

# Abschlussbericht

**Projekttitlel:** **Modulares ozongestütztes TiO<sub>2</sub>-photokatalytisches Verfahren zur Abwasserreinigung**

**Zuwendungsgeber:** Deutsche Bundesstiftung Umwelt

**Aktenzeichen:** 24394 – 21/2

**Projektlaufzeit:** 27.11.2006 – 27.06.2008 (inklusive 1 Monat gesamtkostenneutrale Verlängerung)

**Bewilligungsempfänger:** Sigmar Mothes Hochdrucktechnik GmbH (HDT)

**Kooperationspartner:** Brandenburgische Technische Universität Cottbus (BTU)

**Verfasser:** Dipl.-Ing. Sigmar Mothes (HDT);  
Prof. Dr. habil. Detlev Möller, Dr. Siegfried Müller (BTU)

Berlin, 05.09.2008

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	3
Tabellenverzeichnis.....	3
1. Zusammenfassung.....	4
2. Einleitung.....	5
3. Materialien und Methoden.....	8
3.1 Photokatalysator TiO <sub>2</sub> und Fixierungen auf Borofloat 3.3.....	8
3.2 UVA-Transmission von Reaktormaterialien und Beschichtungen.....	10
3.3 Modellsubstanzen.....	12
3.3.1 Dichloressigsäure (DCA).....	12
3.3.2 Oxalsäure (OS).....	12
3.4 Analytik des Umsatzes von DCA und Oxalsäure.....	13
3.5 Photoreaktoren.....	13
3.4.1 Planarreaktor.....	13
3.4.2 Dreiphasenfallfilmreaktor.....	15
4. Abbaubersuche.....	17
4.1 Ergebnisse am Planarreaktor mit Modellverbindungen.....	17
4.2 Ergebnisse am Planarreaktor mit Realsystem.....	20
4.3 Ergebnisse am Dreiphasenfallfilmreaktor.....	22
5. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	22
6. Fazit.....	23
7. Literaturverzeichnis.....	24
8. Anhang.....	26

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Beschichtungsapparatur für Borosilikatglasrohre mit einer Länge von 74 cm...9
Abb. 2	Messanordnung für UVA-Transmission.....10
Abb. 3	UVA-Sensor.....11
Abb. 4	Planarer Photoreaktor: schräg gestellter Trog mit Fenster und Verschraubung, ohne Strahler.....13
Abb. 5	UVA-Strahlercharakteristik gemäß Hersteller (NARVA Lichtquellen GmbH + Co. KG) Typ: LT 30W/009 UV.....14
Abb. 6	Bild und Schema der vollständigen Bestrahlungsapparatur (planare Anordnung).....14
Abb. 7	Dreiphasenfallfilmreaktor sowie Schema des Querschnittes eines Rohrabchnittes (Verkapselungen siehe Anlage 1 und 2).....15
Abb. 8	Nachlaufende Reaktorflüssigkeit (entspricht der Summe aus Fallfilmvolumina und ca. 10 ml) in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsdurchsatz im Dreiphasenfallfilmreaktor.....16
Abb. 9	Relative DCA- bzw. Chlorid-konzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei drei verschiedenen Anfangskonzentrationen.....17
Abb. 10	Relative OS-Konzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei zwei verschiedenen Anfangskonzentrationen.....18
Abb. 11	Abnahme der DCA-Konzentration (leere Symbole) und simultane Zunahme von Chlorid (volle Symbole) mit der UVA-Bestrahlungszeit.....18
Abb. 12	Abbau von Oxalsäure mit der Zeit an P25-Beschichtungen mit verschiedenen Bindemitteln auf Borosilikatglas.....19
Abb. 13	Abbau von Oxalsäure mit der Zeit an Plasmabeschichtungen mit TiO <sub>2</sub> auf Borosilikatglas.....20
Abb. 14	Absorptionskurve einer KUG-Abwassercharge.....21
Abb. 15	KUG-Abwassercharge: Extinktionsabnahme mit der Ozonierungszeit.....21

## Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Entsprechend der Abb. 2 gemessene Transmissionen von verwendeten Materialien.....11
--------	---

