

Name der Forschungsstelle(n)

10596 Fst.1 /
AiF-Vorhaben-Nr. / GAG

01.01.1996 bis 31.12.1997
Bewilligungszeitraum

Schlußbericht für den Zeitraum : 01.01.1996 bis 31.12.1997

Forschungsthema :

Optimierung von UV-Oxidationsreaktoren durch Einsatz
von Photokatalysatoren

Oberhausen, 09.03.1998

Ort, Datum



Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Dokumentationsblatt

Verein zur Förderung
der Umwelttechnologie und Umwelt-
analytik e.V.
c/o IUTA

Bliersheimer Straße 60; 47229 Duisburg

10596 BSt.1 /

AiF-Mitgliedsvereinigung (MV)

AiF- Vorhaben-Nr. / GAG

Wirtschaftszweig (WZ)

01.01.1996 bis 31.12.1997
Bewilligungszeitraum

Aktenzeichen der MV

384.850,00 DM
Gesamtzuwendung

Forschungsstelle(n) : Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-,
Energietechnik UMSICHT
Osterfelder Straße 3
46047 Oberhausen

Forschungsthema : Optimierung von UV-Oxidationsreaktoren durch
Einsatz von Photokatalysatoren

Erzielte Ergebnisse und deren Anwendungsmöglichkeiten :

Ziel des durchgeführten Forschungsvorhabens war es, ein UV-Oxidationsverfahren auf Basis von Quecksilberniederdruckstrahlern (ND-Strahlern) unter Nutzung der photokatalytischen Wirkung von TiO_2 zu entwickeln und einen Effizienzvergleich des optimierten Verfahrens mit der konventionellen Variante auf Basis von Quecksilbermitteldruckstrahlern (MD-Strahlern) durchzuführen. Hierzu wurden im Rahmen von Voruntersuchungen zunächst verfahrenstechnische Grundlagen und Vorgehensweisen zur Erzeugung beständiger TiO_2 -Coatings auf Oberflächen aus Borosilikatglas nach dem Sol-Gel-Verfahren erarbeitet.

Zur Untersuchung der Effektivität der basierend auf den Voruntersuchungen hergestellten Coatings unter UV-C-Bestrahlung wurde eine Versuchsanlage entwickelt, in der für den Einsatz verschiedener ND-Strahler unterschiedliche Reaktorgeometrien (Rohrreaktor, Fallfilmreaktoren unterschiedlicher Innendurchmesser) realisiert worden sind. Durch vergleichende Untersuchung des Abbauverhaltens von 2-Chlorphenol (CP) als Modellschadstoff in wässriger Lösung mit und ohne H_2O_2 sind die reaktionsbeschleunigenden Effekte von TiO_2 in Abhängigkeit von den Reaktions- bzw. Bestrahlungsbedingungen (Strahlungsquelle, Reaktortyp und -geometrie sowie H_2O_2 -Konzentration) untersucht worden. Hierbei zeigt sich, daß TiO_2 je nach Reaktionsbedingungen sowohl zu einer Beschleunigung als auch zu einer Behinderung der Schadstoffabbaureaktionen führen kann. Für die Nutzung von TiO_2 zur UV-C-Oxidation mit H_2O_2 ist es erforderlich, den Katalysator außerhalb des Einflusses des Strahlungsanteils bei 185 nm der verwendeten UV-Strahler anzuordnen. Hierbei kommen Systeme in Frage, bei denen die erforderliche H_2O_2 -Dosis unterhalb von 0,5 mmol/l liegt, das entspricht dem nach der Trinkwasserverordnung zulässigen H_2O_2 -Dosis-Bereich für den Einsatz von H_2O_2 in der Trinkwasseraufbereitung. Aufgrund der vollständigeren Strahlungsausnutzung erscheint insbesondere die Rohrreaktor-Konzeption derzeit als energetisch effizientere Alternative.

In einer zweiten Stufe der Untersuchungen sind am praxisrelevanten Beispiel der Behandlung eines mit EDTA kontaminierten Rohwassers (Uferfiltrat) zur Trinkwassererzeugung die Energieeinsparungspotentiale der Variante H_2O_2 /UV-C bei Unterstützung durch immobilisiertes TiO_2 im Rohrreaktor untersucht worden (0,3 mmol/l H_2O_2). Die Ergebnisse zur EDTA-Eliminierung im Rohrreaktor der entwickelten Versuchsanlage unter Verwendung von ND-Strahlern zeigen, daß bei Verwendung von Strahlern des Typs NIQ der für konventionelle MD-Strahler zu erwartende Energiebedarf überschlägig um 50%, durch zusätzliche Verwendung von TiO_2 um etwa 70% reduziert werden kann. Dies würde zu einer Verminderung der Betriebskosten der UV-C-Oxidation in ähnlicher Höhe führen.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht

Ziel des durchgeführten Forschungsvorhabens war es, ein UV-Oxidationsverfahren auf Basis von Quecksilberniederdruckstrahlern (ND-Strahlern) unter Nutzung der photokatalytischen Wirkung von TiO_2 zu entwickeln und einen Effizienzvergleich des optimierten Verfahrens mit der konventionellen Variante auf Basis von Quecksilbermitteldruckstrahlern (MD-Strahlern) durchzuführen. Hierzu wurden im Rahmen von Voruntersuchungen zunächst verfahrenstechnische Grundlagen und Vorgehensweisen zur Erzeugung beständiger TiO_2 -Coatings auf Oberflächen aus Borosilikatglas nach dem Sol-Gel-Verfahren erarbeitet.

Zur Untersuchung der Effektivität der basierend auf den Voruntersuchungen hergestellten Coatings unter UV-C-Bestrahlung wurde eine Versuchsanlage entwickelt, in der für den Einsatz verschiedener ND-Strahler unterschiedliche Reaktorgeometrien (Rohrreaktor, Fallfilmreaktoren unterschiedlicher Innendurchmesser) realisiert worden sind. Durch vergleichende Untersuchung des Abbauverhaltens von 2-Chlorphenol (CP) als Modell-schadstoff in wässriger Lösung mit und ohne H_2O_2 sind die reaktionsbeschleunigenden Effekte von TiO_2 in Abhängigkeit von den Reaktions- bzw. Bestrahlungsbedingungen (Strahlungsquelle, Reaktortyp und -geometrie sowie H_2O_2 -Konzentration) untersucht worden. Hierbei zeigt sich, daß TiO_2 je nach Reaktionsbedingungen sowohl zu einer Beschleunigung als auch zu einer Behinderung der Schadstoffabbaureaktionen führen kann. Für die Nutzung von TiO_2 zur UV-C-Oxidation mit H_2O_2 ist es erforderlich, den Katalysator außerhalb des Einflusses des Strahlungsanteils bei 185 nm der verwendeten UV-Strahler anzuordnen. Hierbei kommen Systeme in Frage, bei denen die erforderliche H_2O_2 -Dosis unterhalb von 0,5 mmol/l liegt, das entspricht dem nach der Trinkwasserverordnung zulässigen H_2O_2 -Dosis-Bereich für den Einsatz von H_2O_2 in der Trinkwasseraufbereitung. Aufgrund der vollständigeren Strahlungsausnutzung erscheint insbesondere die Rohrreaktorkonzeption derzeit als energetisch effizientere Alternative.

In einer zweiten Stufe der Untersuchungen sind am praxisrelevanten Beispiel der Behandlung eines mit EDTA kontaminierten Rohwassers (Uferfiltrat) zur Trinkwassererzeugung die Energieeinsparungspotentiale der Variante H_2O_2 /UV-C bei Unterstützung durch immobilisiertes TiO_2 im Rohrreaktor untersucht worden (0,3 mmol/l H_2O_2). Die Ergebnisse zur EDTA-Eliminierung im Rohrreaktor der entwickelten Versuchsanlage unter Verwendung von *ND-Strahlern* zeigen, daß bei Verwendung von Strahlern des Typs NIQ der für konventionelle MD-Strahler zu erwartende Energiebedarf überschlägig um 50%, durch zusätzliche Verwendung von TiO_2 um etwa 70% reduziert werden kann. Dies würde zu einer Verminderung der Betriebskosten der UV-C-Oxidation in ähnlicher Höhe führen.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht

Sachbericht:	Optimierung von UV-Oxidationsreaktoren durch Einsatz von Photokatalysatoren
AiF-Vorhaben-Nr.:	10569 FSt.1
Bewilligungszeitraum:	01.01.1996 - 31.12.1997

Zusammenfassung

Zur Eliminierung persistenter, biologisch wenig abbaubarer organischer Störstoffe ist die $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ -Oxidation als elegantes, rückstandsfrei arbeitendes Verfahren bekannt. Die Betriebskosten und somit naturgemäß auch die Konkurrenzfähigkeit des Verfahrens sind jedoch in der Regel erheblich an den Energiebedarf der UV-Strahler bzw. die Oxidationsmittelkosten gebunden.

Eine Optimierung des $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ -Prozesses durch Absenkung des Energiebedarfs kann unter bestimmten Bedingungen durch Ausnutzung der photokatalytischen Wirkung von TiO_2 erreicht werden. Bei UV-A-Bestrahlung ist die katalytische Wirkung von TiO_2 mit oder ohne H_2O_2 bereits unter Gesichtspunkten solarer Wasseraufbereitung nachgewiesen worden; hierbei ist TiO_2 vielfach im zu behandelnden Wasser suspendiert worden. Unklar war bisher jedoch die Eignung des kombinierten Einsatzes von UV-C-Strahlung und TiO_2 mit oder ohne H_2O_2 . Als wesentliche Einflußparameter waren die Art der Strahlungsquelle sowie die Reaktorgeometrie zu erwarten.

Basierend auf den Erfahrungen früherer Arbeiten erschien im Gegensatz zu den konventionell verwendeten Quecksilbermitteldruckstrahlern (MD-Strahlern) der Einsatz von Quecksilberniederdruckstrahlern (ND-Strahlern) aussichtsreich. Ziel des Forschungsvorhabens war es daher, ein UV-Oxidationsverfahren auf Basis von ND-Strahlern unter Nutzung der photokatalytischen Wirkung von TiO_2 zu entwickeln und einen Effizienzvergleich des optimierten Verfahrens mit der konventionellen Variante auf Basis von MD-Strahlern durchzuführen.

Um die Rückgewinnungs- und Abtrennproblematik bei suspendiertem TiO_2 (Primärpartikeldurchmesser: 30 nm) zu vermeiden, wäre der Einsatz von Festbettkatalysatoren erheblich eleganter. Im Rahmen von Voruntersuchungen sind zunächst verfahrenstechnische Grundlagen und Vorgehensweisen zur Erzeugung beständiger TiO_2 -Beschichtungen auf Oberflächen aus Borosilikatglas nach dem Sol-Gel-Verfahren erarbeitet worden. Die Beschichtung erfolgte da-

bei in der Weise, daß die Gläser in ein mit dem Sol gefülltes Tauchgefäß eingesetzt wurden und das Sol mit definierter Oberflächenspiegelsinkgeschwindigkeit (OSG) abgepumpt wurde. Anschließend wurde die mit dem Sol benetzte Oberfläche einer Wärmebehandlung zur gezielten Erzeugung von TiO₂-Coatings in der Anatas-Modifikation unterzogen.

Zur Herstellung der Sole wurde ein Mehrstoffsystem bestehend aus den Komponenten Tetraisopropyltitanat (IPT), Ethanol, Wasser und Salpetersäure verwendet. Die Untersuchung der Langzeitstabilität der Sole zeigt, daß das System - je nach Zusammensetzung nach ggf. mehreren Tagen oder Wochen - zur für die Durchführung der Beschichtung unerwünschten Gel-Bildung sowie zur Bildung von Ausfällungen neigt. Es konnte gezeigt werden, daß bei Betrachtung des Systems als quasiternäres System der Komponenten IPT, H₂O und Ethanol bei konstantem HNO₃/IPT-Verhältnis von 0,3 ein Gutbereich mit langzeitstabilen Solen existiert. Dieser liegt bei H₂O/IPT-Verhältnissen unterhalb von 0,6; die untersuchte Obergrenze beträgt 25 % (mol/mol) IPT. Innerhalb des Gutbereichs kann die Viskosität der Sole in Abhängigkeit von ihrem molaren IPT-Anteil korreliert werden. Die Untersuchung des Benetzungsvorgangs von Borosilikatgläsern zeigt, daß je nach IPT-Gehalt der Sole eine kritische OSG existiert, unterhalb der nach anschließender Temperaturbehandlung (Aufheizen auf zunächst 425°C bei 3°C/min) haftfeste, homogene TiO₂-Beschichtungen erzeugt werden können; oberhalb der kritischen OSG lösen sich die Beschichtungen vom Träger ab. Im Hinblick auf eine Steigerung der mechanischen und chemischen Beständigkeit wurde für die untersuchten Sole die Erhöhung der Endtemperatur des Aufheizvorgangs auf 500°C als optimal identifiziert. Die erhöhte Stabilität der Coatings ist hierbei wahrscheinlich auf einen erhöhten Anteil der kovalenten Bindungen zur Silicatoberfläche zurückzuführen.

Zur Untersuchung der Effektivität der Coatings unter UV-C-Bestrahlung wurde eine Versuchsanlage entwickelt und als Eigenbau gefertigt, in der für den Einsatz verschiedener Quecksilberniederdruckstrahler unterschiedliche Reaktor-geometrien realisiert worden sind. Durch vergleichende Untersuchung des Abbauverhaltens von 2-Chlorphenol (CP) als Modellschadstoff in wäßriger Lösung mit und ohne H₂O₂ sind die reaktionsbeschleunigenden Effekte in Abhängigkeit von den Reaktions- bzw. Bestrahlungsbedingungen (Strahlungsquelle, Reaktortyp und -geometrie sowie H₂O₂-Konzentration) untersucht worden. Die Ergebnisse wurden basierend auf einer mathematischen Abbildung des Verweilzeitverhaltens der eingesetzten Apparatur unter Verwendung von Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen 1. Ordnung ausgewertet und vor dem Hintergrund der aus der Literatur zu erwartenden Reaktionsvorgänge diskutiert. Hierbei zeigt sich, daß TiO₂ je nach Reaktionsbedingungen sowohl zu einer Beschleunigung als auch zu einer Behinderung der Schadstoffabbaureaktionen führen kann.

Um die Effizienz der hergestellten TiO₂-Coatings zu untersuchen, wurden ND-Strahler unterschiedlicher Typen bei gleicher Anschlußleistung und Bauart ver-

wendet; die Strahlungsemission erfolgt beim Strahler des Typs NNI ausschließlich bei 254 nm, beim Strahler vom Typ NIQ bei 254 nm sowie zusätzlich bei 185 nm. Hierbei wurden unterschiedliche Reaktortypen (ein Rohrreaktor sowie Fallfilmreaktoren unterschiedlicher Innendurchmesser) mit verschiedenen Fluidschichtdicken zwischen Strahlungsquelle und Katalysator betrachtet. Bei den verwendeten Fallfilmreaktoren wurde ggf. die gesamte Filmströmung durch den Strahlungsanteil bei 185 nm beeinflusst. Dagegen wurde beim Rohrreaktor der Strahlungsanteil bei 185 nm in einer schmalen Zone um die UV-Strahler absorbiert, der Katalysator wurde somit nur durch den Strahlungsanteil der Wellenlänge 254 nm beeinflusst.

In Abwesenheit von H_2O_2 kommt es unter allen eingestellten Reaktionsbedingungen zu einer deutlichen Beschleunigung der Schadstoffeliminierung in Anwesenheit von immobilisiertem TiO_2 . In Gegenwart von H_2O_2 kann je nach Reaktionsbedingungen und Reaktionssystem sowohl eine Unterstützung der Schadstoffeliminierung als auch eine Verzögerung beobachtet werden.

Als ungünstig erweisen sich grundsätzlich Bedingungen, bei denen vergleichsweise hohe Hydroxylradikalkonzentrationen in der an TiO_2 grenzenden Kernströmungszone erzeugt werden. Dies kann sowohl durch Einwirkung des Strahlungsanteils bei 185 nm des Strahlers NIQ bereits bei geringsten H_2O_2 -Konzentrationen (bereits bei H_2O_2 -Dosen von 0,15 mmol/l) als auch bei höheren H_2O_2 -Konzentrationen durch ausschließliche Einwirkung des Strahlungsanteils bei 254 nm auftreten (H_2O_2 -Dosen ≥ 1 mmol/l). Die Hauptursache ist darin zu sehen, daß in der Kernströmung aus H_2O_2 photolytisch gebildete Hydroxylradikale mit aus H_2O_2 an TiO_2 gebildeten Hydroxyl- und Hydroperoxylradikalen in Konkurrenz zum Schadstoffabbau ungenutzt zu H_2O_2 bzw. H_2O und O_2 reagieren. Somit wird dem Reaktionssystem insgesamt Oxidationsmittel entzogen; gleichzeitig wird die Selektivität der an TiO_2 gebildeten OH-Radikale in Bezug auf die Schadstoffeliminierung reduziert. Unter alleiniger Einwirkung von Strahlung der Wellenlänge 254 nm auf die an TiO_2 grenzende Kernströmungszone wird jedoch in allen betrachteten Reaktortypen bei H_2O_2 -Dosen unterhalb von 0,5 mmol/l eine Beschleunigung der Abbaureaktionen beobachtet; das entspricht dem zur Trinkwasseraufbereitung zulässigen Dosisbereich.

Aufgrund der vollständigeren Strahlungsausnutzung erscheint insbesondere der Rohrreaktor im Vergleich zum Fallfilmreaktor als energetisch effizientere Alternative. Bei beiden Strahlern werden an TiO_2 beim Rohrreaktor unter Verwendung sonst gleicher H_2O_2 -Konzentrationen und Systembedingungen die gleichen Schadstoffmengen umgesetzt. Aufgrund seines zusätzlichen Strahlungsanteils bei 185 nm, der einen verstärkten Schadstoffabbau in Strahlernähe induziert, ist der Strahlertyp NIQ effektiver als der Strahlertyp NNI. Die erreichbaren energetischen Einsparungen durch Verwendung von TiO_2 liegen beim betrachteten Modellwasser (CP) mit H_2O_2 -Konzentrationen zwischen 0,2 und

0,3 mmol/l beim Strahler NIQ bei etwa 10 %, beim Strahler NNI bei etwa 15 bis 25 %.

Bei der Nutzung von TiO_2 zur UV-C-Oxidation mit H_2O_2 ist es somit erforderlich, den Katalysator außerhalb des Einflußbereichs des Strahlungsanteils bei 185 nm anzuordnen. Hierbei kommen Systeme in Frage, bei denen die erforderliche H_2O_2 -Dosis unterhalb von 0,5 mmol/l liegt, das entspricht dem nach der Trinkwasserverordnung zulässigen H_2O_2 -Dosis-Bereich für den Einsatz von H_2O_2 in der Trinkwasseraufbereitung.

In einer zweiten Stufe der Untersuchungen sind am praxisrelevanten Beispiel der Behandlung eines mit EDTA kontaminierten Rohwassers (Uferfiltrat) zur Trinkwassererzeugung die Energieeinsparungspotentiale der Variante H_2O_2 /UV-C bei Unterstützung durch immobilisiertes TiO_2 im Rohrreaktor untersucht worden. Dem Forschungsprojekt vorangegangene Untersuchungen zeigen, daß der unter realen Bedingungen zu erwartende Energiebedarf der UV-Strahler einer konventionellen H_2O_2 /UV-C-Oxidation unter Verwendung von *MD-Strahlern* bei etwa $1,5 \text{ kWh/m}^3$ ($D_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 10 \text{ mg/l}$) liegt.

Die Ergebnisse zur EDTA-Eliminierung im Rohrreaktor der entwickelten Versuchsanlage weisen darauf hin, daß bei Verwendung von *ND-Strahlern* des Typs NIQ der für konventionelle MD-Strahler zu erwartende Energiebedarf überschlägig um 50%, durch zusätzliche Verwendung von TiO_2 sogar um etwa 70% reduziert werden kann. Dies würde zu einer Reduzierung der Betriebskosten der UV-C-Oxidation in ähnlicher Größenordnung führen.

Veröffentlichungen

- [1, 2] UMSICHT Tätigkeitsbericht (1996, 1997)
- [3] Fandrich, R.; Kümmel, R.; Hagen, K.; Tonn, H.; Allendorf, A.: *Experimentelle Bewertung oxidativer Verfahren zur Entfernung von EDTA aus Uferfiltraten bei der Trinkwasseraufbereitung*, gwf-Wasser/Abwasser 139 (1998), im Druck

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung und Entwicklung	4
2.1	Photochemie und UV-Strahlung	4
2.2	Reaktionsmechanistische Grundlagen	7
2.2.1	Hydroxylradikale	7
2.2.2	H ₂ O ₂ /UV-Oxidation	9
2.2.3	TiO ₂ /UV-Oxidation	12
2.2.4	Technische Strahlungsquellen und Einfluß auf die UV-Oxidation	15
2.3	Abbauverhalten der untersuchten Schadstoffkomponenten	18
2.3.1	2-Chlorphenol	18
2.3.2	Ethylendiamintetraessigsäure	19
2.4	Immobilisierung von TiO ₂	20
2.5	Strömungsmechanische Grundlagen	23
3	Experimentelle Vorgehensweise	26
3.1	Voruntersuchungen zur TiO ₂ -Immobilisierung	26
3.2	Versuchseinrichtungen zur Untersuchung der Effektivität des Katalysators	28
3.3	Hauptuntersuchungen	32
3.3.1	CP-Abbau (Modellwasser)	32
3.3.2	EDTA-Abbau (Rohwasser)	35
3.3.3	Analytik	36
4	Kinetische Auswertung	39
5	Ergebnisse	45
5.1	Voruntersuchungen zur TiO ₂ -Immobilisierung	45
5.2	CP-Abbau (Modellwasser) bei Variation der Reaktionsbedingungen	51
5.2.1	Fallfilmreaktoren	51
5.2.2	Rohrreaktor	62

5.3	EDTA-Eliminierung (Rohwasser) zur Trinkwasseraufbereitung	68
6	Symbolverzeichnis	72
7	Literaturverzeichnis	75

Anhänge		A-1
A.1	Zwischenprodukte der EDTA-Oxidation durch $H_2O_2/UV-C$	A-2
A.2	Anhang zu Kapitel 5 - Ergebnisse	A-3

1 Problemstellung und Zielsetzung

Zur Behandlung von Wässern, die in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen mit toxischen oder persistenten Verbindungen (z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), polycyclische Aromaten (PAH), Cyanide u.a.) belastet sind, ist die erst in jüngerer Zeit in der Wasseraufbereitungstechnik etablierte Anwendung der UV-Oxidation eine vielversprechende Verfahrensalternative. Bestrahlung mit ultraviolettem Licht führt in Gegenwart von Oxidationsmitteln (Wasserstoffperoxid, Sauerstoff, ggf. Ozon) zur Bildung von Hydroxyl- bzw. Hydroperoxyradikalen. Die gebildeten Radikale sind in der Lage, organische Verbindungen oxidativ zu spalten und im Idealfall zu Kohlendioxid und Wasser bzw. bei Anwesenheit chlorierter Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid, Chlorwasserstoff und Wasser, also zu grundsätzlich wenig umweltrelevanten Abbauprodukten, umzusetzen. Die Wirtschaftlichkeit der UV-Oxidation in bezug auf Energieverbrauch und Oxidationsmittelmenge muß jeweils für den einzelnen Anwendungsfall geprüft werden; sie ist in hohem Maße vom Energieverbrauch der UV-Strahler abhängig, so daß Maßnahmen zur Energieeinsparung durch Einsatz von Photokatalysatoren direkte Potentiale zur Steigerung der Kosteneffizienz darstellen und damit die Konkurrenzfähigkeit des Verfahrens erhöhen.

Halbleitermaterialien wie z.B. Titandioxid (TiO_2) werden seit einigen Jahren als Photokatalysatoren zur Unterstützung der UV-induzierten oxidativen Behandlung von Wässern, die mit organischen Substanzen kontaminiert sind, diskutiert. Bei Einwirkung von UV-Strahlung geeigneter Wellenlänge ($\lambda < 390 \text{ nm}$) ist TiO_2 in der Lage, die Bildung von stark oxidierenden Hydroxylradikalen ($E_{\text{H}}^{\circ}=2,81 \text{ Volt}$) aus milderer Oxidationsmitteln wie Sauerstoff ($E_{\text{H}}^{\circ}=1,23 \text{ Volt}$) oder Wasserstoffperoxid ($E_{\text{H}}^{\circ}=1,77 \text{ Volt}$) zu katalysieren.

In der Regel wurde bisher der Einsatz von TiO_2 bei Verwendung des natürlichen UV-A- bzw. UV-B-Anteils der Sonnenstrahlung bzw. bei Verwendung künstlich erzeugter UV-A- bzw. UV-B-Strahlung ($280 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$) untersucht. Bei der Umsetzung dieser Variante der UV-Oxidation wurde bisher der großtechnische Maßstab noch nicht erreicht. Etabliert haben sich dagegen UV-Oxidationsverfahren auf Basis der im Vergleich zur UV-A- bzw. UV-B-Strahlung höherenergetischen UV-C-Strahlung. Als Oxidationsmittelzusatz wird vielfach Wasserstoffperoxid genutzt.

Es ist belegt, daß TiO_2 UV-Strahlung nicht nur im UV-A- und UV-B-Bereich, sondern gleichfalls im UV-C-Bereich absorbiert und somit hinsichtlich seiner katalysierenden Eigenschaften auch durch UV-C-Strahlung aktiviert werden kann [form71]. Unklar war jedoch bisher, ob und unter welchen Bestrahlungs-

bedingungen die katalytische Wirkung von TiO_2 hinreichend ausgeprägt ist, um es als zusätzlichen Katalysator bei der UV-Oxidation auf Basis von Quecksilberstrahlern bei Nutzung des UV-C-Anteils des Quecksilberspektrums wirtschaftlich einzusetzen. Insbesondere zur Vermeidung der Abtrennproblematik bei Verwendung von suspendiertem TiO_2 ist die Verwendung eines Katalysators mit immobilisierter Konfektionierung vorteilhaft. Um eine Bewertung der Einsatzmöglichkeiten vornehmen zu können, sollte die Effizienz von auf Trägermaterialien fixiertem TiO_2 unter UV-C-Bestrahlung untersucht und charakterisiert werden; zur Herstellung der Katalysatoren erschien aus Gründen der mechanischen und chemischen Beständigkeit in besonderem Maße die Sol-Gel-Technik bei Verwendung von Glasoberflächen geeignet.

Das Ziel des Forschungsprojekts war es, ein UV-Oxidationsverfahren auf Basis von Quecksilberniederdruckstrahlern unter Nutzung der katalytischen Wirkung von TiO_2 und Verwendung des Oxidationsmittels Wasserstoffperoxid zu entwickeln und zu optimieren sowie einen Effizienzvergleich des optimierten Verfahrens mit dem üblichen Konzept auf Basis von Quecksilbermitteldruckstrahlern durchzuführen. Hierzu waren zunächst Voruntersuchungen zur Optimierung von Rezepturen und verfahrenstechnischen Vorgehensweisen zur Immobilisierung von TiO_2 nach dem Sol-Gel-Verfahren erforderlich.

Zur Untersuchung und Optimierung geeigneter Reaktions- und Betriebsbedingungen (Reaktorgeometrie, Schadstoffgehalte, Oxidationsmitteldosen) sollte ein UV-Reaktorsystem auf Basis von Niederdruckstrahlern, bestehend aus drei Fallfilmreaktoren unterschiedlicher Innendurchmesser sowie einem Rohrreaktor, entwickelt und als Eigenbau gefertigt werden.

Zur Charakterisierung der Effizienz des Katalysators, zur Optimierung der Reaktionsbedingungen sowie zur Identifizierung geeigneter Einsatzmöglichkeiten des Verfahrens wurde zunächst mit Modellwässern gearbeitet, die mit der Schadstoffkomponente 2-Chlorphenol (CP) versetzt wurden. Im Hinblick auf die praktische Anwendung konnten aus den Optimierungsarbeiten Chancen des Verfahrens u.a. in der Trinkwasseraufbereitung am Beispiel der EDTA-Eliminierung aus Rohwasser abgeleitet werden.

Der Chelatbildner EDTA wird heute mit Methoden moderner Analytik in einer Vielzahl deutscher Fließgewässer nachgewiesen. Während das DVGW-Arbeitsblatt W251 Fließgewässer, die mit EDTA-Konzentrationen von maximal 5 - 10 $\mu\text{g/l}$ belastet sind, als für die Trinkwasserversorgung geeignet bewertet [dvg96], wird diese Qualität vielerorts nicht erreicht [bra88, lin82, fri89]. Herkömmliche Aufbereitungsprozesse sind zum Teil überfordert, die EDTA-Belastung der Rohwässer zu reduzieren [klo94].

So kann z.B. Main-Uferfiltrat, das aus Brunnen des Pumpwerks Staustufe Griesheim der Stadtwerke Frankfurt am Main GmbH entnommen wird, neben

der üblichen Hintergrundmatrix anorganischer und organischer Komponenten EDTA-Konzentrationen bis 40 µg/l enthalten. Der vorhandene konventionelle Aufbereitungsprozeß (Belüftung, KMnO_4 -Oxidation, Flockungsfiltration, Adsorption an körniger Aktivkohle und - bei Bedarf - abschließende Desinfektion mit Chlor) ist nicht geeignet, die EDTA-Belastung des Rohwassers zufriedenstellend abzusenkern, so daß hier eine zusätzliche Behandlung mit dem Ziel angestrebt wird, EDTA-Maximalkonzentrationen von 10 oder besser 5 µg/l im Trinkwasser sicher einzuhalten. Im Rahmen vorangegangener Arbeiten [fan98] konnte gezeigt werden, daß die $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ -Oxidation im Vergleich zu konkurrierenden Techniken (Ozonung bzw. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) aus Gründen der geringeren Neigung zur Bildung von Nebenprodukten (insbesondere Bromat) zu bevorzugen ist. Unter Anwendung der herkömmlichen UV-Oxidationstechnik wäre überschlägig mit einem spezifischen Energieverbrauch der UV-Strahler von 1,5 kWh/m³ bei der Variante $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ zu rechnen. Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten wurde unter Verwendung des Originalrohwassers zusätzlich die Konkurrenzfähigkeit des optimierten Prozesses unter Einsatz von TiO_2 untersucht, um die Sparpotentiale des Prozesses am praxisrelevanten Beispiel aufzuzeigen.

2 Stand der Forschung und Entwicklung

2.1 Photochemie und UV-Strahlung

Photochemische Reaktionen sind Reaktionen, bei denen Moleküle durch Absorption elektromagnetischer Strahlung geeigneter Wellenlängen energetisch angeregt werden. Derart angeregte Moleküle können dabei einerseits direkt in stabile Folgeprodukte (Ionen oder stabile Fragmente) zerfallen oder aber reaktive Zwischenprodukte in Form von Radikalen (z.B. homolytische Spaltung von Wasser in Wasserstoff- und Hydroxylradikale) bzw. Radikalionen bilden, die in Sekundärreaktionen ggf. mit anderen Komponenten weiterreagieren.

Die physikalischen Eigenschaften elektromagnetischer Strahlung können durch ein dualistisches Modell beschrieben werden; sie verfügt sowohl über klassische Eigenschaften von Wellen (z.B. Beugung, Brechung) als auch über korpuskulare Eigenschaften durch Existenz sog. Quanten oder Photonen. Entsprechend dem Wellenmodell wird elektromagnetische Strahlung durch die Wellenlänge λ bzw. die Frequenz ν charakterisiert; das Produkt aus Wellenlänge und Frequenz ergibt die Lichtgeschwindigkeit c .

$$\lambda \cdot \nu = c. \quad (2.1)$$

Gemäß dem Korpuskelmodell erfolgt die Charakterisierung elektromagnetischer Strahlung durch den Energiegehalt der Photonen nach der Planck'schen Beziehung:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda. \quad (2.2)$$

Die Konstante h bezeichnet hierbei das Planck'sche Wirkungsquantum ($h=6,63 \cdot 10^{-34} \text{Ws}^2$).

Nach dem *Grotthus-Draper'schen Gesetz* kann ausschließlich Strahlung, die von einem Molekül absorbiert worden ist, zu einer chemischen oder physikalischen Veränderung des Moleküls führen. Photonen sind im Prinzip energetisch in der Lage, chemische Bindungen photolytisch zu spalten, vorausgesetzt, daß ihre Energie die Bindungsenergie überschreitet. In Tabelle 2.1 werden die Bindungsenergien typischer Einfachbindungen der Wellenlänge derjenigen Strahlung gegenübergestellt, die nach der Planck'schen Beziehung der Bindungsenergie entspricht. Die Wahrscheinlichkeit, mit der Bindungsspaltung in einer chemischen Verbindung tatsächlich eintritt, ist zusätzlich vom molekularen Aufbau der jeweiligen Komponente abhängig.

