehler treffen zu können, wird für die Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L_1 der TOC mittels des Additionsverfahrens bestimmt.

Zur Kalibrierung des TOC-Analysegeräts werden Standardlösungen nach DIN EN 1484 für die Bestimmung des NPOC, TIC und TN_b hergestellt. Für die Kalibrierung des POC wird die TIC - Standardlösung verwendet. Es werden 30 lineare Kalibriergeraden für den TIC, NPOC und POC im Bereich von 10 – 100 mg/l und 100 – 1.000 mg/l, und für den TN_b von 10 – 100 mg/l und 100 – 500 mg/l erstellt. Als Trägergas wird synthetische Luft von Linde, Reinheit 5,0, verwendet.

5.4.3 Analytik des Elektrolysegas

Die Analyse der Zusammensetzung sowie der Menge des entstehenden Elektrolysegas gibt Aufschluss über die Effektivität der Organikoxidation sowie die Effizienz der Wasserstoffentstehung an der Kathode. Aus diesem Grund werden in die in Kapitel 5.2.1 vorgestellten Versuchsaufbauten folgende in Tabelle 22 dargestellte Analysegeräte verbaut. Neben dem Gerätetyp gibt die Tabelle eine Übersicht über den jeweiligen Messbereich, das Messverfahren und die damit messbaren Gaskomponenten.

Tabelle 22: Übersicht Gasmessung und -analyse

Analyse-parameter	Geräte-hersteller	Gerätetyp	Messprinzip		Messbereich	Genauigkeit
Stickstoff-Durchfluss	Dr.-Ing. RITTER Apparatebau GmbH & Co. KG	Trommel-Gaszähler TG 0.5	Verdrängungszähler, Sperrflüssigkeit: vollentsalztes Wasser		1 – 60 l/h	± 0,2 % von max.
Elektrolysegas-Durchfluss	Dr.-Ing. RITTER Apparatebau GmbH & Co. KG	Trommel-Gaszähler TG 1			1 – 120 l/h	± 0,2 % von max.
Analyse-parameter	Geräte-hersteller	Gerätetyp	Gas	Sensor	Messbereich	Genauigkeit
Gaszusammensetzung Elektrolysegas (CO + CO ₂ + CH ₄ + C _n H _m * + H ₂ + O ₂)	Pollutek gas analysis bvba	GAS 3160P Syngas Analyser	CO	NDIR	0-50 Vol.-%	≤ ± 2 % FS
			CO ₂		0-50 Vol.-%	
			CH ₄		0-15 Vol.-%	
			C _n H _m *		0-20 Vol.-%	
			H ₂	WLD	0-50 Vol.-%	
			O ₂	Galvanischer O ₂ -Sensor	0-25 Vol.-%	

*C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ ausgedrückt als C₃H₈ Äquivalente

5.5 Berechnungsmethoden

5.5.1 Gasmenge und Zusammensetzung

In der Elektrooxidationsversuchsanlage wird Stickstoff zur Inertisierung des Systems eingesetzt. Die eingetragene Menge wird hierbei über einen Gaszähler (siehe Tabelle 22) erfasst. In der Anlage kommt es zu einer Vermischung des zur Inertisierung eingesetzten Stickstoffs mit dem entstehenden Elektrolysegas. Die Durchflussrate sowie die volumetrische Zusammensetzung des Gasgemisches wird mit den installierten und in Tabelle 22 beschriebenen Gasanalysegeräten analysiert. Zur Berechnung der tatsächlichen Elektrolysegasmenge und Zusammensetzung muss der zur Inertisierung des Versuchsaufbaus verwendete Stickstoff nachträglich herausgerechnet werden. Hierzu müssen die mittels Gaszähler erfassten Gas Mengen zuerst gemäß Gleichung 25 auf ihre Normmengen zurückgerechnet werden.

$$V_N = V_i \frac{p_a T_N}{p_N T_i} \quad 25$$

Mit V_N gleich dem Normvolumen in l, V_i dem angezeigten Volumen in l, P_a dem Normdruck in mbar absolut, P_N dem aktuellen Gasdruck in mbar absolut, T_N der Normtemperatur in K und T_i der aktuellen Temperatur in K. Die Normbedingungen für Deutschland betragen für T_N gleich 237,15 K und P_N gleich 1013,25 mbar.

Die Berechnung der absoluten, normierten Gasdurchflüsse der gemessenen Gaskomponenten $V_{Gaskomponente, normiert}$ erfolgt, bis auf die Berechnung des Stickstoffanteils, durch Multiplikation des normierten Gesamtgasdurchfluss $V_{Gesamtgas, normiert}$ mit dem jeweiligen Volumenanteil der Komponente $A_{VOL\%imGesamtgas}$ im Gesamtgas gemäß Gleichung 26.

$$V_{Gaskomponente, normiert} = V_{Gesamtgas, normiert} A_{VOL\%imGesamtgas} \quad 26$$

Der absolute, normierte Stickstoffdurchfluss wird im Gegensatz zu den anderen gemessenen Gaskomponenten auf 0 l/min gesetzt. Grund hierfür ist, dass die zur Inertisierung eingebrachte Stickstoffmenge bis auf kleinere Schwankungen immer dem Stickstoffanteil im Gesamtgas entspricht.

Final erfolgt die Umrechnung der absoluten, normierten Gasdurchflüsse jeder gemessenen Komponenten (mit Ausnahme des Stickstoffs) auf dessen prozentualen Anteil im Elektrolysegas $A_{VOL\%imElektrolysegas}$ gemäß Gleichung 27.

$$A_{VOL\%imElektrolysegas} = \frac{V_{Gaskomponente, normiert}}{V_{Gesamtgas, normiert} V_{N-Inertisierung}} 100 \quad 27$$

5.5.2 Beurteilung der Elektrooxidationseffizienz

Die Bewertung der durchgeführten Elektrooxidationsversuche geschieht mittels der Stromausbeute ICE zur Beurteilung des Anteils an Strom, welcher tatsächlich zur Oxidation von Organik verwendet wird und dem spezifischen Energieverbrauch E_{sp} zur Beurteilung des elektrischen Energieverbrauchs des Prozesses. In dieser Arbeit wird die Stromausbeute mittels des CSB-Gehalts ermittelt. Hierzu werden in regelmäßigen Abständen Abwasserproben entnommen und deren CSB-Gehalt bestimmt. Die Stromausbeute wird anschließend gemäß Gleichung 28 berechnet.

$$ICE = \frac{CSB_{\Delta t}}{8I\Delta t} F V_R \quad 28$$

Der Parameter $CSB_{\Delta t}$ beschreibt dabei den im Zeitraum Δt abgebauten CSB in g/l. F entspricht der Faraday-Konstante, I der Stromstärke und V_R dem Elektrolytvolumen.

Der spezifische Energieverbrauch E_{Sp} in kWh/kg_{CSB} wird unter Zuhilfenahme der sich einstellenden Zellspannung U_Z in V, der Zeitspanne des Elektrolysevorgangs t in h und dem abgebautem CSB während des Versuchszeitraums in kg_{CSB}/l gemäß [62] adaptiert von [63] gemäß Gleichung 29 berechnet.

$$E_{Sp} = \frac{U_Z I \Delta t}{1000 V_R C_{SB} \Delta t} \quad 29$$

5.6 Simulation der Betriebskosten für die Elektrooxidation

Die in Kapitel 5.6.1 beschriebenen mathematischen Beziehungen dienen als Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulation zur Berechnung der spezifischen Betriebskosten sowie des Einsparpotentials durch die Wasserstoffrückgewinnung. Die Simulationen selbst werden mit der plattformübergreifenden Open-Source-Software Spyder, einer integrierten Entwicklungsumgebung für die wissenschaftliche Programmierung in der Sprache Python (Spyder-Version 3.3.1, Python-Version 3.7.0) durchgeführt.

5.6.1 Herleitung theoretischer Zusammenhänge zur Abschätzung der Wirtschaftlichkeit

Die spezifischen Betriebskosten $BK_{Z(CSB)}$ (€/m³_{Abwasser}) einer ungeteilten Abwasserelektrolysezelle in Hinblick auf die abgebaute Organik m_{CSB} (gO₂) ergibt sich aus der mittleren Stromausbeute über die Behandlungsdauer, der sich einstellenden Zellspannung bei angelegter Stromdichte sowie den zu zahlenden spezifischen Stromkosten SK (€/kWh) [64]. Mathematisch kann dies über Gleichung 30 formuliert werden.

$$BK_{Z(CSB)} = \left(\frac{m_{CSB} (U_Z - \Delta U_{El} + \frac{id}{\sigma})}{0.2985 \frac{g O_2}{Ah} \eta_{Ox} 10^3} \right) SK \quad 30$$

Durch den Einsatz eines geeigneten Separators zwischen den Elektroden ist es theoretisch möglich, den kathodenseitig entstehenden Wasserstoff rückzugewinnen. Die spezifische Wasserstoffentstehungsrate V_{H_2} (m³_{H₂}/m³_{Abwasser}) ist dabei gemäß den Gesetzen von Faraday proportional der eingesetzten spezifischen elektrischen Ladung Q_{CSB} (Ah/m³_{Abwasser}) zum Abbau der Organik ausgedrückt als CSB (Gleichung 31) und kann gemäß (Gleichung 32) berechnet werden. Der Parameter c_{CSB} (g/l_{Abwasser}) entspricht hierbei der abgebauten CSB-Konzentration des Abwassers, ρ_{H_2} der Dichte von Wasserstoff.

$$Q_{CSB} = \frac{c_{CSB} 10^3}{0.2985 \frac{g O_2}{Ah} \eta_{Ox}} \quad 31$$

$$V_{H_2} = \left(\frac{Q_{CSB} \frac{\ddot{A}e_{H_2}}{\rho_{H_2}}}{1000} \right) \eta_{HER} \quad 32$$

Die spezifische Energie E_{H_2} (kWh) des rückgewonnenen Wasserstoffs kann mittels des Brennwertes von Wasserstoff HHV_{H_2} (kWh/m³_{H₂}) gemäß Gleichung 33 angegeben werden.

$$E_{H_2} = V_{H_2} \times HHV_{H_2} \quad 33$$

Unter Zuhilfenahme der Gleichungen 30 und 31 lassen sich die spezifischen Betriebskosten mit Wasserstoffrückgewinnung $BK_{Z(CSB), mit H_2}$ (€/m³_{Abwasser}) ohne Einfluss des dafür notwendigen Separators wie folgt darstellen:

$$BK_{Z(CSB),mit H_2} = \frac{Q_{CSB} \left(\left(U_Z - \Delta U_{El} + \frac{(id)}{\sigma} \right) - \frac{\ddot{A}e_{H_2}}{\rho_{H_2}} \eta_{HER} HHV_{H_2} \right)}{10^3} SK \quad 34$$

Die theoretische Energieeinsparung durch die Wasserstoffrückgewinnung $E_{H_2, Einsparung, theo}$ (%) lässt sich gemäß Gleichung 35 ausdrücken:

$$E_{H_2, Einsparung, theo} = \frac{E_{H_2}}{U_Z} 100 \quad 35$$

Der Einsatz eines Separators zur Wasserstoffrückgewinnung resultiert jedoch unweigerlich in einem Spannungsverlust U_{Sep} (V) bedingt durch die elektrischen Eigenschaften des Separators ($R_{Sep} \times i$) sowie der Separatordicke d_{Sep} (mm), welche eine Erhöhung des Elektrodenabstands nach sich zieht. Der Spannungsverlust des Separators lässt sich mittels Gleichung 36 wie folgt bestimmen:

$$U_{Sep} = \frac{R_{Sep} i}{10^3} + \frac{(id_{Sep})}{\sigma} \quad 36$$

Die reale spezifische Energieeinsparung $E_{H_2, Einsparung, real}$ (%) ergibt sich unter Berücksichtigung des Separatorspannungsverlusts gemäß Gleichung 37:

$$E_{H_2, Einsparung, real} = \frac{E_{H_2}}{U_Z + U_{Sep}} 100 \quad 37$$

6 Ergebnisse

Das folgende Ergebniskapitel stellt die während dieser Arbeit erarbeiteten und über den Rahmen dieser Arbeit hinausreichenden Erkenntnisse in aufbereiteter Form dar. Dabei wird zuerst auf die Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung der wässrigen Phase eingegangen, anschließend wird die resultierende Reinigungsstrategie erläutert. Abschließend erfolgt eine detaillierte Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der einzelnen Reinigungsschritte sowie eine Abschätzung der Betriebskosten der Elektrooxidation.

6.1 Produktwassermenge der entstehenden wässrigen Phase

Die Menge der wässrigen Phase schwankt gemäß den in Tabelle 1 gelisteten Veröffentlichungen zwischen 14-26 m% der Masse des feuchten Einsatzstoffes. Zudem wird davon ausgegangen, dass die Prozessparameter einen Einfluss auf die anfallende Menge besitzen. Um diese Aussagen zu verifizieren, werden insgesamt dreizehn an der TCR® 2-Laboranlage durchgeführte Experimente mit Klärschlamm als Einsatzstoff ausgewertet. Sechs Versuche davon werden unter Verwendung des in dieser Arbeit als Einsatzmaterials SS1 durchgeführt, die anderen werden unter Verwendung von SS2 durchgeführt. Die Verwendung von zwei Klärschlämmen ergibt sich aus der nicht ausreichenden Menge eines einzelnen Klärschlammes für alle durchgeführten Versuche.

Tabelle 23: Ergebnisse der Elementaranalyse, sowie Aschegehalt und Brennwert der verwendeten Klärschlämme

Verwendeter Klärschlamm	C (m%)	H (m%)	N (m%)	S (m%)	O (m%)	Aschegehalt (m%)	HHV (MJ/kg)	Feuchte in m%
SS1	31,6	5,1	5,7	1,2	26,1	31,6	13,7	9,7
SS2	31,2	4,7	5,4	0,9	25,3	31,2	13,9	13,3

Die Pyrolysetemperatur bzw. die Temperatur des Schneckenreaktors aller zu diesem Zwecke durchgeführten Experimente liegt bei 400 °C, die Reformierungstemperaturen variieren von 500-700 °C. Abbildung 25 zeigt das produzierte Produktwasser (entspricht anfallender wässriger Phase – Wassergehalt des Einsatzstoffs) der TCR® 2-Laboranlage für die eingesetzten Klärschlamm-Rohstoffe SS1 und SS2.

Für den Klärschlamm SS1 mit einem anfänglichen Feuchtigkeitsgehalt von 9,7 m% werden durchschnittliche Produktwassergehalte von 7,5 m%, 9,1 m% und 6,4 m% für Reformierungstemperaturen von 500 °C, 600 °C und 700 °C gemessen. Für SS2 mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 13,3 m% werden durchschnittliche Produktwassergehalte von 12,3 m%, 18,1 m% und 16,3 m% bei identischen Reformierungstemperaturen gefunden. Basierend auf den in Abbildung 25 dargestellten Daten steigt die Menge des gebildeten Produktwassers während des thermokatalytischen Reformierungsprozesses bis zu einer Reformierungstemperatur von etwa 600 °C an und nimmt darüber hinaus ab. Dieser Trend ist bei beiden eingesetzten Klärschlammarten zu beobachten.

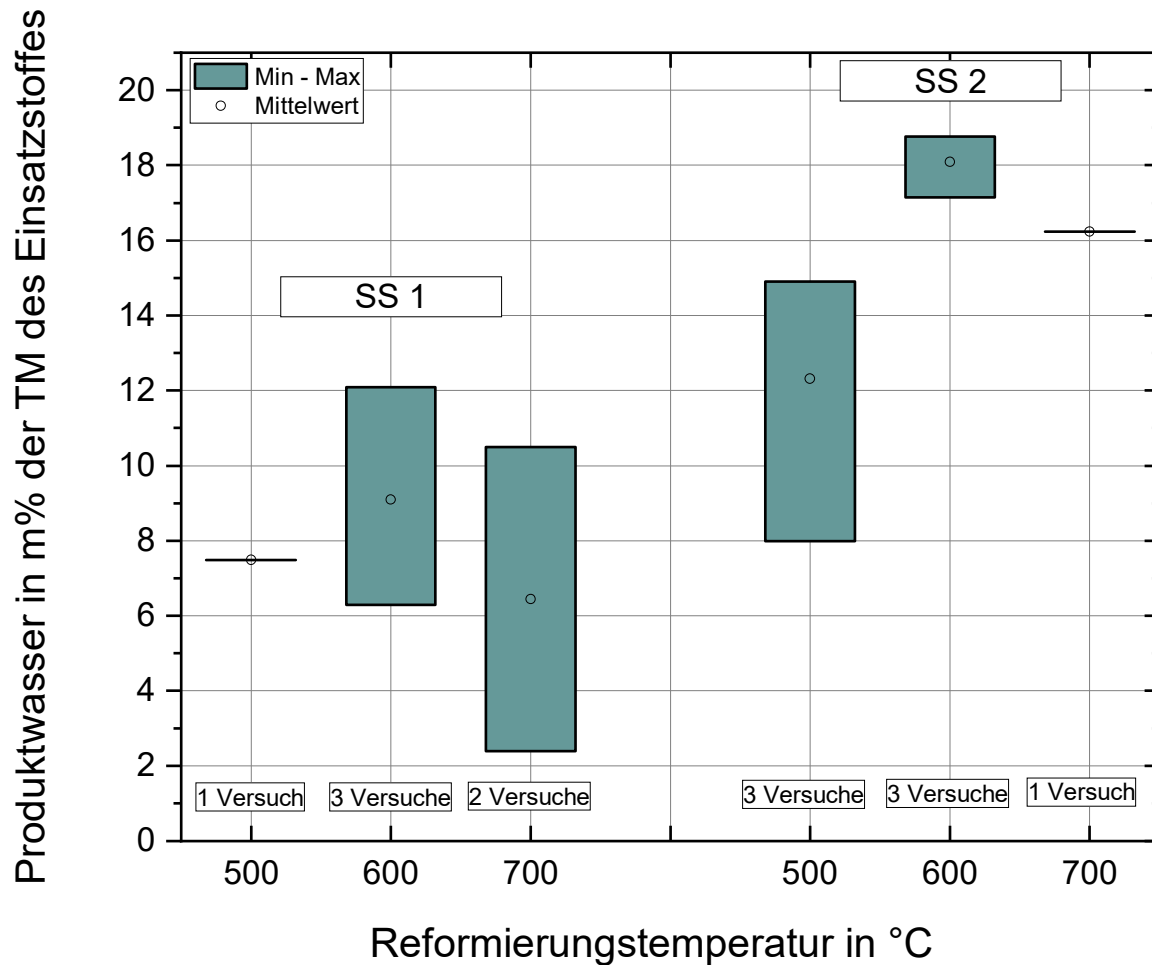


Abbildung 25: Übersicht Produktwasseranfall in Abhängigkeit der Reformierungstemperatur

6.2 Chemische Zusammensetzung der wässrigen Phase

Tabelle 24 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der Elementaranalysen der wässrigen Phasen aus den in Abbildung 25 dargestellten TCR®-Versuchen mit den Versuchsnummern V481-V483, V493-V495 und V516-V522.

Tabelle 24: Ergebnisse der Elementaranalyse der wässrigen Phasen aus 13 Versuchen mit den in Tabelle 23 beschriebenen Klärschlämmen sowie Vergleich mit Literaturwerten aus [21]

Ergebnisse Elementaranalyse	C (m%)	H (m%)	N (m%)	S (m%)	O (m%)	H ₂ O (m%)
Daten der am UMSICHT-Institut durchgeführten TCR® Versuche (SS1 und SS2 kombiniert)						
Mittelwert	6,41	2,55	8,55	0,23	9,73	72,5
Median	5,87	2,51	8,18	0,14	8,95	73,7
Standardabweichung	1,30	0,51	1,46	0,12	2,15	4,08
Minimum	4,90	1,87	6,89	0,12	7,15	62,7
Maximum	8,81	3,93	11,3	0,43	13,5	77,1
Daten aus [21] zum Vergleich						
SS A in [21]	11,2	2,01	6,52	0,37	4,48	75,5
SS B in [21]	9,23	2,46	5,06	0,19	11,8	71,3

Gemäß der Auswertung der Elementaranalyse enthalten die wässrigen Phasen aus den durchgeführten TCR®-Versuchen durchschnittlich 6,41 m% Kohlenstoff, 8,55 m% Stickstoff und 0,23 m% Schwefel. In Abbildung 26 sind die in der wässrigen Phase gemessenen Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel in Bezug auf die Anfangsgehalte des feuchten Klärschlammeinsatzmaterials angegeben. In der wässrigen Phase befinden sich im Durchschnitt 4,07 m% des Kohlenstoffs, 5,14 m% des Schwefels und über 30 m% des Stickstoffgehalts des Klärschlammes, was ihn zu einer potentiellen Quelle für Stickstoffdünger macht.

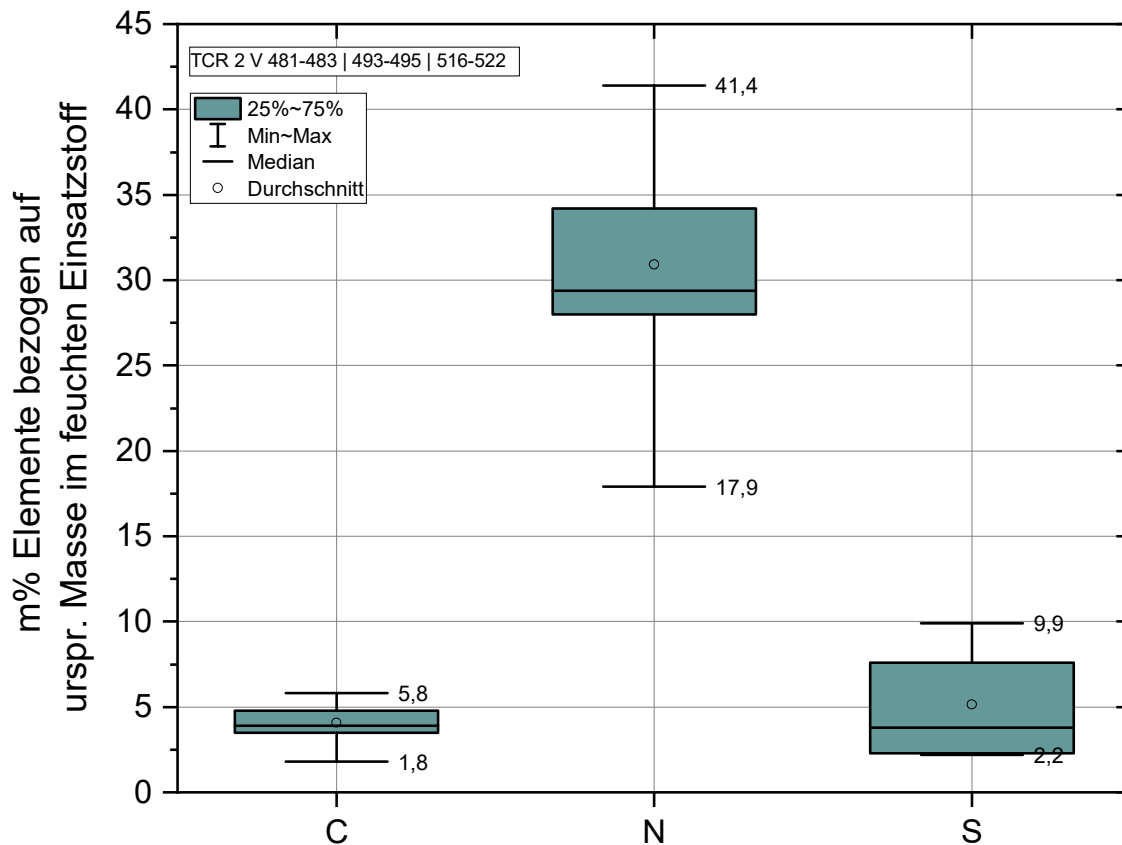


Abbildung 26: Prozentualer Anteil der Elemente C, N und S in der wässrigen Phase bezogen auf ihre ursprüngliche Menge im feuchten Einsatzstoff

Bisher erfolgte die Darstellung der Zusammensetzung der wässrigen Phase nur im Hinblick auf die Verschiebung der elementaren Hauptbestandteile aus dem Einsatzstoff. Im Folgenden wird die wässrige Phase näher im Hinblick auf wichtige Abwassersummenparameter charakterisiert sowie die organischen Hauptbestandteile näher beleuchtet. Die hierbei untersuchten wässrigen Phasen stammen nicht von den in Abbildung 25 dargestellten TCR®-Versuchen sondern aus den TCR®-Versuchen mit den Versuchsnummer: TCR®2 V22-V23, TCR®30 V46, V47, V49; TCR®300 V12 und TCR®500 V3.

Der gesamte Kohlenstoff (TC) setzt sich aus 56 % TOC und 44% anorganischem Kohlenstoff (IC) zusammen. Das Verhältnis von CSB zu TOC beträgt im Durchschnitt bei den hier analysierten Proben 2,0. Der gesamte gebundene Stickstoff (TN_b) besteht mit 81 % hauptsächlich aus Ammonium-Stickstoff (=ΣNH₄⁺-N + NH₃-N), der restliche Stickstoff liegt in Form von organisch gebundenem Stickstoff vor. Nitratstickstoff (NO₃-N) sowie Nitritstickstoff (NO₂-N) ist in den Proben nur in sehr geringen Konzentrationen (< 23 mg/l) vorhanden. Die Menge an organischem Stickstoff wird als Differenz aus TN_b und NH₄-N berechnet. Im Hinblick auf wichtige Abwasserparameter lässt sich die wässrige Phase aus der Konversion von Klärschlamm, wie in Abbildung 27 gezeigt, darstellen.

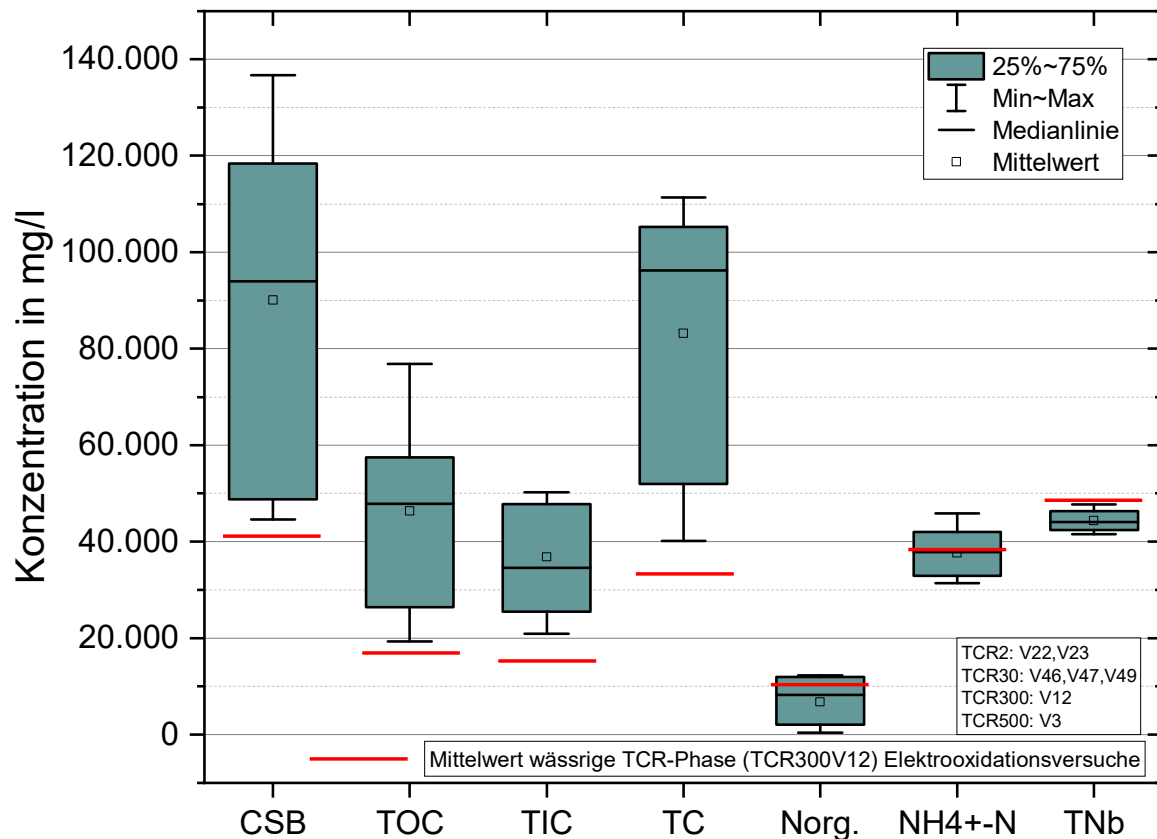


Abbildung 27: Zusammensetzung der wässrigen Phase aus Klärschlamm im Hinblick auf die Konzentration wichtigster Abwasserparameter

Tabelle 25: pH und elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Phase der in Abbildung 27 dargestellten Versuche

	Mittelwert	Standardabweichung
pH	9,34	0,27
Elektrische Leitfähigkeit in mS/cm	117,5	17,3

Nachfolgende, in Abbildung 28 dargestellte gaschromatographische mit Massenspektrometer gekoppelte Analysen, erlauben die Identifikation der wichtigsten organischen Komponenten in der wässrigen Phase. Wie in der Grafik dargestellt, finden sich in den wässrigen Phasen aus Klärschlamm vor allem Abbauprodukte von Aminosäuren in Form von Imidazol-, Pyridin-, Pyrrol- und Carbonsäurederivaten. An dieser Stelle soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass in Abbildung 28 nur Verbindungen dargestellt sind, welche mittels GC-MS messbar sind, sprich sich unzersetzt bei den verwendeten GC-MS Parametern in die Gasform überführen lassen und somit über die GC-Säule wandern. Sich bei den Analysen zersetzende organische Verbindungen, anorganischer Kohlenstoff sowie Stickstoff werden hierbei nicht erfasst.

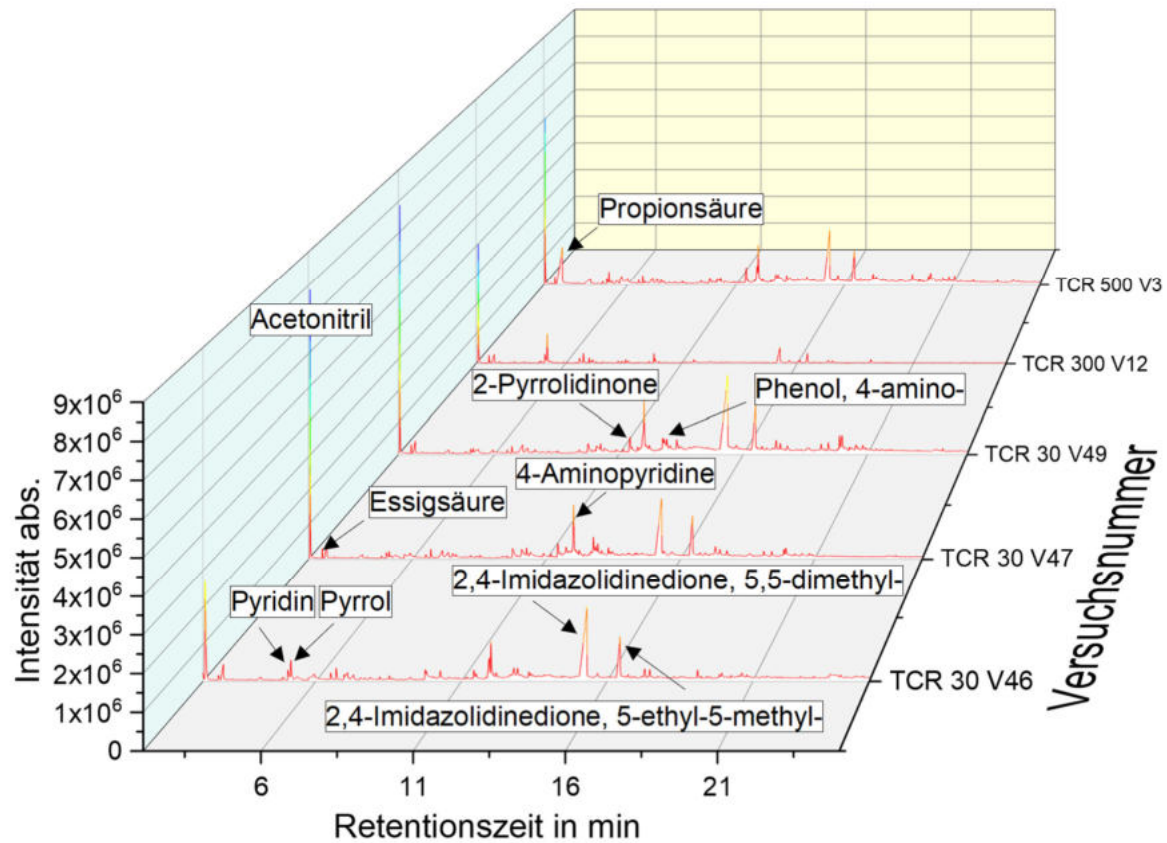


Abbildung 28: GC-MS Analysen wässriger Phasen aus Klärschlamm

Tabelle 26: Mittels GC-MS identifizierte chemische Hauptgruppen in der wässrigen Phase aus Klärschlamm

Chemische Gruppen	Typische Vertreter	Chemische Struktur
Carbonsäuren	Essigsäure, Propionsäure sowie deren Derivate	<chem>CC(=O)O</chem>
Nitrile	Acetonitril	<chem>CC#N</chem>
Azine	Pyridin, Pyrazin, sowie deren Derivate	<chem>c1ccncc1</chem> , <chem>c1ccncc1</chem>
Azole	Pyrrol, Imidazol, Pyrazol, sowie dessen Derivate	<chem>c1cc[nH]1</chem>
Phenole	Phenol sowie dessen Derivate	<chem>Oc1ccccc1</chem>

Zur Abschätzung des Anteils am CSB bzw. des TOC der mittels GC-MS gefundenen Hauptkomponenten wurden die ermittelten Hauptkomponenten in analytischer Reinheit erworben und an einem weiteren GC kalibriert. Hierfür wird beispielhaft die wässrige Phase aus dem TCR®300 V12 Versuch verwendet.

Tabelle 27: CSB/TOC-Anteil der mittels GC-MS gefundenen Hauptkomponenten am Gesamt-CSB/TOC der wässrigen Phase TCR®300 V12

Gesamt-CSB in mg/l		44.625		
Gesamt-TOC in mg/l		19.360		
Mittels GC-ermittelte Hauptkomponenten	Gemessene GC-Fläche:	Ermittelte Konz. in g/l	Theoretischer CSB in mg/l	TOC in mg/l
Acetonitril	160,3	5,3	8.273	3.105
Essigsäure	24,3	2,7	2.863	1.074
Pyridin	53,9	1,7	3.858	1.316
Pyrrol	53,9	1,6	3.330	1.111
Phenol	25	1,7	3.967	1.276
5,5 Dimethylhydantoin	5	1,6	1.795	749
Gesamt			24.086	8.632
Anteil der Hauptkomponenten			0,54	0,46

Demnach liegt der Anteil der mittels GC-gefundenen organischen Hauptbestandteile bei 54 % in Bezug auf den theoretischen CSB und bei 46 % in Bezug auf den TOC. Die für die wässrige Phase aus dem Versuch TCR®300 V12 ermittelte Zusammensetzung kann jedoch nicht ohne Weiteres auf andere wässrige Phasen übertragen werden und muss für jede Probe entsprechend ermittelt werden.

Die resultierende Farbpalette der wässrigen Phasen aus Klärschlamm ist in Abbildung 29 dargestellt. Das Farbspektrum der wässrigen Phasen reicht dabei von gelb bis rot. Der Geruch der wässrigen Phase ist analog zum Geruch von Ammoniak stark stechend.



Abbildung 29: Resultierende Farbe der wässrigen Phasen aus Klärschlamm

6.3 Entwickelte Reinigungsstrategie

Wie im Kapitel 6.2 beschrieben und in Kapitel 7.2 diskutiert, hängt die Zusammensetzung der wässrigen Phase sehr stark von dem verwendeten Einsatzstoff ab. Dies erfordert die Entwicklung unterschiedlicher Reinigungsstrategien in Abhängigkeit der jeweiligen Zusammensetzung. Im Falle der wässrigen Phase aus Klärschlamm erlauben die Konzentrationen an Nitrilen, Azinen, Azolen, Phenolen und Ammoniak keine direkte biologische Reinigung in einer kommunalen Kläranlage. Aus diesem Grund wurde, basierend auf der systematischen Untersuchung der wässrigen Phase sowie unter Einbeziehung der in Kapitel 4 bereits vorgestellten Voruntersuchungen eine geeignete Vorreinigungsstrategie entwickelt, welche in diesem Kapitel vorgestellt wird.

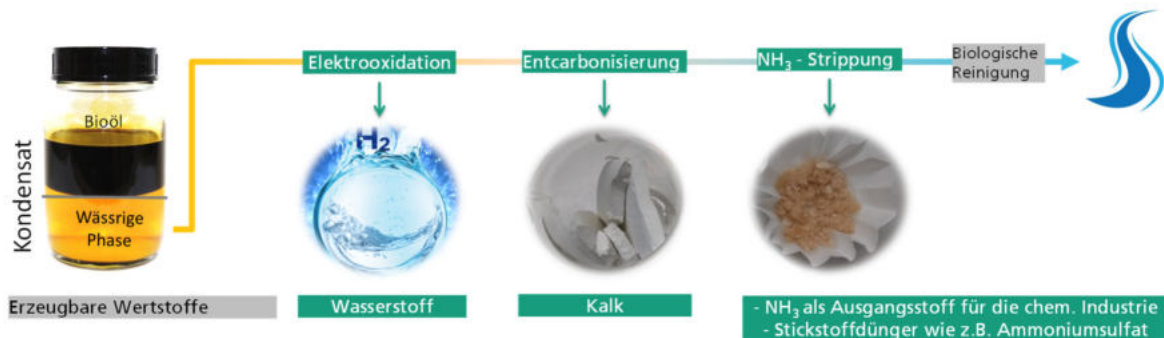


Abbildung 30: Entwickelte Reinigungsstrategie basierend auf Voruntersuchungen der wässrigen Phase aus Klärschlamm

Wie in Abbildung 30 ersichtlich, besteht die im Zuge dieser Arbeit entwickelte Reinigungsstrategie aus mehreren einzelnen Stufen mit unterschiedlichen Teilreinigungszielen und Wertstoffrückgewinnungen. Gesamtziel der Reinigungsstrategie ist das Erreichen der Einleitfähigkeit durch die Einhaltung/Unterschreitung der in Kapitel 5.1 aufgezeigten Parameter. Die Abtrennung der wässrigen Phase aus dem anfallenden Kondensat ist nicht Teil der entwickelten Reinigungsstrategie, ist jedoch eine Voraussetzung für die erfolgreiche Aufbereitung der wässrigen Phase.

Der erste Schritt der Reinigungsstrategie mit dem Ziel der nichtselektiven Oxidation der in der wässrigen Phase enthaltenen Organik, erfolgt durch Elektrooxidation an Bor-dotierten Diamantelektroden (BDD). Zeitgleich zur Verringerung der Organik-Konzentration der wässrigen Phase entsteht Wasserstoff, welcher abgetrennt und in nachfolgenden Prozessen (z.B. zur Hydrierung des entstehenden Öls) verwendet werden kann. Der zweite Schritt der Reinigungsstrategie dient der Entfernung als CO₂-gelösten Kohlenstoffs. Die Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs erfolgt mittels Zugabe von Kalkmilch und Ausfällung von Kalk. In dieser Reinigungsstufe werden 2 Teilziele verfolgt, nämlich die der Aufhebung des pH-Puffersystems als Vorbereitung für die nachfolgende Ammoniakstrippung, sowie die Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase. Im letzten Schritt der Reinigungsstrategie geschieht die Entfernung des Ammoniaks mittels Luftstrippung unter Erzeugung von Ammoniumsulfat. Anschließend erfolgt die Einleitung in ein öffentliches oder privates Kanalnetz zur Endreinigung in einer kommunalen oder industriellen Kläranlage.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Reinigungsstrategie für die wässrige Phase, nicht die detaillierte und systematische Untersuchung der einzelnen Teilschritte. Dies wäre allein aufgrund der physikalisch-chemischen Komplexität der einzelnen Teilschritte im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Es erfolgt jedoch eine vertiefte Untersuchung des ersten Reinigungsschrittes, der Elektrooxidation mittels Bor-dotierten Diamantelektroden, anhand einer Vielzahl an Versuchen. Die Untersuchung der Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs sowie der Ammoniakstrippung (Reinigungsschritt zwei und drei) geschieht in einem weitaus reduzierteren Umfang. Die Ergebnisse dieser Reinigungsschritte basieren daher auf einer geringeren Anzahl an Versuchen. Entsprechend des Versuchsumfangs der einzelnen Reinigungsschritte wird dem jeweiligen Reinigungsschritt in der

nachfolgenden Ergebnisdarstellung entsprechend Platz eingeräumt. Die Elektrooxidation steht dabei im Zentrum der Untersuchungen.

6.4 Ergebnisse der Elektrooxidation in der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle

Im Folgenden werden die Ergebnisse der elektrooxidativen Reinigung der wässrigen Phase beschrieben. Fokus der Untersuchungen ist hierbei die Effizienz der Reduktion der Organik, der Umbau von Stickstoffverbindungen, die Änderung des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase. Zusätzlich wird die Zusammensetzung und die Menge des entstehenden Elektrolysegases analysiert. Als Versuchsparameter werden die Stromdichte sowie die Durchflussrate der wässrigen Phase durch die Abwasserelektrolysezelle herangezogen. Die Entfärbung bzw. die Entwicklung des Wassergehalts der wässrigen Phase während der Elektrooxidation stehen nicht im Vordergrund und sind nur beispielhaft in den Abbildung 73 und Abbildung 74 im Anhang dieser Arbeit dargestellt.

Wie in Kapitel 5.4.2 beschrieben, wäre es aufgrund der enthaltenen flüchtigen organischen Stoffe ideal, den organischen Kohlenstoffgehalt aus der Summe des ausblasbaren (Purgeable Organic Carbon) und nicht-ausblasbaren organischen Kohlenstoffs (Non-Purgeable Organic Carbon) zu berechnen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch nicht für alle Proben der POC ermittelt werden. Die Auswertung des Organikabbaus erfolgt daher aus Gründen der Vergleichbarkeit mittels des NPOC. Zur Abschätzung der damit gemachten Unterbewertung des TOC befindet sich in Tabelle 32 im Anhang dieser Arbeit eine Vergleichsberechnung, bei welcher der TOC des Versuchs EO_TCR_50_3.7L_1 mit der Additionsmethode ($\text{TOC} = \text{NPOC} + \text{POC}$) berechnet wird. Gemäß dieser Tabelle kann der TOC-Minderbefund durch die alleinige Darstellung des TOC mittels NPOC auf 4 – 15 % eingegrenzt werden.

6.4.1 Einfluss der Stromdichte

Versuchsreihe EO_TCR_100 (100 mA/cm², 3 l/min)

Bei der Versuchsreihe EO_TCR_100 wurden insgesamt sechs Versuche durchgeführt. Allerdings werden aufgrund einer vermuteten Organikverschleppung durch den Einsatz des automatischen Probenehmers während der Versuche EO_TCR_100_1-3 nur die Versuche EO_TCR_100_4-6 in der folgenden Auswertung berücksichtigt.

Abbildung 31 stellt den Verlauf von NPOC, IC und TC über die spezifische elektrische Ladung pro Liter wässriger Phase dar. Der TC wird, wie in allen Versuchsreihen, aus der Summe von NPOC und IC gebildet.

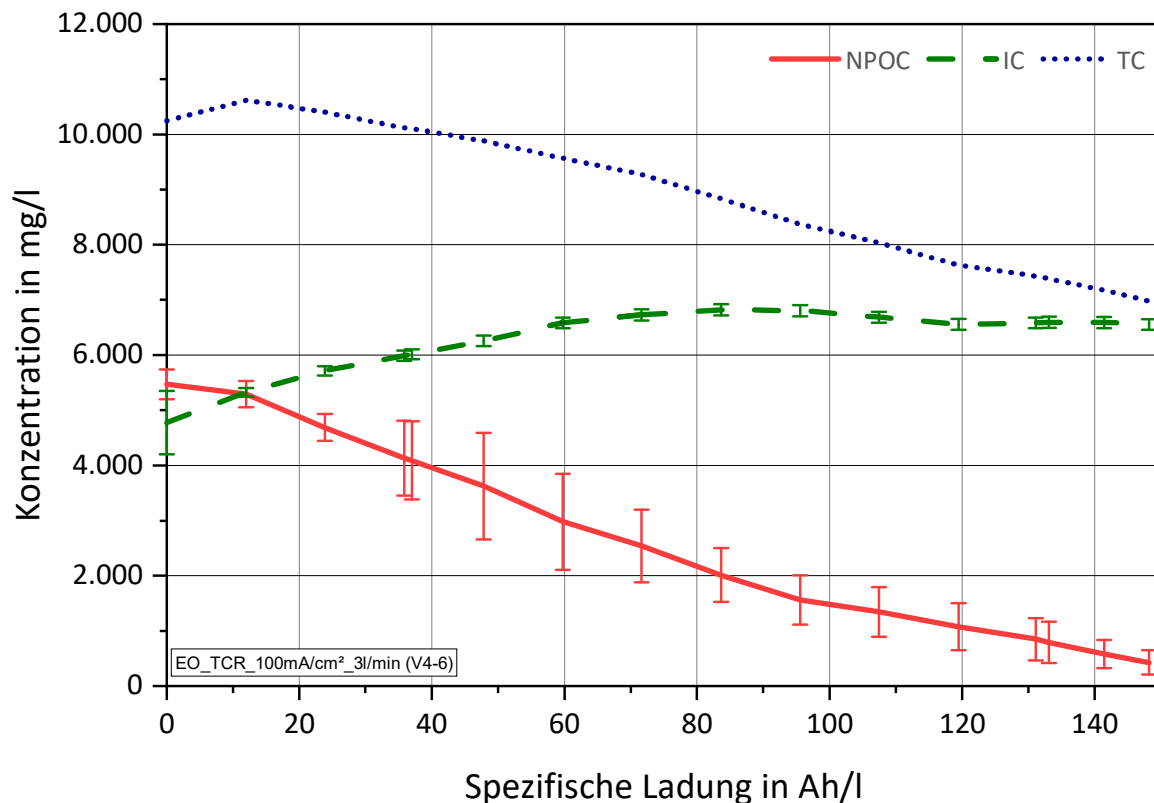


Abbildung 31: Verlauf von NPOC, IC und TC der Versuchsreihe EO_TCR_100 (100 mA/cm²; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche EO_TCR_100_4-6. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen

Die NPOC-Konzentration beträgt anfänglich 5.467 mg/l und nimmt analog zur CSB-Konzentration (Abbildung 32) kontinuierlich und annähernd linear ab. Zum Ende des Versuchs nach einer spezifischen Ladung von 141 Ah/l beträgt die NPOC-Konzentration 584 mg/l und damit nur noch 10,7 % der Ausgangskonzentration. Das Verhältnis von CSB zu NPOC schwankt zwischen 2,56 und 2,27 und beträgt im Mittel 2,38. Die Konzentration des anorganischen Kohlenstoffs steigt im Verlauf der Elektrooxidation von 4.777 mg/l auf 6.817 mg/l bei einer spezifischen Ladung von 84 Ah/l an und sinkt danach bis zum Ende des Versuchs wiederum leicht auf 6.580 mg/l. Dies stellt eine relative Erhöhung des anorganischen Kohlenstoffs von 37,7 % im Vergleich zur Anfangskonzentration dar. Der Gesamtkohlenstoffgehalt sinkt nach einem anfänglichen Anstieg in den ersten 12 Ah/l von 10.243 mg/l auf 10.617 mg/l über den gesamten Versuchszeitraum bis auf einen Wert von 6.982 mg/l. Dies entspricht einer mittleren TC-Abnahme von 31,8 %. Am Ende des Versuchs liegt nahezu der gesamte Kohlenstoff in der wässrigen Phase (94,2 %) in Form von anorganischen Kohlenstoffverbindungen vor.

