

ZEROS - Zerstörung organischer Schadstoffe in Wässern mittels innovativer Verfahrenskombination

ANTRAGSNUMMER B620006

KURZBERICHT TECHNISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE ARBEITSHILFE

Autoren: P. Müller¹, R. Mischitz¹, P. Sedlazeck², D. Vollprecht²

Projektleitung: Peter Müller, ferroDECONT GmbH¹

Kooperationspartner: Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft²; ECOCAN GmbH; envionix engineering GmbH; pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH

Gefördert aus Mitteln des Bundesministeriums für Nachhaltigkeit und Tourismus, Förderungsmanagement by Kommunalkredit Public Consulting GmbH

Inhaltsverzeichnis

Ausgangslage	2
Einleitung.....	3
Verfahrenskombination	5
Anlagenaufbau	7
Anlagendimensionierung	8
Zusammenfassung und Schlussfolgerung	10
Literatur	11

Ausgangslage

Im Rahmen der Forschungsprojekte „In-situ Sanierung von Chromschäden durch Reduktionsprozesse“ und „ChromSan - Weiterführende Untersuchungen zur In-situ Sanierung von Altstandorten mittels Reduktionsprozessen in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone“ wurde das ferrodecont®-Verfahren entwickelt, eingehend getestet und optimiert. Es handelt sich um ein Grundwasserreinigungs-Verfahren nach dem Pump&Treat-Prinzip, das in diesen Projekten in Kombination mit einem Verfahren zur In-situ Bodensanierung auf einem Cr(VI)-kontaminierten Altstandort angewendet wurde.

Um das Anwendungsspektrum dieses innovativen Verfahrens zu erweitern, wurde das gegenständliche Forschungsprojekt beantragt. Ziel dieses Sondierungsprojektes war es, das bestehende ferrodecont®-Verfahren mit weiteren Verfahren derart zu kombinieren und zu adaptieren, dass auch organisch belastete Wässer effektiv und schonend behandelt werden können. Organische Schadstoffe stellen die Hauptkontaminanten von österreichischen Altlasten dar. Als mögliche Verfahren für eine Verfahrenskombination wurde die Bor-dotierte Diamantelektrode (BDD) und Bestrahlung mittels Licht im UV-Wellenlängenbereich gewählt. Die Abbauwirkung für organische Schadstoffe der einzelnen Verfahren ist aus bereits durch einschlägige Fachliteratur und praktische Anwendung belegt, in dem Projekt wurden nun die Synergieeffekte ausgenutzt, um diese Abbauwirkung zu steigern.

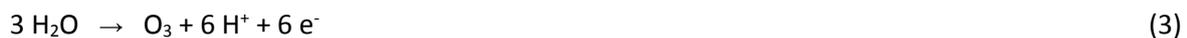
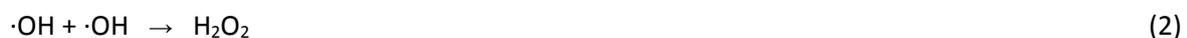
Ein Scale-up der errichteten Versuchsanlage war nicht Teil des Forschungsprojektes, wodurch sich diese Arbeitshilfe als Erklärung der Prinzipien des Verfahrens und dem Aufbau der Versuchsanlage widmet. Zur Veranschaulichung wird die technische Anlagenbeschreibung und Erläuterung des Verfahrensprinzips in Anlehnung an Müller et al. (2018) entnommen.

Einleitung

Das ferrodecont®-Verfahren ist ein Wasserbehandlungsverfahren, bei dem nullwertiges Eisen in Fließbettreaktoren fluidisiert wird und somit durch turbulente Fließbedingungen eine gute Durchmischung und Verteilung der Schadstoffe mit den Feststoffoberflächen des Granulats gewährleistet ist. Im Forschungsprojekt ZEROS wurde ein Schritt verwirklicht, dieses Verfahren mit weiteren Verfahren derart zu kombinieren, sodass der ursprünglich rein auf Schwermetalle ausgerichtete Prozess auf organische Schadstoffe übertragen werden kann. Diese Schadstoffe weisen gerade bei zahlreichen Altlasten ein großes Anwendungspotential auf.

