



(10) **DE 10 2014 002 450 A1** 2015.08.27

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 002 450.4**

(22) Anmeldetag: **25.02.2014**

(43) Offenlegungstag: **27.08.2015**

(51) Int Cl.: **C02F 9/06 (2006.01)**

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 1/467 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 1/58 (2006.01)

C02F 1/20 (2006.01)

(71) Anmelder:

**AREVA GmbH, 91052 Erlangen, DE; CONDIAS
GmbH, 25524 Itzehoe, DE**

(74) Vertreter:

**GRAMM, LINS & PARTNER GbR, 38122
Braunschweig, DE**

(72) Erfinder:

**Behrendt-Fryda, Barbara, Dr., 25524 Itzehoe, DE;
Fryda, Matthias, Dr., 25524 Itzehoe, DE; Heesch,
Linda, 25588 Mehlbek, DE; Matthée, Thorsten,
Dr., 25582 Hohenaspe, DE; Saalfrank, Jens, 91094
Langensendelbach, DE**

(56) Ermittelte(r) Stand der Technik:

DE 10 2004 015 680 A1

DE 10 2008 048 691 A1

DE 694 10 576 T2

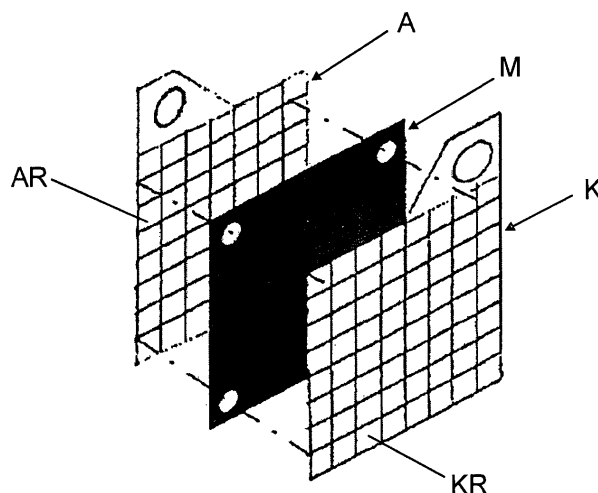
EP 2 072 472 A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum oxidativen Abbau von stickstoffhaltigen Verbindungen in Abwässern**

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zum oxidativen Abbau von stickstoffhaltigen Verbindungen in Abwässern mit Hilfe einer elektrochemischen Behandlung unter Verwendung einer Diamantelektrode als Anode (A) und einer Kathode (K) als Gegenelektrode, lässt sich die Zerstörung der stickstoffhaltigen Verbindungen und eine Reduktion des Gesamt-Stickstoffgehalts in einem gemeinsamen Verfahren dadurch erreichen, dass in einer ersten Verfahrensstufe an der Anode (A) eine erste Stromdichte eingestellt wird, um die stickstoffhaltigen Verbindungen zu oxidieren und das anschließend mit einer zweiten Stromdichte, die geringer als die erste Stromdichte ist, der gelöste Gesamt-Stickstoffgehalt durch Freisetzung von molekularem Stickstoff verringert wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum oxidativen Abbau von stickstoffhaltigen Verbindungen in Abwässern mit Hilfe einer elektrochemischen Behandlung unter Verwendung einer Diamantelektrode als Anode und einer Kathode als Gegenelektrode.

[0002] Es ist seit einiger Zeit bekannt, die Behandlung von Abwässern elektrochemisch mit einer Diamantelektrode als Anode durchzuführen. Diamantelektroden bestehen aus einem metallischen oder nichtmetallischen leitenden Träger, auf den eine Schicht aus Diamantkristallen niedergeschlagen wird. Die so gebildete Diamantschicht wird dadurch leitend gemacht, dass sie mit geeigneten Elementen dotiert ist, vorzugsweise mit Bor. Die Aufbringung der Diamantschicht auf den Elektrodenträger erfolgt üblicherweise im CVD(Chemical Vapor Deposition)-Verfahren und ist dem Fachmann durch zahlreiche Veröffentlichungen bekannt (vgl. z. B. US 5,399,247).