Der Verlauf der Stromausbeute sowie der CSB-Abbaurrate pro Ah ist in Abbildung 32 dargestellt. Die CSB-Konzentration zeigt über die gesamte Versuchsdauer, wie bereits erwähnt, eine relativ lineare Abnahme analog zum NPOC in Abbildung 31. Die Stromausbeute ICE sinkt von anfänglich 44 % auf 27 % über die Versuchsdauer. Die Schwankungen der ICE-Werte sind dabei relativ groß, was mit Hilfe von Fehlerbalken, welche die Standardabweichung repräsentieren, in der Abbildung dargestellt ist.

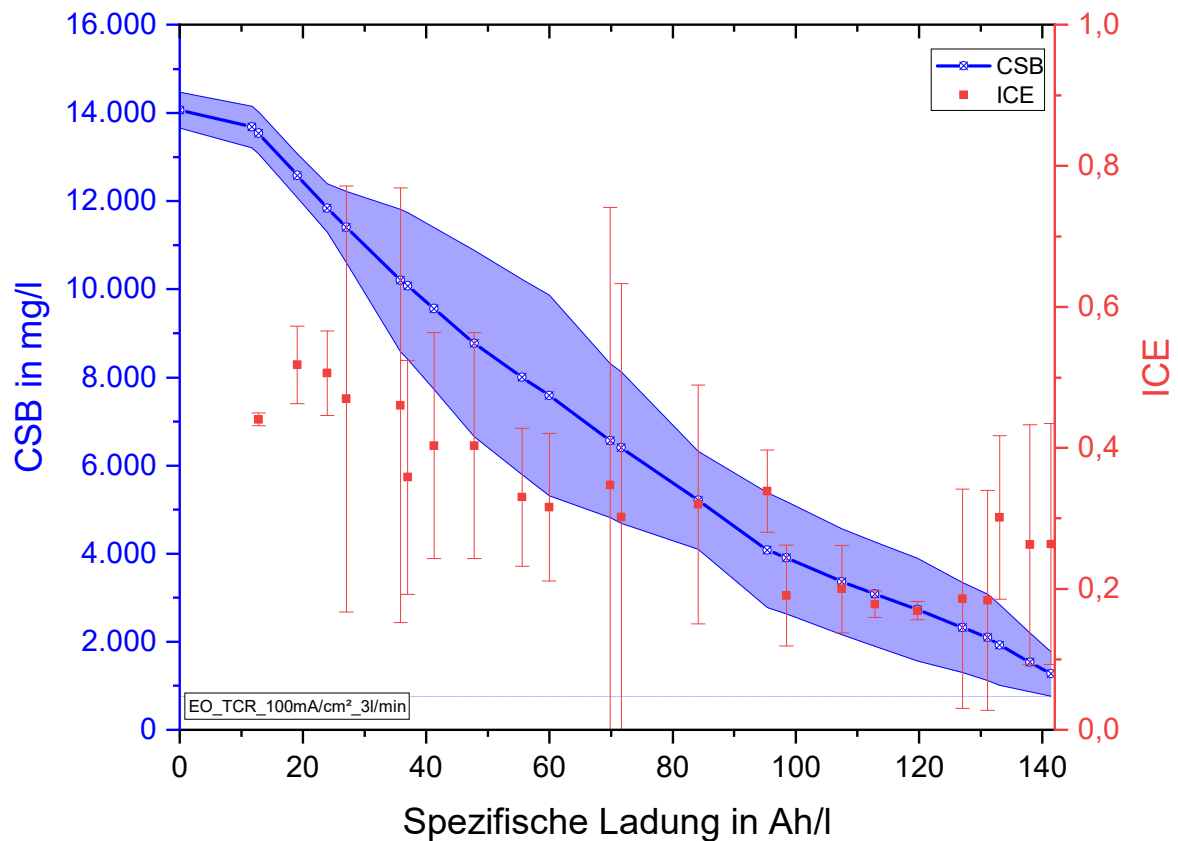


Abbildung 32: Verlauf der CSB-Konzentration sowie der Stromausbeute ICE der Versuchsreihe EO_TCR_100 (100 mA/cm²; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche EO_TCR_100_4-6. Die Standardabweichung ist dabei für die CSB-Konzentration in Form einer Füllfläche und für den ICE als Fehlerbalken dargestellt

Abbildung 33 zeigt den Verlauf des pH-Werts, der elektrischen Leitfähigkeit und der Zellspannung der Versuche 4-6 der Versuchsreihe EO_TCR_100. Der pH-Wert sinkt innerhalb der ersten 60 Ah/l relativ stark von 9,4 auf 8,9, danach erfolgt nur noch eine geringe Abnahme des pH-Werts bis zu einem pH-Wert von 8,8 zu Versuchsende. Die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Phase steigt von anfänglich 35,8 auf 53,2 mS/cm, wobei die Steigung des Anstiegs mit der Versuchsdauer kontinuierlich abnimmt. Die sich einstellende Zellspannung nimmt von 5,4 V auf ca. 5,3 V über die ersten 20 Ah/l ab und stagniert bis zu einer spezifischen Ladung von 80 Ah/l. Nach ca. 100 Ah/l ist eine erneute Abnahme der Zellspannung bis auf eine Spannung von 5,14 V bis zum Versuchsende zu verzeichnen.

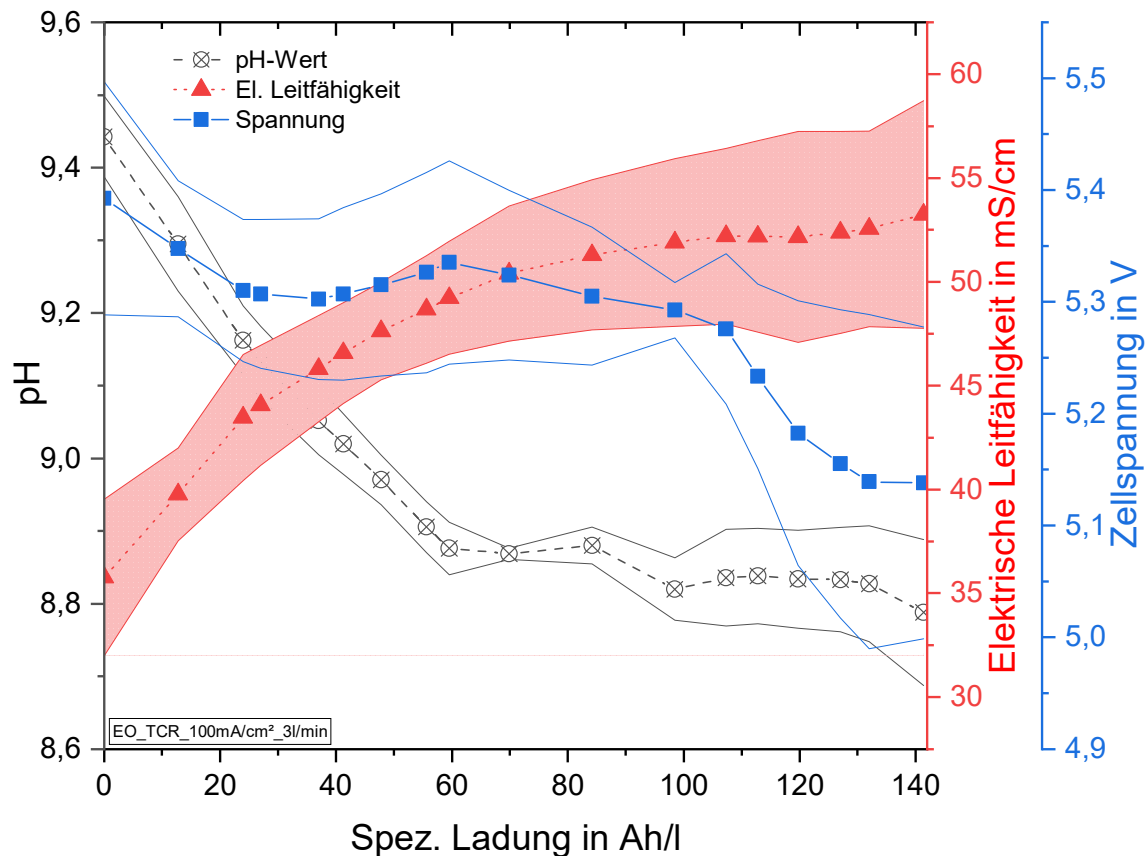


Abbildung 33: Verlauf des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase sowie der Zellspannung der Versuchsreihe EO_TCR_100 (100 mA/cm²; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche EO_TCR_100_4-6. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche dargestellt

Abbildung 34 zeigt den Konzentrationsverlauf des Gesamtstickstoffs TN_b, des Ammoniak/Ammonium-Stickstoffs (engl. Total Ammonia Nitrogen (TAN-N)) ausgedrückt als NH₄⁺-N, den Nitratstickstoff (NO₃-N) sowie die Summe aus NH₄⁺-N und NO₃-N der Versuche EO_TCR_100_4-6. Die Nitrat-Stickstoff-Konzentration ist für die Versuche EO_TCR_100_4 und 5 gemittelt und für EO_TCR_100_6 aufgrund der verschiedenen Verläufe einzeln dargestellt. Zu Versuchsbeginn beträgt der TN_b-Gehalt 15.497 mg/l und sinkt im Verlauf des Versuchs auf einen Endwert von 13.436 mg/l ab. Die TAN-N-Konzentration beträgt zu Versuchsbeginn 11.883 mg/l, bleibt im Versuchsverlauf nahezu konstant und beträgt zum Versuchsende 12.056 mg/l. Die NO₃-N-Konzentration liegt zu Beginn der Versuche stets unter der Messgrenze des verwendeten Küvettentests von 23 mg/l. Im Verlauf der Elektrolyse steigt die NO₃-N-Konzentration im Versuch EO_TCR_100_4 und 5 kontinuierlich an und erreicht am Versuchsende bei 148 Ah/l eine Konzentration von 2.040 mg/l. Im Versuch EO_TCR_100_6 steigt die NO₃-N-Konzentration bis zu einer spezifischen Ladung von 24 Ah/l auf 563 mg/l an, wonach sie in diesem Konzentrationsbereich stagniert. Vergleicht man die Summe aus NH₄⁺-N und NO₃-N der Versuche 100_4 und 5 mit dem Gesamtstickstoff, wird deutlich, dass zu Beginn der Elektrolyse ca. 23 % der Stickstoffverbindungen in der wässrigen Phase organischer Natur sind und dass diese mit Fortschreiten der Elektrooxidation in Nitrat umgewandelt werden. Ab der 140 Ah/l schneidet die Summenkurve die TN_b-Kurve. Es kann davon ausgegangen werden, dass ab diesem Zeitpunkt unter Berücksichtigung der Fehlerintervalle nahezu der gesamte Stickstoff anorganisch in Form von Ammonium/Ammoniak und Nitrat vorliegen.

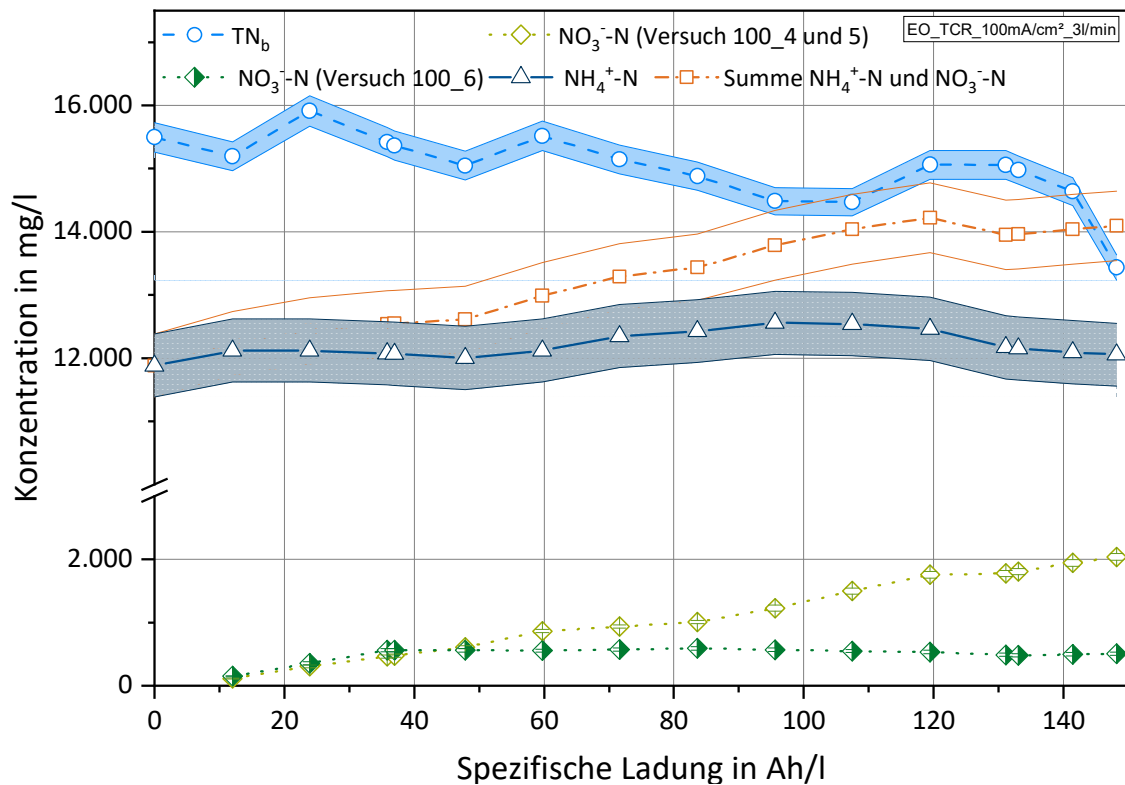


Abbildung 34: Entwicklung der Zusammensetzung der Stickstoffverbindungen der Versuchsreihe EO_TCR_100 (100 mA/cm²; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche EO_TCR_100_4-6. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche bzw. für den NO₃-N-Verlauf als Fehlerbalken dargestellt

Versuchsreihe EO_TCR_75 (75 mA/cm², 3 l/min)

Bei dieser Versuchsreihe wurden alle drei durchgeführten Versuche in der Auswertung berücksichtigt.

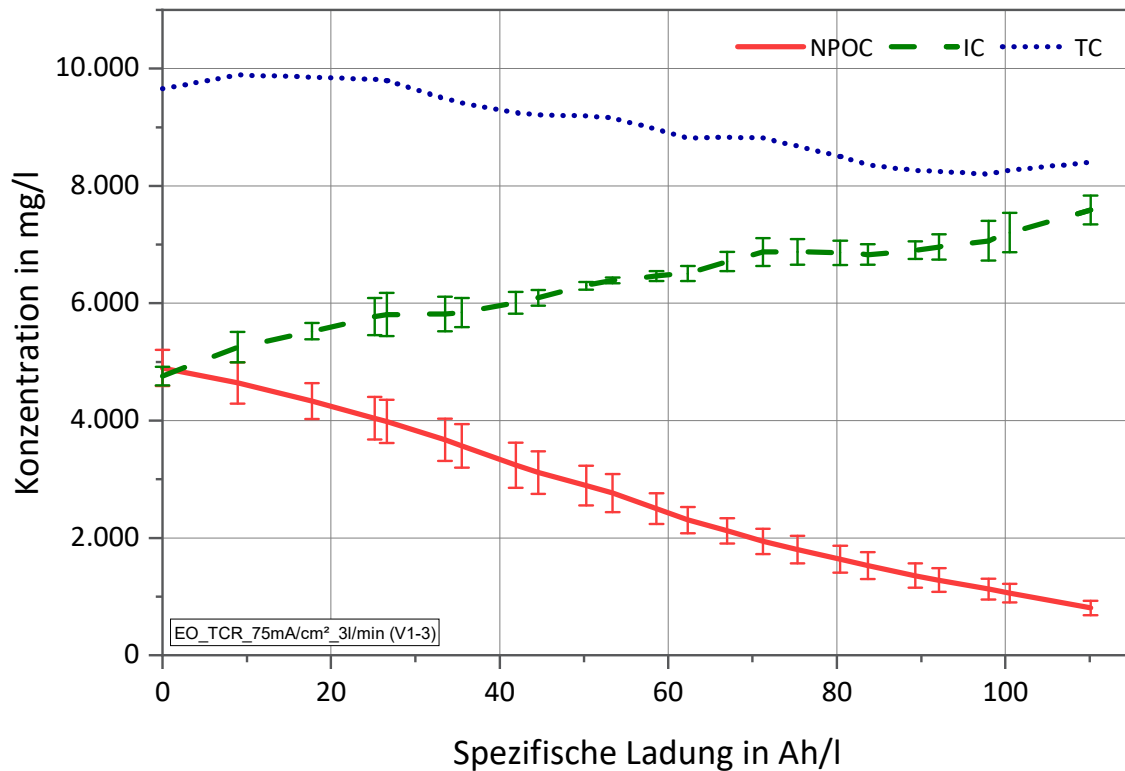


Abbildung 35: Verlauf von NPOC, IC und TC der Versuchsreihe EO_TCR_75 (75 mA/cm²; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen

Die NPOC-Konzentration beträgt anfänglich 4.900 mg/l und nimmt analog zur CSB-Konzentration (Abbildung 36) kontinuierlich und annähernd linear ab. Zum Ende des Versuchs nach einer spezifischen Ladung von 110 Ah/l beträgt die NPOC-Konzentration 810 mg/l. Dies entspricht einer Reduktion von 83,5 % bezogen auf die Ausgangskonzentration. Das Verhältnis von NPOC zu CSB beträgt im Mittel 0,45. Die Konzentration des anorganischen Kohlenstoffs steigt im Verlauf des Versuchs von anfänglich 4.760 mg/l relativ linear auf 7.591 mg/l an. Dies stellt eine relative Erhöhung des anorganischen Kohlenstoffs von 59,5 % im Vergleich zur Anfangskonzentration dar. Der Gesamtkohlenstoffgehalt sinkt ähnlich wie bei der Versuchsreihe EO_TCR_100 nach einem anfänglichen Anstieg in den ersten Versuchsstunden von 9.661 mg/l auf 9.893 mg/l über den gesamten Versuchszeitraum bis auf einen Wert von 8.401 mg/l und liegt damit zu Versuchsende ca. 18 % niedriger als zu Versuchsbeginn. Am Ende des Versuchs liegen 90,3 % des gesamten Kohlenstoffs in der wässrigen Phase in Form von anorganischen Kohlenstoffverbindungen vor. Der Verlauf der Stromausbeute sowie der CSB-Abbaurrate pro Ah ist in Abbildung 36 dargestellt. Die CSB-Konzentration zeigt über die gesamte Versuchsdauer eine Abnahme. Jedoch sinkt die CSB-Abbaurrate mit Versuchsdauer, was auf eine sinkende Stromausbeute von anfänglich 44 % auf 23 % zurückgeführt werden kann.

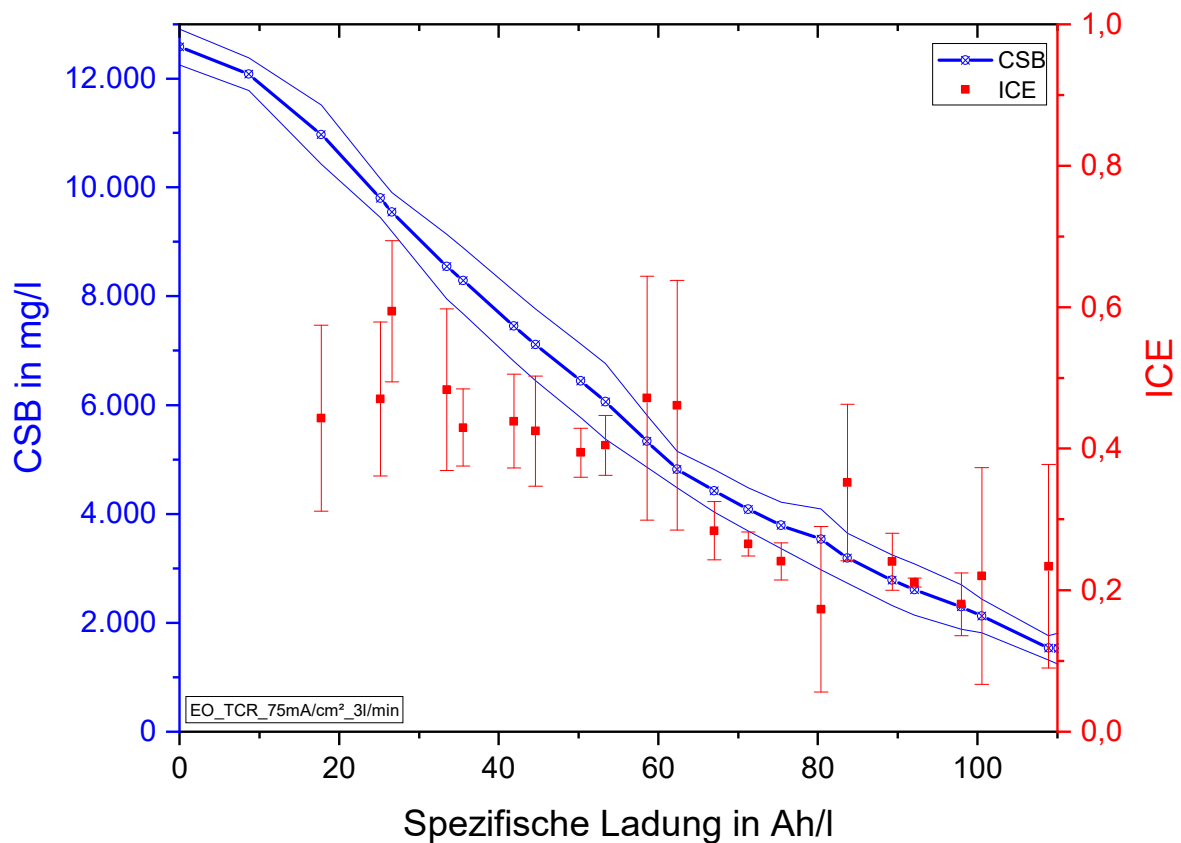


Abbildung 36: Verlauf der CSB-Konzentration sowie der Stromausbeute ICE der Versuchsreihe EO_TCR_75 (75 mA/cm²; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche EO_TCR_75. Die Standardabweichung ist dabei für die CSB-Konzentration in Form einer Füllfläche und für den ICE als Fehlerbalken dargestellt

Abbildung 37 zeigt den Verlauf des pH-Werts, der elektrischen Leitfähigkeit und der Zellspannung der Versuchsreihe EO_TCR_75.

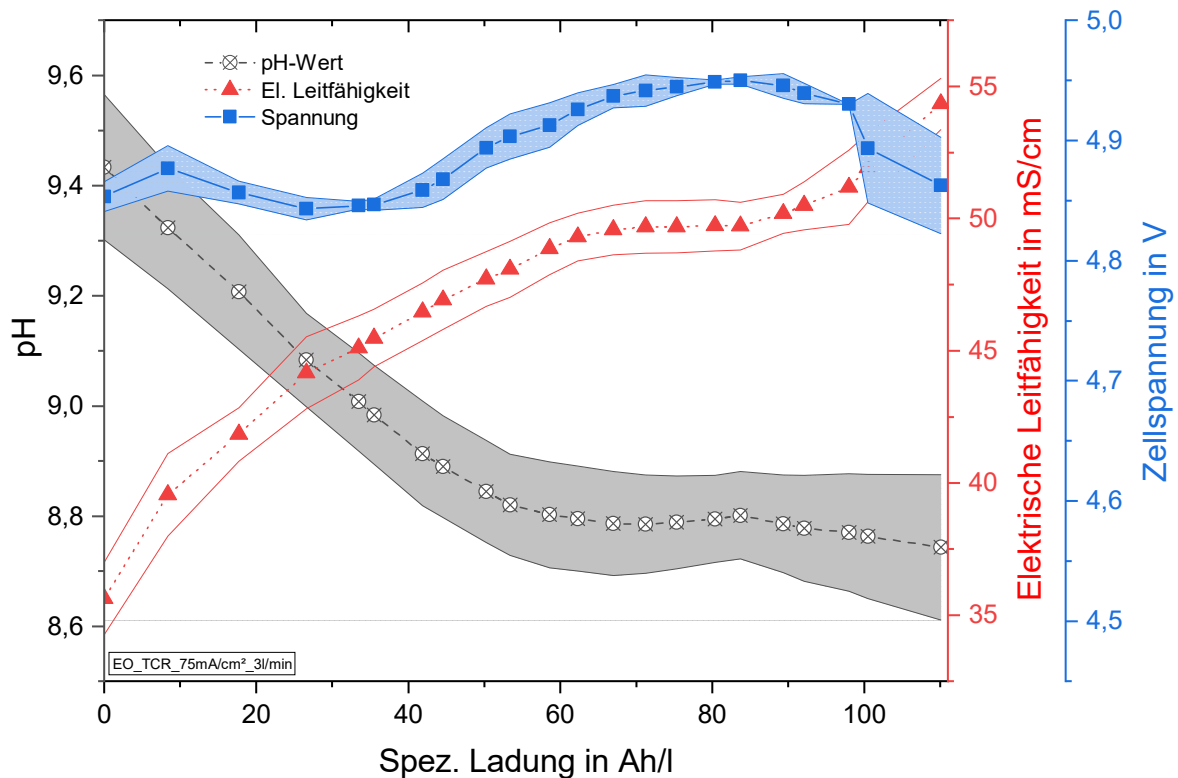


Abbildung 37: Verlauf des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase sowie der Zellspannung der Versuchsreihe EO_TCR_75 (75 mA/cm²; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche dargestellt

Der pH-Wert sinkt innerhalb der ersten 50 Ah/l relativ stark von 9,4 auf 8,8, danach erfolgt nur noch eine geringe Abnahme des pH-Wert bis zu einem pH-Wert von 8,7 bei Versuchsende. Die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Phase steigt von anfänglich 35,6 auf 54,3 mS/cm, wobei die Steigung des Anstiegs anfänglich kontinuierlich abnimmt, ab ca. 90 Ah/l wieder stark ansteigt. Die sich einstellende Zellspannung steigt von 4,85 auf ca. 4,95 V über die ersten 80 Ah/l an und nimmt danach bis zum Versuchsende wiederum auf den Ausgangswert von 4,85 V ab.

Abbildung 38 zeigt den Konzentrationsverlauf des Gesamtstickstoffs TN_b, des TAN-Stickstoffs ausgedrückt als NH₄⁺-N, den Nitratstickstoff sowie die Summe aus NH₄⁺-N und NO₃-N der Versuchsreihe EO_TCR_75. Die TN_b-Konzentration zu Beginn des Versuchs beträgt 14.465 mg/l. Im Verlauf der Elektrolyse pendelt der TN_b-Gehalt ohne klare Tendenz um einen mittleren Wert von 14.591 mg/l zwischen minimal 14.009 und maximal 15.042 mg/l. Zum Versuchsende bei 110 Ah/l erreicht die TN_b-Konzentration einen maximalen Wert mit 15.305 mg/l. Die TAN-N-Konzentration beträgt zu Beginn 11.646 mg/l und steigt bis zu einer spezifischen Ladung von 27 Ah/l auf 12.783 mg/l an und stagniert danach bei einer mittleren Konzentration von 12.271 mg/l. Zum Versuchsende steigt die TAN-N-Konzentration auf 13.092 mg/l analog zur TN_b-Konzentration. Die Nitrat-Stickstoff-Konzentration liegt wie bei den Versuchen EO_TCR_100_4-6 zu Beginn unter der Messgrenze des Küvettestests von 23 mg/l, steigt jedoch bis zu einer spezifischen Ladung von 53 Ah/l kontinuierlich auf 668 mg/l an und stagniert danach. Die Summe aus TAN-N und NO₃-N steigt im Versuchsverlauf analog zum TN_b an. Zum Versuchsende erreicht sie eine Konzentration von 13.740 mg/l und ist somit um 1.565 mg/l geringer als die TN_b-Konzentration. Im Gegensatz zur Versuchsreihe EO_TCR_100, sind zum Versuchsende also nur ca. 90 % der organischen Stickstoffverbindungen zu anorganischen Formen umgebaut.

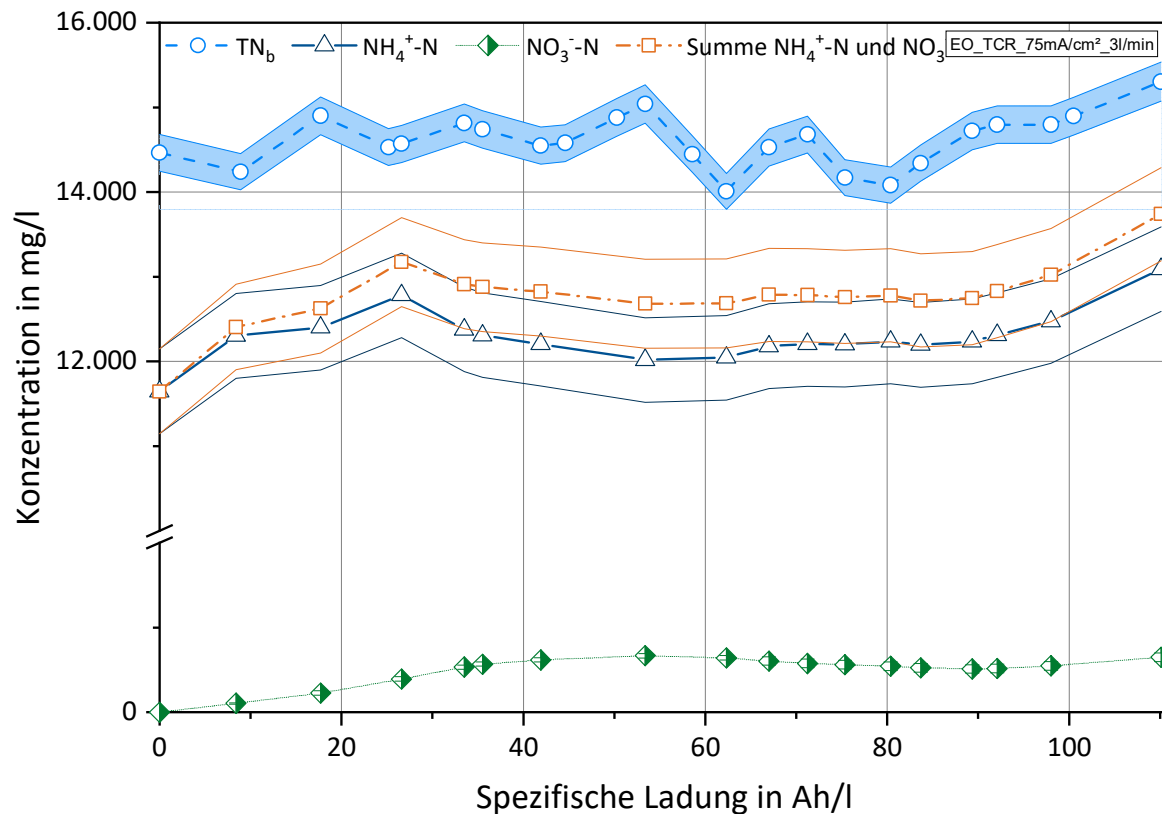


Abbildung 38: Entwicklung der Zusammensetzung der Stickstoffverbindungen der Versuchsreihe EO_TCR_75 (75 mA/cm²; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche bzw. für den NO₃-N-Verlauf als Fehlerbalken (nicht sichtbar aufgrund des geringen Fehlers) dargestellt

Versuchsreihe EO_TCR_50 (50 mA/cm², 3 l/min)

Die Versuchsreihe EO_TCR_50 beinhaltet vier Versuche bei einer Stromdichte von 50 mA/cm² und einer Durchflussmenge der wässrigen Phase durch die Abwasserelektrolysezelle von 3 l/min. Die Versuche EO_TCR_50_1-3 werden bis zu einer spezifischen Ladung von ca. 75 Ah/l, der Versuch EO_TCR_50_4 bis zu einer spezifischen Ladung von 121 Ah/l durchgeführt. Diese Versuchsreihe ist somit bis zu einem Versuchszeitraum von 75 Ah/l vierfach durchgeführt, für die restliche Versuchszeit bis 121 Ah/l nur einfach.

Abbildung 39 stellt den gemittelten Verlauf von NPOC, IC und TC der Versuchsreihe EO_TCR_50 dar. Der NPOC hat zu Beginn eine mittlere Konzentration von 5.552 mg/l und nimmt bis zu einer spezifischen Ladung von 75 Ah/l linear auf 1.953 mg/l ab. Zu diesem Zeitpunkt enden drei der vier Versuche, was die Verzerrung in diesem Bereich erklärt. Betrachtet man nur den vierten Versuch ab einer spezifischen Ladung von 82 Ah/l, ist wiederum ein relativ linearer Abbau des NPOC bis zum Versuchsende auf 481 mg/l erkennbar. Insgesamt wird eine Reduzierung des NPOC um 91,3 % erzielt. Das CSB/ NPOC-Verhältnis beträgt im Mittel 2,08. Der IC macht zu Beginn im Mittel 5.209 mg/l aus und steigt bis zu 75 Ah/l bis auf 7.361 mg/l um 41,3 % an. Ab diesem Zeitpunkt nimmt der IC auf final 5.818 mg/l ab. Der gesamte Kohlenstoffgehalt sinkt über den Versuchsverlauf von einer Konzentration von 10.761 mg/l auf 6.299 mg/l um 41,5 % ab. Zum Versuchsende besteht der TC zu 92,3 % aus anorganischem Kohlenstoff.

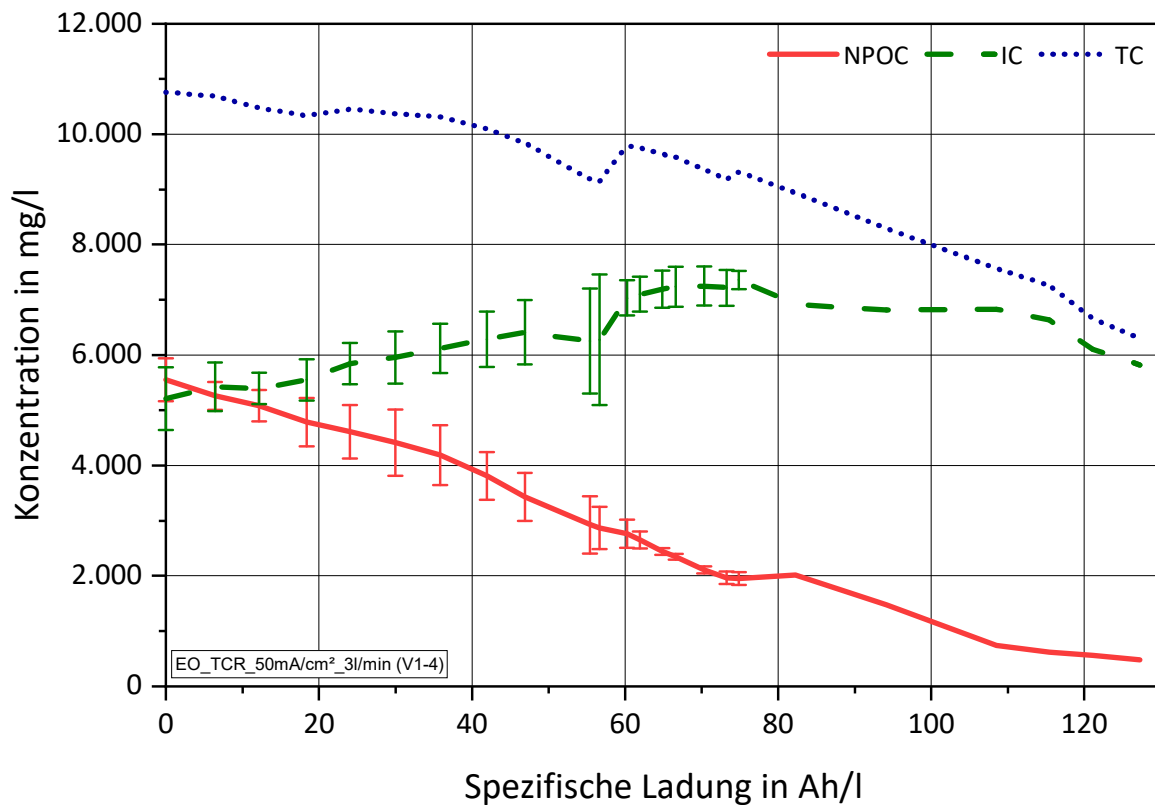


Abbildung 39: Verlauf von NPOC, IC und TC der Versuchsreihe EO_TCR_50 (50 mA/cm²; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen

Abbildung 40 zeigt den absoluten CSB-Abbau sowie die Stromausbeute der Versuchsreihe EO_TCR_50. Der CSB-Abbau weist dabei einen relativ analogen Verlauf zu der Versuchsreihe EO_TCR_75 mit einem flachen Abfall zu Beginn, einem weiten Bereich mit einer linearen Abbaurate und einer abflachenden Tendenz zum Versuchsende auf. Insgesamt nimmt der CSB von ursprünglich 13.083 mg/l auf 789 mg/l um 94 % bei einem spezifischen Ladungseinsatz von 121 Ah/l ab. Die Stromausbeute sinkt während der Versuchsdauer von anfänglich 48,5 % auf 14 % bis zum Versuchsende ab.

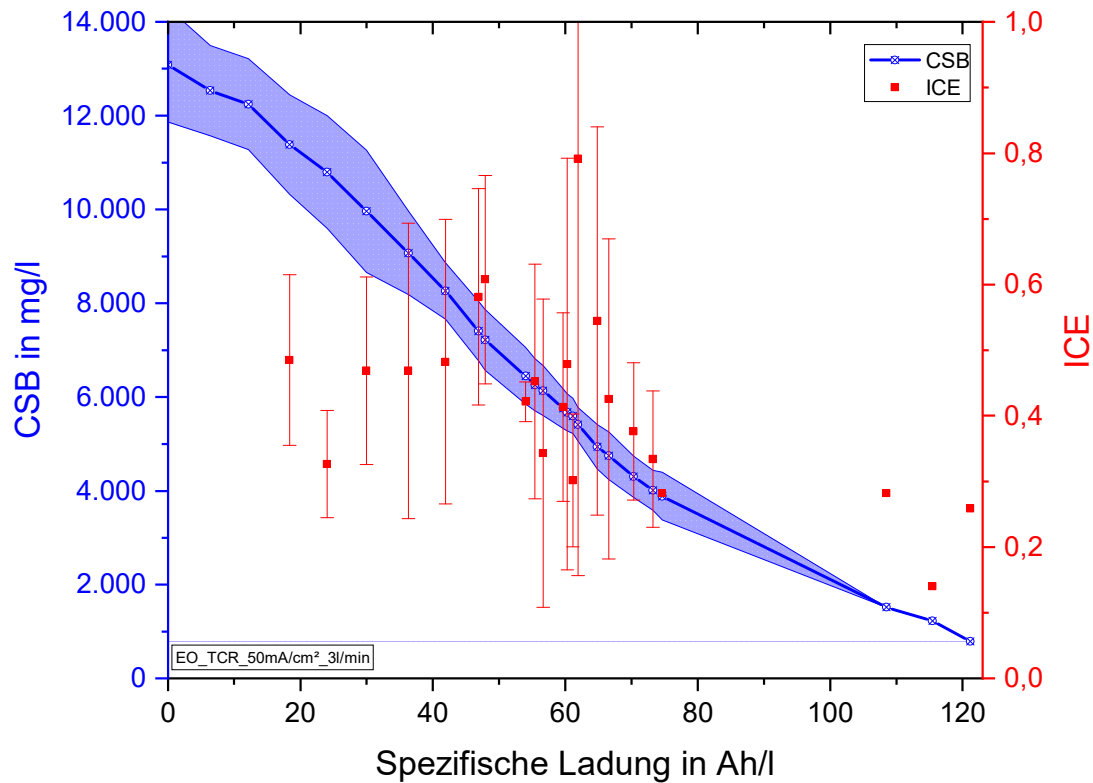


Abbildung 40: Verlauf der CSB-Konzentration sowie der Stromausbeute ICE der Versuchsreihe EO_TCR_50 (50 mA/cm²; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche EO_TCR_50 bis zu einer Ladung von 75 Ah/l. Die Standardabweichung ist dabei für die CSB-Konzentration in Form einer Füllfläche und für den ICE als Fehlerbalken dargestellt. Ab 75 Ah/l entsprechen die Werte den Ergebnissen des Versuchs EO_TCR_50_4

Abbildung 41 zeigt die gemittelten Verläufe der Parameter pH, elektrische Leitfähigkeit und Zellspannung für die Versuchsreihe EO_TCR_50.

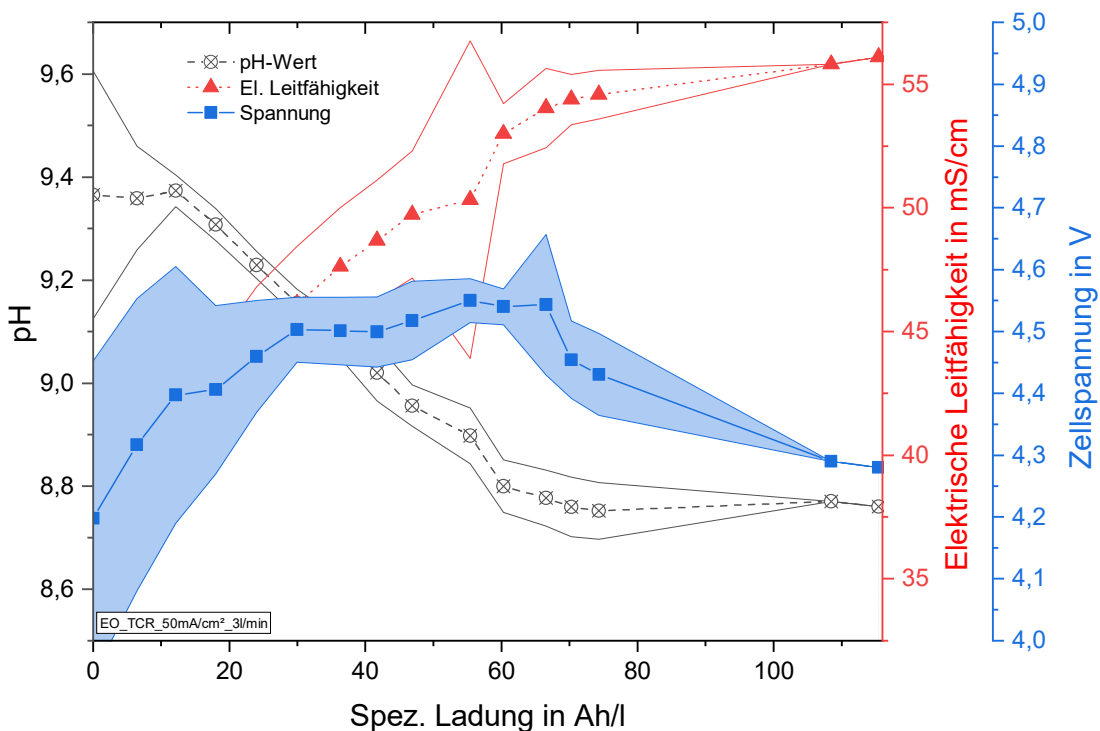


Abbildung 41: Verlauf des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase sowie der Zellspannung der Versuchsreihe EO_TCR_50 (50 mA/cm²; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche dargestellt

Der pH-Wert nimmt, wie in den Versuchsreihen zuvor, von 9,4 annähernd linear auf einen Wert von 8,8 bei 60 Ah/l ab und stagniert danach bis zum Versuchsende. Die elektrische Leitfähigkeit steigt bis zu einer spezifischen Ladung von 60 Ah/l von 38,3 auf 53,0 mS/cm relativ stark an. Nachfolgend schwächt sich der Anstieg deutlich ab, sodass die elektrische Leitfähigkeit zum Versuchsende bei 56,1 mS/cm liegt. Die Zellspannung steigt von ursprünglich 4,2 V bis 67 Ah/l auf 4,5 V an und sinkt danach bis zum Versuchsende auf einen Wert von 4,3 V ab.

