

**Multifunktionales System zur Reinigung von
Abwässern aus der Leim- und
Klebemittelindustrie: Abtrennung von
Feststoffen und Entfernung gelöster
Bestandteile mittels dotierter Membranen**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von
Joachim Kleine
aus
Paderborn

Paderborn, April 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1997 bis April 2003 im Department Chemie der Universität Paderborn angefertigt.

Referent: Prof. Dr. H.-J. Warnecke
Korreferent: Prof. Dr. G. Fels

Tag der Abgabe: 23. April 2003
Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 2003

Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Warnecke möchte ich für die interessante Themenstellung, die bei der Bearbeitung gewährten Freiräume und auch für die Gelegenheit, das rein Fachliche übersteigende Lebenserfahrung zu sammeln, danken.

Herrn Prof. Dr. Gregor Fels danke ich für die Übernahme des Korreferates sowie für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der oxidativen Aufbereitung von Eluatwässern.

Maik Hinrichs danke ich für die im Rahmen seiner Diplomarbeit gewonnenen Erkenntnisse und für die auch darüber hinaus geleistete Unterstützung meiner Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Klaus-Viktor Peinemann für die Zusammenarbeit. Sein persönliches Engagement hat die Herstellung der dotierten Membranen ermöglicht. Auch allen involvierten Mitarbeitern des GKSS Forschungszentrums in Geesthacht danke ich für die Kooperation und die freundliche Aufnahme bei meinen Besuchen dort.

Herrn Prof. Dr. Claus Schuster und Thomas Vieth danke ich für die Einweisung in den für mich neuen Bereich der Fällung/Flockung sowie die Möglichkeit, in Meschede in einem freundlichen Umfeld die entsprechenden Untersuchungen durchzuführen.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn PD Dr. Dieter Bothe für die Einführung in die mathematische Modellierung und die tatkräftige Unterstützung.

Der Weidmüller-Stiftung danke ich für die im Rahmen eines Promotionsstipendiums gewährte finanzielle Unterstützung.

Natürlich wäre meine Promotionszeit nicht dieselbe gewesen ohne Dirk, Hermann, Kristin, Martin und Oliver. Auf ihren Rat und ihre freundschaftliche Zusammenarbeit konnte ich mich zu jeder Zeit verlassen und an unsere Gespräche, auch abseits rein chemischer Themen, werde ich mich immer gern erinnern.

Schließlich müssen hier auch alle anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter genannt werden, die bei Problemen immer ansprechbar sind und insgesamt für eine angenehme Arbeitsatmosphäre in der Halle NW sorgen.

Last, but not least, will ich meinen Eltern für die jahrelange Unterstützung in jeder Hinsicht während Studium und Promotion danken. Sie haben einen großen Anteil an dem Erreichten.

„Wer sich nicht mehr wundern oder in Ehrfurcht verlieren kann, der ist seelisch bereits tot.“

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Halbleiter-Photokatalyse	3
2.1.1 Advanced Oxidation Processes (AOPs)	3
2.1.2 Photokatalytische Oxidation	4
2.1.3 Mechanismen der Photokatalyse	10
2.1.4 Kinetische Beschreibungen	12
2.1.5 Photokatalytische Reaktoren	13
2.2 Reaktive Membranen in der Abwasseraufbereitung	16
2.2.1 Membrananlagen	16
2.2.2 Membranreaktoren	17
2.2.3 Katalytische Membranen	17
2.3 Aufbereitung von Klebstoffabwässern	19
2.3.1 Abwässer aus der Leim- und Klebemittelindustrie	19
2.3.2 Gegenwärtiges Verfahren	20
2.3.3 Flockung - Fällung - Flotation	21
3 Entfernung partikulärer Bestandteile	27
3.1 Voruntersuchungen	27
3.2 Planung der realen Verfahrensschritte	33
3.3 Abtrennung der Feststoffmasse im Dekanter	33
3.4 Nachbereitung des Klarlaufs durch eine Flotation	37
3.5 Zusammenfassung	39
4 Abbau gelöster organischer Komponenten	43
4.1 Material und Methoden	43
4.1.1 Chemikalien und Reagenzien	43
4.1.2 Analytik	43
4.2 Membranherstellung und Modulkonzipierung	44
4.2.1 Membranmaterial	45
4.2.2 Herstellung der dotierten Membranen	46
4.2.3 Konfiguration der Membranen	47

4.2.4 Konstruktion eines photokatalytisch aktiven Membranmoduls	50
4.3 Abbau synthetischer Abwässer	51
4.3.1 Versuchsaufbau	51
4.3.2 Abbau von 4-Chlorphenol	51
4.3.3 Einfluss des pH-Wertes	53
4.3.4 Einfluss der Ausgangskonzentration	55
4.3.5 Einfluss des gelösten Sauerstoffs	58
4.3.6 Vergleich verschiedener Titandioxid-Präparate	59
4.3.7 Abbau anderer Ausgangsverbindungen	60
4.3.8 Vergleich anfänglicher Abbaugeschwindigkeit mit Literaturdaten	62
4.4 Mathematische Modellierung	63
4.4.1 Aufstellen der Modellgleichungen	63
4.4.2 Lösung der Gleichungen	66
4.5 Leim- und Klebemittelabwässer	75
4.5.1 Zustand der Abwässer nach der Vorbehandlung	75
4.5.2 Photokatalytische Behandlung im Membranreaktor	75
4.5.3 Reinigung durch Adsorption der Organik	77
5 Zusammenfassung und Ausblick	81

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

In den industrialisierten Ländern Europas wird Wasser leicht als Selbstverständlichkeit angesehen. Wir sehen es überall um uns, gelegentlich fällt es in eintöniger Beharrlichkeit vom Himmel, und es ist gebrauchsfertig an jedem Wasserhahn zugänglich. In vielen Teilen der Welt jedoch ist Wasser jeder Art äußerst knapp. Reines Wasser ist lebensnotwendig für die menschliche Existenz, und es ist essenziell für viele industrielle Prozesse. Ironischerweise machen industrielle und landwirtschaftliche Prozesse es zunehmend schwierig, reines Wasser zu bekommen, da so gut wie jede Quelle, vielleicht mit Ausnahme von tiefen Brunnen oder Gebirgsbächen, chemischer, biologischer oder physikalischer Verunreinigung ausgesetzt ist.

Interessant ist, dass in Europa der häusliche Verbrauch bei 230 l pro Person und Tag steht, genauso hoch wie zu den Zeiten des Römischen Imperiums. Zu den Zeiten des Mittelalters ist der Wasserverbrauch gefallen, um seit zwei oder drei Jahrhunderten kontinuierlich anzusteigen. Was sich in den 2000 Jahren allerdings verändert hat, ist die Weltbevölkerung und das Wachstum einer wassernutzen-den Industrie. Der Wasserverbrauch eines Landes, als Maß seiner industriellen Entwicklung, steigt jedes Jahr um etwa 2-3 %.

Vor diesem Hintergrund ist ein im gleichen oder höheren Maße steigendes Eingreifen des Menschen in Wasserkreisläufe zur Entfernung von Verschmutzungen nötig. In Deutschland sind Verursacher außergewöhnlicher Belastungen bei regelmäßiger Kontrolle verpflichtet, für deren Entfernung selbst zu sorgen und entsprechende Maßnahmen zu ergreifen. Gleichzeitig ist man bestrebt, für eine Anhebung des „Standes der Technik“ zu sorgen, an dem sich die Bewertung von Reinigungsverfahren orientiert.

Ein Beispiel für ein Abwasser, bei dessen Aufreinigung Verbesserungspotenzial zu erkennen ist, wird durch Spülwässer aus Betrieben der Leim und Klebemittel produzierenden Industrie dargestellt. Neben der hohen Feststofffracht, die aus suspendiertem Klebstoff besteht, verkomplizieren vor allem Stabilisatoren und gelöste Oligomere verschiedener Kettenlängen die Aufbereitung. Bisherige Verfahren sind mit einem hohen Energieaufwand verbunden und lösen vor allem das

Problem der verbleibenden Restbelastung durch gelöste Komponenten nur unvollständig.

Im Zuge der Neuregelungen der TA Siedlungsabfall steht zudem das Problem der Entsorgung des Feststoffs, der aus dem Abwasser zu entfernen ist, an. Eine Deponierung, wie bisher gängig, scheidet dann aus. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit soll daher ein Verfahren gefunden und erprobt werden, welches eine nahezu vollständige Entfernung des Feststoffs aus dem Abwasser erlaubt, wobei der Feststoff in einem Zustand anfallen soll, der eine energetisch sinnvolle Nutzung (beispielsweise Verbrennung) zulässt.

Der Schwerpunkt soll auf dem zweiten Teil liegen. Nach der Feststoffentfernung ist im Abwasser noch eine große Menge an gelösten organischen Verbindungen vorhanden, die als Belastung angesehen werden muss. Es ist eine Möglichkeit zu finden, diese Organik unkompliziert und vollständig zu entfernen, um das gereinigte Wasser abführen oder sogar als Brauchwasser wiederverwerten zu können. Zu diesem Zweck wird der Einsatz eines neuartigen Verfahrens angestrebt. Der Prozess der Photokatalyse, bei dem in speziellen Photo-Halbleitern durch Bestrahlung mit UV-Licht reaktive Zustände erzeugt werden, hat in den vergangenen zwei Jahrzehnten als einfacher und wirksamer Prozess zur Oxidation organischer Materie Aufmerksamkeit erregt. Zwei sich gegenseitig bedingende Probleme dieser Art der chemischen Oxidation sind die schlechte Energieausnutzung sowie die weiterhin andauernde Suche nach einer geeigneten Reaktorgeometrie. In bisherigen Untersuchungen wurde der pulvelförmige Katalysator entweder fein suspendiert oder aufgebracht auf eine Oberfläche eingesetzt. Das erstere Verfahren leidet neben der Ausbildung von unbestrahlten Toträumen vor allem an der nötigen Abtrennung des feindispersen Photokatalysators. Bei der oberflächenfixierten Einsatzweise muss die entfallende Abtrennung mit deutlichen Einbußen in der Effektivität erkauft werden, da die radikalischen Oxidationsprozesse nur in direkter Umgebung des Katalysators erfolgen und somit das wesentliche Volumen des zu behandelnden Abwassers vorbeiströmt.

Grundlage dieser Arbeit wird es sein, der Immobilisierung des Katalysators in einer organischen Mikrofiltrationsmembran nachzugehen. Auf diese Weise wird sowohl der Abtrennungsschritt umgangen als auch ein direkter Kontakt zwischen dem bestrahlten Katalysator und der Abwasserbelastung erzwungen. Nach der Entwicklung der dotierten Membranen und einem geeigneten photokatalytisch aktiven Membranmodul sollen die mit diesem Verfahren erreichbaren Prozessparameter charakterisiert und die Vorgänge in einem photokatalytischen System mathematisch beschrieben werden.

Kapitel 2

Stand der Technik

2.1 Halbleiter-Photokatalyse

2.1.1 Advanced Oxidation Processes (AOPs)

Seit Jahrzehnten ist die Oxidation organischer Abwasserinhaltsstoffe durch mikrobiologische Aufbereitungssysteme gängige Praxis. Sie ist effektiv, umweltfreundlich, kostengünstig, destruktiv und kommt in der Regel ohne den Zusatz von Chemikalien aus. Jedoch stößt diese Verfahrensweise dort an ihre Grenzen, wo die Abwasserströme biologisch nicht abbaubare oder sogar toxische organische Chemikalien enthalten. Im kommunalen Abwasser treten diese in größerer Konzentration so gut wie nie auf, jedoch in den Abwässern bestimmter Produktionsbetriebe oder im Grundwasser durch Sicker- und Eluatwässer aus belasteten Böden oder durch Diffusion, zum Beispiel aus unterirdischen Öltanks. Beispiele hierfür sind Azo- und andere Farbstoffe [1, 2], die sogenannten BTX-Verbindungen [3], Bleichmittel [4], Bakterizide [6], Herbizide [7, 8, 9], Insektizide [10], Nitroaromaten [11], Polyaromaten [12], aromatische Amine [13] oder verschiedene halogenierte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe [14, 15, 16, 17].

Diese belasteten Wässer bedürfen einer speziellen Behandlung. Hier bietet sich besonders der Einsatz chemischer Oxidationsprozesse an, die unter dem Begriff der „Advanced Oxidation Processes“ zusammengefasst werden. Gemeinsam ist diesen Prozessen die chemische Erzeugung von Radikalen, unter denen das wichtigste das Hydroxylradikal $\cdot\text{OH}$ ist. Dieses Radikal hat ein Oxidationspotenzial von 2,80 V (vs NHE) und wird in seiner Oxidationskraft nur vom Fluor übertroffen. Möglichkeiten zur Erzeugung solcher Radikale sind gegeben durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid [16, 17], Fenton's Reagenz [2, 3, 13, 18], das aus einer Mischung von Wasserstoffperoxid mit Eisenionen besteht, modifizierte Fenton-Reaktionen [4, 5, 10], bei denen der Fenton-Prozess zum Beispiel durch anregende UV-Strahlung unterstützt wird, oder Ozon [7, 9, 11, 16, 17], wobei die Radikalbildung jeweils durch die zusätzliche Bestrahlung mit UV-Licht gefördert

werden kann [1, 8, 14, 15, 17, 19, 20, 21]. Nicht immer ist das Ziel dieser chemischen Behandlung die vollständige Oxidation der Verunreinigung; es ist auch eine Anoxidation zur Anhebung des Verhältnisses von Biochemischem zu Chemischem Sauerstoffbedarf und damit die Induktion einer biologischen Abbaufähigkeit denkbar [22].

Ebenfalls wurden bereits radikalische Oxidationen organischer Verbindungen durch Kavitationsbläschen in Gang gesetzt, die durch Anlegen eines Ultraschallfeldes an die wässrige Lösung erzeugt wurden [23, 24], auch in Kombination mit Ozon [25]. Dabei entstehen Mikroimplosionen mit kurzfristigen Temperaturen bis 5.000°C und Drücken bis 500 bar, die chemische Bindungen spalten und Radikale erzeugen können [26]. Die entstehenden Zwischenprodukte und Abbauwege entsprechen denen anderer Advanced Oxidation Technologies. Auch γ -Strahlung wurde zum Abbau von tert. Butanol verwendet, wobei ebenfalls die Darstellung des Hydroxyl-Radikals ausschlaggebend für den Oxidationsprozess ist [27].

2.1.2 Photokatalytische Oxidation

In der Gruppe der Advanced Oxidation Technologies bildet die Halbleiter-Photokatalyse, besonders unter Einsatz des aktiven Katalysators Titandioxid, einen Schwerpunkt. Die Zahl der Publikationen zu diesem Thema beträgt mehr als 200 Artikel pro Jahr [28]. Im Vergleich zu anderen Oxidationsprozessen bestehen die wesentlichen Vorteile dieser Verfahrensweise darin, dass der Einsatz von Frischchemikalien wie Ozon oder Wasserstoffperoxid, die überdies jeweils ernst zu nehmende Gefährdungspotenziale beinhalten, vermieden werden kann, während die aufzuwendende Energie aus Lichtstrahlung des nahen UV-Bereichs besteht und kosteneffizient zur Verfügung gestellt werden kann.

Die Halbleiter-Photokatalyse hat ihre Ursprünge in den gesteigerten Forschungsbemühungen im Bereich der photoelektrochemischen und mikro-photoelektrochemischen Systeme zur Umwandlung solarer in chemische Energie, die in den siebziger und frühen achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts durchgeführt wurden. Der ursprüngliche Einsatzbereich war die Spaltung von Wasser durch Titandioxid, als Photoanode gegen Platin geschaltet, die von Fujishima und Honda entwickelt wurde [29]. Im Anschluss daran wurden einige grundsätzliche Erfolge mit der Wasserstoffproduktion aus Biomasse durch platinisiertes Titandioxid-Pulver erzielt, wobei diese Verfahren natürlich alle unter Sauerstoff-Ausschluss durchgeführt werden müssen. Die ersten deutlichen Versuche mit Halbleitern in der Wasser-Aufbereitung wurden 1983 von David Ollis und seinen Mitarbeitern durch die Veröffentlichung zweier Artikel zur Photomineralisierung halogenierter Kohlenwasserstoffe dokumentiert, darunter Trichlorethen, Dichlormethan, Chlороform und Tetrachlormethan [30, 31].

Der photokatalytische Abbau einer Reihe von organischen Verbindungen ist in der Literatur genau untersucht und im Hinblick auf Parameter wie Prozessbedingungen, Kinetiken, Mechanismen, Abbauverhalten und Reaktionsprodukte cha-

rakterisiert worden. Im Lauf der letzten Jahre wurde die photokatalytische Oxidation der verschiedensten Verbindungen untersucht. Der Nachweis des Abbaus vieler umweltrelevanter organischer und anorganischer Verbindungen wie Phenole [32, 33], Dichlorphenole [34], sulfonierte Aromaten [35], Polyaromaten [36], halogenierte Kohlenwasserstoffe [37], Insektizide [38, 39], Herbizide [40, 41], Pestizide [42, 43], Fungizide [44, 45], Azo- und andere Farbstoffe [46, 47, 48, 49], Silikone [50] oder TNT [51, 52, 53] wurde erbracht. In den meisten Fällen wurde die vollständige Mineralisierung der organischen Verbindungen erreicht, genau wie bei der Überführung gelösten Ammoniums aus Abwässern in anorganische Komponenten [54].

Auch die Behandlung von Metallionen-Lösungen zum Beispiel mit TiO_2 ist möglich, wenn das Standard-Reduktionspotenzial der entsprechenden Halbreaktion über 0,3 V vs NHE liegt. So ist die Reduktion von Chrom(IV) zu Chrom(III) mit Zitronensäure als Reduktans gelungen [55].

Photokatalytische Prozesse wurden bereits in der Behandlung von Gasströmen, die flüchtige organische Komponenten enthalten, eingesetzt. In einem Strömungsrohr wurde Aceton in einem Luftstrom an einem aktiven Halbleiter abgebaut [56]. Ein System zur allgemeinen Desodorierung von Abluft in Produktionsprozessen auf Photokatalysebasis wird kommerziell angeboten [57].

Interessant ist auch der Einsatz photokatalytischer Prozesse zur Desinfektion. So konnte im Experiment das vollständige Verschwinden von Bakterien wie *Escherichia coli* und *Clostridium perfringens* als Kolonie bildende Einheiten nachgewiesen werden [58, 59]; aber auch der Nachweis der Inaktivierung von Viren ist geführt worden [60]. Im Zusammenhang mit solchen Beobachtungen wurde der Einsatz photokatalytischer Halbleiter als Beschichtung für Wände und Böden zum Beispiel in Krankenhäusern vorgeschlagen, um angeregt durch das natürliche Licht desinfizierend zu wirken.

Außer zur Aufbereitung organisch belasteter Abwässer werden Photohalbleiter versuchsweise auch in der Reinigung natürlich gewonnenen Trinkwassers eingesetzt. Ziel ist dabei die Entfernung huminer Substanzen, die dem Wasser eine braungelbe Trübung verleihen, mit Metallen und Pestiziden komplexieren können und vor allem bei der Chlorung mutagene halogenierte Verbindungen bilden können [61].

Halbleiter wie TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS [62] und ZnS [63] oder sogar ein Heteropolywolframat [64] können aufgrund ihrer elektronischen Struktur, charakterisiert durch das gefüllte Valenz- und leere Leitungsband, als Überträger in licht-induzierten Redoxprozessen auftreten. Wenn ein Photon der Energie $h\nu$ den Betrag der energetischen Bandlücke E_g des Halbleiters erreicht oder übertrifft, wird ein Elektron e_{LB}^- aus dem Valenzband (VB) in das Leitungsband (LB) angehoben und lässt im Valenzband eine positive Fehlstelle, ein „Loch“ h_{VB}^+ zurück. In Abbildung 2.1 ist das grundlegende Prinzip der Ladungstrennung im Photokatalysator dargestellt.

Die Leitungsband-Elektronen im angeregten Zustand und die Valenzband-Fehl-

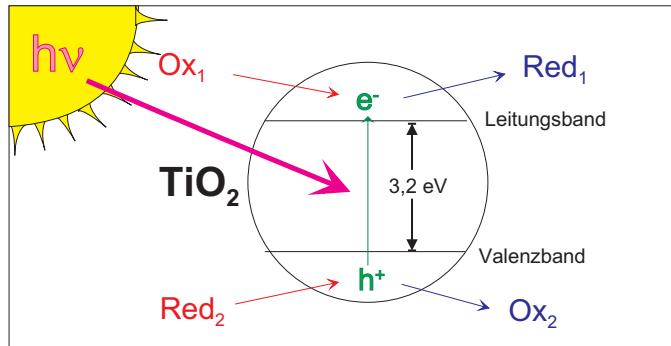


Abbildung 2.1: Prinzip der Halbleiter-Photokatalyse

stellen können rekombinieren und die zugeführte Energie als Wärme abgeben, in metastabilen Oberflächenzuständen gefangen werden oder mit Elektronendonatoren oder Elektronenakzeptoren, welche auf der Oberfläche des Halbleiters oder in der umgebenden elektrischen Doppelschicht der geladenen Partikel adsorbiert sind, reagieren. Bei Abwesenheit geeigneter Fänger für Elektron und Fehlstelle wird die gespeicherte Energie innerhalb weniger Nanosekunden durch Rekombination wieder umgeformt. Wenn ein geeigneter Fänger oder eine Defektstelle der Oberfläche in der Lage ist, das Elektron oder die Fehlstelle aufzunehmen, wird die Rekombination verhindert und nachfolgende Redoxreaktionen sind möglich. Die Fehlstellen im Valenzband haben ein hohes Oxidationspotenzial (+1,0 bis +3,5 V vs NHE in Abhängigkeit von Halbleiter und pH-Wert), während die Elektronen im Leitungsband stark reduzierend wirken (+0,5 bis -1,5 V vs NHE). Die meisten der zuvor genannten organischen Photoabbau-Reaktionen nutzen die Oxidationskraft der Fehlstellen entweder direkt oder indirekt, jedoch muss zum Ladungsausgleich auch eine reduzierbare Komponente für die Elektronen zur Verfügung stehen. In Suspensionen sehr kleiner Katalysatorpartikel sind beide Komponenten auf der Oberfläche vorhanden und eine sorgfältige Betrachtung sowohl der reduktiven als auch der oxidativen Reaktionswege ist vonnöten. Besonders bei Partikelgrößen im Nanometer-Bereich können Valenzband und Leitungsband kaum die in größeren Partikeln üblichen Bandkrümmungen durch Abgleich mit dem Fermi-Energielevel des umgebenden Mediums ausbilden und die daraus entstehenden Energiesenken im Innern des Partikels entfallen. Dadurch werden beide Ladungsträger-Spezies in Oberflächennähe angetroffen [65]. Bei großvolumigen Halbleiterelektroden steht im Gegensatz dazu nur eine Komponente, entweder die Fehlstelle oder das Elektron, aufgrund der genannten Bandverschiebungen zur Verfügung.

Unter den zahlreichen erhältlichen Materialien mit Halbleiter-Eigenschaften sind nur wenige für den sinnvollen Einsatz zur Photo-Mineralisierung der unzähligen organischen Verbindungen geeignet. Ein Photokatalysator muss (i) photoaktiv, (ii) fähig zur Nutzung von Licht aus dem sichtbaren und/oder nahen UV-Bereich, (iii) biologisch und chemisch inert, (iv) photostabil (nicht anfällig für photoanodi-

sche Korrosion) sowie (v) preiswert sein. Getestet wurden viele Photohalbleiter; als aktivste Verbindung hat sich das Titandioxid herausgestellt. Obwohl TiO_2 nur ein UV-Absorber ist ($E_g=3,2$ eV), ist es preisgünstig, unter den meisten Bedingungen unlöslich, photostabil und ungiftig. Als strahlend weißes Pigment kann es aufgrund seiner vollständigen biologischen Inaktivität in vielen Gebrauchsartikeln eingesetzt werden, darunter Wandfarben, Papierprodukte, Sonnencreme, Vitamintabletten und sogar Geflügelfleisch [29].

Zwei verschiedene Kristallstrukturen des Titandioxids, Rutil und Anatas, werden für gewöhnlich in der Photokatalyse eingesetzt, wobei Anatas eine deutlich höhere Photoaktivität aufweist. Die Strukturen von Rutil und Anatas können als Ketten von TiO_6 -Sechsecken beschrieben werden. Sie unterscheiden sich durch Streckung und Breite jedes Sechsecks sowie die Anordnung der Sechseck-Ketten. In beiden Kristallstrukturen ist das Sechseck der O^{2-} -Ionen um das Ti^{4+} -Ion nicht regelmäßig; beim Rutil zeigt sich eine leicht orthorhombische Verzerrung, während im Anatas die Verzerrung noch deutlicher ausfällt und die Symmetrie dadurch niedriger als im Rutil ist. Im Anatas sind die Ti-Ti-Abstände größer als im Rutil (3,79 und 3,04 Å gegen 3,57 und 2,96 Å), dagegen sind dort die Ti-O-Abstände kleiner (1,934 und 1,980 Å gegen 1,949 und 1,980 Å). In der Rutil-Struktur ist jedes Sechseck in Kontakt mit 10 Nachbar-Sechsecken, in der Anatas-Struktur sind es acht. Aus diesen Unterschieden resultieren verschiedene Dichten (Anatas: 3,89 g/cm³; Rutil: 4,25 g/cm³) und verschiedene Bandlücken (Anatas: 3,3 eV; Rutil: 3,1 eV) [66]. Die höhere Photoaktivität der Anatas-Modifikation wird in einigen Veröffentlichungen auf den höheren Grad der Oberflächen-Hydroxylierung zurückgeführt [67]. Die meisten Untersuchungen berichten von der Existenz zweier Typen von Hydroxyl-Gruppen auf Anatas, die Infrarot-Absorptionsbanden bei 3715 und 3675 cm⁻¹ erzeugen. Die Anatas-Oberfläche wird als hochgradig heterogen mit drei Arten von Lewis-sauren Stellen und den beiden Typen Hydroxylgruppen beschrieben. In wässriger Umgebung werden abgespaltene Hydroxylgruppen sofort durch Adsorption und Dissoziation von Wassermolekülen nachgebildet.

Es ist bei der Herstellung von photokatalytisch aktiven TiO_2 -Präparaten also darauf zu achten, dass die Anatas-Modifikation erreicht wird. Interessant ist in diesem Zusammenhang jedoch, dass das kommerziell erhältliche und überwiegend eingesetzte Produkt der Firma Degussa, TiO_2 P25, einen Rutil-Anteil von etwa 30 % enthält. Dieses Produkt weist zum Beispiel beim Abbau von Chlor-Kohlenwasserstoffen eine um 30 % höhere Reaktionsgeschwindigkeit als das Produkt der Firma Aldrich auf, das zu 99 % aus Anatas besteht [37]. In der Literatur wird vermutet, dass durch die Rutil-Beigabe Energiesenken gebildet werden, welche angeregte Elektronen „einfangen“ und somit die Rekombination verzögern können, jedoch ist eine Bestätigung dieser Vermutung noch nicht gelungen.

Auf der Grundlage von Blitzlichtphotolyse-Messungen sind grundlegende Mechanismen und charakteristische Zeiten für heterogene Photokatalysereaktionen auf TiO_2 -Partikeln postuliert worden [68] und in Tabelle 2.1 dargestellt. Die hier gegebenen primären Prozesse nach der Anregung des Elektrons unterscheiden sich

in erster Linie durch ihre jeweilige charakteristische Zeit. Während die Ladungsträger-Erzeugung in Femtosekunden vor sich geht, liegt der Einfang der positiven Fehlstelle im Bereich von 10 Nanosekunden, der Einfang des Elektrons in eine seichte Senke ($\{ > Ti^{III}OH \}$) bei etwa 100 Picosekunden und der irreversible Einfang des Elektrons in eine tiefe Senke ($> Ti^{III}$) ebenfalls bei etwa 10 Nanosekunden. Die Rekombination findet je nach Weg zwischen 10 und 100 Nanosekunden statt, während der Ladungsübergang aus dem Partikel heraus vergleichsweise langsam, zwischen 100 Nanosekunden bis in den Bereich einiger Millisekunden, vor sich geht.

Für die eigentliche Oxidation beziehungsweise die Übertragung der Ladung aus

Beschreibung	Primärprozeß
Ladungsträger-Erzeugung	$TiO_2 + h\nu \rightarrow h_{VB}^+ + e_{LB}^-$
Ladungsträger-Einfang	$h_{VB}^+ + > Ti^{IV}OH \rightarrow \{ > Ti^{IV}OH \cdot \}^+$
	$e_{LB}^- + > Ti^{IV}OH \leftrightarrow \{ > Ti^{III}OH \}$
	$e_{LB}^- + > Ti^{IV} \rightarrow > Ti^{III}$
Rekombination	$e_{LB}^- + \{ > Ti^{IV}OH \cdot \}^+ \rightarrow > Ti^{IV}OH$
	$h_{VB}^+ + \{ > Ti^{III}OH \} \rightarrow Ti^{IV}OH$
Ladungsübertragung	$\{ > Ti^{IV}OH \cdot \}^+ + Red \rightarrow > Ti^{IV}OH + Red \cdot^+$
	$e_{tr}^- + Ox \rightarrow > Ti^{IV}OH + Ox \cdot^-$

Tabelle 2.1: Mechanismen der Photonenanregung beim TiO_2

dem Partikel heraus sind dabei eindeutig nicht die positiven Fehlstellen im Valenzband, h_{VB}^+ , sondern die an der Oberfläche des Partikels „gefangenen“ Fehlstellen, h_{TR}^+ , beziehungsweise die daraus resultierenden Hydroxylradikale, $\cdot OH$, verantwortlich. Die in Tabelle 2.1 postulierten Vorgänge werden unterstützt von Untersuchungen durch transiente Absorptions- und Emissionsspektroskopie nach Anregung durch einen 30 ps Laser-Puls, die in Partikeln in der Größenordnung weniger Nanometer sowohl die eingefangenen Elektronen als Ti^{3+} als auch die oberflächengebundenen positiven Fehlstellen nachweisen konnten [69].

Nach der Anregung und Ladungsübertragung ist eine Reihe von sekundären Oberflächen- und Oberflächengrenzreaktionen unter Einbeziehung von gelöstem Sauerstoff, Wassermolekülen und organischen Verbindungen möglich, die zur Bildung aktivierter Spezies und damit zur Induzierung der weiteren Abbaureaktion führen. Abbildung 2.2 zeigt wichtige Zwischenverbindungen, die zur Übertragung von postiver Fehlstelle und Elektron postuliert wurden [68]. Entscheidend sind die hohen Oxidations- und Reduktionspotenziale der entstehenden Spezies [70], die in Tabelle 2.2 aufgeführt sind.

Es wurden Versuche durchgeführt, die Arbeit mit dem Photokatalysator durch Dotierung des Halbleiters mit Anteilen von Metallen oder Metalloxiden zu verbessern. Versuche mit Silber [37], Palladium [71], Platin [37, 47], Eisensulfid [72] und Ceroxid [73] wurden unternommen. In einigen dieser Untersuchungen konnte

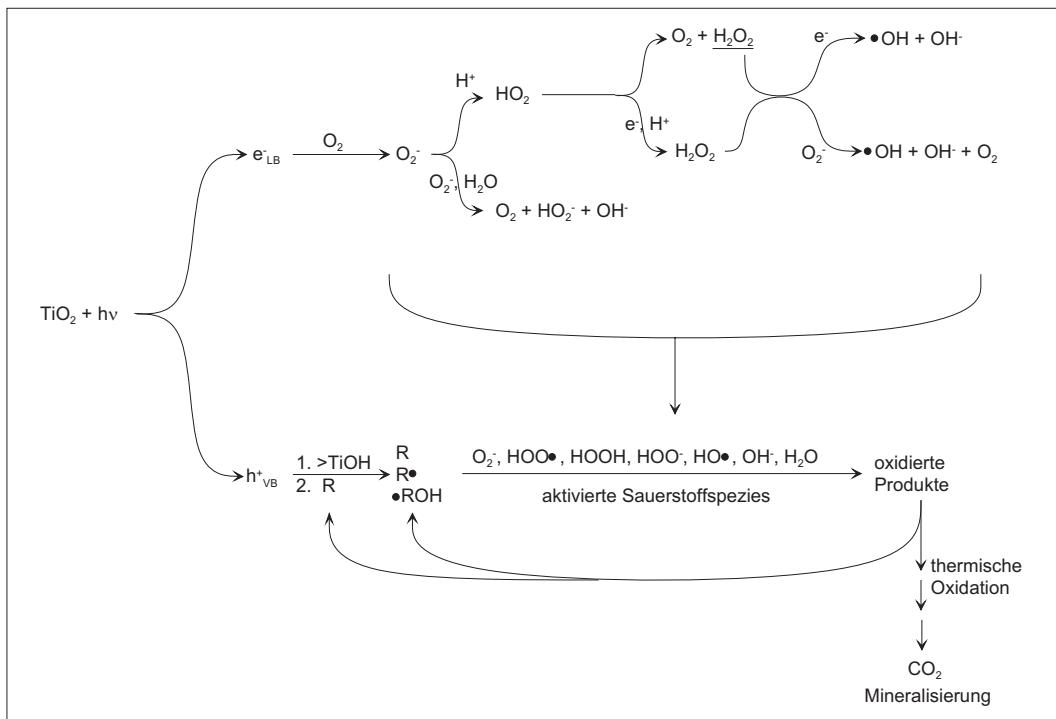


Abbildung 2.2: Sekundärreaktionen mit aktivierten Sauerstoffspezies

eine Erhöhung der Photonenausbeute erreicht werden, während die Dotierung von Titandioxid mit Chrom(III)oxid dem Phenolabbau abträglich war [74]. Die Idee der Behandlung des Katalysators beruht auf zwei verschiedenen Überlegungen. Die erste Idee besteht darin, die angeregten Elektronen auf einem niedrigeren Energieniveau, in einer Art „Falle“, zwischenzuspeichern und so den Rückfall zu verzögern. Dieser Vorgang soll durch Übergang der Ladungsträger aus dem Halbleiter auf die entsprechenden Energieniveaus der Dotierung erreicht werden. Dieser Befund wird durch Messungen der elektrophoretischen Beweglichkeit unterstützt, die für undotierte Partikel eine deutliche negative Oberflächenladung belegt, wel-

Spezies	Standardoxidationspotenzial gegen NHE
Hydratisierte Elektronen	-2,90
Hydroxylradikal, $\text{OH}^{\cdot-}$	2,80
Superoxidradikal, $\text{O}_2^{\cdot-}$	-0,33
Ozone, O_3	2,07
Wasserstoffperoxid, H_2O_2	1,78
$e_{LB}^- (\text{TiO}_2)$	-0,50
$h_{VB}^+ (\text{TiO}_2)$	2,70

Tabelle 2.2: Redoxpotenzial reaktiver Verbindungen

che bei Platin-dotierten Teilchen geringer ausfällt [75].

