Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Abschlussbericht des Forschungsvorhabens:

Fotokatalytische Oxidation phenolhaltiger Abwasserteilströme

Inhaltsverzeichnis

1. Darstellung der Projektdurchführung 3
2. Technisches Projektergebnis 4
2.1. Darstellung der Fotosensibilisatoren 4
2.2. Fotooxidation von Phenolen und technischen Abwässern unter Verfolgung des Sauerstoffverbrauchs 9
2.3. Fotooxidation von Phenolen und technischen Abwässern im diskontinuierlich arbeitenden Laborreaktor 19
2.4. Planung, Konzeption und Bau eines kontinuierlich arbeitenden Laborreaktors 27
2.5. Fotokatalytische Oxidation von technischen Abwässern in der Pilotanlage: Aufbau, Inbetriebnahme und Optimierungen 33
3. Zusammenfassung und Ausblick 43

1. Darstellung der Projektdurchführung

Das Verbundforschungsprojekt *"Fotokatalytische Oxidation von phenol- und chlorphenolhaltigen Abwasserteilströmen"* (DBU-Projekt 19053/01 und 19053/02) wurde von der **prosys°** GmbH und dem Projektpartner Universität Bremen (Institut für Makromolekulare und Organische Chemie, Fachbereich 2) in der Zeit vom 01.05.2003 bis 31.12.2003 (Phase 1) und vom 15.10.2004 bis 14.07.2005 (Phase 2 nach dem Meilenstein) durchgeführt.

Die Phase 1 des Projektes wurde bereits in dem Zwischenbericht detailliert abgehandelt. Zum besseren Verständnis und Übersicht für den Leser wurde dieser Abschlussbericht für Phase 1 und Phase 2 auf den Ergebnissen und Dokumentationen des Zwischenberichtes aufgebaut, und es werden alle Ergebnisse aufgeführt und gemeinsam abgehandelt. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da während der zweiten Projektphase noch wesentliche Verbesserungen in den einzelnen Rubriken (z.B. bei der Darstellung der Fotokatalysatoren und der Fotooxidation von Phenolen und technischen Abwässern im diskontinuierlich arbeitenden Laborreaktor) vorgenommen wurden.

Somit werden alle Arbeitsschritte des gesamten Verbundforschungsprojektes im Folgenden nach den Vorgaben des Arbeits- und Zeitplans aus dem Projektantrag abgehandelt. Die einzelnen Projektphasen lassen sich folgendermaßen klassifizieren:

- Darstellung und Charakterisierung der zur Fotooxidation benötigten Fotosensibilisatoren und deren Immobilisierung an Ionenaustauscherharze.
- Untersuchung der Machbarkeit der fotokatalytischen Oxidation von verschiedenen Phenolen als Reinsubstanzen und im Gemisch unter Verfolgung des Sauerstoffverbrauchs der Reaktion.
- Untersuchung der Foto- und Dunkeloxidation von Phenolgemischen und technischen Abwässern in einem diskontinuierlich arbeitenden 500 ml Versuchsreaktor.
- Konzeption, Planung und Bau eines kontinuierlich arbeitenden Versuchsreaktors sowie die Durchführung von Fotooxidationen in diesem.
- Konzeption, Planung und Bau einer Pilotanlage, in der als mobiles Modul Fotoreaktionen im Laborbereich, als auch im Feldversuch vor Ort vorgenommen werden können.

Wesentliche Risiken der ersten Projektphase waren in der Machbarkeit der Fotooxidation verschiedener Phenole sowie deren Gemische anzusiedeln, wobei nicht nur ein Augenmerk auf die Fotoaktivität der Reaktionen, sondern insbesondere auch auf die Fotostabilität der Fotosensibilisatoren geworfen wurde. Weiterhin galt es als unerlässlich, die Machbarkeit der Fotooxidation von technischen Abwässern aufzuklären. Hier spielen insbesondere die Wechselwirkungen der Fotosensibilisatoren bzw. die Beeinflussung der Fotoreaktion durch Beimengungen von Salzen, Huminstoffen, Schlacken und Trübstoffen eine wesentliche Rolle. Über den Meilenstein hinaus war für die zweite Projektphase die erfolgreiche Durchführung der Fotooxidation in den Laborreaktoren Bedingung für dessen Anwendung im kontinuierlich arbeitenden Laborreaktor, sowie in der mobilen Pilotanlage. Zudem wurden während der zweiten Projektphase neben der Anwendung in der Pilotanlage auch weitere Rahmenbedingungen wie Temperaturabhängigkeit und die Verbesserung der Bestrahlungsquelle untersucht, wobei die Reaktionen zu diesen Zwecken in den kleineren Laborreaktoren durchgeführt wurden.

2. Technisches Projektergebnis

Im Folgenden werden die einzelnen Ergebnisse für beide Projektphasen detailliert beschrieben. Dazu werden die Ergebnisse aller Arbeitschritte aufgeführt, erläutert und ggf. diskutiert. Die Reihenfolge der Arbeitspakete steht in Chronologie zu der Projektdurchführung. Hierbei war es unerlässlich, einige Arbeitsschritte, wie z.B. die Darstellung der Fotokatalysatoren, zu wiederholen.

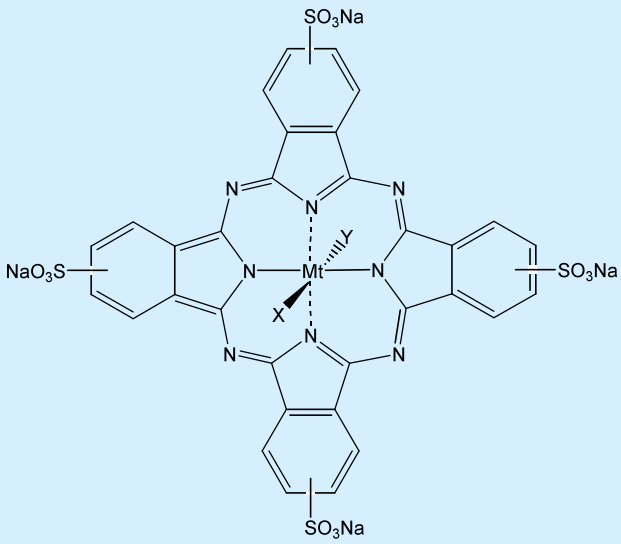
2.1. Darstellung der Fotosensibilisatoren

Für die Untersuchung der Fotooxidation mussten ausreichende Mengen der Fotosensibilisatoren in Substanz und immobilisiert auf dem Ionenaustauscherharz hergestellt werden, bevor die eigentlichen Fotooxidationen von verschiedenen Substraten durchgeführt werden konnten. Um flexibler arbeiten zu können, sollten zwei verschiedene Farbstoffe dargestellt werden, die bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (saurer, neutraler und stark alkalischer Lösung) zur Anwendung kommen.

Es handelt sich bei den für die Fotooxidation dargestellten Farbstoffen um tetrasulfonierte Phthalocyanine, deren Eigenschaften bereits untersucht wurden. Eine Übersicht dieser Farbstoffe gibt **Abb. 2-1**.

Die Auswahl der Farbstoffe begründet sich durch deren unterschiedlicher Stabilität und Aktivität bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, wie bspw. die Abhängigkeit vom pH-Wert. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass der Farbstoff Si[IV]$(OH)_2$-Phthalocyanin-Tetrasulfonsäure Tetranatriumsalz (SiPTS) sehr aktiv und stabil im neutralen Bereich reagiert. Im alkalischen Bereich ist demgegenüber das Al[III]OH-Phthalocyanin-Tetrasulfonsäure Tetranatriumsalz (AlPTS) vorzuziehen. Reaktionen bei unterschiedlichen pH-Werten können von entscheidender Bedeutung sein. So läuft z.B. die Fotooxidation von Phenol am besten im stark alkalischen Niveau, in dem besonders das AlPTS äußerst stabil und aktiv ist.

Zur Darstellung der Fotosensibilisatoren wurde im Rahmen des Projektes versucht, möglichst wenige Abfälle zu produzieren bzw. auf den Einsatz von organischen Lösungsmitteln zu verzichten. Die Produktion der Fotokatalysatoren geschah ausnahmslos im Labor in Eigenarbeit. Darüber hinaus wurden allerdings Möglichkeiten ausgelotet, in wie fern eine Produktion im Größenordnungsbereich von Kilogramm bzw. Tonnen durch Fremdfirmen wirtschaftlich realisierbar ist.



	Mt	X	Y
AlPTS	Al[III]	OH	□
SiPTS	Si[IV]	OH	OH

Abb. 2-1: Strukturformeln der dargestellten und verwendeten Fotosensibilisatoren (Nomenklatur: Mt-2,9,16,23-Phthalocyanintetrasulfonsäure Tetranatriumsalz [MtPTS]).

Die Darstellung dieser Farbstoffe wurde auf zwei unterschiedliche Wege durchgeführt. AlPTS lässt sich direkt aus dem Mononatriumsalz der 4-Sulfophthalsäure gewinnen (siehe Reaktionsschema in **Abb. 2-2**). Das SiPTS erhält man demgegenüber durch statistische Tetrasulfonierung des entsprechenden, unsubstituierten Phthalocyanins mit

Chlorsulfonsäure und anschließender Hydrolyse in Gegenwart von NaOH (**Abb. 2-4**). Dazu ist zunächst die Produktion des unsubstituierten Silicium-Phthalocyanins notwendig. Die Darstellung der Farbstoffe wird durch die **Abb. 2-2**, **2-3** und **2-4** skizziert.

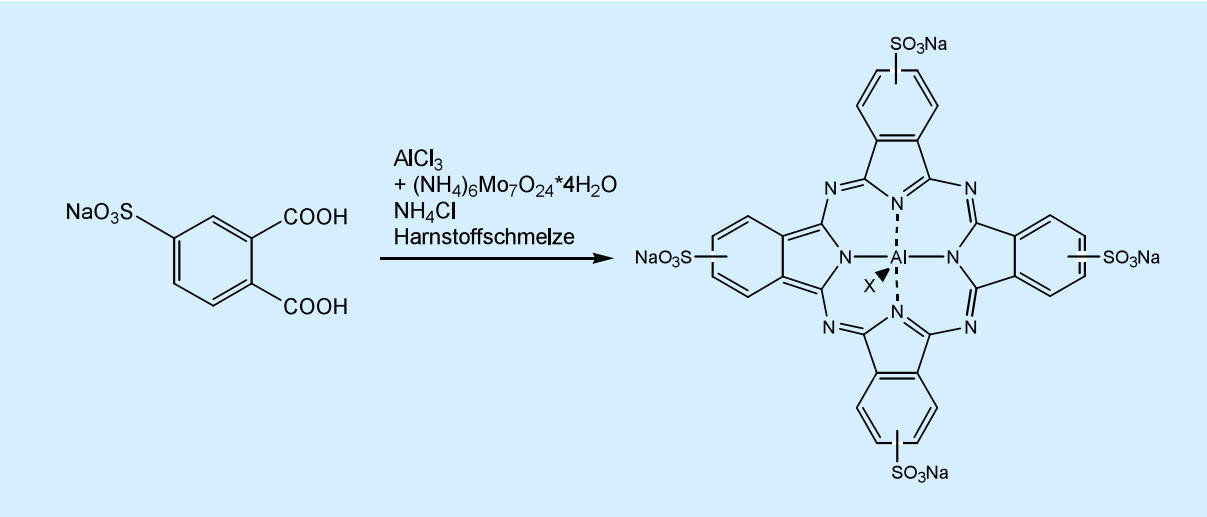


Abb. 2-2: Reaktionsschema zur Darstellung des Fotosensibilisators AlPTS.

Zum Zwecke der Immobilisierung wurden die anionischen Farbstoffe auf einem stark basischen Ionenaustauscherharz als Trägermaterial angebunden. Die Bindungen erwiesen sich als ausgesprochen fest, da die Coulomb-Kräfte durch van der Waals-Wechselwirkungen unterstützt wurden. So konnten nach dem Aufbringen der Farbstoffe bei pH-Werten größer als 2 keine Ablöseprozesse beobachtet werden.

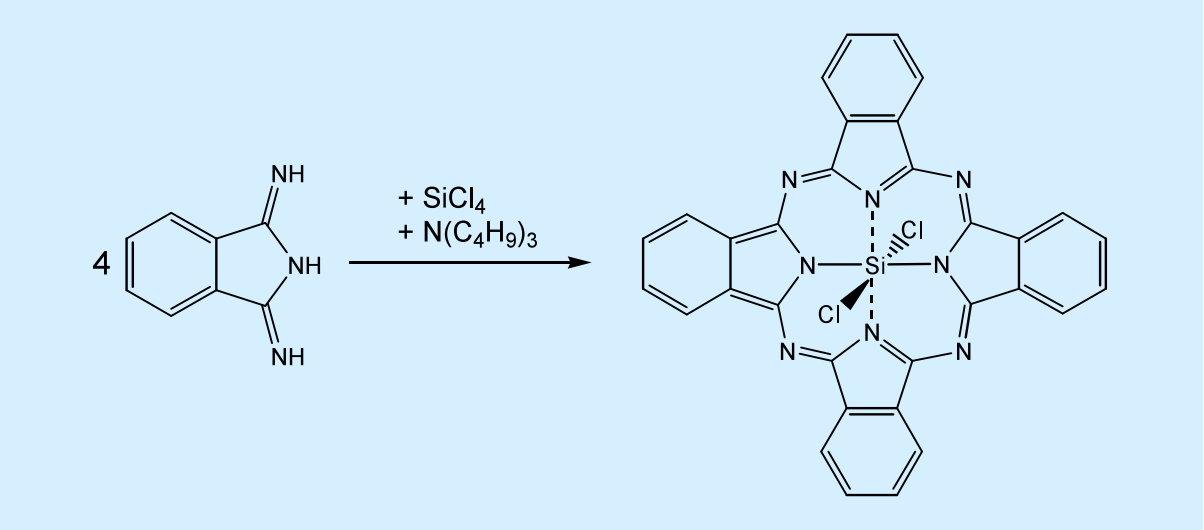


Abb. 2-3: Darstellung von SiPc aus 1,3-Diiminoisoindolin.

Die Darstellung der Fotosensibilisatoren konnte im Rahmen dieses Projektes dahingehend verbessert werden, dass nunmehr keine organischen Lösungsmittel für die Aufarbeitung mehr nötig sind. Insbesondere die Darstellung des SiPTS erforderte bisher eine Aufreinigung mit Hilfe größerer Mengen Methanol, da die Darstellung bis zum gegebenen Zeitpunkt nur mit Hilfe von Oleum als Sulfonierungsmittel gelang. Dieser Aufreinigungsschritt fällt mit dem Einsatz von Chlorsulfonsäure weg. Der gebildete Farbstoff kann ohne weiteres direkt für die Fotooxidation eingesetzt, oder, ohne vorherige Isolierung aus der wässrigen Lösung, auf die Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht werden.

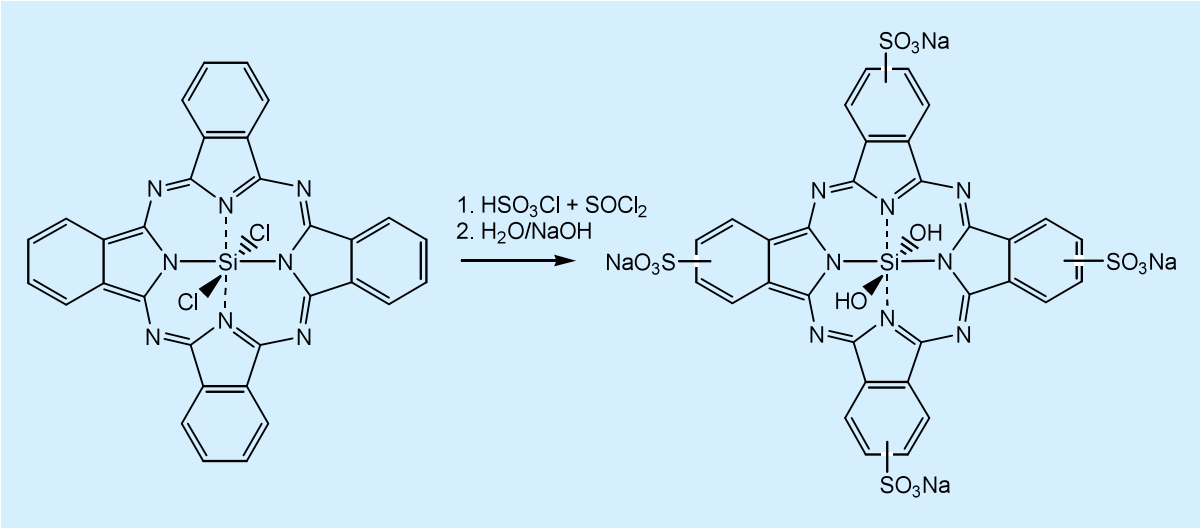


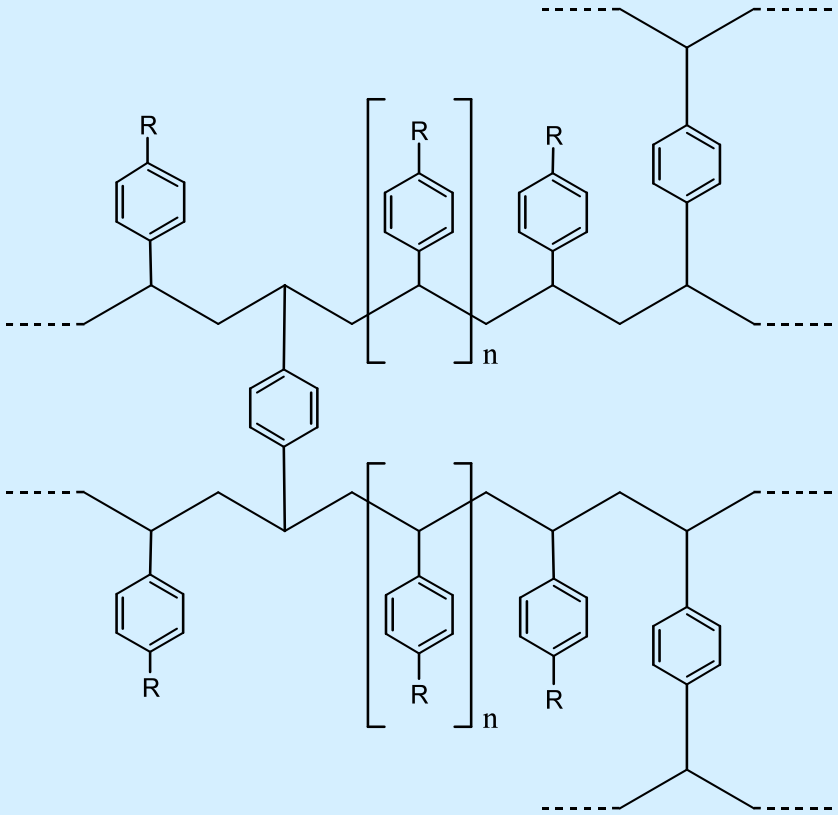
Abb. 2-4: Reaktionsschema zur statistischen Tetrasulfonierung von SiPc zum SiPTS.

Bei dem als Trägermaterial zu verwendenden Ionenaustauscher handelt es sich um einen Anionenaustauscher auf Basis eines makroporösen Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren (**Abb. 2-5**). Es ist aufgrund der Porenstruktur wasserdurchlässig, ohne dabei zu quellen. Durch die quaternären Ammoniumgruppen zeigt die Oberfläche des Materials gute Wechselwirkungen mit protisch polaren Lösungsmitteln, insbesondere mit Wasser. Der Anionenaustauscher ist in Form von Perlen mit einer Größe von 16 bis 50 mesh* (□ 0,3-0,84 mm) u.a. unter der Bezeichnung Amberlite→ IRA 402 im Handel.

