

# DIPLOMARBEIT

**EAOP**

## **Optimierung von Systemkomponenten einer Elektrolyse-Anlage**

Ausgeführt zum Zwecke der Erlangung  
des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs

am Institut für  
Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik  
der TU Graz

unter der Leitung von  
Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer  
Dipl.-Ing Dieter Woisetschläger

In Zusammenarbeit mit  
VTU Technology GmbH

Eingereicht von  
**Thomas Josef Berger**

Matr.-Nr.: 0330948



Graz, Dezember 2010

## **Sperrvermerk**

Ich habe die Sperrung gemäß § 86 Abs. 2 UG 2002 meiner Diplomarbeit beantragt,  
welche vom Dekanat genehmigt wurde.

Ort, Tag / Monat / Jahr

\_\_\_\_\_

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....  
.....  
(Unterschrift)

## **STATUTORY DECLARATION**

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

.....  
date  
.....  
(signature)

**„Danke“**

**Für alle, die mich unterstützt haben, für Franziska  
und für meine Eltern die immer an mich geglaubt haben.**

## Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde das Abbauverhalten eines mit 1,4-Dioxan, Aceton, Ethanol und THF belasteten Abwassers anhand von Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) untersucht. Dabei wurde der Focus auf die Komponente 1,4-Dioxan gelegt, da diese durch ihre toxische Wirkung auf aquatische Systeme und karzinogene Wirkung auf Tier und Mensch eine Gefahr darstellt.

Die Untersuchungen im Labormaßstab zeigten, dass eine komplette Degradation von 1,4-Dioxan mittels anodischer Oxidation bei unterschiedlichen Stromdichten möglich ist. Die Bor-dotierte Diamant-Elektrode (BDD) erwies sich dabei als die geeignetste Elektrode für einen effektiven Schadstoffabbau. Der Abbau der Gesamtbelastung an organischen Substanzen wurde mit einer BDD-Elektrode anhand der COD und TOC – Änderung untersucht. Damit konnte bestätigt werden, dass es zu einer Mineralisation zu CO<sub>2</sub> kommt. Mit einer Modellierung des Abbauprozesses anhand der COD-Änderung und des Stromnutzungsgrades wurde das Stoffabbauverhalten der experimentellen Untersuchung validiert. In den Versuchen konnten zwei unterschiedliche Regime der COD-Abnahme charakterisiert werden, welche entweder eine stromlimitierende oder eine stofftransportlimitierende Komponente aufwiesen. Die aus den Versuchsdaten berechneten Leistungsparameter wie der spezifischer Energiebedarf und die Flächen-Zeit-Leistung bilden die Grundlage für ein Scale-up in einer Demonstrationsanlage.

Weiters wurden Versuche zur in-situ Generierung von Wasserstoffperoxid, für den späteren Einsatz in der Abwasserbehandlung, durchgeführt. Die Wasserstoffperoxidgenerierung erfolgt durch kathodische Sauerstoffreduktion in einer Elektrolysezelle an einer dreidimensionalen Kohlenstoffkathode. Dabei konnte die Bedarfsmenge an in-situ produziertem Oxidationsmittel prozessabhängig geregelt und somit der Umgang mit hoch konzentrierten Lösungen vermieden werden. Um die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ausbeute zu optimieren wurden in diesen Untersuchungen die Stromdichte, die Geometrie, der Durchfluss und die Porendichte der dreidimensionalen Elektroden variiert. In den experimentellen Untersuchungen konnte ein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Maximalwert bei kontinuierlicher Betriebsweise von 23,09 mg/L erzielt werden.

## Abstract

In this master thesis the degradation of 1,4-dioxane, acetone, ethanol and THF loaded wastewater with Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) was investigated. Focus of research was the degradation/Oxidation of 1,4-dioxane, which is specified as toxic for the aquatic ecosystems and suspected as a carcinogen.

A complete degradation of 1,4-dioxane using anodic oxidation at different current densities was possible. The most efficient electrode in the experiments was the boron-doped diamond electrode (BDD-electrode).

Aim of this thesis was the characterization of the COD and TOC trends during the degradation of the organic substances with a BDD-electrode. Modeling of mineralization was based on COD-depletion and current efficiency. The results of the experiments and modeling allowed a characterization of two different regimes during degradation. These regimes could be classified into a current limited and a mass transport limited operation range. Considering industrial scale application the specific energy consumption and the area-time-yield were calculated. These data were needed for scale-up in a demonstration plant.

The in-situ generation of hydrogen peroxide for wastewater treatment was investigated too. Generation of hydrogen peroxide could be realized by cathodic oxygen reduction in an electrochemical cell using a three-dimensional carbon cathode. For optimization of the  $\text{H}_2\text{O}_2$ -yield the current density, the geometry, the flow rate and pore density of the three-dimensional electrode were varied. A maximum value of 23,09 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  in continuous operation mode was obtained.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Aufgabenstellung und Zielsetzung	3
<b>2</b>	<b>Verfahrensüberblick in der Abwasseraufbereitung</b>	<b>4</b>
2.1	Technologien der Abwasserreinigung	4
2.2	Advanced Oxidation Processes (AOPs)	6
2.2.1	Stand der Technik in der anodischen Oxidation	7
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>8</b>
3.1	Allgemeine Grundlagen zu EAOPs	8
3.1.1	Elektrochemische Zelle und Elektrolyse	8
3.1.2	Faradaysche Gesetze	9
3.1.3	Elektrischer Widerstand - Ohmsches Gesetz	10
3.1.4	Leistungskenngrößen, Vergleichsparameter	10
3.1.4.1	Abbauraten	10
3.1.4.2	Flächen-Zeit-Leistung	10
3.1.4.3	Stromausbeute (Stromnutzungsgrad)	10
3.1.4.4	Spezifischer Energieverbrauch	11
3.2	Grundlagen der Reaktionskinetik	11
3.2.1	Reaktionsordnung	11
3.2.2	Bestimmung eines Geschwindigkeitsgesetzes	13
3.3	Kinetik der Elektroden - Grundbegriffe	13
3.3.1	Ladungsdurchtrittsreaktion	13
3.3.2	Überspannungen	13
3.4	Online-Messtechnik - Messtechnische Grundlagen	16
3.4.1	Sauerstoffmessung	16
3.4.2	Wasserstoffperoxid-Messung	17
3.4.3	pH-Wert-Messung	18
3.4.4	Leitfähigkeitsmessung	18
<b>4</b>	<b>Analytik und verwendete Chemikalien</b>	<b>19</b>
4.1	Analytik	19
4.1.1	Titration	19
4.1.2	Gaschromatographische Analyse	19
4.1.3	TOC-Analyse	21

4.1.4	Photometer – CSB-Rundküvettestest.....	23
4.1.5	Messstreifen – Schnelltest.....	23
<b>4.2</b>	<b>Chemikalien und Stoffdaten .....</b>	<b>25</b>
<b>5</b>	<b><i>Elektrodenmaterial und Elektrolyt .....</i></b>	<b>29</b>
<b>5.1</b>	<b>Elektrodenmaterial.....</b>	<b>29</b>
5.1.1	Anode.....	30
5.1.1.1	Iridiumoxid beschichtete Titanelektrode DSA.....	30
5.1.1.2	Platinierte Titanelektrode .....	31
5.1.1.3	Bordotierte Diamantelektrode (BDD) .....	31
5.1.2	Kathode.....	32
5.1.2.1	CFC-Elektrode (Carbon Fiber reinforced Carbon).....	32
5.1.2.2	RVC Elektrode (Reticulated vitreous Carbon) .....	32
<b>5.2</b>	<b>Elektrolyt.....</b>	<b>34</b>
<b>5.3</b>	<b>Grundlagen der Elektrochemie .....</b>	<b>35</b>
5.3.1	Elektrochemischer Schadstoffabbau durch Oxidation.....	35
5.3.1.1	Direkter oxidativer Abbau .....	35
5.3.1.2	Indirekter oxidativer Abbau .....	36
5.3.2	Reaktionsmechanismus an der Phasengrenze.....	36
5.3.3	Generierung von Oxidationsmitteln .....	38
5.3.3.1	Wasserstoffperoxid H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	38
5.3.3.2	Ozon .....	41
5.3.3.3	Persulfate .....	42
5.3.3.4	freies Chlor .....	43
5.3.4	Generierung von OH-Radikalen .....	45
5.3.5	Sauerstoffüberspannung und Oxidationspotential.....	46
5.3.6	Prozess-Modellierung - COD-ICE-Modell .....	48
5.3.6.1	Ermittlung eines Stofftransportkoeffizient .....	51
<b>6</b>	<b><i>Experimenteller Teil I: Elektrochemischer Abbauversuch.....</i></b>	<b>52</b>
<b>6.1</b>	<b>Zielsetzung und Gliederung der experimentellen Untersuchung .....</b>	<b>52</b>
<b>6.2</b>	<b>Aufbau der Laborversuchsanlage .....</b>	<b>53</b>
6.2.1	Anlagenbeschreibung .....	53
6.2.2	Schematischer Aufbau - R&I-Fließbild .....	55
6.2.3	Aufbau der Elektrolysezelle .....	55
6.2.4	Verwendetes Elektrodenmaterial.....	56



6.2.4.1	Kathode .....	56
6.2.4.2	Anode .....	56
<b>6.3</b>	<b>Vorversuche spezifischer Stoffabbau .....</b>	<b>57</b>
6.3.1	Versuchsvorbereitung und prinzipielle Versuchsdurchführung .....	57
6.3.2	Auswertung des spezifischen Stoffabbaus.....	58
<b>6.4</b>	<b>Abbauversuch – Reaktionskinetik .....</b>	<b>65</b>
6.4.1	Versuchsbedingungen und Betriebsparameter .....	65
6.4.2	Versuchsergebnisse .....	65
6.4.3	Bestimmung der Reaktionskinetik von 1,4-Dioxan:.....	66
<b>6.5</b>	<b>Hauptversuchsreihe: Anodische Oxidation.....</b>	<b>68</b>
6.5.1	CSB-Abbau mit unterschiedlichen Stromdichten.....	68
6.5.1.1	Verfolgung des Reaktionsfortschritts.....	69
6.5.1.2	Durchschnittliche Oxidationsstufe .....	70
6.5.2	Modellierung.....	72
6.5.2.1	Prozessmodellierung: CSB-Abbauverlauf und Stromnutzungsgrad .....	72
6.5.2.2	Limitierende Größe im CSB-Abbau.....	77
6.5.2.3	Regimewechsel und Auswirkungen auf die Sauerstoffkonzentration .....	79
6.5.3	Wirtschaftliche Betrachtung .....	81
<b>6.6</b>	<b>Fazit experimenteller Teil I: Anodische Oxidation .....</b>	<b>84</b>
<b>7</b>	<b><i>Experimenteller Teil II: In-situ Wasserstoffperoxid-Generierung.....</i></b>	<b>85</b>
<b>7.1</b>	<b>Zielsetzung der experimentellen Untersuchung .....</b>	<b>85</b>
<b>7.2</b>	<b>Aufbau der Laborversuchsanlage .....</b>	<b>85</b>
7.2.1	Anlagenbeschreibung .....	85
7.2.2	Schematischer Aufbau - R&I-Fließbild .....	87
7.2.3	Aufbau der Elektrolysezelle .....	87
7.2.4	Verwendetes Elektrodenmaterial.....	88
<b>7.3</b>	<b>Versuchsvorbereitung und prinzipielle Versuchsdurchführung.....</b>	<b>88</b>
<b>7.4</b>	<b>Auswertung der Versuche.....</b>	<b>89</b>
7.4.1	Vorversuche .....	89
7.4.2	Hauptversuche .....	90
7.4.2.1	Optimale RVC-Dicke .....	90
7.4.2.2	Optimale RVC-Länge.....	92
7.4.2.3	Einfluss der RVC-Porendichte.....	93
7.4.2.4	Wirtschaftliche Betrachtung .....	96

7.5	Fazit experimenteller Teil II: In-situ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Generierung .....	98
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>99</b>
<b>9</b>	<b>Verzeichnisse .....</b>	<b>101</b>
9.1	Literaturverzeichnis .....	101
9.2	Abbildungsverzeichnis .....	105
9.3	Tabellenverzeichnis .....	107
<b>10</b>	<b>Nomenklatur .....</b>	<b>VIII</b>
<b>11</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>X</b>
<b>Anhang A: Experimenteller Teil I.....</b>		<b>X</b>
<b>Anhang B: Experimenteller Teil I – Vorversuche.....</b>		<b>XVIII</b>
<b>Anhang C: Experimenteller Teil II .....</b>		<b>XXII</b>

# 1 Einleitung

Die aus Industrieanwendungen mit 1,4-Dioxan belasteten Prozessabwässer beschäftigen Anlagenbetreiber und Abwasserentsorgungsunternehmen schon seit mehreren Jahren, da die behördlichen Auflagen und Grenzwerte in der Gesetzgebung zur Einleitung in den Vorfluter zunehmend verschärft werden. Als Alternative zu kostspieligen Entsorgungsverfahren werden deswegen ständig kostengünstigere Lösungen zur Abwasserbehandlung gesucht.

Verwendung findet 1,4-Dioxan vor allem in der Papier- und Textilindustrie als Lösungsmittel und in Produktionsprozessen der Pharmaindustrie. Dabei kommt es vor allem als Lösungsmittel in Farben, Lacken, Kosmetika, Deodorants und als Stabilisator für 1,1,1-Trichlorethan zum Einsatz [13].

1,4-Dioxan gehört zur Gruppe der Ether und ist durch die heterocyclische Struktur des Moleküls sehr resistent gegen biotische und biologische Degradation [4]. Durch die toxische Wirkung auf aquatische Systeme und karzinogene Wirkung auf Tier und Mensch (Grenzwert 20 ppm) ist zu gewährleisten, dass 1,4-Dioxan durch die hohe Mobilität und Persistenz in der Umwelt nicht in den Vorfluter emittiert wird.

Die am häufigsten untersuchten Verfahren in den letzten Jahren zur Degradation von 1,4-Dioxan sind kombinierte Oxidationsverfahren, sogenannte Advanced Oxidation Processes (AOP). Zu diesen zählen katalytische Prozesse, chemische Oxidationsprozesse mit Wasserstoffperoxid und Ozon [8][1], Kombinationen von EAOPs in Durchflusszellen mit Ozonierung [16] sowie photochemische Prozesse [12][5].

- Photochemische Degradation ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ )
- Photokatalytische Degradation ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ )
- Chemische Oxidationsprozesse ( $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_{2+}$ )
- EAOPs

Bei all diesen Prozessen muss, um die Oxidation durchführen zu können, eine Sauerstoffquelle vorhanden sein, die entweder durch Oxidationsmittel (Wasserstoffperoxid, Ozon, u.w.) oder durch molekularen Sauerstoff zur Verfügung gestellt wird.

Eine elektrochemische anodische Oxidation ist erst, durch die Möglichkeit der Herstellung von korrosionsfesten, mit Edelmetallen und ihren Oxiden überzogenen Metall-Anoden, für betriebssichere Anwendungen interessant. Ein weiterer Fortschritt war die Entwicklung großflächiger Elektroden aus Schüttungen leitender Festkörperteilchen. Aktuell wird der Fokus der Forschung auf die Effizienz der

Oxidation von verschiedenen Schadstoffen an unterschiedlichen Elektrodenmaterialien, vorrangig Bor-dotierten Diamantelektroden, gelegt. Dabei wird an der Verbesserung der elektrokatalytischen Aktivität und der elektrochemischen Stabilität der Elektrodenmaterialien gearbeitet.

Anstelle der Zudosierung im indirekten Oxidationsprozess von teuren Oxidationsmitteln wird Augenmerk auf eine in-situ Generierung von Oxidationsmitteln gelegt. Dabei spielt vor allem Wasserstoffperoxid  $H_2O_2$  als Oxidationsmittel in der chemischen Industrie und im Umweltschutz eine große Rolle, da es nur Wasser als Abbauprodukt bildet. Das am häufigsten verwendete direkte Herstellverfahren für  $H_2O_2$  ist der Anthrachinon(AO)-Prozess. Dieses Verfahren ist durch die enormen Anlagen- und Herstellungskosten und den hohen Stromaufwand nicht als grünes Verfahren anzusehen.

Alternativ dazu kann  $H_2O_2$  durch die kathodische Reduktion von Sauerstoff hergestellt werden, wobei der Dow-Huron-Prozess am weitesten entwickelt ist. Forschungsarbeit in der in-situ Generierung wurde von *Ilea et al.* [39] in die Verwendung von modifizierten Elektroden zur katalysierten Sauerstoffreduktion geleistet. Dabei wurde Glaskohlenstoff und spektraler Graphit mithilfe der zyklischen Voltametrie erfolgreich untersucht. Die partielle Reduktion von Sauerstoff an diesen Materialien zeigt dabei unter alkalischen Bedingungen einen irreversiblen Verlauf [18].

Mit dem Grundwissen zu diesen speziellen Elektrodenbauformen und dem Wissen über die prinzipiellen Einflussfaktoren der kathodischen Sauerstoffreduktion können anhand modifizierter dreidimensionaler Bauformen und Materialien weitere Optimierungen stattfinden. In dieser Arbeit werden dazu im experimentellen Teil II Versuch mit einem RVC-Schwamm durchgeführt.

## 1.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Das zentrale Thema dieser Arbeit liegt in der Untersuchung von elektrochemischen Advanced Oxidation Processes (EAOPs) für den Abbau von organischen Schadstoffen beziehungsweise deren Mineralisation. Dazu ist der Einsatz und die Auswahl von geeigneten Elektrodenmaterialien anhand des Abbauverhaltens von 1,4-Dioxan, Aceton, COD (chemical oxygen demand) und die TOC- Abnahme (Total organic carbon), zu untersuchen. Die Zielsetzung ist dabei die Erreichung einer effektiven und wirtschaftlichen Degradation und den Prozess durch eine Berechnung der Flächen-Zeit-Leistung, des spezifischen Energieverbrauchs und des Elektrodenflächenbedarfs zu bewerten. Mit einer Modellierung des Prozesses anhand der Mineralisation und des Stromnutzungsgrades sollen die experimentellen Untersuchungen näher beschrieben und untermauert werden.

Ein weiterer Punkt in dieser Arbeit ist die, für den späteren Einsatz in der Abwasserbehandlung, in-situ Generierung von Wasserstoffperoxid.

Allgemein haben in-situ generierte Oxidationsmittel den Vorteil, dass im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren der Transport und die aufwendige Lagerung der Oxidationsmittel entfällt. Die Bedarfsmenge kann prozessabhängig geregelt werden und durch die Vermeidung von hoch konzentrierten Lösungen werden teure Sicherheitseinrichtungen nicht benötigt und somit Kosten eingespart.

Wasserstoffperoxid  $H_2O_2$  wird bereits erfolgreich in Kombination mit Fenton-Reagenz zur Bildung von freien OH-Radikalen angewendet. Dieses starke Oxidationsmittel (OH-Radikal) kann auch durch Einwirkung von UV-Strahlen auf Wasserstoffperoxid im sogenannten UVOX-Verfahren gebildet werden und findet in der Wasseraufbereitung zum Abbau von organischen Verbindungen Anwendung.

In dieser Arbeit sind Versuche anhand einer 3D-RVC-Kathode zur Generierung von Wasserstoffperoxid durch Sauerstoffreduktion in einer Durchflusszelle durchzuführen um eine Aufklärung und ein besseres Verständnis dieser Anwendung zu erlangen. Dazu sind experimentelle Versuche mit einer Durchfluss-Elektrolysezelle durchzuführen um dabei geeignete Geometrien und Betriebsparameter zu finden.

## 2 Verfahrensüberblick in der Abwasseraufbereitung

### 2.1 Technologien der Abwasserreinigung

Einen guten Gesamtüberblick über die Technologien der Abwasserreinigung bilden die von *T. Oppenländer* [30] aufgelisteten Prozesse (Abb. 2–1). Diese Technologien sind von links nach rechts in jener Reihenfolge angeordnet, wie sie auch bei Abwasserreinigungsanlagen beziehungsweise Klärwerken zu finden sind, wobei die Reihenfolge maßgeblich von dem zu reinigenden Medium abhängt.

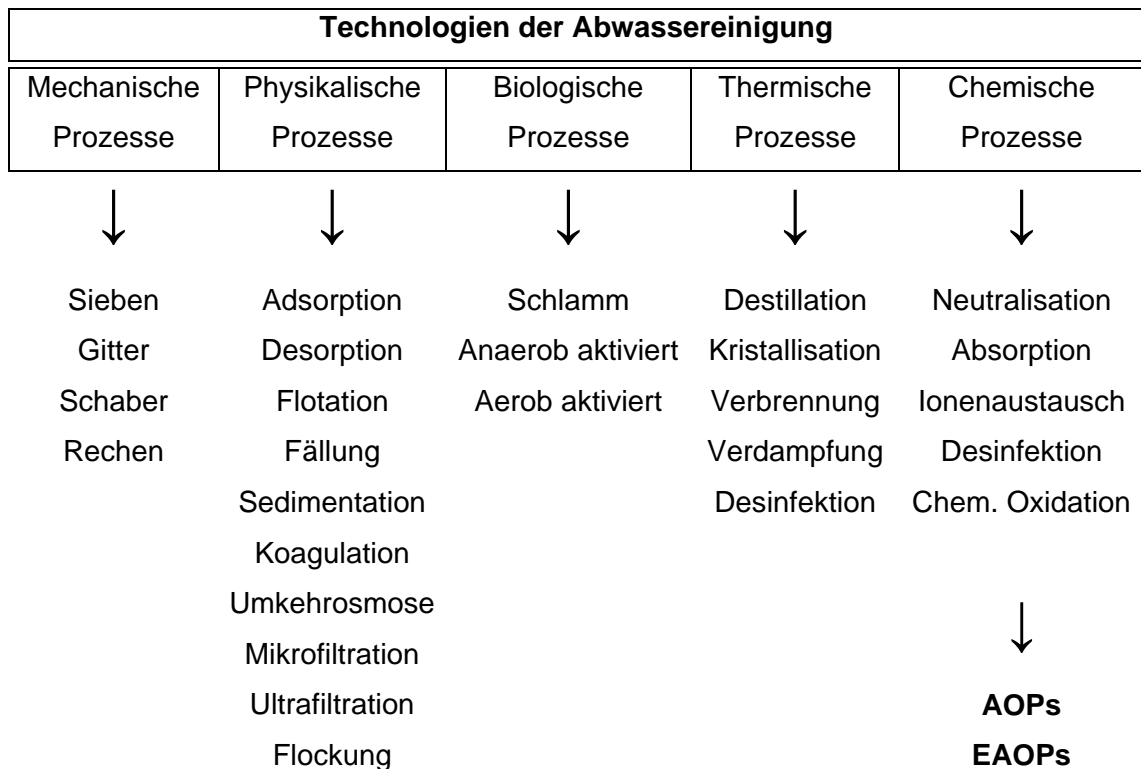


Abb. 2–1: Gegenüberstellung von unterschiedlichen Technologien der Abwasseraufbereitung

(Quelle: Oppenländer, 2003, [30], ergänzt mit AOPs und EAOPs)

Um feste oder sedimentierbare Bestandteile vom Abwasser wirtschaftlich und kostengünstig abzutrennen werden prinzipiell zu Beginn mechanische und physikalische Prozesse eingesetzt.

Für einen natürlichen Abbau von gelösten organischen Bestandteilen werden biologische Abbauprozesse, wie zum Beispiel das Belebungs- und Nachklärbecken, herangezogen. Dabei übernehmen Mikroorganismen den Abbau der organischen Schadstoffe.

Zur Entfernung von Schwermetallen, Stickstoffverbindungen und eine Vielzahl neuer, sehr stabiler Moleküle, die dem Abbau durch natürliche Abbaumechanismen widerstehen, ist es notwendig chemische und thermische Prozesse einzusetzen. Vor allem zur Behandlung von Industrieabwässern werden häufig Prozesse wie Adsorption, Kristallisation, Neutralisation oder chemische Oxidation eingesetzt. Dabei sind persistente Schadstoffe (POPs Persistent Organic Polutants) welche sich in unserem Ökosystem anreichern sehr gut in Prozessen mit stark oxidierenden Bedingungen zu behandeln. Zu diesen Prozessen zählen Oxidationsverfahren wie die sogenannten Advanced Oxidation Process (AOP), die den Schadstoff durch Generierung starker Oxidationsmittel abbauen .

Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten betrachtet, ist es bei Oxidationsprozessen in der Abwasserreinigung oft günstiger die refraktären, organischen Inhaltsstoffe nicht vollständig, sondern nur teilzuoxidieren, so dass sie als biologisch abbaubare „Bruchstücke“ einer biologischen Reinigung zugänglich sind. Dies muss für das jeweilige Abwasser durch entsprechende Laborversuche überprüft werden. [35]

Wichtigste Voraussetzung für die erfolgreiche Realisierung eines Abwasserreinigungsverfahrens ist die umfassende Kenntnis der Genese, des betrachteten Schadstoffes und der physikalisch-chemischen Wechselwirkung des Schadstoffes mit der Gesamtheit aller Abwasserinhaltsstoffe. Teil dieser Analyse ist eine Kompatibilitätsprüfung. Abwasserströme unterschiedlicher Herkunft, Qualität und Quantität sind in zeitlich oder apparativ getrennten Reinigungsschritten unter Umständen einfacher, effizienter und kostengünstiger zu reinigen als die Mischung aller Ströme [37].

Die Vielzahl der verschiedenen organischen und anorganischen Inhaltsstoffe in Abwässern werden durch standardisierte Parameter charakterisiert. Wichtige Summenparameter organischer Wasserinhaltsstoffe stellen der biologische Sauerstoffbedarf BSB, der Chemische Sauerstoffbedarf CSB (engl. Chemical oxygen demand COD) und der Total Organic Carbon TOC dar. Für anorganische Inhaltsstoffe gelten in der Abwasseranalytik, Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ), Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) und Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) als wichtige Bestimmungsparameter. Schwermetallionen wie Kupfer, Cadmium, Quecksilber oder Chrom bilden ebenfalls eine wichtige Schadstoffklasse in Abwässern. [37]

Nach einer umfassenden qualitativen und quantitativen Analyse des Abwassers können ein oder mehrere geeignete Abwasserreinigungsverfahren gewählt werden um die geforderten Grenzwerte zu erreichen.

## 2.2 Advanced Oxidation Processes (AOPs)

Unter den chemischen Prozessen finden AOPs zur Behandlung von Industrieabwässern häufig Anwendung. Mit diesen Prozessen können alternativ zu energieaufwendigen thermischen Verfahren, durch stark oxidierenden Bedingungen, welche weit über jenen der natürlichen Abbauprozessen liegen, persistente Schadstoffe (POPs Persistent Organic Pollutants) in Abwässern behandelt werden. Dazu werden häufig Sauerstoff, Wasserstoff, Ozon, Persulfate, Peroxide und Permanganate für die oxidative Behandlung genutzt. Bei diesen Oxidationsreaktionen werden die organischen Schadstoffe in leichter abzubauenen niedermolekulare Stoffe oder bei Totalmineralisation zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  zerlegt. Einen Überblick über AOPs mit unterschiedlicher Erzeugung und Anregung der Oxidationsmittel stellt folgende Auflistung dar (ohne Anspruch auf Vollständigkeit).

- Kathalytische Verfahren      Fenton-Prozess
  
- Sonolyse                              durch Ultraschall hervorgerufene elektrohydraulische Kavitation der flüssigen Phase
  
- Photochemische Verfahren      Photoinduzierte Verfahren
  - UV (Direkte Photolyse)
  - VUV-Verfahren    Photoinitierte Verfahren
  - UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verfahren
  - UV/ $\text{O}_3$ -Verfahren
  - Kombinierte Anwendungen:  
    UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+/3+}$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$
  
- Photokatalytische Verfahren      Bestrahlung von  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit UV/VIS-Strahlung
  
- Elektrochemische Verfahren (EAOPs)      Direkte und indirekte Oxidation (Diamant, IrOx, u.w.)  
    Insitu Generierung von Oxidationsmitteln ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )  
    Elektro-Fenton- und Photo-Elektro-Fenton-Verfahren



### 2.2.1 Stand der Technik in der anodischen Oxidation

Materialtechnisch betrachtet bildet den „Stand der Technik“ in der elektrochemischen Abwasseraufbereitung (Anodische Oxidation) und in der Synthese von Oxidationsmitteln in Durchflusselektrolysezellen, die Diamantelektrode. Diese besitzt ein Elektrodenpotential von 2,8 V für die Bildung von OH-Radikalen. Im Vergleich zu Elektroden aus anderen Materialien zeichnet die Diamantelektrode sich durch ihre hohe mechanische und chemische Beständigkeit in einem dauerhaften Einsatz aus. Elektroden aus Graphit neigen beispielsweise neben der Bildung von O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> zu einem Bruch des Elektrodenmaterials und erreichen zudem nicht das notwendige Elektrodenpotential um eine Bildung von OH-Radikal sicherzustellen. Selbst modifizierte Elektroden aus PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, IrOx oder Pt zeigen nicht die notwendige Effizienz in der Produktion von Hydroxylradikalen. [45]

Wie schon erwähnt werden bei der Oxidation mittels diamantbeschichteten Elektroden im sogenannten „elektrochemical advanced oxidation prozess“ (EAOP) direkt Oxidationsmittel wie OH-Radikale aus der organischen Matrix des jeweils zu behandelnden Abwassers erzeugt.

Voraussetzungen dafür ist eine Mindestleitfähigkeit des Elektrolyten ohne diese eine unvernünftig hohe Elektrolysespannung benötigt werden würde, die nur zur Aufheizung des Elektrolyten führt. Das Einsatzspektrum der Diamantelektrode zum Abbau organischer Schadstoffe begrenzt sich dadurch auf Wässer mit Leitfähigkeiten oberhalb etwa 500 µS/cm [10].

Weiters kommt es laut *V. Schmalz et. al.* [15] durch die Radikale zum Teil auch zur Bildung von Sekundäroxidantien wie Ozon, Wasserstoffperoxid und Peroxodisulfat, welche zum Abbau von organischen Stoffen beitragen.

Produzenten von gängigen Diamantelektroden sind beispielsweise die Firmen Element\_6, Adamant, Condias, Pro aqua und Diacon. Unterscheiden lassen sich die Produkte dieser Firmen durch ihre konstruktive Gestaltung, Trägermaterial, Ausführung als Film- oder Partikelelektrode, Dotierungsmittel, Kontaktierung, monopolare oder bipolare Bauweise und der Beständigkeit auf Umpolung [41]. Eine Limitierung zur Bildung von Oxidationsmittel ergibt sich hauptsächlich durch die aktive Oberfläche, der angelegten Stromdichte und dem Strömungsverhalten im jeweiligen Anwendungsfalles.

### 3 Grundlagen

#### 3.1 Allgemeine Grundlagen zu EAOPs

##### 3.1.1 Elektrochemische Zelle und Elektrolyse

Unter Elektrolyse selbst versteht man eine beim Stromdurchgang durch einen Elektrolyten hervorgerufene chemische Veränderung, die sich in einer direkten Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie durch den Mechanismus der Elektroden-Reaktion und der Ionen-Wanderung ausdrückt. Entdeckt wurde die Elektrolyse im Jahr 1800 von Ritter. Sie wurde dann von Davy, Faraday, Arrhenius und LeBlanc weiter untersucht [36].

Ein elektrochemischer Reaktor oder eine elektrochemische Zelle besteht mindestens aus den Komponenten, Elektroden, Elektrolyt, Elektronik mit elektrischer Verbindung und einem Zellgehäuse [28].

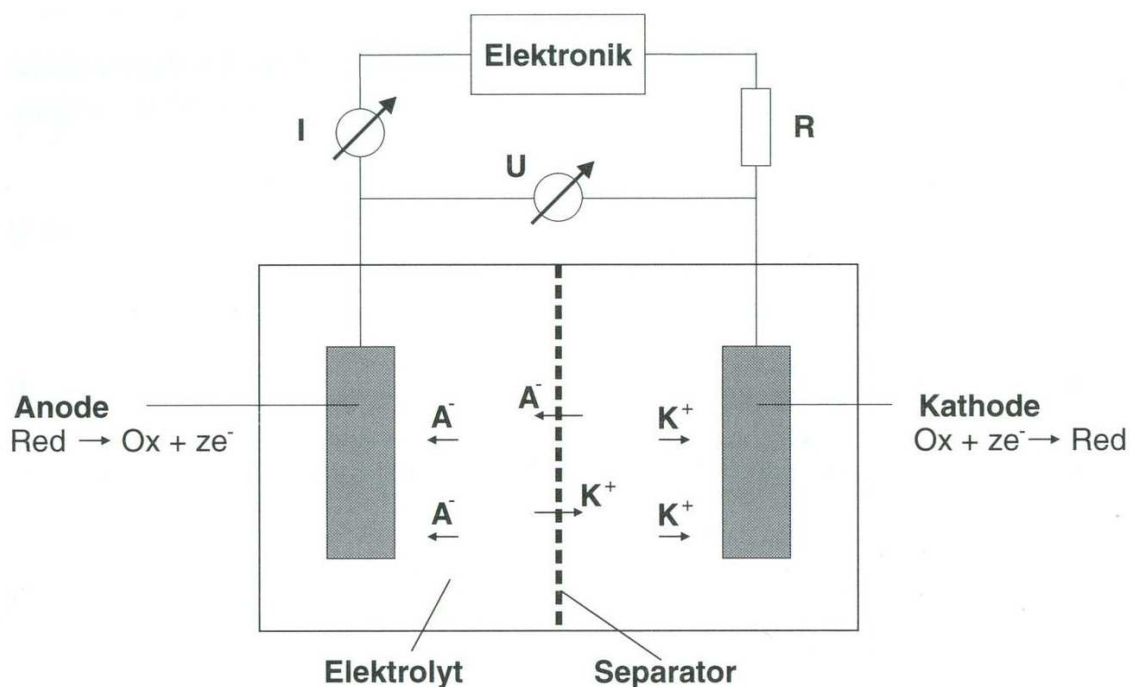


Abb. 3-1: Aufbau einer Elektrochemischen Zelle [28]

Ist die äußere angelegte elektrische Spannung größer als ein entgegengesetzt gerichtetes elektrisches Potential oder wird eine Gleichspannung an zwei Elektroden mit gleichem elektrischen Potential angelegt, so fließt ein Strom, in dem die Kationen im Elektrolyten zur negativen Elektrode (Kathode), die Anionen zur positiven Elektrode (Anode) wandern. Sind in einer Lösung verschiedenartige Kationen und Anionen zugegen, so werden bei Anlegen einer Gleichspannung nur diejenigen Ionen entladen,

deren Potential gemäß der elektrochemischen Spannungsreihe und der Nernst'schen Gleichung geringer sind als die angelegte äußere Spannung [35].

Die Zellspannung bei Stromfluss weicht von der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung  $U_0$  aufgrund des Gesamtspannungsverlust ab. Dieser Spannungsverlust setzt sich aus den Anteilen folgender durch physikalisch-chemischen Phänomene hervorgerufenen Widerständen bei konstanten Zellenstrom  $I$  zusammen [28].

- Reaktionswiderstände an Anode und Kathode
- Widerstände durch Transporthemmungen
- Zuleitung- und Kontaktwiderstände
- Widerstand im Elektrolyten (ionische Leitfähigkeit)
- Elektrische Leitfähigkeit

### 3.1.2 Faradaysche Gesetze

Die Faradayschen Gesetze (Michael Faraday, 1791-1867) bilden in der Elektrochemie die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten. Sie zeigen den Zusammenhang zwischen der Ladungsmenge, die durch den Elektrolyten geflossen ist und der abgeschiedenen Stoffmenge [35].

Das 1. Faradaysche Gesetz besagt, dass die bei der Elektrolyse abgeschiedenen Stoffmengen proportional den durch den Elektrolyten geflossenen Ladungsmengen sind.

Das 2. Faradaysche Gesetz besagt, dass die durch gleiche Strommengen abgeschiedenen Stoffmengen sich zueinander wie ihre Äquivalentmassen verhalten. Die Einheit dieser Strommenge ist das Faraday und beträgt  $1 F = 96.485 \text{ As mol}^{-1}$ .

Dabei sind zum abscheiden, auflösen oder allgemein umwandeln (oxidieren beziehungsweise reduzieren) eines Äquivalents einer Ionenart (eines Stoffes) 96.485 Coulomb ( $\hat{=} \text{As}$ ) erforderlich.

In der Praxis lässt sich damit der bei elektrolytischen Vorgängen erfolgte Stoffumsatz beschreiben (Gl. 3-1 bzw. für die Ladungsdichte  $Q$  ergibt sich Gl. 3-2).

$$\frac{dn}{dt} = \frac{I}{z F} \quad 3-1$$

$$Q = n * z * F \quad 3-2$$

### 3.1.3 Elektrischer Widerstand - Ohmsches Gesetz

Der elektrische Widerstand (Gl. 3-3) wird bei Elektrolysezellen als Zellwiderstand bezeichnet und behindert nach dem ohmschen Gesetz den elektrischen Stromfluss.

$$R = \frac{U}{I} \quad 3-3$$

Damit so wenig wie möglich Energie in Form von Wärme verloren geht, sollte dieser Widerstand minimiert werden. Der Zellwiderstand  $R$  (Gl. 3-4) einer Elektrolysezelle hängt prinzipiell vom Elektrodenabstand  $L$ , der Elektrodenfläche  $A$  und von der Leitfähigkeit  $\sigma$  des Elektrolyten ab. Der spezifische Widerstand  $\rho$  ist dabei der Kehrwert der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$ . Diese lässt sich wiederum als Summe der Leitfähigkeiten jeder einzelnen Spezies darstellen welche aus den molaren Äquivalentleitfähigkeiten  $\Lambda^{\text{eq}}$  berechnet werden können.

$$R = \frac{1}{\kappa} * \frac{L}{A} \quad 3-4$$

Weitere Widerstände die für Spannungsverluste in einer Elektrolysezelle sorgen siehe Aufzählung Kapitel 3.1.1.

### 3.1.4 Leistungskenngrößen, Vergleichsparameter

#### 3.1.4.1 Abbaurrate

In der Abwasserreinigung versteht man unter Abbaurrate die Abbauleistung einer Anlage beziehungsweise den Abbaugrad des Stoffsystems. Dieser ist zu Beginn 1 und nach 100%igem Abbau 0.

$$\text{Abbaurrate} = \frac{c(t)}{c_0} \quad [-] \quad 3-5$$

#### 3.1.4.2 Flächen-Zeit-Leistung

Diese beschreibt im elektrochemischen Schadstoffabbau die abgebaute Schadstoffmasse pro Elektrodenfläche und Zeit. Die Flächen-Zeit-Leistung beeinflusst somit die spezifischen Investitionskosten maßgeblich. Die maximale Flächen-Zeit-Leistung wird bei der Grenzstromdichte erreicht.

$$\rho_{AT} = \frac{\beta * I * M}{z * F * A} = \frac{\beta * j * M}{z * F} = \frac{\Delta \dot{m}_i}{A} \left[ \frac{kg}{m^2 * h} \right] \quad 3-6$$

#### 3.1.4.3 Stromausbeute (Stromnutzungsgrad)

Bei einer Elektrolyse bilanziert man die eingesetzte elektrische Energie meist über die Stromausbeute  $\beta$  und durch Angabe des spezifischen elektrischen Energieverbrauchs.

Bei der Stromausbeute berücksichtigt man, dass bei einem elektrochemischen Verfahren nicht unbedingt die gesamte Ladung in die Bildung beziehungsweise in den Abbau einer Spezies fließt.

$$\beta = (c_0 - c(t)) * \frac{z * F}{j * A_v * t} \quad [-] \quad 3-7$$

$$A_v = \frac{A}{V_R} \quad [m^{-1}] \quad 3-8$$

#### 3.1.4.4 Spezifischer Energieverbrauch

Der spezifische Energieverbrauch kann mit Gleichung 3-9 beispielsweise für den COD-Abbau mit dem Zellenpotential  $E_{Zelle}$ , der Faradayschen Konstante, der Ladungszahl, der molaren Masse von Sauerstoff und dem Stromnutzungsgrad berechnet werden. Als alternative kann dieser direkt über die angelegte Spannung, der gemessenen Stromstärke und der analysierten Abbaumasse berechnet werden.

$$E_S = \frac{z * F * E_{Zelle}}{M * \beta} = \frac{I * U}{\Delta \dot{m}_i} \quad \left[ \frac{kWh}{kg} \right] \quad 3-9$$

## 3.2 Grundlagen der Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik befasst sich mit dem zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen und der Untersuchung der Variablen, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Aufgrund der Einflüsse der einzelnen Variablen auf die Geschwindigkeit einer Reaktion lassen sich Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen. Die wichtigen Variablen umfassen die Konzentration der Reaktionspartner, den Druck, die Temperatur, die Struktur der Reaktanten und die Lösungsmittelzusammensetzung. Die kinetische Untersuchung stellt die Methode zum Studium von Reaktionsmechanismen dar und ermöglicht über die Entwicklung von Zeitgesetzen erst die Auslegung des Reaktors [23].

### 3.2.1 Reaktionsordnung

Da man bei vielen Reaktionen, wie beispielsweise homogen und heterogen katalysierten Reaktionen den Reaktionsmechanismus nicht kennt oder dieser sogar völlig unbekannt ist, muss man in solchen Fällen auf formalkinetische Geschwindigkeitsansätze (Gl. 3-10 und Gl. 3-11) zurückgreifen. Es handelt sich häufig um sogenannte Potenzansätze. Durch Zuhilfenahme solcher Ansätze ist man in der Lage den Reaktionsablauf quantitativ über die Zeit zu beschreiben, ohne den tatsächlichen Reaktionsmechanismus zu kennen.



$$-r = k * c_A^n * c_B^m \quad 3-11$$

In Gleichung 3-11 bezeichnet  $r$  die Reaktionsgeschwindigkeit,  $k$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,  $c$  die jeweilige Konzentration der Reaktanten und  $m$  beziehungsweise  $n$  die Reaktionsordnung bezogen auf die jeweilige Komponente. Die Reaktionsordnung ist durch die Summe der einzelnen Hochzahlen ( $n$  und  $m$ ), mit denen die Konzentration im Zeitgesetz berücksichtigt werden, definiert.

#### ➤ 0. Ordnung

Bei einer Reaktion nullter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von sämtlichen an der Reaktion teilnehmenden Reaktionskomponenten wobei sich der formalkinetische Ansatz (Gl. 3-11) nach Gleichung 3-12 vereinfacht. Durch Integration des Geschwindigkeitsansatzes kommt man zu folgender Abhängigkeit der Konzentration von der Reaktionszeit (Gl. 3-13).

$$-r = -\frac{dc_A}{dt} = k \quad 3-12$$

$$c_A = c_{A,0} - k * t \quad 3-13$$

#### ➤ 1. Ordnung

Wenn eine Reaktion nur von einer der an der Reaktion teilnehmenden Komponenten abhängig ist, so handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung (Gl. 3-14). Zerfallsreaktionen werden beispielsweise zu den Reaktionen erster Ordnung gezählt. Von einer Reaktion pseudo erster Ordnung spricht man, wenn eine Reaktion eigentlich der zweiten Ordnung zuzurechnen ist, jedoch ein in das Zeitgesetz einfließender Reaktant in einer so großen Konzentration vorhanden ist, dass eine Änderung der Konzentration dieses Reaktanten vernachlässigt werden kann. Dadurch wird die Geschwindigkeit im Prinzip wieder nur von einer Komponente bestimmt und man darf ebenfalls die Gleichung für die erste Reaktionsordnung verwenden. Die integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bildet Gleichung 3-15.

$$-r = -\frac{dc_A}{dt} = k * c_A \quad 3-14$$

$$c_A = c_{A,0} * e^{-k*t} \quad 3-15$$

Für die Darstellung von komplexen Reaktionen, Parallelreaktionen und Folgereaktionen in einem Geschwindigkeitsgesetz wird auf einschlägige Fachliteratur [23] verwiesen, da diese in dieser Arbeit keine Anwendung finden.

### 3.2.2 Bestimmung eines Geschwindigkeitsgesetzes

Zur Bestimmung eines Geschwindigkeitsgesetzes werden Versuchsergebnisse des Abbauvorgangs über die Zeit aufgetragen und mit Hilfe der Software Table Curve 2D Version 3.01, an verschiedene Geschwindigkeitsgesetze angepasst. Das Bestimmtheitsmaß  $r^2$  der jeweiligen Fitkurve gibt dabei Auskunft über die Qualität der entsprechenden Fitfunktion.

## 3.3 Kinetik der Elektroden - Grundbegriffe

### 3.3.1 Ladungsdurchtrittsreaktion

Unter Ladungsdurchtrittsreaktion versteht man den Übertritt von Elektronen aus der elektrisch leitenden Elektrode auf den im Elektrolyt gelösten Reaktionspartner. Ist der Reaktionspartner ein Elektronenakzeptor, so spricht man von Reduktion. Ist dieser Elektronendonator, so spricht man von Oxidation.

### 3.3.2 Überspannungen

Durchtrittsvorgänge von Ladungsträgern durch Phasengrenzen zählen zu den wichtigsten Teilvorgängen einer Elektrodenreaktion. Diese laufen bei jeder Elektrodenreaktion unter stetiger Beteiligung von Transportvorgängen ab. Zur Überwindung von kinetischen Hemmungen sind bei Elektrodenreaktionen Überspannungen erforderlich, durch welche den Teilchen die notwendige Energie zugeführt wird. Sowohl an Kathode als auch an der Anode können Überspannungen auftreten und aufgrund dieser kinetischen Hemmungen an der Elektrode benötigt man häufig eine deutlich höhere Spannung als sich dies aus der Berechnung der Redoxpotentiale (Nernst-Gleichung) errechnet. Überspannungseffekte können somit je nach Materialbeschaffenheit der Elektrode auch die Redoxreihe ändern, so dass andere Ionen oxidiert oder reduziert werden als dies nach dem Redoxpotential zu erwarten wäre.

Je nach Art der Hemmung spricht man von Durchtritts-, Diffusions-, Reaktions- oder Kristallisationsüberspannung. Diffusions- und Reaktionsüberspannungen werden auch unter dem Begriff der Konzentrationsüberspannung zusammengefasst.

Die Differenz der Elektrodenpotentiale  $\Delta\phi_i$  im Strom durchflossenen Zustand und  $\Delta\phi_{\text{rev}}$  im Gleichgewichtszustand wird Überspannung  $\eta$  genannt. Die Überspannung wird von der chemischen Zusammensetzung, der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode, der

Temperatur und der Konzentration der abzuscheidenden Ionen beeinflusst und hängt außerdem noch von der Stromdichte an der Elektrode ab.

$$\eta = \Delta\varphi_i - \Delta\varphi_{rev} \quad 3-16$$

Die Überspannung nimmt mit steigender Temperatur ab, steigt mit größer werdender Stromdichte und mit glatter werdender Oberfläche des Elektrodenmaterials. Die kleinste oder keine Überspannung zeigen meist diejenigen Elektrodenmaterialien, die einen Elektrodenvorgang auch unter normalen chemischen Reaktionsbedingungen katalysieren.

Die Gesamtüberspannung (Gl. 3-17) einer Elektrodenreaktion setzt sich aus den Überspannungen der einzelnen Teilschritten additiv zusammen.

$$\eta = \eta_{diff} + \eta_{durchtr} + \eta_{reakt} + \eta_{krist} \quad 3-17$$

Bei einer Diffusionsüberspannung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für Verzögerung von Zu- und Abdiffusion der bei der Elektrolyse entstehenden oder verbrauchten Materieteilchen. Die verbrauchte Energie ist zum Teil wieder rückgewinnbar. Da die verminderte Ionenkonzentration an der Elektrodengrenzfläche nach Nernst auf das Potential wirken muss, ist aus der Nernstschen Gleichung die Diffusionsüberspannung ableitbar [37].

Eine Reaktionsüberspannung liegt vor, wenn vor oder nach der Durchtrittsreaktion eine ablaufende chemische Reaktion durch Bremsung zur Zeitreaktion wird. Dabei kann ein Reaktionspartner limitierend wirken, wenn dieser für eine weitere Reaktion nicht genügend schnell zur Verfügung gestellt oder verbraucht wird.

Die Durchtrittsüberspannung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt liegt vor aufgrund der Behinderung von Ionen oder Elektronen beim Durchtritt durch die Doppelschicht. Einflussfaktoren können dabei ein Katalysator, die Konzentration der Reaktionspartner oder der Elektrolyt sein.

Wenn der Ein- oder Abbau von Atomen in oder aus einem bestehenden Kristallgitter behindert wird bildet sich die sogenannte Kristallisationsüberspannung.

Sämtliche Überspannungen bis auf die Diffusionsüberspannung sind irreversibel. Die zur Überwindung der jeweiligen Überspannung verbrauchte elektrische Energie kann nicht mehr rückgewonnen werden und wird vollständig in Wärme umgesetzt.