[0003] Diamantelektroden weisen den Vorteil auf, eine hohe Überspannung zu ermöglichen, durch die aus dem Abwasser in situ starke Oxidationsmittel, wie Ozon, Wasserstoffperoxid und OH-Radikale erzeugt werden. Es ist daher mit Diamantelektroden möglich, sonst schwer erhältliche Oxidationsprodukte zu produzieren. In der Abwasserbehandlung wird die Oxidation mittels der Diamantelektroden solange betrieben, bis die organischen Bestandteile vollständig oder nahezu vollständig mineralisiert, also in unkritische Verbindungen (z. B. CO₂ und Wasser) überführt worden sind. Derartig behandeltes Wasser kann als Brauchwasser wiederverwendet oder als sauberes Abwasser in öffentliche Gewässer eingeleitet werden.

[0004] In einigen Anwendungsfällen liegt ein aminhaltiges Abwasser vor. Beispielsweise wird für die Behandlung des Wasser-Dampf-Kreislaufs von Kernkraftwerken mit Alkalisierungsmitteln versetztes Wasser verwendet, das nach der Behandlung als Abwasser mit einem hohen Amingehalt vorliegt. Die dabei verwendeten Alkalisierungsmittel sind beispielsweise Etanolamin, Morpholin, Dimethylamin und Methoxypropylamin.

[0005] Wird ein derartiges aminhaltiges Abwasser elektrochemisch behandelt, lässt sich zwar das jeweilige giftige Alkalisierungsmittel zerstören, es entstehen jedoch Ammonium und Nitrate als Behandlungsprodukte, die in dem Abwasser – zumindest überwiegend – gelöst verbleiben. Ein derartiges Abwasser darf wegen des hohen Stickstoffgehalts weder in Böden noch in Gewässer entsorgt werden. Es wird daher üblicherweise einer biologischen Denitrifikation in einem Klärbecken zugeführt. Diese Denitrifikation ist bei hoch stickstoffhaltigen Abwässern technisch problematisch und darüber hinaus langwierig.

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die bisher vorgenommene biologische Denitrifikation durch ein einfacheres und besser zu beherrschendes Verfahren zu ersetzen.

[0007] Zur Lösung dieser Aufgabe ist das Verfahren der eingangs erwähnten Art erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Verfahrensstufe an der Anode eine erste Stromdichte eingestellt wird, um die stickstoffhaltigen Verbindungen zu oxidieren und das anschließend mit einer zweiten Stromdichte, die geringer als die erste Stromdichte ist, der gelöste Gesamt-Stickstoffgehalt durch Freisetzung von molekularem Stickstoff verringert wird.

[0008] Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf einer Mehrzahl von wesentlichen Grundlagen, die teilweise durch intensive Beschäftigung der Erfinder mit den Diamantelektroden ermittelt worden sind.

[0009] Im Gegensatz zu anderen Elektroden, die als Anoden für die oxidative elektrochemische Behandlung von Abwässern verwendet werden, wie beispielsweise Platinelektroden, entsteht bei Diamantelektroden, die mit einer Überspannung von mehr als 2 V betrieben werden (bevorzugt mit 2,4 V), aus dem Wasser OH-Radikale. Diamantelektroden sind somit nicht in Abhängigkeit von der Überspannung selektiv, sondern produzieren unabhängig von der Betriebsspannung OH-Radikale. Das Entstehen von Wasserstoffperoxidozon resultiert dabei aus Reaktionen der kurzlebigen OH-Radikale, die bei einer hohen Konzentration aus drei OH-Radikalen ein Ozonmolekül bilden und bei geringerer Konzentration aus zwei OH-Radikalen Wasserstoffperoxid bilden. Reicht die Konzentration der Hydroxylradikale für die Bildung der genannten Folgeprodukte nicht aus, oxidieren sie Bestandteile des Wassers direkt.

[0010] Somit ist es möglich, die Art der Behandlung des Abwassers dadurch zu steuern, dass eine hohe oder eine geringere Dichte von OH-Radikalen an der Oberfläche der Anode erzeugt wird. Diese Steuerung lässt sich durch eine entsprechende Stromsteuerung vornehmen. Für die Erzeugung definierter Stromdichten kann darüber hinaus die Formgebung der Oberfläche des Anodenkörpers – und damit der Diamantschicht – ausgenutzt werden.