## 1. Zusammenfassung

Der Photokatalysator  $\text{TiO}_2$  wurde in seiner fixierten Form eingesetzt und daran ein Abbau der Modellverbindungen Dichloressigsäure (DCA) und Oxalsäure (OS) unter dem Einfluss von Ozon charakterisiert. Zuerst wurde in dem eigens dafür gebauten Planarreaktor die photokatalytische Oxidation der beiden Modellsubstanzen insbesondere in Abhängigkeit der Konzentration, der Bestrahlungszeit und Verweilzeit (Variation der Dicke und Strömungsgeschwindigkeit der bestrahlten Flüssigkeitsschicht) untersucht. Als fixierter Referenzkatalysator diente das selbstreinigende  $\text{TiO}_2$ -beschichtete Fensterglas Pilkington Aktiv<sup>TM</sup>. Die damit erhaltenen Umsätze der abgebauten Modellverbindungen wurden als wesentliches Kriterium bei der Suche nach einem geeigneten Katalysator genutzt. Für die Katalysatorbereitung wurde im Wesentlichen nanoskaliges  $\text{TiO}_2$  (P25 von DEGUSSA) als Precursor eingesetzt und auf Borosilikatglas als UVA-durchlässige Unterlage fixiert. Eine Standardfixierung der aus einer wässrigen Suspension abgeschiedenen Katalysatorschicht wurde nach einer Temperung bei 475 °C erhalten. Verbesserte Rezepturen ergaben sich mit Kali- und Lithiumwasserglas als anorganische Bindemittel und der kommerziell verfügbare Polysiloxan-Lack KASI<sup>®</sup> -GL als organisches Bindemittel. Eine weitere geeignete Fixierungsmöglichkeit lieferte eine Plasmaabscheidung (Fremdleistung Fa. Ultrakat). Sämtliche hergestellten Katalysatorschichten bauten die Modellverbindungen in dem untersuchten Konzentrationsbereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> und in Anwesenheit von 25 mg l<sup>-1</sup> Ozon annähernd gleich schnell wie Pilkington Aktiv<sup>TM</sup> ab. Dabei ist hervorzuheben, dass die Ozonierung mit einem Photokatalysator auf das Fünffache beschleunigt wurde und der zusätzliche Energieaufwand unterhalb von 10 % verharnte.

Die mechanische Festigkeit der Plasmabeschichtung ist am höchsten, die der Standardbeschichtung am niedrigsten. Dazwischen liegt die Rezeptur mit Kaliwasserglas. Sie verspricht auch vor dem Hintergrund einer sicherlich hohen Ozonresistenz die optimale Lösung, weshalb diese Möglichkeit weiterverfolgt wird.

Ein Prinzipversuch an einer Abwassercharge (Abwasser nach biologischer Klärung aus Kunststoffpyrolyseprozess, Fa. KUG) wies ebenfalls auf eine photokatalytische Beschleunigung der Ozonierung hin.

Auf Basis der Erkenntnisse aus den Untersuchungen am Planarreaktor wurde ein neuartiger Dreiphasenfallfilmreaktor gebaut. Dessen UVA-Strahler (Leuchtstoffröhre) ist koaxial in einem senkrechten Hohlzylinder aus zwei ineinander gesteckten und stirnseitig verkapselten Borosilikatglasrohren angeordnet. Die beiden innen liegenden Zylinderflächen tragen die Photokatalysatorschichten, auf denen die Fallfilme erzeugt werden. Die Reaktorgeometrie liefert ein für den Stofftransport des Ozons und des Schadstoffes begünstigendes hohes Verhältnis von Oberfläche/Volumen der bestrahlten Flüssigkeit. Zugleich wird eine verlustarme Übertragung der Photonen zum Photokatalysator gewährleistet. Die Superhydrophilie des Photokatalysators sorgt für einen ungewöhnlich guten Flüssigkeitsverlauf bzw. eine gleichermaßen gute Filmbildung.

Künftigen Untersuchungen ist eine weitergehende Testung und Charakterisierung der Leistungsfähigkeit des Dreiphasenfallfilmreaktors vorbehalten.

Die photokatalytische Ozonierung soll als Verfahren den Bedingungen und Belangen der Klärung des o. g. Abwassers angepasst und angewendet werden.

## 2. Einleitung

Die weltwirtschaftliche Entwicklung führt zunehmend zu einer Verknappung der Wasserressourcen, so dass die Forderungen nach effektiven, ökonomischen und umweltschonenden Wasserbehandlungstechnologien generell wachsen. Die qualitative und quantitative Behandlung von Wasser bzw. Abwasser entscheidet sich anhand seiner Belastung und bestimmungsgemäßen Nutzung unter Berücksichtigung umweltrechtlich gebotener und betriebswirtschaftlich sinnvoller Kriterien.

