

Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft
TUM School of Engineering and Design
Technische Universität München



DECHEMA
Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
Fachbereich Wassermanagement

Leitfaden zur Behandlung hochbelasteter und heterogener Industrieabwässer

Überblick über Verfahrensprinzipien, Fallstudien und Hersteller

Gefördert durch das Bayerische Landesamt für Umwelt



Impressum

Leitfaden zur Behandlung hochbelasteter und heterogener Industrieabwässer

Herausgeber

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160, 86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071-0
Fax: 0821 9071-5556
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de/

Angaben zum Auftragnehmer

Technische Universität München, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft
Am Coulombwall 3, 85748 Garching
Annika Strebler, Bianca Waldapfel, Dr. Thomas Lippert,
Prof. Dr. Brigitte Helmreich, Prof. Dr. Jörg E. Drewes

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
Fachbereich Wassermanagement
Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main
Dr. Daniel Frank, Dr. Thomas Track

Titelgrafik

Jean-Philippe Delberghe,
zur freien Nutzung unter der Unsplash Lizenz (<https://unsplash.com/>)

Stand: Mai 2022

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	1
Separative Verfahren	3
<i>Keramische Membranfiltration</i>	4
Einführung	4
Anwendungsbereich	5
Verfahrensprinzip	5
Betrieb	7
Beispiele aus der Praxis	9
Anbieter	12
<i>Vakuumverdampfung</i>	15
Einführung	15
Anwendungsbereich	16
Verfahrensprinzip	16
Betrieb	17
Entwicklungsstand und Ausführungen	18
Beispiele aus der Praxis	19
Anbieter	21
Destruktive Verfahren	23
<i>Nassluftoxidation</i>	25
Verfahrensgrundlagen	25
Effektivität	27
Verfahrenstechnische Hürden	28
Technologievarianten	28

Beispiele aus der Praxis	31
Anbieter	32
<i>Elektrochemische Oxidation</i>	37
Verfahrensgrundlagen	37
Anodische Oxidation	38
Einsatzbereich und Effizienz	40
Anbieter	41

Vorwort

Die vorliegende Broschüre wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens „Geschlossener Wasserkreislauf in der Industrie – Abwasserfreie Industrieproduktion“ des Bayerischen Landesamtes für Umwelt erstellt und soll Industrieunternehmen als Orientierungshilfe zum Umgang mit hochbelasteten und/oder heterogenen (Prozess)-abwässern dienen. Hierfür werden ausgewählte Verfahren zur dezentralen Abwasserbehandlung vorgestellt, die maßgeblich zu einer abwasserfreien Industrieproduktion beitragen können.

Industrielle Abwässer können abhängig von der Unternehmensgröße und des eingesetzten Produktionsverfahrens in ihrer Komplexität und ihrer stofflichen Zusammensetzung deutlich variieren. Eine weitgehende Identifizierung der Inhaltsstoffe sowie der anfallenden Abwasservolumina ist daher Voraussetzung für die Wahl geeigneter Behandlungsverfahren bzw. deren bestmöglicher Kombination zu einer mehrstufigen Verfahrensführung. Da Industrieabwässer häufig anorganische oder biologisch nur schwer abbaubare organische Schadstoffe enthalten, wird oftmals der Einsatz physikalisch-chemischer Verfahren notwendig.

Der Aufbau der Broschüre ist zweiteilig: Im ersten Teil werden zunächst ausgewählte separative Verfahren beschrieben, die einen Abwasserstrom in eine aufgereinigte und eine konzentrierte Phase aufteilen. Die gereinigte Phase kann oftmals direkt rückgeführt und als Prozesswasser wiederverwendet werden, während die konzentrierte Phase weiterer Behandlungsschritte zur Produktrückgewinnung und/oder zur destruktiven Verwertung bedarf. Als Beispiele separativer Verfahren werden die keramische Membranfiltration sowie die Vakuumdestillation beschrieben.

Der zweite Teil der Broschüre widmet sich den destruktiven Verfahren und geht hierbei exemplarisch auf die Nassoxidation sowie die elektrochemische Oxidation als innovative Alternativen zur Verbrennung ein. Beide Verfahren bewirken einen oxidativen Abbau der Abwasserinhaltsstoffe und folglich eine Eliminierung der Schadstofffracht oder zumindest eine verbesserte Abbaubarkeit für eine nachgeschaltete biologische Behandlung.

Dabei umfasst die Broschüre Erläuterungen zu den Funktionsprinzipien der vorgestellten Verfahren, eine Zusammenfassung des jeweiligen Entwicklungsstandes sowie Anwendungsbeispiele und Kontaktinformationen von Technologiegebern.

Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sowohl die Auswahl der Verfahren als auch die Auswahl der Hersteller keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben; die vorgestellten Ergebnisse sind vielmehr das Resultat projektspezifischer Sacharbeit und stellen einen Überblick für Mai 2022 dar.

Separative Verfahren

Separative Verfahren stellen oftmals den ersten Verfahrensschritt in einer Verfahrenskombination dar, um die Stoffströme in eine gereinigte Phase zur Wiederverwendung und eine konzentrierte Phase zur destruktiven Verwertung oder Produktrückgewinnung aufzuteilen. In der Praxis kann die Implementierung separativer Verfahren jedoch herausfordernd werden: Insbesondere bei *end-of-pipe*-Abwässern besteht oftmals ein hohes Fouling-Potential, sodass für viele Trennverfahren nur ungenügende Standzeiten erzielt werden. Vielstoffgemische erschweren zudem die Auswahl geeigneter Verfahren oder führen dazu, dass bereits die Abwassercharakterisierung eine ernstzunehmende Hürde darstellt. Diese Broschüre widmet sich deshalb vornehmlich robusten Trennverfahren, die selbst bei komplexer Abwasserzusammensetzung einen wartungsarmen Betrieb mit langen Standzeiten gewährleisten können.

Keramische Membranfiltration

Die keramische Membranfiltration stellt ein robustes Trennverfahren für Abwässer mit hohem Fouling-Potential dar. Im Gegensatz zu Polymermembranen können Keramikmembranen mit hohen Überströmungsgeschwindigkeiten betrieben und aggressiv gereinigt werden. Damit sind sie ideal für einen wartungsarmen Langzeitbetrieb geeignet. Realisierbare Trenngrenzen reichen aktuell bis in den Bereich der Nanofiltration, sodass keramische Membranen als leistungsstarke Alternative zu klassischen Polymermembranen bereits in einer Vielzahl von Industriezweigen erfolgreich eingesetzt werden.

Einführung Die Membranfiltration gilt als ein weitverbreitetes und etabliertes Trennverfahren, das zu den besten verfügbaren Technologien (BAT) gemäß der EU-Richtlinie 2010/75/EU für die Abfallbehandlung gehört [1]. Bisher

dominieren in der Wasser- und Abwasserindustrie jedoch die seit den 1990er Jahren intensiv erforschten und angewendeten organischen Polymermembranen [2]. Die keramische Membranfiltration hingegen hat erst innerhalb der letzten Jahre an praktischer Bedeutung gewonnen und kann somit den aufstrebenden Technologien zugeordnet werden [3]. Der Aufwärtstrend der keramischen Membranfiltration kann mit ihrer hohen mechanischen, thermischen und chemischen Stabilität begründet werden, die eine leistungsstarke und wartungsarme Behandlung insbesondere hochbelasteter und heterogener Industrieabwässer ermöglicht [4].

Anwendungsbereich Die Anwendungsbereiche der keramischen Membranen sind aufgrund der Robustheit der Technologie vielseitig. So wurde das Verfahren bereits erfolgreich für Abwässer aus der Zellstoff-, Textil-, Lebensmittel- und Papierindustrie sowie der Pharmazie, der Petrochemie, der chemischen Industrie und im Bergbau angewendet [3,5]. Typische Behandlungsziele umfassen hierbei die Entfernung von biologischen Makromolekülen, von organischen Mikroverunreinigungen sowie von organischen Farbstoffen und gewässerrelevanten Spurenstoffen [6].

Verfahrensprinzip Die keramische Membranfiltration ist ein druckgetriebenes, physikalisches Trennverfahren, bei dem die eingesetzten Membranen prinzipiell wie mikroskopische Siebe funktionieren. Partikel und Moleküle, die die Porengröße der Membranen überschreiten, werden per Größenausschluss (engl. *size exclusion*) von der Membran zurückgehalten. Die Phase, die die Membran passiert, wird hierbei als Permeat bezeichnet und die zurückgehaltene Phase als Konzentrat. Je nach Anwendungsfall können sowohl Permeat als auch Konzentrat als Produkt der Membranfiltration betrachtet werden. Die Filtration wird bei hohen Überströmungsgeschwindigkeiten im Querstromverfahren (engl. *cross-flow*) betrieben, da somit einer Deckschicht- und Filterkuchenbildung (wie in der *dead-end-*

Filtration) aktiv vorgebeugt werden kann. Das Verfahrensprinzip ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

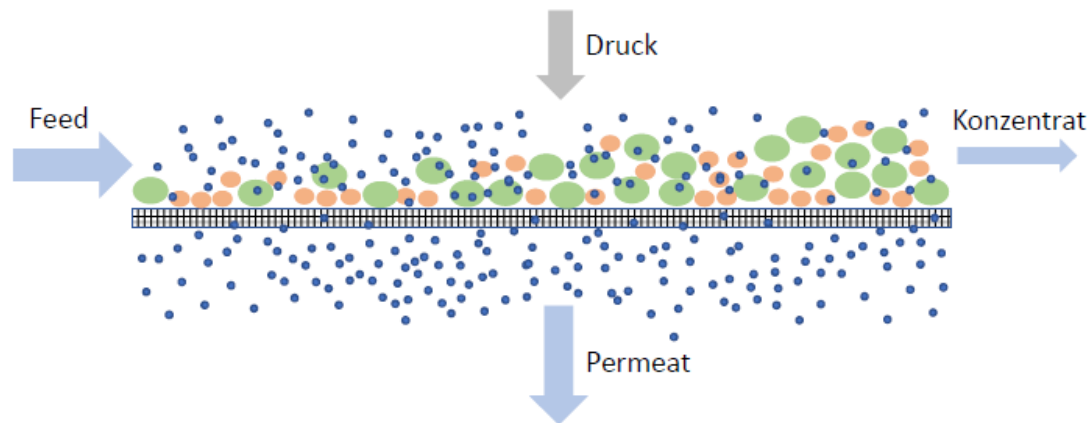


Abbildung 1: Verfahrensprinzip der Membranfiltration im cross-flow.

Die keramischen Membranen werden gemäß ihrer Porengröße beziehungsweise ihrer Trenngrenze (engl. *molecular weight cut-off*, MWCO) in Mikrofiltration (MF), Ultrafiltration (UF) und Nanofiltration (NF) unterschieden (siehe Abbildung 2). Keramische Umkehrosmose-Membranen gibt es bislang nicht. Für MF-Membranen werden Makroporen eingesetzt, welche typischerweise Partikel > 50 nm zurückhalten können. Die kleineren Mesoporen der UF haben einen Rückhalt von 2-50 nm [7]. Somit können mittels MF und UF Partikel, Kolloide, Bakterien, Viren und größere Makromoleküle zurückgehalten werden [1]. Die feinste Trenngrenze wird mit der keramischen NF erreicht, wobei die eingesetzten Mikroporen Partikel zwischen 0,2 nm und 2 nm zurückhalten können [7]. Die NF-Membran wird vor allem eingesetzt, wenn die Wiederverwendung des Permeats und/oder des Konzentrats gewünscht ist. Die Mikroporen lassen Wasser, einwertige Ionen (z.B. Fluoride, Natrium- und Kaliumchlorid) und Nitrate passieren, während

mehrwertige Ionen (z.B. Sulfat und Phosphat) sowie Moleküle oberhalb des membranspezifischen MWCOs zurückgehalten werden [1]. Zudem spielen bei der NF im Gegensatz zu MF und UF noch weitere Trennmechanismen wie die elektrostatische Abstoßung (Ionenselektivität), das Diffusionsverhalten durch die Membran und die Adsorption eine Rolle [2,6].