[0011] Die Oxidation der Kontaminationen durch die OH-Radikalen selbst setzt voraus, dass die entsprechenden Kontaminationsmoleküle an die Oberfläche der Anode gelangen, da die dort entstehenden OH-Radikale eine extrem kurze Lebensdauer aufweist. Die Oxidation mittels OH-Radikalen ist daher diffusionslimitiert. Demgegenüber führt eine hohe Dichte von OH-Radikalen zur Bildung von Ozon (O₃), das im Wasser löslich ist. Das Wasservolumen im Anodenraum kann daher einen hohen Anteil gelösten Ozons aufweisen. Es hat sich herausgestellt, dass das Oxi-

dationspotential von Ozon (2,1 V) ausreicht, um die Alkalisierungsmittel durch Oxidation zu zerstören. Da das Ozon in dem gesamten Wasser im Anodenraum in Lösung vorhanden ist, wird eine effektive Zerstörung der Alkalisierungsmittel bewirkt, wenn mit der Diamantelektrode viel Ozon erzeugt wird, das in geeigneter Form in Lösung gebracht wird.

[0012] Für die Lösung des Ozons ist zu beachten, dass eine geeignete Strömungsführung für das Wasser eingehalten wird. Beispielsweise führt die Ausbildung von Turbulenzen an der Anodenoberfläche dazu, dass nur kleine O_3 -Bläschen gebildet werden, die sich aufgrund der bezogen auf das Volumen relativ großen Oberfläche zu einer verbesserten Lösung des Ozons im Wasser gegenüber der Ausbildung von großen Bläschen führen. Die Löslichkeit des Ozons ist ferner von der Temperatur des Wassers abhängig und sinkt mit zunehmender Temperatur.

[0013] Die Einstellung der Stromdichte an der Oberfläche der Anode sollte ferner so erfolgen, dass möglichst kein Wasserstoffperoxid erzeugt wird. Wasserstoffperoxid hat ein deutlich niedrigeres Oxidationspotential (1,8 V) und ist daher für die Zerstörung einiger Alkalisierungsmittel nicht ausreichend. Darüber hinaus reagiert Wasserstoffperoxid (H_2O_2) mit Ozon zur Bildung kurzlebiger OH-Radikale, wodurch die Zerstörung der Alkalisierungsmittel aufgrund der Kurzlebigkeit der OH-Radikale verzögert wird.

[0014] In der ersten Verfahrensstufe ist daher erfindungsgemäß eine hohe Stromdichte einzustellen, um die stickstoffhaltigen Verbindungen durch Oxidation zu zerstören.

[0015] Es zeigt sich allerdings, dass durch die Zerstörung der stickstoffhaltigen Verunreinigungen, wie beispielsweise Ethanolamin, ein Anstieg von NH_4 und NO_3 im Wasser zu beobachten ist. Bei den für die erste Verfahrensstufe benötigten hohen Stromdichten wird der Gesamt-Stickstoffgehalt im Wasser nicht reduziert.

[0016] Überraschend ist gefunden worden, dass eine Reduzierung des Gesamt-Stickstoffgehalts durch Bildung von molekularem Stickstoff möglich ist, wenn die elektrochemische Behandlung mit einer geringeren Stromdichte an der Diamantanode ausgeführt wird. Untersuchungen haben ergeben, dass es dabei auf ein optimales Verhältnis zwischen an der Anode produziertem Ammonium und Nitrat ankommt.

[0017] Es ist gefunden worden, dass der Reaktionsablauf an der Anode, beispielsweise für Ethanolamin als Alkalisierungsmittel, zur Bildung von Ammonium oder – bei weiterer Oxidation – zur Bildung von Nitrat führen kann. Ein wesentlicher Parameter ist hierbei die Stromdichte. Die vollständige Oxidation an der Anode läuft daher von der stickstoffhaltigen Verbind-

ung über Ammonium zum Nitrat. Werden alle stickstoffhaltigen Verbindungen zu Nitrat umgesetzt, findet keine Reduzierung des Gesamt-Stickstoffgehalts statt.