Abbildung 42 zeigt den gemittelten Konzentrationsverlauf des Gesamtstickstoffs TN_b , des TAN-Stickstoffs ausgedrückt als NH_4^+-N , den Nitratstickstoff sowie die Summe aus NH_4^+-N und NO_3^-N der Versuchsreihe EO_TCR_50. Die Messwerte dieser Versuchsreihe zeigen im Vergleich zu den anderen bereits beschriebenen Versuchsreihen deutliche Sprünge in den gemessenen Konzentrationen auf. Zu Beginn liegt die TN_b -Konzentration bei 16.264 mg/l und nimmt mit fortschreitender Elektrooxidation zwar tendenziell ab, zeigt jedoch deutliche Ausschläge nach oben sowie nach unten gegenüber der zu Versuchsende ermittelten Konzentration von 14.828 mg/l bei einer spezifischen Ladung von 127 Ah/l. Die TAN-N-Konzentration mit einer anfänglichen Konzentration von 12.603 mg/l zeigt zwar auch deutliche Ausschläge in beide Richtungen, bleibt jedoch unter Berücksichtigung des Messfehlers von ± 500 mg/l annähernd konstant. Der Verlauf der Nitrat-Stickstoff-Konzentration wird aufgrund von unterschiedlichen Verläufen für die Versuche EO_TCR_50_1,3 und 4 und für den Versuch EO_TCR_50_2 separat dargestellt. Zu Beginn der Versuche liegt die Konzentration bei allen Versuchen unter der Messgrenze von < 23 mg/l. Die über die drei Versuche EO_TCR_50_1,3 und 4 gemittelte NO_3^-N -Konzentration steigt über den gesamten Versuch kontinuierlich auf einen Wert von 2.165 mg/l an. Im Versuch EO_TCR_50_2 steigt sie bis zu 60 Ah/l ebenfalls auf einen Wert von 643 mg/l an, stagniert allerdings danach.

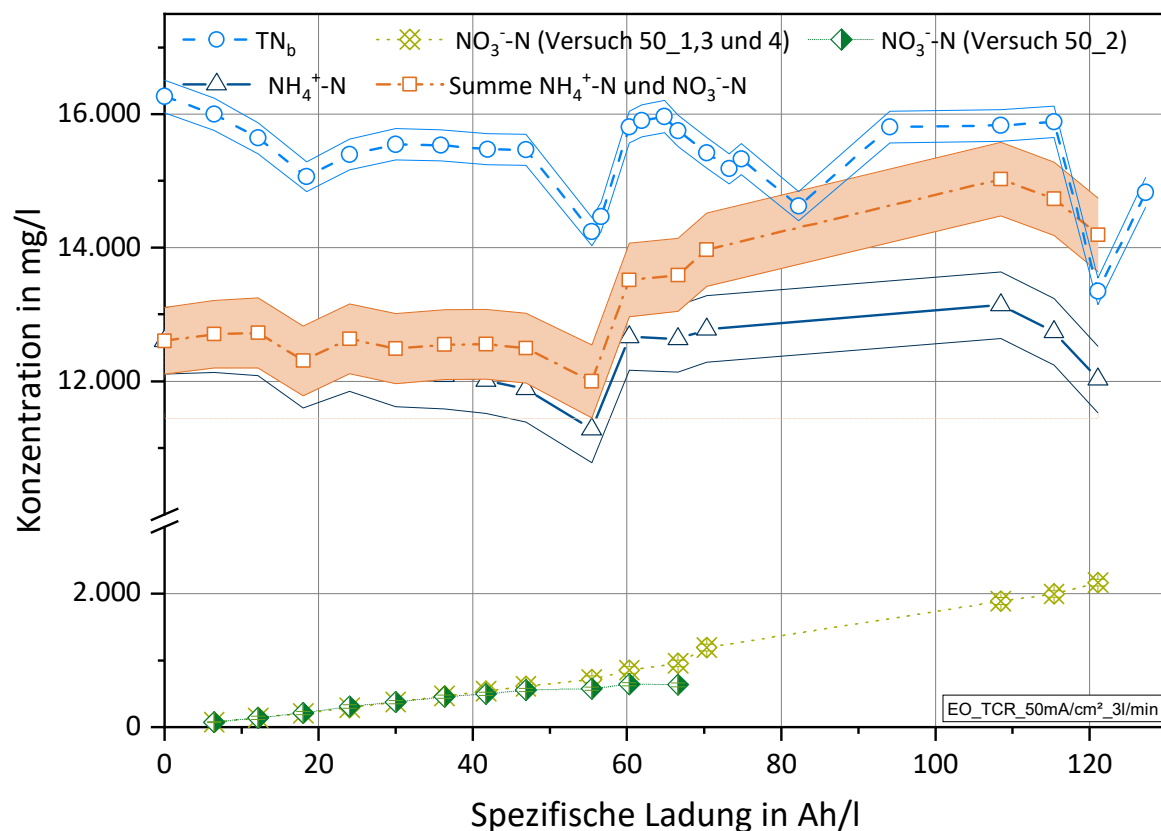


Abbildung 42: Entwicklung der Zusammensetzung der Stickstoffverbindungen der Versuchsreihe EO_TCR_50 (50 mA/cm²; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche bzw. für den NO_3^-N -Verlauf als Fehlerbalken (nicht sichtbar aufgrund des geringen Fehlers) dargestellt

6.4.2 Einfluss des Abwasserdurchflusses

Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L (50 mA/cm², 3,7 l/min)

Der Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit der wässrigen Phase durch die Abwasserelektrolysezelle wird durch eine weitere Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L bestehend aus drei Versuchen mit einer Stromdichte von 50 mA/cm² untersucht. Die Durchflussgeschwindigkeit wird dafür im Vergleich zur Versuchsreihe EO_TCR_50 von 3,0 l/min auf 3,7 l/min und damit um ca. 23 % angehoben. Alle Versuche dieser Versuchsreihe sind bei der nachfolgenden Auswertung berücksichtigt.

Abbildung 43 zeigt den mittleren NPOC, IC sowie TC-Verlauf der Versuchsreihe. Der NPOC weist zu Beginn eine mittlere Konzentration von 6.223 mg/l auf und nimmt analog zum CSB (Abbildung 44) bis zu einer spezifischen Ladung von 76 Ah/l annähernd linear auf 1.985 mg/l ab. Danach verlangsamt sich der Abbau. Zum Versuchsende wird eine Konzentration von 365 mg/l gemessen. Dies entspricht einer relativen Abnahme von 94,1 %. Das Verhältnis von CSB zu NPOC liegt im Mittel bei 2,13. Der IC beträgt anfänglich durchschnittlich 6.211 mg/l und steigt bis zu einer spezifischen Ladung von 67 Ah/l kontinuierlich auf 7.455 mg/l um 20 % an. Danach sinkt der IC kontinuierlich bis zum Versuchsende auf eine finale Konzentration von 3.914 mg/l, was eine Abnahme um 37 % im Vergleich zum Versuchsbeginn darstellt. Der gesamte Kohlenstoffgehalt nimmt über den Versuchsverlauf um 65,6 % von einer Konzentration von 12.434 mg/l auf 4.279 mg/l ab. Zum Schluss besteht der TC zu 91,5 % aus anorganischem Kohlenstoff.

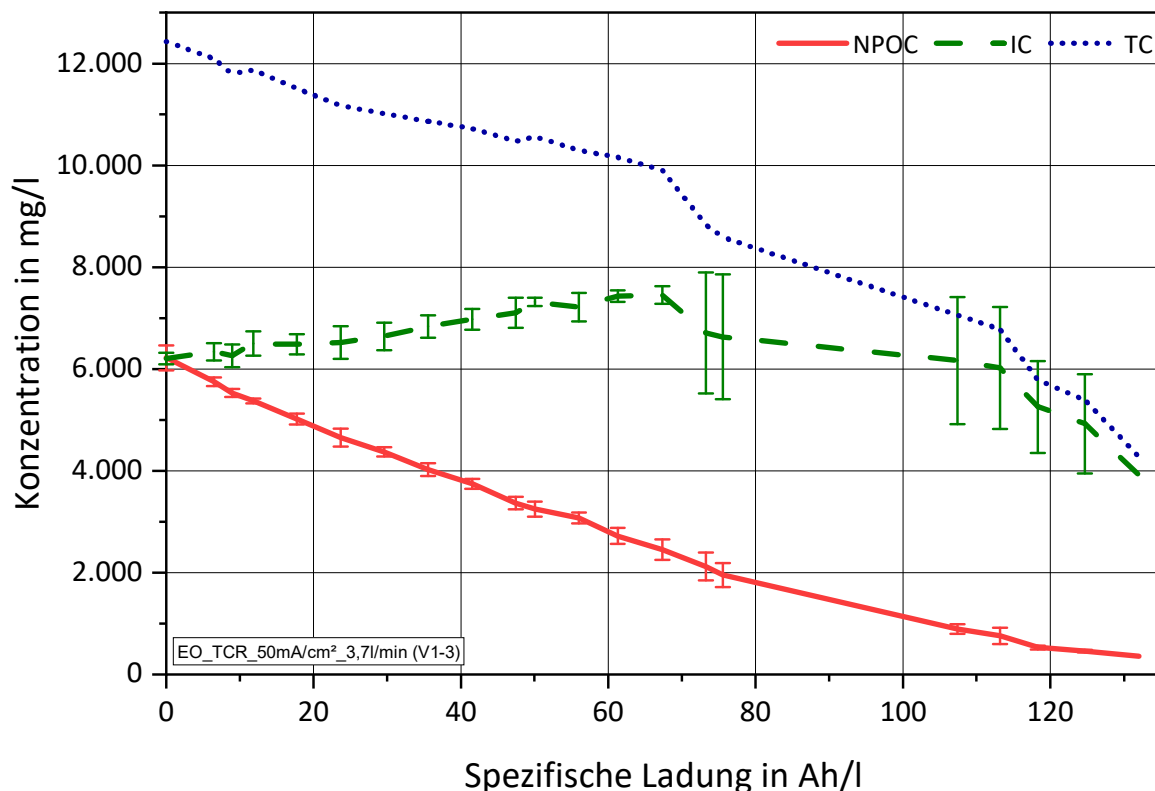


Abbildung 43: Verlauf von NPOC, IC und TC der Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L (50 mA/cm²; 3,7 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen

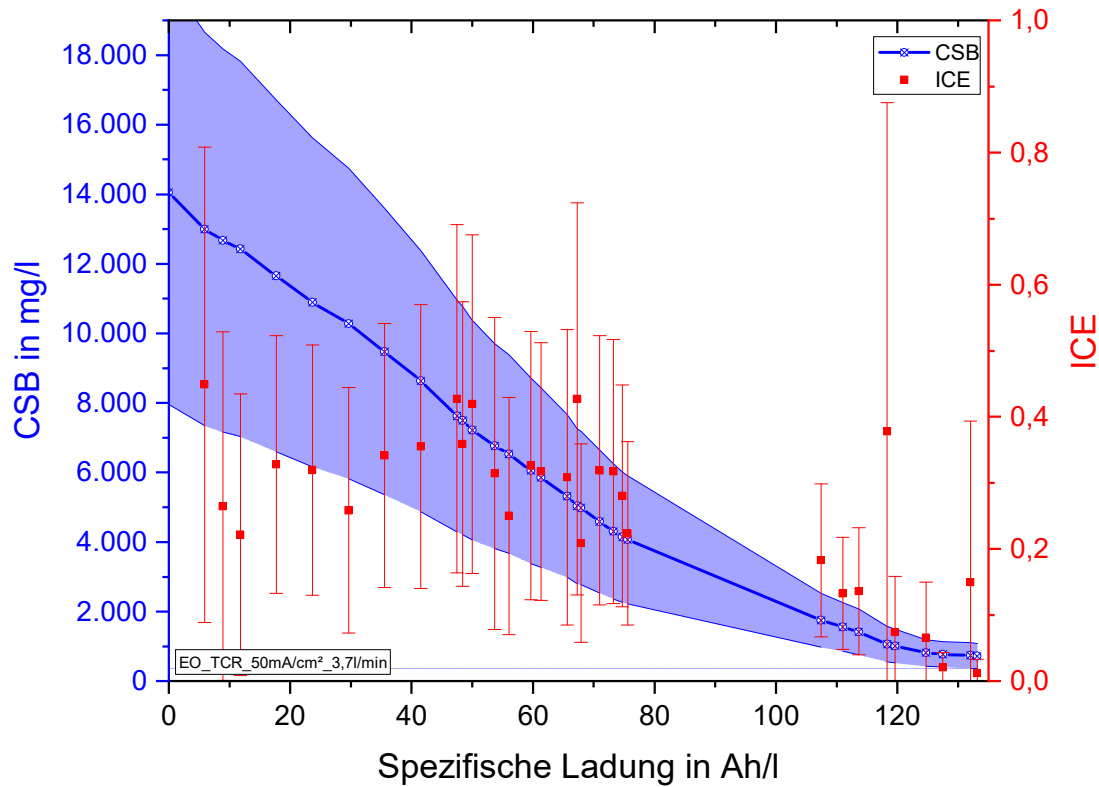


Abbildung 44: Verlauf der CSB-Konzentration sowie der Stromausbeute ICE der Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L (50 mA/cm²; 3,7 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuchsreihe. Die Standardabweichung ist dabei für die CSB-Konzentration in Form einer Füllfläche und für den ICE als Fehlerbalken dargestellt

Abbildung 45 zeigt die gemittelten Verläufe der Parameter pH, elektrische Leitfähigkeit und der Zellspannung für die Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L.

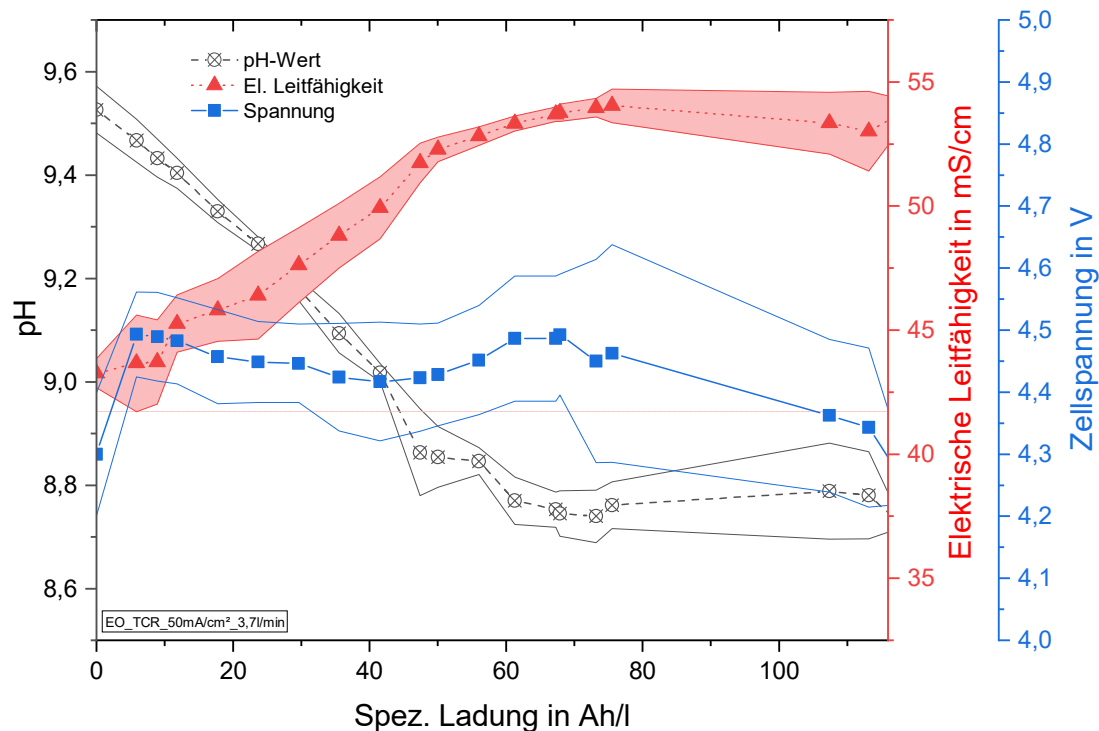


Abbildung 45: Verlauf des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase sowie der Zellspannung der Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L (50 mA/cm²; 3,7 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche dargestellt

Der pH-Wert nimmt, analog zu den bereits beschriebenen Versuchsreihen bis zu einer spezifischen elektrischen Ladung von 60 Ah/l von 9,5 annähernd linear auf einen Wert von 8,8 ab. Danach stagniert er bei einem pH-Wert von 8,8 für den restlichen Versuchszeitraum. Die elektrische Leitfähigkeit steigt von anfänglich 43,3 auf 53,3 mS/cm bis zu einer spezifischen Ladung von 60 Ah/l fast linear. Im restlichen Versuchszeitraum bleibt die Leitfähigkeit annähernd konstant und sinkt zu Versuchsende leicht auf 52,3 mS/cm ab. Die Zellspannung steigt von anfänglich 4,3 V innerhalb der ersten 6 Ah/l auf 4,5 V stark an und stagniert daraufhin bis zu einer spezifischen Ladung von 76 Ah/l zwischen 4,4 und 4,5 V. Danach sinkt sie bis zum Versuchsende stetig auf 4,2 V ab.

Abbildung 46 zeigt den gemittelten Konzentrationsverlauf des Gesamtstickstoffs TN_b , des TAN-Stickstoffs ausgedrückt als NH_4^+-N , den Nitratstickstoff sowie die Summe aus NH_4^+-N und NO_3^-N der Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L. Die TN_b -Konzentration beträgt zu Versuchsbeginn 18.854 mg/l und nimmt im Verlauf der Elektrooxidation kontinuierlich ab. Zum Versuchsende bei einer spezifischen Ladung von 125 Ah/l wird eine TN_b -Konzentration von 13.689 mg/l gemessen, was einer Abnahme um 27,4 % entspricht. Der TN_b -Wert bei 134 Ah/l unterschreitet die Summenkurve aus TAN-N und NO_3^-N um 2.400 mg/l. Hier wird ein Messfehler vermutet, daher wird der Wert nicht berücksichtigt.

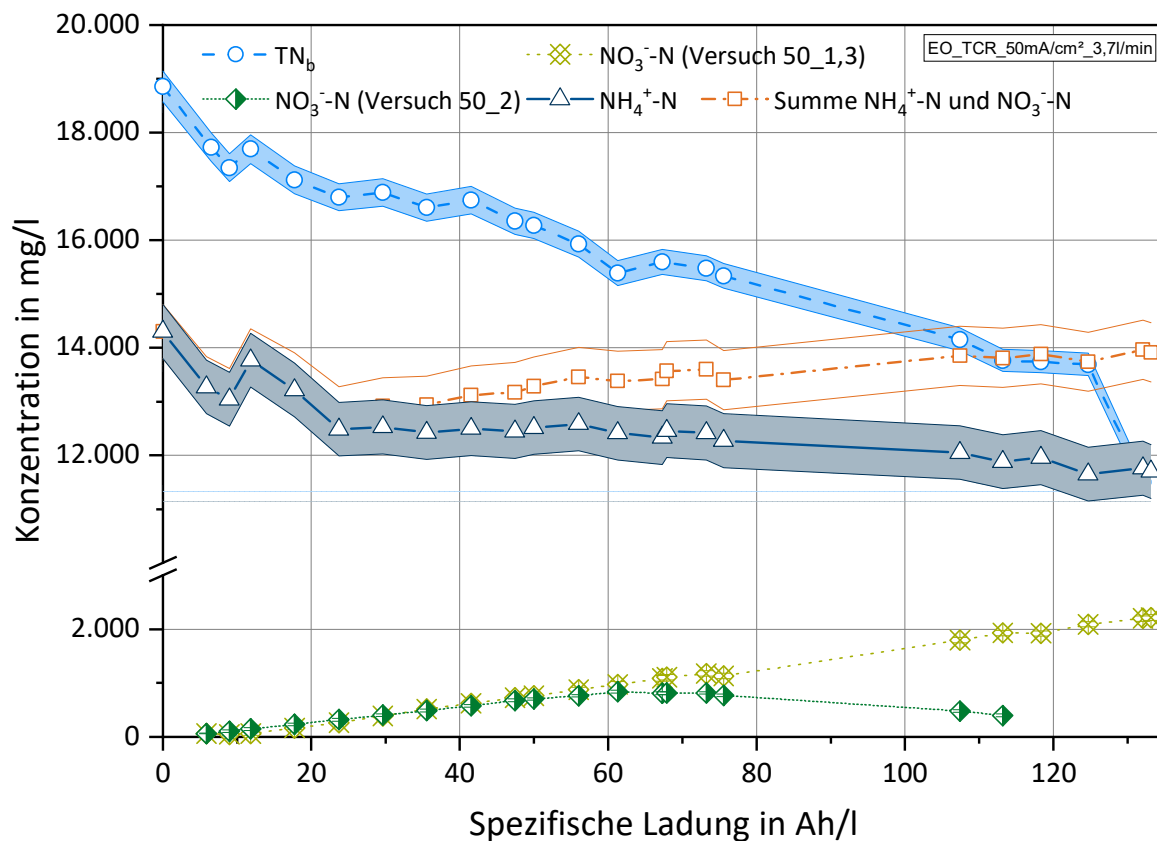


Abbildung 46: Entwicklung der Zusammensetzung der Stickstoffverbindungen der Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L (50 mA/cm²; 3,7 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Standardabweichung ist dabei in Form einer Füllfläche bzw. für den NO_3^-N -Verlauf als Fehlerbalken (nicht sichtbar aufgrund des geringen Fehlers) dargestellt

Die TAN-N Konzentration nimmt über den gesamten Versuchsverlauf ab. Zum Versuchsende liegt die Konzentration bei 11.650 mg/l, was einer Abnahme um 18,5 % zum Wert von 14.300 mg/l zu Versuchsbeginn entspricht. Der Verlauf der Nitrat-N-Konzentration wird in Abbildung 46 aufgrund von unterschiedlichen Verläufen für die Versuche EO_TCR_50_3.7L_1,3 und für EO_TCR_50_3.7L_2 separat dargestellt. Zu Beginn liegt die Konzentration des Nitratstickstoffs analog zu den vorherigen Versuchen unter der Messgrenze von < 23 mg/l. Die über die zwei Versuche EO_TCR_50_3.7L_1,3 gemittelte NO_3^-N -Konzentration steigt über den gesamten Versuch kontinuierlich auf einen

durchschnittlichen Wert von 2.215 mg/l an. Für den Versuch EO_TCR_50_3.7L_2 steigt die $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentration bis zu einer spezifischen Ladung von 61 Ah/l ebenfalls bis zu einer Konzentration von 840 mg/l an, sinkt allerdings danach bis zum Versuchsende bei 112 Ah/l auf einen Wert von 400 mg/l ab. Die Summe der $\text{NH}_4^+\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ Konzentration der Versuche EO_TCR_50_3.7L_1,3 steigt nach anfänglichen Schwankungen bis zum Versuchsende an und nähert sich bei 107 Ah/l der Konzentration des Gesamtstickstoffs an. Es kann ab diesem Zeitpunkt davon ausgegangen werden, dass der gesamte Stickstoff in anorganischer Form vorliegt.

6.4.3 Einfluss des Gehalts an Gesamt-Ammoniak -Stickstoff

Zusätzlich zu den aufgelisteten Versuchen bei einer Stromdichte 100 mA/cm^2 mit der zwar verdünnten, aber ansonsten unbehandelten wässrigen Phase wird ein Elektrooxidationsversuch bei gleicher Stromdichte jedoch nach Vorbehandlung der wässrigen Phase (Ammoniak-Entfernung mittels Strippung gemäß dem in Abbildung 23 dargestellten Versuchsstands) durchgeführt. Ziel des Versuchs ist die Überprüfung des Einflusses des TAN-N-Gehalts in Bezug auf die Oxidationseffizienz gegenüber der sich in der wässrigen Phase befindlichen Organik. Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse dieses Versuchs im Hinblick auf die CSB-Konzentration und die Stromausbeute. Ziel des Versuchs ist die Untersuchung des Einflusses von Ammoniak auf die Effizienz des Organikabbaus. Die CSB-Konzentration nimmt über den Versuchsverlauf von ursprünglich 11.930 mg/l bis auf einen Wert von 10 mg/l bei einer spezifischen Ladung von 211 Ah/l kontinuierlich ab, wobei sich die Abbaurate mit sinkender CSB-Konzentration immer weiter reduziert. Dies spiegelt sich auch in der dargestellten Stromausbeute wieder, welche anfänglich 84 % und zum Ende des Versuchs nur noch ca. 0,4 % beträgt.

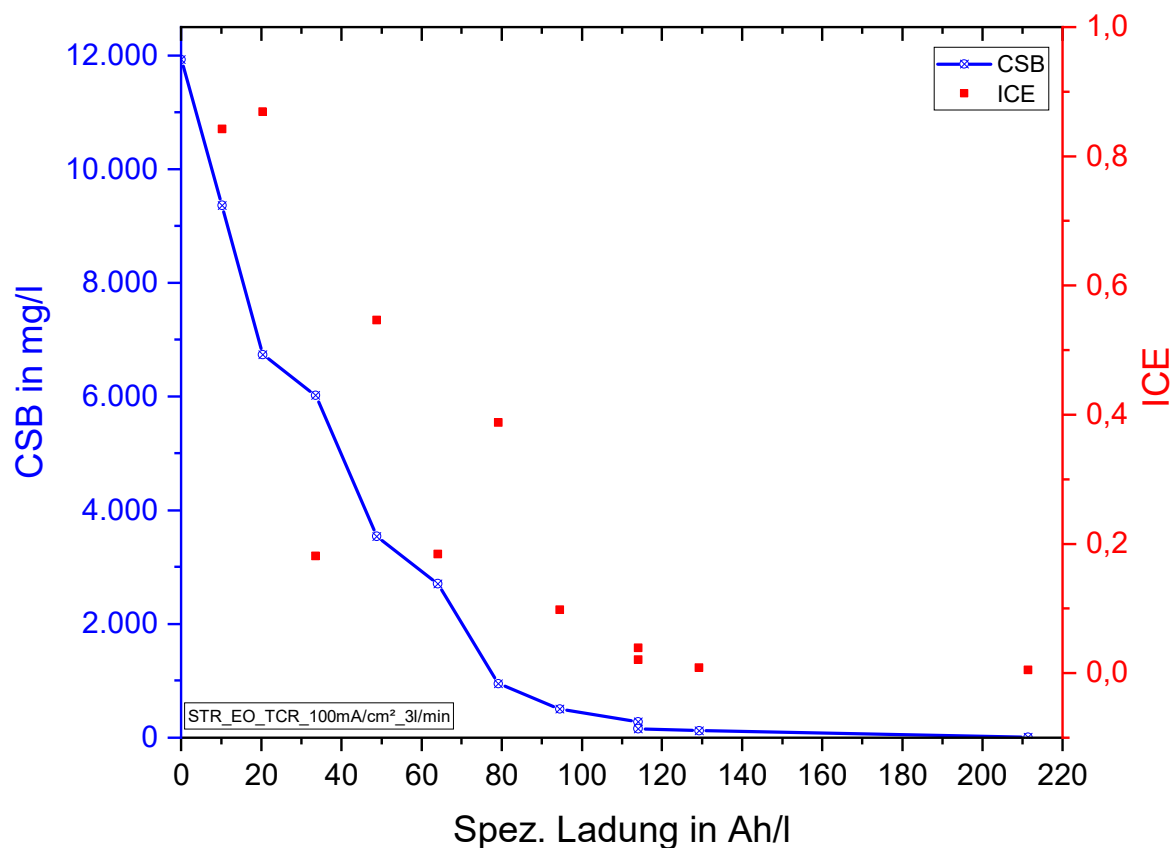


Abbildung 47: Verlauf der CSB-Konzentration sowie der Stromausbeute ICE des Versuchs STR_EO_TCR_100 (100 mA/cm^2 ; $3,0 \text{ l/min}$) nach vorheriger Ammoniakstrippung aus der wässrigen Phase

Abbildung 48 zeigt den Verlauf des pH-Werts, der elektrischen Leitfähigkeit und der Zellspannung des Versuchs STR_EO_TCR_100.

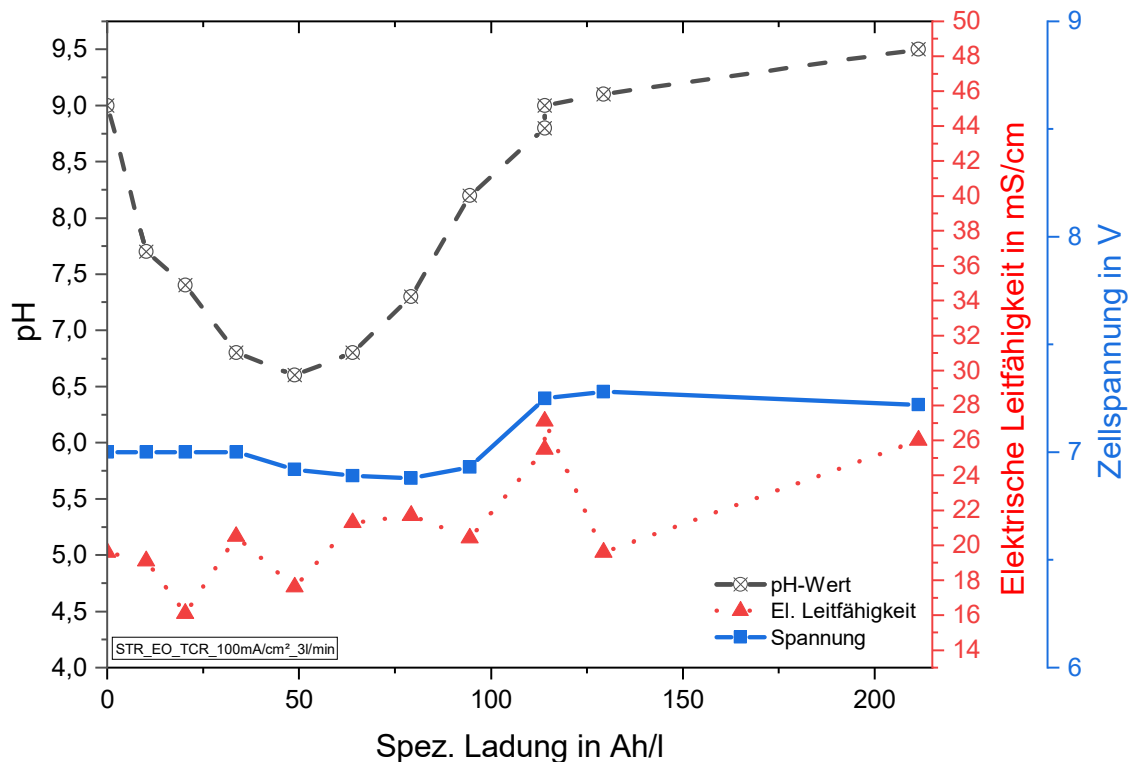


Abbildung 48: Verlauf des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase sowie der Zellspannung des STR_EO_TCR_100 (100 mA/cm²; 3,0 l/min) nach vorheriger Ammoniakstrippung aus der wässrigen Phase

In den ersten 50 Ah/l ist ein starker Abfall des pH-Werts von 9,0 auf 6,55 zu verzeichnen, weiterhin erfolgt jedoch ein ebenso schneller Anstieg des pH-Werts auf wiederum 9,0 bis zu einer spezifischen Ladung von 114 Ah/l. Danach steigt der pH-Wert langsam aber stetig bis zum Ende des Versuchs auf 9,5 an. Die elektrische Leitfähigkeit der vorbehandelten wässrigen Phase steigt von anfänglich 19,6 auf 26,0 mS/cm, die sich einstellende Zellspannung von 7,0 auf ca. 7,22 V.

Gasauswertung

Zur Auswertung werden die Ergebnisse der einzelnen Versuche arithmetisch gemittelt und teilweise geglättet. Die Glättung gleicht die dem verwendeten Messprinzip zugrundeliegenden Signalschwankungen aus. Bei der Versuchsreihe EO_TCR_100 werden im Gegensatz zur Auswertung der wässrigen Phase die Gaszusammensetzungen aller durchgeführten Versuche (EO_TCR_100_1-6) ausgewertet, da hier keine Verfälschungen zu erkennen sind. Der Verlauf der volumetrischen Gaszusammensetzung ist für alle Versuchsreihen analog und wird in diesem Kapitel anhand der in Abbildung 49 dargestellten Versuchsreihe EO_TCR_100 beschrieben. Die grafischen Auswertungen der anderen Versuchsreihen sind im Anhang in Abbildung 78 dargestellt.

Der Wasserstoffgehalt im Elektrolysegas beträgt gemäß der in Kapitel 5.5.1 beschriebenen Berechnungsmethode anfänglich ca. 95 Vol.-% und sinkt im Versuchsverlauf bis zu einer spezifischen Ladung von ca. 35 Ah/l langsam, zwischen 35 Ah/l und 60 Ah/l stark und danach bis Versuchsende mäßig auf ca. 61,5 Vol.-% ab. Die volumetrischen CO₂ bzw. O₂-Konzentrationen steigen entgegengesetzt dazu an. So sind beide Gase bis zu einer spezifischen Ladung von ca. 25 Ah/l praktisch im Elektrolysegas nicht vorhanden. Nach diesem Zeitpunkt steigt die Konzentration zuerst stark an und flacht mit weiterem Versuchsverlauf kontinuierlich ab. Die Endkonzentrationen für Sauerstoff bzw. Kohlenstoffdioxid im Elektrolysegas betragen ca. 17,8 Vol.-% bzw. 13,1 Vol.-%. Der gemessene Methangehalt beträgt ca. 1,1 Vol.-% zu Versuchsbeginn und ca. 5,8 Vol.-% zu Versuchsende.

Die spezifische Gasmenge über die eingebrachte spezifische elektrische Ladung ist in Abbildung 50 aufgezeigt. Eine nachträgliche Glättung der Signale wurde durchgeführt, da die Streuung der minütlich erfassten Messwerte ohne Glättung keine übersichtliche Darstellung erlaubt hätte. Die dargestellten Verläufe der spezifischen Gas Mengen spiegeln daher eher den Verlaufstrend als die exakten Messwerte wieder. Zu Beginn zeigt sich bei allen Versuchsreihen mit Ausnahme der Versuchsreihe EO_TCR_50 ein leichter Anstieg der entstehenden Gasmenge von anfänglich ca. 0,43 l/Ah auf ca. 0,46 l/Ah. Im weiteren Verlauf sinkt die spezifische Gasmenge je nach Versuchsreihe mehr oder weniger schwankend auf Endwerte zwischen ca. 0,23 l/Ah (EO_TCR_75) und ca. 0,36 l/Ah (EO_TCR_50) ab. Die spezifische Gasentwicklung für die Versuchsreihe EO_TCR_50 sinkt im Gegensatz dazu relativ linear von 0,48 l/Ah zu Versuchsbeginn auf 0,33 l/Ah bis Versuchsende ab.

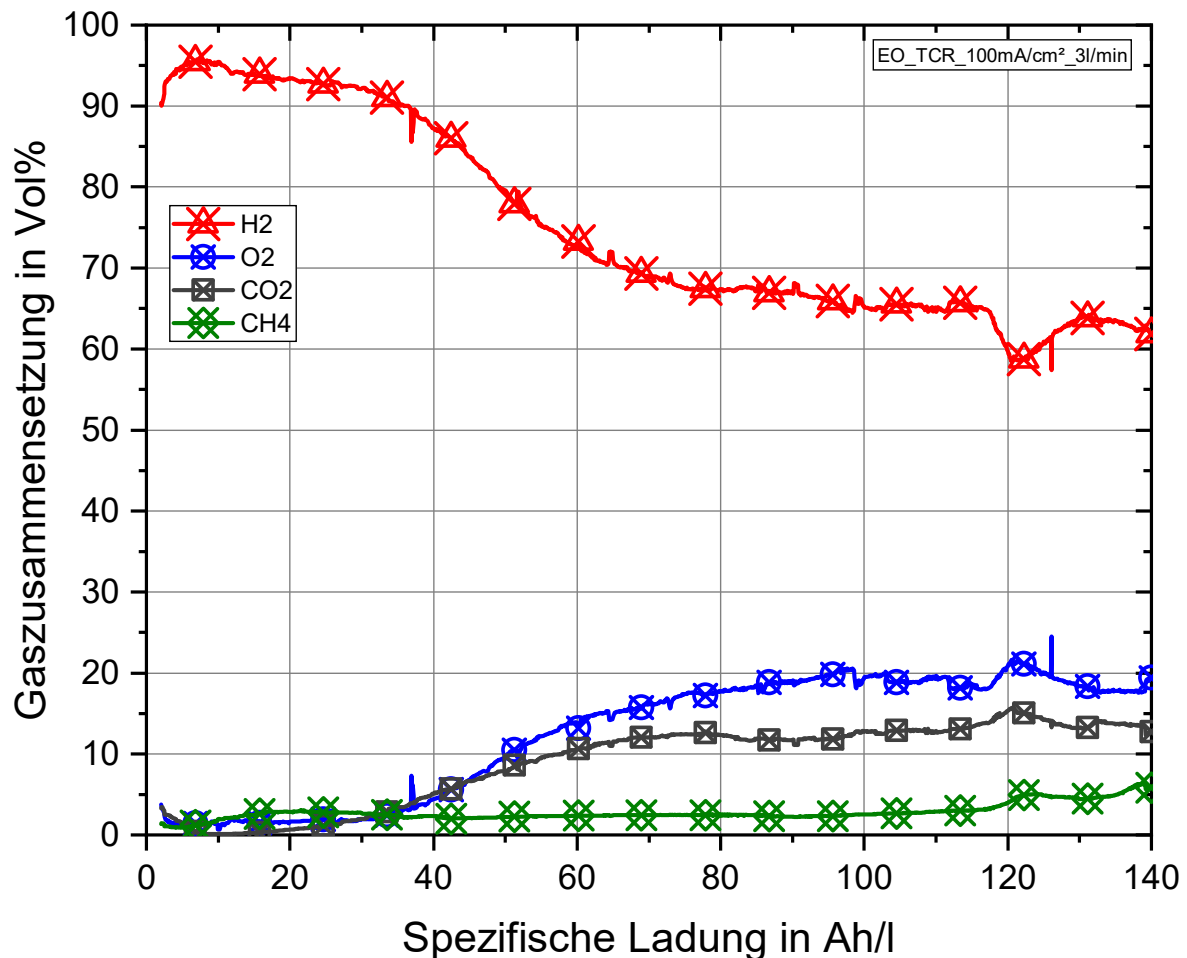


Abbildung 49: Elektrolysegaszusammensetzung der Versuchsreihe EO_TCR_100 (100 mA/cm²; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuchsreihe

Abbildung 51 stellt die spezifischen Wasserstoffmengen prozentual in Bezug auf die theoretisch maximal erzeugbare Wasserstoffmenge dar. Auch hier fand aufgrund der Übersicht eine nachträgliche Glättung der Signale statt. Die dargestellten Verläufe spiegeln daher analog zu den in Abbildung 50 dargestellten spezifischen Elektrolysegasmengen eher den Verlaufstrend als die exakten Messwerte wieder. Die spezifische Wasserstoffgestehung steigt für alle Versuchsreihen bis zu einer spezifischen Ladung von ca. 20 Ah/l von anfänglichen Werten zwischen 93-98 Vol.-% auf Werte zwischen 94-103 Vol.-% an. Danach sinkt die spezifische Wasserstoffmenge bezogen auf die theoretisch maximal erzeugbare Wasserstoffmenge über alle Versuchsreihen bis zu einer spezifischen Ladung zwischen 60-70 Ah/l stark ab und sinkt anschließend bis Versuchsende mehr oder weniger schwankend auf Werte zwischen 35-45 Vol.-% ab.

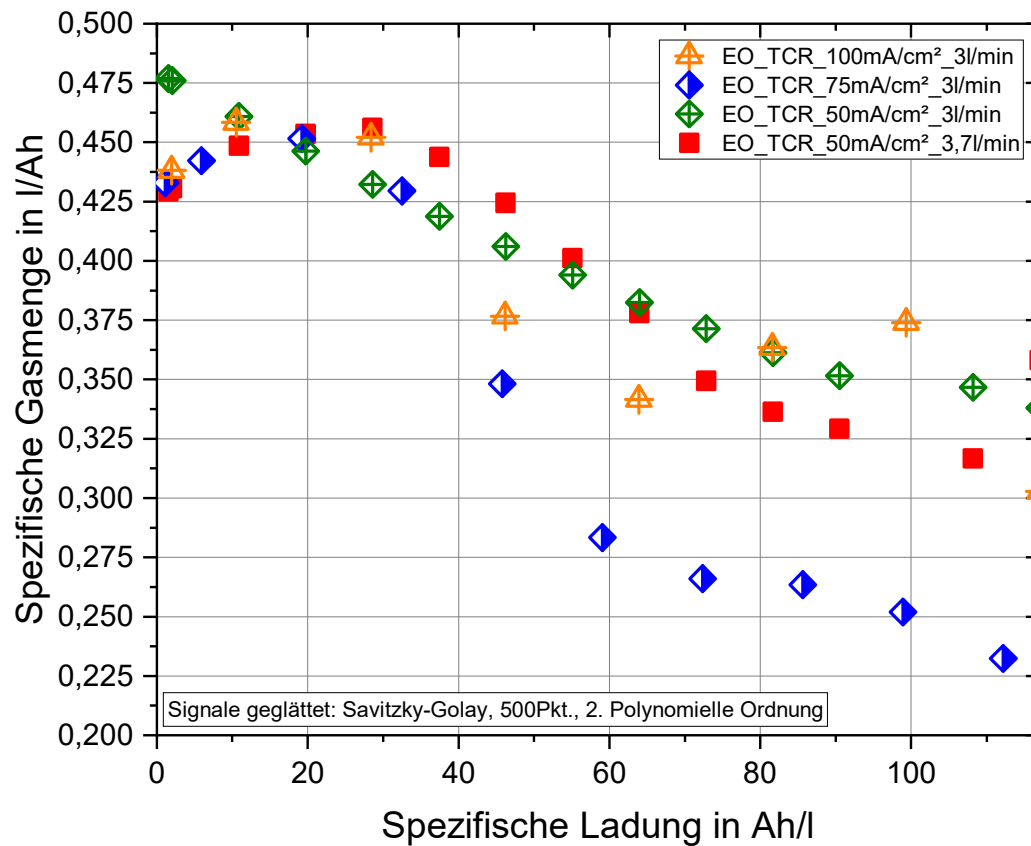


Abbildung 50: Spezifische Gasmenge des Elektrolysegases aller, gemäß Tabelle 9, durchgeführten Versuchsreihen. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der einzelnen Versuchsreihen. Die Signale wurden nachträglich geglättet

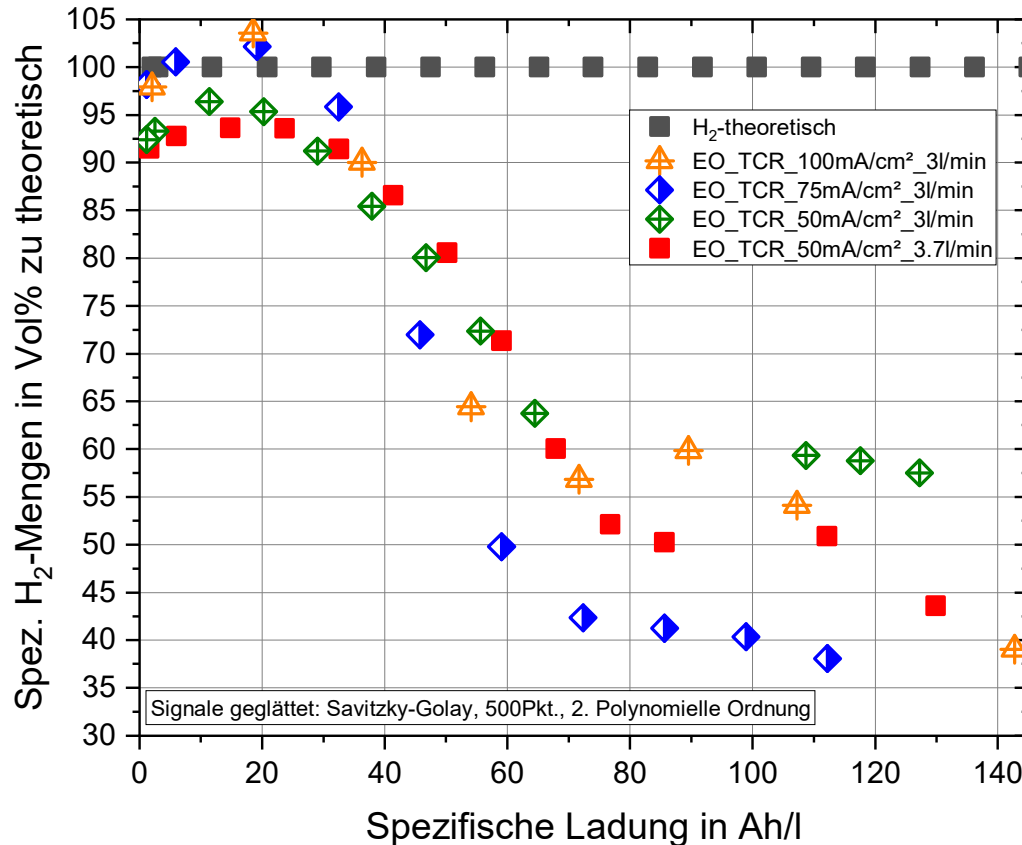


Abbildung 51: Spezifische Wasserstoffmenge aller, gemäß Tabelle 9, durchgeführten Versuchsreihen im Vergleich zur theoretisch maximal erzeugbaren Wasserstoffmenge. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der einzelnen Versuchsreihen. Die Signale wurden nachträglich geglättet

Optische Elektrodenbewertung

Bei der Oxidation von Organik kann durch die Erzeugung von $\bullet OH$ -Radikalen eine Abnutzung der Bor-dotierten Diamantschicht der BDD-Elektroden stattfinden [65, 66]. Aus diesem Grund wurde nach ca. 570 h Betriebsdauer eine Schichtdickenbestimmung der Bor-dotierten Diamantschicht vom Hersteller durchgeführt. Hierzu wird ein Digitalmikroskop (Keyence GmbH, VHX-950F) verwendet. Die gemessenen Schichtdicken sind in Abbildung 74a und b dargestellt und betragen zwischen 11,98 und 12,52 μm . Damit ist für die hier verwendeten Elektroden über die betrachtete Betriebsdauer keine Reduktion der BDD-Schichtdicke im Vergleich zur originalen Beschichtungsdicke von im Mittel 12 μm zu erkennen.