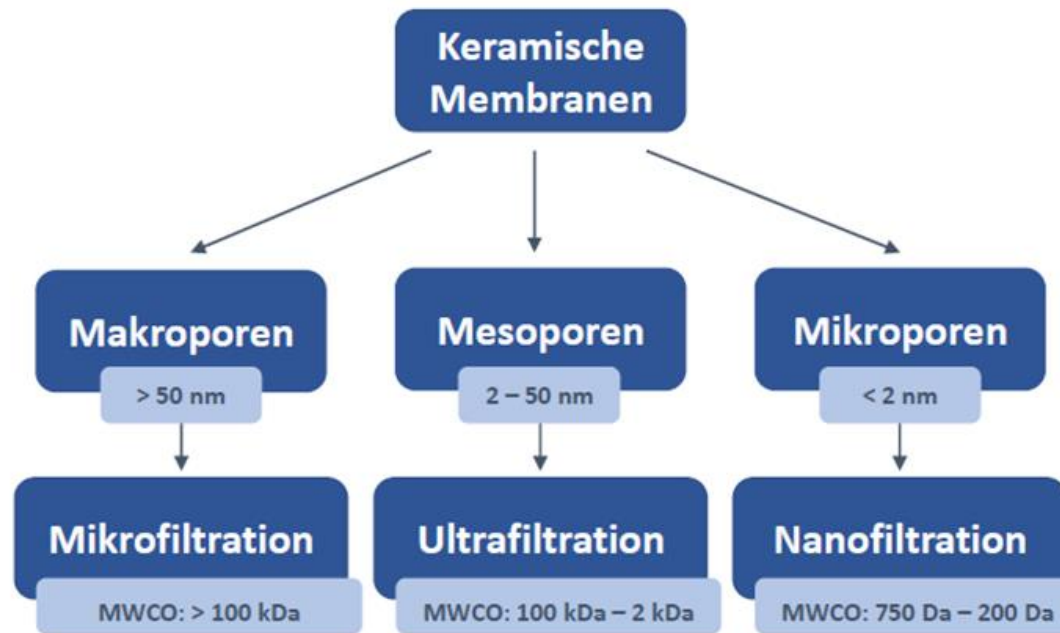


Abbildung 2: Arten der keramischen Membranfiltration mit zugehöriger Porengröße und *molecular weight cut-off* (MWCO). Adaptiert nach [7].

Betrieb Eine industrielle keramische Membrananlage besteht in der Regel aus drei Behandlungsstufen. In der ersten Stufe erfolgt eine Vorbehandlung des Abwassers, um die Membran zu schützen und Fouling vorzubeugen. Dafür kann zum Beispiel ein Cartridge Filter oder eine keramische MF eingesetzt

werden. In der zweiten Stufe kommt die eigentliche Membran zum Einsatz, wobei das Abwasser mit hohem Druck und hoher Überströmungsgeschwindigkeit durch das Membranmodul bewegt wird. In der letzten Stufe findet eine Nachbehandlung der erzeugten Produkte statt. Das Permeat kann potenziell für eine Wiederverwendung im industriellen Prozess z.B. mittels einer Umkehrosmose weiter aufbereitet werden. Das Konzentrat wird gesammelt und idealerweise im Rahmen einer Produktrückgewinnung weitergenutzt. Ist dies nicht möglich, kann das Konzentrat thermisch-destruktiv verwertet werden [1].

Auch bei keramischen Membranen kann Membranfouling jedoch nicht vollständig verhindert werden. Fouling führt zu einem erheblichen Anstieg des hydraulischen Widerstands und damit zu einem Rückgang des Permeatfluxes oder einem Anstieg des Transmembrandrucks (engl. *trans-membrane pressure*, TMP). Dennoch ist das Risiko von Fouling bei keramischen Membranen im Vergleich zu Polymermembranen minimiert: Dank extremer cross-flow Geschwindigkeiten von 2-4 m/s mit Reynolds-Zahlen von über 100.000 und aggressiven hydraulischen Rückspülzyklen wird einer Deckschichtbildung effektiv vorgebeugt [8]. Sollte dennoch eine Ablagerung von Fouling-Bildnern erfolgt sein, kann die Membran bei Bedarf chemisch gereinigt bzw. bei hohen Temperaturen und Drücken sterilisiert und freigespült werden [8-10]. Eine weitere Möglichkeit stellt das *Airscouring* dar, also eine Reinigung der Strömungskanäle mit Druckluft. Somit kann selbst nach einem Foulingereignis die Membranleistung wieder nahezu vollständig hergestellt werden [5,10]. Durch das Zusammenspiel von hoher Porosität und mechanischer Stabilität wird zudem selbst bei hohen Prozessdrücken einer Kompaktierung der Membran effektiv vorgebeugt und ein konstant hoher Flux sichergestellt [8,11]. Trotz hoher Investitionskosten kann die keramische Membranfiltration durch ihre Langlebigkeit die Abwasserbehandlungskosten in

Betrieben damit oft signifikant senken. Ein grafischer Vergleich keramischer Membranen und Polymermembranen ist in Abbildung 3 dargestellt.

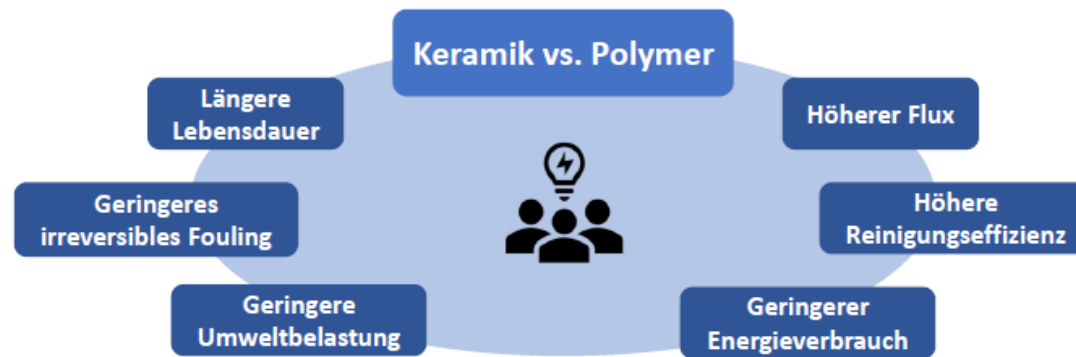


Abbildung 3: Vorteile keramischer Membranen im Vergleich zu Polymermembranen. Adaptiert nach [12].

Beispiele aus der Praxis Keramische Membranen sind bereits in vielen Industriezweigen großtechnisch im Einsatz. Im Folgenden werden exemplarisch drei Anwendungsfälle vorgestellt.

(1) In Kanada wird eine keramische NF der Firma Inopor mit einem MWCO von 450 Da eingesetzt, um Prozesswasser aus der Ölsandförderung zu behandeln [8]. Relevante Betriebsdaten sind im Folgenden aufgelistet, der Aufbau der Membranmodule und der großtechnischen Anlage ist in Abbildung 4 dargestellt.

- Prozesswassercharakteristik
 - Konzentration gesamter organischer Kohlenstoff: 30-134 mg/kg
 - Schwebstoffkonzentration: 13-305 mg/kg

- Betriebsbedingungen
 - Dauerbetrieb (24/7) über einen Zeitraum von 2 Jahren
 - Keine Vorbehandlung des Abwassers
 - Behandelter Volumenstrom von 7,0-9,5 m³/h
 - Aufkonzentrierung von 50%
 - Transmembrandruck bis max. 13 bar
 - 4 Module in Serie mit jeweils 45 Membranen
 - Membranfläche pro Modul: 58,5 m²
 - Cross-flow Geschwindigkeit: 2 m/s
 - Rückspülung alle 15 min für 15 s
 - Regelmäßige Reinigung mit Natronlauge und Zitronensäure

(2) In Großbritannien wurden beim Pharmahersteller GlaxoSmithKline Polymermembranen durch keramische Mikrofiltrationsmembranen der Firma Mantec Filtration ersetzt, um Reststoffe aus einer Prozessflüssigkeit der Antibiotikaherstellung abzutrennen. Die untenstehenden Betriebsdaten stammen aus einer Fallstudie des Herstellers [13].

- 32 Module mit jeweils 108 keramischen Membranen
- Platzbedarf der Gesamtinstallation: 208 m²
- Verdopplung des Flux im Vergleich zu Polymermembranen
- Halbierung des Energiebedarfs
- Minimierung des Wartungsaufwandes
- Leichtere Reinigung der Membranen
- Gesamte Energieeinsparung durch Umbau: ~75%
- Amortisationszeit: ~15 Monate

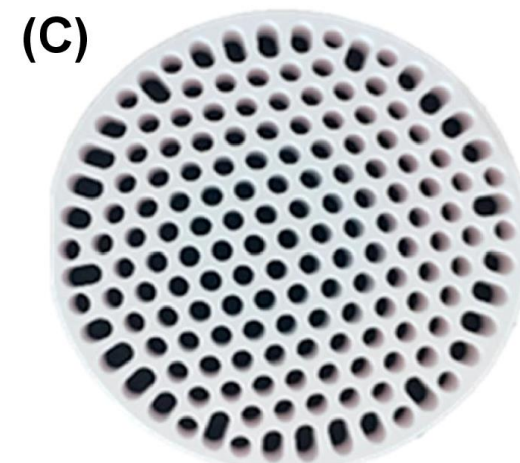
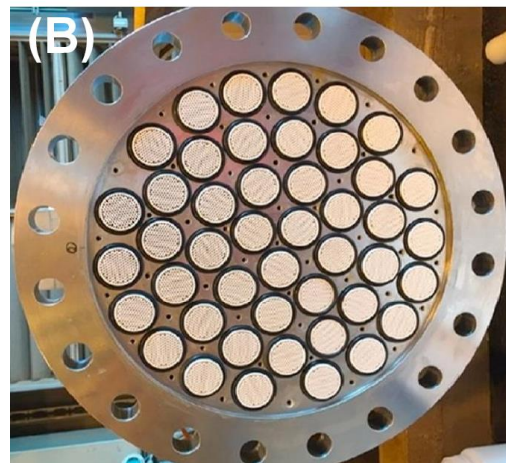







Abbildung 4: Großtechnische Nanofiltrationseinheit (A) und Querschnitt von Membranmodul (B) und einzelmembranelement (C). Adaptiert nach [8].

(3) In Frankreich setzt die Firma Société d'Impression D'Hem eine Kombination aus einer biologischen Behandlung mit keramischer UF der Firma Pall ein, um hochbelastete Abwasserströme aus der Textilindustrie zu entfarben. Die Angaben stammen aus einer Fallstudie des Herstellers [14].




- Chemischer Sauerstoffbedarf des Abwassers: 10-15 g/L
- 4 parallele Filtrationssysteme
- Gesamtmembranfläche: 432 m²
- Abwasserbehandlung: bis zu 58 m³/h
- Vollautomatischer Dauerbetrieb (24/7)
- Wiederverwendung der Hälfte des Permeats als Waschwasser
- Deutliche Senkung des Wasserverbrauchs
- Geringere Steuerabgaben durch Reduktion der Abwassereinleitung

Anbieter Die keramische Membranfiltration ist ein marktreifer Prozess, der von vielen verschiedenen Herstellern angeboten wird. Die Technologie entwickelt sich stetig weiter, sodass zukünftig eine noch feinere Trenngrenze sowie weiter sinkende Herstellungs- und Vermarktungskosten erwartet werden können. Keramische Membranen sind in einer Vielzahl von Geometrien und Konfigurationen erhältlich. Die Auswahl der passenden Membran hängt jedoch stark von der jeweiligen Abwasserzusammensetzung und den Betriebsbedingungen ab und muss in der Regel für jedes Abwasser individuell betrachtet werden. Daher werden Vortests und ein Pilotbetrieb in Zusammenarbeit mit den Membranherstellern in den meisten Fällen als sinnvoll erachtet. Eine unvollständige Auflistung von Technologiegebern und Dienstleistern für die keramische Membranfiltration ist im Folgenden in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt.