Der andere Plan fußt auf einer Veränderung der Bandlücke durch die Dotierung. Deren Verkleinerung würde bedeuten, dass eine Anregung auch durch größere Wellenlängen des anregenden Lichts erreicht werden kann, also eine Verschiebung der anregenden elektromagnetischen Strahlung Richtung sichtbarem Lichts erfolgt [72]. Besonders bei einem geplanten Einsatz des natürlichen Sonnenlichts kann diese Blauverschiebung hilfreich sein.

2.1.3 Mechanismen der photokatalytischen Oxidation organischer Komponenten

Die zahlreichen unterschiedlichen Varianten direkter und indirekter Ladungsübertragung und Oxidation durch Partikel mit Halbleitereigenschaften, die zudem noch starken Unterschieden aufgrund von Änderungen der Reaktionsbedingungen unterliegen, führt natürlich zu einer großen Anzahl möglicher Reaktionswege und Zwischen- und Abbauprodukte bei der Oxidation organischer Komponenten. Während bei den meisten organischen Verbindungen von einer radikalischen Oxidation in der Bulk-Phase ausgegangen wird, ist zum Beispiel bei einigen Azo-Farbstoffen die Notwendigkeit der Adsorption der Verbindung auf den Halbleiterpartikel nachgewiesen worden [48].

Dennoch sind in einigen Arbeiten Untersuchungen zu Abbaureaktionen an konkreten Verbindungen unter definierten Reaktionsbedingungen unternommen worden. Oft ist dieser gekennzeichnet durch eine frühe Hydroxylierung der Ausgangsverbindung durch den Angriff von Hydroxylradikalen ($\cdot\text{OH}$), gefolgt von einer weiteren Aufspaltung zum Beispiel von C-O-, C-C- oder C-Hal-Bindungen, dann von Mehrfach- und konjugierten Mehrfachbindungen, wie sie in aromatischen Systemen vorkommen. In der Untersuchung solcher Reaktionsmechanismen liegt ein besonderes Augenmerk auf der möglichen Entstehung toxischer oder mutagener Intermediate aus den Ausgangsverbindungen. Vor allem die in anderen Verfahren häufig berichtete Bildung von Verbindungen der Dioxin-Klasse aus halogenierten Aromaten ist in photokatalytischen Verfahren bisher nicht aufgetreten. Zum Beispiel wird beim Abbau von Pentachlorphenol eine anfängliche Bildung von 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-hydrochinon, 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon und 2,3,5,6-Tetrachlorphenol bemerkt, die in ihrer Toxizität in der Größenordnung der Ausgangsverbindung liegen. Diese werden im weiteren Verlauf mineralisiert und Dioxine wurden nicht gefunden [76].

Der Abbau von 4-Chlorphenol ist dabei ein häufig gewählter Untersuchungsgegenstand, da die Verbindung als toxisch betrachtet werden kann, also eine Zielverbindung der chemischen Oxidation darstellt, und außerdem durch den aromatischen Ring schwer oxidierbare chemische Bindungen enthält. Auch die Anwesenheit des Chlors gibt Aufschlüsse über die Vorgänge während der photokatalytischen Reaktionen.

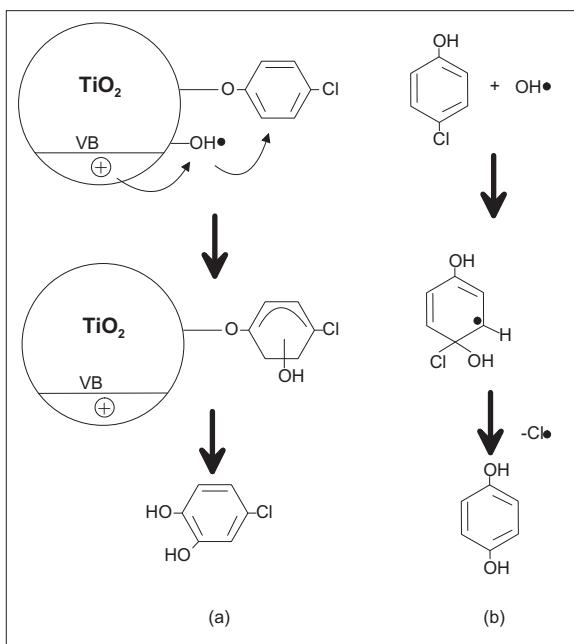


Abbildung 2.3: Mechanismen des Abbaus von 4-Chlorphenol a) mit Adsorption b) in der bulk-Phase

Beim Abbau von 4-Chlorphenol wurden primär drei Abbauprodukte ohne Spaltung des Ringes gefunden, die je nach Reaktionsbedingungen in unterschiedlicher Menge und unterschiedlichem Verhältnis gebildet werden. Es sind dies das Hydrochinon sowie das dazu doppelt keto-enol-tautomere Benzochinon, die je nach pH-Wert ineinander übergehen, sowie das 4-Chlorcatechol. Bei vergleichbaren Bedingungen werden aber durchaus unterschiedliche Angaben über das Entstehen dieser Verbindungen gemacht. Unter vergleichbaren Bedingungen ($\text{pH} \approx 6$, Begasung des Systems mit Luft) berichten Vinodgopal *et al.* [77] von einer vornehmlichen 4-Chlorcatecholbildung als erstes Intermediat und folgern daraus, dass der primäre Reaktionsschritt eine Adsorption oder sogar Bindung der Hydroxylgruppe an die Halbleiteroberfläche erfordert. Das ebenfalls an der Oberfläche adsorbierte Hydroxylradikal kann dann nur in ortho-Position zur Hydroxylgruppe angreifen, resultierend in der Bildung von 4-Chlorcatechol. Eine zusätzliche, etwa äquimolare Bildung von Hydrochinon wird nur für den Fall einer Stickstoffsättigung des Reaktionsraums erwähnt. Al-Ekabi *et al.* [78] hingegen geben Hydrochinon als hauptsächliches Zwischenprodukt an und postulieren alternativ einen Mechanismus, der ein frei gelöstes 4-Chlorphenol vorsieht, welches in der bulk-Phase mit dem Hydroxylradikal kombiniert. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Chloratoms sollte dann der Angriff nukleophil am chlorierten C-Atom erfolgen, das Chlor unter Aufnahme eines weiteren Elektrons als Chlorid abgespalten werden und als Produkt Hydrochinon entstehen. Die beiden Reaktionsmechanismen sind in Abb. 2.3 gegenübergestellt. Beide Arbeiten berichten im

weiteren Verlauf von der vollständigen Mineralisierung der organischen Materie.

2.1.4 Kinetische Beschreibungen der Halbleiter-Photokatalyse

Die exakte Erfassung der Kinetik des photokatalytischen Abbaus einer Komponente aus den Kinetiken der dabei ablaufenden Adsorptionsprozesse, Kombinations-, Rekombinations-, Anlagerungs- und Spaltungsreaktionen ist wegen der Vielzahl dieser Prozesse sowie deren unterschiedlichen Bedeutung in den Reaktionsfolgen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen nicht möglich. Daher wird zur Beschreibung und zahlenmäßigen Erfassung der Abbaugeschwindigkeit auf empirische und semi-empirische Abbaukinetiken zurückgegriffen. Von zahlreichen Forschern wird dabei berichtet, dass die Geschwindigkeit des Abbaus chemischer Verbindungen auf Halbleiter-Oberflächen dem klassischen Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood folgt und dass die Sorption der Substrate meistens Langmuir-Adsorptionsisothermen gehorcht.

Die Langmuir-Hinshelwood-Beschreibung heterogener Oberflächenreaktionen kann für beide beteiligten Komponenten, also hier die zu oxidierende und die zu reduzierende Verbindung, wie folgt angesetzt werden:

$$-\frac{d[Red]}{dt} = -\frac{d[Ox]}{dt} = k_d \theta_{Red} \theta_{Ox} \quad (2.1)$$

wobei k_d die Geschwindigkeitskonstante des Photoabbaus, θ_{Red} den Anteil des Elektronendonators auf der Oberfläche und θ_{Ox} den korrespondierenden Anteil des Elektronenakzeptors, der auf der Oberfläche adsorbiert ist, darstellt. Während der Elektronendonator von der zu oxidierenden Spezies, also im Anwendungsfall von der organischen Belastung gebildet wird, wirkt als Elektronenakzeptor in offenen wässrigen Systemen so gut wie ausnahmslos der gelöste Sauerstoff. Diese Behandlung der Kinetik beruht auf der Annahme, dass die Sorption sowohl des Oxidans als auch des Reduktans schnelle Gleichgewichtsprozesse in Hin- und Rückrichtung sind und dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion das Vorliegen beider Komponenten in einer Monoschicht an der Fest-Flüssig-Phasengrenze erfordert. Die Gleichgewichtskonstante, K_{ads} , für die Adsorption jeder einzelnen Komponenten kann den klassischen Langmuir-Adsorptionsisothermen entnommen werden. In diesem Fall korrespondiert die Oberflächenkonzentration der Reaktanden mit deren Aktivitäten in der Bulkphase folgendermaßen:

$$\theta_{Red} = \frac{K_{ads} a_{Red}}{(1 + K_{ads} a_{Red})} = \frac{K_{ads} C_{Red} \gamma_{Red}}{(1 + K_{ads} C_{Red} \gamma_{Red})} = \frac{K'_{ads} C_{Red,eq}}{(1 + K'_{ads} C_{Red,eq})} \quad (2.2)$$

Hierbei ist a_{Red} die Gleichgewichtsaktivität des Reduktans in wässriger Lösung, γ_{Red} der Aktivitätskoeffizient des Reduktans und $C_{Red,eq}$ die Gleichgewichtskonzentration des Reduktans in wässriger Lösung. Ein analoger Ausdruck für das

Oxidans lässt sich entsprechend aufstellen. In der Praxis ist die Nachlösung des Sauerstoffs aus der Luft normalerweise genügend schnell, um die Sauerstoffkonzentration im System als konstant zu betrachten. Diese Pseudo-Langmuir-Hinshelwood-Kinetik wurde in der Praxis beobachtet, zum Beispiel beim Abbau von Trichlorethen [30], Methylenblau [49], Natriumphenylsulfonat [35] oder des Pestizids Carbetamid [42]. Eine genaue Untersuchung der Zusammenhänge von Adsorption und Stoffübergang zum Katalysator ist am Abbau von 1,2-Dichlorethan in einer TiO_2 -Suspension erfolgt [79]. Hier stellte sich heraus, dass die Abbau-Kinetik zum Teil durch den Vorgang des Stoffübergangs bestimmt wird, der also bei der Untersuchung photokatalytischer Prozesse in Suspensionen berücksichtigt werden sollte. Jedoch konnte gezeigt werden, dass trotz dieser physikalischen Vorgänge das klassische Langmuir-Hinshelwood-Gesetz weitgehend befolgt wird. Nur bei geringen Konzentrationen des Dichlorethans wurde eine Abweichung gefunden.

Anzumerken ist, dass außer den Konzentrationen der zu reduzierenden und der zu oxidierenden Spezies auch Parameter wie der pH-Wert des Systems und natürlich die Intensität des eingestrahlten UV-Lichts eine Rolle spielen. Diese müssen bei Betrachtungen nach Langmuir-Hinshelwood folglich konstant gehalten werden oder vergleichbar sein. In einem engen Variationsbereich der Parameter konnte ein semi-empirischer Ansatz zum Abbau einer konkreten Verbindung, Methylorange, unter Berücksichtigung der Substrat- und Sauerstoffkonzentration, der Halbleiterkonzentration und der Lichtintensität auf Basis der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik gefunden werden [80]. Die Halbleiter-Konzentration geht dabei in der zweiten und die Lichtintensität in der vierten Wurzel ein. Im Gegensatz dazu wurde beim Abbau von p-Toluolsulfinsäure mit hoher Lichtintensität eine Abbaukinetik herkömmlicher 1. Ordnung gefunden [81].

Beim photokatalytischen Abbau von Phenol konnten die Parameter der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik für einen pH-Bereich zwischen 3 und 9 als konstant betrachtet werden, während sehr niedrige und sehr hohe pH-Werte eine deutliche Abweichung bewirkten [82]. Als Grund wurden die Änderungen an der Oberfläche des TiO_2 angegeben.

2.1.5 Photokatalytische Reaktoren

Eines der zentralen Probleme der halbleitergestützten Photokatalyse liegt in der Konstruktion einer geeigneten Reaktorgeometrie. Das überwiegend verwendete TiO_2 -Produkt der Firma Degussa, P25, besteht beispielsweise aus Katalysatorpartikeln von etwa 30 nm Größe in Aggregaten mit Durchmessern von etwa 0,1 μm , ähnlich verhält es sich bei den Konkurrenzprodukten der Firma Sachtleben Chemie, Hombikat UV 100, und der Firma Aldrich, Aldrich TiO_2 . Die besten Abbaukinetiken werden erreicht, indem diese Partikel in bestimmter Menge im Reaktionsraum suspendiert und dann extern oder intern von geeigneten UV-Strahlungsquellen beleuchtet werden. Zwei elementare Probleme sind bei dieser

Art der Reaktionsführung zu beachten. Das erste entsteht durch Lichtstreuung. Die Entstehung eines Streufeldes an einer Suspension aus kleinen Partikeln wurde in Experiment und Modell untersucht [83]. Das Ergebnis sagt aus, dass die Streuung in einem vollständig durchmischten System immer eine Abnahme der volumbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu einem reinen Absorptions-System verursacht.

Das zweite Problem resultiert aus der Abtrennung der suspendierten Partikel nach der Reaktion. Die gegenwärtig verwendeten Verfahren der Sedimentation und Filtration können aufgrund der zeitlichen Verzögerung, der unvollständigen Abtrennung und zusätzlich aufzuwendender Energie nur bedingt befriedigen.

Verschiedene Versuche sind dokumentiert, den Katalysator als aktive Schicht auf einen festen Körper aufzubringen, um das Problem der Abtrennung zu umgehen und den Prozess zu vereinfachen. Aufgrund der anorganischen Natur des Photokatalysators kommen als Träger vor allem Keramiken und Gläser in Betracht. Mit dem Ziel der Herstellung feiner Oberflächenstrukturen mit großer Oberfläche werden zur Aufbringung des Oxids Verfahren wie anodische oxidative Hydrolyse [84], Spray-Pyrolyse, Sol-Gel-Synthese [85, 86], Chemical Vapor Deposition [87, 88] sowie Magnetron-Sputtering [89, 90] benutzt. Manche dieser Prozesse verursachen jedoch eine teilweise Änderung der Kristallstruktur, entweder durch die Prozessbedingungen selbst oder durch anschließendes Sintern durch Temperaturerhöhung, welches zur Erlangung mechanischer Stabilität nötig ist; die photokatalytisch aktive Anatas-Modifikation wird umgewandelt. Die Haltbarkeit der so erzeugten Oxidschichten über einen ökonomisch brauchbaren Zeitraum ist außerdem nicht gegeben. Darüber hinaus finden die Hersteller immer eine deutliche Abnahme der Wirksamkeit des Katalysators, meist um eine Größenordnung [85, 86]. Mit ähnlichem Erfolg wurde auch das Aufkleben auf Polymerfilme versucht, zum Beispiel auf Polythenen [91].

Um die anregende UV-Strahlung nicht durch das Reaktionsmedium leiten zu müssen, ist das Titandioxid bereits auf dünne Kabel aus optischem Fiberglas aufgebracht worden. Das Licht wird von innen durch die Fasern geleitet und regt die Beschichtung von der Rückseite aus an. Beim Abbau von 4-Chlorphenol konnte jedoch eine Photonenausbeute von 1 % nicht überschritten werden [92].

Zur Begründung dieser deutlich reduzierten Abbauraten kann die Art der ablaufenden Reaktionen herangezogen werden. Die aktiven Verbindungen der Oxidationsprozesse sind fast durchgehend radikalischer Natur, daher haben sie nur eine kurze Lebensdauer. Da diese Substanzen direkt am Katalysator gebildet werden, finden auch die Abbaureaktionen nur in unmittelbarer Umgebung des festen Katalysators statt. Bei festen oberflächengebundenen Filmen ist der größte Teil des Reaktionsvolumens somit inaktiv, so dass aus der Fluidschicht, die den Katalysator zum Beispiel überströmt, die abzubauende Verbindung zum Halbleiter gelangen muss. Diese Bewegung erfolgt meistens senkrecht zur eigentlichen konvektiven Strömungsrichtung und kann nur durch Diffusion geschehen.

Die äußere Form von Reaktoren mit immobilisierten Katalysatorschichten ist

ebenfalls nicht einfach zu realisieren. Neben Schrägbett- und Fallfilm-Reaktoren sind Versuche mit beschichteten Glasfasern gemacht worden [32]. Auch wurde der Photokatalysator auf Anoden aus leitendem Glas aufgebracht und gegen eine Platin-Kathode geschaltet, um die angeregten Elektronen in einen externen Kreislauf zu bringen und so der Rekombination entgegenzuwirken [77, 93, 94]. In all diesen Fällen konnte jedoch keine nennenswerte Verbesserung der Abbaugeschwindigkeit erreicht werden. Ein weiterer interessanter Versuch, die üblicherweise niedrigen Photonenausbeuten zu verbessern, basiert auf der periodischen Beleuchtung und Verdunklung des Katalysators. Grundlage ist die effizientere Nutzung von Licht durch das Verlagern von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen in Dunkelphasen [95]. Realisiert wurde dieses Prinzip in einem Taylor-Vortex-Reaktor, in welchem der in dem zu behandelnden Wasser suspendierte Katalysator durch ein Rohr geführt wird, das innen einen sich um die Längsachse drehenden Zylinder enthält, so dass für das Reaktionsmedium der Spalt zwischen Zylinder und Rohrwand als Strömungsraum bleibt. Die Beleuchtung erfolgt durch Röhren aus dem inneren Zylinder heraus; die Eindringtiefe des Lichts regelt Hell- und Dunkelräume. Durch die Drehung des Zylinders wird eine gegensinnige Rotation im Medium hervorgerufen, womit die periodischen Illuminationen erzeugt werden. Die Frequenz kann durch Veränderung der Zylinder-Rotation variiert werden [96]. Die Steigerung der Photonenausbeute ist jedoch trotz Verkomplizierung der Reaktion mäßig und das Problem der Katalysatorabtrennung nicht gelöst.

Es wurden bereits Versuche unternommen, den UV-Anteil des solaren Spektrums zu nutzen. Etwa 2 % des Sonnenlichts liegen unter der kritischen Wellenlänge von 360 nm und können zur Anregung zum Beispiel von Titandioxid genutzt werden. Jedoch ändert sich dieser Anteil im nahen UV-Bereich signifikant mit der Jahreszeit; der Abbau muss dementsprechend angepasst werden. Versuche in flachen Schalen im Sonnenlicht wurden durchgeführt, wobei der Katalysator sowohl direkt suspendiert als auch durch Aufbringen auf Kieselgel immobilisiert wurde [97]. Totalabbau von Phenol konnte erreicht werden, wobei die Ausgangskonzentration jedoch nicht über 1 mg/l lag. Auch verschiedene Pestizide wurden durch solare Bestrahlung in Erlenmeyerkolben und flachen Kristallisierschalen mit suspendiertem Titandioxid abgebaut [43]. Zur Oxidation von Ammoniak beziehungsweise Ammonium wurde eine Titandioxid-Suspension in einem parabolischen Flachbettreaktor dem Sonnenlicht ausgesetzt, welcher bei der Deutschen Forschungsgesellschaft für Luft- und Raumfahrt in Köln zur photochemischen Synthese von Chemikalien eingesetzt wird [54].

2.2 Reaktive Membranen in der Abwasseraufbereitung

2.2.1 Membrananlagen

Druckgetriebene Membranverfahren spielen mittlerweile in der Reinigung kontaminiertes Abwasser eine bedeutende Rolle. Mit ihrer Hilfe ist eine rückstandsfreie Reinigung von Abwässern möglich, wobei das zu lösende Reinigungsproblem die Wahl des Membrantyps bestimmt. Tabelle 2.3 gibt die üblichen Membrantypen, den Cut-Off, welcher die Größe der rückhaltbaren Partikel oder Moleküle bestimmt, sowie Anwendungsbeispiele an.

Mit Hilfe der Membrantechnik können belastete Abwässer durch Aufkonzentrierung auf der Retentat-Seite von Belastungen getrennt werden, die auf anderen Wegen nicht, nicht vollständig oder nur aufwändig zu entfernen sind. Neben ökonomischen Aspekten sind die einfache Bedienung von Membrananlagen und die mittlerweile hohen Standzeiten der Membranen für deren Erfolg ausschlaggebend. Grundlage hierfür ist die Anfang der sechziger Jahre gelungene Entwicklung der asymmetrischen Membranen [98]. Diese Membranen bestehen aus einer sehr dünnen Deckschicht, die auf einer wesentlich dickeren porösen Stützschicht aufgebracht ist. Die Trenneigenschaften der Membran werden hauptsächlich durch die dünne Deckschicht bestimmt, während die Stützschicht lediglich zur mechanischen Stabilisierung dieser aktiven Trennschicht dient. Somit kann gleichzeitig ein hoher Permeatfluss bei sonstiger mechanischer Unempfindlichkeit erreicht werden.

Membrananlagen trennen rein physikalisch. Das Prinzip beruht auf einer Aufteilung des Abwasserstroms in einen (möglichst kleinen) Teilstrom mit aufkonzentrierter Belastung und einen (möglichst großen) unbelasteten Teilstrom. Der Konzentrat-Strom lässt sich in der Regel sicher besser behandeln als der Ausgangsstrom; dennoch liefert das Verfahren eine reine Separation, eine Verlagerung des Problems der Belastung, und baut die Verunreinigungen nicht ab. Der Retentat-Strom muss weiterbehandelt oder entsorgt werden. Darüber hinaus wird zur Abtrennung sehr kleiner Partikel oder auf der Ebene gelöster Materie eine sehr feinporige oder eine porenfreie Lösungs-Diffusions-Membran benötigt, woraus eine

Membrantyp	Cut-Off [m]	Anwendung
Filtration	10^{-4} - 10^{-5}	Partikel, Hefezellen
Mikrofiltration	10^{-5} - 10^{-7}	Suspensionen, Biomasse, Bakterien
Ultrafiltration	10^{-7} - 10^{-8}	Makromoleküle, Viren, Emulsionen
Nanofiltration	10^{-8} - 10^{-9}	organische Moleküle, mehrfach geladene Ionen
Umkehrosmose	10^{-9} - 10^{-10}	gelöste Salze

Tabelle 2.3: Druckgetriebene Membranverfahren

höhere aufzubringende Pumpenleistung zum Erreichen des Transmembrandrucks und damit ein höherer Energieeintrag resultiert.

2.2.2 Membranreaktoren

Aus diesem Grund ist versucht worden, Membranverfahren und reaktive Prozesse zu verknüpfen. Die Membranen können dabei zum Beispiel die Aufgabe haben, für eine klar definierte Reaktionsfront zu sorgen, durch Aufkonzentrierung und selektive Entfernung eines Reaktanden das Gleichgewicht zu verschieben und die Reaktionskinetik zu begünstigen, durch Produktabtrennung Weiterreaktionen zu verhindern oder einen festen Katalysator zurückzuhalten. Des Weiteren kann die Membran auch einfach den Reaktionsprozess durch ihre Trenn- und Reinigungswirkung unterstützen.

In der Ozonisierung wurden höhere Abbauraten durch Einsetzen eines Zweiphasensystems erreicht, wobei die eine Phase aus dem zu behandelnden Abwasser, die andere aus einem Fluorkohlenwasserstoff besteht. Der Vorteil liegt in der deutlich höheren Löslichkeit des Ozons in der organischen Phase; durch Emulgierung des ozongesättigten Fluorkohlenwasserstoffs in das Abwasser kann ein wesentlich höherer Ozonübergang erreicht werden als bei einer direkten Ozonierung des Abwassers. Bei einer guten Löslichkeit der Abwasserbelastung in der organischen Phase kann überdies auch hier die Oxidation stattfinden. Wenn nun die Emulgierung durch ein Hohlfadenmodul ersetzt wird, wobei die wässrige Phase durch die Hohlfasern und die organische Phase durch die Zwischenräume geführt wird, entfällt die spätere Trennung der Emulsion. Bei der Aufbereitung eines phenolhaltigen Abwassers wurde so eine um eine Größenordnung höhere Abbaugeschwindigkeit erreicht als bei der direkten Ozonierung des Abwassers [99].

2.2.3 Katalytische Membranen

Während die bisher beschriebenen Verfahren durchaus „Stand der Technik“ sind und seit Jahren und Jahrzehnten zumindest prinzipiell in Technik und Industrie angewendet werden, stellen katalytische Membranen im Bereich der Membran-technik ein neues Forschungsgebiet dar. Die Begriffe „Katalytische Membran“ oder „Membranreaktor“ erscheinen seit Beginn der achtziger Jahre in der Fachliteratur, eine allgemein gültige Definition dieser Begriffe existiert jedoch bisher noch nicht. Vorgeschlagen wurde der Begriff „Katalytischer Membranreaktor“ für eine Kombination aus einem Katalysator und einer selektiven Membran. In diesem System kann die Membran neben der reinen Stofftrennung auch für die Stoffumsetzung verantwortlich sein, was jedoch nicht zwangsläufig sein muss. Membranen, die lediglich als Matrix für die Katalysatorimmobilisierung dienen, sollen dagegen unter dem Begriff „Reaktive Membran“ geführt werden [100].

Das Potenzial katalytischer Membranreaktoren im Vergleich zu herkömmlichen Reaktorgeometrien, bei denen der Katalysator suspendiert oder oberflächenfixiert

vorliegt, liegt neben den im vorherigen Abschnitt diskutierten Eigenschaften in der Eliminierung oder Verminderung von Diffusionswiderständen bei schnellen Reaktionen, in einer verminderten Katalysatorvergiftung sowie in der Vermeidung von Katalysatorabrieb. Besonders im Fall sehr kleiner Katalysatorpartikel, die im Wirbelbett aufgrund von Katalysatoraustrag, Sinkgeschwindigkeit und Filtrierbarkeit Probleme bereiten, bieten katalytische oder reaktive Membranen eine Alternative.

Als Materialien für die Immobilisierung von anorganischen Molekülen eignen sich sowohl organische Polymermembranen als auch keramische Membranen. Seit der Entwicklung des Phaseninversionsprozesses zur Herstellung sehr dünner integralasymmetrischer Membranen durch Loeb und Sourirajan [101] Anfang der sechziger Jahre in den USA haben Polymermembranen für die technische Anwendung an Bedeutung gewonnen. Da sie nur unter verhältnismäßig moderaten Reaktionsbedingungen eingesetzt werden können, waren die ersten Anwendungen von katalytischen Membranreaktoren auf Basis von Polymermembranen auf biotechnologische Anwendungen beschränkt, bei denen ohnehin milde Reaktionsbedingungen gefordert sind. Viele Polymere bieten durch ihre Struktur sowie funktionelle Gruppen an ihrer Oberfläche Möglichkeiten zur Enzymimmobilisierung. Die Vorteile von keramischen Membranen liegen in ihrer besonders hohen chemischen und thermischen Stabilität. Aufgrund dieser sehr verschiedenen Eigenschaften haben sich organische und anorganische Membranen im Bereich der Membrankatalyse zum Teil unterschiedliche Anwendungsgebiete erschlossen. Während die Immobilisierung von Biokatalysatoren meist an polymeren Trägern erfolgt, werden für die bisher in der Literatur beschriebenen metallkatalysierten Reaktionen überwiegend keramische Membranen eingesetzt.

Die Verknüpfung zwischen Membran und Katalysator kann durch eine chemische oder physikalische Bindung der katalytisch aktiven Spezies in der Membran oder an der Membranoberfläche erfolgen. Folgende Immobilisierungstechniken stehen hierfür zur Verfügung:

- Imprägnierung einer porösen Membran mit einer Katalysatorlösung
- Einlagerung des Katalysators in die Membran durch Dispersion oder Adsorption der katalytisch aktiven Spezies in der Membranmatrix oder Abscheidung eines heterogenen Katalysators an der äußeren und/oder inneren Membranoberfläche
- Kovalente Bindung des Katalysators an den Porenwänden der Membran

Ein Versuch, den Photokatalysator Titandioxid physikalisch an einer Membran zu fixieren, wurde von Molinari *et al.* unternommen [102]. Sie setzten Ultrafiltrationsmembranen aus elf verschiedenen Polymeren ein, die in der Lage waren, Degussa P25 TiO₂ zurückzuhalten. Durch Filtration einer Suspension dieser Partikel wurde ein Katalysator-Film auf der Membran erzeugt, der unter Bestrahlung

tatsächlich 4-Nitrophenol in wässriger Lösung oxidieren konnte. Die Photonenausbeute lag jedoch weit unter einer vergleichbaren TiO_2 -Suspension; außerdem ist zur Permeation einer Ultrafiltrationsmembran eine erhebliche Pumpenleistung nötig.

2.3 Aufbereitung von Abwässern aus der Leim- und Klebemittelindustrie

2.3.1 Abwässer aus der Leim- und Klebemittelindustrie

Die Herstellung von Leimen und Klebstoffen erfolgt industriell in großen Formulierungsgefäßen. Besonders wichtig ist dabei, dass vor dem Ansatz jeder Formulierung diese Gefäße gründlich gereinigt und von Resten befreit werden, da im Fall des Einbringens von Verunreinigungen in die Rezepturen die Klebeleistung nicht mehr gewährleistet werden kann oder sogar die Gefahr der Verkeimung auftritt. Die dazu verwendeten Spülwässer fallen als sehr spezifisch verunreinigter Abwasserstrom an, welcher im Wesentlichen eine wässrige Suspension der Bestandteile des Klebers darstellt. Die Abwässer sind also als starke Verdünnung der hergestellten Klebstoffformulierungen zu betrachten. Je nach Produktionsablauf ändert sich die Zusammensetzung des Abwasserstromes, so dass abhängig von der Tagescharge die in Tabelle 2.4 aufgeführte Zusammensetzung entsteht.

Die Tabelle verdeutlicht besonders durch die Werte für organische Polymere und Füllstoffe die Tatsache, dass das zunächst zu lösende Problem bei der Aufbereitung dieses Typs von Abwässern die Entfernung des hohen Massenanteiles an Feststoffen ist. In verschiedenen Proben des Abwassers werden abhängig von der Tagescharge Feststoffmengen zwischen 3 Gew-% und 15 Gew-% gefunden. Der durchschnittliche Feststoffanteil beläuft sich auf 6 Gew-%. Dementsprechend sind für den Chemischen Sauerstoff-Bedarf des Ausgangsabwassers je nach Produktionsverlauf Werte zwischen 60.000 mg/l und 150.000 mg/l festzustellen; der TOC-Wert schwankt im entsprechenden Rahmen zwischen 30.000 und 80.000

Belastungsart	Beispiele	Bereich
Organische Polymere	Polyvinylacetat und -copolymeren	20-60 g/l
Füllstoffe (anorganisch)	Kreide, Gips, Schwerspat, Kieselsäure	10-20 g/l
Kolloidbildner, gelöst	Polyvinylalkohol, Cellulosederivate	2-5 g/l
Harze	Wässrige Naturharzdispersionen	0-10 g/l
Wachse	Wässrige PE-Wachsdispersionen	0-10 g/l
Weichmacher	Butyldiglycolacetat, Phtalsäureester	0-5 g/l

Tabelle 2.4: Zusammensetzung des Abwasserstromes (aufgeführt sind die für die Aufbereitung wichtigen Komponenten)

mg/l. Die Spitzenwerte können letztendlich darauf zurückgeführt werden, dass in der Produktion Fehlchargen direkt in den Abwasserstrom entsorgt werden und sich dort wiederfinden. Der zum Spülen eingesetzte Wasserstrom wird dagegen so gering wie möglich gehalten, da das Abwasser gegenwärtig abgefahrt wird und nach Volumen bezahlt werden muss. Bedingt durch die im Abwasserstrom vorherrschende Polymerfracht mit elektronenreichen Oberflächen stellt sich im Rohabwasser ein leicht basischer pH-Wert von etwa 8 ein, der die Grenzen von 7,5 und 8,5 nicht unter- bzw. überschreitet. Als problematisch ist der Zusatz von Kolloidbildnern zu den Klebstoffen zu sehen, der einer Destabilisierung der Feststoff-Suspension entgegenwirkt, wie sie zum Beispiel zur adsorptiven Fällung benötigt wird. Darüber hinaus setzt sich der in der Spülflüssigkeit suspendierte Feststoff aus äußerst unterschiedlichen Komponenten zusammen, die sich sowohl nach Art und Struktur sowie vor allem der Größe deutlich unterscheiden. Die im Wesentlichen anorganischen Füllstoffe bilden feine, staubartige Partikel mit Größen im unteren Mikrometerbereich, während die organischen Polymerbestandteile Größenordnungen bis zu einem Millimeter erreichen und auch weiterhin zu strukturierten Partikeln „verkleben“ können.

Besonderes Augenmerk in Klebemittel produzierenden Betrieben gehört der Vermeidung der Verkeimung der Produkte. Im organischen Milieu der meisten Klebstoffe finden Keime eine gute Nährstoffgrundlage, so dass von vornherein der Eintrag von Bakterien verhindert werden muss. Eine Aufbereitung des Abwassers muss dieses Problem berücksichtigen, wenn das Wasser in der Produktion wiederverwendet werden soll.