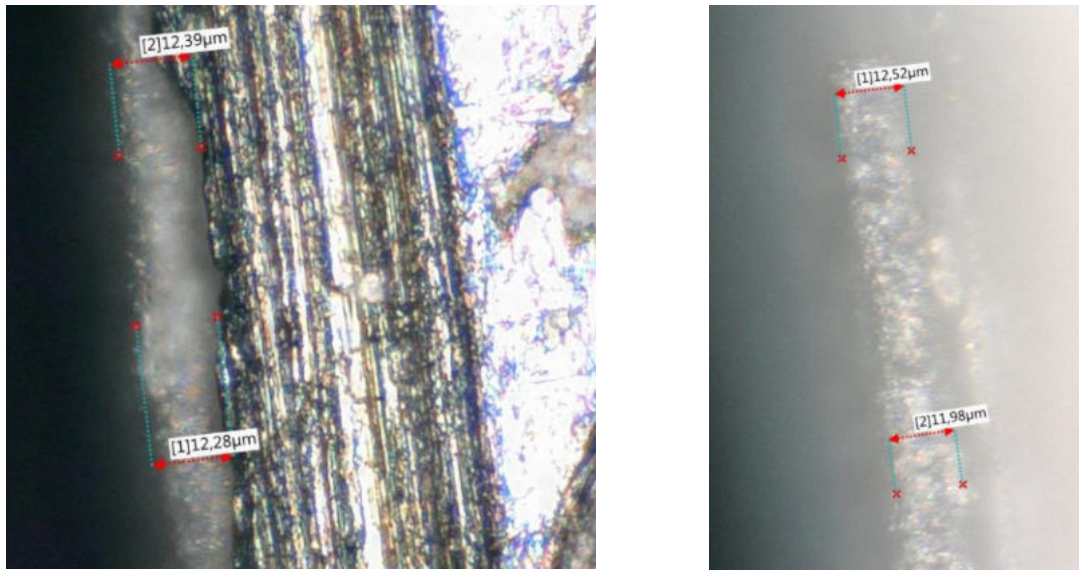


Abbildung 52: BDD-Schichtdickenbestimmung mittels Digitalmikroskop nach Beendigung der Versuchsreihen an der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle durch den Elektrodenhersteller DiaCCon GmbH

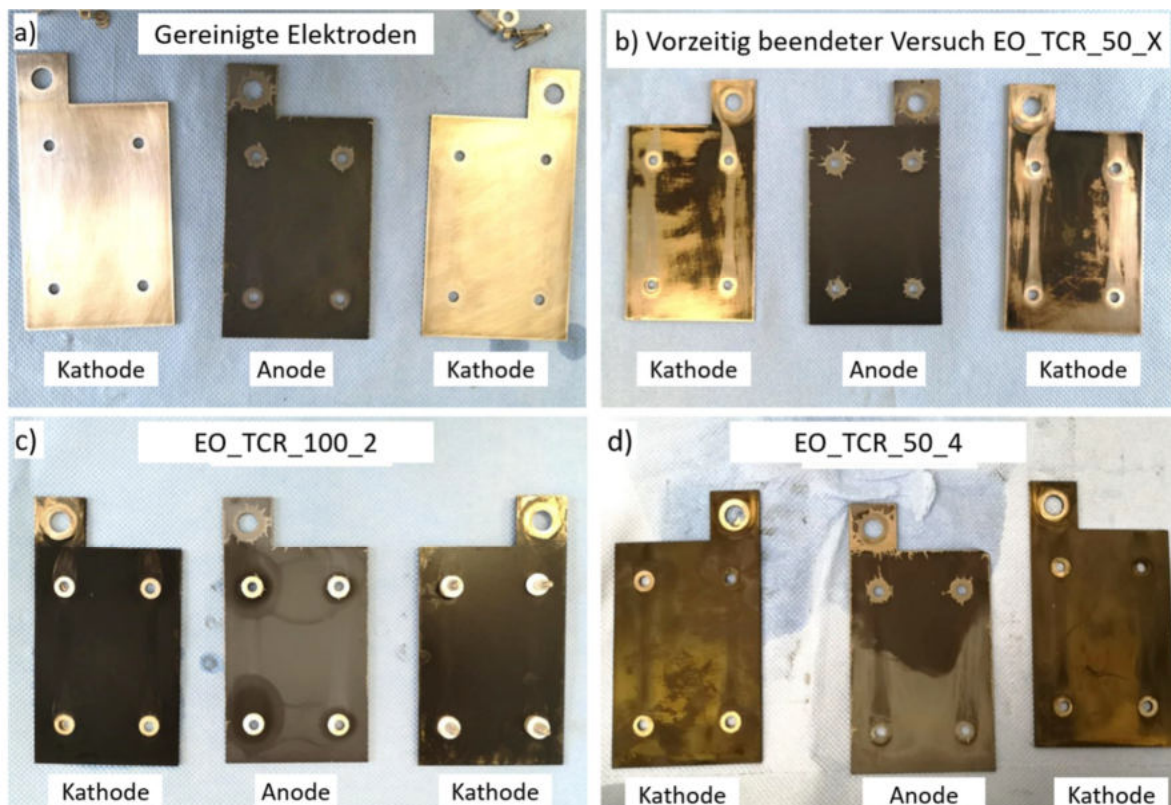


Abbildung 53: Fotografische Dokumentation der Elektroden zur Beurteilung des Elektrodenverschleißes

Zusätzlich zur Schichtdickenbestimmung wurden in regelmäßigen Abständen Fotos der Elektroden bei gleichen Lichtverhältnissen und identischem Bildhintergrund gemacht. Ziel der Fotodokumentation ist die Erfassung optischer Veränderungen der Elektroden mit fortschreitender Einsatzdauer und damit die Feststellung möglicher Abnutzungserscheinungen. Zusätzlich sollen damit die Ablagerungen auf den Elektroden nach der jeweiligen Beendigung eines Versuches festgehalten werden. Abbildung 53 zeigt exemplarisch einen Ausschnitt dieser Dokumentation.

Wie in der Abbildung im Vergleich der Bilder c) und d) ersichtlich, nehmen mit Zunahme der Einsatzdauer die Abplatzungen der Bor-dotierten Diamantbeschichtung an den elektrischen Kontaktstellen sowie an den Löchern zur Fixierung der Elektroden und der Einstellung des Elektrodenabstands deutlich zu. Die Abplatzungen beschränken sich jedoch auch mit fortschreitender Einsatzdauer auf diese Bereiche. Ausschnitt a) der Abbildung stellt einen Vergleich zwischen den gereinigten Elektroden vor Versuchsbeginn und den mit Anlagerungen behafteten Elektroden nach Versuchsende (Ausschnitte b), c) und d)) dar. Deutlich zu sehen sind rußartige Anlagerungen an den Kathoden nach jedem Versuch, die sich jedoch leicht mit Schleifpapier und einer Ethanol/Wasser-Lösung entfernen lassen. Die Ablagerungen an der BDD-Diamantelektrode sind für jeden Versuch deutlich geringer.

6.5 Ergebnisse der Elektrooxidation in der geteilten Abwasserelektrolysezelle

Im Folgenden werden die Ergebnisse elektrooxidativer Reinigungsversuche der im Methodenteil beschriebenen Modelllösung in der neu entwickelten Elektrolysezelle bei Einsatz der in Kapitel 5.3.1 dargestellten Separatoren beschrieben. Fokus der Untersuchungen ist hierbei die Effizienz der Organikreduktion gemessen als TOC, sowie die Menge und Reinheit des kathodenseitig ausschleusbaren Wasserstoffs. Die Stromdichte sowie die Durchflussmenge der Modelllösung durch die Elektrolysezelle werden hierbei zu Zwecken der Vergleichbarkeit über alle Versuche konstant gehalten. Die Stromdichte beträgt 100 mA/cm^2 , die Durchflussmenge 3 l/min . Für jeden Separator werden zwei Versuche durchgeführt. Die Versuchslänge schwankt zwischen $40\text{-}50 \text{ Ah/l}$ und ist damit deutlich kürzer als die Versuche mit der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle.

Abbildung 54 zeigt den spezifischen TOC-Abbau der Modelllösung für den jeweils verwendeten Separator. Zudem erfolgt ein Vergleich des spezifischen TOC-Abbaus in Form eines Boxdiagramms. Ein Vergleich des TOC-Abbaus der Versuche ohne Separator und der Versuche mit dem Separator FS226E zeigt eine fast identische Abnahme bis zu einer spezifischen Ladung von 40 Ah/l , auch bei etwas anfänglich verschieden verlaufenden Kurven. In beiden Fällen können ca. 2.000 mg/l TOC mittels 40 Ah/l abgebaut werden. Die restlichen Versuchsreihen zeigen deutliche Schwankungen sowohl in der TOC-Anfangskonzentration als auch bei den gemessenen Werten im Verlauf der Abwasserelektrolyse. So zeigt der Versuch mit dem Separator Celgard 3401 eine im Vergleich ca. 500 mg/l niedrigere TOC-Ausgangskonzentration als der Versuch mit dem Separator FS226E. Die TOC-Schwankungen innerhalb der Versuchsreihen selbst nehmen mit fortschreitender Versuchsdauer ab. In der Abbildung 54 rechts unten ist zusätzlich ein Vergleich zwischen den einzelnen Versuchsreihen bei Einsatz der unterschiedlichen Separatoren dargestellt. Die geringe Anzahl der Versuche erlaubt keine eindeutige Aussage über den Einfluss der Separatoren auf den spezifischen TOC-Abbau, kann jedoch als erster Anhaltspunkt für einen Vergleich dienen. Gemäß den durchgeführten Versuchen liegt der gemessene spezifische TOC-Abbau für die Separatoren FS226E, Celgard 3501 und PVF PPS0113/45 leicht über dem spezifischen TOC-Abbau von $48,9 \text{ mg/Ah}$ der gleichen Zelle, jedoch ohne Verwendung eines Separators. Bei der Verwendung des Separators Celgard 3501 wird ein ca. 20% niedrigerer spezifischer TOC-Abbau festgestellt.

Für die durchgeführten Elektrooxidationsversuche mit den Separatoren Unifrax Limited Papins, CeramTec „Rund“ und CeramTec „Rechteckig“ ist keine Auswertung möglich, da die Versuche aufgrund

der mechanischen bzw. elektrischen Eigenschaften der Separatoren abgebrochen werden mussten. So führte die Einbringung des aus einer Mischung aus SiO_2 / CaO / MgO bestehenden Unifrax Limited Papins-Separators zum Aufquellen und der Desintegration des Separators (siehe Abbildung 79 im Anhang). Die von der Firma CeramTec erhaltenen Separatoren zeigen ausgeprägte hohe elektrische Widerstände, sodass die sich einstellende Zellspannung bei 100 mA/cm^2 über der maximalen Ausgangsspannung des Netzgeräts von 30 V liegt. Auf eine weitere Untersuchung wurde aufgrund der sich ergebenden hohen Energiekosten verzichtet.

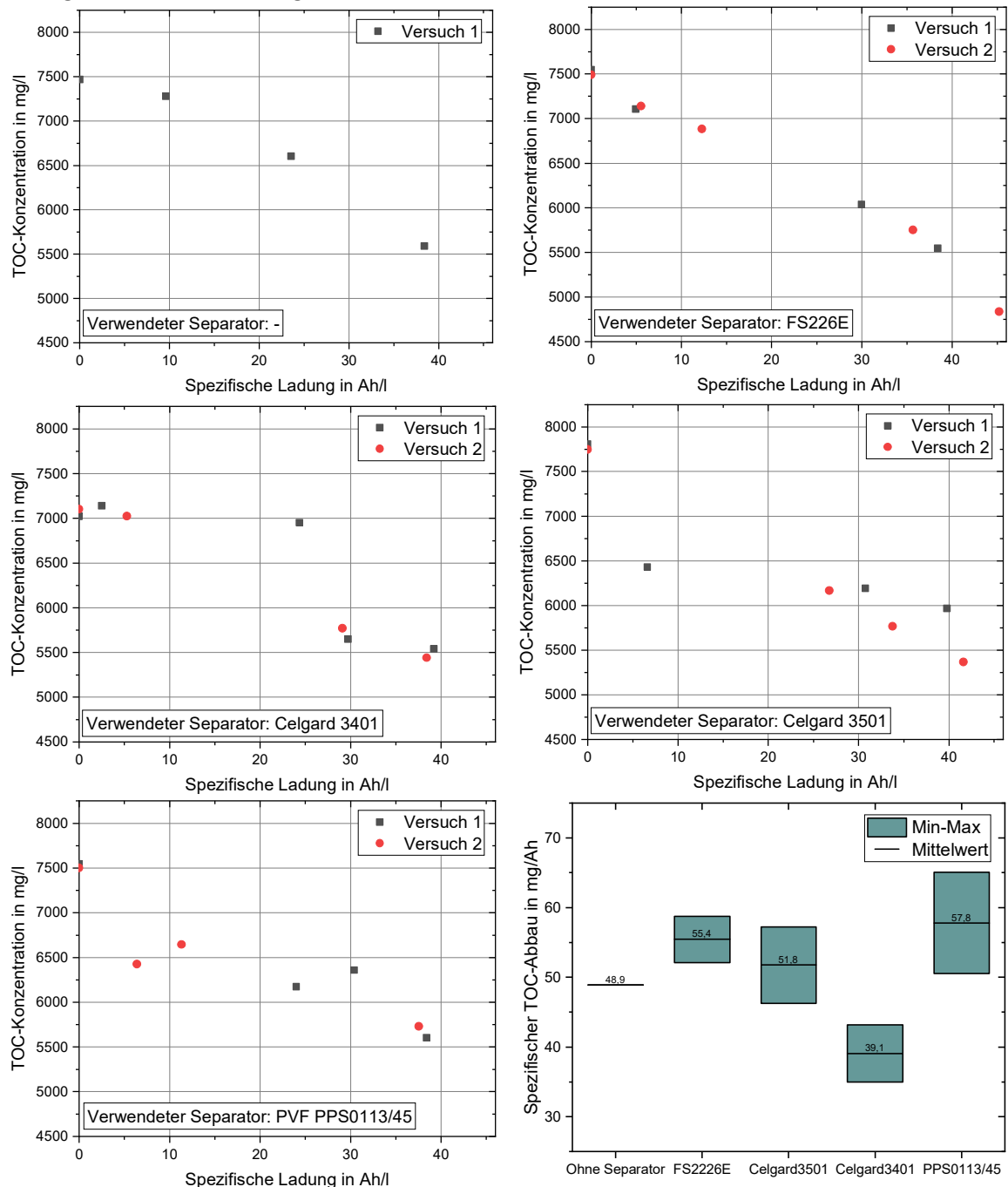


Abbildung 54: Spezifischer TOC-Abbau der Modelllösung für den jeweils verwendeten Separator. Zusätzlich rechts unten: Vergleich des spezifischen TOC-Abbaus zwischen den Versuchsreihen in Form eines Boxdiagramms

Neben der Analyse des TOC-Gehalts über die Versuchsdauer erfolgt analog zu den Versuchen mit der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle die Aufzeichnung der kathodenseitig entstehenden Gasmengen sowie deren Zusammensetzung in Bezug auf die Gaskomponenten H_2 , CO_2 , CO , CH_4 und O_2 . Abbildung 55 zeigt den Verlauf der kathodenseitig erfassten Elektrolysegaszusammensetzung für die verwendeten Separatoren. Der Verlauf der Elektrolysegaszusammensetzung über die Versuchsdauer

ist dabei für alle durchgeführten Versuche ähnlich. Die sich einstellenden prozentualen Endwerte bei Versuchsende (40 Ah/l) unterscheiden sich jedoch. So liegt die Endkonzentration für CO_2 beim Versuch ohne Separator bei ca. 17,5 Vol.-%, bei den Versuchen mit den Separatoren FS226E, Celgard 3401 bzw. Celgard 3501 bei ca. 14 Vol.-% und beim Versuch mit dem Separator PVF PPS0113/45 bei ca. 10 Vol.-%. Die CO_2 -Anfangskonzentration beträgt in allen Fällen 0 Vol.-%. Die H_2 -Endkonzentrationen liegen, trotz identischer Anfangskonzentrationen bei Versuchsbeginn von ca. 95 Vol.-% beim Versuch ohne Separator bei ca. 75,0 Vol.-%, bei den Versuchen mit den Separatoren FS226E, Celgard 3401 bzw. Celgard 3501 bei ca. 82,5 Vol.-% und beim Versuch mit dem Separator PVF PPS0113/45 bei ca. 85 Vol.-%. Die Methankonzentration ist bei allen Versuchen über die gesamte Versuchsdauer < 2 Vol.-%.

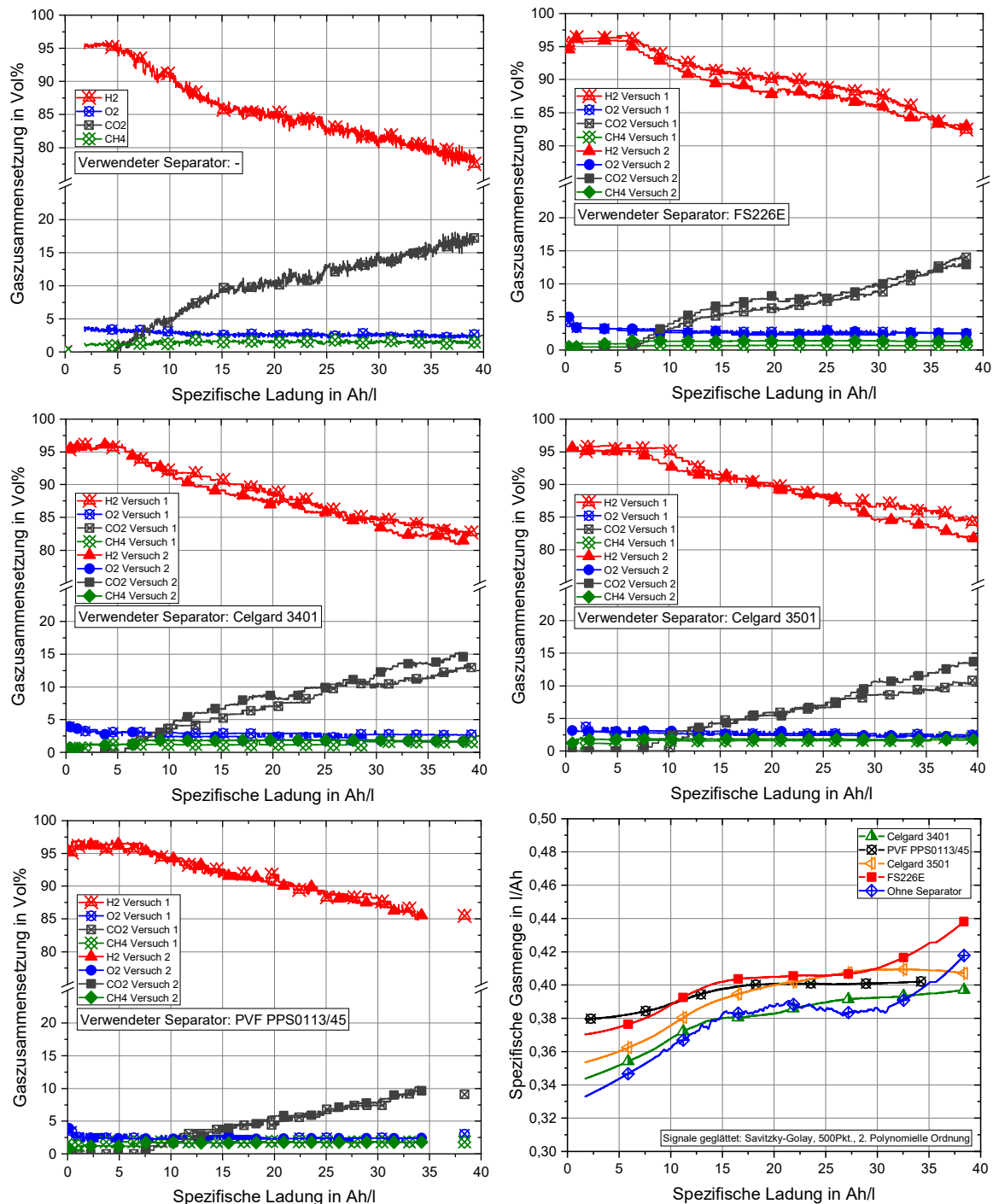


Abbildung 55: Elektrolysegaszusammensetzung der mittels unterschiedlicher Separatoren durchgeführten Elektrooxidationsversuche bei (100 mA/cm² und 3,0 l/min). Rechts unten: Vergleich der spezifischen, kathodenseitig erfassten Gasmengen bei Einsatz unterschiedlicher Separatoren

Ein deutlicher Unterschied im Verlauf der Gaszusammensetzung zu der in Abbildung 49 dargestellten Gaszusammensetzung der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle besteht darin, dass kein Anstieg von Sauerstoff im kathodenseitig erfassten Elektrolysegas zu sehen ist. Dies gilt auch für den Versuch, bei dem kein Separator, sondern nur der in Abbildung 16 dargestellte perforierte Separatorhalter verwendet wird. Der Verlauf und die Endkonzentration von CO_2 im erfassten Elektrolysegas ist jedoch ähnlich hoch wie für die Versuche mit der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle. Zusätzlich zu den Konzentrationsverläufen der Elektrolysegaszusammensetzung ist in Abbildung 55 unten rechts der Verlauf der spezifischen Elektrolysegasmenge über den Versuchszeitraum dargestellt. Die spezifische Gasmenge steigt gemäß der Abbildung unabhängig vom verwendeten Separator bis zum Versuchsende hin an. Die erfasste spezifische Gasmenge ist hierbei jedoch für den Versuch ohne Separator mit einem Anfangswert von ca. 0,33 l/Ah und einem Endwert von 0,42 l/Ah niedriger als für alle Versuche mit Separator. Die spezifische Gasmenge bei Einsatz der Separatoren FS226E und PVF PPS0113/45 ist bis zu einer spezifischen Ladung von ca. 25 Ah/l nahezu identisch, driftet jedoch danach auseinander, sodass für den Separator FS226E zum Versuchsende eine spezifische Gasmenge von 0,44 l/Ah und für den Separator PVF PPS0113/45 zum Versuchsende eine spezifische Gasmenge von 0,40 l/Ah gemessen wird. Die spezifischen Gasmengen für die Separatoren Celgard 3401 bzw. Celgard 3501 bewegen sich zwischen den genannten Werten. Im Vergleich zu den in Abbildung 50 dargestellten spezifischen Gasmengen der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle, bei welcher das gesamte Elektrolysegas der Abwasserelektrolysezelle erfasst wird, zum hier erfassten kathodenseitig entstehenden Elektrolysegas, werden zu Beginn des Versuchs ca. 11 Vol.-% und zum Ende des Versuchs ca. 2 Vol.-% weniger Gas detektiert. Abbildung 56 stellt die spezifischen Wasserstoffmengen prozentual in Bezug auf die theoretisch maximal erzeugbare Wasserstoffmenge dar. Aufgrund der zu Gunsten der Übersichtlichkeit durchgeführten Glättung spiegeln die dargestellten Verläufe daher eher den Verlaufstrend als die exakten Messwerte wieder.

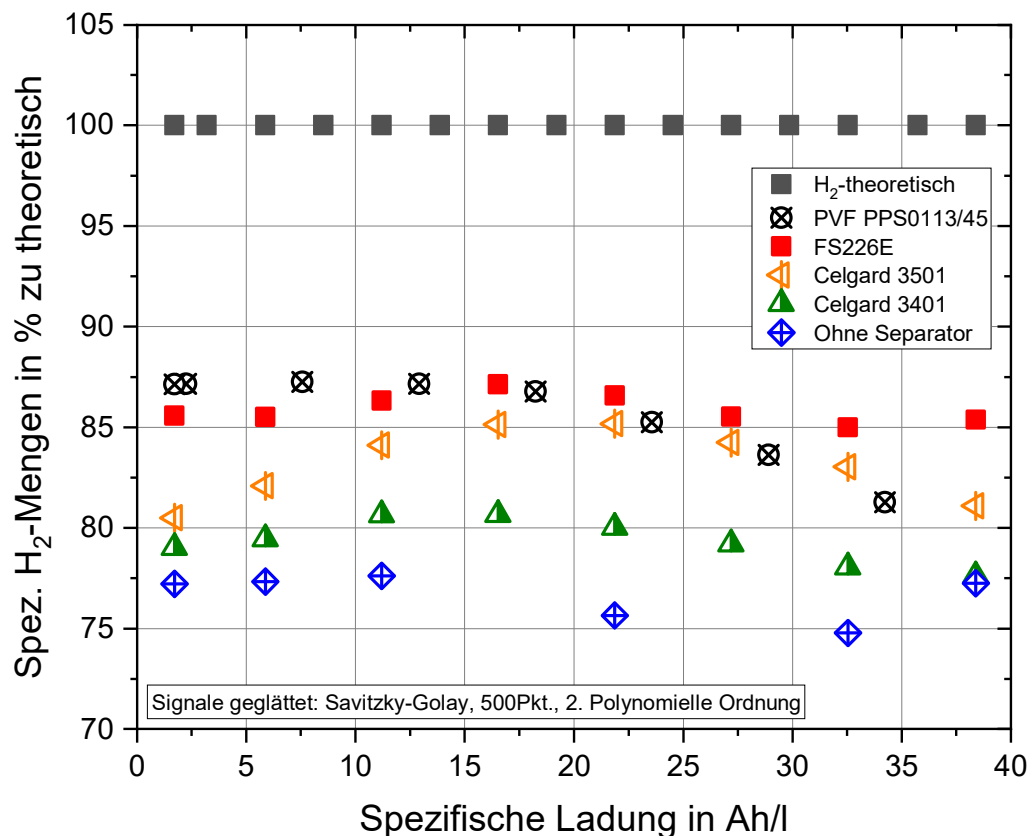


Abbildung 56: Spezifische Wasserstoffmenge aller, gemäß Tabelle 13, erfolgreich durchgeführten Versuchsreihen im Vergleich zur theoretisch maximal erzeugbaren Wasserstoffmenge. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der einzelnen Versuchsreihen. Die Signale wurden nachträglich geglättet

Die detektierten prozentualen Wasserstoffmengen in Bezug auf die theoretisch maximal erzeugbare Wasserstoffmenge unterscheiden sich für die eingesetzten Separatoren deutlich. So kann bei Einsatz keines Separators (jedoch bei eingebautem Separatorhalter) nur ca. 77 Vol.-% des theoretisch, bei der eingesetzten Ladung erzeugbaren Wasserstoffs kathodenseitig erfasst werden. Durch den Einsatz von Separatoren steigt die erfasste H₂-Menge. So können im Schnitt 79 Vol.-% für den Separator Celgard 3401 und 83,6 Vol.-% für den Separator Celgard 3501 des theoretischen Wasserstoffs gemessen werden. Für die Separatoren FS226E und PVF PPS0113/45 werden die höchsten Wasserstoffwerte mit durchschnittlich 85,9 Vol.-% bzw. 85,7 Vol.-% der theoretisch erzeugbaren Menge gemessen.

Auswirkungen des Separators auf die Zellspannung

Die Einbringung eines Separators zur Abtrennung des Wasserstoffs bedingt die Einbringung eines zusätzlichen elektrischen Widerstands, der zu einem Anstieg der Zellspannung führt. Der zusätzliche elektrische Widerstand gliedert sich hierbei in zwei Teilwiderstände, welche sich zum einen auf die elektrischen Eigenschaften des Separators und zum anderen auf die Dicke des Separators und die damit einhergehende Erhöhung des Elektrodenabstands begründen. Tabelle 28 zeigt die Erhöhung der Zellspannung für die getesteten Separatoren.

Tabelle 28: Erhöhung der Zellspannung durch Einbringung der getesteten Separatoren

Separator	FS226E	Celgard 3501	Celgard 3401	PVF PPS0113/45
Separatordicke in μm	150	25	25	99
Gemessene Spannungsdifferenz aufgrund des elektrischen Widerstand des Separators in V bei 100 mA/cm ²	0,32	0,34	0,38	0,65
Berechneter spez. elektrischer Widerstand Separator in $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	3200	3400	3800	6500
Spannungsdifferenz aufgrund der Dicke des Separators in V	$\frac{(id_{sep})}{\sigma}$			

Mit Hilfe der für jeden Separator gemessenen Spannungsdifferenzen kann der elektrische Widerstand berechnet werden und beträgt zwischen 3,2 und 6,5 Ω/cm^2 . Die sich ergebende Spannungsdifferenz aufgrund der Dicke des Separators ist abhängig von der angelegten Stromdichte und der elektrischen Leitfähigkeit des Abwassers und kann in der obigen Tabelle daher nicht pauschal angegeben werden.

6.5.1 Decarbonisierungsergebnisse

Die Auswirkungen der Zugabe von Calciumhydroxid zur elektrooxidativ vorbehandelten wässrigen Endprobe in Hinblick auf den pH-Wert sowie der elektrischen Leitfähigkeit sind in Abbildung 57 bzw. Abbildung 58 dargestellt. Für die durchgeführten Versuche in Abbildung 57 dient die elektrooxidativ vorbehandelte wässrige Phase aus dem Versuch 1 der EO_TCR_100-Versuchsreihe, für die Versuche in Abbildung 58, die elektrooxidativ vorbehandelte wässrige Phase aus dem Versuch 2 derselben Versuchsreihe. Die Zugabe von 45 mg Calciumhydroxid pro Gramm zur vorbehandelten wässrigen Probe EO_TCR_100_V1 führt zu einem nahezu linearen Anstieg des pH-Werts der wässrigen Probe von ca. 8,7 auf 10. Danach erfolgt ein rapider Anstieg auf einen pH-Wert von 12, wofür nur etwa 10 Gramm Ca(OH)₂ pro Gramm wässriger Phase erforderlich sind. Die weitere Zugabe von Calciumhydroxid führt anfänglich zu einem weiteren kleineren Anstieg des pH-Werts auf ca. 12,2, stagniert danach jedoch. Zeitgleich mit dem Anstieg des pH-Werts sinkt die elektrische Leitfähigkeit der vorbehandelten wässrigen Probe von ca. 60 mS/cm auf minimal 8 mS/cm bei einer spezifischen Zugabemenge von ca. 52 Gramm Ca(OH)₂ pro Gramm wässriger Phase. Eine weitere Zugabe von Ca(OH)₂ resultiert in einem

leichten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, bevor diese bei einem Endwert von ca. 9,25 mS/cm stagniert.

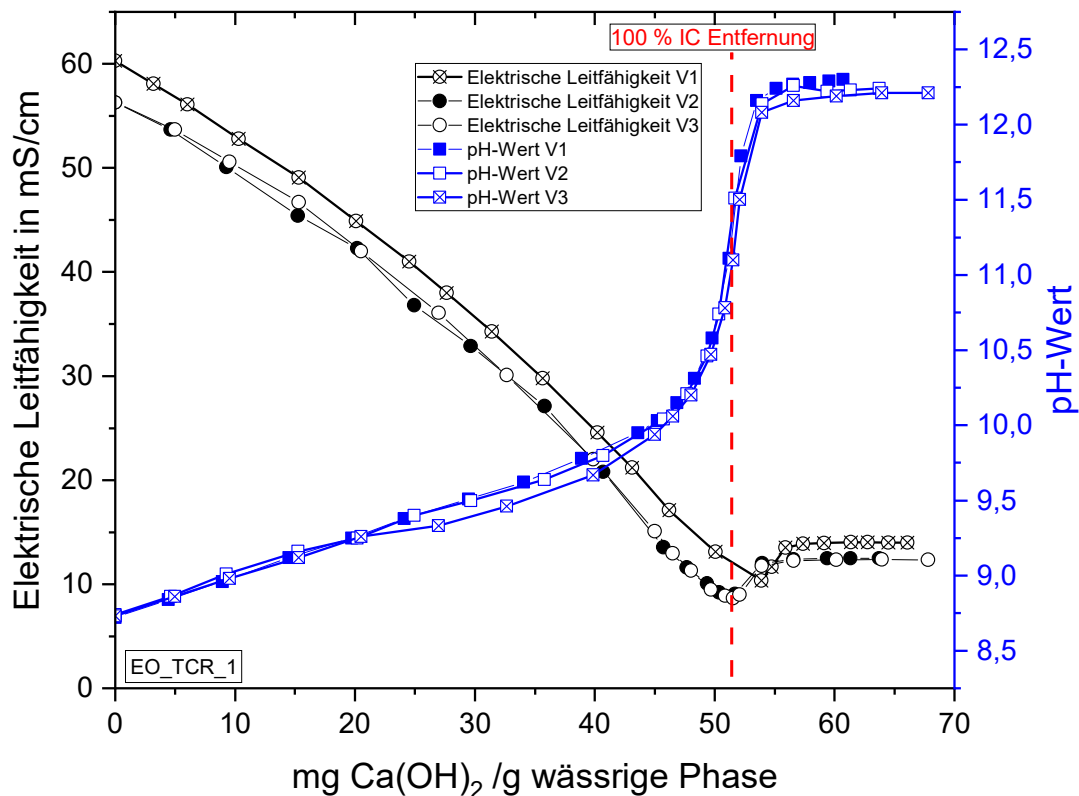


Abbildung 57: Entwicklung der el. Leitfähigkeit sowie des pH-Werts bei der Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs aus der elektrooxidativ vorbehandelten wässrigen Phase EO_TCR_100 – Versuch 1 durch Zugabe von Ca(OH)_2

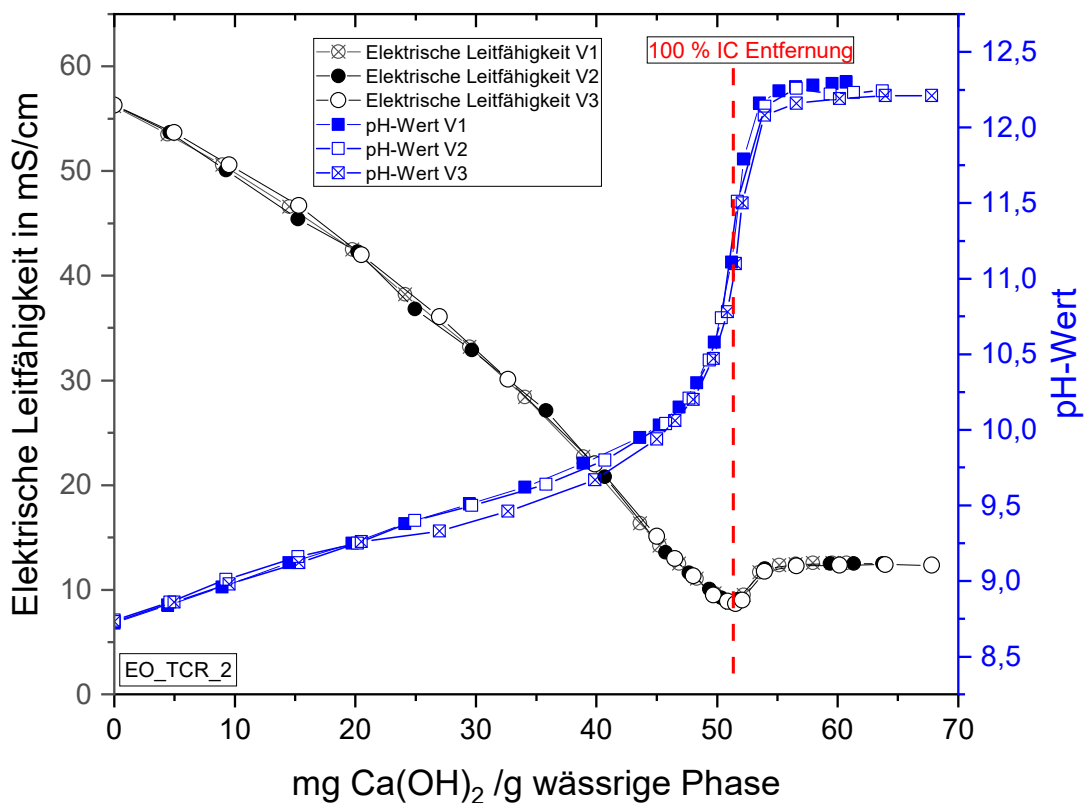


Abbildung 58: Entwicklung der el. Leitfähigkeit sowie des pH-Werts bei der Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs aus der elektrooxidativ vorbehandelten wässrigen Phase EO_TCR_100 – Versuch 2 durch Zugabe von Ca(OH)_2

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit sowie des pH-Werts der in Abbildung 58 dargestellten EO_TCR_100_V2 Endprobe sowie die sich einstellenden Endwerte sind identisch mit den in Abbildung 57 dargestellten Ergebnissen.

Abbildung 59 a) zeigt sich absetzende Kalkausfällungen nach der Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Abbildung 59 b) zeigt die Filterung des sich abgesetzten Calciumcarbonats aus der wässrigen Phase und Abbildung 59 c), das nach Trocknung bei 105 °C in einem Muffelofen gewonnene Calciumcarbonat.



Abbildung 59: a) Suspension aus wässriger Phase und CaCO_3 , b) Abtrennung der Suspension mittels 15 µm Filterpapier und c) Getrocknetes CaCO_3

Das gewonnene Calciumcarbonat wurde von der Firma Sebald Zement GmbH, Pommelsbrunn auf seine chemische Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF) und auf seine Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugung untersucht. Den Analysen nach besteht das gewonnene Calciumcarbonat zu 100 % aus CaCO_3 und weist keine größeren Verunreinigungen auf. Die Partikelverteilung entspricht einer Normalverteilung. Die durchschnittliche Partikelgröße beträgt 6,34 µm, wobei 50 % aller Partikel kleiner als 4,41 µm und 90 % aller Partikel kleiner als 13,85 µm sind. Die entsprechenden Analysen befinden sich im Anhang dieser Dissertation.

6.5.2 Strippungsergebnisse

Die Entfernung des TAN-Stickstoffs stellt den letzten Schritt der entwickelten Reinigungsstrategie dar. Nachfolgend werden daher die Ergebnisse der durchgeführten Laborversuche mit und ohne Vorbehandlung der wässrigen Phase vorgestellt.

Mit Vorbehandlung der wässrigen Phase

Abbildung 60 stellt die zugehörigen Laborversuche für die elektrooxidativ vorbehandelten und von anorganischen Kohlenstoff befreiten wässrigen TCR®-Ausgangsproben EC_TCR_100-Versuch 1 und 2 dar. Bei diesen Proben kann der TAN-Stickstoff aufgrund der vorher erfolgten pH-Wertanhebung mittels Kalkmilch zügig entfernt werden. Die Abnahme des relativen TAN-Stickstoffs der wässrigen Ausgangsprobe erfolgt dabei in exponentieller Form zuerst rasch, flacht mit abnehmender Konzentration deutlich ab und stagniert zum Versuchsende. So können ca. 65 % des TAN-Stickstoffs mit einer spezifischen Luftmenge von 38,3 $\text{l}_{\text{Luft}}/\text{g}_{\text{NH}_3}$ entfernt werden. Für die Entfernung von ca. 88 % bzw. 90 % des TAN-Stickstoffs ist jedoch bereits eine spezifische Luftmenge von 84,2 $\text{l}_{\text{Luft}}/\text{g}_{\text{NH}_3}$ bzw. 110,4 $\text{l}_{\text{Luft}}/\text{g}_{\text{NH}_3}$ erforderlich. Nach der Entfernung von ca. 90 % des TAN-Stickstoffs kann durch das Einblasen von Luft keine weitere TAN-N Reduzierung der wässrigen Phase erreicht werden.

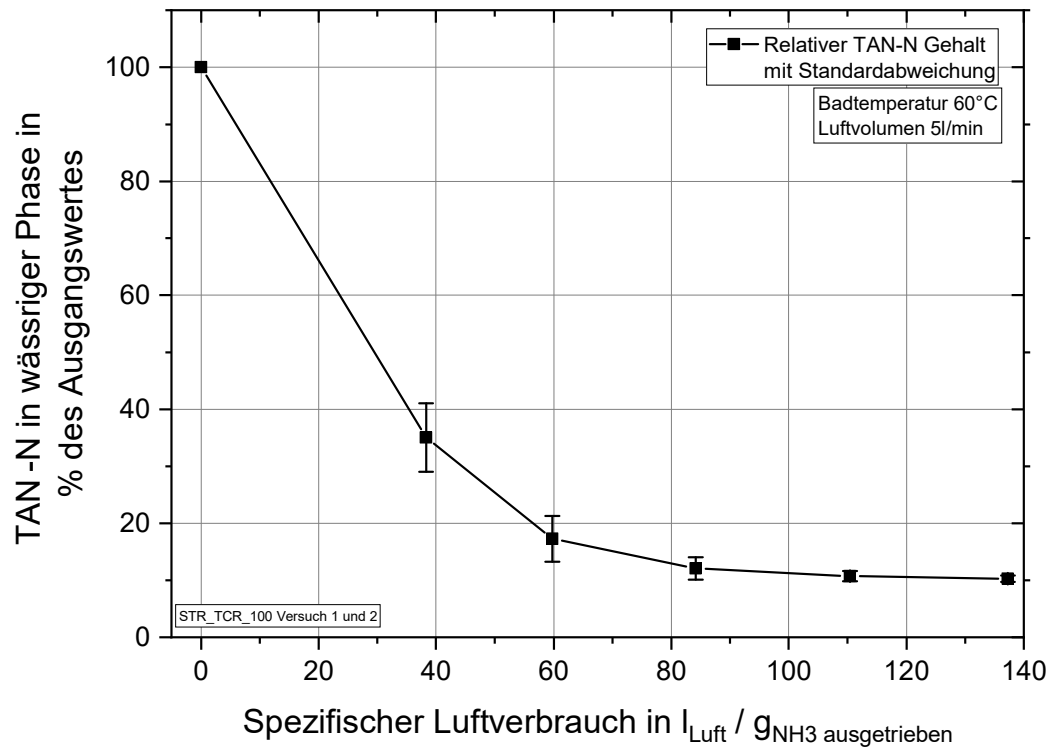


Abbildung 60: Ammoniakstrippung mittels Luft aus der wässrigen Phase nach elektrooxidativer Behandlung und Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs. Ausgangsproben: EC_TCR_100-Versuch 1 und 2. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche. Die Standardabweichung ist dabei als Fehlerbalken dargestellt

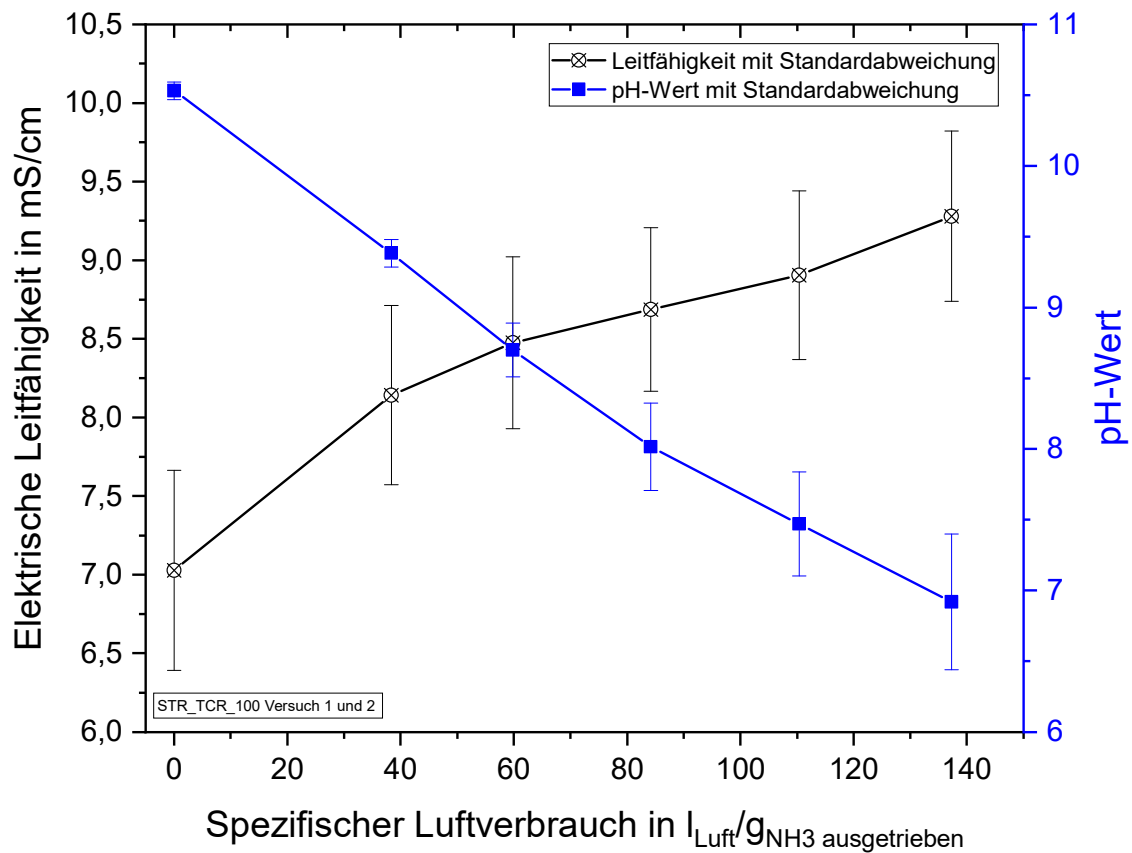


Abbildung 61: Entwicklung des pH-Werts und der el. Leitfähigkeit der elektrooxidativ vorbehandelt und von anorg. Kohlenstoff befreiten wässrigen Phase während der Entfernung des TAN-Stickstoffs durch Lufteinblasung

Der Verlauf des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit der elektrooxidativ vorbehandelten und von anorganischen Kohlenstoff befreiten wässrigen Phase ist in Abbildung 61 dargestellt. Der pH-Wert nimmt dabei mit fortschreitender Ammoniakstrippung linear von einem Ausgangswert von 10,5 auf 6,9 bis Versuchsende ab. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt im Gegensatz dazu während der Strippung nahezu konstant von anfänglich 7,0 mS/cm auf 9,3 mS/cm zu.

Das aus der vorbehandelten wässrigen Phase ausgestrippte Ammoniak wurde wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben in eine mit einer wässrigen Schwefelsäure gefüllten Waschflasche geleitet mit dem Ziel, das Ammoniak in Form von möglichst reinem Ammoniumsulfat rückzugewinnen. Abbildung 62 a) zeigt die klare Ammoniumsulfatlösung nach Beendigung des Ammoniakstrippversuchs, Abbildung 62 b) das nach Destillation und Trocknung rückgewonnene Ammoniumsulfat-Salz.