Leitfaden zur Behandlung hochbelasteter und heterogener Industrieabwässer

	Kontaktinformationen	Adresse
	E-Mail: info@atech-innovations.com Tel.: +49 2043 9434 0 Web: https://www.atech-innovations.com/home.html	atech innovations GmbH Am Wiesenbusch 26 45966 Gladbeck, Deutschland
	Verfügbare Porengrößen bzw. MWCO Mikrofiltration: 1,2 µm; 0,8 µm; 0,4 µm; 0,2 µm; 0,1 µm Ultrafiltration: 0,05 µm; 150 kD; 100 kD; 25 kD; 15 kD; 5 kD; 1 kD	
	Kundenservice E-Mail: sales@cembrane.com Tel.: +45 31 52 20 77 Web: https://www.cembrane.com/welcome	CEMBRANE A/S Nøglegårdsvej 10 3540 Lyngø, Dänemark
	Verfügbare Porengrößen bzw. MWCO Mikrofiltration/Ultrafiltration: 0,1 µm	
	E-Mail: contact@inopor.com Tel.: + 49 3685 685257 Web: www.inopor.de	Inopor Industriestrasse 1 98669 Veilsdorf, Deutschland
	Verfügbare Porengrößen bzw. MWCO Mikrofiltration: 800 nm, 600 nm, 400 nm, 250 nm, 200 nm, 110 nm, 100 nm, 70 nm Ultrafiltration: 100 kDa, 20 kDa, 8,5 kDa, 7,5 kDa, 2 kDa Nanofiltration: 750 Da, 450 Da, 200 Da	
	Kundenservice E-Mail: salesceramics@liqtech.com Tel.: +45 4498 6000 Web: https://liqtech.com/	LiqTech Holding A/S Beshøj Industrivej 24 Sdr. Onsild Kirkeby 9500 Hobro, Dänemark
	Keine Informationen zu verfügbaren Porengrößen	
	Kundenservice E-Mail: info@mantectc.com Tel: +44 1782 377550 Web: https://mantecfiltration.com/ Kontaktformular: https://mantecfiltration.com/contact/	Mantec Technical Ceramics Ltd. Normacot Road, Longton, Stoke-on-Trent Staffordshire ST3 1PA, Vereinigtes Königreich
	Verfügbare Porengrößen bzw. MWCO Mikrofiltration: 1,2 µm, 0,8 µm, 0,5 µm, 0,35 µm, 0,2 µm Ultrafiltration: Verfügbar auf Anfrage	

Leitfaden zur Behandlung hochbelasteter und heterogener Industrieabwässer

	Kontaktinformationen	Adresse
	Kundenservice E-Mail: info@nanostone.com Tel.: +1 781 209 6900 Web: https://nanostonewater.de/ Kontaktformular: https://nanostonewater.de/contact/	Corporate Headquarter 1432 Main Street, Suite 240 Waltham, MA 02451, USA
	Verfügbare Porengrößen bzw. MWCO Ultrafiltration: 30 nm	
 PALL CORPORATION	Kundenservice Tel.: +44 2392 338 000 Web: https://www.pall.com/ Webshop: https://shop.pall.co.uk/uk/en/products/ceramic-filters	Pall Europe Ltd. 5 Harbourgate Business Park, Southampton Road, Portsmouth, Hampshire, Vereinigtes Königreich
	Verfügbare Porengrößen bzw. MWCO Mikrofiltration: 0,1 µm, 0,2 µm, 0,3 µm, 0,5 µm, 0,8 µm, 1,4 µm Ultrafiltration: 20 nm, 50 nm	
	E-Mail: td-info@tami-deutschland.de Tel.: +49 36601 210 570 Web: https://tami-deutschland.de/de/	TAMI Deutschland GmbH Heinrich-Hertz-Straße 2-4 07629 Hermsdorf, Deutschland
	Verfügbare Porengrößen bzw. MWCO Mikrofiltration: 0,14 µm, 0,20 µm, 0,30 µm, 0,45 µm, 0,80 µm, 1,2 µm, 1,4 µm Ultrafiltration: 10 kg/mol, 15 kg/mol, 50 kg/mol, 150 kg/mol, 300 kg/mol Feine Ultrafiltration: 1 kg/mol, 3 kg/mol, 5 kg/mol, 8 kg/mol	

Vakuum- verdampfung

Die Vakuumverdampfung ist ein etabliertes Trennverfahren zur Reduktion des Abwasservolumens und zur Aufkonzentrierung nicht wasserdampf-flüchtiger Abwasserinhaltsstoffe. Das Destillat kann in vielen Fällen als Prozesswasser wiederverwendet werden. Dank des Vakuums erfolgt die Verdampfung bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen, sodass Energiekosten eingespart und auch temperatursensitive Stoffe getrennt werden können. Je nach Abwasserqualität kann mittels Vakuumverdampfung eine Reduzierung des Abwasservolumens um bis zu 99% erreicht werden.

Einführung Gemäß „Anhang 22 - Chemische Industrie“ der Abwasser-verordnung (AbwV) sind Abwasseranfall und Schadstofffracht so gering zu halten, wie dies unter anderem durch Mehrfachnutzung und Kreislaufführung

sowie Rückhaltung oder Rückgewinnung von Stoffen durch Aufbereitung von Mutterlaugen möglich ist [15]. Mit der Vakuumverdampfung kann sowohl eine Kreislaufführung des Abwassers als auch eine Produktrückgewinnung realisiert werden.

Anwendungsbereich Die Vakuumverdampfung wird zur Reduzierung der Abwasservolumina und zur Aufkonzentrierung nicht wasserdampfflüchtiger Inhaltsstoffe verwendet. Das Verfahren wird in verschiedenen industriellen Produktionsprozessen eingesetzt, unter anderem in der Lebensmittel-, Chemie- und Pharmaindustrie sowie bei der Herstellung von Farben und Lacken [1,16].

Verfahrensprinzip Die Verdampfung ist ein Destillationsverfahren, bei dem Wasser die flüchtige Substanz (das Destillat) und nicht-flüchtige Abwasserinhaltsstoffe das Konzentrat darstellen [1]. Die Vakuumverdampfung erfolgt bei Unterdruck und mit dem Einsatz von Wärmetauschern. Dadurch kann eine Verdunstung bereits bei Temperaturen von deutlich unter 100 °C erfolgen. Alle Substanzen, die einen höheren Siedepunkt als Wasser haben, verbleiben im Konzentrat. Das einströmende Abwasser wird unter Vakuum verdampft und der ausströmende Dampf wird mittels eines Kompressors verdichtet. Anstatt das verdampfte Wasser in die Atmosphäre abzuleiten, wird es kondensiert (siehe Abbildung 5). Die dadurch freiwerdende Wärme kann genutzt werden, um den Verdampfungsprozess fortzusetzen [16]. Das kondensierte Wasser liegt als Destillat vor und kann entweder direkt oder nach einer Nachbehandlung wiederverwendet werden.

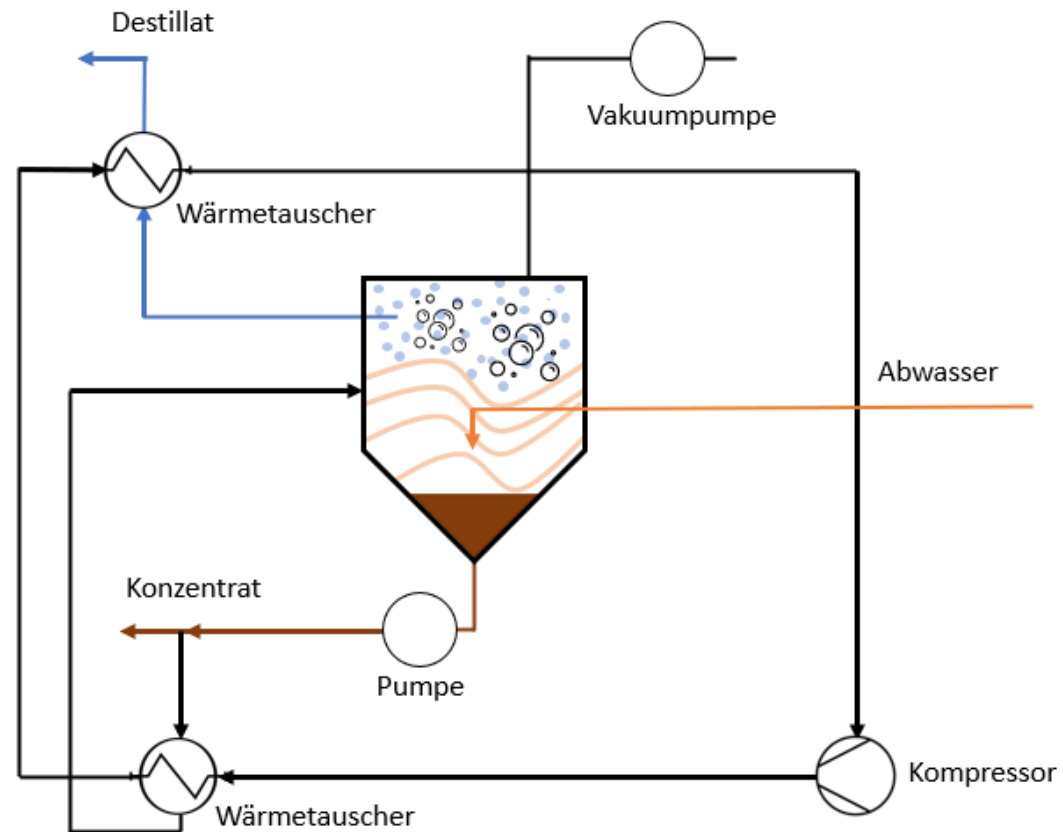


Abbildung 5: Verfahrensprinzip der Vakuumverdampfung. Adaptiert nach [16].

Betrieb Der Betrieb eines Vakuumverdampfers ist in der Regel wenig personalintensiv, da industrielle Anlagen einen hohen Automatisierungsgrad aufweisen [16]. Trotz des Phasenwechsels gilt die Vakuumverdampfung als ein relativ energiesparendes Verfahren, da sich der Energieaufwand weitestgehend auf den Kompressor reduziert. Der Energieverbrauch beläuft

sich auf bis zu 250-450 kWh/m³ [16]. Normale Betriebsbedingungen sind 12-20 kPa und 50-60 °C [1]. Hersteller werben mit noch niedrigeren Betriebstemperaturen und Energieverbräuchen: Beispielsweise gibt die Firma Veolia Water Technologies als benötigte Temperatur lediglich 35-45 °C an, während die Vakuumverdampfer der Firma H2O GmbH gemäß Herstellerangabe nur einen Energieverbrauch von 40-65 kWh/m³ aufweisen. Der Wirkungsgrad der Vakuumverdampfung liegt je nach Art und Verschmutzungsgrad des Abwassers bei bis zu 99% [16]. Der Grad der möglichen Aufkonzentrierung hängt allerdings auch von einer potenziellen Wiederverwendung des Konzentrats (z.B. in der Produktion oder zur Rohstoffrückgewinnung), dem Verfahren zur Entsorgung des Konzentrats (Weiterbehandlung, Verbrennung oder Deponie) sowie den Eigenschaften des Konzentrats (Viskosität, chemische Stabilität, Anfälligkeit für Ablagerungen) ab. Es muss ein sinnvoller Kompromiss zwischen maximaler Aufkonzentrierung und Reinigungsaufwand gefunden werden: Je höher die Aufkonzentrierung, desto mehr nehmen auch Ablagerungen in der Anlage zu und können dadurch deren Effizienz vermindern [1].

Entwicklungsstand und Ausführungen Die Vakuumverdampfung ist eine volletablierte Technologie und es sind verschiedene Verdampferarten in unterschiedlichen Ausführungen am Markt verfügbar. Die Eignung hängt jeweils von der Zusammensetzung des Abwassers und der individuellen Zielsetzung ab. Beispiele für Verdampfer sind nach Brinkmann et al. (2016) [1]:

- Naturumlaufverdampfer, geeignet für hitzeunempfindliche Stoffe
- Vertikal-Kurzwegverdampfer, geeignet für nicht korrosive oder nicht auskristallisierende Flüssigkeiten
- Korbförmige Verdampfer
- Fallfilmverdampfer, Einsatz zur Aufkonzentration von Harnstoff, Phosphorsäure, Ammoniumnitrat etc. in der Düngemittelindustrie

- Gerührte Dünnschichtverdampfer, Einsatz zur Aufkonzentration, Fraktionierung, zum Desodorieren und zur Strippung bei der Herstellung von Pharmazeutika, Polymeren, organischen und anorganischen Chemikalien

Beispiele aus der Praxis

Im Folgenden sind einige Beispiele für die Anwendung von Vakuumverdampfung nach Brinkmann et al. (2016) und dem *Flemish Knowledge Centre for Best Available Techniques* aufgelistet [1,16]:

- Vorbehandlung zur Aufkonzentrierung von Abwasserströmen, um die zu entsorgende Abwassermenge und die Abwasserkosten (z.B. durch Abwasserverbrennung, thermische Verwertung) zu reduzieren
- Eindampfung und Kristallisierung von Feststoffen, um sie zurückzugewinnen oder aus dem Abwasser zu entfernen
- Weitere Eindickung des Konzentrats aus der Membranfiltration

(1) Die Firma ZINKPOWER Coating Schopsoorf in Sachsen-Anhalt nutzt die Vakuumverdampfung der Firma H2O GmbH zur Aufbereitung von rund 4.000 m³ Spülwasser jährlich, das aus der Vorbehandlung zur Pulverbeschichtung von Bauteilen stammen (siehe Abbildung 6). Die Informationen stammen aus einer Fallstudie des Herstellers [17].