Tabelle 2.1: Typische Bindungsenergien von Einfachbindungen im Vergleich zur Wellenlänge der entsprechenden Strahlung nach der Planck'schen Beziehung [sch93]

Bindung	Bindungsenergie: $E_b / [\text{kJ mol}^{-1}]$	Wellenlänge: $\lambda / [\text{nm}]$
O-H	465	257
H-H	436	274
C-H	415	288
N-H	390	307
C-O	360	332
C-C	348	344
C-Cl	339	353
Cl-Cl	243	492
Br-Br	193	620
O-O	146	820

Bei der Bestrahlung eines transparenten Mediums mit elektromagnetischer Strahlung wird im allgemeinen nicht die gesamte Strahlung absorbiert. Der das Medium durchdringende Anteil des einfallenden Strahlungsflusses P_0 wird im folgenden als P bezeichnet. Das Verhältnis zwischen der aus dem Medium austretenden Strahlung und der einfallenden Strahlung wird als *Transmissionsgrad* T bezeichnet, es gilt:

$$T = \frac{P}{P_0}. \quad (2.3)$$

Der Transmissionsgrad eines strahlungsabsorbierenden Mediums ist abhängig von der Wellenlänge des einfallenden Lichts sowie der Zusammensetzung des Mediums. Die Konzentrationsabhängigkeit des Transmissionsgrades einer reinen Substanz in Lösung wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz als Funktion der Schichtdicke beschrieben:

$$\log\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot d. \quad (2.4)$$

Hierbei wird ϵ als *molarer Extinktionskoeffizient* bezeichnet; d gibt die Schichtdicke der durchstrahlten Lösung an. Der Ausdruck

$$a(\lambda) = \frac{1}{d} \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.5)$$

heißt *spektraler Absorptionskoeffizient* (SAK), wobei der Term $\log(1/T)$ *dekadisches spektrales Absorptionsmaß* oder auch *dekadische Extinktion* genannt wird [din78]. Zur Beschreibung der Transmission mehrkomponentiger Lösungen kann die dekadische Extinktion des Gemisches durch Superposition der spektralen Absorptionskoeffizienten der reinen Einzelkomponenten angegeben werden. Für eine aus n Einzelkomponenten bestehende Lösung lautet das Lambert-Beer'sche Gesetz [bra91] somit:

$$\log\left(\frac{1}{T}\right) = (\epsilon_1 \cdot c_1 + \epsilon_2 \cdot c_2 + \dots + \epsilon_n \cdot c_n) \cdot d. \quad (2.6)$$

Zur Charakterisierung der Effizienz, mit der Quanten bestimmter Energie im Rahmen photochemischer Reaktionen beteiligt sind, wird üblicherweise die Photonenausbeute γ verwendet. Definitionsgemäß bezeichnet die Quantenausbeute das Verhältnis aus der Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktanten i einer photochemischen Reaktion und dem vom System absorbierten Photonenstrom P_{abs} monochromatischer Strahlung [bra91]. Es gilt:

$$\gamma = \frac{dn_i/dt}{P_{\text{abs}}}. \quad (2.7)$$

Der absorbierte Photonenstrom ergibt sich hierbei nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz zu

$$P_{\text{abs}} = P_0 \cdot (1 - 10^{-a(\lambda) \cdot d}). \quad (2.8)$$

Tabelle 2.2: Einteilung der UV-Strahlung [din82]

Bezeichnung der Strahlung	Wellenlänge / [nm]	Photonenenergie / [eV]
UV-A	315 - 380	3,9 - 3,3
UV-B	280 - 315	4,4 - 3,9**
UV-C	100 - 280	12,4 - 4,4

Zur Wasseraufbereitung ist insbesondere der Einsatz ultravioletter (UV-) Strahlung von besonderem Interesse. UV-Strahlung bezeichnet elektromagnetische Strahlung des Wellenlängenbereichs zwischen 100 und 380 nm. Hinsichtlich der photochemischen Wirkung von UV-Strahlung ist im allgemeinen eine Differenzierung des Wellenlängenbereichs der UV-Strahlung in UV-A-, UV-B- und UV-C-Strahlung (vgl. Tabelle 2.2) üblich.

2.2 Reaktionsmechanistische Grundlagen

Im folgenden werden die grundlegenden reaktionsmechanistischen Vorgänge der im Rahmen der Arbeiten betrachteten Oxidationsprozesse beim Abbau organischer Komponenten dargestellt, sofern sie für das Verständnis der Vorgänge erforderlich sind.

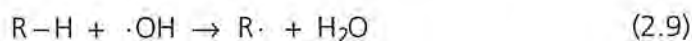
2.2.1 Hydroxylradikale

Den im Rahmen der Arbeiten betrachteten Prozessen ist gemein, daß ihre Effizienz vorrangig auf die Bildung von Hydroxylradikalen zurückzuführen ist. In Tabelle 2.3 sind die Oxidationspotentiale verschiedener, in der Umwelttechnik gebräuchlicher Oxidationsmittel aufgelistet. Hierbei wird deutlich, daß das Oxidationspotential des Hydroxylradikals oberhalb des Potentials klassischer Oxidantien wie Ozon, Wasserstoffperoxid oder Permanganat liegt; es wird nur leicht von dem des Fluors übertroffen.

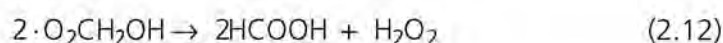
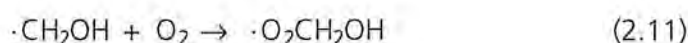
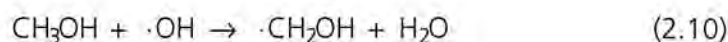
Tabelle 2.3: Standard-Elektrodenpotentiale von umwelttechnisch relevanten Oxidationsmittelsystemen in saurer Lösung nach Bard [bar85] ($a_{H^+} = 1$; 25°C)

Oxidans	Halbzellenreaktion	E_H^0 / [V]
Fluor	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	3,05
Hydroxylradikale	$\cdot OH + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,81
Atomarer Sauerstoff	$O(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,43
Ozon	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,07
Wasserstoffperoxid	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,76
Permanganat	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,70
Hydroperoxyradikale	$HO_2\cdot + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	1,44
Hypochlorige Säure	$HClO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	1,45
Chlor	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
Sauerstoff	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23

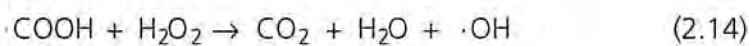
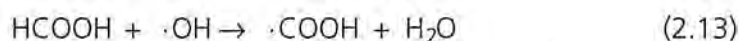
Im Detail sind die Reaktionen von Hydroxylradikalen mit organischen Komponenten in Anbetracht der Komplexität bis heute nur zum Teil aufgeklärt. Insbesondere bei gesättigten Kohlenwasserstoffen treten als Primär-Abbauschritt begünstigt *Wasserstoffabstraktionsreaktionen* nach Gleichung (2.9) auf [son95, leg93, don93a].



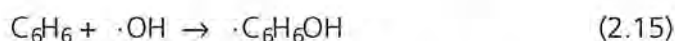
Unter Einfluß von Gelöst-Sauerstoff werden die dabei gebildeten Radikale R· schließlich vollständig zu CO₂ und Wasser umgesetzt, wie z. B. an Untersuchungen der Zersetzung von Methanol durch Hydroxylradikale in Gegenwart von Sauerstoff belegt wird. So setzen Hydroxylradikale Methanol zunächst in Gegenwart von Sauerstoff über die Bildung von Hydroxy-methylperoxyl-Radikalen zu Ameisensäure um [ada69, bot78].



Weiterer Angriff der Hydroxylradikale mineralisiert die gebildete Ameisensäure zu CO₂ und Wasser [wee56].



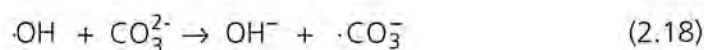
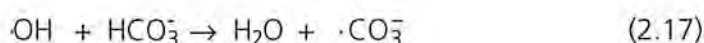
Bei Vorliegen aliphatischer Doppelbindungen oder aromatischer Systeme greifen Hydroxylradikale im Primärreaktionsschritt bevorzugt unter *Addition* an (vgl. Gleichung 2.15) [son95, leg93, don93a].



Liegen perhalogenierte Verbindungen vor oder Verbindungen, bei denen der Angriff des Hydroxylradikals sterischen Behinderungen unterliegt, so werden Additionsreaktionen und Wasserstoffabstraktionen in der Regel unterdrückt. Das Hydroxylradikal wirkt unter diesen Bedingungen bevorzugt oxidativ [leg93].



In Oxidationsprozessen unter Beteiligung von Hydroxylradikalen sind gemeinhin Reaktionen unerwünscht, bei denen OH·-Radikale durch Störkomponenten in der Wassermatrix, sog. Scavenger, abgefangen werden. Standardbeispiele für derartige Störkomponenten sind z.B. anionische Inhaltsstoffe wie Carbonat und Hydrogencarbonat [sta85, son93a].

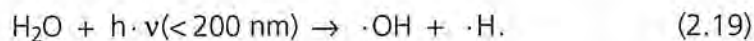


Obwohl bei den Scavengerreaktionen in der Regel erneut Radikale entstehen, verfügen diese über eine erheblich geringere Reaktivität im Vergleich zum Hydroxylradikal und vermindern somit die Effizienz der Abbauprozesse erheblich.

2.2.2 H₂O₂/UV-Oxidation

Bei der konventionellen UV-Oxidation in Gegenwart von H₂O₂ wird im technisch relevanten Maßstab üblicherweise UV-C-Strahlung eingesetzt. Neben der direkten Photolyse organischer Schadstoffkomponenten kann je nach Wellenlänge der induzierenden Strahlung sowohl die photolytische Spaltung von H₂O₂ als auch von H₂O unter Bildung von Hydroxylradikalen auftreten.

Während UV-C-Strahlung der Wellenlänge oberhalb 200 nm in Wasser nur in vernachlässigbarem Umfang absorbiert wird, beträgt der spektrale Absorptionskoeffizient bei 185 nm und einer Temperatur von 25°C 1,8 cm⁻¹ [wee63], so daß bereits nach einer Weglänge von 6 mm über 90 % der Strahlung absorbiert wird. Photonen unterhalb 200 nm sind in der Lage, Wasser direkt in Hydroxylradikale zu spalten:



Bei Strahlung der Wellenlänge 185 nm beträgt die Photonenausbeute der Hydroxylradikalbildung aus Wasser (Gl. 2.7) 0,3 [get89].

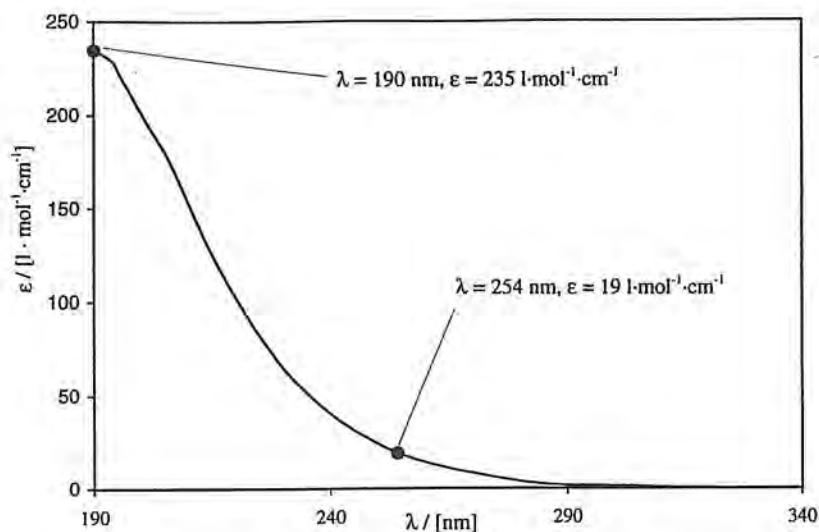
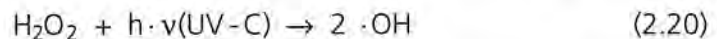


Abbildung 2.1: Molarer Extinktionskoeffizient von H₂O₂ in Abhängigkeit von der Wellenlänge [sör96]

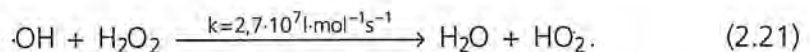
Wasserstoffperoxid absorbiert UV-Strahlung erst unterhalb 300 nm in nennenswertem Umfang. In Abb. 2.1 wird der molare Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach Sörenson [sör96] angegeben. Tendenziell nimmt mit sinkender Wellenlänge der einfallenden Strahlung die Absorptionsneigung von Wasserstoffperoxid zu. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt bei 254 nm $19 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; Weeks et al. [wee63] geben für 185 nm einen Wert von etwa $290 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ an.

Unter UV-C-Bestrahlung wird H_2O_2 homolytisch in Hydroxylradikale gespalten.

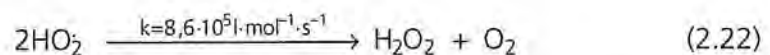


Die Quantenausbeute der Wasserstoffperoxidphotolyse wird bei 254 nm mit Werten zwischen 0,97 und 1,05 angegeben [bax57], das entspricht einer Quantenausbeute von etwa 2 bezogen auf die Hydroxylradikalbildung.

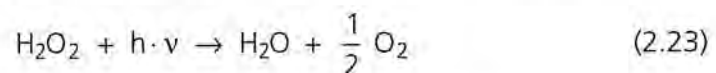
Wasserstoffperoxid selbst reagiert mit Hydroxylradikalen als Scavenger unter Bildung von Hydroperoxyradikalen.



Die Reaktivität von Hydroperoxyradikalen gegenüber organischen Komponenten ist jedoch im Vergleich zu der des Hydroxylradikals relativ gering. So wird z.B. Atrazin zwar durch Hydroxylradikale, nicht aber durch Hydroperoxyradikale zersetzt. Vielmehr tritt hierbei eine Disproportionierung unter Bildung von H_2O_2 und Sauerstoff auf [son93a, son93b].

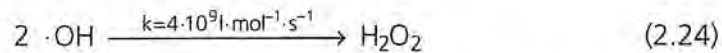


In der Bruttoreaktion aus (2.20) bis (2.22) disproportioniert H_2O_2 unter UV-C-Bestrahlung in H_2O und O_2 unter intermediärer Bildung von Hydroxylradikalen, so daß, initiiert durch Reaktion (2.21), die Effizienz der Zersetzung von Schadstoffen durch das $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ -System reduziert wird.

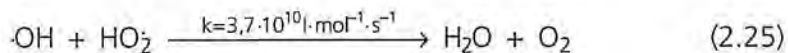


Die Disproportionierungsreaktion (2.23) stellt eine prinzipiell unerwünschte Konkurrenzreaktion zur eigentlichen Abbaureaktion organischer Komponenten in wäßriger Lösung dar. Gleichfalls effektivitätsmindernd wirkt sich die Dimerisierung von Hydroxylradikalen zu Wasserstoffperoxid nach Gleichung (2.24) - etwa bei hohen Hydroxylradikalkonzentrationen - aus, da nach erfolgter Dime-

risierung ein Teil des zurückgebildeten Wasserstoffperoxids durch Reaktion (2.23) ungenutzt in Wasser und Sauerstoff disproportioniert.



Darüber hinaus führt die Reaktion zwischen Hydroxyl- und Hydroperoxylradikalen zur für die Schadstoffeliminierung uneffektiven Bildung von Wasser und Sauerstoff.



Die Abfolge der durch nach Reaktion (2.20) gebildete Hydroxylradikale initiierten Reaktionen mit organischen Komponenten HRH bei primärem Angriff des OH-Radikals durch Wasserstoffabstraktion nach Peyton [pey90, oll93a] ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

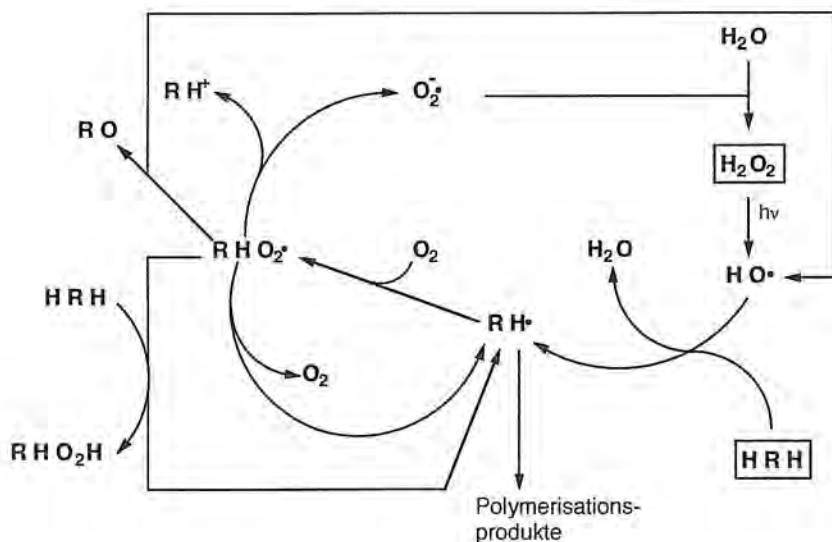


Abbildung 2.2: Reaktionsmodell zur oxidativen Zersetzung organischer Wasserinhaltsstoffe nach Wasserstoffabstraktion durch Hydroxylradikale nach Peyton [pey90]

Die nach Wasserstoffabstraktion der organischen Komponente HRH gebildeten Radikale RH• reagieren entweder unter Bildung von Dimerisationsprodukten HRRH oder mit Gelöst-Sauerstoff unter Bildung organischer Peroxylradikale, die ihrerseits in verschiedenen Reaktionen u. a. unter Abspaltung von Peroxylradikalanionen und ggf. Hydroxylradikalen dissoziieren.

2.2.3 TiO₂/UV-Oxidation

Die Verwendung des Halbleitermaterials TiO₂ als Photokatalysator bei der UV-Oxidation wird seit einigen Jahren in der Literatur diskutiert [oll93b]. Durch Bestrahlung mit Photonen des Wellenlängenbereichs unterhalb 390 nm können die Bandlückenenergie ($E_g=3,2$ eV für Anatas, $E_g=3,0$ eV für Rutil) überschritten und Valenzbandelektronen (VB) zum Übergang in das Leitungsband (LB) angeregt werden [ger79]. Wie in Abb. 2.3 schematisch dargestellt wird, entstehen an der Oberfläche des Materials hierdurch Bereiche hoher Elektronendichte (reduzierende Bereiche) und Bereiche niedriger Elektronendichte (oxidierende Bereiche), deren elektrochemische Potentiale bei der UV-Oxidation genutzt werden können. Untersuchungen von Auguliaro belegen [aug91], daß die photokatalytische Aktivität von TiO₂ in der Anatas-Modifikation z.B. bei der Zersetzung nitrierter Phenole erheblich höher ist als die der Rutil-Modifikation. Wang et al. [wan93] führen die Unterschiede in der photokatalytischen Aktivität auf Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit der verschiedenen Gittertypen zurück. Sofern nicht gesondert erwähnt, beziehen sich alle angegebenen Stoffdaten auf die Anatas-Modifikation.

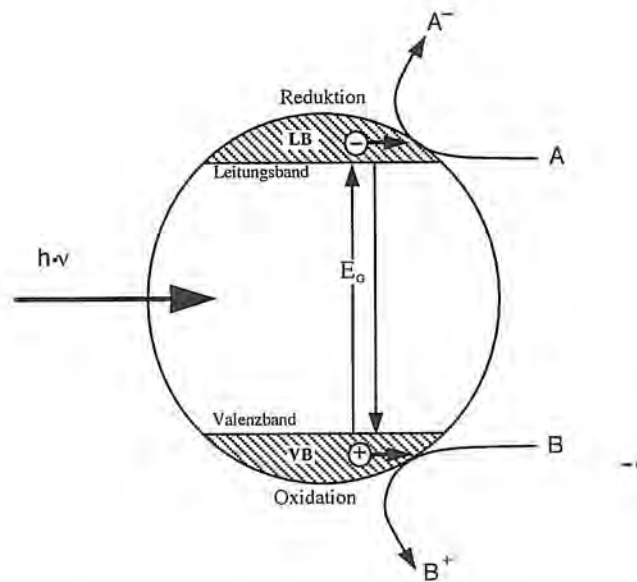


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Wirkungsweise von photochemisch angeregtem TiO₂

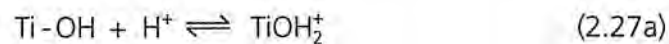
Durch die Unterbrechung der Gitterperiodizität treten bei den an der Oberfläche von TiO₂ befindlichen Sauerstoff- und Titanatomen ungesättigte Valenzen auf, die durch aus Wasserdissoziation gebildete Hydroxidionen bzw. Protonen

abgesättigt werden. Hydroxidionen werden hierbei an die Titanatome, Protonen an den Gittersauerstoff gebunden (vgl. Abb. 2.4) [tur90].

Die hydroxylierte TiO_2 -Oberfläche verhält sich amphoter; die Gleichgewichtskonstanten der Protonierungs- bzw. Deprotonierungsreaktionen hängen vom pH-Wert der flüssigen Phase bzw. vom Ladungszustand der Oberfläche ab:

$$K = K_{\text{int}} \cdot \exp\left\{-\Psi \frac{F}{R \cdot T}\right\}. \quad (2.26)$$

Hier ist K_{int} die intrinsische (mikroskopische) Gleichgewichtskonstante bei elektroneutraler Oberfläche ($\psi = 0$). Der isoelektrische Punkt (Ladungsneutralität der TiO_2 -Oberfläche) liegt bei pH 6,5 [boe74].



Verändert sich mit dem pH-Wert der Oberflächenladungszustand, so verschiebt sich gleichzeitig die Lage der Bandkantenpotentiale. Nach Watanabe et al. [wat74] ändert sich die Lage der Bandkantenpotentiale unter Standardbedingungen mit steigendem pH um $-0,059 \text{ V}$ pro pH-Einheit. Das Leitungsbandkantenpotential liegt bei pH 0 bei $E_{\text{lb}}^0 = 0,1 \text{ V}$, das Valenzbandkantenpotential bei $E_{\text{vb}}^0 = 3,1 \text{ V}$ [wei94, wei92, pra93].

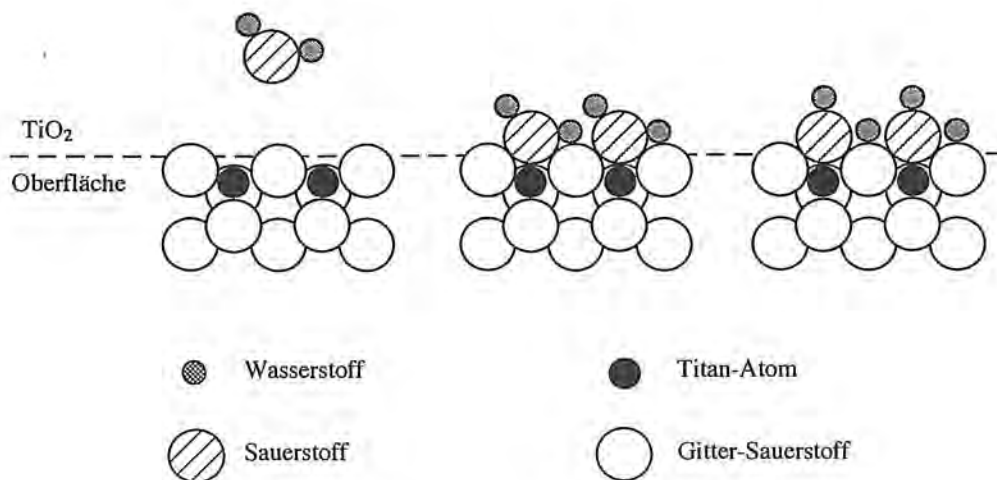
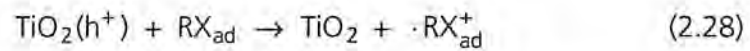


Abbildung 2.4: Oberflächenverhalten des TiO_2 -Kristalls in Gegenwart von Wasser [tur90]

In Abbildung 2.5 ist die pH-Abhängigkeit der Standardelektrodenpotentiale der Einelektronenreaktionen der relevanten Reaktanden Wasser (Reaktion (d)), Sauerstoff (Reaktion (a)) und Wasserstoffperoxid (Reaktionen (b) bzw. (c)) mit den Leitungsbandelektronen bzw. mit den Valenzbandlöchern dargestellt. Thermodynamisch sind demnach die Valenzbandlücken des angeregten TiO_2 in der Lage, Wasser nach Reaktion (d) zu Hydroxylradikalen zu oxidieren. Die Leitungsbandelektronen können Sauerstoff zu Hydroperoxyradikalen reduzieren (Reaktion (a)). Verschiedene Arbeitsgruppen gehen davon aus, daß Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Protonen nach Reaktion (b) primär zu Hydroxylradikalen und Wasser reduziert wird [tyn90, wei90, jak93, bla91, bra88, his90]. Aufgrund der Lage der Elektrodenpotentiale ist jedoch in Konkurrenz dazu die Oxidation von H_2O_2 durch die Valenzbandlücken zu Hydroperoxyradikalen (Reaktion (c)) thermodynamisch möglich. Untersuchungen von Auguliano [aug90] deuten darauf hin, daß H_2O_2 an UV-aktiviertem TiO_2 in Abwesenheit von Gelöst-Sauerstoff O_2 sowohl als Elektronenakzeptor - wahrscheinlich nach Reaktion (c) -, als auch als Elektronendonator - wahrscheinlich nach Reaktion (b) - reagiert. Daneben wird die Oxidation organischer Komponenten RX an TiO_2 nach Reaktion (2.28) beobachtet [leg93].



Die Standardelektrodenpotentiale der genannten Reaktionen zwischen Wasser, Sauerstoff und Wasserstoffperoxid verlaufen unter Beteiligung von Protonen und sind nach dem Nernst'schen Gesetz in gleicher Weise pH-abhängig wie die Bandkantenpotentiale von TiO_2 , d.h. die Standardpotentiale ändern sich mit steigendem pH-Wert um -0,059 V pro pH-Einheit. Es wird deutlich, daß die postulierten Redoxreaktionen (a), (b), (c) und (d) grundsätzlich unabhängig vom pH-Wert stattfinden können.

Wie in Abb.-2.5 dargestellt, steigen mit sinkendem pH-Wert die Oxidationspotentiale der schadstoffabbauinitiierenden Hydroxyl- bzw. Hydroperoxyradikale. So beobachten Bockelmann [boc94a] und Weichgrebe [wei94] analog mit sinkendem pH-Wert eine Beschleunigung der Schadstoffabbaureaktionen an UV-aktiviertem TiO_2 beim Abbau von Deponiesickerwasser in den Systemen $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ und $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2/\text{UV}$.

In der Vergangenheit ist die Wirkung von TiO_2 vorrangig unter UV-A-Bestrahlung untersucht worden. Obwohl die Wirkung von TiO_2 unter UV-C-Bestrahlung bereits nachgewiesen werden konnte [gul93] besteht Unklarheit darüber, ob und für welche Aufbereitungsprobleme das $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ -System in Gegenwart von O_2 bzw. H_2O_2 wirkungsvoll eingesetzt werden kann.

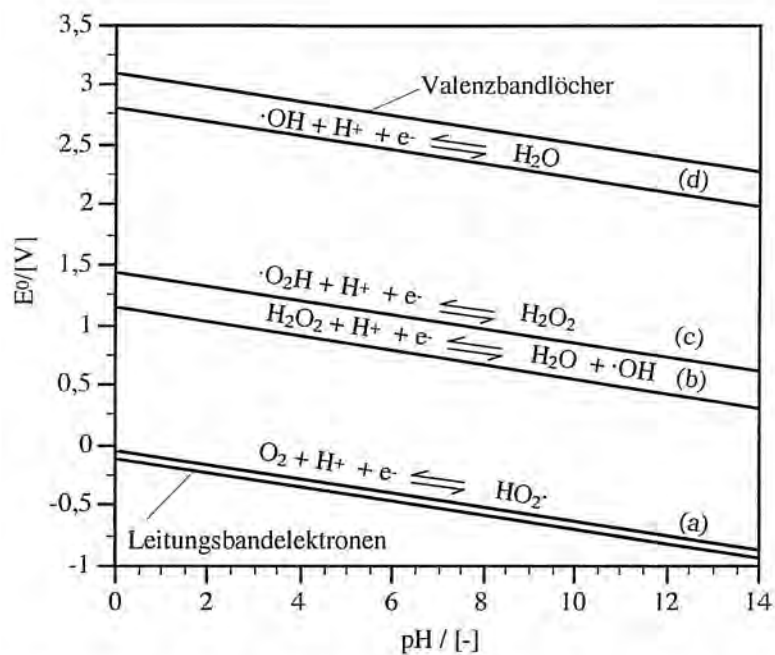


Abbildung 2.5: Abhängigkeiten der Standardelektrodenpotentiale der relevanten Reaktionen von Wasser, Sauerstoff und Wasserstoffperoxid vom pH-Wert im Vergleich zur pH-Abhängigkeit der Bandkantenpotentiale von TiO_2 .

2.2.4 Technische Strahlungsquellen und Einfluß auf die UV-Oxidation

Stand der Technik bei der UV-Oxidation ist derzeit der Einsatz von Quecksilberstrahlern als UV-Quelle. Quecksilberstrahler bestehen aus einem mit einer Quecksilberfüllung versehenen geschlossenen Quarzzylinder, durch dessen Enden Glühelktroden eingeführt sind. Zur „Zündung des Strahlers“ befindet sich im Quarzzylinder zusätzlich eine Edelgasfüllung (z.B. Argon). Durch Anlegen einer Spannungsspitze an die Elektroden wird zunächst das Edelgas zu Gasentladungen angeregt. Die hierbei auftretende Erwärmung führt zum Verdampfen der Quecksilberfüllung; der Quecksilberdampf wird seinerseits durch die Arbeitsspannung der Strahler zu Gasentladungen unter Emission des Quecksilberdampfspektrums angeregt.

Durch die hier vereinfacht dargestellten Zündvorgänge erreichen die Quecksilberstrahler nach wenigen Minuten stationäre Bestrahlungsverhältnisse [ber94]. Bei Betrieb von UV-Oxidationsanlagen muß zusätzlich berücksichtigt werden, daß Quecksilberlampen einem gewissen Alterungsprozeß durch Ablagerungen von zerstäubtem Elektrodenmaterial auf der Quarzzylinderwandung unterliegen. Hierdurch wird die UV-Leistung der Strahler reduziert. Die Höhe des sog.

Strahlungsrückfalls ist vom jeweiligen Bautyp des Strahlers abhängig und bestimmt die Lebensdauer des Strahlers. So ist eine Abnahme der UV-C-Leistung von bis zu 30 % über die Lebensdauer des Strahlers üblich.

Das Spektrum der emittierten Strahlung wird wesentlich durch den Quecksilberdampfdruck des Strahlers bestimmt. Hierbei werden folgende Strahlertypen unterschieden [kie77]:

- Quecksilberniederdruckstrahler (ND-Strahler),
- Quecksilbermitteldruckstrahler (MD-Strahler) und
- Quecksilberhochdruckstrahler (HD-Strahler).

ND-Strahler arbeiten bei Dampfdrücken von 1 mbar, sie emittieren nahezu selektiv UV-C-Strahlung bei 254 nm sowie - bei Wahl geeigneten Quarzmaterials - zusätzlich bei 185 nm. Die UV-C-Ausbeute bezeichnet das Verhältnis zwischen aufgenommener elektrischer Leistung des Strahlers und abgestrahlter UV-C-Leistung und liegt bei 40 %. Die Lebensdauer der Strahler beträgt bis zu 8000 h, sie werden bis zu Anschlußleistungen von 200 W vertrieben. Ihre längenspezifische Leistungsaufnahme liegt unterhalb von 2 W/cm.

In der Praxis werden derzeit vorwiegend *MD-Strahler* zur UV-Oxidation eingesetzt. Sie arbeiten bei Dampfdrücken von bis zu 20 bar und emittieren im UV-C-Bereich ein nahezu kontinuierliches Spektrum, gemeinhin mit einer UV-C-Ausbeute von 10 - 15 %. Zusätzlich wird Strahlung im UV-B- und UV-C-Bereich emittiert. Sie werden üblicherweise im Leistungsbereich zwischen 15 W und 60 kW angeboten. Die längenspezifische Leistungsaufnahme der Strahler liegt bei etwa 100 W/cm; die Lebensdauer der Strahler beträgt ca. 3000 h. Durch Zugabe von Metalliodiden besteht zusätzlich die Möglichkeit, das UV-Spektrum der Strahler zu höheren Wellenlängen zu verschieben [pes84].

HD-Strahler arbeiten bei Dampfdrücken zwischen 30 und 100 bar und emittieren vorzugsweise UV-Strahlung im UV-A-Bereich. Dieser Strahlertyp hat in der UV-Oxidation bisher keine technische Bedeutung.

Vorteilhaft bei der Verwendung von MD-Strahlern ist die hohe Leistungsdichte, so daß hochkonzentrierte UV-Strahlung in das zu behandelnde Wasser eingebracht werden kann. Nachteilig im Vergleich zu ND-Strahlern erscheint die geringere Lebensdauer bei niedrigerer UV-C-Ausbeute.