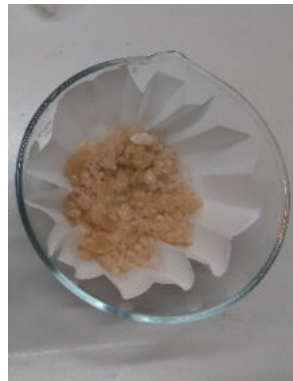


Abbildung 62: a) Klare, wässrige Ammoniumsulfatlösung, b) Rückgewonnenes Ammoniumsulfat

Die rückgewonnene Ammoniumsulfatlösung wurde auf seine Eignung als Ammoniumsulfatdünger bei der GFR mbH, Würzburg analysiert. Die geforderten Mindestgehalte an Stickstoff sowie Schwefel werden dabei eingehalten. Eine Analyse bzgl. potentieller Schwermetalle wurde jedoch noch nicht durchgeführt. Neben den Gehalten an Stickstoff und Schwefel sind niedrige Schwermetallgehalte allerdings Voraussetzung für die Zulassung als landwirtschaftlicher Dünger. Eine Aussage über die Eignung der rückgewonnenen Ammoniumsulfatlösung als landwirtschaftlicher Dünger kann daher erst nach Abschluss aller Analysen erfolgen.

Ohne vorherige Vorbehandlung der wässrigen Phase

Die Ammoniakstrippung aus der unbehandelten wässrigen Phase führt trotz dem sauren Wäscher vorgeschalteten Zwischenkühlers und des basischen Wäschers zu einer Verschleppung von Organik in die wässrige Schwefelsäure und damit zu einer verunreinigten Ammoniumsulfatlösung mit bräunlicher Färbung. Ein Bild der mit Organik verunreinigten Ammoniumsulfatlösung ist in Abbildung 76 im Anhang dargestellt. Zudem kann auch nach mehrstündiger Versuchsdurchführung bei identischer Badtemperatur von 60 °C und zugeführtem Luftvolumen von 5 l/min ohne vorherige Anhebung des ursprünglichen pH-Werts von 9,4 nahezu kein Ammoniak aus der wässrigen Phase gestrippt werden. So ist der TAN-N Gehalt der wässrigen TCR-Phase mit 33,0 g/l nahezu unverändert zur Ausgangskonzentration von 34,2 g/l. Auch durch die Erhöhung der Badtemperatur auf 70 °C kann keine effektive Ammoniakentfernung erreicht werden. Erst durch Zugabe von Kaliumhydroxid (KOH) kann eine Ammoniakstrippung auf eine Endkonzentration der wässrigen Phase von 2,8 g/l erreicht werden.

6.6 Ergebnisse der Simulation der Elektrooxidationsbetriebskosten

Anhand der in Kapitel 5.6.1 durchgeführten Herleitung der theoretischen Zusammenhänge zwischen den verwendeten Prozessparametern und den Betriebskosten werden unter Berücksichtigung der Versuchsergebnisse aus Kapitel 6.5 Simulationen zu den entstehenden Betriebskosten der

Abwasserelektrolysezelle mit den in Tabelle 29 aufgeführten Parametern und Annahmen durchgeführt.

Tabelle 29: Simulationsparameter basierend auf durchgeführten Elektrooxidationsversuchen zur Berechnung der Betriebskosten der Abwasserelektrolysezelle

Parameter		Wert/Wertebereich
CSB-Konzentration in g/l		50-100
Durchschnittliche Stromeffizienz (ICE) in %		50-100
Angelegte Stromdichte in mA/cm ²		50-100
Durchschn. Effizienz der Wasserstoffentstehung (η_{HER}) in %		50-100
Ø Elektrische Leitfähigkeit in mS/cm		50
Elektrodenabstand in mm		2
Annahmen	Theoretisch	Real
Effizienz Rückverstromung	1	1
Effizienz Wasserstoffabtrennung	1	0,85 (Mittelwert Versuche mit PVF PPS0113/45-Separator)
Spezifischer elektrischer Widerstand Separator in mΩ * cm ²	-	6500 (PVF PPS0113/45)
Separatordicke in mm	-	0,099 (PVF PPS0113/45)

Die Betriebskosten werden dabei jeweils für die in Tabelle 30 gelisteten und sich teilweise aus den Elektrooxidationsversuchsreihen EO_TCR_100 bzw. EO_TCR_50 ergebenden Parametern berechnet.

Tabelle 30: Simulationsparameter zur Berechnung der Betriebskosten der Abwasserelektrolysezelle

Versuch	EO_TCR_100	EO_TCR_50
Stromdichte in mA/cm ²	100	50
Stromkosten in €/kWh	0,15	0,30
Ø Zellspannung in V	5,3	4,4
Theoretische Spannungszunahme aufgrund des Elektrolytwiderstandes in V	0,41	0,21
Berechnete Zellspannung ohne Spannung aufgrund des Elektrolytwiderstandes in V (= V_0 in Gleichung 24)	4,89	4,19

Die Simulationsergebnisse werden anhand von Konturdiagrammen in der Abbildung 63 bis Abbildung 66 veranschaulicht. Mit Hilfe dieser Art von Diagramm ist es möglich, den Einfluss von zwei anstatt nur von einer Variablen auf das Ergebnis darzustellen. Auf der x- und y-Achse sind die Variablen aufgetragen, das Ergebnis selbst wird in Form einer farbigen Kontur innerhalb des Diagramms dargestellt. Die zugehörige Farblegende ist rechts davon abgebildet.

Die spezifischen Betriebskosten der Abwasserelektrolysezelle ohne Wasserstoffrückgewinnung ergeben sich bei einer Stromdichte von 100 mA/cm², einem Strompreis von 0,15 €/kWh und einer el. Leitfähigkeit von 48,3 mS/cm in Abhängigkeit der durchschnittlichen Stromausbeute sowie einer betrachteten CSB-Konzentration der wässrigen Phase von 20-100 g/l auf 100-533 €/m³. Die Betriebskosten mit Rückgewinnung von Wasserstoff unter Berücksichtigung des Einsatzes des Separators PVF PPS 0113/45 führt zu ähnlichen Betriebskosten im gleichen CSB-Bereich. Die theoretische Energieeinsparung, dargestellt in c), bewegt sich für Zellspannungen zwischen 3-10 V und Wasserstoffgestehungseffizienzen von 50-100 % zwischen 6-44 %. Unter Berücksichtigung der zusätzlichen Spannungsabfälle durch die Einbringung des Separators verursacht durch den zusätzlichen Elektrodenabstand durch die Separatordicke (dargestellt in e)) und des elektrischen Widerstands des eingesetzten Separators (dargestellt in f)) sinkt die mögliche Einsparung auf 4-30 %.

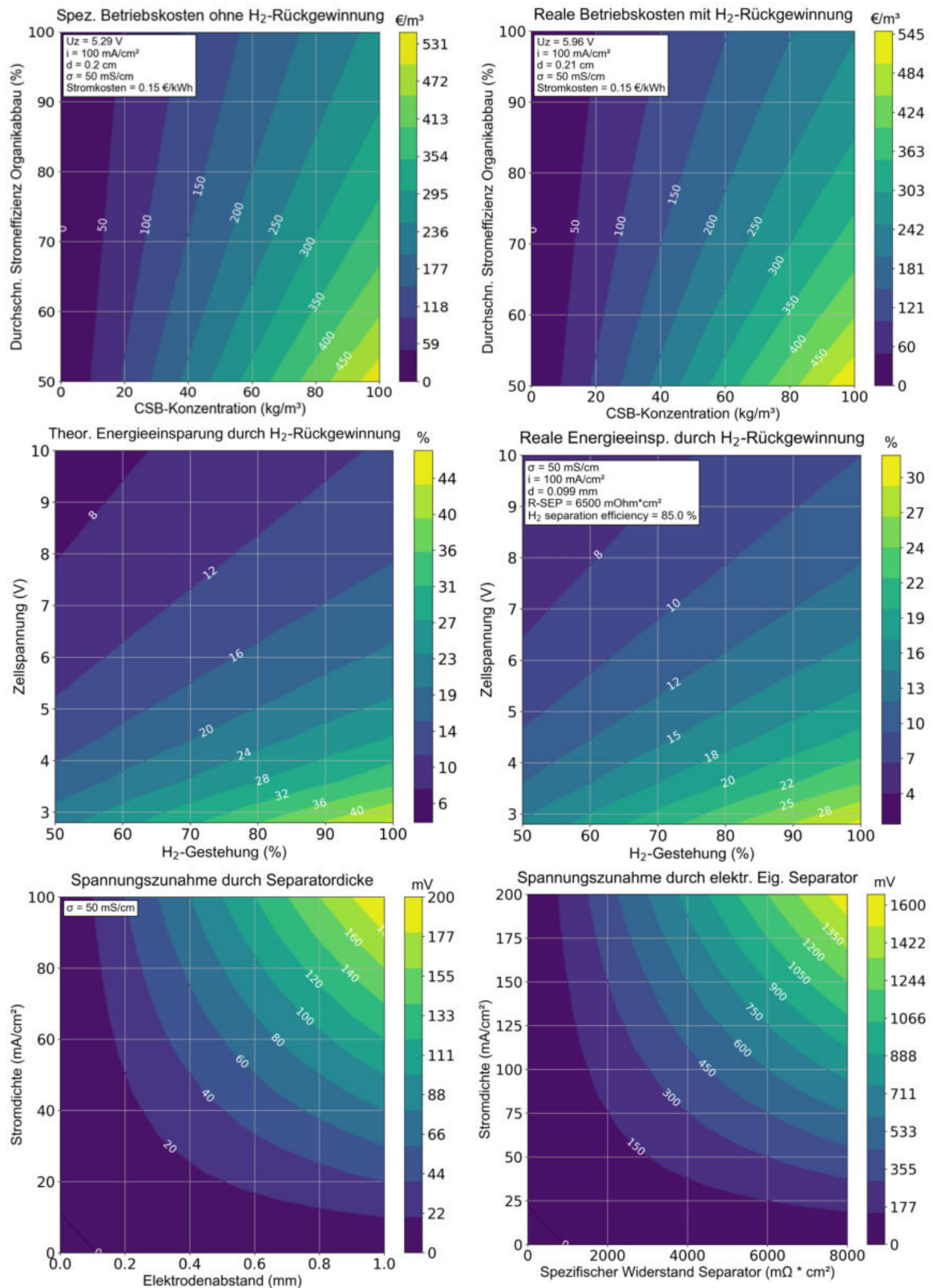
Stromdichte 100 mA/cm², Stromkosten 15 ct/kWh


Abbildung 63: Simulationsergebnisse für eine Stromdichte von 100 mA/cm² und Stromkosten von 15 ct/kWh. a) Spezifische Betriebskosten ohne H₂-Rückgewinnung, b) Reale Betriebskosten mit H₂-Rückgewinnung, c) Theoretische Energieeinsparung durch H₂-Rückgewinnung, d) Reale Energieeinsparung durch H₂-Rückgewinnung, e) Spannungszunahme durch Separatordicke, f) Spannungszunahme durch elektrische Eigenschaften des Separators

Stromdichte 100 mA/cm², Stromkosten 30 ct/kWh

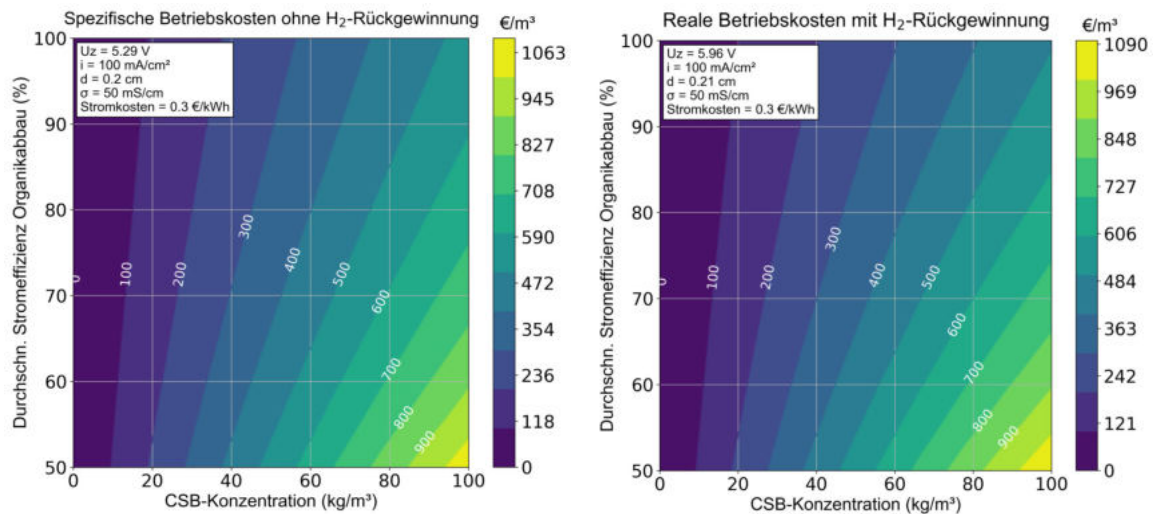
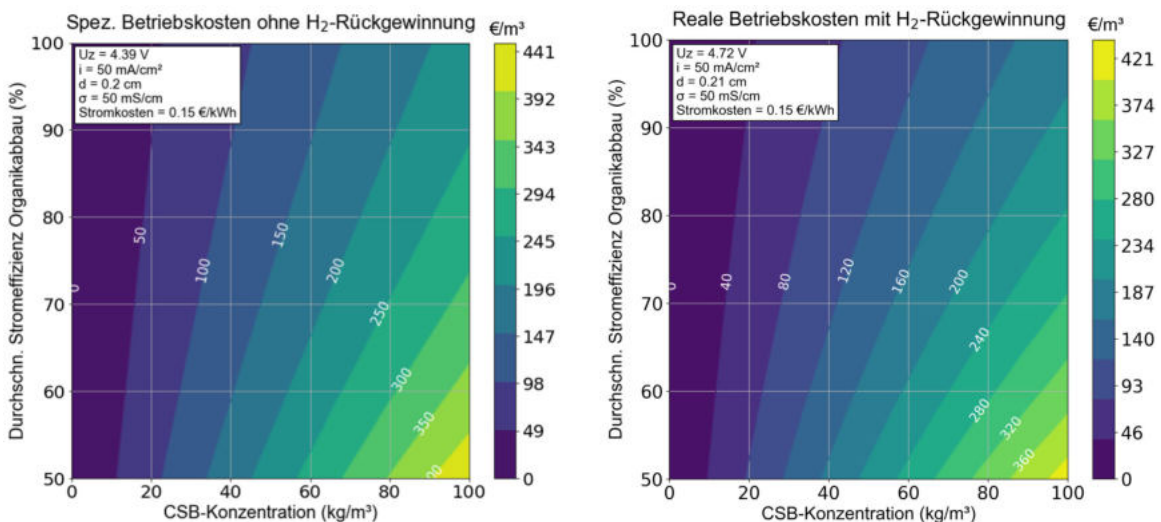


Abbildung 64: Simulationsergebnisse für eine Stromdichte von 100 mA/cm² und Stromkosten von 30 ct/kWh. a) Spezifische Betriebskosten ohne H₂-Rückgewinnung, b) Reale Betriebskosten mit H₂-Rückgewinnung

Bei Stromkosten von 0,30 €/kWh und identischen Annahmen verdoppeln sich die Betriebskosten der Abwasserelektrolysezelle ohne Wasserstoffrückgewinnung auf 200-1066 €/m³. Für die Betriebskosten mit Rückgewinnung von Wasserstoff unter Berücksichtigung des Einsatzes des Separators PVF PPS 0113/45 ergeben sich analog zu den Betriebskosten bei 0,15 €/kWh ähnliche Betriebskosten wie ohne Wasserstoffrückgewinnung bei 0,30 €/kWh.

Stromdichte 50 mA/cm², Stromkosten 15 ct/kWh

Bei einer angelegten Stromdichte von 50 mA/cm² aber ansonsten identischen Parametern ergeben sich bei der betrachteten CSB-Konzentration der wässrigen Phase von 20-100 g/l und ohne Wasserstoffrückgewinnung Betriebskosten von 85-441 €/m³. Die Betriebskosten mit Rückgewinnung von Wasserstoff unter Berücksichtigung des Einsatzes des verwendeten Separators führen zu leicht niedrigeren Betriebskosten von 80-421 €/m³ im gleichen CSB-Bereich.



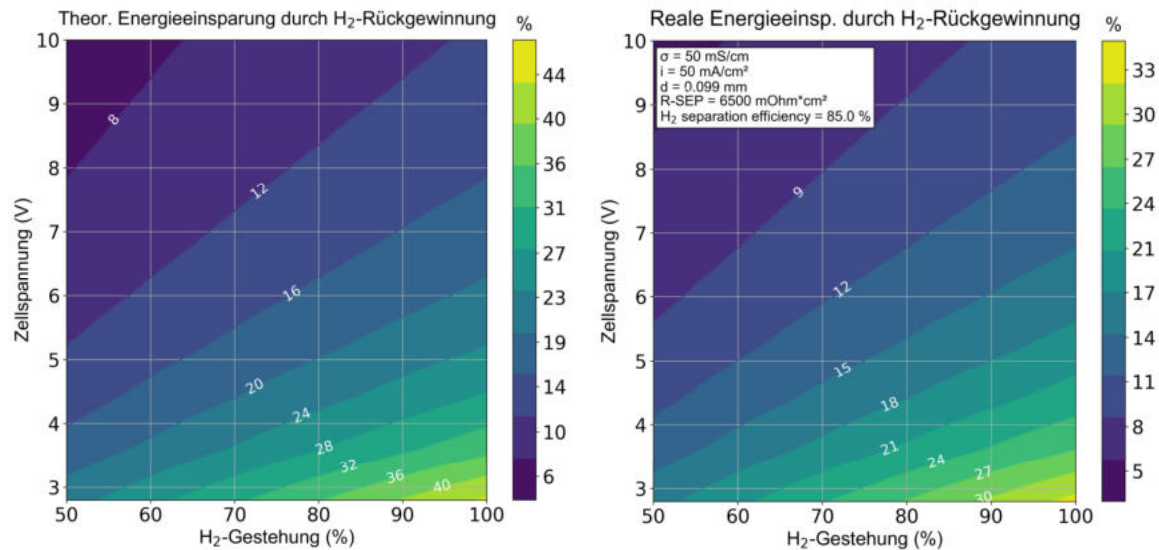


Abbildung 65: Simulationsergebnisse für eine Stromdichte von 50 mA/cm^2 und Stromkosten von 15 ct/kWh . a) Spezifische Betriebskosten ohne H_2 -Rückgewinnung, b) Reale Betriebskosten mit H_2 -Rückgewinnung, c) Theoretische Energieeinsparung durch H_2 -Rückgewinnung, d) Reale Energieeinsparung durch H_2 -Rückgewinnung

Stromdichte 50 mA/cm^2 , 30 ct/kWh

Bei Stromkosten von $0,30 \text{ €/kWh}$ und identischen Annahmen verdoppeln sich die Betriebskosten der Abwasserelektrolysezelle ohne Wasserstoffrückgewinnung auf $170\text{--}882 \text{ €/m}^3$. Die Betriebskosten mit Rückgewinnung von Wasserstoff unter Berücksichtigung des Einsatzes des verwendeten Separators führen zu leicht niedrigeren Betriebskosten von $160\text{--}842 \text{ €/m}^3$ im gleichen CSB-Bereich.

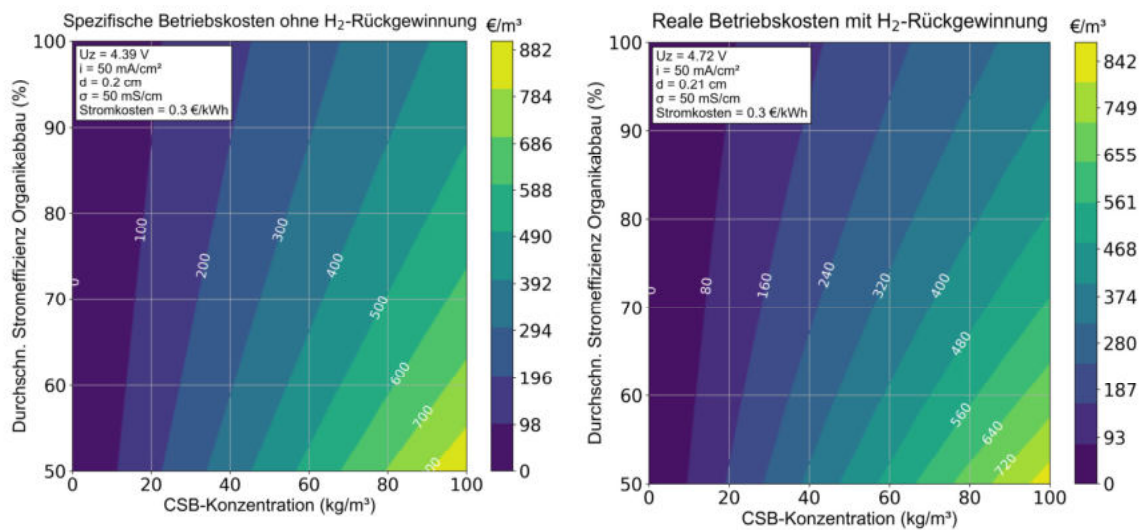


Abbildung 66: Simulationsergebnisse für eine Stromdichte von 50 mA/cm^2 und Stromkosten von 30 ct/kWh . a) Spezifische Betriebskosten ohne H_2 -Rückgewinnung, b) Reale Betriebskosten mit H_2 -Rückgewinnung

7 Diskussion

7.1 Produktwassermenge der entstehenden wässrigen Phase

Abbildung 67 vergleicht die gewonnene Produktwassermenge mit Literaturwerten für nichtkatalytische Pyrolyseverfahren. Dies erlaubt eine Einordnung der anfallenden Menge an Produktwasser im Vergleich zu anderen Pyrolyseverfahren.

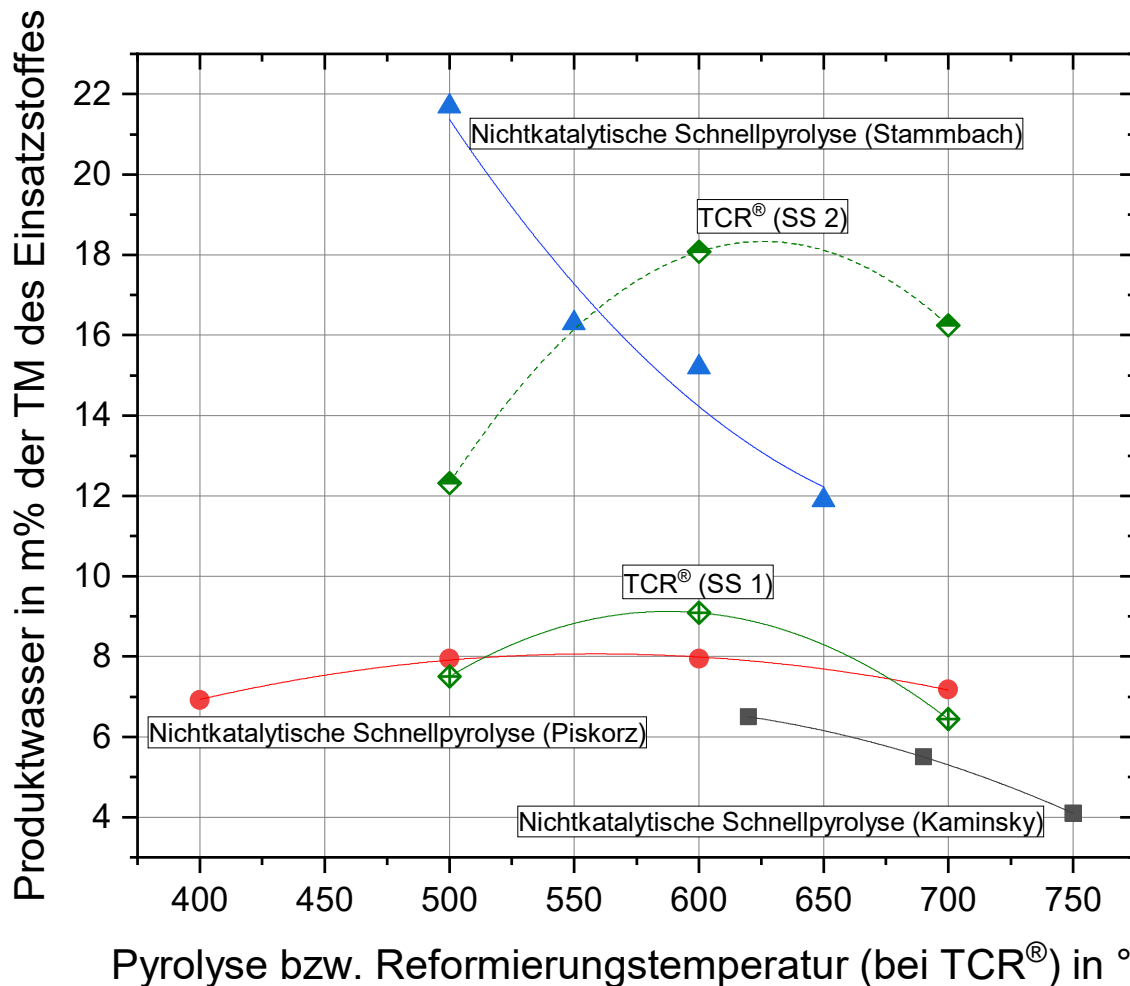


Abbildung 67: Vergleich des Produktwasseranfalls mit dem Produktwasseranfall aus nichtkatalytischen Schnellpyrolyseverfahren beschrieben in [12, 57, 67]

Die absolute Menge des Produktwassers von SS2 ist für jede getestete TCR®-Reformierungstemperatur 1,6- bis 2,5-mal höher. Der Grund dafür ist noch ungewiss, es wird jedoch vermutet, dass die Anfangsfeuchte des Einsatzstoffes eine Rolle spielt, da die chemische Zusammensetzung der Einsatzstoffe sehr ähnlich und die TCR®-Prozessparameter während der Versuche identisch waren. Ein Vergleich der gewonnenen Ergebnisse für die produzierte Produktwassermenge mit Ergebnissen aus der Literatur ist in Abbildung 67 dargestellt. Die Abbildung zeigt mit Ausnahme der von Stammach et al. publizierten Werte eine Abnahme der Produktwassermenge nach Erreichen einer bestimmten Pyrolyse/Reformingtemperatur. Eine mögliche Erklärung für die gewonnenen Ergebnisse könnte sein, dass mit steigender Pyrolysetemperatur der Abbau der Biomasse und damit auch die primär produzierte Produktwassermenge zunimmt. Ab einer bestimmten Temperatur tragen jedoch Sekundärreaktionen zwischen den Pyrolysegasen und dem Karbonisat zur nachträglichen Verringerung des primär gebildeten Produktwassers bei. Dabei scheinen die in Tabelle 31 aufgelisteten Reaktionen eine Schlüsselrolle zu spielen.

Tabelle 31: Mögliche Gas-Karbonisat-Sekundärreaktionen, welche zu einer Veränderung der Menge des primär entstandenen Produktwassers führen

Haupt-Sekundärreaktionen	Enthalpie in kJ/mol
$\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$	+172
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	+131
$\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	-111
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$	+206
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (WGSR)	-41,2
$\text{C} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$	-74,8

Von allen in Tabelle 31 aufgezeigten möglichen Sekundärreaktionen dürfte die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGSR) den größten Einfluss auf den Rückgang der Produktwassermenge ab einer Temperatur von ca. 600 °C haben. Bei dieser Temperatur beginnt die Reaktionskinetik die Produktionsrate von primärem Produktwasser aus der Zersetzung der Biomasse zu übertreffen, was zu einem Rückgang der anfallenden wässrigen Phase, bezogen auf die eingesetzte Trockenmasse des Einsatzstoffes führt. Ein weiterer Hinweis auf den Einfluss der WGSR ist der deutlich ansteigende Wasserstoffgehalt im Synthesegas, der ab dieser Temperatur festgestellt wurde [14]. Eine Möglichkeit, diese Annahmen zu verifizieren, könnten TCR®-Versuche mit Postreformer über 700 °C sein. Die Wasser-Gas-Shift-Reaktionsenthalpie bei diesen Temperaturen wird positiv und die Reaktion kommt zum Erliegen. Dies sollte dann den Rückgang des produzierten Produktwassers stoppen.

7.2 Chemische Zusammensetzung der wässrigen Phase

Vergleicht man die in Tabelle 24 angegebenen Werte der in der Wasserphase gefundenen Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff mit den in [21] angegebenen Werten des dort verwendeten nichtkatalytischen Schneltpyrolyseprozesses, stellt man deutlich niedrigere Kohlenstoffwerte, aber erhöhte Stickstoffwerte fest. Der exemplarisch für die wässrige Phase aus dem Versuch TCR®300 V12 gemessene durchschnittliche Wassergehalt wird zu 71,3 % ermittelt, was mit den Werten von Azuara et al. in [21] vergleichbar ist. Ein Vergleich der CSB-Analyseergebnisse mit Literaturwerten zeigt, dass die wässrige Phase mit einem durchschnittlichen CSB-Wert von 90.030 mg/l relativ niedrige CSB-Werte im Vergleich zu anderen Trockenkonversionstechnologien aufweist. Im Hinblick auf den CSB-Wert ist die wässrige Phase damit eher mit wässrigen Phasen aus thermochemischen Nasskonversionstechnologien zu vergleichen, die jedoch im Gegensatz zur TCR®-Technologie eine deutlich erhöhte Menge an anfallender wässriger Phase aufweisen[17–20]. Das Verhältnis des chemischen Sauerstoffbedarfs zum organischen Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase beträgt im Schnitt 2:1 und weicht damit von dem in der Literatur angegebenen Wert von etwa 3:1 ab [17, 18]. Damit ist theoretisch für die Oxidation der organischen Inhaltsstoffe der wässrigen Phase spezifisch weniger Sauerstoff erforderlich als bei den in der Literatur angegebenen wässrigen Phasen. Eine Aussage über die genaue Zusammensetzung bzw. der Abbaufähigkeit oder der Toxizität der wässrigen Phase kann damit aber nicht getroffen werden [68].

Im Hinblick auf den Stickstoffgehalt befinden sich die untersuchten wässrigen Phasen mit einem durchschnittlichen TN_b -Wert von 44.338 mg/l im eher oberen Bereich der angegebenen Literaturwerte von einigen Gramm bis zu einem Dutzend Gramm pro Liter [21]. Ein Blick auf Abbildung 27 zeigt, dass der Großteil mit durchschnittlich 81 % des Stickstoffs der wässrigen Phase in Form von anorganischem Stickstoff als Ammoniak/Ammonium-Stickstoff vorliegt. Der restliche Stickstoff ist organischer Natur (inkl. Blausäure), stammt zum allergrößten Teil aus der Zersetzung von Aminosäuren und liegt, wie in Abbildung 28 ersichtlich, hauptsächlich in Form von Nitrilen, Azinen und Azolen vor. Laut Literatur scheint NH_3 -N hauptsächlich aus der Konversion von Aminosäuren zu entstehen, wobei HCN bevorzugt aus Pyridin-Stickstoff bei Konversionstemperaturen von 400-600 °C entsteht [22]. An dieser Stelle wird offensichtlich, dass die chemische Zusammensetzung der wässrigen Phase direkt von der chemischen Zusammensetzung des Klärschlammes, welcher für die Konversion verwendet wird, abhängig ist.

Kommunaler Sekundärschlamm, welcher zu hohen Maße aus toter Bakterienmasse besteht, sollte daher eine wässrige Phase erzeugen, welche höhere Werte an $\text{NH}_3\text{-N}$ aufweist als Primärschlamm, welcher hauptsächlich aus organischen Stoffen wie Fäkalien, Gemüse, Obst, Textilien oder Papier besteht. Weitere, im Rahmen der Arbeit durchgeführte, gaschromatographische Untersuchungen analog zu den hier gezeigten Untersuchungen für Klärschlamm zeigen, dass die Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der wässrigen Phase vom verwendeten Einsatzstoff unabhängig von der Art des Einsatzstoffes ist. So weisen zum Beispiel untersuchte holzartige Einsatzstoffe hohe Keton und Phenolgehalte sowie niedrige Stickstoffgehalte auf. Einsatzstoffe aus Gärresten besitzen sowohl Phenolverbindungen als auch Stickstoffverbindungen. Entsprechende GC-MS-Analysen sind im Anhang in der Abbildung 71 und Abbildung 72 dargestellt. Die sich also im Anhang befindliche Abbildung 75 zeigt das, aufgrund der chemischen Zusammensetzung der wässrigen Phasen, farbliche Spektrum unterschiedlicher Einsatzstoffe.

Neben der Zusammensetzung des organischen Stickstoffs zeigen die gaschromatographischen Analysen in Abbildung 28, dass der organische Kohlenstoff vor allem neben den bereits genannten Nitrilen, Azinen und Azolen in Form von Carbonsäuren und Phenolen vorliegt. Wie in Abbildung 28 ersichtlich, scheint es eine Anhäufung gewisser Abbauprodukte in der wässrigen Phase zu geben; jedoch sollte eine Aussage über deren Konzentration mit Vorsicht getroffen werden, da die thermochemische Konversion des Klärschlammes hauptsächlich auf Radikalreaktionen beruht und diese von Natur aus nicht-selektiv verlaufen.

Neben dem organischen Kohlenstoff weist die wässrige Phase aus Klärschlamm mit 44 % des gesamten Kohlenstoffs eine große Menge an anorganischem Kohlenstoff in Form von gelöstem CO_2 , sowie den entsprechenden Hydrogencarbonat- und Carbonat-Ionen auf.

Zusammen mit den hohen Ammoniakkonzentrationen macht dies die wässrige Phase zu einem äußerst stabilen Doppelpuffer-System mit einem pH-Wert von durchschnittlich 9,34. Eine Erniedrigung bzw. eine Anhebung des pH-Werts erfordert daher die Zugabe großer Mengen an Säure bzw. Basen. Zudem sorgt der hohe Anteil an anorganischem Kohlenstoff, der bei diesem pH-Wert vor allem aus Hydrogencarbonat- und Carbonat-Verbindungen besteht, für die sehr hohe elektrische Leitfähigkeit von durchschnittlich 117,5 mS/cm, welche bereits mit der Leitfähigkeit konzentrierter Säuren vergleichbar ist.

Die unterschiedlichen resultierenden Farben der wässrigen Phasen aus Klärschlamm von bernsteingelb bis zu einer rötlichen Farbe deuten analog zu den gaschromatographischen Untersuchungen in Abbildung 28 auf eine stets individuelle Zusammensetzung der wässrigen Phasen hin, wenn auch die Hauptkomponenten der wässrigen Phasen gleich sind. Eine mögliche Erklärung der unterschiedlichen resultierenden Farben kann in dem Vorhandensein unterschiedlicher Phenol-, Azol-, bzw. Azinverbindungen liegen, welche selbst oder jeweils Ausgangsstoffe chromophorer Verbindungen sind. Bei längerer Lagerung zeigt die wässrige Phase eine Neigung zum Nachdunkeln. So erscheinen anfänglich gelbliche Proben nach einer gewissen Zeit bräunlich. Grund hierfür könnten Polymerisationsreaktionen durch den Kontakt mit Luft bzw. mit Sonnenlicht sein. Untersuchungen zur Klärung des Phänomens werden im Rahmen der Arbeit nicht durchgeführt. Der stechende Geruch der wässrigen Phase aus Klärschlamm kann größtenteils durch die hohe Ammoniakkonzentration erklärt werden. Ammoniak weist bei 20 °C einen Dampfdruck von 8,57 bar auf und neigt daher stark zum Ausdampfen. Zusätzlich zu Ammoniak kann der Geruch je nach Vorhandensein von leichtflüchtigen organischen Verbindungen wie z.B. Acetonitril bzw. verschiedener Phenolverbindungen variieren.

Zusammenfassend kann die wässrige Phase daher, bedingt durch ihren thermochemischen Ursprung, als sehr komplex beschrieben werden, welche ein breites Spektrum von organischen und anorganischen Komponenten aufweist. Einige dieser Verbindungen, wie Phenole und Nitrile sind für

die aerobe biologische Behandlung, z. B. in einer klassischen Kläranlage, persistent und wirken zudem hemmend. Daher ist einer biologischen Reinigung ein physikalisch-chemischer Vorbehandlungsschritt vorzuschalten.

Zudem zeigt die wässrige Phase ein ausgeprägtes Pufferverhalten auf und ist im Vergleich zu anderen Abwässern elektrisch sehr gut leitend.

7.2.1 Effekte der verwendeten Kondensationstechnologie

An dieser Stelle soll abschließend auf Menge und Zusammensetzung der wässrigen Phase sowie als Ausgangspunkt für sich ggf. an diese Arbeit anschließende Untersuchungen auf den Einfluss unterschiedlicher Kondensationstechnologien zur Auskondensierung der reformierten Pyrolysegase eingegangen werden.

Wie in Abbildung 27 ersichtlich, liegen die Kohlenstoffgehalte der wässrigen Phase aus der TCR®300-Anlage deutlich unter den durchschnittlich gemessenen Werten der TCR®30- sowie TCR®2-Anlage. Die Ursache hierfür liegt in der Tatsache begründet, dass bei der TCR®300 aktiv Wasser zur Kondensation der Gase eingedüst wird und somit eine Verdünnung des ursprünglich anfallenden TCR®Kondensats stattfindet. Im Hinblick auf eine nachfolgend erforderliche Aufreinigung der wässrigen Phase ist diese Art der Kondensation nicht vorteilhaft, da eine größere Menge an wässriger Phase zu behandeln ist.

Bei der TCR®30-Anlage erfolgte die Kondensation der reformierten Pyrolysegase bei den hier verwendeten wässrigen Phasen mittels Rohrbündelwärmetauscher. Mittlerweile wird zusätzlich das anfallende TCR®-Kondensat im Gegenstrom zu den reformierten Pyrolysegasen durch das Rohrbündel gepumpt. Es herrscht somit ein ständiger Austausch des Kondensats mit den reformierten Pyrolysegasen. Weiterhin wurde eine TCR®500-Anlage mit identischer Kondensationstechnologie in Betrieb genommen. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit verwendeten und vor dem Umbau der Kondensationseinheit erzeugten wässrigen Phasen, wurden bei den nun entstehenden wässrigen Phasen Salzablagerungen festgestellt. Chemische Untersuchungen ergaben, dass es sich hierbei um Ammoniumhydrogencarbonat handelt [69]. Als Ursache der vermehrten Salzentstehung dieser wässrigen Phasen wird die kontinuierliche Vermischung des TCR®-Kondensats mit den reformierten Pyrolysegasen durch die geänderte Bauform der Kondensationseinheit gesehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Untersuchungen zur Zusammensetzung und Menge des ausfallenden Salzes durchgeführt. Im Falle, dass es sich um Ammoniumhydrogencarbonat handelt, könnte dies jedoch eine Möglichkeit darstellen, gezielt die Kohlen- bzw. Stickstofffracht der wässrigen Phase zu verringern und gleichzeitig einen Sekundärrohstoff rückzugewinnen.

Fazit ist, parallel zu den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen, dass die Menge und Zusammensetzung der wässrigen Phase neben den in dieser Arbeit untersuchten Parametern auch von der verwendeten Kondensationstechnologie abhängig ist. Dies ist ggf. bei der Entwicklung alternativer Aufbereitungsstrategien zu berücksichtigen.

7.3 Interpretation der Elektrooxidationsergebnisse ungeteilte Abwasserelektrolysezelle

Im Folgenden wird der Einfluss der Variation der angelegten Stromdichte sowie der Abwasserdurchflussmenge auf die Ergebnisse der elektrooxidativen Reinigung der wässrigen Phase diskutiert. Der Fokus der Diskussion liegt hierbei auf der Effizienz der Organikreduktion, dem Umbau der Kohlen- sowie Stickstoffverbindungen, auf der Änderung des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase. Im Anschluss wird kurz auf die sich einstellende Zellspannung, die Entfärbung und den Wassergehalt der wässrigen Phase eingegangen. Abschließend erfolgt eine Diskussion über die Zusammensetzung und die Menge des entstehenden Elektrolysegases.

7.3.1 Einfluss der Stromdichte

Stromausbeute und CSB-Reduktion

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben hängt die erreichbare Stromausbeute und damit die Effizienz des eingesetzten Stroms auf den Organikabbau von der Konzentration der organischen Verbindungen im Abwasser, der angelegten Stromdichte sowie dem Massentransportkoeffizienten der organischen Verbindungen ab. Ist dabei die gegenwärtig angelegte Stromdichte höher als die Grenzstromdichte, die für eine vollständige Oxidation der im Abwasser befindlichen organischen Verbindungen bei dem sich einstellenden Massentransportkoeffizienten erforderlich ist, sinkt die theoretische Stromausbeute gemäß Gleichung 20 unter die maximal erreichbare Stromausbeute von 100 %. Abbildung 68 stellt einen Vergleich der gemäß Gleichung 20 ermittelten theoretischen Stromausbeuten mit den in Kapitel 6.4 real gemessenen Ergebnissen dar. Die theoretischen Stromausbeuten sind hierbei für verschiedene theoretische Massentransportkoeffizienten aufgetragen. Die in Abbildung 68 dargestellten Massentransportkoeffizienten ergeben sich dabei unter Annahme typischer Nernst'scher Diffusionsschichtdicken von 0,025 – 0,1 cm sowie dem Mittelwert der sich daraus ergebenden Massentransportkoeffizienten der in Tabelle 27 gelisteten organischen Hauptkomponenten der wässrigen Phase [70].

Die gemessene Stromausbeute zeigt sehr ähnliche Ausgangseffizienzen von ca. 52 % für alle Versuchsreihen von 100 – 50 mA/cm² für die untersuchte verdünnte TCR®-Phase im Bereich von 0-100 Ah/l. Die Stromeffizienzen sinken dabei im Versuchsverlauf analog zu den theoretisch berechneten für alle getesteten Stromdichten bis zu Endwerten von um die 0,26 bei einer spezifischen Ladung von 100 Ah/l. Die Streuung der einzelnen Messwerte der Stromausbeute ist über alle Versuchsreihen hinweg relativ groß. Ein Vergleich der Messwerte mit den in Abhängigkeit des Massentransportkoeffizienten ermittelten theoretischen Werten für die Stromausbeute legt Massentransportkoeffizienten von $< 1,26 \cdot 10^{-4}$ cm/s und damit eine relativ große Diffusionsschicht an der Anodenoberfläche von $> 0,1$ cm nahe. Die berechnete Grenzstromdichte bei dem durchschnittlichen anfänglichen CSB-Gehalt von 12.531 mg/l der getesteten wässrigen Phase (TCR®300 V12, 1:3 verdünnt) beträgt bei dem berechneten Massentransportkoeffizienten von $1,26 \cdot 10^{-4}$ cm/s ca. 19,02 mA/cm². Für die unverdünnte wässrige Phase mit einem CSB-Gehalt von 44.600 mg/l wäre entsprechend für eine maximale Stromeffizienz eine Stromdichte $< 67,7$ mA/cm² zu verwenden. Die real in allen Versuchsreihen mit der verdünnten wässrigen Phase angelegten Stromdichten liegen damit bei einem angenommenen Massentransportkoeffizienten von $1,26 \cdot 10^{-4}$ cm/s über der Grenzstromdichte. Eine Erhöhung der Stromeffizienz für die real verwendeten Stromdichten lässt sich in diesem Falle nur durch eine Anhebung der CSB-Konzentration der wässrigen Phase bzw. durch die Erhöhung des Massentransports durch die Reduzierung der Diffusionsschichtdicke an der Anodenoberfläche erreichen.