- Kreislaufführung des aufbereiteten Abwassers zur Spülwassernutzung
- Keine Nachbehandlung des Destillats erforderlich
- Nachbehandlung mittels Ionentauscher für VE-Wasser-Qualität
- Kosteneffiziente Entsorgung zurückgebliebener Verschmutzungen
- Geringe Betriebskosten, da Ablagerungen in der Anlage durch kleine, kontinuierlich im Prozess geführte Keramikugeln vorgebeugt wird







Abbildung 6: Implementierung einer VACUDEST Vakuumdestillationssystem bei der Firma ZINKPOWER Coating Schoppsdorf. Bildquelle: [17].



(2) Eine Vakuumverdampfungsanlage der Veolia Water Technologies wird für das Erreichen von *Zero Liquid Discharge* bei der Herstellung von PVA-Klebern eingesetzt. Die Informationen stammen aus einer Fallstudie des Herstellers [18].

- Einsatz von zweistufiger Vakuumverdampfung zur Aufbereitung von 15 m³/Tag
- Erste Stufe: Ein Wärmepumpen-Vakuumverdampfer mit Zwangsumlauf (PC F 12) konzentriert das Waschwasser
- Zweite Stufe: Weitere Aufkonzentration mittels eines Vakuum-Verdampfers PC R 2 mit Wärmepumpe und Schabersystem im Kessel
- Schabersystem verhindert Ablagerungen am Wärmetauscher
- Wiederverwendung des Destillats für Reinigungszwecke und des Konzentrats als Rohstoff

Anbieter Die Vakuumdestillation ist eine marktreife Technologie, die von einer Vielzahl an Herstellern angeboten wird. Eine nichtvollständige und alphabetische Auflistung von Herstellern vornehmlich aus dem deutschen und europäischen Raum ist im Folgenden aufgeführt:

	Kontaktinformationen	Adresse
	<p>Kundenservice E-Mail: ce.europe@condorchem.com Tel.: +49 7621 583 4030 Web: https://condorchem.com/de/vakuumverdampfer/</p>	<p>Condorchem Envitech Carrer de Suissa 32 08338 Premià de Dalt Barcelona, Spanien</p>
	<p>Anmerkungen Siedetemperatur im Vakuum bei etwa 40 °C; Energieverbrauch je nach Ausführung ab 36-250 kWh/m³. Das Portfolio umfasst Wärmepumpen-Vakuumverdampfer, Vakuumverdampfer mit mechanischer Brüdenverdichtung, mehrfachwirkende Vakuumverdampfer sowie Kristallisatoren.</p>	
	<p>Kundenservice E-Mail: info@eco-techno.it Tel.: +39 039 6095 958 Web: https://www.eco-techno.it/de/</p>	<p>ECO-TECHNO SRL Via del Lavoro 42 20874 Busnago MB, Italien</p>
	<p>Anmerkungen Das Portfolio umfasst Niedertemperatur-Vakuumverdampfer mit Wärmepumpe, Vielfachwirkung-Vakuumverdampfer mit alternativer Energiequelle für große Durchflussraten sowie Hochtemperatur-Verdampfer mit mechanischer Brüdenverdichtung.</p>	
	<p>Kundenservice E-Mail: info@h2o-de.com Tel.: +49 7627 9239-0 Web: https://www.h2o-de.com/de</p>	<p>H2O GmbH Wiesenstraße 32 79585 Steinen, Deutschland</p>
	<p>Anmerkungen Siedetemperatur im Vakuum bei etwa 80 °C, Energieverbrauch je nach Ausführung ab 40-65 kWh/m³. Das Produktportfolio umfasst generell Vakuumverdampfer mit Energierecycling.</p>	
	<p>Kundenservice E-Mail: info@kmu-loft.de Tel.: +49 (0) 7121-9683-0 Web: https://www.kmu-loft.de/</p>	<p>KMU LOFT Cleanwater GmbH Bahnhofstraße 30 72138 Kirchentellinsfurt, Deutschland</p>
	<p>Anmerkungen Energieverbrauch je nach Ausführung ab 35-60 kWh/m³. Das Portfolio umfasst Vakuumverdampfer mit Naturumlauf und Brüdenverdichtung, Vakuumverdampfer mit Fallstrom, Zwangsumlauf und Brüdenverdichtung sowie Vakuumverdampfer mit modularem Aufbau</p>	

Leitfaden zur Behandlung hochbelasteter und heterogener Industrieabwässer

	Kontaktinformationen	Adresse
	Kundenservice E-Mail: info@schulzpartner.com Tel.: +49 7641 95 95 70 0 Web: https://www.schulzpartner.com/de	Schulz+Partner GmbH Carl-Zeiss-Str. 11 79331 Teningen, Deutschland
	Anmerkungen Das Portfolio umfasst Vakuumverdampfer in verschiedenen Varianten: Zwangs- und Naturumlaufverdampfer, Fallfilmverdampfer und Dünnschichtverdampfer.	
	Kundenservice E-Mail: veoliawatertech.celle@veolia.com Tel.: +49 5141 803 0 Web: https://www.veoliawatertechnologies.de/	Veolia Water Technologies Deutschland GmbH Lückenweg 5 29227 Celle, Deutschland
	Anmerkungen Das Portfolio umfasst Vakuumverdampfer in verschiedenen Varianten: mit Wärmepumpe, mit mechanischer Brüdenverdichtung mit Natur- oder Zwangsumlaufverfahren, mit integriertem Schabersystem mit Förderschnecke sowie Heiß- und Kaltwasser-Verdampfer (KWK-Nutzung).	

Destruktive Verfahren

Konzentrate aus den separativen Verfahren bzw. Industrieabwässer mit hohen organischen, toxischen oder persistenten Frachten bedürfen einer destruktiven Nach- bzw. Weiterbehandlung. Früher war hierfür die Verbrennung oftmals die einzig verfügbare Behandlungsoption. In den vergangenen Jahren wurde jedoch an einer Reihe von weiterführenden Oxidationstechnologien (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOP) geforscht, um energie- und kosteneffizientere Alternativen zur Verbrennung auf dem Markt zu etablieren.

Die Wirkmechanismen der AOP basieren in der Regel auf der Bildung von hochreaktiven Oxidationsmitteln, wie z.B. Hydroxylradikalen, die dann destruktiv auf die Abwasserinhaltsstoffe einwirken. Der Schadstoffabbau kann dabei über die Teiloxidation in leichter abbaubare Verbindungen bis hin zur vollständigen Mineralisierung zu CO₂, H₂O und anorganischen Verbindungen erfolgen. Da die Teiloxidation mit deutlich geringerem Energie- und Kostenaufwand verbunden ist als die vollständige Oxidation, werden AOP in

der Regel als Vorbehandlungen vor biologischen Prozessen verwendet [19]. Insbesondere im Hinblick auf immer strengere Schadstoffgrenzwerte und hohe Abwassergebühren sind für viele Industriebetriebe AOP als dezentrale Behandlungsalternative in den Fokus gerückt. Der technische Fortschritt sowie eine immer größer werdende Zahl an Herstellern machen AOP-Verfahren inzwischen auch zunehmend wirtschaftlich interessant.

Zu den erprobten und bereits industriell angewendeten AOP gehören Ozonierung, heterogene und homogene Halbleiter-Photokatalyse, Elektrolyse, Ultraschall sowie Nassluftoxidation (engl. *Wet Air Oxidation*, WAO). Weitere Verfahren, die sich teilweise noch in Entwicklung befinden, sind ionisierende Strahlung, Mikrowellen, gepulstes Plasma, das Ferrat-Reagenz sowie die elektrochemische Oxidation bzw. die *Electrochemical Wet Air Oxidation* (EAOP) [20].

Im Rahmen dieser Broschüre werden speziell die AOP-Verfahren der Nassoxidation und der elektrochemischen Oxidation vorgestellt. Die Auswahl beruht auf der Fähigkeit beider Verfahren, Abwässer mit besonders hohen organischen Belastungen behandeln zu können. Im Folgenden werden der aktuelle Kenntnis- und Entwicklungsstand skizziert und verschiedene am Markt befindliche Anlagenlösungen zusammengefasst.

Nassluftoxidation

Die Nassluftoxidation ist ein energieintensives, destruktives Verfahren, das durch gelösten Sauerstoff eine teilweise oder vollständige Oxidation der Abwasserinhaltsstoffe ermöglicht. Trotz der hohen Drücke und Temperaturen, die für die Nassoxidation benötigt werden, kann das Verfahren eine wirtschaftliche Alternative zur Verbrennung darstellen. Das Verfahren ist kommerziell verfügbar und wird von mehreren Anbietern in verschiedenen Verfahrensvarianten angeboten.

Verfahrensgrundlagen Die Nassluftoxidation (WAO) ist ein ausgereiftes Verfahren zur Behandlung organisch hochbelasteter Abwässer, bei dem sowohl lösliche als auch suspendierte organische Bestandteile durch gelösten Sauerstoff oxidiert werden. Die Reaktion findet in flüssiger Phase unter hohem Druck (2-15 MPa) und hoher Temperatur (150-320 °C) statt. Das Wasser dient dabei nicht nur als Medium für den gelösten Sauerstoff (Oxidationsreaktion), sondern reagiert auch seinerseits mit den organischen Stoffen (Hydrolyse). Durch diese extremen Reaktionsbedingungen wird der Kontakt zwischen molekularem Sauerstoff und den organischen Abwasserinhaltsstoffen

verbessert und eine freie Radikalreaktion ermöglicht. Der Prozess wandelt organische Verunreinigungen in Kohlenstoffdioxid, Wasser und biologisch abbaubare, kurzkettige organische Säuren um. Anorganische Bestandteile wie z.B. Sulfide und Cyanide werden in nicht reaktive anorganische Verbindungen umgewandelt. Die Dauer für WAO-Reaktionen liegt normalerweise im Bereich von 1-2 Stunden. Als zusätzliche Sauerstoffquelle (zum bereits im Wasser gelösten Sauerstoff) können Umgebungsluft, Reinsauerstoff oder eine Kombination aus beidem verwendet werden. Die Verwendung von Sauerstoff anstelle von Luft verringert die Anforderungen an den Betriebsdruck und/oder die Verweilzeit und reduziert auch das Volumen der Abgase, für die gegebenenfalls eine Nachbehandlung erforderlich ist [21].

Das Verfahren gilt ab Eingangskonzentrationen bezüglich Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) von 6-8 g/L als autotherm und ermöglicht durch den Einbau von Wärmetauschern eine energieeffiziente Nutzung. Um den für das Gesamtverfahren erforderlichen Energiebedarf durch oxidativ erzeugte Überschusswärme decken zu können, sind Konzentrationen über 50 g/L erforderlich. Bei weiter ansteigender CSB-Konzentration verläuft die Reaktion exotherm, sodass die Temperatur des Reaktionsgemischs mit einer Kühlung kontrolliert werden muss. Die tolerierbare Wärmeabgabe begrenzt damit die Konzentration des oxidierbaren Materials, das einer WAO-Anlage zugeführt werden kann [21]. Ab Konzentrationen über 100 g/L ist in der Regel eine Verdünnung des Abwassers notwendig [22].

Kommerzielle Systeme verwenden in der Regel einen Blasensäulenreaktor, bei dem Luft durch eine vertikale Säule eingebracht wird, die mit dem heißen und unter Druck stehenden Abwasser gefüllt ist. Frisches Abwasser wird am unteren Ende in die Säule gepumpt und oxidiertes, gereinigtes Abwasser tritt nach der angegebenen Verweildauer oben aus [23].

