

Forschungsvorhaben des Bundesministeriums für Bildung,
Wissenschaft, Forschung und Technologie
(Auftrag auf Ausgabenbasis)

**„Labortechnische Entwicklung eines elektrochemischen
Verfahrens zur oxidativen Reinigung von Waschwässern bei
gleichzeitiger Frischwassereinsparung für das Kartoffel- und
Wurzelgemüseverarbeitende Gewerbe“**

Schlussbericht

<u>Förderkennzeichen:</u>	02 WA9749/0
<u>Zuwendungsempfänger:</u>	Institut für Agrartechnik Bornim e.V. (ATB) Abteilung Bioverfahrenstechnik und Abteilung Technik im Gartenbau
<u>Laufzeit des Vorhabens:</u>	01.01.1998 bis 31.03.2000
<u>Projektleiter:</u>	PD Dr. agr. B. Linke
<u>Bearbeiter:</u>	Frau Dr.-Ing. S. Geyer Dipl.-Ing. (FH) E. Pille PD Dr. agr. B. Linke Dr. agr. M. Geyer

Potsdam-Bornim, Mai 2000

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Problem- und Zielstellung	5
2. Kenntnisstand	6
2.1 Zusammensetzung des Gemüsewaschwassers	6
2.2 Physikalische und chemische Abwasserreinigungsverfahren	7
2.2.1 Physikalisch arbeitende Trennverfahren	7
2.2.2 Chemisch-physikalisch bzw. chemisch-oxidativ arbeitende Trennverfahren	8
2.3 Wirkungsweise und Prinzip der Elektrolyse	10
2.3.1 Abbau des kolloidalen Systems	10
2.3.2 Verfahrensprinzip der Elektrolyse	11
2.3.3 Anwendungsbereiche der Elektrolyse in der Praxis	13
3. Aufgabenstellung	18
4. Material und Methoden	18
4.1 Prozessanlagen zur Klärung und Keimreduzierung von Gemüsewaschwasser	18
4.1.1. Elektrolyseversuchsanlage	18
4.1.1.1 Batch-Anlage	19
4.1.1.1.1 Beschreibung der Anlage	19
4.1.1.1.2 Beschreibung des Klärprozesses	19
4.1.1.1.3 Erfassung des Nachklärverhaltens	20
4.1.1.2 Diskontinuierlich arbeitende Röhrenanlage	21
4.1.1.3 Kontinuierlich arbeitende Durchflussanlage	21
4.1.2 Ultrafiltrationsanlage	22
4.1.3 Umkehrosmoseanlage	23
4.1.4 UV-Bestrahlung	23
4.2 Untersuchte Abwässer	24
4.2.1 Modellwaschwasser	24
4.2.2 Modellwaschwasser in veränderter Zusammensetzung	24
4.2.3 Modellwaschwasser mit Hefe- und Bakterienkulturen versetzt	25
4.2.4 Praxiswasser aus verschiedenen Gemüse und Kartoffel verarbeitenden Betrieben	25
4.3 Untersuchungsmethoden	26
4.3.1 Chemisch-analytische Untersuchungen	26
4.3.2 Mikrobiologische Untersuchungen	26

5.	Verfahrensparameter der Elektrolyse	27
5.1	Versuchsdurchführung	27
5.2	Versuchsergebnisse	27
5.2.1	Zusammenhang Elektrolysespannung und Stromdichte bei verschiedenen Elektrodenkombinationen	27
5.2.2	Zusammenhang Elektrolysespannung/Stromdichte und Klärzeit bei verschiedenen Elektrodenkombinationen	28
5.2.3	Zusammenhang Elektrolysespannung und zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge	29
5.2.4.	Zusammenhang Elektrolysespannung und elektrische Arbeit bei verschiedenen Elektrodenkombinationen	30
5.2.5	Klärleistung der Elektrodenkombinationen (CSB-Minderung, Trübungsabnahme)	31
5.2.6	Nachklärverhalten von mit unterschiedlichen Elektrodenkombinationen elektrochemisch behandelten Modellwässern	34
5.2.7	pH-Wert, Leitfähigkeit, Flockungsverhalten	34
5.3	Diskussion	35
6.	Untersuchungen über den Einfluss der Zusammensetzung des Gemüsewassers auf die Reinigungswirkung der Elektrolyse	41
6.1	Versuchsdurchführung	41
6.2	Versuchsergebnisse	41
6.2.1	Elektrolytischer Bedarf bei Modellwässern unterschiedlicher Zusammensetzung und konstanter Elektrolysespannung	41
6.2.2	CSB-Minderung von Modellwasser unterschiedlicher Zusammensetzung in Abhängigkeit von den elektrolytischen Verfahrensparametern	44
6.3	Diskussion	46
7.	Einfluss der elektrolytischen Behandlung auf die Hygienisierung von Gemüsewaschwasser	49
7.1	Versuchsdurchführung	49
7.2	Versuchsergebnisse	50
7.2.1	Einfluss der umgesetzten sp. Elektrizitätsmenge auf die Lebendkeimzahlreduzierung von <i>Sacchaeromyces cerevisia</i> und <i>Enterococcus faecium</i>	50
7.2.2	Einfluss der zur Klärung erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge auf die Reduzierung der Lebendkeimzahl in mit unterschiedlichen Keimen versetzten Modellwässern	52
7.3	Diskussion	53
8.	Konstruktion und Aufbau des kontinuierlich arbeitenden Laborreaktors	56
8.1	Versuche zur optimalen Dimensionierung der kontinuierlichen Anlage	56
8.1.1	Übertragbarkeit Batch – Röhre – Durchflussanlage	56
8.1.2	Einfluss der Belüftung auf den Klärprozess (Klärverhalten, Schaumbildung, Schwimmschlamm)	59
8.1.3	Einfluss der Zusammensetzung des Gemüsewaschwassers auf den Bedarf an Elektrizität zur Klärung und die Klärleistung zur Dimensionierung der Anlage	61
8.2	Konstruktion des kontinuierlich arbeitenden Laborreaktors	63

8.3	Anlage im Dauerbetrieb mit Praxismöhrenwaschwasser	66
8.4	Diskussion und Schlussfolgerungen zur Konzeptionierung einer kontinuierlich arbeitenden Elektrolyseanlage	69
9.	Elektrolytische Klärung von Praxisgemüsewaschwasser	71
9.1	Versuchsdurchführung	71
9.2	Versuchsergebnisse	71
9.2.1	Schmutzkonzentration der Gemüsewaschwasser vor der Klärung	71
9.2.2	Schmutzkonzentration der Gemüsewaschwasser nach der Klärung	73
9.2.3	Bedarf an umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmengen und freigesetzten Aluminiummengen zur Klärung unterschiedlicher Gemüsewaschwasser	76
9.2.4	Einfluss der organischen und anorganischen Anteile diverser Gemüsewaschwasser auf die CSB-Reduktion	78
9.3	Diskussion	79
10.	Vergleich Elektrolyse – Ultrafiltration/Umkehrosmose mit anschließender photochemischer Nassoxidation (UV-Bestrahlung)	82
10.1	Versuchsdurchführung	82
10.2	Versuchsergebnisse	82
10.2.1	Kläreffekte der einzelnen Verfahren auf die physikalischen und chemischen Parameter von Möhrenwaschwasser	82
10.2.2	Hygienisierungseffekt der einzelnen Verfahren auf die Keimbelastung in Möhrenwaschwasser in Kombination mit UV-Bestrahlung	86
10.3	Diskussion	87
11.	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung –Kostenrechnung und praxisbezogene Wirtschaftlichkeitsanalyse	89
11.1	Wirtschaftliche Einordnung der Elektrolyse in den Betriebsablauf im allgemeinen	89
11.2	Elektrolysebetriebskosten	92
11.3	Vergleich der Kosten und des Frischwasserbedarfs bei der Waschwasseraufbereitung mit und ohne Elektrolyseverfahren am Beispiel einer Modellrechnung	96
12.	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	98
13.	Formelverzeichnis	104
14.	Literaturverzeichnis	105

1. Problem- und Zielstellung

In der Bundesrepublik Deutschland wurden 1996 von ca. 330.000 ha Anbaufläche 13 Mio. Tonnen Kartoffeln sowie von ca. 91.700 ha 2,4 Mio. Tonnen Gemüse, darunter ein hoher Anteil an Wurzelgemüse, wie z. B. Möhren, Radies und Sellerie, geerntet (LINKE und GEYER 1998). Bei der vor der Vermarktung oder Verarbeitung durchzuführenden Wäsche fallen dabei Abwassermengen an, die je nach Waschverfahren und Gemüseart etwa bis zum Doppelten der eingesetzten Rohware ausmachen können.

Gesetzlich vorgeschriebene Einleitungsgrenzwerte für Abwässer aus der Obst-, Gemüse- und Kartoffelverarbeitung (**Tabelle 1**) zwingen die Betriebe auf der einen Seite dazu, mit einem hohen Frischwasserverbrauch bei der Gemüesewäsche die entsprechenden Einleitungswerte für ablaufendes Waschwasser anzustreben. Dies führt zu erheblichen Aufwendungen und Kosten, die sich aus der Bereitstellung von Leitungswasser und aus der Entsorgung des anfallenden Abwassers zusammensetzen. Auf der anderen Seite wird jedoch aus betriebswirtschaftlicher Sicht versucht, Leitungswasser sparsam einzusetzen, was umgekehrt dazu führt, dass Gemüse mit stark verschmutztem Wasser gewaschen wird und somit hygienische Probleme nicht auszuschließen sind. Unter solchen Sparmaßnahmen leidet die Qualität der Produkte.

Tabelle 1: Einleitungsgrenzwerte für Abwässer aus der Obst-, Gemüse- und Kartoffelverarbeitung (N.N. 1989)

	Herstellung von Obst- und Gemüseprodukten (max. 500 m ³ /d)	Kartoffelverarbeitung
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	110 mg/l	150 mg/l
Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen (BSB ₅)	25 mg/l	25 mg/l
Ammonium-Stickstoff (NH ₄ -N)	10 mg/l	10 mg/l
Gesamt-Phosphor (P _{ges})	3 mg/l	2 mg/l

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Entwicklung eines verbesserten und wirtschaftlich vertretbaren Aufbereitungsverfahrens für Schmutzwasser aus der Gemüesewäsche, das zu einer erheblichen Reduzierung des Trinkwasserverbrauchs führt und gleichzeitig Brauchwasser mit hoher Qualität bereitstellt. Mit Hilfe eines neuen elektrochemischen Reinigungsverfahrens, welches bisher für Industriebetriebe der Galvanotechnik, der Lackfabrikation und der Metallindustrie konzipiert war, soll wiederverwendungsfähiges Prozesswasser mit hoher Reinheit erzeugt werden.

In der ersten Arbeitsphase sollen die grundlegenden Betriebs- und Leistungsparameter für das elektrochemisch/oxidative Reinigungsverfahren von Waschwässern ermittelt werden. Dabei soll versucht werden, die Grundlagen und Einsatzmöglichkeiten des elektrochemischen Verfahrens bei der Reinigung von Gemüesewaschwasser zu erarbeiten. Besondere Beachtung bei den Untersuchungen wird der Hygienisierung des Gemüesewaschwassers geschenkt. Es soll insbesondere überprüft werden, inwieweit der hygienische Status in Pro-

zessabwässern der Gemüseverarbeitung durch ein elektrochemisches Verfahren verbessert werden kann. Für diese Untersuchungen soll ein Modellwaschwasser verwendet werden.

Wesentlicher Bestandteil der zweiten und dritten Arbeitsphase ist die Konstruktion und der Aufbau eines kontinuierlich arbeitenden Laborreaktors, der mit unterschiedlichen Gemüsewaschwässern aus der Praxis beaufschlagt wird, sowie die mit zu berücksichtigende Wirtschaftlichkeitsanalyse beim Betreiben einer Elektrolyseanlage zur Klärung von Gemüsewaschwasser.

Neben den Untersuchungen zur Elektrolyse erfolgen ergänzende Versuche durch Ultrafiltration/Umkehrosmose als Vergleich mit einem alternativen Reinigungsverfahren. In diesem Vergleich wird auch eine Hygienisierung des aufbereiteten Prozesswassers durch photochemische Nassoxidation (UV-Bestrahlung) einbezogen, da besondere Anforderungen an den Hygienestatus des Brauchwassers zu stellen sind.

2. Kenntnisstand

2.1 Zusammensetzung des Gemüsewaschwassers

Gemüsewaschwasser entsteht bei der Reinigung der Rohware mit Wasser und enthält in der Regel überwiegend Erde und Abrieb von Gemüse.

Die Zusammensetzung des Waschwassers wird dabei von verschiedenen Faktoren beeinflusst (GEYER 1999). So nehmen Gemüseart, zu waschende Menge, Art und Grad der Verschmutzung und Verletzung des Gemüses beim Waschprozess Einfluss auf die Zusammensetzung des Waschwassers. Der Anteil an gelösten organischen Stoffen im Waschwasser nimmt zu, wenn das Gemüse äußerlich verletzt ist und es lange im Wasser verweilt.

Je nach Wasserbilanz, d.h. Menge an Frischwasser, Wasserverluste durch Haft- und Tropfwasser sowie eingesetzte Gesamtwassermenge und Häufigkeit des Wasserwechsels, und den bei der Wäsche angewandten Prozessbedingungen wie Reinigungsverfahren und Verweilzeit erhöht sich die Schmutzfrachtkonzentration im Waschwasser.

Waschwasser aus Anbauregionen mit schweren, lehmhaltigen Böden ist wegen deren geringer Absetzgeschwindigkeit stärker anorganisch verschmutzt als aus Regionen mit leichten sandigen Böden, die sich gut absetzen. Das Gemüsewaschwasser kann folglich mit unterschiedlich hohen Anteilen an organischen und anorganischen Stoffen beschrieben werden. Der analytisch einfach zu bestimmende CSB-Wert repräsentiert mit hinreichender Genauigkeit den Grad der organischen Verschmutzung eines Abwassers. LINKE und GEYER (1998) stellten bei einem gewerblich anfallenden Möhrenwaschwasser fest, dass etwa ein Drittel des Gesamt-CSB eines Möhrenwaschwassers in löslicher Form als Saccharose, Glukose, Fruktose, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Milchsäure vorliegt.

Weiterhin kann die Zusammensetzung des Schmutzwassers nach der Durchmessergröße der Schmutzpartikel aufgegliedert werden. OVERRATH (1978) unterscheidet bei der Zusammensetzung der Abwasserunreinigungen zwischen Phasen verschiedener Dispersitäts- oder Zerteilungsgrade (**Tabelle 2**).

Tabelle 2: Zerteilungsgrad von dispersen Systemen, nach OVERRATH (1978), modifiziert für Gemüsewaschwasser

Teilchendurchmesser (1 nm = 10 ⁻⁹ m)	Physikalische Grundbegriffe	Bestandteile im Gemüsewaschwasser
<1	kleine Atome und Moleküle (molekulardispers) echte Lösung	z.B. Wasserstoffionen, Hydrogencarbonationen, Phosphationen, Wassermoleküle
>1 - 10	Makromoleküle	gelöste Salze, Aminosäuren, einfache Kohlehydrate, Glukose
> 10 - 100	Kolloide (kolloiddispers) kolloide Lösung	kolloidale Phosphate, Proteinkomplexe, langkettige Kohlehydrate
> 100 - 10000	Suprakolloide	Bakterien, Hefezellen, anorganische Salze, Ton
> 10000 (> 10 µm)	Feststoffe (grobdispers) Suspension, Dispersion	absetzbare Teilchen, Wurmeier, Schluff, Sand (>100 µm)

Tabelle 2 verdeutlicht, dass Gemüsewaschwasser sowohl als Suspension, mit absetzbaren Feststoffen wie Schluff und Sand, als auch als kolloidale sowie echte Lösung, mit kolloidal und gelöst vorliegenden Schmutzpartikeln wie Ton und Glukose, existiert. Die kolloiddispers vorliegenden Teilchen sind dabei für die Trübung des Schmutzwassers verantwortlich (FAROOQ und VELIOGLU 1989). Kolloidteilchen sind unter dem Lichtmikroskop nicht zu sehen und werden von Papierfiltern nicht zurückgehalten; sie streuen jedoch das Licht (Tyndall-Effekt), sedimentieren in der Ultrazentrifuge und lassen sich durch Ultrafiltration abtrennen.

2.2 Physikalische und chemische Abwasserreinigungsverfahren

Das Ziel aller Abwasser- und somit auch das Gemüsewaschwasserreinigungsverfahren ist es, Schmutzpartikel, die nicht ins Wasser gehören, wieder aus dem Wasser zu entfernen. Die Verfahren unterscheiden sich neben ihren Abtrennungsgrenzen hinsichtlich Größe und chemischer Zusammensetzung der Partikel und technologischen Parametern grundsätzlich in ihrer Wirkungsweise.

2.2.1 Physikalisch arbeitende Trennverfahren

Zur Fest-Flüssig-Trennung werden in der Regel physikalisch arbeitende Trennverfahren wie Membran- und Sedimentationsverfahren, d.h. Filtration, Siebung oder Sedimentation mit und ohne Zentrifugalkraftaufwand angewendet.

Zur Zeit beschränkt sich die Wiederaufbereitung von Waschwässern aus dem Kartoffel- und Wurzelgemüse verarbeitenden Gewerbe vorwiegend auf die Anwendung einfacher Sedimentations- und Siebverfahren. Während Absetzbecken, Eindicker und Lamellenklärer

das Absetzen der Feststoffe bzw. der Schmutzpartikel unter Einwirken der Schwerkraft begünstigen, bewirken Zentrifugen und Hydrozyklone diesen Effekt unter Ausnutzung einer erhöhten Absetzgeschwindigkeit durch die Zentrifugalkräfte in kürzerer Zeit. Die untere Trenngrenze von Hydrozyklonen liegt bei einer Teilchengröße von 5 μm (HÖRBER 1998); sie ist jedoch von der Dichte der Partikel abhängig.

Mit den im Gartenbau üblichen Sieben (Bogensiebe, Rotorsiebe, Bandsiebe) können nur Korngrößen größer 40 μm abgetrennt werden. Begrenzender Faktor ist die für den Reinigungsprozess erforderliche Durchflussmenge und die Verstopfungssicherheit der Siebe, da die Siebfläche nicht unbegrenzt ausgedehnt werden kann (GEYER 1996). Es zeigt sich, dass mit den bislang vorgestellten Verfahren unter optimalen Abtrennungsbedingungen nur die absetzbaren Teilchen bis zu 5 μm Durchmessergröße aus dem Wasser entfernt werden können. Sowohl suprakolloide wie z. B. Tonpartikel, die eine Größe von etwa 1 μm haben, und kolloidal vorliegende Partikel, die wesentlich für die Trübung eines verschmutzten Waschwassers verantwortlich sind, als auch die noch kleineren, gelöst vorliegenden Partikel können mit diesen Trennverfahren nicht abgeschieden werden.

Membrantrennverfahren wie Mikrofiltration, Ultrafiltration und Umkehrosmose lassen eine wesentlich bessere Reinigungsleistung erwarten, da ihre Trenngrenzen zu geringeren Teilchendurchmessergrößen verschoben sind. Hier findet eine deutlich sichtbare Klärung des Waschwassers statt, da die kolloidalen Partikel und zum Teil auch die echt gelösten Stoffe (Umkehrosmose) abgetrennt werden. Zum Vergleich sind in **Abb. 1** alle Stofftrennverfahren in Abhängigkeit von der Teilchengröße und den Stoffeigenschaften aufgeführt (NIETZ 1995).

2.2.2 Chemisch-physikalisch bzw. chemisch-oxidativ arbeitende Trennverfahren

Neben den physikalisch arbeitenden Trennverfahren gibt es des Weiteren chemisch-physikalische bzw. chemisch-oxidative Reinigungsverfahren, die bei der Aufbereitung von Gemüsewaschwässern bislang wenig Bedeutung gefunden haben. Sie sind aber in ihrer Effektivität mit Membrantrennverfahren vergleichbar und bewirken ebenfalls eine Reduzierung der kolloidalen Partikel im Wasser und somit die deutlich sichtbare Klärung des Wassers. Auch hier beruht die Abtrennung der Schmutzpartikel auf dem physikalischen Gesetz der Sedimentation. Dem *Gesetz nach Stokes* (1) folgend ergibt sich die Absetzgeschwindigkeit v eines Partikels P wie folgt (GRASSMANN 1982):

$$v_p = \frac{g d_p^2 (\rho_s - \rho_L)}{18 \eta} \quad (1)$$

g	Erdbeschleunigung	ρ_L	Dichte der Dispersionphase
d_p	Teilchendurchmesser	η	dynamische Viskosität der Dispersionsphase
ρ_s	Teilchendichte		

Durch Zugabe von Flockungsmitteln wie beispielsweise Fällungssalze und/oder Fällungshilfsmittel, die mit den Schmutzteilchen aufgrund physikalisch-chemischer Reaktionen aggregieren, wird der Durchmesser der Teilchen und zum Teil auch deren Dichte durch die Aggregatbildung vergrößert. Damit erhöht sich ihre Sinkgeschwindigkeit entscheidend. Wie man aus der oben erwähnten Gleichung nach *Stokes* ersehen kann, ist die Endfallgeschwindigkeit eines Partikels im laminaren Strömungsfeld proportional dem Quadrat des Partikeldurchmessers. Verdoppelt man beispielsweise den Partikeldurchmesser, ergibt sich bei unveränderten Parametern eine vierfache Sinkgeschwindigkeit. Dies führt dazu, dass die jeweiligen Maschinen und Apparate zur Fest-Flüssig-Trennung auf ein Viertel der ursprünglichen Klärfläche reduziert werden können (HÖRBER 1998).

Das Hauptanwendungsgebiet von Flockungsmitteln liegt in der Elimination kolloidal vorliegender organischer Stoffe. Molekular vorkommende organische Stoffe lassen sich mit Flockungsmitteln kaum entfernen (OVERRATH 1978). Damit entsprechen die Fällungssalze in ihrer Reinigungsleistung in etwa der Ultrafiltration. Der Einsatz von Fällungsmitteln und Fällungshilfsmitteln ist aus Sicht der Lebensmittelgesetzgebung in der Agrarindustrie bislang umstritten, da Zusatzstoffe zum Wasser gegeben werden und dies bei der Verarbeitung von Lebensmitteln nicht erlaubt ist.

Eine weitere Möglichkeit, Gemüseprozesswasser auf chemisch-physikalischem Wege zu reinigen und damit auch die kolloidal dispers vorliegenden Schmutzpartikel, die die Trübung des Schmutzwassers hervorrufen, zu entfernen, besteht in der Anwendung eines elektrochemisch/oxidativen Verfahrens. Dieses Reinigungsverfahren war bisher für Industriebetriebe der Galvanotechnik, der Lackfabrikation und der Metallindustrie konzipiert. Die Anwendung dieses Verfahrens für die Aufbereitung von Waschwässern aus dem Kartoffel- und Wurzelgemüse verarbeitenden Gewerbe soll in diesem BMBF-Vorhaben gezielt untersucht werden.

2.3 Wirkungsweise und Prinzip der Elektrolyse

2.3.1 Abbau des kolloidalen Systems

Kolloide Teilchen besitzen eine elektrische Ladung. Das Vorzeichen der Ladung (positiv oder negativ) und die Größe der Ladung hängen von der Beschaffenheit des kolloidalen Materials ab. Dabei stoßen sich gleichgeladene Teilchen in einer Lösung gegenseitig ab und die kolloidale Lösung bleibt in stabilem Zustand erhalten. Die Größe der Ladung an der Oberfläche der kolloidalen Teilchen kann nicht direkt gemessen werden, sondern nur über das sogenannte Zeta-Potential ξ bzw. über die Wanderungsgeschwindigkeit u der dispergierten Teilchen im elektrischen Feld (2):

$$u = DK \frac{E\xi}{4\pi\eta} \quad (2)$$

DK	Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels	E	Elektrische Feldstärke
ξ	Zetapotential	η	Dynamische Viskosität des Dispersionsmittels

Das Zetapotential ist eine elektrische Grenzflächenerscheinung, die unter anderem bei HARTINGER (1991 a) und bei FAROOQ und VELIOGLU (1989) eingehend beschrieben wird. In diesem Bericht wird auf weitere Grundlagen nicht näher eingegangen, sondern es werden nur die wesentlichen Zusammenhänge kurz beschrieben.

Neben den elektrostatischen Abstoßungskräften, die zwischen den kolloidalen Teilchen herrschen und die über die Bestimmung des Zetapotentials ermittelt werden können, existieren die aus dem Dipolverhalten der Moleküle resultierenden *Van der Waalschen*-Anziehungskräfte. Diese Kräfte wirken nur bei sehr kleinen Entfernungen (1 µm und weniger) und führen nach Abbau der elektrostatischen Abstoßungskräfte zu einer Aggregation der Teilchen und zur Ausflockung.

FAROOQ und VELIOGLU (1989) beschreiben die Destabilisierungsmechanismen wie folgt: Damit die kolloidalen Partikel agglomerieren können, muss die elektrostatische Abstoßung der Teilchen überwunden bzw. unterdrückt und ein Teilchentransport erreicht werden.

Der Abbau der elektrostatischen Abstoßungskräfte erfolgt durch Reduzierung des Zetapotentials oder durch Ladungsneutralisation. Dies lässt sich beispielsweise durch Zusatz von Fällungssalzen, Flockungshilfsmitteln und Elektrolyten erreichen. Anschließend kommt es zur Adsorption und damit zum Einfangen der kolloidalen Teilchen durch die sich gebildeten Hydroxometallkomplexe; diese bilden voluminöse Ausfällungen mit einer großen äußeren und inneren Oberfläche und sind daher mit einem hohen Adsorptionspotential ausgestattet. Brückenbildungen zwischen den Teilchen und letztendlich die Sedimentation der großvolumigen Partikel bewirken die Reinigung. Eine gezielte Durchmischung der Flüssigkeit führt zu einer verbesserten Ausflockung, da sich mehr Teilchen treffen und aggregieren können. Ähnliche Vorgänge, jedoch ohne Zusatz von Fällungssalzen, laufen im Gefolge der Elektrolyse ab.

2.3.2 Verfahrensprinzip der Elektrolyse

Beim Vorgang der Elektrolyse werden die Elektronen als „Chemikalien“ genutzt und bewirken so eine Ausfällung der kolloidalen Partikel; das heißt, es wird der gleiche Effekt wie durch den Einsatz von Fällungsmitteln erreicht, aber ohne dabei Flockungsmittel einzusetzen und dadurch eine zusätzliche Aufsalzung zu erhalten (HARTINGER 1991 b).

Das Verfahrensprinzip der elektrochemischen Wasserreinigung kann - stark vereinfacht nach DOHSE (1995), HARTINGER (1991 c) und BEAUJEAN (1997) - wie folgt beschrieben werden (vgl. auch **Abb. 2**):

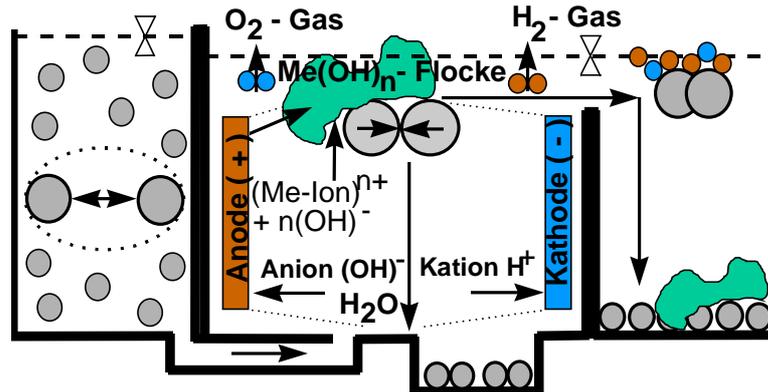


Abb. 2: Verfahrensprinzip der elektrolytischen Klärung

Zwischen zwei Elektroden bzw. Elektrodenpaketen, die sich in Schmutzwasser bzw. der zu reinigenden Flüssigkeit befinden, wird ein Gleichstrom angelegt, wodurch es zur Migration von Ionen bzw. geladenen Teilchen im elektrischen Feld kommt. Positiv geladene Ionen, d.h. Ionen mit einem Elektronenmangel (Kationen), wandern zur negativ geladenen Kathode, um dort Elektronen aufzunehmen; negativ geladene Teilchen, die einen Elektronenüberschuss besitzen (Anionen), wandern zur positiv geladenen Anode, um dort Elektronen abzugeben. Das Wasser mit seinen geladenen kolloidalen Schmutzpartikeln wirkt als Elektrolyt, d.h. es leitet den elektrischen Strom in Abhängigkeit seiner Ladungsdichte, der sog. Leitfähigkeit, mehr oder weniger gut. Der fließende Strom I ist gemäß dem *Ohmschen Gesetz* proportional der angelegten Spannung U und umgekehrt proportional dem Widerstand R des Elektrolyten (3).

$$I = \frac{U}{R} \text{ bzw. } U = I \cdot R \quad (3)$$

Die Spannung ist weiterhin von der Geometrie der Elektrolysezelle, dem Abstand d (cm) zwischen den Elektroden und der Größe der Elektroden A (cm²) abhängig. Hat der Elektrolyt die spezifische Leitfähigkeit χ (Ohm⁻¹ cm⁻¹) und schreibt man für die Stromdichte $I/A = i$, dann lautet das *Ohmsche Gesetz* wie folgt (4):

$$U = \frac{i \cdot d}{\chi} \quad (4)$$

Weitere Zusammenhänge zwischen Strom und Spannung werden bei HARTINGER (1991 d) beschrieben (Diffusionsgrenzstromdichte, Zersetzungsspannung, Überspannung).

Mit am Stromfluss beteiligt sind auch die Ionen der Elektroden, sie migrieren aus der Elektrode. Dieser bei den elektrolytischen Vorgängen erfolgende Stoffumsatz kann durch das in der Praxis vielfach angewandte *Faraday'sche Gesetz* beschrieben werden (HARTINGER 1991 c) (5).

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M}{z \cdot F} I \cdot \gamma \quad (5)$$

dm / dt	Stoffumsatz in g/s
M	Molgewicht in g
z	Wertigkeit des Ions bzw. umzusetzende Elektronenäquivalente
F	Faraday-Konstante [96 487 As], entspricht der Elektrizitätsmenge, die ein Äquivalent eines Stoffes abscheiden, auflösen oder umwandeln (oxidieren oder reduzieren) kann
I	Strom in A
γ	Stromausbeute in %

Anders ausgedrückt lautet die Gleichung folgendermaßen (6):

$$m = \frac{M}{z \cdot F} I \cdot t \cdot \gamma = \frac{M}{z} C_H I \cdot t \cdot \gamma = C \cdot I \cdot t \cdot \gamma \quad (6)$$

m	Umgesetzte Stoffmasse in g
t	Elektrolysedauer in s
C	elektrochemisches Äquivalent in mg/As
C_H	elektrochemisches Äquivalent für Wasserstoff (= 0,010363 mg/As)
C_{Al}	elektrochemisches Äquivalent für Aluminium (= 0,09321 mg/As)
C_{Fe}	elektrochemisches Äquivalent für Eisen (= 0,19303 mg/As)

Weitere Sekundärreaktionen, wie Molekülbildung atomarer Gase, Kristallbildung, Wasserzersetzung, Reaktionen gebildeter Säureradikale mit Wasser u. a., auf die im folgenden noch kurz eingegangen werden soll, werden mit dem *Faradayschen Gesetz* nicht erfasst.

Durch die beim Stromfluss ständig erzwungene Abgabe und Aufnahme von Elektronen kommt es zu einer Vielzahl von Redoxvorgängen, wodurch viele geladene Teilchen entladen bzw. auch chemisch zersetzt werden. So aggregieren die aus der Anode austretenden positiv geladenen Metallionen, z. B. dreiwertige Eisen- oder Aluminiumionen, (z. T. pH abhängig) mit den dissoziiert vorliegenden, negativ geladenen Hydroxidionen des Wassers zu großflockigen ungeladenen Hydroxometallkomplexen. Dies trifft allerdings nur zu, wenn die Anoden aus einem nicht inerten Material bestehen.

Das elektrostatische Gleichgewicht der wässrigen Schmutz-Dispersion wird durch das angelegte elektrische Feld gestört. Die meist negativ geladenen Kolloidteilchen werden dadurch entladen und aggregieren miteinander und mit den Metallhydroxokomplexen zu flockigen voluminösen Aggregaten. Je nach Größe und Dichte dieser ausgeflockten Aggregate sedimentieren bzw. flotieren sie, d.h. steigen nach oben (vgl. *Stokes Gesetz* (1)). Die Flotation wird vor allem durch die Wasserelektrolyse an Anode und Kathode unterstützt. Aufgrund des simultanen Ablaufs von Oxidations- und Reduktionsvorgängen bilden sich aufsteigende Gasbläschen durch abgeschiedenes Wasserstoff- und Sauerstoffgas an den Elektroden, die die entladenen Schwebeteilchen und kleineren Metallhydroxidflocken flotieren lassen. Die Gasbläschen lagern sich auch zum Teil in die Metallhydroxidflocken ein. Durch eine gezielte Strömungsführung wird ein Aufeinandertreffen der ungeladenen Teilchen zusätzlich gefördert. Bei der Flotation wird beispielsweise die zu reinigende Flüssig-

keit von unten nach oben durch den Reaktor geleitet, so dass die flotierenden Metallhydroxidflocken und die abgeschiedenen Produkte mit den Gasbläschen an die Oberfläche steigen und dort als Schaumteppich entfernt werden können.

Bei den elektrochemischen Vorgängen, bei denen die Wasserelektrolyse an den Elektroden nicht zur Flotation ausgenutzt werden soll, sondern bei denen großvolumige Metallhydroxidflocken aus den Elektroden produziert werden sollen, die anschließend mit den Schmutzpartikeln sedimentieren, erfolgt die Trennung der ausgeflockten Partikel in einer sich anschließenden Beruhigungszone. Hier kann ein zusätzliches Entfernen der Gasbläschen aus den Metallhydroxidflocken, z. B. durch eingeleitete Schwingungen, für eine raschere Sedimentation von Vorteil sein.

Das elektrochemisch behandelte Wasser ist nach dem Absetzen bzw. Flotieren der Flocken klar, d.h. weitgehend frei von partikulären, kolloidal dispers vorliegenden Bestandteilen. Dies kann analytisch mit Hilfe der Trübungsmessung eindeutig belegt werden.

2.3.3 Anwendungsbereiche der Elektrolyse in der Praxis

Als Vorarbeit für die Entwicklung eines geeigneten Elektrolyseverfahrens zur Reinigung von Prozesswässern aus dem Kartoffel- und Gemüse verarbeitenden Gewerbe wurde zunächst eine Literaturrecherche durchgeführt. In ihr sind Angaben enthalten, welche Verfahren in der Industrie auf dem Markt angeboten und welche praktischen Hinweise für die elektrolytische Reinigung von Abwässern darin gegeben werden.

In der Industrie werden diverse Elektrolyseverfahren angeboten, so beispielsweise:

- KLOSE-CLEAROX-SYSTEM ®, Sexau
- A.D.E.R., Bruchsal
- eflo-tec®, Waldkirch-Kollnau
- Elektro-Flox ®, München

Alle Verfahren arbeiten mit Eisen- und Aluminiumopferanoden, z.T. mit beiden Elektrodenmaterialien in einer Anlage, z.T. getrennt entweder Fe- oder Al-Elektroden.

Die Anlagen arbeiten im allgemeinen in der Metallbearbeitung, den Gießereien, Papierfabriken, Galvanik- und Eloxalbetrieben, Lackfabriken, Gummifabriken, Textil-Fabriken, der KFZ-Industrie, der Leder-, Porzellan- und Möbel-Industrie, der Chemischen Industrie, in Molkereien und Schlachthöfen (Elektro-Flox ®, München) (**Tabelle 3**).

In den Firmenprospekten und weiterer Literatur werden folgende Anforderungen an das zu reinigende Schmutzwasser benannt:

- Die Leitfähigkeit des Abwassers muss mind. 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ betragen (DOHSE 1995).
- Der pH-Wert des Wassers sollte zwischen pH 6 und pH 8 liegen (DOHSE 1995).
- Grobe Schmutzpartikel sollten durch eine Vorbehandlung schon beseitigt sein (DOHSE 1995).
- Die Gesamthärte des Wassers sollte mindestens 5 °dH oder mehr betragen (ELKOPHOS 1995).

- Abwässer mit hohen BSB₅- oder CSB-Werten, verursacht durch lösliche Verbindungen, lassen sich nur schwer (ARNDT 1981) bzw. nur mit sehr hohem wirtschaftlichem Aufwand (LANGFELD 1992) elektrolytisch reinigen.
(Anmerkung des Verfassers: Schmutzpartikel, die einen hohen BSB₅-Gehalt und einen bedingt durch lösliche Verbindungen extrem hohen CSB-Gehalt bewirken, sind extrem klein (vgl. **Tabelle 2** und **Abb. 1**)).
- Umgekehrt sind Abwässer mit zu geringer Schmutzfracht (und zu geringer Leitfähigkeit) ebenfalls aufgrund daraus resultierender geringer Stromdichten weniger gut durch elektrolytische Verfahren zu reinigen (LEONHARD 1981).

Des Weiteren werden zusätzliche Anmerkungen zum Verfahrensablauf der Elektrolyse gemacht:

- Allgemein werden eher niedrige Spannungen im Bereich von 6-8 V bei Stromdichten von 10 - 150 A/m² angewendet (vgl. **Tabelle 3**).
- Bei geringem Elektrodenabstand und ausreichender Elektrodenfläche lassen sich auch bei geringen Stromdichten und Spannungen gute Reinigungswirkungen erzielen (KALISCH 1970).
- Allgemein werden Reaktionszeiten für die Elektrolyse von 20 bis 30 Minuten angegeben.
- Wesentlich ist die Kontaktzeit im Elektrolyseaktor: zu schnelle Durchflussgeschwindigkeiten bei kontinuierlicher Beschickung führen zu einer verminderten Reinigungsleistung (ARNDT 1981).
- Eine gezielt eingesetzte, zusätzliche Rühr-, Strömungsvorrichtung im Elektrolyseaktor bewirkt eine weitere Effektivitätssteigerung bei der Reinigung, außerdem verschmutzen die Elektroden weniger (eflo-tec®).

Folgende Schlussfolgerungen können aus dem bisherigen Literaturstudium gezogen werden:

Abwasser aus dem Kartoffel- und Gemüse verarbeitenden Gewerbe kann mittels Elektrolyse aufbereitet werden, wenn es folgenden Mindestanforderungen entspricht:

- Das Waschwasser muss den elektrischen Strom leiten können; die elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit sollte im Bereich von 1000 µS/cm liegen. Der pH-Wert des Wassers soll im neutralen Bereich bei pH 6 bis 8 und dessen Gesamthärte über 5 °dH liegen.
- Es sollte eine Mindestschmutzfracht vorliegen; ansonsten ist eine Stoßwahrscheinlichkeit der destabilisierten Kolloide mit den Makromolekülen der Metallhydroxide zu gering.
- Waschwasser mit hohem BSB₅-Gehalt und extrem hohen CSB-Werten, verursacht durch lösliche Verbindungen, sind schwer elektrolytisch reinigbar, d.h. die echt gelösten Stoffe können nicht aus dem Wasser entfernt werden (Leistungsgrenze des elektrochemischen Verfahrens).

Tabelle 3: Zusammenstellungen von verschiedenen Abwassertypen und ihre Eignung zur Elektroflotation

Abwassertyp	Feststoffgeh. (mg/l)	BSB5 (mg O ₂ /l)	CSB (mg O ₂ /l)	CSB Rest (%)	Leitfähigkeit (μ S/cm)	pH	Spannung (V)	max. Stromd. (A/m ²)	el. Arbeit (kWh/m ³) (kWh/m ³)	Elektrodentyp (Anode) Verweilzeit(VWZ)	Literaturstelle
Grenzwerte f. ger. W.	< 30	40	120								Papierind. 1997 BEAUJEUAN (1997)
AW aus Polymerprod.	< 10 000	520 - 8800	20 000-100000		870	3,0-9,2	6	20	3,2	Fe	A.D.E.R, BEAUJEUAN (1998)
AW aus Altpapierprod. vorher nachher		18000 320	3485 639	18,3		7,2 7,6	6			Fe	Papierind. 1997 BEAUJEUAN (1997)
AW Verpackungsindustrie vorher nachher	653 <30	313 240	4320 870	20,1	544	7 8,5	6	13	1,92	Fe od. Al 38 min VWZ	Papierind. 1997 BEAUJEUAN (1997)
AW- Wellpappenindustrie	2000		(bilhalting) 20		400000	8,0 9	6	9	4	Fe 36 minVWZ	Papierind. 1997 BEAUJEUAN (1997)
AW aus KFZindustrie vorher nachher			1700 1100	64,7	1100		6		2,31	Fe	KFZ -Ind. BEAUJEUAN et al(1998)
Ges., verdü. Schweinegülle länger gelagert (1:3) vorher nachher	10000 2190	4050 2020	bis 3500 bis 557	15,9			7	75	12	Fe 40minVWZ	KALISCH (1970) Werte a. Diagramm.
Verdü. Frischschw.gülle vorher nachher (verd.1:3)	12120 4040	4500 2000	6233 1208	19,4			7	75	12	Fe	KALISCH (1970) Werte a. Diagramm.
Rindergülle 1:10 vorher nachher	880 160	880 <200	1124 199	17,7				2,9A	12,4		BMBF-Antrag
Schwarzwasser-Möhren nachher	242 48	200 80	1320 380	28,8				0,67 A	1,21		BMBF-Antrag

Abwassertyp	Feststoffgeh. (mg/l)	BSB5 (mg O ₂ /l)	CSB (mg O ₂ /l)	CSB Rest (%)	Leitfähigkeit (µS/cm)	pH	Spannung (V)	max. Stromd. (A/m ²)	el. Arbeit (kWh/m ³)	Elektrodotentyp (Anode) Verweilzeit(VWZ)	Literaturstelle
Molkereiabwasser Molkereiabwasser vorher nacher			3800 1050 350 2010	33,3 32,8				50 100		Fe 30 minVWZ Fe 30 minVWZ	Elektrofloxx- Verfahren, LEONHARD (1981)
Molkereiabwasser vorher nacher			660 3450 1660 5650 1550	48,1 27,4			100 150		Fe 30 minVWZ Fe 30 minVWZ		
Schlachthofabwasser Schlachthofabwasser vorher nacher			1500-4000 2000-3200	66			50		Fe	Elektrofloxx- Verfahren, LEONHARD (1981) stärker bluthal- tige AW nur angesäuert gut elektrolysierbar	
Schlachthofabwasser vorher nacher			2000-3200	47			100		Fe		
Schlachthofabwasser vorher nacher			2000-3200	42			150		Fe		
Färbereiabwasser Färbereiabwasser				35-40 20				100;150 250		Fe VWZ<20min Fe VWZ<20min	Elektrofloxx- Verfahren, LEONHARD (1981)
Papierfabrikabwasser Papierfabrikabwasser nacher			160-270 220 150	65-80	gering			nur max.100 bis max.100		Fe VWZ 30min	Elektrofloxx- Verfahren, LEONHARD (1981)
häusliche resp. Kran- kenhaus AW				56				120 70	1	Al Fe	ARNDT (1981)

MO-Reduzierung ca. 100%

3. Aufgabenstellung

Ausgehend vom bisherigen Erkenntnisstand, der Problem- und Zielstellung wurde ein Fragenkatalog aufgestellt, der anhand praktischer Untersuchungen beantwortet werden soll:

- Inwieweit erfüllt Prozesswasser aus dem Kartoffel- und Wurzelgemüse verarbeitenden Gewerbe tatsächlich die Mindestanforderungen für ein elektrochemisches Reinigungsverfahren?
- Welche Elektroden bzw. Elektrodenkombinationen erbringen den größten Reinigungs-/Klärungseffekt?
- Welchen Einfluss haben Spannung und Stromdichte und die elektrische Arbeit auf die Reinigungs-/Klärleistung?
- Welches sind die geeignetsten Einstellparameter hinsichtlich Spannung, Strom, Elektrodenfläche, Elektrodenabstand, usw.?
- Inwieweit werden Mikroorganismen durch die elektrochemische Behandlung beeinflusst? Werden sie mit den Hydroxometallflocken eliminiert oder reicht die Einwirkung des elektrischen Stroms allein aus, die Mikroorganismen abzutöten und so ein hygienisch aufbereitetes, geklärtes Wasser zu erlangen? Bewirkt die zur Klärung von Gemüsewaschwasser notwendige elektrolytische Arbeit auch eine Reduzierung der Gesamtkeimzahl von Mikroorganismen?
- Wie verhält sich die Keimbelastung nach einer elektrolytischen Behandlung?
- Wie groß ist die elektrolytische Effektivität bezogen auf die Eliminierung organischer Substanzen (CSB-Wert vor und nach der Behandlung)?
- Welchen Einfluss haben die Schmutzfracht und die Schmutzfrachtzusammensetzung auf die Reinigungs-/Klärleistung?
- Welche Gemüsewaschwasser aus der Praxis eignen sich aufgrund ihrer Zusammensetzung besonders bzw. eher weniger gut für eine elektrolytische Klärung?
- Wie übertragbar sind die Trennergebnisse von Batchversuchen mit geringen Flüssigkeitsmengen und im diskontinuierlichen Betrieb auf eine Laboranlage mit einem definierten kontinuierlichen Volumenstrom?
- Wie verhält sich ein Labor-Durchflussreaktor im Dauerbetrieb?
- Welche Probleme können beim kontinuierlichen Betrieb einer Elektrolyseanlage auftreten?