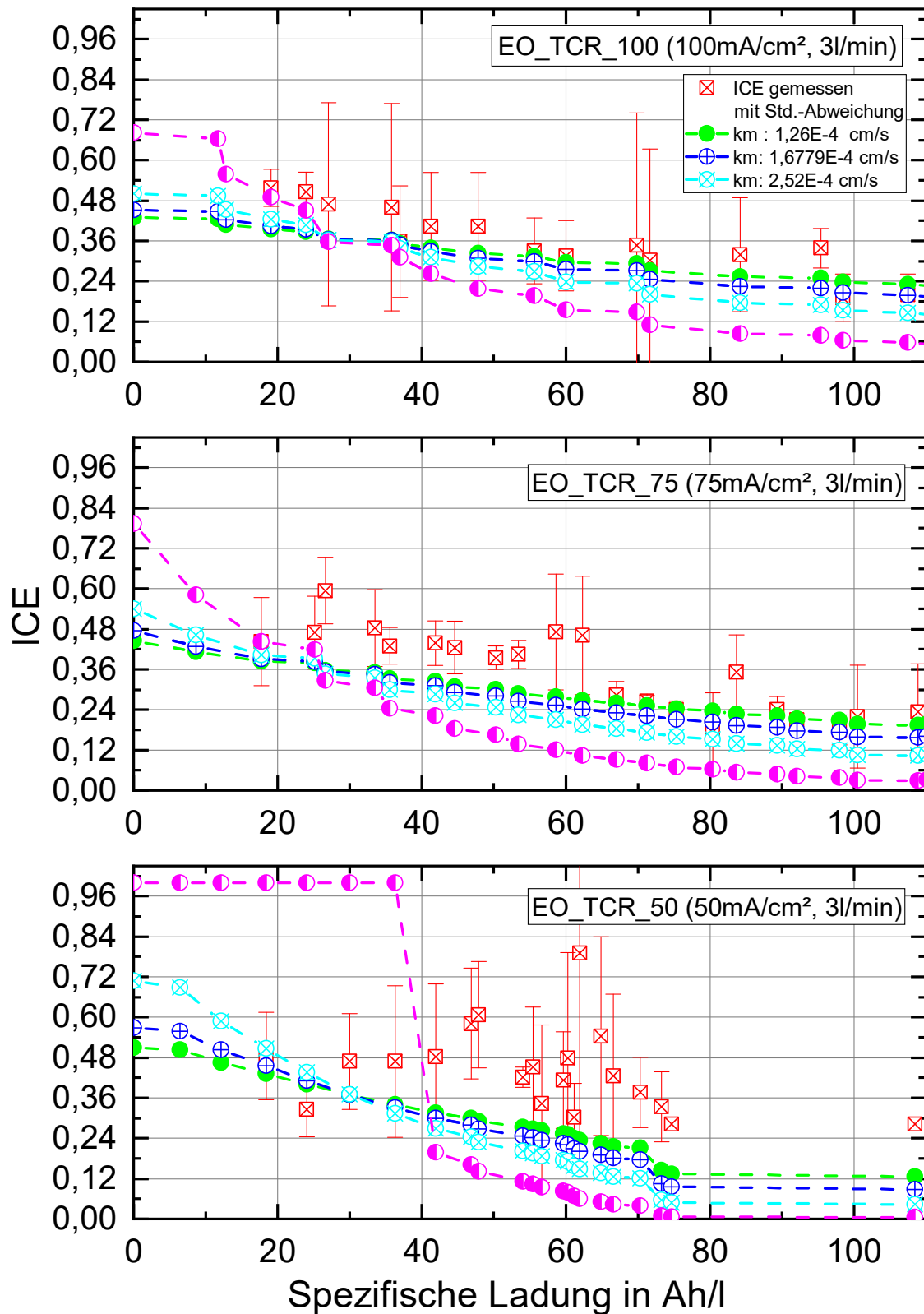


Abbildung 68: Vergleich der theoretischen Stromausbeute mit real ermittelten Werten. Mit zunehmender spez. Ladung sinkt die Stromausbeute aufgrund sinkender Organikkonzentration in den wässrigen Phasen. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche, die Fehlerbalken den Standardabweichungen

Entwicklung der Kohlenstoffverbindungen

Die Entwicklung der Kohlenstoffverbindungen der wässrigen Phase während der Elektrooxidation verläuft nahezu identisch über die Versuchsreihen EO_TCR_100-EO_TCR_50. So sinkt der organische

Kohlenstoffgehalt während der Versuchsverläufe, aufgrund des weiter oben beschriebenen Organikabbaus. Die sich einstellenden Endwerte des organischen Kohlenstoffgehalts bei einer spezifischen Ladung von 100 Ah/l bewegen sich dabei über die Versuchsreihen hinweg um 1.500 mg/l. Eine eindeutige Bestätigung der theoretischen Vorhersage, dass eine niedrigere Stromdichte zu einem höheren spezifischen Organikabbau führt, kann mit den durchgeführten Versuchen nicht erreicht werden. Wie bereits angedeutet sind hierzu weitere Versuche mit deutlich höheren CSB-Werten des Abwassers bzw. mit deutlich niedrigeren Stromdichten im Bereich der Grenzstromdichte erforderlich. Die vollständige Oxidation von organischen Kohlenstoffverbindungen führt zur Bildung von CO_2 , welches sich bis zur Löslichkeitsgrenze in der wässrigen Phase löst und somit zu einem Anstieg des anorganischen Kohlenstoffgehaltes führt. Dies kann über alle Versuchsreihen mit Variation der Stromdichte bis zu einer spezifischen Ladung von ca. 60 Ah/l beobachtet werden. Bei den Versuchsreihen EO_TCR_100 und EO_TCR_50 stagniert der IC-Gehalt der wässrigen Phasen bzw. nimmt danach bis auf Endwerte um die 6.000 mg/l leicht ab, bei der Versuchsreihe EO_TCR_75 steigt dieser bis zu Versuchsende kontinuierlich auf bis zu ca. 7.500 mg/l weiter an. Dies lässt auf eine erhöhte CO_2 -Konzentration in der wässrigen Phase schließen. Die Gründe hierfür sind jedoch unklar. Der Gesamtkohlenstoffgehalt nimmt entsprechend der abnehmenden TOC-Konzentration und der nur anfänglich steigenden IC-Konzentration bei den Versuchsreihen EO_TCR_100 und EO_TCR_50 über die Versuchsdauer ab, bei der Versuchsreihe EO_TCR_75 steigt dieser nach gleichem Verlauf aufgrund der kontinuierlich steigenden IC-Konzentration zum Ende des Versuchs wieder leicht an. Im Durchschnitt beträgt die TC-Konzentration bei einer spezifischen Ladung von 100 Ah/l ca. $81,2\% \pm 3,2\%$ der Ausgangskonzentration. Der Anteil des IC am Gesamtkohlenstoffgehalt in der wässrigen Phase steigt dabei im Schnitt von $52,0\% \pm 1,0\%$ auf $83,2\% \pm 2,1\%$ an. Der TOC-Gehalt kann durch die elektrooxidative Behandlung über den gleichen Versuchszeitraum durchschnittlich um $72,9\% \pm 1,1\%$ verringert werden. Im Hinblick auf die in Kapitel 5.1 genannten rechtlichen Vorgaben in Bezug auf den erforderlichen TOC-Abbaugrad von 80 % vor Vermischung mit einem anderen Abwasser bzw. Einleitung in ein öffentliches oder privates Kanalnetz, sind bei dem im Schnitt erreichten spezifischen NPOC-Abbau von $42,0 \text{ mg/Ah} \pm 4,5 \text{ mg/Ah}$ für die getestete verdünnte wässrige Phase mit einem durchschnittlichen NPOC-Anfangsgehalt von $5.484,5 \text{ mg} \pm 398,2 \text{ mg}$ rund 104 Ah/l erforderlich. Für die unverdünnte wässrige Phase mit durchschnittlich $46.353 \text{ mg} \pm 17.733 \text{ mg}$ NPOC sind bei gleichem spezifischen NPOC-Abbaugrad entsprechend ca. 883 Ah/l erforderlich. Die im Abwasser stichprobenartig gemessenen POC-Gehalte zwischen 4,3-14,1 % müssen bei der Angabe der spez. Ladung dabei noch zusätzlich berücksichtigt werden.

pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Zellspannung

Vergleicht man den sich während der Elektrooxidation mit unterschiedlicher Stromdichte einstellenden pH-Wert, so zeigen sich sehr analoge Verläufe. So sinkt der pH-Wert von einem Ausgangswert von ca. 9,5 zuerst linear bis zu einer spezifischen Ladung von ca. 60 Ah/l ab, flacht anschließend für alle Versuchsreihen ab und stagniert schließlich bis zum Ende der Versuche bei einem Wert um 8,8. Die Erklärung des Verlaufs des pH-Werts ist aufgrund der verschiedenen H^+ -Ionen-Senken bzw. des Erzeugungsprozesses nicht trivial, soll jedoch an dieser Stelle kurz erläutert werden. Auf der einen Seite führt sowohl die Oxidation von Organik mittels $\bullet\text{OH}$ -Radikale in der Nähe der Anode als auch die Lösung des dabei entstehenden CO_2 (durch Reaktion mit Wasser zu Kohlensäure und deren anschließenden Zerfall) in der wässrigen Phase zu einer Erhöhung der H^+ -Ionen und damit zu einer Erniedrigung des pH-Werts während der Elektrooxidation. Auf der anderen Seite wirken die hohen Konzentrationen von anorganischem Stickstoff sowie anorganischem Kohlenstoff als Senken für H^+ -Ionen. Liegt bei der Elektrooxidationstemperatur von ca. 20°C der TAN-Stickstoff bei pH 9,5 zu ca. 55 % als gelöstes NH_3 vor, sind es am Versuchsende nur noch ca. 20 %. Die restlichen 80 % liegen hierbei bereits als Ammonium-Ionen vor. Anorganischer Kohlenstoff, der bei pH 9,5 zu ca. 85 % als HCO_3^- und 15 % CO_3^{2-} vorliegt, liegt bei dem pH-Endwert von 8,8 zu ca. 95 % als HCO_3^- und nur noch zu ca. 5 % als

CO_3^{2-} vor. Die Pufferwirkung des TAN-Stickstoffs ist damit zum Ende des Versuchs fast aufgebraucht, während der anorganische Kohlenstoffgehalt durch eine weitere Aufnahme von H^+ -Ionen und Umwandlung zur Kohlensäure weiterhin als H^+ -Ionen-Senke wirken kann.

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase während der Elektrooxidation ist nahezu identisch über alle Versuchsreihen und verläuft entgegengesetzt zum pH-Wert. So steigt die elektrische Leitfähigkeit zu Beginn stark an, flacht um 60 Ah/l ab und stagniert nahezu bei ca. 55 mS/cm bis Versuchsende. Auch hier kann aufgrund der Komplexität der wässrigen Phase keine einfache Erklärung angeführt werden. Jedoch tragen die Umwandlungen von gelöstem Ammoniak zu Ammoniumstickstoff mit sinkendem pH-Wert, die Erzeugung von H^+ -Ionen durch die Oxidation von Organik sowie der Zerfall von Kohlensäure zu HCO_3^- bzw. zu CO_3^{2-} durch das bei der Organikoxidation entstehende CO_2 zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei.

Die Entwicklung der Zellspannung ist über die Versuchsreihen unterschiedlich. So sinkt diese für die EO-TCR_100 Versuchsreihe über den Versuch von ca. 5,4 V auf 5,2 V, während diese für die Versuchsreihen EO-TCR_75 und EO-TCR_50 zuerst leicht ansteigt und sich danach auf den Anfangswert einpendelt. Theoretisch würde man aufgrund der ansteigenden elektrischen Leitfähigkeit einen Abfall der Zellspannung wie in Versuchsreihe EO-TCR_100 erwarten. Die bei der Elektrolyse entstehenden Gase könnten im Prinzip durch die Verdrängung des Elektrolyten und damit durch die Verringerung dessen Leitfähigkeit zu einem Anstieg der Zellspannung führen, jedoch sollte dieses Phänomen bei dem Versuch mit der höchsten Stromdichte und damit der höchsten Gasentwicklung am deutlichsten zu beobachten sein. Zu diesem Zeitpunkt kann der gemessene Zellspannungsverlauf der Versuchsreihen EO-TCR_75 und EO-TCR_50 daher nicht vollständig erklärt werden. Ein Vergleich der absoluten Zellspannungen der einzelnen Versuchsreihen zeigt, dass die sich einstellende Zellspannung mit sinkender Stromdichte abnimmt. Dies ist im Einklang mit den in Gleichung 24 dargestellten theoretischen Zusammenhängen der Zellspannung, welche besagt, dass der Elektrolytwiderstand direkt proportional zur sich einstellenden Zellspannung ist. Niedrigere Stromdichten resultieren neben dem sich zumindest theoretisch ergebenden höheren CSB- und damit TOC-Abbauraten auch in niedrigeren Zellspannungen und damit in niedrigeren Energieverbräuchen. Es soll an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen werden, dass zur Reinigung einer spezifischen Abwassermenge mit niedrigerer Stromdichte bei gleicher Reinigungsdauer auch eine größere Elektrodenfläche erforderlich ist, was höhere anfängliche Investitionskosten bedingt.

Entwicklung der Stickstoffverbindungen

Wie der Verlauf der im Ergebnisteil dargestellten Grafiken in Bezug auf den Stickstoffgehalt sowie die Stickstoffzusammensetzung in der wässrigen Phase während der Elektrooxidation zeigt, nimmt der Gesamtstickstoffgehalt ab und der Anteil der anorganischen Stickstoffverbindungen am Gesamtstickstoffgehalt zu. So beträgt der TN_b bis zu einer spezifischen Ladung von 100 Ah/l durchschnittlich nur noch $90,5\% \pm 4,6\%$ der Ausgangswerte. Der anorganische Stickstoffanteil steigt indes von im Schnitt $78,2\% \pm 1,6\%$ auf $92,2\% \pm 3,9\%$ bezogen auf den TN_b an. Sowohl der Gehalt an TAN-Stickstoff als auch an NO_3^- -Stickstoff nimmt dabei zu. Dies ist für die Versuchsreihen EO-TCR_100-50 nochmals in Abbildung 69 dargestellt. Beide Verläufe sind im Einklang mit Aussagen in der Literatur [71, 72]. Der Anstieg der Nitratkonzentration im Abwasser wird dabei durch die Oxidation der organischen Stickstoffverbindungen an der Anode erklärt. Dieser kann als Konkurrenzreaktion zur Reduktion von Wasser an der Kathode zu Ammoniak reduziert werden, was den Anstieg des TAN-Stickstoffs erklärt. Anschließend kann Ammoniak wiederum als Konkurrenz zur Oxidation von Wasser an der Anode direkt zu elementarem Stickstoff oxidiert werden, welches dann als Gas aus der Lösung austritt. Dies erklärt, in Zusammenhang mit dem hohen Dampfdruck von Ammoniak, die Verringerung der Gesamtstickstoffkonzentration mit voranschreitender Versuchsdauer.

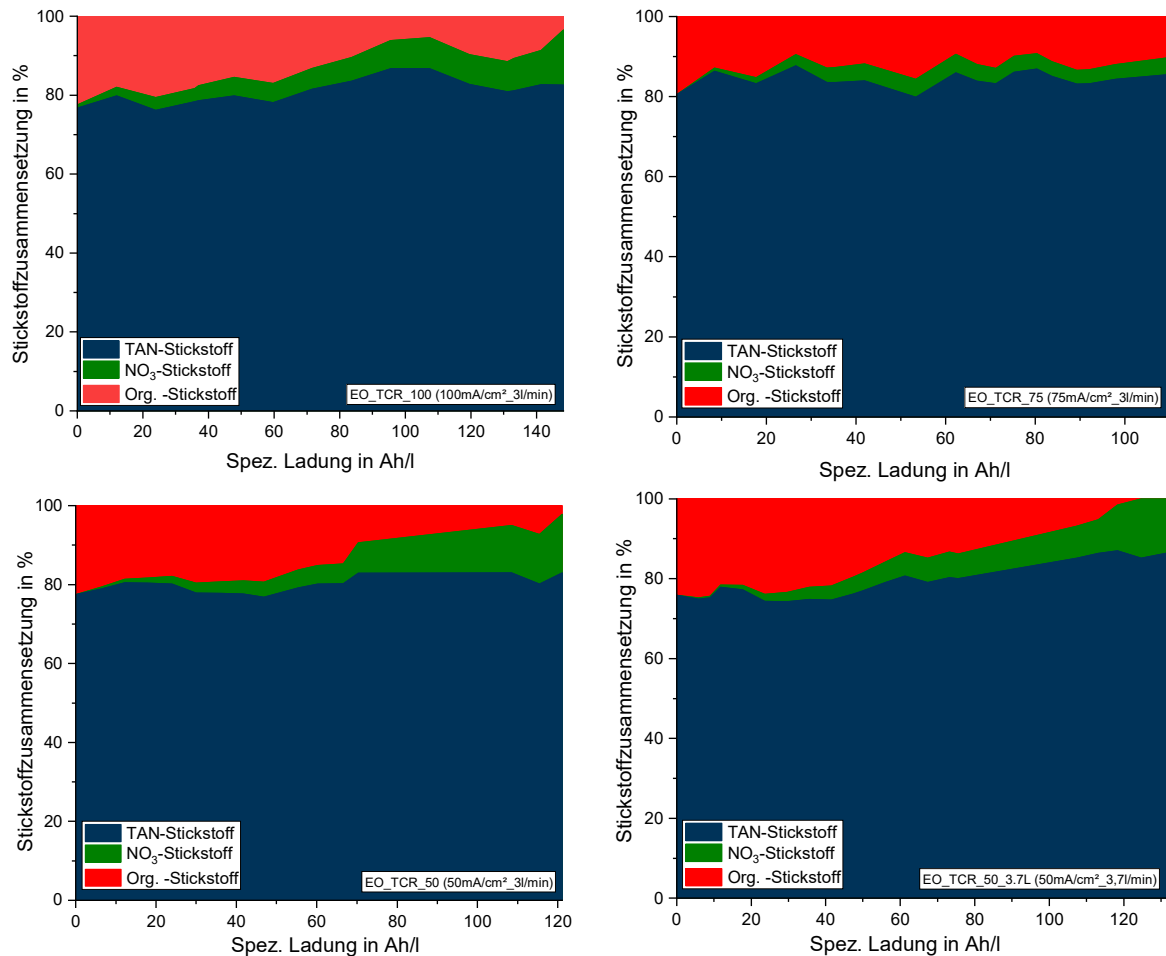


Abbildung 69: Umbau der organischen Stickstoffverbindungen in anorganische Formen während der elektrooxidativen Behandlung der wässrigen Phasen. Versuchsreihen EO-TCR_100 - EO_TCR_50. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuche

Im Laufe der Versuche wird stichprobenartig versucht, die gemessenen Stickstoffverluste in der wässrigen Phase im Elektrolysegas nachzuweisen. Dies ist jedoch nicht gelungen. Eine Erklärung hierfür ist die geringe Menge des Verlusts von durchschnittlich 1.434 mg/l über eine spezifische Ladung von 100 Ah/l. Für die eingesetzten Stromdichten zwischen 50 mA/cm² und 100 mA/cm² ergeben sich für die genannte spezifische Ladung bei 3 l Probefolumen Versuchszeiten zwischen 37,5 h – 18,75 h. Geht man von der Annahme aus, dass 100 % des gemessenen Stickstoffverlusts als N₂ entweichen, ergeben sich Stickstoffleckströme zwischen 0,046 l/min und 0,092 l/min. Diese liegen im Bereich des Messfehlers des eingesetzten Trommelgaszählers. Geht man zusätzlich davon aus, dass ein Teil des Stickstoffs direkt als Ammoniak entweicht, ergeben sich noch kleinere und damit nicht mehr mit den verwendeten Analysegeräten detektierbare N₂-Leckströme.

Gasauswertung der Elektrooxidationsversuche in der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle

Die spezifische Elektrolysegasmenge nimmt, nach kurzzeitigem anfänglichen Anstieg, über den Versuchszeitraum bis 100 Ah/l stetig mehr oder weniger schwankend für alle Versuchsreihen ab. Wird zu Beginn der Versuche bei 5 Ah/l ein durchschnittlicher Gasvolumenstrom von $0,44 \pm 0,01$ l/Ah gemessen, reduziert sich dieser bis zu einer spezifischen Ladung von 100 Ah/l auf $0,35 \pm 0,08$ l/Ah. Hierbei scheint, aufgrund der konstanten Elektrolysegaszusammensetzung nach Erreichen der CO₂ und O₂-Endwerte, dargestellt in Abbildung 49, sowohl die Wasserstoffgestehung als auch die CO₂ und O₂-Entwicklung mit fortschreitender Versuchsdauer abzunehmen. Der Anteil des CO₂ sowie der O₂-Konzentration im Elektrolysegas steigt dabei über alle Versuchsreihen mit andauernder Versuchsdauer zuerst an und stagniert dann. Der Anstieg der CO₂ und O₂-Konzentration im Elektrolysegas passiert

dabei fast zeitgleich. Vergleicht man die theoretisch maximal erzeugbare H_2 -Konzentration mit der tatsächlich entstandenen, so ist ein deutlicher Abfall der H_2 -Menge von anfänglich ca. $93,8 \pm 1,94\%$ des theoretisch maximalen Werts auf ca. $59,6 \pm 3,4\%$ nach einer spezifischen Ladung von ca. 70 Ah/l zu sehen, welcher danach weiter leicht abfällt und bei 100 Ah/l nur noch $55,4 \pm 7,8\%$ des theoretischen Werts beträgt. Grund für den deutlichen Abfall der Elektrolysegasmenge könnte an der in Abbildung 53 dargestellten Belagbildung der Elektroden liegen, was zu einer Abnahme der aktiven Elektrodenfläche führt. Zur Verifikation dieser Annahme wird vorgeschlagen, Versuche mit identischen Versuchsparametern durchzuführen, jedoch in Zusammenhang mit in festgelegten Intervallen durchgeführten Elektrodenreinigungen bei gleichzeitiger Messung der Gaszusammensetzung. Sollte die Belagbildung der Grund für die abnehmende H_2 -Bildung sein, könnten definierte Reinigungszyklen das Problem beheben und für eine gleichmäßige Wasserstoffmenge sorgen. Durch die sich im Laufe der Versuche einstellende Gaszusammensetzung mit einer CO_2 -Konzentration von ca. $15,1\% \pm 2,1\%$ und einer O_2 -Konzentration von ca. $12,0\% \pm 2,5\%$ nach 70 Ah/l ist das Elektrolysegas für nachfolgende Prozesse z.B. zur Synthese von flüssigen Kohlenwasserstoffen bzw. zur Nutzung in einer Elektrolysezelle, ohne Aufbereitung nicht geeignet.

Elektrodenabnutzung

In der Literatur wird häufiger von Abnutzungserscheinungen der Bor-dotierten Diamantschicht berichtet [65, 66]. Aus diesem Grund wurde die Schichtdicke nach Beendigung der Versuche in der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle nach ca. 570 h Betriebsstunden mittels Mikroskopaufnahmen gemessen. Hier zeigt sich keine offensichtliche Verringerung der Schichtdicke, was auf eine ausgezeichnete Stabilität der Bor-dotierten Schicht gegenüber den produzierten $\bullet OH$ -Radikalen und damit auf eine hohe Standdauer schließen lässt. Zur Verifizierung dieser Aussage sollten jedoch weitere Untersuchungen nach festgesetzten Einsatzintervallen der Elektrode stattfinden. Problematisch sind jedoch die Abplatzungen der Bor-dotierten Diamantschicht vom Niob-Trägermaterial in den Bereichen der Abstandshalter bzw. Kontaktfahnen. Die Abplatzungen werden laut Hersteller zum einen durch sehr hohe lokale Stromdichten hervorgerufen an Stellen, an denen der Elektrolyt nicht ungehindert an die Elektrodenfläche gelangen kann und zum anderen durch mechanische Einwirkungen z.B. durch die Anbringung der Kontaktierungsfahnen mittels Sechskantmutter. Diese Abplatzungen dienen als Angriffspunkte für die entstehenden $\bullet OH$ -Radikale und weiterer bei der Elektrolyse entstehender reaktiver Verbindungen, breiten sich mit der Zeit sternförmig aus und bewirken somit eine Reduzierung der aktiven BDD-Schicht.

7.3.2 Einfluss des Abwasserdurchflusses

Zur Überprüfung, ob durch die Anhebung der Strömungsgeschwindigkeit der wässrigen Phase in der Abwasserelektrolysezelle eine Erniedrigung der Diffusionsschichtdicke durch die Erhöhung der Turbulenz möglich ist, wird der Abwasservolumenstrom im Vergleich zu den EO-TCR_100-50 Versuchen bei dem Versuch EO_TCR_50_3.7L von 3,0 l/min auf 3,7 l/min angehoben. Die in Abbildung 70 dargestellten ICE-Werte des Versuchs zeigen die zugehörigen theoretischen Stromausbeuten zu den im Versuch gemessenen. Im Vergleich zum Versuch EO_TCR_50 mit identischer Stromdichte aber geringerem Abwasservolumenstrom lässt sich entgegen der theoretischen Annahme keine Erhöhung der Stromausbeute erreichen. So bewegen sich die ICE-Werte für EO_TCR_50_3.7L im Mittel bei $0,32 \pm 0,20$ jedoch für EO_TCR_50 bei $0,45 \pm 0,19$. Die Streuung der Werte ist aber auch hier relativ groß. Ein eindeutiger Grund, wieso durch die Erhöhung des Abwasserdurchflusses keine Erhöhung der Stromausbeute erreicht werden konnte, kann zu diesem Zeitpunkt nicht angegeben werden. Jedoch liegt die Vermutung nahe, dass die Erhöhung des Abwasservolumenstroms zu keiner Verringerung der Diffusionsschichtdicke geführt haben könnte.

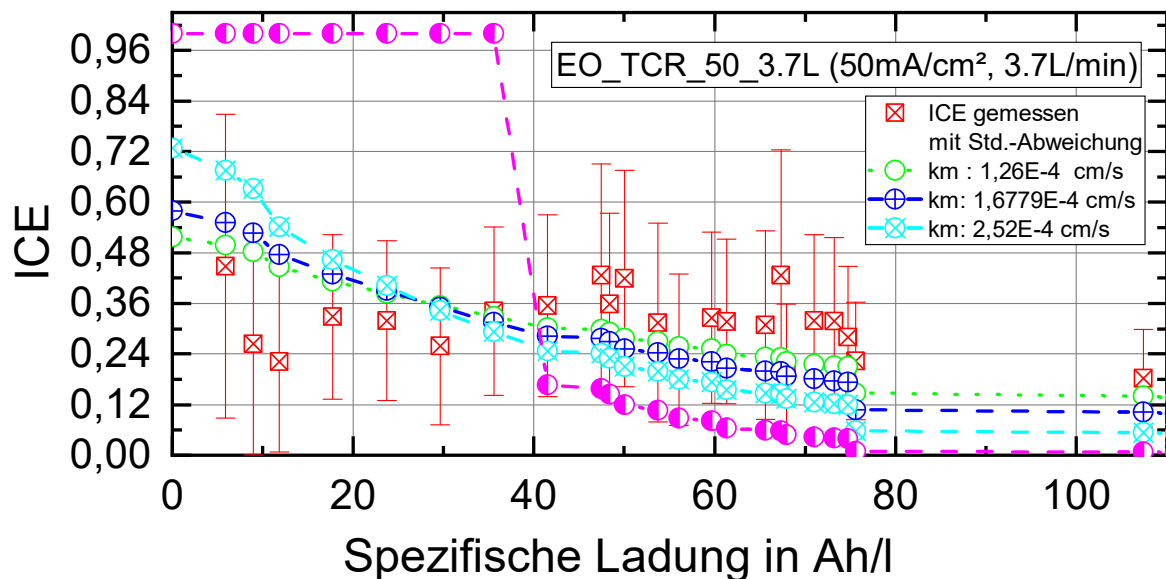


Abbildung 70: Vergleich der theoretischen Stromausbeute mit real ermittelten Werten. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuchsreihe EO_TCR_50_3.7L. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen

Der Verlauf der anorganischen sowie organischen Stickstoffverbindungen sowie die Menge und Zusammensetzung des Elektrolysegases sind für die Versuche mit höherer Abwasserdurchflussmenge identisch zu den Versuchsreihen EO_TCR_100-EO_TCR_50.

7.3.3 Einfluss des Gehalts an Gesamt-Ammoniak -Stickstoff

Zur Überprüfung der Auswirkungen des TAN-Stickstoffs auf die Effizienz der Elektrooxidation wird ein Versuch mit einer wässrigen Phase gemacht, bei welcher vorab ca. 91,8 % des TAN-Stickstoffs mittels Strippung entfernt wurde. Vergleicht man die abgebaute CSB-Menge des Versuchs EO_TCR_100 mit dem Versuch STR_EO_TCR_100 stellt man fest, dass die durchschnittlich gemessenen CSB-Abbauraten im Bereich der spezifischen Ladung von 0-100 Ah/l mit 97,5 mg CSB/Ah bzw. 102 mg CSB/Ah sehr ähnlich sind. Der erhöhte TAN-Gehalt hat zumindest in den hier durchgeführten Versuchen trotz vermuteter möglicher Konkurrenzreaktionen an der Anode nicht zu einer Verringerung der CSB-Abbauraten geführt. Jedoch muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass der Versuch STR_EO_TCR_100 aufgrund der geringen Menge an Ausgangsprobe nur einmal durchgeführt wurde. Nachteilig wirkt sich die Vorbehandlung der wässrigen Phase jedoch auf die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Phase und der dadurch erhöhten Zellspannung sowie dem damit ansteigenden Energieverbrauch der Abwasserelektrolysezelle aus.

7.4 Interpretation der Elektrooxidationsergebnisse der geteilten Abwasserelektrolysezelle

Die Nutzung des entstehenden Wasserstoffs stellt eine Möglichkeit dar, den Elektrooxidationsprozess energetisch zu optimieren. Dafür wurde eine geteilte Abwasserelektrolysezelle entwickelt und verschiedene Separatoren getestet. Beurteilt wurde die Eignung der Separatoren auf den Einfluss des Organikabbaus einer Modelllösung sowie der Menge und Reinheit des kathodenseitig separierten Wasserstoffs. Von den sieben in Tabelle 12 dargestellten erworbenen Separatoren wurden drei Separatoren aufgrund ihrer mechanischen bzw. elektrischen Eigenschaften bereits nach einem Versuchsdurchgang ausgeschlossen. So zerfiel der aus SiO₂ / CaO / MgO bestehende Separator mit der Bezeichnung Papins der Firma Unifrax Limited nach Durchfeuchtung in einzelne Fasern, ähnlich denen von Papier. Eine Rückhaltung von Wasserstoff ist damit nicht möglich, weshalb der Separator ausgeschlossen wurde (siehe Abbildung 79 im Anhang). Die keramischen Separatoren der Firma

CeramTec GmbH wiesen derart hohe elektrische Widerstände auf, dass die Maximalspannung des Netzgeräts von 30 V nicht ausreichte, um die gewünschte Stromdichte von 50-100 mA/cm² einzustellen. Zur Untersuchung der hohen gemessenen elektrischen Widerstände wurden Mikroskopaufnahmen der Separatoren durchgeführt. Hier zeigt sich, dass die Porengröße der erworbenen Separatoren weit unter der Zielporengröße von ca. 100 µm liegen. In Kombination mit einer sehr verzweigten Porenstruktur wird daher die Migration von Ionen durch den Separator als Hauptgrund für den hohen elektrischen Widerstand gesehen. Aufgrund der letztendlich hohen resultierenden Energiekosten wurden auch diese Separatoren verworfen. Chemisch und mechanisch gesehen, stellen Keramiken jedoch ein vielversprechendes Material für Separatoren in Abwasserelektrolysezellen dar, weshalb vorgeschlagen wird, weitere keramische Separatoren unterschiedlicher Porengrößen und Struktur auf ihre Eignung zu testen. Die restlichen Separatoren mit den Bezeichnungen FS2226E der Firma Freudenberg SE, Celgard 3401 bzw. 3501 der Firma Celgard LLC und PPS0113/45 der Firma PVF Mesh&Screen eignen sich aufgrund ihrer mechanischen bzw. elektrischen Eigenschaften für den Einsatz in der geteilten Abwasserelektrolysezelle. Nachfolgend werden die Ergebnisse der damit durchgeführten Elektrooxidationsversuche in Bezug auf die Elektrolysegaszusammensetzung sowie den Organikabbau diskutiert. Wie bereits beschrieben, wurden diese Versuche aufgrund der sehr komplexen Abwassermatrix nicht mit der realen wässrigen Phase, sondern mit einer einfachen wässrigen Ethanolmodelllösung durchgeführt.

TOC-Abbau

Der TOC wird für alle Versuche jeder Versuchsreihe in Intervallen bestimmt und miteinander verglichen. Generell liegen die TOC-Abbauraten nah beieinander, die Streuung innerhalb der Versuchsreihen ist dabei jedoch nicht unbedeutend. Der Separator PPS0113/45 weist leicht erhöhte Organikabbauraten gegenüber den anderen Separatoren sowie den Versuchen ohne Separator auf. Die TOC-Abbauraten der Versuche mit den Separatoren Celgard 3501 bzw. Freudenberg FS2226E liegen im Bereich der TOC-Abbauraten des Versuchs ohne Separator. Bei den Versuchen mit dem Separator Celgard 3401 werden die niedrigsten TOC-Abbauraten gemessen. Die genaue Ursache für die unterschiedlich gemessenen TOC-Abbauraten ist noch nicht bekannt. Denkbar wäre die Verhinderung von Organik in der Nähe der Anodenoberfläche und dadurch die anderweitige Umwandlung der •OH-Radikale. Jedoch müsste hierbei ein erhöhter Sauerstoffgehalt anodenseitig gemessen werden, was bei stichprobenartig durchgeführten Messungen nicht nachgewiesen werden konnte. Der Grund der unterschiedlichen TOC-Abbauraten ist daher nicht abschließend geklärt und wird eher in der geringen Anzahl der bisher durchgeführten Versuche und der hohen Streuung der Messwerte gesehen. Ein Vergleich mit der Stromausbeute in Bezug auf den CSB der realen wässrigen Phase und damit der Einfluss der Separatoren auf den Organikabbau ist mit den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen noch nicht möglich und ist in zukünftigen Versuchen mit der realen wässrigen Phase zu untersuchen.

Zusammensetzung und Menge des kathodenseitig entstandenen Elektrolysegases

Primäres Ziel des Einsatzes der Separatoren ist die möglichst reine Rückgewinnung von Wasserstoff ohne die in der Nähe der Anode entstehenden Gase wie CO₂ und O₂. Um den Effekt der einzelnen Separatoren auf die Verhinderung der Gasvermischung zwischen kathodenseitig und anodenseitig entstehenden Gasen zu untersuchen, wird nur das entstandene Elektrolysegas des Kathodenraums untersucht, welcher durch den entsprechenden Separator getrennt ist. Hier zeigt sich unabhängig vom verwendeten Separator, dass im Vergleich zur ungeteilten Zelle kein Sauerstoff im kathodenseitig gemessenen Elektrolysegas vorhanden ist. Da dies bei dem Versuch gänzlich ohne Separator, sondern nur mit dem perforierten Separatorhalter (abgebildet in Abbildung 16) der Fall ist, scheint bereits der Separatorhalter die Vermischung zu verhindern. Dies erscheint logisch, wenn man sich vor Augen führt, dass die Menge des entstehenden Wasserstoffgases deutlich höher als die der Sauerstoffmenge ist. Dadurch sollte kathodenseitig ein höherer Partialdruck herrschen als anodenseitig und das

Wasserstoffgas eher das Bestreben haben, in Richtung der Anode zu wandern als umgekehrt. Dies müsste jedoch mit einem messbaren Verlust der kathodenseitig erfassten Wasserstoffgasmenge einhergehen. Betrachtet man hierzu Abbildung 56, so ist genau dies der Fall. Bei Einsatz nur des Separatorhalters, aber keines Separators, kann über die Versuchsdauer nur ca. 77 % der theoretischen Wasserstoffmenge rückgewonnen werden. Bei Einsatz des Separators Celgard 3401 steigt die Menge des rückgewinnbaren Wasserstoffs bereits auf durchschnittlich ca. 79 %. Für die Separatoren Celgard 3501, Freudenberg FS226E und PVF PPS0113/45 liegen die rückgewinnbaren Wasserstoffmengen sogar bei 83,6 %, 85,9% bzw. bei 85,7 %. Die Rückhaltung des Wasserstoffs steigt also mit Einsatz der Separatoren deutlich an und ist bei dem Separator PVF PPS0113/45 durchschnittlich fast 8,7 % höher als ohne.

Kohlenstoffdioxid kann im Gegensatz zu Sauerstoff bei jedem der verwendeten Separatoren im Elektrolysegas nachgewiesen werden. So werden unabhängig vom verwendeten Separator bis Versuchsende bei einer spezifischen Ladung von 40 Ah/l eine CO_2 -Konzentration von im Schnitt 13,2 % $\pm$ 1,2 % gemessen. Dies ist nicht mit der oben angeführten Überlegung im Einklang, da tendenziell eher Wasserstoff aufgrund des höheren Partialdrucks kathodenseitig in Richtung Anode wandert als anodenseitig entstehende Gase zur Kathode. Daher wird vermutet, dass die gemessene und über den Versuch im Elektrolysegas ansteigende CO_2 -Konzentration durch Ausstrippung des zunehmend in der wässrigen Modelllösung gelösten CO_2 verursacht wird. Zur Verifizierung dieser Annahme wurden Versuche mit der in der Elektrolysezelle ruhenden Modelllösung durchgeführt unter gleichzeitiger anodenseitiger Zuführung von externem CO_2 sowie kathodenseitiger Messung des Elektrolysegas. Auch nach längerer Versuchsdauer wurde kein CO_2 im kathodenseitigen Elektrolysegas gemessen und die Zusammensetzung des gemessenen Elektrolysegas betrug laut Analysegerät 100 %. Mittels dieser Versuche konnte nachgewiesen werden, dass bei den verwendeten Stromdichten zwischen 50-100 mA/cm^2 die gemessene CO_2 -Konzentration im kathodenseitigen Elektrolysegas nicht die Folge einer direkten Gasvermischung innerhalb der Elektrolysezelle ist, sondern die Folge der Verschleppung von gelösten CO_2 in der wässrigen Modelllösung. Als Folge davon lässt sich ableiten, dass bei einer kontinuierlich geteilten Abwasserelektrolysezelle bei nur einmaligem Durchfließen des Abwassers durch die Elektrolysezelle die CO_2 -Konzentration im kathodenseitigen Elektrolysegas analog zur Sauerstoffkonzentration verschwindend klein sein dürfte. Eine Überprüfung dieser Annahme ist in jedem Fall erforderlich.

Eigenschaften und Auswirkungen der Separatoren

Betrachtet man die in diesem Kapitel angeführten Vergleiche zum Organikabbau und der Wasserstoffrückhaltung der einzelnen getesteten Separatoren, so erscheint der Separator PVF PPS0113/45 am geeignetsten für den Einsatz in einer Abwasserelektrolysezelle zu sein. Erweitert man die Entscheidungskriterien auf die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Separatoren, so weist der PVF PPS0113/45 weitere Vorteile gegenüber den anderen Separatoren auf. So ist der PVF PPS0113/45 mechanisch deutlich stabiler als die Celgard Separatoren, welche aufgrund ihres folienartigen Charakters sehr leicht zum Reißen neigen. Zudem können die getesteten Separatoren von Celgard im Gegensatz zum PVF PPS0113/45 nicht ohne Einsatz eines Separatorhalters, welcher einen zusätzlichen elektrischen Widerstand darstellt, eingesetzt werden. Chemisch gesehen zeigt der aus Polyphenylensulfid bestehende Separator zudem eine ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit. Die elektrischen Eigenschaften und damit die Widerstände, die die Separatoren aufgrund ihrer Dicke und damit dem erhöhten Elektrodenabstand sowie ihres spezifischen elektrischen Widerstands als Folge der Materialzusammensetzung aufweisen, wirken sich auf die sich einstellende Zellspannung und damit unmittelbar auf den Energieverbrauch der Abwasserelektrolyse aus. Die durch Spannungsmessungen mit und ohne Separatoren bestimmten spez. elektrischen Widerstände liegen für die Separatoren zwischen 3,2 Ωcm^2 , für den Freudenberg FS226E und 6,5 Ωcm^2 für den PVF

PPS0113/45. Der ermittelte spez. elektrische Widerstand für den PVF PPS0113/45 liegt damit ca. doppelt so hoch wie für den FS226E, was in einem doppelt so hohen Spannungsverlust von 0,65 V bei einer Stromdichte von 100 mA/cm² resultiert anstelle von 0,32 V. Betrachtet man jedoch die Dicke der getesteten Separatoren, so liegen diese für die Celgard Separatoren bei minimal 25 µm und für den Freudenberg FS226E bei maximal 150 µm. Die Dicke des PVF PPS0113/45 liegt mit 99 µm dazwischen. Der Separator PVF PPS0113/45 erscheint daher trotz höherem spez. elektrischen Widerstand am geeignetsten im Vergleich zu den anderen getesteten Separatoren.

7.5 Interpretation der Decarbonisierungsergebnisse

Die Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs aus der wässrigen Phase ist primär eine Folge der erforderlichen pH-Wertanhebung mittels Ca(OH)₂ als Voraussetzung für eine erfolgreiche Ammoniakstrippung. Als Nebeneffekt wird zeitgleich die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Phase reduziert sowie Calciumcarbonat als Sekundärrohstoff rückgewonnen. Die pH-Werterhöhung könnte hierbei auch durch den Einsatz anderer basischer Verbindungen wie Natronlauge erfolgen, jedoch kann dabei neben der hohen erforderlichen Menge keine Ressource rückgewonnen werden. Zudem erfolgt keine Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit, sondern eine Erhöhung. Bei der Verwendung von Ca(OH)₂ beruht die Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit auf der Reaktion des Calcium-Ions nach Lösung des Ca(OH)₂ mit dem in der Lösung vorliegenden gasförmigen Kohlendioxid unter Ausfällung von in Wasser schwerlöslichem Kalk. Die Menge des dabei entstehenden Kalks sowie der Verbrauch von Calciumhydroxid hängt dabei von der Menge des sich in der wässrigen Phase befindlichen anorganischen Kohlenstoffs in Form von CO₂, HCO₃⁻ und CO₃²⁻ ab [73]. Bei dem am Ende der Elektrooxidation ermittelten Gehalt an anorganischen Kohlenstoff von ca. 6.500 mg/l in der verdünnten wässrigen Phase sind theoretisch für die vollständige Entfernung des IC 40 g Ca(OH)₂ erforderlich. Dabei sollten aufgrund des Verhältnisses der molaren Massen von Ca(OH)₂ und CaCO₃ von 1,35 rund 35 % mehr und damit ca. 54 g CaCO₃ ausfallen. Die in den realen und in Abbildung 57 und Abbildung 58 dargestellten Versuchen erforderliche Menge an Ca(OH)₂ zur Entfernung des gesamten anorganischen Kohlenstoffgehalts ist mit durchschnittlich 52 g Ca(OH)₂ pro Liter verdünnter wässriger Phase um ca. 30 % höher als die berechnete. Auch die Menge an rückgewonnenem Kalk ist um diesen Betrag höher. Grund hierfür könnte eine leicht andere IC-Konzentration in den Ausgangsproben der Decarbonisierungsversuche sein, als die am Ende der Elektrooxidation gemessene. Nach Entfernung des kompletten anorganischen Kohlenstoffs führt die weitere Zugabe von Ca(OH)₂ zu einem schlagartigen pH-Wertanstieg auf ca. 12,3. Grund hierfür dürfte sein, dass keine weiteren H⁺-Ionen aus der Umwandlung von HCO₃⁻ zu CO₂ nachgeliefert werden und daher nicht mehr zur Neutralisation der OH⁻-Ionen aus Ca(OH)₂ zur Verfügung stehen. Zudem führt die weitere Zugabe von Ca(OH)₂ durch das in Lösung gehende Ca(OH)₂ zu einem erneuten leichten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit bis die Löslichkeitsgrenze erreicht ist. Die erzeugte verdünnte wässrige Phase ist nach der Decarbonisierung ideal für die nachfolgende Ammoniakstrippung geeignet. Unter der Annahme, dass sich, wie in Abbildung 26 dargestellt, rund 4,07 m% des sich im Klärschlamm befindlichen Kohlenstoffs in der wässrigen Phase wiederfindet, diese im Schnitt zu 44 m% aus anorganischem Kohlenstoff besteht, der eingesetzte Klärschlamm einen durchschnittlichen Kohlenstoffgehalt von 31,4 m% und eine Feuchte von ca. 10 % besitzt, weist die wässrige Phase ein nicht zu verachtendes CO₂-Einsparungspotential auf. So kann bei vollständiger Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs rund 5,6 g Kohlenstoff pro kg eingesetzten Klärschlamm und damit rund 20,5 g CO₂/kg Klärschlamm fixiert werden. Im Beispiel einer TCR®500-Anlage mit 500 kg Klärschlamm pro Stunde, einer durchschnittlichen Klärschlammfeuchte von 10 % und einer jährlichen Laufzeit von 7000 h entspräche dies rund 71,8 tCO₂ jährlich.

7.6 Interpretation der Strippungsergebnisse

Die Entfernung des Ammoniaks stellt den letzten Schritt der entwickelten Reinigungsstrategie der wässrigen Phase dar. Generell stehen hierfür mehrere Verfahren zur Verfügung. Voraussetzung aller Strippverfahren jedoch ist die Anhebung des pH-Werts idealerweise um pH 12. Die Anhebung der Temperatur der Ammoniak enthaltenen Lösung ist zudem von Vorteil, da somit der Dampfdruck steigt und zusätzlich die maximale Löslichkeit des Ammoniaks abnimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wird sich aufgrund der relativ einfachen Versuchsdurchführung auf die Luftstrippung konzentriert, welche einmal für die vorbehandelte und einmal für die nicht vorbehandelte wässrige Phase durchgeführt wird. Im Folgenden werden auf die Ergebnisse der Strippung der vorbehandelten Probe eingegangen, anschließend werden die Herausforderungen der Strippung für die unbehandelte Probe aufgezeigt. Wie in Abbildung 60 dargestellt, steigt der spezifische Luftbedarf exponentiell mit der Menge des ausgestrippten Ammoniaks an. Reicht zu Beginn zur Entfernung von 65 % des TAN-Stickstoffs eine spezifische Luftmenge von $38,3 \text{ l}_{\text{Luft}}/\text{g}_{\text{NH}_3}$, steigt der spezifische Luftbedarf auf $110,4 \text{ l}_{\text{Luft}}/\text{g}_{\text{NH}_3}$ an, um 90 % des Ammoniaks zu entfernen. Grund hierfür ist das in Abbildung 61 dargestellte Absinken des pH-Werts mit fortschreitender NH_3 -Entfernung und die damit zusammenhängende Verschiebung des Ammoniak/Ammoniumgleichgewichts zugunsten von Ammonium. Liegt bei dem Ausgangs-pH-Wert von 12 quasi der gesamte TAN-Stickstoff bei der gewählten Badtemperatur von 60°C als Ammoniak vor, liegt der Anteil des Ammoniaks bei pH 9, pH 8 bzw. pH 7 nur noch bei 84 %, 34 % bzw. 5 % bezogen auf den TAN-Stickstoff [74]. Die Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten von Ammonium erklärt zusammen mit dem durch die Luft eingebrachten CO_2 auch den beobachteten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase mit andauernder Versuchsdauer. Die Strippung des Ammoniaks aus der wässrigen Phase vereint mehrere Vorteile. Zum einen kann somit die Korrosionswirkung der wässrigen Phase gegenüber damit in Berührung kommender Materialien (Korrosion) sowie die Gefährlichkeit gegenüber lebenden Organismen verringert werden. Zum anderen wird so die zur biologischen Umwandlung des in der wässrigen Phase enthaltenen Ammoniums in Nitrat mittels Nitrifikation erforderliche Energiemenge in einer Kläranlage deutlich reduziert. Zusätzlich dazu kann das Ammoniak durch die Strippung rückgewonnen und als Einsatzstoff für eine breite Palette an Produkten dienen. In der vorliegenden Arbeit wird sich auf die Gewinnung einer für den Einsatz als Sekundärdünger in der Landwirtschaft geeigneten Ammoniumsulfatlösung konzentriert. Hierzu wird das aus der wässrigen Phase ausgestrippte Ammoniak durch eine wässrige Schwefelsäure geleitet, wo es zu Ammoniumsulfat reagiert. Die Eignung in Bezug auf den erforderlichen Stickstoff- sowie Schwefelgehalt für die gewünschte Anwendung wurde von einem entsprechenden Vertriebs Händler bereits bestätigt. Weitere Untersuchungen in Bezug auf Schwermetallgehalte stehen jedoch noch aus. Bei der durchschnittlichen Konzentration von $37.603 \text{ mg/l} \pm 4.815 \text{ mg/l}$ TAN-Stickstoff lässt sich bei einer 90% Rückgewinnung damit ca. $159,9 \text{ g}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro Liter wässrige Phase gewinnen.

Unter der gleichen Annahme wie für die Diskussion der Decarbonisierungsergebnisse, dass sich, wie in Abbildung 26 dargestellt, rund 30,9 m% des im Klärschlamm befindlichen Stickstoffs in der wässrigen Phase wiederfindet, diese im Schnitt zu 84 m% aus TAN-Stickstoff besteht und der eingesetzte Klärschlamm einen durchschnittlichen Stickstoffgehalt von 5,6 m% aufweist, könnte bei einer 90 %-Ausbeute durchschnittlich $14,3 \text{ g}$ Stickstoff pro Kilogramm Klärschlamm und damit rund $17,4 \text{ g}_{\text{NH}_3}/\text{kg}$ Klärschlamm fixiert werden. Im Beispiel einer TCR®500-Anlage mit 500 kg Klärschlamm pro Stunde, einer durchschnittlichen Klärschlammfeuchte von 10 % und einer jährlichen Laufzeit von 7000 h entspricht dies rund $60,9 \text{ t}_{\text{NH}_3}$ jährlich. Bei dem derzeitigen CO_2 -Äquivalent für die konventionelle Herstellung von Ammoniak aus Erdgas von $1,8 \text{ tCO}_2/\text{t}_{\text{NH}_3}$ entspricht dies rund $109,6 \text{ tCO}_2$ [75].