Die Anbindung der Farbstoffe gelingt in einfacher Weise durch Dispersion des Ionenaustauschers in Wasser und Zutropfen der zuvor produzierten Farbstofflösungen. Es wurde dabei auf den Zwischenschritt der Aufreinigung und Isolierung der Farbstoffe in

* „mesh“ bezeichnet die Maschenweite eines Siebes, welches zur Selektierung von Schüttgütern gemäß ihrer Korngrößen herangezogen wird. Somit werden bei einer Siebanalyse mit Sieben der Maschenweite 20 bis 50 mesh nur Körner mit Durchmessern zwischen 0,3 und 0,84 mm ausgewählt.

Pulverform (durch Gefriertrocknung) verzichtet, um Energie bei der Produktion einzusparen. Vielmehr wurden die bereits bei der Produktion angefallenen Farbstofflösungen (**Abb. 2-6**) direkt verwendet. Die jeweilige Farbstoffkonzentration der Lösungen ließ sich über die Bestimmung der Extinktion der Lösungen ermitteln. Als Konzentration hat sich eine Menge von 5 bis 10 □mol Farbstoff pro Gramm Ionenaustauscher als sinnvoll erwiesen.



$R = -CH_2-\overset{\oplus}{N}R^x_3\ \overset{\ominus}{Cl}$

mit R^x = Alkyl : stark basischer Anionenaustauscher (Amberlite→IRA 402)

Abb. 2-5: Strukturformel des als Trägermaterial verwendeten Anionenaustauschers.

Der Ionenaustauscher lässt sich mit Hilfe stark saurer Lösungen (pH 0) regenerieren, d.h. sehr starke Verschmutzungen, die in einem Reaktionsprozess anfallen könnten (z.B. Belag durch Überlastung wegen zu gering eingestellter Verweilzeiten) werden durch „Waschen“ des Ionenaustauschers mit verdünnter Schwefelsäure beseitigt. Das Material lässt sich anschließend wieder vollständig mit Farbstoff beladen, so dass das Trägermaterial zu 100 % recyclingfähig ist.

Abb. 2-6: Farbstofflösungen für die Anbindung an den Ionenaustauscher.

Zum Zwecke der großtechnischen Produktion wurden Angebote für die Darstellung der Farbstoffe im kg-Maßstab von Fremdfirmen eingeholt. Demnach kosten die wasserlöslichen Fabstoffe (SiPTS und AlPTS nach obigen Methoden produziert) 12.000,- € pro kg, allerdings bei Abnahme von min. 10 kg. Der wasserlösliche Farbstoff muss dann nur noch in Wasser gelöst und auf den Anionenaustauscher aufgebracht werden. Ein kg des wasserlöslichen Farbstoffes reicht aus, um 100 kg des fertigen Fotokatalysators zu produzieren. Im Rahmen einer Ausschreibung für die Installation einer großtechnischen Anlage wurde erwogen, auf dieses Angebot zurückzukommen.

2.2. Fotooxidation von Phenolen und technischen Abwässern unter Verfolgung des Sauerstoffverbrauchs

Für das Forschungsvorhaben musste zunächst der bestehende Versuchstand (**Abb. 2-7**) modifiziert bzw. modernisiert werden. Dazu gehörte vor allem der Ersatz des bestehenden Messrechners, sowie der Software. Darüber hinaus wurde ein neues Reaktionsgefäß angefertigt und die Bestrahlungsquelle ausgewechselt. Nach Abschluss der Modernisierung

sollte experimentell ermittelt werden, in wie fern die Reproduzierbarkeit von Ergebnissen möglich ist.

Abb. 2-7: Versuchsstand zur Ermittlung des Sauerstoffverbrauchs bei Fotooxidationen.

Zu diesem Zweck wurde die bereits bekannte Fotooxidation von Phenol bei pH 13 unter Verwendung von AlPTS als Photosensibilisator in Lösung durchgeführt. Diese Fotoreaktion lässt sich hervorragend als Standardreaktion für Überprüfungen anwenden. Phenol- und Farbstoffmenge, pH-Wert und andere Parameter wurden konstant gehalten. In **Abb. 2-8** ist als Ergebnis der Sauerstoffverbrauch der Reaktionen gegen die Zeit aufgetragen.

Aus den Ergebnissen erkennt man geringfügige Unterschiede im Sauerstoffendverbrauch und in der anfänglichen Aktivität der Reaktion, obwohl alle Reaktionsparameter konstant gehalten wurden. In dem vorliegenden Fall treten Differenzen von ca. 7,5 % bzgl. des Sauerstoffendverbrauchs auf. Damit sei angemerkt, dass bei den folgenden Messungen ebenfalls ein gewisser Fehler beinhaltet sein wird. Aufgrund der vorliegenden Messung wird dieser Fehler auf max. ± 5 % deklariert.

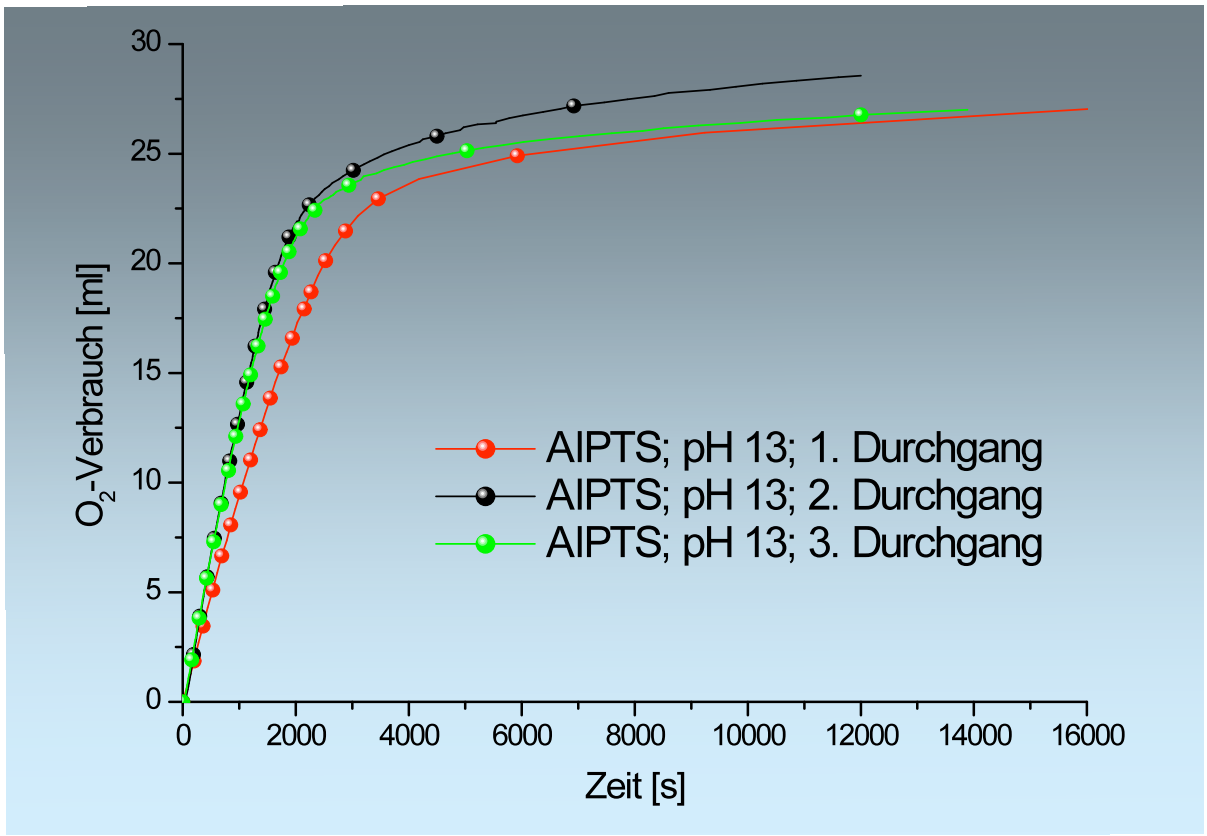


Abb. 2-8: Fotooxidation von Phenol mit AIPTS bei pH 13 in Lösung (3 Durchgänge).

Für die Untersuchung der Fotooxidation wurden neben Phenol zwei verschiedenartig substituierte Phenole herangezogen. Es handelt sich dabei um *o*-Kresol (2-Methylphenol) und 2,6-Xylenol (2,6-Dimetylphenol). Diese methylierten Verbindungen wurden u.a. in einem phenolkontaminierten Grundwasser nachgewiesen und galten neben Phenol als Hauptbestandteile bei der Bestimmung des Phenolindex. Sie sind als giftig bzw. umweltschädlich einzustufen. Eine Übersicht über diese Verbindungen gibt **Abb. 2-9**.

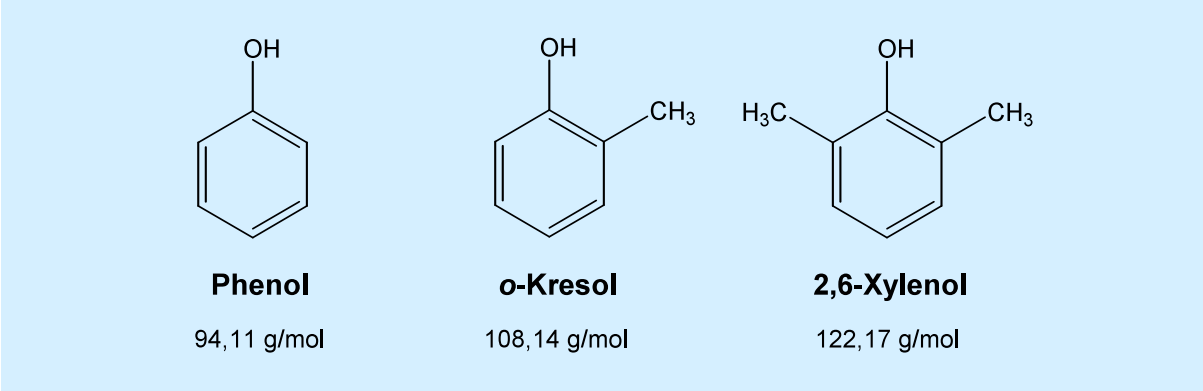


Abb. 2-9: Strukturformeln und Molekulargewichte der untersuchten Phenole.

Die ersten Versuche wurden mit Farbstoffen in Lösung durchgeführt. Es wurde so vorgegangen, dass eine genau definierte Menge Farbstoff (5 µmol/l) in destilliertem Wasser gelöst wurde. Reaktionen, die in alkalischem Medium ablaufen sollten (pH 13), wurden durch Zugabe von 120 mmol (4,8 g/l) NaOH auf den entsprechenden pH-Wert gebracht. Für die Untersuchungen unter Verfolgung des Sauerstoffverbrauchs wurden pro Reaktion 50 ml Reaktionslösung eingesetzt. Eine Übersicht über die Reaktionsbedingungen zeigt **Tab. 2-1.**

Tab. 2-1: Reaktionsbedingungen bei der fotokatalytischen Oxidation

Konz. d. Fotosensibilisators / Fotokatalysators	5 mol/l
Substratkonzentration	7,16 mmol/l
Volumen der Reaktionslösung	50 ml
Temperatur	25 °C
Rührgeschwindigkeit	1500 U/min
Zeitraum der Oxidation / Messung	12.000 s / über Nacht

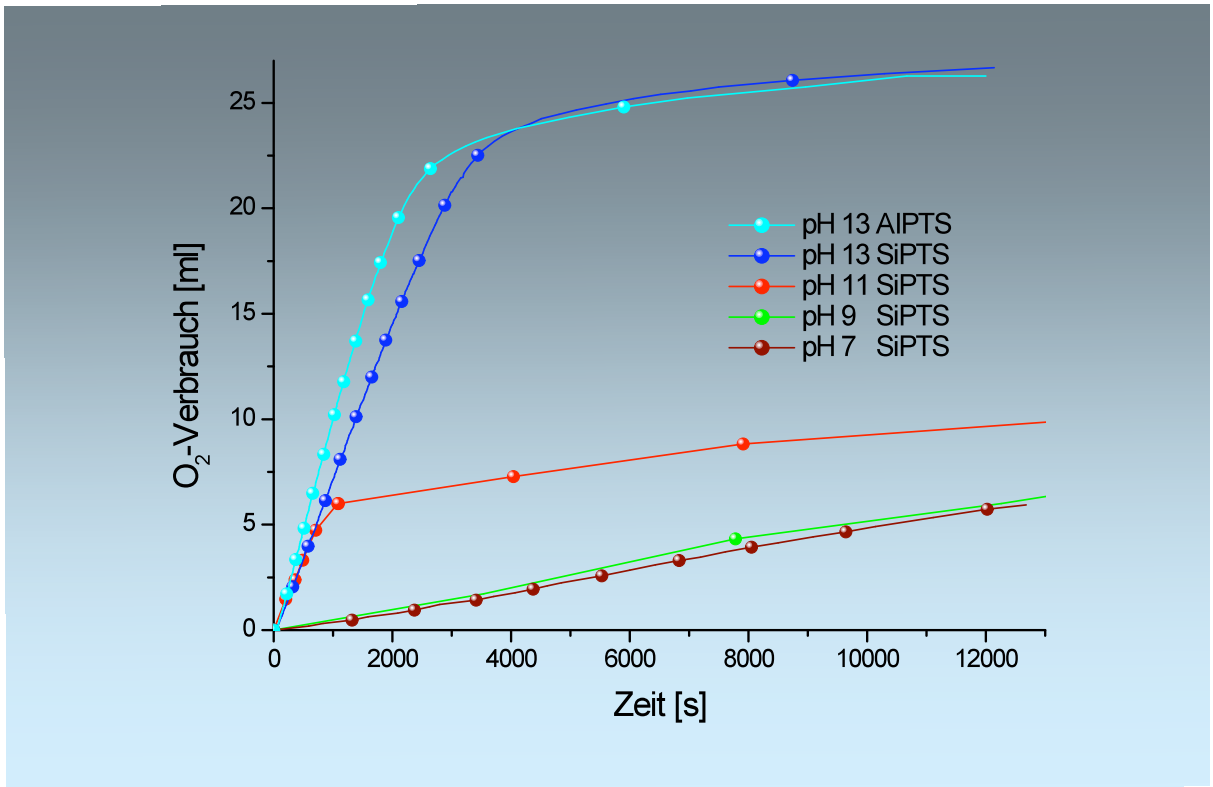


Abb. 2-10: Fotooxidation von *o*-Kresol mit AlPTS und SiPTS als Fotosensibilisatoren in Lösung bei verschiedenem pH-Wert.

Die Lösungen wurden im Reaktionsgefäß 10 min mit Sauerstoff gesättigt und der Dosimat mit Sauerstoff beschickt. Schließlich wurde das zu untersuchende bzw. zu oxidierende

Substrat (*o*-Kresol, 2,6-Xylenol bzw. Phenol) in verschiedenen Konzentrationen zugesetzt. Je nachdem welche Messung durchgeführt werden sollte (Foto- oder Dunkeloxidation) wurde die Beleuchtung eingeschaltet. Die Lichtstärke betrug 150 mW/cm^2 und die Temperierung standardmäßig 25 °C.

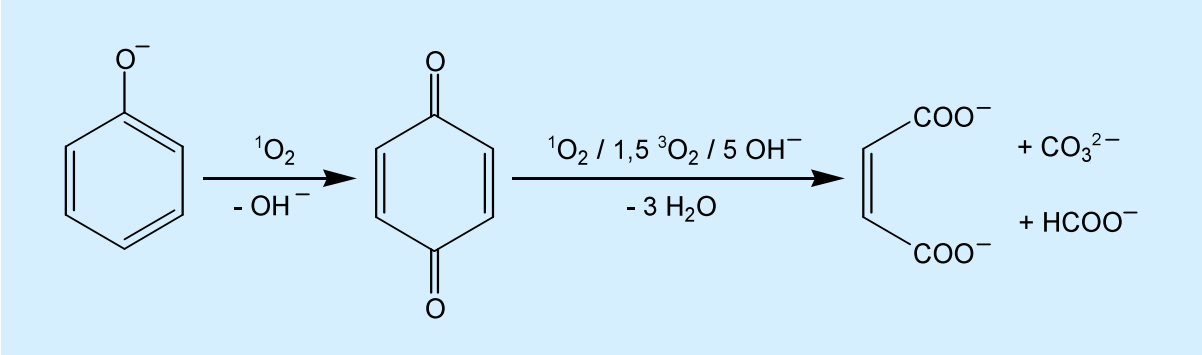


Abb. 2-11: Reaktionsfolge bei der Fotokatalytischen Oxidation von Phenol in alkalischer Lösung.

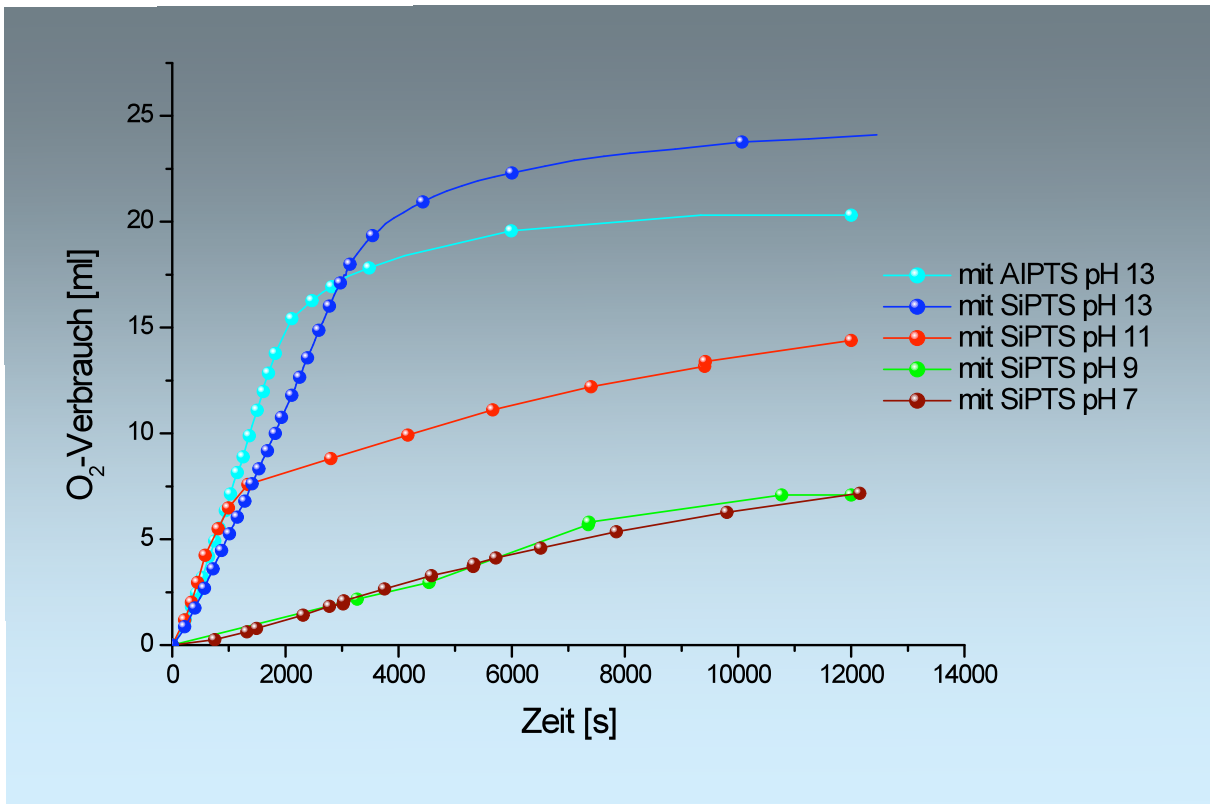


Abb. 2-12: Fotooxidation von 2,6-Xylenol mit AlPTS und SiPTS als Fotosensibilisatoren in Lösung bei verschiedenem pH-Wert.