Mit dem vorliegenden Schlussbericht sollten diese Fragen beantwortet und Schlussfolgerungen für die Anwendung des Verfahrens in der Praxis abgeleitet werden.

4. Material und Methoden

4.1 Prozessanlagen zur Klärung und Keimreduzierung von Gemüsewaschwasser

4.1.1 Elektrolyseversuchsanlagen

Da das Vorhaben zur Entwicklung eines neuen Verfahrens mit Vorrichtung zur elektrolytischen Reinigung von Gemüsewaschwässern sehr vielschichtig aufgebaut ist, wurde in drei Arbeitsphasen vorgegangen. In der ersten Arbeitsphase (**Kap. 5 bis 7**) wurden die grundlegenden Betriebs- und Leistungsparameter im Batchversuch ermittelt. In der zweiten Ar-

beitsphase (**Kap. 8**) wurde auf der Grundlage dieser ersten und von weiteren Untersuchungen eine funktionsfähige kontinuierliche Anlage entwickelt, die anschließend in einer dritten Phase für die Klärung unterschiedlicher Modell- und Praxiswaschwasser und im Vergleich mit anderen Reinigungsverfahren eingesetzt wurde (**Kap. 9 bis 10**). In diesem Kapitel werden alle eingesetzten Elektrolyseanlagen beschrieben.

4.1.1.1 Batch-Anlage

Alle in **Kapitel 5 bis 7** angeführten Versuche wurden im Batch-Kleinreaktor durchgeführt. Da der Klärungsprozess in mehreren Schritten abläuft, wird er in diesem Kapitel ebenfalls erläutert, da er im Batchreaktor im Gegenteil zur kontinuierlichen Anlage genauer beobachtet werden kann.

4.1.1.1.1 Beschreibung der Anlage

Der diskontinuierlich arbeitende Kleinreaktor besteht aus einem Glasgefäß mit einem Fassungsvermögen von 100 ml.

In den Kleinreaktor wird durch eine Haltevorrichtung ein Elektrodenpaar (unipolare Elektrodenanordnung) eingebracht, das je nach Versuch ausgetauscht werden kann. Der Abstand zwischen den Elektroden wurde bei den Versuchen auf 3 mm festgelegt. Als Elektrodenform und Elektrodenstruktur wurden Elektrodenplatten mit glatter Oberfläche der Größe 30 x 30 mm gewählt.

Andere Elektrodenformen wurden nach Vorversuchen nicht in die Untersuchungen eingeschlossen, da Ringelektroden gekrümmten Platten entsprechen und strukturierte Elektroden sich elektrolytisch glätten.

Folgende Elektrodenmaterialien kamen zum Einsatz:

- Aluminium (Al)
- Eisen, Ziehblech mit niedrigem Kohlenstoffgehalt (Fe)
- Chromstahl, hochlegierter Stahl, Chromstahl X20Cr13, (XSt)
- Graphit (Gr)

Während Aluminium und Eisen zu den löslichen Elektroden zählen, d.h. Elektrodenmaterial umsetzen bzw. Metallhydroxide an der Anode freisetzen, gehören Chromstahl und Graphit zu den quasiinerten Elektroden. Diese wurden deshalb nicht als Anode geschaltet. Aluminium und Eisen wurden sowohl als Anode als auch als Kathode verwendet.

4.1.1.1.2 Beschreibung des Klärprozesses

Zu Beginn und am Ende des Prozesses wurden Trübung, pH-Wert, Leitfähigkeit und Temperatur des zu behandelnden Modellwaschwassers gemessen.

Das Modellwaschwasser wurde im Reaktor mit einer definierten Elektrolysespannung beaufschlagt und die Zeit bis zur Klärung mit einer Stoppuhr erfasst. Neben der Aufzeichnung von Spannung und daraus resultierendem Strom wurde der Verlauf des Klärungsprozesses dokumentiert. Auffälligkeiten, wie beispielsweise das Auftreten der ersten Flocken, eventuelle Verfärbungen des Modellwaschwassers, Belagbildung an den Elektroden, Schaumschicht an der Oberfläche, Beurteilung der Flocken und des Bodensatzes, ob voluminös oder schwach ausgebildet, wurden für die Beurteilung der elektrochemischen Behandlung ebenfalls aufgezeichnet.

Der Klärprozess galt zu dem Zeitpunkt als beendet, als mit dem Trübungsmessgerät eine Trübung der Flüssigkeit von ca. 50 Formazineinheiten (TE/F) gemessen wurde. Da das Trübungsmessgerät den Untersuchungen nicht von Anfang an zur Verfügung stand, wurde das Ende des Klärprozesses zunächst rein visuell bestimmt: eine 90 bis 95 %ige Klärung des Modellwassers war erreicht, wenn die weiße Aufprägung des Glasgefäßes durch die Flüssigkeit lesbar war. Danach wurde der Elektrolyseprozess gestoppt.

Vergleichende Untersuchungen der Beurteilung der Trübungsabnahme bzw. der erreichten prozentualen Klärung durch ein objektives Messgerät und die subjektive visuelle Abschätzung ergaben im Endbereich der Klärung (80 bis 100 %) eine gute Übereinstimmung.

4.1.1.3 Erfassung des Nachklärverhaltens

Am Prozessende weist die elektrochemisch behandelte Flüssigkeit im Reaktor drei verschiedene Schichten aus:

- in der obersten Schicht befindet sich eine teilweise gefärbte Schaumschicht, die sich jedoch nach Herauslösen der Gasblasen nach unten hin absetzt; der Vorgang kann durch von außen eingeleitete Schwingungen beschleunigt werden,
- in der mittleren, größten Schicht ist die geklärte Flüssigkeit, in der zum Teil noch einige kleinere Flocken in der Schwebe sind, und
- in der untersten Schicht befindet sich das Sediment bzw. der Bodensatz, der unterschiedlich voluminös entsprechend der Schmutzfracht, den Elektroden und der elektrischen Parameter ausfallen kann.

Die Zeit bis zum endgültigen Absetzen der Flocken wird als Nachklärzeit definiert. Diese Zeit wurde unmittelbar nach dem Ende der elektrolytischen Behandlung gemessen. Dabei wurde die Probe zur Nachklärung aus dem Reaktor in einen Nachklärbehälter gegeben, und zwar zur Nachahmung einer Nachklärstrecke, die in den kontinuierlich arbeitenden Reaktor eingesetzt werden soll.

Die dabei wieder auftretende Trübung durch Nachausflockung wurde mit dem Trübungsmessgerät erfasst; angestrebt wurde ein Endtrübungsgrad von 10 - 20 TE/F nach der Nachklärungsphase. Dieser Endwert wurde für eine eventuell vorgesehene nachgeschaltete UV-Nassoxidation festgelegt, deren Effektivität von einem ausreichend klaren Wasser abhängt.

4.1.1.2 Diskontinuierlich arbeitende Röhrenanlage

Bei der diskontinuierlich arbeitenden Röhrenanlage handelt es sich um ein Zwischenmodell zwischen Batch- und Durchflussapparatur. Mit dieser Anlage sollte die Übertragbarkeit von kleinen Mengen auf größere Mengen und die Strömungsverhältnisse in einer Röhre getestet werden. Dieser diskontinuierlich arbeitende Reaktor besteht aus einer Plexiglasröhre mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Länge von 1400 mm (plus 300 mm Aufsatz) und weist ein Fassungsvermögen von 1,7 l auf.

In den Reaktor ist durch eine Haltevorrichtung ein Aluminium-Chromstahl-Elektrodenpaar (unipolare Elektrodenanordnung) eingebaut, das eine wirksame Elektrodenfläche von 45 cm² (3 cm x 15 cm) hat. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt 6 mm. Um eine gezieltere Durchmischung der elektrolytisch behandelten Flüssigkeit zu erreichen, wurde durch den Reaktor ein Luftstrom von ca. 70 l/h geleitet. Die Verweilzeit der zu klärenden Flüssigkeit im Reaktor konnte variabel gewählt werden.

Nach Beendigung des elektrolytischen Prozesses wurde die behandelte Flüssigkeit zur Nachklärung aus dem Reaktor in einen entsprechend großen Nachklärbehälter gegeben.

4.1.1.3 Kontinuierlich arbeitende Durchflussanlage

Da in diesem Bericht ein spezielles Kapitel der Konstruktion der Anlage gewidmet ist, soll an dieser Stelle nur eine kurze Beschreibung wiedergegeben werden:

Es handelt sich bei der Laboranlage um eine Röhrenapparatur, bestehend aus 6 hintereinander geschalteten Plexiglas-Röhren mit jeweils einem Innendurchmesser von 32 mm, einer Länge von 1500 mm und einem Fassungsvermögen von 1,0 l. Die Röhren können durch eine entsprechende Vorrichtung belüftet werden. Der Luftstrom in einer Röhre kann zwischen 0,08 bis 0,1 l/min variiert werden. Bei Belüftung der Röhre konnte von einem Flüssigkeitsvolumen von etwa 0,7 l ausgegangen werden.

In drei der Röhren sind Aluminium-Chromstahl-Elektrodenpaare (unipolare Elektrodenanordnung) eingebaut, die jeweils eine wirksame Elektrodenfläche von 130,0 cm² (2,4 cm x 54,0 cm) haben. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt 3 mm.

Der Reaktor besitzt somit ein Gesamtfassungsvermögen für etwa 2,1 l Waschwasser, unter Berücksichtigung des Gasanteils im Wasser, und eine Elektrodenfläche von insgesamt 390 cm². Eine Pumpe (MC 1000 PEC, Fa. A. Schwinherr KG, Schwäbisch Gmünd) fördert das Modellwaschwasser mit einer Fließgeschwindigkeit von 0,1 l/h durch die Anlage. Bei dieser Fließgeschwindigkeit ergibt sich eine Elektrolyseprozesszeit von 21 Minuten. Anschließend strömt das elektrolytisch behandelte Wasser in einen Sedimentationsschräglklärer. Dieser besteht aus einem Bündel von 22 Plexiglasröhren (Durchmesser je 12 mm, Länge je 1000 mm). Bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 0,1 l/h ergibt sich für die Sedimentation der ausgeflockten Partikel eine Verweilzeit von etwa 25 Minuten im Röhrenpaket. Anschließend wird das geklärte Wasser in einem Auffangbehälter gesammelt.

Sowohl die Elektroden im Kleinreaktor als auch die in den Röhrenreaktoren wurden an Stromversorgungsgeräte angeschlossen, die ausreichend gleichmäßigen und belastungsstabilen Gleichstrom lieferten. Zugeschaltete Messgeräte für Spannung und Stromstärke erlaubten eine Regelung der Elektrolysespannung bzw. des Stroms während des Prozesses. Weitere Messgeräte dokumentierten den Verlauf der elektrochemischen Behandlung im Reaktor:

- Stoppuhr
- pH-Meter der Fa. WTW, Weilheim und HANNA Instr., Kehl am Rhein
- Leitfähigkeitsmessgeräte der Fa. WTW, Weilheim und HANNA Instr., Kehl am Rhein
- Trübungsmessgerät Hi 93703 Turbidity Meter der Fa. HANNA Instr., Kehl am Rhein (Messküvette 10 ml).
- Temperaturmessgeräte der Fa. WTW, Weilheim und HANNA Instr., Kehl am Rhein

4.1.2 Ultrafiltrationsanlage

Die Untersuchungen zur Gemüsewaschwasseraufbereitung mittels Ultrafiltration erfolgten in einer Laboranlage mit auswechselbaren Rohrmodulen (**Abb. 3**).

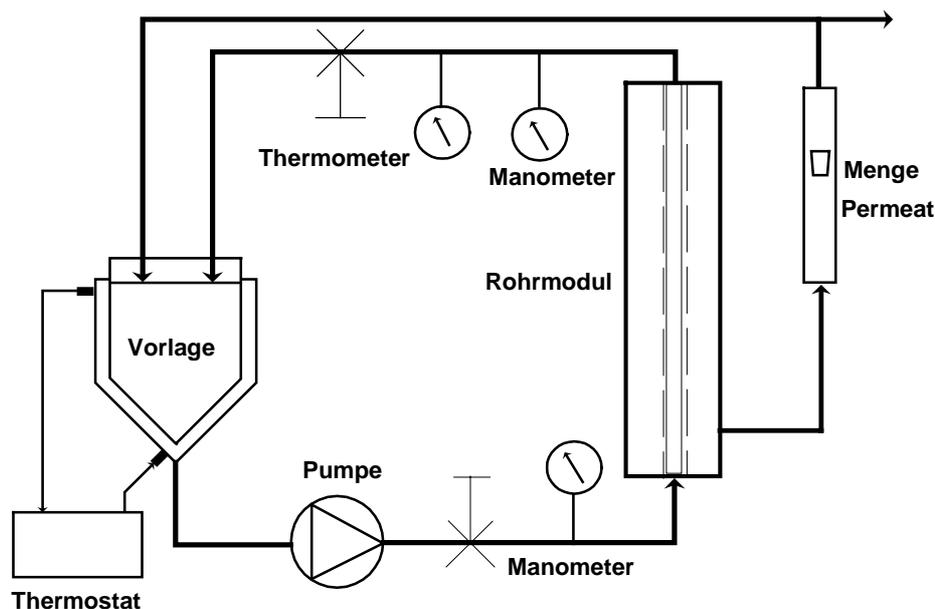


Abb. 3: Versuchsaufbau zur Ultrafiltration

Es kamen organische Siliciumcarbid-Membranen mit einer Porendurchmessergröße von $0,05\ \mu\text{m}$ sowie $0,1\ \mu\text{m}$ und jeweils einer Filterfläche von $0,05\ \text{m}^2$ zum Einsatz.

Die Porendurchmesser der Membranen legen die Trenngrenze der abzutrennenden Partikel fest. Die Ultrafiltrationsversuche wurden bei einem Transmembrandruck von 2 bar durchgeführt. Die Kühlung des Modellwaschwassers erfolgte im Doppelmantel-Vorlagebehälter. Während der Versuche wurden die Temperatur, die Drücke vor und hinter der Membran sowie der Permeatfluss regelmäßig registriert. Die Überströmgeschwindigkeit des Gemüsewaschwassers über die Membran ergab sich aus dem eingestellten Transmembrandruck. Das Washwasser wurde ständig über die Membran gepumpt und das Re-

tentat in den Vorlagebehälter zurückgeführt, bis die vorgegebene Menge an Waschwasser geklärt war. Das Waschwasserpermeat wurde erstmals nach 2 Stunden Laufzeit abgeführt, nachdem sich eine stabile Deckschicht auf der Membran gebildet hatte.

4.1.3 Umkehrosmoseanlage

Die Untersuchungen zur Abwasseraufbereitung mittels Umkehrosmose erfolgten mit einem Reverseosmose Gerät Type Ro-120-TW, das mit FILMTEC-Thin-Film Composite- Membranen ausgestattet war (**Abb. 4**). Es wurden zwei verschiedene Membranen eingesetzt:

- Polyamidmembran SW30HR 2521 (max. Druck 69 bar; Fläche 1,4 m²) und
- Polyamidmembran RE30 2540 (max. Druck 21 bar; Fläche 2,2 m²).

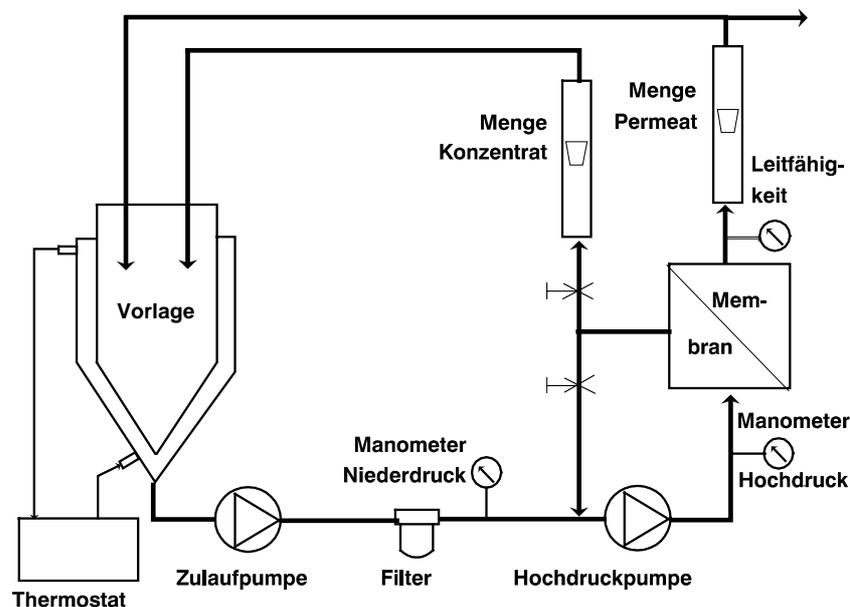


Abb. 4: Versuchsaufbau zur Umkehrosmose

Die Umkehrosmoseanlage wurde ähnlich der Ultrafiltrationsanlage betrieben. Zusätzlich zum Transmissionsdruck, der bei den Umkehrosmoseversuchen auf 17 bar eingestellt wurde, der Überströmmenge, dem Permeatfluss und der Temperatur erfolgte die Registrierung der Leitfähigkeit im Permeat.

4.1.4 UV-Bestrahlung

Die für die Untersuchungen verwendete UV-Bestrahlungseinheit der Fa. Umex GmbH, Erfurt, vom Typ 1 TLD 3213 VA 80, mit dem Zusatz INT – SC (zum Messen der UV-Transmission), arbeitet bei einer Wellenlänge von 254 nm. Die Durchflussleistung wird mit 16 l/min (1 m³/h) bis zu einer Mindest-Transmission von 30 % bei einer Schichtdicke von 100 mm und einer Strahlernutzungsdauer von 8500 Stunden bei kontinuierlichem Betrieb angegeben. Bei den Untersuchungen wurde allerdings wegen geringerer Transmissionswerte nur mit einem Volumenstrom von 2 l/min gearbeitet. Eine Tauchpumpe vom Typ MG 2 der Fa. Bering Wasserversorgung, Bad Karlshafen fördert die Flüssigkeit durch die Versuchsanlage.

Da die erforderlichen Durchflussgeschwindigkeiten für Elektrolyse, Ultrafiltration, Umkehrosmose und UV-Bestrahlung infolge unterschiedlicher Pumpenleistungen variierten, wurden die geklärten Wasser nicht im Anschluss an den jeweiligen Klärprozess, sondern jeweils in einem für sich abgeschlossenen Prozess durch die UV-Anlage gefahren.

4.2 Untersuchte Abwässer

4.2.1 Modellwaschwasser

Für die ersten grundlegenden Untersuchungen einer elektrochemischen Behandlung von Gemüsewaschwasser wurde ein Modellwaschwasser verwendet. Ziel war dabei ein standardisiertes Modellwaschwasser mit einer Trübung von ca. 1000 TE/F und einem CSB-Wert von ca. 1000 mgO₂/l. Diese Werte wurden mit einem Modellwaschwasser mit folgender Zusammensetzung annähernd erreicht:

1,7 g Sigrano Quarzmehl Type SP13 und 1,0 g Möhrentrockenpulver auf 1 l Leitungswasser.

Sigrano Quarzmehl Type SP13 besteht zu 99,4 % aus Siliziumoxid (SiO₂), hat eine Trockensubstanz von 99,9 %, eine spezifische Dichte von 2,65 g/cm³ und setzt sich aus Teilchen mit Durchmessergrößen von 3 bis 40 µm zusammen.

Vorversuche ergaben, dass das Quarzmehl SP13 im wesentlichen für die Trübung des Modellwaschwassers verantwortlich ist (bei 2g/l \geq 1000 TE/F), sein CSB-Wert ist mit 9 mgO₂/l vernachlässigbar klein.

Das Möhrentrockenpulver wurde folgendermaßen hergestellt: Möhren wurden zunächst gehäckselt, im Trockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend mit einer Schlagmühle fein gemahlen.

Die zu Möhrentrockenpulver verarbeiteten Möhren hatten einen durchschnittlichen Trockensubstanzgehalt von 10,0 ± 1,4 % und liegen somit innerhalb der von SOUCI (1990) angegebenen Werte von 7,9 bis 12,5 %. 1 g Möhrentrockenmasse ergeben einen CSB von etwa 1000 mgO₂/l, mit einer Schwankungsbreite von 850 bis 1200 mgO₂/l. Laut Vorversuchen ist das Möhrentrockenpulver unterproportional an der Trübung beteiligt: 2 g gut durchgemischtes Möhrentrockenpulver in 1l Wasser suspendiert ergeben eine Trübung von etwa 300 TE/F. Das Möhrentrockenpulver wurde in einem Vorversuch einem Nasssiebverfahren unterzogen: danach sind 30,9 % der Partikel größer und 69,1 % kleiner als 40 µm.

4.2.2 Modellwaschwasser in veränderter Zusammensetzung

Um die Einflüsse der organischen und anorganischen Bestandteile des Gemüsewaschwassers auf die Klärleistung der elektrochemischen Behandlung untersuchen zu können, wurden auch Modellwaschwasser in vom Standardmodellwaschwasser veränderter Zusammensetzung getestet:

- Modellwaschwasser mit Möhrentrockenpulver und Quarzmehl SP 13 im Verhältnis 1:1,7 mit Konzentrationen von 0,67 g/l, 1,35 g/l, 2,7 g/l, 5,4 g/l und 10,8 g/l.
- Modellwaschwasser mit reinem Möhrentrockenpulver mit Konzentrationen von 1,35 g/l, 2,7 g/l, 5,4 g/l und 10,8 g/l.

- Modellwaschwasser mit reinem Quarzmehl SP 13 mit Konzentrationen von 1,35 g/l, 2,7 g/l, 5,4 g/l und 10,8 g/l.
- Modellwaschwasser, hergestellt durch Suspendieren von 100 g Erde in 500 ml Leitungswasser plus 0,5 g Möhrentrockenpulver (entspricht 10 g/l Möhrenfrischgewicht) bzw. plus 2,5 g macerierte frische Kartoffel (entspricht in etwa 5 g/l Kartoffelfrischgewicht); nach etwa 15 min wurde der Überstand abgegossen und elektrolytisch behandelt.

Folgende Böden kamen zum Einsatz:

- Magdeburger Börde
- Ingelheimer Gemüseacker (Bodenwert 75)
- Ingelheimer Spargelfeld (Bodenwert 25 –30)
- Bornimer Gartenerde

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass im folgenden mit dem Begriff „Modellwaschwasser“ in der Regel das standardisierte Modellwaschwasser aus 1,7 g Quarzmehl SP 13 und 1,0 g Möhrentrockenpulver auf 1 l Leitungswasser definiert ist.

Wird für die Untersuchungen Modellwaschwasser mit unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet, so wird dies in den entsprechenden Kapiteln ausdrücklich erläutert.

4.2.3 Modellwaschwasser mit Hefe- und Bakterienkulturen versetzt

Um die Einflüsse der elektrochemischen Behandlung auf die Veränderung der Zahl der lebenden Mikroorganismen im Waschwasser zu untersuchen, wurde das Modellwaschwasser zunächst autoklaviert und jeweils mit einem Hefestamm und einem Bakterienstamm beimpft. Gewünscht war ein Ausgangskeimgehalt von ca 10^7 KbE/ml.

Folgende Modellwaschwasser wurden eingesetzt:

- Autoklaviertes Modellwaschwasser mit *Saccharomyces cerevisiae* (5 g/l Trockenhefe (DR. OETKER))
- Autoklaviertes Modellwaschwasser mit *Enterococcus faecium*, Nr. 4; die Animpfmenge betrug 10 ml/l.

4.2.4 Praxiswaschwasser aus verschiedenen Gemüse und Kartoffel verarbeitenden Betrieben

Um die Eignung des elektrochemischen Verfahrens zur Klärung von Waschwasser aus Gemüse und Kartoffel verarbeitenden Praxisbetrieben zu untersuchen, wurden die folgenden Gemüsewaschwässer direkt aus den Betrieben abgenommen, vor der Behandlung chemisch und teilweise mikrobiologisch analysiert, elektrolytisch geklärt und anschließend nochmals chemisch/mikrobiologisch untersucht:

- Porreewaschwasser (Gemüsewaschanlage, Schwante, Land Brandenburg)
- Möhrenwaschwasser (Möhrenwaschanlage, Wiesenburg, Land Brandenburg)

Das Möhrenwaschwasser wurde nach der Waschmaschine aus drei verschiedenen hintereinander geschalteten Sedimentationsbecken entnommen und zwar zu zwei verschiedenen Zeitpunkten während der Waschsaison.

- Kartoffelwaschwasser (Kartoffelverarbeitung, Weidensdorf, Land Sachsen)
- Kartoffelschälwasser
- Kartoffelblanchierwasser

Die für die Untersuchung verwendeten Wässer wurden meist unmittelbar nach der Waschmaschine entnommen. Diese Waschwässer enthielten zum Teil sehr hohe Schmutzfrachten. Größere Anteile dieses Schmutzes sedimentierten dabei in kurzer Zeit; diese wurden vor dem Versuch mechanisch entfernt. Vor den Elektrolyseversuchen wurde das Wasser mit seiner verbliebenen Schmutzfracht durch Rühren homogenisiert.

4.3 Untersuchungsmethoden

4.3.1 Chemisch-analytische Untersuchungen

Das Modellwaschwasser wurde vor und nach dem elektrochemischen Prozess - allerdings nicht bei allen Versuchen - den folgenden Analysen unterzogen:

- Trockensubstanz
TS in %; gravimetrisch nach Trocknung bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz
- Organische Trockensubstanz
oTS in %; Veraschung von TS bei 400 °C
- Chemischer Sauerstoffbedarf
CSB-Wert in mg/l (mg O₂/l); gibt Auskunft über den im Abwasser vorhandenen organischen Anteil, welcher chemisch abbaubar ist. Bestimmung mit Kaliumdichromat oder dem CSB-Küvettest der Fa. Dr. Lange
- Gesamtgehalt an Stickstoff und Phosphor
N_{ges}, P_{ges} in mg/l; Bestimmung nach Säureaufschluss (Kjehldahl), Stickstoffbestimmung titrimetrisch nach Wasserdampfdestillation, Phosphorbestimmung photometrisch (Molybdad/Vanadat)

4.3.2 Mikrobiologische Untersuchungen

- Gesamtkeimzahl
GKZ in Kbe/ml; bestimmt die Anzahl aller Keime, die unter aeroben Bedingungen innerhalb von 48 Stunden bei 30 °C auf speziellen Nährböden wachsen. Die GKZ wurde auf PLATE-COUNT-Agar (Merck), die Hefen auf DSMZ-Agar Nr. 186 und Enterococcus auf MRS-Agar (Merck) gezählt. Die Erfassung erfolgt nach Anlage einer dekadi-schen Verdünnungsreihe und anschließendem Ausstrich auf Agar.
- Keimreduktionsrate
KR in %, errechnet sich aus dem prozentualen Verhältnis der GKZ nach der elektrochemischen Behandlung (GKZ_{nach}) zu der GKZ vor der elektrochemischen Behandlung (GKZ_{vor}), subtrahiert von 100 (7).

$$\text{Keimreduktionsrate } KR (\%) = 100 - \frac{GKZ_{nach}}{GKZ_{vor}} \cdot 100 \quad (7)$$

5. Verfahrensparameter der Elektrolyse

Aus **Kapitel 2.3.2** geht hervor, dass die Parameter Elektrolysespannung, Strom und Zeit wesentlich am Elektrolysevorgang beteiligt sind. So gibt beispielsweise das *Faraday'sche Gesetz* den Stoffumsatz bei elektrolytischen Vorgängen an, der unter anderem von Strom und Zeit abhängt. Dieses Kapitel berichtet über Untersuchungsergebnisse, die den Zusammenhang zwischen Spannung, Strom und Zeit während des elektrochemischen Reinigungsprozesses verdeutlichen.

Des Weiteren besteht die Frage, inwieweit der Klärungseffekt möglichst kostengünstig, d.h. mit geringer elektrischer Arbeit erfolgen kann. Zuletzt soll in diesem Kapitel untersucht werden, von welchen Parametern der Klärungseffekt abhängt bzw. ob unterschiedliche Elektrodenkombinationen zu unterschiedlichen Klärungsleistungen führen.

5.1 Versuchsdurchführung

Zur Untersuchung der Einflüsse der Verfahrensparameter der Elektrolyse auf die Klärwirkung wurden je 100 ml Modellwaschwasser im Batch-Reaktor bei verschiedenen Elektrolysespannungen und unterschiedlichen Elektrodenmaterialien elektrochemisch behandelt. Bei Elektrolysespannungen von 3,5 V, 5 V, 7,5 V, 10 V, 12,5 V, 15 V, 20 V und 25 V wurden folgende Elektrodenkombinationen getestet, wobei die zuerstgenannte Elektrode jeweils als Anode, die zweitgenannte als Kathode geschaltet wurde:

- Aluminium/Aluminium (Al/Al)
- Aluminium/Chromstahl (Al/XSt)
- Aluminium/Eisen (Al/Fe)
- Aluminium/Graphit (Al/Gr)
- Eisen/Aluminium (Fe/Al)
- Eisen/Chromstahl (Fe/XSt)
- Eisen/Eisen (Fe/Fe)
- Eisen/Graphit (Fe/Gr)

Vorversuche ergaben, dass als Anode geschaltete Elektroden aus Chromstahl nicht zu einer Klärung des Modellwaschwassers führten und dass die als Anode geschaltete Graphitelektrode nur eine deutliche Erwärmung des Wassers erzeugte; diese Kombinationen wurden deshalb nicht weiter in die Untersuchungen mit einbezogen. Nach der elektrochemischen Behandlung wurde die CSB-Minderung und das Nachklärverhalten der unterschiedlich behandelten Modellwaschwasser untersucht.

5.2 Versuchsergebnisse

5.2.1 Zusammenhang Elektrolysespannung und Stromdichte bei verschiedenen Elektrodenkombinationen

Zunächst sollte geklärt werden, wie viel Strom bei den verschiedenen Elektrodenkombinationen mit steigenden Elektrolysespannungen für die elektrochemische Klärleistung zur Verfügung steht.

Entsprechend dem *Ohmschen Gesetz* zeigte sich bei allen Elektrodenkombinationen in Abhängigkeit von der Elektrolysespannung ein Anstieg des Stromes bzw. der Stromdichte, die sich aus dem Strom und der zur Verfügung stehenden Elektrodenfläche errechnet (**Abb. 5**). Die Höhe der jeweiligen Stromdichte hängt von der Elektrodenkombination ab.

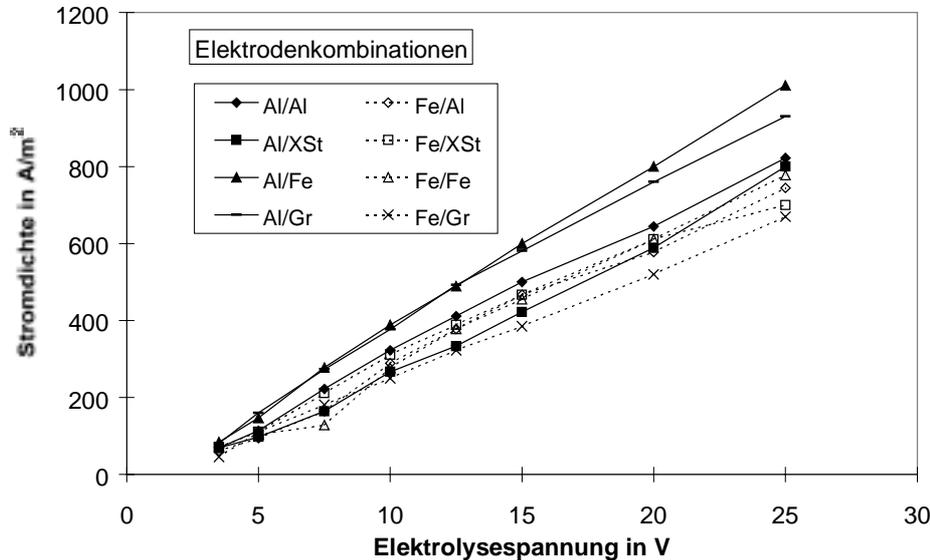


Abb. 5: Zusammenhang Elektrolysespannung und Stromdichte bei verschiedenen Elektrodenkombinationen (Modellwaschwasser)

Es zeigte sich, dass die als Anode geschaltete Aluminiumelektrode höhere Stromdichten produzierte als die entsprechend geschaltete Eisenelektrode. Die höchsten Stromdichten entstanden bei den Elektrodenkombinationen Al/Fe und Al/Gr.

Weiterhin ergab sich bei den Versuchen, dass die Graphitelektrode nach einiger Betriebszeit - als Kathode geschaltet - einen dichten und festen Belag aus Verbindungen der jeweilig gegenübergestellten löslichen Eisen- oder Aluminiumanode ($\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Al}(\text{OH})_3$) bildete und die Stromdichte somit wieder abnahm. Sie wurde deshalb nicht mehr für weitere Untersuchungen verwendet bzw. ausgewertet.

5.2.2 Zusammenhang Elektrolysespannung/Stromdichte und Klärzeit bei verschiedenen Elektrodenkombinationen

Der Zusammenhang zwischen Elektrolysespannung bzw. der daraus resultierenden Stromdichte und der Klärzeit, d.h. der Zeitdauer einer elektrochemischen Behandlung bis zum gewünschten Klärungseffekt von ca. 50 Formazineinheiten (TE/F), gemessen mit dem Trübungsmessgerät, bzw. bis eine 90 bis 95 %ige sichtbare Klärung des Modellwaschwassers erreicht ist, kann durch eine potentielle Kurve dargestellt werden (**Abb. 6**).

Zum Vergleich wurde neben der Stromdichte die ungefähre Größe der Elektrolysespannung angegeben.

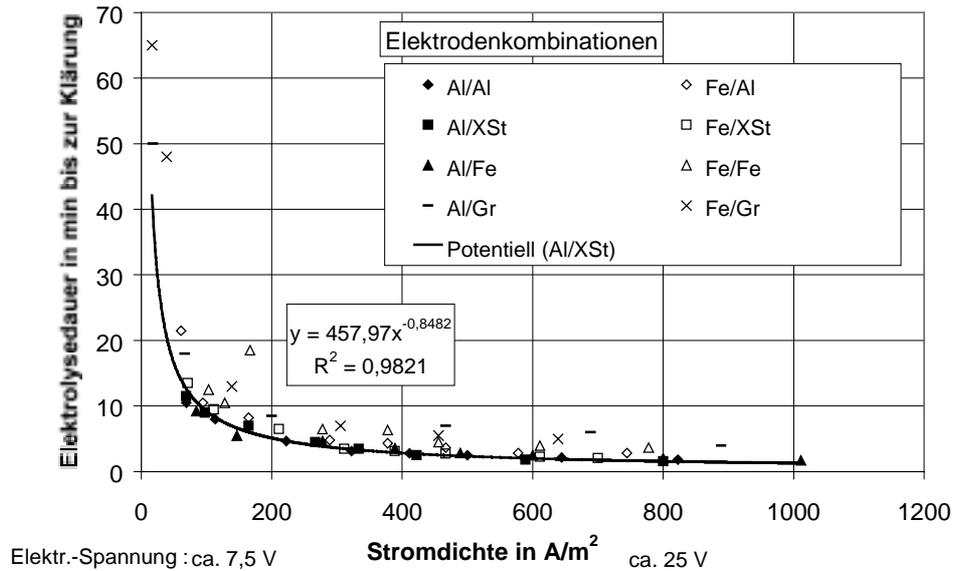


Abb. 6: Zusammenhang Stromdichte und Elektrolysedauer bis zur Klärung bei verschiedenen Elektrodenkombinationen (Modellwaschwasser)

Je höher die Stromdichte bzw. die Elektrolysespannung war, desto geringer war die Elektrolysezeit für die Klärung des Modellwaschwassers. Dies gilt für alle getesteten Elektrodenkombinationen. Die mit einer Eisenanode ausgestatteten Reaktoren brauchten insgesamt etwas mehr Zeit für die Klärung als die mit einer Aluminiumanode ausgestatteten Reaktoren. Auch die Aluminium/Graphit-Elektrodenkombination brauchte trotz relativ hoher Stromdichten geringfügig mehr Zeit zur Klärung des Modellwaschwassers.

5.2.3 Zusammenhang Elektrolysespannung und zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge

Unter Berücksichtigung des *Faraday'schen Gesetzes* (vgl. Gleichung (5) bzw. (6)) wurde das Produkt aus Strom und Zeit der Elektrolyse bis zur Klärung genommen und einer in Metallhydroxide umgesetzten Elektrizitätsmenge gleichgesetzt, die die Klärung einer definierten spezifischen Modellwaschwassermenge herbeiführt. Da bei allen Versuchen weiterhin die Elektrodenfläche und der Abstand zwischen den Elektroden konstant gehalten wurden, kann von einem linearen Zusammenhang zwischen Spannung und Strom ausgegangen werden (vgl. Gleichung (4)).

Es zeigte sich, dass die spezifische, d.h. zur Klärung von 1 ml bzw. 1 cm³ Modellwaschwasser erforderliche, während des Elektrolysevorgangs umgesetzte Elektrizitätsmenge über der Elektrolysespannung geringfügig ansteigt (**Abb. 7**). Für Elektrodenkombinationen mit Eisenanoden war eine stärker zunehmende zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge über der Elektrolysespannung feststellbar.

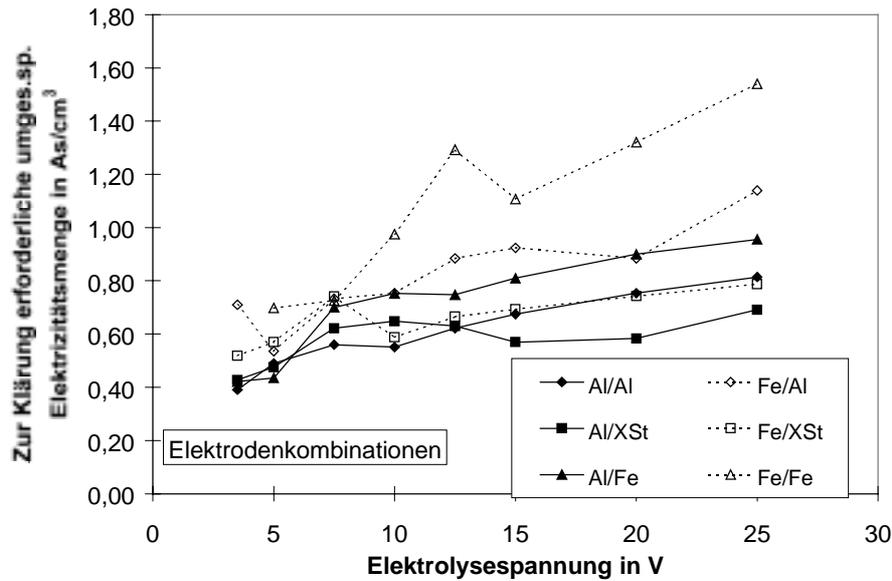


Abb. 7: Zusammenhang zwischen Elektrolysespannung und der zur Klärung von Modellwaschwasser erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge bei unterschiedlichen Elektrodenkombinationen (Modellwaschwasser)

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass mit höheren Elektrolysespannungen gleichzeitig eine verstärkte elektrolytische Gasproduktion zu registrieren war.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass in Abhängigkeit von der Höhe der Elektrolysespannung und der Elektrolysedauer eine spezifische Menge an Elektrizität zur Klärung eines spezifischen Volumens Modellwaschwasser umgesetzt wird. Diese Elektrizitätsmenge ist einem definierten elektrolytischen Stoffumsatz bzw. einer definierten Menge an ausfällenden Metallhydroxiden gleichzusetzen.

5.2.4 Zusammenhang Elektrolysespannung und elektrische Arbeit bei verschiedenen Elektrodenkombinationen

Mit zunehmender Elektrolysespannung stieg der Betrag an elektrischer Arbeit, die für die elektrochemische Klärung des Modellwaschwassers aufgewendet werden muss und die als Indikator für die Kosten einer elektrochemischen Reinigung angesehen werden kann, deutlich an (**Abb. 8**). Bei Elektrolysespannungen unter 10 V war diese elektrische Arbeit bei allen Elektrodenkombinationen annähernd gleich; mit höheren Spannungen nahm jedoch die elektrische Arbeit bei den Elektrodenkombinationen, bei denen eine Eisenelektrode als Anode geschaltet war, teilweise fast um das Doppelte zu im Vergleich zu den Elektrodenkombinationen mit Aluminiumanoden. Bezogen auf die Kosten kann demnach festgestellt werden: Mit steigender Elektrolysespannung erfolgt die Klärung zwar schneller, die elektrochemische Reinigung verteuert sich aber.

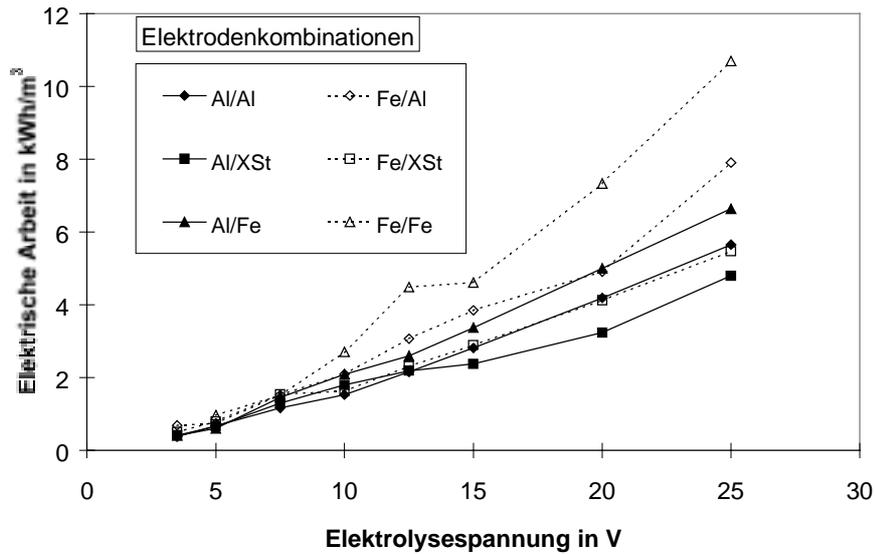


Abb. 8: Zusammenhang Elektrolysespannung und elektrische Arbeit bis zur Klärung von Modellwaschwasser bei verschiedenen Elektrodenkombinationen

5.2.5 Klärleistung der Elektrodenkombinationen (CSB-Minderung, Trübungsabnahme)

Das mit unterschiedlichen Elektrodenkombinationen und Spannungen elektrochemisch behandelte Modellwaschwasser wurde anschließend einer Nachklärung unterzogen und die Abnahme des CSB-Wertes und der Trübung in Formazineinheiten (TE/F) nach 20 Minuten Nachklärungszeit ermittelt (**Abb. 9 bis 11**).