Als Grundlage für den oxidativen Abbau organischer Schadstoffe kann die Fenton- Reaktion herangezogen werden. Durch diese Reaktion ist es möglich, organische Schadstoffe vornehmlich im sauren Medium abzubauen. Das Eisen (Fe^{2+} -Ionen) dient hierbei als Katalysator. Das Redoxpotential ($E_h = 2,85 \text{ V}$) der in diesem Reagenz freigesetzten Hydroxyl-Radikale (OH-Radikale, $\cdot\text{OH}$) liegt nur knapp unter den Werten von Fluor und ist eines der stärksten bekannten Oxidationsmittel. Dadurch können persistente organische Schadstoffe abgebaut werden, wobei die Reaktionen nicht selektiv sind.

Die nach heutigem Stand der Technik verfügbare Elektrode mit der höchsten Überspannung gegenüber der Sauerstoffentwicklung in wässrigen Lösungen ist die Bor-dotierte Diamantelektrode (BDD). Diese Elektroden zeichnen sich durch eine Überspannung für die Sauerstoffentwicklung mit 2,7 bis 2,9 V vs. Standardwasserstoffelektrode (SHE) und Wasserstoffentwicklung mit -1,3 bis -1,5 V vs. SHE aus (Tröster et al., 2002). Damit wird das größte Potentialfenster von ca. 2,8 V im Vergleich zu herkömmlichen Elektrodenmaterialien, wie Platin- oder Mischoxidelektroden, erzeugt. Ursache für die hohe Überspannung ist die Inertheit der Diamantoberfläche gegenüber der Adsorption von Stoffen (Alfaro et al. 2006). Diese hohe Überspannung bewirkt die Produktion einer relevanten Menge an OH-Radikalen an deren Oberfläche (Glg. 1) während der Elektrolyse von Wasser (Boye et al. 2006). Diese Radikale sind sehr reaktionsfreudig und somit besonders bei oxidativen Prozessen erwünscht. Gleichzeitig sind OH-Radikale auch ein Ausgangsprodukt bei der Produktion von weiteren Oxidationsmittel direkt an der Anode, wie z.B. Wasserstoffperoxid (H_2O_2) (Thostenson 2017, Glg. 2) oder Ozon (O_3) (Kraft 2008, Glg. 3).



Das im Prozess erzeugte H_2O_2 kann neben gelöstem Sauerstoff und oxidierenden organischen Verbindungen (z.B. TCE) nullwertiges Eisen zu zweiwertigem Eisen (Fe^{2+}) oxidieren (Glg. 4) oder direkt mit Fe^{2+} -Ionen reagieren, um die Produktion von $\cdot\text{OH}$ im Sauren gem. der klassischen Fenton-Reaktion (Glg. 5) zu fördern. Eine wichtige Bildung von superoxidiertes Eisen-Spezies, wie etwas das vierwertige Ferryl-Ion (Glg. 6), wird in neutraler bis basischer Umgebung angenommen (Chen et al. 2013).



Die Oxidschicht von passiviertem nullwertigen Eisen zeigt bei Anwesenheit von H_2O_2 deutliche Fenton und Photo-Fenton Reaktivität (Minelle et al. 2016), wodurch es keine Einschränkung von bereits oxidiertem Material für den Einsatz in diesem Verfahren gibt. Eine Bestrahlung mit UV-Licht löst die Photo-Fenton Reaktion über einen photochemischen Reduktionsprozess aus, in der gelöstes dreiwertiges Eisen zu zweiwertigem umgewandelt wird (Glg. 7) und somit der klassischen Fenton-Reaktion wieder als Katalysator zur Verfügung steht (Babuponnusami & Muthukumar 2014, Deng & Zhao 2015). In einem zweiten photolytischen Prozess werden OH-Radikale unter Einwirkung von sehr kurzwelligem UV-Licht aus Wasserstoffperoxid gebildet (Glg. 8) und etwaiges Ozon kann zu H_2O_2 umgesetzt werden (Glg. 9).