Abb. 2-10 zeigt die Sauerstoffverbrauchskurven der Fotooxidation von *o*-Kresol. Die Reaktionen wurden mit Fotosensibilisatoren in Lösung durchgeführt. In der Gegenüberstellung der beiden Fotoreaktionen mit AlPTS und SiPTS bei pH 13 erkennt man

hohe Reaktionsgeschwindigkeiten. Mit Abnahme des pH-Wertes nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, wie es auch bei der Fotooxidation von Phenol beobachtet werden konnte. Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei pH 9 und 7 sind wiederum vergleichbar. Die Reaktionen bei pH 13 zeigten nach rund 12000 s einen Sauerstoffverbrauch von 26,4 ml. Dies entspricht bei 25°C einer Menge von 1,08 mmol Sauerstoff. Zugesetzt wurden jeweils 0,358 mmol *o*-Kresol, womit pro Mol *o*-Kresol ca. 3 mol Sauerstoff verbraucht wurden. Dies entspricht etwa einem halben mol weniger als bei der Fotooxidation von Phenol bei pH 13, dessen Reaktionsfolge in **Abb. 2-11** wiedergegeben ist.

Ein ähnliches Bild bietet sich bei der Fotooxidation von 2,6-Xylenol (**Abb. 2-12**). Die Reaktion ist ebenfalls stark vom pH-Wert abhängig. Hier zeigt sich jedoch mit SiPTS bei pH 13 gegenüber AlPTS eine erhöhte Aktivität der Reaktion bezogen auf den Sauerstoff-Endverbrauch. Dieser ist mit 23,775 ml (0,972 mmol) etwas geringer, als bei der Reaktion von *o*-Kresol bei pH 13. Pro mol 2,6-Xylenol werden somit 2,72 mol Sauerstoff verbraucht.

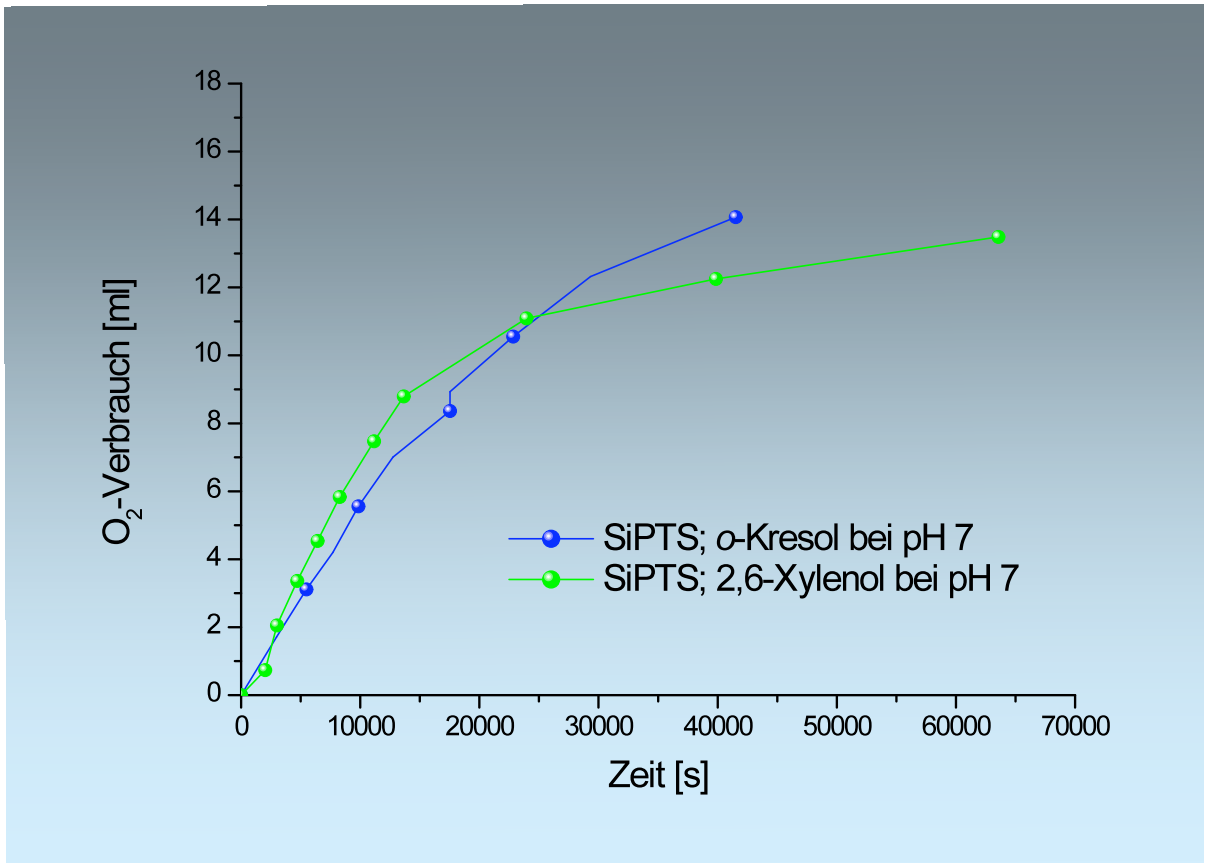


Abb. 2-13: Fotooxidation von *o*-Kresol und 2,6-Xylenol mit SiPTS bei pH 7 über einen längeren Reaktionszeitraum.

Bei beiden Reaktionen, bei der Fotooxidation von *o*-Kresol und 2,6-Xylenol, kann man unabhängig vom Eingangs-pH-Wert, eine zum Teil deutliche Abnahme des pH-Wertes

während der Reaktionen beobachten. So nimmt der pH-Wert bei den Reaktionen von anfänglich pH 13 auf pH 12,8, bei Experimenten mit einem Eingangs-pH-Wert von 11 nach der Fotooxidation sogar bis zu pH 3,2 ab. Die starke Abnahme des pH-Wertes bei dem Experiment bei pH 11 erklärt sich durch die wesentlich geringere Konzentration an OH^- -Ionen und die damit verminderte Pufferwirkung. Reaktionen, die im Neutralen durchgeführt wurden, haben nach der Fotooxidation oftmals einen pH-Wert um 3. Der Effekt des abnehmenden pH-Wertes während der Fotooxidationen resultiert aus der Bildung von Karbonsäuren.

Obwohl beide Reaktionen bei pH 7 einen wesentlich geringen Sauerstoffverbrauch nach 12000 s zeigen, ist die Reaktion nach dieser Zeit nicht abgeschlossen. **Abb. 2-13** zeigt die betreffenden Reaktionen über einen längeren Reaktionszeitraum.

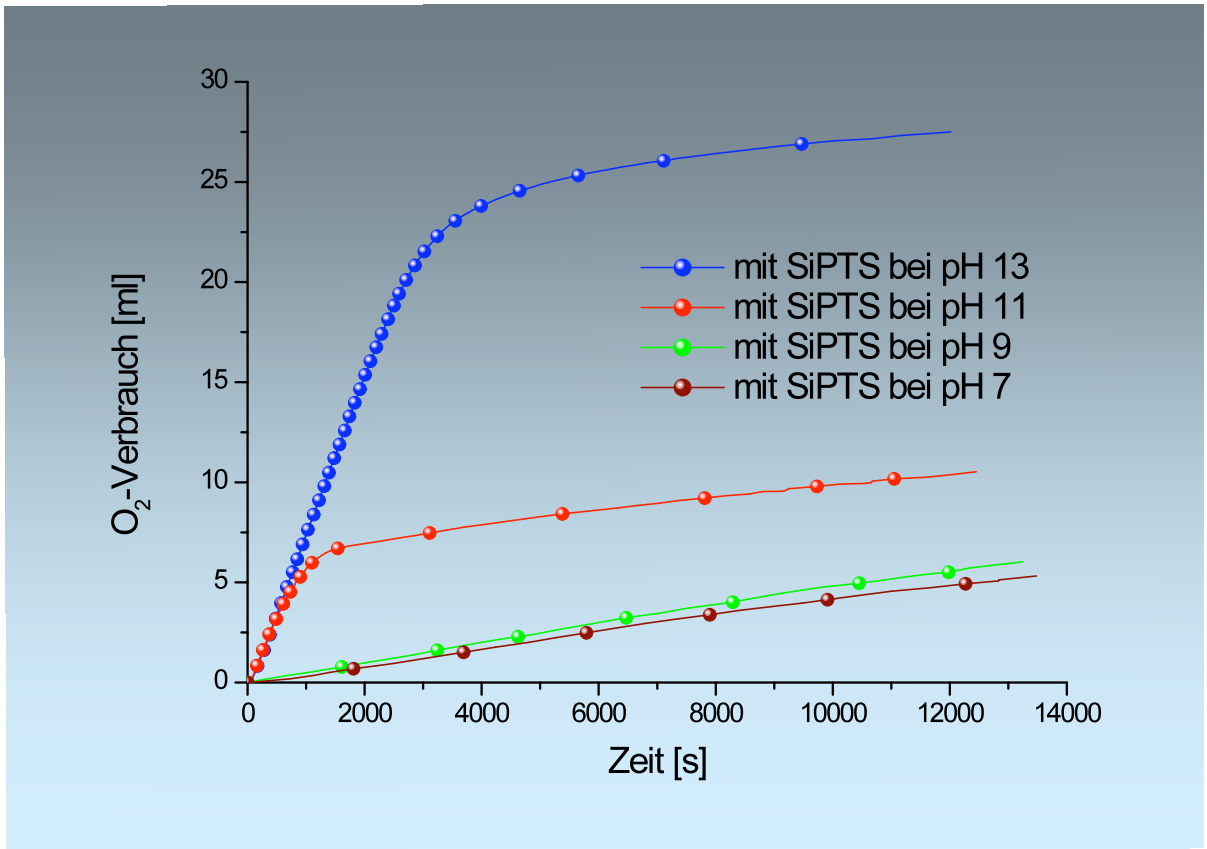


Abb. 2-14: Fotooxidation des Phenolgemisches mit SiPTS bei verschiedenen pH-Werten.

Für die Zerstörung des aromatischen Systems wird pro Mol Phenol, *o*-Kresol oder 2,6-Xylenol ein Mol Sauerstoff verbraucht, welches bei einem Einsatz von 0,358 mmol Substrat 8,76 ml Sauerstoff bedeutet. Man kann demnach allein bei der Betrachtung des Sauerstoffverbrauchs aller Reaktionen – selbst im neutralen – davon ausgehen, dass die erste Stufe der Reaktion, d.h. die Bildung von Chinon in jedem Fall auftritt. Ebenso ist von

einer Ringspaltung der betreffenden Verbindungen, wobei ein weiteres Mol Sauerstoff verbraucht wird, auszugehen.

Da es sich bei technischen Abwässern um Substanzgemische handelt, sollte im Folgenden eine Fotooxidation mit den verschiedenen Phenolen im Gemisch durchgeführt werden, um Rückschlüsse auf Wechselwirkungen der Phenole untereinander treffen zu können. Dazu wurde eine Lösung aus gleichen Teilen der drei Phenole hergestellt. Von dieser Lösung wurde für die jeweiligen Fotoreaktionen stets 250 µl (entspricht 0,358 mmol des Substanzgemisches mit gleichen Teilen von Phenol, *o*-Kresol und 2,6-Xylenol) zu der Reaktionslösung gegeben. Die Messungen wurden exemplarisch nur mit SiPTS als Fotosensibilisator durchgeführt. Die Ergebnisse veranschaulicht **Abb. 2-14**.

Wie bei den Experimenten mit den Einzelsubstraten erkennt man auch hier eine deutliche pH-Wert Abhängigkeit, wobei allerdings die Anwesenheit der drei Phenole nebeneinander keinen negativen Einfluß auf die Aktivität der Reaktion zeigt. Die Umsatzgeschwindigkeiten wie auch der Sauerstoffendverbrauch sind mit den Einzelreaktionen vergleichbar.

Um sicherzustellen, dass es sich bei allen Reaktionen um Fotooxidationen handelt (Fotoreaktionen unter Beteiligung von Singulett-Sauerstoff*), wurden Vergleichsmessungen durchgeführt:

- Die Fotokatalysatoren wurden in den jeweiligen Lösungen (pH 7 bis 13) bestrahlt, ohne dass ein Substrat zugesetzt wurde.
- Es wurden Reaktionen mit den Fotokatalysatoren in den jeweiligen Lösungen (pH 7 bis 13) nur unter Zusatz von Ethanol durchgeführt (Ethanol dient zum Lösen der Substrate, um eine einfache Zugabe zu der Reaktion zu ermöglichen).
- Die Reaktionen wurden ohne Bestrahlung durchgeführt.
- Die Reaktionen wurden in einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.
- Die Reaktionen wurden mit den Substraten in den jeweiligen Lösungen (pH 7-13) ohne Zusatz eines Fotokatalysators durchgeführt.

In keinem der o.a. Beispiele konnte ein Verbrauch an Sauerstoff registriert werden. Damit konnte gezeigt werden, dass für die Oxidation der Substrate die Anwesenheit des Fotokatalysators, von Sauerstoff und Licht notwendig ist. Darüber hinaus reagiert Ethanol nicht unter den gewählten Bedingungen.

---

* Anmerkung: Es sind außer der Bildung von Singulett-Sauerstoff auch Elektronentransfer-Prozesse als Fotoreaktionen denkbar. Diese werden allerdings bei der Verwendung dieser Farbstoffe seltener beobachtet.

Von besonderer Bedeutung ist die Stabilität der eingesetzten Farbstoffe, die durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden konnte. Dazu wurde die Absorption der Farbstoffe im Bereich des Absorptionsmaximums gemessen und mit der nach der Reaktion verglichen (Fotostabilität). Zusätzlich wurde überprüft, in wie fern die Absorption auch während der Lagerung im abgedunkelten Gefäß abnahm (Dunkelstabilität). Die Summe aus Foto- und Dunkelstabilität wird als Gesamtstabilität der Farbstoffe für den betrachteten Fall kennzeichnet. Die Stabilitäten in **Abb. 2-15** sind dabei mit einem Fehler von ±5% behaftet. Dieser Fehler begründet sich durch Aggregationseffekte der Farbstoffe an Glaswand und Rührfisch, womit durch die UV/Vis-Spektroskopie nicht die gesamte Farbstoffmenge erfasst werden konnte.

AlPTS zeigt in neutraler Lösung erfahrungsgemäß eine äußerst geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Im alkalischen besitzt AlPTS allerdings eine sehr gute Aktivität und wurde aus diesem Grund in Reaktionen bei pH 13 eingesetzt. Dabei besitzt der Farbstoff in dem alkalischen Reaktionsmedium eine besonders hohe Stabilität, wie aus **Abb. 2-15** zu entnehmen ist. Für Reaktionen im neutralen oder leicht alkalischen Medium ist SiPTS prädestiniert. Dies geht zum einen aus dessen hoher Aktivität bzw. guter Gesamtstabilität in den betrachteten Fällen hervor.

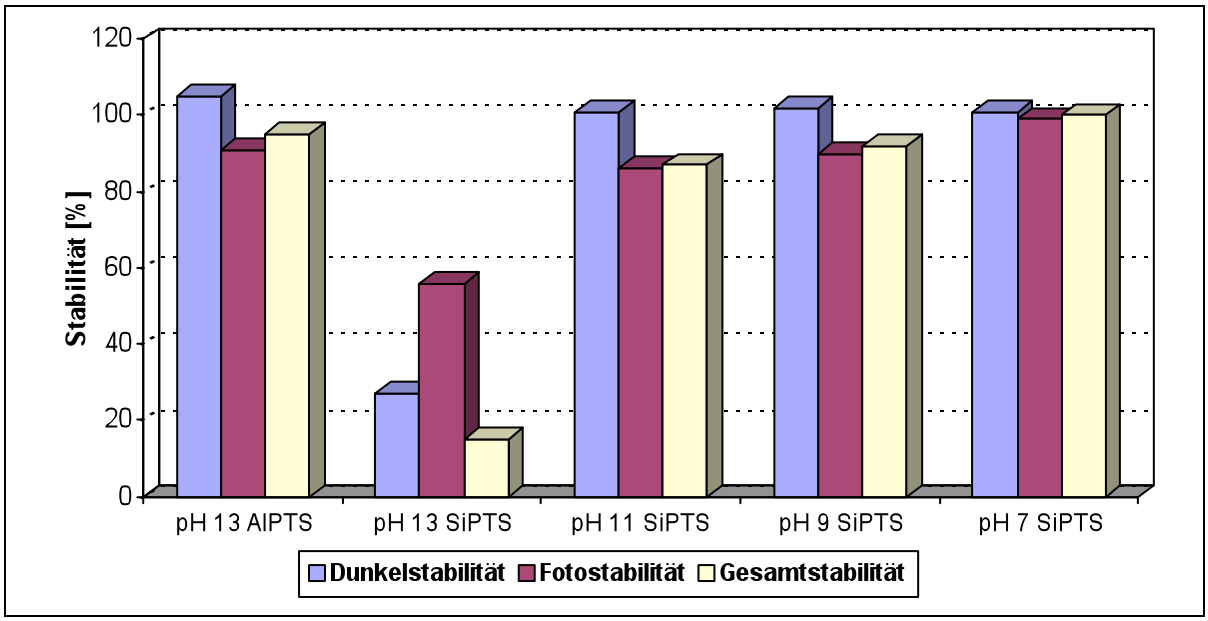


Abb. 2-15: Stabilitäten der Fotokatalysatoren bei der Phenoloxidation bei verschiedenen pH-Werten.

Aus **Abb. 2-15** ist ersichtlich, dass SiPTS bei pH 7 eine nahezu absolute Stabilität besitzt. Wie bereits erwähnt, kommt es zum Teil zu Aggregationen der Fotosensibilisatoren an der

Glaswand und des Rührfisches. Bei der Berücksichtigung dieses Umstandes lässt sich SiPTS bei pH 7 als Reaktionsstabil klassifizieren.