2.3.2 Gegenwärtiges Verfahren

Das zur Zeit in der Branche der Leim- und Klebemittelhersteller verwendete Verfahren der Elektroflotation beruht auf der anodischen Generierung von Eisen(III)-bzw. Aluminium(III)-Ionen als Flockungsmittel. Zu diesem Zweck wird das Abwasser in einer Elektrolysezelle zwischen zwei Elektroden aus den beiden genannten Metallen behandelt. Dabei findet eine Ionisierung des Elektrodenmaterials statt und pro m³ Rohabwasser werden etwa 2 bis 3 kg Metallionen eingetragen. Die suspendierten Feststoffe lagern sich an diese Ionen an und bilden stabile Flocken, an die auch ein Teil der gelösten organischen Belastung adsorbieren kann. Die so erzeugten Flocken werden aufflotiert. Das Aufschwimmen wird durch einen zusätzlich in die Zelle eingeblasenen Gasstrom unterstützt, der eine Abtrennung an der Flüssigkeitsoberfläche ermöglicht.

Das beschriebene Verfahren soll gegenüber der herkömmlichen Fällung mit Metallsalzlösungen den Vorteil haben, dass durch die in-situ-Generierung der Metallionen durch die Elektrolyse eine homogenere Einbringung in das zu behandelnde Abwasser gewährleistet sein soll. Außerdem ist durch kathodische Reduktion die Entstehung von gasförmigem Wasserstoff aus Protonen beabsichtigt, der durch Anlagerung an die Feststoffagglomerationen ein Aufschwimmen fördern

soll, während an der Kathode aus Hydroxylionen durch Oxidation Wasserstoffperoxid gebildet werden soll, welches wiederum als zusätzliches Oxidans für gelöste und suspendierte Organik geplant ist [103]. In der Praxis sind solche Effekte nicht auszumachen. Das Aufschwimmen muss - wie zuvor beschrieben - durch einen Gasstrom unterstützt werden und ein oxidativer Effekt der Elektrolyse auf die organischen Verbindungen ist nicht zu erkennen.

Der im Betrieb in der Elektrolysezelle erzeugte Flotatschlamm hat einen Feststoffanteil zwischen 10 und 15 % und enthält die entfernte Schmutzfracht sowie die eingetragenen Eisen- bzw. Aluminiumhydroxide. Zur Entfernung des Wassers wird er in einer Kammerfilterpresse behandelt. Damit die Filtertücher nicht verkleben, muss zuvor eine Konditionierung erfolgen. Üblicherweise werden hierzu Kalk und Schwefelsäure beigemengt. Der so entwässerte Flotatschlamm hat einen Feststoffanteil von 60 % und wird der Deponierung zugeführt.

Das in der Elektroflotation von den suspendierten Feststoffen und einem Teil der gelösten Verschmutzungen befreite Wasser hat einen Rest-CSB von etwa 7.000 mg/l und einen Rest-BSB₅ von etwa 1.200 mg/l. Es wird in die Kanalisation eingeleitet.

2.3.3 Flockung - Fällung - Flotation

Die Feststoffabtrennung aus Trüben wie der zuvor beschriebenen ist im allgemeinen problematisch. Für laminar umströmte Partikel in stark verdünnten Systemen kann unter Annahme kugelförmiger, ungeladener Partikel eine konstante Absetzgeschwindigkeit nach dem Stokes'schen Gesetz berechnet werden. Wie Abbildung 2.4 jedoch zeigt, hängt die Sinkgeschwindigkeit stark von der Größe, der Form und der Dichte der Partikel sowie dem Strömungszustand in der Umgebung, also der Reynolds-Zahl, ab. Darüber hinaus wird die Abtrennung aufgrund von Abstößungen zwischen den im Fall von Klebstoffrückständen hauptsächlich negativ geladenen Partikeln erschwert. Es bildet sich ein stabiler Schwebezustand, der durch Ladungsneutralisation überwunden werden muss. Als geeignetes Verfahren zur Abtrennung von in Wasser fein suspendierten Partikeln hat sich daher die chemische Fest/Flüssig-Trennung unter Einsatz von Flockungshilfsmitteln erwiesen [104].

Die chemische Fest-Flüssig-Trennung besteht demzufolge aus zwei sehr schnellen parallelen Reaktionsprozessen, der Koagulierung der Kolloide und der Fällung gelöster Komponenten, gefolgt von zwei oder mehr deutlich langsameren Partikel-Trennprozessen, die Partikelaggregierung (Flockung) und die Abtrennung der Flocken, zum Beispiel durch Sedimentation, Flotation und/oder Filtration. Die Flockung hat dabei eine doppelte Funktion [105]:

1. Es sollen so viele koagulierte oder gefällte Primärpartikel wie möglich in abtrennbaren Flocken zusammengefasst werden.

2. Die Charakteristik der Flocken soll so hergestellt werden, dass sie so effizient wie möglich abgetrennt werden können.

Die Einleitung der Flockungsbildung kann durch eine physikalisch-chemische Vorbehandlung des Abwassers in Form einer pH-Wert-Regulierung oder durch Zugabe von Hilfsmitteln erreicht werden. Man unterscheidet zwischen anorganischen Fällungs- und organischen Flockungshilfsmitteln. Im erstgenannten Fall handelt es sich z.B. um Eisen- und Aluminiumsalze, deren Metallionen sich in der Grenzschicht um die geladenen Teilchen anreichern. In jüngerer Zeit haben sich hier aber auch verschiedene Polyaluminiumchlorid-Verbindungen mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften bewährt, die der jeweiligen Abwassersituation besser angepasst werden können [106]. Durch die Zugabe von Gegenionen in der Umgebung der negativ geladenen Oberfläche wird das elektrische Potenzial kontinuierlich abgeschwächt bis zu einer Koagulation der Feststoffteilchen. Mit diesen Hilfsmitteln kann auch durch eine geeignete pH-Wert-Einstellung des Abwassers eine Adsorptionsfällung bzw. eine Simultanfällung erreicht werden. Abbildung 2.5 zeigt die Abfolge von Fällung und Flockung [107].

Die organischen Flockungshilfsmittel sind meistens synthetisch hergestellte Polymerisate aus Acrylsäureamiden. Man unterscheidet sie nach ihrem Molekulargewicht, ihrer Ladung und Ionogenität. Zur Flockung müssen sich die gelösten Polymermoleküle an die Oberfläche der Feststoffteilchen anlagern. Nach dem Brückenbindungsmodell haften die Polymerketten nur an wenigen Stellen an der Feststoffoberfläche und verbinden die Teilchen miteinander. Nach diesem Modell erfolgt vor allem die Flockenbildung mit hochmolekularen, also sehr langkettigen Molekülen. Eine Feststoff-Flocke ist somit nicht aus homogenen Teilchen aufgebaut. Ihre Festigkeit gegenüber Scherbeanspruchung hängt im Wesentlichen von der äußeren Gestalt und inneren Porosität ab.

Nachdem durch Bestimmung und Einstellung der beschriebenen Parameter eine stabile und abtrennbare Flocke erzeugt wurde, muss diese auf physikalischem Weg von dem verbleibenden feststoffverarmten Abwasser, der sogenannten Klarpha-

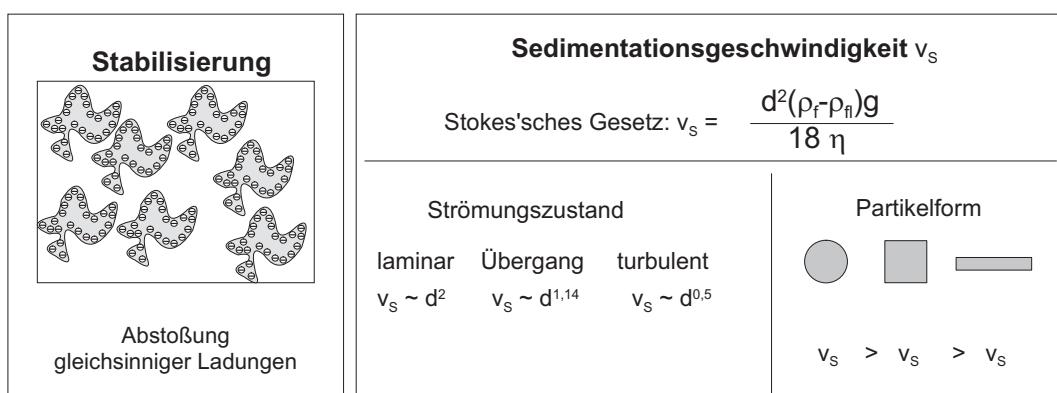


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Absetzverhaltens von Partikeln

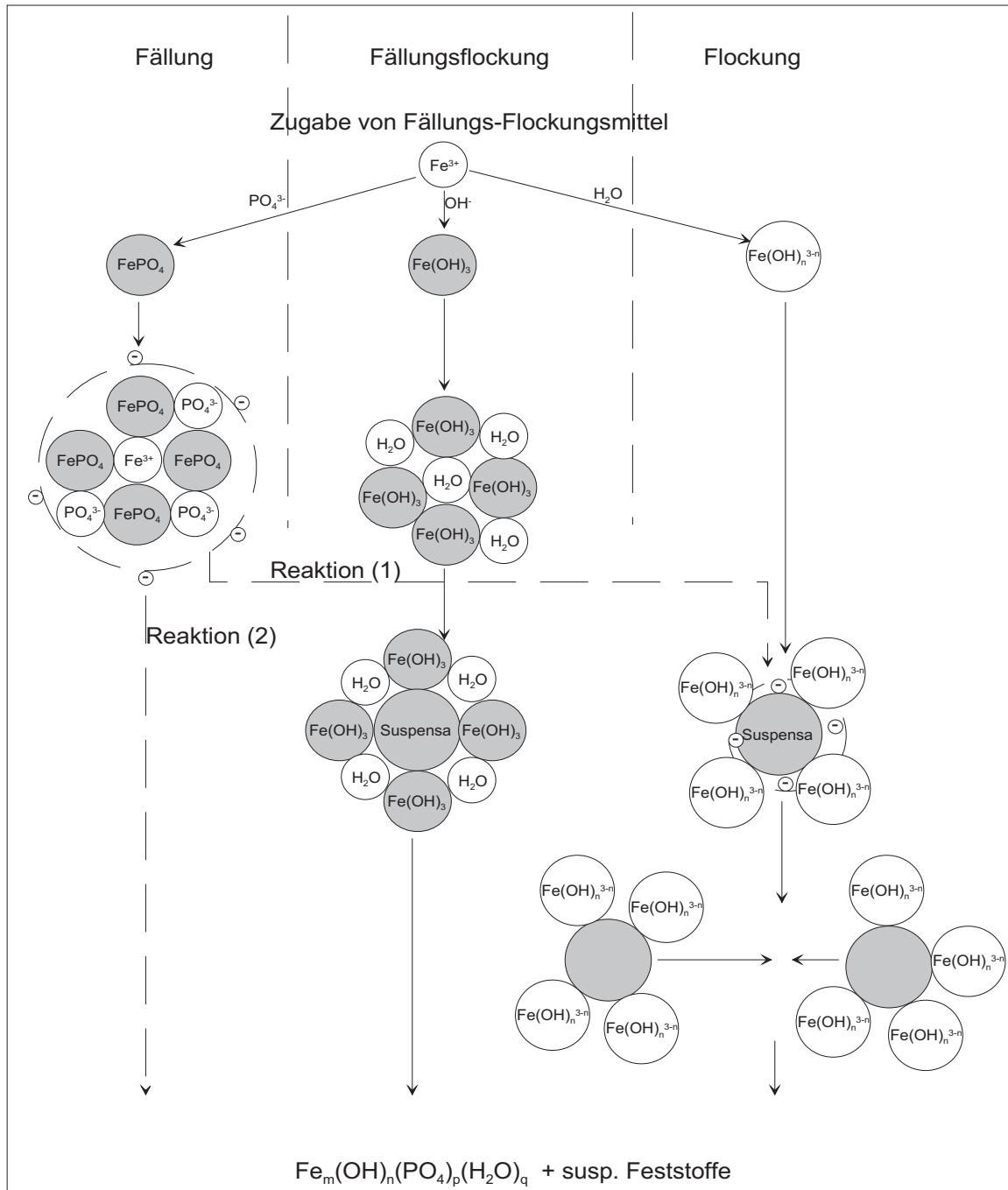


Abbildung 2.5: Reaktionsmöglichkeiten von metallsalzartigen Fällungs- und Flockungsmitteln in Wasser und Abwasser

se, getrennt werden. Die hierzu zur Verfügung stehenden Verfahren unterscheiden sich im Energieverbrauch, im durchsetzbaren Abwasserstrom, in der maximal abtrennbaren Feststoffkonzentration des Rohabwassers, im Zustand und der erreichbaren Trockenmasse des abgetrennten Feststoffs und in der erreichbaren Rest-Feststoffkonzentration der Klarphase.

Bei sehr hohen Feststoffkonzentrationen wird üblicherweise eine Zweiphasen-Dekantierzentrifuge, kurz Dekanter genannt, eingesetzt. Sie besteht aus einem waagerechten, sich konusartig verengenden Zylinder, in welchem sich zentral eine motorgetriebene Welle mit aufgesetzter Schnecke befindet. Der Zulauf des vorbehandelten Abwassers erfolgt mittig im Zylinder. Durch Rotation der Welle und die auftretenden Zentrifugalkräfte werden die Feststoff-Flocken nach außen gedrückt und dann durch die Schnecke über den Konus gezogen. Dort können sie als Festsubstanz dem System entnommen werden. Die Klarphase wird am entgegengesetzten Ende des Zylinders entfernt.

Im Vergleich zu anderen Verfahren hat die Dekantierzentrifuge eine hohe Energieaufnahme. Außerdem muss die Flocke im Abwasser stabil sein, da durch Wellendrehung und Schnecke hohe Scherkräfte auftreten. In Abhängigkeit von der Vorbelastung werden in der Klarphase in der Regel Feststoff-Restmengen gefunden. Zu den Vorteilen des Verfahrens gehören neben der guten Toleranz für hohe Ausgangsbelastungen der hohe Trockensubstanz-Gehalt im abgetrennten Feststoff sowie die mögliche Anpassung an große Volumenströme des zu behandelnden Abwassers.

Ist der Feststoffanteil des zu behandelnden Abwasserstroms geringer, bietet sich der Einsatz einer Flotationsanlage an, wobei der Begriff „Flotation“ zunächst nur die Bewegung eines Wasserinhaltsstoffs nach oben, unter Einwirkung einer überwiegenden Auftriebskraft, bezeichnet. In der Abwassertechnik wird unter einem Flotationsprozess das „Aufschwimmen“ von ungelösten Stoffen durch deren Verbindung mit Gasblasen verstanden. Der zu entfernende Stoff kann also spezifisch schwerer als Wasser sein. Durch Bildung eines Komplexes aus Gasblasen und Feststoff führt die resultierende Kraft aus Auftrieb und Schwerkraft zum Aufschwimmen. Bei der Abwasserflotation laufen die oben beschriebenen Fällungs-/Flockungs-Prozesse und die Gasblasenanlagerung parallel ab und werden dabei gemeinsam wirksam. Entscheidend für den Erfolg der Flotation ist die Art der Einbringung des Gases, üblicherweise Luft. Vorteilhaft ist die Erzeugung von Bläschen mit einem Radius um $200 \mu\text{m}$. Ein probates Mittel hierzu ist die Druckentspannungs-Flotation. Entsprechend dem Henry'schen Gesetz sind Gase in einer Menge proportional zu ihrem Partialdruck im Wasser gelöst. Je höher der Partialdruck ist, um so größer ist die im Wasser gelöste Gasmenge. Wird der (Partial-)Druck reduziert, so tritt Rücklösung des Gases auf. Es bilden sich Gasblasen. Diese haben in aller Regel kleinere Dimensionen als die Gasblasen zum Beispiel aus Druckluftbelüftung. Druckentspannung kann durch Sättigung von Wasser mit Luft unter Überdruck und anschließender Entspannung in einem Reaktor bei Atmosphärendruck erreicht werden.

Die Flotation ist ein sehr schonendes Verfahren; die Flocke unterliegt keiner Belastung. Der Energieverbrauch ist niedrig und die Klarphasenqualität besser als zum Beispiel beim Dekanter, dafür ist der abgetrennte Feststoff, als Flo-tatschlamm bezeichnet, meist sehr dünn und enthält einen hohen Wasseranteil.

Kapitel 3

Entfernung partikulärer Bestandteile

3.1 Voruntersuchungen zur Fällung/Flockung der ungelösten Bestandteile

In der Praxis der Abwasserbehandlung wird eine Vielzahl von Chemikalien auf der Basis von Eisen- und Aluminiumsalzen zur Feststoffelimination verwendet. Dabei handelt es sich entweder um reine Reagenzien, wie z.B. FeSO_4 , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und AlCl_3 , oder um Chemikalien, die häufig unter einem Markennamen - Sachtklar 39 der Firma Sachtleben Chemie GmbH in Duisburg oder Gilufloc 40H der Firma BK Giulini Chemie GmbH in Ludwigshafen - angeboten werden. Im Allgemeinen verhalten sich bei einer Fällung die zur Entstabilisierung eines Abwassers notwendigen Konzentrationen an ein-, zwei- oder dreiwertigen Ionen ungefähr wie $1:10^{-1}:10^{-2}$.

Aufgrund der unter 2.3.1 geschilderten sehr komplexen Zusammensetzung des zu fällenden Materials musste zunächst ein Fällungsmittel gefunden werden, welches durch seine Art den unterschiedlichen Voraussetzungen gerecht wird. Hierzu wurden Reihenversuche im Labormaßstab durchgeführt; das Ansatzvolumen pro Versuch war 1 bzw. 2 Liter. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die unterschiedliche Beladung der Abwässer aus unterschiedlichen Proben zu unterschiedlichen Ergebnissen hinsichtlich des Abtrennverhaltens führten. Der Vergleich solcher Ergebnisse erfordert also Sorgfalt. Bei den im Folgenden dargestellten Untersuchungen wurden Abwasserproben verwendet, welche realistische mittlere Feststoffanteile zwischen 4 und 7 Gew-% aufwiesen, um einen brauchbaren Überblick über die Möglichkeiten der Fällungsmittel zu bekommen.

Aufgrund der Natur der Feststoffe ist ein kationisches Mittel gefordert, welches zur elektronenreichen Oberfläche der Polymerpartikel elektrostatische Wechselwirkungen ausbilden kann. Eine polymerartige Struktur des Fällungsmittels wird als vorteilhaft angenommen, da durch Wechselwirkungen und Vernetzung mit

den Kunststoffpartikeln voluminösere und schwergewichtigere Fällungskomplexe entstehen, die durch Einschluss oder Adsorption Teile der feineren ungelösten Substanzen mit abtrennen können.

Dennoch wurde aus Vollständigkeitsgründen beim Test der Fällungsmittel mit den in der Branche üblichen und preiswerten Salzen begonnen. Bei diesen Tests wurde auch schnell deutlich, was sich in den späteren Versuchen bestätigte: eine reine Fällung reicht zur Abtrennung der Feststoffe nicht aus, sondern muss durch die Zugabe eines Flockungshilfsmittels nach erfolgter Reaktion im Medium unterstützt werden. Andernfalls ist die Konsistenz der gebildeten Flocke zu unstrukturiert und instabil, um eine mechanische Abtrennung zu ermöglichen. Da in allen Versuchen aufgrund der oben angestellten Überlegungen mit kationischen Fällungsreagenzien operiert wurde, konnte als Flockungshilfsmittel demzufolge nur ein anionisches Polymer eingesetzt werden. In Tests erwies sich das Produkt E140 der Firma EKOF GmbH, Bochum, als geeignet, um stabile, abtrennbare Flocken zu erzeugen. Dieses Flockungsmittel wurde in allen beschriebenen Versuchen in 0,1%iger Konzentration eingesetzt; die gemachten Angaben in ml beziehen sich auf die Menge an zugegebener Flockungshilfsmittel-Verdünnung. Begonnen wurde der Test der Fällungsmittel mit Eisen(III)-chlorid. Es wurden verschiedene Zugabemengen an FeCl_3 getestet, wobei durch Zugabe von Natronlauge der pH-Bereich eingestellt wurde, in welchem das Eisen(III)-Salz die schwer löslichen Hydroxide ausbildet. Nach etwa 10 Minuten Reaktionszeit wurde entsprechend dem zuvor Dargelegten mit einem Flockungsmittel nachbearbeitet. Die Ergebnisse der entsprechenden Test-Serie sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Auch eine weitere Steigerung der Eisen(III)-chlorid-Zugabe ermöglichte keine Verbesserung der dargestellten Werte; der Rest-Feststoff war nicht unter 5 g/l absenkbar. Es wird deutlich, dass die mit Eisenchlorid zu erzielenden Ergebnisse - entsprechend den zuvor geschilderten Erwartungen - zwar belegen, dass eine Feststoffabtrennung mittels Salzzugabe in der beschriebenen Weise möglich ist und dabei auch sinnvolle Verhältnisse im Bereich des Machbaren liegen, jedoch

Feststoffkonzentration	39,6 g/l	39,6 g/l	39,6 g/l	39,6 g/l
FeCl ₃ -Lösung (20 %)	1 ml/l	2 ml/l	4 ml/l	8 ml/l
pH	5,1	3,1	2,8	2,5
Neutralisiert auf pH	7,5	7,5	7,5	7,5
Reaktionszeit	10 min	10 min	10 min	10 min
Zugabe E140	5 ml/l	5 ml/l	5 ml/l	5 ml/l
Sinkgeschwindigkeit	keine Flocke	gut	gering	gering
Trübe im Überstand		sehr trüb	trüb	trüb
Verblichener Feststoff			8,11 g/l	6,88 g/l
CSB-Wert im Überstand			15.000 mg/l	8.900 mg/l

Tabelle 3.1: Fällungsversuche mit FeCl_3

lassen speziell die erreichten Feststoffmengen im Überstand sowie die geringe Abtrenngeschwindigkeit nach einer Behandlungsalternative suchen.

In Folge der mit derart großen Feststoff-Frachten gemachten Erfahrungen wurde als nächstes Salz Aluminium(III)-chlorid eingesetzt. Die Vorgehensweise war dabei analog der beim Eisen(III)-chlorid gewählten Verfahrensreihenfolge. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die Resultate, die mit den angegebenen Zuschlagsmengen erzielt werden konnten.

Eine weitere Erhöhung der Aluminium(III)-chlorid-Dosierung bewirkte keine

Feststoffkonzentration	42,0 g/l	42,0 g/l	42,0 g/l	42,0 g/l
AlCl ₃ -Lösung (20 %)	1 ml/l	2 ml/l	4 ml/l	8 ml/l
pH	6,2	5,7	5,0	4,5
Neutralisiert auf pH	7,5	7,5	7,5	7,5
Reaktionszeit	10 min	10 min	10 min	10 min
Zugabe E140	5 ml/l	5 ml/l	5 ml/l	5 ml/l
Sinkgeschwindigkeit	keine Flocke	gut	mäßig	mäßig
Trübe im Überstand		sehr trüb	trüb	trüb
Verbliebener Feststoff			0,67 g/l	0,63 g/l
CSB-Wert im Überstand			7.400 mg/l	5.300 mg/l

Tabelle 3.2: Fällungsversuche mit AlCl₃

weitere Verringerung des Feststoffanteils, der sich im Bereich von 0,6 g/l einstellte. Durch die Aluminium(III)-chlorid-Fällung ist also im Labormaßstab eine gegenüber dem Eisen(III)-chlorid um Faktor 10 verbesserte Qualität der Klarphase zu erreichen. Jedoch gelingt es nicht, die Trübstoffe vollständig zu erfassen, vor allem die erwähnten feinen anorganischen Bestandteile des Abwassers entziehen sich der Fällung.

Zu weiteren Tests wurden synthetische Fällungsmittel herangezogen, die in der Abwasseraufbereitung zum Einsatz kommen und aufgrund der beschriebenen Eigenschaften des vorliegenden Abwassers geeignet erschienen. Diverse Fällungsmittel verschiedener Anbieter waren zwar in der Lage, einen Teil der Feststoffe zu binden, jedoch konnte die vollständige Feststoffmatrix nicht erfasst werden. Nach den mit Aluminiumsalzen gemachten Erfahrungen wurde das Fällungsmittel Gilufloc 40 H der Firma Giulini Chemie, Ludwigshafen, getestet, dessen Wirksubstanz ein Polyaluminium-Hydroxid-Chlorid ist. Einen Überblick über die mit diesem Fällungsmittel erzielbaren Ergebnisse liefert Tabelle 3.3.

Eine Absenkung der Zugabe des Fällungsmittels unter 0,75 ml/l verschlechterte die erzielte Trennleistung deutlich, während auch eine übermäßige Steigerung der Fällungsmittelzugabe eine Restabilisierung der Feststoffe bewirkte. Eine weitere Verminderung des Feststoffanteiles war nicht zu erreichen.

Aufgrund der im Abwasser vorhandenen Kolloidbildner wurde zur Fällung das Reagenz 310V der Firma EKOF GmbH, Bochum, eingesetzt, welches neben den

Feststoffkonzentration	42,0 g/l	42,0 g/l	42,0 g/l	42,0 g/l
Gilufloc 40H (40 %)	1 ml/l	2 ml/l	3 ml/l	4 ml/l
pH	6,6	6,3	6,0	5,1
Neutralisiert auf pH	7,5	7,5	7,5	7,5
Reaktionszeit	10 min	10 min	10 min	10 min
Zugabe E140	5 ml/l	5 ml/l	5 ml/l	5 ml/l
Sinkgeschwindigkeit	gut	gut	mäßig	mäßig
Trübe im Überstand	trüb	trüb	trüb	trüb
Verbliebener Feststoff	0,5 g/l	0,475 g/l	0,5 g/l	0,55 g/l
CSB-Wert im Überstand	4.600 mg/l	4.400 mg/l	5.300 mg/l	6.200 mg/l

Tabelle 3.3: Fällungsversuche mit Gilufloc 40H

zuvor eingesetzten Polyaluminiumverbindungen ähnlichen Reagenzien auch einen Ölbrecher zur Destabilisierung hydrophober Micellen enthält. Auch hier wurden ähnliche Zugabemengen wie beim Gilufloc benötigt, und die Qualität der Klarphase konnten die auf diese Weise erzielten Ergebnisse nicht verbessern. Auf weitere Versuche mit diesem Reagenz wurde daher verzichtet.

Eine deutliche Verbesserung der im Labor erreichbaren Trenngrade brachte hingegen der Einsatz einer zweistufigen Abtrennung. Hierzu wurde der Überstand nach einer ersten Fällung/Flockung noch ein zweites Mal in der gleichen Weise, jedoch mit deutlich reduzierter Menge an Fällungsmittel behandelt. Ziel des Einbaus dieser zweiten Stufe ist es, bei verminderter Gesamt-Zugabe an Fällungsmitteln den Feststoffanteil der Klarphase weiter zu reduzieren. Des Weiteren bietet diese Vorgehensweise die Möglichkeit, beim Betrieb der ersten Stufe die Gewichtung auf die Qualität des abzutrennenden Feststoffs zu legen, dafür Abstriche in der Klarphasenbelastung in Kauf zu nehmen, die in der zweiten Stufe aufgefangen werden können. Die hierzu nötigen Aufbereitungsmittelmengen wurden ebenfalls im Laborversuch ermittelt. Die Trübung des Abwassers konnte so weit reduziert werden, dass die verbliebene Feststoffkonzentration im Bereich unter 0,1 g/l lag. Als zuverlässigerer Messwert wurde daher die Lichtabsorption des Überstandes photometrisch bestimmt.

Wie den CSB- und TOC-Werten in Tabelle 3.4 entnommen werden kann, wirkt sich die Erhöhung der Fällungsmittel kaum auf die Menge der organischen Materie aus. Der wesentliche Teil der Kunststoffmenge, die durch die Oligo- und Polymere der Klebemittel gebildet wird, ist also früh ausgefallen. Der TOC im Bereich von 2.000 mg/l bzw. der CSB im Bereich von 3.000 mg/l wird demzufolge weitgehend von gelösten Verbindungen gebildet, die nicht mitgefällt werden können. Die zum Ende hin beobachtete Trübe wird also im Wesentlichen durch die zuvor beschriebenen, fein suspendierten anorganischen Abwasserbestandteile gebildet. Demzufolge wirkt sich die Erhöhung der Fällungsmittel deutlich trübungsmindernd aus.

Stufe 1			
Menge Abwasser (Original)	2 l	2 l	2 l
Feststoff-Konzentration	42,5 g/l	42,5 g/l	42,5 g/l
Zugabe Gilufloc 40H	1 ml/l	2 ml/l	2,5 ml/l
pH-Wert	6,6	6,4	6,0
Neutralisiert auf	7,8	7,8	7,8
Reaktionszeit	10 min	10 min	10 min
Zugabe E140	5 ml/l	5 ml/l	5 ml/l
Absetzgeschwindigkeit	1,2 l / 30 min	1 l / 30 min	0,8 l / 30 min
Stufe 2 (0,5 ml/l Gilufloc 40H)			
Menge Überstand aus Stufe 1	1 l	1 l	
Zugabe Gilufloc in Stufe 1	1 ml/l	2 ml/l	
Zugabe Gilufloc in Stufe 2	0,5 ml/l	0,5 ml/l	
pH-Wert	5,5	5,8	
Neutralisiert auf	8,0	8,0	
Reaktionszeit	10 min	10 min	
Zugabe E140	5 ml/l	5 ml/l	
Trübung des Überstandes	570 TE/F	144 TE/F	
TOC (Überstand)	1.980 mg/l	1.860 mg/l	
CSB (Überstand)	2.700 mg/l	2.800 mg/l	
Verbliebener Feststoff	< 100 mg/l	< 100 mg/l	
Stufe 2 (1 ml/l Gilufloc 40H)			
Menge Überstand aus Stufe 1	1 l	1 l	1 l
Zugabe Gilufloc in Stufe 1	1 ml/l	2 ml/l	2,5 ml/l
Zugabe Gilufloc in Stufe 2	1 ml/l	1 ml/l	1 ml/l
pH-Wert	5,0	5,0	4,7
Neutralisiert auf	8,0	8,0	8,0
Reaktionszeit	10 min	10 min	10 min
Zugabe E140	5 ml/l	5 ml/l	5 ml/l
Trübung des Überstandes	342 TE/F	89 TE/F	28 TE/F
TOC (Überstand)	1.770 mg/l	2.010 mg/l	1.880 mg/l
CSB (Überstand)	2.800 mg/l	2.900 mg/l	2.800 mg/l
Verbliebener Feststoff	< 100 mg/l	< 100 mg/l	< 100 mg/l

Tabelle 3.4: Zweistufige Fällung mit Gilufloc 40H

Analog zum aufgeführten Gilufloc konnte auch der Einsatz einer zweistufigen

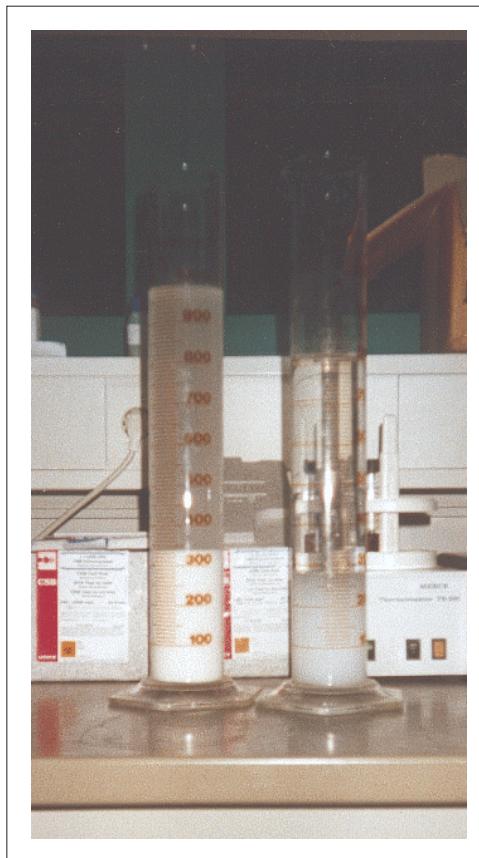


Abbildung 3.1: 1-l-Absetzproben aus Laborversuchen für Stufe 1 (links) und Stufe 2 (rechts) mit Gilufloc 40 H und E140

Abtrennung beim Fällungsmittel Aluminium(III)-chlorid die Ergebnisse verbessern. Jedoch war bei gleicher Feststoffkonzentration im Rohabwasser die hierzu nötige Menge an gelöstem AlCl_3 , bezogen auf die Wirksubstanz, etwa doppelt so hoch wie bei dem zuvor verwendeten Gilufloc, wenn ähnliche Ergebnisse angestrebt wurden. Die besten erreichten Werte lagen etwa 50 % über den Resultaten mit dem polymeren Fällungsmittel.

Aufgrund der beschriebenen Erfahrungen wurde beschlossen, das Konzept des zweistufigen Verfahrens weiter zu verfolgen und als Fällungsmittel für die nächsten Versuche das Präparat Gilufloc 40H der Firma Giulini Chemie, Ludwigshafen, zu verwenden.