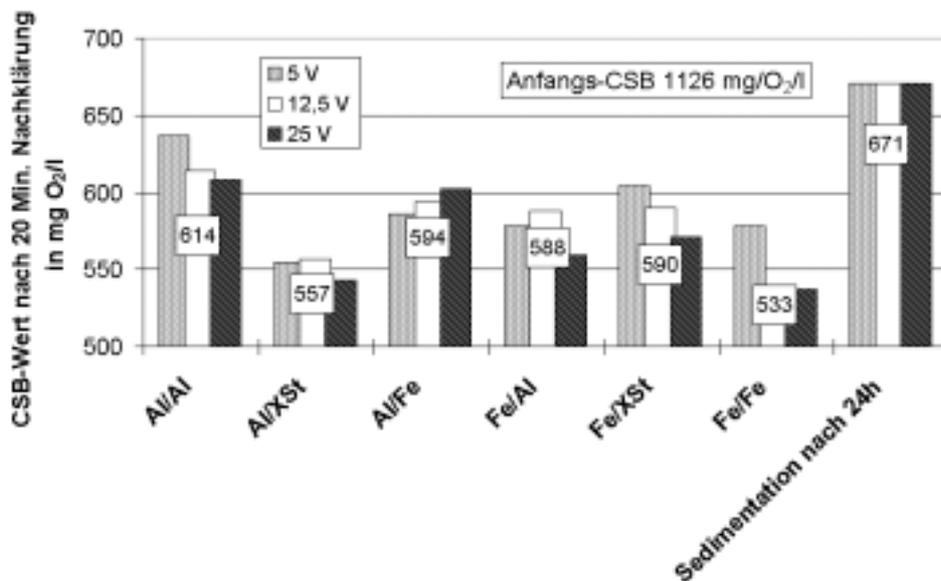


Abb. 9: CSB-Wert von elektrochemisch behandeltem Modellwaschwasser, nach 20 Minuten Nachklärungszeit; ermittelt für verschiedene Elektrodenkombinationen und Elektrolysespannungen (Der Zahlenwert gibt den CSB-Wert an, der mit einer Elektrolysespannung von 12,5 V erreicht wurde)

Zur besseren Übersicht werden nur die Werte, die bei 5 V, 12,5 V und 25 V Elektrolyse-
spannung gemessen wurden, für die unterschiedlichen Elektrodenkombinationen darge-
stellt. Als Ergänzung wurde auch der CSB-Wert des Modellwaschwassers angegeben, der
nach 24 Stunden natürlicher Sedimentation erreicht wurde (siehe **Abb. 9**).

Die hierbei ermittelten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der CSB-Wert, der nach 24 h natürlicher Sedimentation erreicht wurde (prozentuale CSB-Abnahme 40 %), war nur geringfügig höher als die CSB-Werte der mit unterschiedlichen Elektrodenkombinationen geklärten Modellwaschwasser (durchschnittliche prozentuale CSB-Abnahme 50 %).
- Die nach der Elektrolyse ermittelten CSB-Werte, die für jeweils eine Elektrodenkombination mit unterschiedlichen Spannungen erreicht wurden, unterscheiden sich kaum. Die Werte schwanken mit zunehmender Elektrolyse-
spannung.
- Die besten Klärleistungen (CSB-Minderung) wurden mit den Aluminium/Chromstahl-
und den Eisen/Eisen-Elektroden erzielt, die schlechtesten mit den Aluminium/Aluminium-Elektroden. Insgesamt war der Unterschied in der Klärleistung, was die CSB-Minderung betrifft, bei allen Elektrodenkombinationen und Elektrolyse-
spannungen gering.

Zur weiteren Präzisierung wurden diese Ergebnisse bezüglich der CSB-Reduzierung in
Beziehung zu der zur Klärung erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge
bei den unterschiedlichen Elektrodenkombinationen gesetzt (**Abb. 10**).

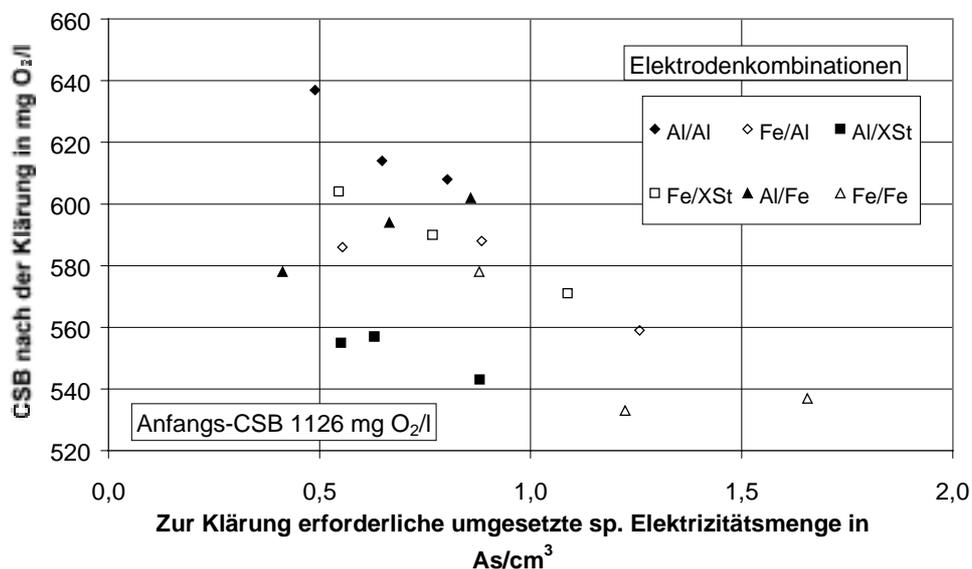


Abb. 10: Zusammenhang der zur Klärung erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitäts-
menge und den CSB-Werten in Modellwaschwasser nach der elektrochemischen Klärung bei un-
terschiedlichen Elektrodenkombinationen

Diese Darstellung bestätigt, dass die Al/XSt- und die Fe/Fe-Elektrodenkombinationen die
besten Klärleistungen in Bezug auf CSB-Minderung liefern. Darüber hinaus lassen sich
aber folgende Tendenzen ablesen:

- Eine definierte spezifische Elektrizitätsmenge liefert - je nach Elektrodenkombination - eine definierte Menge an Metallhydroxidflocken und ruft damit in einem definierten Modellwaschwasservolumen mit einer definierten Schmutzmenge einen mehr oder weniger ähnlichen Klärungszustand (End-CSB) hervor.
- Je höher die spezifische Elektrizitätsmenge ist, desto höher ist die Menge an Metallhydroxidflocken und desto höher ist letztendlich der Kläreffekt, d.h. desto geringer ist der CSB-Wert in der geklärten Flüssigkeit. Allerdings ist eine weitgehende CSB-Reduktion unter 50 % im vorliegenden Modellwaschwasser nicht erreichbar.

Die in der **Abb. 11** genannten Trübungswerte in Formazineinheiten (TE/F) nach 20 Minuten Nachklärungszeit beziehen sich jeweils auf 12,5 V Elektrolysespannung. Als Ergänzung wurden auch die Trübungswerte des Modellwaschwassers angegeben, die nach 20 Minuten und 24 Stunden natürlicher Sedimentation erreicht wurden.

Es zeigte sich deutlich der zeitverkürzende Effekt der elektrochemischen Reinigung: Während das Modellwaschwasser mit einer Anfangstrübung von etwa 1000 TE/F nach 20 Minuten natürlicher Sedimentation noch 832 TE/F aufwies, war es nach einer elektrochemischen Behandlung und 20 Minuten Nachklärzeit mit durchschnittlich 40 TE/F weitgehend geklärt. Auch bei der natürlichen Sedimentation wurden Trübungsendwerte von ca. 100 TE/F für das Modellwaschwasser nach 24 Stunden erreicht.

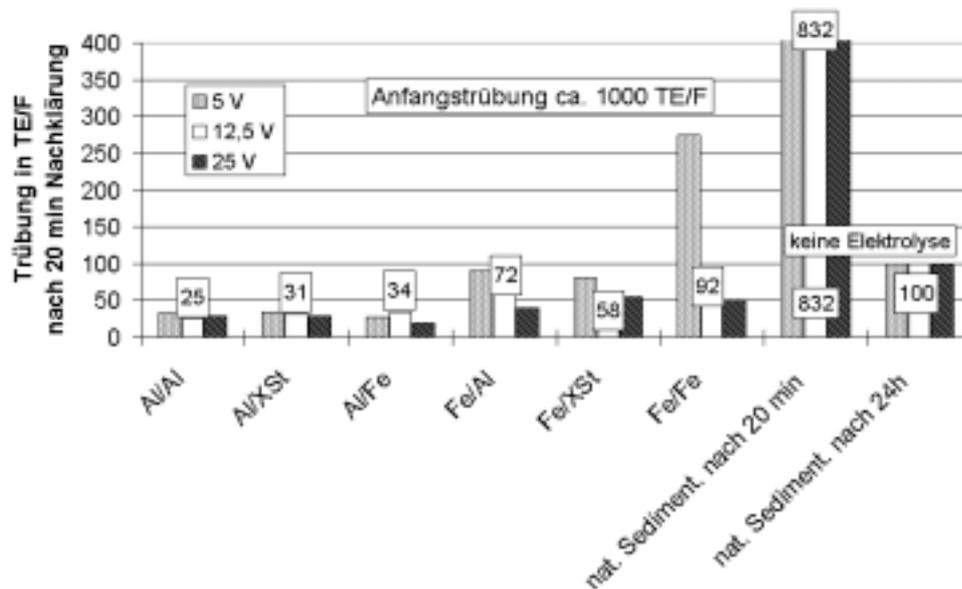


Abb. 11: Trübungs-Werte in Formazineinheiten (TE/F) von elektrochemisch behandeltem Modellwaschwasser nach 20 Minuten Nachklärungszeit; ermittelt für verschiedene Elektrodenkombinationen und Elektrolysespannungen

Die Elektrodenkombinationen mit Aluminiumanoden zeigten eine eindeutig bessere Klärleistung bezogen auf die Trübungsendwerte als die Elektrodenkombinationen mit Eisenanoden.

Einflüsse von höheren Elektrolysespannungen auf eine deutlich verbesserte Klärung waren nur bei den Eisenanodenkombinationen erkennbar.

5.2.6 Nachklärverhalten von mit unterschiedlichen Elektrodenkombinationen elektrochemisch behandelten Modellwaschwässern

Nach der elektrochemischen Behandlung wurde das Modellwaschwasser in ein Nachklärgefäß überführt. Dabei kommt es nochmals zu einer Eintrübung des Wassers, da sich die ausgeflockten Partikel wiederum in der Flüssigkeit bewegen. Während in **Kap. 5.2.5** Trübungswerte speziell nach 20 min Nachklärung angegeben wurden, soll hier der zeitliche Verlauf der Nachklärung nochmals verdeutlicht werden.

Unter Nachklärverhalten soll somit das Absetzverhalten der durch die elektrochemische Behandlung mit den Metallhydroxid ausgefällten Teilchen in einer Beruhigungszone verstanden werden. In **Abb. 12** ist das Nachklärverhalten der mit unterschiedlichen Spannungen und Elektrodenkombinationen elektrochemisch behandelten Modellwaschwässer für eine Elektrolysespannung von 5 V dargestellt.

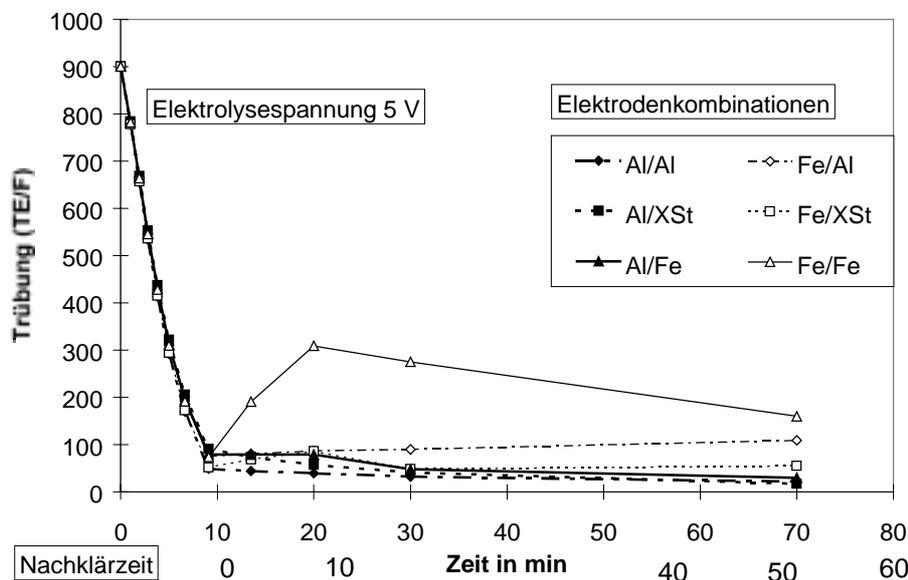


Abb. 12: Nachklärverhalten elektrochemisch behandelter Modellwaschwässer

Es zeigte sich, dass sich die aus dem Modellwaschwasser mit Hilfe von Metallhydroxidflocken ausgefällten Schmutzpartikel auch nach dem Überführen in eine Beruhigungszone rasch wieder absetzten. Insbesondere bei den Elektrodenkombinationen mit Aluminiumanoden war dies der Fall.

Das Absetzverhalten der Eisen/Chromstahl- (Fe/XSt) und der Eisen/Aluminium- (Fe/Al) Elektroden war dagegen weniger stark ausgeprägt und das schlechteste Absetzverhalten in der Beruhigungszone zeigte das mit Fe/Fe elektrochemisch behandelte Wasser. Dies trübte sehr stark ein und es dauerte längere Zeit, bis die Trübung wieder zurückgegangen war.

5.2.7 pH-Wert, Leitfähigkeit, Flockungsverhalten

Während der elektrochemischen Behandlung änderte sich der pH-Wert des Modellwaschwassers bei den verschiedenen Elektrodenkombinationen (**Tabelle 4**):

Tabelle 4: Durchschnittliche pH-Wert-Erhöhung in mit unterschiedlichen Elektrodenkombinationen behandelten Modellwaschwässern durch die Elektrolyse; durchschnittlicher Anfangs-pH-Wert des Modellwaschwassers pH 7,1

	Aluminium/ Aluminium			Eisen/ Chromstahl		
	Aluminium	Chromstahl	Eisen	Aluminium	Chromstahl	Eisen
pH-Erhöhung.	0,46	0,28	0,43	0,74	1,11	1,22

Aus der **Tabelle 4** ist deutlich ablesbar, dass mit Eisenanoden elektrochemisch gereinigtes Modellwaschwasser durch die Elektrolyse eine deutliche pH-Wert-Erhöhung erfuhr; sehr viel geringer fiel die pH-Wert-Erhöhung bei den mit Aluminiumanoden geschalteten Elektrodenkombinationen aus.

Die Leitfähigkeit des Modellwaschwassers sank allgemein durch die elektrochemische Behandlung um ca. 10-20 % des Ausgangswertes ab, erreichte dann z.T. aber wieder ihren Ursprungswert.

Neben der Klärwirkung auf das Modellwaschwasser konnte während der elektrochemischen Behandlung festgestellt werden, dass mit zunehmender Elektrolysespannung auch die Gasentwicklung von Sauerstoff und Wasserstoff zunahm. Dies führte zu einem dichten Schaum an der Oberfläche.

Bei sehr hohen Elektrolysespannungen besteht zudem die Möglichkeit, dass der Klärprozess nicht zu dem Zeitpunkt beendet wird, zu dem bereits alle kolloidalen Stoffe des Modellwaschwassers an die Metallhydroxidflocken gebunden sind, sondern dass vermehrt Metallhydroxidflocken freigesetzt werden. Diese Flocken bilden anschließend einen sehr voluminösen Bodensatz. Dieser Vorgang ließ sich z. B. deutlich bei der Elektrolyse mit der Eisen/Graphit-Elektrodenkombination erkennen, bei dem sich zu Beginn der Elektrolyse die freiwerdenden Flocken grün verfärbten, sich dann aber zusätzliche weiße Flocken absetzten.

Das mit der Fe/Fe-Elektrodenkombination gereinigte Wasser blieb insgesamt nach der Klärung rötlich. Außerdem lagerte sich an den Gefäßwänden und an den Oberflächen der eingetauchten Körper in relativ kurzer Zeit (ca. 30 min) ein eisenhaltiger Belag ab.

5.3 Diskussion

Die bislang vorgestellten Versuche haben gezeigt, dass eine elektrochemische Behandlung eines Modellwaschwassers mit einer Trübung von ca. 1000 TE/F und einem CSB-Wert von ca. 1000 mg O₂/l zu einer sichtbaren Klärung des Wassers führt. Diese Klärung ist - im Vergleich zur natürlichen Sedimentation - innerhalb kurzer Zeit möglich. Gleichzeitig muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass sich das gewählte Modellwaschwasser innerhalb von 24 Stunden auch aufgrund der natürlichen Sedimentation bis zu einem begrenzten Grad klärt.

Es laufen demnach während der elektrochemischen Behandlung zwei Prozesse gleichzeitig ab: 1. der Prozess der natürlichen Sedimentation, der nur bei längeren Klärungszeiten im strömungsberuhigten Reaktorbereich zur Geltung kommt und 2. der Prozess der Elektrolyse, bei dem Metallhydroxidflocken freigesetzt werden, die mit den kolloiddispers vorliegenden Partikeln des Schmutzwassers ausflocken und aufgrund ihres vergrößerten Partikeldurchmessers in relativ kurzer Zeit sedimentieren.

Die Verfahrensparameter der Elektrolyse spielen für den Klärungseffekt eine große Rolle: so konnte mit hinreichender Genauigkeit bewiesen werden, dass die Klärung des Modellwaschwassers wesentlich von den Faktoren Strom und Elektrolysezeit abhängt.

Der Strom hängt wiederum von der Elektrolysespannung ab, die gemäß dem *Ohm'schen Gesetz* einen linearen Zusammenhang aufweist und je nach Elektrodenmaterial unterschiedlich hoch ausfällt. Weiteren entscheidenden Einfluss nehmen die Geometrie der Elektrolysezelle (Elektrodenfläche A , Abstand zwischen den Elektroden d) und die Leitfähigkeit der zu reinigenden Flüssigkeit κ . Diese Faktoren wurden in die Untersuchungen nicht weiter eingeschlossen, da bereits über entsprechende Ergebnisse in der Literatur berichtet wurde (KALISCH 1970, HARTINGER 1991c); bei den vorliegenden Untersuchungen wurden diese Parameter konstant gehalten. Der Strom I wird demnach folgendermaßen beeinflusst (8) :

$$I = \frac{U \cdot A \cdot \kappa}{d} \quad (8) \text{ bzw. vgl. (4)}$$

Diese Formel ist besonders für die Auslegung eines kontinuierlich arbeitenden Elektrolyseverfahrens von Bedeutung. So nimmt der Strom mit zunehmender Elektrolysespannung, zunehmender Elektrodenfläche und zunehmender Leitfähigkeit des Wassers (z.B. Härtegrade des Wassers) zu und mit zunehmendem Abstand zwischen den Elektrodenplatten ab.

Gemäß dem *Faraday'schen Gesetz* bestimmt die Elektrizitätsmenge aus Strom und Zeit während des Elektrolyseprozesses die Menge der Ionen, die aus der Elektrodenfläche migrieren und zur Bildung der Metallhydroxide führen. Diese Metallhydroxidkomplexe adsorbieren die im Wasser vorliegenden kolloidalen Stoffe. Da die kolloidalen Schmutzpartikel im Waschwasser meist eine negative Ladung aufweisen, spielt das Elektrodenmaterial der Anode (bei den vorliegenden Versuchen Aluminium und Eisen) eine wesentliche Rolle, da es die fällende Stoffmasse m freisetzt):

$$m = C_{AloderFe} \cdot I \cdot t \cdot \gamma \quad (6)$$

Bei den mit unterschiedlichen Spannungen und unterschiedlichen Elektrodenkombinationen gefahrenen Versuchen konnte der potentielle Zusammenhang zwischen Klärungszeit und Strom mit einem hohen Bestimmtheitsmaß von $B = 0,98$ nachgewiesen werden (siehe **Abb. 6**). Obwohl sich die chemischen Äquivalente C von Aluminium ($C_{Al} = 0,09321$ mg/As) und Eisen ($C_{Fe} = 0,19303$ mg/As) unterscheiden, d.h. dass fast doppelt soviel Eisen bei gleicher Elektrizitätsmenge umgesetzt wird wie Aluminium, war zunächst kein verbes-

serter Kläreffekt des Eisens bei den Versuchen erkennbar. Allerdings wurde bei Elektrodenkombinationen mit Eisenanoden auch deutlich weniger Strom als mit den Aluminiumanoden gemessen (z. B. etwa die Hälfte des Wertes der Al/Fe –Elektrodenkombination, siehe **Abb. 5**), so dass die umgesetzte Masse m bei einer festgelegten Spannung insgesamt annähernd ähnlich blieb.

Gleichzeitig beweist dieser potentielle Zusammenhang, dass mit dem Produkt aus Strom und Klärungszeit jeweils eine ähnlich hohe Menge an Metallhydroxiden um- bzw. freigesetzt wird, die die Schmutzpartikelmenge, welche im Modellwaschwasser immer gleich hoch war, zur Ausflockung bzw. zur Klärung bringt (siehe **Abb. 7**).

Bei geringen Elektrolysespannungen und längeren Elektrolysezeiten war zwar insgesamt eine geringere zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge zu messen; dies ist aber u. U. auf eine geringe Gasproduktion und eine geringe umgesetzte thermische Energie während der Elektrolyse zurückzuführen (höherer Stromausnutzungsfaktor γ).

Bei höheren Spannungen war eine höhere umgesetzte Elektrizitätsmenge zu messen (z. B. die 1,5 bis 2fache im Vergleich zu der bei 5 V). Gleichzeitig wurde jedoch hier eine verstärkte Gasproduktion aufgrund der elektrochemischen Vorgänge festgestellt. Damit verringerte sich vermutlich die Stromausbeute γ für den Stoffumsatz, so dass eine höhere zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge notwendig war. Zudem ist in der Energiebilanz neben der für die H₂- und O₂-Gasbildung erforderlichen Energie auch die thermische Energie mit zu berücksichtigen.

Die Klärung des Modellwaschwassers mit Hilfe der Elektrolyse ist auch mit dem Auge erkennbar. Die exakte Klärwirkung ist nur erfassbar über die Messung des CSB-Wertes, die die Reduzierung des vorliegenden organischen Materials erfasst, und mit dem Trübungsmessgerät, das sämtliche vorliegende kolloidale, sowohl anorganische als auch organische Inhaltsstoffe bestimmt. Dabei muss zwischen einem Klärungseffekt bezogen auf die kolloidalen Stoffe, die die Trübung des Modellwaschwassers hervorrufen, und einem Klärungseffekt bezüglich der organischen Stoffe (CSB) unterschieden werden.

Aus den Untersuchungen ging hervor, dass die Trübung des Modellwaschwassers durch die elektrolytische Behandlung bis auf den gewünschten Wert (sichtbare Klarheit, 20 bis 50 TE/F, Trübungsreduktionsrate ca. 95-97 %) abgebaut werden konnte, das heißt, die kolloidalen Stoffe konnten fast vollständig aus dem Wasser entfernt werden. Eine CSB-Reduzierung, die einer Reduzierung von organischen Bestandteilen aus dem Wasser entspricht, konnte nur zu 50 % erreicht werden. Dies bedeutet umgekehrt, dass 50 % der organischen Stoffe im Möhrenmodellwaschwasser kolloid dispers vorlagen und durch den Elektrolysevorgang entfernt werden konnten. Im Vergleich dazu wurden nach 24 Stunden natürlicher Sedimentation im visuell weiterhin eingetrübten Modellwaschwasser ein Trübungswert von ca. 100 TE/F bzw. eine Trübungsreduktionsrate von 90 % sowie eine CSB-Reduktionsrate von 40 % gemessen. Demnach lagen hier noch 60 % der organischen Stoffe im Überstand des sedimentierten Modellwaschwasser gelöst vor bzw. 40 % grobkolloide

CSB relevante Stoffe setzten sich durch natürliche Sedimentation innerhalb von 24 h ab. Diese Werte sind spezifisch für das verwendete Modellwaschwasser. Doch es zeigt sich, dass durch die elektrolytische Behandlung zusätzlich 10 % feinkolloide organische Inhaltsstoffe durch Metallhydroxidflocken absorbiert und aus dem Modellwaschwasser entfernt werden konnten.

Der Einfluss der organischen Stoffe soll in den nächsten Kapiteln noch genauer untersucht werden. Es konnte aber die Tendenz aus den Versuchen herausgelesen werden, dass mit einer höheren effektiv eingesetzten Elektrizitätsmenge der CSB stärker gesenkt werden konnte (vgl. **Abb. 10**).

An dieser Stelle soll nur auf die Klärwirkung bezogen auf die kolloidalen Stoffe eingegangen werden.

Die elektrochemische Behandlung bewirkt im Modellwaschwasser eine verstärkte Sedimentation der Trübstoffe in sehr kurzer Zeit. Wie im Versuch bereits erwähnt, führt auch die natürliche Sedimentation im Verlauf von 24 Stunden zu einer begrenzten Aufhebung der Trübung des Modellwaschwassers, was allerdings in diesem Fall auf die Charakteristika seiner Zusammensetzung zurückgeht (Dichte des Quarzmehl $2,65 \text{ g/cm}^3$).

Die beschleunigte und verbesserte Sedimentation ist auf das Freiwerden von Metallhydroxidflocken während des Elektrolyseprozesses zurückzuführen, die mit den kolloidalen Partikeln des Modellwaschwassers aggregieren, flokkulieren und anschließend aufgrund ihres vergrößerten Teilchendurchmessers und ihrer vergrößerten Teilchenmasse sedimentieren. Die in den Versuchen angewandten Elektrizitätsmengen reichten aus, die im Modellwaschwasser enthaltenen kolloidalen Partikel aus dem Wasser zu fällen.

Es ist demnach nur eine Frage der Zeit und der Kosten, ob eine elektrolytische Klärung in sehr kurzer Zeit bei hohen Elektrolysespannungen und daraus resultierender hoher elektrischer Arbeit/Kosten oder in etwas längeren Zeiträumen, niedrigen Elektrolysespannungen und niedrigen Kosten für die elektrische Arbeit erfolgen soll.

Wie die Literaturübersicht in **Kapitel 2.3.3** ergab, wird in industriell angebotenen Elektrolyseanlagen mit Elektrolysespannungen von 6 bis 8 Volt und Elektrolysezeiten von 20 bis 30 Minuten gearbeitet.

Die Entscheidung der Industrie zu eher niedrigen Elektrolysespannungen verdeutlichen auch die **Abb. 13-15** nach weiterer Auswertung der Versuche. Der Klärungseffekt, der mit einer Elektrolysespannung bei 5 V erreicht wurde, d.h. mit den Parametern Klärungszeit (**Abb. 13**), zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge (**Abb. 14**) und elektrische Arbeit (**Abb. 15**), wurde in Beziehung zum Kläreffekt bei 12,5 V und 25 V gesetzt.

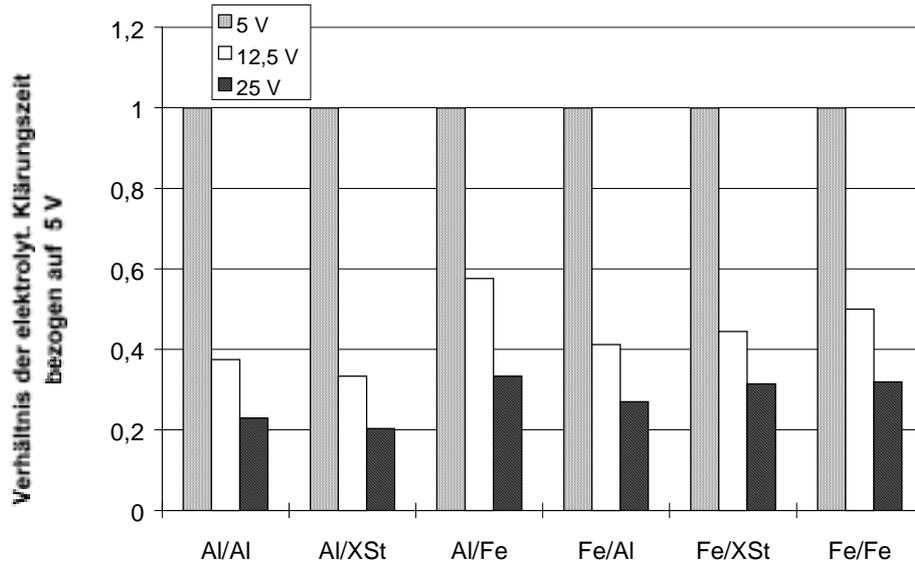


Abb. 13: Verhältnis der Klärungszeiten von Modellwaschwasser bei 12,5 V und 25 V verglichen mit 5 V

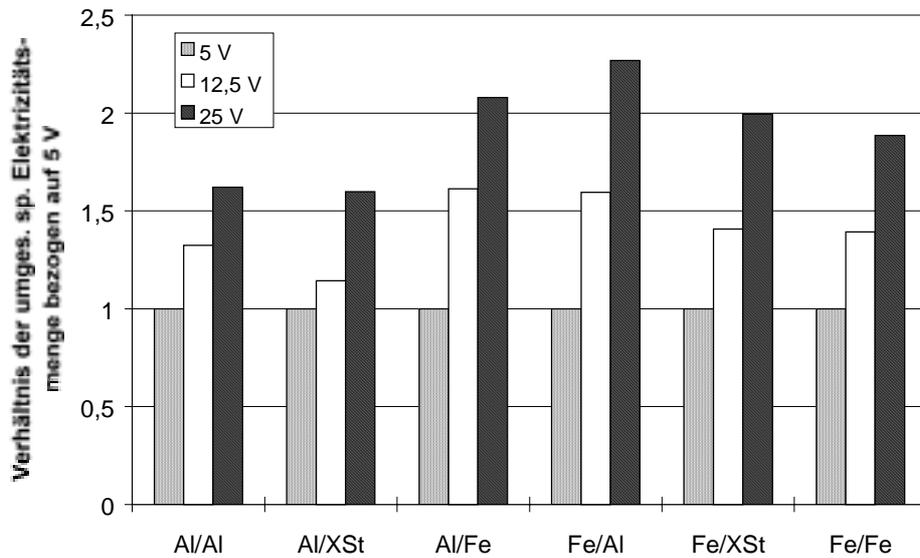


Abb. 14: Verhältnis der zur Klärung von Modellwaschwasser erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge bei 12,5 V und 25 V verglichen mit 5 V

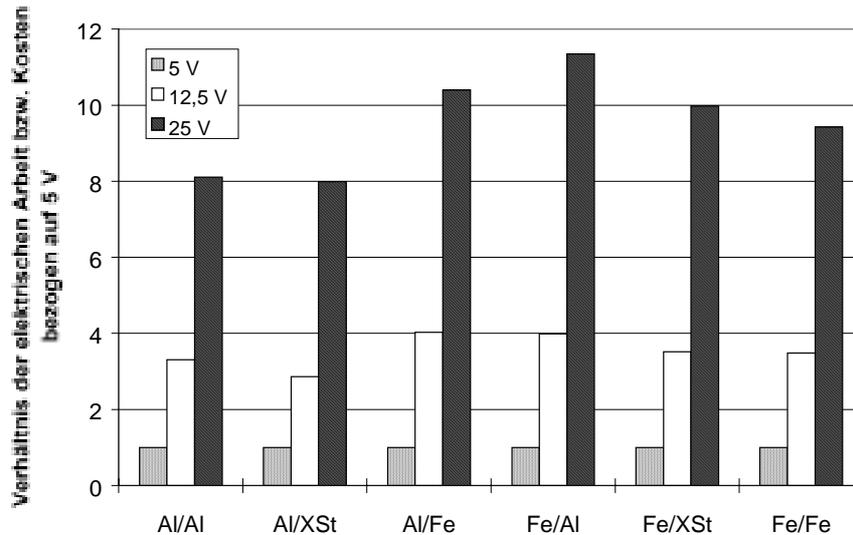


Abb. 15: Verhältnis der elektrischen Arbeit zur Klärung von Modellwaschwasser bei 12,5 V und 25 V verglichen mit 5 V

Dabei lässt sich folgendes feststellen:

Ein standardisiertes Wasser mit einer definierten Schmutzfracht kann bei einer Elektrolysespannung von 5 V innerhalb von 6 bis 12 Minuten - je nach Elektrodenkombination - geklärt werden. Ein Anstieg der Elektrolysespannung bzw. der Stromdichte führt bei 2,5 bzw. 5-facher Erhöhung der Spannung zu einer Zeitverkürzung um ein Drittel bzw. Viertel der Zeit, zu einer Steigerung der umgesetzten Elektrizitätsmenge um das 1,5 bzw. 2-fache und letztendlich zu einer Steigerung der elektrischen Arbeit bzw. der Kosten um das 3,5 bzw. 9-fache - bei annähernd gleichem Kläreffekt. Da bei höheren Spannungen vermutlich mehr Energie zur Bildung von Gasen sowie zur Temperaturerhöhung als zur Bildung von Metallhydroxiden umgesetzt wird, kann die vorläufige Schlussfolgerung gezogen werden, die Klärung von Gemüsewaschwasser eher bei niedrigeren Elektrolysespannungen, demzufolge niedrigeren Stromdichten und etwas längeren Elektrolyseprozesszeiten durchzuführen.

Ein Vergleich der Elektrodenkombinationen führt zu folgenden Ergebnissen:

Elektrodenkombinationen mit Eisenanoden sind für die elektrolytische Klärung von Modellwaschwasser weniger geeignet: Sie arbeiten im Vergleich zu Aluminiumelektroden mit geringeren Stromdichten und somit verlängerten Elektrolysezeiten. Darüber hinaus verursachen sie im Wasser einen deutlichen Anstieg des pH-Wertes. Auch das schlechte Nachklärverhalten, welches auf eine postelektrolytische Flokkulation rückführbar ist, sowie die verbleibenden rötlichen Eintrübungen des geklärten Wassers sind unerwünscht. Allerdings wurden die Elektrodenkombinationen mit Eisenanoden bei den weiteren Untersuchungen der ersten Arbeitsphase bis **Kap. 7** mitgetestet.

Für die Untersuchungen ab **Kap. 8**, insbesondere mit dem kontinuierlich arbeitenden Laborreaktor, wurde die elektrolytische Klärung mit der Elektrodenkombination Aluminium/Chromstahl durchgeführt.

6. Untersuchungen über den Einfluss der Zusammensetzung des Gemüsewassers auf die Reinigungswirkung der Elektrolyse

Unter Berücksichtigung der in **Kap. 5** gewonnenen Ergebnisse wurde untersucht, inwieweit sich die organischen und anorganischen Bestandteile des Modellwaschwassers auf die Parameter der elektrochemischen Behandlung auswirken. Bei den Versuchen wurde darauf geachtet, mit niedrigen Spannungen und längeren Elektrolysezeiten zu fahren, um nach Bedarf die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge zu steigern.

Unter dem Begriff „Elektrolytischer Bedarf“ sollen die Werte für Stromdichte, Elektrolysedauer und zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge und spezifische elektrische Arbeit verstanden werden.

6.1 Versuchsdurchführung

Modellwaschwässer mit unterschiedlicher Zusammensetzung wurden bei 6 V Elektrolysespannung bis zur augenscheinlichen 95 %igen Klärung elektrochemisch behandelt und anschließend auf den Kläreffekt bezüglich elektrolytischem Leistungsbedarf und CSB-Minderung getestet.

Es wurden zunächst folgende Modellwaschwässer hergestellt:

- Modellwaschwässer mit reinem Möhrentrockenpulver mit Konzentrationen von 1,35 g/l, 2,7 g/l, 5,4 g/l und 10,8 g/l,
- Modellwaschwässer mit reinem Quarzmehl SP 13 mit Konzentrationen von 1,35 g/l, 2,7 g/l, 5,4 g/l und 10,8 g/l und zum Vergleich
- Modellwaschwässer mit Möhrentrockenpulver und Quarzmehl SP 13 im Verhältnis 1:1,7 mit Konzentrationen von 1,35 g/l, 2,7 g/l, 5,4 g/l und 10,8 g/l.

Des Weiteren wurden Modellwaschwässer mit Möhrentrockenpulver und Quarzmehl SP 13 im Verhältnis 1 : 1,7 mit Konzentrationen von 0,67 g/l, 1,35 g/l, 2,7 g/l und 5,4 g/l bei Elektrolysespannungen von 5 V und 15 V bis zur augenscheinlichen 95% igen Klärung bzw. bis zur doppelten Klärungszeit behandelt. Bei der Untersuchung wurde besonders Wert auf die CSB-Minderung gelegt.

Diese beiden Versuchsreihen wurden mit einer Elektrodenkombination aus Aluminium als Anode und Graphit als Kathode gefahren.

6.2 Versuchsergebnisse

6.2.1 Elektrolytischer Bedarf bei Modellwaschwässern unterschiedlicher Zusammensetzung und konstanter Elektrolysespannung

Die Versuchsergebnisse sind in den **Abb. 16 bis 18** zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Zusammensetzung des Modellwaschwassers die Verfahrensparameter der elektrochemischen Behandlung wesentlich beeinflusst.

Stromdichte

Art und Konzentration der organischen und mineralischen Bestandteile im untersuchten Wasser wirkten sich nur gering auf die Höhe der Stromdichte beim Elektrolyseprozess mit konstanter Spannung von 6 V aus (**Abb. 16**). So blieb die Stromdichte bei der elektrochemischen Behandlung von Modellwaschwasser aus reinem Quarzmehl SP13 über dem gesamten untersuchten Konzentrationsbereich konstant - entsprechend den Messwerten der Leitfähigkeit (ca. 970 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

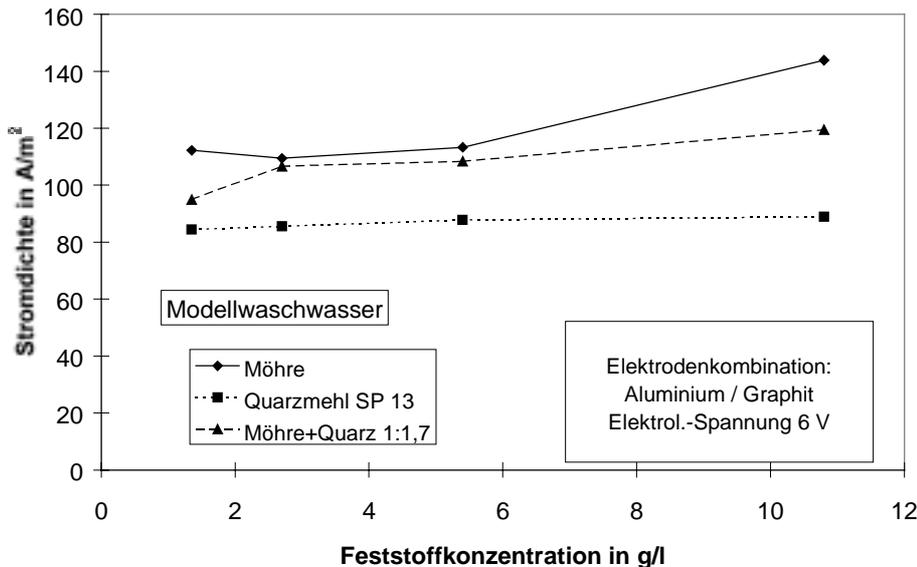


Abb. 16: Zusammenhang Feststoffkonzentration und Stromdichte bei Modellwaschwasser unterschiedlicher Zusammensetzung

Beim Modellwaschwasser, welches ausschließlich mit Möhrentrockenpulver angereichert wurde, stieg dagegen die Stromdichte (bei gleichbleibendem Elektrodenabstand) sowie die Leitfähigkeit (von 1010 auf 1440 $\mu\text{S}/\text{cm}$) zu höheren Konzentrationen hin an.

Das Modellwasser mit einem Gemisch aus anorganischen und organischen Bestandteilen lag bezüglich Stromdichte und Leitfähigkeit (980 bis max. 1070 $\mu\text{S}/\text{cm}$) in der Mitte.

Elektrolysedauer bis zur Klärung

Die Elektrolysedauer bis zur Klärung der Modellwaschwässer zeigte dagegen eine starke Abhängigkeit von Art und Konzentration der Bestandteile des Abwassers (**Abb. 17**):

Die Zeit für die elektrochemische Reinigung von Modellwaschwässern aus reinem Quarzmehl SP 13 sowie aus der Möhren-Quarzmehl-Standardmischung verdoppelte sich ungefähr bei vierfacher Konzentration.

Die elektrolytische Klärungszeit von Modellwaschwasser aus 100 % Möhrentrockensubstanz verlängerte sich entsprechend um das Vierfache vom Ausgangswert.

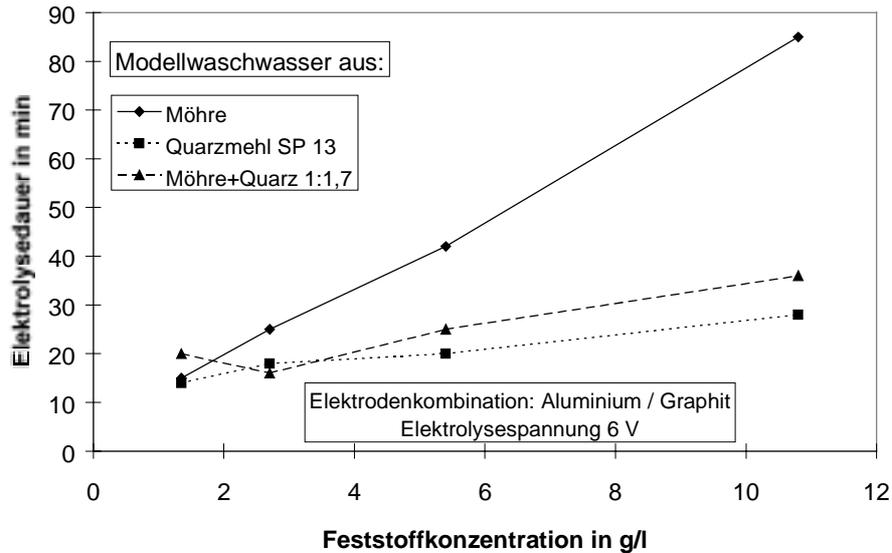


Abb. 17: Zusammenhang zwischen Feststoffkonzentration und Elektrolysedauer bei Modellwaschwasser unterschiedlicher Zusammensetzung

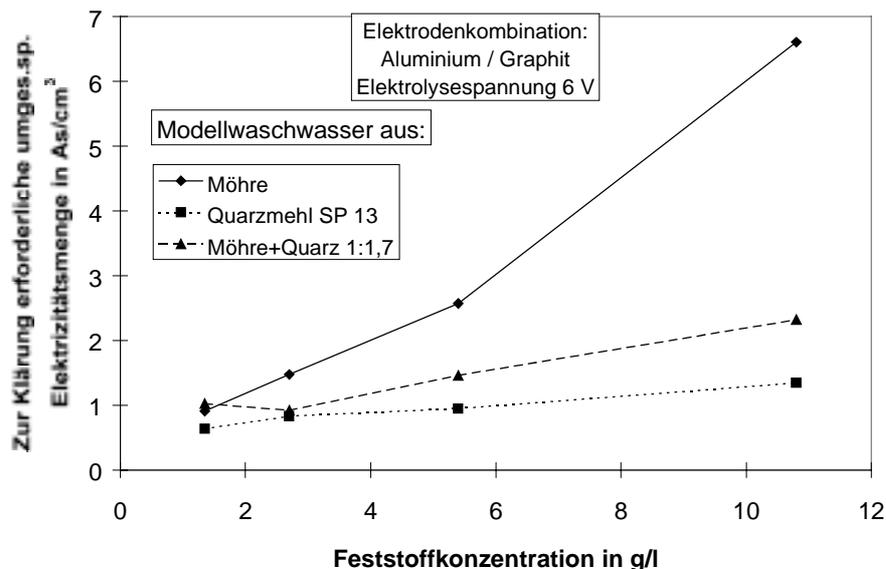


Abb. 18: Zusammenhang zwischen Feststoffkonzentration und zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge bei Modellwaschwasser unterschiedlicher Zusammensetzung

Zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge

Hier ergaben sich die gleichen Resultate wie bei der elektrolytischen Klärungszeit (Abb. 18). In gleicher Weise können diese Ergebnisse mit dem Faktor 0,15 auch in die spezifische elektrische Arbeit in kWh/m³ umgerechnet werden. Dabei errechnet sich ein spezifischer elektrischer Arbeitsbereich von 1 bis 11 kWh/m³.