In Abbildung 2.6 sind die wesentlichen zum Abbau organischer Substanzen führenden Prozesse in Abhängigkeit von der Wellenlänge der initiiierenden Strahlung zusammengefaßt dargestellt. *MD-Strahler* erzeugen üblicherweise UV-Strahlung im gesamten Spektrum zwischen 185 und 400 nm und sind somit sowohl in der Lage, nach Gleichung (2.19) Wasser photolytisch zu spalten (Strahlungsanteil unterhalb 200 nm) als auch Wasserstoffperoxid nach Glei-

chung (2.20) zu photolysieren (Strahlungsanteil unterhalb 280 nm) als auch TiO₂ photochemisch zu aktivieren (Strahlungsanteil unterhalb 390 nm). Bei Vorliegen der entsprechenden Reaktanden (H₂O₂ bzw. TiO₂) sind also alle der in Abbildung 2.6 dargestellten Parallelreaktionen mit je nach Systemzusammensetzung und Spektrum der verwendeten Strahlenquelle unterschiedlichen Selektivitäten zu erwarten. Während bei *ND-Strahlern* mit zusätzlichem Strahlungsanteil unterhalb 185 nm die gleichen Radikalbildungsreaktionen, ggf. mit veränderten Selektivitäten, wie bei *MD-Strahlern* zu erwarten sind, tritt bei *ND-Strahlern* ohne zusätzlichen Strahlungsanteil bei 185 nm aufgrund des fehlenden Strahlungsanteils unterhalb 200 nm die Wasserphotolyse nicht auf.

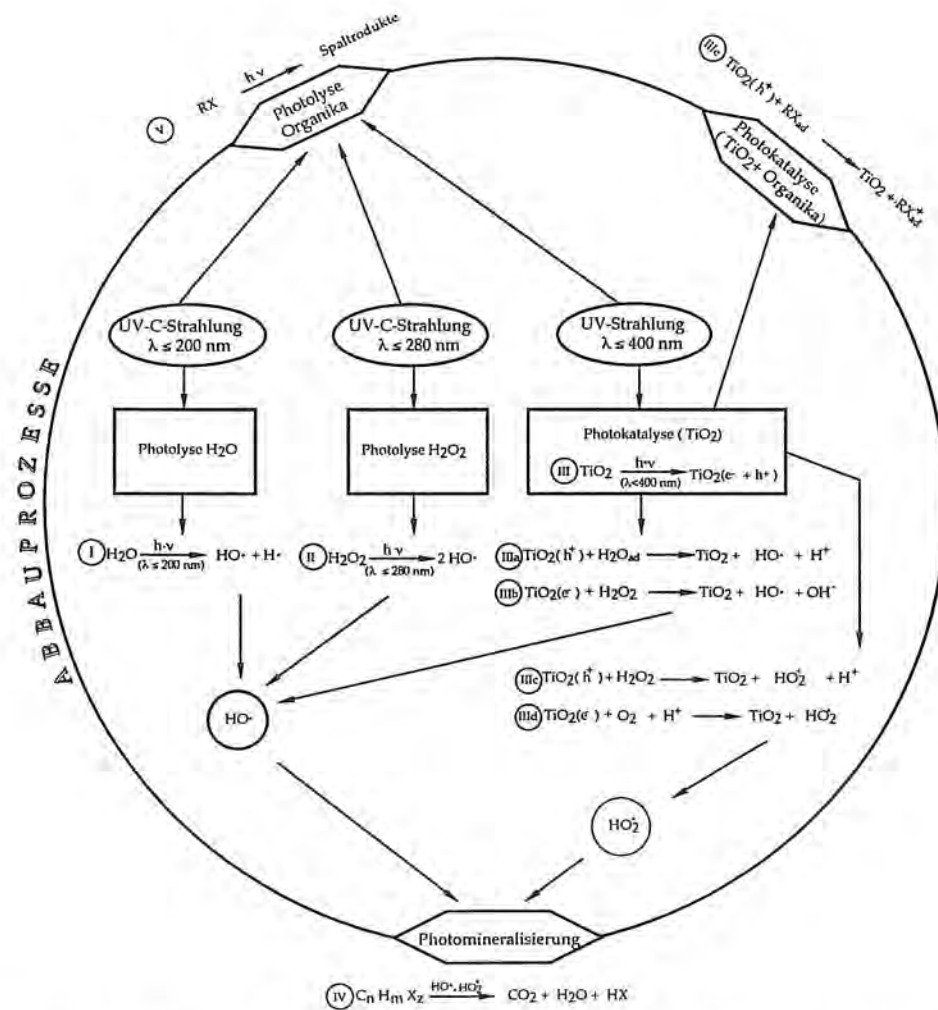


Abbildung 2.6: Reaktionen zur Initiierung des Abbaus organischer Substanzen bei der UV-Oxidation in Abhängigkeit von der Wellenlänge der aufgetragten UV-Strahlung

2.3 Abbauverhalten der untersuchten Schadstoffkomponenten

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen sind die Komponenten 2-Chlorphenol (CP) und Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) betrachtet worden. CP wurde hierbei als Modellsubstanz zur Untersuchung von UV-Oxidationsprozessen in Kombination mit H_2O_2 mit und ohne TiO_2 , d.h. bei primär durch OH-Radikale initiierten Abbaureaktionen, eingesetzt. EDTA wurde als Schadstoffkomponente im Rahmen eines Verfahrensvergleichs zwischen Ozonung und $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ bzw. H_2O_2 - und $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ -Oxidation zur Aufbereitung eines Rohwassers zur Trinkwassererzeugung betrachtet.

2.3.1 2-Chlorphenol

Die Abbaumechanismen von 2-Chlorphenol (CP) unter Einwirkung von Hydroxylradikalen sind bisher in unterschiedlichen OH-radikalerzeugenden Systemen untersucht worden und im Detail bisher nicht abschließend aufgeklärt. Leffrang [lef94] untersucht den Abbau von CP in wäßriger Lösung in Gegenwart des Co(III)/Co(II)-Systems. Hierbei wird Hydroxylradikalbildung nach Reaktion (2.29) erwartet:



Die Untersuchungen deuten darauf hin, daß der Abbau primär durch die Addition von Hydroxylradikalen über Bildung von Chlorhydrochinon (CHC) - vermutlich nach Bildung von 2,5-Dihydroxy-1-chlor-cyclohexadienyl-Radikalen - und nachfolgend Chlorchinon erfolgt (vgl. Abb. 2.7). Unter Chloridabspaltung wird der Chinon-Ring gespalten. Hierbei entstehen Malein- und Oxalsäure, die anschließend zu Kohlendioxid oxidiert werden. Untersuchungen von Ye [ye92] mit γ -radiolytischer OH-Radikal-Erzeugung aus Wasser belegen die primäre Bildung von CHC aus CP unter Hydroxylradikalangriff.

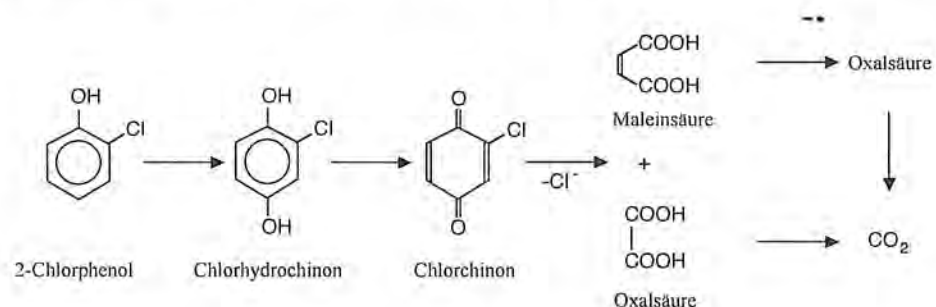
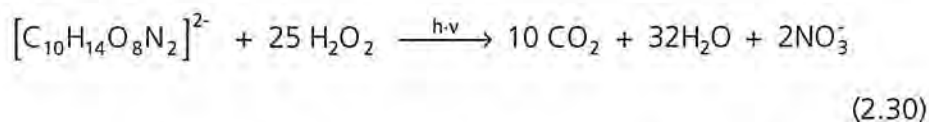


Abb. 2.7: Reaktionspfad beim Abbau von CP nach Leffrang [lef94]

In UV-A bestrahlten TiO_2 -Suspensionen beobachten Dong et al. [don93b] jedoch neben der primären Bildung von CHC die vermutlich gleichfalls auf OH-Radikalreaktionen zurückzuführende Bildung von 2,3-Dihydroxy-1-chlor-benzol; D' Oliveira et al. [dol90] beobachten parallel zur CHC-Bildung die Bildung von 1,2-Dihydroxybenzol.

2.3.2 Ethylendiamintetraessigsäure

Die Produkte des OH-Radikal-initiierten Abbaus von EDTA sind vergleichsweise gut im $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ -System untersucht worden. Obwohl aufgrund des komplexen Abbaumechanismus mit der Bildung verschiedenster Intermediate zu rechnen ist, kann bei hinreichend langer Reaktionsdauer eine vollständige Mineralisierung der organischen Komponenten nach Gleichung (2.30) erreicht werden [gül94, götz91].



Eine ausführliche Darstellung des Abbauverhaltens von EDTA mit dem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ -System findet sich bei Hartinger et al. [har93]. Hartinger untersucht neben reinen wäßrigen EDTA-Lösungen Cu-, Ni-, Zn- und Cd-EDTA-Komplexe bei EDTA-Ausgangskonzentrationen von etwa 600 ppm im pH-Bereich zwischen 2 und 9. Dabei wird gezeigt, daß die Stabilität der Chelate gegenüber Hydroxylradikalangriff, und somit die Abbaugeschwindigkeit und das entstehende Produktspektrum, stark von der Art der komplexierten Kationen sowie vom pH-Wert der wäßrigen Lösungen abhängig sind. Im untersuchten pH-Bereich konnten folgende Intermediate nachgewiesen werden: Ethylendiamindiacetat (EDDA), Nitrilotriacetat (NTA), Iminodiacetat (IDA), Ethylendiamin (EDA), Glycin (Gly), Glykolsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Formaldehyd, Ammoniak, Nitrit sowie als Endprodukte Kohlendioxid, Wasser und Nitrat. Eine Tabelle der in den jeweiligen Systemen identifizierten Abbauprodukte ist in Anhang A1, Tabelle A1.1 angegeben.

Insgesamt deuten die Untersuchungsergebnisse darauf hin, daß insbesondere IDA nur aus freier EDTA in relevanten Konzentrationen entsteht. Aufgrund der im Vergleich zur EDTA-Konzentration erheblich höheren Metallionenkonzentrationen im Rohwasser ist mit relevanten Konzentrationen an freier EDTA in Rohwässern zur Trinkwasseraufbereitung allerdings nicht zu rechnen. EDA entsteht nur im sauren Bereich, und hier vergleichsweise langsam. Somit ist die EDA-Bildung bei einem EDTA-Umsatz von 80 - 90 %, also in dem im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung relevanten Bereich, als untergeordnet einzustufen. Glycin ist die insbesondere bei den Metallkomplexen mengenmäßig am häufig-

sten auftretende Verbindung. In allen von Hartinger untersuchten Systemen ist die Bildung geringer Mengen von Formaldehyd festgestellt worden. Mit Ausnahme der Kupferkomplexe bilden sich bei allen Reaktionssystemen geringe Mengen Oxalsäure.

Hinsichtlich der Hauptabbauprodukte werden die Untersuchungen von Hartinger für freies EDTA von Sörensen und Frimmel [fri96, sör96] qualitativ bestätigt. Die Untersuchungen hatten das Ziel, die Intermediär- und Endprodukte des Abbaus von Aminopolycarbonsäuren (EDTA, NTA) mit $H_2O_2/UV-C$ zu identifizieren und eine Gesamtbilanz des Prozesses vorzulegen, die auch die Bewertung toxischer oder ökologisch relevanter Zwischenprodukte ermöglicht. Nachweis und analytische Bestimmung der Zwischenprodukte erfolgten ohne Anreicherung oder Extraktion direkt in der Original-Wassermatrix.

Die Untersuchungen zeigen, daß bei der Behandlung von EDTA und Fe-EDTA-Komplexen in verdünnter wäßriger Lösung mit UV/ H_2O_2 Iminodiessigsäure, Glycin, Oxamsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure und Ameisensäure gebildet werden, die schließlich zu Kohlendioxid und NH_4^+ -Ionen mineralisiert werden. Ein Teil des ursprünglichen EDTA-Stickstoffs wird auch in Form von Nitrat-, Nitrit- bzw. Cyanat-Ionen wiedergefunden. Die nachgewiesenen Zwischenprodukte entsprechen im wesentlichen den Substanzen, die als wahrscheinliche Abbauprodukte in früheren Untersuchungen vermutet oder identifiziert worden sind. Formaldehyd wurde innerhalb der Nachweisgrenze der verfügbaren analytischen Methoden nicht gefunden.

2.4 Immobilisierung von TiO_2

In der Vergangenheit sind zur TiO_2/UV -Oxidation überwiegend Untersuchungen an suspendiertem TiO_2 durchgeführt worden. Hierbei wurde häufig pulverförmiges Material wie P25, Degussa, mit einem Primärpartikeldurchmesser von 30 nm eingesetzt. Zur Vermeidung der Abtrennproblematik des Katalysators aus dem Reinwasser wäre jedoch der Einsatz von immobilisiertem TiO_2 verfahrenstechnisch eleganter. Aus Gründen der Katalysatoraktivität (vgl. Kap. 2.2.3) ist bei der UV-Oxidation vorrangig die Anatas-Modifikation von Interesse.

Bockelmann [boc94a, boc94b] schlägt zur Herstellung UV-aktiver TiO_2 -Beschichtungen auf Trägermaterialien wie Glas, Metall oder Keramik ein Verfahren vor, nach dem der Träger zunächst durch Eintauchen in wäßrige TiO_2 -Suspensionen mit dem Katalysator in Kontakt gebracht wird. Bei der anschließenden Wärmebehandlung verdunstet das Wasser. Titandioxid haftet überwiegend adsorptiv (Van der Waals- bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) an dem Trägermaterial, so daß unter mechanischer Beanspruchung des Coatings, etwa bei Scherung durch überströmende Flüssigkeit, im Langzeitbetrieb mit einem unkontrollierten Abtrag der Beschichtung zu rechnen ist. In Hinblick auf Stabilität

und Beständigkeit der Beschichtungen erscheinen Techniken sinnvoll, bei denen das Metalloxid über kovalente Bindungen an den Träger gebunden werden kann, wie z.B. beim sog. Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung von Glassubstraten.

Der Begriff *Sol* oder *kolloidale Lösung* bezeichnet hochdisperse Suspensionen, bei denen die Partikelgröße des Feststoffs (10 - 100 nm) unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts (400 - 800 nm) liegt, so daß der Feststoff visuell nicht wahrgenommen werden kann. Derartige Sole entstehen z.B. durch kontrollierte Hydrolyse von Titan-Alkoxiden in Stoffsystemen, die in der Regel aus einem geeigneten Titanalkoxid (z.B. Tetraethyltitanat, Tetraisopropyltitanat, Tetraisobutyltitanat), einem Alkohol (z.B. Ethanol, Isopropanol), Wasser und einer Säure (häufig HNO_3) zur Peptisierung des Sols bestehen. Der Träger wird mit dem Sol benetzt, das Lösungsmittel (Alkohol oder Wasser) verdampft. Hierbei bildet sich auf dem Träger aus dem Sol zunächst ein Xerogel, das anschließend einer Temperaturbehandlung durch kontrolliertes Aufheizen auf 400 bis 500°C unterzogen wird. Auf Glasträgern kommt es zur Ausbildung kovalenter Ti-O-Si-Bindungen zwischen der Oberfläche und TiO_2 (vgl. Abb. 2.8); die chemische Beständigkeit der Coatings nimmt mit steigender Behandlungstemperatur oberhalb 400°C zu [bri81].

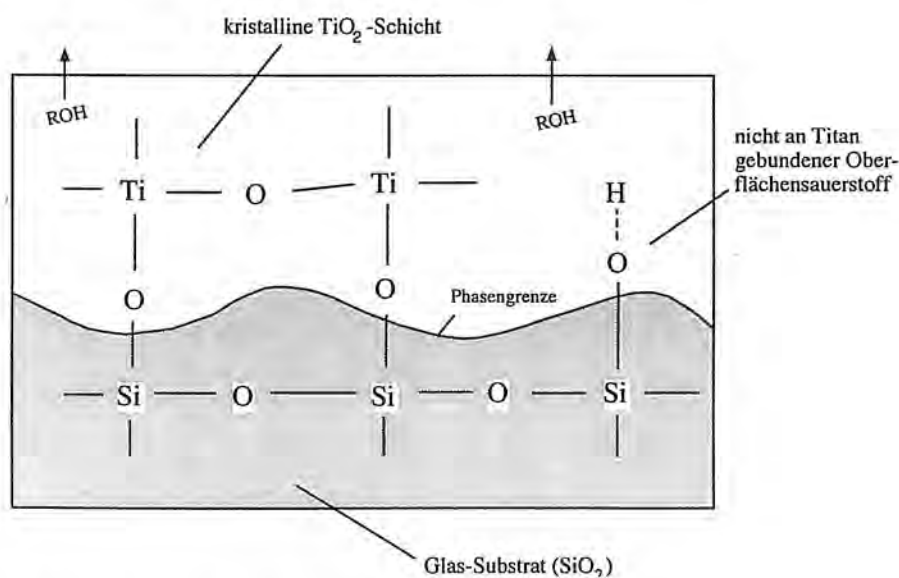


Abb. 2.8: Adhäsion von TiO_2 auf Glasoberflächen [sam93]

Untersuchungen mit Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse von Xu et al. [xu89] belegen, daß während des Aufheizprozesses zunächst bei etwa 100°C die organischen Lösungsmittel und Wasser abgetrennt und im Tempera-

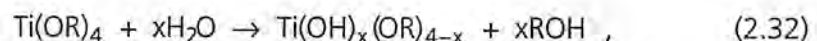
turbereich zwischen 250 und 350°C die organischen Liganden verbrannt werden. Die Anatas-Kristallisation findet zwischen 350 und 450°C statt. Oberhalb von 500°C erfolgt bei auf Glassubstraten nach dem Sol-Gel-Verfahren aufgetragenen Anatas-Filmen die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil [kim95]. Zur Vermeidung der Bildung amorpher Titanoxidstrukturen bei der Wärmebehandlung der Trägermaterialien werden Aufheizgeschwindigkeiten zwischen 1,5 und 3°C/min vorgeschlagen [agu94, car84, pap94, kim95].

Je nach Zusammensetzung des Stoffsystems werden sog. *partikuläre* oder *polymere Sole* gebildet. *Partikuläre Sole* entstehen in Systemen, in denen ein Wasserüberschuß vorliegt, so daß das Alkoxid vollständig hydrolysiert wird.



Das molare Wasser/Alkohol- sowie das Wasser/Alkoxid-Verhältnis liegen hierbei üblicherweise oberhalb von 20 [and88, don81, kim94]. Das hierbei gebildete Titan(IV)-hydroxid kristallisiert zunächst als Feststoff und kann nach Peptisierung mit HNO_3 unter Wärmeeinwirkung kolloidal gelöst werden [and88, xu89]. Nicht vollständig rückgelöstes Titan(IV)-hydroxid muß ggf. durch Filtration abgetrennt werden.

Zur Bildung *polymerer Sole* wird das Alkoxid in Alkohol gelöst. Wasser wird in geringen Mengen kontrolliert zudosiert, so daß zunächst eine partielle Hydrolyse des Alkoxids stattfindet:



mit $x < 4$.

Bei überstöchiometrischer Zugabe von Wasser ($x > 4$) tendiert das System zur Ausfällung von Ti(OH)_4 bzw. $\text{TiO}_2\text{-aq}$ nach Gleichung (2.32) [and88]. Das molare Wasser/Alkohol-Verhältnis sowie das Alkoxid/Alkohol-Verhältnis liegen üblicherweise unterhalb von 0,25 [and88, bri81, dag95, neg95, sam93].

Partiell hydrolysierte Alkoxide neigen zur Polykondensation unter Wasser bzw. Alkoholabspaltung, die je nach Zusammensetzung des Systems zu Ausfällungen oder ggf. auch zu einer Gelierung der Lösung führen können [sam93, and88]. Die Grundlagen der Polymerisationsprozesse sind von Yoldas et al. untersucht worden [yol86]. Es zeigt sich, daß polymere Sole im Stoffsystem Tetraethyltitanat, Ethanol, Wasser und HNO_3 , in Abhängigkeit vom Säure/Alkoxid-Verhältnis zum Teil nach mehreren Tagen bzw. Wochen altern, d.h. Ausfällungen bzw. Gele bilden; dies würde die Erzeugung homogener Beschichtungen beeinträchtigen, bzw. verhindern. Als Gutbereich für langfristig stabile polymere Sole (bis zu 200 Tagen und mehr) geben Yoldas et al. für das

untersuchte Stoffsystem ein molares Protonen zu Alkoxid-Verhältnis von 0,15 bis 0,3 an. Unzureichend geklärt ist jedoch bisher die Alterungsneigung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Systems.

Die Beschichtung von Trägermaterialien mit Solen kann nach dem *Dipp-Coating*-Verfahren vorgenommen werden. Hierbei wird der Träger in das Sol eingetaucht und mit definierter Ziehgeschwindigkeit gleichmäßig herausgezogen. An der Oberfläche des Trägers bildet sich ein dünner Sol-Haftfilm, dessen Schichtdicke im wesentlichen von der Zusammensetzung des Sols sowie der Ziehgeschwindigkeit bestimmt wird. Zwischen Ziehgeschwindigkeit u und Schichtdicke des Haftfilms gilt in erster Näherung [tal67] die Beziehung:

$$d \sim u^{2/3} \quad (2.33)$$

Bei der Erzeugung von TiO_2 -Coatings zur TiO_2 /UV-Oxidation ist weiterhin zu beachten, daß die katalytische Effizienz von der Schichtdicke der Coatings beeinflusst wird. Bei konstanter Lichtintensität wird in dünnen TiO_2 -Coatings wahrscheinlich eine größere Elektronen-Lochpaardichte erzeugt als in dicken Coatings, so daß die Rekombinationsrate mit sinkender Schichtdicke zunimmt. In dickeren Coatings überwinden die Löcher größere Distanzen, bevor sie katalytisch aktive Oberflächenplätze erreichen. Hierdurch nimmt die Wahrscheinlichkeit der Elektronen-Lochrekombination mit der Schichtdicke zu, so daß in Folge dieser entgegengesetzt wirkenden Effekte bei konstantem Photonenfluß mit einem Optimum der Schichtdicke für photokatalytische Prozesse zu rechnen ist. So finden Aguado et al. [agu94] unter UV-A-Bestrahlung bei der photokatalytischen Zersetzung von Essigsäure optimale Photonenausbeuten bei Schichtdicken von 300 nm bis 400 nm, Kim et al. [kim94] finden bei der photokatalytischen Zersetzung von Ameisensäure unter UV-A-Bestrahlung optimale Schichtdicken zwischen 400 und 1500 nm. Obwohl diese Zusammenhänge bisher kaum untersucht worden sind, ist davon auszugehen, daß die optimalen Schichtdicken sowohl von der herstellungsbedingten Beschaffenheit der TiO_2 -Oberfläche als auch von Intensität und Spektrum der UV-Strahlung abhängig sind. --

2.5 Strömungsmechanische Grundlagen

Als Kenngröße zur Charakterisierung des Strömungszustandes newtonscher Fluide in Rohrströmungen wird üblicherweise die Reynoldszahl Re verwendet; sie bildet das Verhältnis von Trägheits- und Reibungskräften einer Strömung. Für Strömungen in Rohren mit kreisförmigem Durchmesser gilt:

$$Re = \frac{\bar{u} \cdot d}{\nu} \quad (2.34)$$

Hierbei bezeichnet \bar{u} die mittlere Strömungsgeschwindigkeit, d den Rohrdurchmesser und ν die kinematische Viskosität. Die kritische Reynoldszahl für Rohrströmungen wird allgemein mit 2320 angesetzt, jedoch kann in einem Übergangsbereich zwischen $Re=2320$ und $Re=8000$ bei optimalen Versuchsbedingungen ggf. laminare Strömung beobachtet werden.

Zur Charakterisierung des Strömungsverhaltens nicht kreisförmiger Rohre wird die Reynoldszahl unter Verwendung des hydraulischen Durchmessers d_h gebildet. Es gilt:

$$d_h = \frac{4 \cdot A}{U_b} \quad (2.35)$$

Hierbei bezeichnet A die durchströmte Querschnittsfläche, U_b den benetzten Umfang.

Für Filmströmungen an der Innenwand senkrechter Platten oder Rohre gilt für die Reynoldszahl:

$$Re = \frac{\bar{u} \cdot \delta}{\nu} = \frac{\dot{V}}{U \cdot \nu} \quad (2.36)$$

Hierbei bezeichnet δ die Filmdicke, \dot{V} den Volumenstrom und U die Plattenbreite bzw. den Rohrumfang. Die kritische Reynoldszahl wird üblicherweise bei Werten zwischen 250 und 400 beobachtet [ful64]; je nach Versuchsbedingungen kann der Umschlagspunkt auch bei höheren Werten liegen.

Tabelle 2.4: Abhängigkeit der Filmdicke in Fallfilmströmungen an senkrechten Rohren in Abhängigkeit von der Reynoldszahl [bra56, cou71].

Geltungsbereich	Formel	Gleichungsnummerierung
$Re < 80$	$\delta = \left[\frac{3 \cdot \nu^2}{g} \right]^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{\frac{1}{3}}$	(2.37)
$80 < Re < 400$	$\delta = \left[\frac{2,7 \cdot \nu^2}{g} \right]^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{\frac{1}{3}}$	(2.38)
$400 < Re < 1700$	$\delta = 0,3017 \cdot \left[\frac{3 \cdot \nu^2}{g} \right]^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{\frac{8}{15}}$	(2.39)

Bei Strömungen an senkrechten Wänden ist die mittlere Filmdicke vorrangig abhängig von der Reynoldszahl, zur Berechnung der mittleren Filmdicke gelten die in Tabelle 2.4 angegebenen Abhängigkeiten.

3 Experimentelle Vorgehensweise

Zielsetzung der Untersuchungen war zunächst die Untersuchung potentieller Einsatzmöglichkeiten von $\text{TiO}_2/\text{UV-C}$ bzw. $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ bei der Aufbereitung organisch belasteter Wässer unter Verwendung von Modellwässern (CP) bei Einsatz von ND-Strahlern als UV-C-Quelle. Aufbauend auf älteren Arbeiten [fan98] wurden die Optimierungspotentiale bei kombiniertem Einsatz von TiO_2 und $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ im Vergleich zur konventionellen Verfahrensweise unter Verwendung von MD-Strahlern am praxisrelevanten Beispiel der EDTA-Entfernung aus einem realen Rohwasser zur Trinkwasseraufbereitung (Rohwasser des Pumpwerks Staustufe Griebenheim, Stadtwerke Frankfurt am Main GmbH) untersucht. Zur Durchführung der Untersuchungen zu den $\text{TiO}_2/\text{UV-C}$ -Varianten mußten zunächst Voruntersuchungen zur Immobilisierung von TiO_2 auf Borosilikatglas-Trägern durchgeführt werden. Nachfolgend werden die im Rahmen der Arbeiten eingesetzten Versuchsaapparaturen und Vorrichtungen sowie die durchgeführten Versuchsserien erläutert; darüber hinaus werden die eingesetzten Methoden zur Analyse des Abbauverhaltens der Schadstoffkomponenten dargestellt.

3.1 Voruntersuchungen zur TiO_2 -Immobilisierung

Zur Untersuchung des $\text{TiO}_2/\text{UV-C}$ -Systems mit nach dem Sol-Gel-Verfahren immobilisiertem TiO_2 waren vorab Untersuchungen zur Optimierung der Sol-Rezepturen erforderlich. Zur Herstellung von Solen unterschiedlicher Zusammensetzungen wurde mit Gemischen aus Ethanol, Tetraisopropyltitanat (IPT), Wasser und Salpetersäure gearbeitet. Hierbei wurde IPT durch kontrollierte Wasserzugabe zunächst nach Gleichung (2.36) partiell hydrolysiert (wobei gilt: $R = i\text{-C}_3\text{H}_7$). Die Peptisierung des Systems mit HNO_3 erfolgte im Rahmen der Untersuchungen unter Einstellung molarer HNO_3/IPT -Verhältnisse von $0,3 \pm 0,05$. Zielparameter im Rahmen dieser ersten Optimierungsphase war die Alterungsneigung der untersuchten Zusammensetzungen im Hinblick auf die Lagerfähigkeit der Sole.

Zur Charakterisierung der Konsistenz bzw. des Fießverhaltens der Sole wurde zusätzlich insbesondere zur Ermöglichung von Druckverlustberechnungen zur Dimensionierung von Beschichtungsapparaturen die Viskosität bei Labortemperatur (20°C) untersucht. Aus konstruktiven Gründen sowie aus Gründen des geringeren Chemikalienverbrauchs sollte das Sol zur Herstellung von Festbettkatalysatoren abweichend von der konventionellen Verfahrensweise (Dip Coating, vgl. Kap. 2.4) aus einem Vorratsgefäß, in dem das Substrat mit dem Sol in

Kontakt gebracht wird, mit definierter Oberflächenspiegelsinkgeschwindigkeit (OSG) pulsationsfrei abgepumpt werden. Erste Tests zeigten hierbei, daß die Haftung auf den Substraten erheblich von der Sol-Zusammensetzung bzw. Viskosität sowie von der OSG abhängt. Zur Ermittlung geeigneter Arbeitsbereiche (Sol-Zusammensetzung, OSG) zur Erzeugung von Katalysator-Beschichtungen ist die in Abbildung 3.1 dargestellte Apparatur verwendet worden. Als Substrate kamen Scheiben aus Borosilikatglas zum Einsatz.

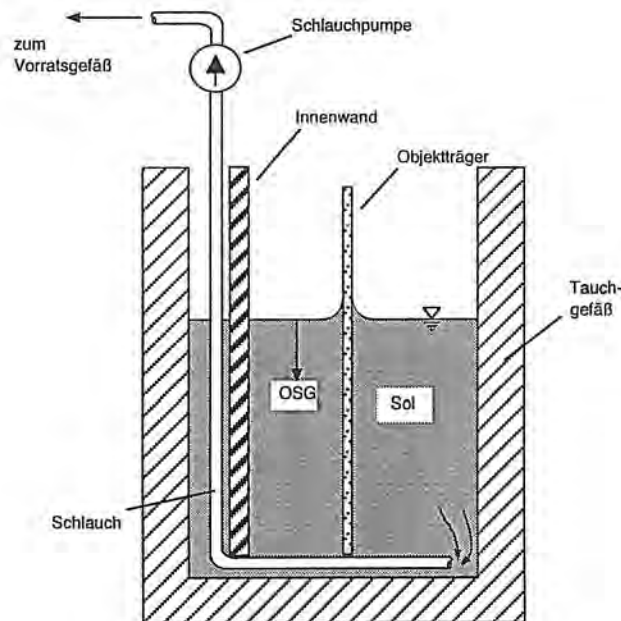


Abbildung 3.1: Versuchsapparatur zur Erzeugung von Gelfilmen

Zur Erzeugung von Anatas-Coatings wurden die mit dem Sol behafteten Substrate - falls nicht gesondert erwähnt - mit einer Aufheizrate von $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 425°C erhitzt und die Haftbeständigkeit der Coatings begutachtet. Die Gitterstruktur des nach Abkühlen auf dem Substrat verbliebenen Rückstands wurde röntgendiffraktometrisch untersucht. In einer separaten Versuchsserie wurden qualitative Tests zur Überprüfung der mechanischen Beständigkeit der Beschichtungen durchgeführt.

Mit der im Rahmen der Voruntersuchungen optimierten Verfahrensweise zur Erzeugung von TiO_2 -Coatings wurden die für die späteren Abbauersuche benötigten Festbettkatalysatoren hergestellt.

3.2 Versuchseinrichtungen zur Untersuchung der Effektivität des Katalysators

Die Apparatur UVOX III

Zur Untersuchung der Wirkung von immobilisiertem TiO_2 unter Verwendung von ND-Strahlern wurde ein Reaktorsystem (UVOX III) unterschiedlicher Photoreaktoren entwickelt und als Eigenbau gefertigt. In jedem Reaktor befindet sich ein axial zentrierter ND-Strahler, umgeben von einem UV-C-durchlässigen Hüllrohr (Suprasil) zum Schutz gegen Spritzwasser. Im Rahmen der Untersuchungen sind zwei unterschiedliche ND-Strahler vom Typ NNI 120/80 bzw. NIQ 120/80, Heraeus, Hanau, eingesetzt worden. Die Strahler werden im folgenden verkürzt als NNI bzw. NIQ bezeichnet. Beide Typen verfügen über eine Nennanschlußleistung von 120 W, die geometrischen Abmessungen sind identisch. Während der Strahler vom Typ NNI selektiv UV-C-Strahlung der Wellenlänge 254 nm erzeugt, emittiert der Strahler vom Typ NIQ zusätzlich Strahlung der Wellenlänge 185 nm. Die Spezifikationen der eingesetzten Strahler sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1: Spezifikationen der im Rahmen der Untersuchungen eingesetzten ND-Strahler

Bezeichnung	NNI	NIQ
Nennleistung	120 W	120 W
Elektrodenabstand	800 mm	800 mm
Gesamtlänge	858 mm	858 mm
Strahlungsfluß bei 254 nm	38 W	38 W
Strahlungsfluß bei 185 nm	0 W	10 W

Die Reaktoren werden jeweils durch Kolonnenrohre aus Borosilikatglas mit einer Gesamtlänge L von 1000 mm gebildet. Neben unbehandelten Borosilikatglasrohren können zusätzlich innenwandig mit TiO_2 nach dem Sol-Gel-Verfahren beschichtete Rohre eingesetzt werden, so daß vergleichende Untersuchungen mit als Festbettkatalysatoren wirkenden beschichteten Kolonnenrohren und unbeschichteten Kolonnenrohren möglich sind.