3.2 Planung der realen Verfahrensschritte

Aufgrund der großen Masse an Feststoff bildet sich während der ersten Stufe keine reale Flocke, sondern ein kompakter Kunststoffschlamm. Begründet durch die hohe Feststoffkonzentration kommt als Trennapparat für diese Aufgabe nur die Dekantierzentrifuge in Frage. Wegen der geplanten zweiten Stufe kann das Augenmerk bei der Betriebsweise des Dekanters auf die Qualität des anfallenden Schlamms gelegt werden. Die Betriebsparameter des Dekanters sollten auf die mittleren Feststoffgehalte der Abwässer im Bereich von 50 g/l ausgelegt werden. Die Spitzen in der Belastung können entweder durch Anlage eines Sammeltanks und damit verbundenem Ausgleich des Feststoffanteils abgefangen werden, oder dem Dekanter wird für solche Fälle ein Recyclingstrom zugeführt, der aus Rohabwasser und aus dem Klarlauf zusammengesetzt ist. Aufgrund der hohen Absetzgeschwindigkeit der Kunststoffpartikel im Rohabwasser gerade bei Feststoffanteilen über 10 % bietet sich zur Homogenisierung die Anlage eines Tanks vor der Beschickung des Dekanters an, der im unteren Teil das Ansammeln der reinen Kunststoffschlämme erlaubt, die dann direkt entfernt werden können. Die verbleibenden Feststoffe der in der ersten Stufe anfallenden Klarphase lassen sich hingegen sehr gut durch eine Fällung und Flockung und anschließende Flotation abtrennen, da bereits etwa 95 % der Feststoffbelastung des Ausgangsstroms entfernt worden sind. Die Größe und Stabilität der erhaltenen Flocken erlaubt den Einsatz einer Druckentspannungs-Flotation, mit der bei niedrigem Energieaufwand im Verhältnis zu anderen Separationssystemen erfahrungsgemäß der niedrigste Feststoffanteil in der Klarphase zu erreichen ist.

3.3 Abtrennung der Feststoffmasse im Dekanter

Um festzustellen, ob die im Litermaßstab gemachten Untersuchungen und erhaltenen Resultate unter realistischen Bedingungen aufrechtzuerhalten sind, wurde eine Versuchsreihe an einem Zweiphasen-Dekanter durchgeführt. Es handelte sich um ein transportables Modell mit einem Durchsatz bis etwa 1.000 l/h. Das Funktionsprinzip des Gerätes ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

Der Zulauf zum Dekanter stammte aus einem mobilen 7-m³-Domkipptank, der mit dem Abwasser eines mittelständischen Unternehmens befüllt und mittels einer Exzentrifugenschneckenpumpe vor und während der Versuche ständig umgewälzt wurde, um eine vollständige Durchmischung zu gewährleisten. Die Feststoffkonzentration im Tank betrug 42,5 g/l, lag also gemäß den zuvor gemachten Erläuterungen im Bereich des sinnvollen Untersuchungsspektrums. Der CSB-Wert des Rohabwassers lag bei 73.000 mg/l, der TOC-Wert erreichte 39.300 mg/l und der pH-Wert konnte zu 7,7 ermittelt werden.

Angesetzt wurden die Versuche in einem 300-Liter-Vorlagetank zum Dekanter,

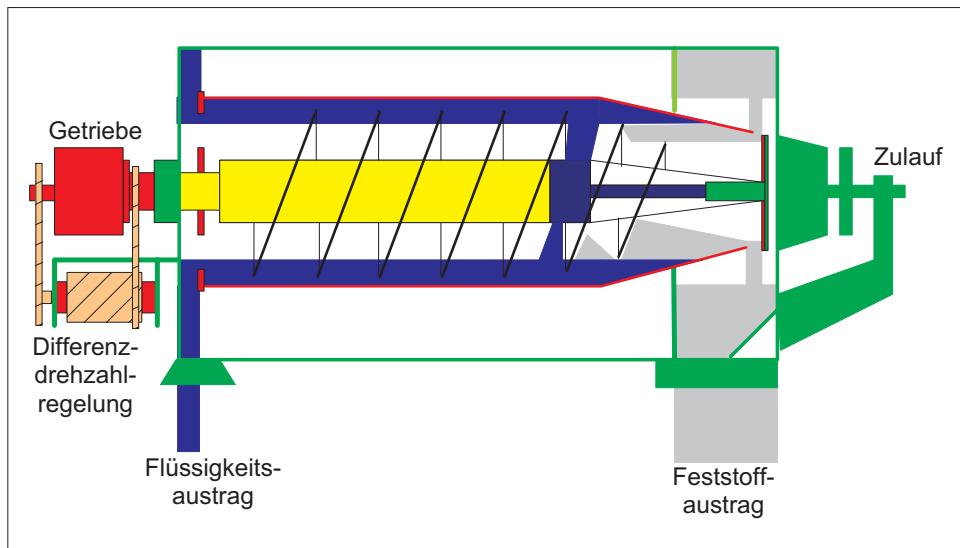


Abbildung 3.2: Funktionsprinzip des verwendeten Zweiphasen-Dekanters

in dem das Reaktionsgut je nach Versuchsanforderungen mit Fällungsmittel versetzt und neutralisiert wurde. Von dort aus wurde mittels einer weiteren Exzenter-Schneckenpumpe der Dekanter befüllt, wobei direkt vor dem Dekanterzugang das Flockungsmittel zudosiert wurde. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Das im Labor aufgrund seiner Eigenschaften verwendete Produkt E140 der Firma EKOF GmbH, Bochum, wurde hierbei durch das Flockungsmittel Magnafloc 155 der Firma Ciba Chemie, Basel, ersetzt, welches die gleichen schwach anionischen Ladungseigenschaften wie das E140 aufweist.

Variationsparameter während der Untersuchungen waren neben den zuvor im Labor untersuchten Mengen an Fällungs- und Flockungsmittel der Volumenstrom durch den Dekanter, die Drehzahl des Dekanters, die Differenzdrehzahl sowie die Öffnung des Wehres am Feststoffaustrag.

Zunächst wurde der Vollständigkeit halber das Rohabwasser ohne Verwendung jeglicher Zusätze dem Dekanter zugeführt (Versuchslauf 1). Der Durchsatz wurde wie bei allen Versuchen zum Beginn auf 500 l/h eingestellt. Es zeigte sich jedoch, dass während dieser Versuchsreihe keinerlei Trenneffekt auftrat; die Zusammensetzung der „Klarphase“ entsprach der Beaufschlagung, und eine Feststoffabtrennung war nicht möglich. Die bereits im Labormaßstab gefundene Notwendigkeit des Zusatzes eines Fällungsmittels wurde bestätigt. Die Zugabe an Fällungsmittel wurde aufgrund der im Labor festgestellten Ergebnisse für die weiteren Versuche zunächst auf 2,5 ml/l festgesetzt.

Daraufhin wurde diesem Ansatz lediglich das Fällungsmittel Gilufloc 40H mit anschließender Neutralisation von pH 6,4 auf pH 7,9 beigemischt. Auf ein Flockungsmittel wurde verzichtet. Das Ergebnis entsprach jedoch den zuvor gemachten Beobachtungen; ohne Flockungsmittel bildet sich keine stabile Flocke aus, die vom



Abbildung 3.3: Versuch zur Aufbereitung von Abwässern aus der Leim- und Klebemittelproduktion im 7-m³-Maßstab

Dekanter über den Konus der Wehröffnung geschoben werden kann. Somit war eine Feststoffabtrennung nicht möglich und wiederum war der Ablauf identisch zum Zulauf.

Der erste Test mit den den Laborversuchen analogen Zugabe von Fällungs- und Flockungsmitteln wurde mit einem Zuschlag von 2,5 ml/l Gilufloc 40H und anschließender Zugabe von 100 mg/m³ Magnafloc 155 (Wirksubstanz) durchgeführt. Ein Durchlauf wurde verwendet, um die Wehröffnung zu optimieren, die aufgrund der Feinheit der erzeugten Flocken sehr klein gewählt werden musste. Die Ergebnisse des Versuchslaufes mit angepasster Öffnung sind in Versuchsreihe A in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe waren nicht befriedigend. Während als Feststoff nur eine pastöse weiße Masse gewonnen werden konnte, war die Qualität der Klarphase mit den im Labormaßstab ermittelten Ergebnissen nicht vergleichbar, da nur etwa 90 % der Feststoffmenge ausgetragen werden konnten.

Zunächst wurde darauf abgezielt, den Feststoffgehalt im Klarlauf zu senken. Um einer Überlastung des Dekanters entgegenzuwirken, bestand die erste Maßnahme in einer Senkung des Durchsatzes auf 300 l/h. Gleichzeitig wurde während der Versuchsreihe die Differenzdrehzahl des Dekanters vermindert. Die Ergebnisse gibt Versuchsreihe B in Tabelle 3.5 wieder.

Während sich die Beschaffenheit des Schlammes nicht änderte, konnte also in der Klarphase eine deutliche Verbesserung erzielt werden, allerdings auf Kosten der Durchsatzgeschwindigkeit. Eine weitere Absenkung des Durchsatzes erschien

Versuchsstreihe	A	B	C	D	E
Ansatz Rohabwasser	300 l	300 l	300 l	300 l	300 l
Feststoffkonzentration	42,5 g/l	42,5 g/l	42,5 g/l	42,5 g/l	42,5 g/l
Zugabe Gilufloc 40H	2,5 ml/l	2,5 ml/l	5 ml/l	5 ml/l	5 ml/l
pH-Wert	6,3	6,6	5,15	5,2	5,2
Zugabe NaOH (10%) zur Neutralisation	800 ml	800 ml	2.400 ml	2.500 ml	2.500 ml
Zugabe Magnafloc 155 (Wirksubstanz)	100 g/m ³	100 g/m ³	100 g/m ³	100 g/m ³	50 g/m ³
Durchsatz Dekanter	500 l/h	300 l/h	500 l/h	1.000 l/h	1.000 l/h
Feststoffgehalt Klarphase	4,74 g/l	1,99 g/l	1,18 g/l	1,30 g/l	1,33 g/l
CSB-Wert Klarphase	22.500 mg/l	18.000 mg/l	8.500 mg/l	10.000 mg/l	10.000 mg/l
TOC-Wert Klarphase	10.528 mg/l	8.764 mg/l	4.964 mg/l	6.099 mg/l	7.639 mg/l
Trockensubstanz Festoffschlamm	28,6 %	28,5 %	23,0 %	25,4 %	35,8 %
Heizwert Feststoff	6.918 J/g	6.320 J/g	5.412 J/g	5.969 J/g	8.414 J/g

Tabelle 3.5: Parametervariationen und Ergebnisse an der Dekantierzentrifuge

nicht sinnvoll. Die Leistungsfähigkeit der Fällungsmittelkonzentration scheint erschöpft, der so gebildete Feststoff strukturell nicht stabil genug, um vom Dekanter in besserer Qualität ausgetragen zu werden, so dass zur Verbesserung der Ergebnisse die Fällungsmittelzugabe auf 5 ml/l erhöht wurde. Der Durchsatz wurde zunächst bei 300 l/h belassen, es zeigte sich jedoch, dass eine Einstellung von 500 l/h dieselben Ergebnisse lieferte. Zur Validierung der Ergebnisse wurde der Durchsatz noch einmal auf 1.000 l/h erhöht. Die Ergebnisse sind in den Versuchsreihen C und D (Tabelle 3.5) dargestellt.

Der Feststoffgehalt der Klarphase konnte also durch die Erhöhung der Fällungsmittelzugabe um etwa 60 % gesenkt werden, wobei die Verdoppelung des Durchsatzes eine Verschlechterung dieses Gehaltes um etwa 8 % bedeutet. Erkauft wird diese Verbesserung aber mit einer Verschlechterung des Trockensubstanz-Gehalts im Feststoff-Schlamm. Durch die Erhöhung der Fällungsmittelzugabe scheint sich im Feststoff eine porösere Struktur ausgebildet zu haben, welche die Abtrennung durch die Welle des Dekanters erleichtert, jedoch deutlich mehr Wasser einschließt. An dieser Stelle erschien es sinnvoll, die Zugabe an Flockungsmittel zu reduzieren, womit natürlich die Qualität der Klarphase verschlechtert werden würde, jedoch sich die Möglichkeit eröffnet, den Wassereinschluss in den Feststoffkörper zu reduzieren und damit den Gehalt an Trockensubstanz zu erhöhen. Die Zugabe des Flockungsmittels Magnafloc wurde für die in Versuchsreihe E, Tabelle 3.5, aufgeführte Versuchsreihe auf 50 g/m³ Wirksubstanz vermindert. Die Verminderung der Flockungsmittelzugabe hat also den gewünschten Effekt; bei nahezu identischer Klarlaufqualität lässt sich der Schlamm deutlich wasserfreier abtrennen. Auch die Konsistenz ist eine deutlich andere, aus dem weißen pastösen Schlamm der vorhergehenden Versuche ist eine stichfeste Masse geworden. Eine weitere Entwässerung dieses Körpers im Dekanter scheint nicht möglich; gegebenenfalls kann hier eine Abpressung der Flüssigkeit erfolgen.

Der Einsatz einer Fällungsstufe mit anschließender Abtrennung im Dekanter zur Aufbereitung der Abwässer aus der Leim- und Klebemittelherstellung erscheint aufgrund dieser Ergebnisse sinnvoll und angebracht. Unter Einsatz vertretbarer Mengen an Fällungs- und Flockungsreagenzien kann der Schlamm bis zum Erreichen einer stichfesten Konsistenz entwässert werden. Die Klarphase enthält nur noch wenig Feststoff, sie kann wie oben erwähnt in einer weiteren Stufe aufbereitet werden.

3.4 Nachbereitung des Klarlaufs durch eine Flotation

Aufgrund der Ergebnisse im Großversuch ist nach dem Durchlauf durch den Dekanter mit einer Feststoffkonzentration im Klarlauf um 1,3 g/l zu rechnen. Untersuchungen an der Klarphase aus der optimierten Dekanterfahrweise haben -

analog zu den im Labor festgestellten Ergebnissen - ergeben, dass sich mit dem Zusatz von wenig Fällungs- und Flockungsmittel eine stabile, voluminöse Flocke ausbilden lässt, die sich in einer Druckentspannungs-Flotation aufschwemmen lässt und dabei die Feststoffbelastung der Klarphase deutlich unter 100 mg/l absenkt.

Die Untersuchungen zum Flotationsverhalten der gefällten und geflockten Feststoffe wurden mit einer diskontinuierlichen Pilotapparatur vorgenommen. Wie aus Abbildung 3.4 zu ersehen ist, besteht die Apparatur im wesentlichen aus einem 10-l-Druckbehälter und einer Zelle mit einem Durchmesser von 12 cm und einer Höhe von 125 cm.

Zur Aufbereitung des Druckwassers wurde gereinigtes Abwasser verwendet. Nach der Zugabe des Druckwassers zum behandelten Abwasser über ein Nadelventil wurden an der Zelle verschiedene Proben zur Analyse abgezogen. Diese Art der Versuchsdurchführung lässt neben einer genauen Ermittlung der vertikalen Steiggeschwindigkeit des Feststoffs auch die drei Phasen des Flotationsprozesses, nämlich Aufstiegs-, Übergangs- und Kompressionszone, beobachten. Die wesentlichen Einflussgrößen bei dem vorliegenden Problem sind der Sättigungsdruck, die Druckwassermenge und die Aufstiegsgeschwindigkeit.

Mit der Pilotapparatur konnte bei einem Sättigungsüberdruck von 5 bar und einer Druckwasserzugabe von 15 %, bezogen auf die Abwassermenge, eine Aufstiegsgeschwindigkeit der geflockten Feststoffe von 15 bis 20 m/h erreicht werden. Die Versuche wurden mit einer Fällungsmittelmenge von 1 ml/l Gilufloc 40H der Firma Giulini Chemie, Ludwigshafen, durchgeführt. Als Flockungsmittel wurde der Typ EKOFOL 140 der Firma EKOFOL in Bochum eingesetzt, und zwar 5 g Wirksubstanz pro m³ Abwasser, entsprechend 5 ml/10,1%ige Lösung. Die erzielte Aufstiegsgeschwindigkeit bedeutet in einer kontinuierlichen Flotationsanlage eine Abwasser-Flächenbeschickung von 3 bis 4 m³/m²h oder eine Feststoff-Flächenbelastung von 20 bis 25 kg/m²h.

Das Schlammvolumen betrug am Ende des Flotationsvorgangs etwa 20 bis 40 %. Das entspricht einem TS-Gehalt im Flotatschlamm von 30 bis 40 g/l. Der CSB-Gehalt in der Klarphase konnte geringfügig reduziert werden. Die Trübung des Klarwassers der Flotationsversuche betrug 15 TE/F; der Feststoffanteil lag wie in den Laborversuchen unter 100 mg/l. Eine noch bessere Feststoffabscheidung und ein wesentlich höherer Trockenstoffgehalt des Schlammes ist aufgrund des Verfahrensablaufs bei einer kontinuierlichen Flotationsanlage zu erwarten.

Während die Klarphase zur weiteren Aufbereitung oder Wiederverwendung zur Verfügung steht, kann der abgetrennte Feststoff einfach mit dem Rohabwasser dem Dekanter beaufschlagt werden.

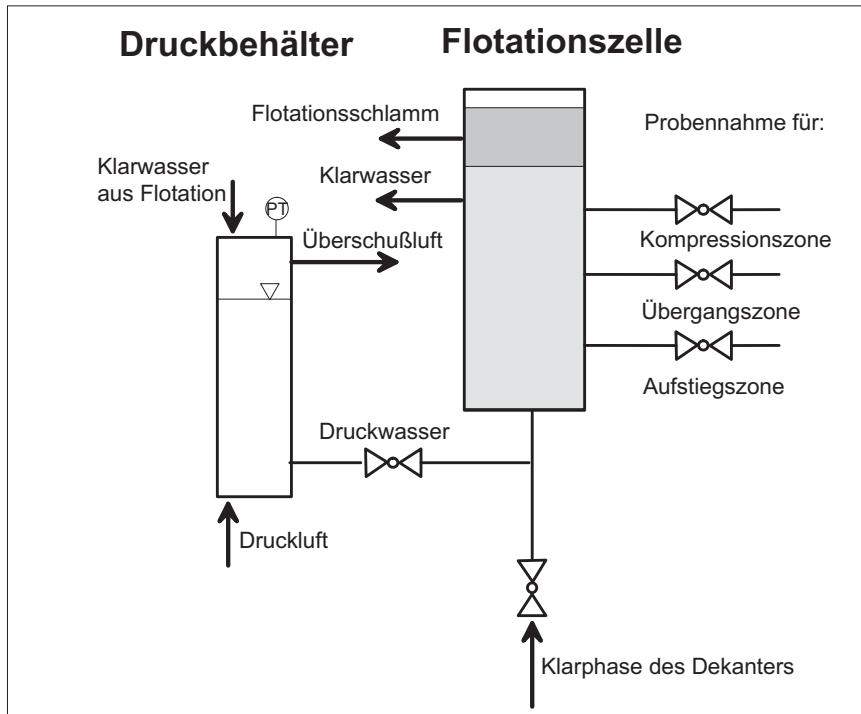


Abbildung 3.4: Diskontinuierliche Versuchsflotation

3.5 Zusammenfassung

Im Zuge der Untersuchungen an Abwässern aus der Leim- und Klebemittelindustrie ist es im Pilotmaßstab gelungen, durch ein zweistufiges Verfahren den Feststoff des ablaufenden Wassers bis unter 100 mg/l zu entfernen, wobei der verbliebene CSB etwa 3.000 mg/l respektive der TOC etwa 2.000 mg/l beträgt. Der abgetrennte Feststoff konnte als stichfeste Masse mit etwa 35 % Trockensubstanz-Gehalt erhalten werden. Anorganische Zuschlagstoffe wurden nicht benötigt; aufgrund des erreichten Heizwertes ist eine Verbrennung des Feststoffs möglich. Abbildung 3.5 gibt einen Überblick über das Konzept des Verfahrens.

Bei dem zuvor im Betrieb der Klebemittel produzierenden Firma verwendeten Verfahren der Elektroflotation konnte mit einer vergleichbaren Menge von eingebrachten Fällungsreagenzien der CSB nicht unter 7.000 mg/l abgesenkt werden; dazu wurde im Schlamm ein Trockensubstanz-Gehalt von 20 % nicht überschritten, was den Einsatz einer Kammerfilterpresse zur Entwässerung erforderlich machte. Hierzu mussten wiederum anorganische Zuschläge - normalerweise Kalk - verwendet werden, welche den organischen Charakter des Schlamms veränderten und somit einer Verheizung der Masse abträglich waren.

Zum Abbau der gelösten organischen Verbindungen ist der Einsatz eines mit dem Halbleiter Titandioxid dotierten Membranreaktors geplant. Mit der fast vollständigen Abtrennung der Feststoffe ist die Voraussetzung erreicht, die zum

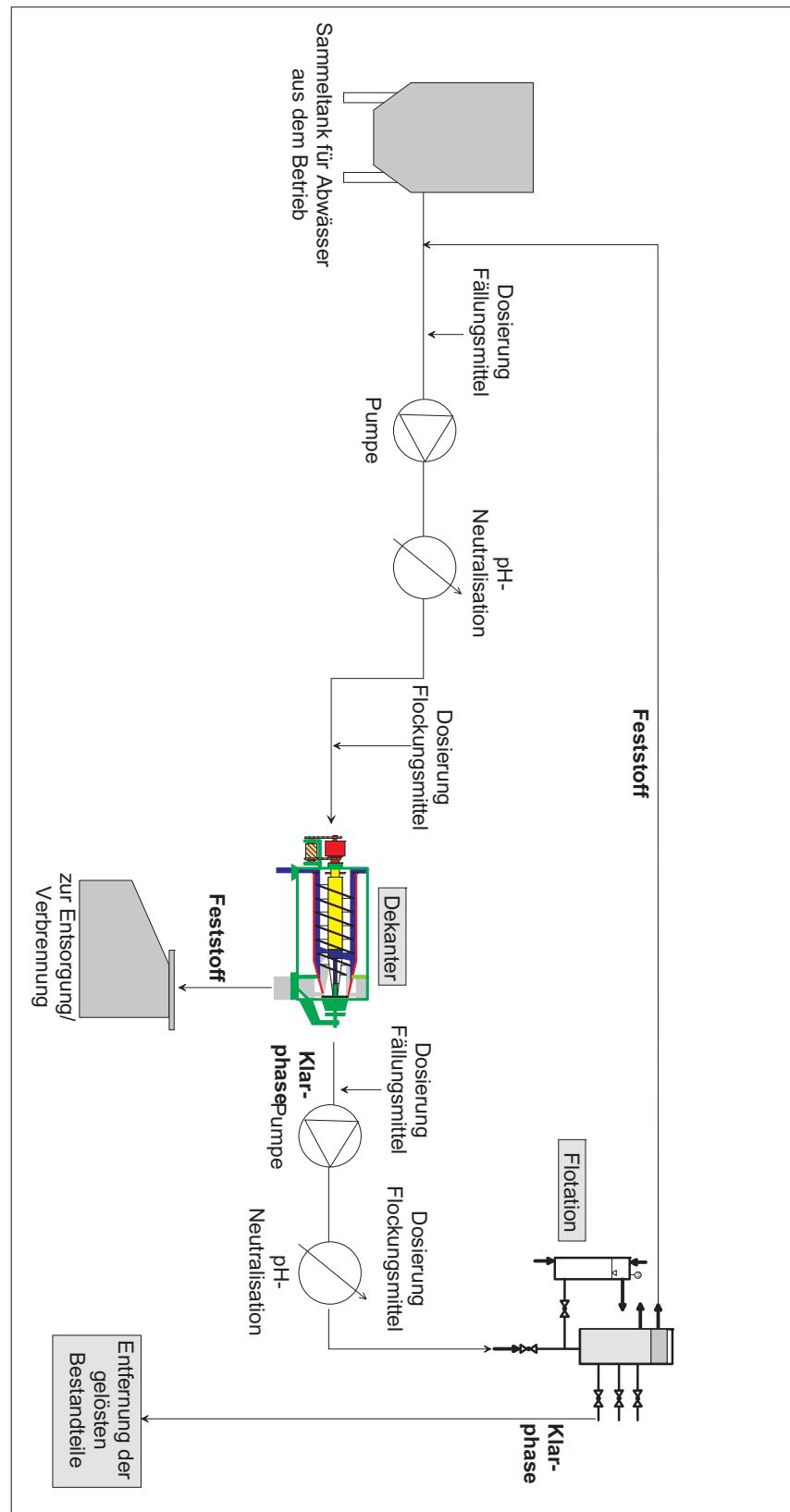


Abbildung 3.5: Verfahrenskonzept zur Abtrennung der Feststoffe

Betrieb einer solchen Mikrofiltrations-Membraneinheit notwendig ist. Ein Abbau des Gesamt-CSB kann die Rückführung des Wassers im Betrieb und Wiederverwendung als Brauchwasser ermöglichen.

Kapitel 4

Abbau gelöster organischer Komponenten durch Halbleiter-Photokatalyse

4.1 Material und Methoden

4.1.1 Chemikalien und Reagenzien

Das zur Herstellung der Membranen und zur Durchführung der Suspensionsversuche verwendete Titandioxid wird unter dem Produktnamen Degussa P 25 gehandelt und war eine Gratis-Gabe der Firma Degussa AG, Frankfurt am Main. Zu Vergleichszwecken wurde das Produkt Hombikat UV 100 eingesetzt, welches ebenfalls gratis von der Firma Sachtleben Chemie, Duisburg, zur Verfügung gestellt wurde.

Die für die Abbauversuche sowie zur Einstellung der Analytik eingesetzten Modellsubstanzen wurden durchgehend als p.a.-Ware angeschafft. 4-Chlorphenol, Resorcin, Hydrochinon, Benzoesäure und Kaliumhydrogenphthalat wurden von der Firma Merck, Darmstadt, und Benzochinon von der Firma EGA-Chemie, Steinheim, beschafft.

Das eingesetzte Wasser war, soweit nicht anders angeführt, durch Ionentauscher entsalztes VE-Wasser.

4.1.2 Analytik

4.1.2.1 Organischer Kohlenstoffgehalt

Der vollständige organische Kohlenstoffgehalt der gelösten organischen Komponenten wurde als Summenparameter bestimmt (TOC = Total Organic Carbon). Das verwendete Gerät war das Modell DIMA-TOC 100 der Firma Dimatec, Essen. Dieses Gerät benötigt ein Probenvolumen von etwa 10 ml und bestimmt den

organischen Kohlenstoffgehalt als Differenz aus dem gesamten und dem anorganischen Kohlenstoffgehalt. Der gesamte Kohlenstoffgehalt wird durch Oxidation eines Teils der Probe an einem Platin-Katalysator bei 850 °C und Quantifizierung des entstehenden Kohlendioxids an einem IR-Detektor bestimmt. Zur selektiven Aufnahme des anorganischen Kohlenstoffs wird die Probe auf 160 °C erhitzt und mit Flusssäure versetzt. Das Oxidationsprodukt Kohlendioxid wird ebenfalls IR-spektroskopisch detektiert.

4.1.2.2 Photometrische Konzentrationsbestimmung

Da in vielen der durchgeführten Abbauversuche mit einer aromatischen Ausgangsverbindung gearbeitet wurde, war eine Bestimmung der aktuellen Konzentration über die UV-Lichtabsorption in einem scannenden Spektralphotometer durchführbar. Hierzu wurde ein Photometer der Firma Merck Hitachi verwendet. In einigen Reaktionsansätzen konnte die Konzentration direkt in der Reaktionslösung bestimmt werden. Hierzu wurde eine optische Tauchsonde der Firma Hellma, Müllheim, über Lichtleiter mit einem Monolithischen Miniatur-Spektrometer der Firma Carl Zeiss, Jena, verbunden. Die Lichtleistung erbrachte eine Deuteriumlampe der Firma Cathodeon, Cambridge.

4.1.2.3 Flüssig-Chromatographie

In einigen Reaktionsvolumina, in denen die Ausgangsverbindung und verschiedene Abbau-Zwischenprodukte nebeneinander vorliegen, ist die photometrische Identifizierung einer einzelnen Komponente oft unmöglich. In diesen Fällen kann häufig erfolgreich eine Trennung durch Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie (HPLC) durchgeführt werden. In der vorliegenden Arbeit kam dieses Verfahren vor allem beim Abbau von 4-Chlorphenol zum Einsatz, um es von seinen aromatischen primären Abbauprodukten zu trennen. Operiert wurde mit einer RP-18-Säule der Firma Merck, Darmstadt, wobei mit dem Laufmittel Wasser der beste Trenneffekt erzielt wurde. Als Pumpe wurde das Modell 300 B der Firma Gynkotek, Germering, eingesetzt, während die getrennten Spezies von einem UV-Detektor, Modell 171.00, der Firma Knauer, Berlin, bei 280 nm quantifiziert wurden.

4.2 Membranherstellung und Modulkonzipierung

In diesem Abschnitt wird die Herstellung einer dotierten Membran beschrieben. Die Produktionsvorgänge wurden im GKSS Forschungszentrum in Geesthacht durchgeführt. Dabei wird hauptsächlich auf die wesentlichen Membrankomponenten, das Membranpolymer sowie die eingelagerten Katalysatoren eingegangen.

4.2.1 Membranmaterial

4.2.1.1 Eigenschaften und Struktur von Polyacrylnitril

Als Membranpolymer wurde Polyacrylnitril (PAN) gewählt. PAN wird wegen seiner hervorragenden Beständigkeit gegen Hydrolyse und Oxidation seit langer Zeit in der Herstellung von Ultrafiltrationsmembranen verwendet [108]. Es ist hochkristallin und vergleichsweise hydrophil. Für technische Anwendungen wird es üblicherweise mit anderen, noch hydrophileren Monomeren copolymerisiert, um die Handhabung zu erleichtern und es weniger spröde zu machen. Hohlfadenmembranen können mittels in Salpetersäure gelöstem PAN hergestellt werden. Auch die Herstellung von PAN-Membranen durch Phaseninversion aus Lösungen in DMAc, DMF oder NMP ist möglich. In Abbildung 4.1 sind das Monomer sowie Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des Membranquerschnitts und der Membranoberfläche dargestellt.

4.2.1.2 Katalysatormaterial

Der zur Herstellung der photokatalytisch aktiven Membranen hauptsächlich eingesetzte Halbleiter war Titandioxid der Firma Degussa AG, Hanau, mit dem Handelsnamen Titandioxid P 25. Die Oberfläche des feinen Katalysator-Präparates beträgt $84,4 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einer durchschnittlichen Partikelgröße von 30 nm, aggregiert zu Gruppen von $0,1 \mu\text{m}$ Durchmesser [37]. Eine Besonderheit dieses Produktes ist die Zusammensetzung aus einer Mischung der Anatas- und Rutil-Modifikation im Verhältnis von ungefähr 70:30.

Zu Vergleichszwecken wurde auch das Präparat Hombikat UV 100 der Firma Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, in PAN-Membranen immobilisiert. Nach Herstellerangaben beträgt die Oberfläche hier mehr als $250 \text{ m}^2/\text{g}$ und die Primärkristallite sind im Durchmesser kleiner als 10 nm. Hombikat UV 100 ist eine reine Anatas-Modifikation mit einem Anteil von über 99 %.

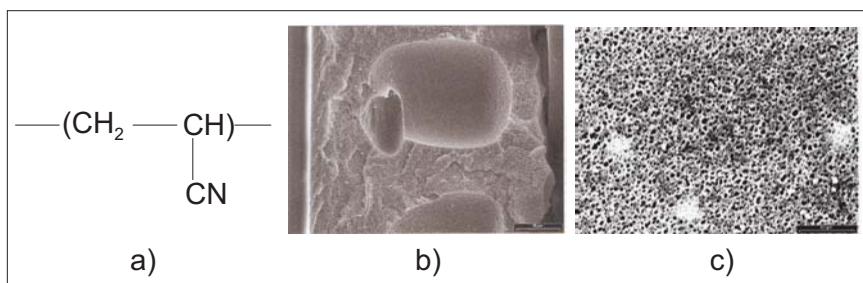


Abbildung 4.1: Polyacrylnitril-Membranen: a) Strukturformel; b) Querschnitt; c) Oberfläche

4.2.2 Herstellung der dotierten Membranen

Die Technik zur Fertigung von integralasymmetrischen Membranen geht auf Loeb und Sourirajan zurück [101]. Auch die Fertigung von PAN-Membranen im GKSS-Forschungszentrum in Geesthacht beruht auf einer modifizierten Loeb-Sourirajan-Technik. Zunächst wird die Gießlösung angesetzt, welche im vorliegenden Fall aus dem Polymer Acrylnitril, einem Lösemittel und einem Nichtlösemittel besteht. Das Lösemittel dient dazu, das Polymer in Lösung zu bringen; es sollte eine überschüssige Lösekapazität haben, um auch das Nichtlösemittel aufnehmen zu können. Wie aus dem Folgenden ersichtlich, sollte das Lösemittel einen niedrigeren Siedepunkt haben als das Nichtlösemittel. Das letztere ist verantwortlich für die Bildung der porösen Stützstruktur. Dabei hängt die Porosität direkt und die Schichtdicke indirekt proportional von der Konzentration des Nichtlösemittels in der Gießlösung ab.