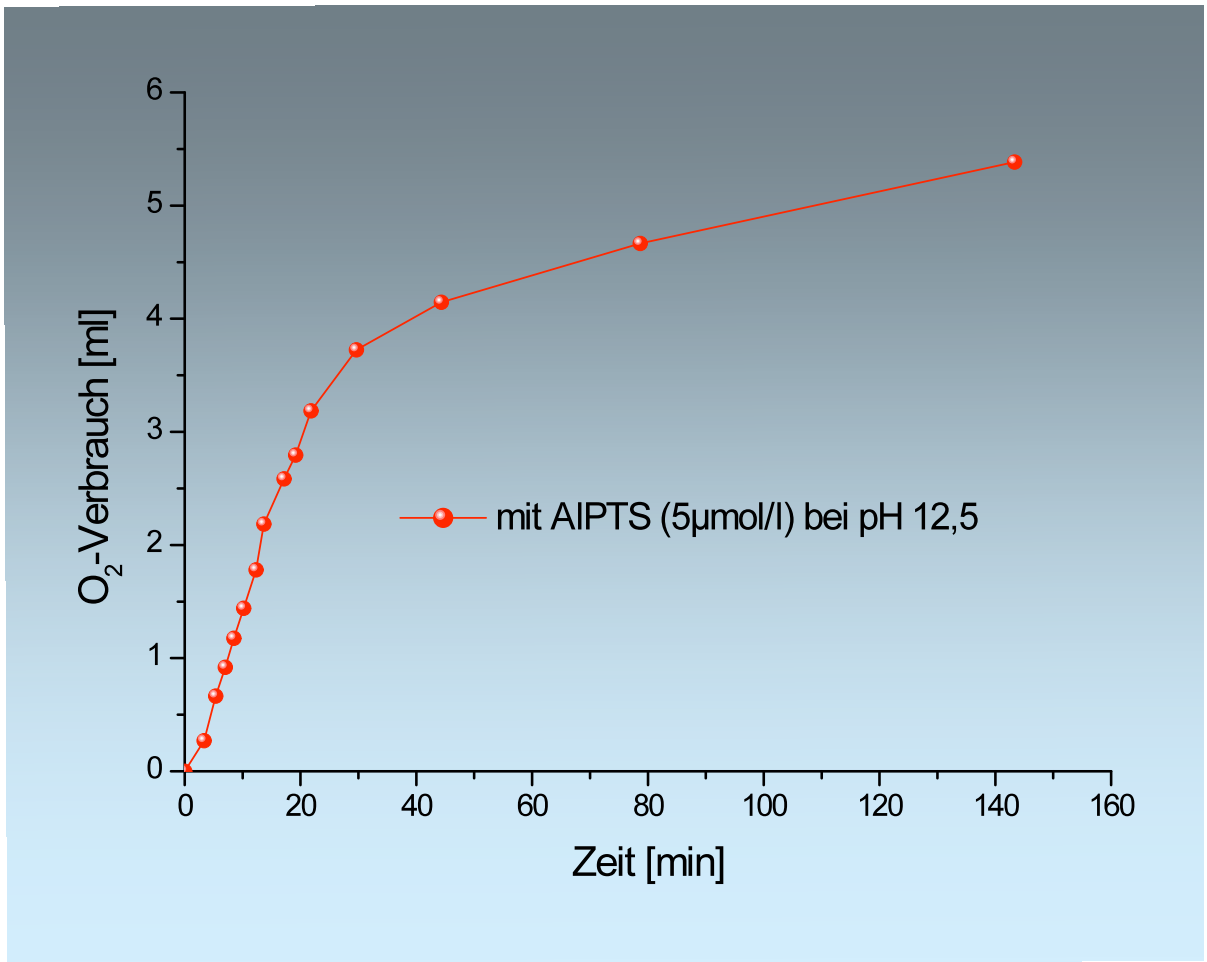


Abb. 2-16: Sauerstoffzehrung von 50 ml des Deponie-Sickerwassers aus Sulzbach-Rosenberg.

Die Stabilität des SiPTS ist allerdings sehr stark vom pH-Wert abhängig. Im neutralen beobachtet man noch eine absolute Foto- und Dunkelstabilität, allerdings erkennt man bei pH 9 und besonders bei pH 11 die Abnahme der Fotostabilität, d.h. der Farbstoff wird bei Bestrahlung in den leicht alkalischen Lösungen abgebaut. Bei pH 13 zersetzt sich SiPTS sogar im Dunkeln. Durch die Bestrahlung wird nochmals ca. 50 % des Farbstoffs zersetzt, so dass die Gesamtstabilität von SiPTS bei pH 13 nur noch 15 % beträgt. Demgegenüber zeigt AlPTS bei pH 13 eine fast absolute (≥ 95 %) Foto- und Gesamtstabilität. Für die Dunkelstabilität tritt in **Abb. 2-15** ein Wert über 100 % auf. Der Grund dafür beruht auf der besonderen Eigenschaft des AlPTS. Setzt man eine alkalische Lösung dieses Farbstoffes an, so liegen nicht sofort alle Moleküle monomer vor. Es befinden sich noch sehr viele Aggregate in der Lösung, die sich erst mit der Zeit auflösen. Im UV/Vis-Spektrum erkennt

man diesen Effekt daran, dass die Absorption am Absorptionsmaximum noch leicht mit der Zeit zunimmt.

Im Rahmen des zweiten Teilprojektes wurden eine Reihe technischer Abwässer zur Untersuchung herangezogen. Um eine erste Aussage darüber treffen zu können, ob die Methode der Fotokatalyse zur Behandlung dieser Abwässer einsetzbar ist, wurden diese Lösungen auf dessen Sauerstoffzehrung hin untersucht. Dazu wurden jew. 50 ml der zu untersuchenden Lösungen mit den Farbstoffen AlPTS oder SiPTS (Wahl des Farbstoffes ist abhängig vom jew. pH-Wert der Lösungen) versetzt (Farbstoff wurde in Pulverform in Mengen zugegeben, so dass die Konzentration der Farbstoffe in den Lösungen 5 µmol/l betrug – entsprach 0,25 mg Farbstoff pro Reaktion). Exemplarisch wird in **Abb. 2-16** die Sauerstoffzehrung des Sickerwassers aus Sulzbach-Rosenberg dargestellt.

Aus **Abb. 2-16** ist ersichtlich, dass sich die organischen Inhaltsstoffe des Sickerwassers doch deutlich mit Hilfe des Singulett-Sauerstoffs oxidieren lassen. Die Grafik lässt weiterhin den Schluss zu, dass nach ca. 30 min. ein Großteil der Reaktion abgeschlossen ist. Diese Daten bilden einen Leitwert für die spätere Einhaltung entsprechender Verweilzeiten in technischen Reaktoren.

2.3. Fotooxidation von Phenolen und technischen Abwässern im diskontinuierlich arbeitenden Laborreaktor

Bei den ersten Laborexperimenten sind nur Fotosensibilisatoren in gelöster Form eingesetzt worden. Trägergebundene Fotosensibilisatoren werden in der in **Abb. 2-7** dargestellten Apparatur durch Scherkräfte zermahlen. Daher wurde für die Untersuchung von Fotooxidationen mit trägergebundenen Fotosensibilisatoren ein Reaktorsystem bereitgestellt, welches diese Scherkräfte während der Reaktionen vermeidet.

Die Reaktoren hatten ein Fassungsvolumen von 500 ml, wobei Foto- und Dunkeloxidationen parallel durchgeführt werden konnten (**Abb. 2-17**). Sie bestanden aus einem Glasrohr mit einem Durchmesser von 30 mm, in deren unteren Teil eine Keramik-Fritte eingesetzt war. Durch die Keramik-Fritte wurde Druckluft zugeführt, was zu einer guten Durchmischung und Sättigung der Reaktionslösungen mit Luftsauerstoff führte. Die Bestrahlung des linken Reaktors erfolgte durch einen 500 W Halogenscheinwerfer im Abstand von 30 cm, wodurch in der Reaktionslösung eine Bestrahlungsstärke von 150 mW/cm^2 herrschte. Alternativ konnte auch wahlweise eine Bestrahlung mit Leuchtstoffröhren erfolgen (zweite Projektphase; siehe **Abb. 2-18**). Beide Reaktoren waren Doppelwandig ausgelegt, damit die

Reaktionslösungen temperiert werden konnten. Ein aufgesetzter Rückflusskühler verhinderte das Ausstrippen von Reaktionslösung oder Substraten.

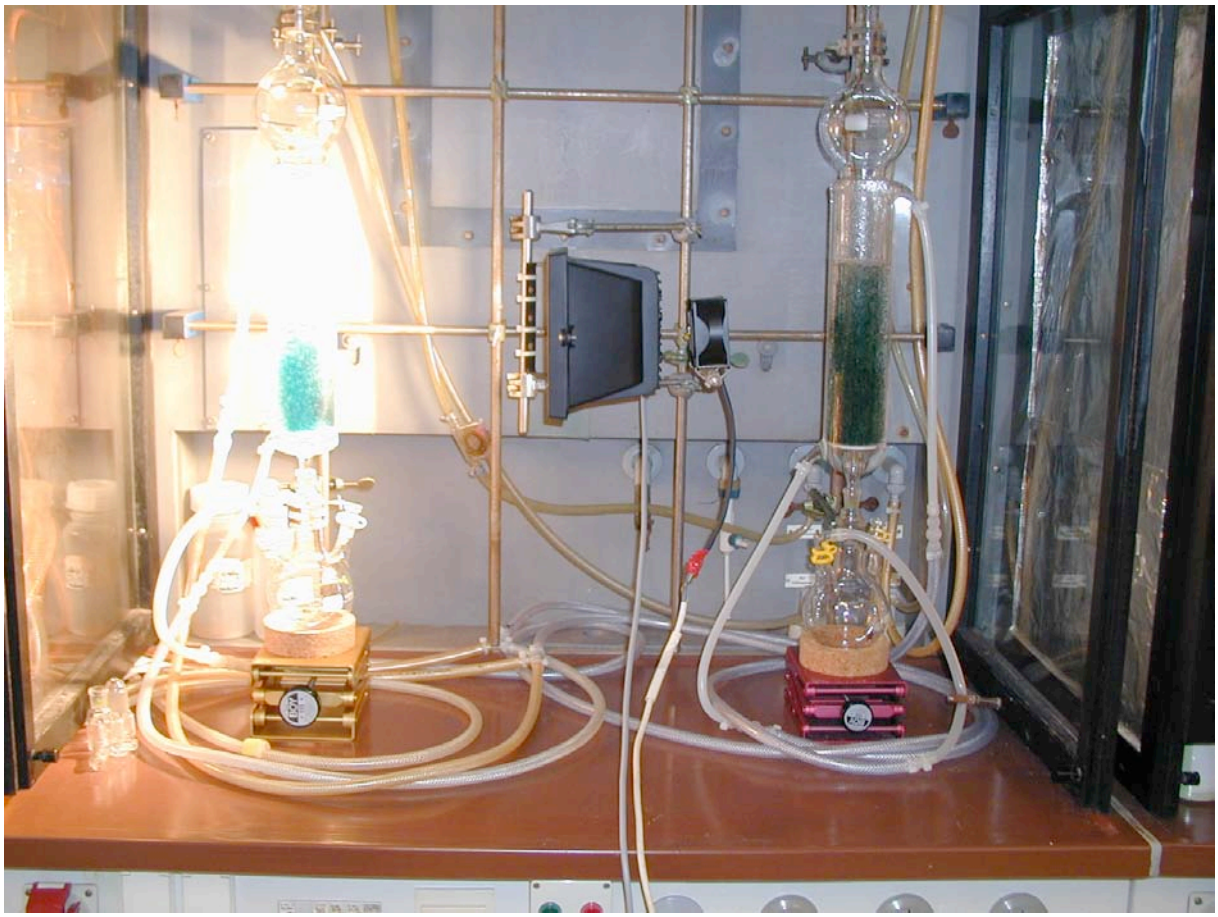


Abb. 2-17: Foto- und Dunkeloxidationen von Phenolen und technischen Abwässern im diskontinuierlich arbeitenden Laborreaktor.

Während der zweiten Projektphase wurde der diskontinuierlich arbeitende Laborreaktor dahingehend modifiziert, als dass ein Hilfskryostat in die Anlage integriert wurde (**Abb. 2-18**). Dadurch bestand die Möglichkeit, Fotoreaktionen auch bei Temperaturen von 4 °C durchzuführen. Diese Eigenschaft war nötig, um die Abhängigkeit der Fotokatalyse von der Temperatur untersuchen zu können. Oftmals ist die Temperatur der technischen Abwässer unterhalb von 10 °C (Grund- und Sickerwässer). Für eine technische Anwendung wird eine Temperaturerhöhung dieser Abwässer aus energetischen Gründen ausgeschlossen.

Es wurden zunächst Reaktionen mit angesetzten Phenollösungen durchgeführt. Dabei wurde so vorgegangen, dass eine Phenollösung bestehend aus gleichen molaren Teilen Phenol, *o*-Kresol und 2,6-Xylenol für 24 Stunden bestrahlt wurde. Nach der Reaktion wurde die Lösung gesammelt und zur Bestimmung des Phenolindex zu einem Analyselabor (Institut LAFU, Dipl.-Ing. Gary Zörner, Delmenhorst) gegeben.

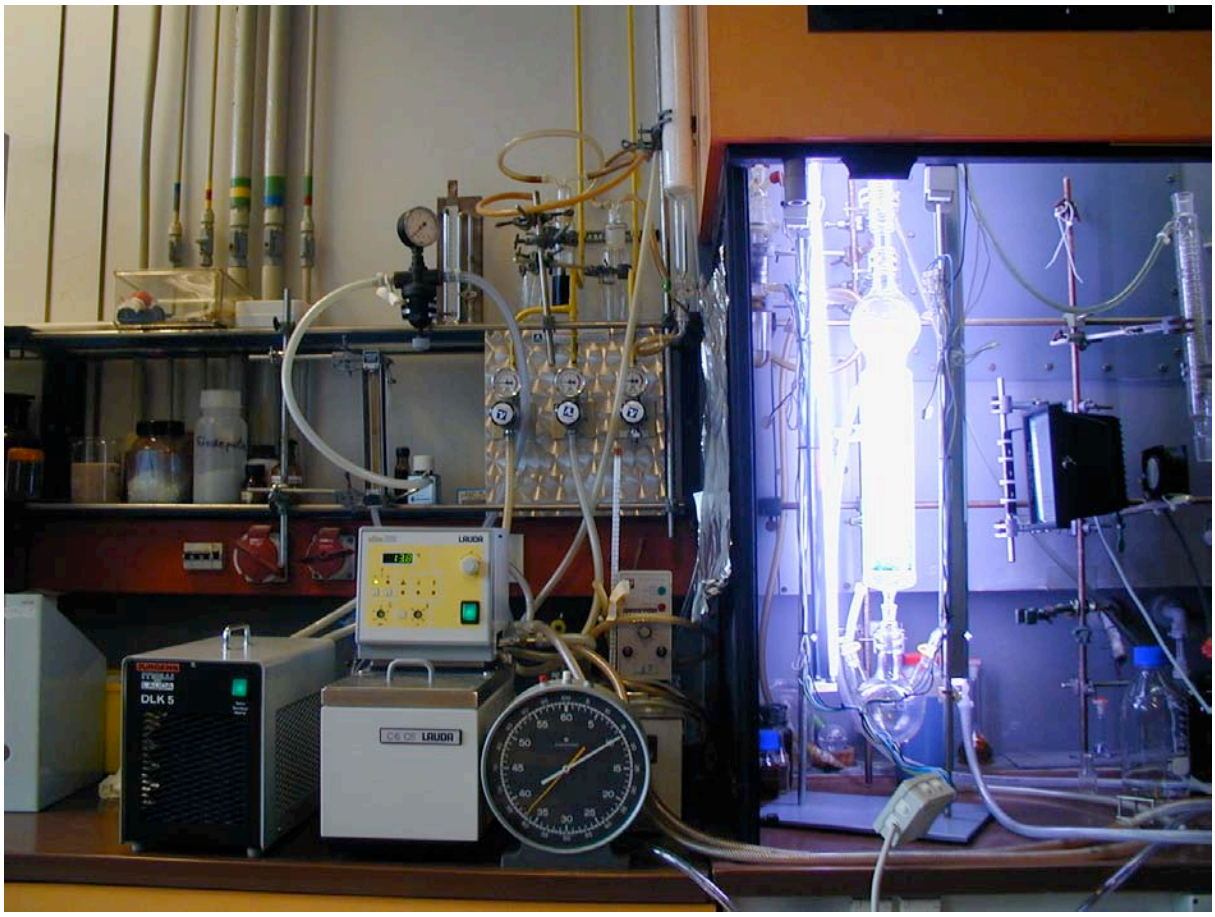


Abb. 2-18: Diskontinuierlich arbeitender Laborreaktor mit Hilfskryostat und Leuchtstoffröhren als Bestrahlungsquelle.

Die Experimente wurden bei pH 13 mit immobilisierten AlPTS durchgeführt. Dazu wurden 500 ml Natronlauge (500 ml dest. Wasser, 2,4 g NaOH, pH 13) mit jeweils 417 µl einer 1,432 M Phenol-, *o*-Kresol- und 2,6-Xylenollösung (in Ethanol) versetzt, so dass die Lösung jeweils 0,597 mmol Phenol, *o*-Kresol und 2,6-Xylenol enthielt (entspricht 56,2 mg Phenol, 64,6 mg *o*-Kresol und 73 mg 2,6-Xylenol – damit einen Phenolindex von 193,8 mg/500 ml bzw. 387,6 mg/l). Zudem setzte man als Fotokatalysator 25 g AlPTS auf Amberlite IRA 402 (Anbindungsrate 5 µmol AlPTS/g IRA 402) zu.

Die Versuche wurden dreimal wiederholt, wobei der Fotokatalysator wieder verwendet wurde. Nach einem Reaktionsdurchgang ließ man die Reaktionslösung ab, befüllte mit frischer Natronlauge und setzte erneut die Phenole in den entsprechenden Mengen zu. Es wurde auf die Durchführung vergleichbarer Dunkeloxidationen verzichtet, da bekanntermaßen mit den Substraten im Dunkeln keine Reaktion eintritt. Bestrahlt wurde mit dem 500 W Halogenstrahler. Eine Übersicht über die Versuche mit den Ergebnissen gibt **Tab. 2-2**.

Tab. 2-2: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Fotooxidationen mit AlPTS/IRA 402 bei pH 13 mit Halogenlichtbestrahlung.

Durchgang	Reaktionszeit [h]	zugesetztes Phenolgemisch [mg/l]	Phenolindex nach Reaktion [mg/l]	pH-Wert nach Reaktion
1	24	387,6	< 0,1	10,2
2	22	387,6	< 0,1	10,7
3	23,5	387,6	< 0,1	10,6

Aus **Tab. 2-2** ist ersichtlich, dass nach jedem Reaktionsdurchgang der Phenolindex unter die Nachweisgrenze sank. Der pH-Wert nahm deutlich auf 10 bis 11 ab, da bei der Reaktion Karbonsäuren gebildet wurden. Die Reaktionszeit von 24 Stunden wurde gewählt, um sicher zu gehen, dass die Reaktionen abgeschlossen wurden.

Diese ersten Experimente verdeutlichen eindrucksvoll, dass ein Abbau von Phenolgemischen durch die Fotokatalyse wiederholt durchführbar ist. Während der Reaktionen konnte beobachtet werden, dass sich die Farbe des türkisblauen Fotokatalysators zunächst dunkelgrün verfärbt. Dies ist mit der Bildung der braunfarbigen Chinone zu erklären, die als Zwischenprodukte der Reaktion entstehen und mit dem türkisfarbigen Farbstoff eine dunkelgrüne Mischfarbe ergaben. Erstaunlich war allerdings, dass die Reaktionslösung selbst zu keinem Zeitpunkt der Reaktion eine Farbigkeit aufwies. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Substrate, die Zwischenprodukte und eventuell auch die Produkte der Reaktion durch den Fotokatalysator wie ein Magnet angezogen werden. Sie vergiften den Fotokatalysator allerdings nicht, da die Reaktionen mit dem gleichen Ergebnis reproduzierbar sind.