Verfahrenskombination

Die Kombination der eingesetzten Verfahren (elektrochemische Oxidation, katalytisches-, photokatalytisches Verfahren) setzt eine Reaktionskette in Gang, die ein möglichst breites Spektrum an Schadstoffen - auch schlecht an Aktivkohle adsorbierbare Substanzen - abreinigen kann. Die an der Anode gebildeten Oxidationsmittel (u.a. H_2O_2 , Cl_2 , O_3 , $\cdot\text{OH}$ in Abhängigkeit der Wasserbeschaffenheit) bewirken einen ersten Abbau organischer Schadstoffe und oxidieren das reduktiv wirkende nullwertige Eisen. Das gebildete H_2O_2 dient als Ausgangsstoff für die Bildung der OH-Radikale und die zweiwertigen Eisenionen stehen nun als Katalysator der klassischen Fenton-Reaktion zur Verfügung. Die Bestrahlung mit hochenergetischem UV-Licht und die kathodische Reduktion lösen einen Redoxprozess aus, der Fe^{3+} in Fe^{2+} umwandelt und somit den Kreislauf der Kettenreaktionen mit H_2O_2 aufrechterhält.

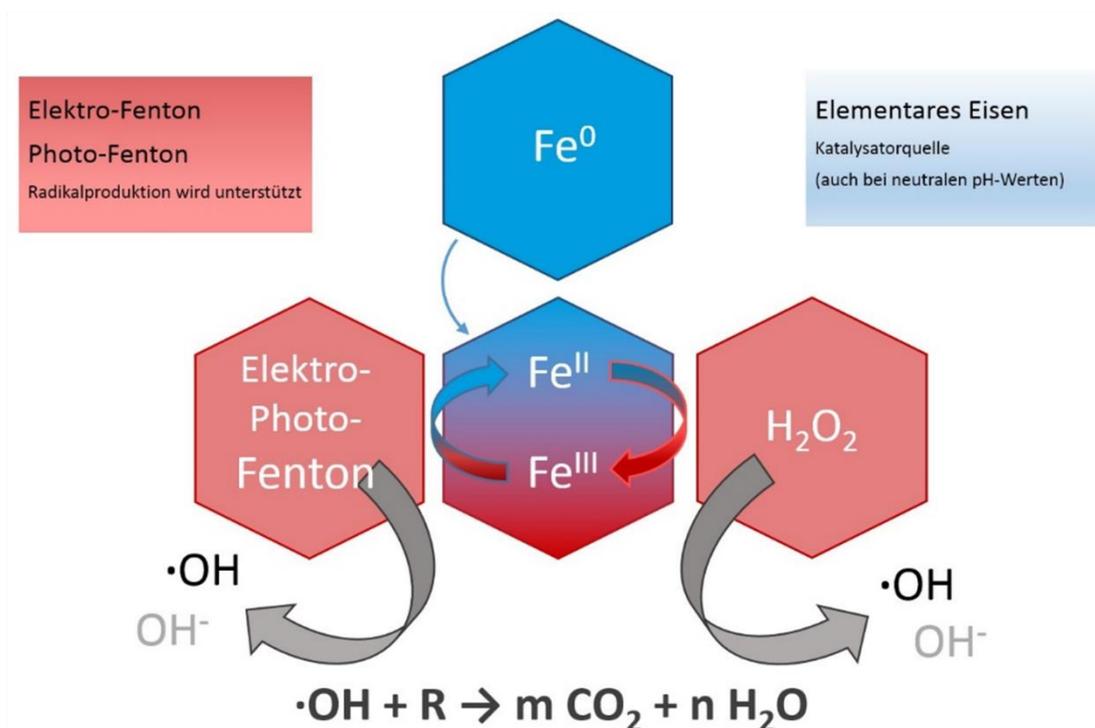


Abb. 1: Schematische Verfahrenskombination

Vereinfacht werden in Abb. 1 die für die Fenton-Reaktion relevanten Verbindungen, nämlich das gelöste Eisen, Wasserstoffperoxid und die daraus entstehenden Oxidationsprodukte dargestellt. Die klassische Fenton Reaktion aus Glg. (5) auf der rechten Seite der Abbildung wird dabei durch Elektro- und Photo-Fenton in Gang gehalten und verstärkt, indem H_2O_2 und zusätzliche OH-Radikale im System gebildet werden.

Durch die Regenerierung des Katalysators (Umwandlung von drei- zu zweiwertigem Eisen) wird der Eiseneintrag und damit die Schlammproduktion im Prozess gegenüber einer rein klassisch durchgeführten Fenton-Reaktion reduziert.