Insgesamt stehen drei Fallfilmreaktoren unterschiedlicher Innendurchmesser (F100, F200, F300) sowie ein Rohrreaktor R80 zur Verfügung (vgl. Tabelle 3.2). Alle Reaktoren sind ihrer Längsachse nach vertikal ausgerichtet. Während bei dem Tauchlampenreaktor R80 der Reaktionsraum zwischen Strahler und Kolonnenrohr vollständig gefüllt ist, werden die Fallfilmreaktoren durch eine spe-

zielle Flüssigkeitsaufgabe in der Weise beschickt, daß das zu behandelnde Wasser senkrecht in einer Filmströmung an der Reaktorinnenwand entlangströmt. Die UV-Lampen kommen nicht mit dem Wasser in Kontakt. Um insbesondere bei der 185 nm-Strahlung Störungen der Versuche durch Absorptionsverluste im luftgefüllten Reaktionsraum zu vermeiden, wird der Gasraum der Fallfilmreaktoren mit einer Stickstoffspülung (30 l_N/h) inertisiert.

Tabelle 3.2: Innendurchmesser der UV-Reaktoren; Länge der Reaktoren:
L = 1000 mm

Reaktor	Innendurchmesser / [mm]
R80	82
F100	104
F200	204
F300	304

In Abbildung 3.2 ist das Rohrleitungs- und Instrumentierungsfließbild der Versuchsanlage UVOX III dargestellt. Bei Verwendung von Modellschadstoffen werden die Modellösungen in dem mit einem Propellerrührer durchmischten Vorlagebehälter B1 angesetzt. Das Betriebsvolumen der Anlage beträgt 35 l. Von dem Vorlagebehälter ausgehend wird die Modellösung in der Versuchsanlage über den Plattenwärmeübertrager WT1, der an einen Kryostaten angeschlossen ist, auf 25°C temperiert, durchläuft zur Erfassung der Volumenströme die Durchflußmeßstation FI107 und wird anschließend einem der Reaktoren zugeführt. Nach dem Passieren der Reaktoren wird die Modellösung in den Vorlagebehälter zurückgeleitet. Zur Erweiterung des Regelbereichs der Volumenstromreglung durch Drosselung des Hauptstroms (H09 und H10) sowie zur Verbesserung der Temperierung des Vorlagebehälters wird ein Teilstrom nach dem Wärmeübertrager WT1 durch einen Bypass in den Vorlagebehälter zurückgeführt. Durch eine Meßdatenerfassung werden Sauerstoffkonzentration, pH-Wert und Temperatur der Modellösung im Vorlagebehälter erfaßt und registriert, zusätzlich wird die Flüssigkeitstemperatur vor dem Eintritt in die Reaktoren aufgezeichnet. Zur weitergehenden Analyse des zeitlichen Verlaufs des Schadstoffabbaus (Schadstoffkonzentration, Oxidationsmittelkonzentration) werden im Rahmen der Untersuchungen Proben an der Entnahmestelle H06 aus dem Vorlagebehälter entnommen, die anschließend off line analysiert werden.

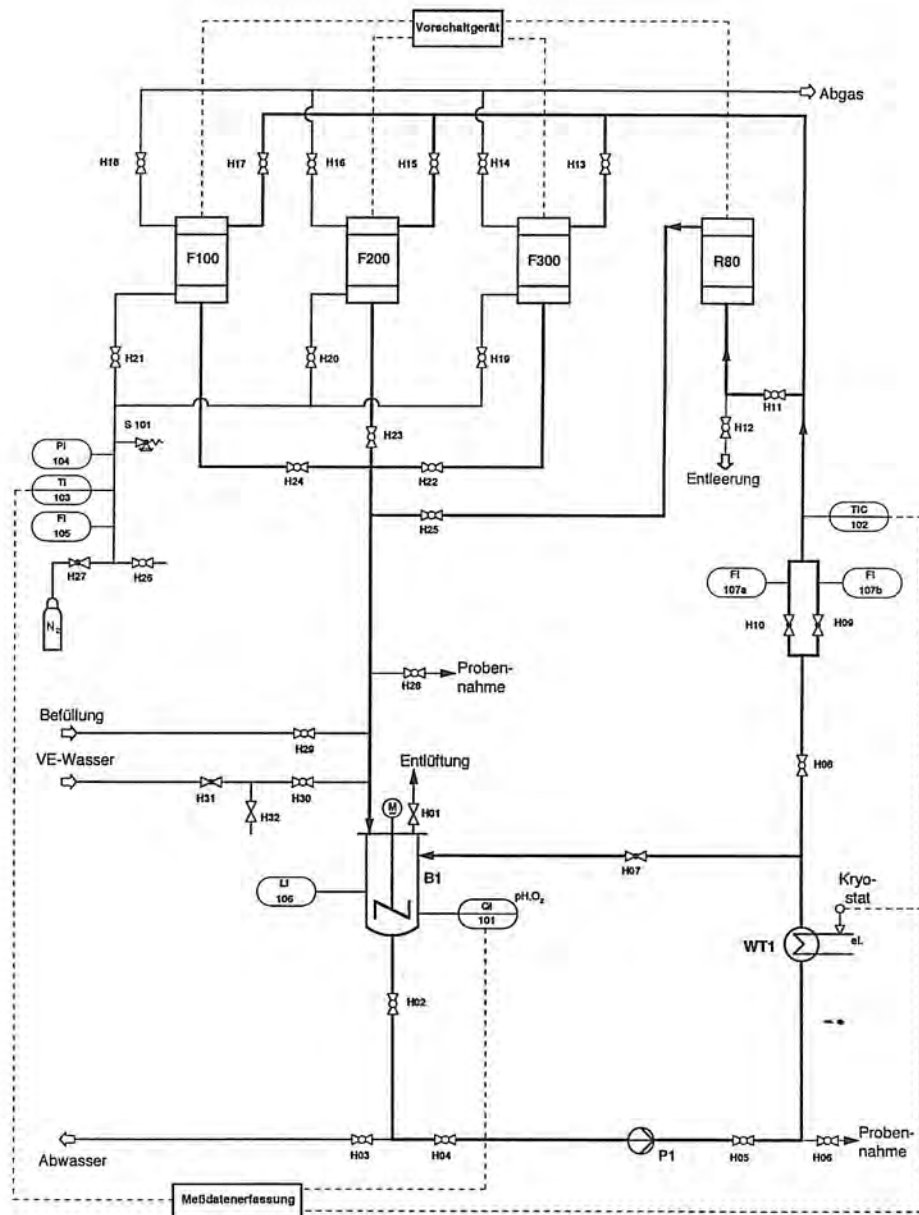


Abbildung 3.2: Rohrleitungs- und Instrumentierungsfließbild der Versuchsapparatur UVOX III

Zusatzvorrichtung zur Erzeugung von TiO_2 -Beschichtungen

Zur Beschichtung der Katalysatorträger der Versuchsanlage UVOX III (Kolonnenrohre aus Borosilikatglas, vgl. Tabelle 3.2) mit TiO_2 ist die in Abbildung 3.3 schematisch dargestellte Apparatur entwickelt worden. Hauptbestandteil der Beschichtungsapparatur ist der Coater. Hierbei handelt es sich um eine Vorrichtung, bei der die Kolonnenrohre der Reaktoren (schwarze Volllinien) in eine Flanschkonstruktion eingespannt werden. Insgesamt werden zur Beschichtung aller Rohre zwei Coater unterschiedlicher Abmessungen benötigt. Der erste Coater kann entweder Kolonnenrohre der Abmessungen DN 80 oder DN 200, der zweite Coater jeweils Kolonnenrohre der Abmessungen DN 100 oder DN 300 aufnehmen. Durch Einspannen der Rohre entsteht jeweils ein abgeschlossenes Volumen zwischen Kolonnenrohr und Coater, das mit Sol befüllt werden kann. Anschließend kann das Sol mit definierter Oberflächenspiegelsinkgeschwindigkeit abgepumpt werden. Während das kleinere Rohr vollständig mit dem Sol befüllt wird, bildet die Innenwand des jeweils breiteren Rohrs einen zylindrischen Spalt mit der Innenfläche eines in der Apparatur eingebauten Edelstahlrohrs, über das gleichzeitig Boden- und Deckelflansch gegeneinander verspannt werden können.

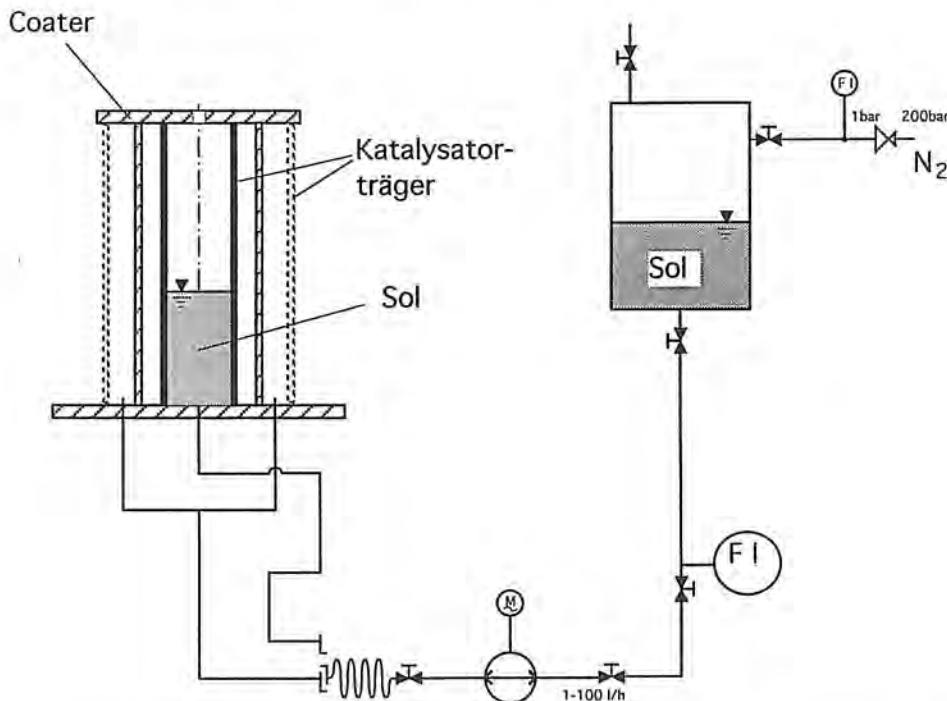


Abbildung 3.3: Vorrichtung zur Erzeugung von TiO_2 -Coatings - schematische Darstellung

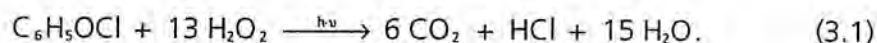
Neben dem Coater ist ein Vorratsbehälter angeordnet, in dem das für die Beschichtungsvorgänge erforderliche Sol aufbewahrt wird. Zum Schutz des Sols vor eindiffundierender Luftfeuchtigkeit bei längerer Standzeit wird der Vorratsbehälter mit einem Inertgaspolster beaufschlagt.

Um Störstellen in der Beschichtung durch Pulsationen weitgehend auszuschließen, wird das Sol durch eine Zahnradpumpe mit umkehrbarer Förderrichtung zwischen dem Vorratsbehälter und der Coatingvorrichtung gefördert. Die definierte Einstellung der Oberflächenspiegelsinkgeschwindigkeit erfolgt über die Drehzahlregulierung der Pumpe; die strikte Einhaltung der Oberflächenspiegelsinkgeschwindigkeit kann durch eine Durchflußmessung überwacht werden. Unmittelbar nach der Beschichtung verdampft das im Sol befindliche Ethanol unter Gelbildung; der Katalysatorträger kann anschließend der Wärmebehandlung unterzogen werden.

3.3 Hauptuntersuchungen

3.3.1 CP-Abbau (Modellwasser)

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von immobilisiertem TiO_2 unter UV-C-Bestrahlung wurde 2-Chlorphenol (CP) - primär aus Gründen der einfachen Handhabung (geringe Flüchtigkeit, nicht kanzerogen) aber auch wegen der unterschiedlichen Möglichkeiten zur Beobachtung der Abbauprozesse (direkte Messung durch HPLC, indirekt als AOX bzw. DOCl) - verwendet. Die CP-Totaloxidation durch $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ kann durch Reaktionsgleichung (3.1) beschrieben werden:



Im Rahmen der Untersuchungen wurden sowohl MD-Strahler (UVOX II) als auch ND-Strahler (UVOX III) eingesetzt. Sofern nicht gesondert erwähnt, erfolgte die Beobachtung des Schadstoffabbaus durch direkte Analyse der CP-Konzentrationen im Vorlagebehälter B1 der Apparatur (vgl. Abbildungen 3.2). Die Schichtdicke der für die Untersuchungen hergestellten TiO_2 -Coatings betrug bei allen Reaktoren der Apparatur UVOX III ca. 280 nm.

Immobilisiertes TiO_2 mit ND-Strahlern - Fallfilmreaktoren

Zur Untersuchung der *Geometrieabhängigkeit* der Wirkung von immobilisiertem TiO_2 unter Bestrahlung durch ND-Strahler ohne Zusatz von Oxidationsmitteln wurde zunächst das System der Fallfilmreaktoren der Apparatur UVOX III mit Innendurchmessern zwischen 100 und 300 mm (vgl. Tabelle 3.2) betrachtet. Für die Verweilzeit $\tau_{\text{UV},i}$ ($i = \text{F100, F200, F300}$) der Fallfilmreaktoren gilt:

$$\tau_{uv,i} = \frac{V_{uv,i}}{\dot{V}} = \frac{\bar{u}}{L} \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnet $V_{uv,i}$ das Volumen des Fallfilms im Photoreaktor, \dot{V} den Volumenstrom, \bar{u} die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Fallfilm und L die Länge der Reaktoren.

Tabelle 3.3: Bestrahlungsstärken der Fallfilmströmungen der Reaktoren F100, F200 und F300 in Abhängigkeit von den Wellenlängen der von den Strahlern NIQ bzw. NNI emittierten Strahlungsanteile

Reaktor	f_{185} (NIQ) / [W/m ²]	f_{254} (NNI bzw. NIQ) / [W/m ²]
F100	31	117,9
F200	15,7	59,7
F300	10,5	39,9

Im Rahmen der Untersuchungen wurden vergleichend Strahler vom Typ NNI sowie vom Typ NIQ eingesetzt. Für jeden Reaktor wurden jeweils für beide Strahlertypen Vergleichsversuche in Abwesenheit von H₂O₂ durchgeführt, wobei jeweils unter identischen Versuchsbedingungen der zeitliche Verlauf des CP-Abbaus mit und ohne TiO₂ verfolgt wurde. Die Ausgangskonzentrationen der in VE-Wasser angesetzten CP-Lösungen betragen in allen Versuchen dieser Serie 1,17 mmol/l.

Durch Variation der Reaktorinnendurchmesser wurde die wellenlängenspezifische Bestrahlungsstärke E der Fallfilme (Quotient aus dem auf der Fläche A auftreffenden Strahlungsfluß und der Fläche A) bei konstanter Gesamtstrahlungsleistung variiert. Die auf den Lampenspezifikationen basierenden Bestrahlungsstärken f_i der Fallfilme (vgl. Tabelle 3.1) sind in Tabelle 3.3 angegeben.

Das Versuchsprogramm wurde so angelegt, daß in allen Reaktoren hinsichtlich der Versuchsbedingungen größtmögliche Ähnlichkeit eingestellt wurde; die Reaktoren wurden bei konstanter Reynoldszahl von 848 betrieben. Aus den Gleichungen (2.37) bis (2.39) wird deutlich, daß unter diesen Bedingungen in allen Reaktoren Fallfilme der gleichen Filmstärke erzeugt werden. Unabhängig vom Durchmesser der Reaktoren ergibt sich nach Definition (2.36) für Fallfilmströmungen gleicher Filmstärke und gleicher Reynoldszahl die gleiche mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} und somit nach Gleichung (3.2) - aufgrund der bei allen Reaktoren konstanten Länge L - die gleiche Verweilzeit.

In Tabelle 3.4 werden die Parameter angegeben, die im Rahmen der Versuchsserie konstant gehalten worden sind; die in den jeweiligen Reaktoren eingestellten Volumenströme sind in Kapitel 4, Tabelle 4.1 angegeben.

Tabelle 3.4: Betriebsparameter bei der Untersuchung der Geometrieabhängigkeit der Einflusses von TiO_2 auf den CP-Abbau in den Reaktoren F100, F200 und F300 (UVOX III) bei Variation des Reaktordurchmessers

Anschlußleistung der UV-Strahler:	120 W
Betriebsvolumen der Apparatur:	35,6 l
Versuchstemperatur:	25°C
Reynoldszahl:	848
Schichtdicke des Fallfilms:	0,69 mm
Verweilzeit im UV-Reaktor:	0,015 min

In nachgeschalteten Versuchsserien wurde bei unveränderten Betriebsparametern der Versuchsapparatur der *Einfluß der H_2O_2 -Konzentration* auf das Abbauverhalten von CP in Fallfilmreaktoren am Beispiel des Reaktors F100 gesondert untersucht. Hierbei wurde zunächst bei einer CP-Konzentration von 1,17 mmol/l, in einer zusätzlichen Serie mit einer CP-Konzentration von 0,039 mmol/l gearbeitet. Der stöchiometrische H_2O_2 -Überschuß v in Bezug auf die CP-Mineralisierung nach Reaktion (3.1) wurde jeweils zwischen 0 und 1 variiert.

Immobilisiertes TiO_2 mit ND-Strahlern - Rohrreaktor

Zum Vergleich mit den in den Fallfilmreaktoren durchgeführten Untersuchungen wurde in einem gesonderten Versuchsprogramm der Abbau von CP im Rohrreaktor R80 der Versuchsapparatur UVOX III mit immobilisiertem TiO_2 und ohne immobilisiertes TiO_2 betrachtet. Analog zu den Versuchen in den Fallfilmreaktoren wurde hierbei für die betrachteten Strahlertypen (NNI bzw. NIQ) die Wasserstoffperoxidkonzentration zwischen dem 0- und dem 1-fachen stöchiometrischen Überschuß in Bezug auf die CP-Startkonzentration (0,039 mmol/l) variiert. Aus konstruktiven Gründen (Bruchanfälligkeit der Suprasilrohre unter turbulenzbedingter Schwingungsbeanspruchung) wurde bei den Untersuchungen mit dem Rohrreaktor unter laminaren Strömungsbedingungen gearbeitet. Die im Rahmen der Versuchsserie eingestellten Betriebsparameter der Versuchsapparatur sind in Tabelle 3.5 angegeben.

Tabelle 3.5: Betriebsparameter bei der Untersuchung des CP-Abbaus im Reaktor R80 (UVOX III)

Anschlußleistung der UV-Strahler:	120 W
Betriebsvolumen der Apparatur:	35,6 l
Versuchstemperatur:	25°C
Reynoldszahl:	1620
Volumenstrom:	500 l/h
Abstand zwischen UV-Strahler und Reaktorwand bzw. Katalysator:	21,5 mm
Verweilzeit im UV-Reaktor:	0,49 min

3.3.2 EDTA-Abbau (Rohwasser)

Zum experimentellen Vergleich der oxidativen Behandlungsmethode $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ mit und ohne TiO_2 unter Verwendung von ND-Strahlern mit der in vorangegangenen Arbeiten untersuchten Variante - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ mit MD-Strahlern - wurde exemplarisch Main-Uferfiltrat, das in der Brunnenanlage des Pumpwerks Staustufe Griebheim der Stadtwerke Frankfurt am Main GmbH als Rohwasser anfällt, verwendet. Zur Einordnung der Versuchsergebnisse ist in Tabelle 3.6 exemplarisch die Zusammensetzung des Rohwassers vom 30.07.1996 angegeben. Im Rahmen der Betrachtungen wird von mittleren EDTA-Konzentrationen von $30 \mu\text{g/l}$ ausgegangen. Als Behandlungsziel werden $5 \mu\text{g/l}$ angesetzt, das entspricht einer reduzierten EDTA-Konzentration von 0,17.

Bei den Versuchen zum System $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV-C}$ wurde der Reaktor R80 der Versuchsapparatur UVOX III eingestellt; hierbei wurden die in Tabelle 3.5 angegebenen Betriebsparameter eingestellt. In Hinblick auf die Identifizierung von Energiesenkungspotentialen durch Einsatz von TiO_2 bei der EDTA-Eliminierung wurden vergleichende Versuche unter Einsatz der Strahlertypen NNI und NIQ in An- und Abwesenheit von immobilisiertem TiO_2 durchgeführt. Untersucht wurden die Änderungen der EDTA- sowie der H_2O_2 -Konzentrationen in Abhängigkeit vom Energieverbrauch der Strahler im Bereich 0 bis 3 kWh/m^3 .

Tabelle 3.6: Rohwasseranalyse; Probeentnahme vom 30.07.1996

Parameter	Rohwasser
EDTA	25,6 µg/l
NH ₄ ⁺	2,3 mg/l
NO ₂ ⁻	< 0,01 mg / l
NO ₃ ⁻	0,02 mg / l
Br ⁻	0,07 mg / l
BrO ₃ ⁻	< 5 µg / l
TOC	2,1 mg / l
AOX	13 µg / l
SAK ₂₅₄	10,2 m ⁻¹

3.3.3 Analytik

Zur Untersuchung der photokatalytischen Wirkung von TiO₂ unter UV-C-Bestrahlung wurden die Parameter CP und H₂O₂ analysiert. Im Rahmen der Untersuchungen zum EDTA-Abbau wurden neben EDTA und H₂O₂ insbesondere zur Rohwasseranalyse die Parameter TOC (*Total Organic Carbon*), AOX (*Adsorbierbares Organisch gebundenes Halogenid X*), SAK₂₅₄, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, Br⁻ und BrO₃⁻ analysiert. Weitestgehend wurde hierbei auf dokumentierte analytische Standardverfahren zurückgegriffen (vgl. Tabelle 3.7). Die Methoden der nicht standardisierten Verfahren (CP, H₂O₂) werden nachfolgend dargestellt.

CP-Analytik

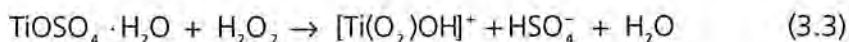
Die CP-Analytik erfolgte durch HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) unter Verwendung des HPLC-Geräts HP 1080 II, Hewlett Packard, mit Diodearray-Detektor. Die Elution erfolgte isokratisch (Eluentenzusammensetzung in Vol.-%: 35 % Acetonitril, 65 % H₃PO₄ (0,1 %ig)). Zur Auftrennung der Komponenten (Abbauprodukte) wurde die Säule VYDAC 201TP52 verwendet. Die Proben wurden zur Vorbereitung durch Glaswolle filtriert und über eine Vorsäule des Typs Hypersil ODS geleitet. Die photometrische Detektion erfolgte im Meßbereich zwischen 0,05 und 150 mg/l bei einer Wellenlänge von 278 nm, im Meßbereich zwischen 0,005 und 5 mg/l bei 197 nm.

Tabelle 3.7: Eingesetzte Standardverfahren

Parameter	Verfahren	Prinzip / Bemerkung
EDTA	LUA-NRW (modifiziert)	Anreicherung auf Anionenaustauscherharz, Hexanextraktion, Umsetzung der Probe mit Acetylchlorid / Butanol und Messung mit GC-NPD
TOC	DEV H 3	therm. Oxidation des Kohlenstoffs und Bestimmung des CO ₂ mittels IR-Absorption mit TOC-Analyzer
AOX	DEV H 14	Adsorption an Aktivkohle aus mit HNO ₃ angesäuerter Wasserprobe, Verbrennung der Aktivkohle im O ₂ -Strom und coulometrische Bestimmung der freigesetzten Halogenide
SAK ₂₅₄	DEV C 3	UV-Photometrie bei 254 nm
Br ⁻	DEV D 19	Ionenchromatographie
BrO ₃ ⁻	analog EN ISO 10304-1	Ionenchromatographie nach Anreicherung
NO ₃ ⁻ ; NO ₂ ⁻	DEV D 19	Ionenchromatographie

H₂O₂-Analytik

Wasserstoffperoxid bildet unter Zusatz einer Reagenzlösung (Titanylsulfat in schwefelsaurer Lösung) quantitativ einen Peroxotitanylkomplex, der aufgrund seiner Eigenfärbung bei einer Wellenlänge von 405 nm photometrisch bestimmt werden kann.



Hierzu wurde ein Zweistrahlphotometer vom Typ UV 2102 PC, Shimadzu, verwendet. Zur Herstellung der Reagenzlösung wurde TiO₂ in heißer, konzentrierter Schwefelsäure gelöst (1g TiO₂ auf 100 ml konzentrierter H₂SO₄); nach Erkalten wurde durch Zugabe von Wasser eine Ti-Konzentration von 0,1 mol/l eingestellt. Zur Erstellung einer Kalibrierkurve wurden H₂O₂-Lösungen im Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 10 mg/l in entionisiertem Wasser angesetzt. Jeweils 1 ml der Reagenzlösung wurde mit den H₂O₂-Lösungen auf 25 ml aufgefüllt (Lösung A). Als Referenzprobe wurden 1 ml der Reagenzlösung mit entionisiertem Wasser auf 25 ml aufgefüllt (Lösung B). Durch Messung der Extinktionen der Lösungen A gegen Lösung B wurde die Wasserstoffperoxidkonzentration als Funktion der Extinktion linear korreliert. Zur Analyse von Proben unbekannter H₂O₂-Konzentration wurde entsprechend Lösung A verfahren; die

Konzentrationsbestimmung ($c_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{kal}}$) erfolgte unter Verwendung der Kalibrierkurve. Um eine Beeinflussung durch Untergrundstörungen - z.B. bei Bildung gefärbter Intermediate durch oxidative Umsetzungen - auszuschließen, wurde bei jeder Bestimmung bei einer zusätzlichen Probe H_2O_2 durch Na_2SO_3 -Zugabe zerstört und eine scheinbare H_2O_2 -Konzentration ($c_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{app}}$) bestimmt. Die tatsächliche H_2O_2 -Konzentration der Probe wurde somit nach Gleichung 3.2 bestimmt.

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = c_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{kal}} - c_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{app}} \quad (3.4)$$

4 Kinetische Auswertung

Zur Untersuchung der photokatalytischen Wirkung von TiO_2 bei UV-C-Bestrahlung auf die Zersetzung der verwendeten Modellschadstoffkomponente CP ist die in Kap 3.1 beschriebene Versuchsapparatur UVOX III eingesetzt worden. Das primäre Ziel dieser Arbeiten war, den zeitlichen Verlauf der Schadstoffeliminierung zu beschreiben, um den Abbau für Optimierungsbetrachtungen in Abhängigkeit von den jeweils eingestellten Versuchsbedingungen vergleichen und diskutieren zu können. Zur Darstellung und zum Vergleich der Geschwindigkeit des Schadstoffabbaus sowie zur Diskussion der beobachteten Effekte sind für die Schadstoffabbaureaktionen effektive Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{eff},i}$ berechnet worden. Hierzu wurde das Verweilzeitverhalten der einzelnen Apparaturen als Kombination idealer Reaktoren betrachtet. In der Regel konnte die Eliminierung der Modellschadstoffe hinreichend genau durch formalkinetische Ansätze erster Ordnung der Form

$$\frac{dc_i}{dt} = -k_{\text{eff},i} \cdot c_i \quad (4.1)$$

beschrieben werden. Hierbei bezeichnet c_i die Konzentration der jeweils betrachteten Komponente.

Prinzipiell kann der Aufbau der Versuchsapparatur UVOX III zur Simulation des Verweilzeitverhaltens schematisch nach dem in Abbildung 4.1 dargestellten Fließbild betrachtet werden; sie besteht im wesentlichen aus den Komponenten UV-Reaktor und Vorratsbehälter, die jeweils durch zu- und abführende Leitungen verbunden sind.

Die UV-Oxidationsreaktoren der Versuchsanlage (R80, F100, F200, F300) werden als ideale Rohrreaktoren bilanziert. Bei der Versuchsapparatur UVOX III wird der Vorlagebehälter B1 in Kombination mit dem Bypasskreislauf als kontinuierlich betriebener, ideal durchmischter Rührkessel betrachtet (vgl. Abbildung 3.2, Teilkreislauf mit den Komponenten B1, P1, WT1, H07). In der Rührkessel-einheit der Versuchsapparatur findet keine Reaktion statt, sie stellt eine reine Rückvermischungsstufe dar. Die Rührkessel-einheit und die UV-Reaktoren sind jeweils durch die in Abbildung 4.1 gekennzeichneten Leitungen 1 und 2 verbunden. In den Leitungen findet keine Reaktion statt; hinsichtlich ihres Verweilzeitverhaltens wird Kolbenströmung angesetzt. Zur Untersuchung des Schadstoffabbaus in den UV-Reaktoren werden die Konzentrationen der jeweils betrachteten Schadstoffkomponenten im Rührkesselbereich betrachtet, so daß zur Auswertung der Versuchsergebnisse im Hinblick auf die Bestimmung der

--

effektiven Geschwindigkeitskonstanten der Zusammenhang zwischen $k_{\text{eff},i}$ und dem zeitlichen Verlauf der Konzentrationen der Komponenten in den Vorlagebehältern der jeweiligen Apparaturen von Interesse ist.

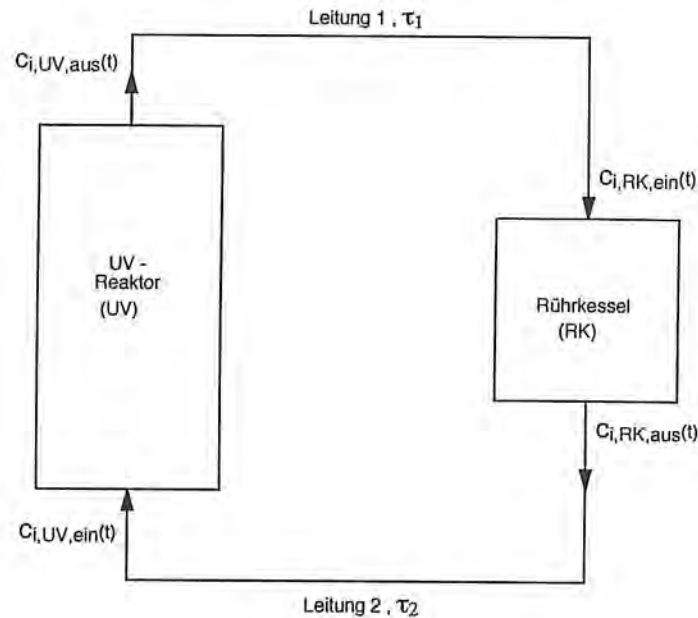


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der Versuchsanlage UVOX III hinsichtlich des Verweilzeitverhaltens

In Abbildung 4.2 ist die allgemeine *Stoffmengenbilanz um den Rührkessel* dargestellt. Für die zeitliche Änderung der Komponente i ergibt sich hieraus mit $c_{i,RK,aus}(t) = c_{i,RK}(t)$

$$\left. \frac{dc_{i,RK}}{dt} \right|_{\text{Akk}} = \frac{1}{\tau_{\text{RK}}} \cdot (c_{i,RK,ein}(t) - c_{i,RK}(t)). \quad \text{--} \quad (4.2)$$

Die *Bilanzierung der Rohrleitungen* (vgl. Abbildung 4.1) führt zu den Beziehungen:

$$c_{i,RK,ein}(t) = c_{i,UV,aus}(t - \tau_1), \text{ und} \quad (4.3)$$

$$c_{i,UV,ein}(t) = c_{i,RK}(t - \tau_2). \quad (4.4)$$

Hierbei bezeichnen τ_1 und τ_2 die Verweilzeiten in den Leitungen 1 und 2.