In Abbildung 7 ist ein grundlegendes Fließschema einer WAO-Anlage dargestellt. Zentrale Ausrüstungskomponenten sind (i) die Hochdruckpumpe am Zufluss, (ii) ein Luft- oder Sauerstoffkompressor, (iii) ein Wärmetauscher sowie (iv) ein Reaktorbehälter mit Überdruckventil und einem nachgeschalteten Abscheider. Die Reaktorkonstruktion entspricht in der Regel einer vertikalen Gleichstromblasensäule mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von 5 bis 20 [23]. Aufgrund der enormen thermischen Beanspruchung muss das Material des Reaktors hitzebeständig sein. Für Apparaturen, die bis 160 °C betrieben werden, sind PTFE Auskleidungen ausreichend, während für den Großteil der Anlagen, die bei Temperaturen über 200 °C betrieben werden, spezielle Titanlegierungen erforderlich sind. In den kalten Bereichen werden rostfreie und korrosionsbeständige Spezialstähle verbaut [1].

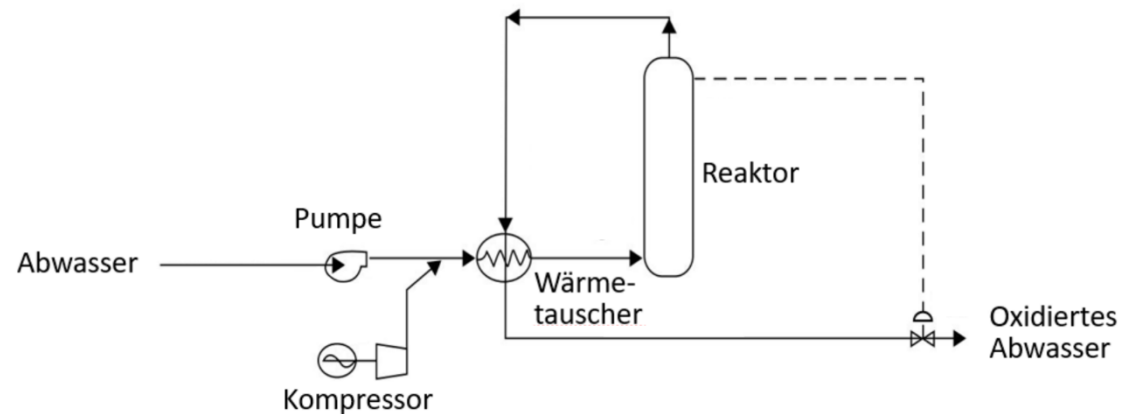


Abbildung 7: Fließschema der Nassoxidação. Adaptiert nach [23].

Effektivität Mittels Nassoxidação können in der Regel CSB-Abbauraten zwischen 75% und 90% realisiert werden [22–24]. Während diese Größenordnung zu einer vergleichenden Bewertung der Verfahrenseffektivität

herangezogen werden kann, sind die während der WAO ablaufenden Prozesse einer komplexen, vielstufigen physikalischen und chemischen Reaktionskinetik unterworfen. Beispielsweise durchlaufen bereits einfache organische Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht wie Propionsäure einen 16-stufigen radikalischen Reaktionsmechanismus bis hin zur vollständigen Oxidation [25]. Für die kontinuierliche Verbesserung der TOC/CSB Entfernungsraten ist daher eine genaue Kenntnis der Abwasserinhaltsstoffe und ein umfangreiches Verständnis der Reaktionswege wichtig.

Verfahrenstechnische Hürden Aus verfahrenstechnischer Sicht ist insbesondere die Minimierung der Korrosion eine zentrale Herausforderung. Elemente wie Schwefel, Chlor, Fluor, Phosphor und Stickstoff in organischen Verbindungen reagieren ebenfalls im WAO-Prozess und gehen in ihre ionische Form über. Um die sauren Bedingungen, die durch die Ionen verursacht werden, auszugleichen, muss das Abwasser durch die Zugabe basischer Reaktanden neutralisiert werden. Hierbei können sich wiederum Salze bilden, die bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze Verstopfungen der Anlagen nach sich ziehen können [21,26].

Im Prozess können zudem stabile Mediate wie Phenol und Ammoniak entstehen, zu deren Abbau aggressive Reaktionsbedingungen erforderlich sind. Die durch den Abscheider aus dem Prozess getrennten Abgase wie Kohlenmonoxid und niedere Kohlenwasserstoffe müssen ebenfalls einer Nachbehandlung unterzogen werden. Dieser Aspekt ist insbesondere vor dem Gesichtspunkt der Gesamtwirtschaftlichkeit zu berücksichtigen [1].

Technologievarianten In der Vergangenheit hat sich eine Unterscheidung der Reaktionsbedingungen in Nieder- und Hochdrucknassoxidation bewährt, da sich die Oxidation zunehmend auch in Druck- & Temperaturbereichen unterhalb der 150 °C bzw. der 2 MPa- Grenze realisieren lassen.

Tabelle 1: Unterscheidung der Reaktionsbedingungen in Nieder- und Hochdrucknassoxidation [22].

	Niederdruck	Hochdruck
Temperaturbereich [°C]	30 – 200	150 – 340
Druckbereich [MPa]	0,5 – 2	> 2
Verweilzeit [h]	0,5 – 3	0,5 – 3

Die katalytische Nassoxidation (CWAO) rückte als eine der maßgeblichen Niederdruckvarianten in den Fokus der wissenschaftlichen Betrachtungen und kommerziellen Anwendungen [25,27,28]. Mit Zugabe spezieller Katalysatoren ist nicht nur die Absenkung der Reaktionsbedingungen bzw. der Verweildauer möglich, auch verfahrenstechnische Faktoren, wie die Wahl der Werkstoffe sowie die Anforderungen an die Anlagensicherheit können meist weniger kosten- und materialintensiv umgesetzt werden [26]. Die Wahl der für das jeweilige Abwasser geeigneten Katalysatoren hat darüber hinaus auch zu höheren Oxidationswirkungsgraden und damit einem verbesserten CSB-Abbau gegenüber der Hochdruck-Nassoxidation ohne Katalysatoren geführt. Unterschieden wird die katalytische Nassoxidation je nach Art des verwendeten Katalysators in:

- Heterogene Nassoxidation (unlösliche Katalysatoren)
- Homogene Nassoxidation (lösliche Katalysatoren)

Lösliche Übergangsmetallsalze (z.B. Kupfer- und Eisensalze) fördern die Bildung von freien Radikalen und erhöhen somit die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich. Diese Metallsalze bilden die Gruppe der homogenen Katalysatoren; bei ihnen ist eine Nachbehandlung erforderlich, um sie vom Abwasser abzutrennen und zu recyceln. Heterogene Katalysatoren basieren auf Edelmetallen, die auf einem stabilen Träger abgeschieden sind. Sie haben den

Vorteil, dass sie ohne das Problem der Trennung und für den kontinuierlichen Betrieb verwendet werden können. Die Katalysatoren müssen dabei eine Reihe von Kriterien erfüllen, um die erfolgreiche CWAO zu gewährleisten: Neben den Anforderungen an die mechanische Festigkeit gehören die korrosive Stabilität und die Beständigkeit gegenüber Auslaugung zu den maßgeblichen Faktoren [29]. Ein zentraler Aspekt bei der Auswahl eines geeigneten Katalysators bzw. der Katalysatorengruppe stellt zudem die Komplexität realer Industrieabwässer und der damit erschwerten Übertragbarkeit von Erkenntnissen aus Versuchsreihen mit synthetischen Abwässern dar. Für viele Ergebnisse aus der Fachliteratur ist dabei stets die Gültigkeit für deutlich komplexere Abwässer zu hinterfragen.

Obwohl Oberflächenverluste des Trägermaterials weiterhin eine Herausforderung darstellen, besteht wissenschaftlicher Konsens zum Potential der katalytischen Nassoxidation: „Die katalytische Nassluftoxidation (CWAO) scheint heutzutage die vielversprechendste Technologie für die Entwicklung einer rationalen Wasserpolitik zu sein, die auf der effektiven Wiederverwendung von industriellen Prozesswässern und der Dekontaminierung von Abwässern basiert“ [30].

Die Nassoxidation mit überkritischem Wasser (engl. *Supercritical Water Oxidation*, SCWO) stellt eine weitere Verfahrensvariante der WAO dar, bei der die Reaktion oberhalb des kritischen Punktes von Wasser (374 °C und 22,13 MPa) stattfindet. Der Prozess zielt alleinig auf die vollständige und abrupte Umwandlung sämtlicher organischer Verbindungen zu Kohlenstoffdioxid, Wasser und Stickstoff innerhalb von Sekunden ab. Anorganische Feststoffe, wie Salze, werden während des Prozesses gefällt. SCWO wird zur Entsorgung von biopharmazeutischen-, petrochemischen- und chemischen Abwässern eingesetzt, die verstärkten Reaktionsbedingungen verzeichnen hierbei Abbauraten von > 99% der organischen Fracht [22]. Das

Verfahrensschema ähnelt dem einer herkömmlichen WAO (siehe Abbildung 8). Durch die hohen Temperaturen von bis zu 650 °C und Betriebsdrücke um 27,5 MPa steigen auch die Materialansprüche an verbaute Ventile, Pumpen und den Reaktor selbst stark an, sodass die SCWO in der Regel nur in wenigen Fällen wirtschaftlich angewendet werden kann.

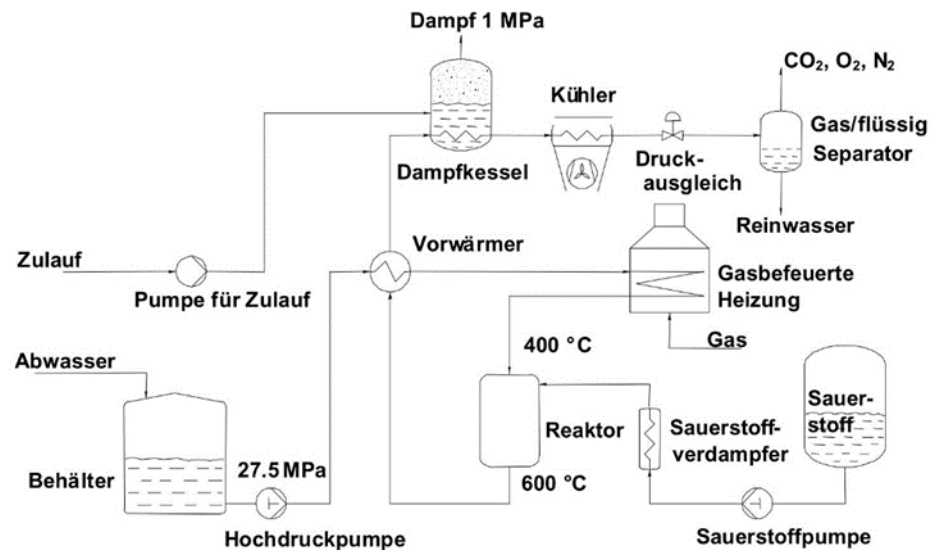


Abbildung 8: Verfahrensschema der superkritischen Wasseroxidation [22].

Beispiele aus der Praxis Anfang der 90er Jahre entwickelte Bayer die Niederdruck-Nassoxidationsvariante LOPROX, die gemeinsam mit Ciba Geigy's Hochdruckverfahren die international bekanntesten Prozessbeispiele aus der Praxis darstellen [24,25]. Doch auch bei diesen erfolgreichen Kommerzialisierungen bleiben die Bildung unerwünschter Nebenprodukte sowie der immense Energiebedarf herausfordernd. Zudem sind derart große und komplexe Anlagen für Unternehmen mit geringeren Produktionschancen

meist nicht verhältnismäßig. Abwässer aus klein- und mittelständischen Unternehmen sind nicht selten durch kleine Volumenströme von mit hohen Konzentrationen toxischer und persistenter Inhaltsstoffe charakterisiert. Für die Behandlung dieser Abwässer wurde in den vergangenen Jahren verstärkt nach wirtschaftlich einsetzbaren Verfahrensvarianten zur nasschemischen Oxidation gesucht [31].

Anbieter Aufgrund der Komplexität nassoxidativer Verfahren werden neben Kontaktinformationen und Links zu Webseiten auch Erläuterungen zu den jeweiligen Verfahren gegeben. Die Erläuterungen basieren auf öffentlich zugänglichen Informationen, die auf den Webseiten der Hersteller eingesehen werden können.