In Abwassersystemen liegt meist eine Mischung verschiedenster Redoxsysteme nebeneinander vor, so dass ein Redoxpotential mit der Nernstschen Gleichung nicht hinreichend genau vorausberechnet werden kann. Für Oxidationsprozesse



beziehungsweise allgemein elektrochemische Reaktionen wird häufig eine Messung der Überspannung durchgeführt um ein geeignetes Elektrodenmaterial zu finden. Relevante Überspannungen in der Wasserelektrolyse sind die Sauerstoffüberspannung zur anodischen Sauerstoffentwicklung und die Wasserstoffüberspannung der kathodischen Wasserstoffentwicklung.

## 3.4 Online-Messtechnik - Messtechnische Grundlagen

### 3.4.1 Sauerstoffmessung

#### ➤ Gerätebezeichnung:

Zur kontinuierlichen Überwachung der Konzentration des gelösten Sauerstoffs in der Versuchslösung wurden in dieser Arbeit die Messsonden InPro®6800 und das Transmitter-Modul M700 der Firma Mettler Toledo eingesetzt. Die Messsonde weist laut Hersteller eine Genauigkeit von 1% oder 4ppb auf. Zur Kalibrierung wurde eine Luft-Sauerstoffkalibrierung laut Bedienungsanleitung durchgeführt.

#### ➤ Messprinzip:

Die direkte Sauerstoffmessung erfolgt amperometrisch, wobei ein konstantes Elektrodenpotential eingestellt wird und der dabei fließende Strom gemessen wird. In der elektrochemischen Sensorik wird die sogenannte „Clark-Meßzelle“ zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in wässrigen Systemen verwendet [36].

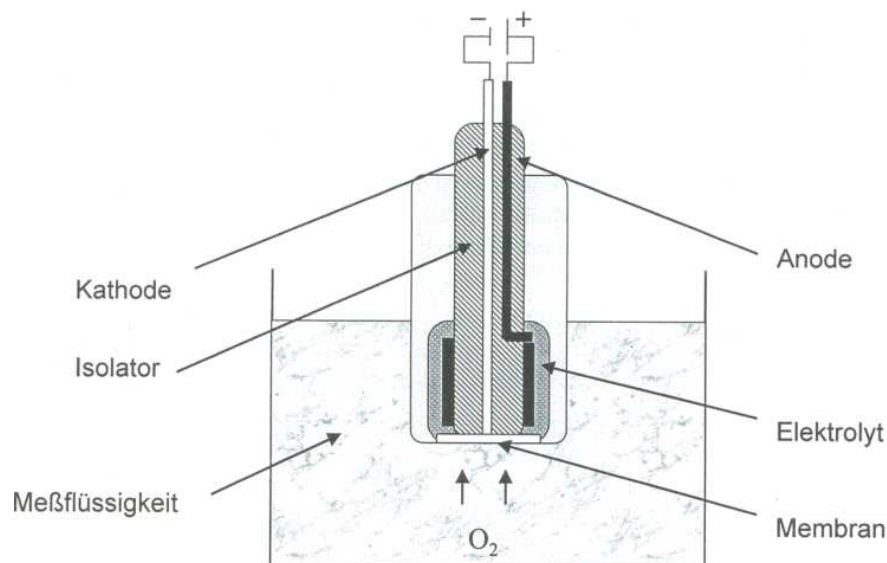
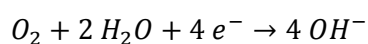


Abb. 3–2: Clark-Meßzelle [36]

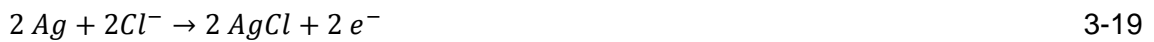
Die Clark-Meßzelle (Abb. 3–2) besteht aus einer Goldkathode und einer Anode in Form eines Silberrings. Im Reaktionsraum befindet sich ein alkalisches KCl-Gel beziehungsweise eine Lösung. Der Sauerstoff diffundiert aus der Lösung durch eine gasdurchlässige Membran in die Elektrolysezelle in welcher folgende Reaktionen ablaufen:

Kathodenreaktion:



3-18

Anodenreaktionen:



Dieser in der Zelle fließende Strom ist proportional zum Partialdruck des Sauerstoffs.

### 3.4.2 Wasserstoffperoxid-Messung

Für die kontinuierliche Überwachung der Wasserstoffperoxid-Generierung bei One-Pass Versuchen wurde ein geeignetes Messsystem (Messsonde und Messgerät) als Alternative zur Titration, benötigt. Dieses Messsystem sollte die Anforderungen in einem Konzentrationsbereich von 1 bis 2000 ppm, bei einer Leitfähigkeit von >8mS/cm und bei Durchflüssen von 25 bis 200 L/h, der schnellen Ansprechzeit (<10s) und einem Messfehler <5%, erfüllen.

#### ➤ Gerätebezeichnung:

Dazu wurde das Messgerät Model Q45H/84 von der Firma ATI (UK) Limited getestet und aufgrund von instabilen Messwerten für unseren Anwendungsfall nach Rücksprache mit dem Hersteller als nicht geeignet beurteilt.

Ein weiteres Online-Messgerät, bei welchem der Sensor in eine Durchflusszelle eingebaut wird, mit der Bezeichnung D1C PEROX und ein photometrisches Schnelltestgerät mit der Bezeichnung DT3 von der Firma ProMinent stellten sich als geeignet heraus.

Dieses Online-Messsystem stand für die experimentellen Untersuchungen in Kapitel □ leider noch nicht zur Verfügung, sie wurde jedoch vor Beendigung dieser Arbeit für fortlaufende Versuche in den Versuchsaufbau integriert und getestet.

#### ➤ Messprinzip:

Zur online Konzentrationsbestimmung von Wasserstoffperoxid werden membranbedeckte amperometrische Sensoren verwendet. Ihr Messprinzip beruht darauf, dass Wasserstoffperoxid an einer Arbeitselektrode bei einem konstanten Potential entweder anodisch oxidiert oder kathodisch reduziert wird. Der daraus resultierende Strom ist proportional zur Konzentration des Wasserstoffperoxids. Durch eine Membranbedeckung der Elektrode werden definierte elektrochemische Bedingungen durch einen Elektrolyten geschaffen und Abhängigkeiten von Durchfluss- und Querempfindlichkeiten reduziert.

### 3.4.3 pH-Wert-Messung

➤ **Gerätebezeichnung:**

Zur kontinuierlichen Überwachung des pH-Wertes in der Versuchslösung wurde die pH-Messsonde InPro®4260 und das Transmitter-Modul pH2700 der Firma Mettler Toledo eingesetzt. Für eine zweite Messstelle wurde das Messgerät Orion 4 Star verwendet.

➤ **Definition und Messprinzip:**

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Aktivität der Protonenkonzentration  $a(\text{H}^+)$  in mol/l. In wässrigen Lösungen liegen die Wasserstoffionen allerdings in hydratisierter Form vor, deswegen lautet die Definition:

$$pH = -\log(c(\text{H}_3\text{O}^+)) \quad 3-21$$

Die mit einer pH-Messkette gemessene Potentialdifferenz (Spannung  $U$ ) besitzt eine lineare Abhängigkeit vom pH-Wert. Daraus wird über eine Geradengleichung eine Steigung berechnet welche eine Aussage über die Güte der pH-Messkette liefert.

Diese Steilheit sollte laut Hersteller für die Messsonde InPro®4260 zwischen 53,3 und 61 mV/pH liegen.

### 3.4.4 Leitfähigkeitsmessung

➤ **Gerätebezeichnung:**

Zur Messung der Leitfähigkeit wurde im experimentellen Teil dieser Arbeit das Messgerät Orion 2 Star von der Firma Thermo Electron Corporation eingesetzt.

➤ **Definition und Messprinzip:**

„Die elektrische Leitfähigkeit des Wassers ist ein einfacher Summenparameter, der mit der Konzentration der Ionen im Wasser zunimmt.“ [27]

Bei der Messung der Leitfähigkeit wird ermittelt, wieviel Strom durch eine standardisierte Elektrode fließt, die in die Probe eingetaucht wird. Je größer der Strom, desto größer die Leitfähigkeit, desto größer ist die Salzkonzentration. Die Leitfähigkeit wird in  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (1 Siemens ist der Kehrwert eines Ohms) angegeben. Typische Leitfähigkeitswerte liegen im Bereich von 100-1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Da die Leitfähigkeit sehr einfach zu messen ist, wird sie häufig als einfaches Signal verwendet, um Veränderungen in der Wasserzusammensetzung, insbesondere im Salzgehalt, festzustellen. [27]

## 4 Analytik und verwendete Chemikalien

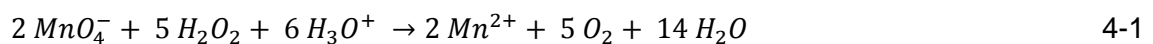
### 4.1 Analytik

#### 4.1.1 Titration

Die Titration von Wasserstoffperoxid mit Kaliumpermanganat erfolgt nach folgendem Prinzip.

➤ **Messprinzip:**

Wasserstoffperoxid  $H_2O_2$  wird in wässriger Lösung unter Anwesenheit von Schwefelsäure mit einer Kaliumpermanganat-Lösung bis zum Erkennen eines Äquivalenzpunktes (Wendepunkt) titriert. Zur Detektion des Endpunktes dient eine kombinierte Platinelektrode welche als Katalysator dient um die Titration bei Raumtemperaturen durchführen zu können. Diese potentiometrische Titrationsmethode läuft nach folgenderer Reaktionsgleichung ab:



➤ **Gerätebezeichnung und benötigte Chemikalien:**

Zur Analyse stand das Gerät Titrino 794 Basic mit Software (Vesuv) der Firma Metrohm zur Verfügung. Die verwendeten Chemikalien waren  $10^{-3}$  mol/L  $KMnO_4$  als Masslösung, 10%-ige  $H_2SO_4$  mit 10 g/L  $MnSO_4$ , Na-Oxalat-Lösung mit 350 mg/L als Ursubstantz und Mangansulfat p.A. >99,5%.

#### 4.1.2 Gaschromatographische Analyse

Die spezifischen Stoffkonzentrationen von 1,4-Dioxan, Ethanol, THF und Aceton wurden mit einem Gaschromatographen analysiert.

➤ **Messprinzip:**

Die Gaschromatographie (GC) ist eine Verteilungschromatographie welche nur auf Komponenten anwendbar ist welche gasförmig oder unzersetzt verdampfbar sind. Dabei wird als mobile Phase ein Inertgas wie Helium oder Stickstoff verwendet. Dieses Trägergas wird durch eine 10-200 Meter lange kapillarartige und gewickelte Säule aus Quarzglas welche sich in einem temperierbaren Ofen befindet, gedrückt. Diese Säule ist innen mit einer definierten stationären Phase ausgekleidet wie zum Beispiel

Polyorganosiloxanen. Die vom Trägergas transportierten Einzelkomponenten der Probesubstanz verweilen je nach Polarität und Dampfdruck der Einzelmoleküle unterschiedlich lange an der stationären Phase und passieren den Detektor am Säulenende zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Die Signalaufzeichnung von Zeitpunkt und Menge der Substanz wird graphisch dargestellt und in weiterer Folge mit den Daten einer Standardsubstanz verglichen. Die Wechselwirkung beziehungsweise das Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der stationären Phase ist als Raoultsches Gesetz bekannt. Mit Hilfe des Raoultschen Gesetzes lässt sich erklären, dass je höher der Partialdampfdruck einer Substanz ist desto länger befindet sie sich in der Gasphase und somit ergibt sich eine kurze Retentionszeit.

➤ **Gerätebezeichnung und Methode:**

Column: Roti®-Cap-WAX; 30m x 0,32mm x 0,5µm  
Helium @ 20 psi bzw. 1,379 bar constant pressure

Carrier: mode

Inlet: Splittless @ 250°C

Oven:	°C/min	°C	Hold time
		45	3
	5	50	1
	25	75	5
	15	175	0

Detector: FID @ 250°C

Injection: 1 µl

➤ **Erstellen einer Kalibrierkurve:**

Um den Zusammenhang zwischen Peakfläche und Substanzkonzentration zu bestätigen wurde ein Kalibrierversuch durchgeführt welcher einen linearen Zusammenhang bestätigt. In Tabelle 6-1 und Abbildung 6-1 sind die Ergebnisse mit der Substanz 1,4-Dioxan dazu dargestellt.

Die Auswertung erfolgt somit durch Vergleich der Peakflächen der erhaltenen Chromatogramme, wobei die Peakfläche der Ausgangslösung als 100% angesehen wird.

Tab. 4-1: GC Peakfläche – Konzentration

Area [pA*s]	C <sub>1,4-Dioxan</sub> [ppm]
16.436,70	17.555
13.255,80	15.002
11.303,40	12.609
9.387,05	10.293
6.883,26	7.500
4.414,40	5.044
2.360,33	2.500
1.004,49	1.064
508,23	466

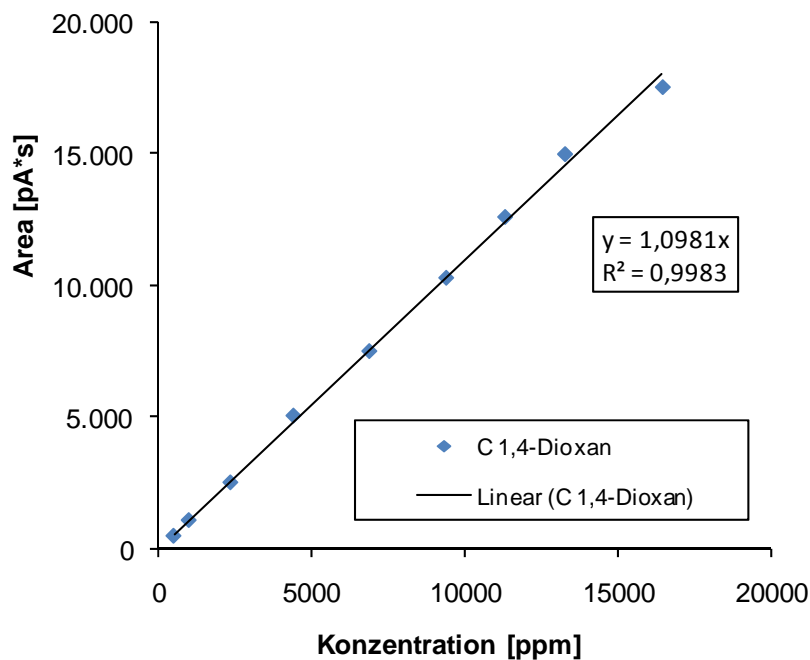


Abb. 4-1: Kalibrierkurve GC-Analyse

#### 4.1.3 TOC-Analyse

Definition: "Der organisch gebundene Kohlenstoff ist der charakteristische Anteil aller organischen Stoffe. Die Summe dieses Kohlenstoffs ist daher ein Mass für die Summe aller organischen Verbindungen." [27]

In der Analytik versteht man unter dem gesamten organischen Kohlenstoff TOC (engl.: total organic carbon) jede Art von Kohlenstoff welcher sich nicht durch Zugabe von

nichtoxidierenden Säuren zu CO<sub>2</sub> umsetzen lässt. Dieser Summenparameter ist einer der wichtigsten Standardparameter zur Charakterisierung von Abwasser und Abfällen, da er als schnell verfügbarer Screeningparameter Informationen über die Gesamtbelastung mit organischen Inhaltstoffen liefert.

➤ **Messprinzip des angewendeten Direktverfahren:**

Prinzipiell wird der TOC bestimmt, indem zunächst Carbonate und Hydrogencarbonate (mineralische Kohlenstoff: CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) durch Zugabe von Säure zu CO<sub>2</sub> umgesetzt und in einem weiteren Schritt dieser anorganische Kohlenstoff „TIC“ mit einem Inertgas ausgetrieben wird. Im Anschluss folgt eine Oxidation der verbleibenden Kohlenstoffverbindungen zu CO<sub>2</sub>. Die technische Umsetzung der TOC-Bestimmung erfolgt indem die von Carbonaten befreite Probe direkt in ein Verbrennungssystem injiziert wird, welches bei Temperaturen von 680°C und 1200°C betrieben wird (DIN EN 1484). Das so gebildete CO<sub>2</sub> kann in weiterer Folge mit einem geeigneten Detektionsverfahren, wie zum Beispiel im Bereich der Hochtemperaturverbrennung die IR Detektion, gemessen werden. Die somit detektierte Menge an CO<sub>2</sub> dient als Maß für die TOC Konzentration in der Probe. Dieses Verfahren hat eine sehr hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit.

Zu Beachten ist jedoch bei diesem Direktverfahren, dass beim Ausblasen auch die flüchtige Säuren (Ameisensäure aus angesäuertem Formiat, Essigsäure aus angesäuertem Acetat, u.w.) und alle leicht flüchtigen organischen Substanzen für die Messung verloren gehen. Dieser erhaltene TOC wird deswegen auch als NPOC (Non Purgeable Organic Carbon), nicht ausblasbarer organischer Kohlenstoff, bezeichnet.

➤ **Gerätebezeichnung und Geräteeinstellungen:**

Für die TOC-Analyse im experimentellen Teil dieser Arbeit kam ein Hochtemperatur-TOC/TN<sub>b</sub>-Analysator des Typs liquiTOC II der Firma Elementar Analysensysteme zum Einsatz. Als Geräteanalyse-Modus wurde „TIC/NPOC“ gewählt.

➤ **Definition von TC, TOC und TIC:**

Der TC (engl.: total carbon) ist die Gesamtmenge an Kohlenstoff im Wasser welche den organischen und anorganischen gebundenen Kohlenstoff einschließlich des elementaren Kohlenstoffs, umfasst.



Der TIC (engl.: total inorganic carbon) umfasst den im Wasser elementar vorliegenden Kohlenstoff, das gesamte Kohlenstoffdioxid, Cyanid, Cyanat und Thiocyanat.

Der TOC Wert (engl.: total organic carbon) bildet die Summe des gesamten im Wasser organisch gebundenen Kohlenstoff, gebunden an gelösten oder suspendierten Stoffen. Der TOC Wert bildet sich durch Subtraktion des TIC vom TC.

#### **4.1.4 Photometer – CSB-Rundküvettest**

Der chemische Sauerstoffbedarf CSB ist heute eine häufig gebrauchte Größe um die Konzentration der organischen Stoffe in Abwasser, unabhängig von der Zusammensetzung und biologischen Abbaubarkeit, zu bestimmen.

Definition: „Der chemische Sauerstoffbedarf CSB ist ein Summenparameter, der ausdrückt, wieviel Sauerstoff zur vollständigen Oxidation von organischen Stoffen zu CO<sub>2</sub> und Wasser erforderlich ist.“ [27] (engl.: chemical oxygen demand COD)

##### **➤ Messprinzip - Rundküvettest:**

Der chemische Sauerstoffbedarf der Analyseprobe wird durch die silberkatalysierte Oxidation der organischen Stoffe mit Kaliumdichromat in stark saurer Lösung (Schwefelsäure) nach zwei Stunden Reaktionszeit und einer Reaktionstemperatur von 148°C ermittelt. Dabei wird die Chrom(III)-Konzentration photometrisch in einer Rundküvette bestimmt. Diese Methode entspricht der Norm DIN ISO 15705/2002. [Macherey-Nagel]

Die Ag<sup>+</sup> Katalysator wird zugegeben um Verfälschungen durch Chlorid (Cl<sup>-</sup>) zu vermindern. [27]

##### **➤ Geräte- und Küvettestbezeichnung:**

Zur CSB-Wert Bestimmung wurde der Nanocolor Rundküvettest 12.09 und das Spektralphotometer Nanocolor UV/VIS der Firma Macherey-Nagel verwendet.

#### **4.1.5 Messstreifen – Schnelltest**

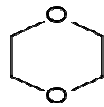
Zur schnellen und einfachen halbquantitativen Abschätzung der Wasserstoffperoxid-Konzentration eignen sich die Teststäbchen QUANTOFIX® Peroxid der Firma Macherey-Nagel. Um einen breiten Konzentrationsbereich abzudecken standen

Teststäbchen mit Messbereich 0-25 mg/l, 25-100 mg/l und 0-1000 mg/l zur Verfügung. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration kann dabei durch Eintauchen der Stäbchen in die Versuchslösung innerhalb weniger Sekunden durch einen Farbumschlag ermittelt werden. Ablesefehler beim Vergleich mit der vordefinierten Farbskala des Herstellers schränken die Genauigkeit diese Analyseverfahren ein.

## 4.2 Chemikalien und Stoffdaten

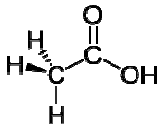
### 1,4-Dioxan

Tab. 4-2: Allgemeine Stoffdaten von 1,4-Dioxan [34]

Chemische Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	
CAS-Nummer**	123-91-1	
Molare Masse	88,11 [g/mol]	
Dichte	1,03 [g/cm <sup>3</sup> ]	
Gefahrenstoffkennzeichnung nach ECSIS*	Leicht entzündlich, Gesundheitsschädigend	
Aggregatzustand	flüssig	
Farbe	farblos	
Löslichkeit	mischbar mit Wasser	
Siedepunkt (1.013 bar)	101 [°C]	
Dampfdruck	38 [hPa] (20°C)	


### Essigsäure

Tab. 4-3: Allgemeine Stoffdaten von Essigsäure [34]

Chemische Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
CAS-Nummer**	64-19-7	
Molare Masse	60,05 [g/mol]	
Dichte	1,05 [g/cm <sup>3</sup> ]	
Gefahrenstoffkennzeichnung nach ECSIS*	Ätzend	
Aggregatzustand	flüssig	
Farbe	farblos	
Löslichkeit	mischbar mit Wasser	
Siedepunkt (1.013 bar)	118 [°C]	
Dampfdruck	16 [hPa] (20°C)	

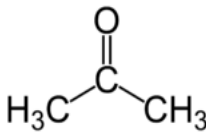
### Tetrahydrofuran (THF)

Tab. 4-4: Allgemeine Stoffdaten von Tetrahydrofuran (THF) [34]

Chemische Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	
CAS-Nummer**	109-99-9	
Molare Masse	72,106 [g/mol]	
Dichte	0,8892 [g/cm <sup>3</sup> ] bei 20°C	
Gefahrenstoffkennzeichnung nach ECSIS*	Leicht entzündlich, Reizend	
Aggregatzustand	flüssig	
Farbe	farblos	
Löslichkeit	mischbar mit Wasser	
Siedepunkt (1.013 bar)	65,81 [°C]	
Dampfdruck	173 [hPa] (20°C)	

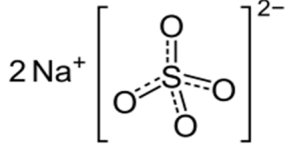
## Aceton

Tab. 4-5: Allgemeine Stoffdaten von Aceton [34]

Chemische Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	
CAS-Nummer**	67-64-1	
Molare Masse	58,08 [g/mol]	
Dichte	0,79 [g/cm <sup>3</sup> ]	
Gefahrenstoffkennzeichnung nach ECSIS*	Leicht entzündlich, Reizend	
Aggregatzustand	flüssig	
Farbe	farblos	
Löslichkeit	mischbar mit Wasser u. vielen org. Lösungsmitteln	
Siedepunkt (1.013 bar)	56 [°C]	
Dampfdruck	246 [hPa] (20°C)	

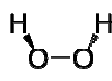
## Natriumsulfat

Tab. 4-6: Allgemeine Stoffdaten von Natriumsulfat [34]

Chemische Summenformel	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
CAS-Nummer**	7757-82-6	
Molare Masse	142,04 [g/mol]	
Dichte	2,70 [g/cm <sup>3</sup> ]	
Gefahrenstoffkennzeichnung nach ECSIS*	k.A.	
Aggregatzustand	fest	
Farbe	farblos	
Löslichkeit	mischbar mit Wasser u. vielen org. Lösungsmitteln	
Siedepunkt (1.013 bar)	890 [°C]	
Dampfdruck	k.A.	

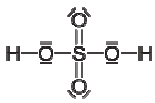
## Wasserstoffperoxid-Lösung H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tab. 4-7: Allgemeine Stoffdaten von Wasserstoffperoxid

Chemische Summenformel	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
CAS-Nummer**	7722-84-1	
Molare Masse	34,02 [g/mol]	
Dichte	1,45 [g/cm <sup>3</sup> ] bei 20°C	
Gefahrenstoffkennzeichnung nach ECSIS*	Ätzend, Brandfördernd	
Aggregatzustand	flüssig	
Farbe	farblos	
Löslichkeit	mischbar mit Wasser	
Siedepunkt (1.013 bar)	107 [°C] (30 %ige Lösung)	
Dampfdruck	1,9 [hPa] (20°C)	
Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurde eine 30 Gew.-% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung der Firma Merck KGaA verwendet.		

## Schwefelsäure

Tab. 4-8: Allgemeine Stoffdaten von Schwefelsäure [34]

Chemische Summenformel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
CAS-Nummer**	7664-93-9	
Molare Masse	98,08 [g/mol]	
Dichte	1,8356 [g/cm <sup>3</sup> ]	
Gefahrenstoffkennzeichnung nach ECSIS*	Ätzend	
Aggregatzustand	flüssig	
Farbe	farblos	
Löslichkeit	Vollständig mischbar mit Wasser	
Siedepunkt (1.013 bar)	279,6 [°C]	
Dampfdruck	1,3 [hPa] (145,8°C)	

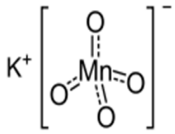
## Natriumhydroxid

Tab. 4-9: Allgemeine Stoffdaten von Natriumhydroxid [34]

Chemische Summenformel	NaOH	Na <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>
CAS-Nummer**	1310-73-2	
Molare Masse	39,997 [g/mol]	
Dichte	2,13 [g/cm <sup>3</sup> ]	
Gefahrenstoffkennzeichnung nach ECSIS*	Ätzend	
Aggregatzustand	fest (Pellets)	
Farbe	weiß	
Löslichkeit	gut löslich in Wasser (1260 [g/l bei 20 °C])	
Siedepunkt (1.013 bar)	1388 [°C]	
Dampfdruck	13 [hPa] (618°C)	

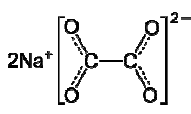
## Kaliumpermanganat

Tab. 4-10: Allgemeine Stoffdaten von Kaliumpermanganat [34]

Chemische Summenformel	KMnO <sub>4</sub>	
CAS-Nummer**	7722-64-7	
Molare Masse	158,03 [g/mol]	
Dichte	2,70 [g/cm <sup>3</sup> ]	
Gefahrenstoffkennzeichnung nach ECSIS*	Brandfördernd, Gesundheitsschädigend, Umweltgefährlich	
Aggregatzustand	fest	
Farbe	violetter Feststoff	
Löslichkeit	mäßig löslich in Wasser (64 g/l bei 20°C)	
Siedepunkt (1.013 bar)	k.A.	
Dampfdruck	1 [hPa] (618°C)	

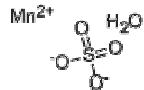
## Natriumoxalat

Tab. 4-11: Allgemeine Stoffdaten von Natriumoxalat [34]

Chemische Summenformel	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
CAS-Nummer**	62-76-0	
Molare Masse	134,01 [g/mol]	
Dichte	2,34 [g/cm <sup>3</sup> ]	
Gefahrenstoffkennzeichnung nach ECSIS*	Gesundheitsschädlich	
Aggregatzustand	fest	
Farbe	farblos	
Löslichkeit	mäßig löslich in Wasser (37 g/l bei 20°C)	
Siedepunkt (1.013 bar)	k.A.	
Dampfdruck	k.A.	

## Mangan(II)-sulfat · H<sub>2</sub>O

Tab. 4-12: Allgemeine Stoffdaten von Mangan(II)-sulfat · H<sub>2</sub>O [34]

Chemische Summenformel	MnSO <sub>4</sub>	
CAS-Nummer**	10034-96-5 (Monohydrat)	
Molare Masse	169,01 [g/mol]	
Dichte	2,95 [g/cm <sup>3</sup> ]	
Gefahrenstoffkennzeichnung nach ECSIS*	Gesundheitsschädlich, Umweltgefährlich	
Aggregatzustand	fest	
Farbe	weiß	
Löslichkeit	gut in Wasser	
Siedepunkt (1.013 bar)	k.A.	
Dampfdruck	k.A.	

\*Das Chemikalieninformationssystem ECSIS (European chemical Substances Information System) des europäischen Büro für chemische Stoffe beinhaltet die Gefahrenstoffkennzeichnung von Substanzen und Zubereitungen nach Richtlinie 1999/45/EG.

\*\*Die CAS-Nummer (Chemical Abstracts Service Number) ist ein eindeutiger internationaler Bezeichnungsstandard für chemische Stoffe.

## 5 Elektrodenmaterial und Elektrolyt

### 5.1 Elektrodenmaterial

Die Elektroden bilden in einem elektrochemischen Reaktor die aktiven Kernkomponenten, welche den elektrischen Strom gut leiten, wobei als Ladungsträger die Elektronen dienen. Durch die richtige Wahl einer geeigneten Elektrode für die gewünschte Elektrodenreaktion findet an der Oberfläche die elektrochemische Reaktion und der Ladungsdurchtritt zwischen elektronenleitender und ionenleitender Phase, statt.

Folgende Anforderungen werden an eine Elektrode in technischen Anwendungen gestellt [28][21]:

- Geringe Überspannung für die gewünschte elektrochemische Reaktion.
- Hohe Überspannung für unerwünschte Nebenreaktionen.
- Große aktive Oberfläche.
- Hohe elektrochemische Leitfähigkeit.
- Mechanische Stabilität und chemische Beständigkeit im Kontakt mit dem bewegten Elektrolyten und den zu- bzw. abgeführten Reaktionskomponenten.
- Niedriger spezifischer Preis und gute Verfügbarkeit der Materialien.

Abhängig davon welcher elektrochemische Prozess an der Elektrode abläuft, wird zwischen Anode und Kathode unterschieden. An der Anode treten Elektroden aus dem Elektrolyten in die Elektrode ein wobei die Anode von dem im Elektrolyten vorliegenden Reaktionspartnern (Red) Elektronen aufnimmt. Es handelt sich dabei um eine elektrochemische Oxidationreaktion, wobei die oxidierte Spezies Ox gebildet wird und die Oxidationsstufe der reagierenden Substanz sich erhöht:



An der Kathode treten Elektroden aus der Elektrode in den Elektrolyten. Dabei nimmt die oxidiert vorliegende Substanz (Ox) die Elektroden auf. Es findet eine Reduktionsreaktion statt bei welcher die reduzierte Spezies (Red) gebildet werden und die Oxidationsstufe der reagierenden Substanz erniedrigt wird.



Die Ladungszahl  $z$  in Gleichung 5-1 und 5-2 erfasst die Zahl, der pro elektrochemisch aktiven Teilchen ausgetauschten Elektronen. Die Spezies Red und Ox können dabei sowohl Ionen ( $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , ...) als auch neutrale Verbindungen ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , ...) sein. [28]

Allgemein sind folgende Elektrodenmaterialien für einen organischen Schadstoffabbau bekannt, es werden jedoch nur die in den Versuchen eingesetzten Elektrodenmaterialien näher beschrieben:

Graphit,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{RuO}_2$ , Pt,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Ti/PbO}_2$ ,  $\text{Ti/SnO}_2$ , CFC, Glaskohlenstoff, Bipolare Diamantelektrode, RVC und weitere.

### 5.1.1 Anode

#### 5.1.1.1 Iridiumoxid beschichtete Titanelektrode DSA

Die Elektrode wurde von der Firma DE NORA hergestellt. Der Titgrundkörper ist beidseitig mit Iridiumoxid beschichtet und macht die Elektrode inert gegen chemische Angriffe und gewährt eine gute elektrische Leitfähigkeit. Die Passivierungsschicht des Titans ist alleine nicht elektronenleitend [22].

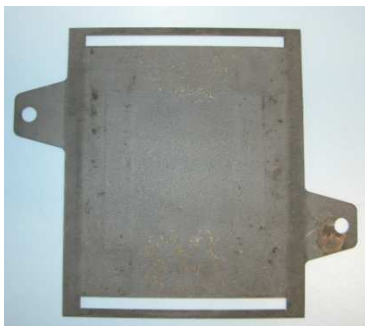


Abb. 5–1: Iridiumoxid beschichtete Titanelektrode

In den Versuchen wurde für diese Elektrode die Bezeichnung IrOx verwendet. Die Bezeichnung „DSA“ (Dimensionsstabile Anode) für Elektroden aus Edelmetalloxid kommt daher, weil die Elektroden eine höhere Lebensdauer als die früher verwendete Graphitelektroden haben [28].



### 5.1.1.2 Platinierte Titanelektrode

Die platinbeschichtete Titanelektrode findet in der anorganischen Elektrosynthese (Chloratsynthese) und in der Wasserdesinfektion sehr häufig Anwendung. Das oberflächlich aufgetragene Rohmaterial Platin ist als anodischer Elektrokatalysator bis Stromdichten von  $1500 \text{ A/m}^2$  verwendbar. Über diesen Wert tritt eine Passivierung durch adsorbierten Sauerstoff auf. Der Verlust an Pt-Katalysator kann durch Legieren mit beispielsweise Iridium vermindert werden. Eine Einschränkung des Anwendungsfeldes stellt sich, da Platin nicht gegen Alkaliamalgame geständig ist. Das Oxidationspotential und Sauerstoffüberpotential dieser Elektrode ist in (Tab. 5-1) ersichtlich. [28][24][26]

### 5.1.1.3 Bordotierte Diamantelektrode (BDD)

Die mit Bor dotierte Diamantfilmschicht mit einer Filmdicke von Minimum  $12\mu\text{m}$ , ist auf einem inerten Grundkörper aus Niob aufgetragen. Die Abtragsraten der Diamantschicht bei anodischer Belastung sind vergleichbar mit denen, die man an platinieren oder mischoxidbeschichteten Titanelektroden als Verlust an Aktivmaterial findet [10][26]. Die Bordotierung macht die ursprünglich elektrisch isolierende Diamantfilmschicht leitfähig. In diesem Zustand besitzt diese Elektrode bei Stromdurchgang eine viel höhere Überspannung (Tab. 5-1) als vergleichbare Edelmetallelektroden und zeigt keinerlei katalytische Eigenschaften. Als Grundkörpermaterial sind laut *W. Haenni et al.* [29] nur sehr wenige Materialien geeignet, wie Niob, Tantal, Titan und Zirkonium.

Die in unseren Versuchen verwendete BDD Elektrode wurde von der Firma Diacon hergestellt und die Geometrie an die verwendete Elektrolysezelle angepasst. Die effektive Elektrodenoberfläche liegt bei Verwendung in der Durchflusszelle, bei  $100\text{cm}^2$ .

## 5.1.2 Kathode

### 5.1.2.1 CFC-Elektrode (Carbon Fiber reinforced Carbon)

Der Kohlefaser verstärkte Kohlenstoff CFC zeichnet sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit und eine sehr gute Leitfähigkeit aus und wird in unseren Versuchen in der Elektrolysezelle als Kathodenmaterial eingesetzt. Die Herstellerfirma dieser CFC-Elektrode ist die Firma Schunk GmbH.

### 5.1.2.2 RVC Elektrode (Reticulated vitreous Carbon)

Die dreidimensionale RVC-Elektrode (Abb. 5–2) wird in unseren Versuchen als Kathodenmaterial verwendet und wird dabei zur elektrischen Kontaktierung an eine CFC-Elektrode angedrückt.



Abb. 5–2: Reticulated virtous Carbon RVC

Der große Vorteil eines RVC Materials ist die hohe spezifische Oberfläche, die Eigenschaft chemisch und elektrochemisch inert zu sein, die hohe Durchlässigkeit für Fluide und die einfache Anpassung an das Zellendesign [16]. Laut *Kornienko et al.* [40] kann im Gegensatz zu einfachen Kohlenstoffplatten (2D) als Kathode die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion durch spezifische Kathodenbauformen (3D) auf die 200-fache Menge gesteigert werden. In unseren Versuchen wurden hierzu verschiedene RVC-Schwämme der Firma Erg Aerospace [16] mit folgenden Bezeichnungen getestet: RVC45, RVC80, RVC100, RVC200, RVC300

Diese Produkte unterscheiden sich in ihrer Dichte durch unterschiedliche Kompressionsfaktoren (1 bis 10-fach Kompression), ihrer Porosität bei einer Porendichte von 5 bis 100 PPI (pores per linear inch) und somit durch die spezifische

innere Oberfläche. Genaue Angaben bezüglich der für uns wichtigen spezifischen inneren Oberfläche wurden vom Hersteller nicht angegeben. In der Arbeit von *Friedrich J. et. al.* [6] wurden Untersuchungen mit RVCs am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt welche unsere Vermutung bestätigten, dass bei steigender Porendichte sich die spezifische innere Oberfläche erhöht. Für eine Porendichte von 100 PPI wird von *Friedrich J.* eine Oberfläche von  $65 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$  angegeben.

In Abb. 5–3 wird die offene Zellenstruktur eines RVC-Schwamms anhand von Blasen (Cell) mit ihren 14 polygonalen Fenstern (Pore), gezeigt. Dabei beträgt der durchschnittliche Porendurchmesser zwischen 50% und 70% einer übergeordneten Blase.

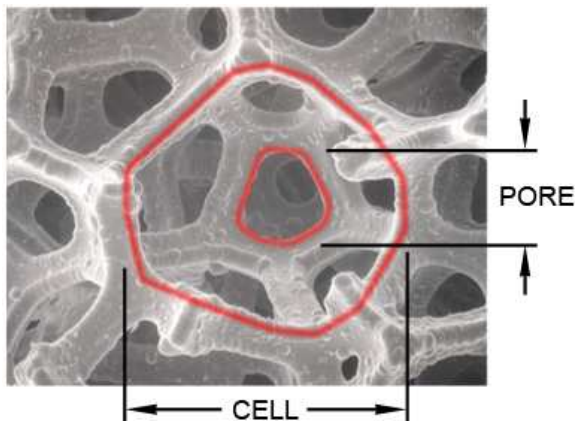


Abb. 5–3: Porenstruktur [16]

Alle vom Hersteller zur Verfügung gestellten Materialeigenschaften im Anhang C in Tab. 11-29 aufgelistet.

## 5.2 Elektrolyt

Definition nach *H. Ebert, Elektrochemie* [42]:

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

Die wichtigste Eigenschaft des Elektrolyten in einer Elektrolyseanwendung ist eine hohe Leitfähigkeit, welche Wasser durch seinen hohen elektrischen Widerstand nicht hat. Säuren, Laugen und Salze können die Leitfähigkeit durch den Zerfall von Molekülen (Dissoziation) in Ionen erhöhen. Allgemein wird dabei zwischen schwache und starke Elektrolyte unterschieden. Bei einem Dissoziationsgrad von 1, welcher sich aus dem Produkt von dissoziierten und anfänglich enthaltenen Molekülen bildet, handelt es sich um einen starken Elektrolyten in dem sämtliche ursprünglich vorhandenen Moleküle zerfallen sind.

Weiters beeinflusst die Eigenschaft der kinematischen Viskosität des Elektrolyten den Stofftransport maßgeblich, da diese über die Reynoldszahl und Schmidzahl in eine Sherwoodbeziehung einfließt (Kap.5.3.6.1).

Zur Behandlung organisch belasteter Abwässer (Elektrolyt) müssen diese laut Angaben von *A. Kraft* [11] eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen. Das Einsatzspektrum liegt bei Diamantelektroden oberhalb von etwa 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

In unseren Abbau-Versuchen (Experimenteller Teil I) wurde ein Abwasser synthetisch nachgebildet und dabei auf die Leitfähigkeit besonders geachtet um reale Prozessbedingungen zu simulieren. Diese lag bei diesen Versuchen bei mindesten 12  $\text{mS}/\text{cm}$ .

Bei den Versuchen zur Generierung von Wasserstoffperoxid (Experimenteller Teil II) wurde Natriumsulfat in endionisiertem Wasser gelöst um eine Leitfähigkeit von circa 8  $\text{mS}/\text{cm}$  zu erreichen.

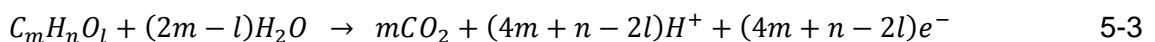
## 5.3 Grundlagen der Elektrochemie

### 5.3.1 Elektrochemischer Schadstoffabbau durch Oxidation

Eine elektrochemische Oxidation in einer Elektrolysezelle basiert prinzipiell auf der Energiedifferenz zwischen Elektronenenergie im Metall und der Energie des höchsten besetzten Atom- oder Molekülorbitals des Redoxpartners (Entleeren des Orbitals). Dabei kann bei der elektrochemischen Oxidationsreaktion in direkten und indirekten elektrochemischen Abbau des organischen Schadstoffes unterschieden werden.

#### 5.3.1.1 Direkter oxidativer Abbau

Ein direkter anodischer Abbau von organischen Schadstoffen wird hierbei zu  $\text{CO}_2$  und Wasser durch Totaloxidation angestrebt. Die Totaloxidation läuft dabei nach folgender Reaktionsgleichung ab (Gl. 5-3):



Der CSB-Wert (chemischer Sauerstoffbedarf) dient dabei als Maß für den benötigten Sauerstoff zur Totalmineralisation organischer Verbindungen (R) und der TOC-Wert (total organic carbon) gibt den organisch gebundenen Kohlenstoff pro Volumen an.

Das Prinzip des komplexen Mechanismus des organischer Schadstoffabbaus zu  $\text{CO}_2$ , basiert auf einer kontinuierlichen Abgabe von Elektroden an die Anode in zahlreichen Elementarreaktionen und durch die Bildung von adsorbierten Zwischenstufen. Durch die Oxidation von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen (Gl 5-4) werden sehr reaktive Hydroxylradikale gebildet welche an der Metalloberfläche (M) adsorbiert werden (GL 5-5).



Die organischen Verbindungen (R) reagieren mit den an der Metalloberfläche adsorbierten Hydroxylradikalen zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Gl 5-6).

Elektroden mit hoher Sauerstoffüberspannung und das dadurch erreichte positive Elektrodenpotential eignen sich besonders für die anodische Oxidation organischer Schadstoffe. Dazu zählen Metalloxidbeschichtungen auf Titanelektroden ( $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ , Mischoxide) oder diamantbeschichtete Elektroden (BDD Bor-dotierte Diamant) [28][26].

### 5.3.1.2 Indirekter oxidativer Abbau

Bei einem indirekten oxidativen Abbau von organischen Schadstoffen findet der Elektrodenaustausch nicht zwischen Elektrode und Substrat direkt statt [28]. Dabei wird ein anorganischer oder organischer Mediator zur Elektrodenübertragung eingesetzt welcher nach jedem Zyklus an der Elektrode regeneriert wird. Durch diesen Vorgang kann die Selektivität der Umsetzung gesteigert werden und eine hochselektive Umwandlung, durch die spezifische Wechselwirkung zwischen Substrat und Mediator, ermöglichen. Beispiele für erfolgreich eingesetzte Mediatoren zeigen folgende Redoxsysteme (Gl. 5-7 bis 5-10):



Ein weiterer großer Vorteil der indirekten Oxidation ist die sehr geringe Nebenproduktbildung beziehungsweise der Ablauf von Nebenreaktionen.

### 5.3.2 Reaktionsmechanismus an der Phasengrenze

Die elektrochemischen Reaktionsabläufe finden stets an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt statt, wobei die Phasengrenze als Reaktionsschicht auch als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet werden kann (Abb. 5–4). Da am Reaktionsort zwei Phasen aufeinander treffen, hat man es in der Elektrochemie mit heterogenen Reaktionen zu tun.

Bei solch einer heterogenen Reaktion laufen die möglichen physikalisch-chemischen Vorgänge in der Reaktionsschicht vor der Elektrodenoberfläche in folgenden Schritten ab:

- Stofftransport aus der Lösung durch die Phasengrenze an die Elektrodenoberfläche
- Adsorption der Reaktionspartner an der Elektrode mit vorgelagerten Dissoziationsreaktionen
- Elektronenübertragungsreaktion durch die Phasengrenze
- Folgereaktionen an der Elektrodenoberfläche und Desorptionsvorgänge
- Stoffabtransport von der Elektrodenoberfläche in die Lösung [26]

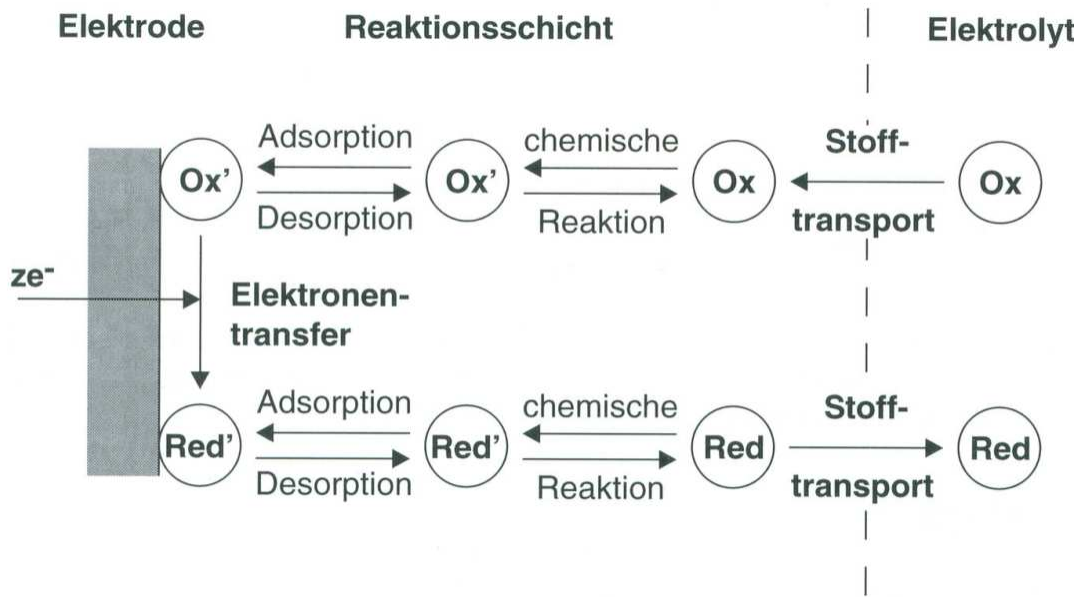


Abb. 5-4: Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt

(Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und mögliche physikalisch-chemische Prozesse in der Reaktionsschicht vor der Elektrodenoberfläche am Beispiel einer Reduktion (Schmidt, V., 2003, [28])

Wichtig dabei ist, dass während der Reaktion sich die Konzentration des Eduktes (Abbaustoff) in der Reaktionsschicht verringert und somit muss diese ständig aus dem inneren des Elektrolyten nachgeliefert werden. Gleichzeitig muss der Abtransport des Produktes (Mineralisationsprodukt) erfolgen. Diese Transportprozesse sind zusätzlich zu den elektrochemischen Reaktionen und den katalytischen Reaktionen an der Elektrodenoberfläche zu beachten damit diese den Reaktionsablauf nicht unnötig limitieren. [28][26][25]

### 5.3.3 Generierung von Oxidationsmitteln

#### 5.3.3.1 Wasserstoffperoxid $H_2O_2$

Im elektrochemischen Abbau von organischen Schadstoffen arbeitet Wasserstoffperoxid als Mediator an der Elektrode im indirekten oxidativen Abbauprozess.

Historisch betrachtet ist die erstmalige Synthese von Wasserstoffperoxid von dem französischen Chemiker Louis-Jacques Thenard im Jahre 1818 mit Bariumperoxid und Schwefelsäure als Ausgangssubstanzen durchgeführt worden. In zahlreichen Veröffentlichungen von 1818 bis 1832 widmete er sich der Erforschung dieser Verbindung, welche er „oxidiertes Wasser“ nannte.

Dieses Darstellungsverfahren dient heute noch als gängiges Verfahren im Labormaßstab. Dabei wird Bariumperoxid in einer Schwefelsäurelösung zu Bariumsulfat und Wasserstoffperoxid generiert. Bariumsulfat fällt dabei als weißer Niederschlag aus. [17]

Eine konventionelle industrielle  $H_2O_2$ -Generierungsmethode ist das Anthrachinon(AO)-Verfahren welches ein mehrstufiges Verfahren mit beträchtlichen Energieaufwand und Abfallaufkommen ist. Dieses umfasst eine schrittweise Hydrierung und Oxidation eines in einem Gemisch organischer Lösungsmittel gelösten Alkylanthrachinons mit einer anschließenden Abtrennung des Wasserstoffperoxids durch Flüssig-flüssig-Extraktion.