Je größer der Anteil an organischem Material im Modellwaschwasser ist, desto größer wird die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge, die in fällende Metallhydroxidflocken umgesetzt wird, und die pro m³ berechnete, spezifische elektrische Arbeit. Sind im Wasser sowohl organische, als auch anorganische Bestandteile enthalten, reduziert sich der elektrolytische Bedarf erheblich und ist eher mit dem für die Reinigung eines rein anorganisch zusammengesetzten Modellwaschwassers vergleichbar. Des Weiter-

ren ist zu dieser Versuchsreihe anzumerken, dass sich beim Elektrolyseprozess mit Modellwaschwasser aus 100 % Möhrens substanz sehr viel stark gefärbter, schmutziger Schaum an der Reaktoroberfläche bildete, sich jedoch sehr wenig Bodensatz absetzte. Mit zunehmender Möhrenkonzentration im Wasser färbte sich die geklärte Flüssigkeit intensiver rötlich. Auch bei dem 1 : 1,7 organisch/anorganisch gemischtem Modellwaschwasser mit höheren Feststoffkonzentrationen war das geklärte Wasser nach der elektrolytischen Behandlung rötlich. Das rein anorganische Modellwaschwasser hatte nach dem elektrolytischen Klärungsprozess einen sehr flockigen und lockeren Bodensatz, dafür kaum Schaum an der Oberfläche. Auch war der Zeitpunkt der Klärung nicht genau definierbar, da über längere Zeit nur eine rel. geringe Trübungsänderung stattfand.

6.2.2 CSB-Minderung von Modellwaschwasser unterschiedlicher Zusammensetzung in Abhängigkeit von den elektrolytischen Verfahrensparametern

Bei dieser Versuchsreihe wurde versucht, die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge sowohl durch Erhöhung der Elektrolysespannung, als auch durch Verdoppelung der notwendigen Klärungszeit bei einer Spannung zu erhöhen, um ihre Auswirkungen auf CSB-Minderung und spezifische elektrische Arbeit bei Modellwaschwasser mit unterschiedlicher organischer und anorganischer Zusammensetzung festzustellen.

CSB-Minderung in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration

Abbildung 19 verdeutlicht zunächst den linearen Zusammenhang zwischen Feststoffkonzentration und CSB-Wert sowohl in den unbehandelten, als auch in den elektrochemisch behandelten Modellwaschwässern. Des Weiteren zeigt sich, dass der Kläreffekt bei 5 V bzw. bei 15 V annähernd ähnlich war und dass eine Verdoppelung der Klärzeit zu einer geringfügig verbesserten CSB-Minderung führte.

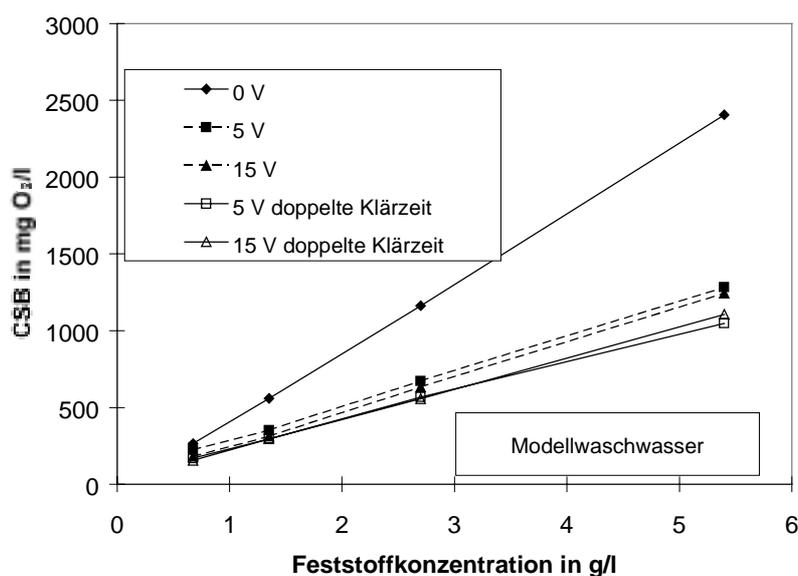


Abb. 19: Zusammenhang CSB-Minderung und Feststoffkonzentration von Modellwaschwasser - ohne und mit elektrochemischer Behandlung bei unterschiedlichen Spannungen und unterschiedlichen Klärungszeiten

Insgesamt muss festgehalten werden, dass eine elektrochemische Behandlung der Modellwaschwässer bis zur 95 %igen augenscheinlichen Klärung zu einer maximalen CSB-Reduzierung von ca. 48 % und die entsprechende elektrochemische Behandlung mit doppelter Klärzeit zu einer CSB-Reduzierung von 54 % führte.

Dies bedeutet beispielsweise bei einem Modellwaschwasser mit 5,4 g/l Feststoffkonzentration und einem Mischungsverhältnis Quarzmehl SP 13/ Möhrentrockenpulver 1 : 1,7, dass ein Rest-CSB bis zu 1000 mg/l, bzw. bei 2,7 g/l Feststoffkonzentration ein Rest-CSB von ca. 500 mg/l im Wasser verblieb.

CSB-Minderung in Abhängigkeit von der zur Klärung erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge

In **Abb. 20** wurden die prozentualen CSB-Reduktionswerte aller Modellwaschwässer - mit unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen - in Abhängigkeit zu der umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge gesetzt. Dabei können folgende Ergebnisse abgelesen werden:

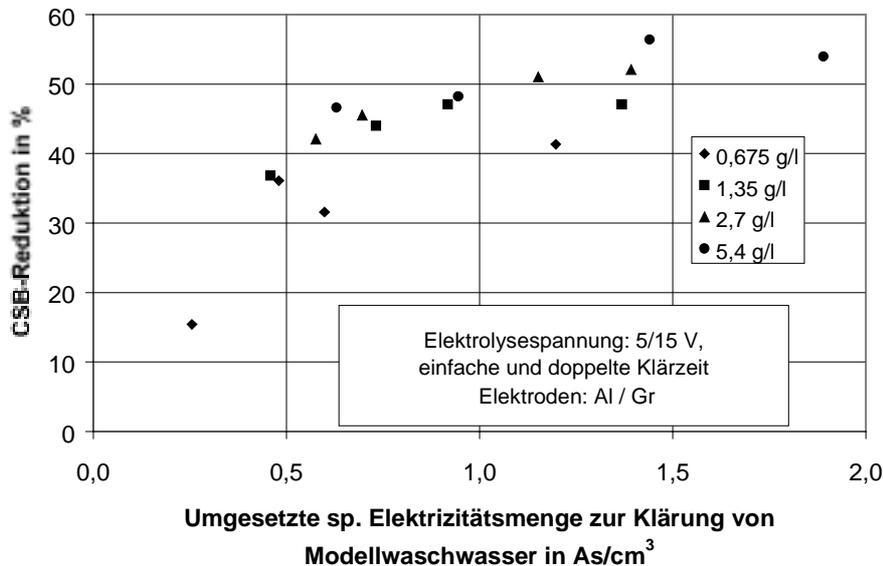


Abb. 20: Zusammenhang prozentuale CSB-Reduktion und umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge bei der elektrochemischen Klärung von Modellwaschwasser

- Je höher die spezifische Elektrizitätsmenge bei der elektrochemischen Behandlung, d.h. je mehr Metallhydroxidflocken umgesetzt wurden, desto mehr wurde der CSB-Wert im Wasser reduziert. Dies gilt für alle Feststoffkonzentrationen.
- Allerdings wurde eine maximale CSB-Reduktion von 55 % auch bei sehr hohen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmengen (über 1,5 As/cm³) bzw. sehr langen Klärzeiten nicht überschritten.

Spezifische elektrische Arbeit bei unterschiedlichen Spannungen und Klärzeiten

In **Tabelle 5** sind die Ergebnisse der spezifischen elektrischen Arbeit für die elektrochemische Behandlung des Modellwaschwassers (Möhrentrockensubstanz: Quarzmehl SP 13: 1 : 1,7) bei den Elektrolysespannungen von 5 und 15 V und den einfachen und doppelten

Klärzeiten dargestellt. Zum Vergleich sind die zur Klärung erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmengen und die CSB-Werte nach der Behandlung angegeben.

Tabelle 5: Ergebnisse der elektrochemischen Behandlung von Modellwaschwasser (1,7 g Quarzmehl SP 13 und 1g Möhrentrockensubstanz auf 1 l Wasser); Ausgangs-CSB: 1162 mg/l

Spannung (V)	Elektrolysezeit (min)	Erf. umg. sp. Elektrizitätsmenge (As/cm ³)	Sp.elektrische Arbeit (kWh/m ³)	CSB (mg/l)
5	12	0,58	0,80	673
5	24	1,15	1,60	569
15	4	0,69	2,90	633
15	8	1,39	5,80	557

Tabelle 5 zeigt exemplarisch für alle anderen Versuche mit unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen, dass mit zunehmender Prozesszeit und zunehmender Prozessspannung die spezifische elektrische Arbeit zur Klärung des gleichen Modellwaschwassers anstieg. Allerdings konnte durch längere Klärungszeiten bei geringen Spannungen, d.h. durch eine Überdosierung von Metallhydroxidflocken bzw. eine höhere umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge der Kläreffekt (CSB-Minderung) bei relativ geringer elektrischer Arbeit verbessert werden.

6.3 Diskussion

Die Versuche über den Einfluss der organischen und mineralischen Bestandteile auf die Verfahrensparameter der elektrochemischen Behandlung haben mehrere Aspekte deutlich gemacht:

- Der Anteil an organischer Substanz beeinflusst wesentlich die Elektrolysedauer bis zur gewünschten Klärung und damit die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge und spezifische elektrische Arbeit.
- Enthält das Modellwaschwasser zusätzlich anorganische Bestandteile, wie z. B. das Quarzmehl SP13, so kann der elektrolytische Leistungsaufwand bei gleicher Konzentration an organischen Bestandteilen um mehr als die Hälfte reduziert werden.
- Unabhängig von der Höhe der Konzentration der Feststoffe im Modellwaschwasser kann die Flüssigkeit elektrochemisch geklärt werden, d.h. alle kolloidalen Trübstoffe werden aus dem Wasser entfernt.
- Unabhängig von der Höhe der Konzentration der Möhrentrockensubstanz im verwendeten Modellwaschwasser kann nur ein maximaler Anteil von 55 % CSB aus dem Wasser entfernt werden. Bei Modellwaschwässern mit einer hohen Konzentration an Möhrens substanz bleibt im Wasser eine rötliche Verfärbung zurück (molekular gelöste Farbstoffe).
- Ein Zusammenhang zwischen CSB-Minderung und der zur Klärung erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge kann nachgewiesen werden. Die CSB-Reduktion ist jedoch auf einen bestimmten Wert begrenzt, so dass auch eine zusätzliche Erhöhung des Stroms durch verlängerte Elektrolysezeiten keine wesentliche Verbesserung der CSB-Minderung im Modellwaschwasser mit sich bringt.

- Kostengünstige Klärleistungen mit geringer spezifischer elektrischer Arbeit können am ehesten mit geringen Elektrolysespannungen und verlängerten Elektrolysezeiten erbracht werden.

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit dem theoretischen Teil dieser Arbeit. Sie offenbaren die Grenzen des elektrolytischen Reinigungsprozesses.

So wird deutlich, dass das zur Untersuchung des Elektrolyseprozesses verwendete Modellwaschwasser einen hohen Anteil an speziell aus der Möhre herrührenden, molekular gelösten Stoffen enthalten muss, der von den elektrolytisch erzeugten Metallhydroxiden nicht ausgeflockt werden kann.

Dies beweisen auch die rötliche Verfärbung des elektrolytisch geklärten Modellwaschwassers mit einem hohen Anteil an Möhrentrockensubstanz sowie die extreme Schwamm- und Schlamm- und der geringe Bodensatz.

Umgekehrt bewirkt das Quarzmehl SP 13 auf Grund seiner gegenüber der Möhrens- substanz hohen Dichte von $2,65 \text{ g/cm}^3$, dass sämtliche Fällungsprodukte des rein anorganischen Modellwaschwassers als voluminöser Bodensatz vorliegen. Der Umstand, dass zu Beginn des Klärungsprozesses nur erschwerte Klärung erkennbar ist, mag vermutlich daran liegen, dass das Quarzmehl in einem begrenzten Durchmesserbereich von 3 bis $40 \mu\text{m}$ vorliegt und demnach erst ab einer bestimmten Menge an Metallhydroxiden zur Ausfällung kommt.

Da das Möhrentrockenpulver im Gegensatz dazu in einem weiteren Durchmessergrößenbereich vorliegt (auch Partikelgrößen über $40 \mu\text{m}$), liegt die Vermutung nahe, dass die größeren Möhrenpartikel die Sedimentation der gleichmäßig kleinen Quarzmehlteilchen in Kombination mit den Metallhydroxidflocken beschleunigen.

Auch in der Literatur wird von guten Reinigungserfolgen mit kolloidalen organischen Stoffen berichtet: So beschreibt BEAUJEAN (1997), dass kolloidal auftretende Stärke im Abwasser aus der Papierproduktion mit einem Elektroflotationsverfahren nahezu zu 100 % entfernt werden kann, und zwar unabhängig von der Eingangskonzentration. Allerdings berichtet der Hersteller dieser Elektroflotationsanlagen (A.D.E.R. Firmenprospekt) auch von den Grenzen dieses Verfahrens: Demnach lassen sich Abwässer mit hohem BSB_5 -Gehalt und mit extrem hohen CSB-Werten, verursacht durch lösliche Verbindungen, nur schwer behandeln. Auch LEONHARD (1981) empfiehlt das elektrochemische Verfahren besonders für Abwässer mit vorwiegend kolloidalen Wasserinhaltsstoffen.

Infolgedessen bewirkt der Elektrolyseprozess beim Modellwaschwasser im Vergleich zur natürlichen Sedimentation folgende Reinigungsleistung:

- Die kolloidalen Trübstoffe werden - unabhängig von Konzentration und Zusammensetzung (anorganisch/organisch) - mehr oder weniger vollständig aus dem Wasser entfernt und dies im Vergleich zur natürlichen Sedimentation im Minutenbereich.
- Während bei der natürlichen Sedimentation des Modellwaschwassers eine CSB-Minderung von ca. 40 % eintritt (**Kap. 5.2.5.**), kann durch den elektrolytischen Prozess

eine zusätzliche Minderung von max. 15 % erfolgen. Dieser ist dann aber - auch durch Steigerung der umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge, z. B. durch extrem erhöhte Elektrolysezeiten bei konstanter Spannung - nicht stärker herabzusetzen. Demnach wird durch den elektrolytischen Prozess immer nur der gleiche Durchmesserbereich der Schmutzteilchen aus dem Wasser entfernt. Der Anteil der Schmutzfracht mit den Durchmessergrößen für echt gelöste Teilchen kleiner ca. 100 nm (0,1 μm) wird nicht erfasst und bleibt im Wasser gelöst, unabhängig von der Höhe der Konzentration des Möhrentrockenpulvers im Wasser. Der kolloidale, sog. korpuskulare CSB wird dagegen aus dem Wasser entfernt.

Auch LEONHARD (1981) berichtet von elektrochemischen Klärleistungen bei verschiedenen Industrieabwässern, wie Molkerei- und Schlachthofabwässer, die je nach Zusammensetzung des Wassers nur eine begrenzte CSB-Abbaurrate erreichen. Auch eine Verlängerung der Behandlungszeiten bringt dabei keine Steigerung der CSB-Abbauraten.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse ist in den folgenden Arbeitsabschnitten eine Untersuchung von Praxiswaschwasser bezüglich der chemischen Zusammensetzung und des erforderlichen elektrolytischen Klärungsbedarf vorgesehen zur Optimierung der Prozessparameter für den Betrieb des Durchlauf-Reaktors.

Aufgrund der Kostenfrage ist es dabei sinnvoll, die elektrochemische Reinigung von Gemüsewaschwasser mit kleinen Spannungen und verlängerten Elektrolysezeiten durchzuführen. Auch die vorgestellten Beispiele in der Literatur arbeiten mit geringen Elektrolyse- spannungen (vergleiche **Tabelle 3**).

7. Einfluss der elektrolytischen Behandlung auf die Hygienisierung von Gemüsewaschwasser

Ein wesentlicher Anspruch an wiederaufbereitetes Gemüsewaschwasser ist ein geringer mikrobieller Keimgehalt. Damit soll eine Infektion des Gemüses bei der Wäsche durch das aufbereitete, geklärte Waschwasser vermieden werden.

In einer Versuchsreihe sollte nun getestet werden, inwieweit die elektrolytische Behandlung zu einer Reduzierung der Lebendkeimzahl führt.

Da speziell die direkte Wirkung des elektrischen Stroms auf die Mikroorganismen untersucht werden sollte, wurden sowohl während als auch nach dem elektrochemischen Prozess Proben von dem mit Mikroorganismen angereicherten Modellwaschwasser entnommen und auf ihren Gehalt an Lebendkeimzahlen untersucht. Des Weiteren sollte untersucht werden, inwieweit sich die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge und die zur Reduzierung einer definierten Lebendkeimzahl erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge mengenmäßig unterscheiden.

7.1 Versuchsdurchführung

Das Modellwaschwasser (1,7 g Quarzmehl SP13 und 1 g Möhrentrockensubstanz pro 1 l Wasser) wurde autoklaviert und mit zwei unterschiedlichen Mikroorganismenkulturen versetzt. Dabei wurde jeweils ein Ausgangskeimgehalt von ca. 10^7 KBE/ml eingestellt, da dies der durchschnittlichen Keimbelastung von Praxiswaschwasser entspricht.

Die folgenden Modellwaschwässer wurden elektrochemisch behandelt:

- autoklaviertes Modellwaschwasser mit 5 g/l Trockenhefe (Dr. OETKER) (*Saccharomyces cerevisiae*) (durchschnittliche Zellengröße je nach Sprossungszustand: ca. 10 µm)
- autoklaviertes Modellwaschwasser mit ca 10 ml/l *Enterococcus faecium*, ATB-Nr. 4 (durchschnittliche Zellengröße: < 2 µm (0,8 bis 1 µm))

Bei der elektrochemischen Behandlung wurden die Ergebnisse von **Kap. 5** bezüglich der maßgeblichen Wirkung der umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge auf die Reinigungsleistung berücksichtigt. Um steigende spezifische Elektrizitätsmengen aus Strom und Zeit einzustellen, wurden folgende Parameter gewählt:

- Elektrolysespannung: 6 , 10 bzw. 15 V
- Elektrolysedauer: bei 6 V zwischen 5 und 30 min
bei 10 bzw. 15 V zwischen 1,5 und 15 min
- Elektrodenkombinationen: Chromstahl/Graphit (XSt/Gr)
Aluminium/Graphit (Al/Gr)
Aluminium/Chromstahl (Al/XSt)
Aluminium/Eisen (Al/Fe)
Eisen/Eisen (Fe/Fe)

Die Chromstahl/Graphit-Elektrodenkombination wurde verwendet, um den fallenden Einfluss der Metallhydroxidflocken, die durch den Elektrolyseprozess freiwerden, auszuschließen und nur die Wirkung des elektrischen Stroms zu überprüfen. Die Proben wurden im Abstand von ca. 5 Minuten während des Elektrolyseprozesses gezogen, um die Abtötungsleistung der Elektrolyse auf die Mikroorganismen zu untersuchen.

Des Weiteren wurde die Klärleistung des Elektrolyseprozesses auf das durch die Mikroorganismen zusätzlich getrübe Modellwaschwasser untersucht. Das mit Hefezellen bzw. Bakterien versetzte Modellwaschwasser wurde im Vergleich mit unverändertem Modellwaschwasser (nicht mit Keimen beimpft) bis zur visuellen Klärung elektrolytisch behandelt, die Keimbelastungen sowie die Inhaltstoffe (TS, CSB) in den drei Wässern vor und nach dem Prozess analysiert und die Trübung in den geklärten Wässern verglichen. Die Trübung wurde mit dem Trübungsmessgerät gemessen. Für diesen Versuch wurde die Elektrodenkombination Aluminium-Chromstahl gewählt.

7.2 Versuchsergebnisse

7.2.1 Einfluss der umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge auf die Lebendkeimzahlreduzierung von *Saccharomyces cerevisiae* und *Enterococcus faecium*

Die beim Elektrolyseprozess umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge wirkt sich folgendermaßen auf die Reduzierung der Lebendkeimzahl in Modellwaschwässern aus (**Abb. 21**):

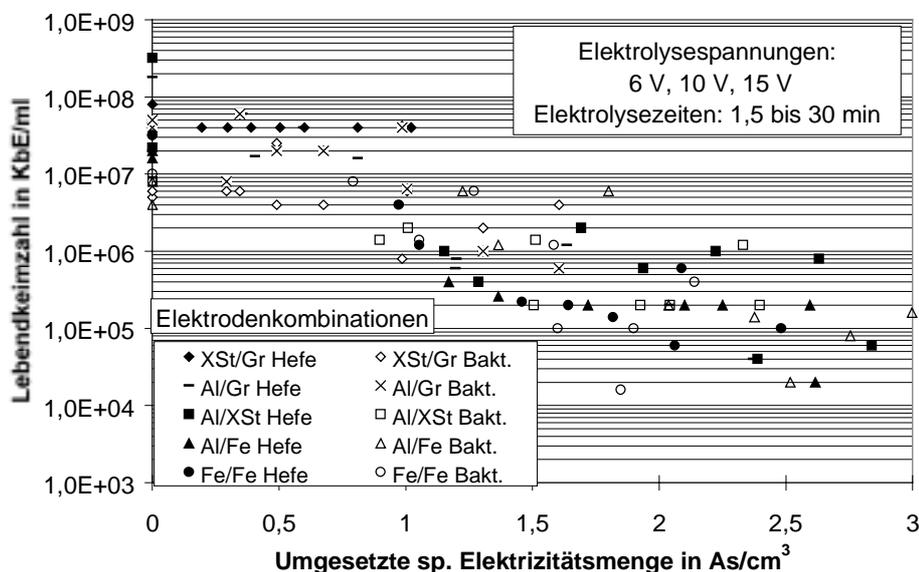


Abb. 21: Zusammenhang Lebendkeimzahlgehalt im Modellwaschwasser, versetzt mit Hefe- und Bakterienzellen, und umgesetzter spezifischer Elektrizitätsmenge beim Elektrolyseprozess

- Durch eine Steigerung der beim Elektrolyseprozess umgesetzten Elektrizitätsmenge konnte der Lebendkeimzahlgehalt von Modellwaschwässern, die mit Hefezellen bzw. mit Bakterienzellen versetzt sind, reduziert werden.

- Die größeren Hefezellen (ca. 10 μm) wurden dabei schon mit geringeren umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmengen in ihrer Lebendkeimzahl reduziert als die kleineren Bakterienzellen (ca. 2 μm).
- Die mit der Elektrodenkombination XSt/Gr beim Elektrolyseprozess umgesetzten Elektrizitätsmengen reichten nicht aus, die Lebendkeimzahlen von Hefe und Bakterien relevant zu reduzieren. Allerdings wurden bei diesen Versuchen nur geringe Elektrizitätsmengen aufgrund der geringen Stromdichte bei dieser Elektrodenkombination und relativ kurzer Elektrolysezeiten umgesetzt.
- Mit den Elektrodenkombinationen Al/XSt und Al/Fe wurden bei entsprechender Wahl der Elektrolysezeiten die höchsten Keimzahlreduzierungen erreicht.
- Prinzipiell kam es bei den getesteten umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmengen zu Keimzahlreduzierungen im Modellwasser bei Hefen um durchschnittlich 3 Zehnerpotenzen, bei *Enterococcus faecium* um durchschnittlich 2 Zehnerpotenzen.

Abb. 22 veranschaulicht nochmals dieses Ergebnis: ab 1,5 As/cm^3 umgesetzter spezifischer Elektrizitätsmenge wurden die Hefekeime um 99 %, d.h. 2 Zehnerpotenzen, und ab 2,0 As/cm^3 um 99,9 %, d.h. 3 Zehnerpotenzen in ihrem Lebendkeimgehalt reduziert. Ab 2,0 As/cm^3 wurden die *Enterococcus*bakterien um 95 bis 99 %, d.h. 2 Zehnerpotenzen, in ihrer Lebendkeimzahl reduziert.

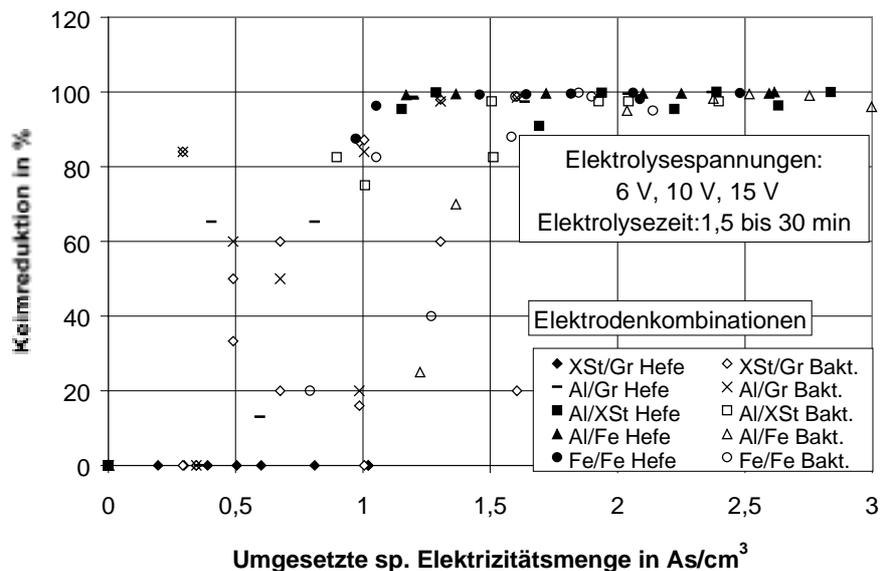


Abb. 22: Zusammenhang prozentuale Keimreduktion im Modellwaschwasser, versetzt mit Hefe- und Bakterienkeimen und umgesetzter spezifischer Elektrizitätsmenge beim Elektrolyseprozess

Nochmals zur Verdeutlichung: diese Ergebnisse wurden unabhängig vom Kläreffekt des Elektrolyseprozesses genommen. Sie sagen somit aus, dass eine definierte beim Elektrolyseprozess umgesetzte Elektrizitätsmenge die lebenden Mikroorganismen um 95 bis 99 % verringert.

7.2.2 Einfluss der zur Klärung erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge auf die Reduzierung der Lebendkeimzahl in mit unterschiedlichen Keimen versetzten Modellwaschwassern

Wie bereits erwähnt, wurde bei der Durchführung der Versuche unter 7.2.1 allein auf die Reduzierung der Lebendkeimzahl durch die Einwirkung unterschiedlicher umgesetzter Elektrizitätsmengen beim Elektrolyseprozess geachtet. Dabei wurde mit unterschiedlichen Stromdichten, produziert von unterschiedlichen Elektrodenkombinationen und vorher festgelegten Elektrolysezeiten gearbeitet

Deshalb wurde nun der Einfluss der zur Klärung erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge auf die Reduzierung der Lebendkeimzahl untersucht. Das Modellwaschwasser wurde mit Hefezellen bzw. Bakterien versetzt und im Batchversuch solange elektrolytisch behandelt, bis eine Klärung visuell erkennbar war. Zum Vergleich wurde unverändertes Modellwaschwasser (nicht mit Keimen beimpft) bis zur visuellen Klärung elektrolytisch behandelt. Die Keimbelastungen sowie die Inhaltstoffe in den drei Wässern wurden vor und nach dem Prozess analysiert und die Trübung in den geklärten Wässern verglichen. Der Versuch wurde mit einer Aluminium/Chromstahl-Elektrodenkombination bei 5 V durchgeführt. Die Trübung wurde mit dem Trübungsmessgerät gemessen. **Tabelle 6** verdeutlicht die Versuchsergebnisse:

Tabelle 6: Einfluss von Mikroorganismen auf das Klärverhalten von Modellwaschwasser, elektrolysiert im Batchverfahren

	sp. El. Menge (As/cm ³)	Trübung nach 20' (TE/F)	LKZ		TS		CSB	
			vor Elektrolyse (KbE/ml)	nach Elektrolyse (KbE/ml)	vor Elektrolyse (mg/l)	nach Elektrolyse (mg/l)	vor Elektrolyse (mg/l)	nach Elektrolyse (mg/l)
Modellwaschwasser m. Hefe	2,39	25,91	1,00E+08	4,20E+05	7000	1767	6674	1198
Modellwaschwasser m. Bak.	1,96	22,93	6,00E+06	7,33E+05	3367	1600	4893	1468
Modellwaschwasser	0,65	20,42	keine Werte	keine Werte	3200	910	1126	557

- Der Bedarf an zur Klärung erforderlicher umgesetzter spezifischer Elektrizitätsmenge erhöhte sich im Modellwaschwasser beträchtlich, wenn Mikroorganismen in hoher Konzentration zum Wasser zugegeben wurden.
- Nach der Klärung hatten die drei unterschiedlichen Modellwaschwasser eine ähnliche Resttrübung; das mit Hefezellen versetzte Wasser war geringfügig trüber als die Modellwaschwässer mit bzw. ohne Bakterien.
- Durch die zugefügten Elektrizitätsmengen wurden die Lebendkeimzahl des Hefemodellwaschwassers um etwa 3 Zehnerpotenzen sowie die des Bakterienmodellwaschwassers um etwa 1 Zehnerpotenz reduziert.
- Aufgrund der Größe der Hefezellen hatte das Modellwaschwasser mit Hefe vor der Klärung eine rel. hohe Trockensubstanz und einen sehr hohen CSB-Wert; das mit Bakterien

versetzte Modellwaschwasser hatte im ungeklärten Zustand im Vergleich zum reinen Modellwaschwasser aufgrund der geringeren Größe der Bakterienzellen nur eine geringfügig höhere Trockenmasse, jedoch einen sehr viel höheren CSB-Wert.

- Nach der elektrolytischen Klärung verblieben in den mit Mikroorganismen versetzten Wässern höhere Trockensubstanzen und höhere CSB-Werte als im reinen Modellwaschwasser. Dabei zeigt sich aufgrund des höheren CSB-Wertes in dem mit Bakterien versetztem Wasser im Vergleich zum Hefemodellwasser, dass mehr Bakterien nach der Klärung im Wasser zurückblieben als Hefezellen.

7.3 Diskussion

Die Untersuchungen über den Einfluss einer elektrochemischen Behandlung auf den Lebendkeimzahlgehalt in Gemüsewaschwasser haben zusammengefasst folgendes gezeigt:

- Eine deutliche Reduzierung der Lebendkeimzahlen von Hefe- und Bakterienkulturen durch eine elektrochemische Behandlung ist gegeben. Eine vollständige Reduzierung der Keime ist jedoch nicht gelungen.
- Die Hefezellen werden durch entsprechend hohe elektrochemische Behandlung im Lebendkeimzahlgehalt stärker reduziert (3 Zehnerpotenzen) als die Bakterien (2 Zehnerpotenzen).
- Im Vergleich zur Klärung von Modellwaschwasser ohne Mikroorganismen ist der Bedarf an umgesetzter spezifischer Elektrizitätsmenge bzw. elektrischer Arbeit für die Klärung von Modellwaschwasser mit Hefe- und Enterokokkuszellen um das 3- bis 4fache erhöht.
- Gute Klärungs- und Keimreduzierungergebnisse wurden mit der Al/XSt und der Al/Fe Elektrodenkombination erzielt; bei der Fe/Fe-Elektrodenkombination wirkt sich die pH-Wert-Erhöhung im elektrochemisch behandelten Wasser für die weitere Nutzung bzw. das Einleiten in Abwassersysteme nachteilig aus.
- Je höher die mikrobielle Keimbelastung in einem Modellwaschwasser ist, desto größer wird der elektrolytische Bedarf an Elektrizität zur Klärung.
- Hefezellen können aufgrund ihrer Größe mit entsprechendem Energieeinsatz rel. leicht aus dem Wasser entfernt werden; Bakterien können nur bedingt aus dem Abwasser entfernt werden, insbesondere wenn die zur Klärung eines Gemüsewaschwassers angewandte Elektrizitätsmenge nur der zur visuellen Klärung erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge entspricht.
- Hohe CSB-Werte können unter Umständen ein Hinweis auf erhöhte mikrobielle Keimbelastung sein.

In der Literatur gibt es diverse Angaben über mikrobielle Keimreduktionen durch elektrische bzw. elektrochemische Behandlungen:

ARNDT (1981) berichtet über gute Eliminierungsleistungen elektrochemischer Abwasserreinigungsverfahren mit Opferanoden aus Eisen und Aluminium; dabei kommt er zu dem Ergebnis, dass eine Zentrifugation nach der elektrochemischen Behandlung die Keimreduktion gegenüber der Elektrolyse mit anschließender Sedimentation noch erhöht.

Bei der von ihm vorgestellten Elektrolyse im Durchflussverfahren (Stromdichte der Aluminiumanode 120 A/m^2 , Stromdichte der Eisenanode 70 A/m^2 , Durchflussgeschwindigkeit 100 ml/min und el. Arbeit 1 kWh/m^3) wurden Keimreduktionen bei psychrophilen und kolidformen Keimen und Enterokokken von 93 bis 97 % bzw. ein bis zwei Zehnerpotenzen erreicht. Je geringer die Durchflussgeschwindigkeit gewählt wurde, desto höher lag die Reduktionsrate. Enterokokken, die nur in einer geringen Anzahl (1-2 Zehnerpotenzen) im Wasser vorhanden waren, wurden vollständig entfernt.

Im Vergleich dieser Ergebnisse mit den eigenen Versuchen ist festzustellen, dass hier durch die relativ hohen Durchflussgeschwindigkeiten insgesamt eine geringere umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge auf die Keime einwirken konnte und dass es deshalb zu der geringeren Reduktionsrate kommt.

Ohne genauere Angaben über die Höhe des elektrochemischen Leistungsbedarfs zu machen, geben KALISCH et al. (1970) Reduktionsraten von 99 bis 100 % , d.h. 2 bis 4 Zehnerpotenzen, bei der Reduktion von Enterobacteriaceae, E.coli und Enterokokken in gesiebter, verdünnter frischer und länger gelagerter Schweinegülle (Keimzahl vor der Behandlung 10^4 bis 10^5 KbE/ml) an. Die Reduktionsrate der Gesamtlebendkeimzahl, die bei 10^7 KbE/ml in der unbehandelten Schweinegülle liegt, ist mit 58,6 bzw. 87,6 % relativ gering.

Über Abtötungseffekte von pulsierenden elektrischen Feldern (PEF- pulsed electric fields) auf Suspensionen verschiedener Bakterien, Hefen und Sporen in Pufferlösungen und Nahrungsmitteln berichten GRAHL und MÄRKL (1996). Dieses Verfahren, das durch hohe elektrische Impulse die Permeabilität der mikrobiellen Zellen heraufsetzt, indem Poren in den Zellwänden entstehen, ist nicht direkt mit dem elektrolytischen Verfahren vergleichbar, das Partikel ab einer bestimmten Größe durch Umwandlung von elektrischer Energie zur Ausfällung bringt. Dennoch fließt bei beiden Verfahren Strom, wenn auch in unterschiedlicher Höhe; und es finden sich einige parallele Ergebnisse:

Wie bei der Elektrolyse hängt die Abtötung der vegetativen Zellen von der Stärke des elektrischen Feldes der Einzelimpulse und der Behandlungszeit (Anzahl der Impulse mal Zeit) ab. Durch entsprechende Anwendung der PEF kann die Zahl der vegetativen Zellen um bis zu vier Zehnerpotenzen reduziert werden. Endo- und Ascosporen werden dagegen nicht in so großem Ausmaß abgetötet.

Für jeden Zelltyp konnte eine spezifische kritische Feldstärke und spezifische kritische Behandlungszeit bestimmt werden. Dabei wurde nachgewiesen, dass Zellen mit großem Durchmesser z. B. Hefezellen, bei niedrigeren elektrischen Feldstärken abgetötet werden als Zellen mit kleinem Durchmesser, wie beispielsweise Bakterienzellen. Dieses Ergebnis entspricht in etwa den eigenen Versuchsergebnissen.

Ob allerdings die Zellen bei der Elektrolyse durch den elektrischen Strom ähnlich wie bei der PEF durch eine poröse Zellmembran zerstört werden, ist nicht untersucht worden. Bei

der elektrischen Behandlung der PEF zerplatzen die Zellen nicht etwa, sondern es konnte nachgewiesen werden, dass kleine Zellkomponenten aus der Zellmembran freiwerden. Dieses bedeutet andererseits, dass auch durch PEF keine vollständige Abtötung der vegetativen Zellen erreicht werden kann.

Ganz andere Ergebnisse erbrachten die Untersuchungen von BARTL und LEHMKUHL (1995), die die Wirkung des elektrischen Stroms bei der Phosphorelimination in Kläranlagen sowohl elektrolytisch als auch als Anregung der mikrobiellen Tätigkeit nutzten. Auch sie berufen sich darauf, dass allein durch Erzeugen und Anlegen eines äußeren elektrischen oder magnetischen Feldes Potentialänderungen an/in der Zelle auftreten, die z. B. im Rahmen der Erregungsübertragung zelluläre und membranöse Transportvorgänge beschleunigen und stoffliche Kreisläufe aktivieren. Gleichzeitig wird aber auch der passive Durchgang durch die Permeabilitätsänderung der Grenzflächen in beiden Richtungen (in die Zelle, aus der Zelle) gefördert. Leider werden keine exakten Ergebnisse über die Höhe der Stromanwendung gegeben; aber für kleine biologische Belebungsanlagen wird die elektrolytische Phosphorelimination empfohlen.

Aus einem Review über die Effekte der Elektrizität auf Mikroorganismen ziehen PALANIAPPAN et al (1990) die Schlussfolgerung, dass sowohl mechanische als auch chemische Effekte des elektrischen Stroms zu einer Keimabtötung führen. Zu den mechanischen Effekten sind die Zellwandzerstörungen durch elektrische Impulse (PEF - hohe Spannungen, kurze Zeiten) zu rechnen. Für die Elektrolyse kommen dabei wohl eher die chemischen Effekte in Betracht. Die Bildung reiner Sauerstoff-, Hydrogen-, Hydroxyl- und Hydroperoxyradikale - in Verbindung mit den Metallionen der Elektroden - werden in dieser Literaturrecherche als Grund für den mikrobiellen Tod angeführt. Des Weiteren wird vermutet, dass durch Oxidationsvorgänge Enzyme im Stoffwechsel der Mikroorganismen inaktiviert werden. Festgestellt wurde zudem die Tatsache, dass mit zunehmender Keimzahl der Abtötungseffekt des elektrischen Stroms zurückgeht. Allerdings wird resümiert, dass in diesem Bereich noch ein weiterer Forschungsbedarf besteht.

Grundsätzlich werden mit den Ergebnissen der Literaturrecherche die eigenen Ergebnisse bestätigt. Insgesamt kann die Vermutung angestellt werden, dass sich der elektrische Strom sowohl förderlich auf das Bakterienwachstum, als auch effektiv bei der Eliminierung von Mikroorganismen auswirken kann; dies hängt im wesentlichen von der Elektrizitätsmenge und weiteren elektrischen Parametern ab.

Grundsätzlich ist bei der Hygienisierung von Gemüsewaschwasser zu beachten, dass nicht alle Keime im wiederaufbereiteten Washwasser eine Infektionsquelle für das zu waschende Gemüse darstellen. Das Gemüse ist von Natur aus mit einer hohen Keimzahl von 10^6 bis 10^7 KBE/cm² belastet; wesentlich bei der mikrobiellen Keimreduzierung sind demnach nur die hygienisch bedenklichen Keime.

Bei der elektrolytischen Klärung von Praxiswaschwasser muss deshalb verstärkt auf die Lebendkeimzahl hygienisch bedenklicher Keime vor und nach der elektrolytischen Behandlung geachtet werden.

8. Konstruktion und Aufbau des kontinuierlich arbeitenden Laborreaktors

In der Vorbereitungsphase zum Aufbau des kontinuierlichen Laborreaktors wurden eine Vielzahl von Versuchen durchgeführt. Dabei wurden die in **Kap. 4.1.1** vorgestellten, diskontinuierlichen und kontinuierlichen Laborreaktoren eingesetzt. Der kontinuierlich arbeitende Laborreaktor war dabei zunächst so aufgebaut, dass er eine große Variation von Einstellungsparametern gewährleistete. Erst nach Auswertung der Voruntersuchungen wurden die Betriebsbedingungen für den Labordurchflussreaktor zur Klärung von Praxisgemüsewaschwasser festgelegt.

8.1 Versuche zur optimalen Dimensionierung einer kontinuierlichen Anlage

Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen auf, welche Parameter bei der Konzeption und Dimensionierung einer kontinuierlichen Durchflussanlage besonders zu berücksichtigen sind.

8.1.1 Übertragbarkeit Batch–Röhre–Durchflussanlage

Als eine der ersten Fragen sollte geklärt werden, ob die im Batchversuch zur Klärung des Schmutzwassers erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge auch für die Klärung dieses Wassers im Durchflussverfahren ausreichend ist. Dazu wurden unterschiedliche Modellwaschwässer und Gemüsewaschwässer aus der Praxis in unterschiedlichen Ausgangsmengen sowohl im Batchverfahren (Glasgefäß) als auch im Durchflussverfahren elektrolytisch geklärt. Ausgangspunkt waren die Versuche im Becherglas: Die Waschwässer wurden mit einem bei 5 V aus der 9 cm² großen Elektrodenfläche fließenden Strom solange elektrolytisch behandelt, bis eine subjektive, visuelle Klärung erkennbar war. Die sich einstellende Klarheit der Flüssigkeit wurde nach Absetzen der Flocken nach 20 min mit einem Trübungsmessgerät objektiv ermittelt.