Um die Anwendbarkeit der Fotokatalyse auf technische Abwässer zu testen, wurden unterschiedliche Abwasserquellen herangezogen. Bei diesen Abwässern handelte es sich um Proben, die nicht nur Phenole, sondern auch andere, toxische Schadstoffe enthielten. Dies waren vor allem PAK, Cyanide, Pestizide wie Captan und Grundstoffe wie 1,2,3,6-Tetrahydrophthalimid, aber auch andere organische Bestandteile, die zu einem erhöhten CSB-Wert beitrugen. Die Abwässer hatten verschiedene pH-Werte, so dass zum einen AlPTS/IRA 402 und zum anderen SiPTS/IRA 402 zum Einsatz kamen. Während der zweiten Projektphase wurden die Abwasserquellen durch weitere Produzenten ergänzt. Dies betrifft im Besonderen den Produzenten eines Deponie-Sickerwassers, welches mit unterschiedlichen Schadstoffen belastet ist (u.a. PAK, Phenole und Cyanide). Nach erfolgter Messung der Sauerstoffzehrung wurde dieses Abwasser in einer gesonderten Methode untersucht, die im Anschluss dargestellt wird. Eine Übersicht über die verschiedenen Abwässer gibt **Tab 2-3**.

Tab. 2-3: Übersicht über die verschiedenen Abwässer, auf die die Fotooxidation als Behandlungsmethode angewendet wurde.

Probe	Abwasserquelle	Schadstoffklasse/ Problemquelle	Sonstige Bestandteile
I	Grundwasser	PAK	org. Stoffe, pH 7
II	Pharmaindustrie	Phenole	org. Stoffe, anorg. Salze 40 g/l, pH 13,1
III	Spülwasser einer Lackbeize	PAK	org. Stoffe, pH 7
IV	Hersteller von Pflanzenschutzmittel	CSB-Wert	anorg. Salze, Säuren, pH 1
V	Pestizidhersteller	Captan, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalimid, Perchlormethylmercaptan	org. Stoffe, pH 7,8
VI	Grundwasser	Phenole	org. Stoffe, pH 6,5

Für die Machbarkeitstudien der Fotooxidation wurden jew. 500 ml der zu behandelnden Lösungen mit 25 g Fotokatalysator versetzt, wobei der Einsatz von AlPTS bzw. SiPTS vom pH-Wert abhing. Für Probe II wurde AlPTS gewählt, für die übrigen SiPTS. Die Anbindungsrate der Farbstoffe auf dem Träger betrug 5 µmol/g, unabhängig von der eingesetzten Form des Farbstoffes (für die Probe VI wurde als Anbindungsrate 10 µmol/g gewählt). Parallel zu den Fotooxidationen wurden die Proben unter ansonsten gleichen Bedingungen im Dunkeln behandelt (Dunkeloxidation), um den Effekt der Fotooxidation bewerten zu können. Die Reaktionszeiten betrugen 24 Stunden. Bestrahlt wurde mit dem 500 W Halogenstrahler. **Tab. 2-4** zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen.

Aus **Tab. 2-4** ist ersichtlich, dass die Methode der fotokatalytischen Oxidation insbesondere auf Abwässer mit PAK oder Phenolen anwendbar ist. So konnte bei dem PAK-kontaminierten Grundwasser (I) ein Abbau der PAK von 97,8 % erreicht werden. Der CSB-Wert nahm dabei bis unter die Nachweisgrenze ab. Vergleichbar waren die Erfolge bei dem Spülwasser der Lackbeize (III), wo der PAK-Abbau 96,7 % betrug. Ein weiterer Abbau der Schadstoffe (bis zu 100 %) würde eine längere Reaktionsdauer mit sich ziehen. In wie fern eine solche Behandlung unter dem Gesichtspunkt des Kosten-Nutzen-Faktors sinnvoll ist, muss in den jeweiligen Fällen einzeln diskutiert werden.

Erstaunlich erwiesen sich die Ergebnisse bei der Fotokatalyse des Abwassers der Pharmaindustrie (II). Man hatte es hier mit einem hochgradig mit Phenolen kontaminierten Abwasser zu tun, wobei die Konzentration der Phenole höher war, als jede Lösung die künstlich mit Phenolen angesetzt war (bisherige Untersuchungen wurden mit maximal 387,6 mg/l Phenol durchgeführt). Hinzu kamen ein extrem hoher Salzgehalt von 40 g/l und ein pH-

Wert von 13,1, wobei der pH-Wert für den Abbau förderlich war. Der besonders hohe Salzgehalt konnte allerdings nicht dazu führen, dass es zu einem Ablösen des Farbstoffs vom Trägermaterial* kam.

Tab. 2-4: Ergebnisse der Behandlung von technischen Abwässern durch die fotokatalytische Oxidation.

Probe	Fotokatalysator	pH-/CSB-/ Schadstoff-werte vor Reaktion	pH-/CSB-/ Schadstoffwerte nach Fotooxidation; Abbauraten
I	SiPTS/IRA 402	PAK: 640 µg/l CSB: 83 mg/l pH: 7,25	PAK: 14 µg/l (97,8%) CSB: < 15 mg/l (>81,2%) pH: 7,05
II	AlPTS/IRA 402	Phenolindex: 2.863 mg/l CSB: 136.752 mg/l pH: 13,1	Phenolindex: 43 mg/l (98,5%) CSB: 53.900 mg/l (60,6%) pH: 11,54
III	SiPTS/IRA 402	PAK: 21.000 µg/l CSB: 15.830 mg/l pH: 7,05	PAK: 700 µg/l (96,7%) CSB: 11.250 mg/l (28,9%) pH: 7,04
IV	SiPTS/IRA 402	CSB: 4.880 mg/l pH: 7,01 (neutralisiert)	CSB: 4.475 mg/l (8,3%) pH: 8,87
V	SiPTS/IRA 402	Leuchtbakterientest G_L-Wert: 128 CSB: 22.050 pH: 7,8	Leuchtbakterientest G_L-Wert: 64 (50 %) CSB: 14.800 (32,9%) pH: 6,5
VI	SiPTS/IRA 402	Phenolindex: 84,8 mg/l	Phenolindex: 0,53 mg/l

Bei dem Abwasser des Herstellers von Pflanzenschutzmitteln (IV) kam es nur zu einem ungenügenden Effekt. Die Lösung musste außerdem vor der Reaktion neutralisiert werden, da der ursprünglich saure pH-Wert von 1 zu einem Ablösen des Farbstoffs SiPTS führte, wie ein vorangegangenes Experiment zeigte. Bei der Behandlung eines solchen Abwassers würde sich die Fotokatalyse keinesfalls als wirtschaftlich erweisen. Leider wurden uns vom Produzenten keine weiteren Angaben zu den Inhaltsstoffen des Abwassers gemacht, so dass man für zukünftige Experimente die Anwendbarkeit der Fotokatalyse auf diese Stoffe von vornherein ausschließen kann.

Bei der Behandlung des pestizidhaltigen Abwassers (V) wurde ebenfalls ein Erfolg erzielt. Der Produzent wünschte vornehmlich eine Abnahme der Toxizität seines Abwassers, um

* Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass es sich bei dem Trägermaterial um einen Ionenaustauscher und bei dem Farbstoff um ein vierfach geladenes Anion handelt.

nach der fotokatalytischen Behandlung eine biologische Reinigung durchführen zu können. Man hat es hier mit relativ geringen Abwasserteilströmen von ca. 600 l/d zu tun, so dass sich bei einer Verlängerung der Verweilzeit in einer entsprechend groß ausgelegten Anlage eine Anwendung lohnen könnte. Dies sollte umgehend im zweiten Teil dieses Projektes, im Rahmen der Untersuchungen im kontinuierlichen Laborreaktor geklärt werden.

Bisher konnte nur ein mit Phenolen kontaminiertes, technisches Abwasser durch die Fotokatalyse behandelt werden. Es sind allerdings gegenwärtig weitere Kontakte mit Produzenten aufgenommen worden, bei denen phenolhaltige Abwässer anfallen und die durch die Methode der Fotokatalyse untersucht werden sollen. Dies ist insbesondere eine Anwendung im Rahmen einer Altlastensanierung, wobei ein phenolhaltiges Grundwasser anfällt. Es gab bisher rechtliche Schwierigkeiten, die eine bisherige Untersuchung dieses Grundwassers verhinderten.

Zusammenfassend kann bisher gesagt werden, dass die Methode der fotokatalytischen Oxidation auf verschiedene Schadstoffe in technischen Abwässern erfolgreich anwendbar ist. Dies betrifft vor allem PAK- und phenolhaltige Abwässer, wobei allerdings die bisher eingestellten Reaktionszeiten von 24 h als zu hoch gelten. Dazu ist es unvermeidlich, die Experimente in kontinuierlich arbeitenden Reaktorsystemen zu untersuchen, um bei einer geeigneten Anwendung im Vorfeld bereits Angaben für stabile Betriebszustände machen zu können. Je nachdem welche Anwendung gewünscht ist, kann dabei eine vollständige oder teilweise Aufreinigung in Verbindung mit weiteren Behandlungsmethoden angewendet werden.

Für die Untersuchung des Sickerwassers aus Sulzbach-Rosenberg wurden die Reaktionsbedingungen abgeändert. In diesem Fall wurden als Fotokatalysator nur 5 g AlPTS/IRA 402 mit einer Anbindungsrate von 10 µmol/g verwendet. Als Bestrahlungsquelle wurden Aqua-Glo-Leuchtstoffröhren verwendet, die eine erheblich bessere Energiebilanz vorweisen (siehe **Abb. 2-18**). Die Reaktionstemperatur betrug zunächst 25 °C.

Die Untersuchung wurde so angelegt, dass die Einhaltung von einer Stunde Verweilzeit eingehalten wurde. Dazu wurde der Fotokatalysator im Reaktionsgefäß mit 500 ml Sickerwasser versetzt und eine Stunde bestrahlt. Nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung durch frisches Sickerwasser ersetzt und erneut eine Stunde bestrahlt. Dieser Vorgang wurde am ersten Tag fünfmal wiederholt, so dass man insgesamt sechs Reaktionszyklen durchgeführt hat. Die sechste Probe wurde auf Inhaltstoffe untersucht. Man beschickte daraufhin den Reaktor erneut mit dem Sickerwasser und ließ über Nacht laufen.

Am darauf folgenden Tag wiederholte man diese Prozedur und sammelte wiederum die sechste Probe (insgesamt die dreizehnte Probe), die auf Schadstoffgehalt untersucht wurde.

Durch diese Vorgehensweise hat man dafür gesorgt, dass der Fotokatalysator vorbelastet ist und sich ein Gleichgewicht einstellen konnte. Daher sind die Aussagen der Untersuchungen wesentlich interessanter für Anwendungen in großen Reaktoren mit kontinuierlichem Betrieb. **Tab. 2-5** zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen.

Tab. 2-5: Ergebnisse der Behandlung des Deponiesickerwassers aus Sulzbach-Rosenberg durch die fotokatalytische Oxidation.

Probe	Fotokatalysator	pH-/ Schadstoffwerte vor Reaktion	pH-/ Schadstoffwerte nach Fotooxidation
1	AIPTS/IRA 402 (nach 6 Zyklen)	PAK: 19,61 µg/l Cyanide: 0,505 mg/l CSB: 721 mg/l pH: 12,5	PAK: 4,0 µg/l Cyanide: 0,007 mg/l CSB: 532 mg/l pH: 11,9
2	AIPTS/IRA 402 (nach 13 Zyklen)	PAK: 19,61 µg/l Cyanide: 0,505 mg/l CSB: 721 mg/l pH: 12,5	PAK: 1,3 µg/l Cyanide: < 0,001 mg/l CSB: 599 mg/l pH: 11,7

Die Ergebnisse zeigen eindrucksvoll, dass alle Schadstoffwerte erheblich reduziert wurden. Insbesondere PAK und Cyanide werden durch die Reaktion – man bedenke die Verweilzeit und Bestrahlungsquelle – sehr stark abgebaut. Der Gehalt an Cyaniden fällt bei der zweiten Probe unter die Nachweisgrenze.

Tab. 2-6: Ergebnisse der Behandlung des Deponiesickerwassers aus Sulzbach-Rosenberg durch die fotokatalytische Oxidation bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Probe	Fotokatalysator	pH-/ Schadstoffwerte vor Reaktion	pH-/ Schadstoffwerte nach Fotooxidation
1	AIPTS/IRA 402 (nach 6 Zyklen bei 6 °C)	PAK: 19,61 µg/l Cyanide: 0,505 mg/l CSB: 721 mg/l pH: 12,5	PAK: 5,1 µg/l Cyanide: < 0,001 mg/l CSB: 293 mg/l pH: 12
2	AIPTS/IRA 402 (nach 6 Zyklen bei 13,8 °C)	PAK: 19,61 µg/l Cyanide: 0,505 mg/l CSB: 721 mg/l pH: 12,5	PAK: 2,3 µg/l Cyanide: < 0,001 mg/l CSB: 263 mg/l pH: 11,8

Da die Reaktionen bei 25 °C durchgeführt wurden, stellt sich noch die Frage der Temperaturabhängigkeit, da das Sickerwasser mit einer Temperatur von 13,8 °C anfällt. Zu diesem Zweck wurden Vergleichsmessungen bei 13,8 °C und 6 °C (6 °C ergab sich aus der

Vorgabe einer Messung im kontinuierlich arbeitenden Reaktor; dazu mehr im Kapitel 2.5) nachgezogen. Die Reaktionsbedingungen und die Durchführung der Reaktion sind mit der vorherigen Messreihe vergleichbar. Abgeändert wurden allerdings die Reaktionstemperatur und die Anzahl der Reaktionszyklen. Es wurden für die Temperaturen insgesamt jeweils sechs Zyklen durchgeführt. **Tab. 2-6** zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen.

Die Ergebnisse aus **Tab. 2-6** zeigen für beide Temperaturbereiche einen Abbau aller Schadstoffe. Der PAK-Abbau ist dabei offensichtlich stärker abhängig von der Temperatur als der Abbau der Cyanide. Wesentlich ist allerdings, dass bei dem Abbauverhalten bei 25 °C zu dem bei 13,8 °C kein großer Unterschied besteht. Diese Aussage ist wesentlich für die Anwendung der kontinuierlichen Laborreaktoren bzw. der mobilen Pilotanlage, da dadurch eine Anhebung der Reaktionstemperatur von 13,8 °C auf 25 °C nicht nötig ist.

2.4. Planung, Konzeption und Bau eines kontinuierlich arbeitenden Laborreaktors

Für die Verwirklichung eines kontinuierlich arbeitenden Laborreaktors wurde das in dem Antrag dieses Projektes dargestellte Prinzip des Schlaufenreaktors herangezogen. Die Umsetzung erfolgte zunächst in Form eines maßstabgetreuen, kleineren Modells, um auch geringe Abwasserteilströme untersuchen zu können. Zudem diente dieses Modell für die Untersuchung des folgenden Anforderungsprofils:

- Der Fotokatalysator muss in der Reaktionslösung gleichmäßig verwirbelt werden. Eine hohe mechanische Beanspruchung gilt es dabei zu vermeiden.
- Die Reaktionslösung muss durchgehend bestrahlt und mit Sauerstoff bzw. Luft versorgt werden.
- Der Einsatz der Lichtquelle muss dahingehend optimiert werden, dass aus minimalen, energetischen Einsatz maximale Effektivität resultiert. Dabei sollte das gesamte Reaktorvolumen gleichmäßig bestrahlt werden können.
- Die Auslegung für eine kontinuierliche Reaktionsführung muss gegeben sein.

Der in **Abb. 2-19** dargestellte Schlaufenreaktor hat eine Höhe von 960 mm, einen Innendurchmesser von 92 mm und damit ein Reaktionsvolumen von 6,2 l. Die Schlaufe wird

über eine Belüftungsfritte durch Zuführung von Druckluft aufrechterhalten. Als Reaktionsmedium kommt destilliertes Wasser zum Einsatz, um die Verteilung des Fotokatalysators untersuchen zu können.

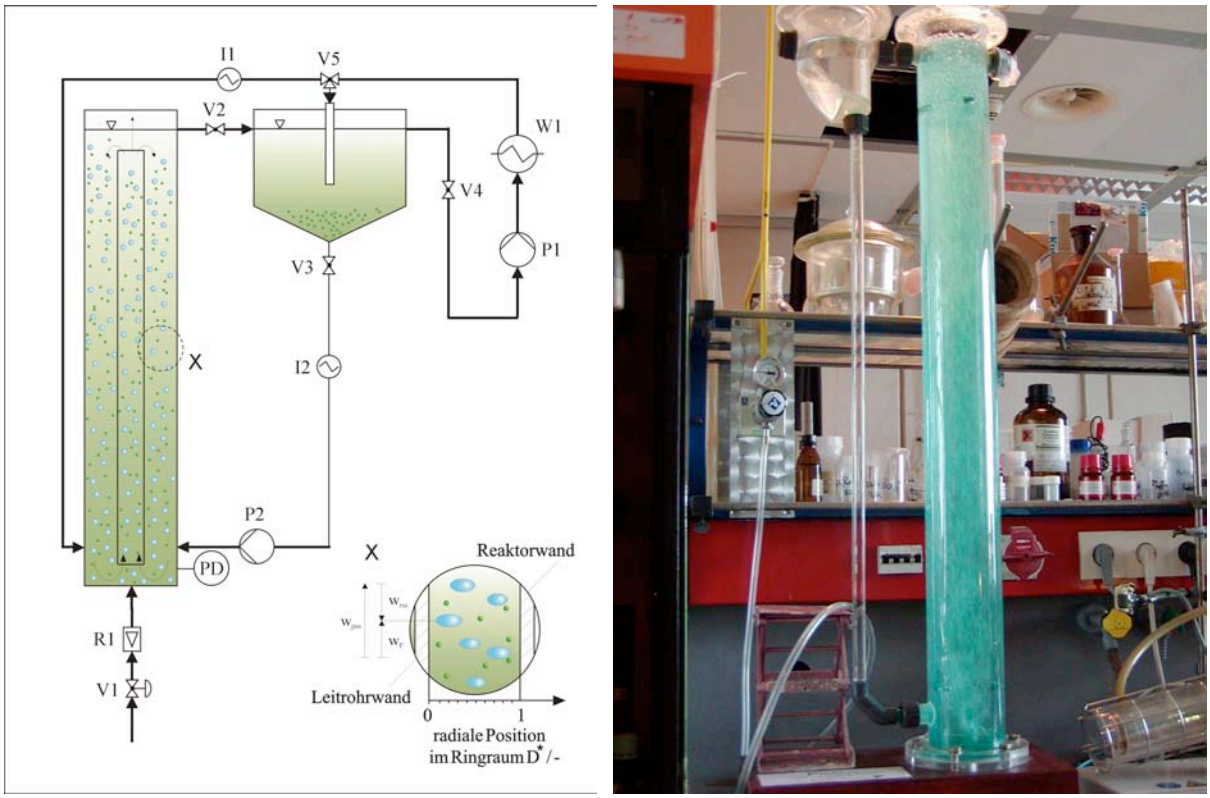


Abb. 2-19: Skizze des für die fotokatalytische Oxidation zu verwendenden Schlaufenrektors (links) und erste Realisierung (rechts).

Als Lichtquelle wurden vier gewöhnliche Leuchtstoffröhren (36 W, Weißlicht; vgl. **Abb. 2-20**) verwendet, die gleichmäßig um den Schlaufenreaktor positioniert wurden. Zudem wurde der Versuchsaufbau mit Alufolie abgedeckt, um auch Streulicht nutzen zu können. Durch die Sicht in den Bestrahlungsraum (**Abb. 2-20**, unten) erkennt man, dass der Einsatz der Leuchtstoffröhren zu einem gleichmäßigem Ausleuchten der gesamten Reaktorfläche führte.

Erste Experimente wurden zunächst mit einem nichttoxischen Abwasser der Kaffeeindustrie durchgeführt, welches allerdings einen hohen CSB-Wert von ca. 12.000 mg/l und eine hohe Trübung bzw. Braunfärbung besitzt (resultiert u.a. aus Aromastoffen, Proteinen und Huminstoffen der Kaffeebohnen). Die Experimente dienten dazu, Reaktionsführung und Handhabbarkeit des Reaktors unter praxisrelevanten Bedingungen einer Produktionsanlage zu untersuchen, um für spätere Experimente mit toxischen Lösungen gefahrlos arbeiten zu können.