[0018] Wird hingegen eine Einstellung vorgenommen, bei der an der Anode Ammonium und Nitrat in einem optimalen Mengenverhältnis zueinander entstehen, findet aufgrund dieser Synproportionierung die Bildung von molekularem Stickstoff statt, der gasförmig entweichen kann, sodass der Gesamt-Stickstoffgehalt des Abwassers reduziert wird.

[0019] In der ersten Verfahrensstufe ist somit darauf zu achten, dass zwar alle stickstoffhaltigen Verbindungen, die die Kontamination bilden, zerstört werden, dass aber dabei nicht zuviel Nitrat generiert wird. Vielmehr ist rechtzeitig der zweite Verfahrensschritt einzuleiten, bei dem durch die Einstellung der geringen Stromdichte die Einstellung eines definierten und optimalen Verhältnisses zwischen produziertem Ammonium und produziertem Nitrat erfolgt. Die Einstellung der für eine verwendete elektrochemische Behandlungszelle und der dabei verwendeten Betriebsparameter geeigneten Stromstärken lässt sich ohne weiteres experimentell ermitteln, indem die Konzentrationen von Ammonium und Nitrat gemessen werden. Ferner ist es möglich, die Reduzierung des Gesamt-Stickstoffgehalts nach den üblichen Methoden zu bestimmen, wobei festzustellen ist, dass auch die Ionenchromatographie eine schnelle und aussagekräftige Bestimmung des Gesamt-Stickstoffgehalts ermöglicht.

[0020] Die Dauer der Behandlung in der ersten Verfahrensstufe hängt von der Belastung des Wassers mit den stickstoffhaltigen Verbindungen – und eventuell zusätzlichen organischen Bestandteilen – also von chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) ab. In den meisten Anwendungsfällen ist dem Anwender der CSB-Gehalt seines bei ihm anfallenden Abwassers bekannt. Andernfalls lässt sich der CSB-Gehalt ohne weiteres mit dem Fachmann bekannten Messmethoden ermitteln. Wesentlich ist, dass der Ladungseintrag in das Abwasser so hoch ist, dass alle stickstoffhaltigen Verbindungen zerstört werden, dass aber ein wesentlicher Anteil Ammonium im Wasser verbleibt und nicht zu Nitrat weiter oxidiert wird. Der Zeitpunkt der Beendigung der ersten Verfahrensstufe lässt sich ohne weiteres durch Messungen des Ammonium-Gehalts und des Nitrat-Gehalts in einem Vorversuch ermitteln, sodass die Einstellung des Ladungseintrags bei der gewählten Stromdichte (Stromstärke) so bestimmen lässt, dass ein ausreichender Ammoniumanteil im Abwasser verbleibt, der in der zweiten Stufe mit dem gebildeten Nitrat die Bildung des molekularen Stickstoffs ermöglicht, also zur Reduktion des Gesamt-Stickstoffgehalts beiträgt.

Beispiele

Beispiel 1:

[0021] Für die Wasseraufbereitung eignet sich eine aus EP 1 730 080 B1 bekannte Elektrodenanordnung, wie sie in **Fig. 1** schematisch in explodierter Darstellung gezeigt ist. Die Elektrodenanordnung besteht aus einer Anode A, einer Kathode K und einer leitfähigen Membran M, die einen Anodenraum AR gegenüber einem Kathodenraum KR flüssigkeitsdicht abschließt, wobei aufgrund einer offenen Struktur der unmittelbar an der Membran M anliegenden Anode A und Kathode K der Kathodenraum KR mit einer Seite der Membran M und der Kathode K und der Anodenraum AR mit der gegenüberliegenden Seite der Membran M und der Anode A gebildet wird. Die Membran M ist eine leitfähige Membran, die bei Wässern der Leitfähigkeit zwischen 0,3 und 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ einen Ionentransport durch das Umklappen von Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Membran M gewährleistet. Zwischen den Elektroden A, K und der Membran M wird die Ladung über Ionendiffusion übertragen.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform sind beide Elektroden, Anode A und Kathode K, als Diamantelektroden ausgebildet, wobei als Grundkörper der Elektroden A, K ein Streckmetallgitter dient. Das Streckmetallgitter führt zu einer rhombischen Ausbildung der Elektrodenoberfläche, die mit den Spitzen der Rhomben an der Membran M anliegt (**Fig. 2**). Dadurch entsteht jeweils um die Spitze herum ein Bereich B mit hoher Stromdichte, in dem bei einer geeigneten Stromstärke überwiegend Ozon gebildet wird. Mit größerem Abstand von der Membran M bildet sich ein Bereich aus, in dem die Dichte der OH-Radikalen geringer wird, sodass nicht mehr aus drei OH-Radikalen Ozon, sondern nur noch aus zwei OH-Radikalen Wasserstoffperoxid gebildet wird. In noch größerem Abstand von der Membran M entstehen an der Anodenoberfläche OH-Radikale in geringerer Konzentration, die somit unmittelbar mit Kontaminationsstoffen des Wassers, die in den Bereich der Oberfläche der Anode A gelangen, oxidativ reagieren.