Anschließend wurde die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge KEM gemäß Gleichung (6) aus dem Produkt von Strom und Zeit pro definierter Flüssigkeitsmenge bzw. Reaktorvolumen V berechnet. Die spezifische Flüssigkeitsmenge bezieht sich beim Batchversuch auf das Versuchsvolumen im Becherglas (V_{Batch}) bzw. beim Durchflussversuch auf den Inhalt des Reaktorvolumens ($V_{\text{Durchfluss}}$).

$$KEM = \frac{I_{\text{Batch}} \cdot t_{\text{Batch}}}{V_{\text{Batch}}} = \frac{I_{\text{Durchfluss}} \cdot t_{\text{Durchfluss}}}{V_{\text{Durchfluss}}} \quad (8)$$

KEM	zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge in As/cm ³
I	Strommenge in A
t	Elektrolysedauer in s
V	Reaktorvolumen in cm ³

Aus dem beim Batchversuch resultierenden Betrag für die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge und der Verweilzeit im Durchfluss-Reaktor, die durch die Abmessungen der Anlage (Volumen des Reaktors) und die Durchflussgeschwindigkeit (Verweilzeit im Reaktor der Durchflussanlage) festgelegt war, wurde unter Berücksichtigung

der spezifischen Flüssigkeitsvolumen die erforderliche Höhe des Stroms im Durchflussreaktor bestimmt.

Um die Klärerergebnisse im Durchflussverfahren gegenüber dem Batchverfahren geringfügig zu verbessern, wurde die spezifische Elektrizitätsmenge durch Anhebung des Stroms in der Durchflussanlage etwas erhöht. Die daraus resultierende Elektrolysespannung und die anderen Parameter wurden aufgezeichnet und die Trübung der geklärten Flüssigkeit mit dem Trübungsphotometer bestimmt. Die in Batch und Durchfluss geklärten Flüssigkeiten wurden anschließend chemisch untersucht. **Tabelle 7** zeigt stellvertretend für viele weitere Versuche ein Versuchsprotokoll für die Klärung eines Möhrenwaschwassers im Durchfluss- und Batchverfahren.

Tabelle 7: Versuchsprotokoll zur elektrolytischen Klärung von Praxismöhrenwaschwasser im Batch- und Durchflussverfahren (Im Durchflussverfahren wurde die spezifische Elektrizitätsmenge durch Anhebung des Stroms von errechneten 0,52 A auf 0,6 A erhöht.)

Praxis-Möhren-Waschw.	Spannung (V)	Strom (A)	Stromdichte (A/m ²)	E-Dauer (min)	sp.Elekt.-menge (As/cm ³)	Elektr. Arbeit (kWh/m ³)	Trübung n. 20'/ 25'	Elektr.-fläche (cm ²)
Batch (600 ml)	5,5	0,078	87	45 (2,1 l:157,5')	0,35	0,54	20,92	9
Durchfluss (v = 0,09 l/min=2,1 l)	1,6	0,6	16	23,3	0,40	0,17	7,83	390

Die elektrischen Werte im Batch und Durchflussversuch – ausgehend von den zuvor festgelegten spezifischen Elektrizitätsmengen – variierten weitgehend. Aufgrund der 43,3 mal größeren Elektrodenfläche der Durchflussanlage wurde im Vergleich zum Batch mit einer etwa ein Drittel geringeren Spannung und damit geringeren elektrischen Leistung in kürzerer Zeit (geringere elektrische Arbeit) eine niedrigere Endtrübung erreicht. Würde die Flüssigkeitsmenge des Reaktorvolumens (2,1 l) im Batchversuch geklärt werden, dann dauerte die elektrolytische Klärung dieser Flüssigkeitsmenge aufgrund der kleineren Elektrodenfläche 6,25 mal länger als beim Durchflussversuch. Das heißt, die Größe der Elektrodenfläche beeinflusst die Höhe des Stroms bei der Elektrolyse und damit die zur Klärung einer definierten Flüssigkeitsmenge erforderliche elektrische Arbeit.

Wie erwünscht, war die Klärwirkung der Elektrolyse bezogen auf die Reduzierung der Waschwasserinhaltsstoffe im Durchflussversuch etwas besser als beim Batchversuch aufgrund der höheren umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge (**Tabelle 8**).

52,6 % bzw. 55,3 % der gesamten Trockensubstanzanteile und 45,1 % bzw. 48,7 % der organischen Bestandteile (CSB) des Praxismöhrenwaschwassers wurden durch die elektrolytische Behandlung im Batch- und im Durchflussverfahren entfernt. Der Kläreffekt von Batch- und Durchflussverfahren war damit bei annähernd gleichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmengen gut vergleichbar.

Tabelle 8: Teilergebnisse der chemischen Untersuchung eines Praxismöhrenwaschwassers vor und nach der elektrolytischen Behandlung im Batch- und Durchflussverfahren mit annähernd gleichen spezifischen Elektrizitätsmengen

Praxis-Möhrenwaschw.	Trockenm.			CSB-Wert		
	vor d. Elektr. (mg/l)	nach d. Elektr. (mg/l)	Reduktion (%)	vor d. Elektr. (mg/l)	nach d. Elektr. (mg/l)	Reduktion (%)
Batch (600 ml)	1900	900	52,6	1422	781	45,1
Durchfl.(v=0,09 (min=2,1 l))	1900	850	55,3	1422	730	48,7

Des Weiteren wurde das Klärungsverhalten einer bei konstantem Strom elektrolytisch behandelten Flüssigkeit nach unterschiedlichen Elektrolyse-Zeiten untersucht und die resultierende Trübung mit dem Trübungsmessgerät gemessen. Um die Frage zu beantworten, inwieweit sich die Höhe der spezifischen umgesetzten Elektrizitätsmenge objektiv messbar auf den Trübungsgrad der geklärten Flüssigkeit auswirkt, wurde im 1,7 l fassenden diskontinuierlich arbeitenden Röhrenreaktor ein Modellwaschwasser mit konstantem Strom bei einer Elektrodenfläche von 135 cm² elektrolytisch behandelt. Das Modellwaschwasser war aus dem Abguss von suspendierter Bornimer Gartenerde, Möhrentrockenpulver und Leitungswasser hergestellt. Nach 12, 18, 28, 56 und 80 Minuten Elektrolysedauer wurden Proben gezogen und deren Trübung nach 20 Minuten Nachklärzeit mit dem Trübungsmessgerät gemessen.

Abbildung 23 zeigt den Zusammenhang zwischen der Trübung der Flüssigkeit und der Elektrolysedauer, die bei konstantem Strom der umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge gleichzusetzen ist.

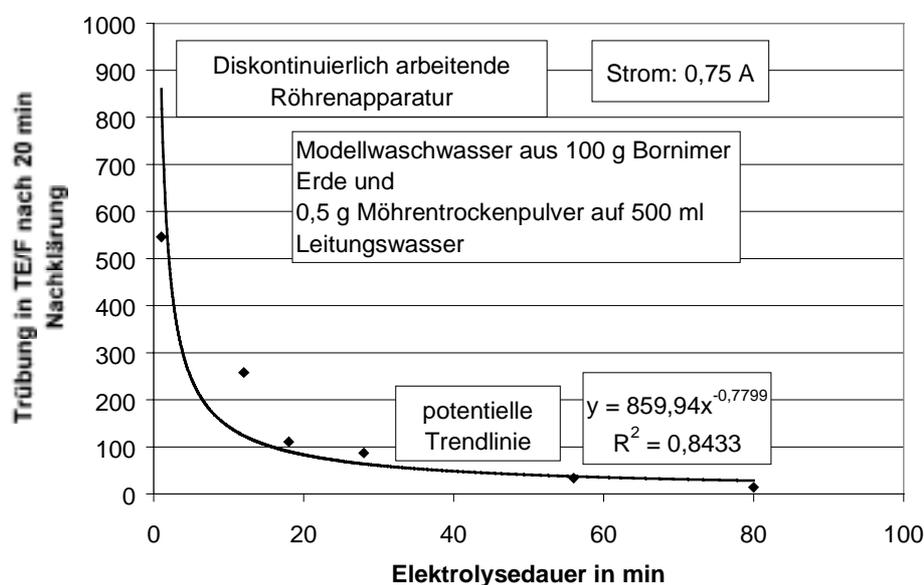


Abb. 23: Abhängigkeit der Trübung in einem geklärten Modellwaschwasser von der elektrolytischen Behandlungszeit bei konstantem Strom

Um eine akzeptable Klarheit der Flüssigkeit zu erhalten, muss eine gewisse spezifische Elektrizitätsmenge während der elektrolytischen Behandlung umgesetzt werden. Bei einem Trübungswert über 50 TE/F ist noch keine ausreichende Klarheit der Flüssigkeit erreicht; eine

Trübung lässt sich auch noch visuell mit dem Auge erkennen. Trübungswerte von elektrolytisch geklärten Flüssigkeiten unter 20 TE/F wurden bei diesen Versuchen als visuell klare Flüssigkeiten definiert und für ausreichend geklärt erklärt. Längere Elektrolysezeiten, die über die den gewünschten Trübungsgrad/Klärungsgrad bringenden Zeiten hinausgehen, führten nur zu einer relativ geringfügigen Verbesserung des Trübungsgrades bei höheren umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmengen und höherer elektrischer Arbeit.

Fasst man die Ergebnisse aus diesen Versuchen zusammen, so lässt sich folgendes feststellen:

- Wesentliche Bezugsgröße zur elektrolytischen Klärung einer Flüssigkeit ist die umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge, das Produkt aus Elektrolysedauer und Strom bezogen auf eine Flüssigkeitsmenge. Gemäß dem *Faraday'schen Gesetz* (vergleiche Gleichung (8)) bewirkt der während einer Zeitspanne fließende Strom das Freiwerden einer definierten Menge von Aluminiumhydroxidflocken, die die kolloidalen Schmutzpartikel einer Flüssigkeitsmenge binden und zur Ausflockung bringen.
- Um ausreichend geklärte (visuell klare) Flüssigkeiten durch die Elektrolyse zu erhalten, ist eine spezifische Mindestelektrizitätsmenge vorzusehen. Trübungswerte unter 20 TE/F sind dabei im elektrolytisch geklärten Wasser anzustreben.
- Je größer die elektrolytisch behandelte Flüssigkeitsmenge ist, desto länger muss die Elektrolysedauer bzw. desto höher muss der Strom sein bei konstanter umgesetzter spezifischer Elektrizitätsmenge. Bei dreifachem Flüssigkeitsvolumen verdreifachte sich beispielsweise die Elektrolysedauer im Batchversuch.
- Die zur Klärung eines in Menge und Zusammensetzung definierten Gemüsewaschwassers erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge ist konstant, egal ob das Gemüsewaschwasser im Batch oder im Durchflussverfahren elektrolytisch behandelt wird. Die Elektrizitätsmenge, die zur Klärung einer Flüssigkeitsmenge im Batchmaßstab erforderlich ist, kann unter Berücksichtigung der Abmessungen der größeren Anlage auf die einzustellenden elektrischen Werte übertragen werden und führt auch im größeren Maßstab zu einem ähnlichen Kläreffekt in der zu klärenden Flüssigkeit (entsprechende TS- und CSB-Reduktion in Batch und Durchflussverfahren).
- Je größer die Elektrodenfläche ist, desto geringer kann die den Strom liefernde Elektrolysespannung und somit die elektrische Leistung/Arbeit sein.

8.1.2 Einfluss einer Belüftung auf den Klärprozess (Klärverhalten, Schaumbildung, Schwimmschlamm)

Die Einführung einer zusätzlichen Belüftung während der Elektrolyse ging von zwei Überlegungen aus:

Zum einen sollte der Klärungseffekt der Elektrolyse durch eine gezielte Durchmischung der zu klärenden Flüssigkeit gesteigert werden. In einer gut durchmischten Flüssigkeit vergrößert sich die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßens der freiwerdenden Aluminiumhydroxidflocken mit den Schmutzpartikeln und damit ein Ausflocken. Zum anderen haben Luftblasen an sich eine abwasserreinigende Wirkung, da sie Schmutzpartikel aufgrund ihrer hydrophoben Natur an ihrer Oberfläche adsorbieren können (METZNER, G. 1978).

Ein Luftstrom wurde mit Hilfe einer Laborschlauchpumpe in den diskontinuierlich arbeitenden Röhrenreaktor sowie in die kontinuierlich arbeitende Durchflussanlage eingebracht. In

der diskontinuierlichen Elektrolyseröhre wurde die Belüftung mit unterschiedlich langen Zeiten (6 min bis 28 min, max. 42 min) vor, während und nach der Elektrolyse durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Flotation nach der Elektrolyse am ungünstigsten auf den Kläreffekt auswirkte:

Die durch die Elektrolyse entstandenen Schmutzpartikel-Aluminiumhydroxidflocken wurden nämlich teilweise durch den Luftstrom wieder auseinandergerissen. Es kam nach der Elektrolyse zu verlängerten Sedimentationszeiten. Deshalb wurde in der Durchflussanlage auf eine Belüftung nach der Elektrolyse verzichtet, da hier die Kapazität des Schrägklärers auf eine gewisse Sedimentationszeit begrenzt ist (bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 0,1 l/min auf 25 min im Schrägklärer).

Der positive Einfluss der Belüftung im diskontinuierlichen Röhrenreaktor in Form verkürzter elektrolytischer Klärzeiten bzw. verbesserter Klärleistungen in Trübung und Gehalt an Inhaltsstoffen konnte bei der kontinuierlichen Durchflussanlage nicht bestätigt werden. **Tabelle 9** zeigt am Beispiel von drei unterschiedlichen Gemüsewaschwässern den elektrolytischen Kläreffekt der Durchflussanlage mit bzw. ohne Belüftung auf die Trübung im geklärten Zustand sowie die chemische Zusammensetzung der Waschwasser vor und nach der Klärung, dabei lassen sich kaum Unterschiede zwischen den beiden Verfahren feststellen.

Tabelle 9: Einfluss einer Belüftung vor bzw. während der Elektrolyse in einer kontinuierlichen Durchflussanlage auf das Klärverhalten verschiedener, elektrolytisch geklärter Gemüsewaschwässer

	Belüftung	sp. El. menge (As/cm ³)	Trüb. nach 25' (TE/F)	TS vor d. Elektr. (mg/l)	TS nach (mg/l)	TS-Redukt. (%)	CSB vor d. Elektr. (mg/l)	CSB nach (mg/l)	CSB-Redukt. (%)
Modellwaschwasser	-	0,63	11,75	2900	1100	62,1	971	556	42,7
	+	0,63	11,35	2900	1100	62,1	1282	568	55,7
Möhrenwaschw.	-	0,36	24,87	2200	900	59,1	1714	863	49,7
	+	0,36	14,29	2200	900	59,1	1714	820	52,2
Kartoffelwaschw.	-	0,44	7,94	2600	600	76,9	303	112	63,0
	+	0,45	4,77	2600	500	80,8	303	122	59,7

'+' mit Belüftung; '-' ohne Belüftung

Einige der Gemüsewaschwässer schäumten während der elektrolytischen Behandlung, außerdem entstand durch die Elektrolyse an sich Schwimmschlamm. Beim Vergleich der elektrolytischen Behandlung in einem kontinuierlichen Röhrenreaktor mit und ohne Belüftung zeigte sich, dass die vor der Elektrolyse mit Luft beaufschlagten Modellwaschwässer bereits in den den Elektrolyseröhren vorgeschalteten Röhren 'aussäumten'. Die größte Schaummenge wurde dabei in der ersten Röhre produziert, die teilweise auch durch eine Ablaufvorrichtung aus der Anlage abfloss. Das aus diesem Schaum wieder entstehende Wasser blieb trüb. In den beiden folgenden Röhren war die Schaumproduktion jeweils etwa um die Hälfte reduziert.

Bei den nachfolgenden drei Elektrolyseröhren bildete sich nur noch etwas Schaum in der ersten, mit Luft beaufschlagten Röhre.

Die Luftzufuhr während bzw. vor der Elektrolyse bringt dennoch einige Vorteile mit sich:

In den beiden letzten Röhren entstand geringfügig Schwimmschlamm, der sich im oberen Bereich der Röhren absetzte. Das den Schrägklärer verlassende Wasser war klar.

Wurde das Gemüsewaschwasser vor der Elektrolyse nicht mit Luft beaufschlagt, kamen die schaumbildenden Substanzen in den Elektrolysereaktoren zur Wirkung. Neben dem Schaum kam es zu einer ausgeprägten Bildung von Schwimmschlamm, der sich oben in den Röhren absetzte und die Röhren z. T. ausfüllte. Diese Schwimmschlammfropfen verhinderten auch einen Ausgleich des Wasserspiegels in den kommunizierenden Röhren. Größere Partien von Schwimmschlammflocken passierten den Schrägklärer, ohne in diesem Zeitraum zu sedimentieren. Die Sedimentation dieser ausgeflockten Partikel fand erst im Auffangbehälter statt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine Belüftung vor der Elektrolyse im Gemüsewaschwasser als hilfreiche Ergänzung im Prozess angesehen und für die weiteren Versuche mitverwendet.

8.1.3 Einfluss der Zusammensetzung des Gemüsewaschwassers bezogen auf den Bedarf an Elektrizität zur Klärung für die ausreichende Dimensionierung einer kontinuierlichen Anlage

Inwieweit die unterschiedlichen Gemüsewaschwässer für eine elektrolytische Klärung geeignet sind, wird in **Kapitel 9** behandelt. In diesem Kapitel geht es vor allem um die ausreichende Dimensionierung der elektrolytischen Durchflussanlage, d.h. welche spezifischen Elektrizitätsmengen quantitativ erforderlich sind und wie die Zusammensetzung des Gemüsewaschwassers, d.h. die Art und Höhe der Schmutzkonzentration, die Elektrolyseprozessparameter beeinflusst.

Organische Inhaltstoffe

Schon die Untersuchungen in **Kap. 6** zeigten, dass bei der elektrolytischen Klärung von Modellwaschwasser unterschiedlicher Zusammensetzung und Konzentration der organische Anteil des Modellwaschwassers in Form von Möhrentrockenpulver einen weit größeren Einfluss auf die Höhe der zur Klärung erforderlichen spezifischen umgesetzten Elektrizitätsmenge hatte als der anorganische Anteil in Form von Quarzmehl SP 13. Im zweiten Projektabschnitt wurde nun eine Vielzahl unterschiedlicher Modell- und Praxiswaschwässer elektrolytisch geklärt und deren Gehalt an Inhaltstoffen vor sowie nach dem Prozess analysiert. In **Abb. 24** ist der Zusammenhang zwischen dem Gehalt an organischer Trockensubstanz im Gemüsewaschwasser vor der Elektrolyse und dem Bedarf an zur Klärung erforderlicher umgesetzter spezifischer Elektrizitätsmenge dargestellt.

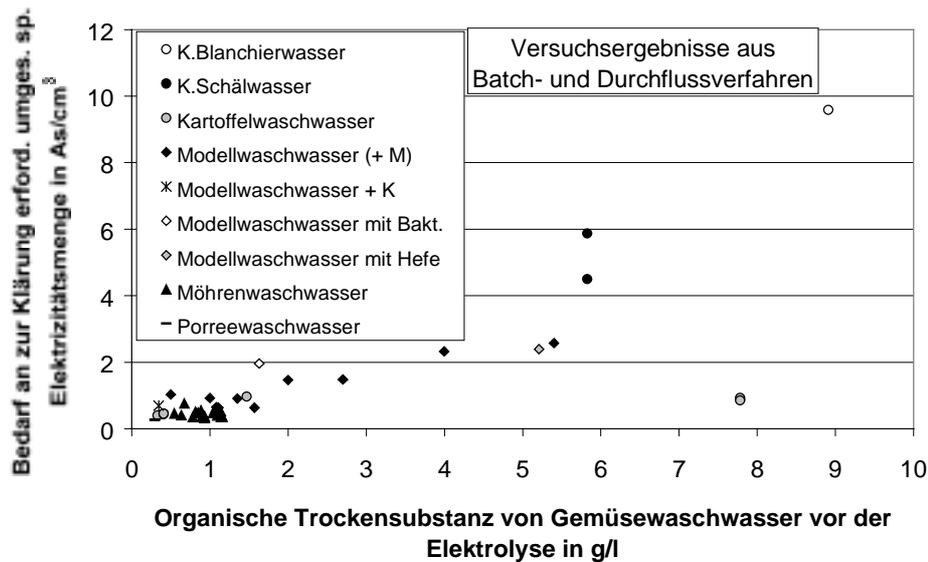


Abb. 24: Zusammenhang zwischen der organischen Trockensubstanz in Gemüsewaschwasser vor der Elektrolyse und dem Bedarf an zur Klärung erforderlicher umgesetzter spezifischer Elektrizitätsmenge

Je höher der absolute Gehalt an organischer Trockensubstanz im ungeklärten Gemüsewaschwasser war, und das scheint mehr oder weniger unabhängig von der Art des Gemüsewaschwassers zu sein, desto höher war der Bedarf an Elektrizität, also der Bedarf an Strom und Zeit, um das Gemüsewaschwasser zu klären.

Eine Ausnahme in dieser Abbildung bildete eines der Kartoffelwaschwasser, das trotz einem sehr erheblichen Anteil an organischer TS von ca. 7,8 g/l nur einen geringen Elektrizitätsbedarf zur Klärung hatte. Auf diesen Tatbestand soll im **Kapitel 9** näher eingegangen werden. Des Weiteren ist nach den Versuchen unter **7.2.2** zu berücksichtigen, dass neben den pflanzlichen Inhaltstoffen der Gemüsewaschwässer auch mikrobielle Keimbelastungen im Schmutzwasser als organische Substanzen den Bedarf an Elektrizität bei der elektrolytischen Klärung erhöhen.

Hohe Schmutzkonzentrationen

Weitere Schlussfolgerungen für die optimale Konstruktion einer Anlage ergaben sich aus den Versuchen mit unterschiedlichen Gemüsewaschwässern. Es stellte sich heraus, dass sehr 'dickflüssige' Gemüsewaschwässer mit sehr hohen Schmutzkonzentrationen im Batchversuch nicht elektrolytisch geklärt werden konnten, da die zur Verfügung stehende Elektrodenfläche zur Hälfte im Schlamm versank und auf diese Weise beim elektrolytischen Prozess nicht zur Wirkung kam. Das gleiche 'dickflüssige' Gemüsewaschwässer konnte jedoch im kontinuierlichen Röhrenreaktor, der sehr hohe schmale Elektroden besaß, die nicht vom Schlamm bedeckt wurden, ohne größere Probleme elektrolytisch geklärt werden.

Daraus ist zu schließen, dass ausreichend große freie Elektrodenflächen in einer Elektrolyseanlage vorhanden sein müssen. Des Weiteren produzierten einige der Gemüsewaschwässer (Kartoffelschälwasser) einen Belag auf der Anode und vergrößerten dadurch den Übergangswiderstand. Der Soll-Strom war nur durch Spannungserhöhung zu stabilisieren. Eine Bein-

trächtigung der wirksamen Elektrodenfläche bedeutet somit bei Aufrechterhaltung des Elektrolyseprozesses einen höheren Bedarf an elektrischer Leistung. Eine Möglichkeit zur Reinigung der Elektrodenflächen muss folglich vorgesehen werden.

8.2 Konstruktion des kontinuierlich arbeitenden Laborreaktors

Unter Berücksichtigung dieser Versuchsergebnisse und um für die elektrolytische Klärung von Gemüsewaschwasser geeignet zu sein, wurde der kontinuierlich arbeitende Elektrolyse-laborreaktor nach folgenden Anforderungsmerkmalen konstruiert bzw. in seinen technischen Parametern festgelegt:

- Die Fließgeschwindigkeit durch die Anlage sollte 0,1 l/min betragen; dies entspricht einem Volumendurchsatz von 6 l/h und einer Reaktor-Verweilzeit von 20 Minuten bei einem Reaktorvolumen von $3 \times 0,7 \text{ l} = 2,1 \text{ l}$.
- Die Elektrodenflächen sollten schmal und lang sein, um die Elektrodenflächen bei der Klärung von Gemüsewaschwasser, das hohe Anteile an natürlich sedimentierbaren Schmutzpartikeln enthält, nicht durch Sedimentschlamm in ihrer Wirkung zu beeinträchtigen.
- Zudem sollte ein Vorfilter mit der Maschenweite 0,5 mm grobe Verunreinigungen und größere Schmutzpartikel aus dem Gemüsewaschwasser entfernen.
- Die Reaktorröhren sind so zu gestalten, dass der Sedimentschlamm während des Prozesses laufend entfernt werden kann.
- Die Bildung von Schwimmschlamm sollte möglichst reduziert werden, da Schwimmschlammpropfen die Röhren verstopfen können. Eine Belüftung des Waschwassers vor der Elektrolyse führt teilweise zum Entfernen schaubildender Substanzen und zum Abführen des Schwimmschlammes in den Sedimentabscheider.
- Ein Gleichstromgenerator sollte im Spannungsbereich von 1,4 bis max. 10 V und bis max. 10 A einen ausreichend geglätteten Strom liefern (Laborbetrieb).
- Große Elektrodenflächen liefern geringe Stromdichten, die den Reaktor nahe der Wasserzersetzungsspannung von 1,4 V arbeiten lassen und so mit niedriger elektrischer Arbeit das Waschwasser klären.
- Geringe Elektrodenabstände erhöhen den Strom: verdoppelt man den Elektrodenabstand, verdoppelt sich die elektrolytische Klärzeit (*Ohmsches Gesetz*). Demnach ist der Elektrodenabstand möglichst gering zu halten.
- Aluminiumelektroden als Anode und Chromstahlelektroden als Kathode liefern gute Stromdichten, wie in **Kap. 5** beschrieben.
- Der Sedimentabscheider ist so zu gestalten, dass das Wasser nach Durchfließen der Klärstrecke vollständig geklärt ist und dass der Sedimentschlamm während des Prozesses kontinuierlich entfernt werden kann.

Wie das Fließschema in **Abb. 25** und die Fotografien in **Abb. 26 a-c** zeigten wurde der Röhrenreaktor so aufgebaut und in seinen Parametern festgelegt, dass er eine Vielzahl der geforderten Anforderungen erfüllt. Die Abmessungen dieser Anlage wurden bereits in **Kapitel 4.1.1.3** angegeben.

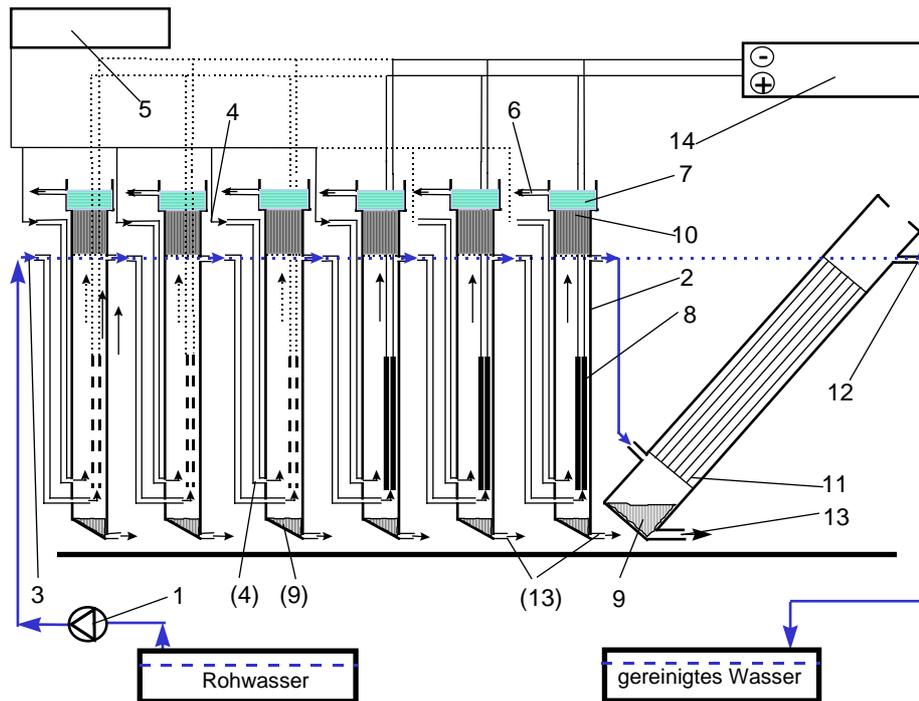


Abb. 25: Fließschema des kontinuierlich arbeitenden Elektrolyse-Laborreaktors

(1 Förderpumpe, 2 Reaktorröhre, 3 Rohwassereintritt, 4 Lufteintrag, 5 Luftversorgung, 6 Schaum- und Schwimmschlammabzug, 7 Schaum, 8 Elektroden, 9 Sedimentschlamm, 10 Schwimmschlamm, 11 Schrägröhrenklärer, 12 Klarwasseraustritt, 13 Schlammaustrag, 14 Stromversorgung)

Das mit dem Vorfilter von groben Verunreinigungen befreite Wasser, das keine schnell sedimentierbaren Schmutzpartikel, sondern vor allem Trübstoffe enthält, gelangt vom Vorlaufbehälter über eine Laborschlauchpumpe (1) in die erste Röhre (2). Das Wasser tritt von unten in die Röhre ein (3) und durchströmt sie in Richtung nach oben. Gleichzeitig wird im unteren Rohrbereich, wie auch in den drei folgenden Röhren, über einen Diffusor ein Luftstrom von 6 l/h in die Röhre gespeist (4,5). Jeweils oben in den Röhren befinden sich Überlaufstutzen (6), über die entstehender Schaum (7) ablaufen kann. Weiterhin sind alle Röhren im oberen Bereich so gestaltet, dass bei Bedarf ein Wechsel der Elektroden oder Reinigen problemlos und schnell möglich ist. Verbunden sind die 6 Röhren jeweils über PVC-Schläuche mit 12 mm Durchmesser. Das Wasser durchströmt, versetzt mit Luft, die ersten drei Röhren und gelangt von dort in die Reaktorröhren, die jeweils mit einem Aluminium-Chromstahl-Elektrodenpaar (8) ausgestattet sind, die zueinander einen Abstand von 3 mm und eine Fläche von $130,0 \text{ cm}^2$ ($2,4 \text{ cm} \times 54,0 \text{ cm}$) haben. Die ersten Schmutzpartikel-Aluminiumhydroxidflocken entstehen nach Durchfließen der ersten Reaktorröhre. In den nachfolgenden Röhren bilden sich immer mehr Schmutzpartikel-Aluminiumhydroxidflocken, wovon die meisten mit der Flüssigkeit in den Schrägklärer fließen. Etwas Sedimentschlamm (9) sammelt sich allerdings auch unten in den Reaktorröhren, vor allem in der dritten Röhre. Im oberen Bereich der Röhren kann Schwimmschlamm (10) entstehen; dieser ist durch Zugabe von Wasser aus dem Prozess mittels Sprinklereffekt zerstörbar und wird nach dem Absinken durch die Strömung mit in den Schrägklärer (11) gefördert.

Das Wasser mit den ausgeflockten Schmutzpartikeln strömt von unten in den Schrägklärer ein und verweilt dort - bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $0,1 \text{ l/min}$ - etwa 25 Minuten. Am Ende des Schrägklärers fließt das nunmehr geklärte Wasser über einen Schlauch (12) in



Abb. 26 a: Kontinuierlich arbeitender Elektrolyselaborreaktor mit Röhrenschrägklärer

einen Auffangbehälter ab. Der untere Teil des Schrägklärers (13), in dem sich der Sedimentschlamm sammelt und der ein ungefähres Füllvolumen von 1,0 l aufweist, ist abschraubbar und Sedimentschlamm kann an dieser Stelle auch während des Betriebs der kontinuierlichen Anlage abgelassen werden. Normalerweise wurde der Sedimentschlamm entfernt, wenn der vorhandene Stauraum gefüllt war. Des Weiteren ist an dieser Stelle anzumerken, dass fast bei allen Wassern ein Nachsedimentieren innerhalb von 24 Stunden stattfand, was an einem geringfügigen Bodenbelag im Sammelbehälter zu erkennen war. Mit dem vorhandenen Stromversorgungsgerät (14) können unterschiedlich hohe Spannungen bis 20 V und Ströme bis 10 A eingestellt werden; auf diese Weise können mit der Anlage diverse Gemüsewaschwasser mit unterschiedlichem Bedarf an umgesetzter spezifischer Elektrizitätsmenge elektrolytisch geklärt werden. Die für den Prozess wichtigen Parameter Leitfähigkeit, Trübung, pH-Wert und Temperatur wurden in festgelegten Zeitabständen vor und nach der elektrolytischen Behandlung gemessen.

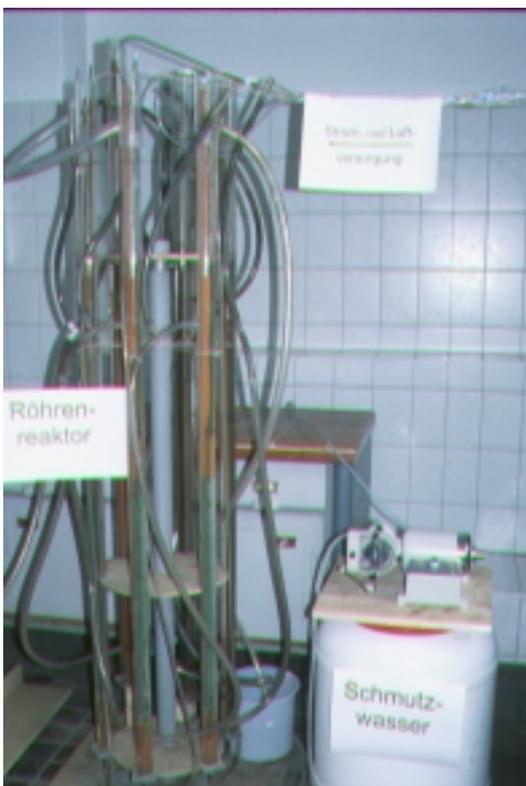


Abb. 26 b: Kontinuierlich arbeitender Elektrolyselaborröhrenreaktor

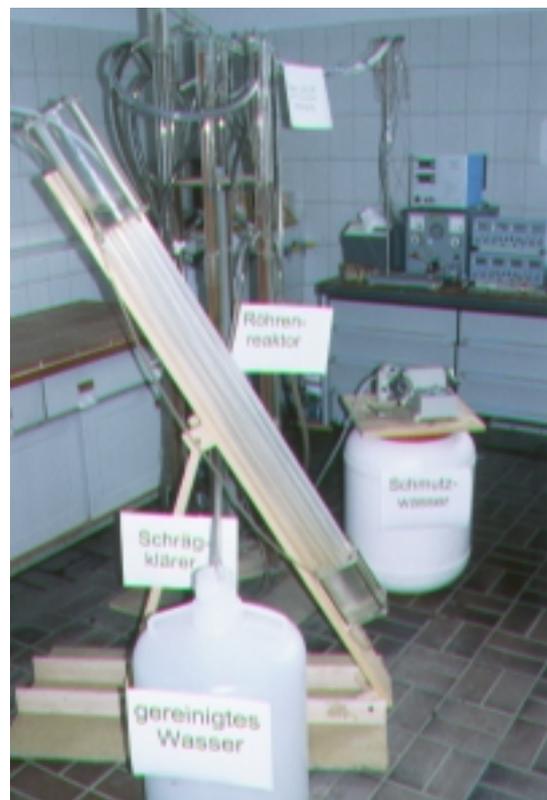


Abb. 26 c: Labor-Röhrenschrägklärer

8.3. Anlage im Dauerbetrieb mit Praxismöhrenwaschwasser

Um die Laboranlage im Dauerbetrieb zu überprüfen und um eventuelle Probleme aufzudecken, die erst während längerer Betriebszeiten zur Auswirkung kommen, wurden unterschiedliche Möhrenwaschwässer aus der Praxis jeweils über 5 Tage mit der kontinuierlich arbeitenden Durchflussanlage elektrolytisch geklärt. Im Zeitabstand von 30 Minuten wurden die elektrischen Werte registriert und im Abstand von einem halben Tag Proben des elektrolytisch geklärten Wassers für die chemische Untersuchung gezogen. Es wurden die pro Tag anfallenden Sedimentschlammengen quantitativ gemessen und chemisch untersucht.

Die Anlage wurde für die Dauerversuche täglich neu gestartet, um die Klärleistung und ihr Verhalten während des Anfahrens untersuchen zu können. Des Weiteren sollte überprüft werden, ob der Hygienisierungseffekt der Elektrolyse bei längerem Betrieb erhalten bleibt, d.h. ob die während des Elektrolyseprozesses eintretende Reduktion der Gesamtkeimzahl bei Dauerbetrieb bestehen bleibt oder ob es aufgrund versuchsbedingter längerer Verweilzeiten in der Anlage zu einer Anreicherung von Mikroorganismen im geklärten Wasser kommt. Auch sollte festgestellt werden, inwieweit eine Wiederbelebung im elektrolytisch behandelten Waschwasser nach einer Lagerung von vier Tagen bei etwa 18 °C erfolgt.

Am Beispiel eines Möhrenwaschwassers aus der Praxis sollen die Ergebnisse dokumentiert werden:

Die Pilotanlage war während der 5 Tage über eine Gesamtlaufzeit von 25 Stunden in Betrieb. Das Gemüsewaschwasser durchlief die Anlage mit einem Durchsatz von 6 l/h, dabei traten keine nennenswerten Betriebsstörungen auf. Der zur Klärung erforderliche, einzustellende Strom war zuvor in einem Batchversuch ermittelt worden.

Prozessdaten

Die durchschnittlichen Prozessdaten des Möhrenwaschwassers vor und nach der elektrolytischen Klärung sind in **Tabelle 11** dokumentiert:

Tabelle 11: Charakteristische Messwerte des Praxismöhrenwaschwassers vor und nach der Elektrolyse (Durchschnittswerte).

	Trübung (TE/F)	Temp (°C)	pH-Wert	Leitfähigkeit (µS/cm)
vor d. Elektrolyse	327,5	13,7	6,7	820
nach d. Elektrolyse	9,46	19,3	7,6	801

Anhand der **Tabelle 11** ist zu erkennen, dass sich das Möhrenwaschwasser durch die elektrolytische Behandlung in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften verändert:

- So reduzierte sich seine Ausgangstrübung von 327,5 TE/F durch die elektrolytische Klärung auf 9,46 TE/F; dies entspricht einer Trübungsreduktion von 97 %. Weiterhin ist zu erkennen, dass das bislang verwendete Modellwaschwasser (ca. 800-1000 TE/F) eine wesentlich höhere Ausgangstrübung aufwies als dieses Praxismöhrenwaschwasser.
- Die Temperatur des geklärten Waschwassers stieg von 13,1 °C auf 19,3 °C an; dies bedeutet, dass ein Teil der beim Prozess fließenden elektrischen Energie in Wärme umgewandelt wurde.

- Der pH-Wert der geklärten Flüssigkeit stieg an – von pH 6,7 auf pH 7,6; das Wasser wurde leicht basisch.
- Die Leitfähigkeit fiel geringfügig ab; dies ist ein Zeichen dafür, dass nur ein geringer Teil der gelösten Stoffe, die auch für die elektrische Leitfähigkeit einer Flüssigkeit verantwortlich sind, durch die elektrolytische Klärung entfernt wurden (Anmerkung: Vergleiche **Kap. 10**: die Leitfähigkeit von durch Umkehrosmose geklärten Flüssigkeiten geht gegen null).

Bedarf an elektrischer Energie

Dagegen änderten sich kaum die elektrischen Werte an der kontinuierlich arbeitenden Elektrolyseanlage während des Dauerbetriebs über 5 Tage (**Tabelle 12**):

Tabelle 12: Die durchschnittlichen elektrischen Einstellungen am Laborreaktor während des Dauerbetriebs über 5 Tage sowie deren Standardabweichungen

	U (V)	Strom (A)	Stromdichte (A/m ²)	sp.Elekttriz.-Menge (As/cm ³)	El. Arbeit (kWh/m ³)	Al-Verbrauch (g/m ³)
Durchschnitt	2,12	0,84	21,9	0,50	0,28	47,3
Standardabw.	0,19	0,04	1,0	0,02	0,01	3,1

In **Tabelle 12** ist als Ergänzung der errechnete Verbrauch an während der Elektrolyse umgesetztem Aluminium angegeben (Gleichung (6)). Es wurde ebenfalls versucht, den Aluminiumverbrauch direkt an den Elektroden während des Versuches zu ermitteln. Der durch Wägung ermittelte spezifische Masseverlust der Anoden betrug 47,72 g/m³. (Anmerkung: Diese außergewöhnliche Ausnutzung der eingegebenen elektrischen Arbeit (Stromausnutzungsfaktor $\gamma = 0,99$) beruht vermutlich auf der infolge der niedrigen Betriebsspannung (2,12 V) sehr geringen Gasbildung (O₂, H₂) sowie auf der geringen entstandenen Wärme. Bei HARTINGER (1991) werden für die Elektrolyse Stromausnutzungsfaktoren von $\gamma \leq 0,85$ angegeben.)

Inhaltstoffe des Möhrenwaschwassers

Die Kläreffektivität der Elektrolyselaboranlage blieb über den Zeitraum von 5 Tagen konstant; dies lässt sich eindeutig beim Vergleich der Zusammensetzung der Inhaltstoffe im ungeklärten und geklärten Praxismöhrenwaschwasser in **Tabelle 13** erkennen.

Dabei fällt auf, dass der Trockensubstanzgehalt des Praxismöhrenwassers im Vergleich zu anderen untersuchten Möhrenwaschwässern relativ gering war (vergleiche **Kap. 9**), somit fiel die Reduktion der Trockenmasse mit ca. 39 % auch relativ niedrig aus. Die CSB-Reduktion war im Vergleich dazu mit 53,5 % relativ hoch, der Anfangs-CSB-Wert von 1305 mg/l wurde auf 607 mg/l reduziert. Dieser Wert liegt allerdings noch weit über den Vorfluter-Einleitungsgrenzwerten für Gemüsewaschwasser.

Tabelle 13: Inhaltstoffe von Möhrenwaschwasser vor und nach der elektrolytischen Klärung

	TS			CSB		
	vor Elektr. (mg/l)	nach Elektr. (mg/l)	Redukt. (%)	vor (mg/l)	nach (mg/l)	Redukt. (%)
Durchschnitt	1350	830	38,5	1305	607	53,5
Standardabw.	21	48	3,6	78	17	1,3

Hygienestatus während der Versuchsdauer

Die mikrobielle Klärleistung der Anlage verschlechterte sich während der Prozessdauer von 5 Tagen. Während in der frisch gereinigten Anlage die mikrobielle Gesamtlebendkeimzahl noch um 3 Zehnerpotenzen reduziert wurde, kam es am 5. Tag nur noch zu einer Lebendkeimzahlreduzierung von einer Zehnerpotenz. Dies bedeutet aber immer noch eine Keimreduzierung von 95 %.

Fäkalkoliforme Keime, die nur in sehr geringer Konzentration im Waschwasser vorhanden waren, wurden zu 100 % reduziert (**Tabelle 14**).

Tabelle 14: Mikrobielle Klärleistung der kontinuierlichen Anlage am 1. Tag und am 5. Tag

	LKZ			Fäkalkolif K.		
	vor Elektr. (KbE/ml)	nach Elektr. (KbE/ml)	Reduktion (%)	vor Elektr. (KbE/ml)	nach Elektr. (KbE/ml)	Reduktion (%)
1.Tag dir. n. E.	4,00E+07	5,20E+04	99,87	10	0	100
5.Tag dir. n. E.	6,00E+06	3,00E+05	95	0	0	-

Hygienestatus des geklärten Wassers

Die Gesamtkeimzahl im geklärten Wassers war direkt nach der Elektrolyse verringert. Wie **Tabelle 15** allerdings beweist, stieg die Lebendkeimzahl um mind. eine Zehnerpotenz und unter Umständen auch die Anzahl der fäkalkoliformen Keime nach 5 Tagen bei 18 °C wieder an.