Hager und Elsässer GmbH Das Portfolio der H+E Gruppe beinhaltet sowohl eigene Technologien als auch Servicedienstleistungen, wie z.B. die Wartung installierter Anlagen, eine eigene Abwasseranalytik sowie Pilotversuche. Viele der Anlagen können in kompakten Containerlösungen transportiert und installiert werden. Als AOP-Verfahren bietet die H+E Gruppe BIOFIT®.Oxyd² und AquaCritox® an.

BIOFIT®.Oxyd² entspricht einer mehrstufigen Niederdruck-Teiloxidation. Die Zugabe von Ozon oder Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel kann hierbei präzise dosiert und der Prozess damit effizient gesteuert werden. Das Verfahren ist nicht zur Totaloxidation (also der vollständigen Mineralisierung zu CO₂ und H₂O) geeignet, sondern zielt vielmehr auf eine gezielte Teilaufspaltung persistenter Moleküle ab, um die Abwasserinhaltsstoffe für die nachgeschaltete, biologische Behandlung zugänglich zu machen [32].

AquaCritox® SC zielt primär auf die Behandlung toxischer Ablaugen ab, die z.B. als Nebenprodukt in der Öl- und Gasindustrie anfallen. Das Verfahren ist im Gegensatz zum BIOFIT®.Oxyd² Verfahren auf die Totaloxidation (CSB-

Reduktionen von bis zu 99,9% und Sulfidreduktion auf weniger als 1 ppm) ausgelegt. Der im semi-batch betriebene Reaktor kann die Behandlung von Volumenströmen von 400 - 10.000 L/h mit Stoffkonzentrationen bis 30 – 50 g/L CSB realisieren. Als Reaktionsbedingungen werden Drücke bis zu 165 bar, Temperaturen von rund 300 °C und vergleichsweise kurze Verweilzeiten von 5-20 Minuten angegeben. Die Bedingungen liegen damit knapp unterhalb der überkritischen Phasengrenze von Wasser. Als Oxidationsmittel kommt Sauerstoff zum Einsatz, der Reaktor ist als hitze- und korrosionsbeständiger Röhrenreaktor ausgebildet [33].



Abbildung 9: Kompaktes Anlagensystem als Containerlösung (Quelle: <https://www.he-water.group/en/technologies/aquacritox.html>).

Eine Abwandlung der Oxidation mit Sauerstoff stellt die Prozessvariante AquaCritox® H dar, bei der Wasserstoffperoxid als zusätzliches Oxidationsmittel zum Einsatz kommt (siehe Abbildung 9). Hierdurch können die erforderlichen Reaktionsbedingungen erheblich herabgesetzt werden (140 °C, 4 bar) und auch die Abgasproduktion kann nach Herstellerangaben auf ein Minimum reduziert werden [33].

Aquarden Technologies ist ein dänischer Anbieter für Systeme zur Abwasserbehandlung. Das Unternehmen ist auf schlüsselfertige Anlagensysteme für die industrielle Abwasserreinigung und beratende Dienstleistungen spezialisiert. Das Technologieportfolio im Bereich AOP umfasst ein Verfahren zur superkritischen Nassoxydation für die Behandlung von Abwasserströmen aus der pharmazeutischen-, chemischen- und petrochemischen Industrie mit hohen Anteilen an persistenten organischen Inhaltsstoffen. Der Prozess ähnelt dem AquaCritox® - Verfahren von Hager + Elsässer, nutzt jedoch noch radikalere Reaktionsbedingungen jenseits der überkritischen Phasengrenze. Im Reaktor herrschen bei einem Betriebsdruck von 250 bar Temperaturen ab 374 °C, im oberen Teil des Kessels werden Werte bis 550 °C erreicht [34]. Damit ist dieses Verfahren hochwirksam zur Eliminierung persistenter Molekülstrukturen (>99,8%), während die Produktion unerwünschter Nebenprodukte oder toxischer Abgase vermieden wird. Nachteilig sind die enormen Anforderungen an die Robustheit der Materialien und die Leistungsfähigkeit der Pumpen sowie die hohen Investitionskosten. Nach Angaben des Herstellers können die Betriebskosten durch die implementierte Wärmerückgewinnung (Raten >90%) gesenkt und damit als vorteilhaft gegenüber der Verbrennung oder chemischen Oxidation eingestuft werden. Die SCWO Technologie wird als modular erweiterbares, automatisiertes Plug-and-Play-System installiert. Bei Durchflussraten von 150 L/h ist das System mit einer Fläche von 10 m² und einer Höhe von ca. 6 m dimensioniert [34].

Green Ocean GmbH Das Schweizer Unternehmen bietet als Lösung für die katalytische Nassoxydation das System ORCAN® (*Oxidation Reactor for Carbon and Nitrogen Compounds*) an (siehe Abbildung 10). Das System kommt hauptsächlich als Vor- bzw. Nachbehandlungsstufe in biologischen Kläranlagen zum Einsatz. Laut Hersteller verzeichnet ORCAN® CSB-

Reduktionsraten von 70-90% und erreicht zusätzlich eine deutlich erhöhte biologische Abbaubarkeit der vorhandenen Restfracht, sodass die vollständige Mineralisierung mithilfe einer nachgeschalteten Biologie umgesetzt werden kann.

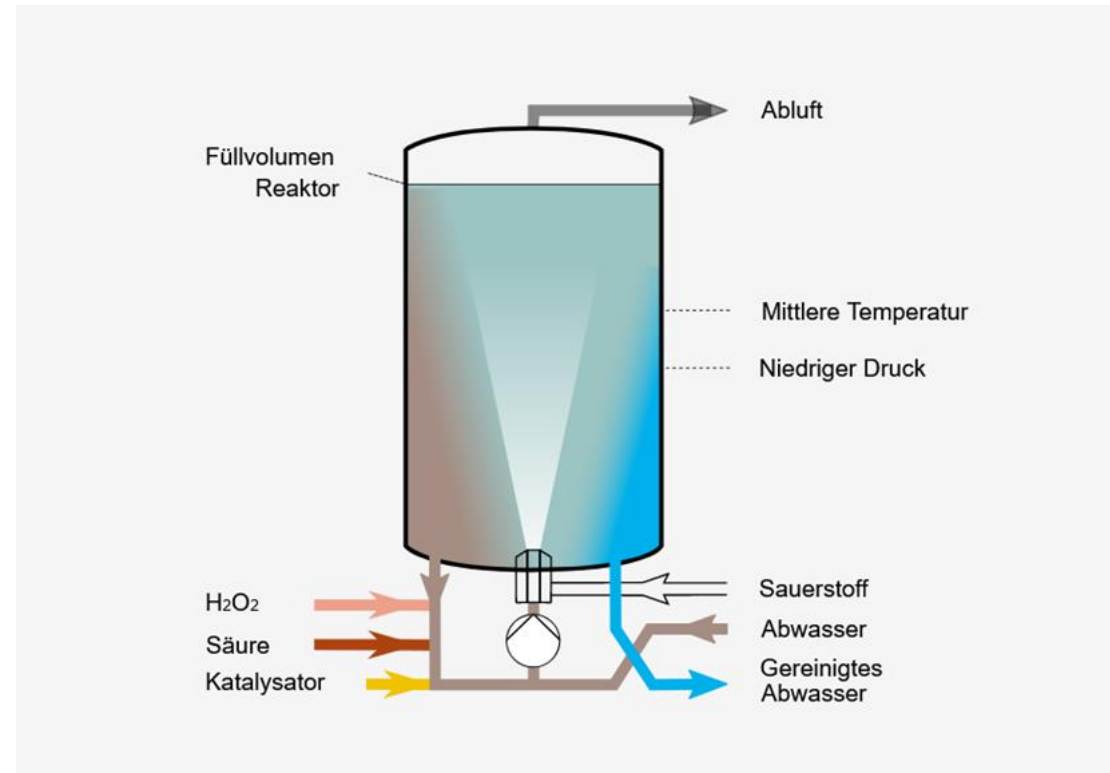






Abbildung 10: Vereinfachtes ORCAN® Verfahrensschema (Quelle: <https://www.greenocean.tech/unsere-loesungen/#technologien>).

Das Funktionsprinzip basiert auf einer katalytischen Nassoxidation, unterstützt durch Wasserstoffperoxid und Sauerstoff. Das Wirkungsprinzip ähnelt dem der Fenton Reagenz, wird aber entgegen der klassischen Variante als

kontinuierliches Verfahren betrieben. Darüber hinaus bildet nicht Wasserstoffperoxid, sondern aktivierter Luftsauerstoff das Hauptoxidans. Nach Herstellerangaben bieten diese Abwandlungen entscheidende Vorteile im Hinblick auf die Effizienz des Verfahrens. Die Reaktionsbedingungen im ORCAN® - Reaktor liegen deutlich unterhalb des kritischen Bereiches von Wasser, die Materialanforderungen sind folglich niedriger als bei der SCWO-Technologie der Aquarden Technologies. Dafür können bei der Niederdruckvariante unerwünschte Abgasprodukte entstehen, die ihrerseits identifiziert und weiter behandelt werden müssen. Für das ORCAN® - Verfahren geeignet sind Abwasserströme mit organischen Belastungen in Größenordnungen von 3 bis >100 g CSB/L, getrübe Abwässer und Feststoffe im Abwasser stellen kein Problem dar. ORCAN® wird als kompakte, modulare Anlage installiert. Der Platzbedarf beträgt, je nach Durchflussmenge (1 -12 m³/h), etwa 30-50 m², eine Skalierung ist möglich [35].

	Kontaktinformationen	Adresse
 	Kundenservice E-Mail: info@he-water.com Tel.: +49 711 7866 0 Web: https://www.h2o-de.com/de	H+E GmbH An Aquarion Group Company Ruppmannstraße 33b 70565 Stuttgart, Deutschland
 Aquarden TECHNOLOGIES Your water. Our business.	Kundenservice E-Mail: info@aquarden.com Tel.: +45 48 70 85 88 Web: https://aquarden.com/	Aquarden Technologies ApS Industrivej 17, DK-3320 Skævinge, Dänemark
 GreenOcean Wastewater Technology	Kundenservice E-Mail: circularity@greenocean.tech Tel.: +49 208 76 88 1 87 Web: https://www.greenocean.tech/	Green Ocean Deutschland GmbH Jacob-Funke-Platz 2 45127 Essen, Deutschland

Elektrochemische Oxidation

Mittels elektrochemischer Oxidation können Abwasserinhaltsstoffe durch anodisch erzeugte Hydroxylradikale vollständig mineralisiert werden. Im Vergleich zur WAO zeichnet sich die elektrochemische Oxidation durch moderate Betriebsbedingungen aus. Gegenstand aktueller Forschung ist vornehmlich die Verlängerung der Elektrodenstandzeit sowie das Up-Scaling der elektrochemischen Zellen auf die Erfordernisse großtechnischer Industrieanlagen. Verschiedene Verfahrensalternativen sind bereits kommerziell erhältlich.

Verfahrensgrundlagen Unter dem Begriff der elektrochemischen Oxidation (engl. *Electrochemical Advanced Oxidation Processes*, EAOP) werden innovative elektrochemische Verfahren zur dezentralen Behandlung hoch belasteter Industrieabwässer zusammengefasst. Elektrochemische Verfahren

haben in den vergangenen Jahren stark an Bedeutung gewonnen, was nicht nur auf neuartige, zunehmend leistungsfähigere Elektrodenmaterialien [20,36,37], sondern auch auf die wartungs- und umweltfreundlichen Betriebsbedingungen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ohne Zugabe von Prozesschemikalien zurückzuführen ist [37]. Wie schon bei der WAO basiert der Abbau der organischen Verbindungen auf der Bildung und Reaktion von Hydroxylradikalen. Zu den wichtigsten EAOP gehören die anodische Oxidation (Radikale werden an der Anode erzeugt) sowie die Elektro-Fenton, Photoelektro-Fenton und die sonoelektrochemischen Verfahren (Radikale werden in der Wasserlösung erzeugt) [37]. Da kommerzielle EAOP-Anwendungen vornehmlich auf der anodischen Oxidation basieren [20,37], wird diese Verfahrensvariante im Folgenden kompakt zusammengefasst.