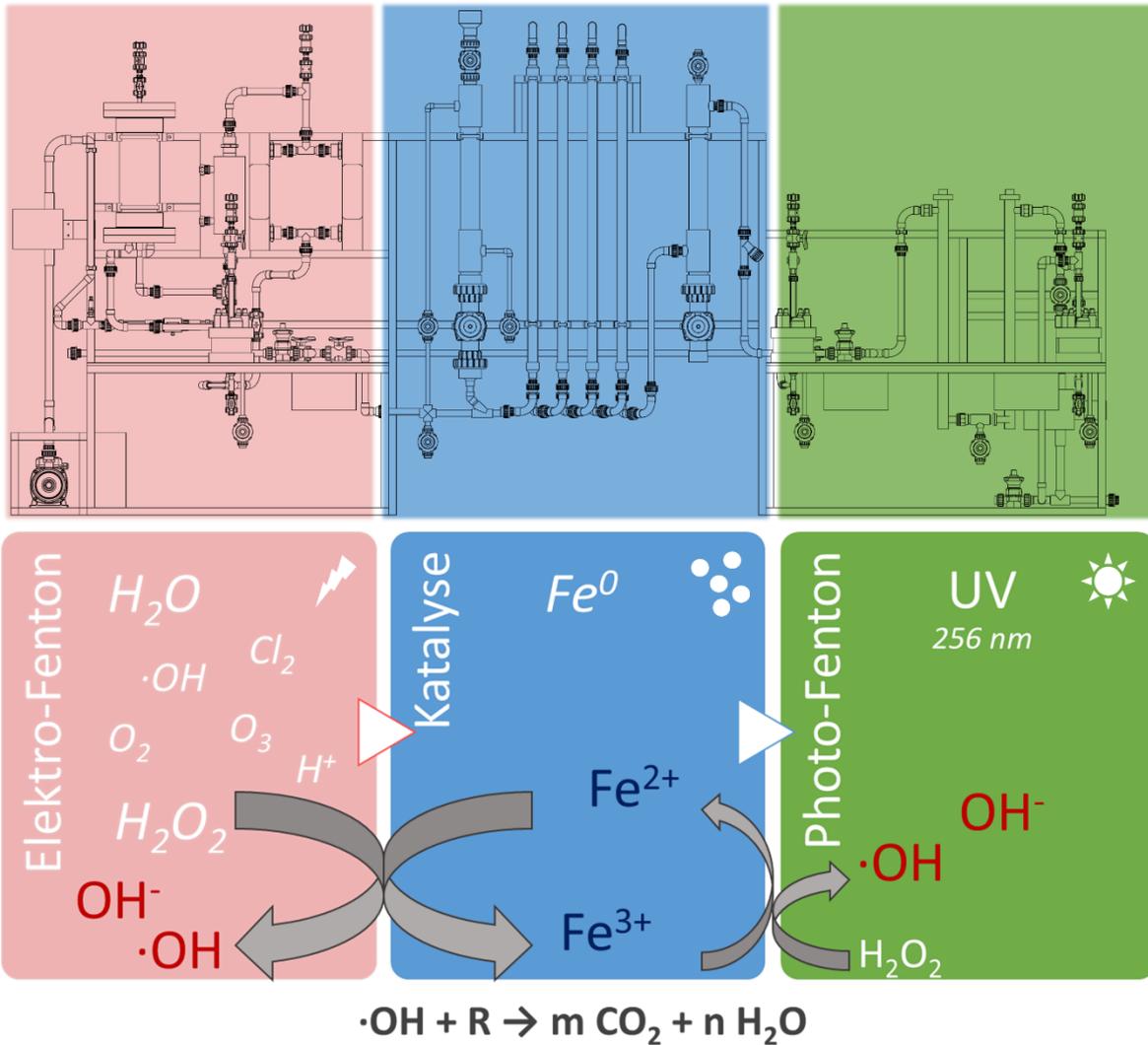


Abb. 2: Verfahrenskombination zur Umwandlung von organischen Schadstoffen in CO_2 und Wasser

Die Synergien der drei Verfahren sind in Abb. 2 überblicksmäßig dargestellt und werden in der Einleitung näher erläutert.