Wird die Gießlösung ausgestrichen, beginnt das leichtflüchtige Lösemittel zu verdampfen. Weil die Verdampfung an der Grenzfläche Lösemittel/Luft sehr viel schneller vonstatten geht als die Diffusion des Lösemittels in der Lösung, wird die Polymerlösung an der Oberfläche des Films schnell konzentrierter als im Innern des flüssigen Films. Zusätzlich wird der Anstieg der Polymerkonzentration an der Grenzfläche Lösung/Luft auch durch die Oberflächenaktivität des Polymers bewirkt. Die Polymerkonzentration an der Oberfläche wird bald so groß, dass das Polymer ausfällt und sich die Oberflächenhaut bildet. Hiernach wird die Geschwindigkeit der Lösemittelverdampfung und damit die Polymerausfällung erheblich geringer, und die Ausfällung der Stützstruktur erfolgt viel langsamer als die der Haut. Infolge der höheren Flüchtigkeit des Lösemittels erhöht sich im Innern der Membran die Konzentration an Nichtlösemittel. Es tritt eine Zweiphasenbildung auf, und das Nichtlösemittel bildet kleine dispergierte Tröpfchen. Wegen ihrer Oberflächenaktivität reichern sich die Polymermoleküle an der Oberfläche dieser Tröpfchen an. Je mehr Lösemittel verdampft,

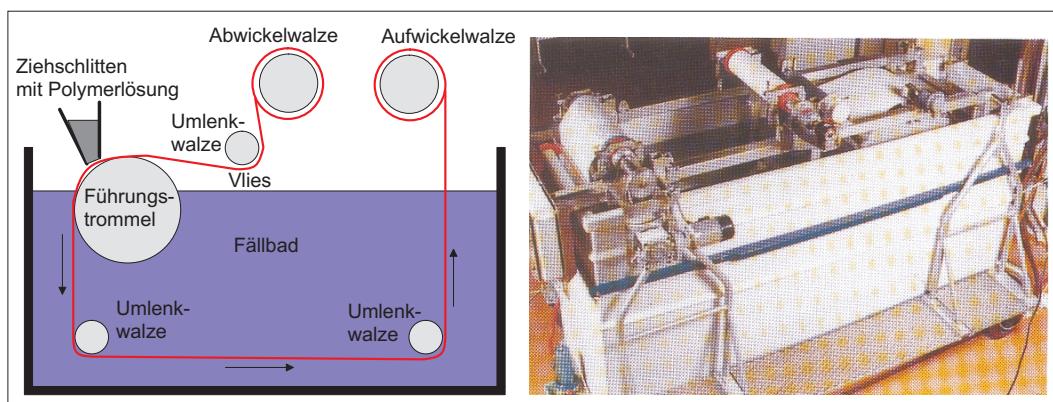


Abbildung 4.2: Ziehmaschine für poröse Trägermembranen

um so ausgeprägter wird dieser Vorgang und um so dichter rücken die polymerüberzogenen Nichtlösemittel-Tröpfchen zusammen. Wird der Film zu diesem Zeitpunkt in ein Fällbad getaucht, wird der so vorgebildete Zustand weiterentwickelt. Nichtlösemittel und restliche Lösemittel diffundieren durch die Haut in das Fällbad, Fällmittel diffundiert in die Membran und überführt das Polymer vollständig in die feste Phase.

In der Praxis wird zur Herstellung der Membranen die in Abb. 4.2 schematisch und bildlich dargestellte Ziehmaschine verwendet. Um die Mikroporen der angestrebten Mikrofiltrationsmembran zu erhalten, werden für die Gießlösung keine leichtflüchtigen Lösemittel, sondern recht schwerflüchtige, z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-Pyrrolidon verwendet. Diese Lösemittel sind mit Wasser mischbar, und deshalb kann Wasser als Fällmedium benutzt werden. Zusammen mit dem Membranpolymer wird auch das Titandioxid im Lösemittel gelöst; gegebenenfalls muss die Homogenisierung dieser Mischung durch Anlegen eines Ultraschallfeldes gefördert werden. Die viskose Lösung wird in den Ziehschlitten gefüllt. Das Vliesmaterial läuft unter diesem Ziehschlitten hindurch und wird mit der Polymerlösung beschichtet. Es folgt das Eintauchen in ein Wasserbad, in dem die Membran ausfällt. Die wassernasse Membran wird auf die Aufwickelwalze gewickelt und dann getrocknet.

Die so hergestellte Membran kann als Flachmembran eingesetzt werden. Sie ist unkompliziert in der Handhabung und wird trocken gelagert.

Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen zeigen den aktivierbaren Katalysator im Membran-Polymer. Die voreingestellte Porengröße von $0,4 \mu\text{m}$ konnte auf diesen Aufnahmen wiedergefunden werden.

4.2.3 Konfiguration der Membranen

4.2.3.1 Stabilität und Photostabilität der Membran

Zur Überprüfung des Verhaltens der dotierten Polyacrylnitril-Membran wurde eine Testzelle aus Messing konstruiert, die aus zwei Halbzellen besteht, zwischen die die Membran eingespannt werden kann. Abbildung 4.3 zeigt den schematischen Aufbau dieser Zelle. Als Strahlungsquelle für die benötigte UV-Strahlung wurde eine Schwarzlicht-Leuchtstoffröhre der Firma Philips, Eindhoven, benutzt. Die 60 cm lange Leuchtstoffröhre mit einer Leistungsaufnahme von 18 W und einer vom Hersteller angegebenen Strahlungsleistung von 3 W hat eine Wellenlängenverteilung, die einen scharfen Peak knapp unterhalb der zur Anregung des Photohalbleiters bei 360 nm bildet.

Als Test für die Stabilität der Membran und zur Untersuchung, ob das Polymermaterial unter den aggressiven Bedingungen der Photooxidation leidet, wurden Membranabschnitte bis zu vier Tagen direkter Bestrahlung durch die Lampen ausgesetzt und anschließend unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Auch Abbauversuche in der zuvor beschriebenen Testzelle wurden mit den unter-

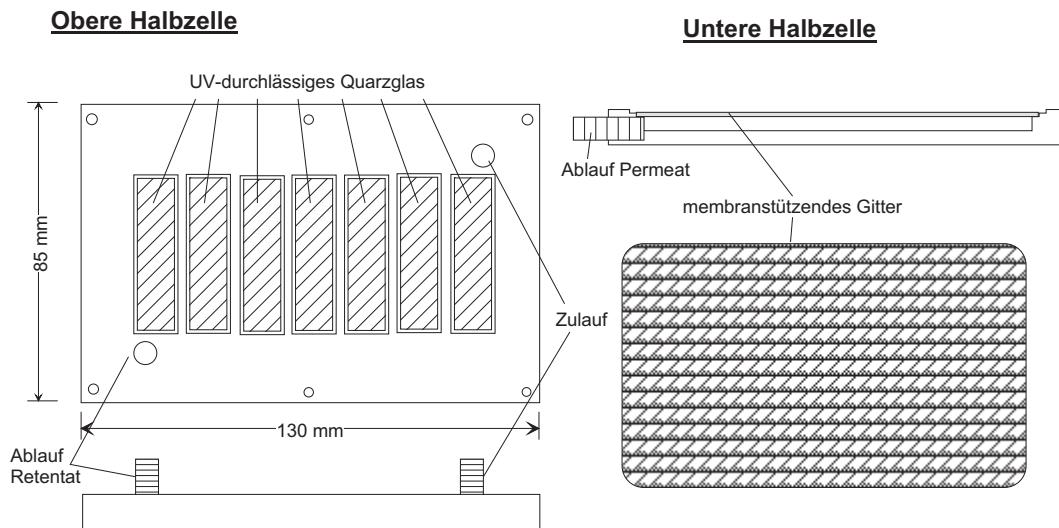


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau einer Testzelle für Stabilitätstests

schiedlich lange bestrahlten Membranen durchgeführt. Zum Test der Membranen wurde eine wässrige Kaliumhydrogenphthalat-Lösung mit einer Konzentration von 0,1 g/l benutzt. 500 ml dieser Lösung wurden vorgelegt und mittels einer Schlauchpumpe in einem Volumenstrom von 100 ml/min über die an Hand der beschriebenen Leuchtstoffröhre bestrahlten Membran geführt. Die Konzentration des Phthalats in der Lösung wurde photometrisch bestimmt. Abbildung 4.4 zeigt Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen und die Abbaukurven auf den unterschiedlich lange vorbestrahlten Membranstücken.

Die Abbaukurve zeigt, dass die Vorbestrahlung so gut wie keinen Einfluss auf die Absenkung der Konzentration durch den photooxidativen Prozess hat. Lediglich nach acht Tagen Vorbestrahlung kann eine sogar leicht verbesserte Abbauleistung festgestellt werden, wobei die Abweichung aber nur gering ist.

Abbauversuche in der beschriebenen Weise mit Kaliumhydrogenphthalat-Lösung wurden über Wochen auf derselben dotierten Membran durchgeführt, ohne dass die Ergebnisse sich änderten. Damit kann von einer ausreichenden Stabilität und Photostabilität ausgegangen werden.

4.2.3.2 Katalysatorkonzentration in der Membran

Um eine Aussage machen zu können, inwieweit die Konzentration des Katalysators in der Membran einen Einfluss auf die Abbauleistung des Systems hat, wurden in der Ziehmaschine zwei verschiedene Massenanteile an Titandioxid zum Membranmonomer gemischt. Dabei war eine Zugabe von 50 Massenprozent die obere Grenze hinsichtlich der späteren mechanischen Stabilität der Membran und wurde als erste Massenkonzentration gewählt. Der zweite Konzentrations- typ wurde mit einem Katalysatoranteil von 33 Massenprozent versetzt. Beide

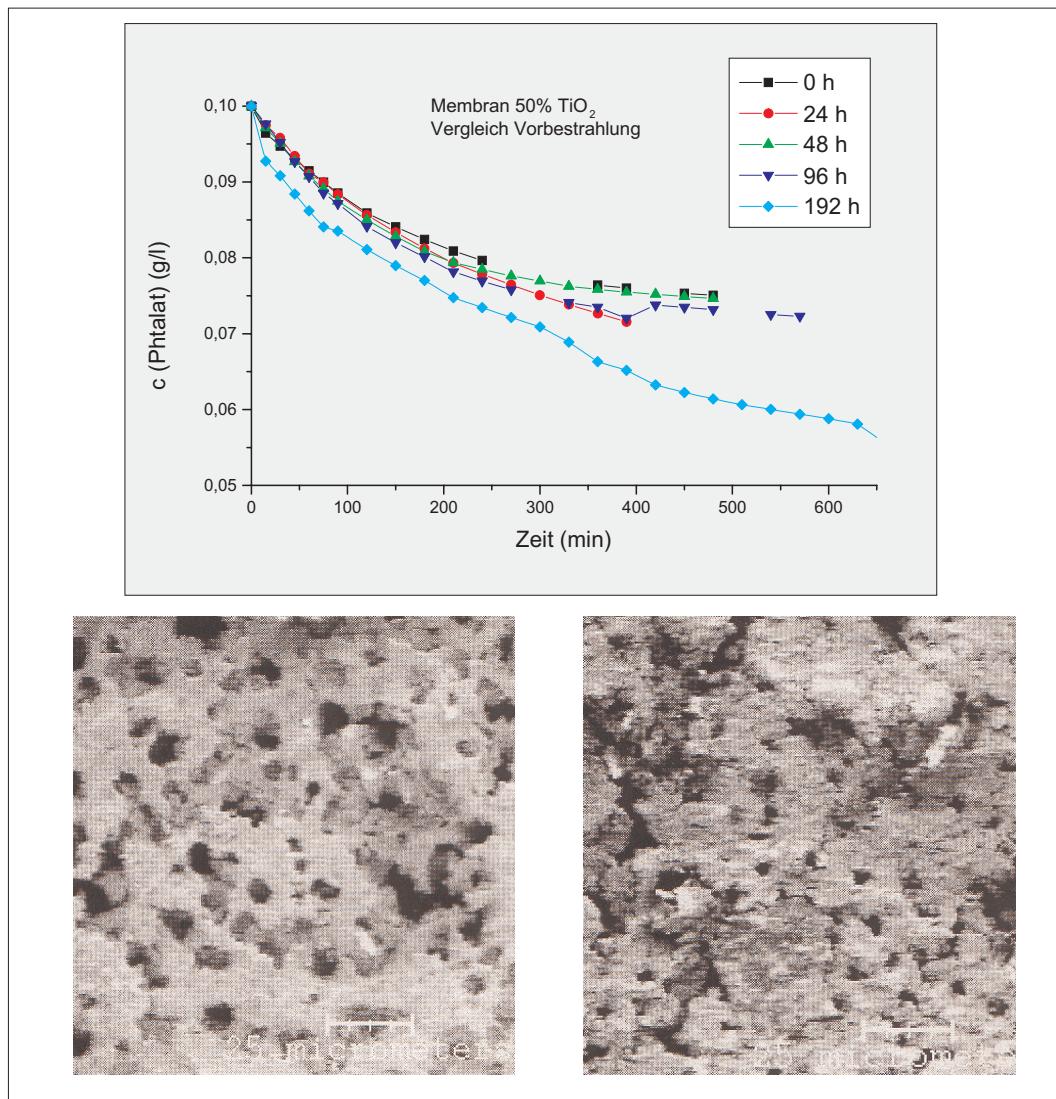


Abbildung 4.4: Vorbestrahlte Membranen: oben Abbaukurve, links unten nach 24 Stunden, rechts nach 48 Stunden Vorbestrahlung

Membrantypen wurden wie unter 4.2.3.1 beschrieben mit einer Kaliumhydrogenphthalat-Lösung im Kreislauf beaufschlagt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.5 wiedergegeben.

Trotz des signifikanten Masseunterschiedes des Katalysators in der Membran zeigen die beiden Abbaukurven des Phthalats eine große Ähnlichkeit, die sich auch in weiteren Messungen genauso wiederfand. Die Konzentration des Katalysators kann also im gegebenen Bereich als weitgehend unbedeutend betrachtet werden. Somit liegt die Vermutung nahe, dass sich die Menge an aktivem Katalysator, also Halbleiterpartikeln, die tatsächlich an der Membranoberfläche der Beleuchtung ausgesetzt sind, trotz der Masseunterschiede konstant einstellt.

4.2.4 Konstruktion eines photokatalytisch aktiven Membranmoduls

Nach der erfolgten Konfiguration der Membran liegt das Augenmerk auf der Konzipierung und Herstellung eines in der praktischen Anwendung einsetzbaren Moduls. Die grundlegende Aufgabe eines solchen Moduls liegt in der Zusammenführung von Strahlung, Katalysator und abzubauender Organik. Daher muss die Geometrie des katalytisch aktiven Membranreaktors einen weitestgehend vollständigen Einfall der erzeugten UV-Strahlung auf die Membran gewährleisten, darf gleichzeitig aber auch keine „Dunkelzonen“ auf der Reaktionsfläche zulassen. Weitere typische Forderungen an eine Membrananlage, zum Beispiel ein großes Verhältnis von Membranoberfläche zu Anlagenvolumen, sind ebenfalls erwünscht.

Nach Experimenten mit Hohlfadenmodulen und Flachbettanlagen wurde schließlich in einer Anleihe an die „klassischen“ Membrananlagen eine Art Rohrmodul mit einer zentrisch angeordneten Strahlungsquelle entworfen. Der Reaktionsraum wird dabei durch ein UV-durchlässiges Quarzglasrohr von der Leuchtstoffröhre getrennt, so dass die Röhre austauschbar ist. Die Membran, gestützt von einem metallischen Träger, umgibt wiederum dieses Rohr und wird von innen angeströmt. Durch Anbringen eines äußeren Druckrohres aus Plexiglas wird das Permeat hinter der Membran aufgefangen und abgeführt. Dieses System ist in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt. Das Modul kann mittels einer Schlauchpumpe beaufschlagt werden, wobei ein Transmembrandruck von etwa 0,5 bar durch die Mikrofiltrationsmembran ausreicht.

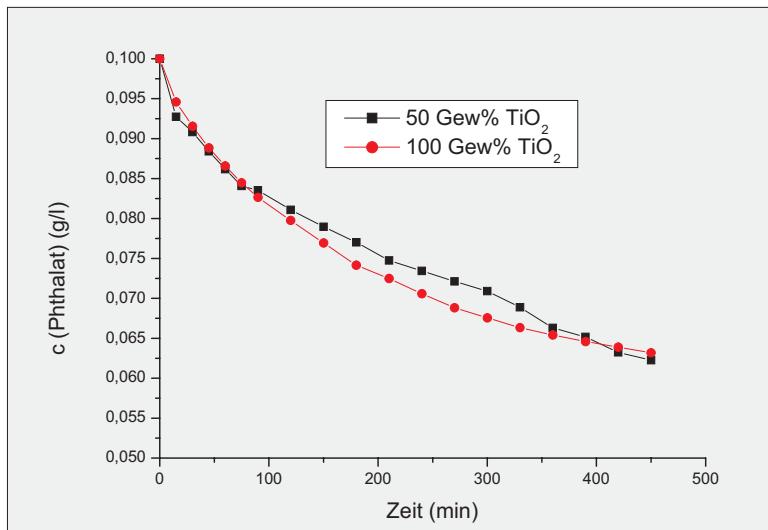


Abbildung 4.5: Abbaukurven auf Membranen mit unterschiedlicher Katalysatorkonzentration

4.3 Test der dotierten Membranen mittels synthetischer Abwässer

4.3.1 Versuchsaufbau

Der übliche Versuchsaufbau zur Untersuchung des durch die dotierten Membranen geleisteten Abbaus beinhaltet ein wie unter 4.2.4 konstruiertes Rohrmodul. Vorgelegt werden 1,5 l des synthetischen Abwassers in der jeweils beschriebenen Zusammensetzung in einem Glasgefäß. Im Glasgefäß werden die Messsonden für den pH-Wert, den Gehalt an gelöstem Sauerstoff, die UV-Absorption und das Thermometer platziert. Hier erfolgt auch die Probennahme zur Konzentrationsbestimmung. Mittels einer peristaltischen Schlauchpumpe wird die synthetische Versuchslösung im Kreislauf durch das Rohrmodul zirkuliert. Abbildung 4.7 zeigt die Anordnung der Geräte.

4.3.2 Abbau von 4-Chlorphenol

Zum Test der dotierten Membran im photokatalytischen Rohrmodul wurde die aromatische Verbindung 4-Chlorphenol eingesetzt. Diese bildet aufgrund ihrer chemischen Natur einen „harten“, schwer abbaubaren organischen Kohlenstoffgehalt und ist ein Beispiel für eine biologisch nicht abbaubare chemische Verbindung. Des Weiteren lässt sich die Konzentration dieser Modell-Verunreinigung sowie ihrer primären Abbauprodukte, die durch Substitution am aromatischen Ring gebildet werden und somit die aromatische Struktur erhalten, gut durch

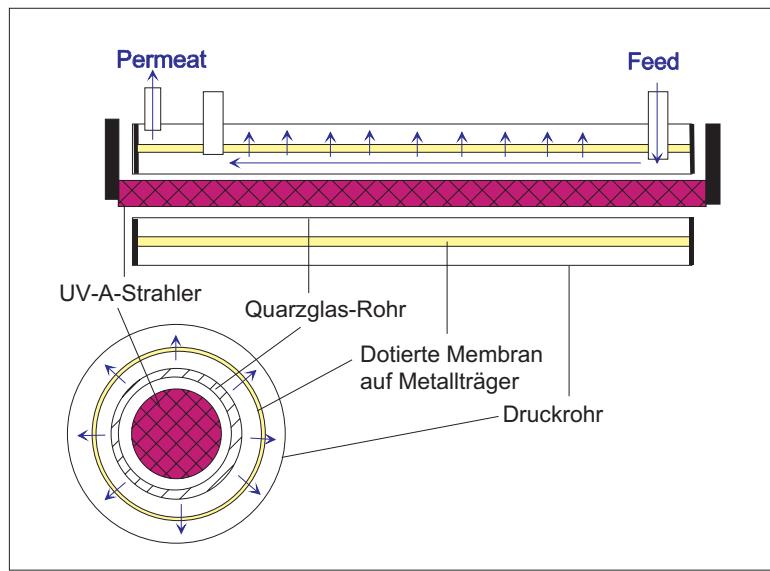


Abbildung 4.6: Rohrmodul mit zentrischer Strahlungsquelle: Schemazeichnung

Hochleistungs-Flüssigchromatographie feststellen.

Die Ausgangskonzentration an 4-Chlorphenol wurde standardmäßig auf 100 mg/l gesetzt, das entspricht einer Stoffmengenkonzentration von 0,778 mmol/l. Der sich aufgrund der phenolischen Eigenschaften der Ausgangsverbindung einstellende schwach saure pH-Wert von etwa 6,0 wurde für viele Versuche belassen und nur bei der expliziten Untersuchung der pH-Wert-Abhängigkeit des Abbaus variiert. Der Einfluss des pH-Wertes wird im Kapitel 4.3.3 diskutiert werden.

Als primäres Abbauprodukt wurde in allen Versuchen im Rahmen der Nachweisgrenze lediglich Hydrochinon nachgewiesen. Damit konnten die Ergebnisse von Al-Ekabi *et al.* [78] bestätigt werden, die den Abbau gemäß Reaktionsweg b) aus Abbildung 2.3 propagieren. Die Entstehung des Hydrochinons zeigt in der ersten Stunde eine der Abbaugeschwindigkeit des 4-Chlorphenols entsprechende Bildungsgeschwindigkeit, jedoch mit einer Verzögerung von einigen Minuten. Diese letztere Beobachtung legt den Schluss nahe, dass sich doch eine geringe Menge des Folgeproduktes kurzfristig an der Membran adsorbiert.

Abbildung 4.8 zeigt den Konzentrationsverlauf einer 4-Chlorphenol-Lösung sowie Entstehung und Abbau des Hydrochinon. Das Verfahren ist in der Lage, sowohl die Konzentration des 4-Chlorphenol als auch die des Hydrochinon innerhalb von 800 min unter den 10-mg/l-Level zu senken. Auch die Betrachtung des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts (Abbildung 4.9) zeigt einen stetigen Abbau und eine Absenkung unter die 75-%-Marke. Somit ist sichergestellt, dass die gesamte organische Materie zu Kohlendioxid, Wasser und Chlorid abgebaut wird und keine stabilen Intermediate zurückbleiben. Die vom Hersteller angegebene Strahlungsleistung der 18-W-Schwarzlichtröhre im Bereich der zur Photokatalyse nutzbaren Wellenlängen beträgt 3 W. Daraus lässt sich die emittierte Photo-



Abbildung 4.7: Versuchsaufbau zur Photokatalyse

nenzahl der Leuchtstoffröhre pro Zeiteinheit berechnen. Durch Betrachtung der Absenkung des TOC-Wertes lässt sich die zur Oxidation notwendige Gesamtzahl aus der Verbindung aufgenommener Elektronen bestimmen. Unter der Annahme, dass ein Photon in der Lage ist, eine positive Fehlstelle zu erzeugen, die (direkt oder über Umwege) ein Elektron aufnehmen kann, lässt sich der Quotient aus der Zahl der aufgenommenen Elektronen und der Zahl der emittierten Photonen bilden. Diese Zahl stellt die Photonenausbeute dar, eine Art Wirkungsgrad der Photokatalyse, der beschreibt, wie groß der Anteil der emittierten Photonen ist, der wirklich zur Oxidation führt. Aus den zuvor beschriebenen Messungen am System 4-Chlorphenol - dotierte Membranen im Rohrmodul lässt sich die Photonenausbeute zu $\Phi = 7,0\%$ bestimmen. In der Literatur werden für die Oxidation verschiedener organischer Belastungen durch die Photokatalyse an Suspensionen oder an immobilisiertem Katalysator Photonens-Effizienzen von 1-3 % angegeben [68, 92, 109].

4.3.3 Einfluss des pH-Wertes

Der Einfluss des pH-Wertes wird auf zwei unterschiedliche Effekte zurückgeführt, die dieser auf den Katalysator ausübt. Zunächst kann durch Steigerung des pH-Wertes eine Absenkung des Valenzband-Levels (und damit des Redoxpotenzials des Valenzband-Lochs oder des gefangenen Lochs) erreicht werden, und zwar um 59 mV pro pH-Einheit. Jedoch werden je nach Ausgangsverbindung durchaus auch verschlechterte Abbauraten bei höheren pH-Werten beobachtet, die durch die einfache Verschiebung der Band-Level nicht zu erklären sind [110]. Signifikanter ist also ein anderer Effekt, der mit der Veränderung der Oberflächenchemie zusammenhängt.

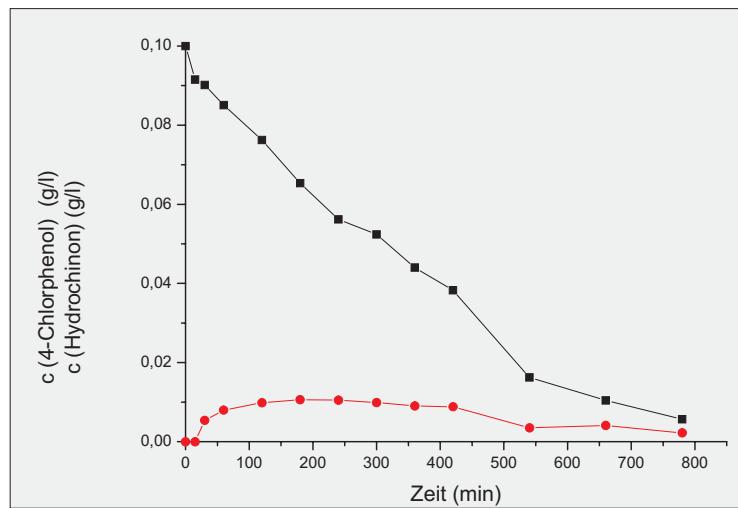


Abbildung 4.8: Konzentrationsverlauf von 4-Chlorphenol und Hydrochinon

Die Wechselwirkungen von Elektronendonatoren und Elektronenakzeptoren mit Metallocid-Halbleitern werden nämlich zum Teil durch die Oberflächenchemie bestimmt, die dieser Verbindungsart eigen ist. Metallocidpartikel in Kontakt mit Wasser sind als amphotter bekannt und verhalten sich wie einfache zweiprotonige Säuren. Beim Titandioxid ist die prinzipielle funktionelle Gruppe die „Titanol“-Funktionalität, $>\text{TiOH}$, die sowohl ein Proton aufnehmen als auch abgeben kann. Als Mittelwert der pK^S -Werte für Säure- und Basefunktionalität ergibt sich der Wert der Elektroneutralität der Oberfläche, der Null-Ladungswert (zpc = „zero point of charge“).

Im Fall von Degussa P25 beispielsweise wurden die korrespondierenden Säurekonstanten als $\text{pK}_{a1}^S=4,5$ und $\text{pK}_{a2}^S=8$ identifiziert, woraus sich der pH_{zpc} zu 6,25 ergibt [68, 110]. Einfach ausgedrückt sagt ein pH_{zpc} von 6,25 aus, dass kationische Elektronendonatoren und -akzeptoren bei hohen pH-Werten eine bessere Wechselwirkung zeigen und damit die heterogene Photokatalyse begünstigen, während gleichzeitig anionische Elektronendonatoren und -akzeptoren bessere Bedingungen bei niedrigen pH-Werten, $\text{pH} < \text{pH}_{zpc}$, vorfinden.

Diese theoretischen Erwägungen können durch die praktischen Untersuchungen bestätigt werden. 4-Chlorphenol hat aufgrund der teilweise deprotonierten Hydroxyl-Funktion durchgehend anionische Eigenschaften, sollte also bei niedrigen pH-Werten, im sauren Bereich, besser mit der Katalysator-Oberfläche wechselwirken und einem schnelleren Abbau unterliegen. Abbildung 4.10 zeigt das Abbauverhalten des photokatalytischen Rohrmoduls bei verschiedenen pH-Werten. Es ist deutlich zu sehen, dass bei pH-Werten unterhalb von 6,25 keine nennenswerten Unterschiede in der Kurvenform bestehen, während der Abbau im alkalischen Bereich deutlich verzögert stattfindet. Analoge Erkenntnisse gewährt die Betrach-

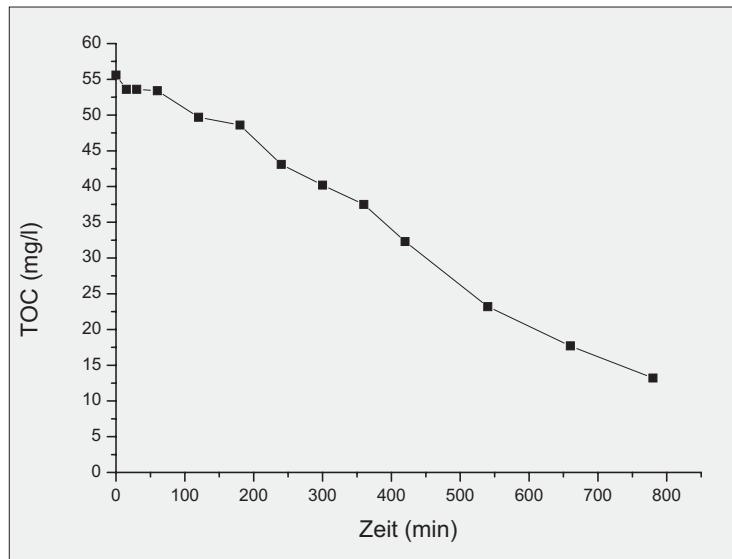


Abbildung 4.9: Abbau des organischen Kohlenstoffs einer 4-Chlorphenol-Lösung

tung der pH-Wert-abhängigen Reduzierung des organischen Kohlenstoffgehalts (Abbildung 4.11), wobei hier nach mehr als 1200 Minuten Abbauphase im alkalischen Bereich bei weitem noch kein vollständiger Abbau des TOC festzustellen war.

4.3.4 Einfluss der Ausgangskonzentration

Der Einfluss der Ausgangskonzentration ergibt sich in der Theorie nach der Langmuir-Hinshelwood-Gleichung, welche durch Kombination der Gleichungen 2.1 und 2.2 ergibt, wenn das θ_{Ox} als konstant betrachtet und mit der Geschwindigkeitskonstanten multipliziert wird:

$$-\frac{d[Red]}{dt} = k_{ges} \frac{K_{ads} a_{Red}}{(1 + K_{ads} a_{Red})} = k_{ges} \frac{K_{ads} C_{Red} \gamma_{Red}}{(1 + K_{ads} C_{Red} \gamma_{Red})} = k_{ges} \frac{K'_{ads} C_{Red,eq}}{(1 + K'_{ads} C_{Red,eq})} \quad (4.1)$$

Wie anhand dieser Gleichung zu sehen ist, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Konzentrationen von der Konzentration nicht abhängig, sondern konstant sein. Damit fordert die Theorie in hohen Konzentrationsbereichen eine Reaktion nullter Ordnung, eine lineare Abnahme des Belastungslevels. Eine Betrachtung der Abbildungen 4.8 und 4.10 zeigt, dass für 4-Chlorphenol-Konzentrationen oberhalb von 30 mg/l diese Voraussetzung erfüllt ist; hier ist eine lineare Abnahme der Konzentration zu beobachten.

Die Erhöhung der Ausgangskonzentration, dargestellt in den Abbildungen 4.12

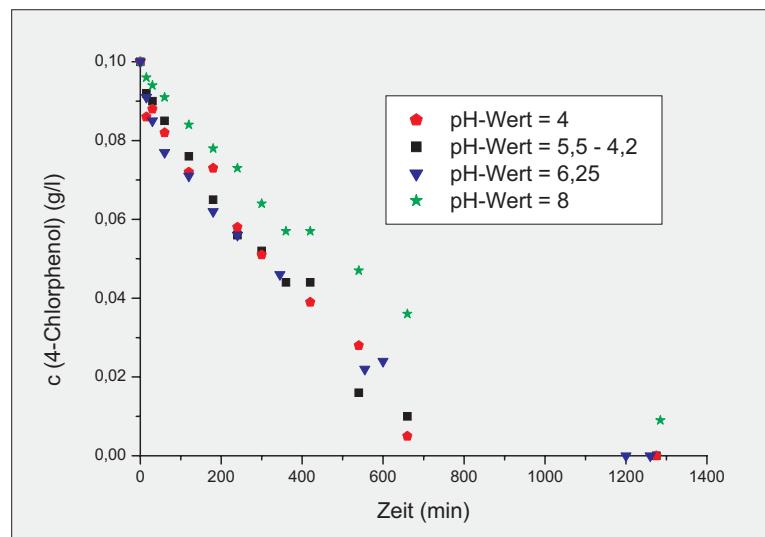


Abbildung 4.10: Abbaukurven für 4-Chlorphenol bei unterschiedlichen pH-Werten

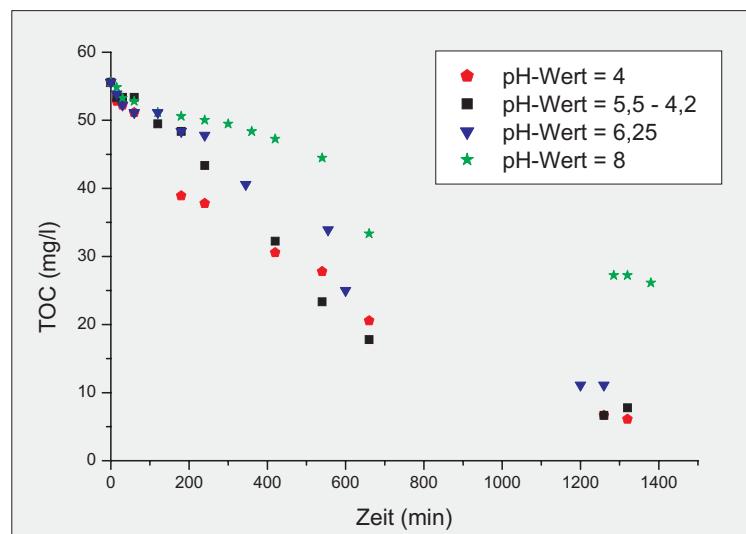


Abbildung 4.11: TOC-Abbau einer 4-Chlorphenol-Lösung bei unterschiedlichen pH-Werten

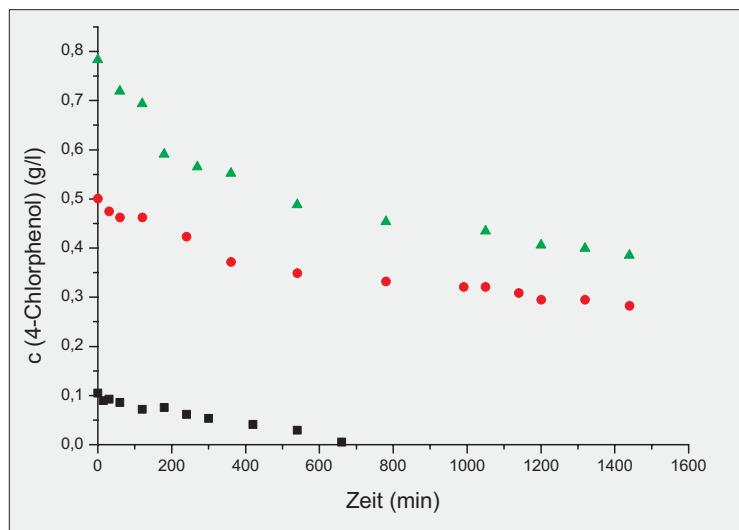


Abbildung 4.12: Abbaukurven für 4-Chlorphenol bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen

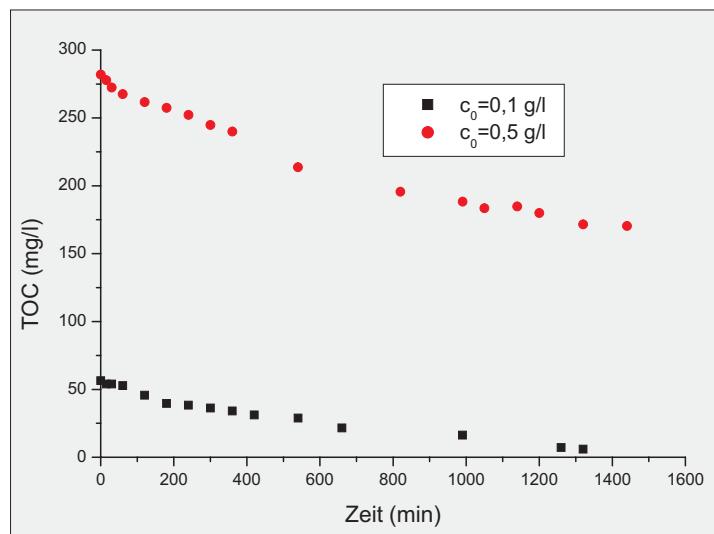


Abbildung 4.13: TOC-Abbau einer 4-Chlorphenol-Lösung bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen

und 4.13, zeichnet jedoch ein anderes Bild. Eine Erhöhung der Ausgangskonzentration auf 0,5 g/l beschleunigt die ursprüngliche Abbaugeschwindigkeit leicht, eine Erhöhung auf 0,8 g/l beschleunigt sie deutlich. In Zahlen ausgedrückt beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit während der ersten Stunde bei einer Ausgangskonzentration von 0,1 g/l 0,33 mg/min, bei 0,5 g/l sind es 0,58 mg/min und bei 0,8 g/l 1,07 mg/min. Ähnliche Erkenntnisse liefert die Betrachtung des Verlaufs, den der Abbau des organischen Kohlenstoffs nimmt, wenn die Ausgangskonzentration von 0,1 g/l auf 0,5 g/l gesteigert wird. Auch hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Ausgangskonzentrationen größer.