Wie bereits angesprochen, ist es theoretisch auch möglich, die Ammoniakentfernung aus der unbehandelten wässrigen Phase durchzuführen. Dies hat sich jedoch in den hier durchgeführten Versuchen als nachteilig herausgestellt. Dabei erweist sich die erforderliche pH-Wertanhebung bereits

als schwierig. Wird dies mit Ca(OH)_2 durchgeführt, fällt zwar Kalk aus, jedoch in einer niedrigeren Reinheit, wodurch die Verwendbarkeit des Kalks sehr stark eingeschränkt wird. Zudem sinkt die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Phase drastisch, was in Bezug auf die anschließende Elektrooxidation eine erhöhte Zellspannung und damit erhöhte Energiekosten bedingt. Als weiterer Nachteil ist aufzuführen, dass neben dem Ammoniak ohne Vorbehandlung der wässrigen Phase auch leichtflüchtige Stoffe mit ausgestrippt werden (siehe auch Tabelle 10), die zu einer verunreinigten Ammoniumsulfatlösung führen. Auch hier sind dadurch die Einsatzmöglichkeiten des Ammoniumsulfats deutlich reduziert. Auch im Hinblick auf den Elektrooxidationsprozess bringt die vorherige Strippung des Ammoniaks offensichtlich keinen Vorteil in der Effizienz des Organikabbaus und führt zusätzlich zu einer erhöhten Zellspannung und damit zu höheren Energiekosten. Eine alternative Anhebung des pH-Werts ohne Verlust der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase z.B. mit Natronlauge ist zwar prinzipiell auch möglich, erhöht aber unnötigerweise die Menge an zu behandelnder wässriger Phase und bedingt gleichzeitig einen hohen Verbrauch einer Base.

7.7 Interpretation der Simulationsergebnisse der Betriebskosten für die Elektrooxidation

Zur Abschätzung der Energiekosten einer Abwasserelektrolysezelle sowie zur Abschätzung der Energieeinsparung durch die gleichzeitige Rückgewinnung von Wasserstoff wurden Computersimulationen mit einer Stromdichte von 100 mA/cm^2 und 50 mA/cm^2 durchgeführt. Zusätzlich wurden einmal Stromkosten von $0,15 \text{ €/kWh}$ und einmal von $0,30 \text{ €/kWh}$ angenommen.

Vergleicht man die Simulationsergebnisse, stellt man fest, dass das Einsparpotential durch die Rückgewinnung des Wasserstoffs mit sinkender Zellspannung steigt. Dies liegt daran, dass die rückgewinnbare prozentuale Energiemenge in Form des Brennwertes von Wasserstoff in Bezug auf die eingesetzte elektrische Energie mit sinkender Zellspannung steigt. Theoretisch sind bei einer minimalen Zellspannung ca. 44 % der eingesetzten Energie durch die Wasserstoffrückgewinnung denkbar. Dieser Wert sinkt jedoch deutlich mit steigender Zellspannung und beträgt bei den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Zellspannungen nur um die 20 %. Berücksichtigt man zusätzlich noch den Spannungsabfall an den für die Wasserstoffseparation erforderlichen Separator sinkt der Anteil an rückgewinnbarer Energie nochmals in Abhängigkeit der Zellspannung ab. So sind bei einer H_2 -Entstehungseffizienz von 100 % bei einer Zellspannung von 6 V nur noch ca. 16 % anstelle von ca. 21 % der eingesetzten elektrischen Energie in Form von Wasserstoff rückgewinnbar. Aus diesem Grund sind die Betriebskosten bei einer Stromdichte von 100 mA/cm^2 im Vergleich zu einer Stromdichte von 50 mA/cm^2 und einem Strompreis von $0,15 \text{ €/kWh}$ ohne und mit Wasserstoffrückgewinnung bei einem angenommenen Wirkungsgrad der Organikoxidation von 100 % mit $110 \text{ €/m}^3_{\text{Abwasser}}$ fast gleich, betragen jedoch für eine Stromdichte von 50 mA/cm^2 und ansonsten identischen Parametern bei dem Szenario mit Wasserstoffrückgewinnung nur noch $75 \text{ €/m}^3_{\text{Abwasser}}$ im Vergleich zu $95 \text{ €/m}^3_{\text{Abwasser}}$ ohne Wasserstoffrückgewinnung. Bei Stromkosten von $0,30 \text{ €/kWh}$ anstelle von $0,15 \text{ €/kWh}$ verdoppeln sich entsprechend die spezifischen Energiekosten. Betrachtet man Oxidationswirkungsgrade im Bereich der im Rahmen dieser Arbeit anfänglich gemessenen von 50 %, so ergeben sich mit ca. $210 \text{ €/m}^3_{\text{Abwasser}}$ mit und ohne Wasserstoffrückgewinnung bei 100 mA/cm^2 bzw. $165 \text{ €/m}^3_{\text{Abwasser}}$ und $175 \text{ €/m}^3_{\text{Abwasser}}$ mit und ohne Wasserstoffrückgewinnung bei 50 mA/cm^2 .

Eine pauschale Aussage über die sich ergebenden Energiekosten der Abwasserelektrolysezelle ist daher nicht ohne weiteres möglich und hängt immer von den gewählten Anlagenparametern sowie den Eigenschaften des zu reinigenden Abwassers ab. Zu bedenken ist an dieser Stelle noch, dass die Erhöhung der Stromdichte zwar eine Erhöhung der Betriebskosten der Abwasserelektrolysezelle im Vergleich zu niedrigeren Stromdichten bedingt, damit theoretisch aber auch eine geringere

Elektrodenfläche für die gleiche Abwassermenge erforderlich ist, was sich in deutlich niedrigeren Investitionskosten auswirkt.

Vergleicht man die sich ergebenden Betriebskosten mit den Entsorgungskosten für die Entsorgung der wässrigen Phase in einer Sonderabfallverbrennungsanlage mit rund 410€/m³ (ohne Transport und Logistik) zeigt sich, dass die Elektrooxidation in Abhängigkeit der sich ergebenden Investitionskosten eine wirtschaftlich sinnvolle Reinigungstechnologie darstellen kann. Zudem ist nach der elektrooxidativen Behandlung die Rückgewinnung weiterer Ressourcen wie Kalk und Ammoniumsulfat möglich, was in einer vollständigen Kostenberechnung mitberücksichtigt werden müsste.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt die systematische Analyse und Aufreinigung der beim thermo-katalytischen Reforming (TCR[®]) Prozess anfallenden wässrigen Phase aus Klärschlamm. Die Signifikanz des Themas ergibt sich aus der Notwendigkeit der Bereitstellung von wirtschaftlich konkurrenzfähigen, CO₂-neutralen Kraftstoffen zur Begrenzung der Auswirkungen des voranschreitenden Klimawandels. Die Überführung der TCR[®]-Technologie vom Technikumsmaßstab in die industrielle Anwendung erfordert, wie bei anderen thermochemischen Verfahren auch, Alternativen zur derzeit praktizierten Entsorgung der anfallenden wässrigen Phase als flüssiger Sondermüll und den damit verbundenen hohen Kosten.

Bislang wurden nur wenige Untersuchungen zur Zusammensetzung und Aufbereitung der beim TCR[®]-Prozess anfallenden wässrigen Phase aus Klärschlamm durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass eine alleinige biologische Reinigung aufgrund der komplexen Abwassermatrix nicht möglich ist. Zudem konnte bisher keine, gemäß den geltenden rechtlichen Rahmenbedingungen, in die Kanalisation einleitbare wässrige Fraktion erzeugt werden. Auch lassen sich nach bisherigem Forschungsstand keine verwertbaren Sekundärstoffe aus der wässrigen Phase gewinnen.

Trotz der bisher durchgeführten Untersuchungen konnte die Forschung die Frage der chemischen Zusammensetzung der wässrigen Phase nicht ausreichend beantworten. Zudem konnte bislang keine technisch umsetzbare Reinigungsstrategie zur Vorbehandlung der wässrigen Phase als Voraussetzung für die Einleitung in ein Kanalnetz bzw. in eine Kläranlage gefunden werden. Weiterhin erlauben die bisherigen Forschungsansätze keine Rückgewinnung von Wertstoffen.

Aus den aufgezeigten Defiziten sowie der Notwendigkeit der Findung geeigneter Verfahren zur Aufbereitung der wässrigen Phase aus dem thermo-katalytischen Reforming von Klärschlamm ergibt sich die Forschungslücke dieser Arbeit zur Findung einer geeigneten Reinigungsstrategie für die wässrige Phase, welche eine Rückgewinnung von Wertstoffen ebenso wie die Einleitung der aufbereiteten wässrigen Phase in eine Kanalisation erlaubt.

Der methodische Ansatz der Arbeit gliedert sich in zwei Bereiche: Die detaillierte Analyse der chemischen Zusammensetzung sowie die Entwicklung einer Reinigungsstrategie inkl. einer teilweisen Simulation der entstehenden Betriebskosten. Die Darstellung der chemischen Zusammensetzung der wässrigen Phase erfolgt mittels in der Abwassertechnik gebräuchlichen Summenparametern. Die Berechnung der Betriebskosten basiert auf in diesem Forschungsfeld anerkannten und in dieser Arbeit beschriebenen mathematischen Beziehungen. Aufbauend auf diesen Untersuchungen schließt sich die eigentliche Entwicklung einer Reinigungsstrategie mit dem Ziel der Reduktion der in der wässrigen Phase enthaltenen organischen und anorganischen Verbindungen an.

Die zentralen Ergebnisse der Arbeit sind nachfolgend dargestellt. Hierbei werden vor allem die gewonnenen Ergebnisse in Bezug auf die anfallende Menge und der chemischen Zusammensetzung der wässrigen Phase sowie die Ergebnisse der entwickelten Reinigungsstrategie und der durchgeführten Simulationen zu den Betriebskosten beschrieben.

Die Menge der anfallenden wässrigen Phase setzt sich aus der Ausgangsfeuchte des eingesetzten Klärschlammes und dem bei der thermochemischen Konversion entstehenden Produktwassers durch die Zersetzung der Biomasse zusammen. Die Menge des entstehenden Produktwassers ist dabei abhängig von der gewählten TCR[®]-Reforming Temperatur und der Ausgangsfeuchte des eingesetzten Klärschlammes. So ist die ermittelte Produktwassermenge bei feuchterem Einsatzstoff höher als bei niedrigerer Ausgangsfeuchte des Einsatzstoffes. Zudem nimmt die Produktwassermenge mit

steigender Reformingtemperatur bis ca. 600° C zu und sinkt danach jedoch wieder ab. Grund hierfür dürften Sekundärreaktionen zwischen den Pyrolysegasen und dem Carbonisat sein, welche einen Teil des aus der Biomassezersetzung entstandenen Produktwassers wieder verbrauchen. Den bedeutendsten Einfluss scheint hierbei die Wassergas-Shift-Reaktion zu haben. Bei einer durchschnittlichen Ausgangsfeuchte der für diese Arbeit verwendeten Klärschlämme von 11,5 m% und sich ergebenden Produktwassergehalten von 6,4 m% - 13,3 m% bezogen auf die Trockenmasse des eingesetzten Klärschlammes ergeben sich damit Gehalte an wässrigen Phasen zwischen 17,9 m% - 24,8 m% bezogen auf die ursprüngliche feuchte Klärschlammmasse. Die entstehende Menge an wässriger Phase ist beim TCR®-Prozess vergleichbar mit dem Anfall an wässriger Phase bei nicht-katalytischen Schnellpyrolyseprozessen.

Die chemische Zusammensetzung der wässrigen Phase aus Klärschlamm in Bezug auf die Menge und Art der Kohlenstoff- bzw. Stickstoffverbindungen sowie den pH-Wert als auch die elektrische Leitfähigkeit lässt sich wie folgt zusammenfassen: Der Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase liegt mit einem Anteil von durchschnittlich 6,4-8,3 m% in Abhängigkeit der durchgeführten Versuche deutlich unter den in der Literatur genannten Werten von bis zu 11,2 m%. Im Schnitt befinden sich damit rund 4,07 m% des Kohlenstoffs des feuchten Klärschlammes in der wässrigen Phase. Der Kohlenstoff der wässrigen Phase setzt sich dabei im Mittel zu 56 m% bzw. zu 44 m% aus organischen bzw. anorganischen Verbindungen zusammen. Die Zusammensetzung des organischen Kohlenstoffs ist dabei aufgrund der thermochemischen Entstehung komplex. Als Hauptbestandteile konnten Carbonsäuren, Nitrile, Azine, Azole und Phenole identifiziert werden. Der anorganische Kohlenstoff liegt größtenteils als Hydrogencarbonat vor und trägt entscheidend zu der hohen elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Phase bei.

Auch im Hinblick auf den Gehalt an Stickstoff weist die wässrige Phase Besonderheiten im Vergleich zu den gefundenen Literaturangaben auf. Der Stickstoffanteil der wässrigen Phase liegt dabei in Abhängigkeit der durchgeführten Versuche zwischen 8,6–4,4 m% und damit über bzw. im oberen Bereich der in der Literatur angegebenen Werte. Durchschnittlich werden damit ca. 30,9 m% des Stickstoffs des feuchten Klärschlammes in die wässrige Phase überführt. Der überwiegende Teil von durchschnittlich 84 m% des Stickstoffs der wässrigen Phase liegt dabei in Form von TAN-Stickstoff vor. Der restliche Anteil setzt sich aus organischen Stickstoffverbindungen zusammen.

Der pH-Wert der entstehenden wässrigen Phase liegt im Schnitt bei 9,3, die elektrische Leitfähigkeit bei durchschnittlich 117,5 mS/cm. Die wässrige Phase aus Klärschlamm ist daher basisch und extrem gut leitend.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die wässrige Phase aus Klärschlamm aufgrund der hohen Werte an Kohlenstoff und Stickstoff einerseits eine potentielle Quelle zur Rückgewinnung von Sekundärrohstoffen ist, andererseits die komplexe chemische Zusammensetzung eine Herausforderung für die Reinigung darstellt.

Berücksichtigt man die geltenden rechtlichen Vorschriften, so ist eine Einleitung der wässrigen Phase ohne Vorbehandlung nicht möglich. Zudem ist die Vermischung mit einem anderen Abwasser erst ab einer Reduktion des organischen Kohlenstoffs von 80 % zulässig. Hinzukommt, dass aufgrund einiger der sich in der wässrigen Phase befindlichen organischen Verbindungen eine alleinige biologische Reinigung nicht in Frage kommt.

Basierend auf den vorgestellten Analyseergebnissen der wässrigen Phase sowie unter Einbeziehung der erforderlichen Reduktion des organischen Kohlenstoffs wurde eine dreistufige Reinigungsstrategie entwickelt, die sowohl die Vorreinigung der wässrigen Phase zur anschließenden Einleitung in ein Kanalnetz als auch die Rückgewinnung von Sekundärrohstoffen erlaubt.

Der erste Schritt der entwickelten Reinigungsstrategie behandelt dabei die nichtselektive Reduktion der sich in der wässrigen Phase befindlichen organischen Verbindungen. Hierzu werden aufgrund der in der vorliegenden Arbeit genannten Vorteile Bor-dotierte Diamantelektroden in einer ungeteilten Abwasserelektrolysezelle verwendet. Der Organikanteil lässt sich damit je nach Menge der eingesetzten spezifischen elektrischen Ladung um über 80 m% reduzieren und stellt damit eine Möglichkeit dar, die sich aus den rechtlichen Rahmenbedingungen ergebende TOC-Reduzierung zu gewährleisten. Für die getestete wässrige Phase ist dabei bei der durchschnittlich erreichten Stromausbeute von 39 % (42,0 mg_{TOC}/Ah) eine spezifische Ladung von rund 883 Ah/l zur Erreichung einer TOC-Reduktion von 80 % erforderlich.

Neben der Konzentration des organischen Kohlenstoffgehalts nimmt während der elektrooxidativen Behandlung der Gesamtkohlenstoffgehalt ab, während der Gehalt an anorganischen Kohlenstoff über die Versuchsdauer tendenziell ansteigt. Zudem führt die elektrooxidative Behandlung zu einem Umbau des organischen gebundenen Stickstoffs zu anorganischen Formen wie Nitrat bzw. Ammoniak. Der Gesamtstickstoffgehalt sinkt über die Behandlungsdauer leicht. Die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Phase steigt mit Dauer der elektrooxidativen Behandlung, die Zellspannung bleibt unter Schwankungen nahezu gleich und der pH-Wert der wässrigen Phase sinkt tendenziell.

Die durchgeführten Simulationen zu den spezifischen Betriebskosten einer solchen Abwasserelektrolysezelle ergeben sich unter Annahme einer Zellspannung von 5 V und eines Strompreises von 0,15 €/kWh zu rund 662 €/m³ wässriger Phase und liegen damit im Bereich der Entsorgungskosten als flüssiger Sondermüll. Die erreichbare Stromausbeute ist dabei abhängig von der Konzentration des chemischen Sauerstoffbedarfs der wässrigen Phase als auch von der eingesetzten Stromdichte.

Neben der Reduktion der Organik wird während der elektrooxidativen Reinigung Wasserstoff erzeugt, welcher zur Senkung der spezifischen Betriebskosten des Verfahrens beitragen kann insofern dieser von weiteren entstehenden Elektrolysegasen selektiert werden kann. Aus diesem Grund wurde eine basierend auf den vorgestellten Reinigungsversuchen in der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle mittels Separator geteilte Abwasserelektrolysezelle entwickelt. Die Auswirkungen verschiedener Separatoren auf den TOC-Abbau und die maximal separierbare Wasserstoffmenge wurden dabei mittels Versuche analysiert. Fazit der Untersuchungen ist, dass der Einsatz eines Separators die Rückgewinnung von bis zu 86 % des entstehenden Wasserstoffs erlaubt und unter bestimmten Bedingungen zur Reduktion der spezifischen Betriebskosten der elektrooxidativen Reinigung beitragen kann. Negative Auswirkungen auf den TOC-Abbau im Vergleich zu einer ungeteilten Abwasserelektrolysezelle konnten dabei nicht festgestellt werden.

Die Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs mittels Ca(OH)₂ zur Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Anhebung des pH-Werts der wässrigen Phase stellt den zweiten Schritt der entwickelten Reinigungsstrategie dar. Hierbei kann eine weitreichende Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit sowie ein pH-Endwert von >12 nach vollständiger Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs erreicht werden. Bei einem durchschnittlichen Gehalt an anorganischen Kohlenstoff von 3,6 m% in der wässrigen Phase können neben der Vorbereitung der wässrigen Phase auf die Ammoniakstrippung unter Verbrauch von 227,5 g Ca(OH)₂ pro Liter wässriger Phase ca. 307 g Kalk ausgefällt werden.

Der dritte Reinigungsschritt der entwickelten Aufbereitungsstrategie besteht aus der Entfernung des Ammoniaks aus der wässrigen Phase mittels Luftstrippung. Basierend auf den durchgeführten Versuchen kann hierbei eine Reduktion der Ammoniakkonzentration von ca. 90 m% unter einem spezifischen Luftverbrauch von ca. 110 Liter Luft pro Gramm Ammoniak erreicht werden. Bei der durchschnittlich in der wässrigen Phase ermittelten TAN-Stickstoffkonzentration von 37,6 g/l kann

damit ca. 160 g Ammoniumsulfat unter Einsatz von 118,7 g Schwefelsäure pro Liter wässriger Phase erzeugt werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass es sinnvoll ist, die wässrige Phase aus Klärschlamm trotz ihrer komplexen chemischen Natur als potentielle Quelle zur Rückgewinnung von Sekundärrohstoffen zu betrachten und diese weitergehender als bisher aufzubereiten.

Über die Rückgewinnung von Sekundärrohstoffen hinaus bietet dieses Verfahren zudem die Möglichkeit CO_2 zu binden. So könnten bezogen auf den eingesetzten Klärschlamm bei einer durchschnittlichen Feuchte von 10 % rund 48,7 g CO_2 Äquivalent pro Kilogramm Klärschlamm und im Falle einer TCR®500-Anlage und einer jährlichen Laufzeit von 7000 h rund 170,4 t CO_2 Äquivalent jährlich gebunden werden.

Gesamtheitlich betrachtet stellt die Aufbereitung der wässrigen Phase mittels der hier entwickelten dreistufigen Reinigungsstrategie eine innovative und wirtschaftlich interessante Alternative zur gegenwärtig praktizierten Entsorgung als flüssiger Sondermüll dar. Die entwickelte Reinigungsstrategie erlaubt dabei im Gegensatz zur Entsorgung als flüssiger Sondermüll die Rückgewinnung von Wertstoffen und erhöht somit die spezifische Produktausbeute an TCR®-Technologie bezogen auf den Einsatzstoff und folglich die Wirtschaftlichkeit der Technologie. Im Vergleich zu alternativen Abwasserreinigungstechnologien erlaubt die im Rahmen dieser Arbeit erprobte und weiterentwickelte elektrooxidative Reinigung an Bor-dotierten Diamantelektroden den nichtselektiven Abbau von organischen Verbindungen in komplexen Abwässern. Damit ist die Anwendung der Technologie in einer Vielzahl an verschiedenen industriell anfallenden Abwasserströmen denkbar und kann zukünftig weniger effiziente Aufbereitungsverfahren ersetzen. Ein erster Beweis der Anwendbarkeit des Verfahrens für Abwasser aus der hydrothermalen Karbonisierung basierend auf den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen konnte bereits von der Aarhus Universität in Dänemark erbracht werden [76]. Neben dem hohen Innovationsgrad des weiterentwickelten Elektrooxidationsverfahrens kann mit der dargestellten Reinigungsstrategie die Aufbereitung der wässrigen Phase am Standort der TCR®-Anlage stattfinden, wodurch zusätzlicher Aufwand für Lagerung und Transport im Vergleich zur zentralen Entsorgung in einer Sondermüllanlage entfallen. Die Möglichkeit zur Sequestrierung von Kohlenstoffdioxid bei der vorgestellten Reinigungsstufe bietet zusätzlich die Chance, die CO_2 -Bilanz der beim TCR®-Prozess anfallenden Produkte weiter zu verbessern und diese im besten Falle sogar CO_2 positiv zu erzeugen.

Im Hinblick auf eine zukünftig anvisierte zirkuläre Wirtschaftsweise stellt das dargestellte Reinigungsverfahren zudem eine Möglichkeit zur Aufbereitung von Wasser dar, welches je nach Reinigungsgrad als Ausgangsstoff für verschiedenste Anwendungen zur Verfügung steht.

9 Summary and Outlook

The present work deals with the systematic analysis and purification of the aqueous phase from sewage sludge produced during the thermo-catalytic reforming (TCR[®]) process. The significance of the subject arises from the need to provide economically competitive CO₂-neutral fuels to limit the effects of advancing climate change. The transfer of TCR[®] technology from pilot plant scale to industrial application requires alternatives to the current practice of disposing the resulting aqueous phase as liquid hazardous waste at high costs.

So far, only a few investigations have been carried out on the composition and treatment of the aqueous phase from sewage sludge produced in the TCR[®] process. The results of these investigations show that biological treatment alone is not possible due to the complex wastewater matrix. In addition, it has not yet been possible to produce an aqueous fraction that can be discharged into the sewer system in accordance with the applicable legal framework. According to the current state of research, it is also not possible to recover any usable secondary substances from the aqueous phase.

Despite the investigations carried out to date, research to date has not been able to adequately answer the question of the chemical composition of the aqueous phase. In addition, it has not yet been possible to find a technically feasible purification strategy for the pretreatment of the aqueous phase as a prerequisite for discharge into a sewer network or wastewater treatment plant. Furthermore, the research approaches to date do not allow the recovery of valuable substances.

The research gap of this thesis results from the shown deficits, as well as from the necessity of finding suitable procedures for the treatment of the aqueous phase from the thermo-catalytic reforming of sewage sludge. It finally merges into the central research question of finding a suitable purification strategy for the aqueous phase, which allows a recovery of valuable substances as well as the discharge of the treated aqueous phase into a sewage system.

The methodological approach of the work is divided into two areas: The detailed analysis of the chemical composition and the development of a purification strategy including a partial simulation of the resulting operating costs. The chemical composition of the aqueous phase is represented by means of sum parameters commonly used in wastewater technology. The calculation of the operating costs is based on mathematical relations, which are recognized in this research field and described in this thesis. Based on these investigations the actual development of a cleaning strategy with the goal of the reduction of the organic and inorganic compounds contained in the aqueous phase follows.

The central results of the work are presented below. In particular, the results obtained with regard to the quantity and chemical composition of the aqueous phase are shown. Furthermore, the results of the developed cleaning strategy and the carried out simulations on the operating costs are described.

The amount of aqueous phase produced is composed of the initial moisture of the sewage sludge used and the product water produced during thermochemical conversion due to the decomposition of the biomass. The amount of product water produced depends on the selected TCR[®] reforming temperature and the initial moisture content of the sewage sludge used. Thus, the determined product water quantity is higher with a moister feedstock than with a lower initial moisture of the feedstock. In addition, the amount of product water increases with increasing reforming temperature up to approx. 600° C and then decreases again. This is probably due to secondary reactions between the pyrolysis gases and the carbonate, which consume part of the product water resulting from the biomass decomposition. The most significant influence here appears to be the water gas shift reaction. With an average initial moisture content of the sewage sludge used for this work of 11.5 m% and resulting product water contents of 6.4 m% - 13.3 m% related to the dry mass of the sewage sludge

used, this results in contents of aqueous phases between 17.9 m% - 24.8 m% related to the original moist sewage sludge mass. The amount of aqueous phase produced in the TCR® process is comparable to the amount of aqueous phase produced in non-catalytic fast pyrolysis processes.

The chemical composition of the aqueous phase from sewage sludge in terms of the amount and type of carbon and nitrogen compounds as well as the pH value and the electrical conductivity can be summarized as follows: The carbon content, with an average of 6.4-8.3 m% of the aqueous phase depending on the tests carried out, is well below the values of up to 11.2 m% mentioned in the literature. Thus, on average, about 4.07 m% of the carbon of the wet sewage sludge is in the aqueous phase. On average, 56 m% and 44 m% of the carbon in the aqueous phase is composed of organic and inorganic compounds, respectively. The composition of the organic carbon is complex due to the thermochemical formation. The main components identified are carboxylic acids, nitriles, azines, azoles and phenols. Most of the inorganic carbon is present as hydrogen carbonate, making a decisive contribution to the high electrical conductivity of the aqueous phase.

Also with regard to the nitrogen content, the aqueous phase shows special features compared to the literature data found. Depending on the tests carried out, the nitrogen content of the aqueous phase is between 8.6-4.4 m% and thus above or in the upper range of the values given in the literature. On average, approx. 30.9 m% of the nitrogen in the moist sewage sludge is thus transferred to the aqueous phase. The majority of the nitrogen in the aqueous phase, averaging 84 m%, is in the form of TAN nitrogen. The remaining proportion is made up of organic nitrogen compounds.

The pH value of the resulting aqueous phase is 9.3 on average, and the electrical conductivity is 117.5 mS/cm on average. The aqueous phase from sewage sludge has therefore a basic character and is additionally extremely good electrically conducting.

In summary, the aqueous phase from sewage sludge is, on the one hand a potential source for recovery of secondary raw materials due to the high levels of carbon and nitrogen. On the other, the complex chemical composition presents a challenge for its purification.

If the applicable legal regulations are taken into account, it is not possible to discharge the aqueous phase without pretreatment. In addition, mixing with another wastewater is only permitted after a reduction of the organic carbon concentration of 80 %. Furthermore, due to some of the organic compounds, biological treatment alone is not an option.

Based on the presented analytical results of the aqueous phase as well as including the required reduction of organic carbon, a 3-stage purification strategy was developed, which allows both the pre-treatment of the aqueous phase for subsequent discharge into a sewer network and the recovery of secondary raw materials.

The first step of the developed purification strategy deals with the non-selective reduction of the organic compounds present in the aqueous phase. For this purpose, boron-doped diamond electrodes are used in an undivided wastewater electrolysis cell, due to the advantages mentioned in the present work. The organic content can thus be reduced by more than 80 m%, depending on the amount of specific electrical charge used, and therefore represents a possibility to guarantee the TOC reduction resulting from the legal framework conditions. For the aqueous phase tested, a specific charge of around 883 Ah/l is required to achieve a TOC reduction of 80%, given the average current yield of 39% achieved (42.0 mg_{TOC} /Ah).

In addition to the concentration of the organic carbon content, the total carbon content decreases during the electrooxidative treatment, while the inorganic carbon content tends to increase over the duration of the experiment. In addition, the electrooxidative treatment leads to a conversion of the

organic bound nitrogen to inorganic forms such as nitrate or ammonia. The total nitrogen content decreases slightly over the treatment period. The electrical conductivity of the aqueous phase increases with the duration of the electrooxidative treatment, the cell voltage remains almost constant with fluctuations and the pH value of the aqueous phase tends to decrease.

The simulations carried out on the specific operating costs of such a wastewater electrolysis cell, assuming a cell voltage of 5 V and an electricity price of 0.15 €/kWh, result in around 662 €/m³ of aqueous phase and are thus in the range of disposal costs as liquid hazardous waste. The achievable current yield depends on the concentration of the chemical oxygen demand of the aqueous phase as well as the current density used.

In addition to the reduction of organics, hydrogen is produced during electrooxidative purification, which, if it can be selected from other electrolysis gases produced, can contribute to reducing the specific operating costs of electrooxidative purification. For this reason, based on the presented purification experiments in the undivided wastewater electrolysis cell, a wastewater electrolysis cell divided by means of separators was developed. The effects of different separators on TOC removal and the maximum amount of hydrogen that can be separated were analyzed by means of experiments. The conclusion of the investigations is that the use of a separator allows the recovery of up to 86 % of the hydrogen produced and, under certain conditions, can contribute to a reduction in the specific operating costs of electrooxidative purification. Negative effects on TOC removal compared to an undivided wastewater electrolysis cell could not be determined.

The removal of the inorganic carbon by means of Ca(OH)₂ to reduce the electrical conductivity and to increase the pH value of the aqueous phase represents the second step of the developed purification strategy. Here, the reduction of a large part of the electrical conductivity as well as a final pH value of >12 can be achieved after complete removal of the inorganic carbon. With an average inorganic carbon content of 3.6 m% in the aqueous phase, approximately 307 g of lime can be precipitated in addition to preparing the aqueous phase for ammonia stripping by consuming 227.5 g of Ca(OH)₂ per liter of aqueous phase.

The third purification step of the developed treatment strategy consists of the removal of ammonia from the aqueous phase by means of air stripping. Based on the tests carried out, a reduction in the ammonia concentration of approx. 90 m% can be achieved with a specific air consumption of approx. 110 liters of air per gram of ammonia. With the average TAN nitrogen concentration of 37.6 g/l, approx. 160 g ammonium sulfate can thus be produced using 118.7 g sulfuric acid per liter of aqueous phase.

The results of the investigations show that it makes sense to consider the aqueous phase from sewage sludge as a potential source for the recovery of secondary raw materials, despite its complex chemical nature, and to process it more extensively than before.

In addition to the recovery of secondary raw materials, this process also offers the possibility of CO₂ capture. Thus, in relation to the sewage sludge used, around 48.7 gCO₂ equivalent per kilogram of sewage sludge at an average moisture content of 10 % could be bound. In the case of a TCR®500 plant and an annual running time of 7000 h, around 170.4 tCO₂ equivalent annually can be captured.

Considered as a whole, the treatment of the aqueous phase by means of the three-stage purification strategy developed here represents an innovative and economically interesting alternative to the currently practiced disposal as liquid hazardous waste. In contrast to disposal as liquid hazardous waste, the developed treatment strategy allows the recovery of valuable substances and thus increases the specific product yield of TCR® technology in relation to the feedstock and consequently the economic efficiency of the technology. Compared to alternative wastewater treatment technologies, the electrooxidative purification on boron-doped diamond electrodes allows the non-

selective degradation of organic compounds in complex wastewater matrices. Thus, the application of the technology in a variety of different industrial wastewater streams is conceivable and may replace less efficient treatment processes in the future. A first proof of the applicability of the process for wastewater from hydrothermal carbonization based on the knowledge gained in this work could already be provided by Aarhus University in Denmark [76]. In addition to the high degree of innovation of the in this work developed electrooxidation process, the treatment of the aqueous phase can take place at the site of the TCR[®] plant. This decentralized approach eliminates additional expenses for storage and transport compared to central disposal in a hazardous waste facility. The possibility of sequestering carbon dioxide using the developed purification strategy additionally offers the possibility of further enhance the CO₂ balance of the products resulting from the TCR[®] process and, in the best case, even producing them CO₂ positive.

With regard to a circular economy envisaged for the future, the here described purification process also represents a possibility for the provision of water which, depending on the degree of purification, is available as raw material for a wide variety of applications.

Literaturverzeichnis

1. Vereinte Nationen Global Issues. Vereinte Nationen. <https://www.un.org/en/global-issues>. Zugriffen: 25. Januar 2022
2. Intergovernmental Panel on Climate Change (2021) Sixth Assessment Report. Intergovernmental Panel on Climate Change. https://de.wikipedia.org/wiki/Intergovernmental_Panel_on_Climate_Change. Zugriffen: 26. Oktober 2021
3. Richard Newell, Daniel Raimi, Seth Villanueva, and Brian Prest (2021) Global Energy Outlook 2021: Pathways from Paris. Resources for the Future's annual Global Energy Outlook report finds that current trends fall far short of meeting emissions reduction targets, despite the economic slowdown of the COVID-19 pandemic. Resources for the Future. <https://www.rff.org/publications/reports/global-energy-outlook-2021-pathways-from-paris/>. Zugriffen: 26. Oktober 2021
4. Binder S, Jakuttis M, Apfelbacher A, Hornung A (2014) Anlage und Verfahren zur thermokatalytischen Behandlung von Material und damit hergestelltes Pyrolyseöl. DE201410105340 C10B53/02(DE102014105340 (A1))
5. Binder S, Jakuttis M, Apfelbacher A, Hornung A (2015) SYSTEM AND METHOD FOR THERMOCATALYTIC TREATMENT OF MATERIAL AND PYROLYSIS OIL PRODUCED THEREWITH. DE201410105340;WO2015EP58102 C10G1/02;C10G1/10(EP3132004 (A1))
6. Neumann J, Binder S, Apfelbacher A, Gasson JR, Ramírez García P, Hornung A (2015) Production and characterization of a new quality pyrolysis oil, char and syngas from digestate – Introducing the thermo-catalytic reforming process. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 113:137–142. doi:10.1016/j.jaap.2014.11.022
7. (2016) COMBINED HEAT AND POWER GENERATION FROM SOLID BIOMASS DERIVED BIOLIQUIDS AND SYNGAS BY TCR®-UPGRADE OF TCR-LIQUIDS BY ...
8. Yang Y, Heaven S, Venetsaneas N, Banks CJ, Bridgwater AV (2018) Slow pyrolysis of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): Characterisation of products and screening of the aqueous liquid product for anaerobic digestion. Applied Energy 213:158–168. doi:10.1016/j.apenergy.2018.01.018
9. ETA-Florence Renewable Energies (2017) ToSynFuel-Turning sewage sludge into fuels and hydrogen. <https://www.tosynfuel.eu/>. Zugriffen: 22. März 2022
10. Neumann J, Meyer J, Ouadi M, Apfelbacher A, Binder S, Hornung A (2016) The conversion of anaerobic digestion waste into biofuels via a novel Thermo-Catalytic Reforming process. Waste Manag 47(Pt A):141–148. doi:10.1016/j.wasman.2015.07.001
11. Leng L, Yang L, Chen J, Hu Y, Li H, Li H, Jiang S, Peng H, Yuan X, Huang H (2021) Valorization of the aqueous phase produced from wet and dry thermochemical processing biomass: A review. Journal of Cleaner Production 294:126238. doi:10.1016/j.jclepro.2021.126238
12. Piskorz J, Scott DS, Westerberg IB (1986) Flash pyrolysis of sewage sludge. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 25(1):265–270. doi:10.1021/i200032a042
13. Ouadi M, Jaeger N, Greenhalf C, Santos J, Conti R, Hornung A (2017) Thermo-Catalytic Reforming of municipal solid waste. Waste Manag 68:198–206. doi:10.1016/j.wasman.2017.06.044
14. Neumann J, Binder S, Apfelbacher A, Gasson JR, Ramírez García P, Hornung A (2015) Production and characterization of a new quality pyrolysis oil, char and syngas from digestate – Introducing the thermo-catalytic reforming process. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 113:137–142. doi:10.1016/j.jaap.2014.11.022

15. Conti R, Jäger N, Neumann J, Apfelbacher A, Daschner R, Hornung A (2017) Thermocatalytic Reforming of Biomass Waste Streams. *Energy Technol.* 5(1):104–110. doi:10.1002/ente.201600168
16. Jäger N, Conti R, Neumann J, Apfelbacher A, Daschner R, Binder S, Hornung A (2016) Thermo-Catalytic Reforming of Woody Biomass. *Energy Fuels* 30(10):7923–7929. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b00911
17. Leng L, Zhou W (2018) Chemical compositions and wastewater properties of aqueous phase (wastewater) produced from the hydrothermal treatment of wet biomass: A review. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 40(22):2648–2659. doi:10.1080/15567036.2018.1495780
18. Leng L, Li J, Wen Z, Zhou W (2018) Use of microalgae to recycle nutrients in aqueous phase derived from hydrothermal liquefaction process. *Bioresource Technology* 256:529–542. doi:10.1016/j.biortech.2018.01.121
19. Black BA, Michener WE, Ramirez KJ, Biddy MJ, Knott BC, Jarvis MW, Olstad J, Mante OD, Dayton DC, Beckham GT (2016) Aqueous Stream Characterization from Biomass Fast Pyrolysis and Catalytic Fast Pyrolysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4(12):6815–6827. doi:10.1021/acssuschemeng.6b01766
20. Silva JRO, Santos DS, Santos UR, Eguiluz KIB, Salazar-Banda GR, Schneider JK, Krause LC, López JA, Hernández-Macedo ML (2017) Electrochemical and/or microbiological treatment of pyrolysis wastewater. *Chemosphere* 185:145–151. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.06.133
21. Azuara M, Abrego J, Fonts I, Gea G, Murillo MB (2010) Ammonia Content of Bottom Phase Liquid from Pyrolysis of Sewage Sludge in a Bubbling Fluidized Bed. *ETA-Florence Renewable Energies*
22. Wei L, Wen L, Yang T, Zhang N (2015) Nitrogen Transformation during Sewage Sludge Pyrolysis. *Energy Fuels* 29(8):5088–5094. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b00792
23. Kwapinski W, Kolinovic I, Leahy JJ (2021) Sewage Sludge Thermal Treatment Technologies with a Focus on Phosphorus Recovery: A Review. *Waste Biomass Valor* 12(11):5837–5852. doi:10.1007/s12649-020-01280-2
24. Racek J, Sevcik J, Chorazy T, Kucerik J, Hlavinek P (2020) Biochar – Recovery Material from Pyrolysis of Sewage Sludge: A Review. *Waste Biomass Valor* 11(7):3677–3709. doi:10.1007/s12649-019-00679-w
25. Meng X, Huang Q, Xu J, Gao H, Yan J (2019) A review of phosphorus recovery from different thermal treatment products of sewage sludge. *Waste Dispos. Sustain. Energy* 1(2):99–115. doi:10.1007/s42768-019-00007-x
26. Neumann J, Meyer J, Ouadi M, Apfelbacher A, Binder S, Hornung A (2016) The conversion of anaerobic digestion waste into biofuels via a novel Thermo-Catalytic Reforming process. *Waste Manag* 47(Pt A):141–148. doi:10.1016/j.wasman.2015.07.001
27. Kevin Hefele (2016) Entwicklung eines Verfahrens zur Aufbereitung von Prozesswasser aus Thermo-Katalytischem Reforming® in dezentralen Kleinanlagen. Masterarbeit, Technische Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm
28. Gandini D (2000) Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *J Appl Electrochem* 30(12):1345–1350. doi:10.1023/A:1026526729357
29. Garcia-Segura S, Ocon JD, Chong MN (2018) Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. *Process Safety and Environmental Protection* 113:48–67. doi:10.1016/j.psep.2017.09.014
30. Poyatos JM, Muñoz MM, Almecija MC, Torres JC, Hontoria E, Osorio F (2010) Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water Air Soil Pollut* 205(1-4):187–204. doi:10.1007/s11270-009-0065-1

31. Oturan MA, Aaron J-J (2014) Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44(23):2577–2641. doi:10.1080/10643389.2013.829765
32. Dr. Ulf Miehe Einsatz von Ozon zur Entfernung von Spurenstoffen in der Abwasserbehandlung 43. Berliner Wasserwerkstatt Kolloquium des Kompetenzzentrums Wasser Berlin
33. Schmidt VM (2012) Elektrochemische Verfahrenstechnik. Wiley-VCH, Hoboken
34. Kapałka A, Fóti G, Comninellis C (2010) Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment *Electrochemistry for the Environment*. Springer, New York, NY, S 1–23
35. Fóti G (1999) Oxidation of Organics by Intermediates of Water Discharge on IrO₂ and Synthetic Diamond Anodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2(5):228. doi:10.1149/1.1390792
36. Fóti G, Comninellis C (2004) Electrochemical Oxidation of Organics on Iridium Oxide and Synthetic Diamond Based Electrodes. In: White RE, Conway BE, Vayenas CG, Gamboa-Adelco ME, Gamboa-Aldeco ME (Hrsg) *Modern Aspects of Electrochemistry*, Bd 37. Springer, New York, S 87–130
37. Marselli B, Garcia-Gomez J, Michaud P-A, Rodrigo MA, Comninellis C (2003) Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 150(3):D79. doi:10.1149/1.1553790
38. Kapałka A, Fóti G, Comninellis C (2009) The importance of electrode material in environmental electrochemistry. *Electrochimica Acta* 54(7):2018–2023. doi:10.1016/j.electacta.2008.06.045
39. Heard DM, Lennox AJJ (2020) Electrode Materials in Modern Organic Electrochemistry. *Angew Chem Int Ed Engl* 59(43):18866–18884. doi:10.1002/anie.202005745
40. Quaino P, Juarez F, Santos E, Schmickler W (2014) Volcano plots in hydrogen electrocatalysis - uses and abuses. *Beilstein J Nanotechnol* 5:846–854. doi:10.3762/bjnano.5.96
41. Cho K, Hoffmann MR (2017) Molecular hydrogen production from wastewater electrolysis cell with multi-junction BiOx/TiO₂ anode and stainless steel cathode: Current and energy efficiency. *Applied Catalysis B: Environmental* 202:671–682. doi:10.1016/j.apcatb.2016.09.067
42. Comninellis C, Nerini A (1995) Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *J Appl Electrochem* 25(1):23–28. doi:10.1007/BF00251260
43. Kim S, Choi SK, Yoon BY, Lim SK, Park H (2010) Effects of electrolyte on the electrocatalytic activities of RuO₂/Ti and Sb–SnO₂/Ti anodes for water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 97(1-2):135–141. doi:10.1016/j.apcatb.2010.03.033
44. Kim S, Choi SK, Yoon BY, Lim SK, Park H (2010) Effects of electrolyte on the electrocatalytic activities of RuO₂/Ti and Sb–SnO₂/Ti anodes for water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 97(1-2):135–141. doi:10.1016/j.apcatb.2010.03.033
45. Jungwon Kim, Daejung Kwon, Kitae Kim, Michael R. Hoffmann Electrochemical Production of Hydrogen Coupled with the Oxidation of Arsenite. doi:10.1021/es4046814
46. Hyunwoong Park, Chad D. Vecitis, Michael R. Hoffmann Electrochemical Water Splitting Coupled with Organic Compound Oxidation: The Role of Active Chlorine Species. doi:10.1021/jp810331w
47. Umwelt Bundesamt Industrieemissionsrichtlinie
48. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie und ihre Umsetzung in Deutschland
49. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit Das Wasserhaushaltsgesetz
50. Bayerische Staatsministerium des Innern, für Sport und Integration (2012) Muster für eine gemeindliche Entwässerungssatzung
51. Andrea Roskosch PH (2018) Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Umweltbundesamt Fachgebiete III 2.4 – Abfalltechnik, Abfalltechniktransfer und III 2.5 – Überwachungsverfahren, Abwasserentsorgung
52. Patric Heidecke (2018) Stand der Klärschlamm Trocknung und Klärschlammverbrennung in Deutschland. Korrespondenz Abwasser, Abfall (7)

53. (2017) Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung. Klärschlammverordnung Bundesgesetzblatt, Teil 1, Bd 2017, S 3465–3512
54. Kebelmann, K., Hornung, A. (Hrsg) (2010) The effect of the particle size of *Chlorella vulgaris* Beijerinck (CCAP211/11B) biochar derived from intermediate pyrolysis on the elution of nutrients during Soxhlet extraction
55. Andreas Hornung (2016) Thermochemical gasification of char from biomass with subsequent combustion for heat supply in endothermal biomass conversion processes, EUBCE 2016 -24th European Biomass Conference and Exhibition, Amsterdam
56. Bridle TR, Skrypski-Mantele S (2004) Experience and lessons learned from sewage sludge pyrolysis in Australia. *Water Science and Technology* 49(10):217–223. doi:10.2166/wst.2004.0648
57. Kaminsky W, Kummer AB (1989) Fluidized bed pyrolysis of digested sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16(1):27–35. doi:10.1016/0165-2370(89)80033-6
58. Sarina Hilberer (2019) Entfernung von Leichtsiedern und Ammoniak aus einem Prozesswasser durch kombinierte Behandlung in einem Vakuumverdampfer. Bachelorarbeit, Hochschule Offenburg
59. Erik Teichmann (2016) Aufbereitung von Prozesswasser aus dem thermokatalytischen Reforming von Biomasse (TCR-Verfahren) – Parameteridentifikation und Auslegung der Vakuumverdampfung. Bachelorarbeit, Technische Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm
60. Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz (2020) Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer. AbwV
61. Laura Andrea Liane Breun (2021) Untersuchung der Wasserstoffrückgewinnung aus der Elektrooxidation von Abwasserinhaltsstoffen. Bachelorarbeit, Technische Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm
62. Brillas E, Sirés I, Oturan MA (2009) Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.* 109(12):6570–6631. doi:10.1021/cr900136g
63. Ciarlini J, Alves L, Rajarathnam GP, Haynes BS, Montoya A (2020) Electrochemical oxidation of nitrogen-rich post-hydrothermal liquefaction wastewater. *Algal Research* 48:101919. doi:10.1016/j.algal.2020.101919
64. Kick C, Apfelbacher A, Daschner R, Hornung A (2021) Development of a mathematical model to calculate the energy savings and the system running costs through hydrogen recovery in wastewater electrolysis cells. *DWT* 210:44–53. doi:10.5004/dwt.2021.26583
65. Chaplin BP, Hubler DK, Farrell J (2013) Understanding anodic wear at boron doped diamond film electrodes. *Electrochimica Acta* 89:122–131. doi:10.1016/j.electacta.2012.10.166
66. Kashiwada T, Watanabe T, Ootani Y, Tateyama Y, Einaga Y (2016) A Study on Electrolytic Corrosion of Boron-Doped Diamond Electrodes when Decomposing Organic Compounds. *ACS Appl Mater Interfaces* 8(42):28299–28305. doi:10.1021/acsami.5b11638
67. Stammbach MR, Kraaz B, Hagenbucher R, Richarz W (1989) Pyrolysis of sewage sludge in a fluidized bed. *Energy Fuels* 3(2):255–259. doi:10.1021/ef00014a022
68. Günter Gruber (1999) Der biologisch abbaubare Kohlenstoffgehalt in der Abwassertechnik. BTOC und BDOC als Alternative zum BSB. Dissertation, Technische Universität Graz
69. Benjamin Ott (2021) Erzeugung grüner Energie und Produkte aus Reststoffen – Inbetriebnahme und Optimierung eines Demonstrators zur thermo-chemischen Konversion. Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover
70. Hamann CH, Vielstich W (2005) *Elektrochemie*, 4. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim
71. Ciarlini J, Alves L, Rajarathnam GP, Haynes BS, Montoya A (2020) Electrochemical oxidation of nitrogen-rich post-hydrothermal liquefaction wastewater. *Algal Research* 48:101919. doi:10.1016/j.algal.2020.101919

72. Schranck A, Doudrick K (2020) Effect of reactor configuration on the kinetics and nitrogen byproduct selectivity of urea electrolysis using a boron doped diamond electrode. Water Research 168:115130. doi:10.1016/j.watres.2019.115130
73. Dipl.-Ing Annette Schlicher (2014) Säurekapazität in der Belebung einer Kläranlage. <https://slideplayer.org/slide/14950125/>. Zugriffen: 07. Januar 2022
74. A. Kleyböcker, L. Geist, J. Koslowski, J. Schütz, F. Kraus, A. Muskulus, A. Dünnebeil (2020) Vakuum-Entgasung zur Ammonium-Abreicherung von Gärrückständen. https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjD7qeVmJ_1AhWMhP0HHZ1wBmkQFnoECACQAQ&url=https%3A%2F%2Fveranstaltungen.fnr.de%2Ffileadmin%2FProjekte%2F2020%2Fgaerrestetagung%2Ffolienvortr%25C3%25A4ge%2FKleyb%25C3%25B6cker-Vortrag.pdf&usg=AOvVaw0_gQtDJoG5Rp0uWuo0C8J6. Zugriffen: 07. Januar 2022
75. Agora Energiewende (2019) Prozessschritte und CO₂-Emissionen der Ammoniaksynthese als Teil der Dünger-Wertschöpfungskette. https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjHsNiD0J_1AhX1RPEDHdSAD0AQFnoECAYQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.agora-energiewende.de%2Fveroeffentlichungen%2Fklimaneutrale-industrie-hauptstudie%2F%3Ftx_agorathemen_themenliste%255Babbildung%255D%3D2112%26tx_agorathemen_themenliste%255Bdateityp%255D%3Dpdf%26cHash%3Dc9f10df37434c1e391095f5b8c81d8ba&usg=AOvVaw0ZYmtDFjI90uvNavuM1U8C. Zugriffen: 07. Januar 2022
76. Matayeva A, Biller P (2021) Hydrothermal liquefaction aqueous phase treatment and hydrogen production using electro-oxidation. Energy Conversion and Management 244:114462. doi:10.1016/j.enconman.2021.114462

Neben den genannten, veröffentlichten Literaturquellen, wurden zusätzlich Daten aus folgenden, von dem Autor betreuten, studentischen Arbeiten verwendet:

- [a] M. Barreteau, Elektrochemische Abwasserreinigung mittels bordotierten Diamantelektroden, Masterarbeit, FH Münster, Fachbereich, Chemieingenieurwesen, 2020.
- [b] A. Uchaikina, Variation von Prozessparametern zur Effizienzsteigerung einer Abwasserelektrolysezelle mit bordotierten Diamantelektroden, Masterarbeit, Technische Universität München, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft, 2021.
- [c] L. Breun, Untersuchung der Wasserstoffrückgewinnung aus der Elektrooxidation von Abwasserinhaltsstoffen, Bachelorarbeit, Technische Hochschule Nürnberg, Fakultät Angewandte Chemie, 2021.
- [d] L. Giuliano, Elektrooxidative Abwasserreinigung bei gleichzeitiger Erzeugung von grünem Wasserstoff, Bachelorarbeit, Technische Hochschule Nürnberg, Fakultät Angewandte Chemie, 2022.