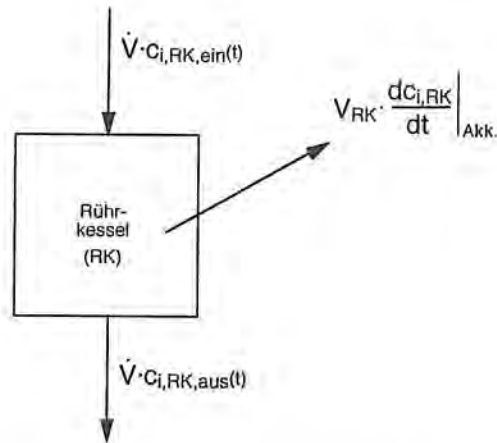


Abbildung 4.2: Stoffmengenbilanz des Rührkesselbereichs

Zur Bilanzierung der UV-Reaktoren wird ein mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} bewegtes Volumenelement unter den üblichen Voraussetzungen der Kolbenströmung betrachtet. Hierfür gilt:

$$\left. \frac{dc_i}{dt^*} \right|_{\text{Akk.}} = \left. \frac{dc_i}{dt^*} \right|_{\text{Reak.}} \quad (4.5)$$

Im Zeitintervall $0 < t < \tau_{UV}$ hängt die Ausgangskonzentration $c_{i,UV,aus}(t)$ eines aus dem Reaktor austretenden Volumenelements nur von der Aufenthaltszeit $t^* = t$ im Reaktor ab. Die Anfangskonzentration zum Zeitpunkt $t^* = 0$ beträgt $c_{i,0}$ (Konzentration der beobachteten Komponente i zum Zeitpunkt t_0 des Einschaltens des UV-Strahlers zu Versuchsbeginn). Die zeitliche Abhängigkeit der Konzentration der Komponente i beim Austritt aus dem UV-Reaktor im Bereich $0 < t < \tau_{UV}$ ergibt sich daher durch Lösen von Gleichung (4.5) unter Berücksichtigung des Ansatzes für die Reaktionsgeschwindigkeit (4.1) mit der Randbedingung $c_i(t^*=0) = c_{i,0}$ und der Zusatzbedingung $c_i(t^*=t) = c_{i,UV,aus}(t)$ zu

$$c_{i,UV,aus}(t) = c_{i,0} \exp\{-k_{\text{eff},i} \cdot t\}. \quad (4.6)$$

Zur Berechnung von $c_{i,UV,aus}(t)$ für $t > \tau_{UV}$ muß berücksichtigt werden, daß die Konzentration eines zum Zeitpunkt t aus dem Reaktor austretenden Volumenelements von der Konzentration des zum Zeitpunkt $t - \tau_{UV}$ in den Reaktor eintretenden Elements abhängt. Mit der Randbedingung $c_i(t^*=0) = c_{i,UV,ein}(t - \tau_{UV})$ ergibt sich als Lösung von (4.5) unter Berücksichtigung von (4.1) für die Austrittskonzentration des Reaktors zum Zeitpunkt t mit der Zusatzbedingung $c_i(t^*=\tau_{UV}) = c_{i,UV,aus}(t)$:

$$c_{i,UV,aus}(t) = c_{i,UV,ein}(t - \tau_{UV}) \cdot \exp\{-\tau_{UV} \cdot k_{eff,i}\}. \quad (4.7)$$

Zur Formulierung einer Beziehung zwischen dem zeitlichen Verlauf der Konzentration im Rührkesselbereich bzw. der Austrittskonzentration $c_{i,RK,aus}(t)$ sind die folgenden Zeitintervalle zu unterscheiden:

- a) $t_0 < t < \tau_1$,
- b) $\tau_1 < t < \tau_1 + \tau_{UV}$ und
- c) $\tau_1 + \tau_{UV} < t$.

In *Zeitintervall a)* entspricht die Konzentration des dem Rührkessel zugeführten Volumenstroms der Startkonzentration der $c_{i,0}$ zum Zeitpunkt t_0 , es gilt somit für die Austrittskonzentration:

$$c_{i,RK,aus}(t) = c_{i,RK}(t) = c_{i,0}. \quad (4.8)$$

Das *Zeitintervall b)* bezeichnet den Zeitraum, in dem die durch den Anfahrvorgang des Reaktors verursachte Konzentrationsänderung den Rührkessel erreicht. Einsetzen von (4.3) in (4.2) ergibt mit (4.6):

$$\left. \frac{dc_{i,RK}}{dt} \right|_{Akk} = \frac{1}{\tau_{RK}} \cdot (c_{i,0} \exp\{-k_{eff,i} \cdot (t - \tau_1)\} - c_{i,RK,aus}(t)). \quad (4.9)$$

Die Summe der Verweilzeiten der Strömung in den Röhren τ_1 , τ_2 sowie im UV-Reaktor τ_{UV} wird im weiteren zusammengefaßt zu:

$$\tau_{tot} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_{UV}. \quad (4.10)$$

Das *Zeitintervall c)* kennzeichnet den Zeitraum des Versuchs, ab dem die Auswirkungen des instationären Anfahrvorgangs im Reaktor auf den Rührkesselbereich abgeschlossen sind. Einsetzen von (4.3) in (4.2) ergibt mit (4.7) unter Berücksichtigung von (4.10):

$$\left. \frac{dc_{i,RK}}{dt} \right|_{Akk} = \frac{1}{\tau_{RK}} \cdot (c_{i,RK,aus}(t - \tau_{tot}) \cdot \exp\{-k_{eff,i} \cdot \tau_{UV}\} - c_{i,RK,aus}(t)) \quad (4.11)$$

Der Zeitraum $t^* = \tau_1 + \tau_{UV}$ liegt bei allen Reaktoren im Rahmen der Versuche im Sekundenbereich, während die Versuchsdauer zur Bestimmung der Abbaukinetiken bei allen Versuchen im Stundenbereich liegt. Die Intervalle a) und b) kön-

nen daher zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zunächst vernachlässigt werden.

Wird im Rührkessel eine Reaktion 1. Ordnung beobachtet, so genügt der Konzentrationsverlauf im Rührkessel formal dem Ansatz

$$\frac{dc_{i,RK}}{dt} = -k_{obs,i} \cdot c_{i,RK} \quad (4.12)$$

Für den zeitlichen Verlauf der Konzentration der Komponente i ergibt sich somit mit der Randbedingung $c_{i,RK}(t = t_0) = c_{i,0}$:

$$\ln\left(\frac{c_{i,0}}{c_{i,RK}(t)}\right) = k_{obs,i} \cdot t \quad (4.13)$$

Durch Kombination von (4.13), (4.12) und (4.11) ergibt sich für $k_{eff,i}$

$$k_{eff,i} = k_{obs,i} \cdot \frac{\tau_{tot}}{\tau_{UV}} - \frac{1}{\tau_{UV}} \ln(1 - \tau_{RK} \cdot k_{obs,i}) \quad (4.14)$$

Zur praktischen Bestimmung der effektiven Geschwindigkeitskonstanten für Geschwindigkeitsgesetze 1. Ordnung genügt es somit, $k_{obs,i}$ durch lineare Regression des logarithmierten gemessenen zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen der Komponente i nach Gleichung (4.13) zu berechnen. Nach den Methoden der Regressionsanalyse [har92] kann gleichzeitig das *individuelle Konfidenzintervall* für k_{obs} als Maß zur Charakterisierung der Qualität der Meßwertanpassung angegeben werden; das individuelle Konfidenzintervall berücksichtigt in gleicher Weise statistische Schwankungen bei der Versuchsdurchführung bzw. Analyse wie die Abweichung des gewählten formalkinetischen Ansatzes von der realen Abbaukinetik. Die effektive Geschwindigkeitskonstante $k_{eff,i}$ ergibt sich bei dieser Vorgehensweise aus Gleichung (4.14); das Konfidenzintervall für $k_{eff,i}$ kann unter Zugrundelegung des individuellen Konfidenzintervalls von $k_{obs,i}$ mit Hilfe des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes berechnet werden. Die bei den Meßergebnissen in Kap. 5 angegebenen Konfidenzintervalle beziehen sich, soweit nicht gesondert erwähnt, auf eine Prognosewahrscheinlichkeit für $k_{eff,i}$ von 95%.

Eine Liste der zur Auswertung von Gleichung (4.14) erforderlichen Größen in Abhängigkeit von den bei der Versuchsdurchführung eingestellten Anlagenparametern ist in Tabelle 4.1 angegeben. Zur Berechnung der für die Ermittlung der Verweilzeiten der Fallfilmreaktoren F100, F200 und F300 benötigten Reaktortolumina wurden die in Tabelle 2.4 angegebenen Gleichungen (2.37) bis

(2.39) verwendet. Das Reaktorvolumen des Reaktoren R80 ist aus den Konstruktionsunterlagen bekannt.

Tabelle 4.1: Verweilzeiten zur kinetischen Versuchsauswertung

Reaktor	\dot{V} [l/h]	τ_{UV} [min]	τ_{RK} [min]	τ_{tot} [min]
R80	500	0,49	3,16	1,11
F100	900	0,015	2,11	0,26
F200	1760	0,015	1,04	0,17
F300	2630	0,015	0,67	0,14

Die Bestimmung von $k_{eff,i}$ erlaubt zunächst bei gleicher Ausgangskonzentration den Vergleich unterschiedlicher Betriebszustände (z.B. Variation der Konzentrationsverhältnisse, Wirkung von eingebrachten Katalysatoren) eines vorgegebenen Reaktors. Die Geschwindigkeitskonstante ist jedoch zunächst nicht dazu geeignet, die energetische Effizienz des Schadstoffabbaus unterschiedlicher Reaktoren (unterschiedliche spektrale Energieverteilung und Nennleistung der Strahler, verschiedene spektrale Absorptionsgrade im Reaktor, unterschiedliche Bestrahlungsdichte) zu vergleichen. Hierzu wird im folgenden als Bewertungsgröße der *spezifische Energiebedarf* S_i zur Eliminierung der Komponente i nach Gleichung (4.15) definiert.

$$S_i = \frac{P_e}{\dot{n}_{i,R}} \quad (4.15)$$

Der Parameter P_e bezeichnet hierbei die elektrische Leistung der UV-Strahler, der Nenner $\dot{n}_{i,R}$ den *abreagierenden Stoffmengenstrom* der Komponente i im UV-Reaktor unter der Annahme, daß der Reaktor permanent mit dem Volumenstrom \dot{V} bei zeitlich konstanter Eingangskonzentration $c_{i,0}$ der Komponente i beschickt wird. Für Abbaureaktionen 1. Ordnung ergibt sich somit unter den getroffenen Annahmen:

$$\dot{n}_{i,R} = \dot{V} \cdot c_{i,0} \cdot \left(1 - \exp\{-k_{eff,i} \cdot \tau_{UV}\}\right) \quad (4.16)$$

Der Parameter S gibt für den oben definierten Vergleichsfall den Energiebedarf bezogen auf die eliminierte Stoffmenge des betrachteten UV-Reaktors an.

5 Ergebnisse

5.1 Voruntersuchungen zur TiO₂-Immobilisierung

Für die Entwicklung eines Verfahrens zur Erzeugung von TiO₂-Coatings nach der Sol-Gel-Methode waren im Hinblick auf die Herstellung geeigneter Sole Voruntersuchungen erforderlich. Im Rahmen der Untersuchungen wurden zunächst Alterungsneigung und Konsistenz der Sole in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches der Ausgangskomponenten charakterisiert. Basierend auf dem angesetzten HNO₃/IPT-Verhältnis ($0,3 \pm 0,05$) wurde das quaternäre Ausgangssystem vereinfachend als quasiternäres System aus Ethanol, IPT und Wasser betrachtet. Untersucht wurden Sole mit IPT-Konzentrationen unterhalb von 25 % (mol/mol), bei Wasserkonzentrationen gleichfalls unterhalb von 25 % (mol/mol).

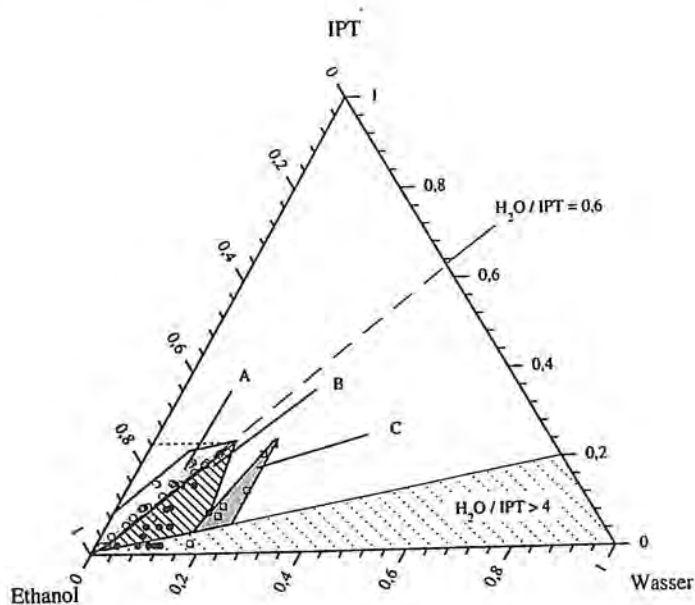


Abbildung 5.1: Konzentrationsabhängigkeit der Alterungsneigung des Ethanol/IPT/Wasser-Systems, HNO₃/IPT-Verhältnis: $0,3 \pm 0,05$ (□ Gelbildung, ● Alterung innerhalb von 40 Tagen, ○ stabile Sole)

In Abbildung 5.1 ist die Abhängigkeit der Alterungsneigung des Systems von der Zusammensetzung dargestellt. Im eingezeichneten Bereich mit molaren H₂O/IPT-Verhältnissen oberhalb von 4 werden Sole gebildet, die nur kurzfristig

stabil sind (0-13 Tage); sie altern durch Bildung von Ausfällungen bzw. Gelen (vgl. auch Kap. 2.4). Zusätzlich sind die Bereiche A, B und C eingezeichnet. Während in Bereich C die Bildung von Gelen beobachtet wird, bezeichnet Bereich B Zusammensetzungen, die zur Bildung von Solen mit Standzeiten von maximal 40 Tagen führen; Sole dieser Zusammensetzung altern schließlich unter Bildung von Ausfällungen. In Bereich A befindliche Sole sind durch ein H_2O/IPT -Verhältnis kleiner als 0,6 gekennzeichnet. Hierbei wird über einen Zeitraum von mindestens 70 Tagen keine Veränderung beobachtet, so daß Zusammensetzungen des Bereichs A zur Erzeugung von TiO_2 -Coatings geeignet erscheinen.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Alterung der Sole im untersuchten Konzentrationsbereich bei H_2O/IPT -Verhältnissen unterhalb 0,6 offensichtlich bedingt durch den geringeren Hydrolysegrad des IPT unterbleibt oder zumindest so stark verzögert wird, daß die Stabilität über mehrere Monate gewährleistet ist.

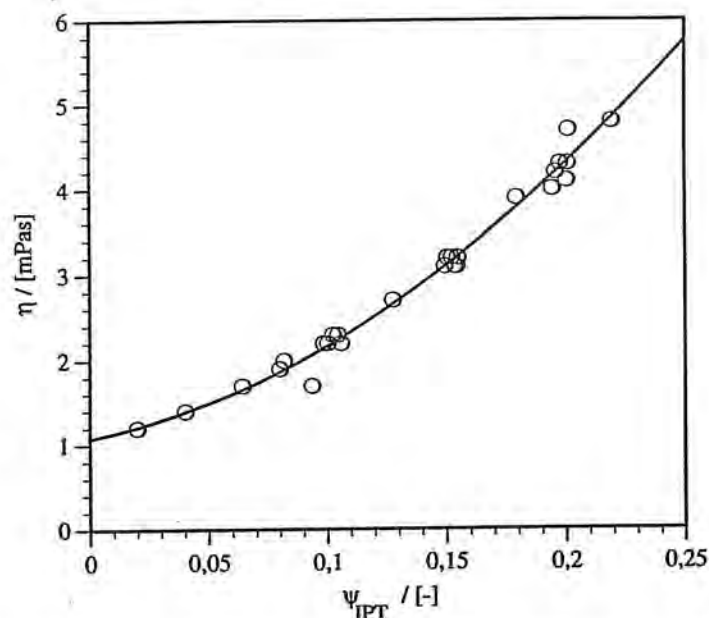


Abbildung 5.2: Dynamische Viskosität der Sole in Abhängigkeit vom IPT-Gehalt (20°C)

Zur Charakterisierung der Konsistenz der Sole wurde in einer zusätzlichen Versuchsserie die Abhängigkeit der Viskosität von der Zusammensetzung des Systems in Bereich A untersucht. Hierbei zeigt sich, daß alle untersuchten Sole grundsätzlich newtonsches Fließverhalten aufweisen. Darüber hinaus läßt sich die Viskosität der Sole als Funktion des IPT-Gehalts beschreiben. In Abbildung 5.2 ist für die im betrachteten Konzentrationsbereich untersuchten Ansätze der Verlauf der dynamischen Viskosität über dem IPT-Molanteil der Sole bei 20°C

aufgetragen. Die zusätzlich eingezeichnete Ausgleichskurve zeigt, daß sich die Viskosität mit für Auslegungszwecke hinreichender Genauigkeit durch ein Polynom dritten Grades beschreiben läßt. Es gilt:

$$\eta = a\Psi_{\text{IPT}}^3 + b\Psi_{\text{IPT}}^2 + c\Psi_{\text{IPT}} + d \quad (5.1)$$

mit

$$\begin{aligned} a &= -2,90 \text{ mPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}, \\ b &= 5,32 \text{ mPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}, \\ c &= 5,58 \text{ mPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \text{ und} \\ d &= 1,07 \text{ mPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Hierbei bezeichnen Ψ_{IPT} den IPT-Molanteil [mol/mol] und η die dynamische Viskosität [mPas].

Für Sole des in Abbildung 5.1 angegebenen Bereichs A ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{IPT} < 0,6$, $\Psi_{\text{IPT}} < 0,25$) sind für Ansätze unterschiedlicher Zusammensetzungen und Viskositäten mit der in Abbildung 3.3 skizzierten Anordnung Glasträger beschichtet worden, wobei die OSG zwischen 1 und 14 cm/min variiert wurde. Die mit dem Sol behafteten Oberflächen wurden einer Wärmebehandlung durch Aufheizen auf 425°C bei einer Aufheizrate von 3°C/min unterzogen; anschließend wurde die Homogenität der hierdurch erzeugten Coatings qualitativ bewertet.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Auf der Ordinate ist die OSG, auf der Abszisse der IPT-Molanteil der untersuchten Sole aufgetragen. Bei konstantem $\text{H}_2\text{O}/\text{IPT}$ -Verhältnis von 0,5 sind zunächst in einer ersten Versuchsreihe (S1) Sole unterschiedlichen IPT-Gehalts angesetzt worden. Bei Variation der OSG zur Beschichtung der Träger zeigt sich, daß offensichtlich bei jeder Sol-Zusammensetzung eine *kritische OSG* (OSG_{krit}) existiert. Werden Betriebszustände oberhalb von OSG_{krit} eingestellt, so entstehen nach der beschriebenen Methode zunächst keine homogenen Coatings; die Beschichtung verbindet sich offenbar nicht hinreichend mit dem Träger und löst sich während der Wärmebehandlung unter Bildung pulverförmiger Rückstände ab (vgl. nicht ausgefüllte Kreissymbole). Betriebszustände unterhalb OSG_{krit} führen dagegen zur Ausbildung homogener, abriebfester Coatings (vgl. schwarze Kreissymbole). Zur Präzisierung der Abhängigkeit der kritischen OSG vom IPT-Gehalt wurde in einer zweiten Versuchsserie (S2) für Sole unterschiedlicher Zusammensetzungen aus Bereich A zusätzlich OSG_{krit} bestimmt (vgl. graue Kreissymbole). Die eingezeichneten Zustandspunkte der Serie S2 zeigen, daß die kritische OSG mit steigendem IPT-Gehalt exponentiell abnimmt. Der Grenzkurvenverlauf für OSG_{krit} kann durch Gleichung (5.2) beschrieben werden:

$$\text{OSG}_{\text{krit}} = a \cdot \exp\{-b \cdot \Psi\} , \quad (5.2)$$

mit $a=27,6$ [cm/min] und $b=21,2$ [-]. Basierend auf den Streuungen der Versuchsserie S2 kann der Zusammenhang zwischen OSG_{krit} und dem IPT-Gehalt mit einer relativen Abweichung von etwa 20% um den erwarteten Wert angegeben werden. Der sich hieraus ergebende Übergangsbereich ist schraffiert eingezeichnet.

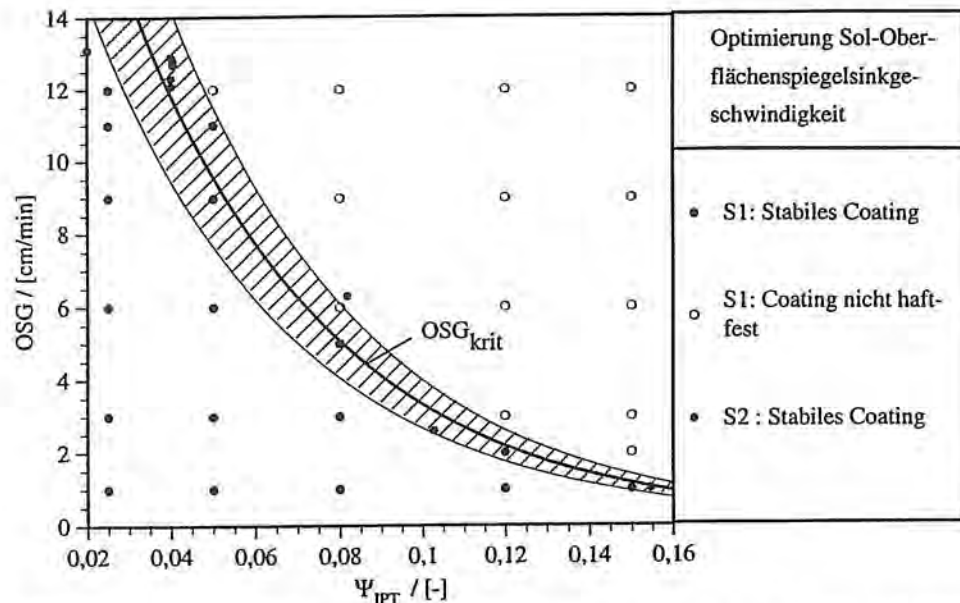


Abbildung 5.3: Kritische Oberflächenspiegelsinkgeschwindigkeit (OSG) als Funktion des IPT-Gehalts

Die im Rahmen der Untersuchungen erzeugten homogenen und abriebfesten Coatings wurden röntgendiffraktometrisch auf ihre Gitterstruktur hin untersucht. Die Gitterstrukturanalysen bestätigen erwartungsgemäß, daß Coatings, die aus Solen des in Abbildung 5.1 hinsichtlich der Zusammensetzung angegebenen Gutbereichs unter Einhaltung des in Gleichung (5.2) angegebenen Kriteriums für die maximal zulässige OSG hergestellt und unter Einhaltung von Temperaturgradienten von $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durch Aufheizen auf 425°C wärmebehandelt werden, zur Ausbildung homogener TiO_2 -Schichten der Anatäsmodifikation führen. Exemplarisch ist in Abbildung 5.4 ein Röntgendiffraktogramm der untersuchten Coatings dargestellt (Intensität I als Funktion des Reflexionswinkels θ). Die eingezeichneten Strichlinien entsprechen den Literaturwerten der Lage der Interferenzmaxima für Anatas [joi74].

Für die Erzeugung stabiler Sole zur Herstellung von TiO_2 -Coatings sind somit Sol-Zusammensetzungen aus Bereich A, Abbildung 5.1, bei HNO_3/IPT -Verhältnissen von 0,3 geeignet, wobei vergleichsweise unaufwendig für die Benetzung der Substrate mit dem Sol z.B. OSG -Werte von etwa 3 cm/min eingestellt werden können. Die kritische OSG von Solen aus Bereich A mit IPT-Gehalten von

z.B. 0,08 liegt nach Gleichung (5.2) bei 5 cm/min. Unter Berücksichtigung des Vertrauensbereichs der Vorhersagegleichung geeignet ist somit u.a. der - soweit nicht gesondert erwähnt - im folgenden verwendete Ansatz einer Zusammensetzung von 0,08 % IPT, 4 % H₂O, 88% Ethanol (HNO₃/IPT=0,3) bei einer OSG von 3 cm/min. Unter Einhaltung dieser Parameter ergibt sich eine TiO₂-Schichtdicke von 0,07 μm ± 0,01 μm pro Beschichtung.

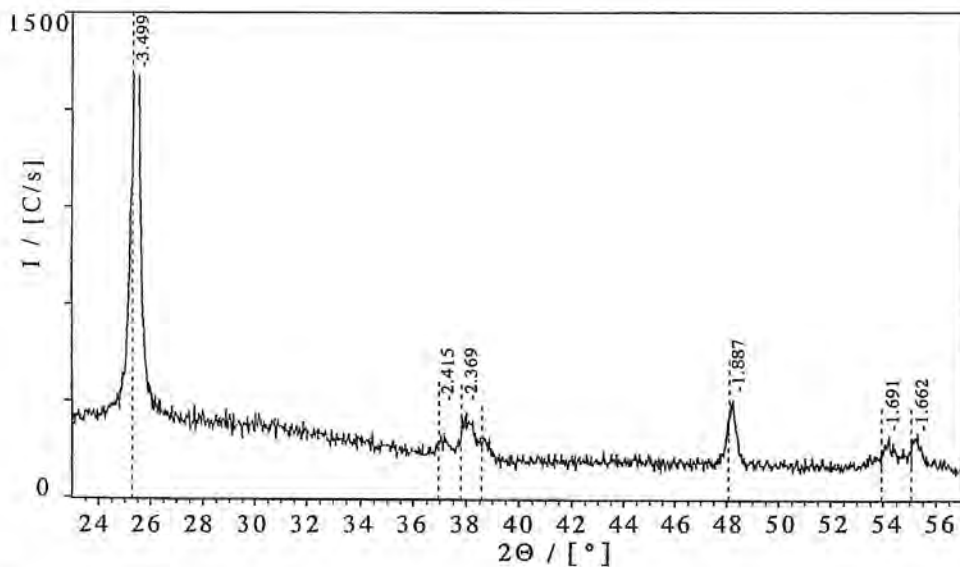


Abbildung 5.4: Exemplarisches Röntgendiffraktogramm der erzeugten Coatings

Zur qualitativen Überprüfung der mechanischen Beständigkeit von unter diesen Bedingungen erzeugten TiO₂-Coatings auf Glas wurden TiO₂-Schichten auf Objektträgern durch mehrfaches Wiederholen der Beschichtungsvorgänge mit Schichtdicken zwischen 0,6 und 0,8 μm erzeugt. Die Wärmebehandlung erfolgte hierbei zunächst in der Weise, daß die beschichteten Substrate mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3°C/min auf 425°C erhitzt wurden. Die Objektträger wurden in mit Leitungswasser gefüllte Bechergläser getaucht und über einen Zeitraum von einer Woche durch Magnetrührer (600 bis 700 U/min) einer Scherbeanspruchung durch überströmendes Wasser ausgesetzt. In regelmäßigen Zeitabständen wurde das Gewicht der Objektträger überprüft und der Gewichtsverlust bestimmt. In Abbildung 5.5 ist die prozentuale Rückstandsmasse des auf dem Träger abgeschiedenen TiO₂ in Abhängigkeit von der Versuchsdauer dargestellt. Es wird deutlich, daß nach einer Beanspruchungsdauer von 160 Stunden der TiO₂-Rückstand von anfangs 100% auf etwa 60% abnimmt, so daß nach einer Woche überschlägig 40% der Katalysatormasse eluiert werden.

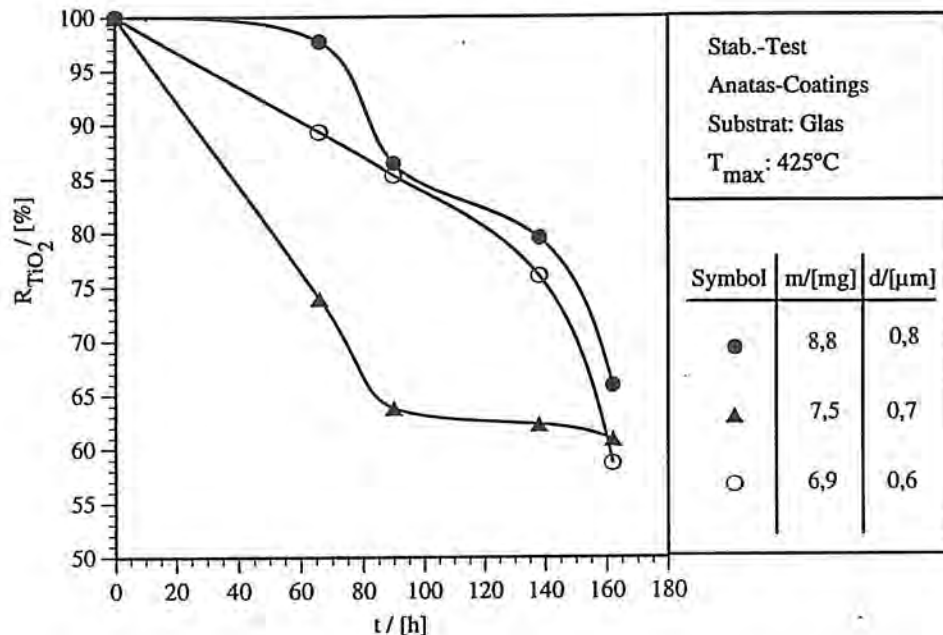


Abbildung 5.5: Zeitliche Stabilität von TiO₂-Beschichtungen unter Scherbeanspruchung nach Temperaturbehandlung durch Aufheizen auf 425°C (Aufheizrate: 3°C/min)

Zur Erhöhung der Stabilität der Beschichtungen wurde die Versuchsserie bei gleicher Versuchsanordnung, jedoch geänderter Wärmebehandlung der Coatings wiederholt. Hierzu wurden die Coatings bei einer Aufheizrate von 3°C/min auf 500°C erhitzt; die Überprüfung der Gitterstruktur von Einzelproben bestätigte, daß die Umwandlung von Anatas zu Rutil bei dieser Zieltemperatur noch nicht stattfindet. Gleichzeitig wurden die mechanische Beständigkeit mit durch Salzsäure auf pH 2 angesäuertem Wasser sowie mit durch Natronlauge auf pH 9 alkalisiertem Wasser getestet. Nach einer Beobachtungsdauer von einer Woche konnte in keinem der untersuchten Fälle ein Abtrag der Beschichtung nachgewiesen werden. Die verbesserte Stabilität der Beschichtungen ist offensichtlich auf die erhöhte Endtemperatur der Wärmebehandlung zurückzuführen. Wahrscheinlich wird hierdurch der Anteil der kovalenten Titan-Sauerstoff-Silicium-Bindungen zwischen Coating und Glasoberfläche erhöht. Zur Herstellung der in den entsprechenden Versuchsaapparaturen eingesetzten Coatings wurde daher unter Verwendung des optimierten Temperaturprogramms gearbeitet.

5.2 CP-Abbau (Modellwasser) bei Variation der Reaktionsbedingungen

5.2.1 Fallfilmreaktoren

Zur Untersuchung des CP-Abbaus an immobilisiertem TiO_2 unter UV-C-Be-strahlung durch ND-Strahler mit und ohne H_2O_2 wurden die Fallfilmreaktoren der Apparatur UVOX III unter Verwendung der Strahlertypen NNI und NIQ be-trachtet. Die eingesetzten TiO_2 -Coatings wurden unter Berücksichtigung der Ergebnisse der in Kapitel 5.1 dargestellten Voruntersuchungen hergestellt.

Geometrieabhängigkeit

In den Reaktoren F100, F200 und F300 wurde zunächst die Geometrieabhän-gigkeit des CP-Abbaus ohne Zusatz von H_2O_2 untersucht. Durch unterschiedli-che Innendurchmesser der einzelnen Reaktoren wurde hierbei die Bestrah-lungsstärke der Fallfilme bei konstanter Gesamtstrahlungsleistung der UV-Strahler variiert (vgl. Tabelle 3.5). Zum Vergleich wurden sowohl Versuche mit dem Strahler NNI sowie mit dem Strahler NIQ mit und ohne immobilisiertem TiO_2 durchgeführt. Die Verweilzeit in den Reaktoren wurde durch entspre-chende Wahl der Volumenströme konstant gehalten. Zur Auswertung der Ver-suche wurden formal die Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{eff,CP}}$ des CP-Abbaus nach der in Kapitel 4 dargestellten Methode bestimmt. Die ermittelten Ge-schwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 5.1 angegeben. Unter gleichbleiben-den Bestrahlungsbedingungen nehmen die effektiven Geschwindigkeitskon-stanten der Versuche ohne wie mit TiO_2 mit steigendem Reaktordurchmesser tendenziell ab. Zusätzlich wird deutlich, daß die Werte für $k_{\text{eff,CP}}$ für jeweils iden-tische Fallfilmreaktoren bei Verwendung des Strahlers NIQ eine Größenordnung und mehr oberhalb der Werte des Strahlers NNI liegen. Der Strahler NIQ ist so-mit aufgrund seines Strahlungsanteils bei 185 nm in den betrachteten Reaktoren erheblich effektiver als der Strahler NNI.

Tabelle 5.1: Geschwindigkeitskonstanten des CP-Abbaus ($c_{\text{CP},0}=1,17$ mmol/l) in den Reaktoren F100, F200 und F300 ohne Zusatz von H_2O_2

Reaktor	$k_{\text{eff,CP}} / [\text{min}^{-1}]$			
	Strahlertyp NNI		Strahlertyp NIQ	
	ohne TiO_2	mit TiO_2	ohne TiO_2	mit TiO_2
F100	$0,034 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$0,050 \pm 7 \cdot 10^{-3}$	$0,418 \pm 1,5 \cdot 10^{-2}$	$0,465 \pm 8 \cdot 10^{-3}$
F200	$0,018 \pm 2,6 \cdot 10^{-3}$	$0,032 \pm 2,9 \cdot 10^{-3}$	$0,350 \pm 2,4 \cdot 10^{-2}$	$0,392 \pm 1,8 \cdot 10^{-2}$
F300	$0,017 \pm 7,6 \cdot 10^{-4}$	$0,022 \pm 3,2 \cdot 10^{-3}$	$0,262 \pm 6,8 \cdot 10^{-3}$	$0,308 \pm 2,1 \cdot 10^{-2}$

Bei allen Versuchen mit der Apparatur UVOX III ist die elektrische Leistung der UV-Strahler identisch ($P_{el}=0,12$ kW); zur vergleichenden Bewertung der Schadstoffabbauleistung der Reaktoren genügt es daher, den abreagierenden Stoffmengenstrom $\dot{n}_{cp,r}$ nach Gleichung (4.16) zu betrachten. In Abbildung 5.6 sind unter den eingestellten Reaktionsbedingungen für die in Tabelle 5.1 aufgelisteten Versuche die abreagierenden CP-Stoffmengenströme für die jeweiligen Reaktoren dargestellt. Die in der linken Hälfte des Diagramms eingezeichneten Werte für den Strahler NNI beziehen sich auf die linke Ordinate, die in der rechten Hälfte eingezeichneten Werte für den Strahler NIQ auf die rechte Ordinate.