Abb. 2-20: Versuchsaufbau zur fotokatalytischen Oxidation im Schlaufenreaktor: Gesamtansicht (oben) und Sicht von oben in den Bestrahlungsraum (unten).

Bei den Versuchen galt es, den CSB-Wert der Lösung um die Hälfte zu reduzieren. Vorangegangene Experimente im Frittenreaktor (**Abb. 2-20**) zeigten diese Halbierung nach 24 Stunden Reaktionszeit. Durch die Fotokatalyse im Schlaufenreaktor konnte diese Reduzierung nach 72 h beobachtet werden. Außerdem kam es zu einer Vergiftung des Fotokatalysators (Schwarzfärbung), die sich allerdings mit fortschreitender Reaktionszeit aufhob, d.h. der Fotokatalysator regenerierte sich.

Zum Stand der Entwicklung galt es, die zu verwendende Lichtquelle weiter zu optimieren. Tatsächlich reichte die bisher verwendete Lichtquelle in ihrer Intensität nicht aus, um akzeptable Verweilzeiten für den kontinuierlichen Laborreaktor einzustellen. Allerdings galt die Lösung der Verwendung von Leuchtstoffröhren weiterhin als ideal, da sie für die späteren Pilotanlagen entscheidende Vorteile bietet:

- hoher Wirkungsgrad, d.h. sehr gute Energiebilanz und damit geringe Betriebskosten
- hohe Lebensdauer
- niedrige Investitionskosten
- ideale Ausleuchtung des Reaktors

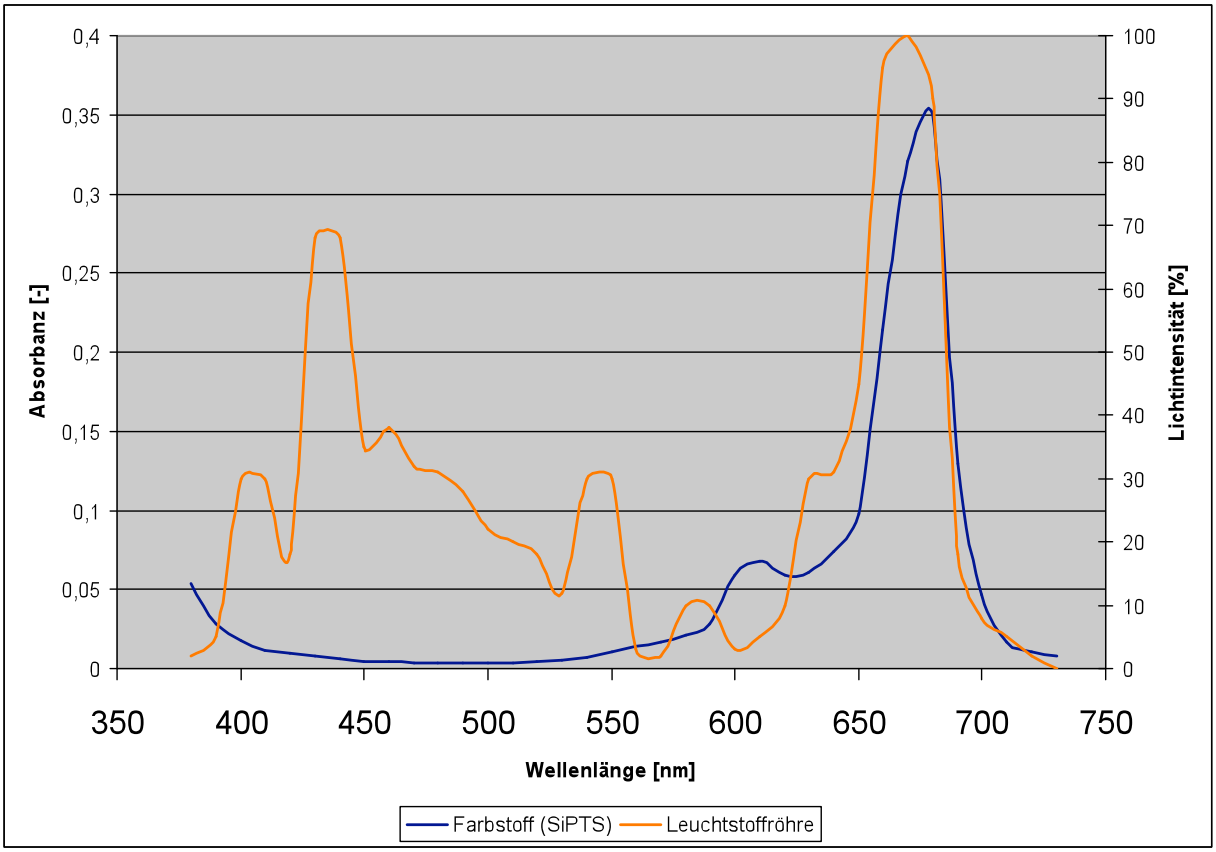


Abb. 2-21: Vergleich des Emissionsspekrum der Leuchtstoffröhre mit dem Absorptionsspektrum des als Fotokatalysator verwendeten Farbstoffs SiPTS.

Somit wurde die Anwendung spezieller Leuchtstoffröhren getestet, die insbesondere im Bereich des Absorptionsmaximums der Farbstoffe SiPTS und AlPTS emittieren. Die Leistung dieser Lampen ist mit 40 W gering; da allerdings diese Leistung zum großen Teil in Licht mit der benötigten Wellenlänge emittiert wird, kann mit einer erheblichen Verringerung der Verweilzeit gerechnet werden. Darüber hinaus wird erheblich viel Energie eingespart, da so gut wie keine Strahlung erzeugt wird, die für den Prozess der Fotokatalyse nicht genutzt werden kann.

Zum Ende der Projektphase 1 ging man noch einen erheblichen Schritt weiter, indem man bereits mit dem Bau einer Pilotanlage begann, da im zweiten Teil des Vorhabens Feldversuche bei Abwasserproduzenten stattfinden sollten. Im Wesentlichen wurde dabei das Prinzip aus **Abb. 2-19** beibehalten, allerdings wurde dazu der größere, in Abbildung 6 des Antrages vorgestellte Reaktortyp verwendet. Dieser Reaktor hat einen Durchmesser von 300 mm, eine Höhe von 2300 mm und ein Reaktionsvolumen von 148 l (**Abb. 2-22**). Als Material für den Reaktor dient Plexiglas. Für die Belüftung kommt eine Gummimembran mit einem Durchmesser von 250 mm zum Einsatz. Hinzu kommt ein auf die Größe des Reaktors zugeschnittener Lamellenabscheider, der die Abtrennung bzw. Rückgewinnung des Fotokatalysators sicherstellen wird.

Der Lamellenabscheider erzeugt eine Totströmung, wodurch der Fotokatalysator sedimentieren kann, um anschließend durch ein Fallrohr dem Prozess wieder zugeführt zu werden. Auf diese Weise lässt sich der Fotokatalysator hervorragend von dem behandelten Wasser abtrennen.

Die Zuführung von Prozesslösung gelingt über eine Kreiselpumpe und die gereinigte, ablaufende Reaktionslösung nach Abtrennung vom Fotokatalysator über den Lamellenabscheider zurück erhalten. Als Bestrahlungsquelle dienen 20, um den Reaktor angeordnete Leuchtstoffröhren mit dem in **Abb. 2-21** vorgestellten Emissionsspekrum.

Zunächst wurden erste Versuche zur Reaktionsführung, insbesondere für die Kreislaufführung des Fotokatalysators absolviert, so dass im Rahmen der zweiten Projektphase unmittelbar mit Testläufen bei Abwasserproduzenten begonnen werden konnte.

Die erste Anwendung fand bei dem Abwasserproduzenten der Kaffeeindustrie statt (**Abb. 2-22**), wobei im Wesentlichen die Reduzierung des CSB-Wertes und von sulfidhaltigen Stoffen im Vordergrund stand. Obwohl durch Vorversuche im diskontinuierlichen Laborreaktor (**Abb. 2-17**) eine Abnahme des CSB-Wertes von 12.000 mg/l auf 8650 mg/l und eine Reduzierung der sulfidhaltigen Stoffe bis unter die Nachweisgrenze beobachtet werden konnte, gestaltete sich das Verfahren vor Ort als wesentlich schwieriger, da Begleitstoffe mit einem hohen

Extinktionskoeffizienten den Fotokatalysator vergifteten, so dass nach relativ kurzer Reaktionszeit kein Effekt mehr nachweisbar war.

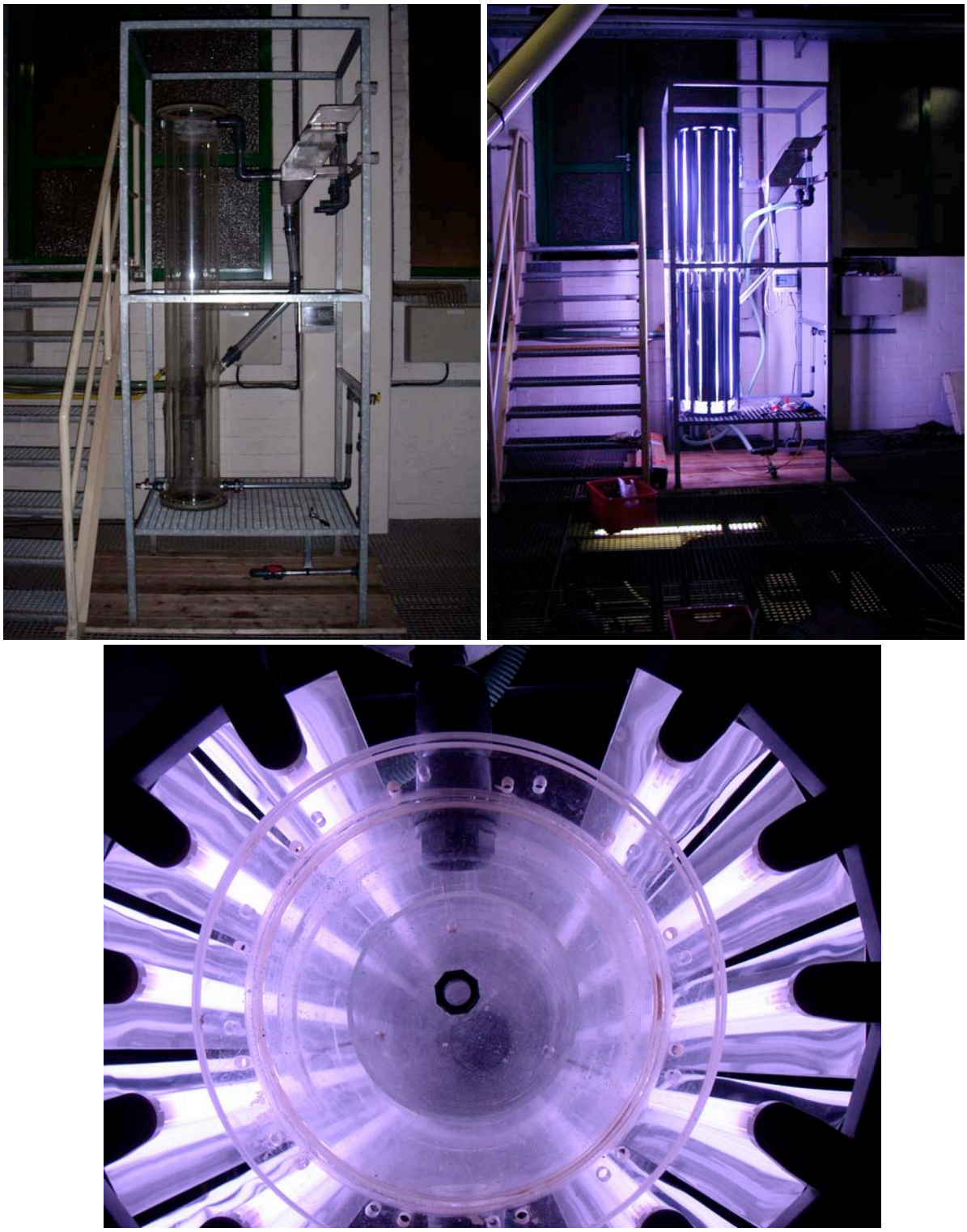


Abb. 2-22: Bau der Pilotanlage für die fotokatalytische Oxidation: Grundaufbau (oben links) und mit der Bestrahlungseinheit (oben rechts), sowie Ansicht von oben in den Reaktionsraum (unten).

Der Grund für die sehr schwierige Reaktionsführung lag insbesondere an der stark differierenden Abwasserzusammensetzung. So schwankten prozessbedingt der pH-Wert und der CSB-Wert in so hohem Ausmaß, dass es kurzzeitig zu einer Überlastung des Systems kam und die Fotoreaktion abbrach. Auch die anschließende Einstellung sehr hoher Verweilzeiten in dem Reaktorsystem brachte nicht den erhofften Erfolg. Der Vorschlag der Installation eines Puffersystems für die anfallenden Abwasserteilströme kam in dem vorliegenden Fall nicht mehr zum tragen.

2.5. Fotokatalytische Oxidation von technischen Abwässern in der Pilotanlage: Aufbau, Inbetriebnahme und Optimierungen

Obwohl man mit dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Fall einen ersten Rückschlag hinnehmen musste, ließ man sich für die nun folgenden Fälle nicht aus dem Konzept bringen und ging systematisch vor.

So wurde für jeden neuen „Kunden“ ein Profil bezüglich der Art und Weise der anfallenden Abwasserteilströme erstellt und diese zuvor im diskontinuierlich arbeitenden Laborreaktor untersucht. Es wurden zudem Rahmenbedingungen wie Temperaturabweichungen mit berücksichtigt.

Aus den zur Verfügung stehenden, möglichen Anwendungen kristallisierten sich zwei konkrete Fälle heraus, für die sich eine Anwendung eines Feldversuches lohnen könnte. Dies waren ein Produzent eines hochgradig mit Phenolen und PAK kontaminierten Grundwassers aus Elisabethfehn, sowie ein Problemfall eines Deponiesickerwassers aus Sulzbach-Rosenberg. Die dazu durchgeführten Vorversuche sind bereits im Kapitel 2.3 abgehandelt worden (siehe dazu **Tab. 2-4** bis **Tab. 2-6**).

Für die sich nun anschließenden Feldversuche wurde die Pilotanlage modifiziert. Die Bestrahlung wurde komplett neu auf Basis von IP 67 installiert. Das gleiche gilt für die übrigen elektronischen Applikationen, so dass man nun über eine komplett wetterfeste Anlage verfügte. Zudem wurde der Lamellenabscheider verkleinert, wodurch sich eine erhebliche Platzersparnis ergab. Zu- und Ablaufbehälter für Testlösungen wurden durch 1000 l Gitterboxen verwirklicht (siehe **Abb. 2-23**).

Das Arbeitsprinzip des Reaktors (Schlaufenprinzip; Aerolift) wurde beibehalten. Der Reaktor wurde standardmäßig mit 3 kg Fotokatalysator beschickt, wobei auf dem Ionenaustauscher eine Anbindungsrate des jeweiligen Farbstoffes (entweder SiPTS oder AlPTS; abhängig von

dem pH-Wert der zu behandelten Lösungen) von 10 µmol Farbstoff pro Gramm Ionenaustauscher vorherrschte.

Abb. 2-23: Aufbau der transportablen Pilotanlage mit Vorlagebehälter für Testlösungen.

Der Reaktor wurde von unten über eine Kreiselpumpe mit Prozesslösung aus der 1000 l Vorratsgitterbox beschickt und über eine Druckluftfritte aus Polypropylen mit Druckluft versorgt. Die oben aus dem Reaktorsystem austretende Reaktionslösung wurde mittels des Lamellenabscheiders vom Fotokatalysator getrennt und in den 1000 l Auffangbehälter geleitet. Der zurückgehaltene Fotokatalysator gelang über ein unter dem Lamellenabscheider angebrachten Fallrohr zurück in den Reaktor.

Die Bestrahlung des Reaktors erfolgte über 20 gleichmäßig um den Reaktor angeordneten Aqua-Glo-Leuchtstoffröhren, die von der Rückseite durch Metallspiegel abgedeckt waren (**Abb. 2-23** und **2-24**). Somit gelang nur wenig Steulicht aus dem Reaktorbereich hinaus.

Die Stromversorgung der gesamten Anlage erfolgte über eine Schaltbox, wobei alle elektrischen Komponenten einzeln gesteuert werden konnten. Zusätzlich konnte der Stromverbrauch über ein Zählwerk registriert werden. Für Vor-Ort-Testläufe war man lediglich von dem Vorhandensein einer 220 V Stromversorgung und natürlich von dem Zu- und Ablauf des zu reinigenden Wassers abhängig.