[0023] Eine Erhöhung der Leitfähigkeit des Wassers führt zu einer Vergrößerung des Bereichs, in dem Wasserstoffperoxid gebildet wird. Da dies aus den oben genannten Gründen nicht wünschenswert ist, sollte die Leitfähigkeit des Wassers nicht zu groß werden.

Beispiel 2:

[0024] Mit einer Anodenanordnung aus Beispiel 1 sind unterschiedliche Behandlungsströme von 0,4 A, 1 A und 3 A realisiert worden. Es zeigt sich dabei, dass, ausgehend von der Zersetzung von Ethanolamin (ETA), mit der hohen Stromstärke von 3 A der

Gesamtstickstoff nicht reduziert wird. Mit der Stromstärke von 1 A entsteht eine leichte Reduzierung des Gesamt-Stickstoffgehalts, während ein erheblicher Abbau des Gesamtstickstoffs mit der geringeren Stromstärke von 0,4 A bei einem relativ geringen Ladungseintrag gelingt, wie dies in **Fig. 3** dargestellt ist. **Fig. 4** verdeutlicht die Reduktion des Gesamtstickstoffs für die genannten Stromstärken.

[0025] Der Mechanismus für den Abbau des Gesamtstickstoffs ist nicht vollständig aufgeklärt. Es hat jedoch den Anschein, dass eine Reduktion des Gesamtstickstoffs auf eine Synproportionierung der Oxidationsprodukte NH_4 und NO_3 zurückzuführen ist, wie dies **Fig. 5** zeigt. Danach gibt es für die Bildung von molekularem (gasförmigen) N_2 ein optimales Verhältnis von NO_3 und NH_4 . Mit zunehmendem NO_3 -Anteil sinkt die Bildung von N_2 nach dem Optimum wieder ab. Vor dem Optimum steigt die N_2 -Bildung mit zunehmendem Anteil von NO_3 gegenüber NH_4 an.

[0026] Es ist daher wichtig, die erste Verfahrensstufe unter Anwendung der größeren Stromdichte rechtzeitig zu beenden, um den Anteil von NO_3 als Oxidationsprodukt nicht zu hoch werden zu lassen.

[0027] Die kathodische Gegenreaktion, bei der NO_3 zunächst zu NH_4 reduziert wird, läuft wesentlich langsamer ab, wie die Versuche gemäß diesem Beispiel ergeben haben.

Beispiel 3:

[0028] Die Beispiele 1 und 2 sind ausgehend von dem Alkalisierungsmittel Ethanolamid durchgeführt worden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich jedoch auch für entsprechend andere Alkalisierungsmittel, wie bspw. Morpholin, Dimethylamin (DMA) und Methoxypropylamin (MPA).

[0029] Es ist ferner untersucht worden, ob eine Aufkonzentration der mit diesen Alkalisierungsmitteln kontaminierten Abwässer möglich ist, um die erfindungsgemäße Abwasserbehandlung an kleineren Wasservolumina vornehmen zu können.

[0030] **Fig. 6** zeigt den Abbau der hier in Betracht gezogenen Konzentrate der Alkalisierungsmittel ETA, DMA, MPA und Morpholin. Auch die Konzentrate können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vollständig abgebaut werden, wie dies in **Fig. 6** dargestellt ist. Mit dem erfindungsgemäßen zweiten Verfahrensschritt lässt sich dann der Gesamt-Stickstoffgehalt reduzieren.