Eine direkte elektrochemische Generierung (In-situ) von Wasserstoffperoxid in aquatischen Lösungen bringt folgende Vorteile:

- $H_2O_2$  kann zeitnahe und kontinuierlich In-situ generiert werden
- Einfachere Materialhandhabung durch verdünnte  $H_2O_2$ -Lösung vor Ort
- Transport, Lagerung und Bearbeitung werden vermieden
- Keine Rückstände in den Reaktionsströmen
- Prozesskosten werden minimiert
- Erhöhte Degradation von organischen Schadstoffen durch indirekte Oxidation

Dabei wird  $H_2O_2$  elektrochemisch durch die kathodische Reduktion von dissoziiertem Sauerstoff in sauren Lösungen generiert [14]. Das Sauerstoffmolekül nimmt dabei nur



zwei Elektroden auf, statt vier Elektroden im Fall der vollständigen Reduktion zu  $H_2O$  beziehungsweise  $OH^-$ .

Die Bildungsreaktion von  $H_2O_2$  läuft in saurer Lösung folgendermaßen ab:



In alkalischen Lösungen bilden sich aus der Reaktion zwischen  $O_2$ -Molekül und Wasser je ein Hydroxyl-Ion ( $OH^-$ ) und ein Perhydroxyl-Ion ( $HO_2^-$ ) nach folgender Reaktionsgleichung:



Für das Erreichen einer hohen Prozesseffizienz zur  $H_2O_2$ -Bildung ist zu Beachten, dass für die vollständige Sauerstoffreduktion  $4 e^-$  (Gl. 5-13) und für die Reduktion zu Wasserstoffperoxid (Gl.5-14) nur  $2 e^-$  benötigt werden.



Die Kathode soll die Reaktionsgleichung 5-11 und 5-12 katalysieren und nicht die vollständige  $O_2$ -Reduktion unter Beteiligung von vier Elektroden (Gl. 5-13). Die Synthese wird meist in alkalischer Lösung an Graphit- und Kohlekathoden durchgeführt. In Festbettreaktoren in  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH können Stromausbeuten für  $H_2O_2$  von 100% erreicht werden. [28]

Dabei können folgende nachteilig wirkende Effekte auftreten:

- $H_2O_2$  häuft sich an der Kathodenoberfläche an und zersetzt sich dadurch teilweise wieder.
- Protonen in hoher Konzentration konkurrieren ebenfalls zu Elektronen und führen zur Wasserstoffgas-Bildung.

Wichtige Faktoren zur Vermeidung dieser Effekte in sauren Lösungen sind das Kathodenpotential und der pH-Wert, da sie ansonsten den Stromnutzungsgrad stark herabsetzen.

Wichtige Einflussparameter der in-situ Wasserstoffperoxid-Generierung sind somit das Kathodenpotential, die Kathodenoberfläche, die Sauerstoffkonzentration in der Lösung, die Durchflussrate bei kontinuierlichem Betrieb, der pH-Wert und die Temperatur.

Die limitierende Stromdichte zur  $H_2O_2$ -Generierung ist abhängig von der Kathodengeometrie und der Kathodenoberfläche. Im Bereich der limitierenden Stromstärke ist die Generierung hauptsächlich abhängig vom Stofftransport des

gelösten Sauerstoffs zur Diffusionsschicht der Kathode und zweitrangig von Elektronenaustausch zwischen Sauerstoff und Kathode. Für makroskopische 2D-Elektroden lässt sich eine limitierende Stromstärke  $I_L$  nach folgender Gleichung berechnen [14]:

$$I_L = k_m n F A_e C^* \quad [A] \quad 5-15$$

Dabei ist  $k_m$  der Stofftransportkoeffizient (m/s),  $n$  der stöchiometrische Faktor des Elektrodentransfers,  $F$  die Faradaysche Konstante (C/mol),  $A_e$  die effektive Kathodenoberfläche (m<sup>2</sup>) und  $C^*$  die Sauerstoffkonzentration in der Lösung (mol/m<sup>3</sup>). Der Stofftransportkoeffizient ist dabei der Quotient aus Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs  $D$  (m<sup>2</sup>/s) und der Dicke der Diffusionsschicht  $\delta$ (m).

Der Stromnutzungsgrad zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Generierung lässt sich nach Gleichung 5-16 aus dem stöchiometrischen Faktor des Elektrodentransfers  $n$ , der Faradayschen Konstante  $F$  (C/mol) der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration in der Lösung  $C_{H_2O_2}$  (mol), dem Strombedarf  $I$  (A) in der Generierungszeit  $t$  (s) und dem Katholyt-Volumen  $V$  (L) [14].

$$\eta = \frac{n F C_{H_2O_2} V}{\int_0^t I dt} * 100\% \quad 5-16$$

Neben der positiven Auswirkung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, vor allem der Verringerung der Toxizität, muss nach *J. Carberry et al.* [33] beachtet werden, dass hohe Konzentrationen an Wasserstoffperoxid für die Mikroorganismen schädlich sein können.

Im Einsatz von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel ist zu beachten, das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> meist aktiviert werden muss. Diese Aktivierung kann Beispielsweise durch UV-Strahlung von Hochdruckquecksilberdampflampen mit einer Wellenlänge von 200nm oder mit Cu<sup>+</sup> beziehungsweise Fe<sup>2+</sup> (Fenton-Reagenz) erfolgen. Diese Aktivierung spaltet Wasserstoffperoxid in äußerst reaktive Hydroxylradikale, welche wiederum als starkes Oxidationsmittel unselektiv mit allen oxidierbaren Komponenten reagieren [37].

### 5.3.3.2 Ozon

Allgemein sind derzeit drei Erzeugungsverfahren für technische Anwendungen bekannt:

- Erzeugung von Ozon durch UV-Strahlen
- Ozonerzeugung durch stille elektrische Entladung (Siemens-Generator)
- Elektrolytische Ozonerzeugung

Eine Erzeugung von Ozon durch UV-Strahlung lehnt sich an die in der Erdatmosphärenschicht vorkommende Art der Ozonerzeugung an, wobei diese wirtschaftlich in technischen Anwendungen nur in kleinen Mengen und Konzentrationen möglich ist. Diese sogenannte „harte“ Ozonerzeugung läuft bei einer UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von 185 nm ab und wird in kleinen Anlagen der Reinstwasseraufbereitung eingesetzt.

Die Methode der stillen elektrischen Entladung liefert dagegen nach heutigen Stand der Technik wirtschaftlichere Ergebnisse (>100 g Ozon/h) (15%iges Gas [37]). Dabei wird mit Hilfe eines Hochspannungswechselfeldes und mit der damit verbundenen Stoßionisation, Ozon aus reinem Sauerstoff beziehungsweise dem Sauerstoffanteil von Luft, erzeugt.

Für eine elektrolytische Ozonerzeugung wird in der Regel nur Kleinspannung benötigt und erfolgt in-situ. Das zu behandelnde (Ab-)Wasser ist gleichzeitig der Elektrolyt in der Elektrolysezelle. Als Elektrodenmaterial wird zum Beispiel wolframdotierte Platinelektroden verwendet.

Bei einem Elektrodenpotenzial oberhalb von etwa 2,3 V ist theoretisch die Bildung von freien Sauerstoffatomen möglich. Die sehr reaktiven, freien Sauerstoffatome reagieren mit molekularem Sauerstoff und bilden Ozon ( $O_3$ ). Vorteil, es tritt keine Absenkung des pH-Wertes auf.

Ozon kann in wässrigen Lösungen auf zwei Arten reagieren. Zum einen durch direkte Reaktion als molekulares Ozon, wobei dies nur bei Olefinen und einigen anderen Verbindungen möglich ist. Zum anderen durch eine indirekte Reaktion über Radikalbildung, welche durch Ozonabbau in wässriger Lösung erzeugt werden. Dafür ist eine Anregung erforderlich, welche bei hohen Konzentrationen durch Radikalübertragung über organische Verbindungen oder bei niedrigen Konzentrationen durch UV-Strahler oder  $H_2O_2$  erfolgen kann.

Die Behandlung von organischen Verbindungen mit Ozon führt im Regelfall zu einer Vielzahl von Verbindungen, deren biologische Relevanz unter Umständen problematischer ist als die Wirkung der ursprünglichen Substanz. [37]

Bevorzugte Anwendungsbereiche für Ozon sind beispielsweise Cyanidoxidation, AOX-Abbau; Nitritoxidation, Sulfitoxidation, Thiosulfatoxidation und Chelatkomplexzerstörung.

### 5.3.3.3 Persulfate

Persulfate zählen zu den stärksten Oxidationsmitteln und werden in ihrer Oxidationskraft nur von Fluor, Ozon, Sauerstofffluoriden und Hydroxyl-Radikalen übertroffen. Für die Oxidation organischer und auch anorganischer Schadstoffe findet oft Peroxodisulfat  $S_2O_8^{2-}$  Verwendung. Diese Substanz oxidiert zwar trotz ihres hohen Standardredoxpotentials von 2,01 V nur sehr träge, sie gilt jedoch als harmlose Verbindung, da als Produkt ihrer Reduktion nur Sulfat auftritt.

Persulfat zeichnet sich weiters durch die Möglichkeit der Aktivierung, bei der es Sulfatradikale bildet, aus. Eine Aktivierung kann wie bei der Fenton-Reagenz über  $Fe^{2+}$  oder mittels Wärmezufuhr erfolgen. Das intermediär gebildete Sulfatradikal ist ein potentiell 1-Elektronen Oxidationsmittel mit einem Redoxpotential  $E^{\circ}(SO_4^{\cdot-}/SO_4^{2-})$  von -2,43 V. Dieses ist äußerst reaktiv und entreißt vielen Substanzen in einer Redoxreaktion nicht nur ein Elektron, sondern kann auch eine H-Abstraktion durchführen. So oxidiert das Sulfatradikal Hydroxidionen und auch Wasser zu Hydroxylradikalen, die wiederum mit hoher Effizienz organische Verbindungen angreifen. Es kann daher völlig unkontrollierbar eine Vielzahl von Radikalen entstehen, deren Toxizität weitgehend unbekannt ist [26][28].

Eine Darstellung von Peroxodisulfat und Peroxomonosulfat mit Platin-Elektroden erfolgt bei relativ hohen Stromdichten durch Oxidation von Schwefelsäure und ist ein bekannter Prozess. Prinzipiell werden Anodenmaterialien verwendet, die bei einem positiven Elektrodenpotential eine hohe Sauerstoffüberspannung aufweisen, wie Pt und  $PbO_2$  auf Ta- oder Ti-Substraten. Ein weiteres interessantes Anodenmaterial zur Darstellung von Peroxodisulfat ist BDD, welches von *Michaud et. al.* [44] mit hochkonzentrierter Schwefelsäure getestet wurde.

Bei der elektrochemischen Abwasserbehandlung mit Diamant-Elektroden kann es laut *V. Schmalz et. al.* [15] durch die OH-Radikale zum Teil auch zur Bildung von Sekundäroxidantien wie Ozon, Wasserstoffperoxid und Peroxodisulfat kommen, welche zum Abbau von organischen Stoffen beitragen.

### 5.3.3.4 freies Chlor

Dabei handelt es sich um die Bildung und Desinfektionswirkung von Hypochloriger Säure bzw. Hypochlorit in Chlorid-haltigen Abwässern:

Bei Vorhandensein von Chlorid im Wasser entsteht in einer Nebenreaktion zur Sauerstoffentwicklung anodisch ein Produkt, auf dem in den meisten Anwendungsfällen die desinfizierende Wirkung der elektrochemischen Wasserdessinfektion beruht. Dies ist das aus dem Chloridgehalt des Wassers erzeugte Hypochlorit  $\text{OCl}^-$  beziehungsweise die Unterchlorige Säure  $\text{HOCl}$  welche zusammen auch als freies Chlor bezeichnet werden. Das Hypochlorit ist ein Salz der Hypochlorigen Säure wobei organische Hypochlorite sehr instabil sind [31].

In diesem Desinfektionsmechanismus entsteht zuerst aus den im Wasser gelösten Chloridionen in einer elektrochemischen Reaktion Chlor (Gl. 5-17)



Dieses Chlor hydrolysiert sofort im Wasser und es entsteht Unterchlorige Säure  $\text{HClO}$  und Salzsäure (Gl. 5-18).



Diese steht mit dem Hypochlorit-Anion in einem pH-Wert-abhängigen Gleichgewicht (Gl. 5-19).

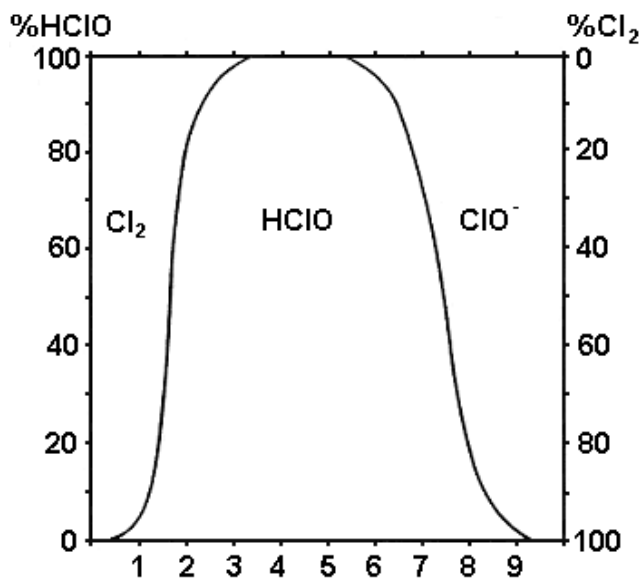


Abb. 5–5: Dissoziation der unterchlorigen Säure in Abhängigkeit vom pH-Wert [46]

Die Abb. 5–5 zeigt, dass bei einem pH-Wert von unter 4 das Gleichgewicht auf der Seite der Chorgasbildung liegt, welches in Wasser hydrolysiert. Bei einem pH-Wert über 7 liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Hypochlorit-Anion.

Die Desinfektionswirkung von Unterchloriger Säure und Hypochlorit beruht auf der Abgabe von atomarem Sauerstoff nach folgenden Reaktionsgleichungen (Gl. 5-20 und 5-21):



Das Chlorid, aus dem sich in der primären elektrochemischen Reaktion freies Chlor gebildet hatte, wird bei diesem Reaktionsablauf zurückgebildet. Es kommt also nach der erfolgten elektolytischen Wasserbehandlung in Bezug auf die Chloridkonzentration zu keiner Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Wassers bei gleichbleibendem pH-Wert.

Abhängig ist die Menge des erzeugten freien Chlors vorrangig vom Chloridgehalt des Wassers und vom eingesetzten Elektrodenmaterial (Abb. 5–6). Besonders geeignet für die elektrochemische Produktion von freiem Chlor sind Elektroden aus  $\text{IrO}_2$  und  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$  [28]. Diamant und Platinelektroden zeigen nur eine sehr geringe Bildung von freiem Chlorid.

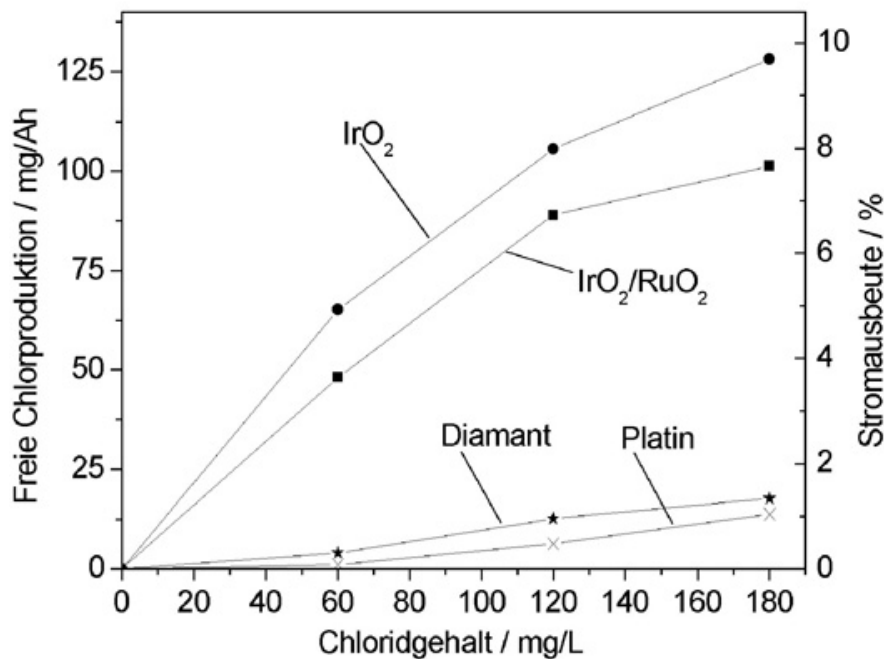


Abb. 5–6: Abhängig der erzeugten Menge an freiem Chlor vom Chloridgehalt der Lösung; Stromausbeute

(Quelle: A. Kraft, [11])

Das in der Vergangenheit sehr häufig eingesetzte starke Oxidationsmittel Hypochlorit wird aufgrund möglicher AOX-Bildung immer mehr von Oxidationsmittel welche keine gefährlichen Produkte bilden können, verdrängt [37].

### 5.3.4 Generierung von OH-Radikalen

Nach *Buxton et al.* [32] sind Hydroxylradikale instabil, stark oxidierend und reagieren mit sehr hohen Geschwindigkeiten von  $10^5$  bis  $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  mit organischen Substanzen. Schwer abbaubare organische Substanzen können damit zu Kohlendioxid und Wasser mineralisiert werden. Nicht vollständig oxidierte Substanzen werden in eine höhere Oxidationsstufe überführt. Im direkten Vergleich mit anderen Oxidationsmitteln wie Ozon (+2,08 V) und Wasserstoffperoxid (+1,78 V) besitzt das Hydroxylradikal (+2,8 V) ein wesentlich höheres Redoxpotential.

Die Bildung von Hydroxylradikalen und der oxidative Schadstoffabbau in Elektrolysezellen kann in folgender Modell-Darstellung (Abb. 5–7) veranschaulicht werden [20][26].

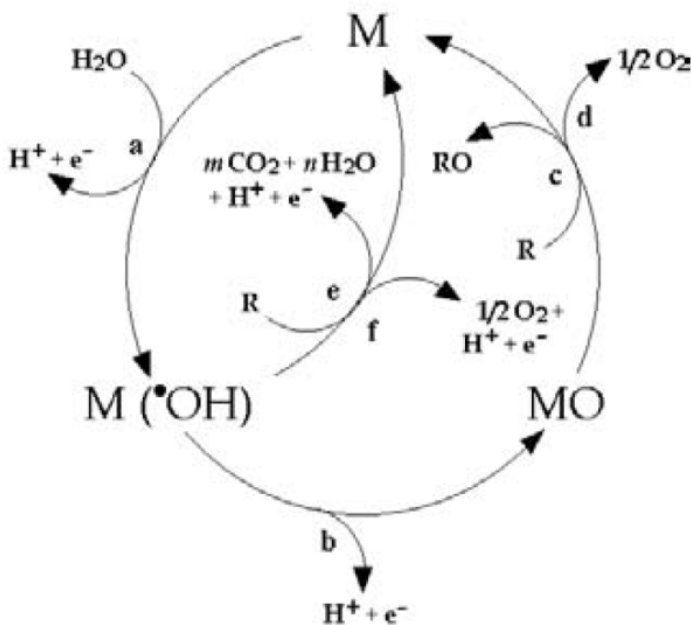


Abb. 5–7: Elektrochemische Oxidation an aktiver und nichtaktiver Anode

(Quelle: B. Marselli, [20]; M....aktive Stelle der Anodenoberfläche)

In erster Linie sind die elektrochemische und chemische Reaktivität des adsorbierten Hydroxylradikals stark abhängig vom Elektrodenmaterial. Dabei wird zwischen zweier limitierender Fälle, der aktiven und der nicht aktiven Elektrode, unterschieden.  $\text{IrO}_2$  ist ein Beispiel für eine aktive Elektrode welche in den Oxidationsprozess voll involviert ist

und eine starke Interaktion zwischen OH-Radikal und Elektrode zeigt. Diese Elektrode agiert nach einer direkten oxidativen Abbauprozess (Kap.5.3.1.1). Die Bor-dotierte Diamantelektrode nimmt am Oxidationsprozess nicht direkt teil, zeigt nur eine schwache Interaktion zwischen OH-Radikal und Elektrode und wird daher als nicht aktive Elektrode bezeichnet. Weiters besitzen nicht aktive Elektroden eine hohe Sauerstoff-Überspannung. Die in Abbildung gezeigten Reaktionswege laufen für eine nicht aktive Elektrode nach a, e, f ab und für eine aktive Elektrode nach a, b, c und d ab. Die Reaktion a läuft bei beiden Anoden ab.

### 5.3.5 Sauerstoffüberspannung und Oxidationspotential

Der theoretische Hintergrund des Oxidationspotentials mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien liegt an der Höhe der Sauerstoffüberspannung. Die Bor-dotierte Diamantelektrode besitzt mit ihrem positiven Elektrodenpotential die höchste bekannte Sauerstoffüberspannung.

Abb. 5–8 zeigt den Unterschied zwischen einer Platinelektrode und einer BDD-Elektrode bezüglich Überspannung für die Sauerstoffbildung in der Wasserelektrolyse. Das bedeutet, die Bor-dotierte Diamantelektrode hat das höchste bekannte Oxidationspotential (Tab. 5-1) und kann dadurch am effektivsten zur Schadstoffoxidation eingesetzt werden.

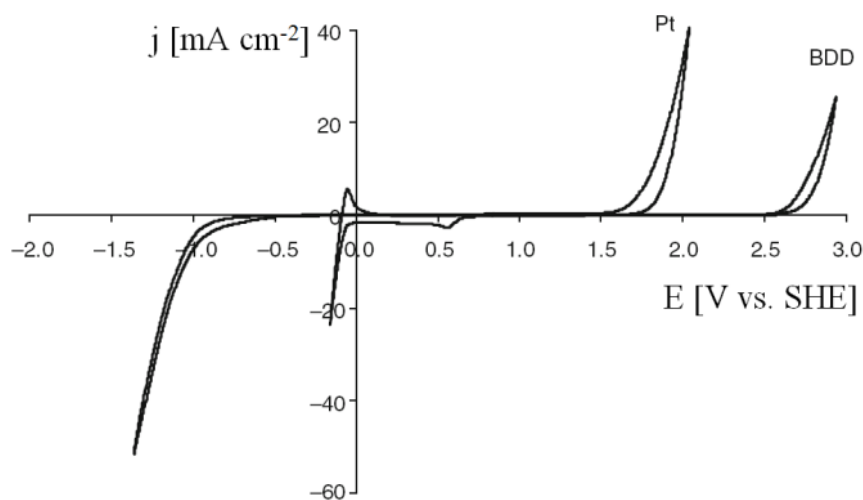


Abb. 5–8: Zusammenhang zwischen Stromdichte und Oxidationspotential

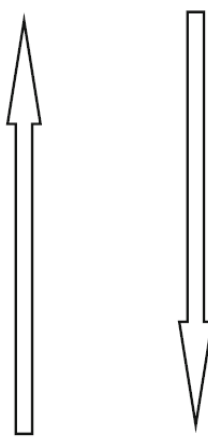
(Quelle: Comniellis C.[26], Seite 9, ergänzt mit Achsenbeschriftung)



Tab. 5-1: Oxidationspotential von Anoden-Materialien in sauren Medien

(Quelle: Comniellis C. [26], Seite 8)

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


  
of OH radical

Die Eigenschaften des Materials beeinflussen stark die Selektivität und die Effektivität der elektrochemischen Oxidation. Dabei wird in Literaturdaten gezeigt, dass Graphit-, RuO<sub>2</sub>-, IrO<sub>2</sub>- und Pt-Anoden ein niedriges Sauerstoffüberpotential haben und vorrangig nur eine Degradation von organischen Stoffen zulassen und keine Totalmineralisation. Hauptsächlich wird damit die Bildung von aliphatischen Zwischenprodukten (aliphatische Säuren) erreicht welche mit diesen Elektroden nicht weiter abgebaut werden können. Eine Mineralisation zu CO<sub>2</sub> kann mit SnO<sub>2</sub>-, PbO<sub>2</sub>- oder BDD-Anoden erfolgen, welche ein hohes Sauerstoffüberpotential besitzen. Diese Elektroden können durch die Bildung von starken Oxidationsmitteln wie vorrangig Hydroxylradikale sowie indirekt Ozon oder Wasserstoffperoxid alle organischen Stoffe und die daraus gebildeten Zwischenprodukte zu Kohlendioxid abbauen. (Comniellis C. [26], Seite 47)

### 5.3.6 Prozess-Modellierung - COD-ICE-Modell

Dieses COD-ICE-Kinetik-Modell beschreibt die Mineralisation von organischen Stoffen an einer Diamant-Anode im Batch-Betrieb unter galvanostatischen Betriebsbedingungen in sauren Medien.

Folgende Annahmen sind für dieses Modell notwendig:

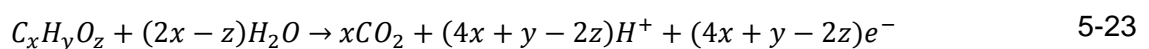
- Vernachlässigbare Adsorption der organischen Komponenten an der Elektrodenoberfläche.
- Oxidation durch elektrochemisch generierte Oxidationsmittel (Ozon, Persulfate, u. w.) werden nicht berücksichtigt
- Die Mineralisation der organischen Substanz basiert auf einer schnell ablaufenden Reaktion und ist kontrolliert durch den Stofftransport der organischen Stoffe zur Anodenoberfläche.
- Das Versuchsvolumen ist größer als das Reaktorvolumen und wird als ideal durchmischt betrachtet.

Mit diesem Modell kann der Reaktionsablauf verfolgt werden und es gibt einen Einblick in den Fortschritt des Oxidationsprozess auch wenn mögliche Nebenproduktbildungen unbekannt sind.

Die limitierende Stromdichte für die Mineralisation von organischen Stoffen in aquatischen Systemen mit bekannten hydrodynamischen Bedingungen ist folgendermaßen definiert:

$$i_{lim} = n * F * k_m * C \quad 5-22$$

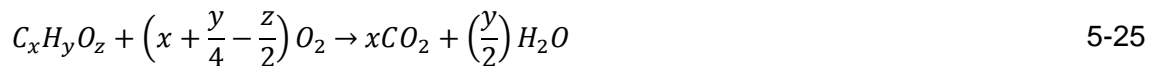
Diese limitierende Stromdichte bildet sich aus der Anzahl der ausgetauschten Elektroden  $n$ , der Faradayschen Konstante  $F$ , dem Stofftransportkoeffizienten  $k_m$  und der Konzentration der Organischen Spezies. Die ausgetauschten Elektroden können für organische Stoffe aus folgender Reaktionsgleichung ermittelt werden:



Setzt man die Anzahl der ausgetauschten Elektronen nach dieser Reaktionsgleichung in die definierte limitierte Stromdichte ein so erhält man eine allgemein gültige Definition für organische Stoffe:

$$i_{lim} = (4x + y - 2z) * F * k_m * C_{org} \quad 5-24$$

Diese limitierte Stromdichte kann auch mit Hilfe des CSB-Werts ausgedrückt werden. Der chemische Sauerstoffbedarf CSB wird nach folgender Reaktionsgleichung bestimmt.



$$C = \frac{4}{(4x + y - 2z)} * CSB \quad 5-26$$

$$i_{lim} = 4 * F * k_m * CSB(t) \quad [A/cm^2] \quad 5-27$$

Zum Beginn der Elektrolyse wird der Startwert  $CSB^0$  eingesetzt:

$$i_{lim}^0 = 4 * F * k_m * CSB^0 \quad [A/cm^2] \quad 5-28$$

Für die weitere Modellbeschreibung wird zwischen zwei Regimen unterschieden. Das erste Regime beschreibt die Elektrolyse unter stromgetriebenen Bedingungen. Dabei ist die angelegte Stromdichte geringer als die limitierende Stromdichte ( $j_{app} < j_{lim}$ ). Das zweite Regime beschreibt die Elektrolyse unter stofftransportkontrollierten Bedingungen wobei die angelegte Stromdichte größer als die limitierende Stromdichte ist ( $j_{app} > j_{lim}$ ).

Im ersten Regime, dem stromgetriebenen Bereich wird definitionsgemäß von einer konstanten Abbaurrate  $r$  ( $\text{mol O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) und einem 100% Stromnutzungsgrad ausgegangen.

$$r = \frac{\alpha * i_{lim}^0}{4 * F} \quad 5-29$$

Die dimensionslose Stromdichte  $\alpha$  ist der Quotient aus der angelegten Stromdichte und der limitierenden Stromdichte. Eine Abbaurrate kann auch mit dem CSB-Wert definiert werden.

$$r = \alpha * k_m * CSB^0 \quad 5-30$$

Zur Findung eines differentiellen CSB-Abbau-Gesetzes werden zwei Massenbilanzen erstellt. Die Grenze der ersten Bilanz wird um die Elektrolysezelle gezogen und die zweite um den gerührten Behälter. Daraus folgt folgende Differentialgleichung (Gl. 5-31), welche in einem weiteren Schritt von  $t=0$  bis  $t$  integriert wurde (Gl. 5-32).

$$\frac{dCSB}{dt} = -\frac{\alpha * A * k_m * CSB^0}{V_R} \quad 5-31$$

$$CSB(t) = CSB^0 * \left(1 - \frac{\alpha * A * k_m}{V_R} * t\right) \left[\frac{mol O_2}{m^3}\right] \quad 5-32$$

Der Übergangsbereich ist folgendermaßen definiert:

$$CSB_{lim} = \frac{i_{appl}}{4 * F * k_m} = CSB_{cr} \left[\frac{mol O_2}{m^3}\right] \quad 5-33$$

$$Q_{lim} = i_{lim}^0 * \frac{(1 - \alpha)}{k_m} [A h/m^3] \quad 5-34$$

$$t_{cr} = \frac{(1 - \alpha)}{\alpha} * \frac{V_R}{A * k_m} [h] \quad 5-35$$

Der zweite definierte Bereich ist stofftransportkontrolliert ( $j_{app} > j_{lim}$ ) in welchem es zu Nebenreaktionen kommt. Der Stromnutzungsgrad verringert sich in diesem Bereich deutlich. Dieses CSB-Abbau-Gesetz im stofftransportkontrollierten Bereich ist folgendermaßen definiert:

$$CSB(t) = \alpha * CSB^0 * \exp\left(-\frac{A * k_m}{V_R} * t + \frac{1 - \alpha}{\alpha}\right) \left[\frac{mol O_2}{m^3}\right] \quad 5-36$$

Der Stromnutzungsgrad ICE (instantaneous current efficiency) errechnet sich aus dem Quotienten der angelegten und der limitierenden Stromdichte und kann folgendermaßen formuliert werden:

$$ICE = \exp\left(-\frac{A * k_m}{V_R} * t + \frac{1 - \alpha}{\alpha}\right) [-] \quad 5-37$$

### 5.3.6.1 Ermittlung eines Stofftransportkoeffizient

Der Stofftransportkoeffizient  $k_m$  beeinflusst den Abbauvorgang im Stromgetriebenen Bereich nicht und kürzt sich somit aus dem CSB-Abbau-Gesetz Gl.5-32 heraus. Im Stofftransportlimitierenden Bereich beeinflusst dieser jedoch maßgeblich den Abbauvorgang.

Laut Literatur (*Schmidt* [28] Seite 209) kann dieser zum Beispiel über eine voltammetrische Messung der limitierenden Stromdichte  $j_{lim}$  anhand der Redoxreaktion  $Fe(CN)_6^{III/II}$  (Ferricyanide/Ferrocyanide) (Gl.5-38) bestimmt werden. Der Stofftransportkoeffizient wird in weiterer Folge aus Gl.5-39 berechnet. Eine Beeinflussung des Stofftransports in der Zelle durch die Sauerstoffentwicklung, wird dabei vernachlässigt.



$$k_m = \frac{j_{lim}}{nFAC} \quad 5-39$$

Eine weitere Methode den Stofftransportkoeffizienten zu bestimmen bildet die Berechnung anhand von Stoffübergangskennzahlen unter Berücksichtigung von Prozessbedingungen und des Gültigkeitsbereichs.

Haupteinflussgrößen für den Stofftransport sind hierbei das Strömungsregime in der Zelle, die kinematische Viskosität des Elektrolyten und der Diffusionskoeffizient. Abhängig davon welcher Turbulenzpromotor in der Zelle verwendet wird und welche Strömungsverhältnisse vorliegen, können dafür unterschiedliche Potenzgesetze für die Ermittlung der Sherwood-Zahl gewählt werden. Der Stofftransportkoeffizient wird hierbei aus Sherwood-Zahl, Diffusionskoeffizienten und dem hydraulischen Durchmesser nach Gleichung 5-40 berechnet.

$$k_m = \frac{ShD}{d_h} \quad 5-40$$

Eine Bestimmung kann auch durch Anpassung des Stofftransportkoeffizienten mittels linearer Regression der  $\ln(COD/COD_0)$ -Werte über die Zeit  $t$  im stofftransportkontrollierten Bereich erfolgen. Die Ausgangsgleichung bildet hierbei für den stofftransportkontrollierten Bereich folgende aus dem COD/ICE-Modell stammende Gleichung.

$$COD(t) = COD_0 * \exp\left(-\frac{Ak_m}{V_m} t\right) \quad 5-41$$

## **6 Experimenteller Teil I: Elektrochemischer Abbaueversuch**

### **6.1 Zielsetzung und Gliederung der experimentellen Untersuchung**

Ein spezifisches Prozessabwasser aus einer Industrieanwendung wurde für nachfolgende Abbaueversuche synthetisch nachgebildet. Dieses synthetische Abwasser mit folgenden Abwasserkomponenten 1,4-Dioxan, Aceton, THF, (NaCl) und Ethanol, wurde mit entionisiertem Wasser hergestellt und mit unterschiedlichen Konzentrationen in den Versuchsreihen eingesetzt.

Ziel dieser Laborversuche war es im ersten Schritt mit Hilfe einer elektrochemischen Durchflusszelle, die Degradation von 1,4-Dioxan im Abwasser mit unterschiedlichen Anodenbestückungen zu untersuchen und dabei Effektivität und Wirtschaftlichkeit bei unterschiedlichen Betriebsparametern festzustellen.

In einem weiteren Schritt liegt die Zielsetzung mit dem geeignetsten Anodenmaterial aus den Voruntersuchungen erste Optimierungsschritte zu setzen und die Reaktionskinetik von 1,4-Dioxan zu untersuchen. Ermittelte Ergebnisse bezüglich optimaler Flächen-Zeit-Leistung und spezifischem Energieverbrauch sollen in weitere Versuche einfließen.

In einem dritten Schritt soll eine komplette Versuchsreihe zur anodischen Oxidation durchgeführt werden, bei welcher der COD-Abbau, der spezifische Stoffabbau und eine TOC-Änderung bei unterschiedlichen Stromdichten und Startkonzentrationen näher untersucht werden. In weiterer Folge sind die Ergebnisse anhand der Mineralisation und des Stromnutzungsgrades mit einer COD-ICE-Modellierung zu vergleichen und zu interpretieren.

## 6.2 Aufbau der Laborversuchsanlage

### 6.2.1 Anlagenbeschreibung

Diese elektrochemische Laborversuchsanlage wurde so gestaltet, dass ein ungestörter Batch-Betrieb über mehrere Stunden möglich ist. Dazu wurden die Messsonden für pH-Wert (III), Temperatur (III), Sauerstoffgehalt (IV) und Leitfähigkeit (V) in einem Vorlagebehälter eingebaut, welcher gleichzeitig als Pufferbehälter für das Abwasservolumen diente. Das Abwasser im Pufferbehälter wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Die Probenahme für die Analytik erfolgte mittels einer Spritze aus einem dafür vorgesehenem T-Stück (X) nach der Elektrolysezelle und bewirkt eine geringfügige Änderung des Flüssigkeitsvolumens im System. Das Versuchsabwasser konnte mit Hilfe einer regelbaren Schlauchquetschpumpe (VI) durch die Elektrolysezelle und weiter zurück in den Pufferbehälter gepumpt werden. Als Elektrolysezelle diente eine Durchflusszelle der Firma Electrocell (II) welche mit einem regelbaren Labor-Netzgerät (I) mit Strom versorgt wurde. Das Messgerät Mettler Toledo M700 (VIII) diente für eine kontinuierliche Sauerstoffgehaltmessung (IV) im System. Für die pH-Wert/Temperatur-Messung (III) wurde das Messgerät (IX) Orion 4 Star und für die Leitfähigkeitsmessung das (VII) Messgerät Orion 2 Star, eingesetzt.

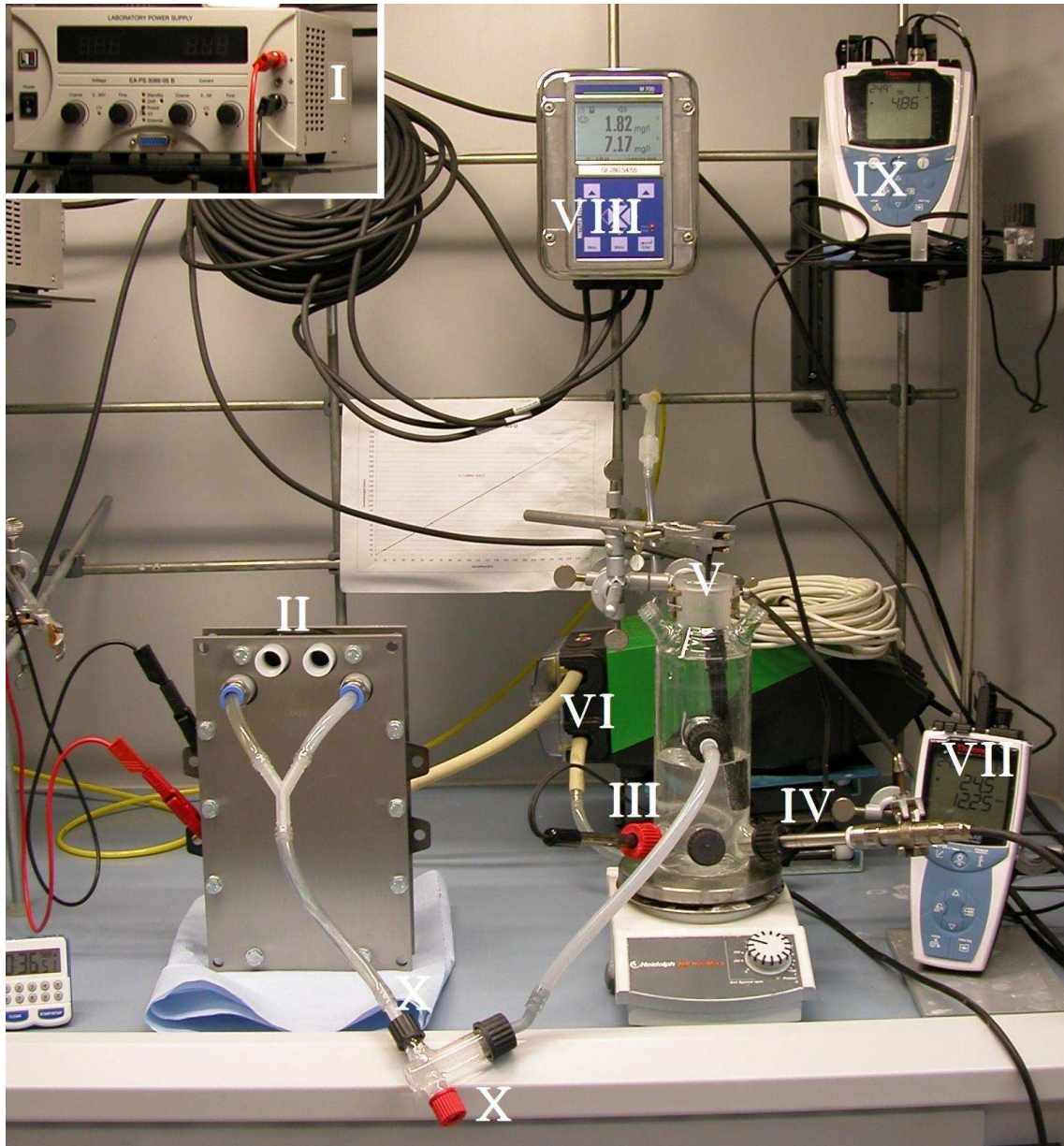


Abb. 6–1: Versuchsaufbau EAOP

(I Netzgerät Laboratory Power Supple; II Elektrolysezelle; III pH-T-Messsonde; O<sub>2</sub>-Messsonde; V Leitfähigkeitsmesssonde; VI Schlauchquetschpumpe Watson Marlow 520U; VII Leitfähigkeitsmessgerät Orion 2 Star; VIII Sauerstoff-Messgerät Mettler Toledo M700; IX pH-T-Messgerät Orion 4 Star; X Probenahme)



### 6.2.2 Schematischer Aufbau - R&I-Fließbild

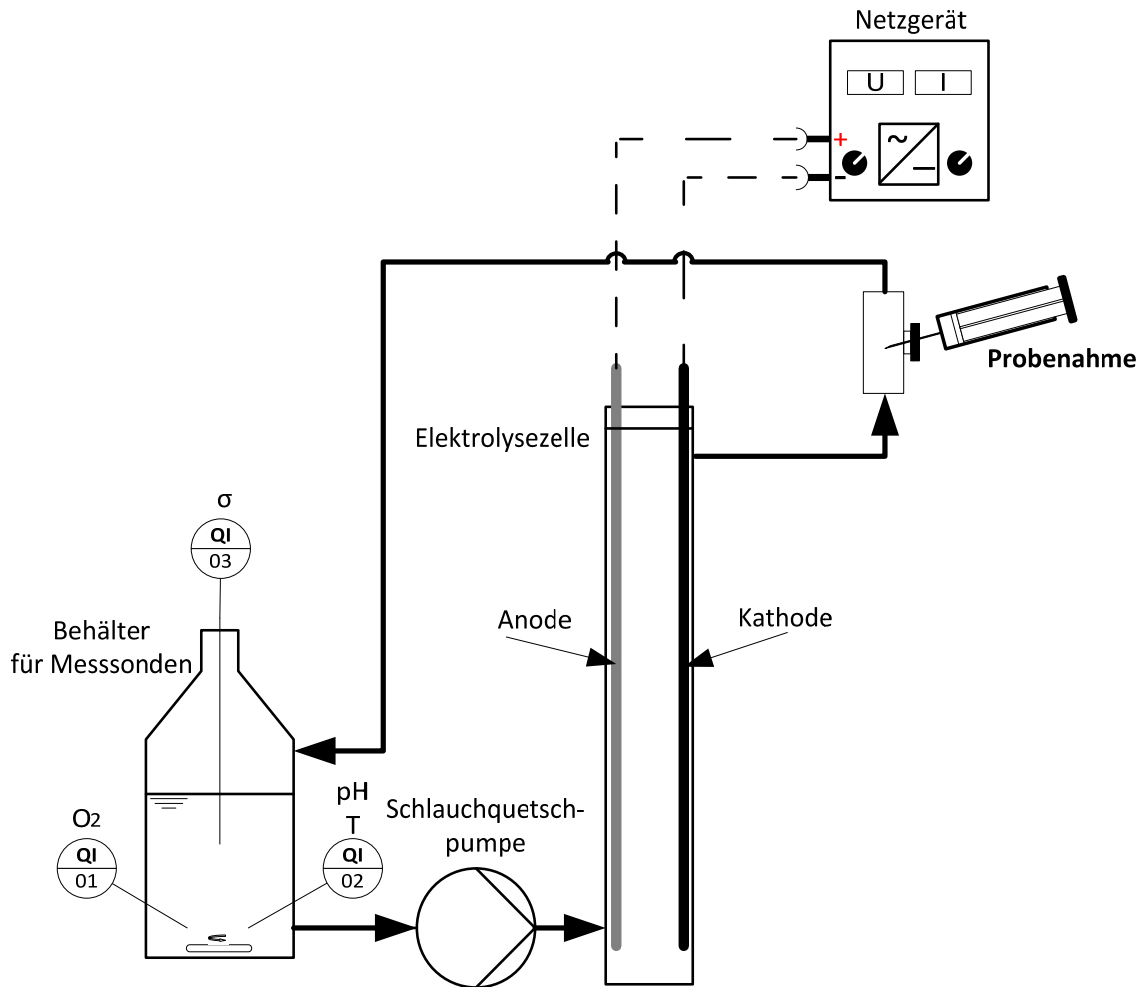


Abb. 6–2: Schema der elektrochemischen Versuchsanlage

### 6.2.3 Aufbau der Elektrolysezelle

Der elektrochemische Durchflussreaktor (Elektrolysezelle) der Firma Electrocell in monopolarer Bauform wurde für diese Versuche nach folgender Darstellung (Abb. 6–3) zusammengebaut und vor Versuchsbeginn auf Dichtheit überprüft. Die Hauptkomponenten dieser Zelle sind: Metallklemmplatten, Schlauchanschlussplatten, Verteilerplatten für gleichmäßige Volumenstromverteilung am Zellenquerschnitt, CFC-Elektrode (Kathode), Turbulenzpromotor zur Erhöhung des Stofftransportes; Anode (Material variiert), zahlreiche Dichtungen für ausreichende Abdichtung der Zelle und zur Erlangung des notwendigen Elektrodenabstandes, Schrauben. Für den Stromanschluss hatten die Elektroden seitlich Laschen, welche zwischen den Dichtungen nach außen geführt wurden.

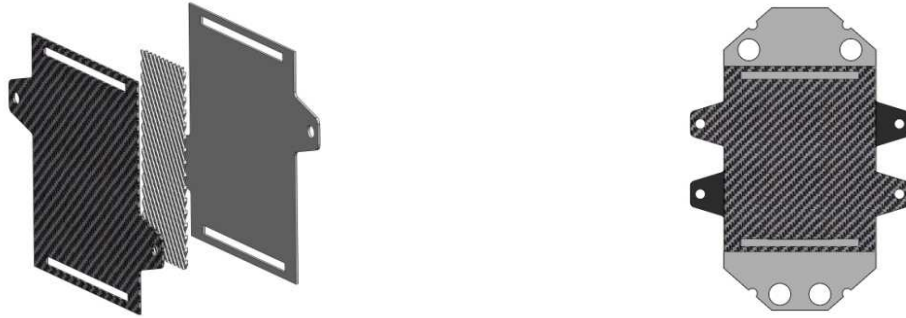


Abb. 6-3: Elektrochemische Zelle

(CFC-Kathode, Turbulenzpromotor, Anode, Stromanschlusslaschen an Anode und Kathode)

## 6.2.4 Verwendetes Elektrodenmaterial

### 6.2.4.1 Kathode

Für diese Versuchsreihe wurden in allen Versuchen eine CFC-Elektrode (Carbon Fiber reinforced Carbon) als Kathodenmaterial eingesetzt (Kap. 5.1.2.1).

### 6.2.4.2 Anode

Zur Ermittlung des am besten geeigneten Anodenmaterials für die anodische Oxidation von 1,4-Dioxan wurden drei Elektroden näher untersucht. Die Elektrodenoberfläche betrug bei jeder getesteten Elektrode 100 cm<sup>2</sup>.

Generell haben sich in der Abwassertechnik nur ein paar wenige Elektrodenmaterialien bewährt, welche die für eine anodische Schadstoffoxidation erforderliche hohe Sauerstoffüberspannung aufweisen. Die ausgewählten Elektroden für die Durchführung dieser Versuche zählen zu diesen Materialien.

- Iridiumoxidbeschichtete Titan-Elektrode DSA
- Platinierte Titanelektrode
- BDD-Elektrode (Bor-dotierter Diamant)

## 6.3 Vorversuche spezifischer Stoffabbau

### 6.3.1 Versuchsvorbereitung und prinzipielle Versuchsdurchführung

Für folgenden Versuch wurde die Elektrolysezelle mit einer CFC-Kathode und wahlweise mit einer bordotierten Diamant-Anode (BDD), platinieren Titan-Elektrode oder IrOx-Elektrode bestückt und auf Dichtheit mit entionisiertem Wasser überprüft. Die Versuchslösung wurde mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Tab. 6-1: Zusammensetzung der Versuchslösung

Substanz	Formel	Molekulargewicht [g/mol]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Einwaage	
				[ml/L]	ppm
1,4-Dioxan	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88,11	1,03	0,291	≈ 300
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	0,79	5	≈ 4000
THF	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72,106	0,8892	0,034	≈ 30
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	0,79	0,038	≈ 30

Auf die notwendigen Eigenschaften, welche das behandelten Abwasser im Einsatz als Elektrolyt aufweisen muss wird in Kapitel 5.2 eingegangen.