Anhang

GC-MS Analysen wässriger Phasen unterschiedlicher Einsatzstoffe im TCR®-Verfahren

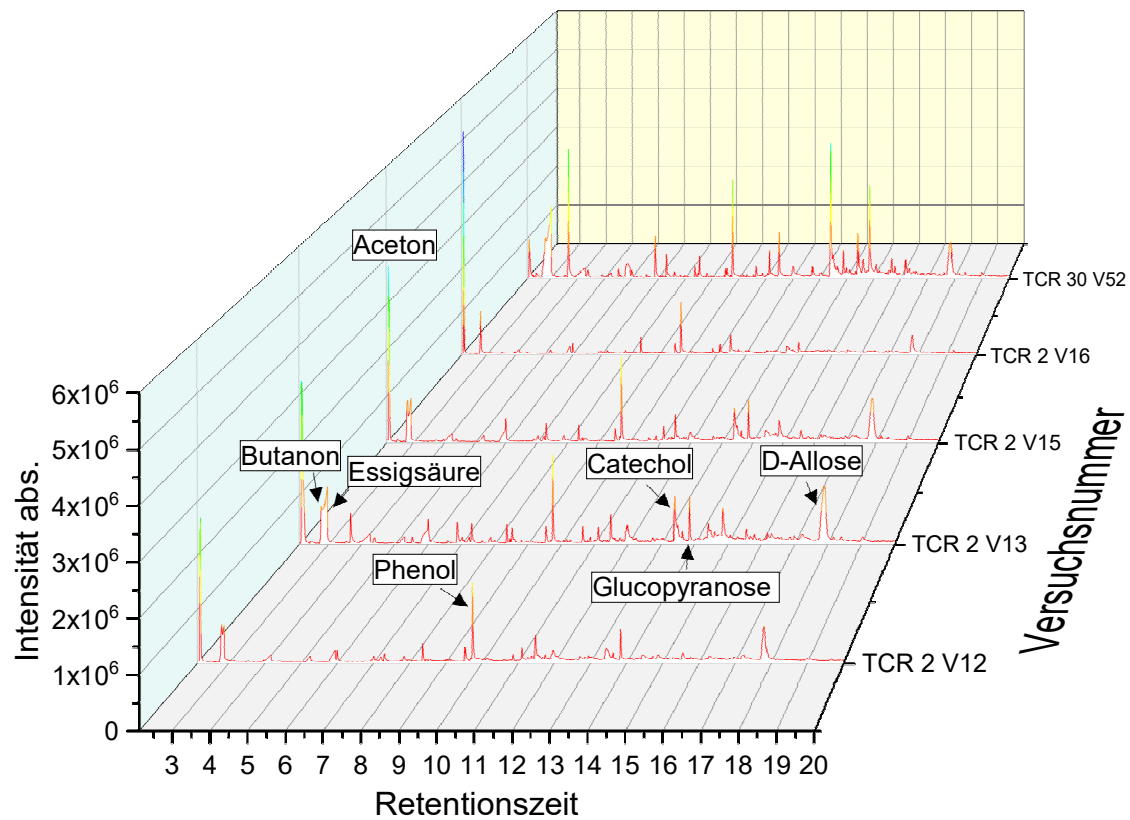


Abbildung 71: GC-MS Analysen wässriger Phasen aus Holz-Hackschnitzel (Beispielhaft)

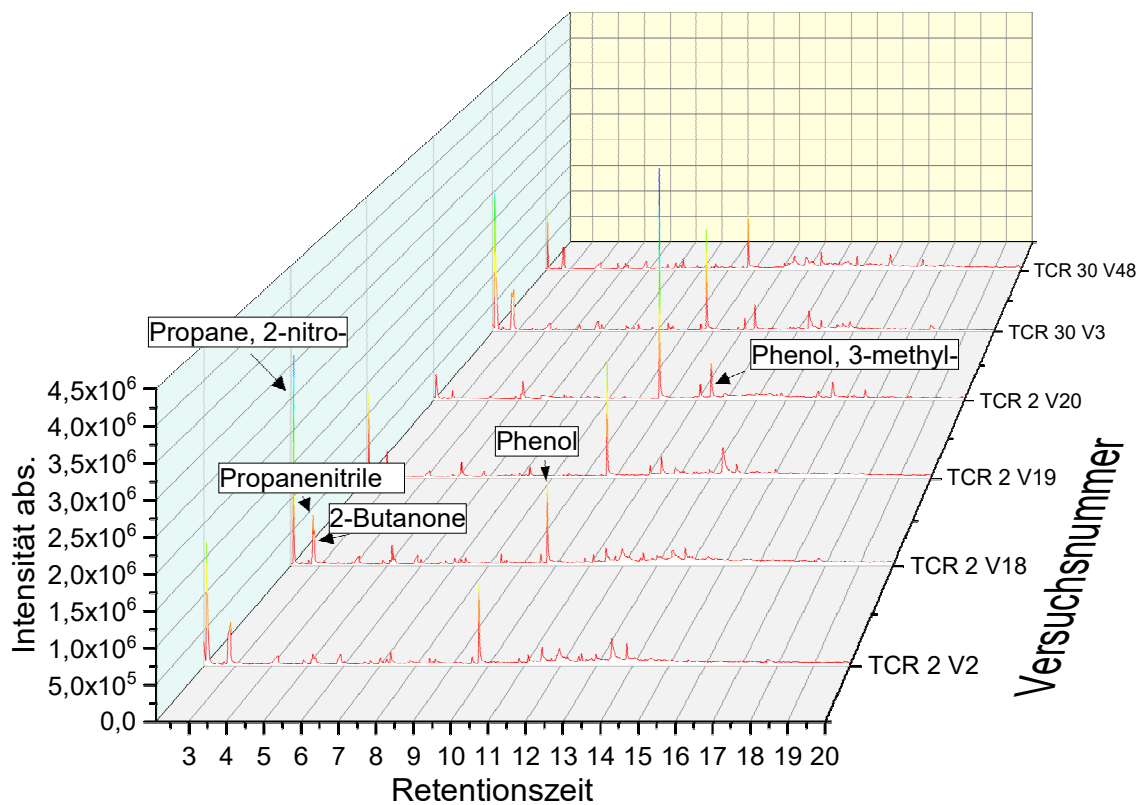


Abbildung 72: GC-MS Analysen wässriger Phasen aus Gärrest (Beispielhaft)

Entwicklung des Wassergehalts und Entfärbung der wässrigen Phase

Der Wassergehalt wurde aufgrund des hohen Messfehlers des vorhandenen Analysegeräts nicht für alle Proben ermittelt. Jedoch soll der Verlauf des Wassergehalts gegenüber der eingesetzten spezifischen Ladungsmenge anhand Abbildung 74 für die Versuche 1 und 2 der Versuchsreihe EO_TCR_100 exemplarisch dargestellt werden. Trotz der hohen Messungenauigkeit ist ein Anstieg des Wassergehalts für beide Versuche mit Fortschreiten der Versuchsdauer erkennbar. So liegt der Wassergehalt für den Versuch 1 mit 95,8 % um ca. 1,1 % höher als zu Beginn des Versuchs. Bei Versuch 2 liegt der Endwert mit 94,4 % ca. 0,8 % höher bezogen auf den Ausgangswert. Die Standardabweichung von im Schnitt 0,94 % für Versuch 1 und 1,23 % für Versuch 2 lassen jedoch keine verlässliche Aussage zu.

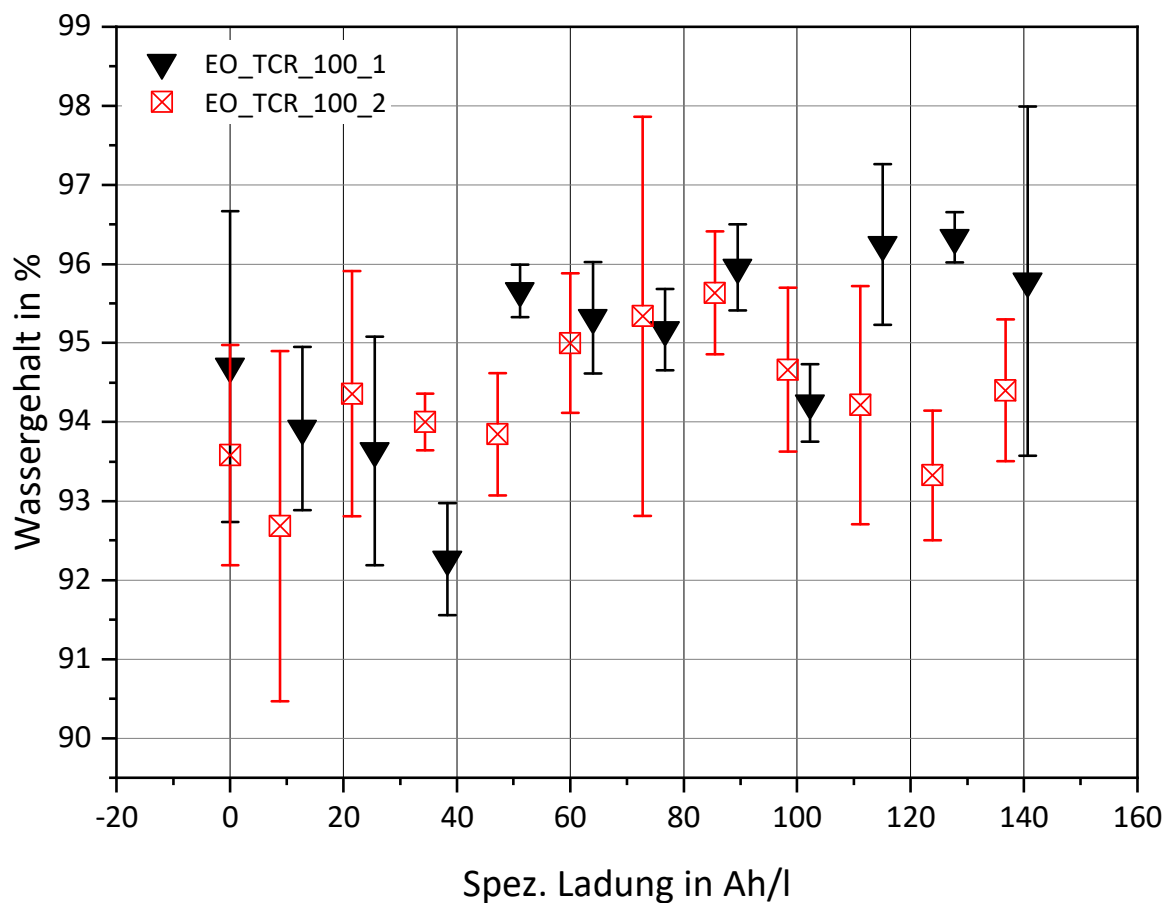


Abbildung 73: Entwicklung des Wassergehalts der Versuche 1 und 2 der Versuchsreihe EO_TCR_100 (100 mA/cm²; 3,0 l/min). Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert aus mindestens drei Messungen. Die Standardabweichung ist dabei in Form eines Fehlerbalkens dargestellt

In allen Versuchen wurde eine Entfärbung der Proben beobachtet, wie diese in Abbildung 74 dargestellt ist. Ausgehend von einer bräunlichen Färbung der unbehandelten wässrigen Phase nimmt die Farbintensität der Proben kontinuierlich ab. Je nach eingesetzter Ladungsmenge über die Versuchsdauer weisen die Proben am Ende des jeweiligen Versuchs eine leicht gelbliche Farbe auf bzw. sind nahezu farblos. Standardisierte, genormte Untersuchungen zur Entfärbung der wässrigen Phase fanden im Rahmen dieser Arbeit nicht statt.

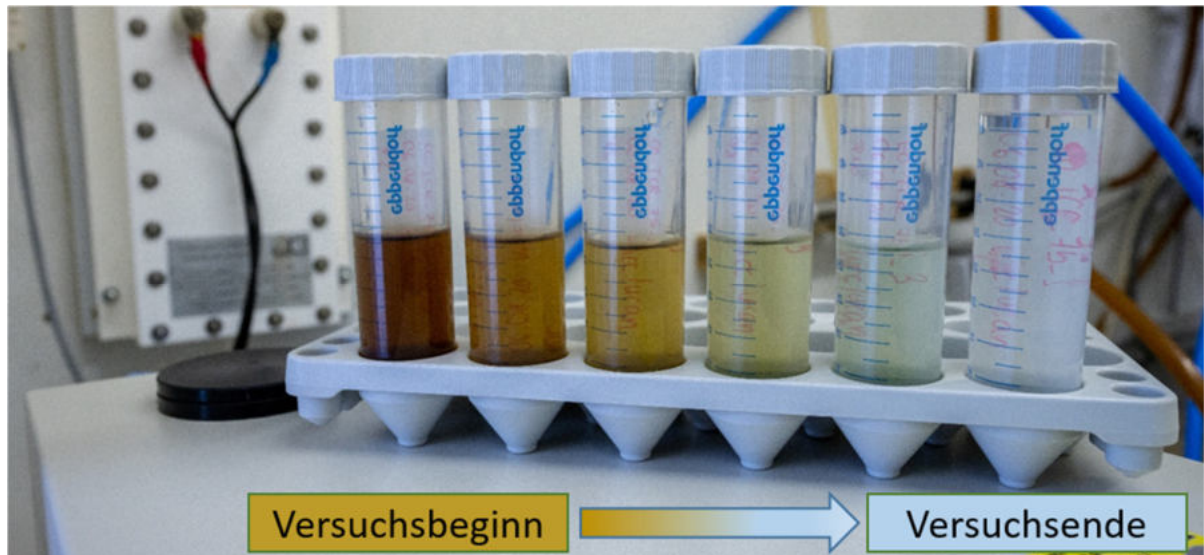


Abbildung 74: Entfärbung der wässrigen Phase des ersten Versuchs der EO_TCR_100 (100 mA/cm²; 3,0 l/min) Versuchsreihe

Farbliche Erscheinung wässriger Phasen unterschiedlicher Einsatzstoffe im TCR®-Verfahren

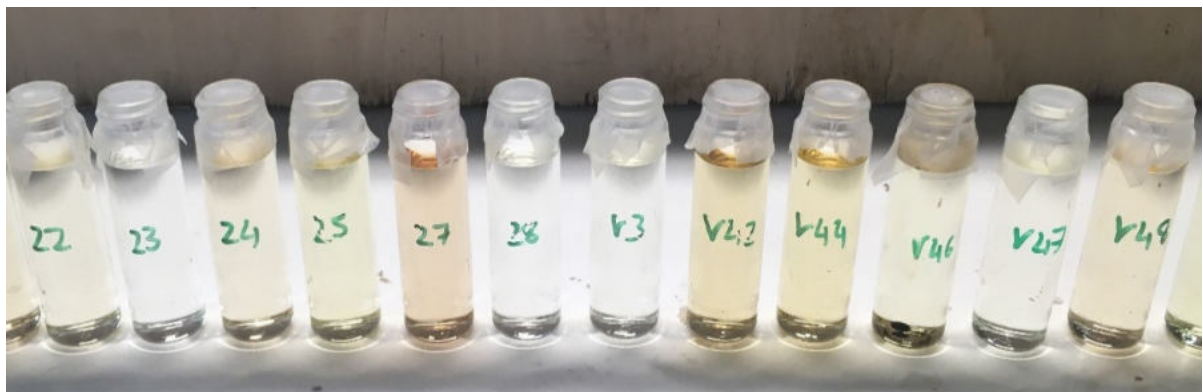


Abbildung 75: Färbung entstehender wässriger Phasen (1:100 verdünnt) in Abhängigkeit des Einsatzstoffes. (22, 23, V3, 46, 47) Klärschlamm; (24, 27) Pferdemist; (25) Chromfalzspäne; (28) Geäscherte Rinderhaare; (42, 44) Biertreber; (48) Gärrest

Verunreinigte Ammoniumsulfatlösung



Abbildung 76: Verunreinigte Ammoniumsulfatlösung durch Organikverschleppung aus der unbehandelten wässrigen Phase bei der Ammoniakstrippung

Kalkanalysen bei der Firma Seebald Zement GmbH

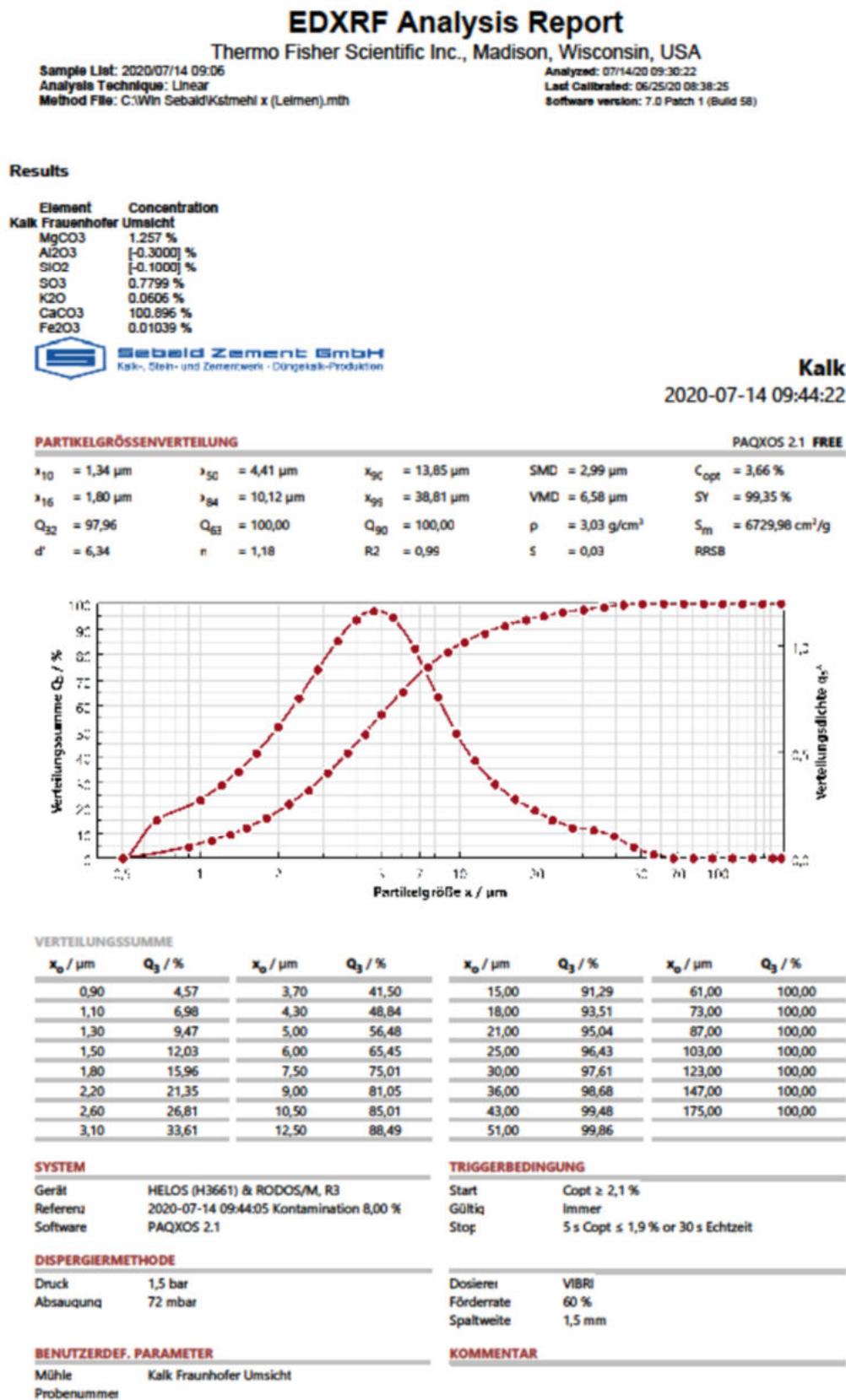
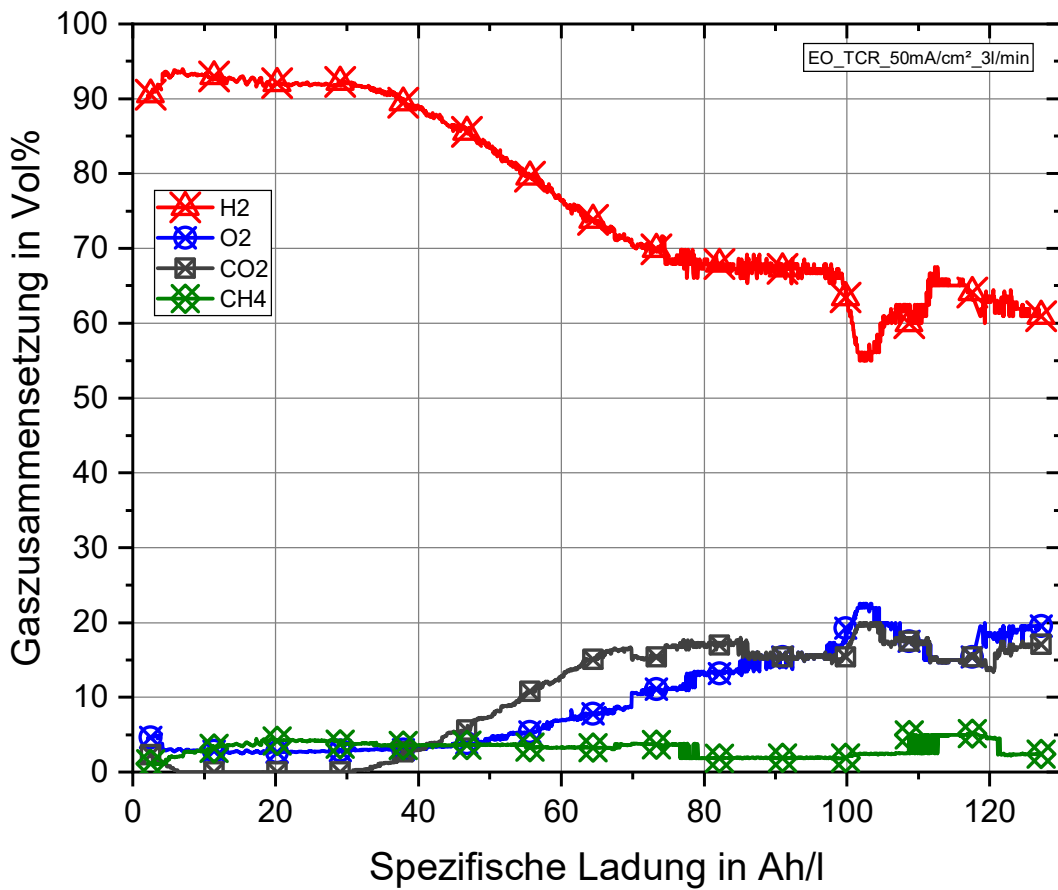
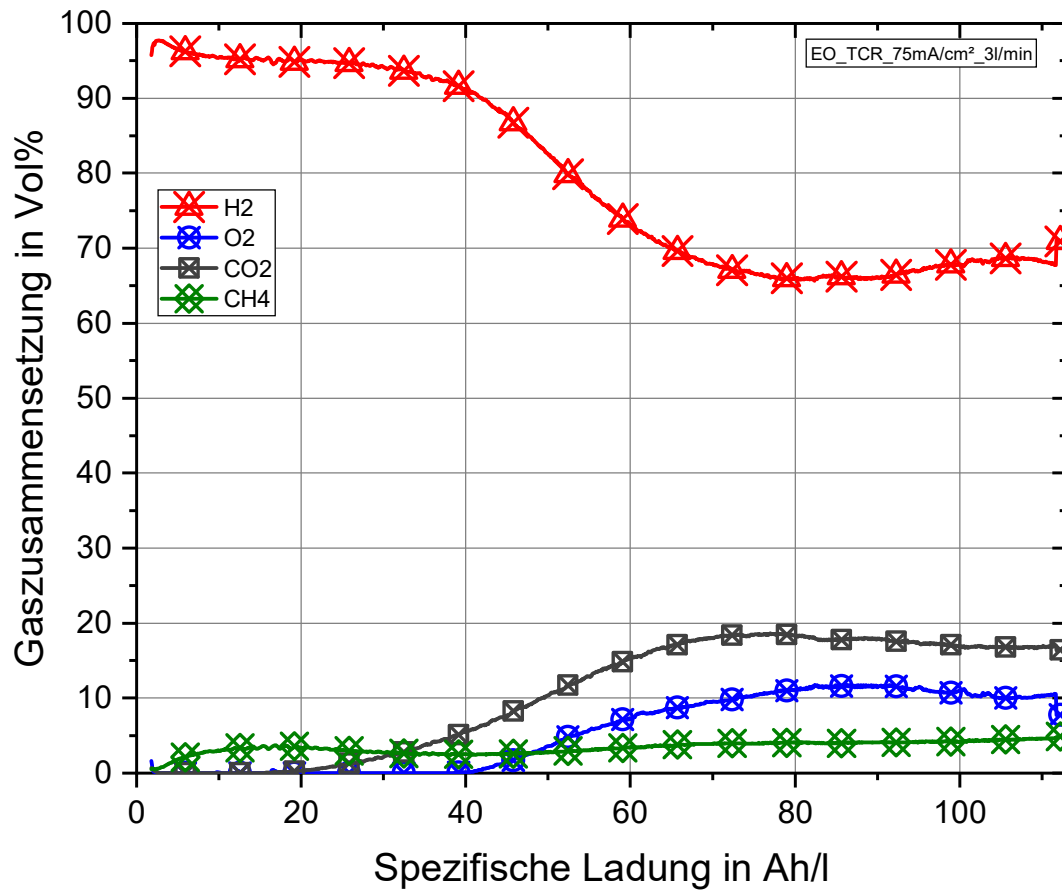


Abbildung 77: Analyse des bei der Decarbonisierung der wässrigen Phase gewonnenen Kalks

Auswertung Zusammensetzung Elektrolysegas der ungeteilten Abwasserelektrolysezelle



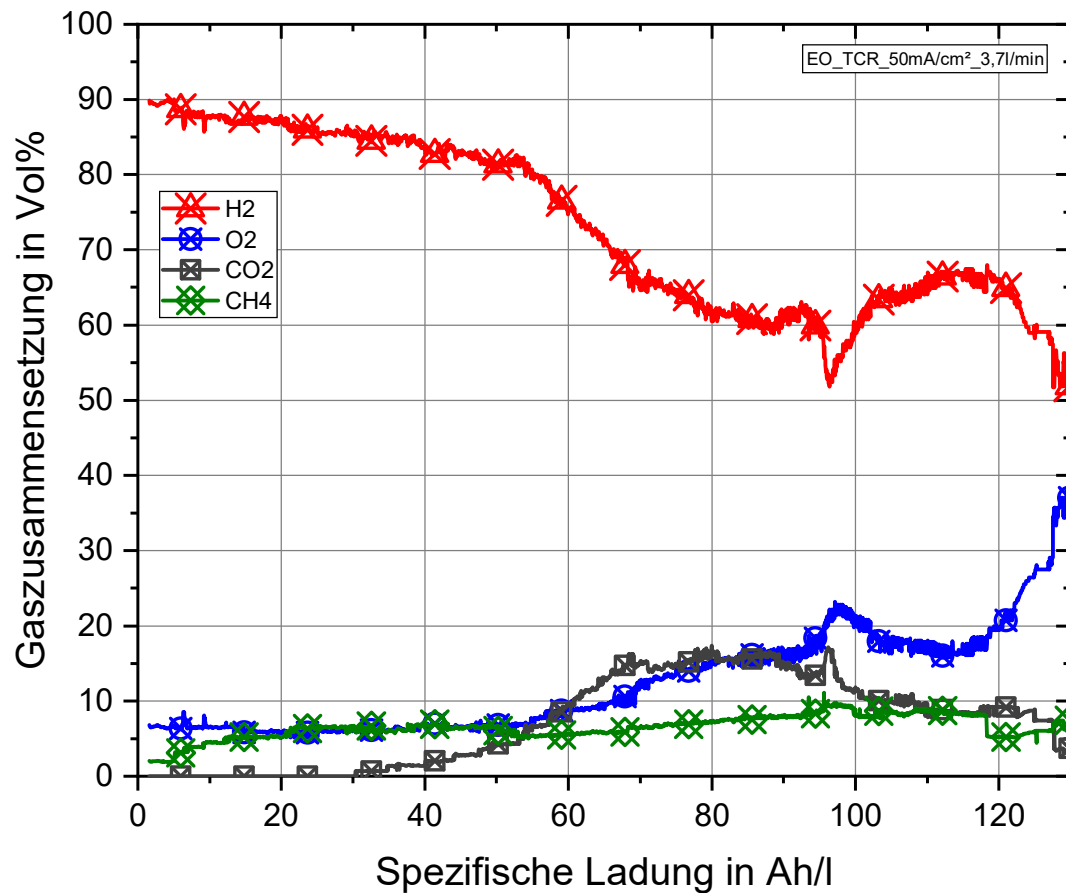


Abbildung 78: Elektrolysegaszusammensetzung der Versuchsreihen EO_TCR_75, EO_TCR_50 und EO_TCR_50_3.7L. Die dargestellten Werte entsprechen dem Mittelwert der Versuchsreihe

Gehalt an ausblasbaren organischen Verbindungen in der wässrigen Phase aus Klärschlamm zur Abschätzung des TOC Minderbefunds

Tabelle 32: Gehalt von POC, NPOC, TOC im Versuch EO_TCR_50_3.7L_1

Ah/l	POC in mg/l	NPOC in mg/l	TOC in mg/l	POC-Anteil im TOC in %
0,00	295,8	6.569	6.864,8	4,31
11,81	251,7	5.303	5.554,7	4,53
17,73	238,2	4.871	5.109,2	4,66
29,63	228,6	4.254	4.482,6	5,10
35,55	218,7	3.884	4.102,7	5,33
41,52	230,8	3.654	3.884,8	5,94
50,02	192,8	3.061	3.253,8	5,93
67,31	185,8	2.235	2.420,8	7,68
75,58	218,5	1.699	1.917,5	11,40
118,34	90,32	496,2	586,52	15,40
124,71	77,34	438,8	516,14	14,98
133,16	64,33	391,1	455,43	14,13

Disintegration des aus SiO_2 / CaO / MgO bestehenden Separators Papins der Firma Unifrax Limited nach Durchfeuchtung

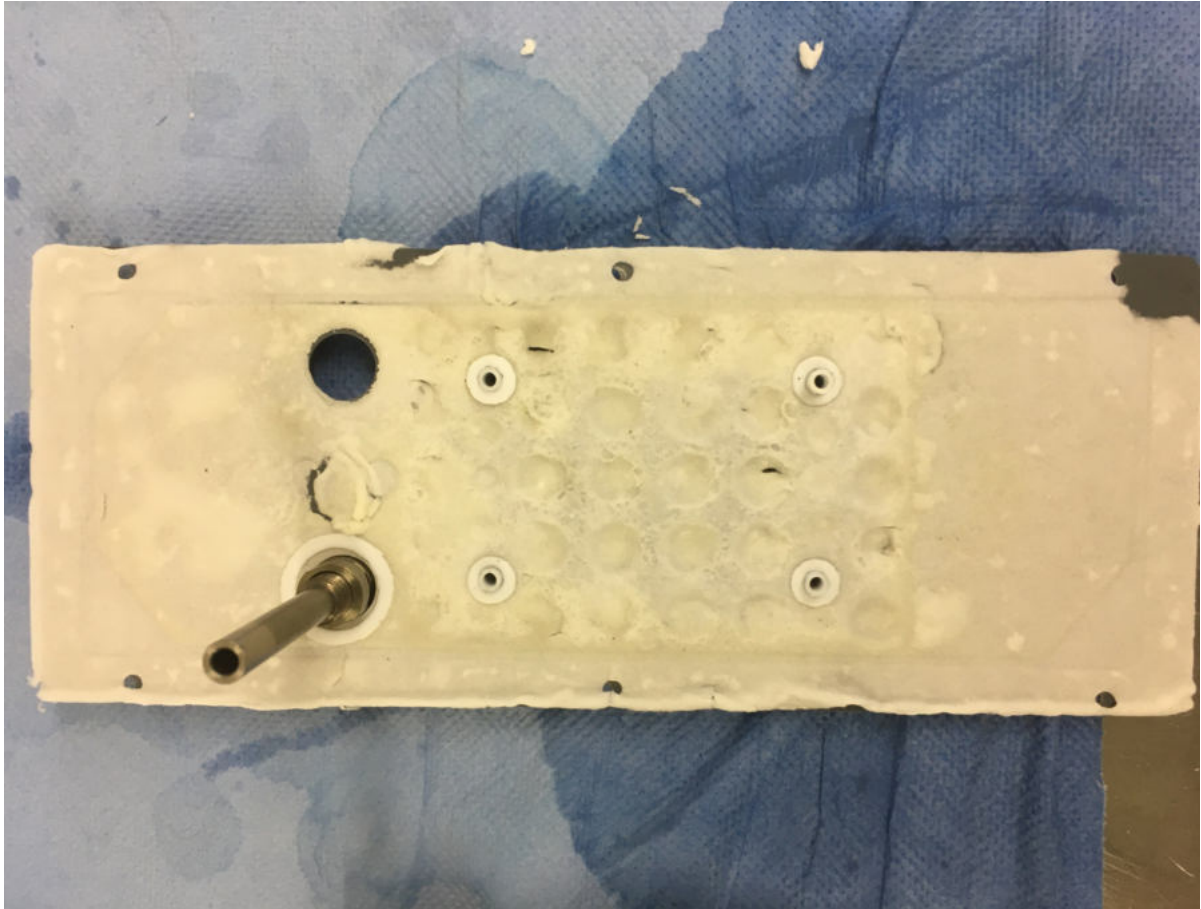
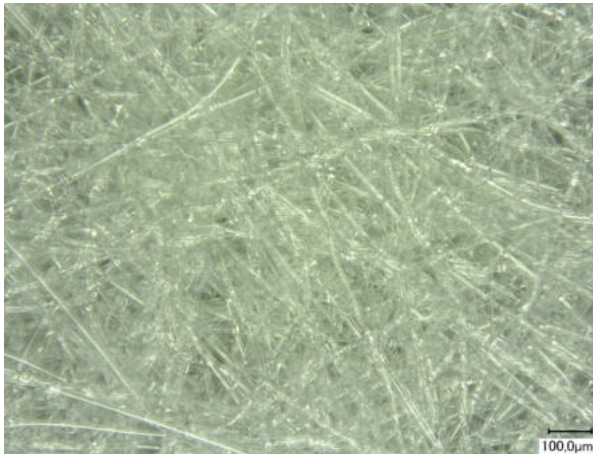
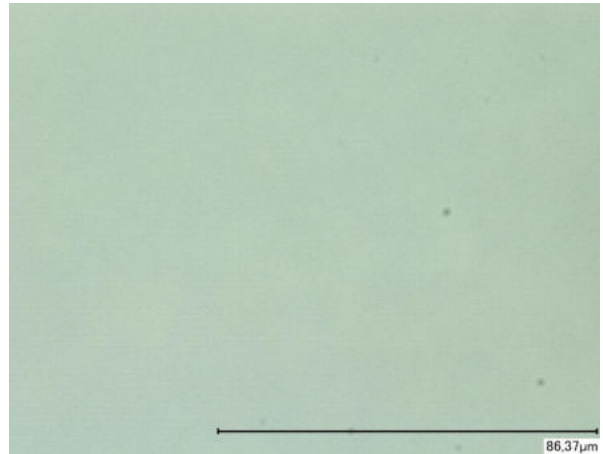


Abbildung 79: Disintegration des Separators Papins der Firma Unifrax Limited nach Durchfeuchtung

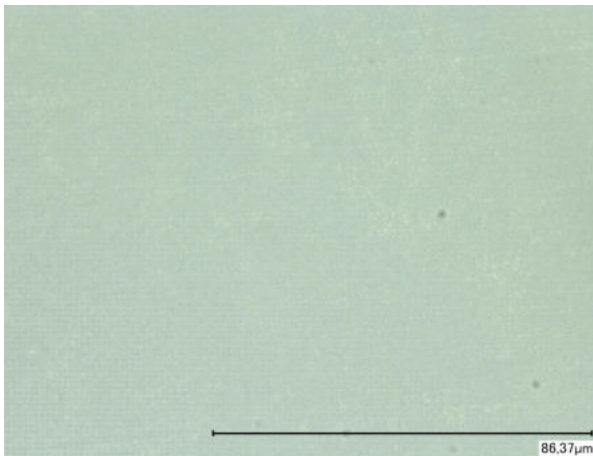
Mikroskopaufnahmen der getesteten Separatoren



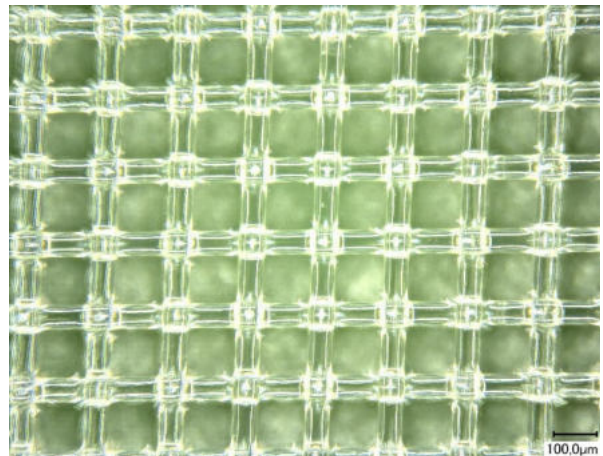
Freudenberg FS2226E



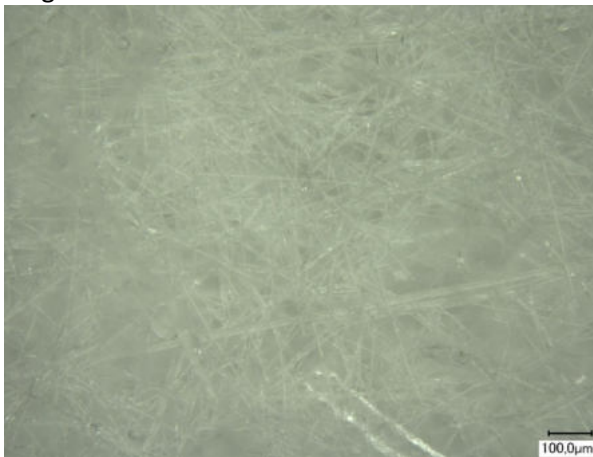
Celgard3401



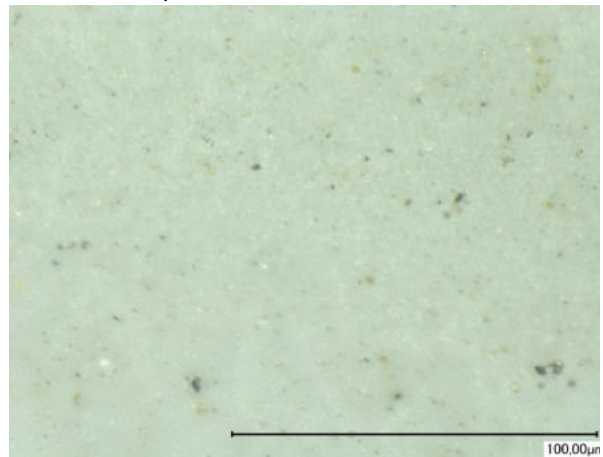
Celgard3501



PVF PPS0113/45



Unifrax Papins



Ceramtec Rund

Abbildung 80: Mikroskopaufnahmen der getesteten Separatoren

Eidesstattliche Erklärung

Kick Christopher, Zeißau 1, 92712 Pirk

Hiermit erkläre ich durch meine Unterschrift an Eides statt:

1.

Die eingereichte Dissertation mit dem Titel „Die Abreinigung der wässrigen Phase des thermokatalytischen Reforming (TCR®) von Klärschlamm mittels innovativer elektrochemischer Prozesstechnik und begleitender Gewinnung von Wertstoffen“ habe ich selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe verfasst. Hierbei habe ich weder Textstellen von Dritten oder aus eigenen Prüfungsarbeiten noch Grafiken oder sonstige Materialien ohne Kennzeichnung übernommen.

2.

Es sind ausschließlich die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet worden.

3.

Sämtliche wörtliche und nicht wörtliche Zitate aus anderen Werken sind gemäß den wissenschaftlichen Zitierregeln kenntlich gemacht.

4.

Die von mir vorgelegte Arbeit ist bisher noch nicht, auch nicht teilweise, veröffentlicht worden.

5.

Die von mir vorgelegte Arbeit ist bisher noch in keiner Form als Bestandteil einer Prüfungs-/Qualifikationsleistung vorgelegt worden.

6.

Die von mir eingereichte Dissertation habe ich unter Beachtung der Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis erstellt.

7.

Die geltende Promotionsordnung ist mir bekannt.

8.

Über die Bedeutung und die strafrechtlichen Folgen einer falschen eidesstattlichen Erklärung gemäß § 156 StGB bin ich mir bewusst.

9.

Ich erkläre an Eides statt, dass meine Angaben der Wahrheit entsprechen und ich diese nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe.

Zeißau, den 29.04.2022

.....