Anodische Oxidation Bei der anodischen Oxidation erfolgt die Erzeugung von Hydroxylradikalen an der Anode einer Elektrolysezelle. Die Hydroxylradikale werden hierbei durch eine von außen angelegte Spannung direkt aus den Wassermolekülen des Abwassers generiert. Die Anode nimmt als Pluspol die erzeugten Radikale auf. Diese sind, abhängig vom Elektrodenmaterial, mehr oder weniger stark an die Oberfläche der Elektrode gebunden. Die Oxidationsreaktionen zum Abbau organischer Moleküle findet daher unmittelbar an der Anode statt. Während die Hauptreaktionen auf der Seite der Anode ablaufen, wandern die von den Wassermolekülen abgespaltenen H⁺-Ionen zur Kathode und werden dort zu Wasserstoff reduziert. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt stark von der Wechselwirkung der Hydroxylradikale mit der Anodenoberfläche ab. Dabei gilt: Eine schwache Bindung zwischen Radikalen und Elektrode impliziert eine hohe chemische Reaktivität für die Oxidation von organischen Substanzen [38,39]. Das Wirkprinzip ist in Abbildung 11 schematisch dargestellt.

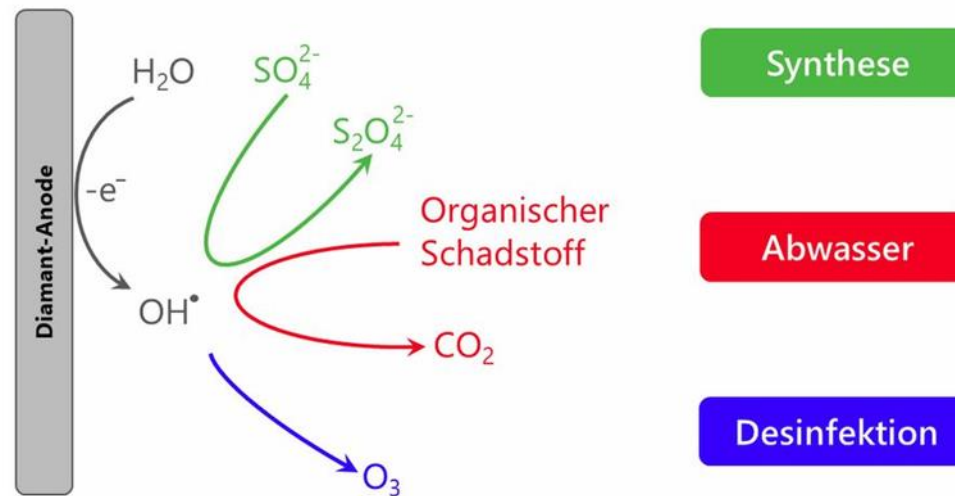


Abbildung 11: Reaktionen zur Bildung von Oxidationsmitteln an Diamant-Anoden (AO). Quelle: <https://www.condias.de/technologie/EAOP%C2%AE>

Konventionelle Anodenmaterialien wie Platin oder Graphit erreichten aus verschiedenen Gründen nicht die nötige Effizienz, wodurch EAOP-Anwendungen für lange Zeit nicht wettbewerbsfähig waren. Dies änderte sich jedoch mit der Anwendung von diamantbeschichteten Elektroden, die aufgrund von Modifikationen zu Halbleitern werden [40,41]. Aufgrund der ausgezeichneten Mineralisierungseffizienzen dieser Elektroden stellte die elektrochemische Abwasserreinigung schnell eine konkurrenzfähige und fortschrittliche Oxidationsvariante dar, an der bis heute intensiv geforscht wird.

Aktuell sind bordotierte Diamantelektroden (engl. *boron doped diamond* (BDD) *electrodes*) Stand der Technik [42–44]. Insbesondere die hohe Konzentration von Hydroxylradikalen innerhalb der elektrolytischen Doppelschicht und die

damit verbundenen optimalen Oxidationsbedingungen ermöglichen Oxidationswirkungsgrade von bis zu 100% [38]. Neben dem Hauptoxidans $\text{OH}\cdot$ konnte die Bildung weiterer Oxidationsmittel, wie Peroxosulfat, Peroxophosphat und Ozon beobachtet werden, die zusätzlich zu den hervorragenden Wirkungsgraden beitragen [20]. Hinzu kommen weitere positive Materialeigenschaften, wie die chemische-, mechanische- und thermische Stabilität sowie eine hohe Korrosionsbeständigkeit [36].

Einsatzbereich und Effizienz Die elektrochemische Schadstoffeliminierung bietet neben der geringen ökologischen Belastung (kein Chemikalieneinsatz, moderate Reaktionsbedingungen) auch den Vorteil, dass die Grenzen der technologischen Machbarkeit weniger eng an CSB-Konzentrationen gebunden sind. So können geringste Mengen CSB ebenso wirkungsvoll entfernt werden wie hohe bis höchste Belastungen. Neben der technischen Machbarkeit muss hierbei natürlich die Wirtschaftlichkeit der jeweiligen Anwendung im Auge behalten werden.

Grundsätzlich eignen sich die anodische Oxidation sowie weitere Anwendungen der EAOP für die Behandlung von sämtlichen Abwässern, die mit persistenten organischen Schadstoffen wie Pestiziden, Herbiziden, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, flüchtigen organischen Verbindungen oder Chelatbildnern belastet sind. Hierzu zählen Abwässer aus pharmazeutischer Produktion, der Zellstoff- und Papierindustrie, der Öl- und petrochemischen Industrie sowie von Kommunen und Krankenhäusern [1].

Bisherige Forschungsarbeiten konzentrierten sich jedoch vornehmlich auf den elektrochemischen Abbau von organischen Einzelstoffen in Modellabwässern, meist durch Nutzung von BDD-Elektroden [42]. Eine umfangreiche, aktuelle Zusammenstellung von Forschungsergebnissen zur elektrochemischen Behandlung ausgewählter synthetischer und realer (Industrie-)abwässer wurde

von Moreira et al. vorgenommen [45]. Die Studie kommt zu dem Schluss, dass verschiedenste Schadstoffzusammensetzungen mit durchweg hohen Abbauraten- und Geschwindigkeiten unter allgemein moderatem Energieverbrauch behandelt werden konnten. Der aktuelle Forschungsbedarf besteht vornehmlich darin, die Investitionskosten der BDD-Materialien zu senken, deren Lebensdauer weiter auszubauen [43] sowie strömungsgünstige Geometrien für industrielle Maßstäbe zu entwickeln [20]. Es gilt zudem, den Einfluss des pH-Wertes auf den Oxidationsverlauf zu untersuchen [45] und die Elektrodenverschmutzung zu minimieren [37]. Auch mögliche Verfahrenskombinationen sowie die Nutzung von erneuerbaren Energieträgern werden verstärkt hervorgehoben [43].

Anbieter Zwar werden industrielle Anwendungen für die elektrochemische Abwasserreinigung bereits vereinzelt angeboten, im Gegensatz zur WAO aber nur selten als großtechnische Anlagenausführung vertrieben. Die VTU Group GmbH ist eines von wenigen Unternehmen, das ihre Verfahrensvariante Coolox bereits am internationalen Markt implementieren konnte. So wird Coolox als Beispielanwendung elektrochemischer Verfahren im Bericht der Europäischen Kommission von 2016 angeführt [1]. Im wissenschaftlichen Kontext findet sich zudem wiederholt der Verweis auf DIACHEM® Elektroden [36,43,46,47]. DIACHEM® ist ein BDD-Produkt des Unternehmens CONDIAS GmbH.

VTU Group GmbH Über die Funktionsweise des von der VTU entwickelten und patentierten Coolox-Verfahrens sind über die Webseite der VTU-Gruppe nur wenige Details öffentlich zugänglich. Im Rahmen einer Abschlussarbeit an der Uni Leoben in Kooperation mit der VTU-Gruppe wurde das CSB-Abbauverhalten phenolhaltiger Abwässer anhand einer Coolox-Pilotanlage (vgl. Abbildung 12) untersucht [48]. Neben den Auswirkungen verschiedener Stromdichten auf die CSB- Abbauleistung, stellten Betrachtungen zur Verkalkungsproblematik der Anode Gegenstand der durchgeführten

Untersuchungen dar. In der eingesetzten Pilotanlage konnten neben dem elektrochemischen Abbau auch mittels UV-Strahlern Keime und Bakterien inaktiviert werden. Die Hauptkomponenten dieser Anlage bildeten ein Vorlagebehälter, ein Wärmetauscher, Zulaufpumpen, Ventile, verschiedene Sensoren und zwei Elektrolysezellen. In jeder Elektrolysezelle konnten jeweils 3 m² Anodenfläche verbaut werden. Die Anlage wurde diskontinuierlich mit Gleichstrom betrieben und lieferte hervorragende Ergebnisse im Hinblick auf CSB-Abbauraten verschiedener, realer Abwasserzusammensetzungen. Des Weiteren wurde der sichere Betrieb der Anlage sowie die einfache Steuerung, Kontrolle und Regelungstechnik hervorgehoben [48].



Abbildung 12: Coolox-Pilotanlage. Quelle: [48].

CONDIAS GmbH CONDIAS ist ein Hersteller diamantbeschichteter Elektroden, Elektrodenbaugruppen und elektrochemischer Zellen und bietet verschiedenen Lösungen zur EAOP, wie z.B. die Abwasserbehandlung oder die Desinfektion von Wassersystemen für industrielle Anwendung an.

Neben einem Spezialmodell für die Reinigung stark halogenhaltiger Abwässer (Modell SynCell) [49] bietet die Firma Lösungen für Anwendungsbereiche mit hohen organischen Konzentrationen und geringen Abwasservolumina (Modell CC) [50] sowie für niedrige organische Konzentrationen mit großen Volumina (Modell ECWP) an [51].

Das Modell CC der CONDIACELL® Zellen wird in zwei Größenausführungen angeboten. Für geringere Durchflussraten (ab 1,4 m³/h) ist das Modell CC1500 geeignet. Die Module setzen sich aus jeweils 6 DIACHEM® Anoden und 5 Edelstahlkathoden im Abstand von jeweils 2 mm zusammen und werden für die oxidative Behandlung von Schadstoffkonzentrationen im Bereich > 0,5 g/L bis < 50 g/L empfohlen (siehe Abbildung 13). Nach eigenen Angaben ist das System sowohl für die vorbereitende Teilmineralisierung zur besseren Verfügbarkeit einer nachfolgenden Biologie, als auch für die vollständige Mineralisierung geeignet. Unter optimalen Betriebsbedingungen können Stromeffizienzen von >95 % erreicht werden [50].

Leitfaden zur Behandlung hochbelasteter und heterogener Industrieabwässer

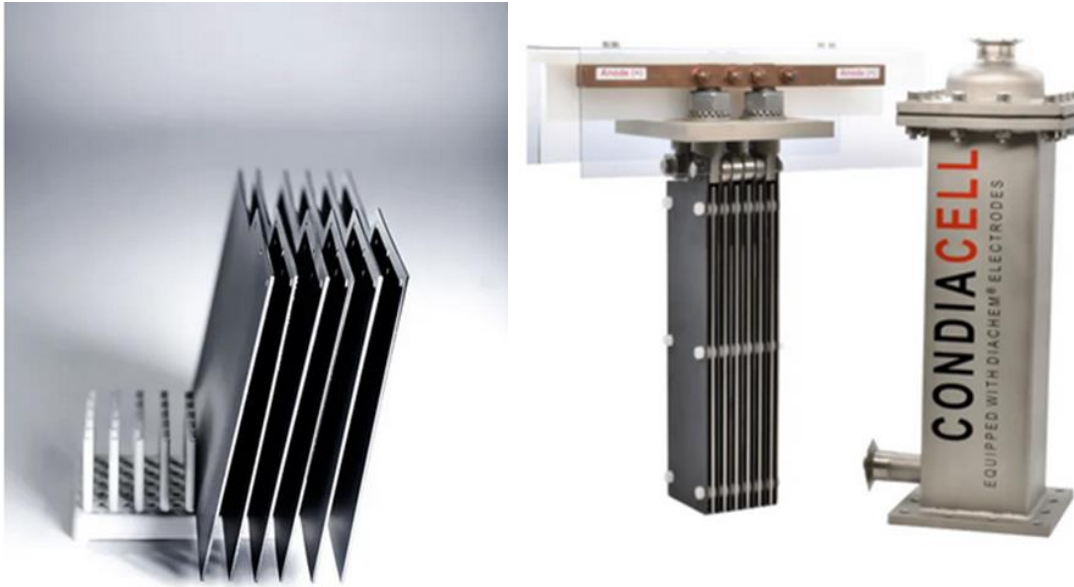




Abbildung 13: DIACHEM® Elektroden (links), verbaut im CONDIACELL-Zellen Modell (rechts). Quelle: <https://www.condias.de/>.