Anlagenaufbau

Die Versuchsanlage wurde nach ersten Laborversuchen mit einer Anlage in Tischgröße nach den Erkenntnissen aus diesen Versuchen konzipiert, am PC mit einem 3D-CAD-System konstruiert und im Technikum der ferroDECONT GmbH aufgebaut.

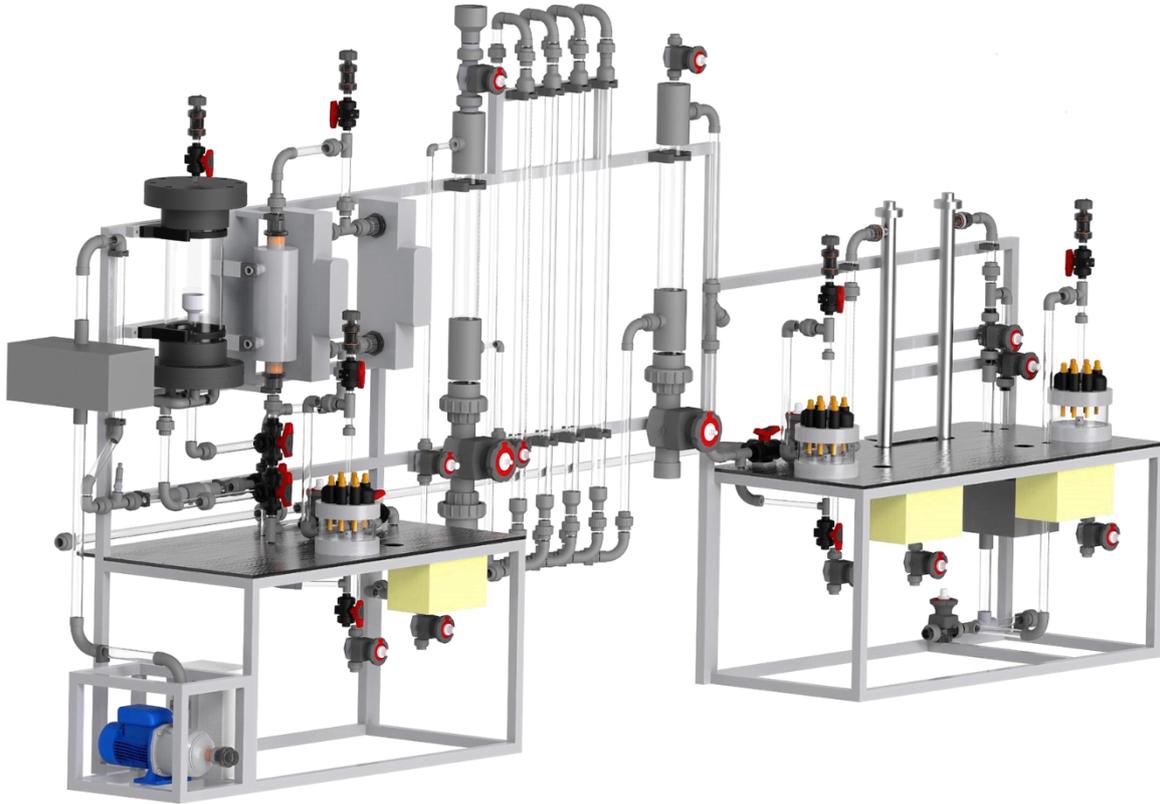


Abb. 3: Anlagenkonzipierung und Konstruktion mittels 3D-CAD-System

Die Messung der Parameter pH-Wert, Temperatur, elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential, gelöster Sauerstoffgehalt, Wasserstoffperoxid-Konzentration und Trübung haben sich als sinnvoll erwiesen. Nach den Durchflusszellen mit Diamantelektroden wurde zusätzlich der Chlorgehalt (frei und gesamt) bestimmt. Daneben wurden die Prozessparameter wie Durchflussmenge und Druck im System und Strom-/Spannungswerte der Elektrode detektiert.