Die Versuchsanlage wurde mit 750 ml Versuchslösung gefüllt, der Magnetrührer aktiviert und die Versuchslösung kurzzeitig ohne Energiezufuhr durch den Kreislauf gepumpt um die Startwerte zu ermitteln. Der Abbaueversuch wurde mit der Aktivierung der Energiezufuhr gestartet und 3 Stunden betrieben. Der Durchfluss lag über der gesamten Versuchszeit bei 50 L/h und die Stromdichte bei 80 A/m<sup>2</sup> welche mit dem Netzgerät galvanostatisch eingestellt wurde. Das Probenvolumen für die GC-Analyse betrug 5 ml und wurde zu Beginn und in weiterer Folge in 30 Minuten Schritten gezogen. Die GC-Analyse erfolgte parallel zur Versuchsdurchführung um über den Abbaufortschritt in Kenntnis zu sein. Der CSB-Wert wurde ebenfalls zu Beginn und am Ende des Versuches mittels Photometer bestimmt.

Folgende Prozessparameter (Tab. 6-2) wurden in 15 Minuten Schritten protokolliert: pH-Wert, Temperatur, Sauerstoffgehalt, Leitfähigkeit, Zellenspannung, Zellenstrom, (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration mit Messstreifen).

Tab. 6-2: Versuchsaufzeichnungen am Versuch mit BDD-Anode

Proben-Nr.:	Zeit [hh:mm]	pH [-]	T [°C]	O <sub>2</sub> [mg/l]	σ [mS/cm]	U [V]	I [A]	c <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> [mg/l]
V1_00	00:00	8,59	23,40	7,76	12,13	4,9	0,8	0
	00:15	6,30	24,30	2,48		5,0	0,8	
_01	00:30	5,33	24,70	1,84	12,25	5,0	0,8	
	00:45	4,57	25,00	1,88	12,25	4,9	0,8	
_02	01:00	4,24	25,20	2,19	12,16	4,9	0,8	
	01:15	4,03	25,40	2,61	12,19	4,9	0,8	
_03	01:30	3,97	25,50	3,70	12,19	4,9	0,8	1
	01:45	3,80	25,60	3,56	12,18	4,9	0,8	1
_04	02:00	3,86	25,70	4,05	12,18	4,8	0,8	
	02:15	3,67	25,80	4,32	12,18	4,8	0,8	
_05	02:30	3,64	25,80	4,55	12,24	4,8	0,8	0,5
	02:45	3,60	25,80	4,48	12,19	4,8	0,8	
_06	03:00	4,57	25,80	3,67	12,19	4,8	0,8	
	03:15	3,59	25,80	4,73	12,21	4,8	0,8	

### 6.3.2 Auswertung des spezifischen Stoffabbaus

Ziel dieser Versuche war es, die organischen Schadstoffe zu weniger umweltrelevanten Verbindungen beziehungsweise zu CO<sub>2</sub> umzuwandeln. Eine Totalmineralisation der organischen Fracht wurde in diesen ersten Vorversuchen nicht angestrebt. Der Versuchsabbruch wurde bei 90%igem Abbau von 1,4-Dioxan beziehungsweise bei 3 Stunden Versuchszeit festgelegt.

➤ Auswertung des spezifischen Stoffabbaus mittels Gaschromatographie:

Die Abnahme der 1,4-Dioxan-Konzentration in der Versuchslösung sowie die Konzentrationen von Aceton, Tetrahydrofuran und Ethanol wurde mittels Gaschromatographie bestimmt. Mit einem Kalibrierversuch konnte vorab festgestellt werden, dass die ausgegebene Peakfläche der jeweiligen Substanzkonzentration entspricht (Kapitel 4.1.2). Somit erfolgte die Auswertung durch Vergleich der Peakflächen der erhaltenen Chromatogramme, wobei die Peakfläche der Ausgangslösung als 100% angesehen wurde.

Um die Vergleichbarkeit des prozentuellen Abbaus der organischen Schadstoffe mit unterschiedlichen Anodenmaterialien zu garantieren, wurde vor jedem Versuch eine Nullprobe am Gaschromatographen (GC) analysiert und für gleiche Versuchsbedingungen (Durchfluss, Batchvolumen) gesorgt.

Tab. 6-3: GC-Auswertung 1,4-Dioxan-Abbau mit BDD-Anode

Zeit [hh:mm]	Fläche GC $\triangleq$ c [pA*s] [mg/l]	$\Delta c$ [mg/l]	absolute Abbaumasse 1-,4-Dioxan [mg]	Abbau 1-, 4-Dioxan [%]
00:00	281,819		*	100,00%
00:30	191,425	90,394	67,796	67,92%
01:00	121,833	69,592	119,990	43,23%
01:30	85,053	36,780	147,574	30,18%
02:00	52,846	32,207	171,730	18,75%
02:30	40,269	12,577	181,162	14,29%
03:00	27,459	12,811	190,770	9,74%

\* Abbauvolumen 0,75 [l]

Die aus dem Versuch mit GC-Analyse ermittelten Abbauergebnisse zeigen für die Zielkomponente 1,4-Dioxan einen klaren Substanzabbau auf 9,7% nach 3 Stunden Versuchszeit (Tab. 6-3). Die weiteren organischen Schadstoffe (Abb. 6–4) konnten auf 53,8% bei Aceton, auf 20,3% bei Ethanol und vollständig bei Tetrahydrofuran, reduziert werden.

Der pH-Wert schwankte nach 30 Minuten Einlaufphase im sauren Bereich zwischen 3,64 und 5,33. Dieser sinkt am Anfang aufgrund der Bildung von sauren Reaktionszwischenprodukten und steigt am Ende nach vollständiger Mineralisation wieder an. Dieser Effekt wird auch durch Versuche von *Jong Young Choi* [7] bestätigt.

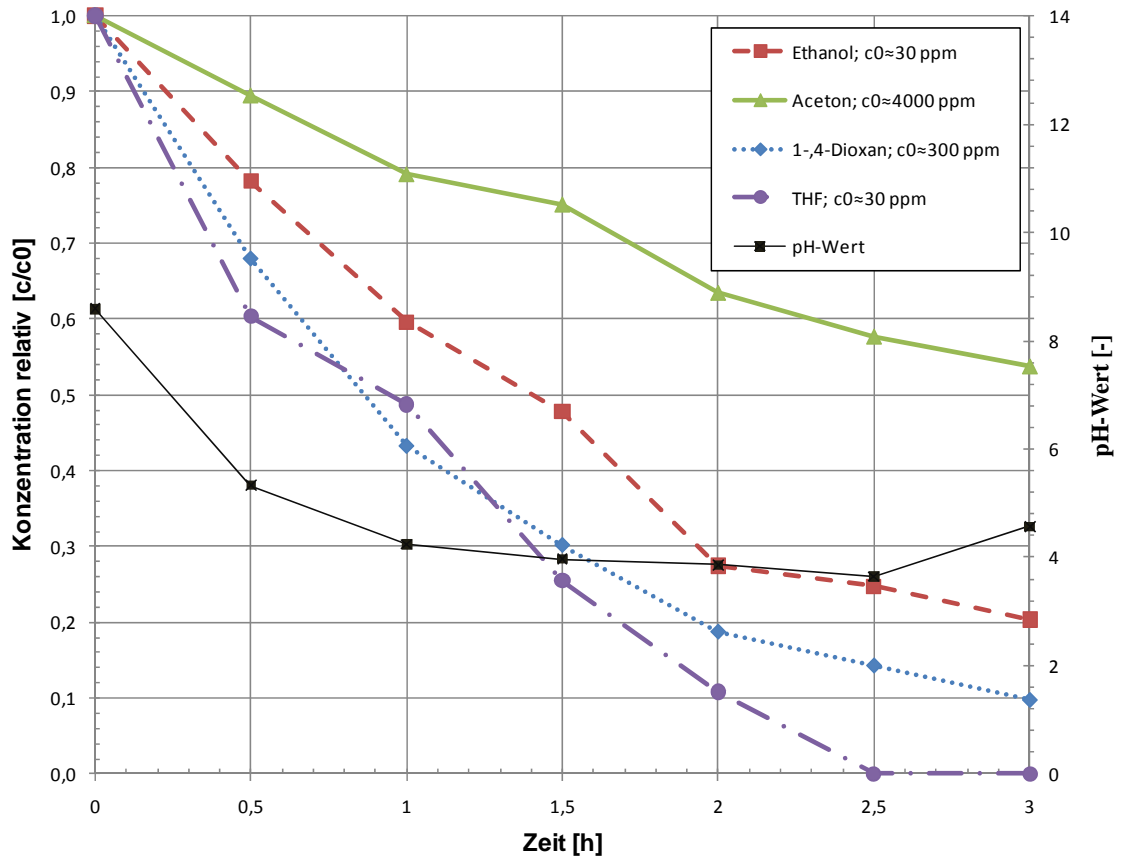


Abb. 6–4: Abbauverlauf der organischen Abwassersubstanzen an BDD-Anode

(1,4-Dioxan  $c_0=300$  ppm, Aceton  $c_0=4000$  ppm, Ethanol  $c_0=30$  ppm, THF  $c_0=30$  ppm;  $CSB_0=7500$   $mgL^{-1}$ ; Stromdichte  $j=80$   $A/m^2$ ; Durchflussgeschwindigkeit 50 l/h;  $V=0,75$  L;  $A=0,01$   $m^2$ ; Batchbetrieb; CFC-Kathode; BDD-Anode)

- Vergleich der BDD-Elektrode mit der platinieren Titan-Elektrode am spezifischen Stoffabbau:

Abb. 6–5 zeigt den Abbaueverlauf von 1,4-Dioxan mit einer BDD-Anode und einer Pt-Anode wobei im Vergleich eindeutig ersichtlich ist, dass die BDD-Anode mit einem Abbau bis auf 9,7% die geeignetste Elektrode für einen anodischen Abbau ist. Mit der platinieren Titan-Elektrode konnte 1,4-Dioxan nach drei Stunden Versuchszeit bis auf 62,2% abgebaut werden.

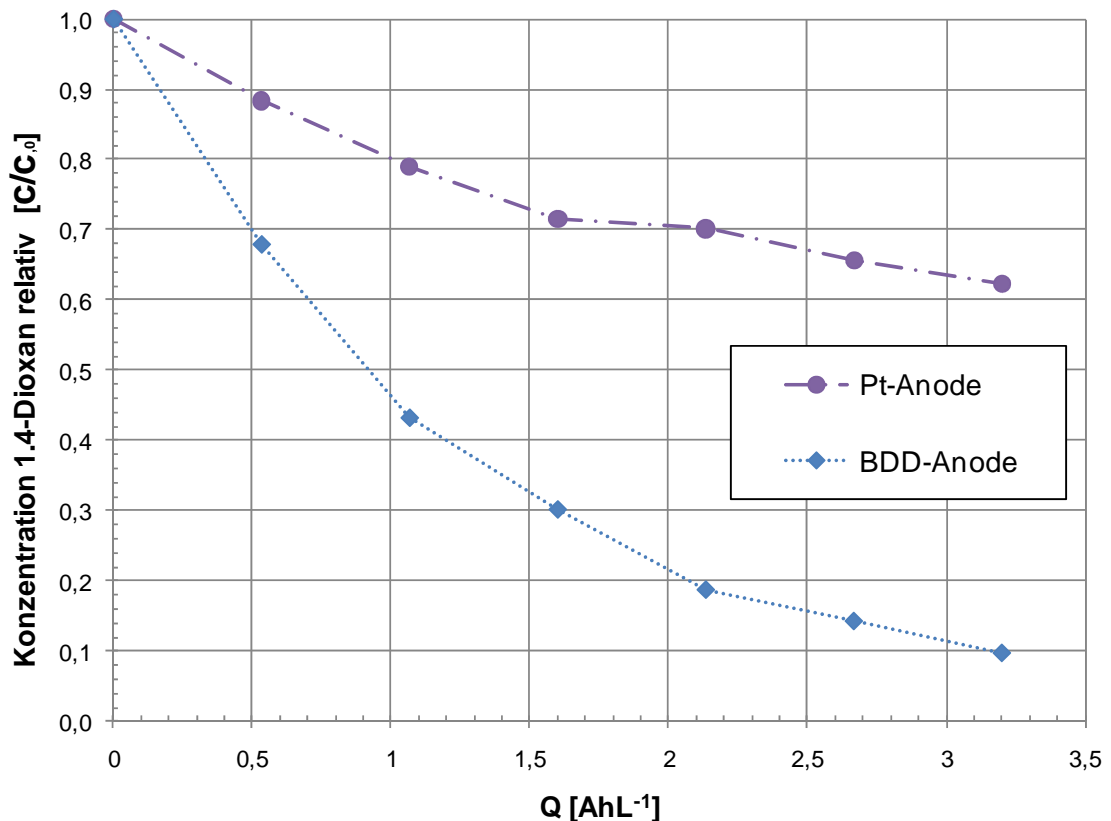


Abb. 6–5: Abbaueverlauf der organischen Abwassersubstanzen 1,4-Dioxan an BDD-/Pt-Anode

(1,4-Dioxan  $c_0=300$  ppm, Aceton  $c_0=4000$  ppm, Ethanol  $c_0=30$  ppm, THF  $c_0=30$  ppm; CSB<sub>0</sub>=7500 mgL<sup>-1</sup>; Stromdichte  $j=80$  A/m<sup>2</sup>; Durchflussgeschwindigkeit 50 l/h; V=0,75 L; A=0,01 m<sup>2</sup>; Batchbetrieb; CFC-Kathode; Anoden: platinierter Titan, Diamant BDD)

Der spezifische Energieverbrauch für den 1,4-Dioxanabbau wurde für den Versuch mit einer BDD-Elektrode bei 80 A/m<sup>2</sup> mit Formel 3-9 berechnet. Dieser beträgt bei einer Abbauleistung von 190,7 mg in 3 Stunden (90,26 %iger Abbau) 60,4 kWh/kg. Die Flächen-Zeit-Leistung liegt bei  $\approx 0,01$  kg h<sup>-1</sup>m<sup>2</sup> und wurde nach Formel 3-6 berechnet.

- Vergleich der BDD-Elektrode mit der platinieren Titan-Elektrode am CSB-Abbau:

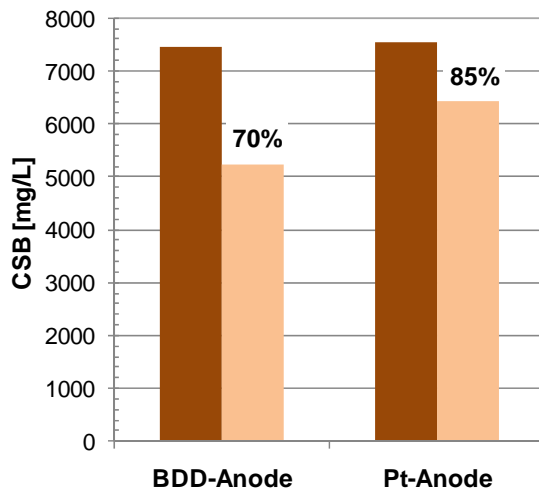


Abb. 6–6: CSB-Abbau an BDD-/Pt-Anode

(1,4-Dioxan  $c_0=300$  ppm, Aceton  $c_0=4000$  ppm, Ethanol  $c_0=30$  ppm, THF  $c_0=30$  ppm;  $CSB_0=7500$   $mgL^{-1}$ ; Stromdichte  $j=80$   $A/m^2$ ; Durchflussgeschwindigkeit 50 l/h;  $V=0,75$  L;  $A=0,01$   $m^2$ ; Batchbetrieb; CFC-Kathode; Anoden: platinierter Titan, Diamant BDD)

Der CSB-Wert wurde im Vergleichsversuch BDD-/Pt-Anode bei einer Stromdichte von 80  $A/m^2$  (Abb. 6–6) zu Beginn und am Versuchsende bestimmt. Dabei konnte bei einem CSB-Startwert von 7500  $mgL^{-1}$  mit der BDD-Anode ein Abbau der organischen Fracht bis auf 70% und mit der platinieren Titan Anode bis auf 85% erreicht werden.



➤ Vergleich der BDD-Elektrode mit einer IrOx-Elektrode am CSB-Abbau:

Im Vergleichsversuch BDD-/IrOx-Anode (Abb. 6–7) mit einem CSB-Startwert von  $33.000 \text{ mgL}^{-1}$  und einer Stromdichte von  $500 \text{ A/m}^2$  wurde der Abbauverlauf ermittelt. Mit der IrOx-Anode könnte dabei nur ein CSB-Abbau bis auf 86,6% erreicht werden.

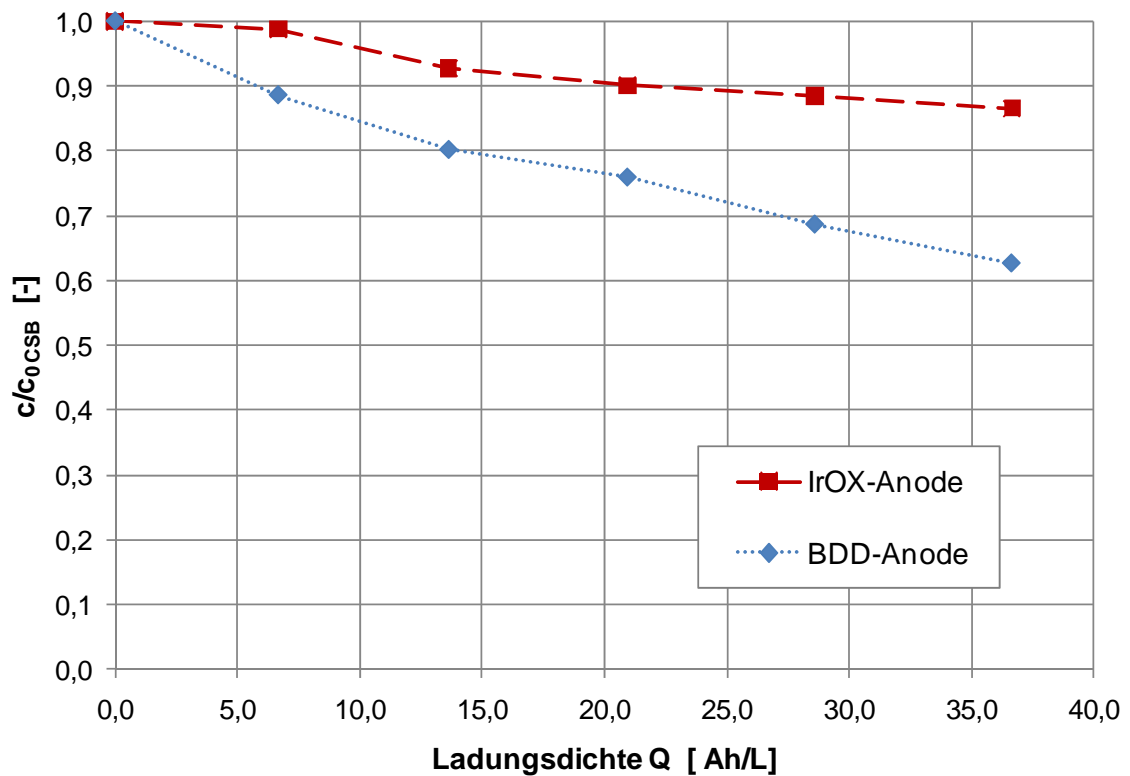


Abb. 6–7: CSB-Änderung an BDD-/IrOX-Anode

(1,4-Dioxan  $c_0=15.000 \text{ ppm}$ , Aceton  $c_0=4000 \text{ ppm}$ , Ethanol  $c_0=30 \text{ ppm}$ , THF  $c_0=30 \text{ ppm}$ ;  $CSB_0=33.000 \text{ mgL}^{-1}$ ; Stromdichte  $j=500 \text{ A/m}^2$ ; Durchflussgeschwindigkeit  $50 \text{ l/h}$ ;  $V=0,75 \text{ L}$ ;  $A=0,01 \text{ m}^2$ ; Batchbetrieb; CFC-Kathode Anoden: IrOx, Diamant BDD)

Aus dem Versuch mit einer Stromdichte von  $500 \text{ A/m}^2$  wurde der spezifische Energieverbrauch bezüglich CSB-Abbau für die BDD-Anode ermittelt. Dieser liegt mit einer Abbauleistung von  $10,67 \text{ g}_{CSB}$  in 3 Stunden (37,3%iger Abbau) bei  $17,57 \text{ kWh/kg}_{CSB}$ . Die Flächen-Zeit-Leistung liegt bei  $\approx 0,207 \text{ kg}_{CSB} \text{ h}^{-1}\text{m}^2$  und wurde nach Formel 3-6 berechnet.

➤ Fazit der Vorversuche:

- Die bordotierte Diamant-Elektrode ist im Vergleich mit der IrOx- und platinierter Titan-Elektrode eindeutig die geeignetste Elektrode für den spezifischen Stoffabbau von 1,4-Dioxan durch anodische Oxidation. Diese erreicht bereits bei einer Stromdichte von  $80 \text{ A/m}^2$  nach 3 Stunden den geforderte 90%igen Abbau .
- Die besseren Ergebnisse der BDD-Elektrode im CSB-Abbau lassen sich über die höhere Sauerstoffüberspannung und dem höheren Oxidationspotential (Kap. 5.3.5) erklären.
- Bezüglich spezifischem Energiebedarf und Flächen-Zeit-Leistung können im ersten Schritt nur quantitative Aussagen getroffen werden. In weiteren Optimierungsschritten werden diese aus Versuchen bei höhere Stromdichte ermittelt.
- Um die gesamte Belastung an oxidierbaren beziehungsweise organischen Stoffen besser zeitlich verfolgen zu können, wird bei allen weiteren Versuchen vorrangig der CSB-Wert sowie der TOC-Wert bestimmt.

## 6.4 Abbaueversuch – Reaktionskinetik

### 6.4.1 Versuchsbedingungen und Betriebsparameter

Dieser Versuch wurde in der selben Vorgehensweise und mit den gleichen Versuchsaufbauten wie in den Vorversuchen beschrieben (Kapitel 6.3.1) durchgeführt. Als Anodenmaterial wurde jedoch nur die bordotierte Diamant-Elektrode verwendet.

Folgende Versuchsparameter wurden gewählt:

- Stromdichte: 500 A/m<sup>2</sup>
- 1,4-Dioxan-Konzentration: 15 g/l
- Batchvolumen 0,75 l
- Durchfluss 50 l/h
- Anodenfläche 0,01m<sup>2</sup>

### 6.4.2 Versuchsergebnisse

Tab. 6-4: Versuchsergebnisse des Abbaueversuchs mit BDD-Elektrode bei 500 A/m<sup>2</sup>

Versuchsdauer	3 Stunden
Versuchsvolumen	0,75 Liter
CSB-Start [mg/l]	33.243
CSB-Ende [mg/l]	23.403 [70,4%]
AOX-Anfang [mg Cl/l]	74,6
AOX-Ende [mg Cl/l]	30,5 [40,9%]
Chlorid-Anfang [mg/l]	6.158
Chlorid-Ende [mg/l]	5.524 [89,7%]
1,4-Dioxanabbau c/c0 [%]	10,1
Flächen-Zeit-Leistung [kg 1,4-Dioxan/h/m <sup>2</sup> ]	0,37 *
spez. Energiebedarf [kWh/kg 1,4-Dioxan]	11,67 *
	* bezogen auf 90%igen 1,4-Dioxan-Umsatz

Die zugehörigen Versuchsaufzeichnungen beziehungsweise Prozessparameter zu diesem Versuch sind dem Anhang zugefügt. In nachfolgender Auflistung (Tab. 6-5) werden die Ergebnisse des 1,4-Dioxanabbaus gezeigt. Zusätzlich wurde in diesem Versuch der AOX-Abbau, COD-Abbau und die Chlorid-Änderung gemessen (Tab. 6-4).

Tab. 6-5: GC-Auswertung 1,4-Dioxan-Abbau mit BDD-Elektrode bei 500 A/m<sup>2</sup>

Zeit [hh:mm]	Fläche GC $\triangleq$ c [pA*s] [mg/l]	$\Delta c$ [mg/l]	absolute Abbaumasse 1-,4-Dioxan [mg]	Abbau 1-, 4-Dioxan [%]
00:00	13566,600		*	100,00%
00:30	10653,900	2912,700	2184,525	78,53%
01:00	7777,352	2876,548	4341,936	57,33%
01:30	5556,545	2220,806	6007,541	40,96%
02:00	3852,400	1704,145	7285,650	28,40%
02:30	2337,775	1514,625	8421,618	17,23%
03:00	1376,116	961,659	9142,863	10,14%

\* Abbauvolumen 0,75 [l]

### 6.4.3 Bestimmung der Reaktionskinetik von 1,4-Dioxan:

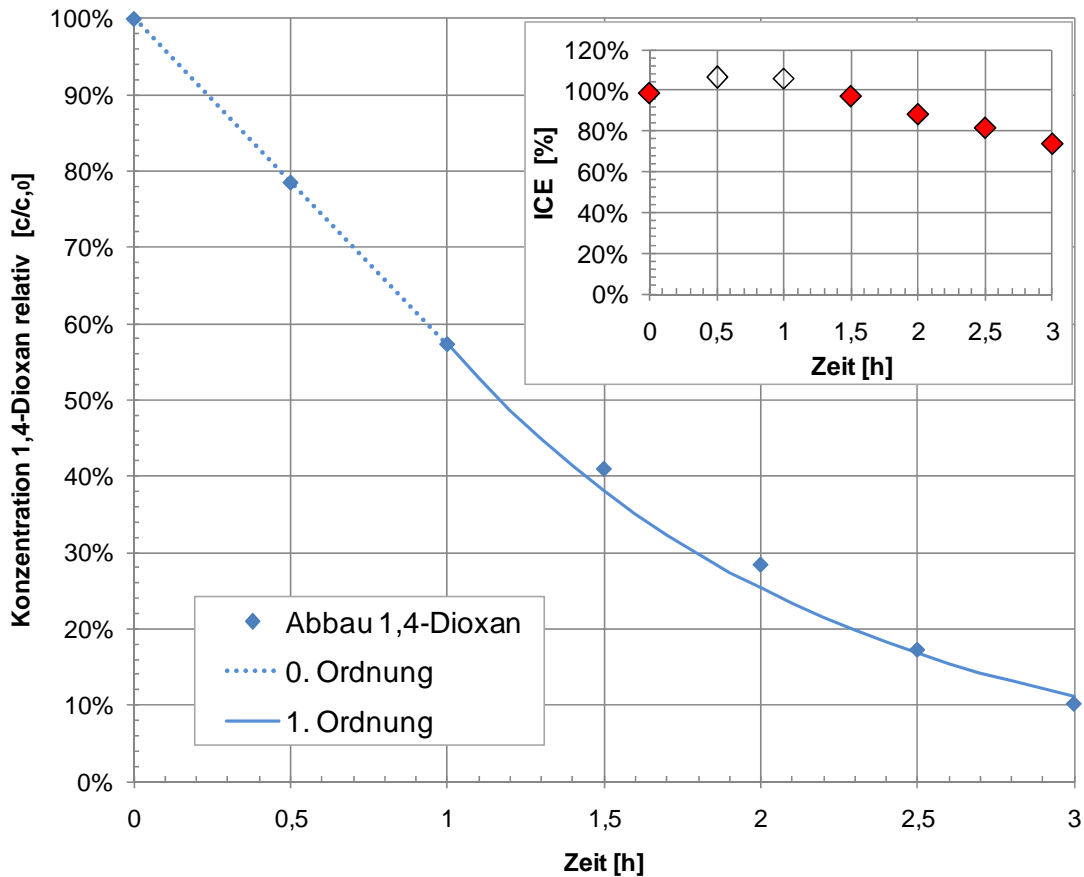


Abb. 6–8: Abbauverlauf von 1,4-Dioxan; Stromnutzungsgrad

(1,4-Dioxan  $c_0 \approx 15000$  ppm, Aceton  $c_0 = 4000$  ppm, Ethanol  $c_0 = 30$  ppm, THF  $c_0 = 30$  ppm; Stromdichte  $j = 500$  A/m<sup>2</sup>; Durchflussgeschwindigkeit 50 l/h;  $V = 0,75$  L;  $A = 0,01$  m<sup>2</sup>; Batchbetrieb; CFC-Kathode; BDD-Anode; Stromnutzungsgrad vs. Zeit berechnet nach Formel 3-7)

In Abb. 6–8 stellen, die blauen Linien den relativen Konzentrationsverlauf von 1,4-Dioxan entsprechend der angepassten Gleichung nach dem gefundenen Geschwindigkeitsgesetz dar und die Punkte entsprechen den gemessenen Messwerten zum jeweiligen Probenahmezeitpunkt.

Für die Bestimmung eines Geschwindigkeitsgesetzes wurde die Software Tabel Curve 2D Version 3.01 verwendet. Dabei wurden die Messwerte des Abbaueversuches mit höchst möglichem Bestimmtheitsmaß  $r^2$  mit einer entsprechenden Fitfunktion angepasst. Hierbei wurde festgestellt, dass sich der anodische Abbau von 1,4-Dioxan bis zu einer Versuchszeit von einer Stunde nach einem Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung verhält und in weiterer Folge in ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung übergeht. Dies kann anhand des Stromnutzungsgrades am besten erklärt werden, welcher ab einer Versuchszeit von einer Stunde beginnt abzunehmen. Der theoretische Hintergrund liegt hierbei im Übergang vom stromgetriebenen Bereich in den stofftransportgetriebenen Bereich.

Der Stromnutzungsgrad wurde nach Formel 3-7 berechnet und in Abb. 6–8 (rechts oben) dargestellt. Dabei liegt dieser im Versuchszeitraum bis 90 Minuten über 100% was sich durch Messabweichungen in der Analytik oder durch nicht stromabhängige Abbaureaktionen erklären lässt.

Der Verlauf der Abbau-Reaktion lässt sich damit erklären, dass diese im Bereich nullter Ordnung nur von der Stromdichte abhängig ist und im Bereich erster Ordnung eine Abhängigkeit des Stofftransportes an die Elektrode hinzu kommt.

Die Geschwindigkeitskonstante beträgt für den Bereich nullter Ordnung  $0,4267 \text{ [g l}^{-1} \text{ h}^{-1}]$ . Für den weiteren Verlauf erster Ordnung wurde eine Geschwindigkeitskonstante von  $0,8183 \text{ [h}^{-1}]$  ermittelt.

Die ermittelten Geschwindigkeitsgesetze mit ihren jeweiligen Gültigkeitsbereichen sind in Tab. 6-6 aufgelistet.

Tab. 6-6: Fitfunktion/Geschwindigkeitsgesetz

	0. Ordnung	1. Ordnung
Geschwindigkeitsgesetz:	$c_A = c_{A,0} - k * t$	$c_A = c_{A,0} * e^{-k*t}$
Fitfunktion Table Curve:	$y = 1 - 0,4267 * t$	$y = 0,573 * e^{-0,8183*t}$
Gültigkeitsbereich:	0 bis 1 Stunde	1 bis 3 Stunden
Bestimmtheitsmaß $r^2$ :	0,999	0,984

## 6.5 Hauptversuchsreihe: Anodische Oxidation

Im dritten Schritt dieser Experimente wurden folgende Abbaueversuche mit einer Bor-dotierten Diamant Elektrode bei unterschiedlichen Stromdichten und nachfolgend dargestellte Analytik durchgeführt.

Tab. 6-7: Versuchsüberblick CSB-Abbau

Versuchs-Nr.	Stromdichte [ $A/m^2$ ]	CSB-Startkonz. [mg/l]	Analytik		
			CSB [mg/l]	TOC [mg/l]	spez. Stoffabbau
D1	500	33.150	x	x	x
D2	500	5.603	x		
D3	1000	33.756	x	x	x
D4	2000	31.877	x		
D5	3000	33.756	x		

### 6.5.1 CSB-Abbau mit unterschiedlichen Stromdichten

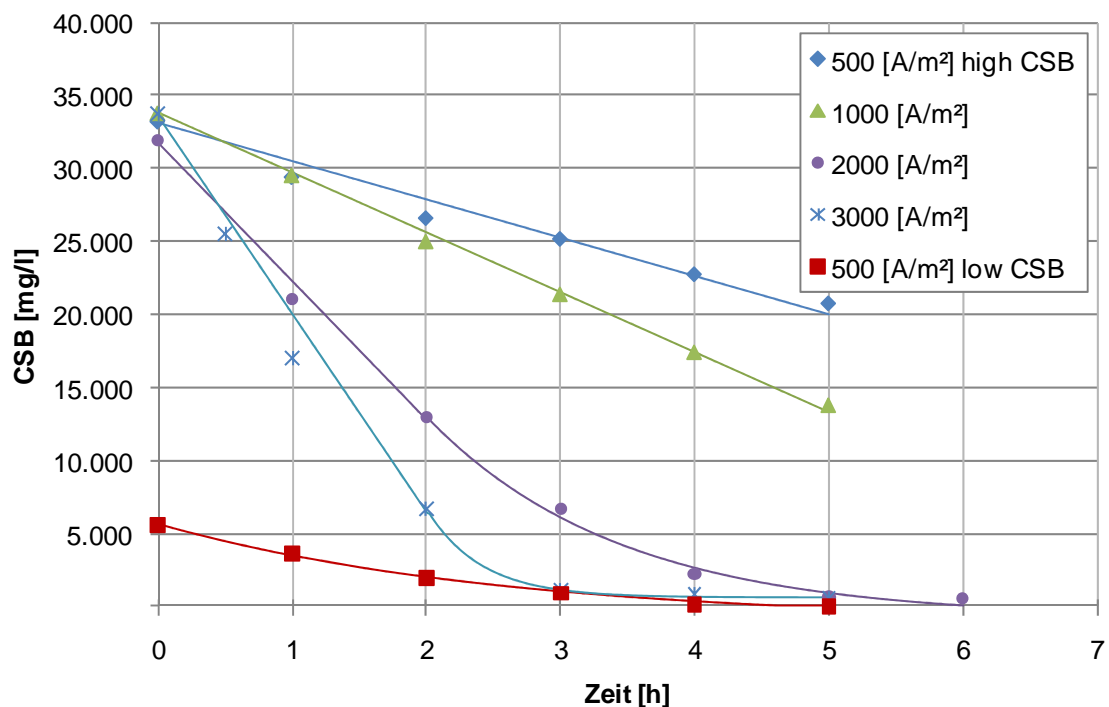


Abb. 6-9: Versuchsauswertung CSB-Abbau

(Startkonzentrationen: CSB  $\approx$  33000 mg/l, CSB  $\approx$  5600 mg/l; (1,4-Dioxan, Aceton, Ethanol, THF); Stromdichten: 500, 1000, 2000, 3000  $A/m^2$ ; Durchflussgeschwindigkeit 50 l/h;  $V=0,75$  L;  $A=0,01$   $m^2$ ; Batchbetrieb; CFC-Kathode; Diamant-Anode; Kurvenfit mit Tabel Curve 2D Version 3.01)

Mit diesen Versuchsergebnissen (Abb. 6-9) kann gezeigt werden, dass mit zunehmender Stromdichte ein effektiverer CSB-Abbau stattfindet. Dabei findet bei

einer Stromdichte von 500 und 1000 A/m<sup>2</sup> bis zum Versuchsabbruch ein linearer CSB-Abbau nullter Ordnung statt. Bei einer Stromdichte von 2000 und 3000 A/m<sup>2</sup> verläuft der CSB-Abbau bis zu einer Versuchszeit von 2 Stunden nach einem linearen Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung und geht fortlaufend in ein exponentielles Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung über. Für den CSB-Abbau mit niedriger Startkonzentration trifft ein Übergang von nullter auf erster Ordnung ebenfalls zu, dieser ist jedoch in dieser Darstellung nicht klar ersichtlich.

Die Ergebnisse des CSB-Abbaus bei höherer CSB-Startkonzentration (Tab. 6-8) zeigen, dass durch Erhöhung der Stromdichte eine deutlich verkürzte Versuchszeit erkennbar ist. Bei einer Stromdichte von 2000 und 3000 A/m<sup>2</sup> liegt die Abbaurrate bereits unter 2%. Mit einer CSB-Startkonzentration von 5603 mg/l konnte dies bereits mit einer Stromdichte von 500 A/m<sup>2</sup> in 5 Stunden Abbauezeit erreicht werden.

Tab. 6-8: Versuchsergebnisse CSB-Abbau

Stromdichte [A/m <sup>2</sup> ]	CSB-Startkonz. [mg/l]	CSB-Endkonz. [mg/l]	CSB-Abbaurrate c/c <sub>0</sub>	Ladungsdichte [A h L <sup>-1</sup> ]
500	5.603	10	0,18%	36,7
500	33.150	20.800	62,75%	36,7
1000	33.756	13.781	40,83%	73,3
2000	31.877	561	1,76%	176,0
3000	33.756	532	1,58%	219,9

### 6.5.1.1 Verfolgung des Reaktionsfortschritts

1,4-Dioxan und Aceton lassen sich bereits bei einer Ladungsdichte von 35 Ah/L sehr schnell auf unter 10% abbauen. Weiters ist in diesem Gesamtüberblick (Abb. 6–10) bei einer Stromdichte von 500 und 1000 A/m<sup>2</sup> sehr gut erkennbar, dass der CSB und der TOC einen abnehmenden linearen Verlauf zeigen. Diese gleichzeitige TOC-Abnahme bestätigt, dass es sich hier um eine Mineralisation der organischen Fracht handelt.

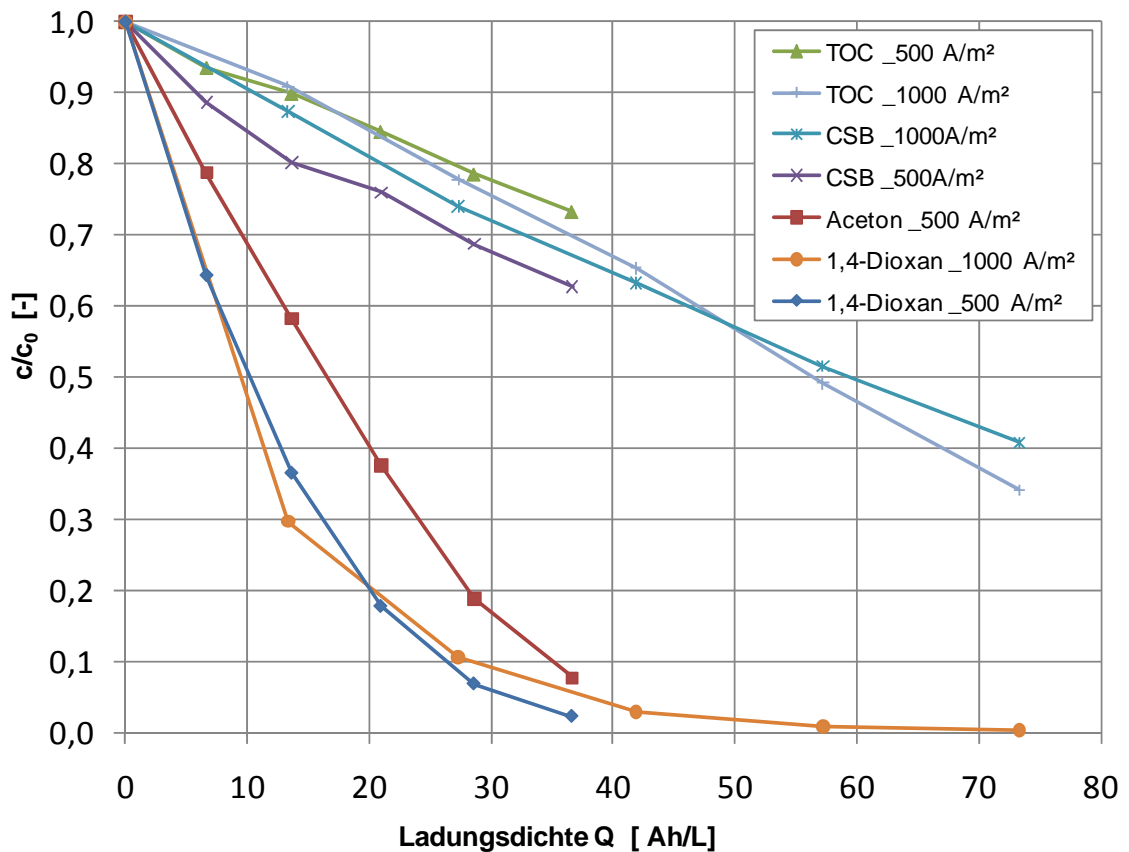


Abb. 6–10: Reaktionsfortschritt

(Startkonzentrationen: CSB  $\approx$  33000 mg/l; (1,4-Dioxan, Aceton, Ethanol, THF); Stromdichten: 500, 1000 A/m<sup>2</sup>; Durchflussgeschwindigkeit 50 l/h; V=0,75 L; A=0,01 m<sup>2</sup>; Batchbetrieb; CFC-Kathode; Diamant-Anode)

Um einen vollständigen CSB-Abbau beziehungsweise eine TOC-Abnahme (< 90%) zu erreichen bedarf es jedoch einer höheren Ladungsdichte oder einer längeren Behandlungszeit, was sich aus dem Trend bei 500 und 1000 A/m<sup>2</sup> erkennen lässt. Versuche mit 2000 und 3000 A/m<sup>2</sup> (Abb. 6–10) bestätigen diese Aussage ebenfalls.

### 6.5.1.2 Durchschnittliche Oxidationsstufe

Als ein nützlicher Indikator bezüglich der Bildung von Zwischenprodukten (engl.: intermediates) im Oxidationsprozess erweist sich die Berechnung einer durchschnittlichen Oxidationsstufe (oxidation state OS) [4]. In einigen Literaturangaben wird auch die Bezeichnung Oxidationsstatus OX verwendet [17]. Als Reaktionszwischenprodukte der 1,4-Dioxan-Oxidation werden vorrangig Oxalsäure, Glykolsäure und Essigsäure gebildet [7]. Zur Ermittlung dieses OS-Wertes wird der



CSB-Wert und der TOC-Wert in molaren Einheiten folgendermaßen in ein Verhältnis gesetzt:

$$OS = \frac{4 * (TOC - CSB)}{TOC} \quad 6-1$$

Trägt man die durchschnittliche Oxidationsstufe über den TOC-Wert in einem Diagramm auf, so sollte für eine direkte Oxidation zu CO<sub>2</sub> ein konstanter Verlauf erkennbar sein.

Aus den Messdaten mit Stromdichten von 500 und 1000 A/m<sup>2</sup> ist erkennbar (Abb. 6–11), dass diese durchschnittliche Oxidationsstufe in einem sehr engen Bereich bleibt und somit von keiner verstärkten Zwischenproduktbildung auszugehen ist. Es kann somit von einer direkten Mineralisation zu CO<sub>2</sub> ausgegangen werden.

Laut *De Clercq J. et al.* [4] lässt sich ein Zusammenhang zwischen Stromdichte und kompletter Oxidation ohne verstärkter Zwischenproduktbildung bei steigender Stromdichte erkennen. Dies führte *De Clercq J.* am Beispiel 1,4-Dioxan mittels Diamant-Anode durch.

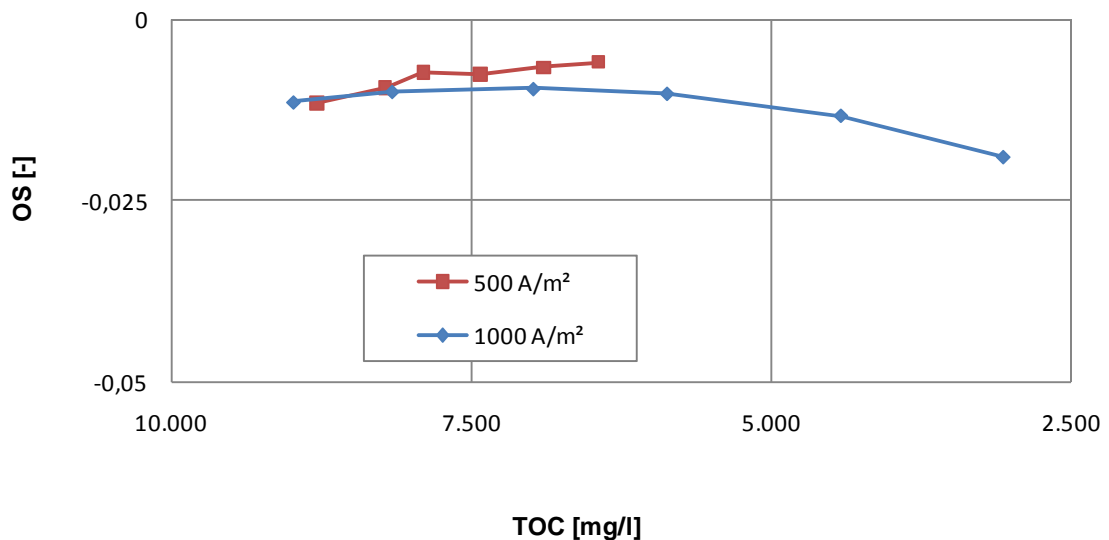


Abb. 6–11: Durchschnittliche Oxidationsstufe (OS)

(CSB<sub>0</sub> ≈ 33000 mg/l; (1,4-Dioxan, Aceton, Ethanol, THF); Stromdichten: 500, 1000 A/m<sup>2</sup>; Durchflussgeschwindigkeit 50 l/h; V=0,75 L; A=0,01 m<sup>2</sup>; Batchbetrieb; CFC-Kathode; BDD-Anode)

## 6.5.2 Modellierung

### 6.5.2.1 Prozessmodellierung: CSB-Abbaueverlauf und Stromnutzungsgrad

Die aus unseren Versuchen erhaltenen CSB-Abbau-Daten werden mit dem Modellvorhersagen verglichen und der Abbaueverlauf mit Hilfe der limitierenden Einflussfaktoren (Kap. 5.3.6) interpretiert.

#### ➤ CSB-Abbau bei 500 A/m<sup>2</sup>

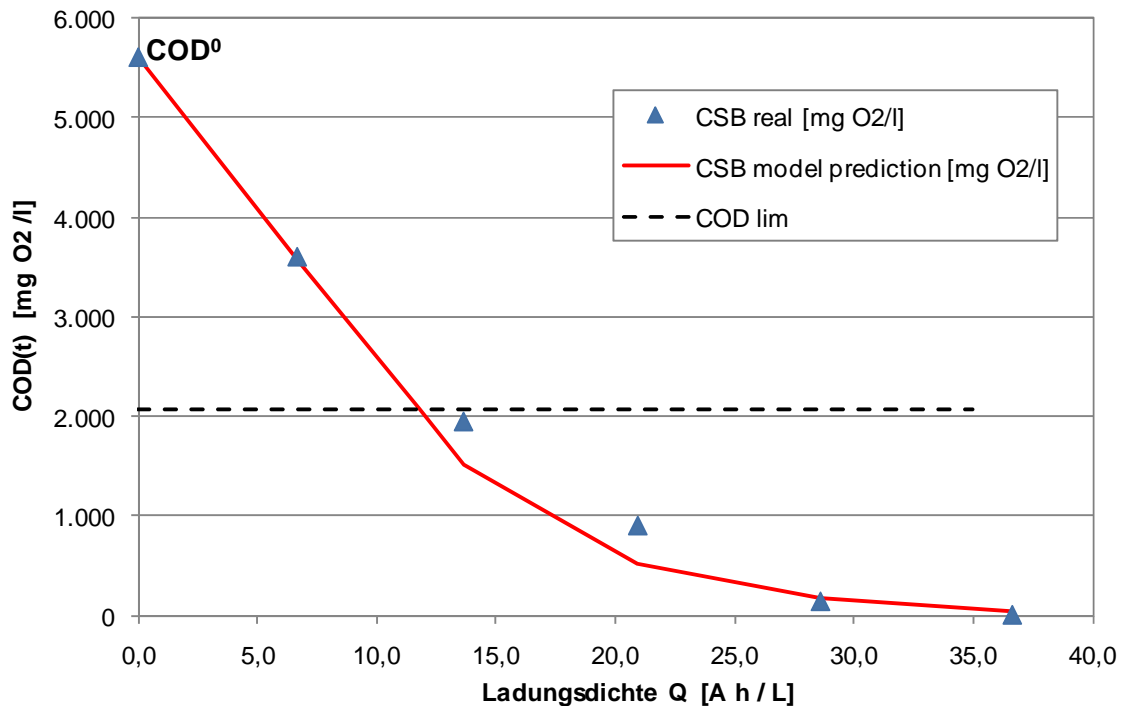


Abb. 6–12: Vergleich realer CSB-Abbau mit COD-ICE-Modell

(CSB<sub>0</sub> ≈ 5600 mg/l; (1,4-Dioxan, Aceton, Ethanol, THF); Stromdichten: 500 A/m<sup>2</sup>; Durchflussgeschwindigkeit 50 l/h; V=0,75 L; A=0,01 m<sup>2</sup>; Batchbetrieb; CFC-Kathode; BDD-Anode)

Die rote Linie (Abb. 6–12) stellt das mit dem theoretischen COD-ICE-Modell (Kap. 5.3.6) vorhergesagte Abbaueverhalten dar. Über die limitierende Stromdichte lässt sich ein CSB<sub>lim</sub>-Wert berechnen (Gl. 5-33) bis zu welchem das CSB-Modell einen linearen Abbaueverlauf (Gl. 5-32) zweigt. Ab diesem Punkt, gekennzeichnet durch die strichlierte Linie, geht die Modellvorhersage in einen exponentiellen Verlauf (Gl. 5-36) über. Der berechnete CSB<sub>lim</sub>-Wert stellt somit nach dem COD-ICE-Modell den Übergang von stromtransportgetriebenen Bereich in den stofftransportgetriebenen Bereich dar.