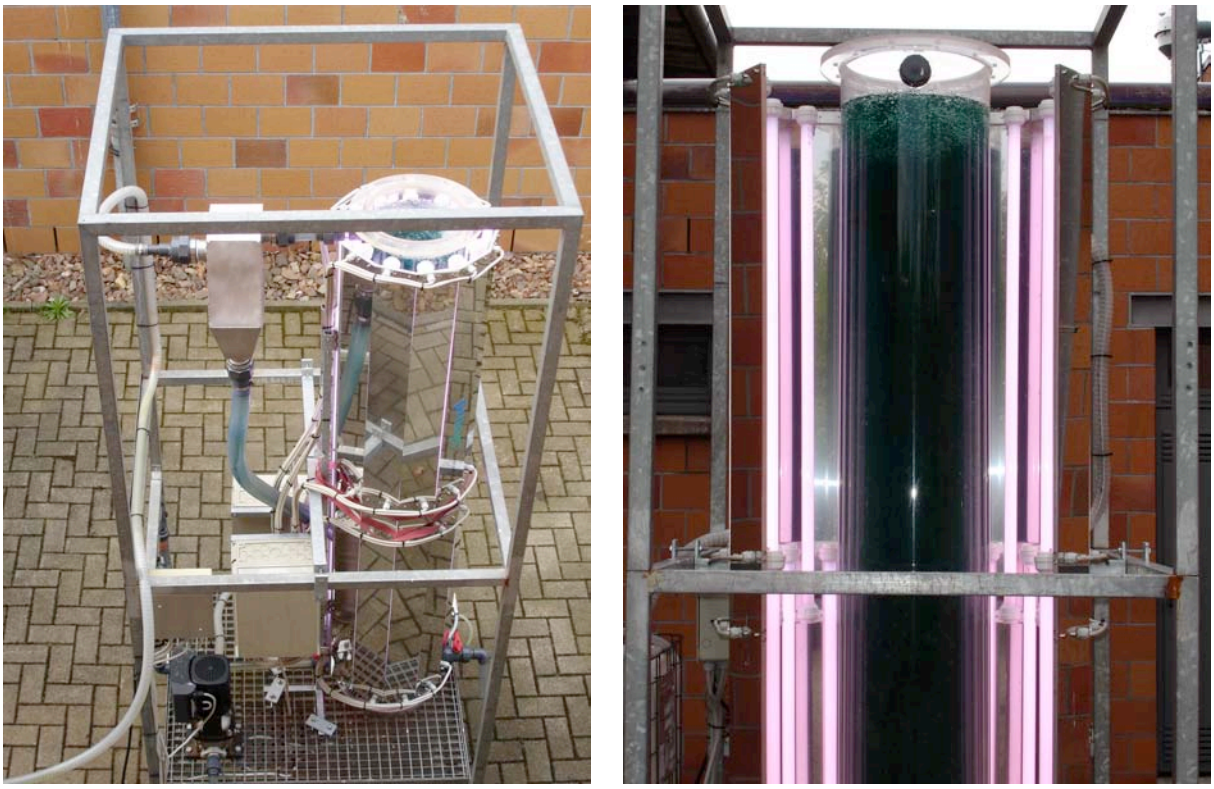


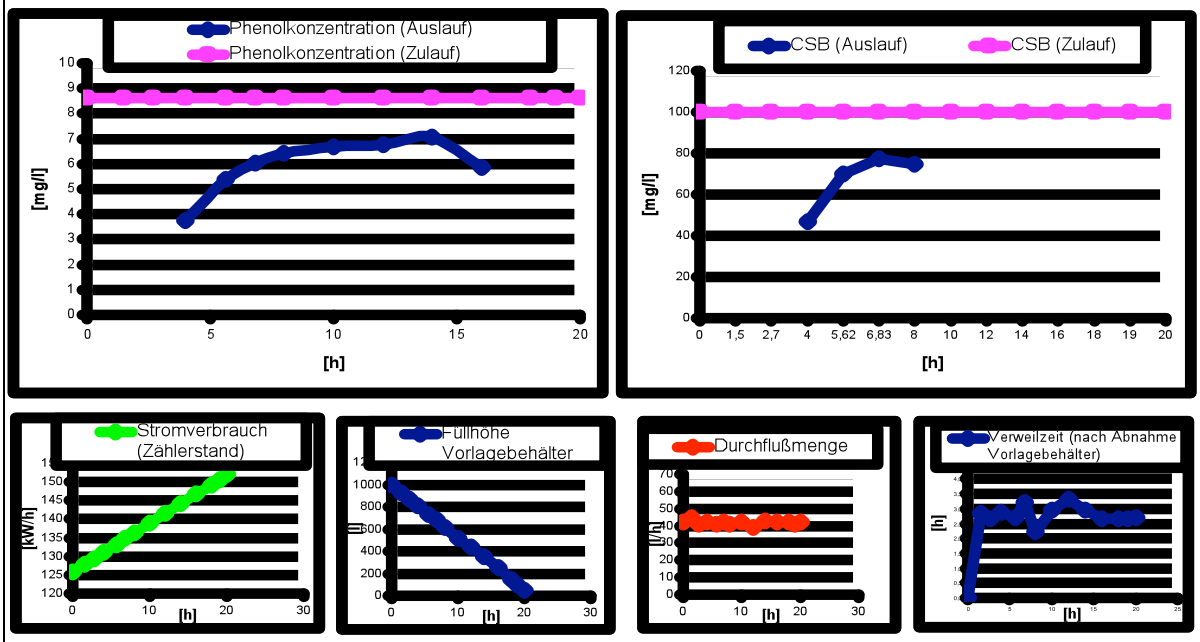
Abb. 2-24: Detailansichten der transportablen Pilotanlage. Links: Gesamtansicht. Rechts: Sicht auf den Reaktor mit Prozesslösung und auf die Bestrahlungseinheit.

Abb. 2-25: Schäumen des Grundwassers aus Elisabethfehn.

Die gesamte Anlage war ausnahmslos transportabel, d.h. der Reaktorteil als auch die für Zu- und Ablauf verwendeten 1000 l Gitterboxen.

Tab. 2-7: Erster Testlauf zur Fotooxidation phenolhaltigen Grundwassers aus Elisabethfehn in der Pilotanlage.

Zeit	Reaktions-zeit [h]	Zählerstand	Reaktor-durchfluß	Füllhöhe Vorlage-behälter	Reaktor-durchfluß [l/h] (nach Vorlage)	Verweilzeit [h] (nach Vorlage)	Phenole [mg/l]	Phenole Zufluss [mg/l]	CSB [mg O2/l]	CSB Zufluss [mg O2/l]
17:10	0	125,9	42	1000	0,0	0,0		8,63		100
18:40	1,5	127,8	45	930	46,7	2,8		8,63		100
19:52	2,7	129,4	41	870	50,0	2,7		8,63		100
21:10	4	131,1	42	810	46,2	2,9	3,75	8,63	46,7	100
22:47	5,62	133,2	41	730	49,4	2,7		8,63		100
0:00	6,83	134,8	42	680	41,3	3,2		8,63		100
1:10	8	136,4	41	610	59,8	2,2	5,4	8,63		100
3:10	10	138,9	42	520	45,0	3,0	6,04	8,63	70	100
5:10	12	141,6	39	440	40,0	3,3	6,44	8,63		100
7:10	14	144,1	43	350	45,0	3,0	6,69	8,63	77,6	100
9:10	16	146,7	42	250	50,0	2,7	6,78	8,63		100
11:10	18	149,3	42	150	50,0	2,7	7,07	8,63		100
12:10	19	150,6	41	100	50,0	2,7		8,63		100
13:11	20,02	152	42	50	49,0	2,7	5,85	8,63	75	100



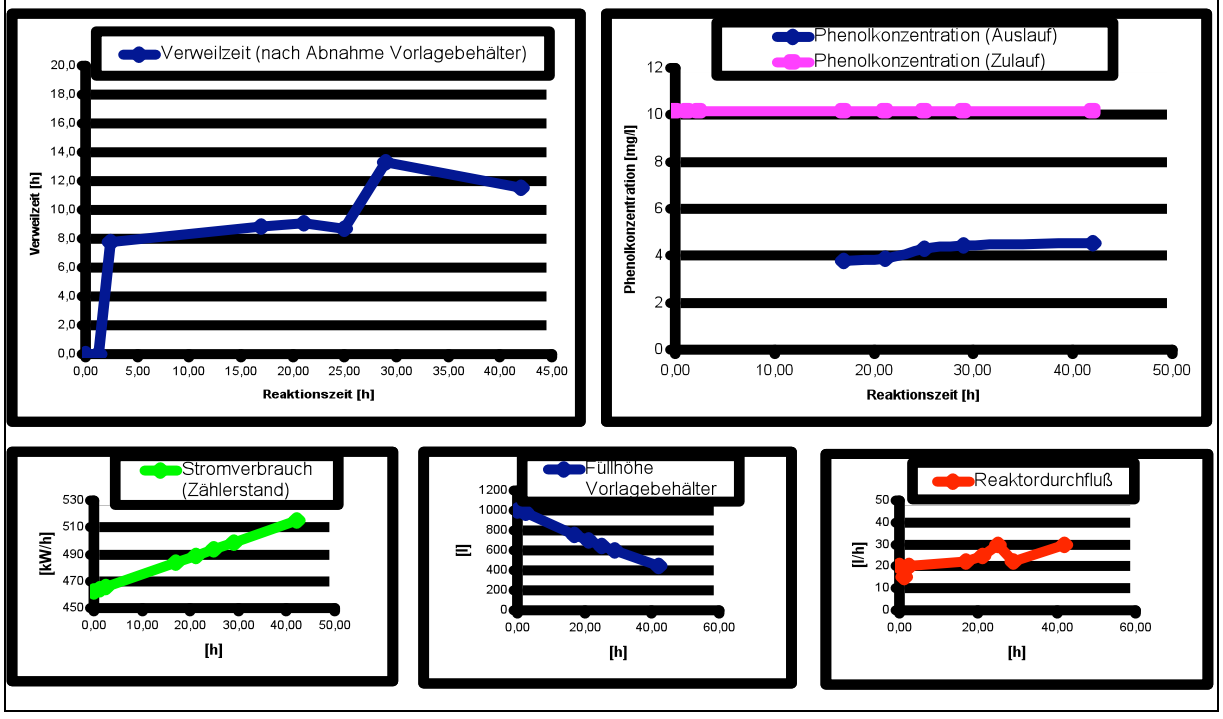
Für eine erste Anwendung wurde das phenolhaltige Grundwasser aus Elisabethfehn herangezogen. Da der pH-Wert des Grundwassers mit einem Wert von 6,8 nahe am Neutralpunkt lag, wurde als Fotokatalysator der Ionenaustauscher mit SiPTS ausgewählt. Gleich zu Beginn stellte sich das starke Schäumen der Reaktionslösung als großes Problem heraus (siehe **Abb. 2-25**). Der auftretende Schaum hatte eine so extrem hohe Festigkeit, dass verschiedene Versuche, dem Problem durch mechanische Behandlung bei zu kommen, fehl schlugen. Auch durch die Einstellung sehr hoher Verweilzeiten stellte sich nicht als Lösung heraus, so dass die ersten Ergebnisse nur durch eine Verdünnung des zu behandelnden

Grundwassers mit Trinkwasser zu erhalten waren. Somit wurde das Grundwasser 1:10 mit Trinkwasser im Vorlagebehälter verdünnt und drei Durchläufe mit jeweils 1000 l Gesamtvolumen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in **Tab. 2-7**, **Tab. 2-8** und **Tab. 2-9** aufgeführt.

Die Erste Reaktion (**Tab. 2-7**) lief über eine Gesamtzeit von 20 Stunden. Der Reaktordurchfluss betrug 40-42 bzw. 40-50 l/h (berechnet nach Abnahme der Lösung im Vorratsbehälter), wobei man Verweilzeiten zwischen 2,2 und 3,3 h erhielt. Gemessen wurden der Phenolindex sowie der CSB-Wert.

Tab. 2-8: Zweiter Testlauf zur Fotooxidation phenolhaltigen Grundwassers aus Elisabethfehn in der Pilotanlage.

Zeit	Reaktions-zeit [h]	Zählerstand [kWh]	Reaktor-durchfluß [l/h]	Füllhöhe Vorlage-behälter	Reaktor-durchfluß [l/h] (nach Vorlage)	Verweilzeit [h] (nach Vorlage)	Phenole [mg/l]	Phenole Zufluss [mg/l]	CSB [mg O2/l]	CSB Zufluss [mg O2/l]
17:30	0,00	462,7	20	1000	0	0,0		10,14		114,1
18:45	1,25	464,3	15	1000	0	0,0		10,14		114,1
19:55	2,42	465,7	20	980	17,1	7,8		10,14		114,1
10:30	17,00	484,1	22	760	15,1	8,8	3,79	10,14		114,1
14:34	21,07	489	25	700	14,7	9,0	3,88	10,14	88,1	114,1
18:30	25,00	494	30	640	15,3	8,7	4,3	10,14		114,1
22:30	29,00	498,9	22	600	10	13,3	4,43	10,14		114,1
11:30	42,00	515,3	30	450	11,5	11,6	4,52	10,14		114,1

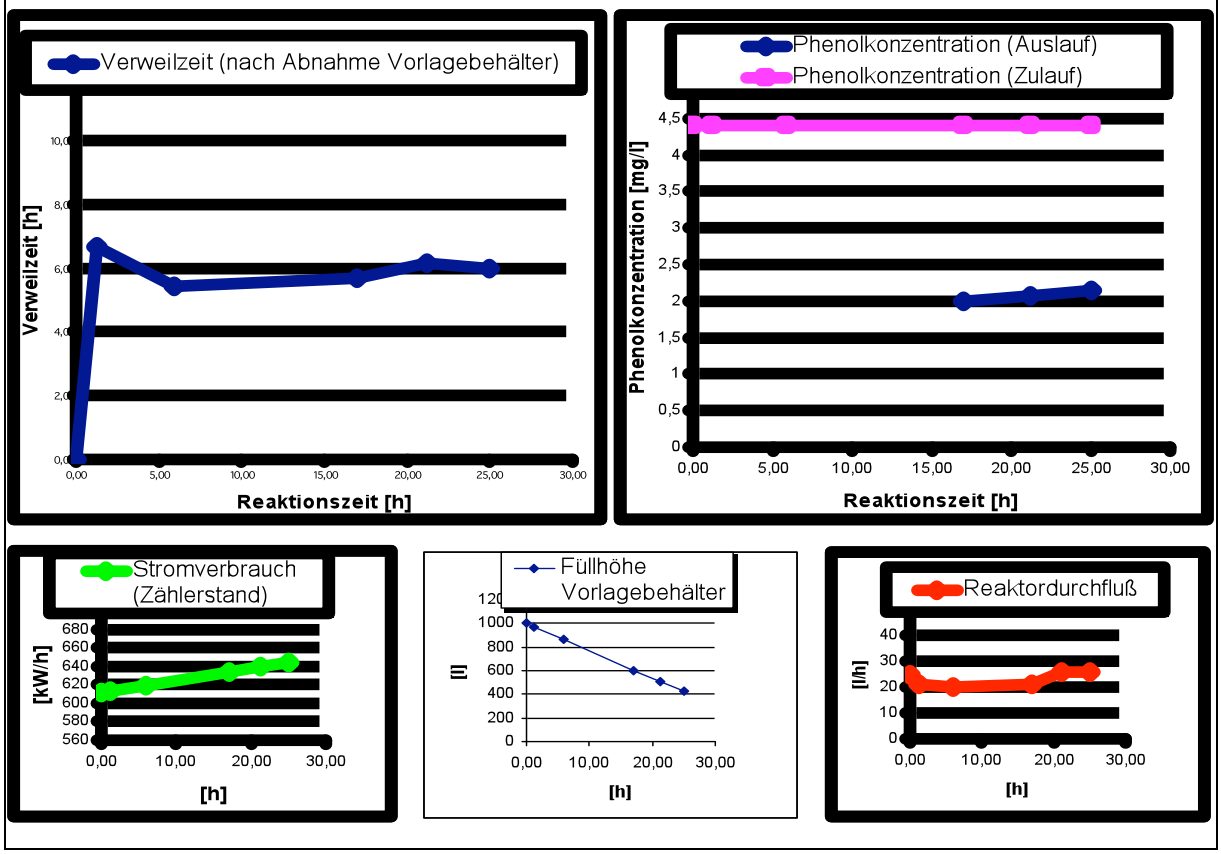


Aus Tab. 2-7 erkennt man teilweise eine Abnahme des Phenolindex von über 50 %, obwohl die Abbauraten mit zunehmender Reaktionszeit sich auf einen Wert von ca. 20 % einpendelten. Ähnlich verhielt es sich bei dem CSB-Wert. Dieser viel im Maximum um ca. 50 % und im Minimum um 25 %. Die Anlage hatte dabei im Betrieb eine Leistungsaufnahme von 1,35 kW.

Diese Ergebnisse waren wenig zufrieden stellend. Daher wurde für den zweiten Testdurchlauf der Reaktordurchfluss auf 10-17 l/h (Einstellung) extrem verringert. Der Reaktordurchfluss berechnet nach der Abnahme im Vorratsbehälter betrug im Durchschnitt 13 l/h. Es ergaben sich somit Verweilzeiten zwischen 7,8 und 13,3 Stunden. Die Gesamtzeit der Reaktion betrug 42 h, wobei insgesamt 550 l behandelt wurden. Die Ergebnisse sind in **Tab. 2-8** aufgeführt.

Tab. 2-9: Dritter Testlauf zur Fotooxidation phenolhaltigen Grundwassers aus Elisabethfehn in der Pilotanlage.

Zeit	Reaktions-zeit [h]	Zählerstand [kWh]	Reaktor-durchfluß [l/h]	Füllhöhe Vorlage-behälter	Reaktor-durchfluß [l/h] (nach Vorlage)	Verweilzeit [h] (nach Vorlage)	Phenole [mg/l]	Phenole Zufluss [mg/l]
16:30	0,00	611,9	25	1000	0	0,0		4,41
17:45	1,25	613,6	21	975	20	6,7		4,41
22:25	5,92	619,6	20	860	24,6	5,4		4,41
9:30	17,00	633,8	21	600	23,5	5,7	1,989	4,41
13:40	21,17	639,2	26	510	21,6	6,2	2,08	4,41
17:30	25,00	644,2	26	425	22,2	6,0	2,14	4,41



Es ergaben sich bei diesem Experiment sehr gleichmäßige Abbauraten der Phenole von ca. 60 %. Der CSB-Wert wurde nur beiläufig verfolgt. Hier zeigte ich (nur eine Messung) eine Abnahme von ca. 23 %. Die Leistungsaufnahme des Reaktors lag dabei zwischen 1,2 und

1,3 kW. Obwohl bei dieser Messung akzeptable Abbauraten der Phenole erzielt werden konnten, sind auch diese Ergebnisse aufgrund der sehr hohen Verweilzeiten enttäuschend.

Der dritte Testlauf zur Fotooxidation phenolhaltigen Grundwassers aus Elisabethfehn ist im Wesentlichen mit dem zweiten Testlauf vergleichbar. Es wurde wiederum ein 1:10 verdünntes Grundwasser genommen (die Phenolkonzentration lag allerdings deutlich tiefer als bei dem zweiten Testlauf – begründet durch Schwankungen der Phenoloxidation des Grundwassers). Es wurden, vergleichbar mit Messung zwei, 575 l behandelt, allerdings ein Reaktordurchfluss von 20-25 l/h vorgegeben. Nach Abnahme des Vorratsbehälters ließ sich über 25 Stunden ein durchschnittlicher Reaktordurchfluss von 23 l/h ermitteln. Am Ende der Messung befanden sich noch 425 l Grundwasser in dem Vorratsbehälter.

Bei dieser Wiederholung des zweiten Testlaufes interessierte nur die Abnahme des Phenolindexes. Als Eingangskonzentration wurde ein Phenolindex von 4,41 mg/l ermittelt. Dieser wurde (nach erreichen des Reaktionsgleichgewichtes – d.h. nach einem Vorlauf von 17 h) relativ gleichmäßig um ca. 50 % reduziert. Die Leistungsaufnahme der Anlage betrug dabei im Durchschnitt 1,29 kW.

Der dritte Testlauf bestätigte im Wesentlichen den zweiten, insbesondere was die prozentuale Abnahme der Phenolkonzentration betraf. Da es sich bei allen drei Testläufen um verdünnte Grundwasserlösungen handelte, enttäuschte die am Ende der Untersuchungen vorgenommene Hochrechnung, um die anfallenden Grundwassermengen bewältigen zu können.

Dazu ist man von einer Reduzierung des Phenolindex um 50 % ausgegangen. Rechnet man zunächst die für die Reinigung benötigte Energie zugrunde, so kommt man auf die Reinigung von 1000 l eines 1:10 verdünnten Grundwassers auf 56,2 kW (dritter Testlauf), bzw. auf 562 kW für die Behandlung von 1000 l unverdünnten Grundwassers. Nach Angaben des „Kunden“ sollten 40 m^3 Grundwasser pro Stunde aufgrund einer Grundwasserhaltung (wegen Erdarbeiten) behandelt werden. Eine entsprechende Anlage hätte eine Leistungsaufnahme von ca. 22,5 mW und bestände aus ca. 17400 Reaktoren – leider ein eindeutiges Ausschlusskriterium.

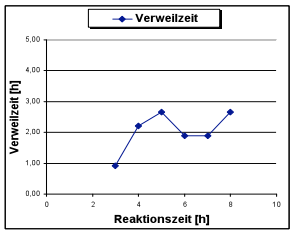
Auch wenn die Testläufe zur Fotooxidation des Grundwassers aus Eliabethfehn nicht zu dem erhofften Erfolg geführt haben, ließ man sich nicht entmutigen und führte weitere Untersuchungen und vor allem Testläufe bei anderen „Kunden“ durch. Dies war vor allem ein Produzent eines Deponiesickerwassers aus Sulzbach-Rosenberg. Das Sickerwasser ist hochgradig mit Phenolen, PAK und Cyaniden kontaminiert. Ein weiteres Problem bestand mit einem zu hohen CSB-Wert des Sickerwassers.