Tabelle 15: Hygienestatus des geklärten Praxismöhrenwaschwassers über einer Lagerzeit von 5 Tagen bei ca. 18 °C

	Gesamtkeimzahl (KbE/ml)	Fäkalkoliforme K. (KbE/ml)
1.Tag, direkt nach E.	52000	0
3.Tag, gelagert nach E.	1500000	0
5.Tag, gelagert nach E.	210000	35

Quantitative Bestimmung des Sedimentschlammes

Die mengenmäßige Erfassung des Sedimentschlammes war aus versuchstechnischen Gründen etwas widersprüchlich, da sich bei der theoretischen Berechnung und der praktischen Bestimmung unterschiedliche Werte ergaben (**Tabelle 16**): Während des Dauerversuchs wurden täglich etwa 1 l Sedimentschlamm abgezogen. Insgesamt waren es ca. 5,35 l. Der CSB-Wert dieses Dünnschlammes sowie der des ungeklärten und des geklärten Wassers wurden analytisch bestimmt. Unter der Voraussetzung, dass die Gesamtmenge an CSB in der ungeklärten Gesamtwassermenge durch die elektrolytische Behandlung aufgeteilt wird auf einen großen Anteil geklärten Wassers mit geringer CSB-Konzentration und auf eine geringe Menge Sedimentschlamm mit sehr hoher CSB-Konzentration, wurden aus den Verhältnissen die mengenmäßigen Anteile an Sedimentschlamm und geklärtem Wasser errechnet. Auf diese Weise wurde ein Sedimentanfall von 10 % errechnet bzw. von 3,5 % im Versuch ermittelt. Die unterschiedlichen Ergebnisse bei der Erfassung des Sedimentschlammes sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass in der CSB-Bilanz des Sedimentschlammes der an CSB-Inhaltstoffen reiche Flotationsschlamm nicht vollständig erfasst wurde. Die Laborröhrenelektrolyseanlage

Um die elektrische Arbeit durch eine niedrige Spannung bei der elektrolytischen Klärung möglichst gering zu halten, sollten die Elektrodenflächen im Reaktor möglichst groß und die Elektrodenabstände möglichst gering gehalten werden.

Schmale hohe Elektroden gewährleisten eine weitgehend aktive Elektrodenfläche. Der sich vor allem an der Anode bildende Belag kann durch Herausziehen der Elektroden aus den Röhren und einfaches Abwischen schnell und einfach beseitigt werden. Bei der Konstruktion einer größer dimensionierten Anlage ist allerdings zu überlegen, ob der Röhrenreaktor die geeignete Form ist. Ein auch bei großen Dimensionen einfaches Warten der Elektroden muss gewährleistet sein. Bei stark Belag bildenden Wässern ist unter Umständen von einer elektrolytischen Behandlung abzusehen.

Eine Belüftung vor dem Elektrolyseprozess wirkte sich günstig auf die Klärwirkung und insbesondere auf die Verringerung von Schwimmschlamm in den Elektrolyseröhren aus. Schaum bildende Substanzen im Gemüsewaschwasser konnten vor der Elektrolyse ausgeschäumt werden. Ein entsprechend größeres Volumen der Anlage – zur Aufnahme des Schaums – ist bei einer zusätzlichen Belüftung vorzusehen. Auf eine verbesserte Reduktion der Inhaltstoffe wirkt sich die Belüftung nicht aus. Schaum bzw. Schwimmschlammpfropfen können mit Hilfe von Spritzdüsen zerstört werden.

Wichtig ist auch ein ausreichend dimensioniertes Sedimentationsbecken bzw. Schrägklärer.

Die mit Aluminiumhydroxid ausgeflockten Schmutzpartikel sedimentieren als Dünnschlamm und machen z.B. bei Möhrenwaschwasser etwa 3 bis 10 % der insgesamt behandelten Wassermenge aus. Dieser nochmals sedimentierende Schlamm aus Erde, pflanzlichen Partikeln und Aluminiumhydroxid kann auf den Acker ausgebracht werden.

Allerdings muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei der Ausbringung des Aluminiumhydroxidschlammes der pH-Wert des zu beaufschlagenden Bodens zu beachten ist. Bei pH-Werten des Bodens unter pH 5,5 bzw. über pH 8,5 besteht die Gefahr, dass die an die Hydroxidionen gebundenen Aluminiumionen löslich werden. Eine erhöhte Aluminiumkonzentration in der Bodenlösung wirkt toxisch, beeinträchtigt das Wurzelwachstum der Pflanzen und damit die Aufnahme von Nährstoffen und Wasser (MENGEL, K. 1991).

Neben den Hinweisen für Konstruktionsmerkmale eines Elektrolysereaktors zeigte sich aus diesen Untersuchungen die Wirkungsweise des elektrolytischen Reinigungsverfahrens: Eine ausreichend dimensionierte Elektrolyseanlage klärt trübes Gemüsewaschwasser in kurzer Zeit zu visuell klarem Wasser. Das elektrolytisch geklärte Gemüsewaschwasser behält jedoch einen Restanteil an Inhaltstoffen, der überwiegend aus *löslichen* organischen Substanzen (CSB-Wert) besteht. Auch bei überdimensionierten zugesetzten Elektrizitätsmengen bleiben diese im Wasser zurück. In gleicher Weise verbleiben auch Mikroorganismen, die zu den organischen Substanzen zählen, insbesondere Bakterien, aufgrund ihrer geringen Größe im geklärten Wasser. Die in nur geringer Anzahl vorkommenden Enterokokken können dagegen zu 100 % elektrolytisch aus dem Wasser entfernt werden. Die durch den Elektrolyseprozess erreichte ca. 95 %ige Reduzierung der Gesamtkeimzahl hebt sich bei mehrtägiger Lagerung des geklärten Wassers durch Wiederbelebung auf. Durch die Elektrolyse erfährt das Schmutzwasser einen pH-Wert-Anstieg sowie einen – wenn auch geringen – Temperaturanstieg. Der leichte Abfall der Leitfähigkeit des geklärten Wasser beweist, dass es durch den Elektrolyseprozess nicht zu einer Aufsalzung des geklärten Wassers kommt wie beispielsweise bei der Zugabe von Fällungssalzen.

9. Elektrolytische Klärung von Praxisgemüsewaschwasser

Die Grundlagen des elektrolytischen Verfahrens wurden mit dem Modellwaschwasser erarbeitet. Nun sollte die Eignung des Elektrolyseprozesses für die Klärung von Praxisgemüsewaschwasser untersucht werden. Dabei sollten laut Aufgabenstellung unterschiedlich stark verschmutzte bzw. CSB-belastete Waschwässer verwendet werden. Bezogen auf die Schmutzstoffkonzentration zählt Porreewaschwasser definitionsgemäß zu den gering belasteten Waschwässern (CSB-Wert < 300 mg/l), während Möhren- und Kartoffelwaschwasser zu den durchschnittlich (CSB 300 bis 1000 mg/l) und stark (CSB > 1000 mg/l) belasteten Waschwässern gehören.

9.1 Versuchsdurchführung

Aus Porree, Möhren und Kartoffel verarbeitenden Praxisbetrieben wurde Waschwasser bezogen. Die Gemüseabwässer wurden dabei teilweise aus hintereinander geschalteten Sedimentationsbecken nach der Waschmaschine entnommen. Als Vergleichsstandard wurde das Möhrenmodellwasser herangezogen. Um die Grenzen des Elektrolyseverfahrens deutlich zu machen, wurden auch Kartoffelschäl- und Kartoffelblanchierwasser in die Untersuchung miteinbezogen.

Die verschiedenen Wässer wurden vor und nach der elektrolytischen Klärung auf Inhaltstoffe und Trübung untersucht. Der Elektrolyse-Klärungsprozess erfolgte im Batch- und Durchflusslaborreaktor. Da die spezifischen umgesetzten Elektrizitätsmengen im Batch- und Durchflussverfahren annähernd gleich sind, wurden Durchschnittswerte zur Auswertung der Versuche verwendet.

9.2 Versuchsergebnisse

9.2.1 Schmutzkonzentration der Gemüsewaschwasser vor der Klärung

Tabelle 17 gibt die Zusammensetzung der verschiedenen Gemüsewaschwässer vor der elektrolytischen Behandlung an. Diese unterschieden sich wesentlich in ihrer Zusammensetzung und Schmutzkonzentration:

Porreewaschwasser

Es zählte zu den schwach belasteten Gemüsewaschwässern; sowohl Gesamttrockenmasse, d.h. die Gesamtschmutzkonzentration, als auch der organische Anteil an Trockensubstanz, der CSB-Wert und die Trübung des Wassers waren relativ gering.

(Möhren)-Modellwaschwasser

Im Vergleich mit Praxismöhrenwaschwasser zeigte sich, dass das verwendete Modellwaschwasser die Zusammensetzung von Praxismöhrenwasser relativ gut repräsentierte. Ausgangstrübung und CSB-Werte waren vergleichbar; nur die Gesamttrockenmasse war vergleichsweise höher sowie der Anteil an organischer Substanz niedriger.

Tabelle 17: Zusammensetzung der verschiedenen Gemüseabwässer vor der elektrolytischen Behandlung

	TS (mg/l)	oTS (%TS)	CSB-Wert (mg/l)	Trübung (TE/F)
Porreewaschwasser	1100	26,8	157	162
Modellwaschwasser	2900	38,9	1127	778
Möhrenwaschwasser				
05.8.99, Sedimentationsbecken 1	1900	46,6	1096	878
05.8.99, Sedimentationsbecken 2	1400	45,3	834	725
05.8.99, Sedimentationsbecken 3	1100	49,5	651	612
27.8.99, Sedimentationsbecken 1	2100	51,3	1583	863
27.8.99, Sedimentationsbecken 2	2100	52,6	1687	n.a.
27.8.99, Sedimentationsbecken 3	1900	54,1	1567	1194
Kartoffelwaschwasser				
26.8.99, Ausgangswasser, aufgerührt	50000	9,53	4451	n.a.
26.8.99, Ausgangswasser, ca. 3 h sedim.	12700	11,6	1063	ca. 2256
26.8.99, Ausgangswasser, ca. 16 h sedim.	900	36,5	151	326
05.9.99, Ausgangswasser, aufgerührt	78600	9,9	8704	ca. 6024
05.9.99, Ausgangswasser, Sedim.zeit unbekannt	2600	15,7	303	1350
Kartoffelschälwasser	7200	64,5	12441	271
Kartoffelblanchierwasser	13200	67,5	8600	357

Praxismöhrenwaschwasser

Die Zusammensetzung eines Waschwassers ändert sich während eines Zeitraumes. Erwartungsgemäß nahm am 5.9.99 die Gesamtschmutzkonzentration, wiedergegeben durch Trockensubstanz, CSB-Wert und Ausgangstrübung, im Möhrenwaschwasser nach dem Durchfließen der hintereinander geschalteten Sedimentationsbecken ab; im 3. Sedimentationsbecken stieg allerdings der organische Anteil im Waschwasser von 46,6 % auf 49,5 % an. Während der Waschsaison erfolgte eine weitere Zunahme des löslichen organischen Anteils im Möhrenwaschwasser. Die Zusammensetzung der Waschwässer in den drei Sedimentationsbecken unterschied sich am 27.8.99 kaum noch und die löslichen Inhaltstoffe im 3. Sedimentationsbecken wurden auf einen Anteil von 54,1 % der Gesamtsubstanz angereichert.

Kartoffelwaschwasser

Das untersuchte Kartoffelwaschwasser unterschied sich in seiner Zusammensetzung wesentlich vom Möhrenwaschwasser. Die Schmutzkonzentration im Ausgangszustand direkt nach Abfließen aus der Waschmaschine war sehr hoch. Dieser Schmutz bzw. die Erde sedimentierte in relativ kurzer Zeit, wie am Vergleich der Trockensubstanzen im Waschwasser vom 26.8.99 aufgerührt, nach ca. 3 h und nach 16 h Stunden natürlicher Sedimentation zu erkennen ist. Weiterhin fällt auf, dass der organische Anteil im Kartoffelwaschwasser mit durchschnittlich 15 % im Vergleich zu den anderen Waschwässern relativ niedrig war. Die Kartoffeln wurden in einer tonreichen Erde (Weidensdorf bei Gera, Sachsen) geerntet.

Kartoffelschäl- und –Blanchierwasser

Diese sog. 'Weißwässer' hatten zwar eine geringere Ausgangstrübung als die Gemüsewaschwässer, aber vergleichsweise hohe CSB-Werte; die organischen Inhaltstoffe machten allein ca. 65 % in der Trockenmasse aus. Auch im Betrag der Gesamttrockenmasse unterschieden sie sich wesentlich von den anderen Gemüsewaschwässern.

9.2.2 Schmutzkonzentration der Gemüsewaschwasser nach der Klärung

Trübungsgrad nach der Klärung

Nach der elektrolytischen Behandlung waren die Gemüsewaschwässer trotz unterschiedlicher Gemüsesorte und Anfangsschmutzkonzentration entsprechend klar, d.h. sie unterschieden sich kaum mehr im Trübungsgrad, wie **Tabelle 18** zeigt. Eine Ausnahme bildeten die 'Weißwässer'; sie hatten noch relativ hohe Trübungsgrade, die auch mit dem Auge eindeutig wahrnehmbar waren.

Tabelle 18: Durchschnittstrübungswerte unterschiedlicher Gemüsewaschwässer nach der elektrolytischen Klärung

	Trübung nach der elyt. Klärung (TE/F)
Porreewaschwasser	18,26
Möhrenwaschwasser	14,99
Modellwaschwasser	16,6
Kartoffelwaschwasser	18,17
Kartoffelschälwasser	145,25
Kartoffelblanchierwasser	218,0

Trockensubstanzgehalt nach der Klärung

Abbildung 27 stellt den Trockensubstanzgehalt verschiedener Gemüsewaschwässer vor und nach der elektrolytischen Klärung dar. Die angegebenen Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Batch- und Durchlaufversuchen. Das Kartoffelwaschwasser wurde doppelt angegeben; es wurde eine Unterscheidung zwischen dem Kartoffelwaschwasser im Ausgangszustand mit extrem hoher Schmutzkonzentration ($TS > 1\%$) und dem sedimentierten Kartoffelwaschwasser ($TS < 0,3\%$) getroffen, da die Ausgangswerte der Trockensubstanz vor der Klärung wesentlich differierten.

Während sich die Trockensubstanzgehalte von Kartoffelschäl- und –Blanchierwasser kaum durch die elektrolytische Klärung veränderten, sank der TS-Gehalt bei allen Praxisgemüsewaschwässern deutlich. Dabei wurde das aufgerührte Kartoffelwaschwasser mit der extrem hohen Schmutzkonzentration überraschenderweise am besten geklärt - vor dem voredimentierten Kartoffelwaschwasser mit der niedrigen Schmutzkonzentration, dem als gering schmutzbelastet eingestuften Porreewaschwasser und dem Möhrenwaschwasser. Das Modellwaschwasser wies mit 1100 mg/l einen vergleichsweise hohen Trockensubstanzgehalt nach der Klärung auf.

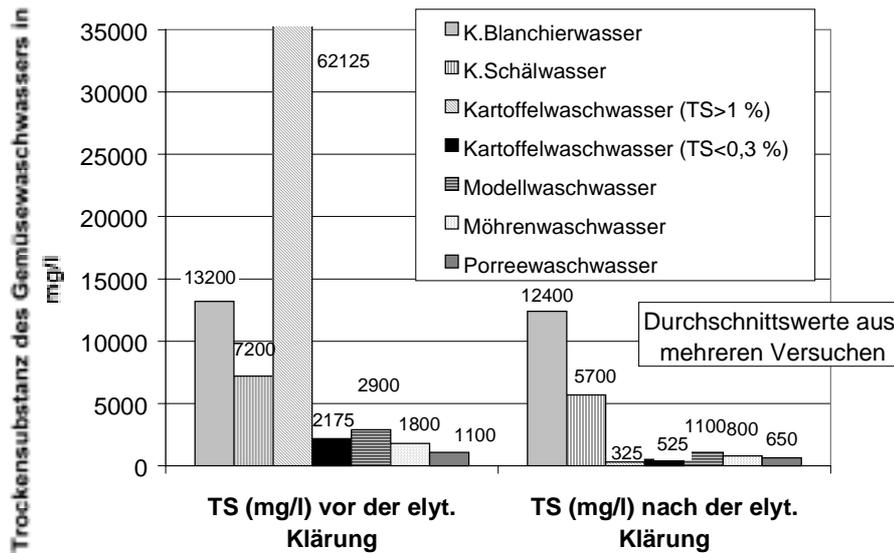


Abb. 27: Trockensubstanzgehalt verschiedener Gemüsewaschwasser vor und nach der elektrolytischen Klärung

CSB-Wert nach der Klärung

Abb. 28 stellt die durchschnittliche CSB-Wert-Reduzierung durch die elektrolytische Klärung dar. Während es in den Weißwässern kaum zu einer CSB-Verminderung kam, war bei den verschiedenen Gemüsewaschwässern eine eindeutige, jedoch unterschiedlich ausgeprägte CSB-Reduktion gegeben.

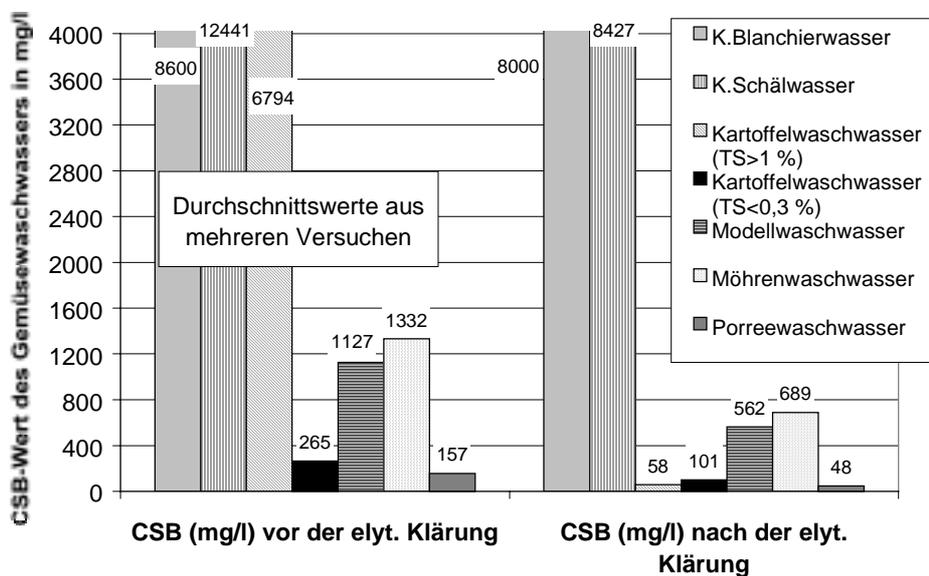


Abb. 28: CSB-Wert-Änderung von Gemüsewaschwasser durch die elektrolytische Klärung

Der CSB-Wert des Praxismöhrenwaschwassers und der des Modellwaschwassers lag durchschnittlich ungefähr bei 600 mg/l CSB und damit weit über dem gesetzlich geforderten Einleitungsgrenzwert in den Vorfluter von CSB 110 mg/l.

Das Porreewaschwasser sowie das Kartoffelwaschwasser unterschritten mit 48 mg/l (Porree) und 58 bzw. 101 mg/l (Kartoffel) die geforderten Einleitungsgrenzwerte. Insbesondere beim Kartoffelwaschwasser mit der hohen Ausgangsschmutzkonzentration überrascht dieses Ergebnis.

Reduktionsraten in Trübung, TS und CSB

Die Reduktionsraten verdeutlichen das Klärergebnis der Elektrolyse nochmals in der Übersicht (Abb. 29).

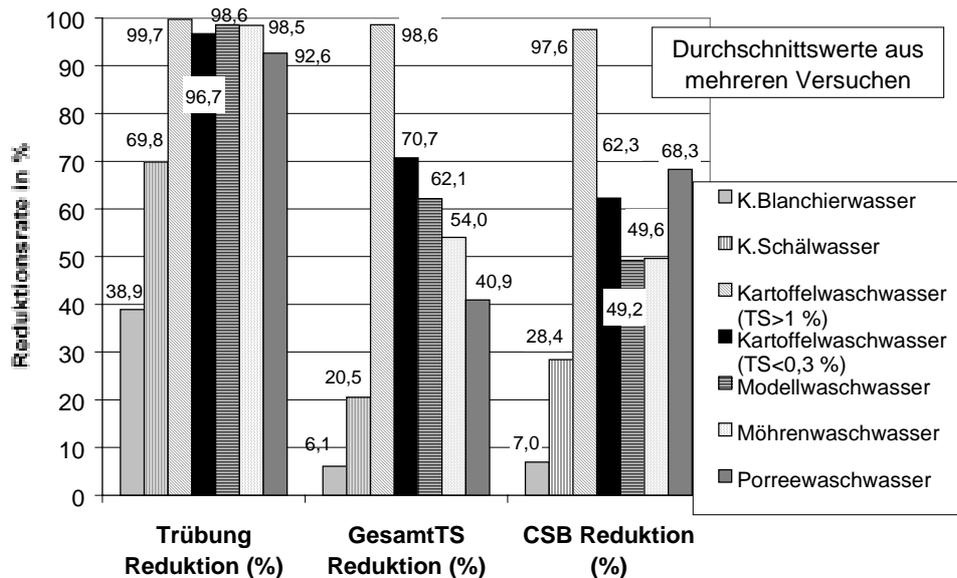


Abb. 29: Reduktionsraten durch die elektrolytische Klärung für Ausgangstrübungsgehalt, Gesamttrockenmasse und CSB-Wert unterschiedlicher Gemüsewaschwässer

Bei allen Praxisgemüsewaschwässern kam es zu einer nahezu 100 %igen Reduzierung der Trübung; d. h. das elektrolytisch behandelte Wasser wurde klar. Die Weißwässer dagegen behielten ihre Trübung bzw. verloren sie nur bedingt.

Gravierende Unterschiede gab es bei der elektrolytischen Reduktion der Gesamttrockenmasse. Zu 98 % reduzierte sich die Schmutzkonzentration des hoch belasteten Kartoffelwaschwassers und zu 70 % die des gering belasteten Kartoffelwaschwassers.

Das Modellwaschwasser und das Möhrenwaschwasser wurden von durchschnittlich 60 % ihrer Gesamttrockenmasse geklärt und beim Porreewaschwasser ergab sich eine Reduktionsrate von 40 %. Aus dem Kartoffelschälwasser wurden 20 % und aus dem Kartoffelblanchierwasser nur 6 % der Gesamttrockenmasse entfernt.

Relativ ähnlich verhielten sich die CSB-Reduktionen der unterschiedlichen Gemüseabwässer: Vergleichsweise sehr geringe CSB-Reduktionsraten erreichten die Kartoffelweißwässer mit 7 % (Blanchierwasser) und 28,4 % (Schälwasser) durch die elektrolytische Behandlung.

Je nach Verschmutzungsgrad ergaben sich im Kartoffelwaschwasser rel. unterschiedliche CSB-Reduktionen: beim starkverschmutzten Wasser war eine ca. 98 %ige Reduktion, beim

geringer verschmutzten Kartoffelwaschwasser nur eine ca. 62 %ige Reduktion des CSB-Wertes durch die Elektrolyse erfolgt. Der Anfangs-CSB-Wert im Modellwaschwasser sowie im Möhrenwaschwasser wurde durch die elektrolytische Klärung um etwa 50 % reduziert. An dieser Stelle ist anzumerken, dass gering CSB belastetes Möhrenwaschwasser, beispielsweise vom 5.8.99 mit ca. 600 mg/l Anfangs-CSB, bei einer Reduktionsrate von etwa 50 % durch die elektrolytische Behandlung auf einen End-CSB von etwa 300 mg/l geklärt werden konnte. Die CSB-Reduktionsrate beim rel. gering verschmutzten Porrewaschwasser war mit annähernd 70 % vergleichsweise hoch.

9.2.3 Bedarf an umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmengen und freigesetzten Aluminiummengen zur Klärung unterschiedlicher Gemüsewaschwässer

In den vorangegangenen Kapiteln konnte festgestellt werden, dass Gemüsewaschwässer durch den Elektrolyseprozess geklärt werden können; die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge war jedoch sehr unterschiedlich, wie **Abb. 30** zeigt.

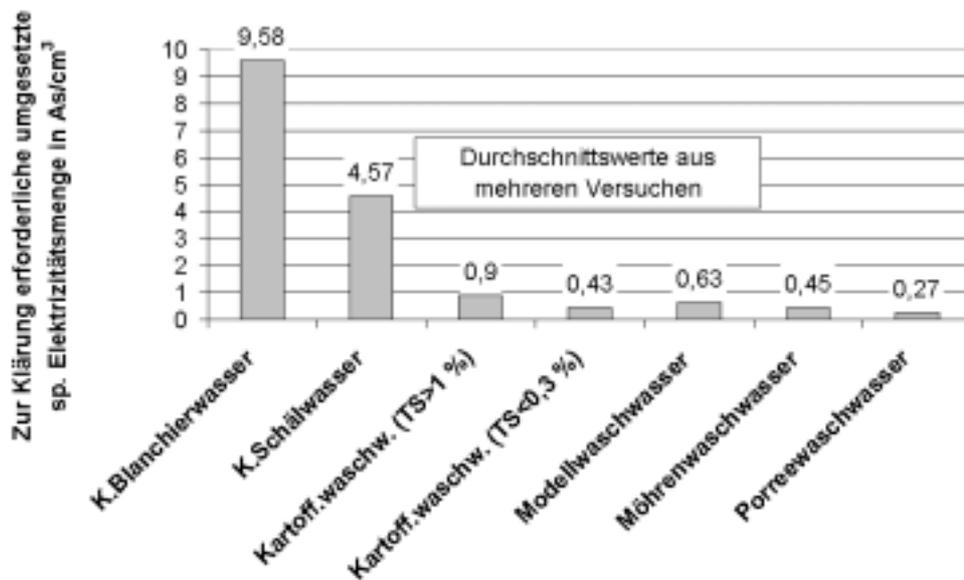


Abb. 30: Erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmengen zur elektrolytischen Klärung unterschiedlicher Gemüsewaschwässer

Der Bedarf an Elektrizität zur elektrolytischen Klärung von Weißwasser war sehr beträchtlich (ca. 4,5 bis 9,5 As/cm³ bei ungenügender Klärung!). Für Gemüsewaschwasser lag die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge bei leicht verschmutztem Waschwasser wie z. B. von Porree bei 0,27 As/cm³, bei mittelverschmutztem Waschwasser wie z. B. von Möhren ca. bei 0,5 As/cm³ und bei stark verschmutzten Waschwasser, wie das tonhaltige Kartoffelwaschwasser, bei 0,9 As/cm³.

Die während des Elektrolyseprozesses freigesetzte Elektrizitätsmenge kann gemäß dem *Faraday'schen Gesetz* (Gleichung (6)) und unter Berücksichtigung des chemischen Äquivalents von Aluminium ($C_{Al} = 0,0932 \text{ mg/As}$ bzw. $0,336 \text{ g/Ah}$) in die umgesetzte Aluminiummenge umgerechnet werden. In **Abb. 31** wurde dabei von einer 100%igen Stromausbeute ausgegangen. Bei der Elektrolyse von Weißwasser werden unverhältnismäßig große Mengen an Aluminium freigesetzt. Dies konnte auch am stark abgenutzten Zustand der Elektroden nach der

Elektrolyse von Weißwasser visuell festgestellt werden. Hieraus wird eindeutig klar, dass Weißwasser nicht zur elektrolytischen Klärung geeignet ist. Der Aluminiumverbrauch der diversen Gemüsewaschwässer variierte zwischen 25 und 84 g/m³ behandeltes Wasser.

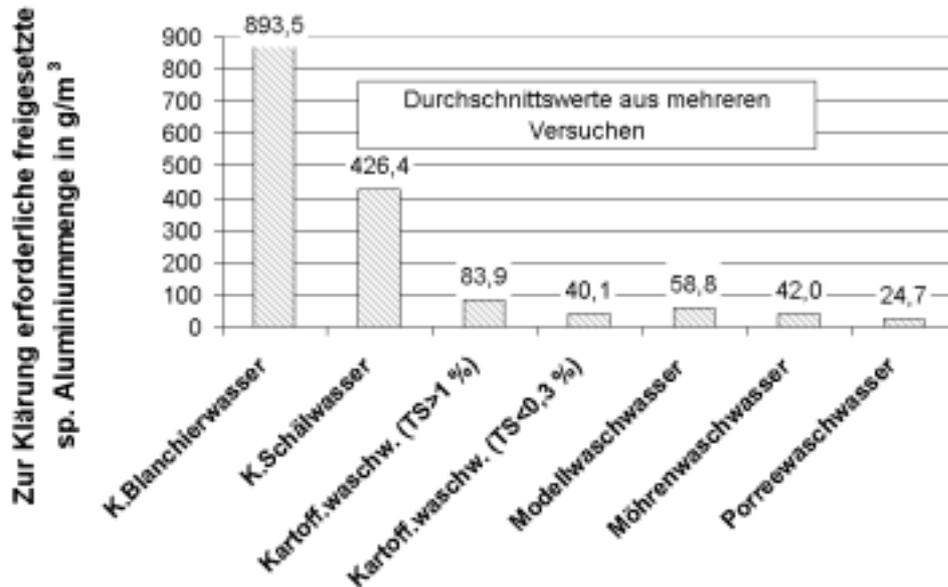


Abb. 31: Beim Elektrolyseprozess umgesetzte spezifische Aluminiummengen zur Klärung unterschiedlicher Gemüsewaschwässer

Nachdem in **Kap. 8.1.3** bereits über den Einfluß der organischen Trockensubstanz auf die Höhe der zur Klärung erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge berichtet wurde, wurde nun der Zusammenhang zwischen Elektrizitätsmenge und Gehalt an organischer TS vor der Klärung untersucht bzw. die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge auf den Gehalt an organischer Trockensubstanz bezogen. Die organische Substanz der Gemüsewaschwässer wurde dabei zu 100 % dem Gemüseanteil im Waschwasser zugerechnet.

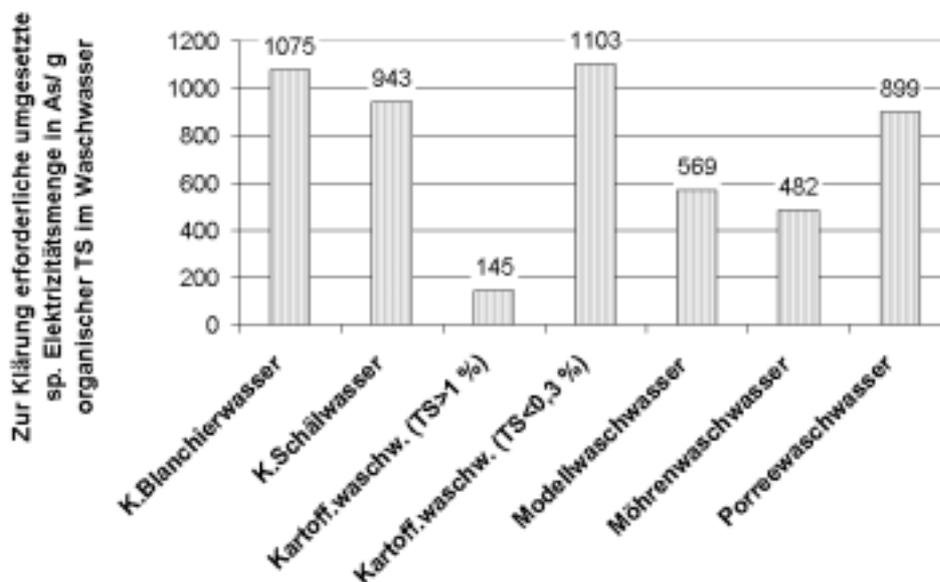


Abb. 32: Zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge bezogen auf den absoluten organischen Trockensubstanzgehalt in diversen Gemüsewaschwässern vor der Klärung

Die verschiedenen Gemüsewaschwässer von Kartoffel, Möhre und Porree unterschieden sich in ihrem Bedarf an einer zur Klärung erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge, wenn diese auf 1 g organische Trockensubstanz bezogen wird. Demnach erforderte Waschwasser mit Kartoffelbestandteilen den höchsten Energiebedarf mit ca. 1000 As/g, das Porreewasser den zweithöchsten mit ca. 900 As/g und Möhrenwasser den geringsten Energiebedarf zur Klärung mit ca. 500 As/g.

Weiterhin kann festgestellt werden, dass die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge nicht nur vom organischen Trockensubstanzgehalt abhängt, wie der rel. geringe Bedarf an umgesetzter Elektrizitätsmenge für das hoch belastete Kartoffelwaschwasser mit einem Trockensubstanzgehalt über 1 % beweist. Dieses Waschwasser unterschied sich wesentlich von den anderen Waschwässern aufgrund seines mit ca. 10 % rel. niedrigen TS-Anteils an organischen Stoffen bzw. seines relativ hohen Anteils an anorganischen Stoffen.

9.2.4 Einfluss der organischen und anorganischen Anteile diverser Gemüsewaschwässer auf die CSB-Reduktion

Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Ergebnisse wurde das Verhältnis von organischer TS zur Gesamt-TS in die Versuchsauswertung einbezogen. In **Abb. 33** ist hierzu die CSB-Reduktionsrate in Abhängigkeit vom prozentualen Anteil an organischer TS der Gesamt-TS dargestellt.

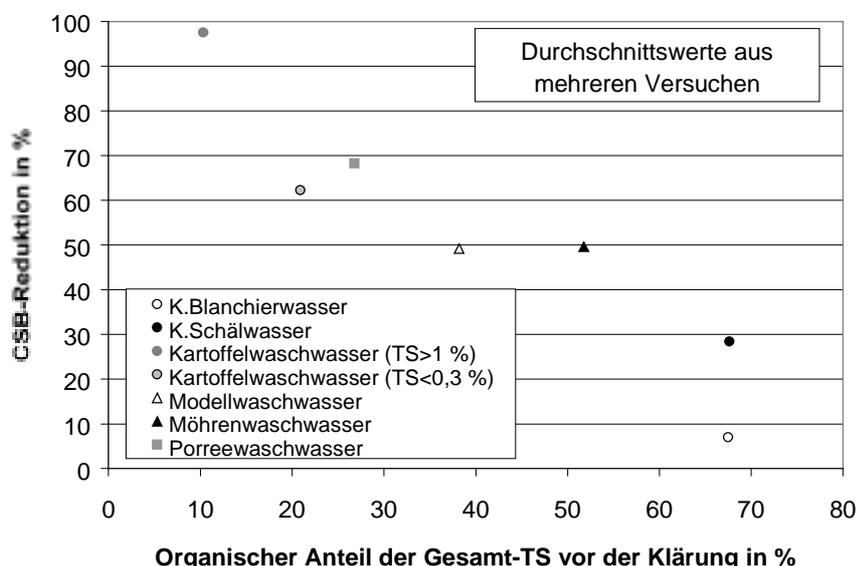


Abb. 33: CSB-Reduktionsrate in Abhängigkeit vom prozentualen Anteil an organischer TS der Gesamt-TS verschiedener Gemüsewaschwässer vor der Klärung

Die aus den Durchschnittswerten mehrerer Versuche gewonnenen Ergebnisse zeigen mit eindeutiger Tendenz, dass ein niedriger Anteil an organischen Stoffen in der Gesamttrockenmasse die CSB-Reduktionsrate bei der elektrolytischen Klärung erhöht. Anders ausgedrückt bedeutet das, je höher der anorganische Anteil im Gemüsewaschwasser ist, desto günstiger läuft die elektrolytische Klärung ab.

Das gleiche Ergebnis wurde erzielt, betrachtete man den Einfluss des organischen Anteils auf die Gesamt-TS-Abscheidungsrate bei der Elektrolyse (ohne Abbildung). Es kann auch hier festgehalten werden, dass mit sinkendem Anteil der oTS die Gesamt TS-Reduktionsrate zunimmt und somit mehr Inhaltstoffe aus dem Waschwasser entfernt werden.

9.3 Diskussion

Die Untersuchungen über die Eignung unterschiedlich verschmutzter Praxisgemüsewaschwässer zur elektrolytischen Abwasserklärung brachten folgende Ergebnisse:

- Trübe, unterschiedlich stark verschmutzte Gemüseschwarzwässer aus Praxisbetrieben waren durch eine ausreichende elektrolytische Behandlung in klares Wasser überführbar, entsprachen aber häufig nicht den CSB-Abwasser-Einleitungsgrenzwerten in den Vorfluter.
- Die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge war für unterschiedlich stark verschmutzte bzw. CSB-belastete Gemüsewaschwässer verschieden hoch. Weniger verschmutzte Wässer benötigten für die elektrolytische Klärung geringere Elektrizitätsmengen und geringere freigesetzte Aluminiummengen.
- War der organische Anteil an der Gesamttrockenmasse mit ca. 65 % extrem hoch, wie im Falle von Gemüseweißwasser aus der gemüseverarbeitenden Industrie, so war eine elektrolytische Klärung des betreffenden Wassers nicht mehr möglich; vielmehr kam es zu einer verstärkten Auflösung der Aluminiumanode und zu einem erhöhten Stromverbrauch.
- War – im Gegensatz dazu - der organische Anteil an der Gesamttrockensubstanz mit 10 bis 15 % relativ gering, wurden hohe CSB- bzw. TS –Reduktions- bzw. Abscheidungsraten erreicht, auch bei rel. stark CSB-belasteten Gemüsewaschwässern. Die Erde hatte demnach einen wesentlichen Einfluß auf den elektrolytischen Kläreffekt.
- Die zur Klärung erforderliche umgesetzte Elektrizitätsmenge bezogen auf 1 g organische Substanz im Waschwasser ist produktspezifisch. Für Kartoffelwaschwasser musste eine größere Elektrizitätsmenge zur Klärung zur Verfügung gestellt werden, als für Porree- und Möhrenwaschwasser bei gleicher Ausgangskonzentration an pflanzlichen Inhaltstoffen.
- Die Zusammensetzung der untersuchten Gemüsewaschwässer aus der Praxis änderte sich ständig, wobei der natürliche Sedimentationsprozess eine wesentliche Rolle spielt; es wurde aber auch ersichtlich, dass der Anteil an organisch gelösten Stoffen (CSB) in Waschwässern, die im Kreislauf Waschmaschine – Sedimentationsbecken gefahren wurden, betriebsspezifisch innerhalb einer Waschsaison zunahm.

Die hier gewonnenen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von **Kap. 6.2.1**. Bereits in den grundlegenden Versuchen mit Modellwaschwasser verschiedener organischer und anorganischer Zusammensetzung und Konzentration konnte festgestellt werden, dass mit zunehmender organischer TS der Bedarf an zur Klärung erforderlicher umgesetzter spezifischer Elektrizitätsmenge stark zunimmt. Des Weiteren konnte der positive Einfluss des anorganischen Anteils im Gemüsewaschwasser auf eine Minderung der zur Klärung erforderlichen spezifischen Elektrizitätsmenge nachgewiesen werden. Gemüsewaschwässer mit einem hohen anorganischen Anteil sind demnach für die elektrolytische Klärung gut geeignet.

Die Untersuchungen haben des Weiteren aufgezeigt, wie unterschiedliche Gemüsewaschwässer aus der Praxis in ihrer Zusammensetzung sind. In Abhängigkeit von den Bodenverhältnis-

sen, der Gemüsezufuhr zur Waschmaschine, der Wasserbilanz und den Prozessbedingungen in der Waschmaschine wird die Schmutzwasserqualität ständig beeinflusst (GEYER 1999). Durch geringe Wasserwechsel in der Waschmaschine steigt der Gehalt an löslichen CSB-Inhaltstoffen an. Je nachdem, zu welchem Zeitpunkt ein elektrolytischer Klärungsprozess eingesetzt wird, ist eine unterschiedlich hohe umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge zur Klärung des Waschwassers erforderlich. Je früher das Elektrolyseverfahren zur Waschwasserklärung beginnt, desto größer ist die Klärwirkung und desto geringer ist u. U. der Energiebedarf zur Klärung.

Auch die Art des Gemüses beeinflusst die organische Waschwasserzusammensetzung und damit bei einer elektrolytischen Klärung den Elektrizitätsmengenbedarf. Wie **Tabelle 19** zeigt, unterscheiden sich Kartoffeln, Möhren und Porree deutlich in ihrer Trockensubstanz bezogen auf die gleiche Gewichtseinheit. Wird Gemüse bei der Wäsche verletzt, treten seine (organischen) Inhaltstoffe ins Waschwasser über. So laugen insbesondere Kartoffelinhaltstoffe bei längerem Kontakt mit Wasser schnell aus (LEHR- UND HANDBUCH DER ABWASSERTECHNIK 1985). Dies liegt vor allem daran, dass Kartoffeln zu 75 % ihres Gewichts aus Kartoffelfruchtwasser mit einem sehr hohen Anteil an organischer Substanz bestehen. Der Gehalt an organischer Substanz im Kartoffelwaschwasser kann daher sehr schnell ansteigen, wenn keine schonende Wäsche vorgenommen wird. Der daraus resultierende, vergleichsweise hohe Bedarf an zur Klärung erforderlicher umgesetzter Elektrizitätsmenge bezogen auf 1 g organische TS gegenüber dem Porree- und Möhrenwaschwasser kann somit erklärt werden. Da die Trockensubstanz von Porree zwischen der von Kartoffeln und Möhren liegt, ist anzunehmen, dass auch Porree mehr Inhaltstoffe ins Waschwasser abgeben kann als Möhren und damit gewichtsbezogen höhere Elektrizitätsmengen zur Klärung benötigte als Möhren.

Tabelle 19: Stoffzusammensetzung des eßbaren Anteils verschiedener Gemüse in % des Frischgewebes, nach BELITZ (1985)

	Möhren	Kartoffeln	Porree
TS	10,2-11,8	22,2-23,5	14,6
Protein	1,0	2,0	2,2
Fett	0,2	0,1-0,2	0,3
Kohlehydrate	5,9-8,7	17,5-18,9	9,9
davon Stärke	-	14,1	-
Zucker	-	0,5-2	-
Fruchtsäuren	0,4	-	-
Fettsäuren	0,1	-	-
Rohfaser	1,0	0,7	1,3
Asche	0,8	1,1	0,9

Folgende Schlussfolgerungen können damit aus diesem Kapitel gezogen werden:

- Jedes Gemüsewaschwasser/Schwarzwasser kann bei entsprechender Einstellung der umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge elektrolytisch geklärt werden, sofern der Gehalt an löslichen organischen Inhaltstoffen im Verhältnis zum Gesamtgehalt der TS nicht größer als 60 % ist (Gemüseweißwasser ab ca. 65 % oTS).

- Die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge hängt von der Art des Gemüses, dem Gehalt an organischen löslichen Inhaltsstoffen und dem Verhältnis organischen zu anorganischen Schmutzanteilen ab.
- Gewichtsbezogen benötigt Kartoffelwaschwasser für die elektrolytische Klärung mehr Elektrizität und umgesetztes Anodenmaterial als Porree- und Möhrenwaschwasser.
- Der Kläreffekt bezogen auf TS- und CSB-Reduzierung ist umso höher, je geringer der organische Anteil im Waschwasser ist; anorganische Schmutzanteile lassen sich durch die Elektrolyse sehr vorteilhaft entfernen. Das Verfahren ist deshalb für Betriebe mit hohem Feinanteil im Waschwasser (Ton, Schluff) geeignet.
- Eine Reduzierung der CSB-Werte im Waschwasser bis unter die Einleitungswerte in den Vorfluter gelingt nur unter definierten Bedingungen (geringer Anfangs-CSB-Wert im Wasser, niedriger organischer Anteil im Schmutzwasser).
- Da je nach Ausgangsbedingungen die CSB-Inhaltsstoffe im Waschwasser u.U. nur bis zu 50 % eliminiert werden, ist es sinnvoll, die Klärung des Wassers durch Elektrolyse für Waschanlagen in der Praxis bereits zu Beginn der Wäsche zu starten und somit die Schmutzkonzentration im Kreislaufwasser gering zu halten. Zu Beginn der Wäsche ist auch die Anreicherung der löslichen Inhaltsstoffe durch Auslaugung von Gemüseresten im Waschwasser noch begrenzt.