Die blauen Markierungspunkte sind die in dem Versuch ermittelten realen CSB-Werte. Diese folgen im stromgetriebenen Bereich sehr gut den Modellvorhersagen und zeigen im stofftransportgetriebenen Bereich geringe Abweichungen vom Modell. Ursachen dafür können Analysefehler, Abweichungen bei der Bestimmung des

Stofftransportkoeffizienten der Modellierung und unberücksichtigte limitierende Nebenreaktionen sein.

Zur Ermittlung des Stofftransportkoeffizienten wurde dieser aus Literaturangaben [3][7] vergleichbarer Anwendungen gewählt und mit dem COD-Modell durch lineare Regression der  $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$ -Werte über die Zeit  $t$ , überprüft (Kap. 5.3.6.1). Dabei wurde eine sehr hohe Übereinstimmung und Anwendbarkeit bestätigt. Für alle Beschreibungen mit dem COD-Modell wurde ein Stofftransportkoeffizient  $k_m$  von  $2 \cdot 10^{-5}$  [m/s] gewählt.

➤ **Stromnutzungsgrad bei 500 A/m<sup>2</sup>**

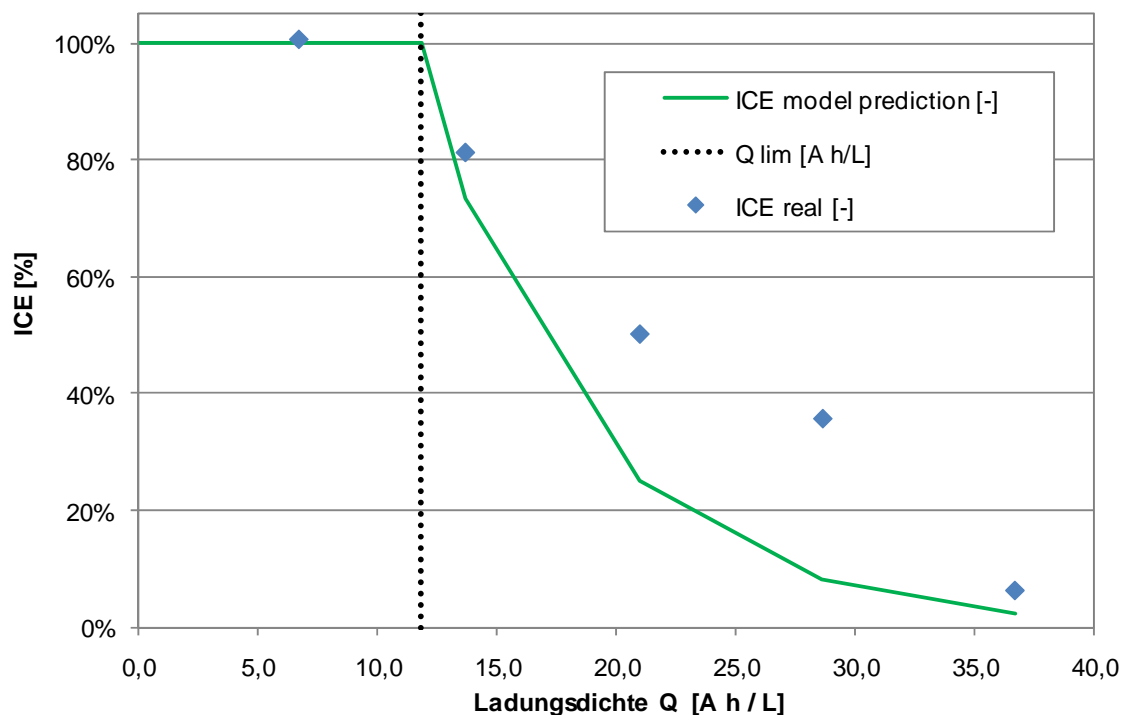


Abb. 6–13: Vergleich Stromnutzungsgrad real mit COD-ICE-Modell

(CSB<sub>0</sub> ≈ 5600 mg/l; (1,4-Dioxan, Aceton, Ethanol, THF); Stromdichten: 500 A/m<sup>2</sup>; Durchflussgeschwindigkeit 50 l/h; V=0,75 L; A=0,01 m<sup>2</sup>; Batchbetrieb; CFC-Kathode; BDD-Anode)

Der nach dem COD-ICE-Modell theoretisch ermittelte Stromnutzungsgrad ICE (grüne Linie) zeigt bis zum Erreichen der limitierenden Ladungsdichte  $Q_{lim}$  (Abb. 6–13) einen maximalen Stromnutzungsgrad von 100%. Dies bedeutet, dass theoretisch sämtlicher fließender Strom für den CSB-Abbau zum Einsatz kommt und nicht in Nebenreaktionen wie zum Beispiel der Sauerstoffbildung, fließt. Ab der limitierenden Ladungsdichte  $Q_{lim}$  von  $11,82 \text{ AhL}^{-1}$  zeigt der Stromnutzungsgrad ICE bei steigender Ladungsdichte eine exponentielle Abnahme. Das bedeutet, in diesem Bereich fließt die Energie zunehmend in Nebenreaktionen beziehungsweise geht in Form von Wärme verloren.

Die blauen Punkte sind die aus den Betriebsparametern und den CSB-Abbau-Daten nach Formel 3-7 ermittelten realen Stromnutzungsgrade. Es ist erkennbar, dass der reale Stromnutzungsgrad im stofftransportlimitierten Bereich bessere Werte zeigt als das theoretische Modell. In diesem Fall tragen Oxidationsmittel wie beispielsweise Wasserstoffperoxid, Ozon oder freies Chlor zur Abbaureaktion bei, welche das Modell nicht berücksichtigt.

➤ **Gesamtüberblick CSB-Abbau**

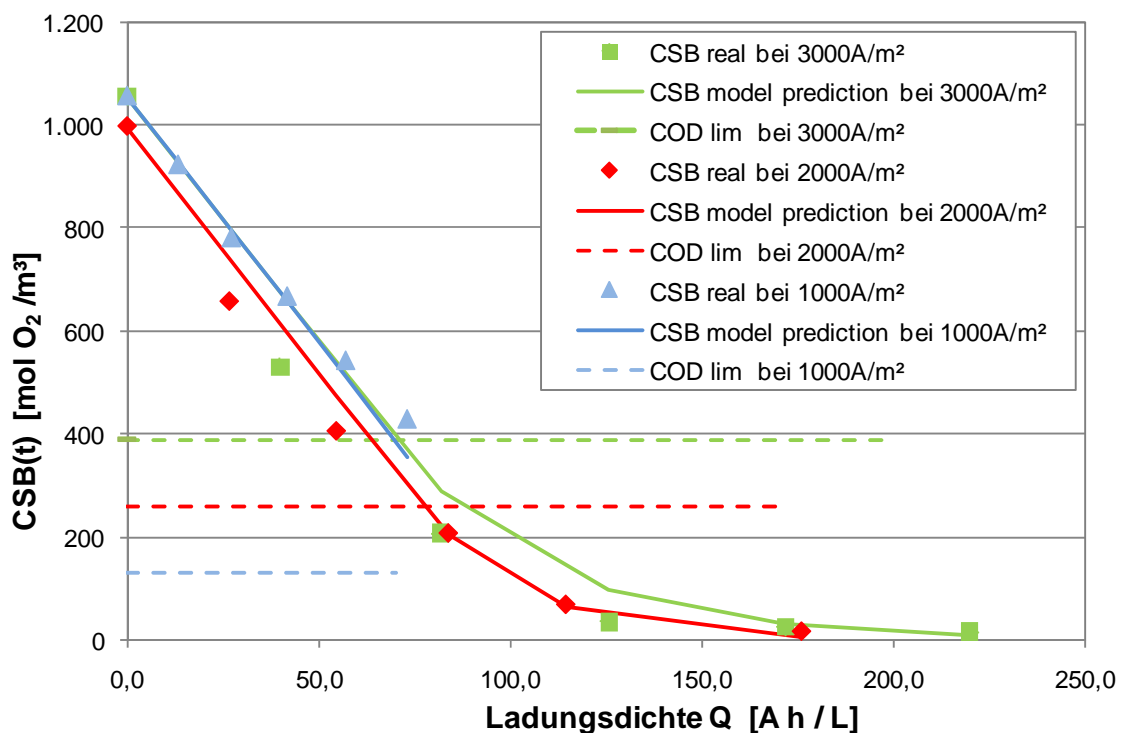


Abb. 6-14: Gesamtüberblick: Vergleich realer CSB-Abbau mit COD-ICE-Modell

(CSB<sub>0</sub> ≈ 33000 mg/l; (1,4-Dioxan, Aceton, Ethanol, THF); Stromdichten: 1000, 2000, 3000 A/m<sup>2</sup>; Durchflussgeschwindigkeit 50 l/h; V=0,75 L; A=0,01 m<sup>2</sup>; Batchbetrieb; CFC-Kathode; BDD-Anode)

Nach 5 Stunden Versuchszeit zeigte der CSB-Abbau bei 1000 A/m<sup>2</sup> eine Abbaurrate von 40,83%, welche nur durch Abbau im stromgetriebenen Bereich erreicht wurde. Der CSB<sub>lim</sub>-Wert wurde dabei nicht unterschritten (strichlierte Linie). Die analysierten realen CSB-Werte zeigen mit der Modellvorhersage (CSB model prediction) am Versuch mit 1000 A/m<sup>2</sup> eine sehr gute Korrelation.

Am Versuch mit 2000 A/m<sup>2</sup> wurde der CSB<sub>lim</sub>-Wert in Höhe von 260 mol O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> bei einer Ladungsdichte von 79 Ah/L unterschritten. Im stromgetriebenen Bereich liegen

die Versuchswerte leicht unterhalb der Modellvorhersage was einen zusätzlichen CSB-Abbau durch alternative Oxidationsmittel zu OH-Radikalen vermuten lässt. Im stofftransportlimitierten Bereich ist wiederum eine sehr hohe Übereinstimmung mit dem Modell zu erkennen.

Der Versuch bei 3000 A/m<sup>2</sup> zeigt ein ähnliches Abbauverhalten wie der Versuch bei 2000 A/m<sup>2</sup> wobei der CSB<sub>lim</sub>-Wert von 388 mol O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> bereits bei einer Ladungsdichte von 71 Ah/L unterschritten wurde. Weiters ist zu erkennen, dass die Versuchswerte über den gesamten Verlauf immer unterhalb der Modellvorhersage liegen und somit der Abbaumechanismus nicht nur von im Modell berücksichtigten Effekten abhängt.

Tab. 6-9: Modell-Grenzwerte CSB<sub>lim</sub>, Q<sub>lim</sub> und t<sub>cr</sub>

Stromdichte [A/m <sup>2</sup> ]	Q <sub>lim</sub> [Ah/L]	CSB <sub>lim</sub> [mol O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]	t <sub>cr</sub> [hh:mm]
500 low_CSB	11,82	64,77	01:46
500 high_CSB	104,11	64,77	15:36
1000	99,20	129,55	07:26
2000	79,02	259,10	02:57
3000	71,42	388,65	01:47

In Tab. 6-9 sind die Berechnungsergebnisse aus der Modellvorhersage Q<sub>lim</sub>, CSB<sub>lim</sub> und t<sub>cr</sub> für die Abbaueversuche aufgelistet.



6.5.2.2 Limitierende Größe im CSB-Abbau

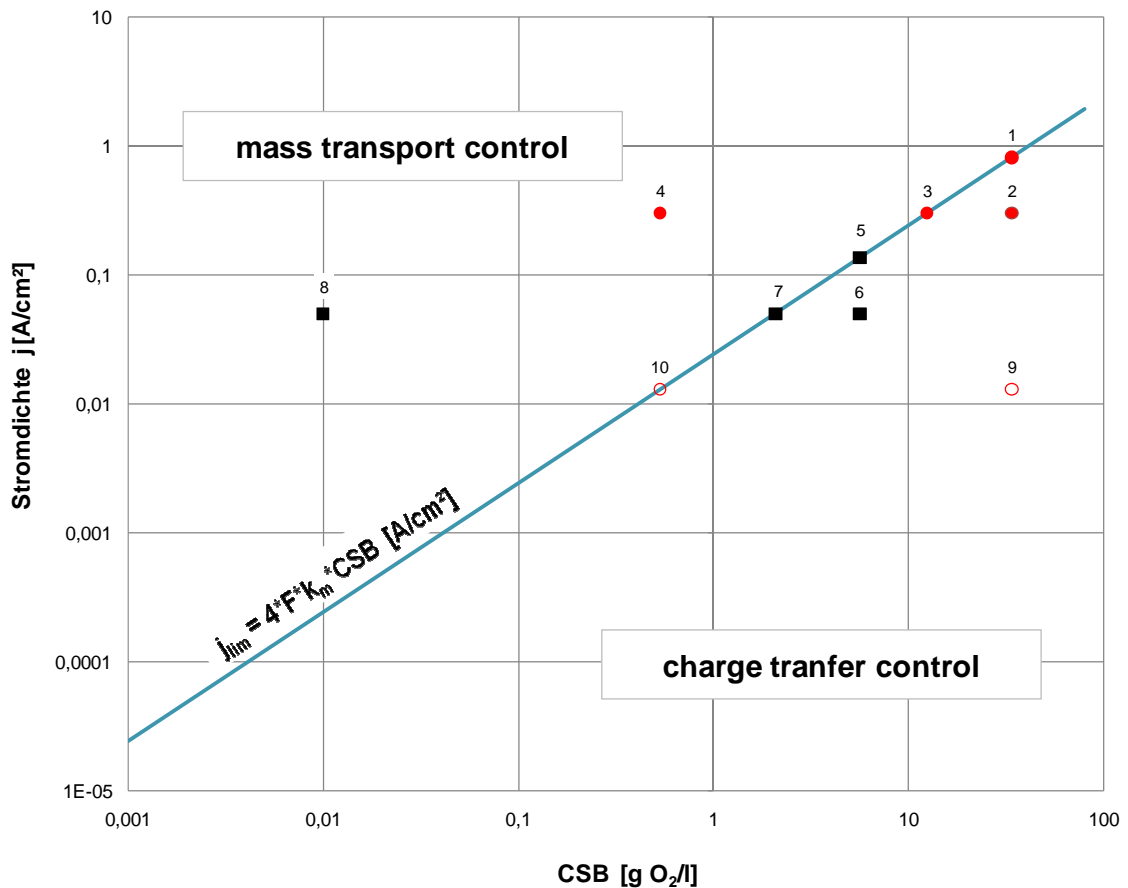


Abb. 6–16: Modell Bereiche

(CSB<sub>0</sub> ≈ 33000 mg/l; CSB<sub>0</sub> ≈ 5600 mg/l; (1,4-Dioxan, Aceton, Ethanol, THF); Punkte 1-4: Stromdichte 3000 A/m<sup>2</sup>; Punkte 5-8: Stromdichte 500 A/m<sup>2</sup>; Punkt 9-10 Alternativer Weg: Stromdichte 180 A/m<sup>2</sup>; Durchflussgeschwindigkeit 50 l/h; V=0,75 L; A=0,01 m<sup>2</sup>; Batchbetrieb; CFC-Kathode; Diamant-Anode)

In der Abbildung Modell-Bereiche (Abb. 6–16) sind die limitierenden Bereiche stromlimitiert (rechts) und stofftransportlimitiert (links) dargestellt. Den Übergang bildet die limitierende Stromdichte welche sich nach Formel 5-27 berechnet. Diese limitierende Stromdichte lässt sich nur durch den Stofftransportkoeffizienten beeinflussen. Der Stofftransportkoeffizient  $k_m$  (Kap. 5.3.6.1) ist wiederum von der geometrischen Beschaffenheit der Zelle, den Strömungsbedingungen in der Zelle und dem Diffusionskoeffizienten abhängig. Da wir diese Bedingungen vorab weitgehend festgelegt haben, ist dieser Übergangsbereich in unserem Fall fixiert. Für eine Optimierung steht uns hier nur noch ein Freiheitsgrad zur Verfügung. Dieser Freiheitsgrad ist die Stromdichte, welche wiederum nur durch die angelegte Stromstärke variiert werden kann.

In der Modell-Darstellung (Abb. 6–16) sind zwei Abbauersuche mit unterschiedlichen COD-Startkonzentrationen und deren Abbau-Weg dargestellt. Der Punkt 2 stellt die

COD-Startkonzentrationen bei einer angelegten Stromdichte von  $3000 \text{ A/m}^2$  aus Versuch D5 dar. Dieser Punkt liegt noch unterhalb Punkt 1 und somit noch im stromgetriebenen Bereich. Punkt 1 bildet die limitierende Stromdichte bei Startkonzentration. Der Abbaueverlauf von Punkt 2 zu Punkt 3 verläuft im stromgetriebenen Bereich und somit bei einem Stromnutzungsgrad von 100%. Von Punkt 3 bis Punkt 4 findet ein COD-Abbau im stofftransportkontrollierten Bereich statt, was einen stark abnehmenden Stromnutzungsgrad zur Folge hat. Die Punkte 5 bis 8 entsprechen dem Versuch D3 welcher bei einer Stromdichte von  $500 \text{ A/m}^2$  und mit einer COD-Startkonzentration von  $5600 \text{ mg/l}$  durchgeführt wurde.

Am Versuch D5 kann gezeigt werden, dass als Alternative auch ein Abbaueweg vollständig im stromgetriebenen Bereich gewählt werden kann (Punkt 9 und 10). Dazu wird eine Stromdichte von  $130 \text{ A/m}^2$  gewählt mit welcher ein Abbau nur im stromgetriebenen Bereich möglich ist und somit mit maximalen Stromnutzungsgrad abläuft. Diese Effizienzsteigerung hat jedoch eine starke Erhöhung der Abbauezeit von 5 Stunden auf 64 Stunden zur Folge (Gl. 5-32).

Fazit dieser Darstellung:

- Ein Abbau der organischen Stoffe ist im stromgetriebenen Bereich energieeffizienter.
- Der Stoffabbau läuft bei höherer Stromdichte generell schneller ab.
- Eine Umsetzung in einem 2 stufigen Prozess führt zu einer Verbesserung der Stromeffizienz. In der ersten Stufe wird dabei bis zum Übergangsbereich abgebaut und in einem weiteren Schritt die Elektrodenfläche vergrößert und wiederum bis zum Übergangsbereich abgebaut. Der angelegte Zellenstrom bleibt dabei gleich, lediglich die Stromdichte wird durch die Vergrößerung der Fläche herabgesetzt.
- Kosten für die benötigte Elektrodenfläche und anfallenden Energiekosten sind gegenüber der Abbauezeit zu optimieren.



### 6.5.2.3 Regimewechsel und Auswirkungen auf die Sauerstoffkonzentration

In folgender Ausführung soll der Einfluss der Stromdichte auf den gelösten Sauerstoff näher untersucht werden. Dabei wird ein markanter Übergang mit Hilfe des COD-ICE-Modells (Kapitel 5.3.6) näher definiert und dessen Auswirkung ausführlich beschrieben.

Die Sauerstoffkonzentration wurde während der gesamten Versuchsdurchführung aufgezeichnet. Diese zeigt für die Versuche bei Stromdichten von 500, 2000 und 3000 A/m<sup>2</sup> einen markanten Anstieg ab einer bestimmten Ladungsdichte (gestrichelte Linien). Mit Hilfe des COD-ICE-Modell wurde für jeden Versuch aus der limitierenden Stromdichte eine limitierende Ladungsdichte berechnet welche den Übergang von stromgetriebenen in den stofftransportgetriebenen Bereich in Abbildung 8-12 kennzeichnet.

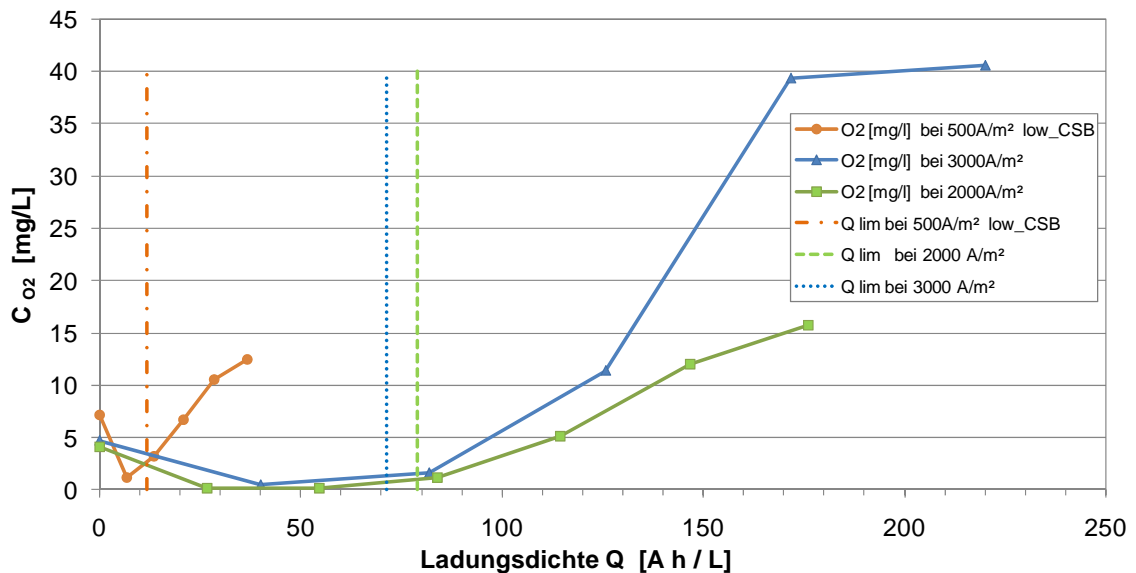


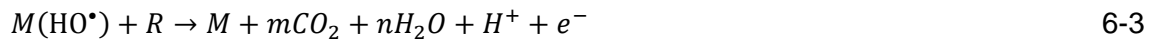
Abb. 6–17: Sauerstoffkonzentration bei CSB-Abbauversuch

(Startkonzentrationen: CSB ≈ 33000 mg/l, CSB ≈ 5600 mg/l; (1,4-Dioxan, Aceton, Ethanol, THF); Stromdichten: 500, 2000, 3000 A/m<sup>2</sup>; Durchflussgeschwindigkeit 50 l/h; V=0,75 L; A=0,01 m<sup>2</sup>; Batchbetrieb; CFC-Kathode; Diamant-Anode)

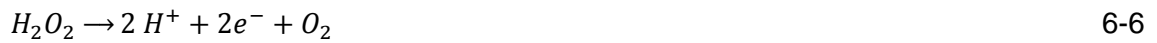
Aus dieser Darstellung (Abb. 6–17) lässt sich somit ein Zusammenhang zwischen Bereichswechsel und einem darauffolgenden Anstieg der Sauerstoffkonzentration erkennen. Zur Begründung des Sauerstoffanstiegs wird der Reaktionsablauf schematisch dargestellt:

Die Oxidation von organischen Stoffen mit Hydroxylradikalen zu CO<sub>2</sub> (Gl.6-3) an einer BDD-Elektrode steht in Konkurrenz mit der Nebenreaktion der Sauerstoffbildung durch

Abbau der Hydroxylradikale (Gl.6-4). Die Grundreaktion der Hydroxylradikalbildung an der Diamantelektrode läuft nach Gleichung 6-2 ab.



Die Nebenreaktion (Gl. 6-4) kann auch indirekt durch die Bildung von Wasserstoffperoxid wie folgt ablaufen [43] (Gl. 6-5, 6-6):



Eine mögliche Erklärung für die Begünstigung der Nebenreaktion liegt darin, dass zu wenig organische Substanz zur Mineralisation in die Reaktionszone nahe an der Diamantelektrode transportiert wird und somit ein Überschuss an Hydroxylradikalen zur Verfügung steht. Dieser Überschuss an Hydroxylradikalen bewirkt die Reaktion zu Sauerstoff.

### 6.5.3 Wirtschaftliche Betrachtung

Für eine wirtschaftliche Betrachtung und Auslegung einer Großanlage sind der spezifische Energiebedarf und die Flächen-Zeit-Leistung wichtige Faktoren und somit notwendig für eine Optimierung der Betriebskosten und eine Minimierung der Anschaffungskosten für die benötigte Elektrodenfläche.

#### ➤ Ergebnisse bezüglich Spezifischer Energiebedarf und Abbaurrate

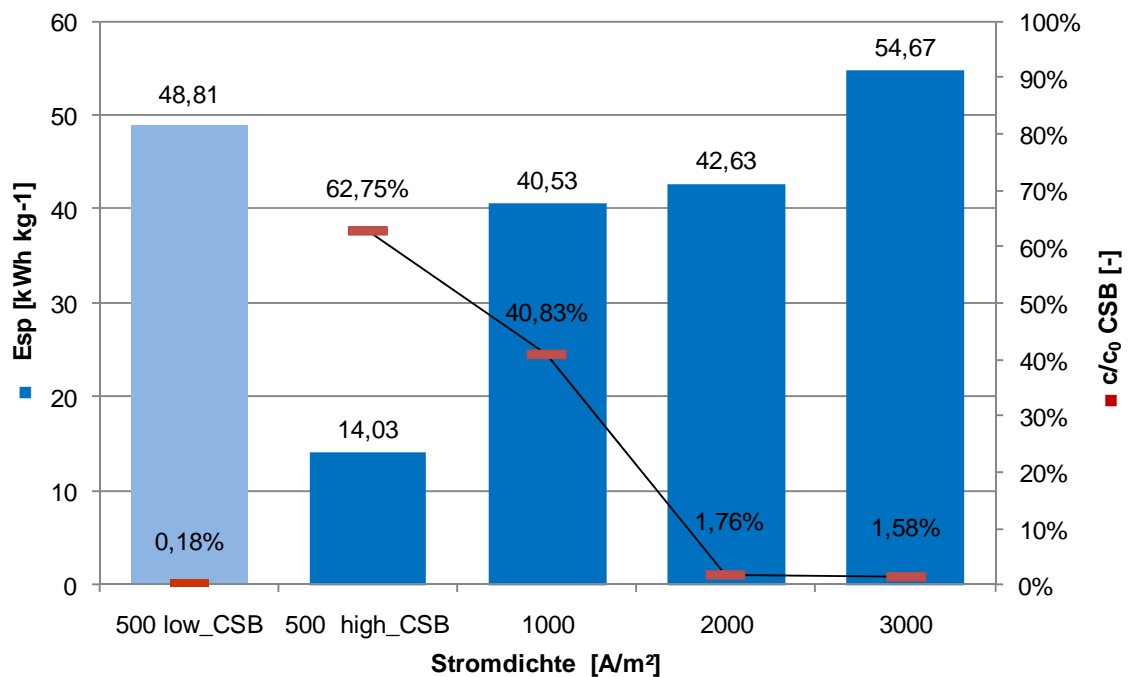


Abb. 6–18: Spezifischer Energiebedarf und Abbaurrate bei unterschiedlichen Stromdichten

(Startkonzentrationen: CSB ≈ 33000 mg/l (5600 mg/l); (1,4-Dioxan, Aceton, Ethanol, THF); Stromdichten: 500, 1000, 2000, 3000 A/m²; Durchflussgeschwindigkeit 50 l/h; V=0,75 L; A=0,01 m²; Batchbetrieb; CFC-Kathode; BDD-Anode)

Einen Überblick des spezifischen Energiebedarfs für den COD-Abbau bei unterschiedlichen Stromdichten wird in folgender Darstellung gezeigt (Abb. 6–18). Dabei ist zu beachten, dass der spezifische Energiebedarf immer in Relation zur Abbaurrate betrachtet wird, da für einen vollständigen Abbau innerhalb kurzer Zeit nach dem COD-ICE-Modell notwendigerweise auch ein Abbau im stofftransportgetriebenen Bereich erfolgen muss und somit den Energiebedarf erheblich erhöht. Berechnet wurde der spezifische Energiebedarf aus der COD-Abbaumenge, Abbauprodukt, angelegten Stromstärke und Spannung für einen Versuch mit niedrigem und für weitere vier Versuche mit hohem COD-Startwert (Formel 3-9).

Aus diesen Versuchsergebnissen kann gezeigt werden, dass der spezifische Energiebedarf mit zunehmender Stromdichte prinzipiell steigt. Dies hat eine Verbesserung der durchschnittlichen Abbauleistung zur Folge und verkürzt somit die Abbauezeit enorm.

Mit dem Abbauersuch bei niedrigem COD-Startwert (5600 mg/l) und einer Stromdichte von 500 A/m<sup>2</sup> wurde festgestellt, dass dieser die angestrebte Abbaurrate in der geforderten Abbauezeit von 5 Stunden erreicht. Der hohe spezifischen Energiebedarf kommt zustande aufgrund der geringen COD-Startkonzentration, bei welcher der Abbau bereits nach 1 Stunde und 46 Minuten in den stofftransportgetriebenen Bereich übergeht und der Stromnutzungsgrad stark absinkt.

➤ **Ergebnisse bezüglich Flächen-Zeit-Leistung:**

Tab. 6-10: Mittlere Flächen-Zeit-Leistung - CSB-Abbau

Stromdichte [A/m <sup>2</sup> ]	mittlere Flächen-Zeit-Leistung [kg h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]	Abbaurrate c/c <sub>0</sub>
500 low_CSB	0,11 (62%)	0,18%
500 high_CSB	0,18 (100%)	62,75%
1000	0,29 (161%)	40,83%
2000	0,43 (243%)	1,76%
3000	0,49 (275%)	1,58%

Es ist zu empfehlen, mit Hilfe der Flächen-Zeit-Leistung, Versuchsdaten mit unterschiedlichen Betriebsparametern, jedoch mit gleicher Abbaurrate, zu vergleichen und für den jeweiligen Anwendungsfall ein Optimum zwischen Elektrodenfläche und Abbauleistung zu finden. In Tab. 6-10 sind die aus den Versuchsdaten errechneten Flächen-Zeit-Leistungen aufgelistet.

➤ **Variable Betriebskosten pro Jahr**

In weiter Folge kann eine Kostenkalkulation Aufschluss über die Betriebskosten pro Jahr geben. Dazu wird der berechnete spezifische Energieverbrauch aus den Laborversuchsdaten verwendet. Die variablen Betriebskosten pro Jahr bilden sich dabei aus spezifischem Energiebedarf, Gleichrichterverlust-Kennzahl, Abbaumasse und Strompreis.

$$K_{var} = E_{Sp} * \xi_{Gleichrichter} * \dot{m} * 365 * P_{Strom} \left[ \frac{\text{€}}{\text{Jahr}} \right] \quad 6-7$$

➤ **Scale-up zur Pilotanlage**

Eine mögliche Variante für die Zielsetzung einer 38%igen CSB-Degradation mit einem nahezu vollständigen 1,4-Dioxanabbau in einer Pilotanlage stellt die Berechnung in Tab. 6-11 dar. Dabei wurden die aus den Laborversuchsdaten berechneten Kennwerte verwendet. Die variablen Betriebskosten wurden dabei nach Formel 6-7 berechnet.

Tab. 6-11: Scale-up zur Pilotanlage

<i>Problemstellung:</i>		<i>Zielsetzung:</i>	
Abwasserstrom V [m³/d]	5	Abbauziel c/C <sub>0</sub> CSB	0,63
Belastung CSB [mg O <sub>2</sub> /l]	33.000	Abbauziel c/C <sub>0</sub> 1,4-Dioxan	0,02
<i>Variantenwahl aus experimenteller Untersuchung:</i>			
Anodenmaterial	BDD		
Stromdichte [A/m²]	500		
spez Energiebedarf [kWh/kg <sub>CSB</sub> ]	21,2		
Flächen-Zeit-Leistung [kg/h/m²]	0,18	Strompreis [€/kWh]	0,1
mittlerer Stromnutzungsgrad [-]	1	Gleichrichterverlust-Kennzahl	1,3
<b>Elektrodenflächenbedarf</b>	<b>17,2</b>	[m²]	
<b>variable Betriebskosten</b>	<b>61.828</b>	[€/Jahr]	

## 6.6 Fazit experimenteller Teil I: Anodische Oxidation

- Es konnte gezeigt werden, dass eine Degradation von 1,4-Dioxan mittels EAOP bei unterschiedlichen Stromdichten möglich ist. Die Bor-dotierte Diamantanode erwies sich dabei als die geeignetste Elektrode für einen effektiven Schadstoffabbau.
- Das Abbauverhalten von 1,4-Dioxan wurde mit einem Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung und nach einem Regimewechsel mit erster Ordnung charakterisiert.
- Der Abbau der Gesamtbelastung oxidierbarer beziehungsweise organischer Stoffe konnte bestätigt werden, wobei es zu einer kompletten Oxidation (direkte Mineralisation) ohne verstärkte Zwischenproduktbildung kommt.
- Durch eine Modellierung anhand der Mineralisation und des Stromnutzungsgrades konnte das Stoffabbauverhalten der experimentellen Untersuchungen bestätigt werden und dabei der jeweilige Übergang von stromgetriebenen in den stofftransportgetriebenen Bereich ermittelt werden.
- Die Versuchsergebnisse zeigen, dass durch eine Erhöhung der Stromdichte eine signifikante Verbesserung der Flächen-Zeit-Leistung erzielt wird, jedoch unter Einbußen im Stromnutzungsgrad.
- Der oxidative Schadstoffabbau in einer Elektrolysezelle mit einer BDD-Elektrode sollte möglichst lange im stromgetriebenen Bereich stattfinden, wodurch ein Abbau mit maximalem Stromnutzungsgrad erfolgt und ein Optimum der Flächen-Zeit-Leistung bei der jeweiligen Stromdichte vorliegt.
- Für ein Scale-up muss jeder Anwendungsfall individuell betrachtet werden. Dabei ist ein Optimum aus Stromdichte, Elektrodenfläche, Elektrodenstandzeit, Betriebs- und Investitionskosten zu finden.

## **7 Experimenteller Teil II: In-situ Wasserstoffperoxid-Generierung**

### **7.1 Zielsetzung der experimentellen Untersuchung**

Die Zielsetzung umfasste die elektrochemische in-situ Wasserstoffperoxid-Generierung an einem dreidimensionalen glasartig vernetzten Kohlenstoff-Schwamm (RVC). Dabei findet an der RVC-Kathode eine unvollständige Sauerstoffreduktion statt. Für eine Untersuchung im kontinuierlichen Betrieb (One-Pass) wurde ein geeigneter Versuchsaufbau mit Sauerstoff-online-Messungen ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -Messung) und pH-Wert-online-Messungen gewählt. In diesem experimentellen Teil wurden dazu folgende Einflussparameter variiert und untersucht:

- Unterschiede zwischen gebrauchtem und neuem RVC-Schwamm.
- Variation der Begasung zwischen Luftsauerstoff und Reinsauerstoff.
- Durchflussgeschwindigkeit und die Zellenstromstärke
- Optimale RVC-Dicke
- Optimale RVC-Länge
- Einfluss der RVC-Porendichte

### **7.2 Aufbau der Laborversuchsanlage**

#### **7.2.1 Anlagenbeschreibung**

Um einen ungestörten kontinuierlichen Betrieb der Laboranlage zu gewährleisten wurden die Versuchsaufbauten (Abb. 7–1) so gestaltet, dass in einem Vorlagebehälter (X) der Elektrolyt mittels Fritte begast wurde und über eine Schlauchquetschpumpe (VI) in einen kleineren Behälter weiter gepumpt wurde. In diesem kleineren Behälter konnten der pH-Wert, die Temperatur, der Sauerstoffgehalt und die Leitfähigkeit kontinuierlich gemessen werden. Sowohl im großen als auch im kleinen Behälter konnte für ausreichende Durchmischung durch Magnetrührer gesorgt werden. Einen

konstanten Durchfluss durch die Elektrolysezelle gewährleistet eine regelbare Schlauchquetschpumpe (VI).

Für die in-situ Wasserstoffperoxid-Erzeugung wurde eine Elektrolysezelle von der Firma Electrocell (V) verwendet. Als Stromquelle diente ein Labor-Netzgerät (I). Nach der Elektrolysezelle konnten der Sauerstoffgehalt (IV) und der pH-Wert (III) kontinuierlich über Messsonden gemessen werden. Dazu wurden die Messsonden in Durchfluss-T-Stücke aus Glas eingebaut. Das Messgerät Mettler Toledo M700 (XI) diente für die Sauerstoffmessungen (VIII, IV) und für die pH-Wert-Messung (III). Ein Messgerät von Orion (XII) wurde für die Leitfähigkeitsmessung (IX) und ein weiteres Messgerät von Orion (XIII) für die pH-Wert/Temperatur-Messung (VII) des Elektrolyten, eingesetzt.

Die Probenahme für die Wasserstoffperoxid-Analyse erfolgte am Ablaufschlauch.

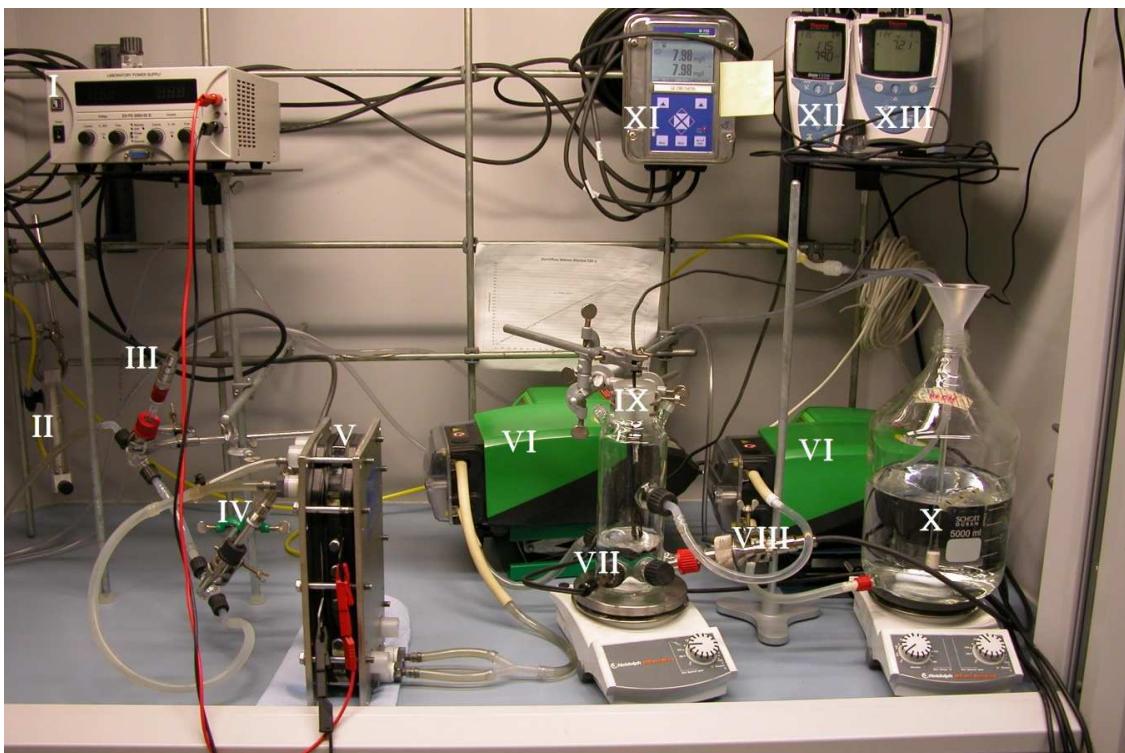


Abb. 7–1: Laborversuchsanlage für die Generierung von Wasserstoffperoxid

(I Netzgerät Laboratory Power Supple; II Rotameter; III pH-Messsonde; IV O<sub>2</sub>-Messsonde; V Elektrolysezelle; VI Schlauchquetschpumpe Watson Marlow 520U; VII pH-T-Messsonde; VIII O<sub>2</sub>-Messsonde; IX Leitfähigkeitsmesssonde; X Vorlagebehälter mit Begasungsfritte; XI Sauerstoff-pH-Messgerät Mettler Toledo M700; XII Leitfähigkeitsmessgerät Orion 2 Star; XIII pH-T-Messgerät Orion 4 Star)



### 7.2.2 Schematischer Aufbau - R&I-Fließbild

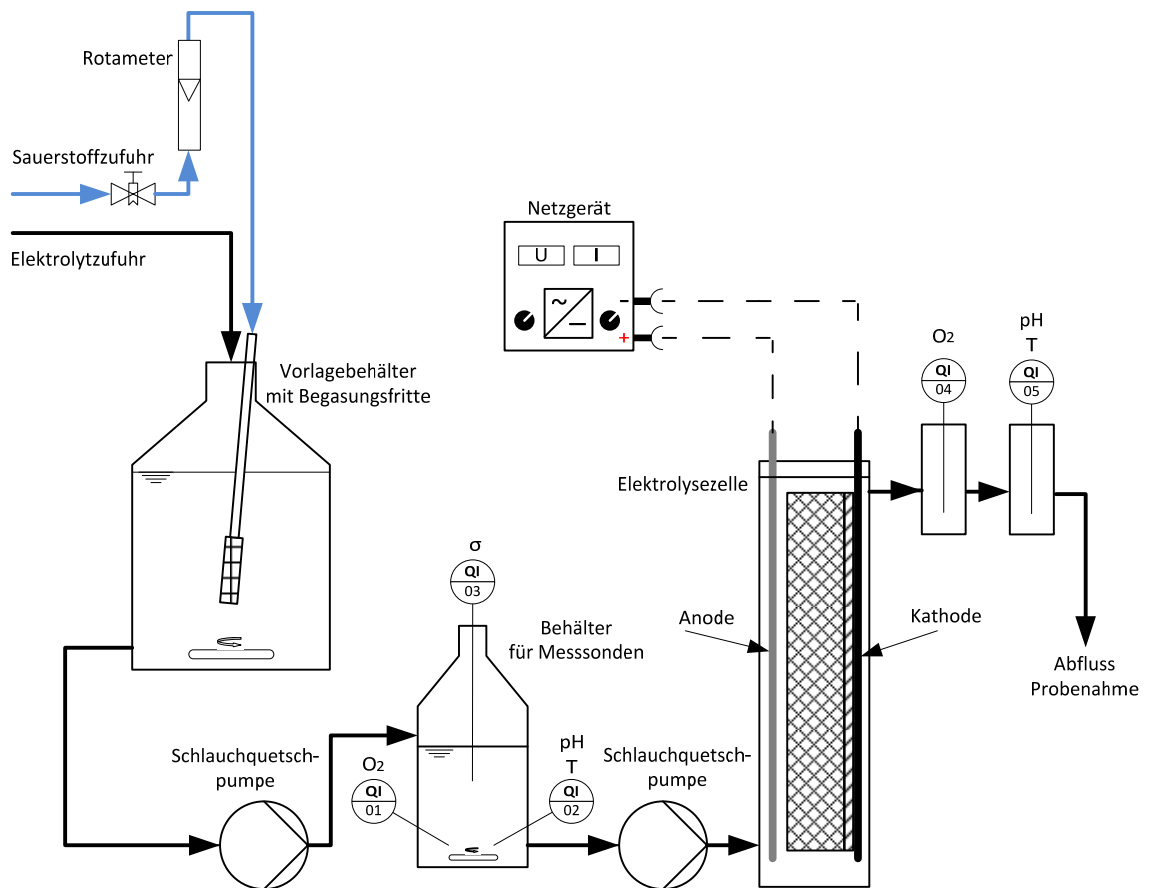


Abb. 7-2: Schema der Versuchsanlage zur in-situ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Generierung

### 7.2.3 Aufbau der Elektrolysezelle

Der elektrochemische Durchflussreaktor (Elektrolysezelle) von Electrocell besteht aus einem Spacer der für den notwendigen Abstand zwischen den Elektroden und für Raum des RVC-Schwammes sorgt. Die Breite des Spacers wird entsprechend der Schwammbreite variiert. Der RVC-Schwamm wird mit einem eingelegten dünnen Hartfilz an die CFC-Kathode angepresst. Kleinste Freiräume für mögliche Bypassströme wurden mit Hartfilz ausgefüllt. Als Anodenmaterial fand eine Bor-dotierte Diamantelektrode bzw. eine mit Iridiummischoxid beschichtete Titananode DSA (Dimensions-stabile Anode) Verwendung. Eine Verteilerplatte sorgt für eine gleichmäßige Durchströmung des RVC-Schwammes mit Elektrolyt. Die Strömungsrichtung ist von unten nach oben.

Die Darstellung der Zelle entspricht Abb. 6-3, jedoch in diesem Fall wird der RVC-Schwamm zusätzlich noch an die CFC-Kathode angepresst.

#### **7.2.4 Verwendetes Elektrodenmaterial**

- Anode: Bor-dotierte Diamantelektrode bzw. eine mit Iridiummischoxid beschichtete Titananode DSA (Dimensions-stabile Anode) (siehe Kap. 5.1.1)
- Kathode: CFC (2-D) in Kombination mit RVC (3-D) + Hartfilz zum Anpressen und Ausfüllen der Zwischenräume (siehe Kap.5.1.2)

### **7.3 Versuchsvorbereitung und prinzipielle Versuchsdurchführung**

Zu Beginn einer Versuchsreihe wurde jeweils eine Kalibrierung der Messeinrichtungen nach Bedienungsanweisung durchgeführt und für die Schlauchquetschpumpen eine Kalibrierkurve erstellt. Für die Versuche wurde entionisiertes Wasser verwendet, in welchem 0,05 mol/l Natriumsulfat gelöst wurde, um für ausreichend elektrische Leitfähigkeit zu sorgen [19]. Die Versuchslösung wurde mittels einer Fritte im Vorlagebehälter mit 600 l/h Reinsauerstoff bis zur Sättigung begast.

Die One-Pass-Bedingungen wurden für diese Versuche gewählt um konstante vergleichbare Startbedingungen zu erreichen. Um weitere Abweichungen der Startbedingungen, für Vergleiche der einzelnen Versuche untereinander, zu vermeiden, wurde der RVC-Schwamm vor jedem neuen Versuch kurz oxidiert. Durch die Oxidation wurden im RVC-Schwamm die sauerstoffaktiven Stellen aktiviert, mögliche Verunreinigungen entfernt und garantiert, dass sich kein Wasserstoffperoxid mehr im Versuchsaufbau befindet. Zahlreiche Vorversuche bezüglich Oxidation des RVC-Schwammes zeigten, dass bei 10 Minuten Oxidationszeit, 4 V Zellenspannung und 0,29 A Zellenstrom der RVC beschädigte Stellen an der Oberfläche aufweist (Abb. 7-3). Der Durchfluss lag bei 8 l/h. Mögliche Ursachen dafür sind in der zu hohen Oxidationsspannung, einem schlechten Kontakt zwischen CFC-Platte und RVC-Schwamm oder einer zu langen Oxidationszeit zu sehen. Für weitere Versuche wurden eine Oxidationszeit von 2-3 Minuten und eine Oxidationsspannung von 2V gewählt und für eine bessere Anpressung des RVCs wurde ein Hartfilz anstatt einem Kunststoffgitter (PP-Mesh) verwendet.



Abb. 7-3: RVC mit beschädigter Oberfläche

Zu Versuchsbeginn wurden die Pumpen mit der jeweiligen Durchflussgeschwindigkeit gestartet, die Energiezufuhr aktiviert und nach Versuchsplan geregelt. Eine Probe wurde nach jeweils 3 Minuten Versuchszeit am Ablaufstrom genommen und die Wasserstoffperoxid-Konzentration mittels Titration bzw. Messstreifen ausgewertet. Protokolliert wurde zusätzlich bei jeder Probenahme der pH-Wert, Sauerstoffkonzentration, Temperatur, Leitfähigkeit, Durchfluss, Zellenspannung und Zellenstromstärke.

## 7.4 Auswertung der Versuche

### 7.4.1 Vorversuche

In Vorversuchen mit einem RCV45 wurden Untersuchungen bezüglich der Unterschiede in der  $H_2O_2$ -Generierung zwischen gebrauchten und neuem RVC-Schwamm durchgeführt.

Dabei konnte unter Einhaltung von gleichen Versuchsbedingungen festgestellt werden, dass ein neuer RVC keine besseren Ergebnisse bezüglich der Wasserstoffperoxid-Generierung erzielt und somit keiner gebrauchtsbedingten Alterung unterliegt. (Tab. 11-12\_Anhang C)

Bei weiteren Vorversuchen mit einem RVC80 wurde die Begasung zwischen Luftsauerstoff und Reinsauerstoff variiert.