Die Anlage gliedert sich grob in folgende Hauptkomponenten (siehe Abb. 4):

- Kreiselpumpe zur Förderung des Mediums ①
- Durchflusszelle mit Diamantelektrode (Elektro-Fenton) ②
- Fließbettreaktoren mit Eisengranulat (Katalysatorquelle) ③
- UV-Bestrahlung (Photo-Fenton) ④
- Messeinrichtung ⑤ / Messverstärker ⑥
- Steuer- Regeleinheit / PC (nicht abgebildet)

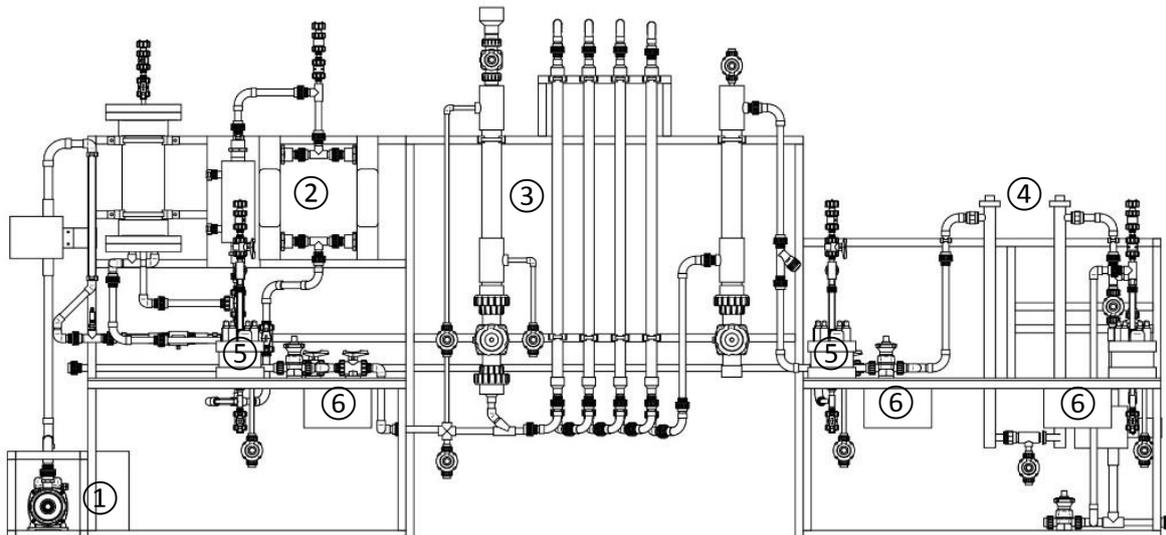


Abb. 4: Anlagenskizze der Versuchsanordnung: Diamantelektrode (linker Bereich), Fließbettreaktoren mit Katalysatorquelle (mittlerer Bereich), UV-Bestrahlung (rechter Bereich)

Anlagendimensionierung

Die Größe der Anlage wurde auf die Probenmenge eines IBC (max. 1.000 L) ausgelegt, sodass relevante Probenmengen mit dem Verfahren getestet werden konnten.

Als Durchflussgeschwindigkeit wurden 0,5 L/s (über Frequenzsteuerung regelbare Kreiselpumpe) gewählt, sodass die gesamte Kubatur eines IBC in einer halben Stunde durchgeführt werden konnte.

Für die Elektro Fenton-Reaktion wurde eine Durchflusszelle mit sieben Bor-dotierten Diamantelektroden sowie zwei Ir/Ru beschichtete Titanelektroden verbaut. Die Fläche der einzelnen Elektroden (BDD und Ir/Ru) sind 150 cm² und der Elektrodenabstand beträgt 2mm. Die beiden Ir/Ru beschichteten Titanelektroden erzeugen ein elektrisches Feld, womit eine bi-polare Betriebsweise der BDD Elektroden gewährleistet werden kann. Bei den Versuchen wurde die Durchflusszelle mit einer Leistung von ca. 3 kW ($I = 12 \text{ A}$, $U = 250 \text{ V}$) betrieben. Die Stromversorgung mit 12 A führt zu einer Stromdichte von 80 mA/cm² an jeder Elektrode.

Die zwangsweise durch den Betrieb der Elektroden eingetragene Wärme in das zu behandelnde Abwasser wird über einen Wärmetauscher abgeführt, wodurch die Probe keinem signifikanten Temperaturanstieg ausgesetzt ist.