Weiterhin ist zu bedenken, dass bei der Gemüsewäsche das Waschwasser üblicherweise in einem Kreislauf gefahren wird, wobei das aus der Waschmaschine ablaufende Wasser in einem Absetzbecken durch natürliche Sedimentation insoweit geklärt wird, dass die absetzbaren Schmutzpartikel aus dem Wasser entfernt werden können. Trübes Wasser mit kolloidalen und löslichen Inhaltsstoffen wird für den nächsten Kreislauf wiederverwendet. Bei den bislang durchgeführten Versuchen wurde Praxiswaschwasser nur jeweils einmal elektrolytisch geklärt. Es liegen keine Erfahrungen vor, wie sich das elektrolytisch behandelte, klare Wasser bei einer Kreislaufführung in der Gemüsewaschmaschine verhalten würde. Dazu wurden nur einige Überlegungen durchgeführt:

- Bei Kreislaufführung des elektrolytisch geklärten Wassers und einer beispielsweise 50%igen, elektrolytischen CSB- und TS-Reduzierung würde der CSB-Wert im Waschwasser sehr viel langsamer ansteigen als bei einem Kreislaufwasser, das durch natürliche Sedimentation im Sedimentationsbecken geklärt wird (vergl. **Kap.11**).
- Da allerdings auch bei elektrolytisch geklärtem Kreislaufwasser der Gehalt an löslichen organischen Stoffen langsam ansteigt, ist mit einer Erhöhung der zur Klärung erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge nach mehreren Kreisläufen zu rechnen. Unter Umständen muss auch ein in mehreren Kreisläufen elektrolytisch geklärtes Wasser ins Abwasser abgeführt werden. Dennoch würde durch die Kreislaufführung Frischwasser eingespart werden (vergl. **Kap.11**). Um exaktere Aussagen in dieser Richtung machen zu können, besteht hier allerdings noch Klärungsbedarf, der den Rahmen dieser labortechnischen Entwicklung übersteigt.

10. Vergleich Elektrolyse – Ultrafiltration/Umkehrosmose mit anschließender photochemischer Nassoxidation (UV-Bestrahlung)

Um das elektrolytische Reinigungsverfahren von Gemüsewaschwasser mit alternativen Reinigungsverfahren zu vergleichen, wurden ergänzende Versuche zur Klärung von Gemüsewaschwasser durch Ultrafiltration und Umkehrosmose unternommen. Anschließend wurden die mit unterschiedlichen Verfahren geklärten Waschwässer einer photochemischen Nassoxidation (UV-Bestrahlung) unterzogen, um den Hygienestatus dieses Brauchwasser noch zu verbessern bzw. die Eignung dieses Verfahrens für diesen Zweck zu untersuchen.

10.1 Versuchsdurchführung

Aus einem 1,2 m³ fassenden Tank wurde Praxismöhrenwaschwasser nach intensiver Durchmischung entnommen und an aufeinander folgenden Tagen dem Elektrolyseverfahren sowie dem Ultrafiltrationsverfahren, hier mit zwei unterschiedlichen Membranen der Porendurchmessergrößen 0,05 µm und 0,1 µm, unterzogen. Das bei den beiden Ultrafiltrationsvorgängen gesammelte Permeat wurde 1:1 gemischt, in zwei gleich große Teile aufgeteilt und anschließend in einer Umkehrosmoseanlage mit zwei verschiedenen Membranen behandelt. Direkt nach den einzelnen Prozessen wurde das geklärte Wasser in einer Laboranlage einer UV-Bestrahlung unterzogen. Dabei wurde die Transmission des UV-Lichtstrahls durch die zu bestrahlende Flüssigkeit gemessen; die Höhe des Transmissionswertes über der Behandlungszeit und dem Energieeintrag gibt einen Anhaltswert für die Effektivität der Desinfektion. Des Weiteren wurden Leitfähigkeit, pH-Wert, Trockensubstanz und CSB-Wert und die Gesamtkeimzahlen im Möhrenwaschwasser vor und nach den einzelnen Prozessen bestimmt.

10.2 Versuchsergebnisse

Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse gibt **Tabelle 20** wieder.

10.2.1 Kläreffekte der einzelnen Verfahren auf die physikalischen und chemischen Parameter von Möhrenwaschwasser

Physikalische Parameter

Leitfähigkeit

Das Elektrolyseverfahren senkte die Leitfähigkeit von Möhrenwaschwasser von 930 µS/cm auf 800 µS/cm. Beim Ultrafiltrationsverfahren war keine Änderung bzw. eher noch eine Erhöhung der Leitfähigkeit gegeben. Nur bei den Umkehrosmoseversuchen mit 2 verschiedenen Membranen war eine eindeutige Reduzierung der Leitfähigkeit von etwa 950 µS/cm auf etwa 20 µS/cm erkennbar. Dies bedeutet, dass auch die löslichen Inhaltstoffe aus dem Waschwasser entfernt wurden.

pH-Wert

Während sich der pH-Wert des elektrolytisch behandelten Wassers von pH 6,20 auf pH 7,15 deutlich erhöhte, veränderte sich der pH-Wert der ultrafiltrierten Möhrenwaschwasser von ca. pH 5,85 auf ca. 6,40 nur wenig. Bei den Umkehrosmose behandelten Wassern sank der pH-Wert wieder auf pH 5,60.

**Tabelle 20: Versuchsergebnisse des Verfahrensvergleichs Elektrolyse – Ultrafiltration und Umkehrosmo-
se mit anschließender UV-Bestrahlung**

Verfahren	Volumenstrom (l/h)	Druck (bar)	U (V)	Stromdichte (A/m ²)	Zeit d. Elektrolyse- prozess (min)	Sp. Elektrizitäts- menge (As/cm ³)	El. Arbeit (kWh/m ³)	Leitfähigkeit Prozessanfang (µS/cm)	Leitfähigkeit Prozessende (µS/cm)	pH-Wert Prozessanfang	pH-Wert Prozessende
Elektrolyse	6		2	21	21	0,48	0,27	930	800	6,2	7,15
Ultrafiltration, SIC 0,05	10 bis 7 bis 8	2						920	930	5,78	6,05
Ultrafiltration, SIC 0,1	7,5 bis 9	?						902	975	5,93	6,52
Umkehrosmo. TW	67 auf 56	17						961	23	6,43	5,53
Umkehrosmo. SW	11 auf 8	17						934	15	6,42	5,65

Verfahren	Trübung Prozessanfang (TE/F)	Trübung Prozessende (TE/F)	Trübung nach 16 h (TE/F)	Trübung visuell	TS vor Behandlung %	oTS vor Behandlung %TS	IS nach Behandlung %	TS-Reduktion %	End CSB mg/l	CSB-Red %	UV-Transm. bei 1,5 l/min %
Elektrolyse	836	5,61	2,59	klar, hell bis leichtbräunlich	0,18	53,5	0,1	44,4	816	48,8	6
Ultrafiltration, SIC 0,05	880	1,06	20	klar, metallisch dunkelbraungrün	0,16	54,4	0,1	37,5	838	39,4	1
Ultrafiltration, SIC 0,1		1,75	12,78	klar, metallisch dunkelbraungrün	0,15	50,4	0,1	33,3	791	36,5	2
Umkehrosmo. TW	33,64	0,66	(0,85)	völlig klar, wie Wasser	0,1	49,9	n.a.	99,9	51,5	93,5	80
Umkehrosmo. SW	31,45	0,62		völlig klar, wie Wasser	0,09	45,95	0,01	89	45,8	94,2	80

Verfahren	GKZ vor Behandlung (KbE/ml)	GKZ nach Behandlung (KbE/ml)	GKZ nach UV (KbE/ml)	Gesamtkoliformzahlreduktion direkt nach Prozess (%)	Fäkalioff. K. vor Behandlung (KbE/ml)	Fäkalioff. K. nach Behandlung (KbE/ml)	Fäkalioff. K. nach UV (KbE/ml)	Enterokokken vor Behandlung (KbE/ml)	Enterokokken nach Behandlung (KbE/ml)	Enterokokken nach UV (KbE/ml)
Elektrolyse	5,0*10 ⁶	3,3*10 ⁵	1,0*10 ³	93,40	10	10	0	0	0	0
Ultrafiltration, SIC 0,05	9,0*10 ⁶	3,0*10 ³	4,0*10 ²	99,97	15	0	0	0	0	0
Ultrafiltration, SIC 0,1	8,0*10 ⁶	6,0*10 ⁶	8,0*10 ³	25,00	60	8	0	14	0	0
Umkehrosmo. TW	6,0*10 ⁶	6,0*10 ²	2,0*10 ²	99,99	0	0	0	0	0	0
Umkehrosmo. SW	2,4*10 ⁵	1,4*10 ³	6,0*10 ²	99,42	0	0	0	0	0	0

Trübung

Alle untersuchten Verfahren klärten das trübe Möhrenwaschwasser zu nahezu 100 %. Nach der Elektrolyse wurde ein Trübungswert im geklärten Möhrenwaschwasser von 5,61 TE/F erreicht, nach der Ultrafiltration mit der Membran SIC 0,05 1,06 TE/F und mit der Membran SIC 0,1 1,75 TE/F. Allerdings veränderte sich das ultrafiltrierte Wasser im Laufe der Stunden: es trübte – mit dem Auge erst nicht erkennbar – nach 24 bis 48 Stunden auf ca. 30 TE/F nach, und nahm eine metallisch dunkelbraungrüne Färbung an. Das elektrolytisch behandelte Wasser wurde dagegen durch die Nachklärung noch klarer und erschien hell bis leicht bräunlich. Das Umkehrosmose behandelte Wasser war mit ca. 0,6 TE/F klar wie destilliertes Wasser (**Abb. 34**).

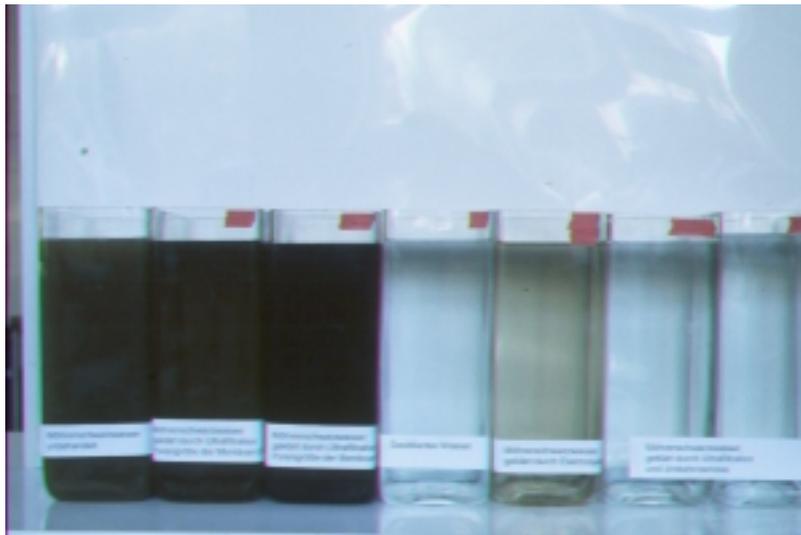


Abb. 34: Praxismöhrenwaschwasser, ungeklärt und durch verschiedene Reinigungsverfahren geklärt (von links nach rechts: Möhrenwaschwasser (MWW) unbehandelt, MWW geklärt durch UF-Membran SIC 0,1, MWW geklärt durch UF-Membran SIC 0,05, Aqua dest., MWW geklärt durch Elektrolyse, MWW geklärt durch UF und UO)

Chemische Parameter

Gesamtrockensubstanz

In **Abb. 35** ist die Trockensubstanz des Möhrenwaschwassers vor und nach der Klärung der unterschiedlichen Reinigungsprozesse dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich auch Schmutzpartikel des unbehandelten Möhrenwassers im Laufe der Zeit im Tank durch natürliche Sedimentation absetzen und dass sich die Trockensubstanz des Möhrenwaschwassers trotz intensiven Durchmischens vor der Wasserentnahme von Versuchstag zu Versuchstag reduzierte. Die TS des mit Umkehrosmose behandelten Wassers vor dem Prozess entsprach den ultrafiltrierten Wässern nach dem Prozess.

Das Praxismöhrenwaschwasser hatte nach einer Klärung durch Elektrolyse und Ultrafiltration den gleichen Trockenmassegehalt. Ein Anteil aus löslichen Inhaltsstoffen blieb im Möhrenwasser zurück, der erst durch die Umkehrosmose entfernt wurde.

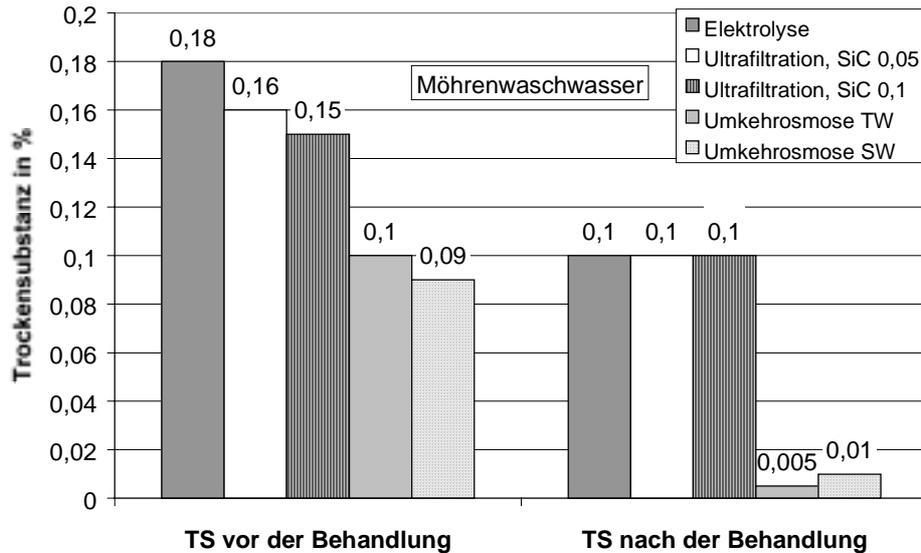


Abb. 35: Trockensubstanz von Möhrenwaschwasser vor und nach Elektrolyse, Ultrafiltration sowie Umkehrosiose

CSB-Wert

Der CSB-Wert des Möhrenwaschwassers vor und nach der Klärung durch Elektrolyse, Ultrafiltration sowie Umkehrosiose veränderte sich mit der Trockenmasse (**Abb. 36**). Auch hier zeigte sich die durch natürliche Sedimentation bedingte Abnahme des CSB-Wertes im Waschwasser vor den Klärungsprozessen, da es an aufeinanderfolgenden Tagen entnommen wurde. Nach den Prozessen war der CSB-Wert in allen behandelten Wässern annähernd gleich. Die Umkehrosiose erbrachte mit beiden Membranen eine 98%ige CSB-Reduzierung und erreichte damit in den Vorfluter einleitungsfähige Abwässer.

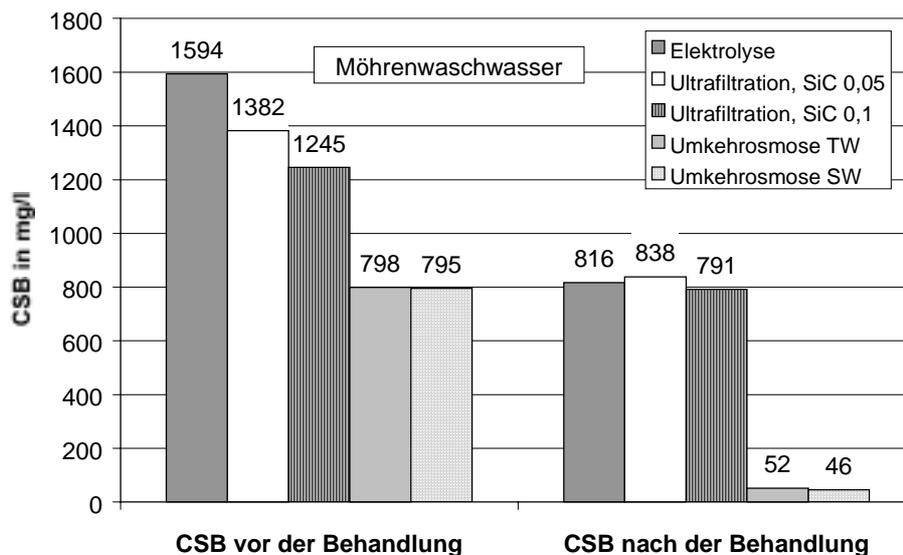


Abb. 36: CSB-Wert von Möhrenwaschwasser vor und nach Elektrolyse, Ultrafiltration sowie Umkehrosiose

10.2.2 Hygienisierungseffekt der einzelnen Verfahren auf die Keimbelastung in Möhrenwaschwasser in Kombination mit UV-Bestrahlung

Während sich Elektrolyse und Ultrafiltration kaum in ihrer Kläreffektivität hinsichtlich TS- und CSB-Reduzierung unterschieden, gab es hinsichtlich der Keimzahlreduzierung für die einzelnen Verfahren Unterschiede (**Abb. 37**):

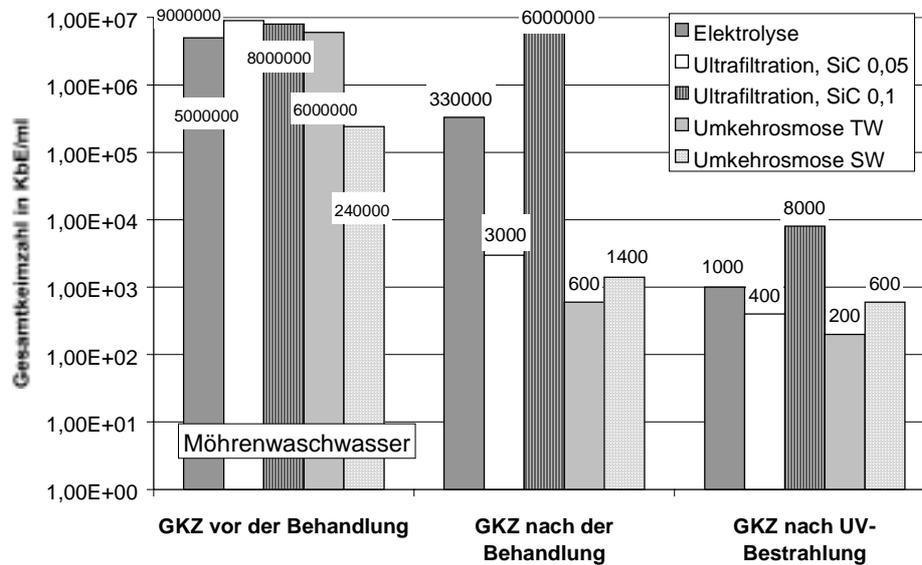


Abb. 37: Gesamtkeimzahl in Möhrenwaschwasser vor und nach Elektrolyse, Ultrafiltration sowie Umkehrosiose bzw. nach einer zusätzlichen UV-Bestrahlung

- Durch die eingestellten Elektrolyseparameter wurde die Gesamtkeimzahl im Möhrenwaschwasser um eine Zehnerpotenz verringert; dies entspricht einer Reduktionsrate von 93,4 % (vergl. **Tabelle 20**). Die im Wasser enthaltenen fäkalkoliformen Keime wurden mit der eingestellten, zur Klärung erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge von 0,48 As/cm³ nicht reduziert.
- Die für die Ultrafiltration verwendeten Membrandurchmessergrößen von 0,05 µm und 0,1 µm wirkten sich unterschiedlich auf die Keimzahlreduzierung im Möhrenwaschwasser aus. Die UF-Membran SiC 0,05 führte zu einer Gesamtkeimzahlreduzierung von 3 Zehnerpotenzen bzw. einer GKZ-Reduktionsrate von 99,97 %. Auch fäkalkoliforme Keime wurden entfernt (vergl. **Tabelle 20**). Sehr gering war dagegen der Hygienisierungseffekt der UF-Membran SiC 0,1 mit einer GKZ-Reduzierung von nur 25 %.
- Die Umkehrosioseanlage bewirkte mit beiden Membranen eine Keimzahlreduzierung von 2 Zehnerpotenzen und eine Reduktionsrate von annähernd 99,99 %.
- Eine an die Prozesse direkt anschließende UV-Bestrahlung führte zu einer deutlichen Verbesserung des Hygienestatus des geklärten Möhrenwaschwasser. Je nach vorheriger Keimbelastung im geklärten Waschwasser erreichte die UV-Bestrahlung eine GKZ-Reduzierung von 1- 3 Zehnerpotenzen. Je geringer die GKZ vor der Behandlung war, wie z. B. bei den Umkehrosiose geklärten Wässern, desto geringer war die relative Keimzahlreduzierung.

Die Bedingungen, unter denen die UV-Bestrahlung durchgeführt wurde, entsprachen aufgrund der im Vergleich zu Trinkwasser höheren Trübungswerte der mit Elektrolyse und Ultrafiltration

geklärten Proben nicht direkt den Anforderungen des Geräteherstellers. Für eine ausreichende Desinfektion gibt der Gerätehersteller bei einem definierten Durchsatz und einer bauformbestimmten Wasserschichtdicke einen minimalen Transmissionswert von 30 % an. Bei dem elektrolytisch behandelten Möhrenwasser wurde ein UV-Transmissionswert von nur 6 % erreicht, sowie bei den durch Ultrafiltration geklärten Proben Transmissionswerte von 1-2 %. Zum Ausgleich wurde deshalb eine geringe Durchflussgeschwindigkeit von 0,75 l/h durch die Bestrahlungseinheit gewählt. Nach der Behandlung der ultrafiltrierten Möhrenwaschwässer war auf dem UV-Strahler nach kurzer Betriebszeit ein dunkler, schmieriger Film entstanden, welcher die Transmission behinderte. Eine Bestrahlung mit Desinfektionseffekt ist damit im Dauerbetrieb für ultrafiltrierte Waschwässer nicht gewährleistet. Dieser Film bildete sich nicht bei den elektrolytisch behandelten Waschwässern auf der UV-Bestrahlungseinheit.

10.3 Diskussion

Die Ergebnisse des Verfahrensvergleichs Elektrolyse – Ultrafiltration/Umkehrosiose zur Klärung von Möhrenwaschwasser (kombiniert mit UV-Bestrahlung) lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der Kläreffekt von Elektrolyse und Ultrafiltration bezogen auf die Reduzierung von Trübung und Inhaltstoffen in Möhrenwaschwasser war für die untersuchten Laboranlagen annähernd gleich.
- Das elektrolytisch geklärte Möhrenwaschwasser war klar und hatte aufgrund der löslichen Möhrenfarbstoffe eine leicht rötliche bis bräunliche Färbung.
- Das durch Ultrafiltration geklärte Möhrenwaschwasser entwickelte im Laufe von 24 Stunden eine metallisch dunkelbraune Färbung.
- Bei entsprechend kleiner Porendurchmessergröße hatte das Ultrafiltrationsverfahren einen besseren Hygienisierungseffekt auf Möhrenwaschwasser als die Elektrolyse.
- Das Umkehrosioseverfahren führte zu einer sehr guten Klärung von Möhrenwaschwasser hinsichtlich TS-, CSB- und GKZ-Reduzierung. Zur effektiven Klärung bedarf es aber vorgeklärten Wassers – beispielsweise durch Ultrafiltration oder Elektrolyse.
- Eine UV-Bestrahlung zur weiteren Keimzahlreduzierung im geklärten Wasser eignete sich allenfalls für elektrolytisch geklärtes Wasser. Dabei mußte die UV-Bestrahlung entsprechend den rel. geringen Transmissionswerten auch mit rel. geringen Durchflussgeschwindigkeiten erfolgen.
- Nur das Umkehrosiose behandelte Wasser erreichte die für eine wirksame UV-Desinfektion erforderlichen Trübungswerte entsprechend Trinkwasser bzw. Aqua dest.. Ein deutlicher Hygienisierungseffekt erfolgte jedoch bereits während des Umkehrosioseprozesses.

Elektrolyse und Ultrafiltration sind in ihrem Kläreffekt bezogen auf TS- und CSB-Reduzierung von Möhrenwaschwasser vergleichbar. Bei beiden Verfahren hat dabei der Gehalt an organischen Inhaltstoffen einen wesentlichen Einfluß auf den Kläreffekt.

Wie die Versuche mit der **Elektrolyse** gezeigt haben, nimmt mit zunehmenden Anteil an organischen Inhaltsstoffen der Kläreffekt der Elektrolyse bezogen auf TS- und CSB-Reduzierung ab. Gleichzeitig sind eine höhere umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge sowie eine größere freigesetzte Menge an Aluminiumionen zur ausreichenden Klärung des Gemüsewaschwässers erforderlich. Eine elektrolytische Klärung, die zu einer Reduzierung der Abwasser-Inhaltstoffe auf

die gesetzlich vorgeschriebenen Einleitungswerte führt, ist nur in gering CSB-belasteten Waschwässern bzw. in Wässern mit einem geringen organischen Anteil möglich.

In ähnlicher Weise zeigten Untersuchungsergebnisse von REIMANN (1994) bezogen auf die Klärwirkung von **Ultrafiltration** und **Umkehrosmose**, dass es nur bei einer Aufbereitung von gering organisch belasteten Abwässern durch eine Reihenschaltung von Ultrafiltration und Umkehrosmose möglich war, die gesetzlich vorgeschriebenen Einleitungswerte in den Vorfluter einzuhalten bzw. zu unterschreiten. Ein hoher Gehalt an organischen löslichen Inhaltstoffen beeinträchtigt Permeabilität und Selektivität der Membran. Nach REIMANN hat die Ausgangskonzentration an organischem Kohlenstoff (CSB) im Abwasser starken Einfluss auf die Höhe des Permeatflusses bei Ultrafiltration und Umkehrosmose. Unabhängig von der Abwasserart wird der Permeatfluss nur von der Konzentration des CSB beeinflusst. So wurde mit gering CSB-belastetem Porreeschwarzwasser (CSB 1,57 g/l) ein Permeatfluss von ca. 160 l/m²h erzielt, mit Kartoffelwaschwasser (CSB 2,87 g/l) ein Permeatfluss von ca. 80 l/m²h und mit Möhrenweißwasser (CSB 42,8 g/l) ein Permeatfluss von ca. 20 l/m²h (REIMANN 1994, Abb. 69).

Wenn zusätzlich eine Aufkonzentrierung des zu behandelnden Mediums erforderlich ist, wirkt sich auch eine Konzentrationspolarisation von Inhaltstoffen an der Membran durch die Aufkonzentrierung des Mediums auf die Höhe des Permeatflusses negativ aus.

Ein Vorteil der Ultrafiltration gegenüber der Elektrolyse ist bei entsprechender Auswahl der Membranporengröße der bessere Hygienisierungseffekt im geklärten Wasser. Die während der Elektrolyse umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge wurde nur auf eine ausreichende Klärung (Aufhebung der Trübung) ausgelegt. Wie in **Kap. 7** ausgeführt wurde, ist jedoch für eine Keimzahlreduzierung um 2-3 Zehnerpotenzen eine entsprechend höhere umgesetzte Elektrizitätsmenge erforderlich. Allerdings kann bei der Elektrolyse eine Nachbehandlung zur Desinfektion mittels UV-Bestrahlung erfolgen. Dies geht bei der Ultrafiltration wegen Nachdunklung des geklärten UF-Permeats und Belagsbildung in der UV-Bestrahlungseinheit nicht. Auch ist zu bedenken, ob ein derartig klares, aber dunkles Wasser für eine Wiederverwendung im Kreislauf geeignet ist.

Im Vergleich des technischen Aufwandes und insbesondere bei der Reinigung hat die Elektrolyse Vorteile gegenüber Ultrafiltration und Umkehrosmose:

Eine Erwärmung des elektrolytisch behandelten Wassers findet kaum bzw. nur in vertretbarem Rahmen (Temperaturdifferenz während Dauerversuch 5 °C) statt. Für die während der Ultrafiltration herrschenden Transmembrandrücke ist bei einer Kreislaufführung des Wassers wie in dieser Laboranlage eine Kühlvorrichtung erforderlich. Auch erfordert die UF-Anlage einen größeren Reinigungsbedarf als die Elektrolyse-Anlage. Die UF-Membran setzt sich im Laufe der Zeit zu und muss mit einem relativ hohen Aufwand gereinigt werden. Die Elektrolyseelektroden sind mit geringerem Aufwand ev. durch Wischblätter zu reinigen und werden aufgrund der Auflösung des Anodenmaterials von Zeit zu Zeit ersetzt.

Beim Vergleich der Verfahren Elektrolyse und Ultrafiltration/Umkehrosmose erscheint die Elektrolyse nach diesen Ergebnissen als das geeignetere Verfahren für die Klärung von Gemüsewaschwasser in Praxisbetrieben.

11. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung – Kostenrechnung und praxisbezogene Wirtschaftlichkeitsanalyse

11.1 Wirtschaftliche Einordnung der Elektrolyse in den Betriebsablauf im allgemeinen

Eine detaillierte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ist nach bisherigen Laborergebnissen nicht möglich, da noch weitere Daten aus Praxisuntersuchungen eines Gemüse verarbeitenden Betriebes fehlen. Untersuchungen, wie oft ein elektrolytisch behandeltes Wasser im Kreislauf zur Reinigung wiederverwendet bzw. durch eine erneute Elektrolyse geklärt werden kann, wurden bislang nicht unternommen. Auch für den Aspekt, dass Gemüse, das mit saubererem elektrolytisch geklärtem Kreislaufwasser gewaschen wurde, weniger Wasser für die Nachwäsche braucht, liegen noch keine Untersuchungen vor und er müsste quantitativ untersucht werden.

Aus den vorangegangenen Versuchen können jedoch Schlussfolgerungen für eine vorläufige Wirtschaftlichkeitsbetrachtung übernommen werden. So erbringt das Elektrolyseverfahren unter folgenden Aspekten die erwünschte Kosten- und Frischwasser- Ersparnis:

- Geeignete Zusammensetzung des Gemüsewaschwassers
Der wirtschaftliche Einsatz einer Elektrolyseanlage richtet sich u.a. nach der Beschaffenheit/ Zusammensetzung des Gemüsewaschwassers, die einen wesentlichen Einfluß auf den elektrolytischen Kläreffekt hat. Demnach eignen sich Gemüsewaschwässer, deren Anteil an organischen löslichen Inhaltstoffen unter 20 % der Gesamttrockenmasse liegt, besonders gut für eine elektrolytische Klärung: hier werden TS- und CSB-Reduktionsraten von 70-90 % durch die Elektrolyse erreicht. Zu dieser Kategorie zählen Gemüsewaschwässer mit einem hohen Feinbodenanteil, wie Ton und Schluff.
- Frühzeitiger Einsatz des Verfahrens bei geringer Schmutz- und mikrobieller Keimzahlkonzentration im Waschwasser
Eine Elektrolyseanlage arbeitet kostengünstiger, wenn die elektrolytische Klärung des Gemüsewaschwassers bereits von Anfang eines Waschvorgangs an kontinuierlich durchgeführt wird, um die Schmutzkonzentration im Wasser niedrig zu halten und weiteres Auslaugen von löslichen Inhaltstoffen aus suspendierten Gemüsepartikeln zu vermeiden. Je höher der Anteil an löslichen organischen Stoffen im Gemüsewaschwasser, desto geringer wird der Kläreffekt bezogen auf die TS- und CSB-Reduzierung und desto höher wird die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge und der spezifische Verbrauch an Anodenmaterial. Dagegen könnten bei frühzeitigem Einsatz der Elektrolyse zur Klärung von Gemüsewaschwasser sogar die gesetzlich vorgeschriebenen Einleitungswerte in den Vorfluter erreicht werden. Der gleiche Aspekt gilt für ein Niedrighalten der mikrobiellen Gesamtkeimzahl im Waschwasser. Durch die elektrolytische Behandlung werden die Mikroorganismen im geklärten Wasser zwar nicht gänzlich eliminiert, aber deutlich reduziert. Fäkalkoliforme Keime, die meistens nur in niedriger Konzentration im Waschwasser vorkommen, werden bei entsprechendem Einsatz der umgesetzten Elektrizitätsmenge nahezu hundertprozentig reduziert. Auf diese Weise kann die Gemüsewäsche hygienischer und öfter mit demselben Wasser durchgeführt werden als mit herkömmlich aufbereitetem Wasser, in dem sich

Mikroorganismen mit der Zeit anreichern und das Risiko für einen beschleunigten Verderb des Gemüses nach der Wäsche zunimmt.

- Geringerer Oberflächenbedarf für Absetzbecken
Eine wesentliche Kostenersparnis durch den Einsatz einer Elektrolyseanlage resultiert aus den vergleichsweise geringeren Speichervolumina für die Absetzbecken. Die durch den elektrolytischen Prozess sich bildenden Aluminiumhydroxid-Schmutzpartikel-Aggregate haben einen größeren Durchmesser als die ursprünglichen Schmutzpartikel. Die elektrolytisch bedingte Durchmesserergrößerung der Schmutzpartikel, wobei deren Dichte weiterhin der der Schwebestoffe entspricht, erhöht ihre Absetzgeschwindigkeit entscheidend. HÖRBER (1998) beschreibt, dass sich bei Verdoppelung des Partikeldurchmessers bei unveränderten Parametern die Sinkgeschwindigkeit gemäß dem *Stokes'schen Gesetz* vervierfacht und dass die jeweiligen Maschinen und Apparate zur Fest-Flüssig-Trennung auf ein Viertel der ursprünglichen Klärfläche reduziert werden können (vergleiche **Kap.2**).

Ausgehend von den bisherigen Versuchsergebnissen fand die Sedimentation der Aluminium-Schmutz-Flocken im Schrägklärer des Durchlauflaborreaktors bei einer Durchflussgeschwindigkeit der zu klärenden Flüssigkeit von 6 l/h in etwa 25 min statt. Ohne Berücksichtigung der Fließgeschwindigkeit der geklärten Flüssigkeit nach oben entspricht dies einer Sinkgeschwindigkeit von 0,43 m/h. Nach IMHOFF (1962) haben Schwebestoffe (Dichte von $1,2 \text{ g/cm}^3$) mit einem Durchmesser von 0,05 mm bei einem Schmutzwasserdurchfluss von $10 \text{ m}^3/\text{h}$ eine Sinkgeschwindigkeit von 0,76 m/h und einen Oberflächenbedarf von $13,16 \text{ m}^2$ für ein Absetzbecken. Im Vergleich dazu benötigen Schwebestoffe mit einer Durchmessergröße von 0,01 mm (Sinkgeschwindigkeit von 0,03 m/h) einen Oberflächenbedarf von 333 m^2 für ein Absetzbecken, Schwebestoffe mit einer Durchmessergröße von 0,005 mm benötigen 1250 m^2 für ein Absetzbecken bzw. bleiben während des Waschkreislaufs in der Schwebe.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Versuche zur elektrolytischen Klärung von Gemüsewaschwasser haben gezeigt, dass alle Schwebestoffe, die das Waschwasser trüben, durch die Elektrolyse aus dem Wasser entfernt wurden und Brauchwasser von relativ hoher Qualität produziert werden konnte.

Klares Wasser, wenn auch mit einem Anteil an löslichen Inhaltstoffen, kann öfter im Kreislauf einer Waschanlage verwendet werden als Kreislaufwasser, das nur durch natürliche Sedimentation im Absetzbecken unvollständig geklärt wurde. Wie am obigen Beispiel gezeigt wurde, müsste ein Absetzbecken zur Waschwasserklärung durch natürliche Sedimentation sehr groß sein, um auch Schwebestoffe sedimentieren zu lassen. Derartig große Flächen für Absetzbecken stehen Betrieben nicht immer zur Verfügung und somit ist die herkömmliche Waschwasseraufbereitung üblicherweise unzureichend.

Die Nutzung von elektrolytisch behandeltem, klarem Waschwasser führt daher zum einen zu einer deutlichen Frischwassereinsparung und einem geringerem Flächenbedarf für Absetzbecken. Zum andern steigt die Schmutz- bzw. TS-/CSB und Keimzahlkonzentration im Waschwasser nach einer elektrolytischen Klärung langsamer an als bei herkömmlichen Verfahren.

In **Abb. 38** wurde modelliert, wie der CSB-Wert in Gemüsewaschwasser mit unterschiedlichen Anteilen an organischen, löslichen Stoffen in der TS während der Kreisläufe durch Waschmaschine und bzw. ohne Elektrolyse ansteigt. Dabei wurden folgende Annahmen getroffen: Zwei Gemüsewaschwasser unterschiedlicher Zusammensetzung werden durch ein herkömmliches sowie ein elektrolytisches Aufbereitungsverfahren geklärt. Beiden Verfahren stehen gleichgroße Absetzbecken zur Verfügung. Die Waschwasser haben einen organischen Anteil von 20 % bzw. 50 % in der Gesamt-TS. Weiterhin wurde angenommen, dass sich bei jedem Kreislauf durch die Gemüsewaschmaschine bei konstant schmutzigem Gemüse der CSB-Wert um einen konstanten Wert (500 mg/l CSB) erhöht. Die CSB-Minderung durch natürliche Sedimentation im Absetzbecken wurde hierbei nicht berücksichtigt, da sie sowohl beim elektrolytisch als auch nicht elektrolytisch geklärten Wasser zur Wirkung kommt.

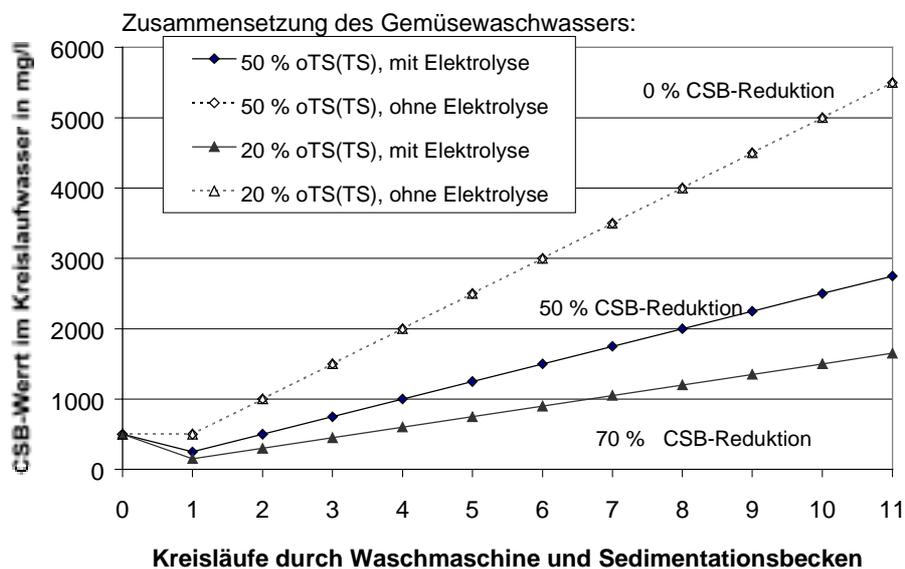


Abb. 38: Modellrechnung des CSB-Anstiegs in unterschiedlich geklärtem Gemüsewaschwasser nach mehreren Kreisläufen durch die Gemüsewaschmaschine

Es zeigt sich, dass der CSB-Wert im Kreislaufwasser ohne elektrolytische Aufbereitung deutlich stärker ansteigt als in den elektrolytisch behandelten Waschwässern. Ausgehend von bisherigen Versuchsergebnissen (**Kap. 9**) steigt der CSB-Wert im Gemüsewaschwasser mit 20 % oTS und einer dadurch bedingten, voraussichtlichen 70 %igen elektrolytischen CSB-Reduzierung im Kreislaufwasser wesentlich langsamer an als in elektrolytisch geklärtem Waschwasser mit 50 % organischem Anteil in der TS und einer nach bisherigen Erkenntnissen anzunehmenden 50 %igen CSB-Reduzierung.

Allerdings muss auch hier berücksichtigt werden, dass es bei einer Kreislaufführung zu einer zunehmenden Erhöhung der organischen löslichen Inhaltstoffe im Wasser und somit zu einer Erhöhung der Kosten bezogen auf elektrische Arbeit und Anodenmaterial kommt. Geringe organische Ausgangsschmutzkonzentrationen im Gemüsewaschwasser sind deshalb für eine mehrfache Verwendung des elektrolytisch geklärten Wassers anzustreben.

Dass die Verwendung von klarem, elektrolytisch geklärtem Kreislaufwasser bei der Gemüsewäsche auch den Verbrauch an Trinkwasser bei der Nachwäsche reduziert, erscheint realistisch; hierzu sind weitere Untersuchungen notwendig.

11.2 Elektrolysebetriebskosten

Ausgangsbedingungen

Der im Labormaßstab ausgeführte Reaktor für den Durchlaufbetrieb wurde der Berechnung der Elektrolysekosten zugrunde gelegt. Die mit diesem Reaktor für die Klärung von Gemüsewaschwasser (Möhrenwaschwasser und Kartoffelwaschwasser) ermittelten bzw. eingestellten Werte wurden auf in der Praxis mögliche Größen umgerechnet. Es wurde von einer Nutzung des Verfahrens für die industrielle Wurzelgemüsewäsche ausgegangen.

Als Basisgröße für die Berechnung der Elektrolysekosten wurden die im Laborreaktor ermittelte Stromdichte (j), Spannung (U) und Verweilzeit (t) in unveränderter Größe für den industriellen Reaktor übernommen.

Tabelle 21: Betriebsparameter des Laborreaktors für die elektrolytische Klärung von Praxismöhrenwaschwasser als Ausgangswerte für die praxisbezogene Erstellung der Elektrolyse-Betriebskosten

Betriebsparameter	Eingestellte/ ermittelte Werte	Einheit
Volumenstrom Wasser V	6,0	l / h
Gleichspannung U	5,0	V
Gleichstrom I_{\max}	1,2	A
Elektrodenfläche, gesamt	0,039	m ²
Stromdichte j	30,77	A / m ²
Verweilzeit t	21	min
umgesetzte Anodenmaterial (Al) je m ³ Abwasser	47,7	g / m ³
Dünnschlammaustrag, bezogen auf gesamtes behandeltes Wasservolumen	10,0	%
Dickschlamm, sedimentiert, bezogen auf gesamtes behandeltes Wasservolumen	5,0	%

Beispiel einer Waschanlage mit elektrolytischer Wasseraufbereitung

Für die Berechnung der Elektrolyse-Betriebskosten wurde folgende Waschanlage mit elektrolytischer Waschwasseraufbereitung angenommen:

Ein Möhrenbetrieb mittlerer Größe produziert täglich ca. 54 t Waschmöhren. Die Möhren werden nach der Ernte in einer Waschanlage mit integrierter Elektrolyse-Wasseraufbereitung gewaschen. Der Elektrolysereaktor ist in einen Waschprozess, bestehend aus einer Trommelwaschmaschine mit integrierter Nachwascheinrichtung und einem Sedimentationsbecken eingegliedert (**Abb. 39**). Das Waschwasser durchläuft im Kreislauf die Anlage und wird durch das aus der Nachwäsche ablaufende Abspülwasser verdünnt; das Sedimentationsbecken fasst 6 m³. Aus dem Sedimentationsbecken heraus wird das Schmutzwasser in die Elektrolyseeinrichtung gepumpt und dort mit Aluminiumhydroxidflocken zur Ausfällung der Schmutzpartikel beaufschlagt. Die Aluminiumhydroxid-Schmutzpartikelflocken werden zu-

rück ins Sedimentationsbecken gepumpt. Die Sedimentation dieser Schmutz-Aluminium-Flocken findet im Sedimentationsbecken statt.

Der sich am Boden des Sedimentationsbeckens ansammelnde Dickschlamm muss regelmäßig entsorgt werden. Es wurde entsprechend den Ausgangsbedingungen ein Dickschlammvolumen von 5 % des behandelten Wassers sowie ein Preis für die ackerbauliche Ausbringung des Dickschlammes von 15,00 DM/m³ angesetzt.