Die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik wird in vielen Veröffentlichungen zur Beschreibung der erhaltenen Messdaten benutzt. Dabei ist allerdings schon darauf hingewiesen worden, dass die Grundlage nicht in der Argumentation zu suchen ist, die zur Herleitung der klassischen Langmuir-Adsorptionsisotherme dient [68]. Der kinetische Parameter, hier als k_{ges} bezeichnet, der aus photokatalytischen Abbaukurven bestimmt wird, liegt in anderen Größenordnungen als der durch Adsorptionsmessungen bestimmte.

Erläuternd ist hinzuzufügen, dass in der Literatur fast durchgehend geringe Konzentrationen zum photokatalytischen Abbau eingesetzt wurden. In diesen Bereichen beschreibt die Langmuir-Hinshelwood-Gleichung auch im vorliegenden Fall sehr gut den Abbau, wie später bei der Erstellung eines mathematischen Modells gezeigt werden wird.

4.3.5 Einfluss des gelösten Sauerstoffs

In Kapitel 2 wurde bereits dargelegt, dass für die Oxidation der organischen Komponenten im Wesentlichen die positiv geladenen Fehlstellen verantwortlich sind. Zur Verhinderung einer raschen Rekombination muss demnach das in das Leitungsband angeregte Elektron abgefangen werden. Diese Aufgabe übernimmt in der Regel der im Wasser gelöste Sauerstoff (siehe auch Abbildung 2.2). Die gelösten Sauerstoffmoleküle werden reduziert und unterlaufen Folgereaktionen. Letzten Endes wird also häufig eine „klassische“ Oxidation der organischen Mutterie mit Luftsauerstoff beobachtet, wobei das Titandioxid die Rolle eines Katalysators im traditionellen Sinn einnimmt.

Vor diesem Hintergrund scheint es sinnvoll, den Einfluss der Konzentration des im Wasser gelösten Sauerstoffs zu untersuchen. Durch Einleiten von Stickstoff beziehungsweise Luft unter gleichzeitiger Kühlung wurde der Sauerstoffgehalt der Lösung, der üblicherweise bei 7 mg/l O₂ liegt, um ein mg/l auf 6 mg/l abgesenkt und um ein mg/l auf 8 mg/l angehoben. Der Effekt der zusätzlichen Sauerstoff-Anreicherung ist jedoch gering. Abbildung 4.14 zeigt, dass über den Beobachtungszeitraum von 6 Stunden durch die Sauerstoffgehaltserniedrigung kein nennenswerter Unterschied auftritt. Das zusätzliche mg/l an gelöstem Sauerstoff hingegen bewirkt eine Verbesserung des Abbauverhaltens, wobei nach 300 Minuten der Restgehalt an gelöstem 4-Chlorphenol bei 81 mg/l gegenüber 84 mg/l liegt.

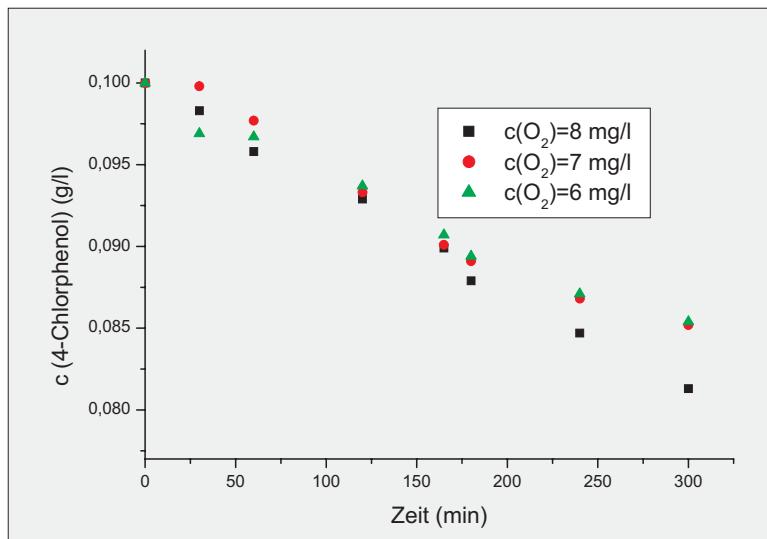


Abbildung 4.14: Konzentrationsabbau einer 4-Chlorphenol-Lösung bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen

Im Hinblick auf ein zu entwickelndes System zur angewandten Abwasserbehandlung zeigt sich, dass der Aufwand einer zusätzlichen Anreicherung mit Sauerstoff in keinem Verhältnis zu der zu erzielenden Abbau-Verbesserung stehen dürfte. Für die im Labor durchgeführten Versuche, bei denen die Temperatur immer konstant zwischen 18 und 23°C lag, bedeutet dieses Ergebnis, dass sich keine Verfälschung durch die temperaturbedingten Schwankungen des Sauerstoffgehalts ergeben.

4.3.6 Vergleich verschiedener Titandioxid-Präparate

Bei der Herstellung von photokatalytisch aktivem Titandioxid gibt es einige Spielräume; verschiedene Hersteller haben verschiedene Verfahren, die sich auf Partikelgröße, Partikelform, Oberflächenbeschaffenheit und Kristallstruktur auswirken. Die exakten Herstellungsverfahren werden üblicherweise nicht veröffentlicht. Nicht selten ist das ursprüngliche Anwendungsgebiet der Präparate sogar ein völlig anderes; sie wurden als Füllstoffe oder Pigmente entwickelt und die photokatalytische Aktivität wurde erst später entdeckt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Vergleich der Produkte P 25 der Firma Degussa, Frankfurt am Main, welches standardmäßig in allen beschriebenen Versuchen in die Membran immobilisiert wurde, und Hombikat UV 100 der Firma Sachtleben Chemie, Duisburg, durchgeführt werden. Auf die Besonderheit des P 25, die „Verunreinigung“ der photokatalytisch aktiveren Anatas-Modifikation mit einem Anteil von etwa 30 % Rutil-Modifikation, wurde bereits in Kapitel 2 eingegangen. Das Hombikat UV 100 ist nach Herstellerangaben ein reines Anatas-Präparat, der

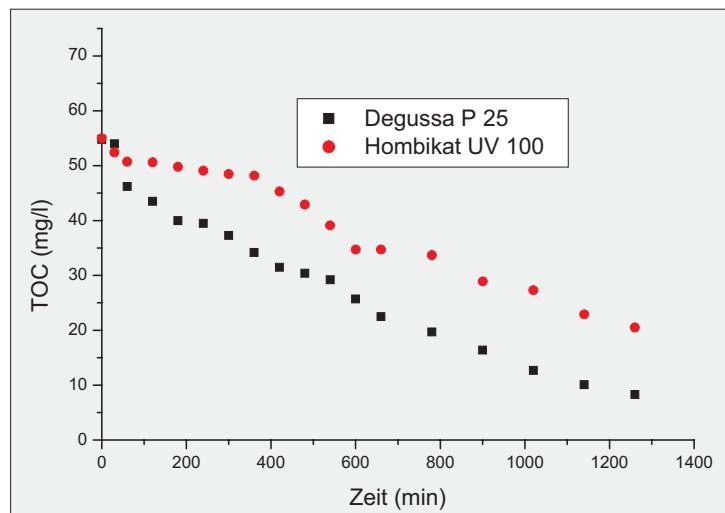


Abbildung 4.15: TOC-Abbau einer 4-Chlorphenol-Lösung ($c_0=100 \text{ mg/l}$) auf unterschiedlichen TiO_2 -Präparaten

Anteil an Fremdionen wird sogar als äußerst gering bezeichnet.

Während die Dichte der beiden Produkte fast gleich ist - $3,8 \text{ g/cm}^3$ bei P 25 gegenüber $3,9 \text{ g/cm}^3$ des Hombikat UV 100 - unterscheiden sich die nach dem BET-Verfahren bestimmten Oberflächen beträchtlich. Während dem Degussa-Produkt eine Oberfläche von etwa $55 \text{ m}^2/\text{g}$ zugerechnet wird, gibt Sachtleben Chemie die spezifische Oberfläche des Hombikat UV 100 mit $250 \text{ m}^2/\text{g}$ an.

Jedoch kann Abbildung 4.15 entnommen werden, dass im Vergleich der unter ansonsten völlig identischen Bedingungen in das PAN-Membranmaterial immobilisierten TiO_2 -Präparate das P 25 eine bessere Abbauleistung erbringt und in der Lage ist, den Gehalt an organischem Kohlenstoff in der Lösung schneller abzusenken. Auch in diesem Fall ist dem Produkt mit der gemischten Modifikation also die höhere Aktivität zuzurechnen, wie es in der Literatur der Vergleich des P 25 mit dem Produkt der Firma Aldrich, das ebenfalls zu 100 % aus Titandioxid der Anatas-Modifikation besteht, ergeben hat [37].

4.3.7 Abbau anderer Ausgangsverbindungen

Dass organische Verbindungen, die im biologischen Abbau Probleme bereiten, im täglichen Einsatz in Umlauf kommen können, zeigt das Beispiel der Abwässer aus Krankenhäusern und pharmazeutischen Produktionsbetrieben, die durch Pharmaka belastet sind. Aber auch über den Umweg der Tiermedizin und Futtermittelzusatzstoffe können pharmazeutische Substanzen den Weg in den Wasserkreislauf finden. Das Auftreten und der Verbleib von Arzneimittellrückständen in der Umwelt ist durch zahlreiche Befunde immer mehr in das öffentliche Bewusst-

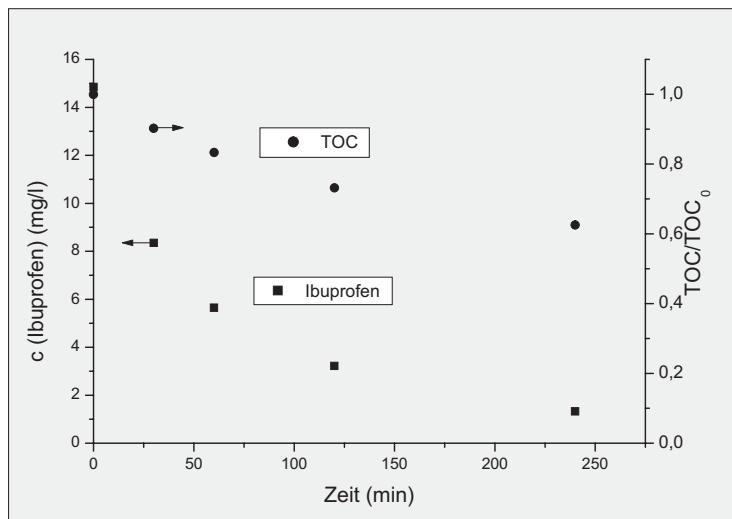


Abbildung 4.16: Photokatalytischer Abbau von Ibuprofen

sein geraten. Relevante Mengen bis in den Mikrogramm-pro-Liter-Bereich konnten sowohl im Abwasser als auch in Grund- und marginal sogar im Trinkwasser nachgewiesen werden [111, 112]. Besonders problematisch sind hierbei biologisch wirksame Substanzen, die in der Umwelt schwere ökotoxikologische Folgen nach sich ziehen und außerdem im Verdacht stehen, an der Ausbildung von Resistenzen bei Mikroorganismen beteiligt zu sein. In der Regel werden die Abwässer der in dieser Hinsicht kritischen Bereiche wie Krankenhäuser, medizinische Einrichtungen oder Pharmazieunternehmen gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung in zentralen biologischen Kläranlagen bis auf Direkeinleiterqualität gereinigt. Je doch fallen gerade viele pharmazeutisch wirksame Substanzen in die Klasse der biologisch nicht abbaubaren Verbindungen, die eine herkömmliche, beispielsweise kommunale Kläranlage unverändert passieren.

Ein Test der Wirksamkeit des photokatalytischen Verfahrens auf diese Art der Abwasserbelastung wurde anhand des Antibiotikums Ibuprofen durchgeführt. Abbildung 4.16 zeigt, dass das Ibuprofen innerhalb von 240 min fast vollständig umgesetzt wurde. Der Gesamt-Kohlenstoffgehalt sank in derselben Zeit aufgrund der Ausbildung nach wie vor gelöster Intermediate nur um 33 %.

Eine weitere Verbindung, deren Handhabung in ökologischen Systemen noch nicht gelöst ist, stellt der Sprengstoff 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) dar. Die TNT-Problematik tritt vor allem auf dem Gelände ehemaliger Truppenübungsplätze und Sprengstofffabriken auf, wo die Substanz sich im Boden angereichert hat. Analog zu den vorgenannten Verbindungen ist auch TNT so gut wie nicht biologisch abbaubar, daher ist eine Selbstreinigung der Böden über lange Zeit nicht zu erwarten. Die Verbindung muss aufwändig eluiert werden, um eine Reinigung des Erdreiches zu erreichen. Dieses Auswaschen der Erde stellt aber in sich nur eine

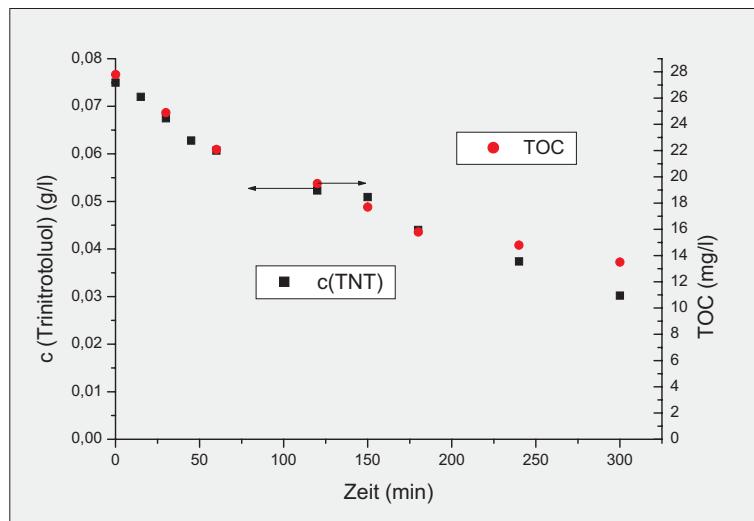


Abbildung 4.17: Photokatalytischer Abbau von Trinitrotoluol

Verlagerung des Problems von der festen in die wässrige Phase dar. Eine Aufbereitung der Eluate auf rein biologischer Basis ist bisher noch nicht gelungen, auch wenn Stämme entdeckt wurden, die eine partielle Reduktion der Komponente bewirken können. Es wurde ein zweistufiges Verfahren erprobt, das zunächst eine Reduktion des TNT zum Aminodinitrotoluol oder zum Diaminonitrotoluol auf biologischem Weg durchführt, wobei die letzteren Produkte einer chemischen Oxidation zugänglicher sein können [113]. Auch zur Oxidation dieser vorbehandelten TNT-Lösungen kann ein photokatalytisches Verfahren sinnvoll sein.

Abbildung 4.17 zeigt den photokatalytischen Abbau einer TNT-Lösung mit einer Ausgangskonzentration von 75 mg/l.

4.3.8 Vergleich anfänglicher Abbaugeschwindigkeit mit Literaturdaten

An dieser Stelle soll auf ein weiteres mögliches Bewertungskriterium für die Leistungsfähigkeit photokatalytischer Prozesse eingegangen werden. Tabelle 4.1 zeigt die erreichten Anfangs-Abbaugeschwindigkeiten verschiedener Komponenten bezogen auf die aufgewendete Strahlungsenergie und stellt sie Literaturwerten gegenüber, die in Suspensionsreaktoren oder auf immobilisierten Katalysatorschichten gemessen wurden.

Der Vergleich der Daten zeigt, dass die in dieser neuartigen Form der Reaktionsführung mittels des in den Membranporen fixierten Katalysators vermiedene Bildung von Reaktions-Toträumen einen sprunghaften Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Sowohl bei den oberflächenfixierten Katalysatorsystemen,

hier aufgrund der räumlichen Distanz zwischen Katalysator und dem Großteil des überströmenden Mediums, als auch bei den Suspensionssystemen, hier durch Dunkelzonen, welche durch Absorption und Lichtstreuung durch die suspendierten Partikeln entstehen, kann ein erheblicher Teil der organischen Moleküle den Reaktionsraum passieren, ohne in Kontakt mit den reaktiven Komponenten zu kommen. Die Vermeidung dieser Totzonen führt zu einer substanziellen Anhebung der Energieumsetzung.

4.4 Mathematische Modellierung eines photokatalytisch aktiven Membran-Rohrreaktors

4.4.1 Aufstellen der Modellgleichungen

Die mathematische mechanistische Modellierung des Reaktionssystems ermöglicht die Untersuchung der Sensitivität der zu berücksichtigenden Einflussgrößen auf den Abbauprozess und ist die Grundlage für die Ermittlung charakteristischer kinetischer Parameter mittels Anpassung.

Zu diesem Zweck wird das vollständige Reaktionssystem, welches das Rohrmodul mit der Membran, das Vorratsgefäß sowie die Zu- und Ableitungen enthält, in zwei Bilanzräume unterteilt, wie in Abbildung 4.18 dargestellt. Der erste Bilanzraum umfasst alle Volumenteile, die nicht zum eigentlichen Reaktionsraum gehören, also der Flüssigphase, die sich im Modul vor und hinter der Membran, in den Leitungen und im Vorratsgefäß befindet. Aufgrund der relativ langsamen Konzentrationsabnahme kann die Belastungskonzentration in diesen Bereichen als gleich angenommen werden. Der zweite Bilanzraum besteht aus der Membran, in welcher die photokatalytische Reaktion stattfindet.

Im ersten Bilanzraum ändert sich die Ausgangskonzentration c_1 nur aufgrund der Vermischung mit dem Reaktionsmedium, welches den Bilanzraum zwei, die

Verbindung	Reaktortyp	Anfangs-Abbaugeschwindigkeit
Experimentell bestimmte Abbaugeschwindigkeiten		
4-Chlorphenol	Membranreaktor	139,3 $\mu\text{mol} / \text{min kW}$
Kaliumhydrogenphthalat	Membranreaktor	81,7 $\mu\text{mol} / \text{min kW}$
TNT	Membranreaktor	80,8 $\mu\text{mol} / \text{min kW}$
Reaktionsgeschwindigkeiten aus der Literatur		
p-Kresol [33]	Suspension	28,8 $\mu\text{mol} / \text{min kW}$
TNT [52]	Suspension	1,0 $\mu\text{mol} / \text{min kW}$
4-Chlorphenol [77]	Immobilisierung	8,0 $\mu\text{mol} / \text{min kW}$
Anilide [41]	Suspension	2,1 $\mu\text{mol} / \text{min kW}$

Tabelle 4.1: Vergleich von erreichten Abbaugeschwindigkeiten

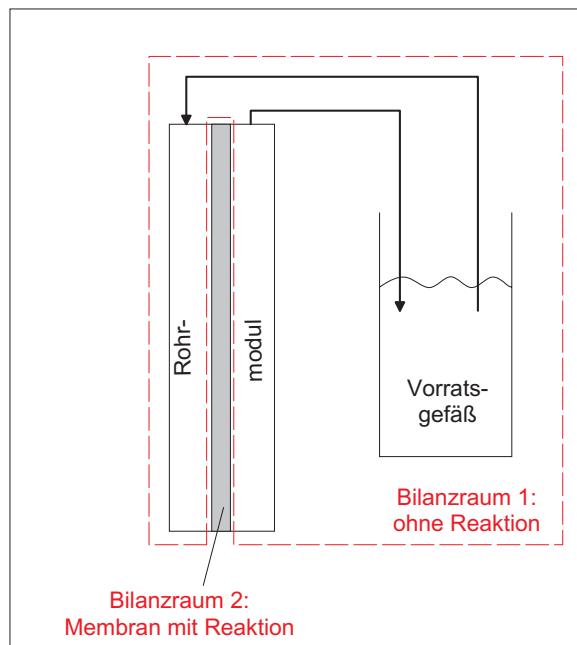


Abbildung 4.18: Aufteilung des Reaktionssystems zur Bilanzierung und Modellierung

reaktive Membran, mit der Konzentration c_2 verlässt. Hier wird kein chemischer Einfluss auf die Komponente ausgeübt. Die Änderung der Konzentration ergibt sich also, wenn der gesamte Bilanzraum als ideal durchmischt betrachtet wird, nach den Bilanzgleichungen des idealen CSTR aus Gleichung 4.2, wobei τ_1 die hydrodynamische Verweilzeit des Bilanzraum 1 ist.

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{1}{\tau_1}(c_2 - c_1) \quad (4.2)$$

Im Bilanzraum 2, der den eigentlichen Reaktionsbereich bezeichnet, ist die Konzentrationsänderung durch Konvektion analog Gleichung 4.2 zu beschreiben. Hinzuzufügen ist ein Senkenterm, der den Abbau durch den photokatalytischen Prozess beschreibt. Die nachfolgenden mechanistischen Betrachtungen ermöglichen eine strukturelle Modellierung dieses Senkenterms.

Zunächst wird aus einer Spezies A , welche in der Praxis durch Wasser, Hydroxylionen oder Titanol-Oberflächengruppen dargestellt wird, durch Anregung über UV-Bestrahlung und Katalysator die aktivierte Komponente A^* , normalerweise das Hydroxylradikal $\cdot\text{OH}$.



Diese aktive Komponente kann nun mit der Belastung B die gewünschten Oxidationsreaktionen eingehen. Simultan erfolgen Konkurrenzreaktionen zwischen A^* und anderen Komponenten, hauptsächlich Wasser. Da eine detaillierte Erfassung aller Spezies und Oxidationsreaktionen nicht möglich ist, werden diese zu

einer Bruttoreaktion zwischen A^* und einer Komponente C zusammengefasst. Betrachtet werden also die Reaktionen



Interessant ist für die Prozessbewertung in erster Linie der Abbau der Belastung B , dessen Geschwindigkeit sich aufgrund von Gleichung 4.4 wie folgt ergibt:

$$\frac{dc_B}{dt} = -kc_{A^*}c_B \quad (4.6)$$

Wesentlich ist demnach Bildung und Abbau der aktiven Komponente A^* . Gebildet wird sie gemäß 4.3 aus A unter Einfluss der eingestrahlten Lichtintensität I und der Photonenausbeute Φ , wobei letztere den tatsächlich umgesetzten Anteil der eingestrahlten Photonen bezeichnet. Aus den Gleichungen 4.3, 4.4 und 4.5 ist die zeitliche Änderung der Konzentration der aktiven Spezies A^* zu berechnen:

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = -kc_{A^*}c_B - k'c_{A^*}c_C + I\Phi c_A \quad (4.7)$$

Es kann davon ausgegangen werden, dass die Spezies C im Überschuss und damit in konstanter Konzentration vorliegt, so dass die Konzentration c_C in die Geschwindigkeitskonstante k' unter Bildung einer neuen Konstante k'' einbezogen werden kann. Wenn nun berücksichtigt wird, dass ein schneller Prozess vorliegt, bei dem Bildung und Abreaktion von A^* gleich schnell ablaufen, was aufgrund der geringen Lebensdauer von A^* nahe liegt, kann der Prozess als quasi-stationär betrachtet werden, die Änderung der Konzentration der aktiven Komponente A^* ist vernachlässigbar. Die Konzentration von A^* lässt sich also formal durch Gleichung 4.9 angeben.

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} \approx 0 \quad (4.8)$$

$$c_{A^*} = \frac{I\Phi c_A}{k'' + kc_B} \quad (4.9)$$

Einsetzen von Gleichung 4.9 in Gleichung 4.6 eliminiert nun die nicht messbare Konzentration der Komponente A^* und liefert einen Ausdruck für den Abbau der organischen Belastung. Wenn noch berücksichtigt wird, dass sich die Menge an Wasser, Hydroxylionen und Titanolfunktionen während der Versuche nicht ändert, kann auch c_A als konstant betrachtet und insgesamt können die Konstantengruppen zu zwei Konstanten zusammengefasst werden, nämlich $a = I\Phi c_A$ und $K = \frac{k''}{k}$.

$$\frac{dc_B}{dt} = -\frac{I\Phi c_B}{\frac{k''}{k} + c_B}c_A = -\frac{ac_B}{K + c_B} \quad (4.10)$$

Dieser Term stimmt mit der Langmuir-Hinshelwood-Gleichung (Gleichung 4.1) überein, wobei a dem kinetischen Parameter und K dem inversen thermodynamischen Parameter entspricht, beruht aber in ihrer Herleitung - wie gesehen - auf völlig anderen Voraussetzungen. Während bei Langmuir-Hinshelwood der Wettkampf um die freien Adsorptionsplätze an einem festen Katalysator bestimmt ist, bildet die Grundlage dieses Modells die Konkurrenz um die photochemisch erzeugten aktiven Spezies.

Die so erhaltene Abbaugleichung kann als Senkenterm der organischen Belastung in der Membran, also im Bilanzraum zwei, eingesetzt werden. Dabei wird c_B zu c_2 , der Konzentration im Bilanzraum zwei. Der Senke durch die Reaktion steht die Nachführung der organischen Spezies aus Reaktionsraum 1 gegenüber. Der Reaktionsraum wird wieder als CSTR behandelt. Unter Einführung der hydrodynamischen Verweilzeit τ_2 in der Membran ergibt sich als Bilanzgleichung des Bilanzraums 2:

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{1}{\tau_2}(c_1 - c_2) - a \frac{c_2}{K + c_2} \quad (4.11)$$

4.4.2 Lösung der Gleichungen

Die Gleichungen 4.2 und 4.11 stellen ein System nichtlinearer, voneinander abhängiger Differentialgleichungen dar. Eine analytische Lösung dieses Gleichungssystems ist nicht möglich. Deshalb wird unter Verwendung der mathematischen Software „Mathematica“ der Wolfram Research Inc. eine numerische Näherung der Lösung vorgenommen. Die beiden Parameter des Senkenterms, a und K , werden dabei als Konstanten für eine spätere Anpassung belassen und die Konzentrationen c_1 und c_2 als Variablen der Zeit behandelt, während τ_1 und τ_2 aufgrund der geometrischen Gegebenheiten durch das Volumen der aktiven Membranschicht beziehungsweise das resultierende Rest-Volumen der Flüssigkeit sowie den Volumenstrom konkret berechnet werden. „Mathematica“ löst das Gleichungssystem unter Zuhilfenahme der in Tabelle 4.2 zusammengefassten Startbedingungen und der Vorgabe von vier weiteren Differentialgleichungen, die durch die Ableitung der Gleichungen 4.2 und 4.11 jeweils nach den Parametern a und K entstehen, numerisch und erzeugt eine sogenannte „Interpolating Function“, die als eine interne dichte Wertetabelle über den betrachteten Zeitbereich angesehen werden kann. Die Anpassungen der Parameter a und K werden an eigens dafür aufgenommenen Messkurven durchgeführt, die aufgrund der Ausgangskonzentration eine zuverlässige Bestimmung dieser Werte erlauben. Bei den zuvor dargestellten Abbaukurven lag das Hauptaugenmerk auf der Aufnahme der Abbaugeschwindigkeit bei hohen Konzentrationen. Aus ihnen lässt sich der Parameter a mit guter Genauigkeit, der Parameter K jedoch nur sehr ungenau bestimmen. Diese Anpassungs-Versuche zeigen bereits deutlich, dass der Parameter a vor allem die Steigung der Kurve bei hohen Konzentrationen, also letzten Endes die Abbaugeschwindigkeit beschreibt, während der zweite Parameter vor allem

das Verhalten der Abbaukurve bei kleineren Konzentrationen, gegen Ende der gesamten Abbauphase, definiert. In den meisten Untersuchungen dieser Arbeit lag der Schwerpunkt auf der Behandlung von Abwässern mit großem Gehalt an gelöster Organik, so dass vor allem das Abbauverhalten in Bereichen hoher Konzentration dokumentiert wurde. Jedoch ist es wichtig, auch das Verhalten des Systems beim Abbau geringer Konzentrationen zu kennen, zum Beispiel bei der Aufbereitung von durch Pharma-Rückstände verunreinigtem Trinkwasser.

Um eine hinreichend genaue Charakterisierung beider Parameter ermöglichen zu können, wird die Ausgangskonzentration auf 20 mg/l festgelegt und das System alle 15 Minuten beprobt. Im Abbauverlauf bei dieser Anfangskonzentration können dann auch zwei Bereiche ausgemacht werden. Der erste Bereich findet sich zu Beginn der Reaktion und bei hohen Konzentrationen. Er ist gekennzeichnet durch eine konstante Abbaugeschwindigkeit und wird vor allem durch den Parameter a bestimmt. Der zweite Bereich, bei niedrigen Konzentrationen und gegen Ende der Abbaureaktion, zeigt eine permanent abnehmende Geschwindigkeit. Dieses Verhalten wird durch den Parameter K geformt. Eine hohe Punktdichte in diesem Bereich ist deshalb wichtig, um K mit ausreichender Genauigkeit angeben zu können.

Als Modell-Belastung, die zur Ermittlung der Kinetik über den gesamten Konzentrationsbereich dienen soll, wurde das Diphenol Resorcin eingesetzt. Die Oxidation dieser Komponente erzeugt keine aromatischen Zwischenprodukte in nennenswertem Umfang. Daher kann die Resorcin-Konzentration während des Abbauprozesses gut durch Photometrie verfolgt werden.

4.4.2.1 Anpassung des Resorcin-Abbaus

Die Anpassung des Resorcin-Abbaus wurde aufgrund der Vergleichbarkeit mit anderen Komponenten auf der Basis von Stoffmengen-Konzentrationen durchgeführt. Abbildung 4.19 zeigt die mathematische Anpassung (durchgezogene Linie) an die Messwerte (Punkte). Sehr gut auszumachen ist der Übergang von einer linearen Abbauphase bis etwa 0,06 mmol/l in eine Phase mit stetig sinken-

Bilanzraum 1	Bilanzraum 2
fixe Parameter	
Verweilzeit (τ_1) = 14,5 min	Verweilzeit (τ_2) = 0,5 min
Startbedingungen	
$c_1(0) = 0,18112 \text{ mmol/l}$	$c_2(0) = 0,18112 \text{ mmol/l}$
$\frac{dc_1}{da}(0) = 0$	$\frac{dc_2}{da}(0) = 0$
$\frac{dc_1}{dK}(0) = 0$	$\frac{dc_2}{dK}(0) = 0$

Tabelle 4.2: Fixe Parameter und Randbedingungen zur Lösung des Differentialgleichungssystems

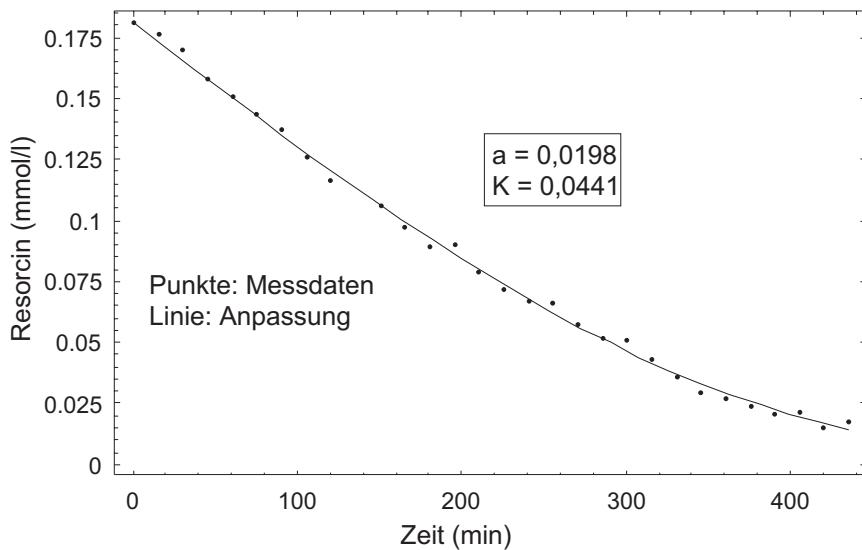


Abbildung 4.19: Anpassung der Modellparameter an den Abbau von Resorcin ($c_0=20$ mg/l)

der Abbaugeschwindigkeit. Die Anpassung ergibt für den Parameter a einen Wert von 0,0198, für den Parameter K den Wert von 0,0441 mmol/l. Der Konfidenzbereich, der aufgrund der Standardabweichung der Messwerte von der angepassten Kurve bestimmt wurde und mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % den „wahren“ Wert der Parameter a und K erfaßt, wird für a von den Werten 0,0181 und 0,0216 begrenzt, die Abweichung liegt also unter 10 %. Für den Parameter K liegt der Konfidenzbereich zwischen 0,0320 und 0,0562.