	Kontaktinformationen	Adresse
	Kundenservice Kontaktformular: https://www.vtu.com/kontakt Tel.: +43 316 4009 200 Web: https://www.vtu.com/	VTU Group GmbH Parkring 18 8074 Grambach, Österreich
	Kundenservice E-Mail: info@condias.de Tel.: +49 48 21 / 80 40 87 0 Web: https://www.condias.de/	CONDIAS GmbH Fraunhofer Straße 1b 25524 Itzehoe, Deutschland

Quellenverzeichnis

- [1] T. Brinkmann, G. Giner Santonja, H. Yükseler, S. Roudier, L. Delgado Sancho, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control) (2016). https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/CWW_Bref_2016_published.pdf.
- [2] M.B. Asif, Z. Zhang, Ceramic membrane technology for water and wastewater treatment: A critical review of performance, full-scale applications, membrane fouling and prospects, *Chem. Eng. J.* 418 (2021) 129481. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129481>.
- [3] S.M. Samaei, S. Gato-Trinidad, A. Altaee, The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review, *Sep. Purif. Technol.* 200 (2018) 198–220. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.041>.
- [4] T. Fujioka, S.J. Khan, J.A. McDonald, L.D. Nghiem, Nanofiltration of trace organic chemicals: A comparison between ceramic and polymeric membranes, *Sep. Purif. Technol.* 136 (2014) 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.08.039>.
- [5] S.H. Park, Y.G. Park, J.L. Lim, S. Kim, Evaluation of ceramic membrane applications for water treatment plants with a life cycle cost analysis, *Desalin. Water Treat.* 54 (2015) 973–979. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.912162>.
- [6] T. Arumugham, N.J. Kaleekkal, S. Gopal, J. Nambikkattu, R. K, A.M. Aboulella, S. Ranil Wickramasinghe, F. Banat, Recent developments in porous ceramic membranes for wastewater treatment and desalination: A review, *J. Environ. Manage.* 293 (2021) 112925. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112925>.
- [7] G. Tchobanoglous, F.L. Burton, H.D. Stensel, *Wastewater engineering: Treatment and reuse*, 4th edition, New York: McGraw-Hill (2003).
- [8] S. Motta Cabrera, L. Winnubst, H. Richter, I. Voigt, A. Nijmeijer, Industrial application of ceramic nanofiltration membranes for water treatment in oil sands mines, *Sep. Purif. Technol.* 256 (2021) 117821. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117821>.
- [9] R. Mallada, M. Menéndez, *Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications*, 1st edition (2008). <https://www.elsevier.com/books/inorganic-membranes-synthesis-characterization-and-applications/mallada/978-0-444-53070-7>.
- [10] M. Lee, Z. Wu, K. Li, *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*, Woodhead Publishing (2015). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2013-0-16469-0>.
- [11] K. Ohlrogge, K. Ebert, *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*, Wiley-VCH (2012). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527609008>.
- [12] C. Li, W. Sun, Z. Lu, X. Ao, S. Li, Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: A review, *Water Res.* 175 (2020) 115674. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115674>.

Leitfaden zur Behandlung hochbelasteter und heterogener Industrieabwässer

- [13] Mantec Filtration, Case Study - Star-Sep™ Ceramic Membranes in the Pharmaceutical Industry (2017). <https://mantecfiltration.com/wp-content/uploads/2017/02/MF-Pharma-Case-Study-v0.pdf>.
- [14] PALL Corporation, Case Study - Membralox® Ceramic Membrane Bio-Reactor for Industrial Wastewater Treatment (2006). <https://chemicals-polymers.pall.com/content/dam/pall/chemicals-polymers/literature-library/non-gated/CSMEMBRALOXEN.pdf>.
- [15] Abwasserordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 20. Januar 2022 (BGBl. I S. 87) geändert worden ist (2022). <https://www.gesetze-im-internet.de/abww/index.html>.
- [16] VITO, Flemish Knowledge Centre for Best Available Techniques (aufgerufen im Mai 2022). <https://emis.vito.be/en/welcome>.
- [17] H2O GmbH, Case Study - Effiziente Spülwasseraufbereitung mit VACUDEST ermöglicht Kreislaufführung bei Zinkpower (aufgerufen im Mai 2022). <https://www.h2o-de.com/de/case-studies/zinkpower>.
- [18] Veolia Water Technologies, Case Study - Zero Liquid Discharge bei der Herstellung von PVA-Klebern (aufgerufen im Mai 2022). <https://www.evald.com/de/zero-liquid-discharge-pva-glue-production/>.
- [19] J.M. Poyatos, M.M. Muñio, M.C. Almecija, J.C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art, *Water, Air, Soil Pollut.* 205 (2010) 187–204. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1>.
- [20] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, M.A. Rodrigo, New perspectives for Advanced Oxidation Processes, *J. Environ. Manage.* 195 (2017) 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>.
- [21] N.P. Cheremisinoff, A. Davletshin, Hydraulic Fracturing Operations: Handbook of Environmental Management Practices (2015). <https://doi.org/10.1002/9781119099987>.
- [22] Umweltbundesamt, BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/ -management in der chemischen Industrie (2003). https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/bvt_abgas-abwasser_vv.pdf.
- [23] L. Patria, C. Maugans, C. Ellis, M. Belkhdja, D. Cretenot, F. Luck, B. Copa, Wet air oxidation processes, *Adv. Oxid. Process. Water Wastewater Treat.* (2004) 247–274. <https://doi.org/https://doi.org/10.2166/9781780403076>.
- [24] F. Luck, Wet air oxidation: Past, present and future, *Catal. Today.* 53 (1999) 81–91. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00112-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00112-1).
- [25] S.K. Bhargava, J. Tardio, J. Prasad, K. Föger, D.B. Akolekar, S.C. Grocott, Wet oxidation and catalytic wet oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 1221–1258. <https://doi.org/10.1021/ie051059n>.
- [26] U. Armbruster, A. Martin, S. Wilhelm, S. Mothes, Heterogen katalysierte Nassoxidation schadstoffhaltiger Abwässer bei erhöhten Drücken und Temperaturen, *Chemie Ing. Tech.* 74 (2002) 1450–1454. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1522-2640\(20021015\)74:10<1450::AID-CITE1450>3.0.CO;2-W](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1522-2640(20021015)74:10<1450::AID-CITE1450>3.0.CO;2-W).
- [27] A. Pintar, G. Berčić, M. Besson, P. Gallezot, Catalytic wet-air oxidation of industrial effluents: Total

Leitfaden zur Behandlung hochbelasteter und heterogener Industrieabwässer

- mineralization of organics and lumped kinetic modelling, *Appl. Catal. B Environ.* 47 (2004) 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.08.005>.
- [28] J. Levec, A. Pintar, Catalytic wet-air oxidation processes: A review, *Catal. Today.* 124 (2007) 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.035>.
- [29] S. Yadav, M. Kumari, A.K. Saroha, Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review, *J. Environ. Manage.* 228 (2018) 169–188. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.003>.
- [30] F. Arena, R. Di Chio, B. Gumina, L. Spadaro, G. Trunfio, Recent advances on wet air oxidation catalysts for treatment of industrial wastewaters, *Inorganica Chim. Acta.* 431 (2015) 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.12.017>.
- [31] M. Rapf, E. Thomanetz, Advanced Oxidation Processes (AOP) zur Vorbehandlung organisch hochbelasteter Prozessabwässer, *Chemie Ing. Tech.* 90 (2018) 1187–1192. <https://doi.org/10.1002/cite.20185129>.
- [32] H+E GmbH, BIOFIT®.Oxyd2 (2015). https://www.he-water.group/files/content/verfahren/H-E_BIOFIT_OXYD2_DE.pdf.
- [33] B. Otto, J. Broderick, Webinar: AquaCritox® SC “Next Generation Hydrothermal Oxidation of Resilient and Hard-to-Treat COD in Spent Caustic” (aufgerufen im Mai 2022). <https://www.he-water.group/en/technologies/aquacritox.html>.
- [34] Aquarden Technologies ApS, Aquarden Product Brochure - The SCWO Technology (aufgerufen im Mai 2022). <https://usercontent.one/wp/aquarden.com/wp-content/uploads/2017/03/Aquarden-brochure.pdf>.
- [35] Green Ocean GmbH, ORCAN® – ADVANCED OXIDATION (2022). <https://www.greenocean.tech/unsere-loesungen/#technologien>.
- [36] T. Dittmar, V. Schmalz, E. Worch, D. Fischer, Diamantelektroden in der dezentralen Abwasserbehandlung – elektrochemischer Abbau des chemischen Sauerstoffbedarfs organisch hochbelasteter Härtereiabwässer, *Chemie Ing. Tech.* 80 (2008) 1545–1550. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cite.200800057>.
- [37] I. Sirés, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 8336–8367. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>.
- [38] D. Woisetschläger, Elektrochemische Abwasserreinigung - Prozessentwicklung und industrielle Anwendung (2012). <https://docplayer.org/194082530-Dissertation-elektrochemische-abwasserreinigung-prozessentwicklung-und-industrielle-anwendung.html>.
- [39] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S.A. Parsons, I. Poulios, D. Mantzavinos, Advanced oxidation processes for water treatment: Advances and trends for R&D, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 769–776. <https://doi.org/10.1002/jctb.1873>.
- [40] G. Fóti, D. Gandini, C. Comninellis, A. Perret, W. Haeni, Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 228. <https://doi.org/10.1149/1.1390792>.

Leitfaden zur Behandlung hochbelasteter und heterogener Industrieabwässer

- [41] M.A. Rodrigo, P.A. Michaud, I. Duo, M. Panizza, G. Cerisola, C. Comninellis, Oxidation of 4-Chlorophenol at Boron-Doped Diamond Electrode for Wastewater Treatment, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) D60. <https://doi.org/10.1149/1.1362545>.
- [42] S. Garcia-Segura, J. Keller, E. Brillas, J. Radjenovic, Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment, *J. Hazard. Mater.* 283 (2015) 551–557. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.003>.
- [43] T. Muddemann, R. Neuber, D. Haupt, T. Graßl, M. Issa, F. Bienen, M. Enstrup, J. Möller, T. Matthée, M. Sievers, U. Kunz, Improving the treatment efficiency and lowering the operating costs of electrochemical advanced oxidation processes, *Processes*. 9 (2021) 1482. <https://doi.org/10.3390/pr9091482>.
- [44] B.P. Chaplin, Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications, *Environ. Sci. Process. Impacts*. 16 (2014) 1182–1203. <https://doi.org/10.1039/C3EM00679D>.
- [45] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>.
- [46] M. Fryda, T. Matthée, S. Mulcahy, A. Hampel, L. Schäfer, I. Tröster, Fabrication and application of Diachem® electrodes, *Diam. Relat. Mater.* 12 (2003) 1950–1956. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00261-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00261-9).
- [47] I. Tröster, L. Schäfer, M. Fryda, T. Matthée, Electrochemical advanced oxidation process using DiaChem electrodes, *Water Sci. Technol.* 49 (2004) 207–212. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0264>.
- [48] P. Biegger, Electrochemical Advanced Oxidation Processes - Validierung des Abbauverhaltens von phenolhaltigen Abwässern mit Bor-dotierten Diamantelektroden im industriellen Maßstab (2011). <https://pure.unileoben.ac.at/portal/files/1897455/AC08884520n01vt.pdf>.
- [49] CONDIAS GmbH, CONDIACELL® Zelle Modell SynCell Die Speziallösung für die Abwasser-Oxidation (2022). https://www.condias.de/Produkte/CONDIACELL®_SynCell.
- [50] CONDIAS GmbH, CONDIACELL® Zellen Modell CC Zellen für die oxidative Abwasserbehandlung (2022). https://www.condias.de/produkte/CONDIACELL®_CC.
- [51] CONDIAS GmbH, CONDIACELL® Zellen Modell ECWP Zellen für Electrochemical Water Polishing (2022). https://www.condias.de/Produkte/CONDIACELL®_ECWP.