Als Katalysatorquelle und dem Treiber der Fenton-Reaktion wurde nullwertiges Eisenmaterial verwendet, welches in vier Reaktoren fluidisiert wurde und für den Eiseneintrag in den Prozess verantwortlich war. Ein Bypassen der Eisenreaktoren war jederzeit möglich, sodass ein zu hoher Eiseneintrag in das System vermieden werden konnte.

Die Photo-Fenton-Reaktion wurde durch eine UV-Bestrahlungseinheit ausgelöst, welche aus zwei 90 W Niederdruck-UV Lampen bestand und die schadstoffbelasteten Proben mit einer Wellenlänge von 256 nm bestrahlte.

Die gesamte Anlage wurde mit einer elektrischen Nennleistung von < 4 kW betrieben und brauchte neben einer etwaigen Säurezugabe zur Absenkung des pH-Wertes keine weiteren Betriebsstoffe.

Der Versuchsablauf kann durch eine Kreislaufführung bestimmt werden, bei dem zu definierten Zeiten (1...n Umwälzungen des IBC) Proben entnommen werden, die im Anschluss mittels Gaschromatographie analysiert werden können.

Abb. 5 zeigt die Umsetzung des Verfahrenskonzeptes und einen Teil des realen Aufbaus der Versuchsanlage.

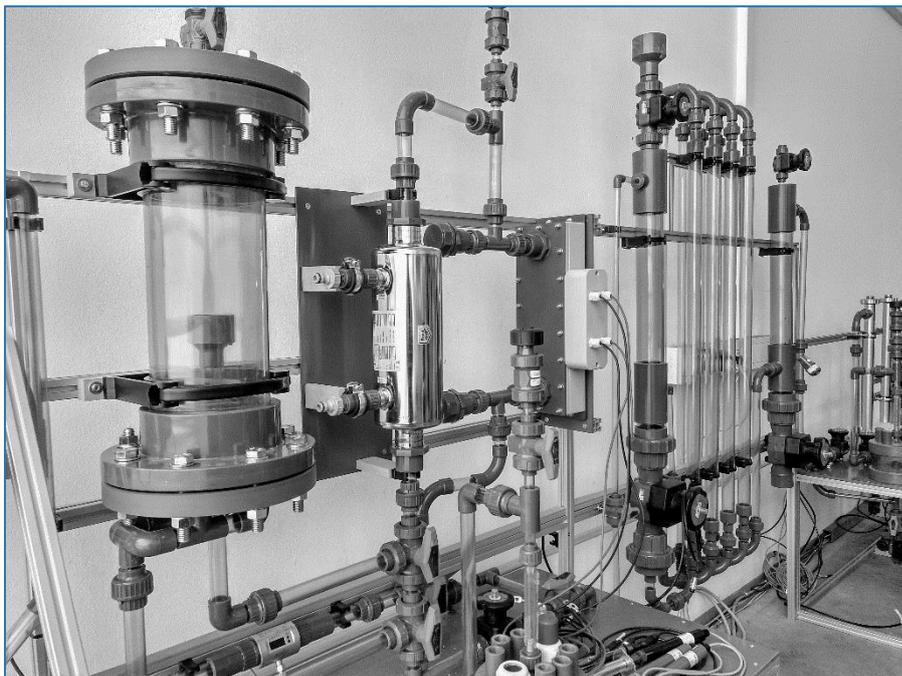


Abb. 5: Aufbau der Versuchsanlage

Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Diese technisch-naturwissenschaftliche Arbeitshilfe gibt einen knappen Überblick auf das Verfahrensprinzip und den Versuchsanlagenaufbau, wie er im Projekt ZEROS - Zerstörung organischer Schadstoffe in Wässern mittels innovativer Verfahrenskombination umgesetzt wurde.

Aus den vorliegenden Ergebnissen zum Abbau von organischen Substanzen mit diesem Kombinationsprozess wurde ersichtlich, dass die Konzeption des Anlagenbaus die Erwartungen zum Schadstoffabbau von organischen Verunreinigungen in Wässern erfüllen konnte (siehe dazu Sedlazeck et al. 2018). Das Verfahren eignet sich für Schadstoffbelastungen, wie sie im Altlastenbereich erwartet werden können, ohne dabei durch künstlichen Zusatz von Wasserstoffperoxid die Fenton-Reaktion anzutreiben. Die Bildung von Fentons Reagenz und die Regenerierung des Fe-Katalysators im Prozess werden ermöglicht, in Gang gehalten und sogar verstärkt. Aufgrund der Prozessführung kann mit geringerem Schlammanfall als in der klassischen Fenton-Behandlung gerechnet werden. Da keine Eisensalze zugegeben werden, verringert sich insgesamt die Salzfracht der behandelten Abwässer gegenüber einer konventionellen Behandlung.