4.4.2.2 Erhöhung des pH-Wertes

Um feststellen zu können, ob und wie sich die Verschiebung des pH-Werts in den alkalischen Bereich, mit den unter 4.3.3 beschriebenen Folgen für den Katalysator, auf die Bestimmung auswirkt, wurde der Abbau unter denselben Bedingungen wie im vorhergehenden Abschnitt durchgeführt, lediglich der pH-Wert wurde durch die Zugabe von Natronlauge auf 11 angehoben. Die Abbildung 4.20 zeigt die Auswirkungen des pH-Shifts auf das Abbauverhalten. Der Parameter a sinkt auf 0,0135 (Konfidenzintervall zwischen 0,0124 und 0,0146), während der Parameter K deutlich schrumpft. Der Wert für K beträgt nur noch 0,0097, in einem Konfidenzintervall zwischen 0,0015 und 0,0178.

Der Grund für die Abnahme von a ist deutlich. Der Abbau von Resorcin verläuft, im Einklang mit den unter 4.3.3 beschriebenen Beobachtungen, bei höheren pH-Werten langsamer. Da der Parameter a im Wesentlichen durch die Steigung der Kurve bei hohen Konzentrationen bestimmt wird, sinkt sein Betrag bei einer langsameren Abbaugeschwindigkeit. Schwieriger ist die Bewertung der großen Unterschiede bei der Auswertung des Parameters K . Erfahrungsgemäß sind für

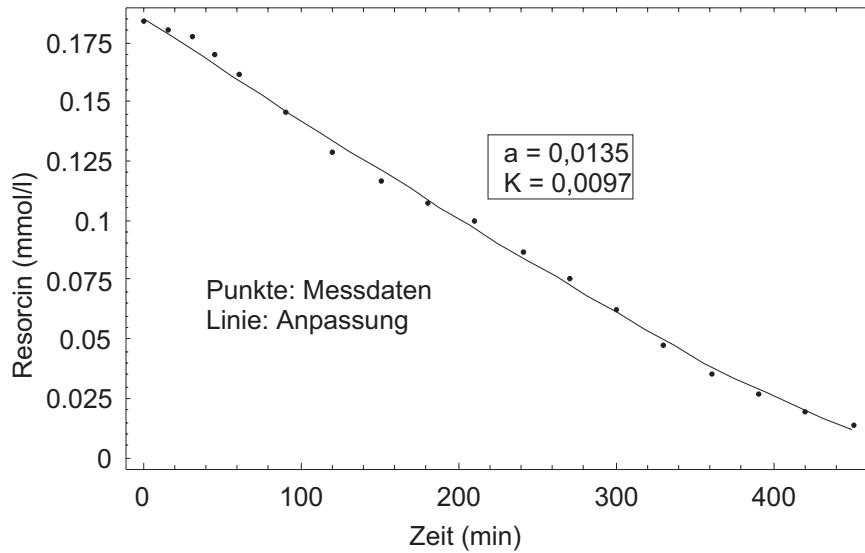


Abbildung 4.20: Anpassung der Modellparameter an den Abbau von Resorcin bei $\text{pH} = 11$ ($c_0=20 \text{ mg/l}$)

die Bestimmung dieses Parameters die Punkte der Abbaukurve verantwortlich, die gegen Ende des Prozesses unter abnehmender Abbaugeschwindigkeit aufgenommen werden. Gerade bei der in Abbildung 4.20 dargestellten Kurve ist zu sehen, dass diese Phase nur durch drei oder vier Punkte bestimmt wird. Insgesamt ist dieser zweite Reaktionsabschnitt nicht so ausgeprägt wie in der vorhergehenden Anpassung. Diese relative Unsicherheit findet sich auch im prozentual weiten Konfidenzbereich wieder.

4.4.2.3 Einfluss der Lichtintensität

Ob der Einsatz einer anderen Lichtquelle mit einem anderen Strahlungsspektrum einen Einfluss auf die anzupassende Abbaureaktion hat, wurde in einem weiteren Abbau-Experiment getestet. Die bisher verwendete Schwarzlichtröhre vom Typ TL-D 18W / 08 der Firma Philips wurde durch eine Solariumsröhre vom Typ CLEO Performance 40W derselben Firma ersetzt. Jedoch war hierzu eine Neukonstruktion des Rohrmoduls vonnöten; Proportionen und Art konnten erhalten bleiben, jedoch mussten die Durchmesser von Innenrohr, Membranröhre und Außenrohr um jeweils 0,5 cm erweitert werden, um der größeren Röhre Platz zu bieten. Die Vergrößerung von Membranfläche und -volumen konnte in den Modellkonstanten berücksichtigt und eingearbeitet werden. Schwieriger ist die Bewertung der Strahlungsintensität. Laut Herstellerangaben hat die Schwarzlichtröhre eine Ausgangsleistung von 3 W (Stromaufnahme 18 W), während die Solariumsröhre mit 8 W Strahlungsleistung notiert wird (Stromaufnahme 40 W). Es sollte also die 2,33-fache Photonenzahl emittiert werden. Abbildung 4.21 zeigt

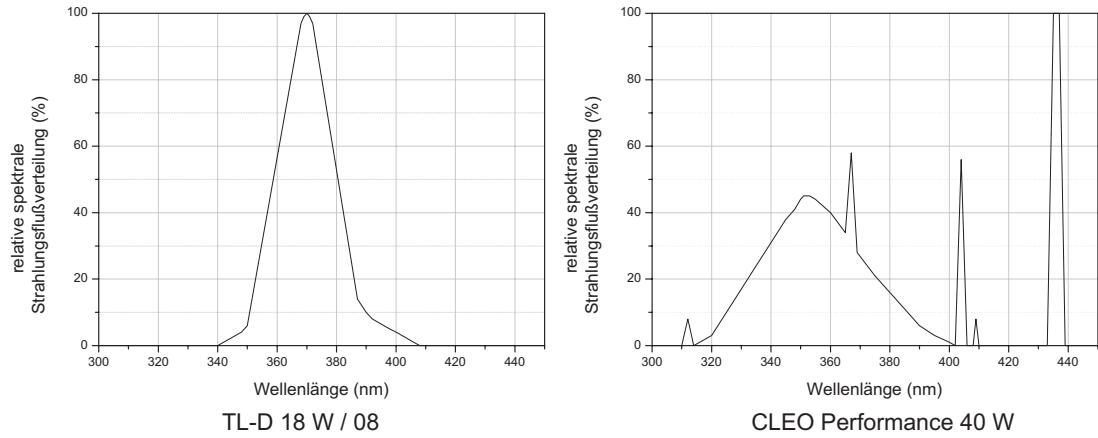


Abbildung 4.21: Vergleich der Emissionsspektren einer Schwarzlichtröhre und einer Solariumsröhre

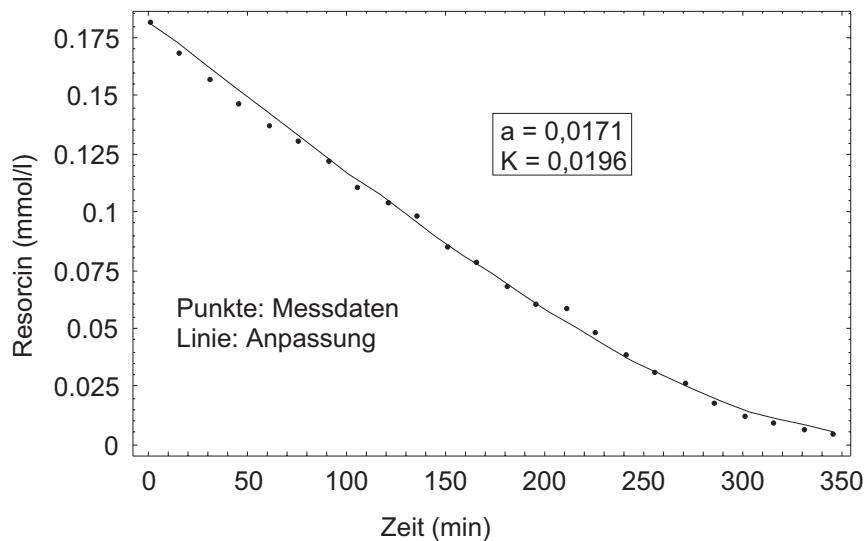


Abbildung 4.22: Anpassung der Modellparameter an den Abbau von Resorcin nach Wechsel der Strahlungsquelle ($c_0=20$ mg/l)

die Verteilung der Strahlungsintensität beider Leuchtstoffröhren in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Hier wird deutlich, dass die Schwarzlichtröhre eine optimale Emission für den photokatalytischen Abbau zur Verfügung stellt. Das Spektrum der Solariumsröhre lässt Schwächen erkennen. Zum Einen liegt ein guter Teil der Strahlung oberhalb von 400 nm, ist also zur Anregung des Katalysators ungeeignet. Außerdem hat die Röhre einen größeren Anteil an kurzwelliger Strahlung. Photonen, die hier emittiert werden, brauchen gemäß $E = h\nu$ mehr Energie, oder, im Umkehrschluss, stellt dieselbe Energiemenge weniger Photonen zur Anregung zur Verfügung.

Die Betrachtung der Anpassung, wie sie Abbildung 4.22 darstellt, unterstreicht diese Bewertung. Der Parameter a bestimmt sich zu 0,0171, in einem Konfidenzbereich zwischen 0,0159 und 0,0182. Er liegt in der Größenordnung des mit der Schwarzlichtröhre bestimmten Parameters, beträgt aber etwa 15 % weniger. Somit ist davon auszugehen, dass auch die Anzahl nutzbarer Photonen der Solariumslampe entsprechend niedriger liegt. Der Parameter K beträgt etwa die Hälfte des Wertes, der beim Resorcin auftaucht. Konkret beziffert sich der Wert zu 0,0196, in einem Konfidenzintervall zwischen 0,0122 und 0,0271. Jedoch sind für das „Einknicken“ am Ende, welches diesen Parameter bestimmt, nur vier Messpunkte verantwortlich.

4.4.2.4 Einfluss der abzubauenden Modellverunreinigung

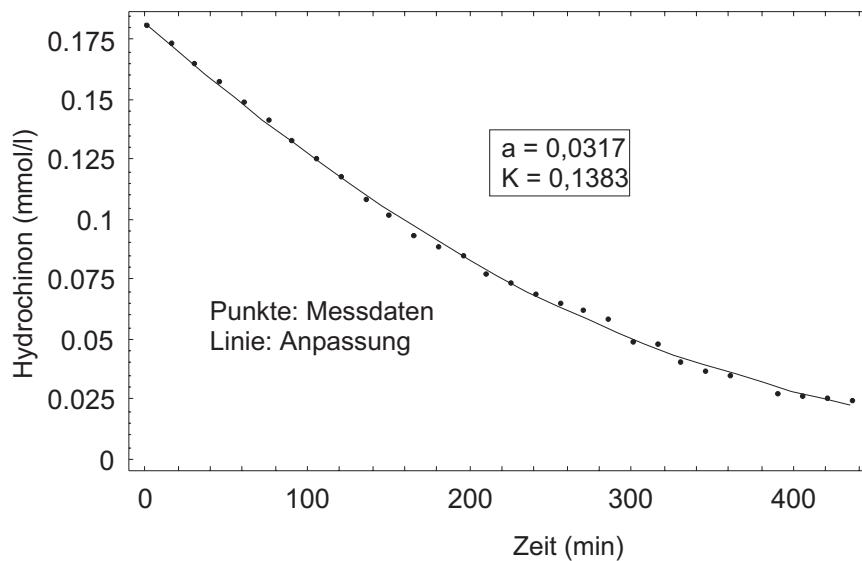


Abbildung 4.23: Anpassung der Modellparameter an den Abbau von Hydrochinon ($c_0 = 20 \text{ mg/l}$)

Zum Vergleich der Abbauwerte verschiedener Komponenten wurde eine Messreihe mit der Komponente Hydrochinon durchgeführt. Die Ausgangs-Massen-

konzentration wurde wieder zu 20 mg/l gesetzt, woraus sich aufgrund identischer Molmassen auch dieselbe Stoffmengenkonzentration ergibt. Der Abbau des Hydrochinons erfolgt in der ersten Phase schneller; Niederschlag findet das im Parameter a , der mehr als 50 % höher liegt als beim Resorcin und sich auf 0,0317 beläuft. Der Konfidenzbereich für diesen Wert liegt zwischen 0,0276 und 0,0359. Auch der Parameter K ist mit 0,1383, Konfidenzbereich zwischen 0,1061 und 0,1704, erheblich höher. In der Grafik, Abbildung 4.23, äußert sich das in einem sanfteren Auslaufen der Kurve, einer schnelleren Abnahme der Abbaugeschwindigkeit bei hohen Reaktionszeiten.

4.4.2.5 Sensitivität des Modells

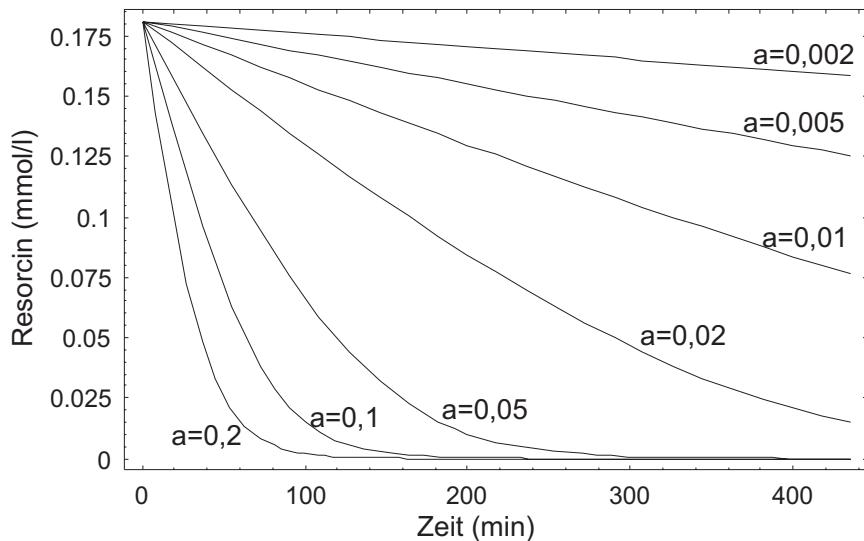


Abbildung 4.24: Reaktion des Modells auf eine Veränderung des Parameters a ($K=0,045$)

Neben dem Konfidenzbereich, welcher den realen Wert mit 95%iger Wahrscheinlichkeit enthält, ist ein weiteres Kriterium, das einen Hinweis auf die Qualität des Modells gibt, die Untersuchung der Sensitivität des Modells für die Änderung der Modellparameter. Die Abbildung 4.24 gibt einen Eindruck davon, wie die Modellkurve reagiert, wenn der Parameter a im Bereich von zwei Größenordnungen verändert wird, während der Parameter K gemäß den in 4.4.2.1 bestimmten Werten bei 0,045 verbleibt. Die mittlere Kurve ($a=0,02$) entspricht dem Abbau des Resorcin, wie ihn die Bestimmung in 4.4.2.1 ergab.

Die Analyse ergibt, dass das Modell sehr sensibel auf eine Änderung des Parameters a reagiert. Eine leichte Variation führt zu einer erheblichen Reaktion des Systems. Damit ist die Signifikanz des Parameters unter Beweis gestellt.

Wie Abbildung 4.25 zeigt, verhält sich die Signifikanz des Parameters K anders. Hier wird a bei 0,02 gehalten und K im Bereich zweier Größenordnungen variiert.

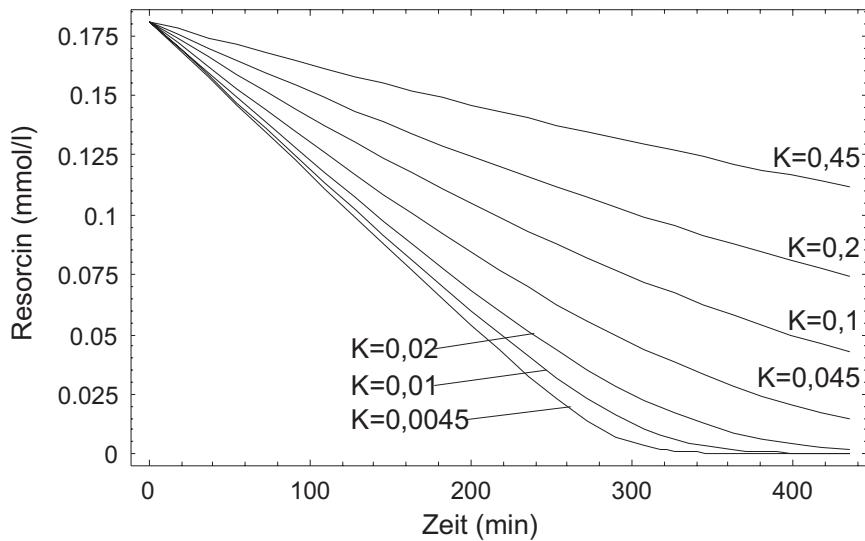


Abbildung 4.25: Reaktion des Modells auf eine Veränderung des Parameters K ($a=0,02$)

Das System befindet sich in Bezug auf diesen Parameter in einer Grenzsituation. Eine Erhöhung hat signifikante Auswirkungen auf das System, während eine Absenkung nicht zu einer deutlichen Modifikation der Modellkurve führt.

Die Konsequenz aus den zuvor geschilderten Auswirkungen der Veränderungen der Modellparameter findet sich auch in Abbildung 4.26. Eine Vergrößerung von a kann durch eine entsprechende Vergrößerung von K qualitativ ausgeglichen werden, jedoch wird dadurch die Krümmung der Kurve verstärkt, die Ähnlichkeit der Kurven bezieht sich auf ein beschränktes Zeitfenster. Eine Verringerung von a jedoch kann nicht ausgeglichen werden, auch eine beliebige Verkleinerung von K ändert nichts.

4.4.2.6 Vergleich der angepassten Parameter

Die Werte der Parameter a und K wurden bei ihrer Vorstellung im Zusammenhang mit den einzelnen Messungen und Anpassungen diskutiert. Tabelle 4.3 stellt die einzelnen bestimmten Parameter noch einmal gegenüber. Zu beachten ist hierbei, dass der aus den Bilanzen bestimmte Parameter a keinesfalls der aus dem Gesamtsystem entnehmbaren „makroskopischen“ Kinetik entspricht. a bewertet sich ausdrücklich durch die Vorgänge und die Konzentrationsänderungen in der Membran, die im Modell durch die Konzentration c_2 gegeben sind. Gemessen wird die Konzentration c_1 , die Konzentration im Vorratsgefäß. Somit besteht zwischen a und der Reaktionsgeschwindigkeit des Systems dieselbe Beziehung wie zwischen c_1 und c_2 , die sich durch das Volumenverhältnis der Bilanzräume eins und zwei und somit auch durch das Verhältnis der hydrodynamischen Verweilzeiten τ_1 und τ_2 ineinander überführen lassen.

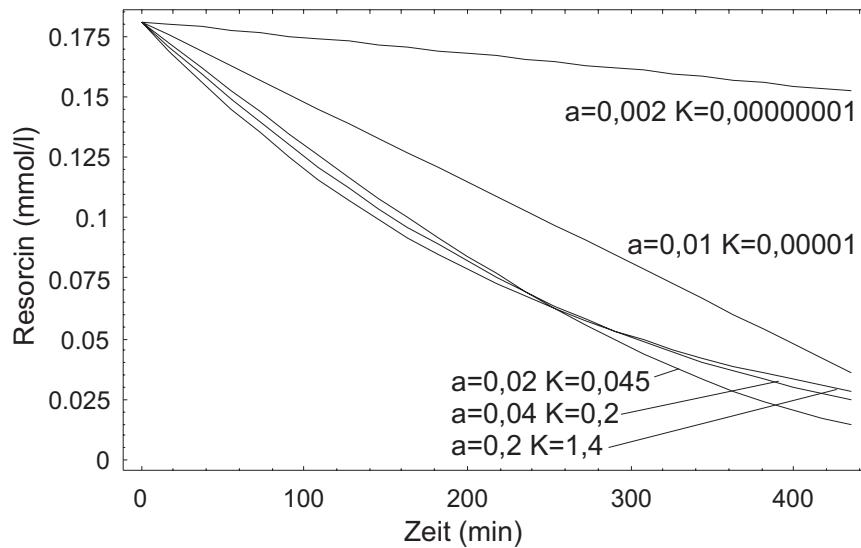


Abbildung 4.26: Reaktion des Modells auf eine Veränderung der Parameter a und K

Parameter	Resorcin			Hydrochinon
	pH = 6	pH = 11	pH = 6	
	Schwarzlichtröhre	Solariumsröhre	Schwarzlichtröhre	Schwarzlichtröhre
Obergrenze	0,0216	0,0146	0,0182	0,0359
a	0,0198	0,0134	0,0171	0,0317
Untergrenze	0,0181	0,0124	0,0159	0,0276
Obergrenze	0,0562	0,0178	0,0271	0,1703
K	0,0441	0,0097	0,0196	0,1383
Untergrenze	0,0320	0,0015	0,0122	0,1061

Tabelle 4.3: Vergleich der bestimmten Parameter

Durch die engen Konfidenzbereiche ist belegt, dass das entwickelte Modell gut in der Lage ist, die Abbaukurven zu beschreiben, die zugrundegelegte kinetische Betrachtungsweise über die aktiven Spezies also als hinreichende Modellvorstellung bewertet werden kann. Ein Vergleich über die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Variationen kann dieses Modell noch weiter evaluieren.

4.5 Abbau gelöster Inhaltsstoffe aus den Leim- und Klebemittelabwässern

4.5.1 Zustand der Abwässer nach der Vorbehandlung

Nach der Fällung/Flockung und Feststoffseparation durch Dekantierzentrifuge und Flotation (Kapitel 3) besteht die verbleibende Abwasserbelastung zunächst aus gelösten organischen Verbindungen, welche im Wesentlichen durch Mono- und Oligomere der zur Klebstoffherstellung eingesetzten Verbindungen, darüber hinaus durch Kolloidbildner sowie Harze, Wachse und Weichmacher gebildet wird. Die verbleibende Feststoff-Fracht setzt sich aus längerkettigen Einheiten der Klebstoffpolymere und anorganischen schwerlöslichen Verbindungen zusammen, die den Leim- und Klebemittelprodukten als Füllstoffe zugesetzt werden (im Wesentlichen Kreide und Schwerspat). Außerdem spielen noch im Abwasser gelöste Salze eine Rolle. Wichtig ist hierbei die Beachtung der unterschiedlichen Masse an Feststoff im Abwasser, welche im Betrieb je nach Tagesproduktion schwankt. Es können im Rohabwasser Feststoffanteile zwischen 30 und 150 g/l ermittelt werden, wobei allerdings die Art und Zusammensetzung der Feststoffe keiner Variation unterliegt. Für die in diesem Abschnitt ermittelten Werte wurde ein durchschnittliches Abwasser mit einem suspendierten Feststoffgehalt von 60 g/l zugrundegelegt.

Der anorganische Anteil an der verbliebenen Feststoffbelastung von 4.500 mg/l nach der ersten Fällungsstufe, der Dekantierzentrifuge, konnte durch Ausglühen des Trockenrückstandes zu insgesamt 1.800 mg/l ($\approx 40\%$) bestimmt werden. Der verbleibende Gehalt an Feststoffen organischer Natur, Polyvinylacetat und Polyurethane, beziffert sich damit auf 2.700 mg/l (60 % der Feststoffbelastung). Problematisch ist die Veränderung der Kettenlängen der Polymere, welche je nach Alter der Lösung sowie den Bedingungen im Medium variieren kann und durch die gelöste Bestandteile in Feststoffe überführt oder Feststoffe kolloidal oder echt gelöst werden können. Somit ist ein ständiger Wechsel des festen Anteiles zu beobachten. Als zuverlässiger Parameter kann die Bestimmung des absoluten organischen Kohlenstoffgehaltes (TOC) eingesetzt werden, der Aufschluss über die insgesamt verbleibende Verunreinigung gibt.

4.5.2 Photokatalytische Behandlung im Membranreaktor

Eine direkte Oxidation des Klarlaufs aus der Feststoffabtrennung an der katalysator-dotierten Membran stößt auf Schwierigkeiten. Wie zuvor erwähnt wurde, verändert sich die Zusammensetzung der festen Phase in den Abwässern je nach äußeren Bedingungen, was sehr schnell in der Bildung eines stabilen Filmes (Deckschichten) auf den zur Behandlung eingesetzten Membranen resultiert. Die Abbaugeschwindigkeit des gelösten TOC in den Leim- und Klebemittelabwässern war aus diesem Grund sehr langsam, wie Abbildung 4.27 belegt. In diesem Ab-

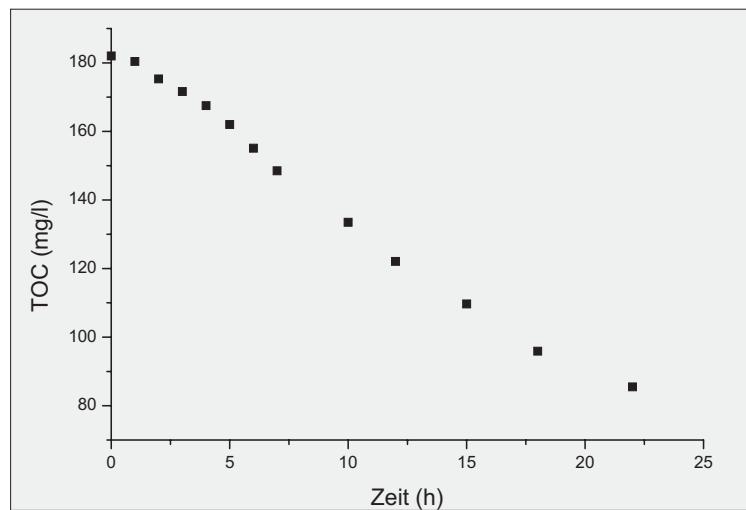


Abbildung 4.27: Abbau des TOC von Leim- und Klebemittelabwässern nach Feststoffentfernung im photokatalytischen Membranreaktor

bauversuch wurde das Abwasser 1:10 verdünnt, um eine Verklebung der Membran zu umgehen. Der TOC ist nicht deutlicher als um $5 \text{ mg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ abzusenken. Jedoch weist der Abbau einen linearen Verlauf auf. Diese Tatsache ist ein Indiz dafür, dass die gesamte organische Materie oxidiert werden kann und keine stabilen Metabolite zurückbleiben. Abbildung 4.28 zeigt die Membran nach einem Aufbereitungsversuch mit den vorbehandelten Abwässern aus der Leim- und Klebemittelproduktion.

Mit der Zielsetzung einer weitergehenden Entfernung der Feststoffpartikel und der Vermeidung von Deckschichtbildungen im Photokatalysesystem wurde die Eignung eines vorgeschalteten Sandfilters untersucht. Dazu wurde eine Säule mit Quarzsand definierter Korngröße und Korngrößenverteilung in einer Schichthöhe von 300 mm gefüllt und mit dem Klarlauf der Dekanterbehandlung beaufschlagt. Es stellte sich heraus, dass aufgrund der feinen Beschaffenheit der suspendierten Feststoffe, die teilweise kolloidal gelöst sind, gängige Filterkorngrößen bei weitem zu grob sind und eine Korngröße zwischen 0,2 und 0,05 mm eingesetzt werden musste, um einen ausreichenden Rückhalteeffekt zu bewirken. Im Bereich dieser Korngrößen war jedoch ein erheblicher Vordruck für eine praxisgerechte Durchströmung des Sandfilters erforderlich. Zudem war auch dieser Filter innerhalb weniger Minuten verklebt und mit einer vertretbaren Pumpenleistung nicht mehr passierbar.



Abbildung 4.28: Membran nach Aufbereitung der realen Abwässer (mit Ausschnittsvergrößerung)

4.5.3 Reinigung durch Adsorption der Organik

Als Alternative zu einer chemischen Oxidation der gelösten organischen Materie wurde die Adsorption der Organik an Aktivkohle untersucht, um unabhängig von wechselndem Fest- und Gelöststoffzustand zu sein. Darüber hinaus bietet dieses Verfahren noch die Möglichkeit eines Filtrationseffektes bezogen auf die verbliebene anorganische Feststoff-Fracht.

Aktivkohle der Firma Chemviron Carbon wurde in zwei verschiedenen Formen eingesetzt: zum einen fein gemahlen als Suspension im Rührkesselreaktor, um die reine Adsorptionswirkung der Aktivkohle zu evaluieren, zum anderen als grobkörnige Filterpackung in eine Durchfluss-Säule, wobei auch der Filtrations-Effekt eine Rolle spielen sollte. Eingesetzt wurde der Dekanter-Ablauf aus dem ersten Untersuchungs-Teil ohne nachfolgende Flotation, welche durch eine zusätzliche Zentrifugierung ersetzt wurde, die zu denselben Ergebnissen führte.

Die Adsorptionsversuche im Rührkessel führten bei einer Aktivkohlezugabe von 50 g/l zu einer nahezu vollständigen Reduktion des TOC-Gehaltes (Abbildung 4.29) bei einem verbleibenden Feststoff-Anteil von etwa 1,8 g/l, welcher der durch die Glühprobe als anorganischem Teil der Belastung identifizierten Fraktion entspricht (Abbildung 4.30). Filtration dieses Abwasserstromes über eine gepackte Säule von 50 beziehungsweise 100 cm Länge lieferte ähnliche Ergebnisse; der verbliebene Feststoffanteil betrug weniger als 2,0 g/l und dürfte sich aus den anorganischen Bestandteilen der Absolut-Belastung zusammensetzen. Der TOC-Gehalt dieser Versuche war wieder im Rahmen der Messgenauigkeit unbedeutend. Zu lösen im Zusammenhang mit dieser Behandlungsweise ist das Problem

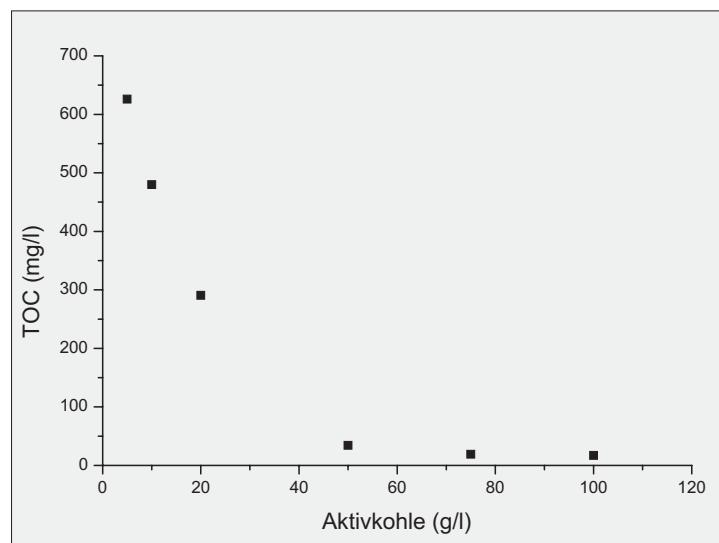


Abbildung 4.29: Absenkung des TOC in Abhängigkeit von der Aktivkohlezugabe

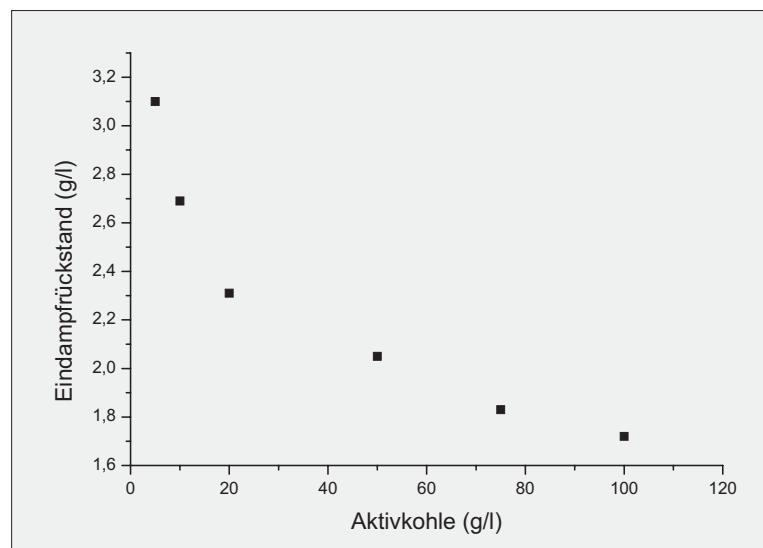


Abbildung 4.30: Abhängigkeit des Eindampfrückstandes von der Aktivkohlezugabe

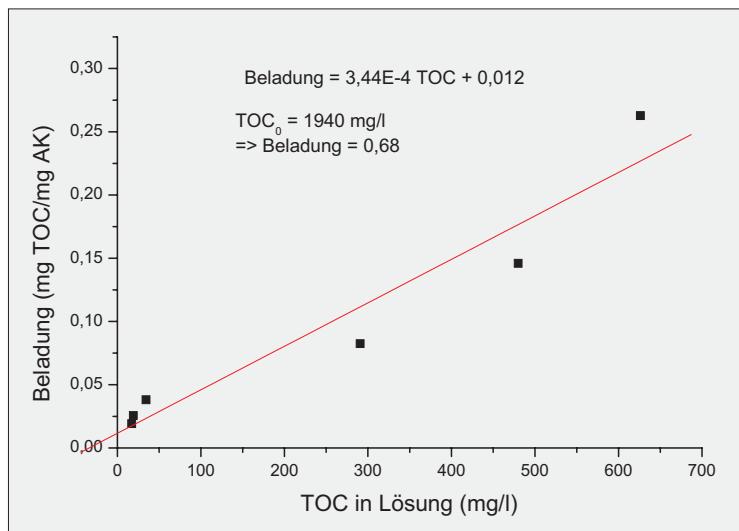


Abbildung 4.31: Beladung in Abhängigkeit des gelösten TOC

der sicheren Entkeimung des geklärten Abwassers, welche durch eine zusätzliche Stufe gewährleistet werden muss. Anzumerken ist noch, dass die Bestimmung der Feststoff-Masse durch Eindampfen erfolgte, da Filterpapiere von den Abwässern regelmäßig verklebt wurden und eine Filtration somit nicht möglich war. Bei den geklärten Abwässern wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit dasselbe Verfahren angewendet.