Weiterhin wird mit einer aus der Nachwäsche täglich anfallenden Wassermenge von 8 m³ gerechnet, der ebenfalls im System mitbehandelt wird. Nach GEYER (1999) müssen Möhren in herkömmlichen Waschanlagen mit mindestens 150 l/t nachgewaschen werden, um das Schmutzwasser ausreichend abzuwaschen. Bei einer täglichen Möhrenmenge von ca. 54 t fallen somit 8 m³ Wasser pro Tag an. Dies bedeutet, dass der Inhalt des Sedimentationsbeckens bei herkömmlicher Betriebsweise ohne Elektrolyse durch das Nachwaschwasser etwa einmal pro Tag ausgetauscht würde.

Für die Berechnung des Praxiselektrolysereaktors wurde ein Volumenstrom für die Aufbereitung des Kreislaufwaschwassers von 2,5 m³/h angesetzt. Somit werden bei einem 8 Stunden-Tag 20 m³ Waschwasser elektrolitisch aufbereitet und der Inhalt des Sedimentationsbeckens etwa dreimal am Tag gänzlich ausgetauscht. Eine Wurzelgemüsewäsche findet im allgemeinen von Juni bis November statt; dies entspricht 22 Wochen/Jahr bzw. 132 Tage/Jahr bei 8 Stunden/Tag und 6 Tagen/Woche. Pro Jahr werden damit insgesamt 2640 m³ Kreislaufwasser durch die Elektrolyse gereinigt.

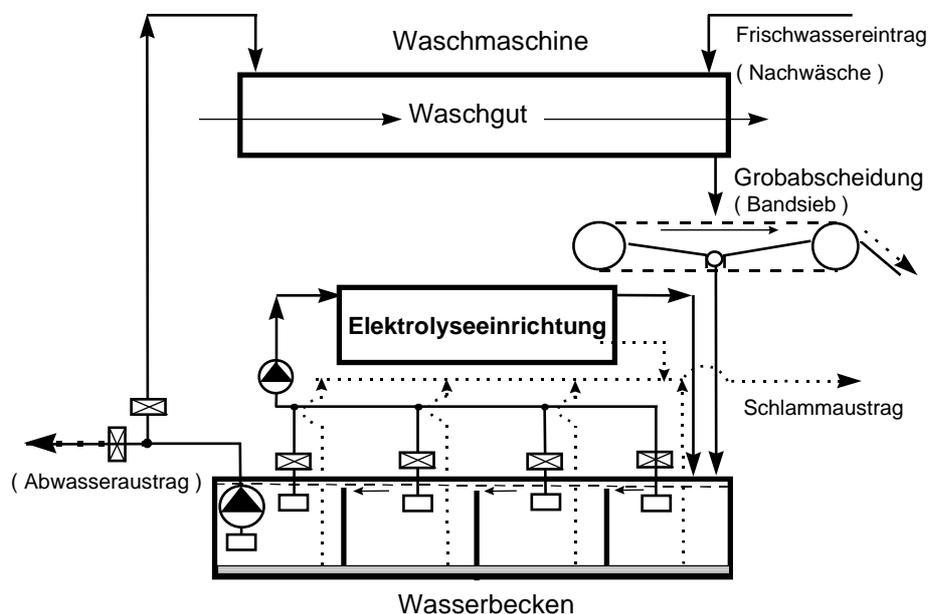


Abb. 39: Mögliche Anordnung einer elektrolytischen Gemüsewasseraufbereitung in einer Waschanlage mit Wasserkreislauf als Beispiel für die Erstellung der Elektrolyse-Betriebskosten

Betriebsbedingungen und sich daraus ergebende Fixkosten

Die Festlegung der Betriebsparameter hängt im wesentlichen von der Zusammensetzung des Gemüsewaschwassers, in diesem Beispiel Möhrenwaschwasser, und der dadurch einzustellenden zur Klärung erforderlichen umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge ab. Ausge-

hend von den Ergebnissen des Laborreaktors sind in **Tabelle 22** die Betriebsparameter für die Praxiselektrolyseanlage zur Klärung von Möhrenwaschwasser dargestellt.

Die Elektroden, bestehend aus Edelstahl-Kathoden (Legierung 1.4301, Halbzeugpreis 6,55 DM/kg) und Aluminium-Anoden (Al 99,9 Halbzeugpreis 7,30 DM/kg), sind 2 mm dick und so angeordnet, dass die Kathoden doppelseitig zur Wirkung kommen; das heißt, es gibt eine Anode mehr. Die Größe der Elektroden ist so ausgelegt, dass bei einer Anodenausnutzung von 80 % die Anoden für eine Saison genutzt werden können.

Aus den eingestellten Parametern resultieren in Folge die Fixkosten für die elektrische Arbeit und den Verbrauch an Anodenmaterial.

Tabelle 22: Betriebsparameter des Praxisreaktors für die elektrolytische Klärung von Praxismöhrenwaschwasser und daraus resultierende Fixkosten

Betriebsparameter für einen Praxisreaktor mit 2,5 m ³ /h Volumenstrom		Einheit
Vergrößerungsfaktor Laborreaktor zu Praxisreaktor	416	-
Gleichspannung U	5,0	V
Gleichstrom I	493	A
erforderliche Anodenfläche	16,0	m ²
erforderliche Kathodenfläche	9,0	m ²
erforderliche Netzanschlussleistung (mit erforderlicher Pumpenleistung)	4,0	kW
Stromdichte j	30,77	A / m ²
Verweilzeit t	21	min
spezifische elektrische Arbeit je m ³ Abwasser	1,40	kWh / m ³
spezifischer Anodenumsatz theoretisch je m ³ Abwasser	47,7	g / m ³
sp. Anodenumsatz (80 % Ausnutzung) je m ³ Abwasser	59,6	g / m ³
Kreisläufe pro Tage (Austausch des 6 m ³ -Inhalts des Sedimentationsbeckens für Elektrolysevorgänge)	3,3	Umlauf / d
Behandelte Wassermenge pro Jahr Kreislaufwasser	2.640	m ³ / a
Sich daraus ergebende Fixkosten:		
Kosten für elektrische Arbeit je m ³ Abwasser (Verbrauchskosten bei 0,25 DM /kWh)	0,35	DM / m ³
Anodenkosten je m ³ Abwasser (Verbrauchskosten bei 7,30 DM/kg Al)	0,435	DM / m ³

Elektrolyse-Gestehungskosten

Während die Verbrauchskosten weitgehend von der Zusammensetzung des Gemüsewaschwassers und den erforderlichen Einstellungsparametern der Elektrolyse abhängen und somit als Fixkosten gelten können, hängen die Gestehungskosten auch von der jährlich behandelten Wassermenge ab. Die angenäherten Gestehungskosten der einzelnen Anlagenbaugruppen sind in **Tabelle 23** zusammengefasst. Die Gesamtnutzungsdauer der Elektrolyseanlage wurde mit 10 Jahren linearer Abschreibung angesetzt. Nicht eingerechnet wurde ein Gemeinkostenanteil, da dieser je nach Anwenderbetrieb verschieden ist. Es wird von einer jährlichen Verzinsung des Kapitals von 6 % ausgegangen. Für die Reinigung der Elektroden ist eine Bewegungseinrichtung in die Anlage installiert.

Tabelle 23: Angenäherte Gesteungskosten der Anlagenbaugruppen

Gesteungskosten für einen Praxisreaktor mit 2,5 m ³ /h Volumenstrom	Preis	Einheit
Reaktionsbehälter	1200.-	DM
Stromversorgung	6000.-	DM
Pumpen	800.-	DM
Installation, Wasser	1000.-	DM
Installation, Elektroanlage	1000.-	DM
Bewegungseinrichtung (Elektroden)	2000.-	DM
Wartungseinrichtung (Elektroden)	1000.-	DM
Anlagen-Grundgestell	1000.-	DM
Gesteungspreis der gesamten Anlage	14.952.-	DM
Jahresanteil (bei linearer Abschreibung über 10 Jahre)	1.495.-	DM
6 %ige Verzinsung	897.-	DM
Jahresgesamtwassermenge	2640	m ³ / a
Festkostenanteil je m ³ Wasser	0,906	DM / m ³

Für die Anlagenwartung wird von einem vom Anlagendurchsatz abhängigen Zeitbedarf von (0,25 h/d) und einem Personalstundensatz von 20 DM/h ausgegangen.

Zusammenstellung der Elektrolysekosten

Die in dieser Wirtschaftlichkeitsbetrachtung benannten Kosten resultieren zum einen aus den Kosten, die sich aus der elektrolytischen Behandlung des im Kreislauf strömenden Wassers ergeben (Kosten für elektrische Arbeit und Anodenverbrauchskosten), aus Gesteungs- und Personalkosten sowie aus den Kosten für die Behandlung des Abwassers bei der Entleerung des Sammel- und Beruhigungsbeckens.

Eine Zusammenstellung aller Kosten ist in **Tabelle 24** dargestellt.

Tabelle 24: Zusammenstellung der pro m³ anfallenden Elektrolysekosten am Beispiel einer Praxisanlage

Anfallende Elektrolysekosten pro m ³ behandeltes Wasser für einen Praxisreaktor mit 2,5 m ³ /h Volumenstrom		Einheit
Kosten für elektrische Arbeit	0,35	DM / m ³
Anodenkosten	0,435	DM / m ³
Gesteungskosten	0,906	DM / m ³
Personalkosten	0,25	DM / m ³
Schlammensorgungskosten	0,75	DM / m ³
Gesamtkosten	2,691	DM / m ³

Die Kosten für die elektrolytische Aufbereitung von Kreislaufwasser bewegen sich bei 2,69 DM/m³.

11.3 Vergleich der Kosten und des Frischwasserbedarfs bei der Waschwasseraufbereitung mit und ohne Elektrolyseverfahren am Beispiel einer Modellrechnung

Da eine detaillierte Wirtschaftlichkeitsberechnung nach den in **Kap. 11.1** aufgeführten Gründen nicht möglich ist, wurden in einer Modellrechnung vereinfacht die Kosten für die Aufbereitung eines m^3 Waschwassers und die Frischwasserersparnis bei der Waschwasseraufbereitung mit und ohne Elektrolyseverfahren errechnet. Dabei wurden die Kosten für Frischwasser, für die elektrolytische Aufbereitung des Waschwassers und für die Abwassergebühren herangezogen. Jegliche weitere mögliche Einsparungen durch die Elektrolyse, wie z.B. Trinkwassereinsparung bei der Nachwäsche oder Reduzierung der Absatzbeckengröße, wurden nicht bei der Berechnung berücksichtigt.

Für die Berechnung der Kosten wurde angenommen, dass zwei Gemüsewaschwasser unterschiedlicher Zusammensetzungen, herkömmlich sowie elektrolytisch aufbereitet, so oft im Waschprozess im Kreislauf gefahren werden, bis sie den doppelten Anfangswert ihrer Schmutzkonzentration erlangt haben, d.h. von 500 mg/l CSB auf 1000mg/l CSB (vergleiche **Abb. 19**). Dies bedeutet, dass die herkömmlich aufbereiteten Waschwasser unabhängig von ihrer Zusammensetzung nur zweimal im Kreislauf gefahren werden können, bis sie den Grenzwert von einem CSB von 1000 mg/l erreicht haben und ausgewechselt werden müssen. Im Gegensatz dazu kann Gemüsewaschwasser mit einem organischen Anteil von 50 % an der Gesamt-TS und einer dadurch bedingten 50 %igen elektrolytischen CSB-Reduzierung viermal im Kreislauf gefahren werden, bevor es den CSB-Grenzwert von 1000 mg/l erlangt. Währenddessen musste das herkömmlich aufbereitete Wasser bereits zweimal ausgewechselt werden. Ein Gemüsewaschwasser mit 20 % oTS und einer zu erwartenden 70 %igen CSB-Reduzierung kann siebenmal durch die Anlage im Kreislauf gefahren werden, bis es den CSB von 1000 mg/l aufweist. Das herkömmlich aufbereitete Wasser ist im Vergleich dazu schon 3,5 mal ausgewechselt worden.

Nach Erreichen des CSB-Werts von 1000 mg/l wurde angenommen, dass alle behandelten Wasser als Abwasser mit erhöhten Einleitungsgebühren entsorgt werden.

Die Gesamtwasserkosten ergeben sich dabei nach den Preisen der Potsdamer Wasserwerke mit 2,91 DM / m^3 für Frischwasser, 5,89 DM / m^3 für Abwasser und einem Zuschlag von 2,32 DM / m^3 beim Überschreiten des Einleitungsgrenzwertes zu insgesamt 11,12 DM / m^3 . Die Elektrolysebetriebskosten wurden mit 2,69 DM / m^3 pro Kreislauf verrechnet.

Folgende Punkte wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt:

- Frischwassereinsparung bei der Nachwäsche beim Elektrolyseverfahren
- Weitere Reduzierung der Kosten durch kleineres Absatzbecken beim Elektrolyseverfahren
- Schlammmentsorgungskosten beim Verfahren ohne Elektrolyse; diese sind jedoch wegen des geringeren Schlammanfalls (keine Aluminiumhydroxidflocken) niedriger als die Elektrolyse-Schlammmentsorgungskosten
- Relative Erhöhung der Elektrolysebetriebskosten durch Anstieg des Anteils an organischen Inhaltstoffen im Waschwasser

Tabelle 25: Vergleich der Wasserkosten und des Frischwasserverbrauchs bei der Aufbereitung zweier unterschiedlicher Gemüsewaschwasser mit und ohne Elektrolyseverfahren an Hand einer Modellrechnung

(* Die Kosten errechnen sich aus den Gesamtwasserkosten für Frisch- und Abwasser und den Elektrolysebetriebskosten pro Kreislauf für 1 m³ Waschwasser, bis ein CSB-Wert von 1000 mg/l im elektrolytisch geklärten Waschwasser erreicht wurde.)

Gemüsewaschwasser mit	50 % CSB-Red.	50 % CSB-Red.	70 % CSB-Red.	70 % CSB-Red.
	ohne Elektrolyse	mit Elektrolyse	ohne Elektrolyse	mit Elektrolyse
Waschwasseraufbereitung Wasserkreisläufe von 500 auf 1000 mg/l CSB	2	4	2	7
Wasserwechsel ohne/mit Elek- trolyse	2	1	3,5	1
Elektrolysebetriebskosten in DM / m ³ bei 2,69 DM / m ³	-	10,76	-	18,83
Frisch- u. Abwasserkosten in DM / m ³ bei 11,12 DM / m ³	22,24	11,12	38,92	11,12
Gesamtkosten in DM / m ³ *	22,24	21,88	38,92	29,95
Kostenersparnis in %	0	1,6	0	23,0
Frischwasserbedarf in %	100	50	100	29

Tabelle 25 macht deutlich, dass sich die Zusammensetzung des Gemüsewaschwassers wesentlich auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auswirkt.

Bei Gemüsewaschwasser, das bis zu 50 % lösliche organische Inhaltstoffe enthält und bei dem durch eine elektrolytische Behandlung der CSB-Wert um 50 % reduziert wird, verringern sich die Gesamtkosten der Wasseraufbereitung gegenüber einer Wasseraufbereitung ohne Elektrolyse nur um 1,6 %, der Frischwasserbedarf um 50 %. Obwohl es hierbei kaum zu einer Kostenersparnis kommt, muss doch der ökologische Aspekt der Trinkwasserersparnis betont werden.

Im Gegensatz dazu wirkt sich die elektrolytische Wasseraufbereitung für Gemüsewaschwasser, das organische lösliche Inhaltsstoffe nur bis 20 % enthält und bei dem durch eine elektrolytische Behandlung der CSB-Wert um 70 % reduziert wird, um 23,0 % kostengünstiger aus als ein Verfahren mit häufigerem Wasserwechsel ohne Elektrolyse. Der Frischwasserbedarf geht auf ca. ein Drittel des Frischwasserverbrauchs bei herkömmlicher Aufbereitung zurück. Damit ist die elektrolytische Aufbereitung für solche Gemüsewaschwasser sowohl ökonomisch als auch ökologisch interessant.

An dieser Stelle soll nochmals angemerkt werden, dass es sich bei dieser Berechnung nur um eine Modellrechnung handelt. In der Praxis liegen noch keine Untersuchungen vor, inwieweit sich der Gehalt an Inhaltstoffen bei einem Kreislauf durch das Waschsystem erhöht bzw. wie sich elektrolytisch geklärtes Waschwasser bei einer mehrmaligen Elektrolyse-Aufbereitung verhält.

Diese Modellrechnung macht aber dennoch deutlich, dass die Anschaffung einer Elektrolyseanlage und deren Eingliederung in eine Praxiswaschanlage ohne weitere Änderungen, wie z. B. Verkleinerung des Sedimentationsbeckens, nur bedingt wirtschaftlich ist, dass es aber zu

einer deutlichen Frischwasserersparnis kommt. Wirtschaftlich interessant und wassereinsparend ist das elektrolytische Verfahren besonders für Betriebe, bei denen Waschwasser mit einem hohen anorganischen Feinanteil (Ton, Schluff) und einem geringen (< 20 %) Anteil an löslichen organischen Inhaltstoffen anfällt.

Alle weiteren bereits erwähnten Aspekte, die zu einer zusätzlichen Einsparung von Kosten und Frischwasser führen, müssten in einem nachfolgenden Projekt in einer Praxisanlage genauer untersucht werden.

12. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Das Arbeitsziel des in zwei Schritten durchgeführten Forschungsvorhabens bestand in der Entwicklung eines verbesserten und wirtschaftlich vertretbaren Aufbereitungsverfahrens für Schmutzwasser aus der Gemüsewäsche, welches zur Reduzierung des Trinkwasserverbrauchs führt und gleichzeitig Brauchwasser mit hoher Qualität bereitstellt.

Im ersten Teil wurden zunächst die Grundlagen elektrolytischer Reinigungsverfahren erarbeitet. Der Elektrolyseprozess wurde ausführlich erklärt sowie sein Wirkungsgrad bezüglich der Schmutzpartikelabtrennung mit herkömmlichen Verfahren aus der Gemüsewaschwasseraufbereitung verglichen. Mit Hilfe eines Modellwaschwassers, bestehend aus Quarzmehl und Möhrentrockenpulver, und einem Elektrolysebatchreaktor wurden Untersuchungen zu folgenden Themenkomplexen gemacht: Es wurden Zusammenhänge zwischen den Verfahrensparameter der Elektrolyse nachgewiesen, wie z.B. zwischen Elektrolysespannung bzw. der sich aus der Elektrodenapparatur (Elektrodenfläche, Elektrodenabstand) entsprechend ergebenden Stromdichte und Klärungszeit, d. h. der Zeit, in der Strom bis zur Klärung des Wassers fließt. Die im Modellwaschwasser enthaltene Schmutzmenge konnte mit einer definierten spezifischen Elektrizitätsmenge (Produkt aus Strom und Klärzeit), die gemäß dem *Faraday'schen Gesetz* eine definierte Masse an Metallhydroxidflocken freisetzt, geklärt werden. Des Weiteren wurde die für die elektrolytische Wasseraufbereitung optimale Elektrodenmaterialkombination Aluminium-Chromstahl ermittelt.

Starken Einfluss auf die Reinigungswirkung der Elektrolyse hatte die Zusammensetzung des Modellwaschwassers. Die Höhe der Trockensubstanz und insbesondere der Gehalt an organischen Inhaltstoffen wirkte sich entscheidend auf den elektrolytischen Bedarf (Elektrolysedauer, umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge, Elektrolysespannung) zur Klärung des Modellwaschwassers aus.

Ein entsprechend hoher Einsatz einer umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge reduzierte den Anfangskeimgehalt in einem mit Hefezellen und Bakterien beimpften Modellwaschwasser um zwei bis drei Zehnerpotenzen. Dies bewies den möglichen Hygienisierungseffekt der Elektrolyse, der ebenfalls ein Ziel der Untersuchungen war. Allerdings führte die zur Klärung von Praxiswaschwasser erforderliche, deutlich geringere, umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge im zu behandelnden Waschwasser nur zu einer Reduzierung der Gesamtkeimzahl um durchschnittlich 1 bis 2 Zehnerpotenzen.

Im zweiten Teil wurde gemäß der Aufgabenstellung die Konzeption eines kontinuierlich arbeitenden Laborreaktors beschrieben. Voruntersuchungen ergaben, dass die im Batch-Versuch ermittelte und für die Klärung eines Gemüsewaschwassers erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge entsprechend auf eine kontinuierlich betriebene Anlage mit gleichem Kläreffekt übertragen werden kann. Da die Verweilzeit im Reaktor aufgrund der Abmessungen der Anlage und der gewählten Durchflussgeschwindigkeit festgelegt ist, muss die für eine spezifische Flüssigkeitsmenge umgesetzte Elektrizitätsmenge (gemäß *Faraday'schen Gesetz*) über die Höhe des Stroms reguliert werden. Je größer dabei die Elektrodenfläche im Reaktor ist, desto geringer kann die Höhe des Stroms bzw. die elektrische Arbeit eingestellt werden.

Die Zusammensetzung des Gemüsewaschwassers beeinflusst zudem die Auslegung/Dimensionierung des Laborreaktors: mit zunehmendem Gehalt an organischen Bestandteilen im Waschwasser ist eine höhere, zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge notwendig. Schaumbildende Substanzen, die während der Elektrolyse die Bildung von Schwimmschlamm fördern und somit die Sedimentationszeit in der Nachklärphase verlängern, können durch eine Belüftungsphase vor der eigentlichen Elektrolyse teilweise abgebaut bzw. abgetragen werden.

Nach Ermittlung dieser Einflußparameter wurde ein Röhrenreaktor bestehend aus Vorflotation, 3 Reaktoren mit Aluminium-Chromstahl-Elektroden sowie mit anschließendem Schrägklärer konstruiert, der bei einem Durchsatz von 6 l/h bei entsprechender Einstellung der spezifischen Elektrizitätsmenge eine sehr gute Klärung im Gemüsewaschwasser erzielte. Dieses Ergebnis konnte auch im Dauerbetrieb der Anlage aufrechterhalten werden.

Unterschiedlich hoch CSB-belastete Gemüsewaschwässer aus Praxisbetrieben (Kartoffel, Möhre, Porree) wurden im Vergleich mit Modellwaschwasser und Kartoffel-Weißwasser elektrolytisch geklärt und auf ihre Inhaltstoffe vor und nach dem Prozess untersucht. Abwasser aus der Gemüseverarbeitung (Weißwasser) mit einem Gehalt über 60 % an löslichen organischen Bestandteilen war nicht für die elektrolytische Klärung geeignet und führte zu einem sehr raschen Abbau der Aluminium-Elektroden. Dagegen konnten Waschwasser mit einem geringen Anteil an organischer TS unter 20–30 %, wie die untersuchten Kartoffel- und Porreewaschwasser – unabhängig von ihrem Anfangsvermutungsgrad – in ihrem CSB-Wert um 60 bis max. 95 % reduziert werden und erreichten damit die gesetzlich vorgeschriebenen Einleitungswerte in den Vorfluter. Das untersuchte Möhrenwaschwasser mit mittlerem Verschmutzungsgrad wurde durch den Elektrolyseprozess vollständig klar, sowie in TS- und CSB-Gehalt um annähernd 50 % reduziert.

Beim Vergleich der Elektrolyse mit Ultrafiltration/Umkehrosmose mit anschließender photochemischer Nassoxydation (UV-Bestrahlung) war der Kläreffekt von Elektrolyse und Ultrafiltration bezogen auf die TS- und CSB-Reduzierung von Gemüsewaschwasser annähernd gleich. Der Hygienisierungseffekt der UF war bei entsprechender Wahl der Membran um zwei Zehnerpotenzen besser als der der Elektrolyse. Allerdings trübte das UF geklärte Wasser mit der Zeit nach und war für eine nachfolgende UV-Bestrahlung nicht geeignet – im Gegensatz zu elektrolytisch geklärtem Wasser. Die besten Klärungsergebnisse brachte die Umkehrosmose, jedoch bei erheblich größerem technischen Aufwand.

Die Betriebskosten der Elektrolyse setzen sich aus Kosten für elektrische Leistung, Elektrodenmaterial, Gestehungskosten und Schlammentsorgungskosten zusammen und betragen

für die Klärung von Möhrenwaschwasser etwa 2,69 DM/m³. Sinkende Wasseraufbereitungskosten durch Benutzung kleinerer Sedimentationsbecken und Frischwassereinsparung durch längere Kreislaufführung des Wassers und geringeren Wasserverbrauch bei der Nachwäsche konnten in der Kalkulation nicht berücksichtigt werden. Ohne Änderung der gegebenen Parameter in einer Praxiswaschanlage rechnet sich die elektrolytische Wasseraufbereitung vor allem bei Gemüsewaschwasser mit einem hohen anorganischen kolloid dispersen Feinanteil (Ton, Schluff).

Ausgehend von den Ergebnissen dieses Forschungsvorhabens können folgende Vorteile des Elektrolyseverfahrens gegenüber herkömmlichen Aufbereitungsverfahren bei der Klärung von Prozesswasser aus dem Kartoffel und Wurzelgemüse verarbeitenden Gewerbe gezogen werden:

– Gewinnung vom klarem Brauchwasser:

Das elektrochemische Verfahren entfernt Erde, Ton und andere kolloidale Teilchen anorganischer und organischer Beschaffenheit, die im wesentlichen für die Trübung des Wassers verantwortlich sind, vollständig aus dem Waschwasser. Das geklärte Wasser ist nach entsprechendem Einsatz an elektrischer Energie völlig klar. Gegenüber herkömmlichen Sedimentations- und Filterverfahren (außer Ultrafiltration und Umkehrosmose) wird die Abtrennungsgrenze von 40 µm (Bogen-, Bandsiebe) bzw. 5 µm (Hydrozyklone) auf ca. 1 µm verschoben. Allerdings behält auch das elektrolytische geklärte Gemüsewaschwasser einen Restanteil an Inhaltstoffen, der überwiegend aus *löslichen* organischen Substanzen (CSB-Wert) besteht: In gleicher Weise bleiben u. U. auch Mikroorganismen, insbesondere Bakterien, aufgrund ihrer geringen Größe im geklärten Wasser zurück. Bei der elektrolytischen Klärung erfährt das Schmutzwasser des Weiteren einen pH-Wert-Anstieg sowie einen – wenn auch geringen – Temperaturanstieg. Ein leichter Abfall der Leitfähigkeit des geklärten Wassers beweist, dass es durch den Elektrolyseprozess nicht zu einer Aufsalzung des geklärten Wassers kommt wie bei Zugabe von Fällungssalzen.

– Kurze Sedimentationszeiten/kleine Absetzbecken:

Die Sedimentation der bei der Elektrolyse entstehenden Aluminiumhydroxid-Schmutzpartikelflocken findet in relativ kurzer Zeit statt. Diese Flocken benötigen im Vergleich zu nicht elektrolytisch behandelten Schmutzpartikeln einen wesentlich geringeren Oberflächenbedarf für ein Absetzbecken.

– Partielle Hygienisierung des Wassers:

Der mögliche Hygienisierungseffekt der Elektrolyse verringert das Risiko einer zusätzlichen Infektion bei der Wäsche von Gemüse mit aufbereitetem Wasser; er hängt allerdings von der Höhe der umgesetzten spezifischen Elektrizitätsmenge und der Art und Menge der Mikroorganismen ab. Die zur Klärung von Gemüsewaschwasser notwendige umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge erbringt nur einen vergleichsweise niedrigen Hygienisierungseffekt mit einer Gesamtkeimzahlreduzierung von einer Zehnerpotenz. Durch entsprechend hohen Einsatz einer umgesetzten Elektrizitätsmenge ist der Anfangskeimgehalt im Gemüsewaschwasser um zwei bis drei Zehnerpotenzen reduzierbar. Hefezellen können aufgrund ihrer Durchmessergröße einfacher elektrolytisch entfernt werden als Bakterien, die wie die löslichen Inhaltstoffe im behandelten Wasser verbleiben.

- Frischwassereinsparung:
Bei Kreislaufführung des elektrolytisch geklärten Wassers steigt bei einer beispielsweise 50%igen, CSB- und TS-Reduzierung der CSB- bzw. TS-Wert im Waschwasser sehr viel langsamer an als bei einem Kreislaufwasser, das durch natürliche Sedimentation im Sedimentationsbecken geklärt wird. Es kann daher häufiger bei der Gemüsewäsche als Kreislaufwasser wiederverwendet werden. Besonders wirtschaftlich ist die Klärung von Gemüsewaschwasser mit einem hohen anorganischen TS-Anteil.

Im Hinblick auf die Nutzung der Elektrolyse für die Praxis lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- Abwasserzusammensetzung:
Jedes Gemüsewaschwasser/Schwarzwasser kann bei entsprechender Einstellung der zur Klärung erforderlichen umgesetzten Elektrizitätsmenge elektrolytisch geklärt werden, sofern der Gehalt an löslichen organischen Inhaltsstoffen im Verhältnis zum Gesamtgehalt der TS nicht größer als 60 % ist. Schaumbildende Substanzen im Gemüsewaschwasser können die Wirkung der Elektrolyse in der Sedimentationsphase beeinträchtigen, da sie während der Elektrolyse verstärkt zur Ausschäumung gelangen und Schwimmschlamm bilden; sie müssen durch vorherige gezielte Behandlung (Belüftung) reduziert werden.
- Elektrizitätsmengenbedarf:
Die zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge hängt von der Art der Verschmutzung, dem Gehalt an organischen löslichen Inhaltsstoffen und dem Verhältnis organisch zu anorganischen Schmutzanteilen ab. Gewichtsbezogen benötigen Kartoffelbestandteile in Waschwasser für die elektrolytische Klärung mehr Elektrizität und umgesetztes Anodenmaterial als Porree- und Möhreninhaltsstoffe.
- Klärleistung:
TS- und CSB-Reduzierung sind umso höher, je geringer der organische Anteil im Waschwasser ist; Schwarzwasser aus tonhaltigem Boden (hoher anorganischer Anteil) ist daher besonders gut für die elektrolytische Klärung geeignet. Eine Reduzierung der CSB-Werte im Waschwasser bis unter die Einleitungswerte in den Vorfluter gelingt nur unter definierten Bedingungen (geringer Anfangs-CSB-Wert im Wasser, niedriger organischer Anteil im Schmutzwasser). So kann es sinnvoll sein, die Klärung des Wassers durch Elektrolyse bereits zu Beginn des Waschvorgangs zu starten und somit die Schmutzkonzentration im Kreislaufwasser gering zu halten. Zu Beginn der Wäsche ist auch die Anreicherung der löslichen Inhaltsstoffe durch Auslaugung von Gemüseresten im Waschwasser noch begrenzt.
- Dimensionierung/Konzeptionierung eines Elektrolysereaktors:
Bei der Neuauslegung einer Elektrolyseanlage kann von einem breiten Dimensionierungspotential ausgegangen werden. Durch entsprechende Auswahl der Parameter kann die elektrolytische Klärung des Gemüsewaschwassers in entsprechend kurzer bzw. längerer Zeit durchgeführt werden: es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Strom und Zeit. Das Produkt aus beiden Parametern setzt eine definierte Menge an Elektrodenmaterial zur Ausfällung einer bestimmten Schmutzfrachtmenge frei, wobei dieser Prozess durch parallel laufende chemische und thermische Vorgänge sehr komplex ist.

- Einfache Übertragung Batch – Durchfluss:
Die zur Klärung eines definierten Gemüsewaschwassers erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge läßt sich einfach mit einem Batchversuch aus der Beziehung Strom bzw. Stromdichte (abhängig von der Batchanlage) und Zeit ermitteln und auf eine kontinuierliche Anlage übertragen.
- Optimale Elektrolyseparameter:
Bei Neukonstruktion einer Anlage sollten alle Parameter entsprechend der erforderlichen Elektrizitätsmenge so dimensioniert werden, dass die Verweilzeit in der Anlage, eine möglichst niedrige Elektrolysespannung sowie Größe der Elektrodenflächen und Elektrodenabstand optimiert sind. Hohe Elektrolysespannungen, die sehr kurze Klärzeiten bewirken, verursachen eine hohe Gasentwicklung, so dass die eingesetzte Elektrizitätsmenge nicht vollständig in chemisches Fällungsmaterial umgesetzt werden kann. Außerdem erhöhen sich die Kosten für die elektrische Arbeit überproportional. Elektrolytische Behandlungen sind bei niedrigen Spannungen kostengünstiger. Verbesserte Klärleistungen ergeben sich dabei in verlängerten Klärungszeiten (Überdosierung an elektrochemisch umgesetzten Elektrodenmaterial). Für die Reduzierung des gelöst vorliegenden CSB bringen allerdings auch stark verlängerte Klärungszeiten keine wesentliche Verbesserung. Weiterhin müssen spezielle Eigenschaften diverser Waschwässer durch Regelung der Elektrizitätsmenge berücksichtigt werden (unterschiedlicher Gehalt an organischen Substanzen im Waschwasser, Belagsbildung an den Elektroden).
- Elektrodenkombinationen:
Elektrodenkombinationen wie Aluminium/Chromstahl (Al/XSt) und Aluminium/Eisen (Al/Fe) erlauben hohe Stromdichten und bewirken eine sehr gute Klärung des Abwassers in kurzen Zeiten. Eisen/Eisen-Elektroden führen ebenfalls zu einer guten Klärung bei verlängerten Elektrolysezeiten, haben aber eine deutliche pH-Wert-Erhöhung zur Folge und hinterlassen eine gewisse Resttrübung im geklärten Wasser. Die Anoden werden während der Elektrolyse kontinuierlich abgetragen und sollten so dimensioniert sein, dass sie für eine Waschsaison ausreichen.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse haben verschiedene Fragen offen gelassen:

Der elektrolytische Kläreffekt sollte mit einem größer dimensionierten Elektrolysereaktor direkt in einem Praxisbetrieb untersucht werden, um elektrolytisch behandeltes Kreislaufwasser mit unbehandeltem Kreislaufwasser vergleichen zu können. Dabei wäre zu klären, um welchen Betrag die Schmutzkonzentration im Gemüsewaschwasser nach einem Kreislauf durch die Waschmaschine ansteigt und wieviel Schmutz bei einem Kreislauf durch die Elektrolyse aus dem Wasser entfernt werden kann.

Des Weiteren müssten Untersuchungen zum Oberflächenbedarf eines Absetzbeckens für Aluminiumhydroxid-Schmutzpartikel-Flocken durchgeführt werden. Der Einsatz eines kleineren Beckens erhöht die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auch für Gemüsewaschwasser mit höheren organischen TS-Anteilen (20 –50 %) erheblich.

Letztendlich liegen noch keine Erfahrungen vor, wie hoch der Frischwasserbedarf für die Nachwäsche ist, wenn das Gemüse mit klarem, aber an löslichen Inhaltstoffen reichem Wasser gewaschen wird. Auch diese Frage müsste in Zusammenarbeit mit einem Praxisbetrieb und einer größer dimensionierten Elektrolyseanlage geklärt werden.

Das bearbeitete Forschungsvorhaben über den Einsatz eines elektrolytischen Verfahrens zur Gemüsewaschwasseraufbereitung brachte insgesamt vielversprechende Ergebnisse unter Laborbedingungen. Die Grundlagen der Elektrolyse konnten deutlich herausgearbeitet werden. Vor der praktischen Anwendung des Verfahrens sind noch Versuche mit einer Pilotanlage in der Praxis erforderlich.

Formelverzeichnis

v_p	Absetzgeschwindigkeit des Partikels P in m/s
g	Erdbeschleunigung 9,81 m/s ²
d_p	Partikeldurchmesser in m
ρ_s	Teilchendichte in g/cm ³
ρ_L	Dichte der Dispersionsphase in g/cm ³
η	dynamische Viskosität der Dispersionsphase in g/cm s
u	Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld in cm/s
DK	Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittel
E	Elektrische Feldstärke in V/cm
ξ	Zetapotential in V
I	Strommenge in A bzw. mA
A	Elektrodenfläche in cm ² bzw. m ²
i	Stromdichte in A/m ²
U	Spannung in V
R	Ohmscher Widerstand in Ohm
k	spezifischer Widerstand in Ohm ⁻¹ cm ⁻¹
d	Abstand zwischen den Elektroden in cm
dm / dt	Stoffumsatz in g/s
M	Molgewicht in g
z	Wertigkeit des Ions bzw. umzusetzende Elektronenäquivalente
F	Farady-Konstante [96 487 As], entspricht der Elektrizitätsmenge, die ein Äquivalent eines Stoffes abscheiden, auflösen oder umwandeln (oxidieren oder reduzieren) kann
γ	Stromausbeute in %
m	Umgesetzte Stoffmasse in g
t	Elektrolysedauer in s
C	elektrochemisches Äquivalent in mg/As
KEM	zur Klärung erforderliche umgesetzte spezifische Elektrizitätsmenge in As/cm ³ bzw. in Ah/m ³
V	Reaktorvolumen in cm ³ bzw. m ³

Literaturverzeichnis

- A.D.E.R., Bruchsal, Abwasser, Dienstleistung, Elektroflotation, Recycling - A.D.E.R. Deutschland Ernst-Blickle-Str. 50, D-76646 Bruchsal, Firmenprospekt (1998)
- ARNDT, K. (1981): Eliminierungsleistung ausgewählter elektrochemischer Abwasserreinigungsverfahren mit Opferelektroden aus Eisen und Aluminium, Acta hydrochim. hydrobiol./9/1981/1/95-106
- BARTL, J.; LEHMKUHL, J. (1995): Elektrolytische Phosphorelimination in Kläranlagen, Wasser, Luft, Boden 4, 38-39,1995
- BEAUJEAN, H.W. (1998): Die Reinigung von Abwässern aus der Lack- und Polymerproduktion, A.D.E.R. Sonderdruck
- BEAUJEAN, H.W. (1998): ALBRECHT, H.; REUDELSTERZ, H.-P.: Die Reinigung von Abwässern aus der KFZ-Industrie am Beispiel der Mercedes Benz AG, Ndl. Reutlingen-Pfullingen, A.D.E.R. Sonderdruck
- BEAUJEAN, H.W. (1997): Die Elektroflotation bei der Abwasserreinigung in der Papierindustrie, Vortrag anlässlich der Tagung „Depolution des eaux de papeteries vom 12.-14.11.1997 in Lamotte beuvron, Sonderdruck A.D.E.R. Deutschland GmbH, Bruchsal
- BELITZ, H.-D., GROSCH, W. (1985): Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 2. Aufl. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985
- DOHSE, D. (1995): Elektrolytisches Reinigen von Industrieabwasser, farbe + lack, 101 (3) 313-314, 1995
- eflo-tec®, Waldkirch-Kollnau, eflo-tec® Abwassertechnik, Brüsch GmbH & Co. KG, Spinnereistr.9, 79183 Waldkirch-Kollnau, Firmenprospekt
- Elektro-Flox ®, München von Maurer Söhne, München, erwähnt bei LEONHARD (1981)
- ELKOPHOS (1995):, Elektrolytische Phosphor-Elimination, Rethmann Wasserwirtschaft GmbH & Co. KG - Niederlassung Karben, Max-Planck-Straße 16-18, 61184 Karben, Firmenprospekt
- FAROOQ, S.; VELIOGLU, S.G. (1989): Physico-Chemical Treatment of Domestic Wastewater, Encyclopedia of Environmental Control Technology, vol. 3, Waste Water Treatment Technology, editor Cheremisinoff, Paul, Gulf Publishing Company, book division Houston, London, Tokyo, 1989
- GEYER, M. (1996): Wasseraufbereitung bei Gemüsewaschmaschinen, Forschungsberichte des ATB, 1996/6
- GEYER, M. (1999): Gemüsereinigung, KTBL-Schrift 384, Landwirtschaftsverlag GmbH Münster

- GRAHL, T.; MÄRKEL, H. (1996): Killing of microorganisms by pulses electric fields, *Applied-Microbiology-and-Biotechnology*, 45:1-2, 148-157;40 ref. (1996)
- GRASSMANN, P (1982): *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*. Verlag Sauerländer, Aarau, S. 601
- HARTINGER, L. (1991 a): *Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie*, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag München Wien, 1991, S 259-260
- HARTINGER, L. (1991 b): *Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie*, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag München Wien, 1991, S 491
- HARTINGER, L. (1991 c): *Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie*, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag München Wien, 1991, S 491-492
- HARTINGER, L. (1991 d): *Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie*, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag München Wien, 1991, S493-499
- HÖRBER, G. (1998): *Mechanische Reinigungsverfahren zur Kreislaufführung von Abwässern, Reinigung von Gemüse und Kartoffeln*, KTBL Arbeitspapier 257, KTBL Schriftenvertrieb im Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster-Hiltrup, 1998
- IMHOFF, K. (1962): *Taschenbuch der Stadtentwässerung*. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin
- KALISCH, H.; KRANNICH, K.; TÜRPIETZ, L. (1970): *Versuche zur Behandlung der flüssigen Phase von Schweinegülle mit Gleichstrom*, Sonderdruck aus der Zeitschrift "Deutsche Agrartechnik" Heft 4/1970
- KLOSE-CLEAROX-SYSTEM®, Sexau, Klose Abwassertechnik GmbH, Schauinslandstraße 6-8, 79350 Sexau, Firmenprospekt
- LANGFELD, E. (1992): *Abwasserbehandlung mittel Elektrolyse bis auf die geforderten Einleitewerte*, Sonderdruck aus der Zeitschrift *Galvanotechnik* Heft Nr. 11, Band 83 (1992)
- LEHR- UND HANDBUCH DER ABWASSERTECHNIK (1985): Band V: *Organisch verschmutzte Abwässer der Lebensmittelindustrie*, 3. überarbeitete Auflage, Hrsg. von d. Abwassertechnischen Vereinigung e. V. in St. Augustin, Berlin: Ernst, Verlag für Architektur u. tech. Wissen
- LEONHARD, K. (1981): *Untersuchungen zur elektrolytischen Reinigung von industriellen Abwässern*, *Abwassertechnik* 32, Folge 3, S 27-28, 1981
- LINKE, B. und GEYER, M. (1998): *Bilanzierung der organischen Verschmutzung in Gemüseabwässern, Reinigung von Gemüse und Kartoffeln*, KTBL Arbeitspapier 257, KTBL Schriftenvertrieb im Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster-Hiltrup, 1998
- MENGEL, K. (1991): *Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze*. Gustav Fischer Verlag Jena, S.190191, S390

- METZNER, G. (1978): Flotationsverfahren in der Abwasserreinigung. Moderne Abwasserreinigungsverfahren, Münchner Beiträge, Band 29, Verlag R. Oldenbourg München/Wien, 1978
- NIETZ, ... (1985): Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band V: Organisch verschmutzte Abwässer der Lebensmittelindustrie, 3. überarbeitete Auflage, Hrsg. von d. Abwassertechnischen Vereinigung e. V. in St. Augustin, Berlin: Ernst, Verlag für Architektur u. tech. Wissen 1985
- N.N (1989): Allgemeine Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer. Rahmen-Abwasser VwV vom 08. September 1989 (GMBI. S. 518, geändert durch VwV vom 19.12.1989, GMBI. S. 798)
- OVERATH, H. (1978): Ein Beitrag zu den Leistungsgrenzen des chemischen Fällungsverfahrens, Moderne Abwasserreinigungsverfahren, Münchener Beiträge, Band 29, Verlag R. Oldenbourg 1978, München /Wien, S 97-121
- PALANIAPPAN, S.; SASRTY, S. K.; RICHTER, E.R. (1990): Effects of elektctricity on microorganisms: a review, J-Food-Process-Preserv. Trumbull, Conn.: Food & Nutrition Press. Oct. 1990. v. 14 (5) p. 393-414
- REIMANN, W. (1994): Membrantrennverfahren zur Aufbereitung flüssiger landwirtschaftlicher Reststoffe. Forschungsbericht 1994/8. Institut für Agrartechnik Bornim e.V. (ATB), Potsdam-Bornim 1994.
- SOUICI, S.W. (1990): Die Zusammensetzung der Lebensmittel, Nährwert-Tabellen. Wiss. Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 4. Aufl.