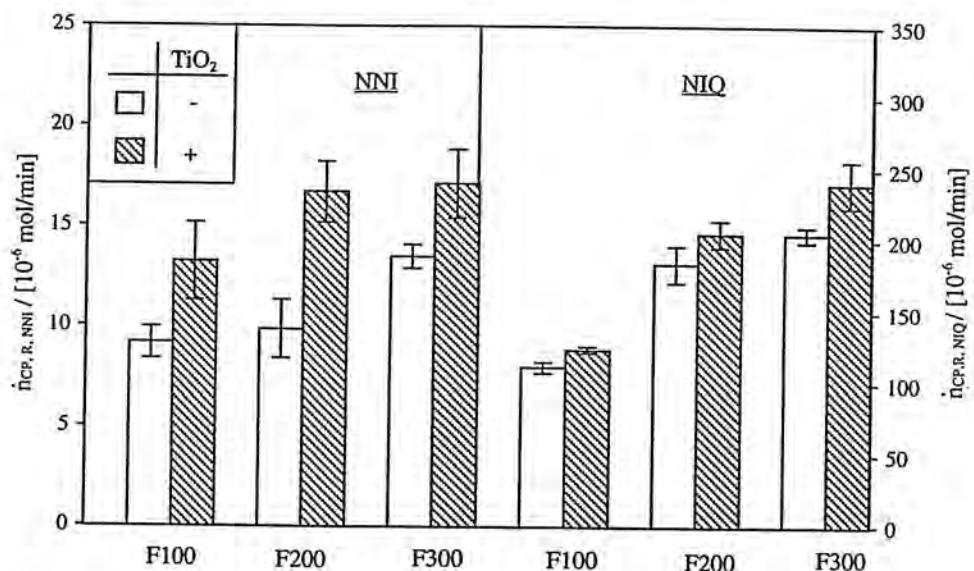


Abbildung 5.6: Abreagierender CP-Stoffmengenstrom in den Reaktoren F100, F200 und F300 ohne Zusatz von H_2O_2 ($c_{CP,0}=1,17$ mmol/l)

Es zeigt sich, daß bei Verwendung des Strahlers NNI durch Einsatz von immobilisiertem TiO_2 der abreagierende Stoffmengenstrom zwischen etwa 30 % (Reaktor F300) und 70% (Reaktor F200) gesteigert werden kann. Bei Verwendung des Strahlers NIQ erhöht sich der Wert für $\dot{n}_{cp,r}$ bei Einsatz des Katalysators um 12% (Reaktor F100) bis 17 % (Reaktor F300). Die Steigerung des CP-Umsatzes ohne H_2O_2 mit TiO_2 ist auf OH-Radikalbildung an TiO_2 nach Abbildung 2.5 Reaktion (d) bzw. auf direkte oxidative Umsetzung von CP an TiO_2 nach Reaktion (2.28) zurückzuführen. Während beim Strahler NNI $\dot{n}_{cp,r}$ durch Einsatz des Katalysators absolut um $3,6 \cdot 10^{-6}$ bis $6,9 \cdot 10^{-6}$ mol/min erhöht wird, steigert der Einsatz von TiO_2 beim Strahler NIQ $\dot{n}_{cp,r}$ um $12 \cdot 10^{-6}$ bis $36 \cdot 10^{-6}$ mol/min. Dies weist darauf hin, daß ein Teil des Strahlungsflusses des Strahlers NIQ bei 185 nm den Fallfilm durchdringt und somit TiO_2 zusätzlich aktiviert.

Darüber hinaus wird deutlich, daß mit steigendem Reaktordurchmesser der abreagierende CP-Stoffmengenstrom bei konstanten Randbedingungen (Strahlertyp, Betriebsweise mit oder ohne TiO_2) zunimmt. Die Schadstoffabbau-geschwindigkeit und somit der abreagierende CP-Stoffmengenstrom werden jedoch in erster Linie durch den im Reaktionsvolumen absorbierten Photonenstrom bestimmt. In allen Reaktoren wird die Filmdicke konstant gehalten und mit gleichen CP-Ausgangskonzentrationen bei Versuchsbeginn gearbeitet, so daß zunächst nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz in allen Reaktoren ein konstanter absorbiertes Photonenstrom zu erwarten wäre. Da mit zunehmendem Reaktordurchmesser gleichzeitig das Reaktionsvolumen der Fallfilmreaktoren zunimmt, ändert sich die Konzentration eines mit der Eintrittskonzentration c_0 in die Reaktoren eintretenden Volumenelements beim Durchlaufen mit zunehmendem Reaktordurchmesser weniger stark.

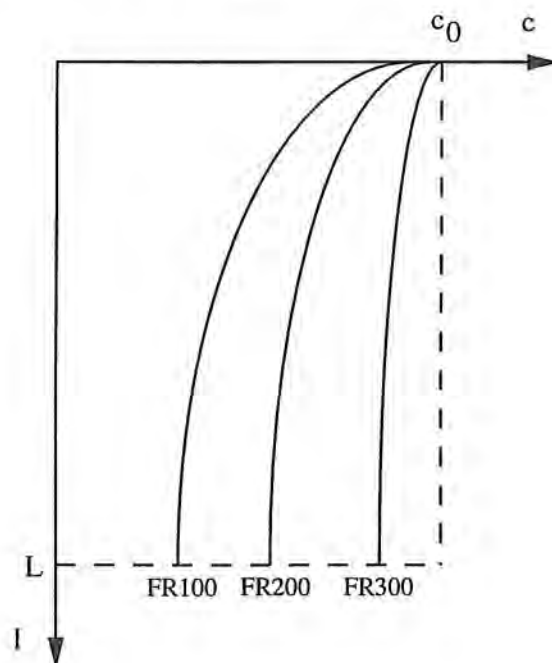


Abbildung 5.7: Qualitative Konzentrationsänderung eines Volumenelements der Eintrittskonzentration c_0 beim Passieren der UV-Reaktoren in Abhängigkeit von Reaktorlänge und Reaktordurchmesser

In Abbildung 5.7 ist qualitativ die Konzentrationsänderung eines Volumenelements beim Passieren der Fallfilmreaktoren in Abhängigkeit von Reaktorlänge und Reaktordurchmesser dargestellt. Da die mittlere Konzentration im Reaktor mit zunehmendem Durchmesser und somit die Austrittskonzentration tendenziell ansteigt, nimmt nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz gleichfalls der im Reaktor insgesamt absorbierte Photonenstrom zu. Entsprechend erhöht sich

mit dem Reaktordurchmesser die pro Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge des Schadstoffs durch Reaktion; die Schadstoffkonzentration im Vorlagebehälter sinkt schneller ab. Infolgedessen ist zwar die Eintrittskonzentration bei Reaktoren mit größeren Durchmessern im Verlaufe des Abbauversuchs zu jedem Zeitpunkt kleiner als bei geringeren Durchmessern (dies wäre für den Gesamtumsatz zunächst ungünstig); die geringeren Konzentrationsänderungen in den Reaktoren kompensieren jedoch zumindest im Bereich der in den Versuchsserien eingestellten Parameter diesen Effekt, so daß insgesamt die in das System eingebrachten Photonen mit steigendem Reaktordurchmesser effektiver genutzt werden. Hinsichtlich des Schadstoffabbaus am effektivsten ist somit der Reaktor F300.

Einfluß von H_2O_2

Zur Untersuchung grundsätzlicher Einflüsse von TiO_2 auf das Abbauverhalten von CP in Fallfilmreaktoren wird im folgenden der einfacheren Handhabung wegen exemplarisch der Reaktor F100 betrachtet. In einer ersten Versuchsserie wurden CP-Startkonzentrationen von 1,17 mmol/l eingestellt, der H_2O_2 -Überschuß v wurde zwischen dem 0,08- und 1-fachen der zur CP-Mineralisierung nach Gleichung (3.1) stöchiometrisch erforderlichen Menge variiert - das entspricht absoluten H_2O_2 -Dosen zwischen 1,17 und 15,21 mmol/l. In Abbildung 5.8 ist der CP-Umsatz in Abhängigkeit von der Versuchsdauer für den Strahler NNI mit und ohne TiO_2 dargestellt. Tendenziell erhöht sich mit zunehmender H_2O_2 -Dosis die CP-Eliminierungsrate. Zusätzlich ist das Diagramm formal durch die eingezeichnete Strichlinie in die Bereiche I und II unterteilt. Für Versuche gleicher H_2O_2 -Konzentrationen verlaufen die CP-Umsätze offenbar zunächst in Bereich I in Gegenwart von TiO_2 (Vollsymbole) bis zu einem gewissen Umsatzgrad schneller, in Bereich II langsamer als ohne TiO_2 . Wäre ein vollständiger CP-Umsatz gefordert, so würde der Einsatz von TiO_2 hemmend auf die Eliminierungsvorgänge wirken. Die eingezeichnete Strichlinie verbindet die Lage derjenigen Umsätze, bei denen sich die reaktionsunterstützende Wirkung des TiO_2 umkehrt. Am deutlichsten ist der beschleunigende Einfluß auf die CP-Eliminierung bei der niedrigsten H_2O_2 -Konzentration.

In Abbildung 5.9 sind die zeitlichen Änderungen der H_2O_2 -Konzentrationen zu Abbildung 5.8 dargestellt. Hierbei zeigt sich, daß H_2O_2 bei den Versuchen gleicher CP- bzw. H_2O_2 -Ausgangskonzentrationen in Gegenwart von TiO_2 schneller zersetzt wird als in Abwesenheit von TiO_2 . Dies ist offensichtlich die Hauptursache der in Abbildung 5.8 dargestellten Effekte.

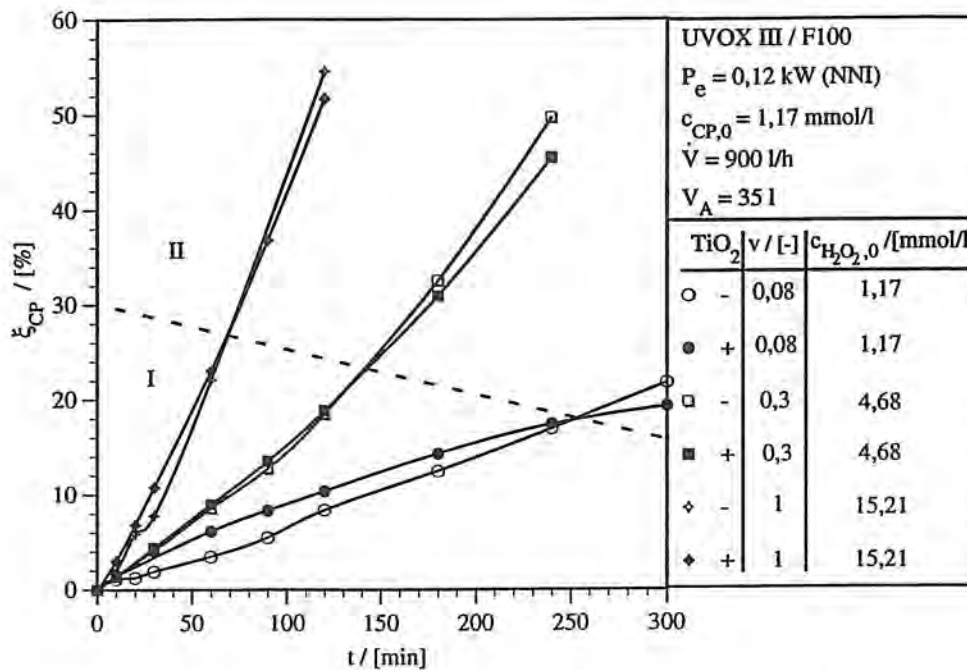


Abbildung 5.8: CP-Umsatz im Reaktor F100 in Gegenwart von H₂O₂ mit und ohne TiO₂ unter Verwendung des Strahlers NNI; $c_{CP,0} = 1,17 \text{ mmol/l}$

Bei den Versuchen mit der Versuchsanlage UVOX III wurde der SAK₂₅₄ routinemäßig bei allen Proben mitgemessen. Die Messungen belegen, daß bei der betrachteten CP-Ausgangskonzentration von 1,17 mmol/l der Transmissionsgrad der Fluidschicht des Fallfilms (Filmdicke: $d_f = 0,69 \text{ mm}$) zum Zeitpunkt des Einschaltens der UV-Strahler oberhalb von 90 % lag. Die im Fluidfilm absorbierte Strahlung der Wellenlänge 254 nm bewirkt einerseits die photolytische Spaltung von CP, andererseits die Bildung von OH-Radikalen aus H₂O₂ nach Reaktion (2.20). Bei Dosierung von H₂O₂ wird mit zunehmender Dosis zunächst die OH-Radikalkonzentration in der Kernströmung gesteigert; gleichzeitig wirkt H₂O₂ nach Reaktion (2.21) in Bezug auf OH-Radikale als Scavenger. Auf der TiO₂-Oberfläche werden in Gegenwart von H₂O₂ wahrscheinlich sowohl hochreaktive OH-Radikale aus H₂O₂ bzw. H₂O (vgl. Abbildung 2.5, Reaktionen (b) und (d)), als auch weniger reaktive HO₂-Radikale aus H₂O₂ bzw. Gelöstsauerstoff gebildet (Abbildung 2.5, Reaktionen (c) und (a)). Darüber hinaus wird CP an TiO₂ nach Reaktion (2.28) direkt oxidativ umgesetzt. Insbesondere infolge der OH-Radikalbildung wird auf der Reaktorwand eine zusätzliche reaktive Zone erzeugt, die anfänglich zu einer Beschleunigung des CP-Abbaus führt. Gleichzeitig werden hier jedoch u.a. aus H₂O₂ gebildete OH- und HO₂-Radikale nach Reaktion (2.25) zu Wasser und O₂ umgesetzt. Turbulente Strömungsverhältnisse im Fallfilmreaktor begünstigen den Stofftransport von H₂O₂ und OH-Radikalen aus der Kernströmung in die Reaktionszone an der TiO₂-Oberfläche, so daß dem System hier im Versuchsverlauf zusätzlich durch die Reaktionen

(2.21), (2.24) und (2.25) OH-Radikale und Wasserstoffperoxid entzogen werden. Nach anfänglicher Begünstigung der CP-Eliminierung durch Steigerung der OH-Konzentration bewirkt TiO_2 somit im Versuchsverlauf eine Reduzierung der OH-Radikalkonzentration im Gesamtsystem durch Initiierung des H_2O_2 -Zerfalls im Vergleich zum System ohne TiO_2 . Oberhalb eines gewissen CP-Umsatzgrades führt dies im untersuchten System zur Verzögerung der CP-Eliminierung.

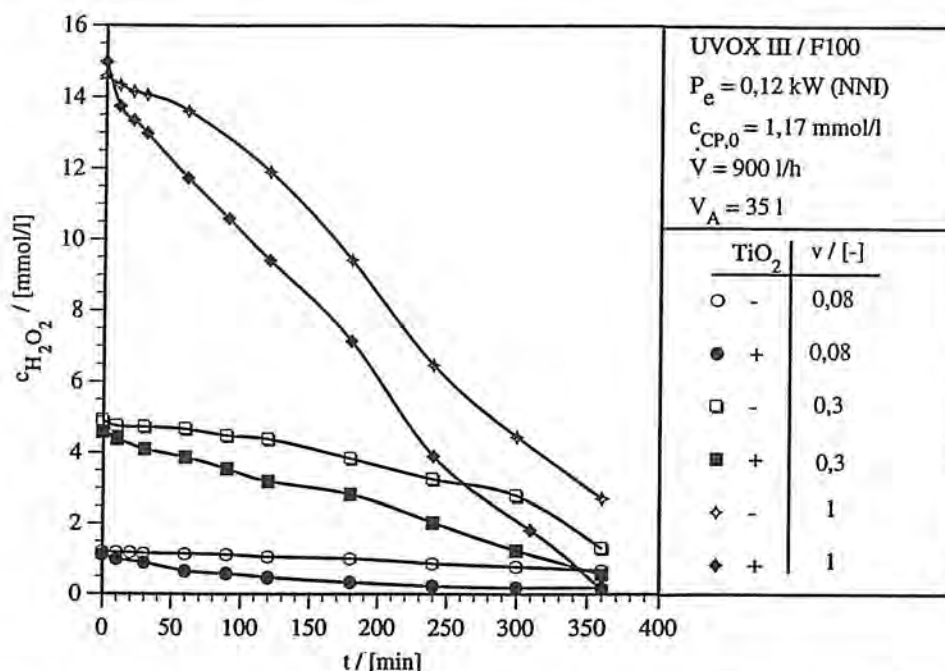


Abbildung 5.9: Zeitliche Änderung der H_2O_2 -Konzentration im Reaktor F100 unter Verwendung des Strahlers NNI mit und ohne TiO_2 ; $c_{\text{CP},0}=1,17$ mmol/l

Analog zu der voranstehend beschriebenen Meßserie wurden Versuche mit dem Strahler NIQ durchgeführt ($c_{\text{CP},0}=1,17$ mmol/l, Variation der H_2O_2 -Dosen zwischen dem 0,08-fachen und dem 1,0-fachen des stöchiometrisch zur Totaloxidation erforderlichen Überschusses). Hierbei zeigt sich bei der H_2O_2 -Zersetzung prinzipiell die gleiche Tendenz wie in Abbildung 5.9 (vgl. Anhang A.2, Abbildung A.2.1): H_2O_2 zerfällt schneller in Gegenwart als in Abwesenheit von TiO_2 . Insgesamt erfolgt der H_2O_2 -Zerfall unter entsprechenden Versuchsbedingungen beim Strahler NIQ schneller als beim Strahler NNI aufgrund des zusätzlichen Strahlungsanteils bei 185 nm. In Abbildung 5.10 ist der CP-Umsatz der Versuchsserie als Funktion der Zeit dargestellt. Der Katalysator wirkt hier über die gesamte Versuchsdauer bei allen H_2O_2 -Konzentrationen hemmend auf den CP-Umsatz.

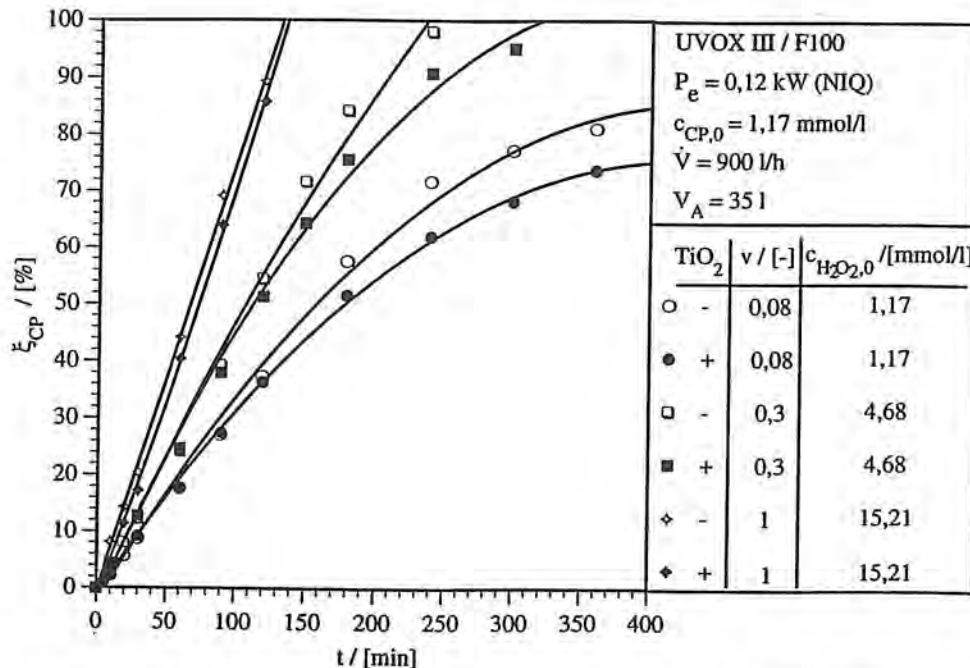


Abbildung 5.10: CP-Umsatz im Reaktor F100 in Gegenwart von H_2O_2 mit und ohne TiO_2 unter Verwendung des Strahlers NIQ; $c_{CP,0} = 1,17 \text{ mmol/l}$

Während der Transmissionsgrad des Strahlungsanteils der verwendeten UV-Strahler (NNI und NIQ) mit der Wellenlänge 254 nm beim Durchdringen des Fallfilms durch Messung des SAK_{254} im Rahmen der Versuche ermittelt wurde, konnte der Transmissionsgrad des Strahlungsanteils mit der Wellenlänge 185 nm der betrachteten Modellwässer zu Versuchsbeginn bei den Versuchen mit dem Strahler NIQ anhand von Literaturwerten abgeschätzt werden. Unter Zugrundelegung eines molaren Extinktionskoeffizienten für CP von $\epsilon_{CP}(185\text{nm}) = 3 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [per92] kann unter Berücksichtigung von $\epsilon_{H_2O_2}(185\text{nm})$ und $a_{H_2O}(185\text{nm})$ (vgl. Kapitel 2.2.2) gezeigt werden, daß der Transmissionsgrad der Strahlung der Wellenlänge 185 nm des Fallfilms (Filmdicke: $d_f = 0,69 \text{ mm}$) zu Versuchsbeginn unterhalb von 2 % lag. Der Transmissionsgrad des Strahlungsanteils bei 254 nm lag wie bei den Versuchen mit dem Strahler NNI oberhalb von 90%. Es ist somit davon auszugehen, daß durch die nahezu vollständige Absorption des Strahlungsanteils bei 185 nm im Fallfilmreaktor bei Verwendung des Strahlers NIQ eine hochreaktive Zone im Kernbereich der Filmströmung entsteht. Im Vergleich zu den Versuchen mit dem Strahler NNI findet hier sowohl in erhöhtem Umfang CP-Photolyse sowie photolytische OH-Radikalbildung aus H_2O und H_2O_2 nach den Reaktionen (2.19) und (2.20) statt.

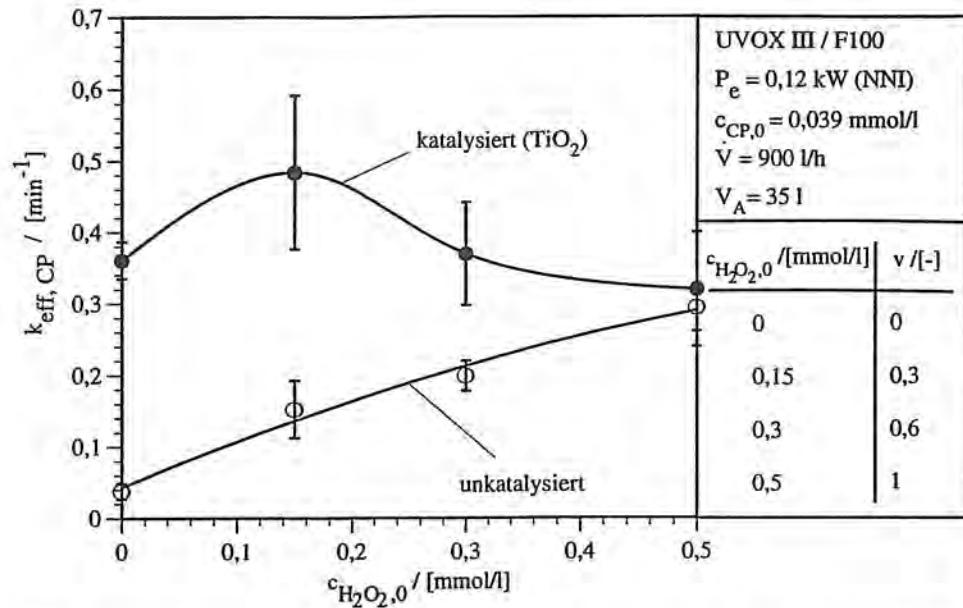


Abbildung 5.11: Effektive Geschwindigkeitskonstanten des CP-Abbaus im Reaktor F100 bei Variation der H_2O_2 -Dosis unter Verwendung des Strahlers NNI; $c_{CP,0}=0,039 \text{ mmol/l}$

An der TiO_2 -Oberfläche ist durch Anregung durch den Strahlungsanteil bei 254 nm des Strahlers NIQ mit den gleichen Reaktionsvorgängen zu rechnen wie beim Strahler NNI, d.h. mit direkter Oxidation von CP, OH-Radikalbildung aus H_2O_2 bzw. H_2O (Abbildung 2.5, Reaktionen (b) und (d)) sowie HO_2 -Radikalbildung aus H_2O_2 und O_2 (Abbildung 2.5, Reaktionen (c) und (a)). In Konkurrenz zur CP-Eliminierung durch die an TiO_2 erzeugten OH-Radikale tritt nachfolgend Umsetzung von OH- und HO_2 -Radikalen zu H_2O und O_2 nach Reaktion (2.25) auf. Durch die drastische Steigerung der OH-Radikalkonzentration in der Kernströmung im Vergleich zum Strahler NNI werden wahrscheinlich zusätzlich an TiO_2 erzeugte OH-Radikale bzw. HO_2 -Radikale in Konkurrenz zum CP-Abbau durch OH-Radikale aus der Kernströmung ggf. unter Rekombination nach den Reaktionen (2.24) bzw. (2.25) abgefangen. Zusätzlich werden an TiO_2 erzeugte OH-Radikale durch H_2O_2 aus der Kernströmung nach Reaktion (2.21) umgesetzt. Die beim Strahler NNI zu Beginn der Versuche beobachtete Beschleunigung der CP-Eliminierung kann somit beim Strahler NIQ im betrachteten Konzentrationsbereich nicht festgestellt werden, primär wirkt der H_2O_2 -Zerfall, begünstigt durch die an TiO_2 erhöhte OH-Radikaldichte, hemmend auf die CP-Eliminierung.

Zur Untersuchung des CP-Abbaus in Systemen mit niedrigerer H_2O_2 -Konzentration wurde die CP-Ausgangskonzentration auf $0,039 \text{ mmol/l}$ abgesenkt und der H_2O_2 -Überschuß v zwischen 0 und 1 variiert. Zur Beschreibung der Tenden-

zen beim CP-Abbau können die effektiven Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{eff,CP}}$ verwendet werden. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten des CP-Zerfalls von der H_2O_2 -Konzentration bei Verwendung des Strahlers NNI ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Hierbei zeigt sich im betrachteten Konzentrationsbereich, daß ohne TiO_2 die Geschwindigkeitskonstante mit steigender H_2O_2 -Konzentration zunimmt. Bei den Versuchen mit TiO_2 ist mit steigender H_2O_2 -Dosis die Geschwindigkeitskonstante im Vergleich zum unkatalysierten Versuch zunächst stark erhöht, verläuft über ein Maximum bei 0,15 mmol/l und nähert sich bei 0,5 mmol/l dem Wert des unkatalysierten Vergleichsversuchs.

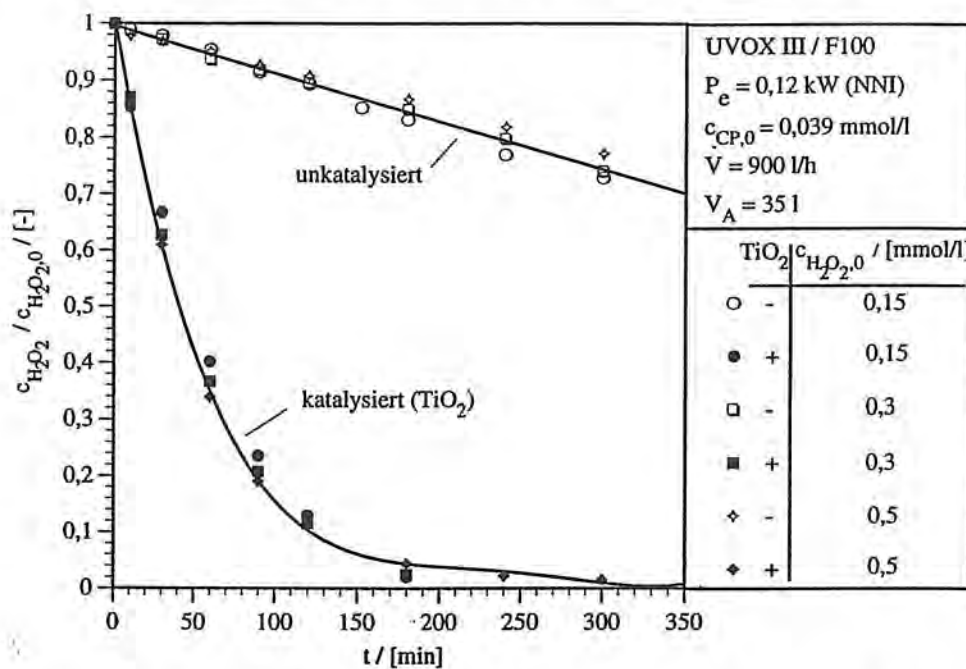


Abbildung 5.12: Zeitliche Änderung der H_2O_2 -Konzentration im Reaktor F100 unter Verwendung des Strahlers NNI; $c_{\text{CP},0}=0,039 \text{ mmol/l}$

In Abbildung 5.12 ist die reduzierte Wasserstoffperoxidkonzentration der Abbildung 5.11 zugrundeliegenden Versuchsserie dargestellt. Der H_2O_2 -Zerfall korreliert im betrachteten Konzentrationsbereich sowohl mit als auch ohne TiO_2 offensichtlich mit der reduzierten H_2O_2 -Konzentration. Zusätzlich zeigt sich, daß H_2O_2 erheblich schneller an TiO_2 zersetzt wird als im System ohne TiO_2 .

Im Vergleich zu den Versuchen mit dem Strahler NNI bei CP-Ausgangskonzentrationen von 1,17 mmol/l wird bei Reduzierung der CP-Ausgangskonzentration auf 0,039 mmol/l und entsprechender Reduzierung der H_2O_2 -Dosis die Strahlungsabsorption bei 254 nm in der Kernströmung vermindert. So beträgt der Transmissionsgrad des Strahlungsanteils bei 254 nm im Rahmen der Versuche mit CP-Ausgangskonzentrationen von 0,039 mmol/l zu Versuchsbeginn bei

allen Versuchen mehr als 98%. Ohne H_2O_2 wird CP nur photolytisch zersetzt, ohne H_2O_2 mit TiO_2 wird CP dagegen zusätzlich durch OH-Radikalerzeugung aus H_2O (vgl. Abbildung 2.5, Reaktion (d)) bzw. durch CP-Oxidation an TiO_2 (vgl. Reaktion (2.28)) zersetzt. Durch Einsatz von TiO_2 kann somit im betrachteten System ohne H_2O_2 die Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 10 erhöht werden (vgl. Abbildung 5.11). Bei Dosierung geringer H_2O_2 -Mengen (bis etwa 0,5 mmol/l) hat die OH-Radikalerzeugung in der Kernströmung durch H_2O_2 -Photolyse zunächst einen geringeren Beitrag an $k_{\text{eff,CP}}$ als TiO_2 ohne H_2O_2 . Die Betriebsweise $\text{TiO}_2/\text{UV-C}$ ohne Zugabe von H_2O_2 ist somit im Bereich der betrachteten H_2O_2 -Dosen effektiver als die Betriebsweise $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ohne TiO_2 . Im Hinblick auf die unterstützende Wirkung von TiO_2 bei der CP-Eliminierung führen im Vergleich zu den Versuchen mit CP-Ausgangskonzentrationen von 1,17 mmol/l die niedrigeren H_2O_2 -Dosen zu erheblich geringerer Radikalbildung in der Kernströmung und somit zu geringeren Scavengerkonzentrationen (OH-Radikale und H_2O_2). An TiO_2 gebildete OH-Radikale sind somit in der Lage, CP mit höherer Selektivität umzusetzen. Parallel unterliegt H_2O_2 an TiO_2 der Zersetzung. Während bei "geringen" H_2O_2 -Dosen - im betrachteten System etwa bei 0,15 mmol/l - der H_2O_2 -Zerfall und damit die Verarmung der Kernströmung an OH-Radikalen im Vergleich zu den Reaktionen an TiO_2 von geringer Bedeutung ist, gewinnen bei "höheren" Dosen - ab 0,3 mmol/l - die OH-Radikale in der Kernströmung sowohl für die CP-Eliminierung, als auch als Scavenger für die an TiO_2 gebildeten OH-Radikale an Bedeutung und drängen somit den Einfluß des Katalysators zurück, bis schließlich bei 0,5 mmol/l keine signifikante Wirkung von TiO_2 in Bezug auf die CP-Zersetzung mehr festzustellen ist.