Abbildung 4.31 stellt die Berechnung zur Auslegung eines Aktivkohle-Adsorbers dar. Hier wird die maximal erreichbare Beladung der Aktivkohle in Abhängigkeit des TOC in Lösung zugrundegelegt, um durch Extrapolation auf den tatsächlich vorhandenen TOC in den aufgereinigten Abwässern ermitteln zu können, welche spezifische Menge Aktivkohle benötigt wird. Auf diese Weise konnte durch lineare Regression auf eine Menge von 3 kg Aktivkohle pro m³ aufzubereitenden Abwassers geschlossen werden.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Die Problematik der Aufbereitung von Abwässern aus der Leim- und Klebemittelindustrie liegt in der hohen Feststoffbelastung sowie der besonderen Konsistenz der suspendierten und gelösten Belastung, die zum Teil sogar die Suspension stabilisieren. Es ist jedoch möglich, in einem zweistufigen Verfahren unter Einsatz eines Polyaluminiumchlorids und einer organischen Flockungshilfe eine Destabilisierung der Suspension herbeizuführen und die Feststoffe mit geringem Wassergehalt abzutrennen.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse ist ein zweistufiger Prozess entwickelt worden, der den Einsatz einer Zweiphasen-Dekantierzentrifuge zur Abtrennung der Feststoffe vorsieht. Der Schwerpunkt liegt hier auf der Erzeugung einer Feststoffphase mit geringem Wassergehalt. Der Klarlauf wird in einer Druckentspannungs-Flotationszelle nach vorhergehender Fällung und Flockung weiterbehandelt, um das Abwasser bis auf weniger als 100 mg/l von Feststoffen zu befreien. Durch einen Großversuch im Kubikmeter-Maßstab wurde die Wirkung der skizzierten Verfahrensschritte belegt.

Durch dieses Verfahren werden Klebstoff produzierende Betriebe in die Lage versetzt, ihre Abwässer vom mengenmäßig größten Teil der Verunreinigungen zu befreien. Um eine Entsorgung der Abwässer zu umgehen, muss jedoch der Anteil gelöster Komponenten, der im Wesentlichen aus Resten der Organik aus den Klebemitteln besteht, entfernt werden. So gereinigte Abwässer könnten im Betrieb als Brauch-, Wasch- und Spülwässer wieder eingesetzt werden.

Zur Entfernung gelöster Organik bietet sich das Verfahren der Photokatalyse an. Photokatalysatoren sind Halbleiter, die unter Aufnahme elektromagnetischer Strahlung im UV- oder sichtbaren Bereich reaktive Zustände einnehmen können und organische Verbindungen oxidieren. Durch Einfassen des Photokatalysators Titandioxid in eine organische Polymer-Membran aus Polyacrylnitril wurde diese Verfahrensart weiterentwickelt und einfacher handhabbar gemacht. Eine Abtrennung des üblicherweise feinkörnigen Photokatalysators aus dem aufzubereitenden Medium konnte so umgangen und der gezielte Kontakt zwischen Abwasser und reaktiven Zentren physikalisch herbeigeführt werden. Die Stabilität der mit

dem Katalysator dotierten Membran über einen langen Zeitraum konnte belegt werden. Unter Verwendung dieser Membranen ist ein Rohrmodul mit zentraler Strahlungsquelle konzipiert und konstruiert worden.

Anhand von Modell-Abwässern wird die Wirksamkeit des Prozesses unter Beweis gestellt. Die Photonenausbeute als häufiges Bewertungskriterium photokatalytischer Prozesse berechnet sich zu 7 %, stellt im Vergleich zu Literaturdaten damit eine deutliche Verbesserung dar. Der Einfluss einiger charakteristischer Parameter auf den Abbau einer 4-Chlorphenol-Lösung ist untersucht worden. In Einklang mit der Theorie über den Zustand der Oberflächengruppen bei verschiedenen pH-Werten und daraus resultierender Adsorptionseffekte stellte sich heraus, dass im alkalischen Bereich, über dem Nullladungspunkt der Oberflächenfunktionen, ein deutlich verringelter Abbau stattfand. Entgegen den allgemein akzeptierten kinetischen Vorstellungen hat eine Anhebung der Ausgangskonzentration einen steigernden Effekt auf die Abbaugeschwindigkeit. Der Einfluss der Sauerstoffkonzentration in der Reaktionslösung ist hingegen nicht sehr ausgeprägt. Des Weiteren wurden zwei verschiedene Katalysator-Präparate verglichen, die sich hauptsächlich durch einen Anteil der Modifikation Rutil in einem der Präparate unterschieden. Dieses Präparat zeigte eine höhere Leistungsfähigkeit.

Auf der Grundlage mechanistischer Betrachtungen, die auf der Bildung und Abreaktion einer aktiven Spezies beruhen, wurde ein mathematisches Modell aufgestellt, welches das gesamte verwendete Reaktionssystem beschreibt. Die erhaltenen Differentialgleichungen wurden mit Hilfe mathematischer Software gelöst und die Parameter, die sich aus der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik ergeben, anhand speziell aufgenommener Meßdaten evaluiert. Der Einfluss der Änderung verschiedener reaktionstechnischer Bedingungen auf diese Parameter wurde untersucht und bewertet.

Die Anwendung der membrangestützten Photokatalyse auf die feststoff-befreiten Abwässer aus der Leim- und Klebemittelindustrie führt zu unbefriedigenden Ergebnissen. Zwar kann ein prinzipieller Effekt in der Form nachgewiesen werden, dass sich der Gehalt organischer Verunreinigungen senken lässt, jedoch ist die Abbaugeschwindigkeit bei weitem zu langsam und für einen wirtschaftlichen Betrieb nicht geeignet. Darüber hinaus konnten beim Membran-Betrieb Veränderungen im Lösungs-Fällungs-Verhalten festgestellt werden, die zu einem Ausfall kolloidal gelöster Verunreinigungen führten und die Membran verblockten, so dass der Transmembranfluss immer weiter abnahm.

Als Alternative zur Entfernung der gelösten Abwasserinhaltsstoffe wurde die Adsorption an Aktivkohle untersucht. Unter Verwendung einer wirtschaftlich vertretbaren Menge Aktivkohle kann die organische gelöste Materie nahezu vollständig entfernt werden.

Um die reale Anwendung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahrensschritte zu dokumentieren, ist ein Großversuch in einem Betrieb der Klebstoffproduktion durchzuführen. Die Kombination der Feststoffentfernung und Gelöststoffadsorption am realen Abwasserstrom kann letztlich die Wirksamkeit des Verfah-

rens belegen.

Im Bereich der photokatalytischen Oxidation organischer Verbindungen verspricht eine Weiterentwicklung des gefundenen Konzepts der Immobilisierung des Photokatalysators in eine organische Membran eine weitere Verbesserung dieses Aufbereitungsprozesses. Neben der bereits bekannten Fremddotierung des Titandioxids mit Edelmetallen oder anderen Metalloxiden sind vor allem neue Reaktorgeometrien denkbar, welche den Abstand zwischen Strahlungsquelle und Katalysator verringern. Auf diese Weise ist es unter Umständen auch möglich, die bestrahlte Membranfläche zu vergrößern und das Volumen-Oberfläche-Verhältnis zu verbessern. Auf dem Weg zu einer konkreten Anwendung ist die Ausgestaltung einer modularen Einheit, die bisher vor allem durch die vorgegebene Geometrie der Leuchtstoffröhren bestimmt wird, eine Aufgabe. In diesem Zusammenhang erscheint es lohnend, die Lichtquelle durch das Strahlungsspektrum des natürlichen Sonnenlichts zu ersetzen. Etwa 2 % des solaren Lichts sind aufgrund ihrer Wellenlänge geeignet, die Anregung im Katalysator hervorzurufen. Durch Einsatz von Lichtkollektoren oder einer Geometrie, welche den großflächigen Lichteinfall auf die Membranen zuläßt, kann das Potenzial der zusätzlichen Energieeinsparung genutzt werden.

Das vollständige Verfahren, wie es in dieser Arbeit vorgestellt wird, ist bereits Gegenstand wissenschaftlicher Erörterung geworden und im Rahmen einer Publikation der Öffentlichkeit vorgestellt worden [114].

Literaturverzeichnis

- [1] Shu, H.Y.; Huang, C.R.; Chang, M.C.: **Decolorization of Mono-Azo Dyes in Wastewater by Advanced Oxidation Process: A Case Study of Acid Red 1 and Acid Yellow 23** *Chemosphere* 29 (1994), S. 2597-2607
- [2] Lin, S.H.; Lo, C.C.: **Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater** *Wat. Res.* 31 (1997), S. 2050-2056
- [3] Lou, J.C.; Lee, S.S.: **Chemical Oxidation of BTX Using Fenton's Reagent** *Haz. Waste & Haz. Mater.* 12 (1995), S. 185-193
- [4] Brand, N.; Mailhot, G.; Bolte, M.: **Degradation and Photodegradation of Tetraacetyl ethylenediamine (TEAED) in the Presence of Iron(III) in Aqueous Solution** *Chemosphere* 34 (1997), S. 2637-2648
- [5] Oliveros, E.; Legrini, O.; Hohl, M.; Müller, T.; Braun, A.M.: **Industrial Waste Water Treatment: Large Scale Development of a Light-Enhanced Fenton Reaction** *Chem. Eng. Proc.* 36 (1997), S. 397-405
- [6] Korte, F.; Konstantinova, T.; Mansour, M.; Ilieva, P.; Bogdanova, A.: **On the Photodegradation of Some Unsaturated Triazine Derivatives with Herbicide and Bactericide Activity** *Chemosphere* 35 (1997), S. 51-54
- [7] Beltrán, F.J.; García-Araya, J.F.; Acedo, B.: **Advanced Oxidation of Atrazine in Water - I. Ozonation** *Wat. Res.* 28 (1994), S. 2153-2164
- [8] Beltrán, F.J.; García-Araya, J.F.; Acedo, B.: **Advanced Oxidation of Atrazine in Water - II. Ozonation combined with Ultraviolet Radiation** *Wat. Res.* 28 (1994), S. 2165-2174
- [9] Brambilla, A.; Bolzacchini, E.; Orlandi, M.; Polesello, S.; Rindone, B.: **Reactivity of Organic Micropollutants with Ozone: A Kinetic Study** *Life Chemistry Reports* 13 (1995), S. 79-84
- [10] Pignatello, J.J.; Day, M.: **Mineralization of Methyl Parathion Insecticide in Soil by Hydrogen Peroxide Activated with Iron(III)-NTA or -HEIDA Complexes** *Haz. Waste & Haz. Mater.* 13 (1996), S. 237-244

- [11] Krost, H.: **Ozon knackt CSB** *WLB* 5 (1995), S. 36-38
- [12] van Kemenade, I.; Anderson, W.A.; Scharer, J.M.; Moo-Young, M.: **Bioremediation Enhancement of Phenanthrene Contaminated Soils by Chemical Pre-Oxidation** *Haz. Waste & Haz. Mater.* 12 (1995), S. 345-355
- [13] Casero, I.; Sicilia, D.; Rubio, S.; Pérez-Bendito, D.: **Chemical Degradation of Aromatic Amines by Fenton's Reagent** *Wat. Res.* 31 (1997), S. 1985-1995
- [14] Glaze, W.H.; Lay, Y.; Kang, J.W.: **Advanced Oxidation Processes. A Kinetic Model for the Oxidation of 1,2-Dibromo- 3-chloropropane in Water by the Combination of Hydrogen Peroxide and UV Radiation** *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995), S. 2314-2323
- [15] Ruppert, G.; Bauer, R.; Heisler, G.: **UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the Photo-Fenton Reaction - Comparison of Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment** *Chemosphere* 28 (1994), S. 1447-1454
- [16] Sunder, M.; Hempel, D.C.: **Oxidation of Tri- and Perchloroethene in Aqueous Solution with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Tube Reactor** *Wat. Res.* 31 (1997), S. 33-40
- [17] Masten, S.J.; Shu, M.; Galbraith, M.J.; Davies, S.H.R.: **Oxidation of Chlorinated Benzenes Using Advanced Oxidation Processes** *Haz. Waste & Haz. Mater.* 13 (1996), S. 265-282
- [18] Venkatadri, R.; Peters, R.W.: **Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis** *Haz. Waste & Haz. Mater.* 10 (1993), S. 107-151
- [19] Kawaguchi, H.: **Photo-Oxidation of Formic Acid in Aqueous Solution in the Presence of Hydrogen Peroxide** *Chemosphere* 26 (1993), S. 1965-1970
- [20] Kawaguchi, H.: **Photo-Oxidation of 2-Propanol in Aqueous Solution in the Presence of Hydrogen Peroxide** *Chemosphere* 27 (1993), S. 577-584
- [21] Wurster, B.: **Flach und effizient** *Chemie-Technik* 25 (1996), S. 40-43
- [22] Volk, C.; Roche, P.; Joret, J.C.; Paillard, H.: **Comparison of the Effect of Ozone, Ozone-Hydrogen Peroxide System and Catalytic Ozone on the Biodegradable Organic Matter of a Fulvic Acid Solution** *Wat. Res.* 31 (1997), S. 650-656

- [23] Ku, Y.; Chen, K.Y.; Lee, K.C.: **Ultrasonic Destruction of 2-Chlorophenol in Aqueous Solution** *Wat. Res.* 31 (1997), S. 929-935
- [24] Hua, I.; Hoffmann, M.R.: **Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology** *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), S. 2237-2243
- [25] Olson, T.M.; Barbier, P.F.: **Oxidation Kinetics of Natural Organic Matter by Sonolysis and Ozone** *Wat. Res.* 28 (1994), S. 1383-1391
- [26] Heusinger, H.; Portenlänger, G.: **Sonne im Reagenzglas: Grundlagen und Anwendungen der Sonochemie** *Chemie-Technik* 26 (1997), S. 106-108
- [27] Schuchmann, M.N.; von Sonntag, C.: **Hydroxyl Radical-Induced Oxidation of 2-Methyl-2-propanol in Oxygenated Aqueous Solution. A Product and Pulse Radiolysis Study** *J. Phys. Chem.* 83 (1979), S. 780-784
- [28] Ollis, D.F.; Al-Ekabi, H. (Eds.): **Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air** Amsterdam: Elsevier (1993)
- [29] Mills, A.; Davies, R.H.; Worsley, D.: **Water Purification by Semiconductor Photocatalysis** *Chem. Soc. Rev.* (1993), S. 417-425
- [30] Pruden, A.L.; Ollis, D.F.: **Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water** *J. Catal.* 82 (1983), S. 404-417
- [31] Hsiao, C.Y.; Lee, C.L.; Ollis, D.F.: **Heterogeneous Photocatalysis: Degradation of Dilute Solutions of Dichloromethane (CH_2Cl_2), Chloroform (CHCl_3), and Carbon Tetrachloride (CCl_4) with illuminated TiO_2 Photocatalyst** *J. Catal.* 82 (1983), S. 418-423
- [32] Brezová, V.; Blažková, A.; Brezňan, M.; Kottáš, P.; Čeppan, M.: **Phenol Degradation on Glass Fibres with Immobilized Titanium Dioxide Particles** *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60 (1995), S. 788-794
- [33] Brezová, V.; Brandšteterová, E.; Čeppan, M.; Pieš, J.: **Photocatalytic Oxidation of p-Cresol in Aqueous Titanium Dioxide Suspension** *Collect. Czech. Chem. Commun.* 58 (1993), S. 1285-1293
- [34] Minero, C.; Pelizzetti, E.; Pichat, P.; Sega, M.; Vincenti, M.: **Formation of Condensation Products in Advanced Oxidation Technologies: The Photocatalytic Degradation of Dichlorophenols on TiO_2** *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), S. 2226-2234

- [35] Sangchakr, B.; Hisanaga, T.; Tanaka, K.: **Photocatalytic Degradation of Sulfonated Aromatics in Aqueous TiO_2 Suspension** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 85 (1995), S. 187-190
- [36] Ireland, J.C.; Dávila, B.; Moreno, H.: **Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Polyaromatic Hydrocarbons over Titanium Dioxide** *Chemosphere* 30 (1995), S. 965-984
- [37] Crittenden, J.C.; Liu, J.; Hand, D.W.; Perram, D.L.: **Photocatalytic Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons in Water** *Wat. Res.* 31 (1997), S. 429-438
- [38] Zhu, H.; Zhang, M.P.; Xia, Z.F.; Low, G.K.C.: **Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Monocrotophos** *Wat. Res.* 29 (1995), S. 2681-2688
- [39] Tennakone, K.; Tilakaratne, K.; Kottekoda, I.R.M.: **Photomineralization of Carbofuran by TiO_2 -Supported Catalyst** *Wat. Res.* 31 (1997), S. 1909-1912
- [40] Pandit, G.K.; Pal, S.; Das, A.K.: **Photocatalytic Degradation of Pendimethalin in the Presence of Titanium Dioxide. 1** *J. Agric. Food Chem.* 43 (1995), S. 171-174
- [41] Sturini, M.; Fasani, E.; Prandi, C.; Albini, A.: **Titanium Dioxide Photocatalysed Degradation of Some Anilides** *Chemosphere* 35 (1997), S. 931-937
- [42] Percherancier, J.P.; Chapelon, R.; Pouyet, B.: **Semiconductor-sensitized Photodegradation of Pesticides in Water: The Case of Carbetamide** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 87 (1995), S. 261-266
- [43] Muszkat, L.; Bir, L.; Feigelson, L.: **Solar Photocatalytic Mineralization of Pesticides in Polluted Waters** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 87 (1995), S. 85-88
- [44] Moza, P.N.; Sukul, P.; Hustert, K.; Kettrup, A.: **Photooxidation of Metaxyl in Aqueous Solution in the Presence of Hydrogen Peroxide and Titanium Dioxide** *Chemosphere* 28 (1994), S. 341-347
- [45] Hustert, K.; Moza, P.N.: **Photochemical Degradation of Dicarboxamide Fungicides in the Presence of Soil Constituents** *Chemosphere* 35 (1997), S. 33-37
- [46] Chen, L.C.; Chou, T.C.: **Photobleaching of Methyl Orange in Titanium Dioxide Suspended in Aqueous Solution** *J. Mol. Catal.* 85 (1993), S. 201-214

- [47] Kuznetsova, N.A.; Kaliya, O.L.: **Photoinduced Oxidation of Rhodamine 6G in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide** *Russ. J. Phys. Chem.* 67 (1993), S. 1339-1341
- [48] Dieckmann, M.S.; Gray, K.A.: **The Sensitized Photocatalysis of Azo Dyes in a Solid System: A Feasibility Study** *Chemosphere* 28 (1995), S. 1021-1034
- [49] Lakshmi, S.; Renganathan, R.; Fujita, S.: **Study on TiO₂-mediated Photocatalytic Degradation of Methylene Blue** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 88 (1995), S. 163-167
- [50] Minero, C.; Maurino, V.; Pelizzetti, E.: **Photocatalytic Degradation of Free and Chemically Bound Silicones on Irradiated Titanium Dioxide** *Langmuir* 11 (1995), S. 4440-4444
- [51] Schmelling, D.C.; Gray, K.A.: **Photocatalytic Transformation and Mineralization of 2,4,6-Trinitrotoluene in TiO₂ Slurries** *Wat. Res.* 29 (1994), S. 2651-2662
- [52] Wang, Z.; Kutal, C.: **Photocatalytic Mineralization of 2,4,6-Trinitrotoluene in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide** *Chemosphere* 30 (1995), S. 1125-1136
- [53] Klapproth, A.; Linnemann, S.; Bahnemann, D.; Dillert, R.; Fels, G.: **¹⁴C-Trinitrotoluene: Synthesis and Photocatalytic Degradation** *J. Labelled Cpd. Radiopharm.* XLI (1998), S. 337-343
- [54] Bonsen, E.M.; Schroeter, S.; Jacobs, H.; Broeckaert, J.A.C.: **Photocatalytic Degradation of Ammonia with TiO₂ as Photocatalyst in the Laboratory and under the Use of Solar Radiation** *Chemosphere* 35 (1997), S. 1431-1445
- [55] Prairie, M.R.; Evans, L.R.; Stange, B.M.; Martinez, S.L.: **An Investigation of TiO₂ Photocatalysis for the Treatment of Water Contaminated with Metals and Organic Chemicals** *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993), S. 1776-1782
- [56] Raupp, G.B.; Nico, J.A.; Annangi, S.; Changrani, R.; Annapragada, R.: **Licht frißt Gestank** *Chemie Umwelt Technik* (1997/98), S. 16-18
- [57] Schneider, H.: **Two-Flux Radiation-Field for an Annular Packed-Bed Photocatalytic Oxidation Reactor** *AICHE Journal* 43 (1997), S. 792-801
- [58] Rajeshwar, K.; Ibanez, J.G.: **Electrochemical Aspects of Photocatalysis: Application to Detoxification and Disinfection Scenarios** *J. Chem. Educ.* 72 (1995), S. 1044-1049

- [59] Butterfield, I.M.; Christensen, P.A.; Curtis, T.P.; Gunlazuardi, J.: **Water Disinfection using an Immobilised Titanium Dioxide Film in a Photochemical Reactor with Electric Field Enhancement** *Wat. Res.* 31 (1997), S. 675-677
- [60] Sjogren, J.C.; Sierka, R.A.: **Inactivation of Phage MS2 by Iron-Aided Titanium Dioxide Photocatalysis** *Appl. Environ. Microbiol.* 60 (1994), S. 344-347
- [61] Eggins, B.R.; Palmer, F.L.; Byrne, J.A.: **Photocatalytic Treatment of Humic Substances in Drinking Water** *Wat. Res.* 31 (1997), S. 1223-1226
- [62] Yanagida, S.; Ogata, T.; Shindo, A.; Hosokawa, H.; Mori, H.; Sakata, T.; Wada, Y.: **Semiconductor Photocatalysis: Size Control of Surface-Capped CdS Nanocrystallites and the Quantum Size Effect in Their Photocatalysis** *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68 (1995), S. 752-758
- [63] Yanagida, S.; Ogata, T.; Shindo, A.; Hosokawa, H.; Mori, H.; Sakata, T.; Wada, Y.: **Semiconductor Photocatalysis. ZnS-Nanocrystallite-Catalyzed Photooxidation of Organic Compounds** *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68 (1995), S. 1811-1823
- [64] Einaga, H.; Misono, M.: **Photocatalyzed Decomposition of 4-Chlorophenol by Keggin-Type Heteropolytungstate** *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 70 (1997), S. 1551-1557
- [65] Hagfeldt, A.; Grätzel, M.: **Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems** *Chem. Rev.* 95 (1995), S. 49-68
- [66] Linsebigler, A.L.; Lu, G.; Yates, J.T.Jr.: **Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results** *Chem. Rev.* 95 (1995), S. 735-758
- [67] Surender, G.D.; Fotou, G.P.; Pratsinis, S.E.: **Titania-Based Aqueous Phase Photocatalytic Remediation Processes: Strategies for Enhancement of Quantum Efficiencies** *Trends in Chem. Eng.* 4 (1998), S. 145-159
- [68] Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W.: **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis** *Chem. Rev.* 95 (1995), S. 69-96
- [69] Serpone, N.; Lawless, D.; Khairutdinov, R.: **Subnanosecond Relaxation Dynamics in TiO₂ Colloidal Sols (Particle Sizes $R_p = 1.0\text{-}13.4\text{ nm}$). Relevance to Heterogeneous Photocatalysis** *J. Phys. Chem.* 99 (1995), S. 16655-16661

[70] Rajeshwar, K.: **Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution** *Chemistry & Industry* (1996), S. 454-458

[71] Papp, J.; Shen, H.S.; Kershaw, R.; Dwight, K.; Wold, A.: **Titanium(IV) Oxide Photocatalysts with Palladium** *Chem. Mater.* 5 (1993), S. 284-288

[72] Fang, J.H.; Wu, J.W.; Su, L.Y. Zhang, X.Y.; Lu, Z.H.: **Modification of TiO₂ Microporous Electrode with Quantum-Sized FeS₂ Particles** *Chemistry Letters* (1997), S. 149-150

[73] Sakata, Y.; Hirata, Y.; Miyahara, K.; Imamura, H.; Tsuchiya, S.: **Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide loaded with Cerium Oxide** *Chemistry Letters* (1993), S. 391-394

[74] Schiavello, M.: **Some Working Principles of Heterogeneous Photocatalysis by Semiconductors** *Electrochimica Acta* 38 (1993), S. 11-14

[75] Dunn, W.W.; Aikawa, Y.; Bard, A.J.: **Characterization of Particulate Titanium Dioxide Photocatalysts by Photoelectrophoretic and Electrochemical Measurements** *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981), S. 3456-3459

[76] Jardim, W.F.; Moraes, S.G.; Takiyama, M.M.K.: **Photocatalytic Degradation of Aromatic Chlorinated Compounds using TiO₂: Toxicity of Intermediates** *Wat. Res.* 31 (1997), S. 1728-1732

[77] Vinodgopal, K.; Stafford, U.; Gray, K.A.; Kamat, P.V.: **Electrochemically Assisted Photocatalysis. 2. The Role of Oxygen and Reaction Intermediates in the Degradation of 4-Chlorophenol on Immobilized TiO₂ Particulate Films** *J. Phys. Chem.* 98 (1994), S. 6797-6803

[78] Al-Ekabi, H.; Serpone, N.; Pelizzetti, E.; Minero, C.; Fox, M.A.; Draper, R.B.: **Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 2. TiO₂-Mediated Degradation of 4-Chlorophenol Alone and in a Three-Component Mixture of 4-Chlorophenol, 2,4-Dichlorophenol, and 2,4,5-Trichlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media** *Langmuir* 5 (1989), S. 250-255

[79] Chen, H.Y.; Zahraa, O.; Bouchy, M.; Thomas, F.; Bottero, J.Y.: **Adsorption Properties of TiO₂ Related to the Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 85 (1995), S. 179-186

[80] Chen, L.C.; Chou, T.C.: **Kinetics of Photodecolorization of Methyl Orange Using Titanium Dioxide as Catalyst** *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993), S. 1520-1527

- [81] Höne, H.J.; Reich, H.; Wagner, H.B.: **Photokatalytischer Abbau von Abwasserinhaltsstoffen mit Titandioxid und Wasserstoffperoxid** *Chem.-Ing.-Tech.* 65 (1993), S. 1050-1051
- [82] O'Shea, K.E.; Cardona, C.: **The Reactivity of Phenol in Irradiated Aqueous Suspensions of TiO₂. Mechanistic Changes as a Function of Solution pH** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 91 (1995), S. 67-72
- [83] Alfano, O.M.; Negro, A.C.; Cabrera, M.I.; Cassano, A.E.: **Scattering Effects Produced by Inert Particles in Photochemical Reactors. 1. Model and Experimental Verification** *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995), S. 488-499
- [84] Kavan, L.; O'Regan, B.; Kay, A.; Grätzel, M.: **Preparation of TiO₂ (Anatase) Films on Electrodes by Anodic Oxidative Hydrolysis of TiCl₃** *J. Electroanal. Chem.* 346 (1993), S. 291-307
- [85] Sasaki, T.; Nakano, S.; Yamauchi, S.; Watanabe, M.: **Fabrication of Titanium Dioxide Thin Flakes and Their Porous Aggregate** *Chem. Mater.* 9 (1997), S. 602-608
- [86] Chester, G.; Anderson, M.; Read, H.; Esplugas, S.: **A Jacketed Annular Membrane Photocatalytic Reactor for Wastewater Treatment: Degradation of Formic Acid and Atrazine** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 71 (1993), S. 291-297
- [87] Boschloo, G.K.; Goossens, A.; Schoonman, J.: **Photoelectrochemical Study of Thin Anatase TiO₂ Films Prepared by Metallorganic Chemical Vapor Deposition** *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), S. 1311-1317
- [88] Maruyama, T.; Arai, S.: **Titanium Dioxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition** *Solar Energy Mat. and Solar Cells* 26 (1992), S. 323-329
- [89] Weinberger, B.R.; Garber, R.B.: **Titanium Dioxide Photocatalysts produced by Reactive Magnetron Sputtering** *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995), S. 2409-2411
- [90] Ben Amor, S.; Baud, G.; Besse, J.P.; Jacquet, M.: **Elaboration and Characterization of Titania Coatings** *Thin Solid Films* 293 (1997), S. 163-169
- [91] Tennakone, K.; Tilakaratne, C.T.K.; Kotegoda, I.R.M.: **Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water with TiO₂ Supported on Polythene Films** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 87 (1995), S. 177-179

[92] Peill, N.J.; Hoffmann, M.R.: **Development and Optimization of a TiO₂-Coated Fiber-Optic Cable Reactor: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorphenol** *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), S. 2974-2981

[93] Vinodgopal, K.; Hotchandani, S.; Kamat, P.V.: **Electrochemically Assisted Photocatalysis. TiO₂ Particulate Film Electrodes for Photocatalytic Degradation of 4-Chlorphenol** *J. Phys. Chem.* 97 (1993), S. 9040-9044

[94] Ul Haque, I.; Rusling, J.F.: **Photodegradation of 4-Chlorphenol to Carbon Dioxide and HCl using High Surface Area Titanium Dioxide Anodes** *Chemosphere* 26 (1993), S. 1301-1309

[95] Sczechowski, J.G.; Koval, C.A.; Noble, R.D.: **Evidence of Critical Illumination and Dark Recovery Times for Increasing the Photoefficiency of Aqueous Heterogeneous Photocatalysis** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 74 (1993), S. 273-278

[96] Sczechowski, J.G.; Koval, C.A.; Noble, R.D.: **A Taylor Vortex Reactor for Heterogeneous Photocatalysis** *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995), S. 3163-3173

[97] Matthews, R.W.; McEvoy, S.R.: **Destruction of Phenol in Water with Sun, Sand, and Photocatalysis** *Solar Energy* 49 (1992), S. 507-513

[98] Jakobs, D.: **Stofftransport durch Nanofiltrationsmembranen unter Berücksichtigung von Biofilmen** Aachen: Shaker Verlag (2001)

[99] Guha, A.K.; Shanbhag, P.V.; Sirkar, K.K.; Vaccari, D.A.; Trivedi, D.H.: **Multiphase Ozonolysis of Organics in Wastewater by a Novel Membrane Reactor** *AIChE Journal* 41 (1995), S. 1998-2012

[100] Lüdtke, K.: **Herstellung und Charakterisierung katalytischer Membranen für die Nitratreduktion** Dissertation TU Hamburg-Harburg (1997)

[101] Loeb, S.; Sourirajan, S.: **Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane** U.S. Patent 3,133,132 (1964)

[102] Molinari, R.; Mungari, M.; Drioli, E.; Di Paola, A.; Loddo, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M.: **Study on a Photocatalytic Membrane Reactor for Water Purification** *Catalysis Today* 55 (2000), S. 71-78

[103] Metzing, P.; Klose, G.; Voigtländer, W.: **Ein elektrolytisches Verfahren zur Reinigung gewerblicher und industrieller Abwässer** *WasserAbwasser Praxis* 5 (1993), Sonderdruck

[104] Parker, S.; Kulicke, W.M.; Böhm, N.; Kötz, J.; Jaeger, W.: **Flockung und Entwässerung von Klärschlamm mit Hilfe von Polyelektrolyten** *Angew. Makromol. Chem.* 250 (1997), S. 15-30

[105] Ødegaard, H.: **Optimization of Flocculation/Flotation in Chemical Wastewater Treatment** *Wat. Sci. Tech.* 31 (1995), S. 73-82

[106] Bunker, D.Q.Jr.; Edzwald, J.K.; Dahlquist, J.; Gillberg, L.: **Pretreatment Considerations for Dissolved Air Flotation: Water Type, Coagulants and Flocculation** *Wat. Sci. Tech.* 31 (1995), S. 63-71

[107] Hahn, H.H.: **Wassertechnologie** Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag (1987)

[108] Nunes, S.P.; Peinemann, K.V. (Eds.): **Membrane Technology in the Chemical Industry** Weinheim: Wiley-VCH Verlag (2001)

[109] Bideau, M.; Claudel, B.; Dubien, C.; Faure, L.; Kazouan, H.: **On the „Immobilization“ of Titanium Dioxide in the Photocatalytic Oxidation of Spent Waters** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 91 (1995), S. 137-144

[110] Kormann, C.; Bahnemann, D.W.; Hoffmann, M.R.: **Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions** *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991), S. 494-500

[111] Heberer, T.; Stan, H.-J.: **Arzneimittelrückstände in aquatischen Systemen**. *Wasser und Boden* 50 (1998), S. 20-25

[112] Hirsch, R.; Ternes, T.; Haberer, K.; Kratz, K.L.: **Nachweis von Beta-blockern und Bronchospasmolytika in der aquatischen Welt**. *Vom Wasser* 87 (1996), S. 263-274

[113] Kröger, M.: **Bilanzierung eines kombinierten biologisch-chemischen Abbaus von ¹⁴C-2,4,6-Trinitrotoluol (TNT)** *Dissertation Universität Paderborn* (2002)

[114] Kleine, J.; Peinemann, K.V.; Schuster, C.; Warnecke, H.J.: **Multifunctional System for Treatment of Wastewaters from Adhesive-Producing Industries: Separation of Solids and Oxidation of Dissolved Pollutants Using Dotted Microfiltration Membranes** *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002), S. 1661-1664