Wasserschadstoffe können mit den sogenannten „Advanced Oxidation Processes (AOPs)“ abgebaut werden, deren Wirkung definitionsgemäß auf die Reaktion erzeugter OH-Radikale zurückgeführt wird [Gla87]. Die AOPs kommen in Betracht, wenn eine biologische Klärung versagt bzw. Schadstoffe nicht beseitigt werden können. AOPs werden im Vergleich zu konventionellen Methoden wie Adsorption, Nassoxydation, Thermooxydation u. dgl. zu viel versprechenden Alternativen [AGU05, AUG06, Ca04, Ju05, Mi02a], wenn die Schadstoffe einen Sauerstoffbedarf unter 5 g/l aufweisen [And99, Ca04]. Besonders vorteilhaft ist damit eine vollständige Mineralisierung der Schadstoffe zu erreichen, wodurch eine Deponierung entfällt und das Schadstoffproblem nicht verlagert wird. Möglicherweise kann auch schon eine Teiloxidation genügen, um eine biologische Behandlung zielführend anschließen zu lassen.

Zu den AOPs zählt die von uns gewählte Kombination aus  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysator (Festbett), UVA-Bestrahlung, und ozonangereichertem Sauerstoff. Die der heterogenen Photokatalyse zugrunde liegenden Effekte wurden vor mehr als 30 Jahren in Japan am Halbleiter  $\text{TiO}_2$  entdeckt und seitdem sehr umfangreich untersucht. Die Anzahl der Publikationen speziell zur  $\text{TiO}_2$ -Photokatalyse hat heute mehrere Tausend erreicht [Ca04]. Die Photokatalyse mittels  $\text{TiO}_2$  wird wegen ihrer Vorteile (leichte/kostengünstige Verfügbarkeit sowie chemische und photochemische Stabilität des Katalysators, Mineralisierung der Schadstoffe insbesondere zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , Durchführung bei Raumtemperatur u. Normaldruck) als besonders zukunftsweisende Methode eingeschätzt [Agu05, Aug06, Ca04, De La05].

Die Photokatalyse wird erst in geringem Maße für die Wasseraufbereitung genutzt und ihre Anwendungen beschränken sich noch auf relativ kleine Einheiten z. B. der Behandlung von Grundwasser, Wasser für die pharmazeutische und mikroelektronische Industrie [Ca04, De La05, Mi02a]. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um Kombinationen der Komponenten  $\text{TiO}_2$ , UV und Sauerstoff bzw. Luft.

Die im vorliegenden Projekt genutzte Kombination mit dem Schwerpunkt Ozoneinsatz ist bisher in keinem Falle Grundlage eines kommerziell verfügbaren Verfahrens. Zu diesem Problemkreis sind zwar in den letzten Jahren einige wenige Arbeiten bekannt gewordenen, jedoch fußten sie hauptsächlich auf  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen und waren von akademischem Interesse geprägt. Speziell die beobachtete umsatzsteigernde Wirkung des Ozons beim Schadstoffabbau wird mit einem Synergismus erklärt [Agu05], der darauf zurückgeht, dass Ozon wegen seiner fünffach höheren Elektronenaffinität als der des Sauerstoffs [Pi00] in der heterogenen Reaktion zum Ozonid-Radikal die Rolle des effektiveren Elektronenfängers übernimmt, wodurch

- die Anzahl der im TiO<sub>2</sub> gebildeten Elektronen sinkt, infolgedessen die Rekombination mit den parallel entstandenen Defektelektronen (h<sup>+</sup>) zurückgeht, die nun zunehmend als Oxidationsmittel zur Verfügung stehen und vermehrt OH-Radikale erzeugen [Ko00, Tur90];
- die gebildeten Ozonid-Radikale homogenkinetisch ebenfalls die OH-Radikalausbeute erhöhen [Ad05, Zha03].

Vor diesem Hintergrund zielte das vorliegende Projekt auf die Optimierung von Reaktorparametern, welche die Photoreaktor-geometrie, den Photokatalysator, die Bestrahlungsquelle sowie den ozonbedingten Synergismus zwecks Erhöhung des Schadstoffumsatzes betrafen. Folglich war der Reaktor auf homogene und heterogene photochemische Reaktionen abzustimmen unter besonderer Beachtung der Wirkung des Ozons. Letzteres war die Hauptzielsetzung: der Nachweis und die Nutzung des Synergismus am **fixierten** Katalysator. Zur vereinfachten Erfassung der Komplexität der Einflussgrößen des Schadstoffumsatzes waren geeignete Modellverbindungen auszuwählen und deren Ergebnisse kritisch zu bewerten, um möglichst verallgemeinerungsfähige Ergebnisse zu erhalten (vgl. [Pi06]).