[0031] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist aufgrund des erfindungsgemäßen zweiten Verfahrensschritts eine Reduzierung des Gesamt-Stickstoffgehalts von bis zu 72% erreicht worden. Es ist so-

mit möglich, sowohl die Zerstörung der stickstoffhaltigen Verbindungen als auch die Reduzierung des Gesamt-Stickstoffgehalts in einem gemeinsamen Verfahren mit den beiden Verfahrensschritten zu bewirken. Dies stellt eine erhebliche Vereinfachung gegenüber dem Stand der Technik dar.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 5399247 [0002]
- EP 1730080 B1 [0021]

Patentansprüche

1. Verfahren zum oxidativen Abbau von stickstoffhaltigen Verbindungen in Abwässern mit Hilfe einer elektrochemischen Behandlung unter Verwendung einer Diamantelektrode als Anode (A) und einer Kathode (K) als Gegenelektrode, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einer ersten Verfahrensstufe an der Anode (A) eine erste Stromdichte eingestellt wird, um die stickstoffhaltigen Verbindungen zu oxidieren und dass anschließend mit einer zweiten Stromdichte, die geringer als die erste Stromdichte ist, der gelöste Gesamt-Stickstoffgehalt durch Freisetzung von molekularem Stickstoff verringert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung eines mit einer Diamantschicht versehenen Anodenkörpers, der zur Ausbildung von Bereichen hoher Stromdichte mit konisch verjüngten Spitzen an einer leitenden Membran (M) anliegt, die im Kontakt mit der Kathode (K) steht und einen Anodenraum (AR) von einem Kathodenraum (KR) flüssigkeitsdicht abtrennt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Streckmetallgitters als Anodenkörper.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Anodenkörpers aus Niob oder Tantal.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Diamantelektrode als Kathode.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das die stickstoffhaltigen Verbindungen aufweisende Abwasser vor der elektrochemischen Behandlung aufkonzentriert wird.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