Analog zu den voranstehend beschriebenen Versuchen mit dem Strahler NNI bei $c_{\text{CP},0} = 0,039$ mmol/l wurden die gleichen Versuchsbedingungen für den Strahler NIQ eingestellt. Der Wasserstoffperoxid-Abbau verläuft qualitativ ähnlich wie in Abbildung 5.12, er ist jedoch infolge des Strahlungsanteils bei 185 nm erwartungsgemäß beschleunigt (vgl. Anhang A.2, Abbildung A.2.2). Der Verlauf der effektiven Geschwindigkeitskonstanten der CP-Eliminierung ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Analog zu den Ergebnissen des NNI-Strahlers nimmt mit steigender H_2O_2 -Konzentration ohne TiO_2 die Geschwindigkeitskonstante im betrachteten H_2O_2 -Konzentrationsbereich zunächst zu, im Gegensatz zu den entsprechenden Untersuchungen mit dem Strahler vom Typ NNI (vgl. Abbildung 5.11) nähern sich die Geschwindigkeitskonstanten jedoch bei etwa 0,5 mmol/l H_2O_2 einem Grenzwert. Die Geschwindigkeitskonstante des Vergleichsversuchs mit TiO_2 ohne H_2O_2 liegt erwartungsgemäß oberhalb des Wertes des Versuchs ohne TiO_2 . Bei Erhöhung der H_2O_2 -Konzentration mit TiO_2 erhöht sich tendenziell die Geschwindigkeitskonstante im Rahmen der Versuchsfehler, die Werte für $k_{\text{eff,CP}}$ liegen jedoch niedriger als die Werte der Versuche ohne TiO_2 . Wie bei der Versuchsserie mit CP-Ausgangskonzentrationen von 1,17 mmol/l wirkt der Katalysator in Kombination mit dem Strahler NIQ hemmend auf die CP-Eliminierung.

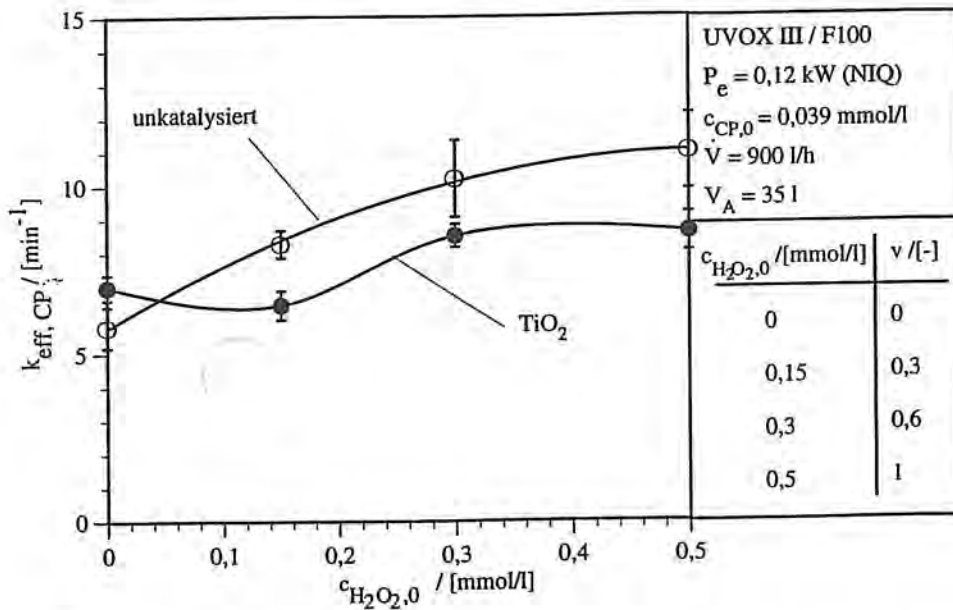


Abbildung 5.13: Effektive Geschwindigkeitskonstanten des CP-Abbaus im Reaktor F100 bei Variation der H_2O_2 -Dosis unter Verwendung des Strahlers NIQ; $c_{CP,0} = 0,039 \text{ mmol/l}$

Unter Zugrundelegung der entsprechenden Extinktionen für H_2O , H_2O_2 und CP kann, analog zur entsprechenden Versuchsserie mit dem Strahler NIQ bei CP-Ausgangskonzentrationen von $1,17 \text{ mmol/l}$, abgeschätzt werden, daß der Transmissionsgrad des Strahlungsanteils bei 185 nm bei allen Versuchen mit H_2O_2 zu Versuchsbeginn bei etwa 60% lag. Der Transmissionsgrad des Strahlungsanteils bei 254 nm liegt Messungen zufolge bei allen Versuchen oberhalb von 98% . Somit werden durch den Strahlungsanteil bei 254 nm die gleichen Vorgänge an TiO_2 initiiert wie beim entsprechenden Vergleichsversuch mit dem Strahler NNI.

Der absorbierte Strahlungsanteil des Strahlers NIQ bei 185 nm erzeugt im Vergleich zum Strahler NNI zusätzlich in erheblichem Umfang OH-Radikale durch photolytische Spaltung von Wasser bzw. H_2O_2 nach den Reaktionen (2.20) und (2.19) in der Kernströmung. Im betrachteten System ohne TiO_2 stagniert die CP-Eliminierung daher beim Strahler NIQ offensichtlich bei H_2O_2 -Dosen oberhalb von $0,5 \text{ mmol/l}$ durch Stagnation der OH-Radikalkonzentrationen. Die gebildeten OH-Radikale reagieren in Konkurrenz zum CP-Abbau wahrscheinlich bevorzugt unter Rekombination nach Gleichung (2.24) bzw. mit H_2O_2 unter Bildung weniger reaktiver Hydroperoxyradikale nach Reaktion (2.21).

In Gegenwart von TiO_2 werden wieder einerseits OH-Radikale aus H_2O_2 und H_2O , andererseits gleichzeitig HO_2 -Radikale aus O_2 und H_2O_2 gebildet. Die ge-

bildeten OH-Radikale reagieren nachfolgend in der Reaktionszone an TiO_2 parallel zum CP-Abbau mit HO_2 -Radikalen zu O_2 und H_2O nach Reaktion (2.25), hierbei tritt H_2O_2 -Zehrung auf. Der Strahlungsanteil des Strahlers NIQ bei 185 nm verstärkt einerseits die Aktivierung der TiO_2 -Oberfläche, steigert jedoch andererseits die OH-Radikalkonzentration in der Kernströmung im Vergleich zum Strahler NNI. Die in der Kernströmung zusätzlich gebildeten Hydroxylradikale reagieren u.a. in Konkurrenz zum CP-Abbau nach den Reaktionen (2.24) und (2.25) als Scavenger mit den an der Katalysatoroberfläche erzeugten OH- bzw. OH_2 -Radikalen. Zusätzlich werden an TiO_2 gebildete OH-Radikale durch H_2O_2 aus der Kernströmung nach Reaktion (2.21) abgefangen. Wie bereits bei den entsprechenden Vergleichsversuchen mit $c_{\text{CP},0} = 1,17 \text{ mmol/l}$, wirkt in Anwesenheit von TiO_2 die im Kernbereich der Filmströmung durch den Strahlungsanteil bei 185 nm im Vergleich zum Strahler NNI zunächst erhöhte OH-Radikaldichte insgesamt verzögernd auf den CP-Abbau aufgrund des beschleunigten H_2O_2 -Zerfalls.

Der Vergleich der Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten bei Systemen mit wie ohne H_2O_2 zeigt (vgl. Tabelle 5.1 bzw. Abbildung 5.11 und 5.20), daß der Strahler NIQ aus energetischer Sicht günstiger ist als der Strahler NNI. Die Geschwindigkeitskonstanten des CP-Abbaus sind im betrachteten System in der Regel um mindestens eine Zehnerpotenz höher als bei den entsprechenden Vergleichsversuchen mit dem Strahler NNI unter sonst identischen Reaktionsbedingungen. Eine Nutzung des photokatalytischen Effekts von TiO_2 in Gegenwart von H_2O_2 erscheint somit unter UV-C-Bestrahlung durch den bei gleicher elektrischer Leistung erheblich effektiveren NIQ-Strahler zunächst nur erfolgversprechend, wenn der Katalysator außerhalb des Einflüßbereichs des Strahlungsanteils bei 185 nm im Reaktor angeordnet wird und dadurch die beschleunigte H_2O_2 -Zersetzung an TiO_2 unterdrückt werden kann.

5.2.2 Rohrreaktor

Zum Vergleich der Ergebnisse der Versuche mit den Fallfilmreaktoren wurde in einer zusätzlichen Versuchsserie der CP-Abbau an immobilisiertem TiO_2 im Rohrreaktor R80 der Versuchsanlage UVOX III unter Verwendung der Strahler NNI und NIQ untersucht. Hierbei wurde mit CP-Ausgangskonzentrationen von $0,039 \text{ mmol/l}$ gearbeitet. Die Wasserstoffperoxidkonzentrationen wurden analog zu den Untersuchungen mit dem Fallfilmreaktor F100 (vgl. Kapitel 5.2.1) zwischen 0 und $0,5 \text{ mmol/l}$ (zur Totaloxidation stöchiometrisch erforderliche Dosis) variiert. Entsprechend den Versuchen mit den Fallfilmreaktoren kann der CP-Abbau formalkinetisch als Reaktion erster Ordnung beschrieben werden. Die im Rahmen der Untersuchungen bestimmten effektiven Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von den eingestellten H_2O_2 -Dosen sind für die untersuchten Reaktionsbedingungen (Strahlertypen NNI bzw. NIQ mit und ohne TiO_2) in Abbildung 5.14 dargestellt.

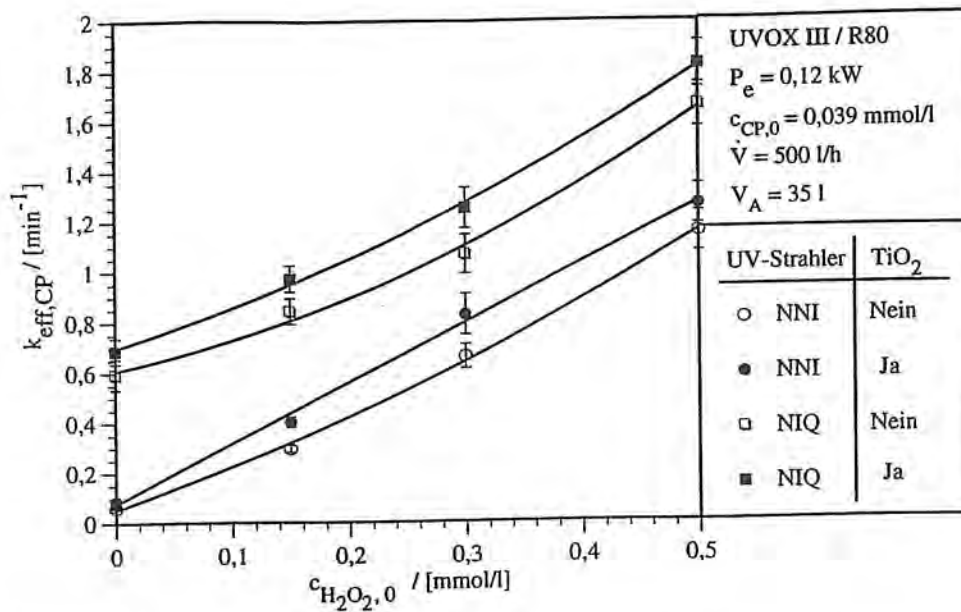


Abbildung 5.14: Effektive Geschwindigkeitskonstanten des CP-Abbaus im Rohrreaktor R80 bei Variation der H_2O_2 -Dosis unter Verwendung der Strahler NNI sowie NIQ; $c_{CP,0}=0,039 \text{ mmol/l}$

Es zeigt sich, daß mit steigender H_2O_2 -Dosis für die betrachteten Strahlertypen ohne TiO_2 die effektiven Geschwindigkeitskonstanten erwartungsgemäß monoton ansteigen. Interessant ist, daß gleichzeitig die Geschwindigkeitskonstanten bei den Vergleichsversuchen mit TiO_2 ansteigen und im betrachteten H_2O_2 -Dosisbereich sowohl für den Strahler NNI, als auch insbesondere für den Strahler NIQ oberhalb der Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Versuche ohne TiO_2 liegen. Während bei den hinsichtlich der CP-Ausgangskonzentrationen und H_2O_2 -Dosen vergleichbaren Versuchen im Fallfilmreaktor F100 bei Verwendung des Strahlers NIQ in Anwesenheit von TiO_2 mit H_2O_2 eine Verzögerung der CP-Eliminierung im Vergleich zu den Versuchen ohne TiO_2 auftritt (vgl. Kapitel 5.2.1, Abbildung 5.13), werden im Rohrreaktor R80 durch TiO_2 die Geschwindigkeitskonstanten um bis zu 18 % (bei $0,3 \text{ mmol/l}$ H_2O_2) gesteigert.

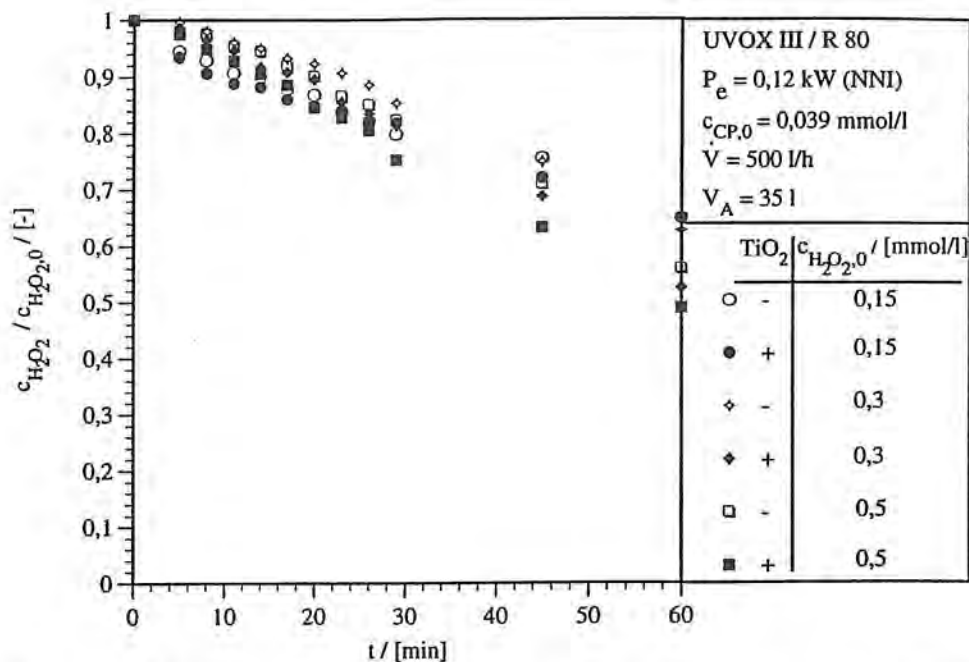


Abbildung 5.15: Zeitliche Änderung der H_2O_2 -Konzentration im Reaktor R80 unter Verwendung des Strahlers NNI; $c_{CP,0} = 0,039 \text{ mmol/l}$

In Abbildung 5.15 ist exemplarisch der Verlauf der reduzierten H_2O_2 -Konzentrationen der Abbildung 5.14 zugrundeliegenden Versuche mit dem Strahler NNI dargestellt, die entsprechende Auftragung für den Strahler NIQ (Anhang A.2, Abbildung A.2.3) zeigt analoge Effekte. Vergleicht man die Verläufe der zeitlichen Änderung der H_2O_2 -Konzentrationen bei gleicher H_2O_2 -Dosis mit und ohne TiO_2 , wird deutlich, daß der H_2O_2 -Zerfall in Anwesenheit von TiO_2 nur geringfügig beschleunigt wird. Im Vergleich zu den entsprechenden Verläufen der Zerfallskurven beim Reaktor F100 bei gleicher CP-Ausgangskonzentration und H_2O_2 -Dosis (vgl. Abbildung 5.12) ist die H_2O_2 -Zehrung durch TiO_2 beim Rohrreaktor R80 unbedeutend. Qualitativ sind beim Strahler NIQ bei Vergleich des H_2O_2 -Abbaus der entsprechenden Versuchsserien im Reaktor R80 mit den Ergebnissen des Fallfilmreaktors F100 die gleichen Tendenzen zu beobachten (vgl. Anhang A.2, Abbildungen A.2.2 und A.2.3) wie beim Strahler NNI.

Messungen des SAK_{254} zeigen, daß die Transmissionsgrade der Fluidschichten des Reaktors (Schichtdicke: $d_f = 21 \text{ mm}$) vor dem Einschalten der UV-Strahler bei allen Versuchen über 90 % liegen. Mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes kann abgeschätzt werden, daß die Eindringtiefe (das entspricht $T = 0,1$) bei 185 nm in die betrachteten Modellösungen bei Versuchsstart etwa bei 3 mm liegt. Der Strahlungsanteil des Strahlers NIQ bei 185 nm wirkt somit in einer schmalen Zone um den UV-Strahler.

Der Strahlungsanteil des *Strahlers NNI* bei 254 nm initiiert im Kernströmungsbereich des Reaktors in Analogie zu den entsprechenden Versuchen mit dem Fallfilmreaktor F100 die Eliminierung von CP durch photolytisch aus H_2O_2 gebildete OH-Radikale sowie durch direkte Photolyse. In einer zusätzlichen Reaktionszone an TiO_2 werden ähnlich wie beim Fallfilmreaktor F100 OH-Radikale aus H_2O und H_2O_2 bzw. zusätzlich OH_2 -Radikale aus H_2O_2 bzw. O_2 gebildet. Daneben wird CP direkt an TiO_2 oxidiert. In Konkurrenz zur Umsetzung von CP reagieren die gebildeten OH-Radikale zum Teil unter Rekombination bzw. mit HO_2 -Radikalen zu H_2O und O_2 . Zusätzlich werden wahrscheinlich an TiO_2 gebildete OH-Radikale durch H_2O_2 bzw. untergeordnet durch OH-Radikale aus der Kernströmung abgefangen. Der hierdurch zu beobachtende katalytische H_2O_2 -Zerfall verläuft jedoch beim Reaktor R80 aufgrund der geänderten Reaktor-geometrie offenbar mit erheblich geringerer Selektivität als beim Fallfilmreaktor F100. Während in der Filmströmung des Fallfilmreaktors intensiver Stoffaustausch durch turbulente Strömungsverhältnisse und vergleichsweise geringe Diffusionswege zwischen Kernflüssigkeitszone und der TiO_2 -Oberfläche bestehen, ist im Rohrreaktor der H_2O_2 -Stofftransport an den Katalysator im Vergleich zur CP-Reaktionsgeschwindigkeit limitiert. Der H_2O_2 -Zerfall an TiO_2 tritt somit im betrachteten Konzentrationsbereich im Vergleich zum CP-Abbau in den Hintergrund; die CP-Abbaureaktionen in der Kernströmung werden daher durch die Vorgänge an TiO_2 kaum beeinflusst. Bei niedrigen H_2O_2 -Dosen führt insbesondere die OH-Radikalbildung an TiO_2 aufgrund der geringeren Scavengerkonzentrationen in der Kernströmung (OH-Radikale, H_2O_2) zu einer effektiven Beschleunigung der Abbaureaktionen, weil die OH- bzw. H_2O_2 -Konzentrationen im Kernströmungsbereich im Vergleich zum Betrieb ohne TiO_2 kaum vermindert werden.

Bei Verwendung des *Strahlers NIQ* wird der Strahlungsanteil bei 185 nm in einer schmalen Zone in unmittelbarer Nähe des UV-Strahlers absorbiert; nur der Strahlungsanteil bei 254 nm erreicht die TiO_2 -Oberfläche. Insgesamt werden somit im Reaktor bei Anwesenheit von TiO_2 drei Zonen unterschiedlicher Reaktivität und OH-Konzentrationen ausgebildet:

- Zone I in unmittelbarer Strahlernähe, sie wird im wesentlichen bestimmt durch den Strahlungsanteil bei 185 nm,
- Zone II im Kernströmungsbereich zwischen der TiO_2 -Oberfläche und Zone I, sie wird durch den Strahlungsanteil bei 254 nm bestimmt und
- Zone III unmittelbar an TiO_2 , sie wird im wesentlichen durch die radikalbildenden Vorgänge an TiO_2 bestimmt.

In den Reaktionszonen II und III treten hierbei im Prinzip die gleichen Vorgänge auf wie bei Verwendung des Strahlers NNI, d.h. verglichen mit den entsprechenden Versuchen mit dem Fallfilmreaktor (vgl. Kapitel 5.2.1) erfolgt der H_2O_2 -Zerfall in der reaktiven Zone an der TiO_2 -Oberfläche offensichtlich mit erheblich geringerer Selektivität im Vergleich zum CP-Abbau. Insgesamt ist somit

der den CP-Abbau hemmende Einfluß der Wasserstoffperoxidzehrung durch den Katalysator nahezu vernachlässigbar für die Versuchsergebnisse. In Zone I erfolgt zusätzliche Radikalbildung durch Photolyse von Wasserstoffperoxid bzw. H_2O . Aufgrund der starken Absorption der Strahlung bei 185 nm liegt in diesem Bereich im Vergleich zur durch den Strahlungsanteil bei 254 nm bestimmten Zone II eine lokal erhöhte OH-Radikaldichte durch H_2O_2 - und H_2O -Photolyse vor, die zu einer zusätzlichen Beschleunigung der CP-Eliminierung führt.

Die CP-Umsätze in den jeweiligen Reaktionszonen führen zu einer jeweils anteiligen Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten. Auf Basis der in Abbildung 5.14 angegebenen Werte für $k_{\text{eff,CP}}$ kann der unter den jeweiligen Versuchsbedingungen an TiO_2 abreagierende Stoffmengenstrom bestimmt werden. Hierfür wird die Differenz der abreagierenden Stoffmengenströme $\Delta\dot{n}_{\text{CP,R}}$ zwischen den jeweiligen Versuchen mit und ohne TiO_2 für die Strahler NNI und NIQ nach Gleichung (4.16) unter Verwendung der CP-Konzentrationen am Versuchsbeginn gebildet. Der Parameter $\Delta\dot{n}_{\text{CP,R}}$ bezeichnet somit den unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen an TiO_2 abreagierenden CP-Stoffmengenstrom. In Abbildung 5.16 ist $\Delta\dot{n}_{\text{CP,R}}$ (linke Ordinate) bei der CP-Ausgangskonzentration der Versuche (0,039 mmol/l) als Funktion der H_2O_2 -Dosis für die untersuchten UV-Strahler dargestellt. Die eingezeichnete Strichlinie verdeutlicht die Korrelation der Werte für den Strahler NNI bzw. NIQ mit der H_2O_2 -Dosis. Hierbei wird übereinstimmend mit dem vorgeschlagenen Zonenmodell zur qualitativen Beschreibung des Systemverhaltens deutlich, daß im Rahmen der Meßungenauigkeiten - unabhängig von der H_2O_2 -Dosis - bei beiden Strahlern die gleichen CP-Stoffmengenströme an TiO_2 umgesetzt werden. Mit steigender H_2O_2 -Dosis erreicht $\Delta\dot{n}_{\text{CP,R}}$ bei etwa 0,3 mmol/l H_2O_2 ein absolutes Maximum und sinkt bei höheren H_2O_2 -Konzentrationen wieder ab, d.h. der größte CP-Stoffmengenstrom reagiert an TiO_2 im untersuchten System bei 0,3 mmol/l H_2O_2 ab.

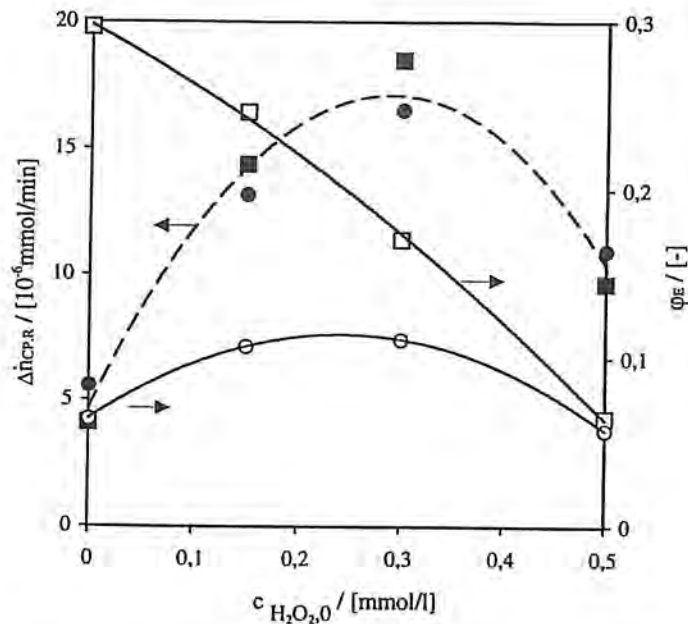


Abbildung 5.16: Abhängigkeit des an TiO_2 abreagierenden CP-Stoffmengenstroms sowie des Energiespargrads durch TiO_2 von der H_2O_2 -Dosis bei $0,039 \text{ mmol/l}$ CP am Reaktoreingang (NIQ: ● bzw. ○ ; NNI: ■ bzw. □)

Mit zunehmender H_2O_2 -Dosis wird zunächst die in Zone III an TiO_2 zur Erzeugung von OH- und HO_2 -Radikalen zur Verfügung stehende H_2O_2 -Konzentration gesteigert. Dies führt zunächst zu einer Erhöhung von $\Delta \dot{n}_{\text{CP,R}}$ durch Erhöhung der OH-Radikalausbeute. Andererseits steigt gleichzeitig die OH-Radikalkonzentration im System durch photolytische H_2O_2 -Spaltung durch den Strahlungsanteil bei 254 nm in der Kernströmung (Zone II). Somit wird insgesamt die Scavengerkonzentration (OH-Radikale und H_2O_2) in Zone III bzw. der angrenzenden Zone II durch Erhöhung der H_2O_2 -Dosis gesteigert mit den bereits diskutierten Auswirkungen auf H_2O_2 -Zerfall, Minderung der Selektivität der an TiO_2 erzeugten OH-Radikale bezüglich der CP-Eliminierung sowie beschleunigter Verminderung der mittleren OH-Radikalkonzentration des Systems im Vergleich zur Betriebsweise ohne TiO_2 .

Zusätzlich ist in Abbildung 5.16 der Energiespargrad φ_E durch TiO_2 (rechte Ordinate) in Abhängigkeit von der H_2O_2 -Dosis für die jeweiligen Strahler dargestellt. Der Energiespargrad ergibt sich hierbei durch Vergleich des spezifischen Energiebedarfs S_{CP} nach Gleichung (4.15) für die entsprechende Betriebsweise mit bzw. ohne TiO_2 nach Gleichung (5.3):

$$\varphi_E = 1 - \frac{S_{\text{CP, Kat.}}}{S_{\text{CP}}} \quad (5.3)$$

Während beim Strahler NNI ohne H_2O_2 im Vergleich zur Betriebsweise ohne TiO_2 zunächst eine Energieeinsparung von 30 % erreicht wird, sinkt die Energieeinsparung mit zunehmender H_2O_2 -Dosis bei 0,5 mmol/l auf etwa 7% aufgrund der zunehmenden OH-Radikalbildung in der Kernströmung und des somit zunehmenden Anteils der Eliminierungsreaktionen in der Reaktionszone II am Gesamtumsatz. Beim Strahler NIQ steigt die Energieeinsparung durch TiO_2 von etwa 7% ohne H_2O_2 auf etwa 10% im Bereich zwischen 0,15 und 0,3 mmol/l und vermindert sich bei höheren H_2O_2 -Dosen entsprechend mit $\Delta\dot{n}_{\text{CP,R}}$.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß TiO_2 nur im Bereich niedriger H_2O_2 -Konzentration vorteilhaft eingesetzt werden kann und somit nur für Eliminierungsaufgaben nützlich ist, bei denen die erforderlichen H_2O_2 -Dosen vergleichsweise niedrig sind, d.h. im Bereich von etwa 0,4 mmol/l und darunter liegen. Geeignete Wässer sollten somit nur gering mit Schadstoffen belastet sein, so daß das Absorptionsverhalten im UV-C-Bereich der in Frage kommenden Wässer vergleichbar mit den untersuchten Modellösungen mit CP-Ausgangskonzentrationen von etwa 0,039 mmol/l ist. Weitere Steigerungen der Aktivität des Katalysators in Bezug auf die Schadstoffeliminierung wären wünschenswert. Beim direkten Vergleich zwischen dem Energiebedarf des Fallfilm- und des Rohrreaktors erweist sich der Rohrreaktor aufgrund der verbesserten Strahlungsausnutzung als energetisch erheblich effektiver und somit im untersuchten Reaktionssystem als günstiger. Infolge dessen ist für in Frage kommende Anwendungsfälle das Rohrreaktorkonzept gegenwärtig zu bevorzugen.

5.3 EDTA Eliminierung (Rohwasser) zur Trinkwasseraufbereitung

Für den experimentellen Vergleich der oxidativen Behandlungsmethoden $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ mit und ohne TiO_2 zur EDTA-Eliminierung aus Rohwasser wurde als praxisrelevantes Beispiel Main-Uferfiltrat, das in der Brunnenanlage des Pumpwerks Staustufe Griebheim der Stadtwerke Frankfurt a. Main GmbH als Rohwasser anfällt, verwendet. Zur Einordnung der Versuchsergebnisse ist in Tabelle 3.6 exemplarisch die Zusammensetzung des Rohwassers vom 30.07.1996 angegeben. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die bei den jeweiligen Versuchen tatsächlich vorliegenden Rohwasserzusammensetzungen innerhalb gewisser Grenzen von der Zusammensetzung der in Tabelle 3.6 angegebenen Stichprobe abweichen können. Als Behandlungsziel wird im Reinwasser eine einzuhaltende EDTA-Maximalkonzentration von 5 $\mu\text{g/l}$ angestrebt. Unter der Annahme einer mittleren EDTA-Konzentration von 30 $\mu\text{g/l}$ im Rohwasser (konservative Abschätzung) entspricht dies einer reduzierten EDTA-Konzentration von 0,17.

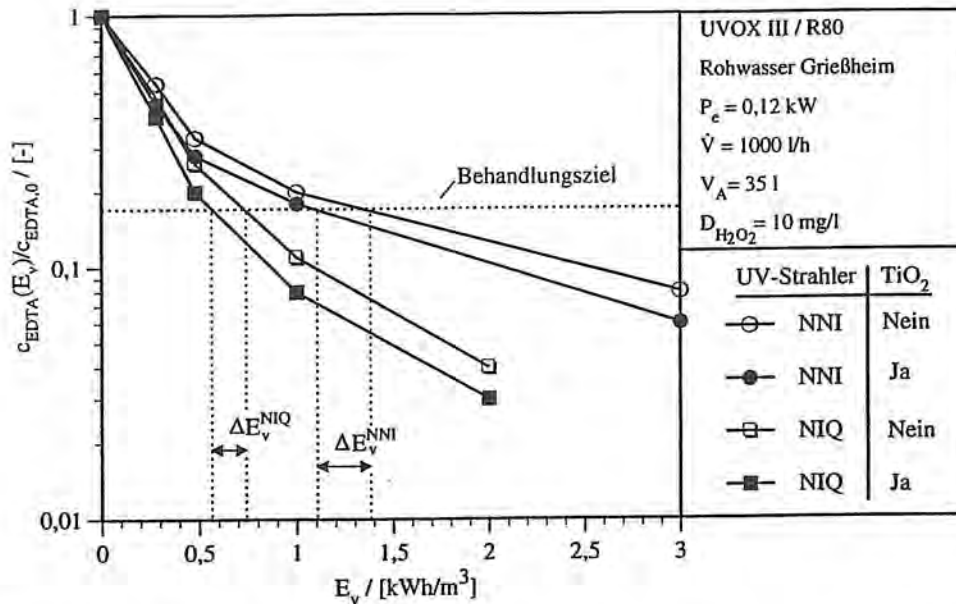


Abbildung 5.17: Änderung der reduzierten EDTA-Konzentration mit dem Energieverbrauch der UV-Strahler; Apparatur UVOX III, Rohrreaktor R80 ($c_{\text{EDTA},0} = 15,7 \mu\text{g/l}$)

Zur Untersuchung von Optimierungsmöglichkeiten des $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ -Prozesses durch Einsatz von TiO_2 wurde der Energiebedarf zur Eliminierung von EDTA aus dem betrachteten Rohwasser unter Verwendung des Rohrreaktors R80 der Versuchsapparatur UVOX III mit den Strahlern NNI und NIQ untersucht. Hierzu wurden in Analogie zur Vorgehensweise in Kapitel 5.2 jeweils Vergleichsversuche unter sonst identischen Versuchsbedingungen zwischen dem Betrieb mit und ohne TiO_2 durchgeführt. Die Abhängigkeit der reduzierten EDTA-Konzentration vom volumenspezifischen Energieverbrauch E_v ist in Abbildung 5.17 dargestellt.