Dabei konnte mit Hilfe von zwei Sauerstoff-Messelektroden der Sauerstoffverbrauch ermittelt werden und so Rückschlüsse auf eine Sauerstoffproduktion in der Zelle durch Nebenreaktionen, gezogen werden. Variiert wurden hierbei weiters die Durchflussgeschwindigkeit und die Zellenstromstärke. Ziel war es eine maximale  $H_2O_2$ -Generierung bei maximalem  $O_2$ -Umsatz zu erlangen.

Die Ergebnisse dazu sind in Tab. 11-13\_Anhang C dargestellt.

## 7.4.2 Hauptversuche

### 7.4.2.1 Optimale RVC-Dicke

Zur Ermittlung der optimalen RVC-Materialdimension bezüglich  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Generierung wird im ersten Schritt die Schwammdicke eines RVC80 variiert.

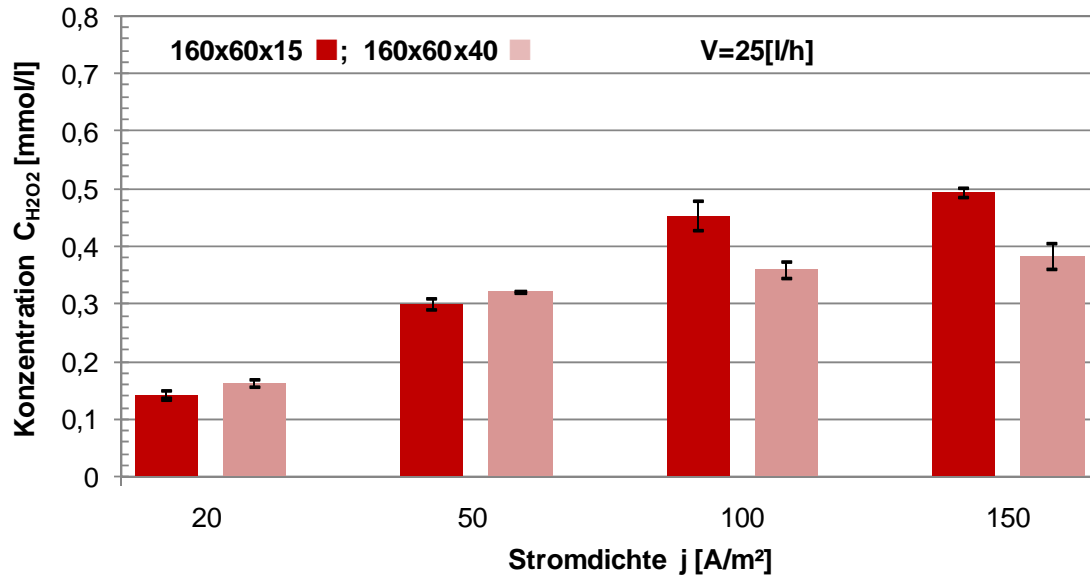


Abb. 7-4: Einfluss der RVC-Schwammdicke auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Generierung bei gleichem Durchfluss

(RVC80-Dimensionen 160x60x15 u. 160x60x40; Durchfluss 25[l/h]; Zellenstrom 20÷150 [A/m<sup>2</sup>]; Anode: Bor-dotierte Diamantelektrode; CFC-Kathode/RVC80; Leitfähigkeit des Elektrolyten  $\approx 9,7$  mS/cm)

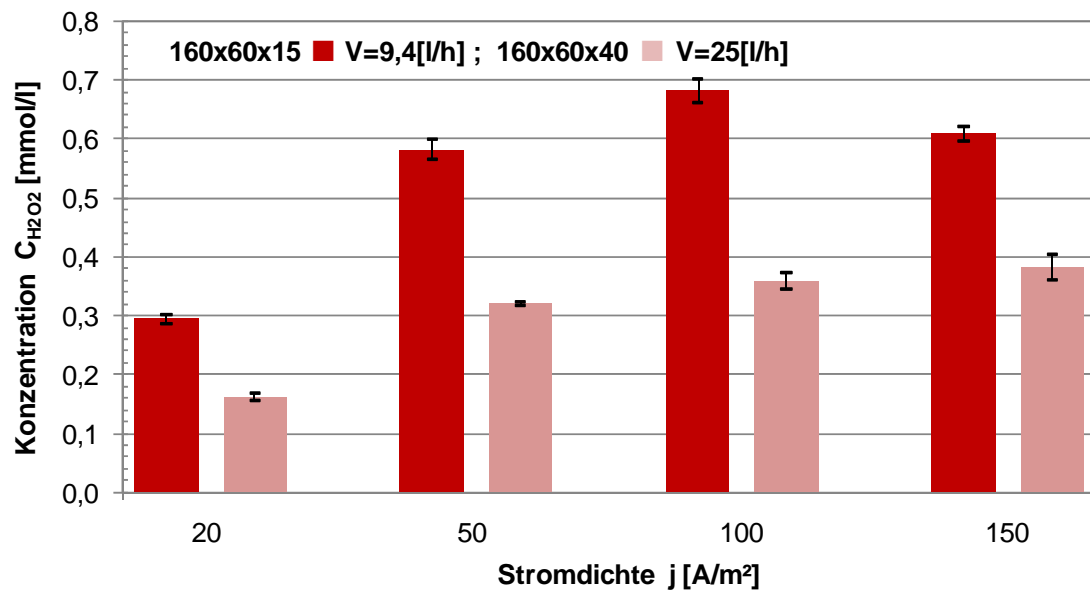


Abb. 7-5: Einfluss der RVC-Schwammdicke auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Generierung bei gleicher Verweilzeit

(RVC80-Dimensionen 160x60x15 u. 160x60x40; Durchfluss 9,4[l/h] u. 25[l/h]; Zellenstrom 20÷150 [A/m<sup>2</sup>]; Anode: Bor-dotierte Diamantelektrode; CFC-Kathode/RVC80; Leitfähigkeit des Elektrolyten  $\approx 9,7$  mS/cm)

Die zugehörigen Versuchsaufzeichnungen sind in Tab. 11-13\_Anhang C und Tab. 11-14\_Anhang C aufgelistet und dem Anhang C beigelegt.

Betrachtet man die Elektrolysezelle als Blackbox und vergleicht somit die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion in der Zelle bei gleichem Durchfluss (Abb. 7–4), so ist zu erkennen, dass bei niedrigen Stromdichten von 20 und 50  $\text{A}/\text{m}^2$  keine Unterschiede zwischen 15mm und 40mm RVC-Schwammdicke bestehen. Erst ab einer Stromdichte von 100  $\text{A}/\text{m}^2$  zeigt sich der 15 mm dicke RVC-Schwamm als die geeignetere Geometrie.

Der 15 mm dicke RCV80 erzielte dabei eine mittlere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von 0,49 mmol/L (16,78 mg/l) welches um 29,11% über dem des 40 mm dicken RVC liegt.

Eine Betrachtung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Generierung bei gleicher Verweilzeit des Elektrolyten im Reaktor wird Abb. 7–5 dargestellt. Dazu wurde der Durchfluss im Versuch mit dem 15mm dicken RVC80 auf 9,4 l/h verringert. Bei dieser Vergleichsbetrachtung ist der 15mm dicke RVC bereits bei 20  $\text{A}/\text{m}^2$  um  $\approx 0,32$  mmol/l ( $\approx 11$  mg/l) bezüglich der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Generierung, besser. Bei 100  $\text{A}/\text{m}^2$  liegt der maximale Unterschied von + 90% gegenüber dem 40mm dicken RVC80.

Damit kann die Aussage getroffen werden, dass durch einen breiteren RVC-Schwamm keine Verbesserung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Generierung erzielt werden kann.

Bei nachfolgenden Versuchen wurden dünnere Schwämme ( $\leq 15$  mm) verwendet und noch ein weiterer Vergleich zwischen 15mm und 8mm RVC-Schwammdicke gezogen. Hierfür wurden jedoch RVC100-Schwämme verwendet (Abb. 11–13\_Anhang C:).

Dabei konnte keine eindeutige Aussage getroffen werden, ob ein 8mm dicker RVC100 im Vergleich zu einem 15mm dicken RVC100 bessere Ergebnisse bezüglich  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Generierung liefert.

#### 7.4.2.2 Optimale RVC-Länge

Ein weiterer Optimierungsschritt sollte Auskunft über den Einfluss der RVC-Schwammlänge auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Generierung geben. Hierbei wurde die Länge eines 8mm dicken RVC100 und eines 15mm dicken RVC100 zwischen 120mm und 160mm variiert und bei Stromdichten von 100, 150 und 200  $\text{A}/\text{m}^2$  getestet.

Die Untersuchung mit einer Schwammdicke von 8 mm und Schwammlänge von 160mm zeigt bei 100 und 150  $\text{A}/\text{m}^2$  eine Steigerung von 9 und 16% und bei 200  $\text{A}/\text{m}^2$  eine Verbesserung um 42% gegenüber dem 120mm langen RVC auf. (Abb. 11–14\_Anhang C:)

In Untersuchung mit dem 15 mm dicken Schwamm kann nur bei geringer Stromdichte von 100  $\text{A}/\text{m}^2$  eine Verbesserung aufgezeigt werden. Diese beträgt +27% gegenüber dem 120mm langen RVC. (Abb. 11–15\_Anhang C:)

Die Ergebnisse zeigen im Gesamtbild betrachtet keine signifikanten Unterschiede bei der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Generierung zwischen den RVC-Schwammlängen 120 und 160mm.

### 7.4.2.3 Einfluss der RVC-Porendichte

Für abschließende Versuche wurde zwischen einem RVC100, RVC200 und RVC300 variiert und diese bei Stromdichten von 50, 100, 150 und (200) A/m<sup>2</sup> getestet.

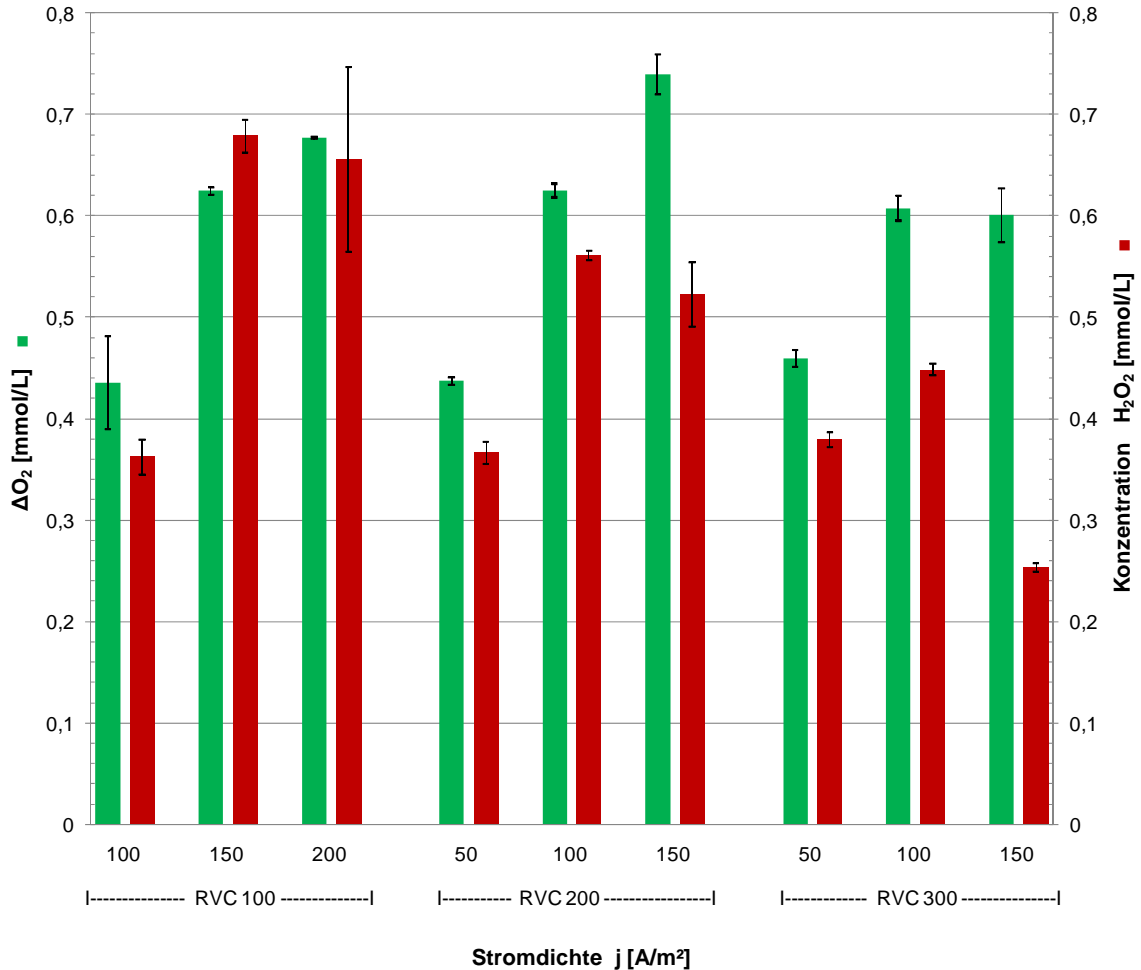


Abb. 7–6: Einfluss der RVC-Porendichte/spez. Dichte auf die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Generierung bei gleichem Durchfluss

(RVC-Dimension 160x60x15; Durchfluss 25[l/h]; Zellenstrom 20-150 [A/m<sup>2</sup>]; Anode Iridiummischoxid beschichtete Titananode DSA; CFC-Kathode/RVC(100, 200, 300); Leitfähigkeit des Elektrolyten ≈ 9,7 mS/cm)

Diese Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse (Abb. 7–6) zeigt, dass mit einem RVC200 und RVC300 bereits bei einer niedrigen Stromdichte von 50 A/m<sup>2</sup> jenes Ergebnis erzielt wird, welches mit einem RVC100 erst bei einer Stromdichte von 100 A/m<sup>2</sup> erreicht wird. Weiters geht aus diesen Experimenten hervor, dass der RVC200 bei einer Stromdichte von 100 A/m<sup>2</sup> im Vergleich zu RVC100 und RVC300 für die Wasserstoffperoxid-Generierung am besten geeignet ist. Ab einer Stromdichte von 150 A/m<sup>2</sup> erzielt der RVC100 gegenüber dem RVC200 ein um 30% besseres Ergebnis und gegenüber dem RVC300 ein um 168% besseres Ergebnis.

Der Maximalwert der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Generierung wurde mit einem RVC100 bei  $150 \text{ A/m}^2$  und mit einem Durchfluss von  $25 \text{ l/h}$  erreicht und liegt bei  $0,68 \text{ mmol/L}$  ( $23,09 \text{ mg/L}$ ).

Vergleicht man die erzielten Maximalwerte der einzelnen RVC-Schwämme, so ist zu erkennen, dass die jeweiligen Maximalwerte der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration bei zunehmender Porendichte sich zu höherer Stromdichte verschieben. So liegen zum Beispiel bei RVC80 (Abb. 7–4) und RVC100 die Maximalwerte bei  $150 \text{ A/m}^2$  und bei RVC200 und RVC300 bereits bei  $100 \text{ A/m}^2$ . Das erklärt sich damit, dass durch die geringere Porendichte des RVC-Schwammes sich der Strömungswiderstand erhöht, womit verstärkt mit Bypassströmungen zu rechnen ist. Weiters treten hier Elektrodenpotential-Unterschieden auf, da durch die höhere Dichte des Schwammes ein veränderter elektrischer Widerstand des Schwammes vorliegt und somit die elektrische Potentialverteilung senkrecht zur Elektrolyt-Strömungsrichtung einen veränderten Verlauf zeigt. Messtechnisch ist der Elektrodenpotential-Verlauf in einem RVC-Schwamm aufwendig zu ermitteln würde jedoch näheren Aufschluss über die aktive nutzbringende Elektrodentiefe bringen.

Eine von *C.J. Brown* [2] veröffentlichte Studie beschreibt die Vorgehensweise bei der Bestimmung der Stromverteilung in einer dreidimensionalen Elektrode. Seine Ergebnisse zeigen dabei, dass bei niedrigem Zellenstrom (Regime elektrodenübergangskontrolliert) kein Unterschied in der Stromverteilung über die Elektrodentiefe besteht. Bei steigendem Zellenstrom besteht jedoch sehr wohl ein signifikanter Unterschied, bei welchem sich das System in ein stofftransportkontrolliertes Regime verlagert.

Dies lässt sich zum einen auf die unterschiedliche Stofftransportrate über die RVC-Dicke zurückführen, wobei diese an der Plattenwand signifikant geringer ist. Zum anderen liegt es an der unterschiedlichen limitierenden Stromstärke. Diese variiert ebenfalls über die Schwammdicke und zeigt sich mit höherer Durchflussrate als noch ausgeprägter [2].



Um eine einheitliche Stromverteilung über die gesamte Elektrodenoberfläche und einen gleichmäßigen Potentialverlauf zwischen den Elektroden zu erlangen, sind nach *V.M. Schmidt* [28] folgende Einflussparameter zu berücksichtigen:

- Geometrie der Elektroden und des Reaktors
  - Die elektrisch aktive Elektrodenoberfläche sollte im Verhältnis zum Volumen des Reaktors optimiert und vergrößert werden.
- Elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten
- Kinetische Überspannung an jeder Elektrode
- Ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten
- Stofftransport an den Elektroden und im Reaktor (lokale Hydrodynamik)

Es wird weiters vermutet, dass die hohe Streuung der Messergebnisse (Abb. 7–6) durch entstandene Nebenprodukte bei der Generierung zurückzuführen sind und somit die Analyse mittels Titration beeinflusst haben können.

Durch die Ermittlung der Sauerstoffdifferenz kann gezeigt werden, dass bei einem RVC200 und RVC300 ein Großteil des verbrauchten Sauerstoffs nicht in die Wasserstoffperoxid-Produktion fließt, und somit in Nebenreaktionen, für diesen Anwendungsfall nicht nutzbringend verbraucht wird.

#### 7.4.2.4 Wirtschaftliche Betrachtung

Der Stromnutzungsgrad bezüglich  $H_2O_2$ -Generierung bei einem konstanten Durchfluss von 25 l/h wurde nach Gleichung 5-16 für die in Abb. 7-7 und Abb. 7-8 dargestellten Versuchsergebnissen, ermittelt. Dazu wurde ein stöchiometrischer Faktor der Elektronenübertragung aus der Reaktionsgleichung 5-11 von 2 (entspricht  $2e^-$  pro mol  $H_2O_2$ ), der jeweilige konstante Zellenstrom und der konstante Durchfluss berücksichtigt.

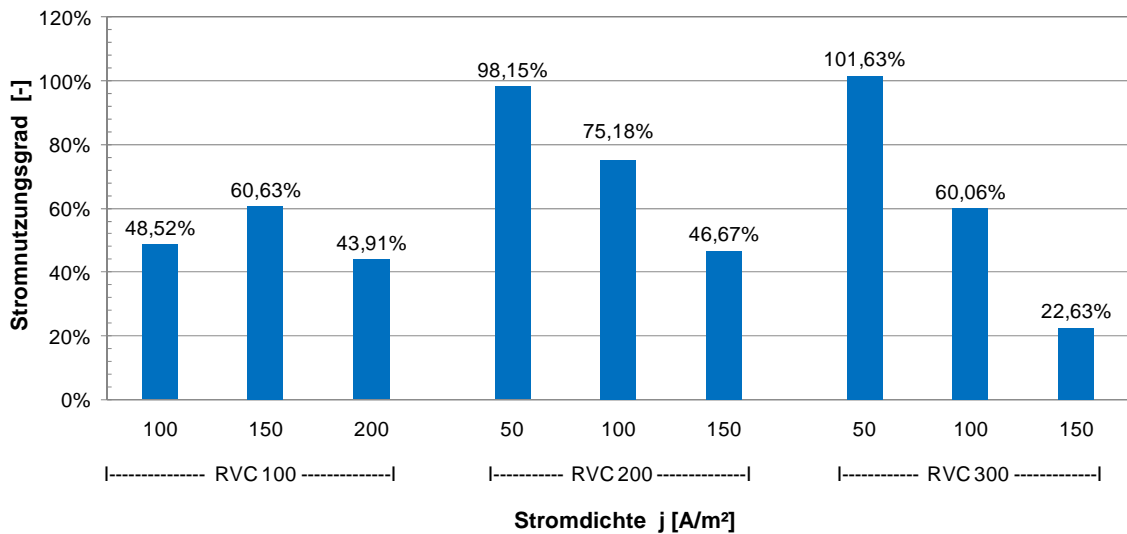


Abb. 7-7: Einfluss der Porendichte/spez. Dichte auf den Stromnutzungsgrad;  $V = 25$  l/h

(RVC-Dimension 160x60x15; Durchfluss 25[l/h]; Zellenstrom 20÷150 [ $A/m^2$ ]; Anode Iridiummischoxid beschichtete Titananode DSA mit  $A=0,01m^2$ ; CFC-Kathode/RVC(100, 200, 300); Leitfähigkeit des Elektrolyten  $\approx 9,7$  mS/cm)

Dabei ist erkennbar (Abb. 7-7), dass der Stromnutzungsgrad mit einem RVC200 und einem RVC300 bei einer niedrigen Stromdichte von 50  $A/m^2$  circa 100% beträgt. Bei einer Verdoppelung beziehungsweise Verdreifachung der Stromdichte ist mit diesen beiden Elektroden eine deutliche Abnahme erkennbar, wobei der Stromnutzungsgrad bei einem RVC300 stärker abnimmt. Der RVC100 erreicht seinen maximalen Stromnutzungsgrad von 60,63% erst bei einer Stromdichte von 150  $A/m^2$ .

Eine weitere Versuchsreihe (Abb. 7-8) bei einem Durchfluss von 50 L/h hat gezeigt, dass sich mit einem RVC100 der Stromnutzungsgrad deutlich verbessert und der Maximalwert von 98,7% bereits bei 100 $A/m^2$  erreicht wird. Eine weitere Erhöhung der Stromdichte zeigt wiederum eine deutliche Abnahme des Stromnutzungsgrades.

Eine geringe Erhöhung ist mit einem RVC200 erkennbar. Dabei erhöhte sich der Stromnutzungsgrad bei einer Verdoppelung des Durchflusses auf 50 l/h und bei einer Stromdichte von 150 A/m<sup>2</sup>, von 46,47% auf 61,97%.

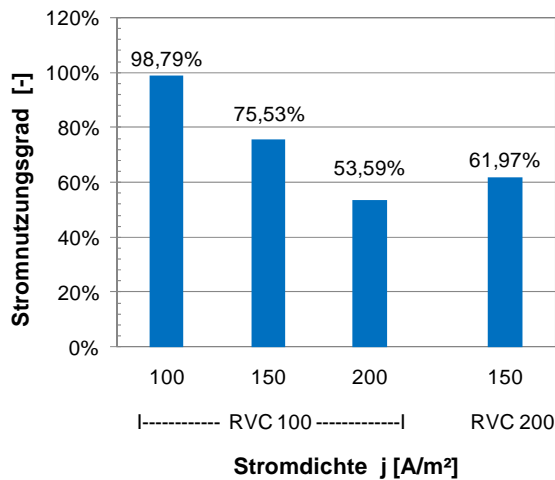


Abb. 7–8: Einfluss der RVC-Porendichte/spez. Dichte auf den Stromnutzungsgrad; V= 50l/h

(RVC-Dimension 160x60x15; Durchfluss 25[l/h]; Zellenstrom 20÷150 [A/m<sup>2</sup>]; Anode Iridiummischoxid beschichtete Titananode DAS mit A=0,01m<sup>2</sup>; CFC-Kathode/RVC(100, 200, 300); Leitfähigkeit des Elektrolyten ≈ 9,7 mS/cm)

Diese Werte des Stromnutzungsgrades beziehen sich auf kontinuierlich generierte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen in einem Konzentrationsbereich bis 25 mg/L und lassen eine Vergleichbarkeit mit großtechnisch erzeugten hochkonzentrierten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen nur bedingt zu.

Ein geeigneter Vergleichswert, welcher jedoch aus dem Jahr 1994 stammt, wurde in der Literatur *M. Schmidt* (Seite 463) [28] publiziert. Dabei wird in einem Festbettreaktor mit 2 mol dm<sup>-3</sup> NaOH eine Stromausbeute für die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Generierung von 100% erreicht.

## 7.5 Fazit experimenteller Teil II: In-situ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Generierung

- Aus den Versuchsergebnissen und den Berechnungen bezüglich Stromnutzungsgrad lassen sich Generierungsunterschiede durch eine Erhöhung der Stromdichte oder des Durchflusses erkennen.
- Es konnte durch die elektrochemische in-situ Wasserstoffperoxid-Generierung eine maximale H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration von 23,09 mg/L (0,68 mmol/L) mit einem RVC100 bei einem Durchfluss von 25 L/h und einer Stromdichte von 150 A/m<sup>2</sup> erzielt werden
- Bestätigen lässt sich, dass durch die Variation der RVC-Porendichte starke Generierungsunterschiede zwischen den Materialien (RVC100, RVC200, RVC300) zu erkennen sind, wobei diesbezüglich der RVC200 zu favorisieren ist.
- Bezüglich RVC-Dimension zeigt die Untersuchung keine Generierungsunterschiede zwischen der RVC-Länge 120mm und 160mm.
- Die Untersuchungen bezüglich der RVC-Breite zeigen, dass durch einen breiteren RVC-Schwamm (15mm → 40mm) keine Verbesserung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Generierung erzielt werden kann.
- Der maximale Stromnutzungsgrad der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Generierung lag mit einem RVC200 und einem RVC300 bei einer niedrigen Stromdichte von 50 A/m<sup>2</sup> und einem Durchfluss von 25 l/h, bei circa 100% und fiel bei weiterer Steigerung der Stromdichte stark ab. Eine Verbesserung im Stromnutzungsgrad durch Verdoppelung des Durchflusses konnte mit einem RVC100 nachgewiesen werden. Dabei wurde der Maximalwert von 98,7% bereits bei 100A/m<sup>2</sup> erzielt welcher zuvor 60,63% betrug und bei einer Stromdichte von 150 A/m<sup>2</sup> erreicht wurde.
- Eine genaue limitierende Stromstärke, ab welcher der Stromnutzungsgrad stark abfällt, kann für eine 3D-Elektrode berechnen werden, jedoch ist dafür die genaue Kenntnis der inneren Oberfläche, eine Ermittlung des Stofftransportkoeffizienten und eine Messung der Potentialverteilung im Schwamm erforderlich [26] und war nicht Teil dieser Arbeit.

## 8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die anodische Oxidation von 1,4-Dioxan, Aceton, Ethanol, THF, über den COD und die TOC-Abnahme untersucht. Es wurden Experimente in einem Durchflussreaktor durchgeführt.

Die Untersuchung des spezifischen Stoffabbaus mit unterschiedlichen Anodenmaterialien zeigte anhand des Abbauverhaltens der primär untersuchten Komponente 1,4-Dioxan, dass die Bor-dotierte Diamantanode im Vergleich mit der IrOx- und der platinieren Titan-Elektrode die geeignetste Elektrode für den spezifischen Stoffabbau ist. Mit dieser Elektrode wurde bereits bei einer Ladungsdichte von  $3,2 \text{ AhL}^{-1}$  der geforderte 90%ige 1,4-Dioxan-Abbau erreicht. Vergleiche bezüglich CSB-Abbau bestätigen ebenfalls das Oxidationspotential der Bor-dotierten Diamantanode.

Das Abbauverhalten von 1,4-Dioxan an der BDD-Elektrode konnte durch Bestimmung der Reaktionskinetik mit einem Geschwindigkeitsgesetz nullter und nach einem Regimewechsel mit erster Ordnung charakterisiert werden.

Um die Abbaucharakteristik der gesamten Belastung an oxidierbaren beziehungsweise organischen Stoffen feststellen zu können, wurde eine Versuchsreihe zur anodischen Oxidation mit einer BDD-Elektrode durchgeführt. Diese Untersuchung zeigte, dass mit einer Ladungsdichte von  $170 \text{ AhL}^{-1}$  eine Totalmineralisation eines mit  $33000 \text{ mg COD/L}$  belasteten Abwassers möglich ist. Dies kann mit unterschiedlichen Stromdichten erreicht werden.

Eine Gegenüberstellung von TOC-Wert und COD-Wert bestätigt, dass es durch die simultane Abnahme dieser Summenparameter zu einer Totalmineralisation zu  $\text{CO}_2$  kommt. Durch die Berechnung und Darstellung des Oxidationsstatus bestätigt sich eine komplette Oxidation (direkte Mineralisation) ohne verstärkte Zwischenproduktbildung.

Mit Hilfe einer Modellierung anhand der Mineralisation und des Stromnutzungsgrades konnte das Stoffabbauverhalten der experimentellen Untersuchungen bestätigt werden und dabei der jeweilige Übergang von stromlimitiertem in den stofftransportlimitierten Bereich ermittelt werden.

Es wurde festgestellt, dass der oxidative Schadstoffabbau in einer Elektrolysezelle mit einer BDD-Elektrode möglichst lange im stromlimitierten Bereich stattfinden soll, damit ein Abbau mit maximalem Stromnutzungsgrad erfolgt und ein Optimum der Flächen-Zeit-Leistung bei der jeweiligen Stromdichte vorliegt.

Die berechneten Flächen-Zeit-Leistungen zu den experimentellen Untersuchungen zeigen, dass durch eine Erhöhung der Stromdichte eine signifikante Verbesserung der Flächen-Zeit-Leistung erzielt wird, jedoch unter Einbußen im Stromnutzungsgrad.

Für ein Scale-up muss jeder Anwendungsfall individuell betrachtet werden. Dabei ist ein Optimum aus Stromdichte, Elektrodenfläche, Elektrodenstandzeit, Betriebs- und Investitionskosten zu finden.

Im zweiten experimentellen Teil dieser Arbeit, der elektrochemischen in-situ Wasserstoffperoxid-Generierung an einem dreidimensionalen RVC-Schwamm, konnte ein  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Maximalwert von 23,09 mg/L (0,68 mmol/L) mit einem RVC100 bei einem Durchfluss von 25 L/h und einer Stromdichte von 150 A/m<sup>2</sup> erzielt werden. Diese Versuche wurden im One-Pass-Betrieb mit Sauerstoffbegasung durchgeführt.

Bestätigen lässt sich durch diese Untersuchungen, dass durch die Variation der RVC-Porendichte starke Generierungsunterschiede zwischen den Materialien (RVC100, RVC200, RVC300) zu erkennen sind, wobei diesbezüglich der RVC200 zu favorisieren ist.

Es konnten keine Generierungsunterschiede zwischen der RVC-Länge 120mm und 160mm festgestellt werden. Durch eine Variation der RVC-Breite wurde festgestellt, dass durch einen breiteren RVC-Schwamm (15mm → 40mm) keine Verbesserung in der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Generierung erzielt werden kann.

Berechnungen mit Hilfe der Versuchsdaten zeigen, dass für eine Wasserstoffperoxid-Generierung ein Stromnutzungsgrad von 100% abhängig von der Porendichte, dem Durchfluss und der Stromdichte erzielt werden kann. Dies bezieht sich jedoch auf eine Generierung von niedrig konzentrierten Lösungen mit circa 12 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /L.

## 9 Verzeichnisse

### 9.1 Literaturverzeichnis

- [1] **Adams, C.:** Oxidation and Biodegradability Enhancement of 1,4-Dioxane Using Hydrogen Peroxide and Ozone; *Environ Sci. Technol.*, Vol. 28, No. 11, (1994), S. 1812–1818.
- [2] **Brown, C.J.:** Studies of three-dimensional electrodes in the FM01-LC laboratory electrolyser, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, (1994), S. 95–106.
- [3] **Cabezan A.:** Electrochemical Treatment of Landfill Leachates Using a Boron-Doped Diamond Anode; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, (2006), S. 1439–1446.
- [4] **De Clercq, J.:** Electrochemical oxidation of 1,4-dioxane at boron-doped diamond electrode; *Wiley Interscience*, DOI 10.1002/jctb.2415, 11.05.2010
- [5] **Coleman, H.:** Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO<sub>2</sub> based photocatalytic and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV processes; *Science Direct, Journal of Hazardous Materials*, 146, (2007), S. 496–501.
- [6] **Friedrich, J. M.:** Reticulated vitreous carbon as an electrode material; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 561 (2004); S. 203–217
- [7] **Jong, Y.:** Anodic oxidation of 1,4-Dioxane on boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment; *Journal of Hazardous Materials*, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Kaist, Daejeon, Korea, (2010)
- [8] **Jung Ho, S.:** A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide; *elsevier Water Research*, 38 (2004), S. 2596–2604
- [9] **Kishimoto, N.:** Ozonation combined with electrolysis of 1,4-dioxane using a two-compartment electrolytic flow cell with solid electrolyte; *Science Direct, Water Research* 42 (2008), S. 379–385
- [10] **Kraft, A.:** Dotierte Diamantelektroden – neue Trends und Entwicklungen; *Galvanotechnik*, 11 (2008); S. 2808–2816
- [11] **Kraft, A.:** Electrochemical Water Disinfection; A Short Review; *Electrodes using Platinum group metal oxides*; Gesimat GmbH, DOI: 10.1595/147106708X329273
- [12] **Lam, S.:** The role of copper (II) ions in the photocatalytic oxidation of 1,4-dioxane; *Science Direct, Journal of Molecular Catalysis A*, Chemical 278 (2007); S. 152–159
- [13] **Martha, O.:** Treatment Technologies for 1,4-Dioxane: Fundamentals and Field Applications; *Office of Solid Waste, EPA-542-R-06-009* (2006);

- 
- [14] **Qiang, Z.:** Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions; *Water Research*, 36 (2002); S. 85–94
- [15] **Schmalz, V.:** Diamantelektroden in der dezentralen Abwasserbehandlung – elektrochemischer Abbau des chemischen Sauerstoffbedarfs organisch hochbelasteter Härtereiabwässer; *Dezentrale Abwasserbehandlung; Chemie Ingenieur Technik*, 2008, 80, No. 10
- [16] **Erg aerospace:** Reticulated vitreous Carbon; A new form of Carbon; 2009; Materialdatenblatt; Ergaerospace Online verfügbar unter <http://www.ergaerospace.com>; Stand: 22.05.2010
- [17] **Breuer, R.:** Reaktionen von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid in fluviatilen Sedimenten zur aeroben in situ Schadstoffeliminierung; Dissertation; Betreut von Nüesch R.; Universität Karlsruhe; Institut für Technische Chemie; 2004
- [18] **Gangl, W.:** Advanced oxidation processes (AOPs / AEOPs); Grundlagen, Verfahrensvergleich und -Entwicklung am Beispiel des Komplexbildners Ethylendiamintetraacetat (EDTA); Dissertation; Betreut von M. Siebenhofer; Technische Universität Graz; Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik; 2006
- [19] **Häuslbauer, C.:** Spezielle Verfahren in der Abwasserreinigung, photochemische und elektrochemische Methoden; Dissertation; Betreut von Siebenhofer M., Technische Universität Graz, Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik; 2009
- [20] **Marselli, B.:** Electrochemical oxygen transfer reaction on synthetic Boron-doped diamond thin film electrode; Dissertation; Betreut von C. Comninellis, l'Université de Genève, Suisse; 2004
- [21] **Putz, B.:** Elektrooxidation N- und O-substituierter Kohlenwasserstoffe; Betreut von Siebenhofer M.; Montanuniversität Leoben; Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes; 2007
- [22] **Raffalt, S.:** AOP - Photochemische und Elektrochemische Oxidation von Alkoholen; Diplomarbeit; Betreut von Siebenhofer M., Technische Universität Graz, Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik; 2008
- [23] **Siebenhofer, M.:** Reaktionstechnik 1+2; Vorlesungsskript; Technische Universität Graz, Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik; 2007



- [24] **Zelenka, J.:** Elektrochemical Advanced Oxidation Prozesses EAOPs; Verfahrenstechnische Grundlagen für die Prozessauslegung; Dissertation; Betreut von M. Siebenhofer, Technische Universität Graz, Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik; 2006
- [25] **Bard, Allen J.;** Faulkner, Larry R.: Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications; Wiley, J.; 2001
- [26] **Cominellis, C.;** Chen, G.: Electrochemistry for the Environment; 1. Ed. New York: Springer; 2007
- [27] **Gujer, W.:** Siedlungswasserwirtschaft;. 3., bearbeitete Auflage. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2007
- [28] **Schmidt, Volkmar M.:** Elektrochemische Verfahrenstechnik;. Grundlagen Reaktionstechnik Prozeßoptimierung; Weinheim; Wiley-VCH, 2003
- [29] **Haenni,W.,** et al: Industrial applications of diamond electrodes; Semiconduct. Semimet. 77, (2004), 149–196.
- [30] **Oppenländer, T.:** Photochemical purification of water and air; Advanced Oxidation Processes (AOPs): principles, reaction mechanisms, reactor concepts; Weinheim, Wiley-VCH; 2003
- [31] **Kraft A.,** at al.; Electrochemical water disinfection; Hypochlorit production from very dilute chloride solutions; J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 861-868
- [32] **Buxton, G.V.,** C. Greenstock, W.P. Hellman, and A.B. Ross: Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ ) in aqueous solution. Journal of Physical and Chemical Reference Data. 17(2), 513-886, 1988
- [33] **Carberry, J.,** Benzing, T: Peroxide Pre-Oxidation of Recalcitrant Toxic Waste to Enhance Biodegradation; Water Science Technology. Vol. 23, 367-376; 1991
- [34] **NIST Chemistry WebBook;** NIST Standard Reference Database Number 69; National Institute of Standards and Technology, 2008, URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry>; Stand: 22.10.2010
- [35] **Hoinkis, L.,** Lindner E: Chemie für Ingenieure; Zwölfte Auflage; Weinheim; Wiley-VCH; 2001
- [36] **Römpp:** Römpp online, Version 3.8, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2010
- [37] Siebenhofer, M. (2006): Chemisch-/thermische Abwasserreinigung; Vorlesungsskript; 5. Auflage; Technische Universität Graz, Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik;

- 
- [38] **Contrearas, M.:** Einfluss von Puffersubstanzen und Antioxidantien auf den Mechanismus und die Kinetik der Oxidation von p-Phenylendiaminen durch Peroxodisulfat;. Dissertation;. Betreut von Häder D., Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg; 2006
- [39] **Ilea P., Dorneanu S., Popescu I.C.:** Electrosynthesis of hydrogen peroxide by partial reduction of oxygen in alkaline media. Part II: Wall-jet ring disc electrode for electroreduction of dissolved oxygen on graphite and glassy carbon, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 30: p 187-192, 2000
- [40] **Kornienko V.G., Chaenko V.N., Vasil'eva S.I., Kornienko L.V.:** Indirect Electrooxidation of Organic Substrates by Hydrogen Peroxide Generated in an Oxygen Gas-Diffusion Electrode, Russian Journal of Electrochemistry, Vol. 40, No. 2: p 148-152, 2004
- [41] **Menapace, H.:** Behandlungsverfahren für Arzneimittel und Industriechemikalien in Abwässern; Im Auftrag des Umweltbundesamt; Antragsnummer A600760; 11.10.2010
- [42] **Ebert, H.:** Elektrochemie – Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten; 2.Auflage; Würzburg: Vogel; ISBN: 3-8023-0031-9; 1979
- [43] **Michaud, P.-A., Panizza, M., Ouattara, L., Diaco, T., Foti, G. and Comninellis, Ch.:** Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes; J. Appl. Electrochem. 33; 151–154; 2003
- [44] **Michaud, P.-A., Mahe, E., Haenni, W., Perret, A. and Comninellis, Ch.:** Preparation of peroxodisulfuric acid using boron-doped diamond thin film electrodes; Electrochem. Solid-State Lett. 3; 77–79.; 2000
- [45] **Kraft, A.; Stadelmann, M.; et.al.:** Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process; Journal of Hazardous Materials; Volume 103; Issue 3; 247-261; 2003
- [46] **Mevius, W.:** Desinfektion; eingesehen am: 1.11.2010  
<http://www.der-brunnen.de/wasser/desinfektion/desinfektionneu.htm>

## 9.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2–1:	Gegenüberstellung von unterschiedlichen Technologien der Abwasseraufbereitung .....	4
Abb. 3–1:	Aufbau einer Elektrochemischen Zelle [28] .....	8
Abb. 3–2:	Clark-Meßzelle [36].....	16
Abb. 4–1:	Kalibrierkurve GC-Analyse.....	21
Abb. 5–1:	Iridiumoxid beschichtete Titanelektrode.....	30
Abb. 5–2:	Reticulated virtous Carbon RVC .....	32
Abb. 5–3:	Porenstruktur [16] .....	33
Abb. 5–4:	Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt.....	37
Abb. 5–5:	Dissoziation der unterchlorigen Säure in Abhängigkeit vom pH-Wert [46] .....	43
Abb. 5–6:	Abhängig der erzeugten Menge an freien Chlor vom Chloridgehalt der Lösung; Stromausbeute .....	44
Abb. 5–7:	Elektrochemische Oxidation an aktiver und nichtaktiver Anode .....	45
Abb. 5–8:	Zusammenhang zwischen Stromdichte und Oxidationspotential .....	46
Abb. 6–1:	Versuchsaufbau EAOP .....	54
Abb. 6–2:	Schema der elektrochemischen Versuchsanlage.....	55
Abb. 6–3:	Elektrochemische Zelle.....	56
Abb. 6–4:	Abbauverlauf der organischen Abwassersubstanzen an BDD-Anode .....	60
Abb. 6–5:	Abbauverlauf der organischen Abwassersubstanzen 1,4-Dioxan an BDD-/Pt-Anode .....	61
Abb. 6–6:	CSB-Abbau an BDD-/Pt-Anode .....	62
Abb. 6–7:	CSB-Änderung an BDD-/IrOX-Anode .....	63
Abb. 6–8:	Abbauverlauf von 1,4-Dioxan; Stromnutzungsgrad .....	66
Abb. 6–9:	Versuchsauswertung CSB-Abbau .....	68
Abb. 6–10:	Reaktionsfortschritt .....	70
Abb. 6–11:	Durchschnittliche Oxidationsstufe (OS) .....	71
Abb. 6–12:	Vergleich realer CSB-Abbau mit COD-ICE-Modell.....	72
Abb. 6–13:	Vergleich Stromnutzungsgrad real mit COD-ICE-Modell.....	73
Abb. 6–14:	Gesamtüberblick: Vergleich realer CSB-Abbau mit COD-ICE-Modell.....	74
Abb. 6–15:	Gesamtüberblick: Vergleich Stromnutzungsgrad real mit COD-ICE-Modell.....	76
Abb. 6–16:	Modell Bereiche .....	77
Abb. 6–17:	Sauerstoffkonzentration bei CSB-Abbauversuch.....	79
Abb. 6–18:	Spezifischer Energiebedarf und Abbaurrate bei unterschiedlichen Stromdichten .....	81
Abb. 7–1:	Laborversuchsanlage für die Generierung von Wasserstoffperoxid .....	86
Abb. 7–2:	Schema der Versuchsanlage zur in-situ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Generierung .....	87
Abb. 7–3:	RVC mit beschädigter Oberfläche .....	89
Abb. 7–4:	Einfluss der RVC-Schwammdicke auf die H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Generierung bei gleichem Durchfluss .....	90
Abb. 7–5:	Einfluss der RVC-Schwammdicke auf die H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Generierung bei gleicher Verweilzeit .....	90
Abb. 7–6:	Einfluss der RVC-Porendichte/spez. Dichte auf die H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Generierung bei gleichem Durchfluss .....	93
Abb. 7–7:	Einfluss der Porendichte/spez. Dichte auf den Stromnutzungsgrad; V= 25l/h .....	96
Abb. 7–8:	Einfluss der RVC-Porendichte/spez. Dichte auf den Stromnutzungsgrad; V= 50l/h.....	97
Abb. 11–1_Anhang A:	Versuchsergebnisse_Abbauversuch mit IrOx-Elektrode bei 1000 A/m <sup>2</sup> .....	X
Abb. 11–2_Anhang A:	Versuchsergebnisse_Abbauversuch mit IrOx-Elektrode bei 500 A/m <sup>2</sup> .....	XI
Abb. 11–3_Anhang A:	Versuchsergebnisse_Abbauversuch mit BDD-Elektrode bei 500 A/m <sup>2</sup> _high-CSB .....	XII
Abb. 11–4_Anhang A:	Versuchsergebnisse_Abbauversuch mit BDD-Elektrode bei 500 A/m <sup>2</sup> _low-CSB.....	XIII
Abb. 11–5_Anhang A:	Versuchsergebnisse_Abbauversuch mit BDD-Elektrode bei 1000 A/m <sup>2</sup> .....	XIV
Abb. 11–6_Anhang A:	Versuchsergebnisse_Abbauversuch mit BDD-Elektrode bei 2000 A/m <sup>2</sup> .....	XV
Abb. 11–7_Anhang A:	Versuchsergebnisse_Abbauversuch mit BDD-Elektrode bei 3000 A/m <sup>2</sup> .....	XVI
Abb. 11–8_Anhang A:	pH-Wert bei CSB-Abbauversuchen.....	XVII
Abb. 11–9_Anhang B:	Versuchsergebnisse_Abbauversuch (Nr. 14) mit BDD-Elektrode bei 80 A/m <sup>2</sup> .....	XVIII
Abb. 11–10_Anhang B:	Versuchsergebnisse_Abbauversuch (Nr. 15) mit IrOx-Elektrode bei 80 A/m <sup>2</sup> .....	XIX

Abb. 11–11_Anhang B:	Versuchsergebnisse_Abbauversuch (Nr. 18) mit platinierter Titan-Elektrode bei 80 A/m <sup>2</sup> .....XX
Abb. 11–12_Anhang B:	Versuchsergebnisse_Abbauversuch (Nr. 21) mit BDD-Elektrode bei 500 A/m <sup>2</sup> .....XXI
Abb. 11–13_Anhang C:	Einfluss der RVC-Schwammdicke auf die H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Generierung mit RVC100 .....XXXIV
Abb. 11–14_Anhang C:	Einfluss der RVC-Schwammlänge auf die H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Generierung .....XXXV
Abb. 11–15_Anhang C:	Einfluss der RVC-Schwammdicke auf die H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Generierung bei gleicher Verweilzeit.....XXXV