Der Reaktor sollte einfach, robust und energieeffizient sein und kontinuierlich quasi als Elementareinheit betrieben werden, um durch eine einfache Multiplikation und Parallelschaltung eine entsprechend höhere Gesamtreinigungsleistung erreichen zu können.

Der Photokatalysator war zu immobilisieren, um eine aufwendige Filtration von vornherein auszuschließen. Bei einer Immobilisierung werden im Vergleich zu Suspensionen die Diffusionswege des Schadstoffes, des Ozons sowie des Sauerstoffs zum Katalysator länger, so dass der Stofftransport die Abbaugeschwindigkeit limitieren kann [Ch04, Tur88]. Dem sollte eine geeignete Reaktor-geometrie entgegenwirken. Bezüglich eines hohen Ozontransportes aus der Gas- in die Flüssigphase war ein möglichst großes Verhältnis von Oberfläche/Volumen zu realisieren.

Die Anordnung der Bestrahlungsquelle und die verwendeten Materialien hatten eine verlustarme Übertragung der Photonen zur katalytisch wirksamen TiO<sub>2</sub>-Schicht zu gewährleisten.

Die größte Intensität der UVA-Bestrahlungsquelle sollte bei einer Wellenlänge von ca. 360 nm erzielt werden, damit TiO<sub>2</sub> absorbieren kann, ohne dass Ozon photolytisch wird.

Der Photokatalysator sollte unter weitestgehendem Erhalt seiner Aktivität dauerhaft fixiert werden, wobei generell zu bedenken war, dass bei seiner flächenhaften Anordnung zwecks frontaler und/oder rückseitiger Bestrahlung bereits Schichten mit einer Dicke von 5 µm ca. 99 % der Strahlung absorbieren [Ca96].

Folgende wesentlichste Arbeitsschritte wurden gegangen:

### **Bau eines planaren UVA-Laborreaktors**

- Verknüpfung der Bestrahlungseinheit, insbesondere mit Ozongenerator, Zahnradpumpe, Vorratsgefäß
- Testung der Modellverbindungen Dichloressigsäure und Oxalsäure
- Wichtigste Parametervariationen: Bestrahlungszeit, Konzentration, Durchfluss, Photokatalysator

### **Herstellung/Testung von fixiertem TiO<sub>2</sub>**

- Nutzung von Pilkington Aktiv<sup>TM</sup> als Benchmark-Katalysator [Mi02b, Mi03]
- Fixierung von nanoskaligem P25 (DEGUSSA [Deg06]) mit organischem oder anorganischem Bindemittel auf chemisch und/oder physikalisch vorbehandeltem Borofloat 3.3
- Beschichtungsmethoden: spin-coating, Tauchbeschichtung, Steuerung der Beschichtungsdicke

### **Nutzung der Ergebnisse vom planaren Laborreaktor für den Bau eines neuartigen Dreiphasenfallfilmreaktors**

- Tauchbeschichtung von Innen- oder Außenrohrflächen
- Ermittlung Fallfilmdicke
- Testungen gemäß Single-Pass-Modus

### 3. Materialien und Methoden

#### 3.1 Photokatalysator TiO<sub>2</sub> und Fixierungen auf Borofloat 3.3

Als Photokatalysator wurde das kommerziell verfügbare Produkt AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 von Evonik DEGUSSA GmbH eingesetzt (99,5 % TiO<sub>2</sub>, ca. 70 % Anatas u. 30 % Rutil, BET-Oberfläche ca. 50 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, mittlere Teilchendurchmesser 21 nm, pH-Wert der 4%igen Dispersion in Wasser 3,5 bis 4,5) und in verschiedenen Rezepturen auf Borofloatglas 3.3 fixiert. Borosilikatglas wurde als Trägermaterial ausgewählt insbesondere wegen seiner hohen UVA-Transmission (s. 3.2) als notwendige Voraussetzung für den Fall einer rückseitigen Bestrahlung der fixierten TiO<sub>2</sub>-Schicht.