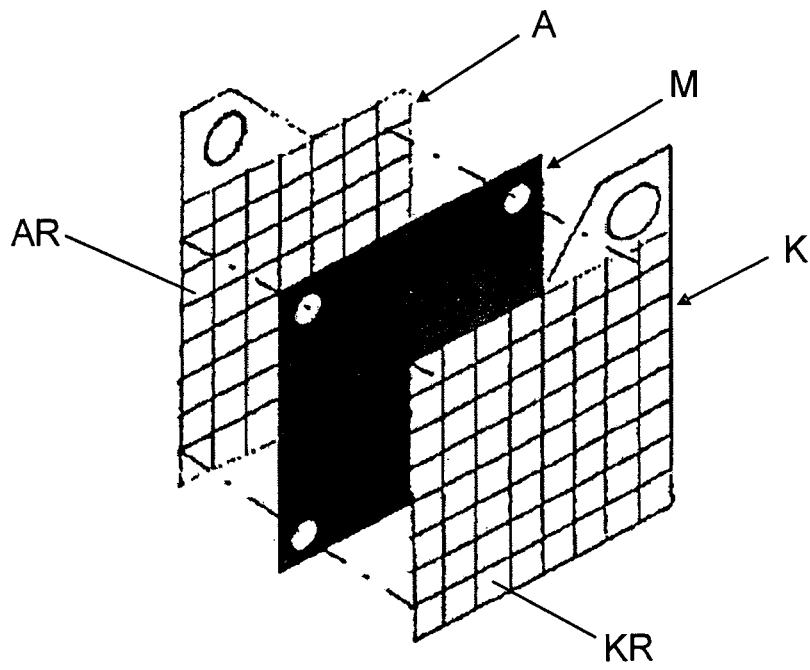


Fig. 1

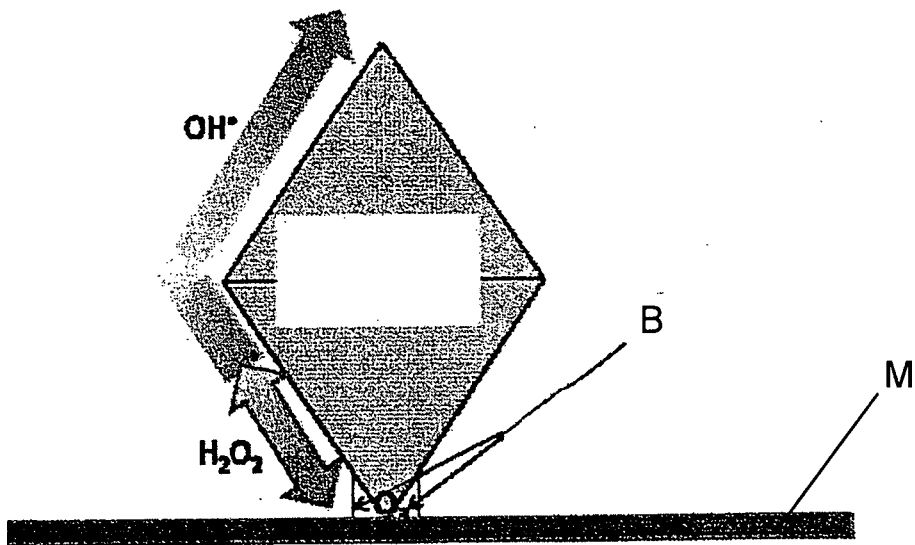


Fig. 2

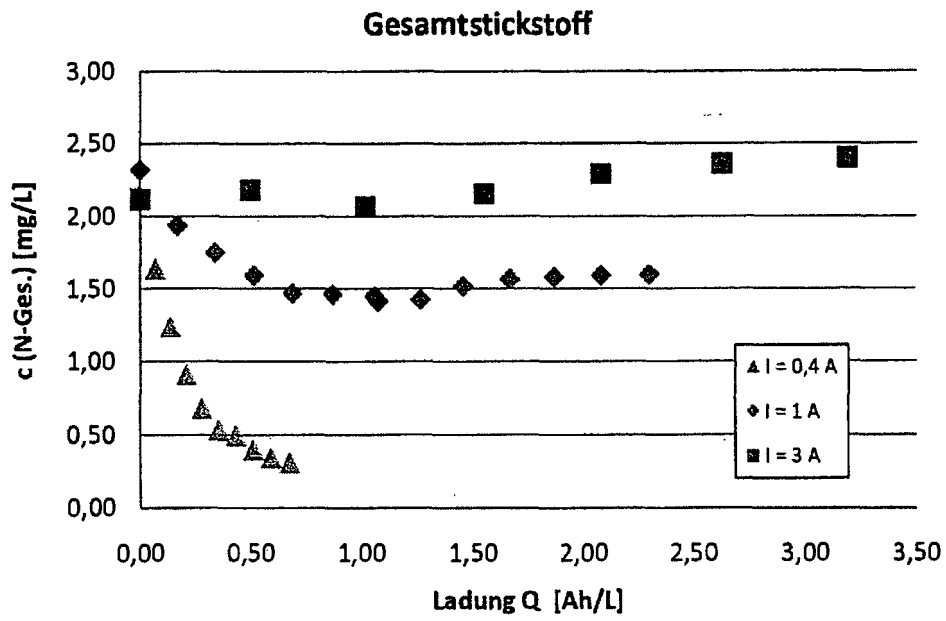


Fig. 3