### 9.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 4-1:	GC Peakfläche – Konzentration.....	21
Tab. 4-2:	Allgemeine Stoffdaten von 1,4-Dioxan [34] .....	25
Tab. 4-3:	Allgemeine Stoffdaten von Essigsäure [34] .....	25
Tab. 4-4:	Allgemeine Stoffdaten von Tetrahydrofuran (THF) [34] .....	25
Tab. 4-5:	Allgemeine Stoffdaten von Aceton [34].....	26
Tab. 4-6:	Allgemeine Stoffdaten von Natriumsulfat [34].....	26
Tab. 4-7:	Allgemeine Stoffdaten von Wasserstoffperoxid .....	26
Tab. 4-8:	Allgemeine Stoffdaten von Schwefelsäure [34] .....	27
Tab. 4-9:	Allgemeine Stoffdaten von Natriumhydroxid [34].....	27
Tab. 4-10:	Allgemeine Stoffdaten von Kaliumpermanganat [34] .....	27
Tab. 4-11:	Allgemeine Stoffdaten von Natriumoxalat [34] .....	28
Tab. 4-12:	Allgemeine Stoffdaten von Mangan(II)-sulfat · H <sub>2</sub> O [34] .....	28
Tab. 5-1:	Oxidationspotential von Anoden-Materialien in sauren Medien.....	47
Tab. 6-1:	Zusammensetzung der Versuchslösung.....	57
Tab. 6-2:	Versuchsaufzeichnungen am Versuch mit BDD-Anode .....	58
Tab. 6-3:	GC-Auswertung 1,4-Dioxan-Abbau mit BDD-Anode .....	59
Tab. 6-4:	Versuchsergebnisse des Abbauersuchs mit BDD-Elektrode bei 500 A/m <sup>2</sup> .....	65
Tab. 6-5:	GC-Auswertung 1,4-Dioxan-Abbau mit BDD-Elektrode bei 500 A/m <sup>2</sup> .....	66
Tab. 6-6:	Fitfunktion/Geschwindigkeitsgesetz.....	67
Tab. 6-7:	Versuchsüberblick CSB-Abbau.....	68
Tab. 6-8:	Versuchsergebnisse CSB-Abbau .....	69
Tab. 6-9:	Modell-Grenzwerte CSB <sub>lim</sub> , Q <sub>lim</sub> und t <sub>cr</sub> .....	75
Tab. 6-10:	Mittlere Flächen-Zeit-Leistung - CSB-Abbau.....	82
Tab. 6-11:	Scale-up zur Pilotanlage.....	83
Tab. 11-1_Anhang A:	Versuchsaufzeichnungen Abbauersuch mit IrOx-Elektrode bei 1000 A/m <sup>2</sup> .....	X
Tab. 11-2_Anhang A:	Versuchsaufzeichnungen Abbauersuch mit IrOx-Elektrode bei 500 A/m <sup>2</sup> .....	XI
Tab. 11-3_Anhang A:	Versuchsaufzeichnungen Abbauersuch mit BDD-Elektrode bei 500 A/m <sup>2</sup> _high-CSB .....	XII
Tab. 11-4_Anhang A:	Versuchsaufzeichnungen Abbauersuch mit IrOx-Elektrode bei 500 A/m <sup>2</sup> _low-CSB .....	XIII
Tab. 11-5_Anhang A:	Versuchsaufzeichnungen Abbauersuch mit BDD-Elektrode bei 1000 A/m <sup>2</sup> .....	XIV
Tab. 11-6_Anhang A:	Versuchsaufzeichnungen Abbauersuch mit BDD-Elektrode bei 2000 A/m <sup>2</sup> .....	XV
Tab. 11-7_Anhang A:	Versuchsaufzeichnungen Abbauersuch mit BDD-Elektrode bei 3000 A/m <sup>2</sup> .....	XVI
Tab. 11-8_Anhang B:	Versuchsaufzeichnungen Abbauersuch (Nr. 14) mit BDD-Elektrode bei 80 A/m <sup>2</sup> .....	XVIII
Tab. 11-9_Anhang B:	Versuchsaufzeichnungen Abbauersuch (Nr. 15) mit IrOx-Elektrode bei 80 A/m <sup>2</sup> .....	XIX
Tab. 11-10_Anhang B:	Versuchsaufzeichnungen Abbauersuch (Nr. 18) mit Pt/Titan-Elektrode bei 80 A/m <sup>2</sup> .....	XX
Tab. 11-11_Anhang B:	Versuchsaufzeichnungen Abbauersuch (Nr. 21) mit BDD-Elektrode bei 500 A/m <sup>2</sup> .....	XXI
Tab. 11-12_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H10; RVC45.....	XXII
Tab. 11-13_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H11; RVC80.....	XXIII
Tab. 11-14_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H12; RVC80.....	XXIV
Tab. 11-15_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H13_1-2; RVC80.....	XXV
Tab. 11-16_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H13_3-7; RVC80.....	XXVI
Tab. 11-17_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H13_8-12; RVC80.....	XXVII
Tab. 11-18_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H13_13-17; RVC80.....	XXVIII
Tab. 11-19_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H13_18-22; RVC80.....	XXIX
Tab. 11-20_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H13_23-27; RVC80.....	XXX
Tab. 11-21_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H13_28-31; RVC80.....	XXXI
Tab. 11-22_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H14_1-3; RVC100.....	XXXII
Tab. 11-23_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H14_4-6; RVC100.....	XXXII
Tab. 11-24_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H14_7-9; RVC100.....	XXXIII

Tab. 11-25_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H14_10-12; RVC100.....	XXXIII
Tab. 11-26_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H14_13-15; RVC100.....	XXXIV
Tab. 11-27_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H15_7-13; RVC200.....	XXXVI
Tab. 11-28_Anhang C:	Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H15_15-18; RVC300.....	XXXVII
Tab. 11-29_Anhang C:	Materialeigenschaften RVC.....	XXXVIII

## 10 Nomenklatur

### Symbole:

$\rho_{AT}$	Flächen-Zeit-Leistung	[kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]
$E_{Sp}$	spezifischen Energieverbrauchs	[kWh kg <sup>-1</sup> ]
$\beta$	Stromausbeute, Stromnutzungsgrad	[-]
$\Delta\dot{m}_i$	Abbaurrate	[kg h <sup>-1</sup> ]
$A_v$	spezifische Elektrodenfläche	[m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup> ]
$A$	Elektrodenfläche	[m <sup>2</sup> ]
$V_R$	Reaktorvolumen	[m <sup>3</sup> ]
$E_{Zelle}$	Zellenpotential ( $E_{Zelle} = E_C - E_A$ )	[V]
$j$	Stromdichte	[A m <sup>2</sup> ]
$M$	Molekulargewicht	[g mol <sup>-1</sup> ]
$z$	Ladungszahl	[-]
$\Delta c$	Veränderung der Abbaustoff-Konzentration	[mol m <sup>3</sup> ]
$t$	Zeit	[s]
$I$	Stromstärke	[A]
$U$	Spannung	[V]
$\xi_{\text{Gleichrichter}}$	Gleichrichterverlust-Kennzahl	[-]
$P_{\text{Strom}}$	Strompreis	[€/kWh]
$\rho$	spezifischer Widerstand	[Ωm]
$R$	elektrischer Widerstand	[Ω]
$\kappa$	Leitfähigkeit	[mS/cm]
$L$	Elektrodenabstand	[L]
$n$	Stoffmenge	[mol]
$c(t)$	Konzentration zum Zeitpunkt t	[mol]
$c_0$	Konzentration zum Zeitpunkt t=0	[mol]
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
$km$	Stofftransportkoeffizient	[m/s]
$\eta_i$	Überspannung	[V]
$\eta$	Stromnutzungsgrad	[-]
$\Delta\varphi_i$	Differenz des Elektrodenpotentials	[V]
$a$	Protonenkonzentration	[mol/l]
$I_L$	limitierende Stromstärke	[A]
$i_{lim}$	limitierende Stromdichte	[A/m <sup>2</sup> ]
$A_e$	effektive Kathodenoberfläche	[m <sup>2</sup> ]

---

$c^*$	Sauerstoffkonzentration in der Lösung	[mol]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (engl. COD)	[mol <sub>O<sub>2</sub></sub> /m <sup>3</sup> ]
TOC	Total Organic Carbon	[mol/m <sup>3</sup> ]
TIC	Total Inorganic Carbon	[mol/m <sup>3</sup> ]
TC	Total Carbon	[mol/m <sup>3</sup> ]
Q	Ladungsdichte	[Ah/m <sup>3</sup> ]
Q <sub>lim</sub>	limitierende Ladungsdichte	[Ah/m <sup>3</sup> ]
CSB <sub>lim</sub>	limitierender CSB-Wert	[mol <sub>O<sub>2</sub></sub> /m <sup>3</sup> ]
T <sub>cr</sub>	kritische Reaktionszeit	[s]
ICE	instantaneous current efficiency	[-]
K <sub>var</sub>	variable Kosten	[s]

**Konstanten:**

F	Faraday-Konstante	96 485 [As mol <sup>-1</sup> ]
---	-------------------	--------------------------------

**Abkürzungen:**

NPOC	Non Purgeable Organic Carbon
------	------------------------------



# 11 Anhang

## Anhang A: Experimenteller Teil I

Tab. 11-1\_Anhang A: Versuchsaufzeichnungen Abbauersuch mit IrOx-Elektrode bei 1000 A/m<sup>2</sup>

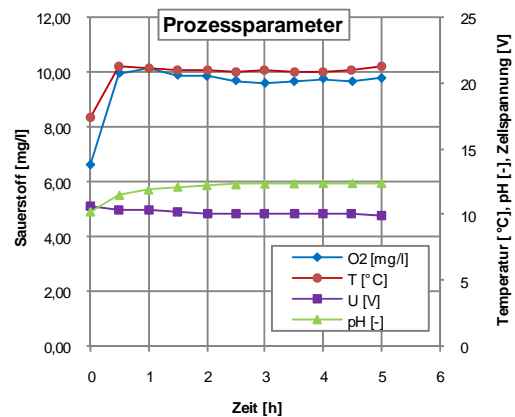
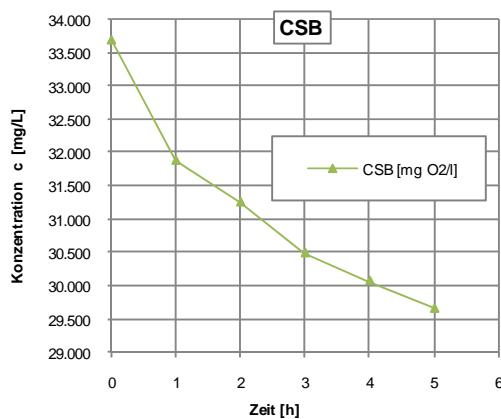
<b>Versuchs-Nr.:</b>	<b>Ir1</b>						
Anodenmaterial:	IrOx	$V_0$	750	[ml]			
Kathodenmaterial:	CFC	$V_{Probe}$	5	[ml]			
Betriebsweise:	Batch	Leckage	15	[ml/h]			
Durchfluss	50 [l/h]	Elektrodenfläche A	0,01	[m <sup>2</sup> ]			

Nr.	t [h]	pH [-]	T [°C]	c <sub>O2</sub> [mg/l]	σ [mS/cm]	U [V]	I [A]
_0	0	10,20	17,4	6,64	13,53	10,7	10
	0,5	11,48	21,3	9,94		10,4	10
_1	1	11,90	21,1	10,11	13,54	10,3	10
	1,5	12,12	21,0	9,87		10,2	10
_2	2	12,24	20,9	9,83	14,41	10,1	10
	2,5	12,31	20,8	9,67		10,1	10
_3	3	12,35	20,9	9,58	14,80	10,0	10
	3,5	12,38	20,8	9,64		10,0	10
_4	4	12,41	20,8	9,74	14,80	10,0	10
	4,5	12,41	21,0	9,64		10,0	10
_5	5	12,41	21,3	9,76	15,05	9,9	10

Nr.	t [h]	CSB [mg O <sub>2</sub> /l]
_0	0	33.686
_1	1	31.877
_2	2	31.250
_3	3	30.485
_4	4	30.067
_5	5	29.650

Abb. 11-1\_Anhang A: Versuchsergebnisse\_Abbauersuch mit IrOx-Elektrode bei 1000 A/m<sup>2</sup>

Tab. 11-2\_Anhang A: Versuchsaufzeichnungen Abbauversuch mit IrOx-Elektrode bei 500 A/m<sup>2</sup>

<b>Versuchs-Nr.:</b>	<b>Ir2</b>						
Anodenmaterial:	IrOx	V <sub>0</sub>	750	[ml]			
Kathodenmaterial:	CFC	V <sub>Probe</sub>	5	[ml]			
Betriebsweise:	Batch	Leckage	15	[ml/h]			
Durchfluss	50 [l/h]	Elektrodenfläche A	0,01	[m <sup>2</sup> ]			
Nr.	t	pH	T	c <sub>O2</sub>	σ	U	I
	[h]	[-]	[°C]	[mg/l]	[mS/cm]	[V]	[A]
_0	0	5,50	24,6	6,78	13,50	6,6	5
	0,5	11,20	24,6	9,36		6,7	5
_1	1	11,76	24,6	9,37		6,6	5
	1,5	12,01	24,7	9,35		6,5	5
_2	2	12,11	24,9	9,22		6,5	5
	2,5	12,20	23,6	9,67		6,6	5
_3	3	12,24	23,8	9,64		6,5	5
	3,5	12,26	23,7	9,80	14,37	6,5	5
_4	4	12,25	24,5	9,49		6,5	5
	4,5	12,28	24,1	9,60		6,5	5
_5	5	12,28	24,3	9,48	14,70	6,5	5
Nr.	t	CSB					
	[h]	[mg O <sub>2</sub> /l]					
_0	0	33.756					
_1	1	33.338					
_2	2	31.320					
_3	3	30.415					
_4	4	29.858					
_5	5	29.232					

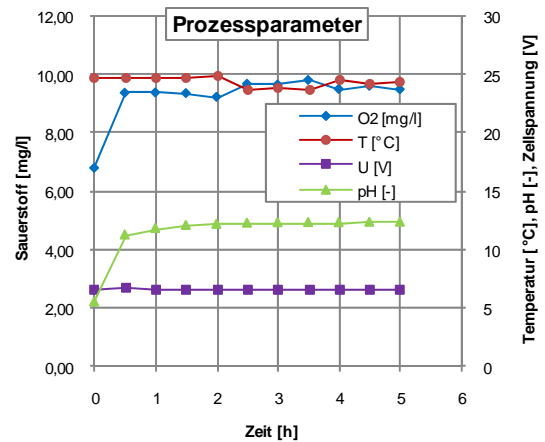
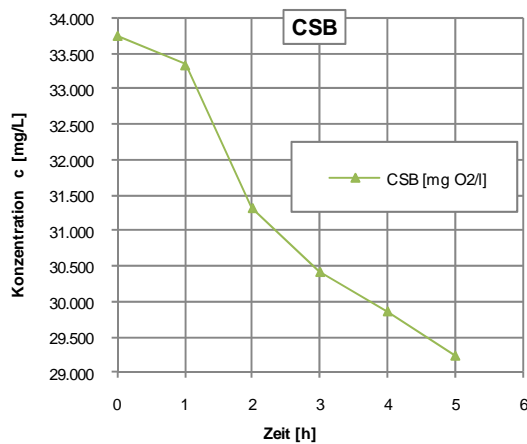


Abb. 11-2\_Anhang A: Versuchsergebnisse\_Abbauversuch mit IrOx-Elektrode bei 500 A/m<sup>2</sup>

Tab. 11-3\_Anhang A: Versuchsaufzeichnungen Abbauersuch mit BDD-Elektrode bei 500 A/m<sup>2</sup>\_high-CSB

<b>Versuchs-Nr.:</b>	<b>D1</b>						
Anodenmaterial:	BDD	V <sub>0</sub>	750	[ml]			
Kathodenmaterial:	CFC	V <sub>Probe</sub>	5	[ml]			
Betriebsweise:	Batch	Leckage	15	[ml/h]			
Durchfluss	50 [l/h]	Elektrodenfläche A	0,01	[m <sup>2</sup> ]			

Nr.	t	pH	T	c <sub>O2</sub>	σ	U	I
	[h]	[-]	[°C]	[mg/l]	[mS/cm]	[V]	[A]
_0	0	9,02	20,5	7,30	13,58	7,9	5
	0,5	2,92	23,6	1,03	14,10	7,6	5
_1	1	2,72	23,5	1,02	14,40	7,6	5
	1,5	2,72	23,8	1,06		7,5	5
_2	2	2,58	24,0	0,39	14,81	7,5	5
	2,5	2,57	23,8	0,38		7,5	5
_3	3	2,58	23,0	0,38	14,67	7,5	5
	3,5	2,70	22,8	0,38		7,5	5
_4	4	2,80	22,9	0,34	14,65	7,5	5
	4,5	2,67	22,7	0,33		7,5	5
_5	5	2,59	22,7	0,33	14,63	7,5	5

Nr.	t	CSB	TOC	c/c <sub>0</sub> 1,4-Dioxan	c/c <sub>0</sub> Aceton	TIC	TC
	[h]	[mg O <sub>2</sub> /l]	[mg/l]	[-]	[-]	[mg/l]	[mg/l]
_0	0	33.150	8.788	1	1	236	9.023
_1	1	29.380	8.216	0,643	0,787	640	8.856
_2	2	26.590	7.897	0,365	0,582	1.031	8.927
_3	3	25.180	7.426	0,178	0,376	823	8.249
_4	4	22.780	6.900	0,069	0,188	1.522	8.422
_5	5	20.800	6.438	0,023	0,077	1.500	7.937

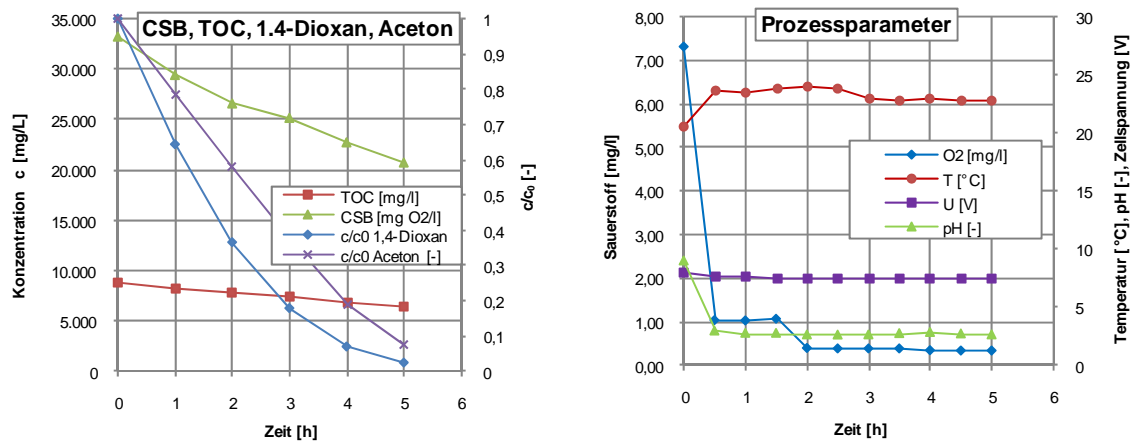


Abb. 11-3\_Anhang A: Versuchsergebnisse\_Abbauersuch mit BDD-Elektrode bei 500 A/m<sup>2</sup>\_high-CSB

Tab. 11-4\_Anhang A: Versuchsaufzeichnungen Abbaueversuch mit IrOx-Elektrode bei 500 A/m<sup>2</sup>\_low-CSB

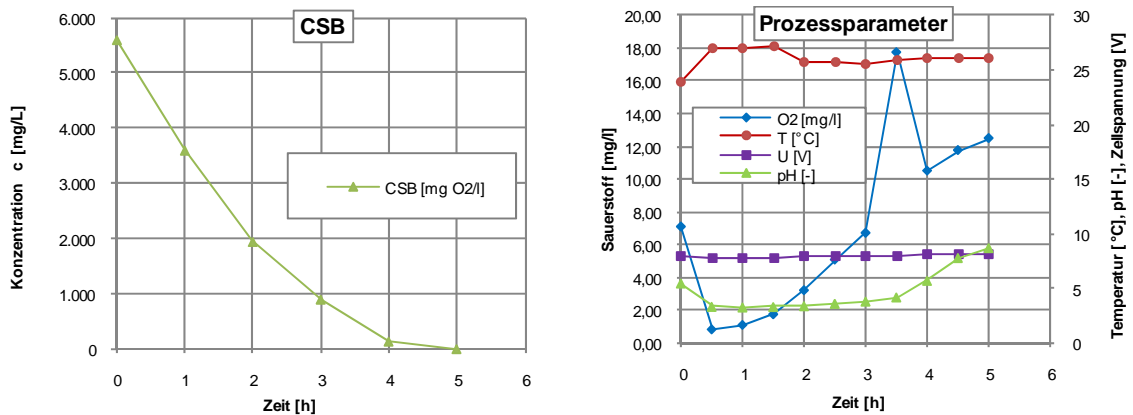
<b>Versuchs-Nr.:</b>	<b>D2</b>						
Anodenmaterial:	BDD	$V_0$	750	[ml]			
Kathodenmaterial:	CFC	$V_{Probe}$	5	[ml]			
Betriebsweise:	Batch	Leckage	15	[ml/h]			
Durchfluss	50 [l/h]	Elektrodenfläche A	0,01	[m <sup>2</sup> ]			

Nr.	t	pH	T	c <sub>O2</sub>	$\sigma$	U	I
	[h]	[-]	[°C]	[mg/l]	[mS/cm]	[V]	[A]
_0	0	5,47	23,9	7,10	13,79	8,0	5
	0,5	3,36	27,0	0,85	13,82	7,8	5
_1	1	3,30	26,9	1,12	13,84	7,8	5
	1,5	3,34	27,2	1,77	13,79	7,8	5
_2	2	3,42	25,7	3,23	13,77	7,9	5
	2,5	3,63	25,7	5,09	13,72	8,0	5
_3	3	3,83	25,6	6,72	13,64	8,0	5
	3,5	4,21	25,9	17,70	13,61	8,0	5
_4	4	5,71	26,0	10,50	13,51	8,1	5
	4,5	7,78	26,0	11,75	13,20	8,1	5
_5	5	8,67	26,1	12,48	13,59	8,2	5

Nr.	t	CSB
	[h]	[mg O <sub>2</sub> /l]
_0	0	5.603
_1	1	3.602
_2	2	1.949
_3	3	905
_4	4	145
_5	5	10

Abb. 11-4\_Anhang A: Versuchsergebnisse\_Abbaueversuch mit BDD-Elektrode bei 500 A/m<sup>2</sup>\_low-CSB

Tab. 11-5\_Anhang A: Versuchsaufzeichnungen Abbaueversuch mit BDD-Elektrode bei 1000 A/m<sup>2</sup>

<b>Versuchs-Nr.:</b>	<b>D3</b>						
Anodenmaterial:	BDD	$V_0$	750	[ml]			
Kathodenmaterial:	CFC	$V_{Probe}$	5	[ml]			
Betriebsweise:	Batch	Leckage	15	[ml/h]			
Durchfluss	50 [l/h]	Elektrodenfläche A	0,01	[m <sup>2</sup> ]			

Nr.	t	pH	$c_{O_2}$	T	$\sigma$	U	I
	[h]	[-]	[mg/l]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]
_0	0	3,56	16,7	3,33	13,60	12,1	10
	0,5	3,40	21,1	0,34		11,5	10
_1	1	3,15	21,7	0,33	14,08	11,5	10
	1,5	2,91	22,0	0,34		11,5	10
_2	2	2,86	22,1	0,35	13,94	11,6	10
	2,5	2,83	21,9	0,37		11,6	10
_3	3	2,81	22,0	0,38	13,99	11,6	10
	3,5	2,80	22,0	0,41		11,6	10
_4	4	2,85	21,8	0,48	13,95	11,6	10
	4,5	2,87	22,0	0,53		11,6	10
_5	5	2,91	21,8	0,94	13,95	11,6	10

Nr.	t	CSB	TOC	$c/c_0$ 1,4-Dioxan	TIC	TC
	[h]	[mg O <sub>2</sub> /l]	[mg/l]	[-]	[mg/l]	[mg/l]
_0	0	33.756	8.975	1	1.921	10.895
_1	1	29.510	8.152	0,297	1.620	9.772
_2	2	24.986	6.977	0,106	1.962	8.938
_3	3	21.367	5.863	0,029	1.859	7.722
_4	4	17.400	4.416	0,009	1.865	6.281
_5	5	13.781	3.064	0,003	2.089	5.153

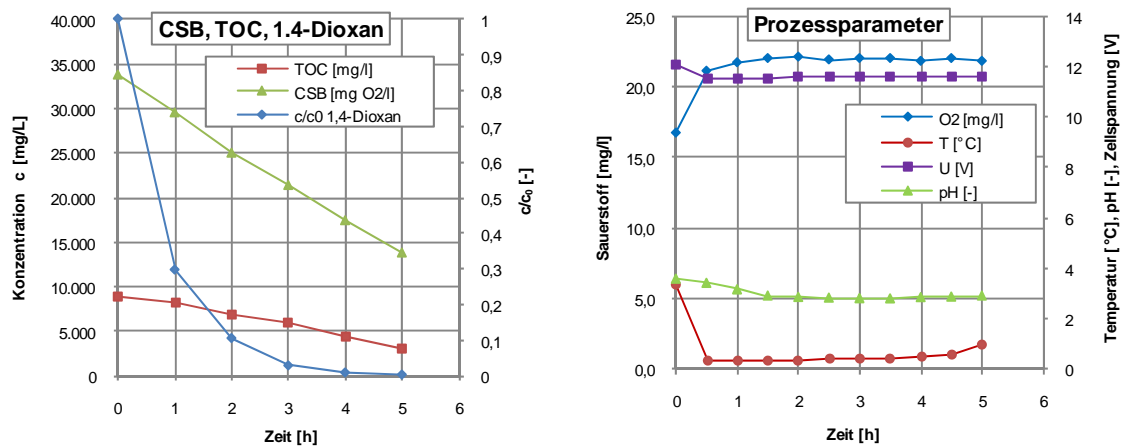


Abb. 11-5\_Anhang A: Versuchsergebnisse\_Abbaueversuch mit BDD-Elektrode bei 1000 A/m<sup>2</sup>

Tab. 11-6\_Anhang A: Versuchsaufzeichnungen Abbauversuch mit BDD-Elektrode bei 2000 A/m<sup>2</sup>

<b>Versuchs-Nr.:</b>	<b>D4</b>						
Anodenmaterial:	BDD	$V_0$	750	[ml]			
Kathodenmaterial:	CFC	$V_{Probe}$	5	[ml]			
Betriebsweise:	Batch	Leckage	15	[ml/h]			
Durchfluss	50 [l/h]	Elektrodenfläche A	0,01	[m <sup>2</sup> ]			

Nr.	t	pH	T	$c_{O_2}$	$\sigma$	U	I
	[h]	[-]	[°C]	[mg/l]	[mS/cm]	[V]	[A]
_0	0	6,11	24,8	4,08	100,50	7,4	20
	0,5	3,17	25,3	0,19	98,20	8,0	20
_1	1	3,19	25,6	0,13	98,70	8,0	20
	1,5	3,37	25,1	0,19	98,90	8,0	20
_2	2	3,53	25,0	0,21	101,10	7,9	20
	2,5	3,92	24,4	0,91	102,80	7,6	20
_3	3	3,93	24,2	1,16	102,00	7,6	20
	3,5	7,77	23,9	2,81	103,30	7,6	20
_4	4	9,24	23,7	5,08	104,10	7,6	20
	4,5	10,03	23,4	10,76	104,60	7,6	20
_5	5	12,03	23,2	12,04	105,40	7,6	20
_6	6	12,52	23,3	15,77	100,30	7,6	20

Nr.	t	CSB
	[h]	[mg O <sub>2</sub> /l]
_0	0	31.877
_1	1	21.019
_2	2	12.980
_3	3	6.647
_4	4	2.227
_5	5	616
_6	6	561

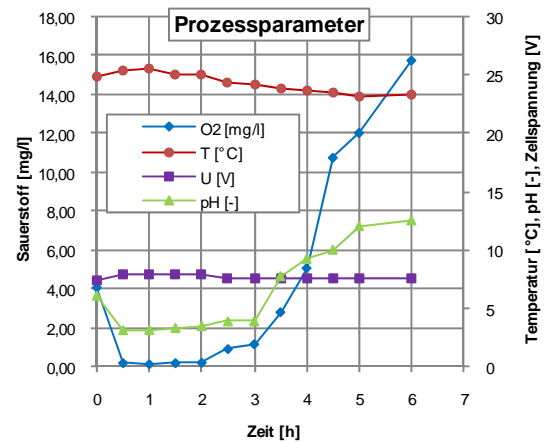
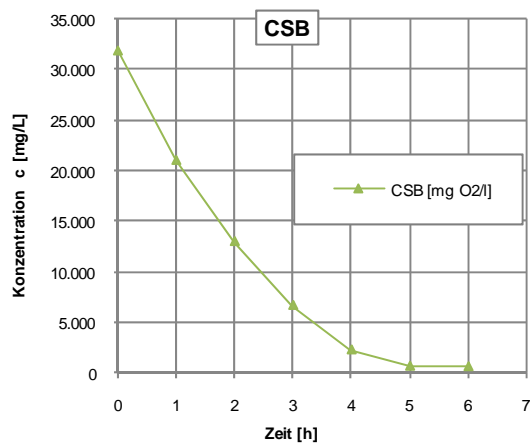
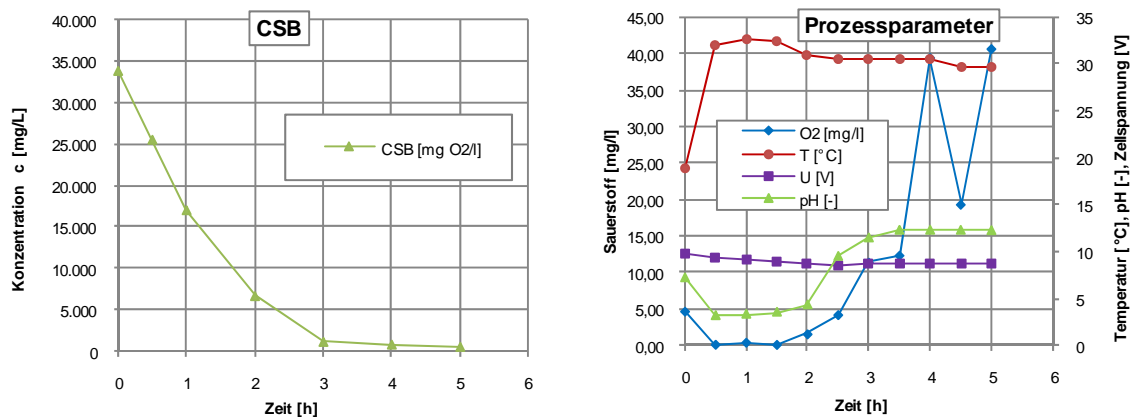


Abb. 11-6\_Anhang A: Versuchsergebnisse\_Abbauversuch mit BDD-Elektrode bei 2000 A/m<sup>2</sup>

Tab. 11-7\_Anhang A: Versuchsaufzeichnungen Abbauersuch mit BDD-Elektrode bei 3000 A/m<sup>2</sup>

<b>Versuchs-Nr.:</b>	<b>D5</b>						
Anodenmaterial:	BDD	$V_0$	750	[ml]			
Kathodenmaterial:	CFC	$V_{\text{Probe}}$	5	[ml]			
Betriebsweise:	Batch	Leckage	15	[ml/h]			
Durchfluss	50 [l/h]	Elektrodenfläche A	0,01	[m <sup>2</sup> ]			
Nr.	t	pH	T	$c_{\text{O}_2}$	$\sigma$	U	I
	[h]	[-]	[°C]	[mg/l]	[mS/cm]	[V]	[A]
_0	0	7,22	18,8	4,69	100,90	9,8	30
	0,5	3,15	31,9	0,17	100,70	9,4	30
_1	1	3,30	32,6	0,45	105,00	9,2	30
	1,5	3,52	32,5	0,15	106,00	8,9	30
_2	2	4,31	31,0	1,59	107,10	8,7	30
	2,5	9,52	30,5	4,22	107,90	8,6	30
_3	3	11,50	30,4	11,37	108,90	8,8	30
	3,5	12,33	30,4	12,33	113,10	8,8	30
_4	4	12,34	30,5	39,31	113,90	8,7	30
	4,5	12,33	29,6	19,28	113,10	8,7	30
_5	5	12,29	29,7	40,53	114,40	8,7	30
Nr.	t	CSB					
	[h]	[mg O <sub>2</sub> /l]					
_0	0	33.756					
_1.1	0,5	25.474					
_1	1	16.982					
_2	2	6.647					
_3	3	1.131					
_4	4	807					
_5	5	532					

Abb. 11-7\_Anhang A: Versuchsergebnisse\_Abbauersuch mit BDD-Elektrode bei 3000 A/m<sup>2</sup>

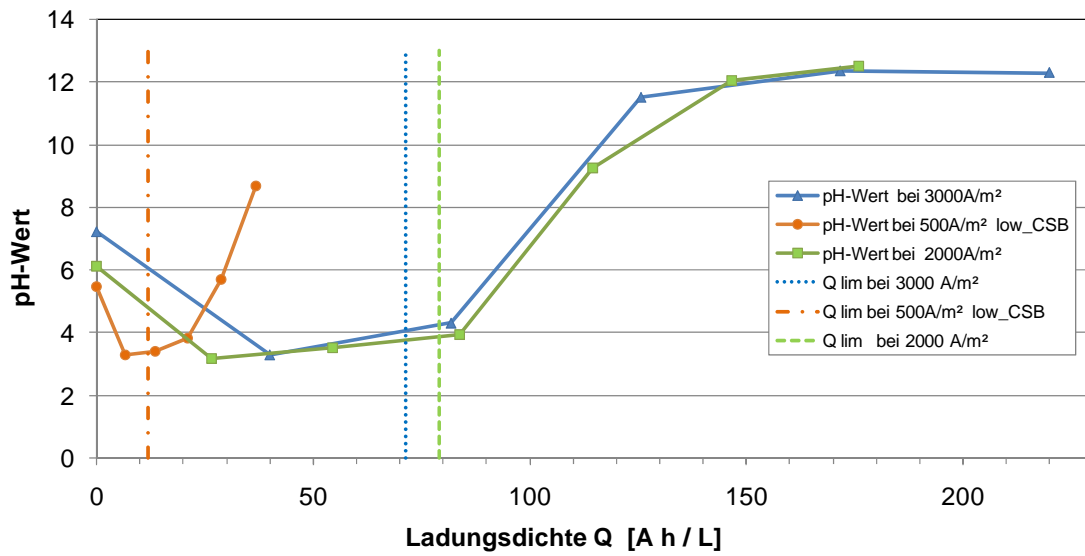


Abb. 11–8\_Anhang A: pH-Wert bei CSB-Abbauversuchen

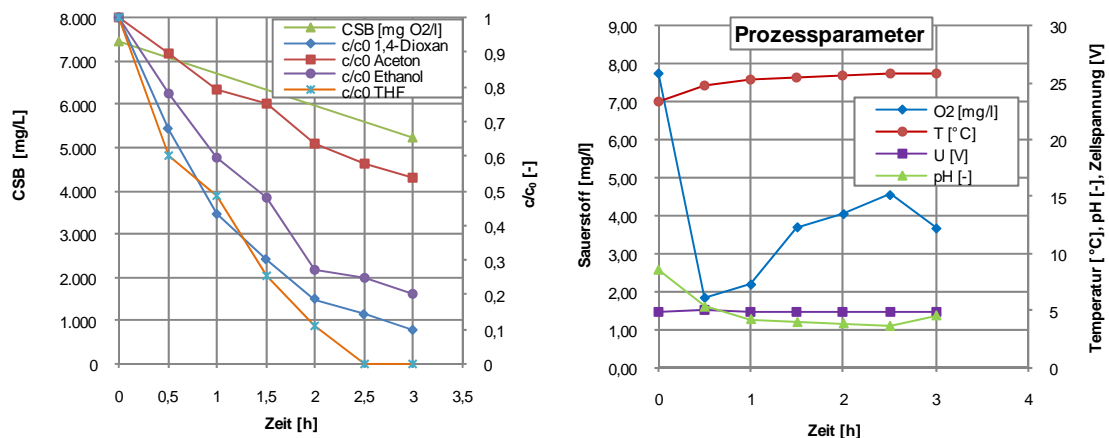
(Startkonzentrationen: CSB  $\approx$  33000 mg/l, CSB  $\approx$  5600 mg/l; (1,4-Dioxan, Aceton, Ethanol, THF); Stromdichten: 500, 2000, 3000 A/m<sup>2</sup>; Durchflussgeschwindigkeit 50 l/h; V=0,75 L; A=0,01 m<sup>2</sup>; Batchbetrieb; CFC-Kathode; Diamant-Anode)



## Anhang B: Experimenteller Teil I – Vorversuche

Tab. 11-8\_Anhang B: Versuchsaufzeichnungen Abbaueversuch (Nr. 14) mit BDD-Elektrode bei 80 A/m<sup>2</sup>

Versuchs-Nr.: 14							
Anodenmaterial:	BDD	V <sub>0</sub>	750	[ml]			
Kathodenmaterial:	CFC	V <sub>Probe</sub>	5	[ml]			
Betriebsweise:	Batch	Leckage	15	[ml/h]			
Durchfluss	50 [l/h]	Elektrodenfläche A	0,01	[m <sup>2</sup> ]			
Nr.	t	pH	T	c <sub>O2</sub>	σ	U	I
	[h]	[-]	[°C]	[mg/l]	[mS/cm]	[V]	[A]
_0	0	8,59	23,4	7,76	12,13	4,9	0,8
_1	0,5	5,33	24,7	1,84	12,25	5,0	0,8
_2	1	4,24	25,2	2,19	12,16	4,9	0,8
_3	1,5	3,97	25,5	3,70	12,19	4,9	0,8
_4	2	3,86	25,7	4,05	12,18	4,8	0,8
_5	2,5	3,64	25,8	4,55	12,24	4,8	0,8
_6	3	4,57	25,8	3,67	12,19	4,8	0,8
Nr.	t	CSB	c/c <sub>0</sub> 1,4-Dioxan	c/c <sub>0</sub> Aceton	c/c <sub>0</sub> Ethanol	c/c <sub>0</sub> THF	
	[h]	[mg O <sub>2</sub> /l]	[-]	[-]	[-]	[-]	
_0	0	7.465	1	1	1	1	
_1	0,5		0,679	0,894	0,782	0,603	
_2	1		0,432	0,791	0,596	0,487	
_3	1,5		0,302	0,751	0,478	0,255	
_4	2		0,188	0,635	0,275	0,108	
_5	2,5		0,143	0,577	0,247	0,000	
_6	3	5.237	0,097	0,538	0,203	0,000	

Abb. 11–9\_Anhang B: Versuchsergebnisse\_Abbaueversuch (Nr. 14) mit BDD-Elektrode bei 80 A/m<sup>2</sup>

Tab. 11-9\_Anhang B: Versuchsaufzeichnungen Abbaubersuch (Nr. 15) mit IrOx-Elektrode bei 80 A/m<sup>2</sup>

<b>Versuchs-Nr.:</b>	<b>15</b>						
Anodenmaterial:	IrOx	V <sub>0</sub>	750	[ml]			
Kathodenmaterial:	CFC	V <sub>Probe</sub>	5	[ml]			
Betriebsweise:	Batch	Leckage	15	[ml/h]			
Durchfluss	50 [l/h]	Elektrodenfläche A	0,01	[m <sup>2</sup> ]			

Nr.	t	pH	T	c <sub>O2</sub>	σ	U	I
	[h]	[-]	[°C]	[mg/l]	[mS/cm]	[V]	[A]
_0	0	8,40	23,8	7,82	12,21	2,6	0,2
_1	0,5	6,93	24,2	11,89	11,83	2,6	0,2
_2	1	6,72	24,5	11,49	11,77	3,2	0,8
_3	1,5	6,00	24,7	11,99	11,72	3,2	0,8
_4	2	6,49	24,7	12,03	11,68	3,2	0,8
_5	2,5	6,70	28,6	11,00	11,68	5,8	5

Nr.	t	CSB	c/c <sub>0</sub> 1,4-Dioxan	c/c <sub>0</sub> Aceton	c/c <sub>0</sub> Ethanol	c/c <sub>0</sub> THF
	[h]	[mg O <sub>2</sub> /l]	[-]	[-]	[-]	[-]
_0	0	7.082	1	1	1	1
_1	0,5		0,983	0,961	0,901	0,875
_2	1		0,972	0,916	0,850	0,841
_3	1,5		0,965	0,891	0,825	0,780
_4	2		0,948	0,854	0,790	0,749
_5	2,5	5.603	0,968	0,792	0,725	0,626

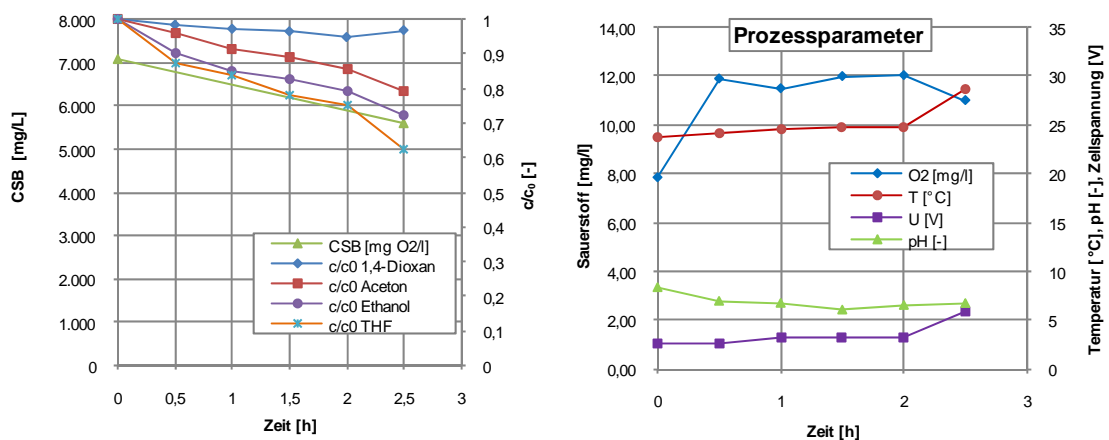


Abb. 11-10\_Anhang B: Versuchsergebnisse\_Abbaubersuch (Nr. 15) mit IrOx-Elektrode bei 80 A/m<sup>2</sup>

Tab. 11-10\_Anhang B: Versuchsaufzeichnungen Abbaueversuch (Nr. 18) mit Pt/Titan-Elektrode bei 80 A/m<sup>2</sup>

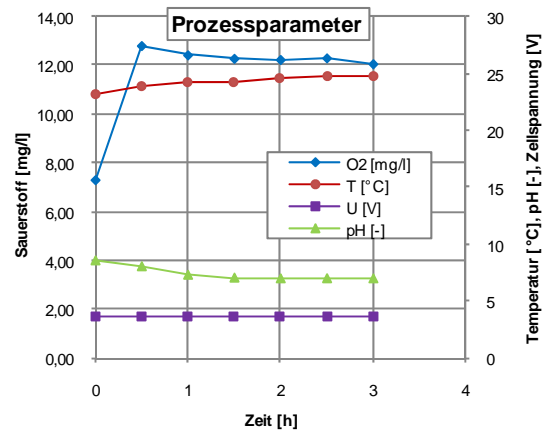
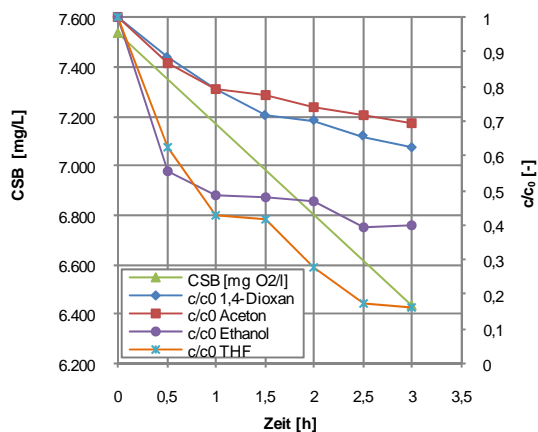
<b>Versuchs-Nr.:</b>		<b>18</b>					
Anodenmaterial:	Pt-Titan	$V_0$	750	[ml]			
Kathodenmaterial:	CFC	$V_{Probe}$	5	[ml]			
Betriebsweise:	Batch	Leckage	15	[ml/h]			
Durchfluss	50 [l/h]	Elektrodenfläche A	0,01	[m <sup>2</sup> ]			

Nr.	t	pH	T	$c_{O_2}$	$\sigma$	U	I
	[h]	[-]	[°C]	[mg/l]	[mS/cm]	[V]	[A]
_0	0	8,54	23,1	7,32	12,13	3,6	0,8
_1	0,5	8,02	23,9	12,79	12,13	3,7	0,8
_2	1	7,27	24,2	12,41	12,19	3,7	0,8
_3	1,5	7,02	24,3	12,27	12,14	3,7	0,8
_4	2	6,95	24,5	12,22	12,12	3,7	0,8
_5	2,5	6,96	24,7	12,29	12,12	3,6	0,8
_6	3	6,95	24,8	12,05	12,10	3,6	0,8

Nr.	t	CSB	$c/c_0$ 1,4-Dioxan	$c/c_0$ Aceton	$c/c_0$ Ethanol	$c/c_0$ THF
	[h]	[mg O <sub>2</sub> /l]	[-]	[-]	[-]	[-]
_0	0	7.534	1	1	1	1
_1	0,5		0,884	0,868	0,555	0,627
_2	1		0,790	0,790	0,489	0,427
_3	1,5		0,716	0,775	0,482	0,418
_4	2		0,701	0,738	0,468	0,275
_5	2,5		0,656	0,718	0,394	0,173
_6	3	6.438	0,622	0,697	0,400	0,163

Abb. 11-11\_Anhang B: Versuchsergebnisse\_Abbaueversuch (Nr. 18) mit platinierter Titan-Elektrode bei 80 A/m<sup>2</sup>

Tab. 11-11\_Anhang B: Versuchsaufzeichnungen Abbauversuch (Nr. 21) mit BDD-Elektrode bei 500 A/m<sup>2</sup>

<b>Versuchs-Nr.:</b>	<b>21</b>						
Anodenmaterial:	BDD	V <sub>0</sub>	750	[ml]			
Kathodenmaterial:	CFC	V <sub>Probe</sub>	5	[ml]			
Betriebsweise:	Batch	Leckage	15	[ml/h]			
Durchfluss	50 [l/h]	Elektrodenfläche A	0,01	[m <sup>2</sup> ]			
Nr.	t	pH	T	c <sub>O2</sub>	σ	U	I
	[h]	[-]	[°C]	[mg/l]	[mS/cm]	[V]	[A]
_0	0	7,18	20,5	4,62	14,43	9,3	5
_1	0,5	6,54	21,4	0,48	14,67	8,8	5
_2	1	8,14	22,1	0,60	15,85	9,8	5
_3	1,5	7,62	22,5	0,49	17,39	9,2	5
_4	2	7,90	22,5	0,49	18,59	9,0	5
_5	2,5	7,48	22,4	0,46	20,00	8,9	5
_6	3	6,85	21,8	0,56	21,20	7,1	5
Nr.	t	CSB	c/c <sub>0</sub> 1,4-Dioxan	c/c <sub>0</sub> Aceton	c/c <sub>0</sub> Ethanol	c/c <sub>0</sub> THF	
	[h]	[mg O <sub>2</sub> /l]	[-]	[-]	[-]	[-]	
_0	0	33.243	1	1	1	1	
_1	0,5		0,785	1,089	1,199	1,012	
_2	1		0,573	0,843	1,174	0,635	
_3	1,5		0,410	0,885	1,208	0,596	
_4	2		0,284	0,825	1,192	0,464	
_5	2,5		0,172	0,572	1,056	0,000	
_6	3	23.403	0,101	0,484	0,941	0,000	

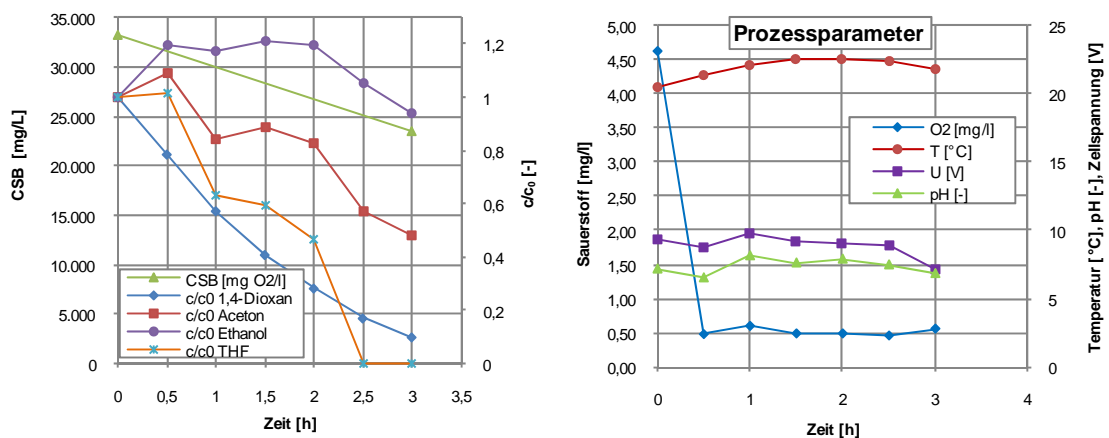


Abb. 11-12\_Anhang B: Versuchsergebnisse\_Abbauversuch (Nr. 21) mit BDD-Elektrode bei 500 A/m<sup>2</sup>

## Anhang C: Experimenteller Teil II

Tab. 11-12\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H10; RVC45

Versuchsreihe: H10										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Filz+RCV 45					V <sub>Elektrolyt</sub>		20		[l/h]	
RVC-Dimension: 80x60x15 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: BDD					Elektrodenfläche		0,01		[m <sup>2</sup> ]	
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Reinsauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	<sup>c</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Titration
_#_###	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
gebrauchter RVC										
	00:00	7,30	29,3	25,00	9,8	4,3	0,50			0,00
1,10	00:03	7,17	30,4	25,00	9,8	4,3	0,50			7,25
1,20	00:06	7,17	30,4	25,00	9,8	4,3	0,50			6,44
1,30	00:09	7,17	30,4	25,00	9,8	4,3	0,50			6,58
	00:00	7,28	30,7	25,00	9,7	4,7	0,50			0,00
2,10	00:03	7,40	30,4	25,00	9,7	4,4	0,50			7,64
2,20	00:06	7,40	30,4	25,00	9,7	4,4	0,50			9,20
2,30	00:09	7,40	28,2	25,00	9,7	4,4	0,50			9,12
neuer RVC										
	00:00	6,50	29,2	25,00	9,58	4,4	0,50			0,00
3,10	00:03	6,47	28,8	25,00	9,58	4,3	0,50			8,57
3,20	00:06	6,43	27,9	25,00	9,58	4,4	0,50			8,34
3,30	00:09	6,46	28,4	25,00	9,58	4,5	0,50			8,30
3,40	00:12	6,54	27,5	25,00	9,58	4,5	0,50			8,27
3,50	00:15	6,35	26,6	25,00	9,58	4,5	0,50			8,84
3,60	00:18	6,47	27,4	25,00	9,58	4,4	0,50			8,58
3,70	00:21	6,35	24,8	25,00	9,58	4,4	0,50			8,63
3,80	00:24	6,33	25,6	25,00	9,58	4,4	0,50			7,88
3,90	00:27	6,49	26,1	25,00	9,58	4,5	0,50			8,83
3,10	00:30	6,56	26,5	25,00	9,58	4,4	0,50			8,17
Durchfluss 10 [l/h]										
	00:00	6,77	26,1	25,00	9,58	4,2	0,50			0,00
4,10	00:06	6,77	26,1	25,00	9,58	4,2	0,50			12,15
4,20	00:12	6,86	26,1	25,00	9,58	4,2	0,50			11,92
4,30	00:13	6,86	26,1	25,00	9,58	4,2	0,50			11,23