Zusätzlich ist in Abbildung 5.17 das Behandlungsziel (reduzierte EDTA-Konzentration von 0,17) als Strichlinie eingezeichnet. Während beim Strahler NNI insgesamt etwa $1,4 \text{ kWh/m}^3$ zur EDTA-Eliminierung auf 17% des Ausgangswerts aufgewendet werden müssen, kann der Energiebedarf durch Einsatz von TiO_2 um $\Delta E_v^{\text{NNI}} = 0,3 \text{ kWh/m}^3$, das entspricht etwa 20% des Vergleichswertes des unkatalysierten Versuchs, reduziert werden. Effektiver ist der Einsatz des Strahlers NIQ. Hier wird das Behandlungsziel ohne TiO_2 mit einem Energieaufwand von $0,75 \text{ kWh/m}^3$ erreicht. Durch Einsatz von TiO_2 kann der Energiebedarf um $\Delta E_v^{\text{NIQ}} = 0,2 \text{ kWh/m}^3$, das entspricht etwa 25%, reduziert werden.

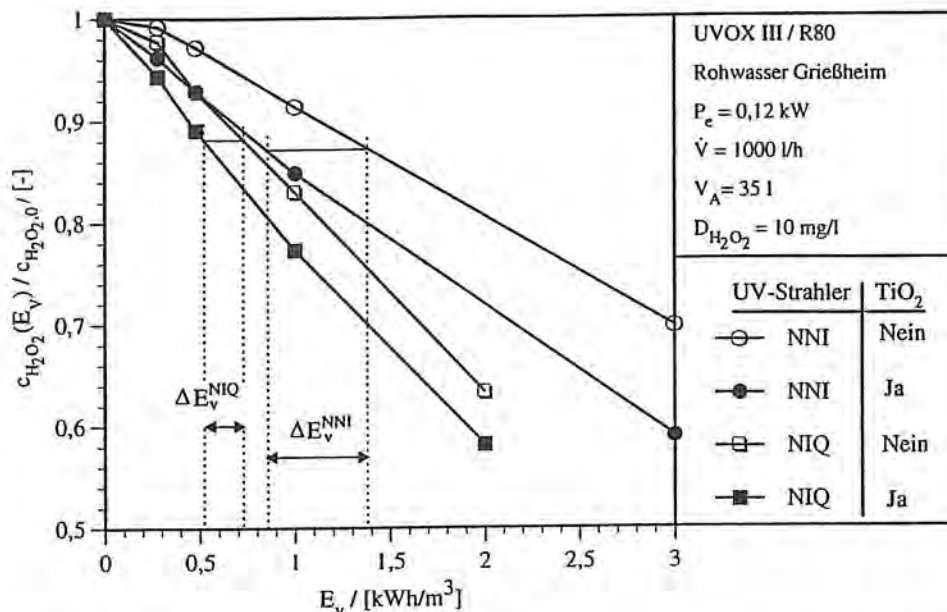


Abbildung 5.18: Änderung der reduzierten H_2O_2 -Konzentration mit dem Energieverbrauch der UV-Strahler; Apparatur UVOX III, Rohrreaktor R80 ($c_{\text{EDTA},0} = 15,7 \mu\text{g/l}$)

In Abbildung 5.18 sind die entsprechenden reduzierten H_2O_2 -Konzentrationen in Abhängigkeit vom Energiebedarf dargestellt. Zusätzlich sind für die jeweiligen Strahler die Energieverbrauchswerte ohne TiO_2 zum Abbau von EDTA auf 17% des Ausgangswertes sowie die Verminderung des Energieaufwands zum Erreichen der entsprechenden reduzierten H_2O_2 -Konzentrationen mit TiO_2 eingezeichnet. Hierbei ergibt sich beim Strahler NNI eine Energieeinsparung ΔE_v^{NNI} von etwa $0,5 \text{ kWh/m}^3$, beim Strahler NIQ ergibt sich für ΔE_v^{NIQ} etwa $0,2 \text{ kWh/m}^3$; H_2O_2 wird somit an TiO_2 insbesondere beim Strahler NNI im Vergleich zu EDTA mit geringerem Energieaufwand abgebaut. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen zur CP-Eliminierung (vgl. Kapitel 5.2.2) beschleunigt TiO_2 die Zersetzung von H_2O_2 geringfügig stärker als den Abbau der Schadstoffkomponente.

Vorrangig verlaufen die Abbauprozesse an TiO_2 über die Bildung von Hydroxylradikalen entsprechend der in Kapitel 5.2.2 dargestellten Überlegungen am Beispiel von mit CP verunreinigten Modellwässern; direkt-oxidative Konkurrenzreaktionen wie etwa bei Verwendung von Ozon sind kaum zu erwarten. Obwohl die Bildung von Nebenprodukten im Rahmen der Untersuchungen bisher nicht gesondert untersucht wurde, ist somit grundsätzlich mit einem vergleichbaren Produktspektrum wie bei der Variante $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ zu rechnen. In vorangegangenen Untersuchungen [fan98] konnte hierbei eine Tendenz zur Bildung trinkwasserrelevanter Schadstoffe nicht nachgewiesen werden.

Unter realen Bedingungen kann basierend auf durchgeführten Untersuchungen nach hydraulischer und lampentechnischer Optimierung bei Verwendung von MD-Strahlern von einem Energiebedarf von etwa $1,5 \text{ kWh/m}^3$ ausgegangen werden [fan98]. Wird diese Schätzung als Vergleichsgrundlage verwendet, so zeigen die Untersuchungsergebnisse, daß bei Einsatz von ND-Strahlern des Typs NNI ohne TiO_2 ein Energiebedarf in vergleichbarer Höhe erreicht werden kann. Durch zusätzlichen Einsatz von TiO_2 wird ggf. eine Energieeinsparung von etwa 20 % erreicht. Bei Verwendung von ND-Strahlern des Typs NIQ kann im Vergleich zur konventionellen Variante basierend auf den Ergebnissen der Untersuchungen eine Energieeinsparung um bis zu 50%, bei zusätzlicher Verwendung von TiO_2 um bis zu 70 % erreicht werden. Dies würde zu einer Reduzierung der Betriebskosten in ähnlicher Größenordnung führen. Weiterhin vorteilhaft für Reaktorkonzepte auf Basis von ND-Strahlern ist die um den Faktor 2,5 höhere Lebensdauer im Vergleich zu MD-Strahlern mit der damit verbundenen Reduzierung der Instandhaltungskosten sowie die einfachere Strahlertechnik; u.a. kann auf zusätzliche Kühlung der Strahler durch Stickstoffspülung verzichtet werden.

6 Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung, Erläuterung	Einheiten
a	molarer Absorptionskoeffizient	$[m^{-1}]$
c	Konzentration	$[mol \cdot m^{-3}]$
d	Schichtdicke	$[m]$
d	Durchmesser	$[m]$
D	Dosis	$[kg \cdot m^{-3}]$
E	Energie	$[J]$
E_b	Bindungsenergie	$[J \cdot mol^{-1}]$
E_v	volumenspezifischer Energieverbrauch	$[J \cdot m^{-3}]$
E_H^0	Standard-Elektrodenpotential gegen Normal-Wasserstoffelektrode	$[V]$
F	Faraday-Konstante	$[C \cdot mol^{-1}]$
g	Gravitationskonstante	$[m \cdot s^{-2}]$
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$[W \cdot s^2]$
k	Geschwindigkeitskonstante	$[mol^{1-n} \cdot m^{3(n-1)} \cdot s^{-1}]$
l	Länge	$[m]$
n	Reaktionsordnung	$[-]$
\dot{n}	Stoffmengenstrom	$[mol \cdot s^{-1}]$
m	Masse	$[kg]$
M	molare Masse	$[kg \cdot mol^{-1}]$
\dot{m}	Massenstrom	$[kg \cdot s^{-1}]$
OSG	Oberflächenspiegelsinkgeschwindigkeit	$[m \cdot s^{-1}]$
P	Strahlungsfluß	$[W]$
P_e	elektrische Leistung	$[W]$
t	Zeit	$[s]$
R	allgemeine Gaskonstante	$[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$
R	Rückstand	$[\%]$

Symbol	Bedeutung, Erläuterung	Einheiten
Re	Reynoldszahl	[-]
S	spezifischer Energiebedarf	[J·mol ⁻¹]
T	Transmissionsgrad	[-]
T	Temperatur	[°C]
u	Ziehgeschwindigkeit	[m]
\bar{u}	mittlere Strömungsgeschwindigkeit	[m·s ⁻¹]
U	Umfang	[m]
V	Volumen	[m ³]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ ·s ⁻¹]
w	Massenkonzentration	[kg·m ⁻³]

Griechische Symbole

γ	Photonenausbeute	[-]
δ	Filmdicke	[m]
ε	molarer Extinktionskoeffizient	[m ² ·mol ⁻¹]
η	dynamische Viskosität	[Pa·s]
λ	Wellenlänge	[nm]
ν	Frequenz	[s ⁻¹]
ν	kinematische Viskosität	[m ² ·s ⁻¹]
ξ	Umsatz	[%]
τ	Verweilzeit	[s]
φ_E	Energiespargrad	[-]
ϕ	Bestrahlungsstärke	[W·m ⁻²]
ψ	Molanteil	[-]
ψ	Oberflächenpotential	[V]

Verwendete Indizes

0	Anfangszustand	
1, 2	Rohrleitungsabschnitt 1 bzw. 2	
185	Strahlung der Wellenlänge 185 nm	
254	Strahlung der Wellenlänge 254 nm	
A	Apparatur	
abs	absorbiert	
b	benetzt	
Akk.	Akkumulation	
aus	Austrittszustand	
CP	2-Chlorphenol	
ein	Eintrittszustand	
eff	effektive Größe	
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure	
F	Film	
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid	
i	Komponente	
korr	korreliert	
krit	kritisch	
NNI	Strahler vom Typ NNI (emittiert UV-C-Strahlung bei $\lambda=254$ nm)	
NIQ	Strahler vom Typ NIQ (emittiert UV-C-Strahlung bei $\lambda=185$ nm und $\lambda=254$ nm)	--
obs	beobachtet	
R	Reaktor	
Reak.	Reaktion	
RK	Rührkessel	
tot	gesamt	
UV	UV-Reaktor	

7 Literaturverzeichnis

- [ada69] Adams, G. E.; Wilson, R. L.: *Puls Radiolysis Studies on the Oxidation of Organic Radicals in Aqueous Solution*, Trans. Farad. Soc. 65 (1969) 2981 - 2987
- [agu94] Aguado, M., A.; Anderson, M. A.; Hill (Jr.), C. G.: *Influence of Light and Membrane Properties on the Photocatalytic Degradation of Formic Acid over TiO₂ Ceramic Membranes*, Journal of Molecular Catalysis 89 (1994) 165 - 178
- [and88] Anderson, M. A.; Gieselmann M. J.; Xu, Q.: *Titania and Alumina Ceramic Membranes*, Journal of Membrane Science 39 (1988) 243 - 258
- [aug91] Auguliario, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; Sclafani, A.: *Photocatalytic Degradation of Nitrophenols on Aqueous Titanium Dioxide Dispersion*, Applied Catalysis 69 (1991) 323 - 340
- [aug90] Auguliario, V.; Davi, E.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; Sclafani, A.: *Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion*, Applied Catalysis 65 (1990) 101 - 106
- [ber94] Bernauer, O.; Weinspach, P.-M.; Kümmel, R.; Fandrich, R.: *Verfahrensentwicklung zur UV-initiierten katalytischen Oxidation von Abwasserinhaltsstoffen*, Abschlußbericht zum MWMT-Projekt 322-9111a 48/U-O/93, Oberhausen 1994
- [bar85] Bard, A. J.; Parsons, R.: *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York 1985
- [bax57] Baxendale, J. H.; Wilson, J. A.: *The Photolysis of Hydrogen Peroxide at High Light Intensities*, Trans. Faraday Soc. 53 (1957) 344 - 356

- [bla91] Blake, D. M.; Webb, J.; Turchi, C.; Magrini, K.: *Kinetic and Mechanistic Overview of TiO₂-Photocatalyzed Oxidation Reactions in Aqueous Solution*, Solar Energy Materials 24 (1991) 584 - 593
- [bot78] Bothe, E.; Schulte-Frohlinde, D.: The Bimolecular Decay of the α -Hydroxymethylperoxyl Radicals in Aqueous Solution. Z. Naturforsch. B 33 (1978) 786 - 788
- [boc94a] Bockelmann, D.: *Solare Reinigung von verschmutzten Wässern mittels Photokatalyse*, Dissertation, Technische Universität Clausthal, Cuvillier Verlag, Göttingen 1994
- [boc94b] Bockelmann, D.: *Verfahren zur Fixierung von Metalloxidkatalysatorteilchen auf einem Träger*, DE 4237390 C1, 1994
- [boe74] Boehm, H. P.: *Funktionelle Gruppen an Festkörperoberflächen*, Chem. Ing. Techn. 46 (1974) 716 - 719
- [bra88] Brauch, H.-J.; Kühn, W.: *Organische Spuren im Rhein bei der Trinkwasseraufbereitung*, gwf-Wasser/Abwasser 129 (1988) 189 - 196
- [bra91] Braun, A.; Maurette, M.-T.; Oliveros, E.: *Photochemical Technology*, John Wiley and Sons, New York 1991
- [bra56] Brauer, H.: *Strömung und Wärmeübergang bei Rieselfilmen*, VDI-Forschungsheft 457, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1956
- [bri81] Brinker, C. J.; Harrington, M. S.: *Sol-Gel Derived Antireflective Coatings for Silicon*, Solar Energy Materials 5 (1981) 159 - 172
- [car 84] Carturan, G.; Facchin, G.; Gottard, V.; Navazio, G.: *Preparation of Supports for Catalysis by the "Gel Route"*, Journal of Non Crystalline Solids 63 (1984) 273 - 281

- [cou71] Coulon, H.: *Stabilitätsverhältnisse bei Rieselfilmen, Dissertation*, Universität Braunschweig 1971
- [dag95] Dagan, G.; Sampath, S.; Lev, O.: *Preparation and Utilization of Organically Modified Silicia-Titania Photocatalysts for Decontamination of Aquatic Environments*, Chem. Mater. 7 (1995) 446 - 453
- [din82] DIN 5031, Teil 7: *Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik*, Beuth Verlag, Berlin 1982
- [din78] DIN 5036, Teil 1: *Stahlungsphysikalische u. lichttechnische Eigenschaften von Materialien*, Beuth Verlag, Berlin 1978
- [dol90] D'Oliveira, J.-C.; Al-Sayyed, G.; Pichat, P.: *Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenols in TiO₂ Aqueous Suspension*, Environ. Sci. Technol. 24 (1990) 990 - 996
- [don93a] Huang, C. P.; Dong, C.; Tang, Z.: *Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment*, Waste Management 13 (1993) 361 - 377
- [don81] Duonghong, D.; Borgarello, E.; Grätzel, M.: *Dynamics of Light-Induced Water Cleavage in Colloidal Systems*, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 4685 - 4690
- [don93b] Dong, C. D.; Huang, C. P.: *A Comparative Study on the Direct Photolysis and TiO₂-Mediated Photodegradation of 2-Chlorophenol in Aqueous Solutions*, in: Ollis, D. F.; Al-Akabi, H. (Eds.): *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Proceedings of the 1st International Conference in TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, London, Ontario, Canada, 8 - 13 November 1992, Elsevier, Amsterdam 1993
- [dvg96] DVGW-Fachausschuß »Gewässergüte«: *Technische Mitteilung Merkblatt W 251 Eignung von Wasser aus Fließgewässern für die Trinkwasseraufbereitung*, DVGW Regelwerk, DVGW, Bonn 1996

- [fan98] Fandrich, R.; Kümmel, R.; Hagen, K.; Tonn, H.; Allendorf, A.: *Experimentelle Bewertung oxidativer Verfahren zur Entfernung von EDTA aus Uferfiltraten bei der Trinkwasseraufbereitung*, gwf-Wasser/Abwasser 139 (1998), im Druck
- [fri89] Frimmel, F. H.; Grenz, R.; Kordik, E.; Dietz, F.: *Nitriloacetat (NTA) und Ethylendinitrilotetraacetat (EDTA) in Fließgewässern der Bundesrepublik Deutschland*, Vom Wasser 72 (1989) 175 - 184
- [fri96] Frimmel, F. H.; Wolf, A.: *Zur Anwendung von Wasserstoffperoxid in der Trinkwasseraufbereitung*, gwf-Wasser/Abwasser 137 (1996) 266 - 270
- [for71] Formenti, M.; Juillet, F.; Meriaudeau, P.; Teichner, S. J.: *Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins*, Chem. Technol. 1 (1971) 680-686
- [ful64] Fulford, G. D.: *The Flow of Liquids in Thin Films*, Adv. Chem. Engng. 5 (1964) 151 - 236
- [gul93] Gulyas, H.; Venghaus, T.: *Kann die UV-Oxidation in Gegenwart von Titandioxid den CSB von Kläranlagenabläufen reduzieren?*, Korrespondenz Abwasser 40 (1993) 1144 - 1147
- [get68] Getoff, N.; Schenck, G. O.: *Primary Products of Liquid Water Photolysis at 1236, 1470 and 1849 Å.*, Photochem. Photobiol. 8 (1968) 167 - 178
- [get89] Getoff, N.: *Advancements of Radiation Induced -- Degradation of Pollutants in Drinking and Waste Water*, Appl. Radiation Isot. 40 (1989) 585 - 594
- [ger79] Gerischer, H.: *Solar Photolysis with Semiconductor Electrodes*, Topics Appl. Phys. 31 (1979) 115 - 169
- [gül94] Gülbas, M.: *EDTA unter Kostengesichtspunkten*, Metalloberfläche 48 (1994) 310 - 318
- [götz91] Götzmann, G.; Hartinger, L.: *Strahlen und Radikale reinigen Abwasser*, Metalloberfläche 45 (1991) 63 - 68

- [har92] Hartung, J.; Elpelt, B.: *Multivariate Statistik*, R. Oldenbourg Verlag, München 1992
- [har93] Hartinger, L.; Götzelmann, G.: *HKW-Emissionsminderung - Entwicklung und Erprobung hochwirksamer NaBoxidationsverfahren*, Schlußbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben, Förderkennzeichen O1 ZH 87 116, März 1993
- [his90] Hisanaga, T.; Harada, K.; Tanaka, K.: *Photocatalytic Degradation of Organochlorine Compounds in Suspended TiO₂*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 54 (1990) 113 - 118
- [jak93] Jakob, L., Oliveros, E., Legrini, O., Braun, A. M.: *TiO₂ Photocatalytic Treatment of Water. Reaktor Design and Optimization Experiments*, in: Ollis, D. F.; Al-Akabi, H. (Eds.): *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Proceedings of the 1st International Conference in TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, London, Ontario, Canada, 8 - 13 November 1992, Elsevier, Amsterdam 1993
- [joi74] Joint Comettee on Powder Diffraction Standard: *Powder Diffraction File*, Swartmore, Pennsylvania 19018, USA 1974
- [kie77] Kiefer, J.: *Ultraviolette Strahlen*, Walter de Gruyter, Berlin 1977
- [kim95] Kim, D. H.; Anderson, M. A.; Zeltner, W. A.: *Effects of Firing Temperature on Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Properties of TiO₂*, Journal of Environmental Engineering 8 (1995) 590 - 594
- [kim94] Kim, D. H.; Anderson, M. A.: *Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO₂ Thin-Film Electrode*, Environ. Sci. Technol. 28 (1994) 479 - 483
- [klo94] Klopp, R.; Pätsch, B.: *Organische Komplexbildner im Abwasser, Oberflächenwasser und Trinkwasser, dargestellt am Beispiel der Ruhr*, Wasser & Boden 8 (1994) 32 - 36

- [lin82] Linckens, A. H. M.; Reichert, J. K.: *Nitriloessigsäure als Phosphatersatzstoff*, *Vom Wasser* 58 (1982) 27 - 33
- [leg93] Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.: *Photchemical Processes for Water Treatment*, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671 - 698
- [lef94] Leffrang, U.: *Abbau von ausgewählten organischen Modellsubstanzen durch elektrochemisch regenerierbare Oxidationsmittel*, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe 1994
- [neg95] Negishi, N.; Iyoda, T.; Hashimoto, K.; Fujihima, A.: *Preparation of Transparent TiO₂ Thin Film Photocatalyst and its Photocatalytic Activity*, *Chemistry Letters* 5 (1995) 841 - 842
- [oll93a] Ollis, D. F.: *Comperative Aspects of Advanced Oxidation Processes*, in: Tedder, D. W.; Pohland, F. G. (Eds.): *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III. ACS Symposium Series 518*, American Chemical Society, Washington DC, 1993
- [oll93b] Ollis, D. F.; Al-Akabi, H. (Eds.): *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Proceedings of the 1st International Conference in TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8 - 13 November 1992*, Elsevier, Amsterdam 1993
- [pap94] Papoutsi, D.; Lianos, P.; Yianoulis, P.; Koutsoukos, P.: *Sol-Gel Derived TiO₂ Mikroemulsion Gels and Coatings*, *Langmuir* 10 (1994) 1684 - 1689
- [pes84] Peschel, G.: *Labor und Industrietauchlampen*, *cav* 17 (1984) 32 ff.
- [per92] Perkampus, H.-H.: *Atlas of Organic Compounds*, 2nd Edition, VCH, Weinheim 1992

- [pey 90] Peyton, G. R.: *Oxidative Treatment Methods for Removal of Organic Compounds from Drinking Water Supplies*, in: Ram, N. M.; Christman, R. F. (Eds.): *Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies*, Lewis Publishers, Chelsea (Michigan) 1990
- [pra93] Prairie, M. R.; Stange, B. M.; Evans, L. R.: *TiO₂ Photocatalysis for the Destruction of Organics and the Reduction of Heavy Metals*, in: Ollis, D. F.; Al-Akabi, H. (Eds.): *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Proceedings of the 1st International Conference in TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, London, Ontario, Canada, 8 - 13 November 1992, Elsevier, Amsterdam 1993
- [sam93] Samuneva, B.; Kozhukharov, V.; Trapalis, Ch.: *Sol-Gel Processing of Titanium-Containing Thin Coatings*, *Journal of Materials Science* 28 (1993) 2353 - 2360
- [sch93] Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden, D. M.: *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York 1993
- [son95] Von Sonntag, C.: *Chemische Grundlagen der Oxidationsverfahren und neuere Erkenntnisse bei der Bildung von Zwischenprodukten*, In: A. Vogelpohl (Hrsg.): *2. Fachtagung NaBoxidative Abwasserbehandlung*, September 1995, Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH, CUTEC-Schriftenreihe Nr. 20
- [son93a] Von Sonntag, C.; Mark, G.; Mertens, R.; Schuchmann, M. N.; Schuchmann, H. P.: *UV-Radiation and/or Oxidants in Water Pollution*, *Control. J. Water SRT-Aqua* 42 (1993) 201 - 211
- [son93b] Von Sonntag, C. : *Chemical Principles Behind the Use of UV-Radiation and/or Oxidants (Ozone and Hydrogen Peroxide) in Water Pollution Control*. In: A. Vogelpohl (Hrsg.): *Fachtagung NaBoxidative Abwasserbehandlung*, Juni 1993, Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH, CUTEC-Schriftenreihe Nr. 8

- [sör96] Sörenson, M.: *Photochemischer Abbau hydrophiler Sytheseprodukte im Hinblick auf die Wasseraufbereitung, Dissertation, Universität Friedericiana Karlsruhe (TH) 1996*
- [sta85] Staehelin, J.; Hoigné, J.: *Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions, Environ. Sci. Technol. 19 (1985) 1206 - 1213*
- [tal67] Tallmadge, J. A.; Gutfinger, C.: *Entrainment of Liquid Films, Ind. Eng. Chem. 59 (1967) 19 - 34*
- [tur90] Turchi, C. S.; Ollis, D. F.: *Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack, Journal of Catalysis 122 (1990) 178 - 192*
- [tyn90] Tyner, C. E.: *Application of Solar Thermal Technology to the Destruction of Hazardous Wastes, Solar Energy Materials 21 (1990) 113 - 129*
- [wan93] Wang, F.-Y.; Weng, Y.-P.; Lin, L.-M.: *Direct Observation of Crystal Surface Structure of Powdery TiO₂-Photocatalyst by SAD in TEM, in: Ollis, D. F.; Al-Akabi, H. (Eds.): Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Proceedings of the 1st International Conference in TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8 - 13 November 1992, Elsevier, Amsterdam 1993*
- [wat74] Watanabe, T.; Fujishima, A.; Honda, K.: *Potential Variation at the Semiconductor-Electrolyte Interface through a Change in pH of the Solution, Chemistry Letters (1974) 897 - 900*
- [wee63] Weeks, J. L.; Meaburn, G.M.A.C; Gordon, S.: *Absorption Coefficients in Liquid Water and Aqueous Solution in the Far Ultraviolet, Radiation Res. 19 (1963) 559 - 567*
- [wee56] Weeks, J. L.; Matheson, M. S.: *The Primary Quantum Yield of Hydrogen Peroxyde Decomposition, J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 1273 - 1278*

- [wei94] Weichgrebe, D.: *Beitrag zur chemisch-oxidativen Abwasserbehandlung*, Cuvillier Verlag, Göttingen 1994
- [wei92] Weichgrebe, D.: *Untersuchungen zur chemisch oxidativen Behandlung von Abwasser*, in: *Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen, chemischen und biologischen Abwasserbehandlung*. 2. GVC-Kongreß, Würzburg 1992, GVC VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Düsseldorf 1992
- [wei90] Wei, T.-Y.; Wang, Y.-Y.; Wan, C.-C.: *Photocatalytic Oxidation of Phenol in the Presence of Hydrogen Peroxide and Titanium Dioxide Powders*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 55 (1990) 115 - 126
- [xu89] Q., Anderson, M.: *Physical-Chemical Properties of TiO₂ Membranes Controlled By Sol-Gel Processing*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 132 (1989) 41 - 46
- [ye92] Ye, M. Y.: *Determination of Products in Hydroxyl Addition of Halophenols by Ion Pairing Chromatograph*, *Journal of Liquid Chromatography* 15 (1992) 2261 - 2271
- [yol86] Yoldas, B. E.: *Hydrolysis of Titanium Alkoxide and Effects of Hydrolytic Polycondensation Parameters*, *Journal of Materials Science* 21 (1986) 1087 - 1092

- Anhänge -

A.1 Zwischenprodukte der EDTA-Oxidation durch H₂O₂/UV-C

Tab. A.1.1: Zwischenprodukte bei der EDTA-Oxidation mit H₂O₂ unter Einwirkung von UV-C-Strahlung in Abhängigkeit vom pH-Wert [har93]

pH-Wert	2	4	9
EDTA, frei	IDA Oxalsäure Ameisensäure EDDA Glycin NH ₄ ⁺ Formaldehyd NO ₃ ⁻ EDA	IDA Glycin Oxalsäure Ameisensäure NH ₄ ⁺ Formaldehyd NO ₃ ⁻ EDA	IDA Glycin NO ₃ ⁻ NH ₃ Oxalsäure Formaldehyd
Cu-EDTA	Glycin NH ₄ ⁺ Oxalsäure Formaldehyd EDA NO ₃ ⁻	Glycolsäure Ameisensäure Glycin NH ₄ ⁺ Formaldehyd IDA EDA	NH ₃ Glycin NTA Formaldehyd NO ₃ ⁻
Ni-EDTA	-	Glycin Oxalsäure NH ₄ ⁺ Formaldehyd NO ₃ ⁻ EDA	Glycin Formaldehyd NO ₃ ⁻ NH ₃ Oxalsäure
Zn-EDTA	-	Glycin Oxalsäure NH ₄ ⁺ Formaldehyd NO ₃ ⁻ EDA	Glycin NH ₃ NO ₃ ⁻ Oxalsäure NTA Formaldehyd
Cd-EDTA	-	Glycin Oxalsäure NH ₄ ⁺ Formaldehyd NO ₃ ⁻ EDA	Glycin NH ₃ Formaldehyd Oxalsäure NO ₃ ⁻

A.2 Anhang zu Kapitel 5 - Ergebnisse

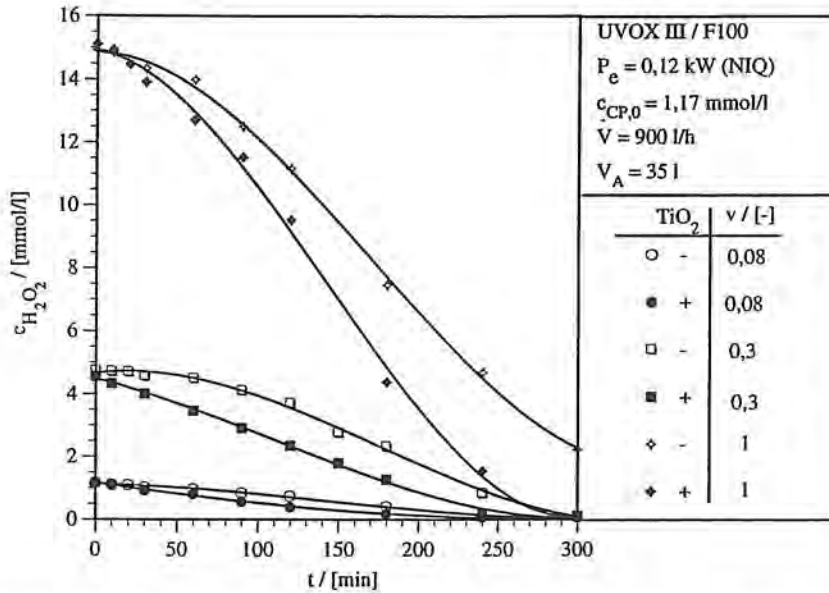


Abbildung A.2.1: Zeitliche Änderung der H₂O₂-Konzentration im Reaktor F100 unter Verwendung des Strahlers NIQ mit und ohne TiO₂, $c_{CP,0} = 1,17 \text{ mmol/l}$

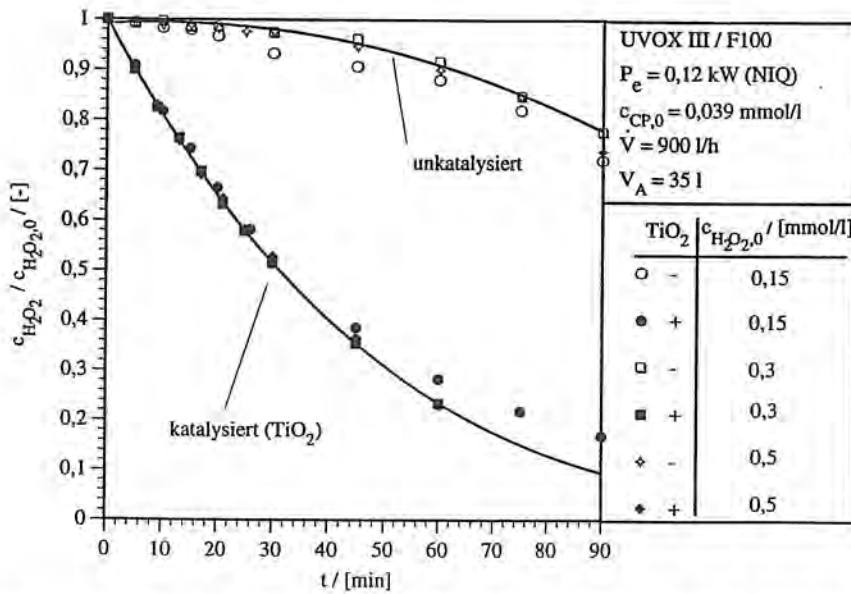


Abbildung A.2.2: Zeitliche Änderung der H₂O₂-Konzentration im Reaktor F100 unter Verwendung des Strahlers NIQ mit und ohne TiO₂, $c_{CP,0} = 0,039 \text{ mmol/l}$

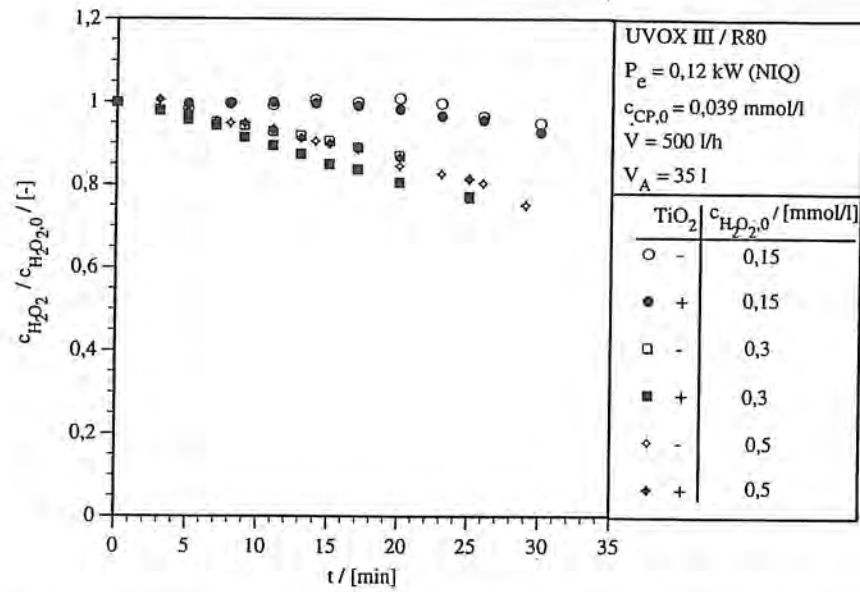


Abbildung A.2.3: Zeitliche Änderung der H_2O_2 -Konzentration im Reaktor R80 unter Verwendung des Strahlers NIQ mit und ohne TiO_2 , $c_{CP,0}=0,039 \text{ mmol/l}$