Als eine der Erkenntnisse aus dem Forschungsprojekt wurde eine Verfahrenseinheit (BDD-Durchflusszelle) nach Berechnung des ökonomischen Vergleichs mit Aktivkohle als nicht zielführend für diese Art der Behandlung identifiziert. Die Durchflussmengen in der Altlastensanierung sind für diesen Anwendungsfall zu groß (Annahme: 25 m³/h), wodurch sich die Stromkosten durch den Einbau mehrerer BDD-Module multiplizieren und dadurch die Betriebskosten enorm erhöht werden würden.

Die Versuche zeigten jedoch das grundsätzliche sehr gute Potential des Verfahrens, weitere Forschung um die Synergien zwischen den Verfahren besser zu verstehen und somit auch besser ausnutzen zu können, ist allerdings vonnöten.

Danksagung

Das Projektteam bedankt sich beim Förderungsgeber, der im Rahmen des Umweltförderungsgesetzes dieses Forschungsprojekt zum größten Teil finanziert hat, dem Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus, dem Förderungsmanagement durch die Kommunalkredit Public Consulting GmbH und dem Umweltbundesamt für die engagierte Unterstützung und Diskussion.

Literatur

- Alfaro M.A.Q., Ferro S., Martinez-Huitle C.A., Vong Y.M. (2006) *Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment*. J. Braz. Chem. Soc. 17 (2), 227-236.
- Babuponnusami A., Muthukumar K. (2014) *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering 2 (1), 557-572.
- Boye B., Brillas E., Marselli B., Michaud P.-A., Comninellis C., Farnia G., Sandonà G. (2006) *Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode*. Electrochimica Acta 51, 2872-2880.
- Chen L., Jin S., Fallgren P.H., Liu F., Colberg P.J.S. (2013) *Passivation of zero-valent iron by denitrifying bacteria and the impact on trichloroethene reduction in groundwater*. Water Science & Technology 67 (6), 1254-1259.
- Deng Y., Zhao R. (2015) *Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment*. Current Pollution Reports 1, 167-176.
- Kraft A. (2008) *Electrochemical Water Disinfection: A Short Review – Electrodes using platinum group metal oxides*. Platinum Metals Rev. 52 (3), 177-185.
- Minelle M., Sappa E., Hanna K., Barsotti F., Maurino V., Minero C., Vione D. (2016) *Considerable Fenton and photo-Fenton reactivity of passivated zero-valent iron*. RSC Advances 6, 86752-86761.
- Müller, P., Mischitz, R., Binder, B., Krois, L.M., Sedlazeck, K.P., Vollprecht, D., Trois, W., Maunz, I., Frate, R. (2018) ZEROS - Zerstörung organischer Schadstoffe in Wässern mittels innovativer Verfahrenskombination (Teil 1). Recy & DepoTech Konferenzband File 3.1.
- Sedlazeck K.P., Vollprecht D., Gill J., Hartl M., Müller P., Mischitz R., Trois W., Maunz I. & Frate R. (2018) ZEROS - Zerstörung organischer Schadstoffe in Wässern mittels innovativer Verfahrenskombination (Teil 2). Recy & DepoTech 2018 Konferenzband, 489-494.
- Thostenson J.O., Ngaboyamahina E., Sellgren K.L., Hawkins B.T., Piascik J.R., Klem E.J.D., Parker C.B., Deshusses M.A., Stoner B.R., Glass J.T. (2017) *Enhanced H₂O₂ Production at Reductive Potentials from Oxidized Boron-Doped Ultrananocrystalline Diamond Electrodes*. ACS Applied Materials & Interfaces 9 (19), 16610-16619.
- Tröster I., Fryda M., Herrmann D., Schäfer L., Hänni W., Perret A., Blaschke M., Kraft A., Stadelmann M. (2002) *Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem electrodes*. Diamond and Related Materials 11 (3-6), 640-645.