Tab. 11-13\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H11; RVC80

<b>Versuchsreihe: H11</b>										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Filz+RCV 80					V <sub>Elektrolyt</sub>		25		[l/h]	
RVC-Dimension: 160x60x40 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: BDD					Elektrodenfläche		0,01		[m <sup>2</sup> ]	
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Reinsauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	<sup>c</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Titration
_,##	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
	00:00	7,63	31,13	25,0	9,7					
1,10	00:03	7,69	31,47	25,0	9,7	3,2	0,20			5,65
1,20	00:06	7,61	28,84	25,0	9,7	3,2	0,20			5,27
1,30	00:09	7,61	28,84	25,0	9,7	3,2	0,20			5,63
2,10	00:03	7,16	29,27	25,0	9,7	3,9	0,50			10,8
2,20	00:06	7,18	29,55	25,0	9,7	4,0	0,50			10,94
2,30	00:09	7,18	28,56	25,0	9,7	3,8	0,50			10,93
3,10	00:03	7,12	26,85	25,0	9,7	5,4	1,00			12,59
3,20	00:06	6,85	26,51	25,0	9,7	5,4	1,00			12,34
3,30	00:09	7,05	26,70	25,0	9,7	5,4	1,00			11,66
4,10	00:03	7,14	28,18	25,0	9,7	5,4	1,50			13,22
4,20	00:06	7,32	29,85	25,0	9,7	6,6	1,50			12,14
4,30	00:09	7,32	29,84	25,0	9,7	6,5	1,50			13,63
5,10	00:03	7,20	29,20	25,0	9,7	7,4	2,00			18,37
5,11	00:03	7,20	29,20	25,0	9,7	7,4	2,00			16,44
5,20	00:06	7,30	28,30	25,0	9,7	7,4	2,00			14,1
5,30	00:09	7,20	28,20	25,0	9,7	7,7	2,00			13,46
6,10	00:03	7,16	29,90	25,0	9,7	8,4	2,50			12,84
6,20	00:06	7,27	30,95	25,0	9,7	8,4	2,50			15,07
6,30	00:09	7,43	31,82	25,0	9,7	8,3	2,50			13,28
7,10	00:03	7,84	29,00	25,0	9,7	9,1	3,00			10,67
7,20	00:06	7,72	29,20	25,0	9,7	9,1	3,00			10,84
7,30	00:09	7,72	29,20	25,0	9,7	9,1	3,00			14

Tab. 11-14\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H12; RVC80

<b>Versuchsreihe: H12</b>										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Filz+RCV 80					V <sub>Elektrolyt</sub>		variiert [l/h]			
RVC-Dimension: 160x60x15 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: BDD					Elektrodenfläche		0,01 [m <sup>2</sup> ]			
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Reinsauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	V <sub>Elektrolyt</sub>	O <sub>2</sub>	<sup>c</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Messstreifen
_,##	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[l/h]	[mg/L]	[mg/L]
	00:00	7,02	24,28	25,0	9,7					
1,10	00:03	7,17	25,82	25,0	9,7	3,1	0,20	9,40		9,74
1,20	00:06	7,17	26,10	25,0	9,7	3,1	0,20	9,40		10,11
1,30	00:09	7,17	26,00	25,0	9,7	3,1	0,20	9,40		10,22
2,10	00:03	7,79	26,70	25,0	9,7	4,0	0,50	9,40		20,4
2,20	00:06	7,78	26,80	25,0	9,7	3,9	0,50	9,40		19,24
2,30	00:09	7,79	26,40	25,0	9,7	3,8	0,50	9,40		19,8
3,10	00:03	7,59	27,11	25,0	9,7	5,0	1,00	9,40		22,66
3,20	00:06	7,55	27,40	25,0	9,7	4,8	1,00	9,40		23,97
3,30	00:09	7,58	27,31	25,0	9,7	4,8	1,00	9,40		23,03
4,10	00:03	7,70	29,58	25,0	9,7	2,9	0,20	25,00		4,55
4,20	00:06	7,62	30,06	25,0	9,7	3,0	0,20	25,00		4,91
4,30	00:09	7,62	30,00	25,0	9,7	3,0	0,20	25,00		5,04
5,10	00:03	7,39	29,08	25,0	9,7	3,7	0,50	25,00		10,15
5,20	00:06	7,59	28,95	25,0	9,7	3,7	0,50	25,00		10,52
5,30	00:09	7,47	27,98	25,0	9,7	3,7	0,50	25,00		9,92
6,10	00:03	7,58	26,19	25,0	9,7	4,8	1,00	25,00		16,14
6,20	00:06	7,56	27,92	25,0	9,7	4,2	1,00	25,00		15,67
6,30	00:09	7,58	27,93	25,0	9,7	4,6	1,00	25,00		14,46
7,10	00:03	7,45	32,62	25,0	9,7	2,9	0,20	50,00		2,95
7,20	00:06	7,12	30,14	25,0	9,7	2,9	0,20	50,00		2,77
7,30	00:09	7,10	31,37	25,0	9,7	3,0	0,20	50,00		2,66
8,10	00:02	7,18	30,94	25,0	9,7	3,6	0,50	50,00		5,34
8,20	00:04	7,26	30,65	25,0	9,7	3,6	0,50	50,00		5,26
8,30	00:06	7,15	31,00	25,0	9,7	3,6	0,50	50,00		5,44
9,10	00:02	7,09	30,20	25,0	9,7	4,7	1,00	50,00		9,17
9,20	00:04	7,09	30,20	25,0	9,7	4,7	1,00	50,00		9,01
9,30	00:06	7,16	30,91	25,0	9,7	4,7	1,00	50,00		8,75
10,10	00:03	7,12	29,02	25,0	9,7	5,5	1,50	9,40		20,92
10,20	00:06	7,21	30,41	25,0	9,7	5,3	1,50	9,40		20,19
10,30	00:09	7,20	30,52	25,0	9,7	5,2	1,50	9,40		21,02
11,10	00:03	7,47	29,40	25,0	9,7	5,3	1,50	25,00		17,03
11,20	00:06	7,48	29,50	25,0	9,7	5,3	1,50	25,00		16,78
11,30	00:09	7,58	28,85	25,0	9,7	5,4	1,50	25,00		16,53

Tab. 11-15\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H13\_1-2; RVC80

<b>Versuchsreihe: H13</b>										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Filz+RCV 80					V <sub>Elektrolyt</sub>		9,4		[l/h]	
RVC-Dimension: 160x60x15 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: BDD					Elektrodenfläche		0,01		[m <sup>2</sup> ]	
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Luftsauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	c <sub>H2O2</sub> Messstreifen
_#,#	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
	00:00	6,48	7,68	24,3	8,93	4,4	0,65	4,38	7,82	0
1,01	00:03	6,49	7,69	24,1	8,93	4,4	0,51	3,61	7,33	4--5
1,02	00:06	6,49	7,69	24,1	8,97	4,4	0,47	3,62	6,49	5
1,03	00:09	6,50	7,70	24,0	8,97	4,4	0,47	3,52	6,53	5
2,01	00:03	6,50	7,70	23,9	8,97	5,3	1,00	3,38	8,43	6--7
2,02	00:06	6,50	7,70	23,8	8,97	5,3	1,00	3,33	8,65	6--7
2,03	00:09	6,45	7,72	23,8	8,97	5,4	1,00	3,67	8,92	6--7



Tab. 11-16\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H13\_3-7; RVC80

<b>Versuchsreihe: H13</b>										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Filz+RCV 80					V <sub>Elektrolyt</sub>		9,4 [l/h]			
RVC-Dimension: 160x60x15 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: BDD					Elektrodenfläche		0,01 [m <sup>2</sup> ]			
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Reinsauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	<sup>c</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Messstreifen
_#,#	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
3,01	00:03	8,15	35,19	22,5	9,21	3,0	0,20	4,46	23,54	--
3,02	00:06	7,96	34,89	22,7	9,21	3,0	0,20	4,50	24,30	--
3,03	00:09	7,88	35,02	22,8	9,21	3,0	0,20	9,50	24,55	11
3,04	00:12	7,83	35,16	22,8	9,21	3,0	0,20	9,41	24,84	10--11
4,01	00:03	7,86	35,36	22,7	9,11	3,8	0,50	3,64	23,56	--
4,02	00:06	7,93	35,44	22,7	9,11	3,9	0,50	4,44	22,46	--
4,03	00:09	7,97	35,52	22,6	9,11	3,9	0,50	4,83	21,07	12
4,04	00:12	8,03	35,58	22,5	9,11	3,9	0,50	10,02	19,49	15
4,05	00:15	8,07	35,68	22,5	9,11	3,9	0,50	10,05	17,68	15
5,01	00:03	7,71	34,87	23,0	9,12	4,5	0,75	3,67	22,12	--
5,02	00:06	7,71	35,01	23,1	9,12	4,6	0,75	4,27	19,24	--
5,03	00:09	7,71	34,81	23,2	9,12	4,7	0,75	3,78	19,84	9
5,04	00:12	7,74	34,79	23,2	9,15	4,8	0,75	4,30	19,67	9
5,05	00:15	7,81	34,78	23,2	9,12	4,7	0,75	4,22	17,02	9
6,01	00:03	8,51	36,81	22,9	9,22	5,1	1,00	3,41	25,46	--
6,02	00:06	8,50	36,86	22,9	9,22	5,2	1,00	3,88	20,08	--
6,03	00:09	8,48	36,88	22,9	9,22	5,3	1,00	9,18	25,58	7
6,04	00:12	8,47	36,88	22,8	9,17	5,2	1,00	9,52	16,96	
6,05	00:15	8,47	36,91	22,8	9,17	5,2	1,00	3,81	17,10	
7,01	00:03	8,00	35,57	22,9	9,22	6,0	1,50	3,30	21,29	--
7,02	00:06	8,04	35,55	22,9	9,22	6,1	1,50	3,61	17,39	--
7,03	00:09	8,06	35,54	22,8	9,22	6,1	1,50	8,77	17,76	5
7,04	00:12	8,08	35,52	22,8	9,22	6,1	1,50	3,70	16,96	
7,05	00:15	8,11	35,52	22,7	9,22	6,1	1,50	3,84	14,22	

Tab. 11-17\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H13\_8-12; RVC80

<b>Versuchsreihe: H13</b>										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Filz+RCV 80					V <sub>Elektrolyt</sub>		25 [l/h]			
RVC-Dimension: 160x60x15 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: BDD					Elektrodenfläche		0,01 [m <sup>2</sup> ]			
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Reinsauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	<sup>c</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Messstreifen
_#,#	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
8,01	00:03	7,65	33,12	22,9	9,16	2,9	0,20	4,72	24,68	--
8,02	00:06	7,51	34,49	23,1	9,16	3,0	0,20	5,21	26,50	--
8,03	00:09	7,62	35,35	23,1	9,16	3,0	0,20	5,21	28,16	6
8,04	00:12	7,75	35,67	23,1	9,16	3,0	0,20	7,03	29,91	6
8,05	00:15	7,94	35,77	23,1	9,16	3,0	0,20	8,94	30,61	
9,01	00:03	7,64	35,12	23,4	9,28	3,6	0,50	4,58	26,84	--
9,02	00:06	7,73	35,52	23,4	9,28	3,6	0,50	5,21	27,06	--
9,03	00:09	7,85	35,67	23,3	9,28	3,6	0,50	8,44	27,32	10
9,04	00:12	7,98	35,72	23,1	9,28	3,6	0,50	8,49	27,82	10
10,01	00:03	7,77	35,54	23,1	9,46	4,2	0,75	5,34	26,46	--
10,02	00:06	7,86	35,75	23,0	9,46	4,2	0,75	8,56	26,42	--
10,03	00:09	7,96	35,83	22,9	9,46	4,3	0,75	9,01	25,77	10
10,04	00:12	7,86	35,27	23,0	9,46	4,2	0,75	8,53	26,30	10
11,01	00:03	7,75	35,04	23,2	9,34	4,9	1,00	4,55	22,30	--
11,02	00:06	7,95	35,56	23,0	9,34	4,8	1,00	9,37	22,59	--
11,03	00:09	7,97	35,63	23,0	9,34	4,9	1,00	8,79	22,92	10--11
11,04	00:12	7,77	34,81	23,2	9,34	4,9	1,00	9,70	21,82	11
12,01	00:03	7,83	35,34	23,1	9,27	5,9	1,50	3,91	22,11	--
12,02	00:06	7,78	34,99	23,1	9,27	5,9	1,50	10,02	20,86	--
12,03	00:09	7,74	35,25	23,1	9,27	5,8	1,50	7,05	21,42	10
12,04	00:12	7,77	35,57	23,1	9,27	5,8	1,50	6,04	22,04	10

Tab. 11-18\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H13\_13-17; RVC80

Versuchsreihe: H13										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Filz+RCV 80					V <sub>Elektrolyt</sub>		50		[l/h]	
RVC-Dimension: 160x60x15 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: BDD					Elektrodenfläche		0,01 [m <sup>2</sup> ]			
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Reinsauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	<sup>c</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Messstreifen
_#,##	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
13,01	00:03	7,24	35,08	22,5	8,92	3,1	0,20	9,85	24,41	--
13,02	00:06	7,45	35,75	22,3	8,92	3,1	0,20	9,62	29,60	--
13,03	00:09	7,46	35,60	22,3	8,92	3,2	0,20	9,46	32,19	3
13,04	00:12	7,55	35,83	22,6	8,92	3,2	0,20	9,34	33,37	3--4
13,05	00:15	7,65	35,60	22,8	8,92	3,2	0,20	9,26	33,85	
14,01	00:03	7,89	35,31	22,2	9,08	4,0	0,50	6,03	31,47	--
14,02	00:06	7,90	35,69	22,1	9,08	4,1	0,50	8,52	33,32	--
14,03	00:09	7,69	35,97	22,0	9,08	4,1	0,50	8,45	33,96	7
14,04	00:12	7,67	35,97	22,0	9,08	4,1	0,50	8,83	34,48	8
14,05	00:15	7,76	35,85	22,0	9,08	4,1	0,50	9,18	34,62	
15,01	00:03	7,60	35,79	22,0	9,06	4,8	0,75	5,20	32,30	--
15,02	00:06	7,55	35,84	22,0	9,06	4,8	0,75	4,90	33,78	--
15,03	00:09	7,61	35,88	21,8	9,06	4,8	0,75	6,97	34,34	8--9
15,04	00:12	7,76	36,19	21,5	9,06	4,9	0,75	8,66	34,87	9--10
15,05	00:15	7,90	36,20	21,4	9,06	4,9	0,75	8,69	35,09	
16,01	00:03	7,68	36,17	21,5	9,01	5,7	1,00	7,73	33,99	--
16,02	00:06	7,66	36,12	21,4	9,01	5,6	1,00	7,27	32,17	--
16,03	00:09	7,67	36,26	21,3	9,01	5,7	1,00	7,35	28,17	9
16,04	00:12	7,75	36,21	21,2	9,01	5,4	1,00	8,55	28,10	10
16,05	00:15	7,77	36,20	21,3	9,01	5,5	1,00	9,03	28,26	
17,01	00:03	7,82	36,04	21,4	9,01	6,8	1,50	5,42	28,65	--
17,02	00:06	7,59	35,93	21,0	9,01	6,8	1,50	7,20	26,61	--
17,03	00:09	7,55	36,44	20,9	9,01	6,8	1,50	9,14	26,71	10--11
17,04	00:12	7,66	36,40	20,7	9,01	6,8	1,50	9,60	26,76	10
17,05	00:15	7,75	36,62	20,5	9,01	6,7	1,50	9,08	27,04	

Tab. 11-19\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H13\_18-22; RVC80

<b>Versuchsreihe: H13</b>										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Filz+RCV 80					V <sub>Elektrolyt</sub>		9,4		[l/h]	
RVC-Dimension: 160x60x15 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: BDD					Elektrodenfläche		0,01		[m <sup>2</sup> ]	
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Luftsauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	C <sub>H2O2</sub> Messstreifen
_#,##	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
18,01	00:03	6,58	8,30	21,8	9,31	3,1	0,20	3,70	7,23	-
18,02	00:06	6,56	8,16	21,8	9,31	3,3	0,20	9,95	7,74	-
18,03	00:09	6,55	8,12	21,8	9,31	3,4	0,20	4,07	7,31	3
18,04	00:12	6,55	8,10	21,9	9,31	3,4	0,20	4,16	6,80	3
18,05	00:15	6,55	8,07	22,1	9,53	3,5	0,20	4,32	6,56	
19,01	00:03	6,54	7,99	22,4	9,36	4,4	0,50	3,51	6,83	-
19,02	00:06	6,54	7,98	22,6	9,36	4,6	0,50	3,42	7,51	-
19,03	00:09	6,54	7,95	22,8	9,36	4,6	0,50	3,50	7,93	5
19,04	00:12	6,53	7,93	22,9	9,36	4,6	0,50	3,58	7,66	5
19,05	00:15	6,52	7,92	22,9	9,36	4,7	0,50	3,76	7,50	
20,01	00:03	6,53	7,87	23,2	9,31	5,1	0,75	3,26	6,82	-
20,02	00:06	6,53	7,86	23,2	9,31	5,1	0,75	3,32	7,48	-
20,03	00:09	6,53	7,86	23,2	9,31	5,2	0,75	3,49	7,88	5
20,04	00:12	6,53	7,85	23,2	9,31	5,2	0,75	3,64	7,91	5
20,05	00:15	6,53	7,85	23,2	9,31	5,2	0,75	3,79	8,32	
21,01	00:03	6,52	7,86	23,1	9,26	5,6	1,00	3,13	6,31	-
21,02	00:06	6,53	7,87	23,0	9,26	5,7	1,00	3,34	7,22	-
21,03	00:09	6,52	7,86	22,9	9,26	5,6	1,00	3,33	7,43	5
21,04	00:12	6,52	7,87	22,8	9,26	5,6	1,00	3,69	7,92	4
21,05	00:15	6,53	7,88	22,7	9,26	5,5	1,00	3,87	8,09	
22,01	00:03	6,54	7,91	22,4	9,26	6,4	1,50	3,06	6,48	-
22,02	00:06	6,54	7,94	22,3	9,26	6,4	1,50	3,36	8,63	-
22,03	00:09	6,54	7,95	22,3	9,26	6,4	1,50	3,45	8,60	6
22,04	00:12	6,54	7,94	22,5	9,26	6,4	1,50	3,65	8,70	5
22,05	00:15	6,54	7,92	22,6	9,26	6,4	1,50	3,98	8,20	

Tab. 11-20\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H13\_23-27; RVC80

<b>Versuchsreihe: H13</b>										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Filz+RCV 80					V <sub>Elektrolyt</sub>		25		[l/h]	
RVC-Dimension: 160x60x15 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: BDD					Elektrodenfläche		0,01 [m <sup>2</sup> ]			
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Luftsauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	<sup>c</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Messstreifen
_#,#	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
23,01	00:03	6,54	7,89	22,7	9,19	3,2	0,20	9,55	5,44	-
23,02	00:06	6,55	7,89	22,6	9,19	3,3	0,20	10,01	5,53	-
23,03	00:09	6,55	7,89	22,5	9,19	3,3	0,20	9,82	5,42	-
23,04	00:12	6,55	7,90	22,7	9,19	3,3	0,20	9,52	5,51	2--3
23,05	00:15	6,54	7,83	23,2	9,19	3,3	0,20	9,64	5,61	3
24,01	00:03	6,50	7,75	23,8	9,19	4,1	0,50	5,91	5,91	-
24,02	00:06	6,51	7,74	23,8	9,19	4,3	0,50	6,41	6,41	-
24,03	00:09	6,51	7,73	23,7	9,2	4,4	0,50	6,37	6,37	3
24,04	00:12	6,52	7,72	23,7	9,2	4,4	0,50	6,08	6,08	3
24,05	00:15	6,53	7,75	23,5	9,2	4,3	0,50	5,79	5,79	
25,01	00:03	6,61	7,78	22,6	9,13	5,0	0,75	8,08	8,08	-
25,02	00:06	6,61	7,85	22,5	9,13	5,1	0,75	7,88	7,88	-
25,03	00:09	6,60	7,87	22,7	9,13	5,2	0,75	7,23	7,23	3
25,04	00:12	6,57	7,83	22,9	9,13	5,2	0,75	7,49	7,49	2--3
25,05	00:15	6,55	7,81	23,0	9,13	5,1	0,75	7,54	7,54	
26,01	00:03	6,54	7,81	23,0	9,13	5,6	1,00	7,59	7,59	-
26,02	00:06	6,54	7,81	22,8	9,13	5,6	1,00	7,61	7,61	-
26,03	00:09	6,53	7,84	22,8	9,13	5,6	1,00	7,83	7,83	2
26,04	00:12	6,53	7,83	22,9	9,13	5,6	1,00	7,87	7,87	2
26,05	00:15	6,52	7,82	22,8	9,13	5,5	1,00	7,86	7,86	
27,01	00:03	6,51	7,79	23,1	9,13	6,3	1,50	7,69	7,69	-
27,02	00:06	6,51	7,78	23,1	9,13	6,4	1,50	8,05	8,05	-
27,03	00:09	6,50	7,78	23,2	9,13	6,3	1,50	8,09	8,09	2
27,04	00:12	6,50	7,76	23,4	9,13	6,2	1,50	7,82	7,82	2
27,05	00:15	6,51	7,76	23,4	9,13	6,3	1,50	7,54	7,54	

Tab. 11-21\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H13\_28-31; RVC80

<b>Versuchsreihe: H13</b>										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Filz+RCV 80					V <sub>Elektrolyt</sub>		50 [l/h]			
RVC-Dimension: 160x60x15 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: BDD					Elektrodenfläche		0,01 [m <sup>2</sup> ]			
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Luftsauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	<sup>c</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Messstreifen
_#,##	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
28,01	00:03	6,51	7,76	23,3	9,13	3,0	0,20	9,22	7,41	--
28,02	00:06	6,51	7,76	23,2	9,13	3,1	0,20	9,29	6,99	--
28,03	00:09	6,51	7,75	23,1	9,13	3,1	0,20	9,21	6,83	2--3
28,04	00:12	6,48	7,78	23,2	9,13	3,1	0,20	9,39	6,85	2--3
28,05	00:15	6,42	7,77	23,4	9,13	3,1	0,20	9,05	6,91	
29,01	00:03	6,46	7,81	22,8	9,05	3,9	0,50	5,15	7,04	--
29,02	00:06	6,46	7,82	22,8	9,05	4,0	0,50	6,28	6,41	--
29,03	00:09	6,41	7,83	22,9	9,05	4,0	0,50	6,75	6,49	3
29,04	00:12	6,35	7,81	22,6	9,05	4,1	0,50	6,96	6,40	4
29,05	00:15	6,39	7,85	22,3	9,05	4,0	0,50	6,04	6,54	
30,01	00:03	6,39	7,85	22,6	9,08	4,7	0,75	4,47	7,46	--
30,02	00:06	6,39	7,85	22,2	9,08	4,9	0,75	4,70	7,35	--
30,03	00:09	6,42	7,89	22,0	9,08	4,9	0,75	4,89	7,25	3
30,04	00:12	6,35	7,92	21,8	9,08	4,9	0,75	4,71	7,21	2
30,05	00:15	6,26	7,95	21,8	9,08	5,0	0,75	5,52	7,28	
30,01	00:03	6,52	7,61	23,9	8,87	6,5	1,00	4,17	8,08	--
30,02	00:06	6,52	7,55	25,4	8,87	6,6	1,00	4,41	7,84	--
30,03	00:09	6,54	7,38	26,1	8,87	6,4	1,00	4,76	7,55	2
30,04	00:12	6,56	7,35	26,1	9,14	6,4	1,00	4,99	7,48	2
30,05	00:15	6,59	7,33	25,9	9,14	6,4	1,00	5,03	7,40	
31,01	00:03	6,58	7,40	25,8	9,14	7,4	1,50	4,24	8,27	--
31,02	00:06	6,59	7,35	25,1	9,14	7,4	1,50	4,80	7,88	--
31,03	00:09	6,57	7,42	24,6	9,14	7,4	1,50	5,10	7,77	1--2
31,04	00:12	6,51	7,42	24,0	9,14	7,4	1,50	4,67	7,57	<2
31,05	00:15	6,46	7,54	23,5	9,14	7,4	1,50	4,66	7,52	

Tab. 11-22\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H14\_1-3; RVC100

<b>Versuchsreihe: H14</b>										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Hartfilz+RVC100					V <sub>Elektrolyt</sub>		25		[l/h]	
RVC-Dimension: (neu) 160x60x15 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: IrOx					Elektrodenfläche		0,01 [m <sup>2</sup> ]			
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Reisauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Titration</sub>
_#,#	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
_0.0A	00:00	8,39	35,93	19,3	9,28			7,13	32,00	
_1.1	00:03	7,68	35,86	20,0	9,69	3,2	1,00	9,34	23,59	11,66
_1.2	00:06	7,91	36,13	20,0	9,69	3,2	1,00	8,26	21,65	12,59
_1.3	00:09	7,97	36,47	20,0	9,69	3,2	1,00	10,08	21,41	12,70
_2.1	00:03	7,64	36,29	20,0	9,69	4,1	1,50	8,79	16,19	22,75
_2.2	00:06	7,63	36,35	20,0	9,69	4,1	1,50	8,29	16,41	22,78
_2.3	00:09	7,69	36,31	20,0	9,69	4,1	1,50	8,29	16,41	23,73
_3.1	00:03	7,87	36,91	19,3	9,3	4,7	2,00	5,40	15,22	24,54
_3.2	00:06	8,02	36,74	19,3	9,3	4,7	2,00	9,40	15,13	18,77
_3.3	00:09	8,02	36,79	19,1	9,3	4,3	2,00	9,00	15,10	23,57

Tab. 11-23\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H14\_4-6; RVC100

<b>Versuchsreihe: H14</b>										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Hartfilz+RVC100					V <sub>Elektrolyt</sub>		25		[l/h]	
RVC-Dimension: (alt) 160x60x15 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: IrOx					Elektrodenfläche		0,01 [m <sup>2</sup> ]			
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Reisauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Titration</sub>
_#,#	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
_0.0B	00:00	6,95	32,44	20,2	9,29			5,79	27,35	
_4.1	00:03	6,94	32,62	20,2	9,29	3,1	1,00	4,98	18,43	10,94
_4.2	00:06	6,97	33,20	20,1	9,3	3,2	1,00	8,90	16,12	12,31
_4.3	00:09	7,30	34,10	20,1	9,3	3,2	1,00	8,20	16,60	12,55
_5.1	00:03	7,56	35,40	20,1	9,3	4,0	1,50	5,09	12,64	16,56
_5.2	00:06	7,48	35,80	20,9	9,3	4,1	1,50	4,45	13,90	17,50
_5.3	00:09	7,41	36,30	20,5	9,3	4,1	1,50	2,49	13,02	15,73
_6.1	00:03	7,71	37,40	19,8	9,3	4,8	2,00	7,97	13,62	20,29
_6.2	00:06	7,91	37,50	19,2	9,3	4,8	2,00	6,83	13,18	18,59
_6.3	00:09	7,65	37,30	19,8	9,1	4,8	2,00	7,20	13,38	17,77

Tab. 11-24\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H14\_7-9; RVC100

<b>Versuchsreihe: H14</b>										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Hartfilz+RVC100					V <sub>Elektrolyt</sub>		25		[l/h]	
RVC-Dimension: (neu) 160x60x8 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: IrOx					Elektrodenfläche		0,01 [m <sup>2</sup> ]			
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Reisauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> Titration
_#,#	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
_0.0C	00:00	7,38	38,00	18,7	9			7,60	30,14	
_7.1	00:03	7,51	39,77	18,1	9,3	3,2	1,00	7,64	25,00	13,76
_7.2	00:06	7,56	39,82	18,2	9,3	3,1	1,00	8,20	22,16	14,21
_7.3	00:09	7,55	39,60	18,2	9,3	3,1	1,00	8,10	22,10	15,04
_8.1	00:03	7,34	39,07	18,2	9,3	3,9	1,50	9,16	17,13	22,09
_8.2	00:06	7,35	39,40	18,1	9,3	3,9	1,50	8,29	17,37	23,78
_8.3	00:09	7,43	39,40	18,1	9,3	3,9	1,50	9,05	17,52	19,71
_9.1	00:03	7,54	39,17	18,2	9,3	4,5	2,00	8,62	14,58	26,69
_9.2	00:06	7,62	38,99	18,2	9,2	4,5	2,00	8,46	14,57	21,81
_9.3	00:09	7,42	38,27	18,2	9,2	4,5	2,00	8,27	14,29	24,88

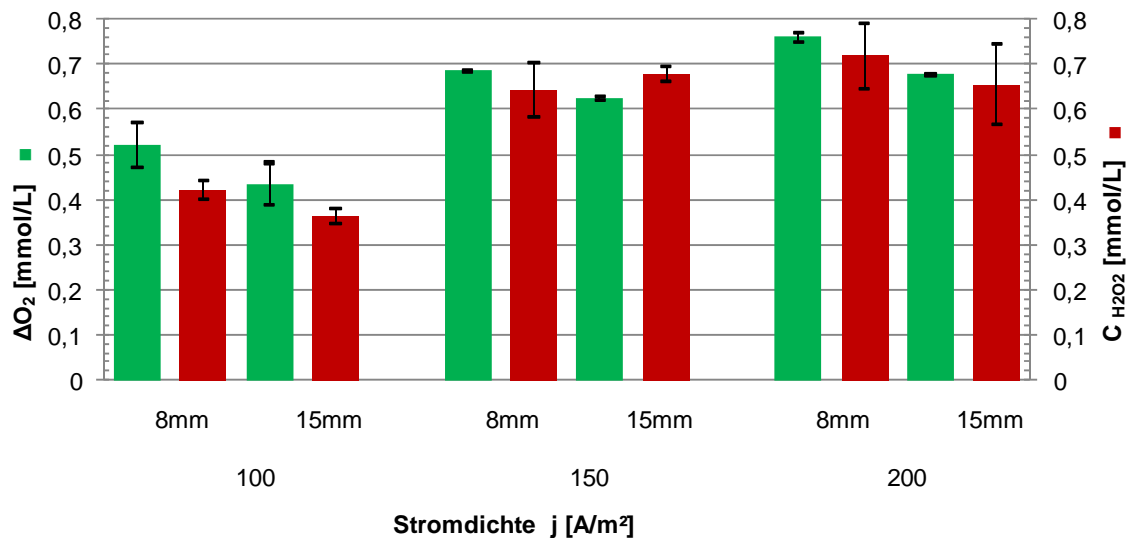
Tab. 11-25\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H14\_10-12; RVC100

<b>Versuchsreihe: H14</b>										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Hartfilz+RVC100					V <sub>Elektrolyt</sub>		25		[l/h]	
RVC-Dimension: (neu) 120x60x15 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: IrOx					Elektrodenfläche		0,01 [m <sup>2</sup> ]			
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Reisauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> Titration
_#,#	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
_0.0D	00:00	6,92	36,78	19,7	9,2			7,06	29,51	
_10.1	00:03	7,05	36,73	21,0	9,3	3,3	1,00	5,19	17,93	15,07
_10.2	00:06	7,03	36,18	21,3	9,3	3,3	1,00	9,59	16,79	16,17
_10.3	00:09	7,05	36,33	21,3	9,3	3,3	1,00	9,59	16,64	16,02
_11.1	00:03	7,24	37,39	20,3	9,3	4,1	1,50	6,80	14,56	26,62
_11.2	00:06	7,34	37,62	20,2	9,3	4,1	1,50	9,09	14,56	22,20
_11.3	00:09	7,52	37,68	20,1	9,3	4,2	1,50	8,51	14,76	19,30
_12.1	00:03	7,90	37,88	19,3	9,3	4,8	2,00	6,78	13,99	18,29
_12.2	00:06	7,93	38,14	19,3	9,3	4,8	2,00	5,35	14,17	21,82
_12.3	00:09	7,92	38,21	19,2	9,3	4,8	2,00	8,70	14,26	18,98



Tab. 11-26\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H14\_13-15; RVC100

<b>Versuchsreihe: H14</b>										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Hartfilz+RCV100					V <sub>Elektrolyt</sub>		25		[l/h]	
RVC-Dimension: (neu) 120x60x8 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: IrOx					Elektrodenfläche		0,01 [m <sup>2</sup> ]			
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Reisauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> Titration
_#,##	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
_0.0E	05:02	7,90	36,99	19,9	9,3			7,90	29,70	
_13.1	19:12	8,19	36,89	20,0	9,3	3,3	1,00	8,19	20,42	13,09
_13.2	12:28	8,90	36,75	20,7	9,3	3,3	1,00	8,90	19,80	13,23
_13.3	13:40	9,00	36,74	20,8	9,3	3,3	1,00	9,00	19,74	13,12
_14.1	13:26	6,85	36,80	20,7	9,3	4,0	1,50	6,85	16,79	19,22
_14.2	13:55	7,84	36,88	19,7	9,3	4,1	1,50	7,84	17,43	19,07
_14.3	16:04	6,26	36,99	20,6	9,3	4,0	1,50	6,26	17,75	18,09
_15.1	09:21	7,26	37,08	20,2	9,3	4,2	2,00	7,26	15,03	18,12
_15.2	08:24	8,35	37,32	20,1	9,3	4,2	2,00	8,35	15,26	18,63
_15.3	11:16	8,40	32,48	20,1	9,3	4,2	2,00	8,40	15,90	14,78

Abb. 11–13\_Anhang C: Einfluss der RVC-Schwammdicke auf die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Generierung mit RVC100

(RVC100-Dimensionen 160x60x8 u. 160x60x15; Durchfluss 25[l/h];  $j=100\div 200$  [A/m<sup>2</sup>]; Anode: IrOx; CFC-Kathode/RVC100; Leitfähigkeit des Elektrolyten  $\approx 9,7$  mS/cm)

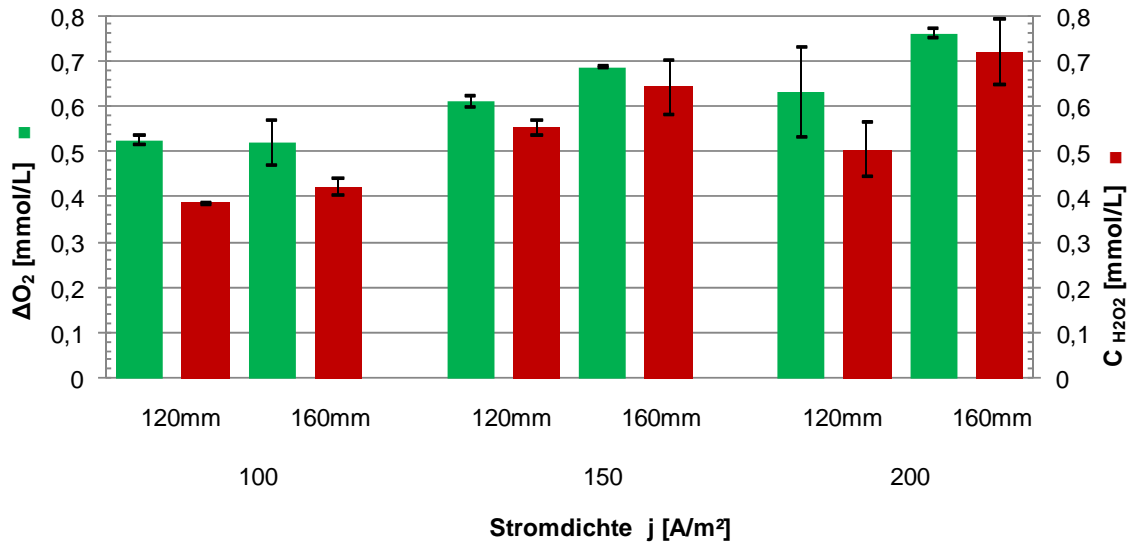


Abb. 11–14\_Anhang C: Einfluss der RVC-Schwammlänge auf die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Generierung

(RVC100-Dimensionen 120x60x8 u. 160x60x8; Durchfluss 25[l/h];  $j=100\div 200$  [A/m<sup>2</sup>]; Anode: IrOx; CFC-Kathode/RVC100; Leitfähigkeit des Elektrolyten  $\approx 9,7$  mS/cm)

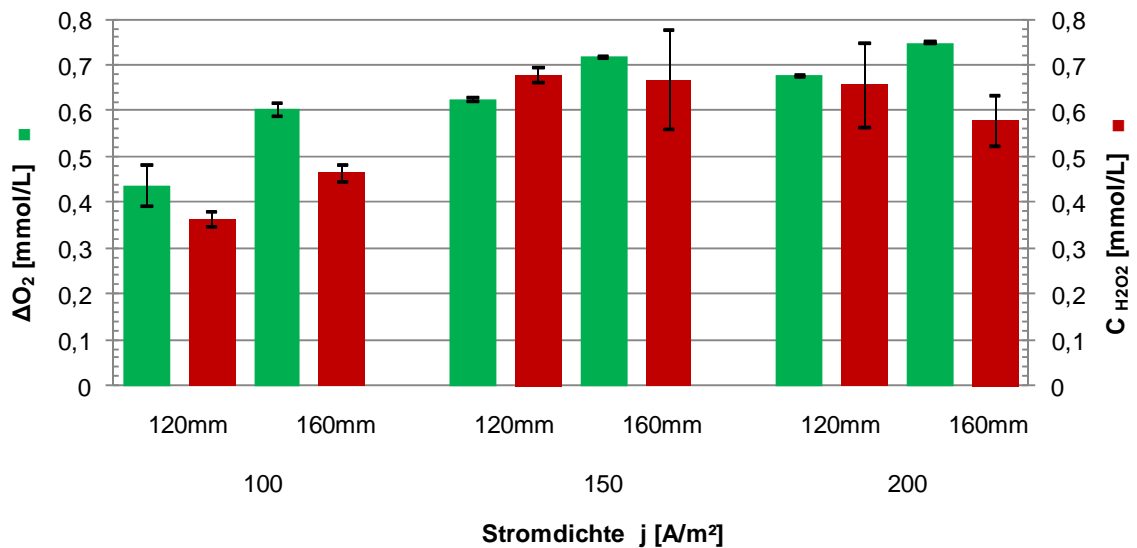


Abb. 11–15\_Anhang C: Einfluss der RVC-Schwammdicke auf die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Generierung bei gleicher Verweilzeit

(RVC100-Dimensionen 160x60x15 u. 160x60x15; Durchfluss 25[l/h];  $j=100\div 200$  [A/m<sup>2</sup>]; Anode: IrOx; CFC-Kathode/RVC100; Leitfähigkeit des Elektrolyten  $\approx 9,7$  mS/cm)

Tab. 11-27\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H15\_7-13; RVC200

<b>Versuchsreihe: H15</b>										
Kathodenmaterial: CFC-Platte+Hartfilz+RCV200					V <sub>Elektrolyt</sub>		variiert [l/h]			
RVC-Dimension: (neu) 160x60x15 [mm]					Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)			
Anodenmaterial: IrOx					Elektrodenfläche		0,01 [m <sup>2</sup> ]			
Betriebsweise: One-Pass					Begasung mit		Reisauerstoff			
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	σ	U	I	pH	O <sub>2</sub>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Titration</sub>
_#_##	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
<b>Durchfluss 25 l/h</b>										
_0.0	00:00	8,15	33,54	20,0	9,13			8,00	27,00	
_7.1	00:03	7,64	35,20	21,0	9,14	3,2	1,00	9,33	13,37	11,66
_7.2	00:06	7,57	35,14	21,0	9,14	3,2	1,00	4,27	13,67	20,31
_7.3	00:09	7,50	34,58	21,1	9,14	3,2	1,00	8,81	12,92	19,79
_8.1	00:03	7,44	33,40	21,1	9,14	4,0	1,50	4,27	11,30	16,40
_8.2	00:06	7,63	35,40	21,0	9,14	4,0	1,50	9,45	11,30	17,14
_8.3	00:09	7,91	35,60	20,7	9,14	4,0	1,50	5,09	11,40	15,86
_9.1	00:03	7,85	35,60	20,7	9,14	4,0	1,50	9,13	11,26	18,92
_9.2	00:06	7,85	34,47	20,7	9,14	4,0	1,50	6,74	11,36	17,64
_9.3	00:09	7,82	34,00	20,8	9,14	4,0	1,50	7,71	10,50	16,76
_0.0	00:00	7,32	33,17	21,2	9,19			9,72	25,03	
_10.1	00:03	7,48	33,40	21,0	9,19	3,2	1,00	5,74	13,24	19,10
_10.2	00:06	7,52	32,80	21,0	9,19	3,1	1,00	9,31	12,72	19,24
_10.3	00:09	7,43	32,66	21,0	9,19	3,1	1,00	9,48	12,91	18,92
_14.1	00:03	7,14	33,20	21,6	9,12	2,1	0,50	9,65	19,34	12,08
_14.2	00:06	7,30	33,29	21,5	9,12	2,1	0,50	7,91	19,23	12,46
_14.3	00:09	7,52	33,50	21,5	9,13	2,1	0,50	5,80	19,44	12,83
<b>Durchfluss 50 l/h</b>										
_11.1	00:03	8,01	34,00	22,0	9,19	2,9	1,00	8,59	20,24	12,53
_11.2	00:06	7,77	35,90	21,5	9,19	3,0	1,00	8,72	20,42	12,70
_11.3	00:09	7,68	35,36	21,6	9,19	3,0	1,00	8,44	20,81	12,39
_12.1	00:03	7,34	35,52	21,6	9,19	3,7	1,50	6,23	17,99	14,72
_12.2	00:06	7,30	35,96	21,4	9,19	3,7	1,50	6,17	15,90	14,36
_12.3	00:09	7,32	35,00	21,4	9,19	3,7	1,50	7,01	18,20	14,07
_13.1	00:03	7,36	34,48	21,3	9,12	4,5	2,00	6,05	15,02	13,91
_13.2	00:06	7,10	34,40	21,5	9,12	4,5	2,00	9,57	15,01	14,17
_13.3	00:09	7,10	33,70	21,6	9,12	4,5	2,00	8,93	14,84	12,73

Tab. 11-28\_Anhang C: Versuchsaufzeichnungen zu Versuchsreihe H15\_15-18; RVC300

<b>Versuchsreihe: H15</b>										
Kathodenmaterial:		CFC-Platte+Hartfilz+RCV300				$V_{\text{Elektrolyt}}$		variiert [l/h]		
RVC-Dimension:		(neu) 160x60x15 [mm]				Elektrolyt		0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7g/L)		
Anodenmaterial:		IrOx				Elektrodenfläche		0,01 [m <sup>2</sup> ]		
Betriebsweise:		One-Pass				Begasung mit		Reisauerstoff		
		Vorlagebehälter				Elektrolysezelle		nach der Elektrolysezelle		
Nr.	t	pH	O <sub>2</sub>	T	$\sigma$	U	I	pH	O <sub>2</sub>	$C_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Titration}}$
_#,#	[hh:mm]	[-]	[mg/L]	[°C]	[mS/cm]	[V]	[A]	[-]	[mg/L]	[mg/L]
<b>Durchfluss 50 l/h</b>										
_15.1	00:03	6,87	31,00	21,1	9,22	3,5	1,50	5,02	16,40	11,84
_15.2	00:06	6,98	31,00	21,1	9,22	3,6	1,50	8,82	17,77	11,76
<b>Durchfluss 100 l/h</b>										
_15.3	00:09	7,15	31,00	21,1	9,2	3,4	1,50	8,81	23,04	7,44
_15.4	00:03	7,18	31,00	21,1	9,2	3,4	1,50	8,85	23,40	7,53
<b>Durchfluss 150 l/h</b>										
_15.5	00:06	6,86	31,00	21,4	9,2	3,2	1,50	6,86	24,60	5,40
_15.6	00:09	6,86	31,00	21,4	9,2	3,3	1,50	6,86	24,70	5,29
<b>Durchfluss 25 l/h</b>										
_16.1	00:03	6,99	33,94	21,1	9,2	3,1	1,00	4,20	14,87	15,37
_16.2	00:06	7,23	33,98	21,1	9,2	3,1	1,00	9,75	14,12	15,02
_16.3	00:09	7,43	33,91	21,0	9,2	3,1	1,00	7,56	14,51	15,35
_17.1	00:00	7,68	33,62	21,1	9,2	4,0	1,50	4,19	13,41	8,77
_17.2	00:03	7,85	32,20	21,1	9,2	4,0	1,50	4,53	13,47	8,61
_17.3	00:06	7,85	32,20	21,2	9,2	4,0	1,50	8,28	13,47	8,47
_18.1	00:09	7,50	34,95	21,8	9,2	2,1	0,50	7,77	20,57	12,65
_18.2	00:03	7,36	35,09	21,9	9,2	2,1	0,50	8,93	20,25	13,13
_18.3	00:06	7,31	35,20	21,9	9,2	2,1	0,50	9,48	20,32	12,92

Tab. 11-29\_Anhang C: Materialeigenschaften RVC

(Quelle: Hersteller Firma Ergaerospace [16])

		Compression factor				Vitreous Carbon (Solid)
		1X	3X	5X	10X	
Density	lbs/ft <sup>3</sup>	3	9	15	30	103
	gm/cc	0.048	.14	.24	.48	1.65
Void volume	%	97	91	85	70	0
Hardness	Mohs	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7
Compressive Strength	psi	40-170 <sup>a</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	100x10 <sup>3</sup>
	kg/cm <sup>2</sup>	3-12 <sup>a</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	7x10 <sup>3</sup>
Tensile Strength	psi	25-150 <sup>a</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	30x10 <sup>3</sup>
	kg/cm <sup>2</sup>	3-12 <sup>a</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	2.2x10 <sup>3</sup>
Modulus of Elasticity (beam )	psi (x10 <sup>3</sup> )	4.5-10 <sup>a</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	3.4x10 <sup>3</sup>
	kg/cm <sup>2</sup>	320-730 <sup>a</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	250x10 <sup>3</sup>
Compressive Modulus	psi (x10 <sup>3</sup> )	4.9-9 <sup>a</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>
	kg/cm <sup>2</sup>	360-660 <sup>a</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>
Shear Modulus	psi (x10 <sup>3</sup> )	4.4	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>
	kg/cm <sup>2</sup>	320	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>
Specific Heat	BTU/lb/F	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	cal/gm/C	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Thermal Conductivity	BTU-in/ft <sup>2</sup> -hr-F	.25-.35 <sup>a</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	58
	cal/cm-sec-C	.08-1.2x10 <sup>-3</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	.01-.02
Coefficient of Thermal Expansion	30-200F	in/in/F (x10 <sup>-6</sup> )	1.2	1.2	1.2	1.2
	0-100C	m/m/C (x10 <sup>-6</sup> )	2.2	2.2	2.2	2.2
	200-1800F	x10 <sup>-6</sup> /F	1.8	1.8	1.8	1.8
	100-1000C	x10 <sup>-6</sup> /C	3.2	3.2	3.2	3.2
Maximum Temperature	Non-oxidizing	F	1800	1800	1800	5400
		C	1000	1000	1000	3000
	Oxidizing	F	600	600	600	600
		C	310	310	310	310
Specific Resistivity	Ohm-in	.18-.27	-	-	-	.001-.002
	Ohm-cm	.47-.69	-	-	-	0.001
Perpendicular to compression	Ohm-in	-	<sup>c</sup> .07-.10	<sup>c</sup> .035-.04	<sup>c</sup> .01-.05	-
	Ohm-cm	-	<sup>c</sup> .18-.25	<sup>c</sup> .09-.11	<sup>c</sup> .02-.13	-
Parallel to compression	Ohm-in	-	<sup>d</sup> .31	<sup>d</sup> .17	<sup>d</sup> .03	-
	Ohm-cm	-	<sup>d</sup> .78	<sup>d</sup> .44	<sup>d</sup> .08	-

<sup>a</sup>Higher values for 100 PPI, lower for 10 PPI<sup>b</sup>Data not available<sup>c</sup>Higher values for 60 PPI, lower for 100 PPI<sup>d</sup>100 PPI