Die photokatalytische Aktivität aller erhaltenen TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen wurde in Relation zu der des Glases **Pilkington Aktiv™** [Mi03] gemessen, das ein selbstreinigendes TiO<sub>2</sub>-beschichtetes Fensterglas ist. Es wurde von der Linther Glas GmbH bezogen.

Bei der **Standardbeschichtungsrezeptur** wurde sich an Literaturangaben orientiert (z. B. [Bo94]). TiO<sub>2</sub> wurde in einer Kugelschwingmühle 20 min sehr fein gemahlen und in eine wässrige Lösung des temporären Haftvermittlers Polyvinylalkohol (PVA 40-88, Fa. Fluka; Masseverhältnis TiO<sub>2</sub>/PVA gleich 1/1) gegeben und über 5 Tage gerührt.

Die TiO<sub>2</sub>-Suspensionen wurden in Konzentrationen von 1 bis 10 Masse-% in Wasser/Ethanol (Massenverhältnis 3/1) hergestellt. Davon waren die niedrigen Konzentrationen für Dip-coatings und Tauchbeschichtungen, die hohen für Spin-coatings mit Geschwindigkeiten von 4500 Umdrehungen pro Minute geeignet. (Beim Spin-coating wird z. B. davon ausgegangen, dass ähnlich wie bei üblichen Photolackbeschichtungen sich die Beschichtungsdicke umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Schleuderdrehzahl verhält [Micro07].)

Beschichtungen mit Standardrezepturen zeigten in REM-Aufnahmen eine Feinkörnigkeit unterhalb von 50 nm. Weiter wesentliche Informationen sind nicht zu entnehmen, weshalb der verbale Hinweis genügen soll.

Neben der o.g. Standardrezeptur wurden Schichten erzeugt mit:

- organischem Bindemittel
- anorganischem Bindemittel
- Plasmabeschichtung

Als **organisches Bindemittel** wurde in abgewandelter Form der Lack KASI® –GL eingesetzt, der von KR D Coatings GmbH angeboten wird und bestimmungsgemäß die Abriebfestigkeit von PMMA-Oberflächen erhöht. Hauptbestandteil ist ein thermisch aushärtbares Polysiloxan. Polysiloxane werden in der Literatur als Bindemittel für katalytisch aktives TiO<sub>2</sub> beschrieben [He00, Iko3, Pa06], da sie offenbar ausreichend chemisch resistent gegenüber oxidativen Angriffen sind und mit ihnen relativ einfach bzw. ökonomisch beschichtet werden kann. Z. B. erfordert die Härtung des KASI®–GL nur 80 °C!

Der Lack KASI® –GL wird in zwei Komponenten (K1 und K2) geliefert. Damit wurde folgende Dip-Coating Rezeptur entwickelt:

- TiO<sub>2</sub> (P 25) 1 g
- K1 6,67 g
- K2 3,33 g
- 1-Methoxy-2-propanol 45 g

Zuerst werden TiO<sub>2</sub> und 1-Methoxy-2-propanol zusammengegeben, 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt und danach K1 und K2 hinzugefügt. Nach dem Beschichten, Trocknen sowie zweistündigen Härten bei 80 °C wurde die Beschichtung 20 Sekunden in 5 % KOH/Ethanol getaucht und mit Wasser gespült. Die alkalische Behandlung wandelt die stark hydrophobe Oberfläche in eine hydrophile um.

Als **anorganische Bindemittel** wurden Kali- und Lithiumwasserglas (Kaliwasserglas: 8 Masse-% K<sub>2</sub>O, 20 Masse-% SiO<sub>2</sub>; Lithiumwasserglas: 4,5 Masse-% Li<sub>2</sub>O, 22,7 Masse-% SiO<sub>2</sub>)

der Fa. Kremer Pigmente GmbH & Co. KG verwendet. Beide Wassergläser gingen in zwei hergestellte Rezepturen ein:

- $\text{TiO}_2$  1,25 g
- Kaliwasserglas (KWG) 1 g
- Wasser 45 g

und

- $\text{TiO}_2$  1,25 g
- Lithiumwasserglas (LiWG) 0,9 g
- Wasser 45 g

Bei den Rezepturen werden das jeweilige Wasserglas mit der entsprechenden Menge Wasser verdünnt und nach der Einwaage des  $\text{TiO}_2$  die Suspension 15 min ins Ultraschallbad gegeben.