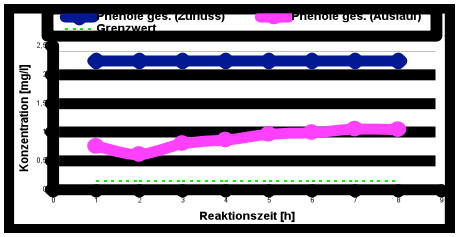
Der „Kunde“ hatte konkrete Vorstellungen über die Abbauraten des zu behandelten Sickerwassers. So sollte der Phenolindex auf 0,15 mg/l, der CSB-Wert auf 400 mg/l, der Wert für PAK auf 2 µg/l und der Wert für Cyanide (gesamt) auf 0,5 mg/l herabgesetzt werden, wobei der pH-Wert des zu behandelnden Sickerwassers mit 12,5 sehr weit im alkalischem Bereich lag. Dabei fiel das Abwasser mit einer Temperatur von 13,8 °C an.

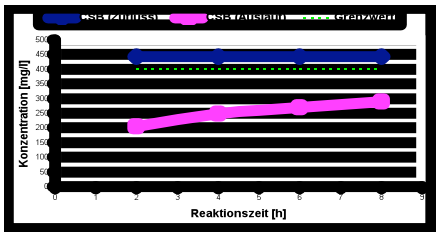
Zu diesem Zweck wurde AlPTS auf IRA 402 als Fotokatalysator verwendet. Der Reaktor wurde mit 3 kg des Fotokatalysators beschickt und nach den Ergebnissen der Vorversuche zur Sauerstoffzehrung (**Kap. 2.2**, **Abb. 2-16**) und im diskontinuierlichen Laborreaktor (**Kap. 2.3**, **Tab. 2-5** und **2-6**) wurde ein Testlauf mit einem Reaktordurchfluss von 60 l/h (Einstellung) initiiert. Dies entsprach einer Verweilzeit zwischen 1,9 und 2,66 h. Dabei entsprach die Reaktionstemperatur durchschnittlich 6 °C, also deutlich weniger als die Temperatur, mit der das Sickerwasser anfiel. Die Ergebnisse dieses Testlaufs zeigt **Tab 2-10**.

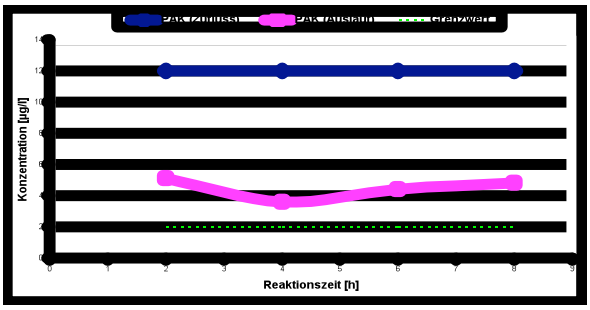
Tab. 2-10: Testlauf zur Fotooxidation eines Deponiesickerwassers aus Sulzbach-Rosenberg.

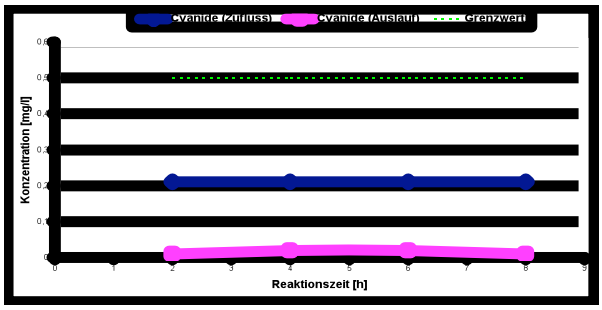
Zeit	Reaktions-zeit [h]	Tempe-ratur [°C]	Zähler-stand [kWh]	Reaktor-durchfluß [l/h]	Füllhöhe Vorlage-behälter	Reaktor-durchfluß [l/h] (nach Vorlage)	Verweilzeit [h] (nach Vorlage)	Phenole [mg/l]	Phenole Zufluss [mg/l]	Phenole Genzwert [mg/l]	CSB [mg/l]	CSB Zufluss [mg/l]	CSB Grenz-wert [mg/l]	PAK [µg/l]	PAK Zufluss [µg/l]	PAK Grenz-wert [µg/l]	Cyanide ges. [mg/l]	Cyanide ges. Zufluss [mg/l]	Cyanide ges. Grenz-wert [mg/l]
08:30	0																		
09:30	1							0,758	2,235	0,15									
10:30	2	3,8	751,7	60	995			0,608	2,235	0,15	204	443	400	5,1	12	2	0,01	0,21	0,5
10:45	2,25	4,8																	
11:00	2,5	5,3																	
11:15	2,75	5,3																	
11:30	3	5,4	752,8	35	850	145	0,92	0,799	2,235	0,15									
11:45	3,25	5,5																	
12:00	3,5	5,6																	
12:15	3,75	5,7																	
12:30	4	5,7	754	45	790	60	2,22	0,866	2,235	0,15	249	443	400	3,6	12	2	0,02	0,21	0,5
12:45	4,25	6																	
13:00	4,5	6																	
13:15	4,75	6,1																	
13:30	5	6,2	755	55	740	50	2,66	0,968	2,235	0,15									
13:45	5,25	6,2																	
14:00	5,5	6,3																	
14:15	5,75	6,2																	
14:30	6	6,3	756,4	60	670	70	1,90	0,993	2,235	0,15	270	443	400	4,4	12	2	0,02	0,21	0,5
14:45	6,25	6,2																	
15:00	6,5	6,3																	
15:15	6,75	6,3																	
15:30	7	6,3	757,7	60	600	70	1,90	1,05	2,235	0,15									
15:45	7,25	6,3																	
16:00	7,5	6,4																	
16:15	7,75	6,3																	
16:30	8	6,4	758,7	60	550	50	2,66	1,04	2,235	0,15	290	443	400	4,8	12	2	0,01	0,21	0,5











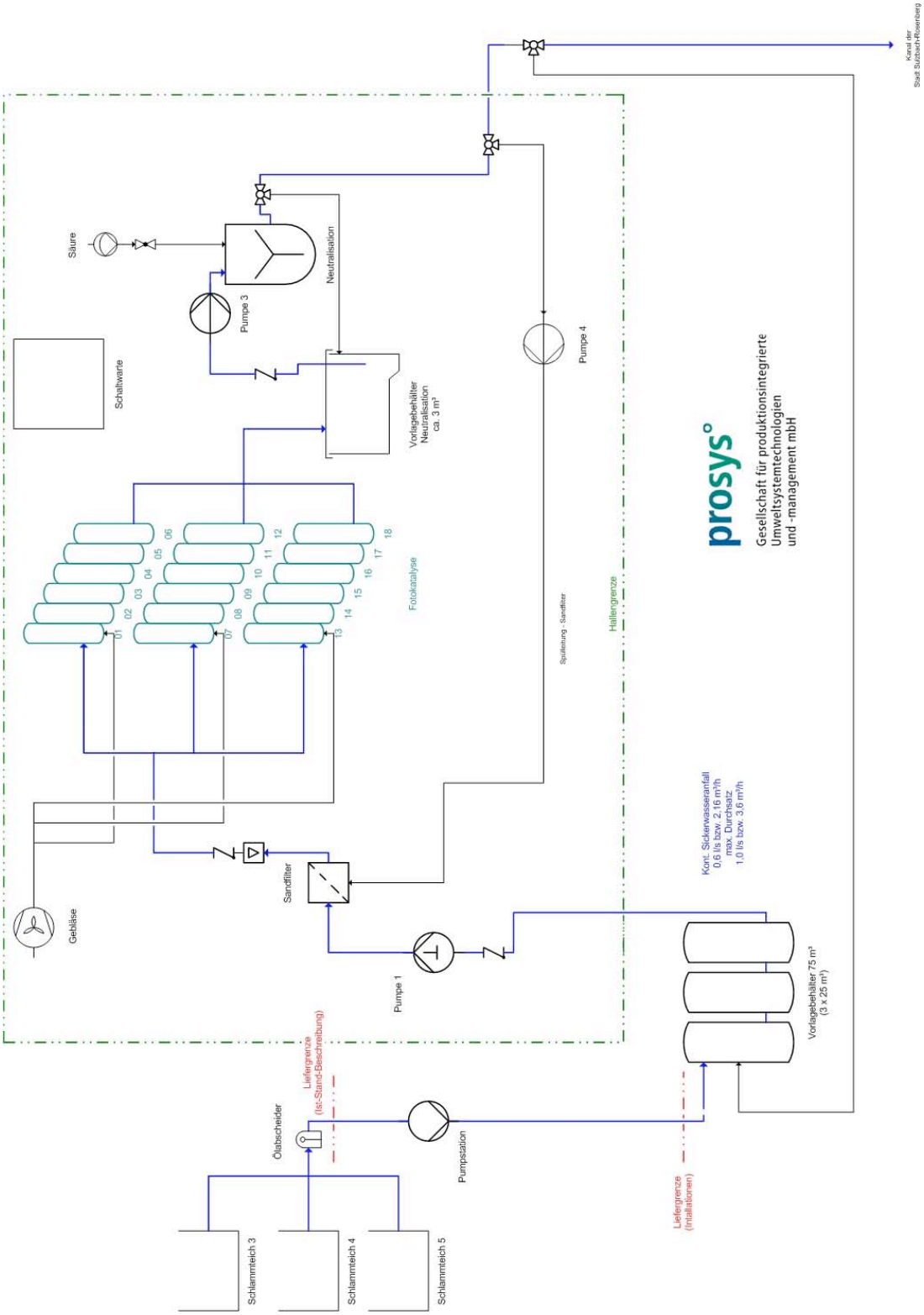


Abb. 2-26: Anlagenskizze zur Behandlung eines Sickerwassers aus Sulzbach-Rosenberg.

Mit den Verweilzeiten von 1,9 bis 2,66 h zeigten sich bereits hervorragende Ergebnisse, darauf zurückzuführen, dass ein sehr hoher pH-Wert vorliegt. Aus vorherigen Tests, die bereits vor diesem Forschungsverbundprojekt vorgenommen wurden, ist bekannt, dass hohe pH-Werte sich ausgesprochen förderlich auf die Abbauraten bei der Fotooxidation auswirken. So wurden die Cyanide bis in den Bereich der Nachweisgrenze, die PAK um mehr als 50 %, der CSB-Wert um 25-50 % und die Phenole um 50-75 % abgebaut. Im Fall der Cyanide und des CSB-Wertes erfüllte man die Vorgaben, die durch die Angabe von Grenzwerten gesetzt wurden. In den Fällen des Phenolindexes und der PAK näherte man sich den Grenzwerten erheblich an.

Die Reaktion lief mit Verweilzeiten von 1,9 bis 2,66 h in einem tolerierbaren Rahmen ab. Zum Zwecke der Reproduzierbarkeit wurde der Testlauf mit denselben Rahmenbedingungen wiederholt, woraus vergleichbare Ergebnisse resultierten. Aufgrund der guten Ergebnisse unterbreitete man dem „Kunden“ ein Angebot.

Um entsprechend auf die variierenden Sickerwasserzuflussmengen reagieren zu können, wurde eine Anlage mit 18 Reaktoren mit einem Gesamtvolumen von 7,4 m³ in einer beheizten Halle angeboten (**Abb. 2-26**). Dadurch könnte, mit Blick auf die gegebene Schwankungsbreite des Sickerwasseranfalls, in Verbindung mit dem großzügig auf Betriebsstabilität hin dimensionierten Vorlagebehältervolumen, gewährleistet werden, dass zu jedem Zeitpunkt des Anlagenbetriebs die vorgegebenen Grenzwerte eingehalten werden. Der in **Abb. 2-26** u.a. angegebenen fotokatalytischen Behandlungsstufe wurde zur Feststoffabtrennung eine kontinuierlich arbeitende Sandfiltration vorgeschaltet. Diese würde ebenso wie eine der Fotokatalyse nachfolgende Neutralisationsstufe in einer Halle aufgestellt.

Mit diesem Angebot kam man im Rahmen einer öffentlichen Ausschreibung in die nächste Runde, sprich in die beschränkte Ausschreibung. Unter drei weiteren Anbietern, die bis auf einen ein absorptiv wirkendes Konzept vorgestellt hatten, war man mit einem chemisch-oxidativ wirkenden Konzept unter den beiden Favoriten. Schließlich wurde am Ende doch das Standardsystem ausgewählt (unserer Vermutung nach ein System basierend auf Ozon als Oxidationsmittel), da die Investitionskosen wesentlich geringer waren als zu unserem System der Fotokatalyse. Nach internen Recherchen waren wir allerdings im Rahmen der Betriebskosten (u.a. für Energie) vergleichbar und damit absolut konkurrenzfähig.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des ersten Teilprojektes konnte erfolgreich dargestellt werden, dass die fotokatalytische Oxidation nicht nur auf verschiedene Phenole in Gemischen, sondern auch auf andere Schadstoffklassen wie PAK oder Pestizide anwendbar ist. Auch konnte gezeigt werden, dass Störfaktoren, wie eine hohe Ionenstärke oder ein hoher pH-Wert, nicht zu einer Unterbindung der Reaktion führen. Die Aktivität des Fotokatalysators ist auch in solchen Abwässern weiterhin gegeben und führt zu einem Abbau der Schadstoffe.

Allerdings zeigte das erste Teilprojekt auch Grenzen auf. So kann nicht jedes beliebige Abwasser gereinigt werden, da Singulett-Sauerstoff bei bestimmten Schadstoffen eine nicht ausreichende Oxidationskraft besitzt und auch eine Veränderung von Reaktionsbedingungen nicht den erhofften Erfolg liefern. Dennoch lässt sich eine große Schadstoffgruppe behandeln, wie z.B. Phenole, PAK, Cyanide, der CSB-Wert und ausgewählte Pestizide.

Die Reaktionsführung im kontinuierlich ablaufenden Betrieb wurde daher auf ausgewählte Abwasserproduzenten beschränkt, die im Wesentlichen die o.a. Problemstoffe und Stoffgruppen zu behandeln haben. Dies waren im Rahmen dieses Projektes insbesondere das phenolhaltige Grundwasser aus Elisabethfehn und das Deponiesickerwasser aus Sulzbach-Rosenberg, welches mit Phenolen, PAK, Cyaniden und einem hohen CSB-Wert belastet war.

Wie sich im zweiten Teilprojekt herausstellte, wird man im kontinuierlich laufenden Prozess mit zusätzlichen Schwierigkeiten konfrontiert. So kam es bei der Behandlung des Grundwassers zu einer sehr starken Schaumbildung und es mussten sehr hohe Verweilzeiten eingestellt werden, womit ein eindeutiges Ausschlusskriterium generiert wurde. Aber dennoch: Die Testläufe in Elisabethfehn haben auch zeigen können, dass dieses Verfahren der Fotokatalyse eindeutig funktioniert.

Sehr viel effektiver erwies sich die Anwendung der Fotokatalyse bei dem Deponiesickerwasser aus Sulzbach-Rosenberg. Hier erwies sich der Umstand eines sehr hohen pH-Wertes von 12,5 als Glücksfall, da die Fotoreaktion generell besser im stark alkalischen Medium abläuft. So kam es im Rahmen dieser Untersuchungen bereits dazu, dass die prosys° GmbH diesem Abwasserproduzenten ein konkretes Angebot für eine Sickerwasseraufbereitungsanlage unterbreiten konnte. Schließlich kam man mit dem Angebot unter die letzten zwei Anbieter, und hätte man im Rahmen der Investitionskosten noch wesentlich konkurrenzfähiger gerechnet, würde jetzt bereits eine erste Referenzanlage ihre Arbeit aufnehmen. Wie bereits erwähnt, liegt man – nach internen Berechnungen – mit den Betriebskosten im Rahmen der von der Konkurrenz angebotenen Anlagen auf Basis von Ozon als Oxidationsmittel. Hier sieht die prosys° GmbH auch die beste Möglichkeit, die

Konkurrenz in den Kosten zu schlagen. Grundlage für diese Überlegung ist im Wesentlichen die Ausnutzung natürlicher Strahlung als Lichtquelle, da immer noch 75 % der Energiekosten durch die Leuchtstoffröhren der Anlage erzeugt werden.

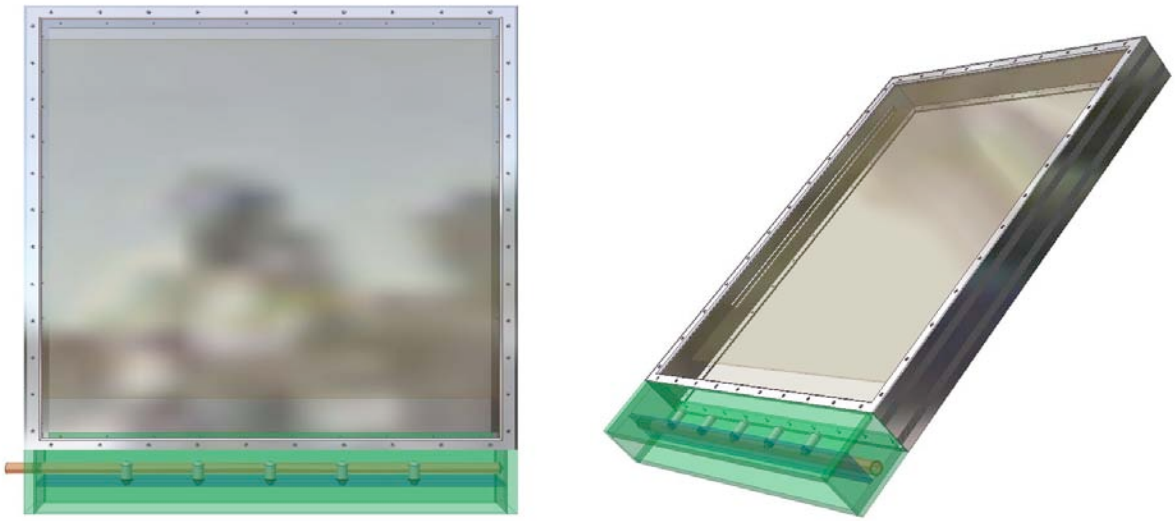


Abb. 3-1: Entwurf eines Reaktormoduls für die fotokatalytische Wasseraufbereitung mit der Möglichkeit der Ausnutzung natürlicher Strahlung als Lichtquelle

Die Überlegungen gehen dahin, dass eine Bestrahlungskombination aus natürlichem und künstlichem Licht erfolgen soll. Der Aufbau einer entsprechenden Anlage wird aus solchen in **Abb. 3-1** dargestellten Modulen gewährleistet, die in ihrer Konstruktion einfach aufgebaut sind und sich beliebig zu einer sehr großen Anlage kombinieren lassen. Die Module werden in einem Winkel von 45 ° aufgebaut, womit eine optimale Ausnutzung der natürlichen Strahlung gewährleistet ist. Bei unzureichender Sonneneinstrahlung (starke Bewölkung, Nacht) wird eine künstliche Bestrahlung bestehend aus rückseitig angebrachten Aqua-Glo-Leuchtstoffröhren zugeschaltet. Eine entsprechende Anlage würde die Vorteile der natürlichen Strahlung ausnutzen und wäre dennoch unabhängig von natürlichen Emissionen. Allein die Reduzierung der Energiekosten für Bestrahlung würde die gegenwärtig am Markt etablierten Verfahren eindeutig in den Betriebskosten schlagen. Inwieweit die Investitionskosten für eine entsprechende Anlage erniedrigt werden können wäre mitunter eine Hauptaufgabe in einem Folgeprojekt der fotokatalytischen Oxidation phenol- und chlorphenolhaltiger Abwasserteilströme.