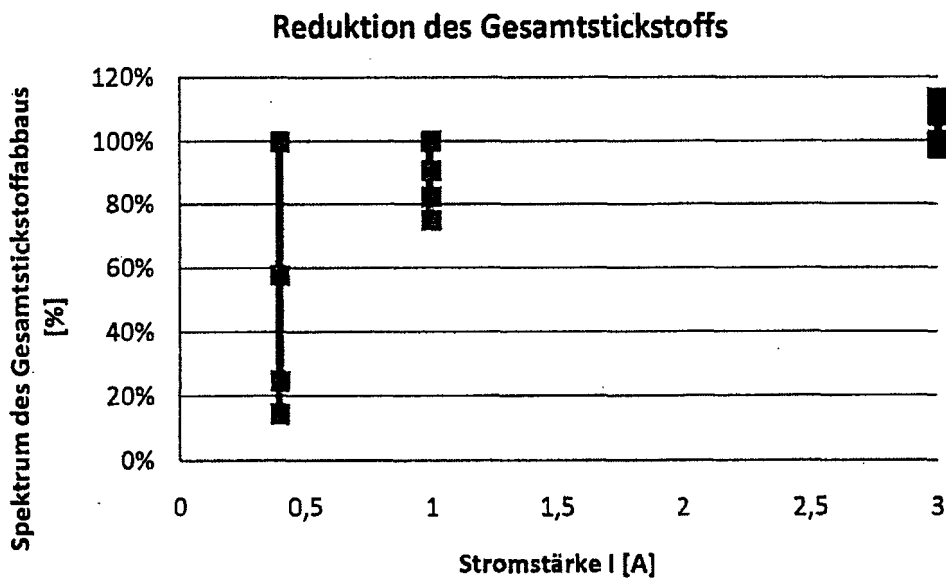


Fig. 4

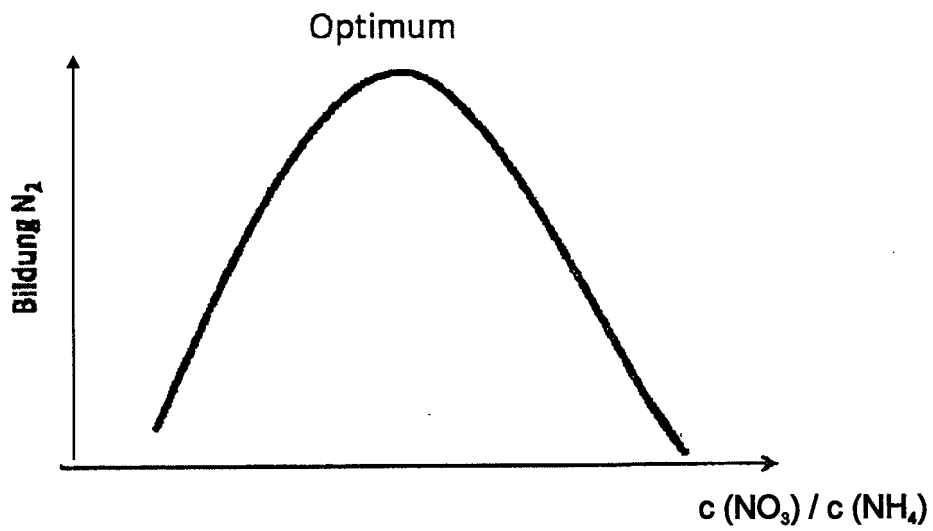


Fig. 5

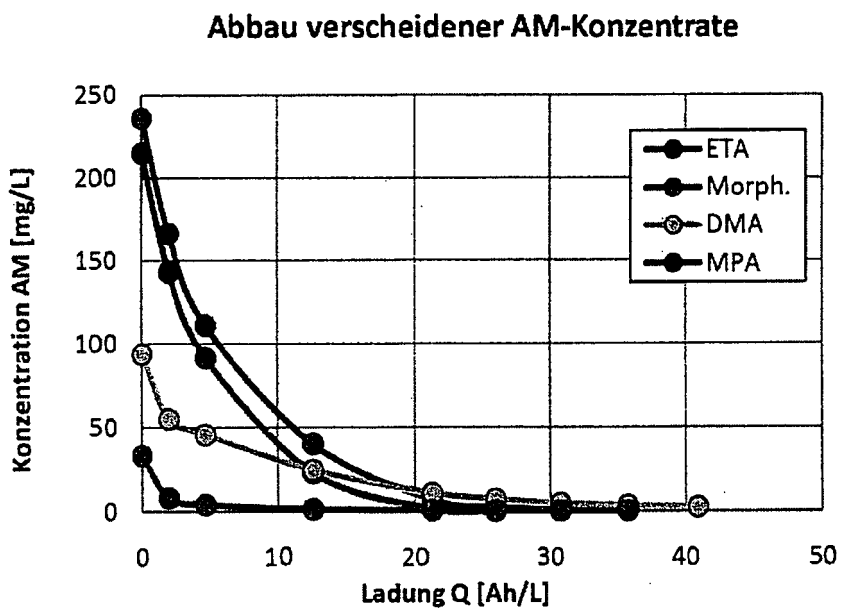


Fig. 6