Das o. g. Fensterglas Pilkington Aktiv™ wird beim Hersteller im Ergebnis eines unter atmosphärischem Druck ablaufenden CVD-Prozesses großtechnisch produziert. Aus diesem Grunde lag es nahe, in ähnlicher Weise auf Borosilikatglas  $\text{TiO}_2$ -Schichten abzuscheiden und photokatalytisch zu nutzen. In Form einer Fremdleistung (UltraKat Plasmatechnik GmbH, Dr. Massholder, Dipl.-Phys. Malizki) wurden **Plasma-Beschichtungen** vorgenommen und auf ihre photokatalytische Aktivität getestet.

Die Borosilikatflachglasproben waren 2,2 mm dick und maßen  $10 \times 5 \text{ cm}^2$ . Sie wurden vor der Beschichtung mit Isopropanol gereinigt bzw. mit heißer NaOH-Lösung ( $5 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $60 \text{ °C}$ ) geätzt.

Eigens für die Vorbehandlung sowie Beschichtung von Rohren wurde die in Abb. 1 ersichtliche Vorrichtung genutzt.



Abb.1 Beschichtungsapparatur für Borosilikatglasrohre mit einer Länge von 74 cm

Dabei werden zwei Rohre unterschiedlicher Durchmesser ineinandergesteckt und die Stirnflächen gekapselt. Der Hohlraum zwischen den beiden Zylindern kann dann befüllt werden. Mit einer vorgegebenen Auslaufgeschwindigkeit lassen sich im Wesentlichen die Bedingungen wie bei einer Tauchbeschichtung ( $10 \text{ cm min}^{-1}$ ) nachvollziehen mit dem Vorteil, genau jene Zylinderflächen behandeln bzw. beschichten zu können, die für eine Anordnung im Fallfilmreaktor relevant sind: Außenfläche des Innenrohres und Innenfläche des Außenrohres! Mit 5 % KOH/Ethanol wird das Glas vorbehandelt, mit Wasser gespült und getrocknet. Nach

Befüllen mit der Beschichtungslösung und anschließendem Leerlaufen werden Luft hindurchgesaugt und gleichzeitig die Glaszylinder von außen mit einem Heißluftgebläse erwärmt. Der Beschichtungs- und Trocknungsprozess kann solange wiederholt werden, bis eine ausreichende Schichtdicke erreicht ist.

Alle anorganischen Beschichtungen wurden abschließend eine Stunde im Muffelofen bei 475 °C getempert. Höhere Temperaturen wurden vermieden, um nicht die photokatalytisch aktivere Modifikation Anatase in Rutil umzuwandeln (vgl. z. B. [Deg06, Sca96]).

Von den untersuchten Schichten wiesen die gemäß Standardrezeptur erhaltenen die geringste mechanische Festigkeit auf: Sie ließen sich relativ leicht abwischen, waren aber im Verlaufe der photokatalytischen Tests stabil genug, keinen nachweisbaren Schichtdickenverlust zu erleiden. Die größte Festigkeit lieferten die Plasmabeschichtungen, gefolgt von den Schichten mit Polysiloxan sowie Wasserglas.

Einige Borosilikatglasproben wurden auch mit wässrigen Lösungen von Tensid/NH<sub>4</sub>F geätzt (durchgeführt von ACTENSA - Tensidchemie in der GNF e. V., Dr. Seibt) und als Beschichtungsunterlagen getestet. Das Besondere bestand darin, dass im Ergebnis der Ätzung die Glasoberfläche milchig trüb wurde, was auf die Bildung von Reliefstrukturen in der Größenordnung von Lichtwellenlängen hinweist.

Eine wahrscheinlich vergleichbare Oberflächenrauigkeit wurde auch nach einer Behandlung mit dem Druckluftstrahl und SiC als abrasivem Strahlmittel erhalten. Dadurch wird sicherlich nicht nur eine haftungsbegünstigende Vergrößerung der Oberfläche, sondern auch – wie sich zeigte – eine bessere Benetzung erreicht. Letztere ist wichtig für eine Fallfilmbildung (s. 3.5.2). Weiterführende Testungen derartiger Oberflächen als Charakteristikum von Fixierungsunterlage blieben im Rahmen des Projektes offen.

### 3.2 UVA-Transmission von Reaktormaterialien und Beschichtungen

Für die Anfertigung des Photoreaktors und für die Bestrahlungsversuche war es erforderlich, die eingesetzten Materialien entsprechend ihrer UVA-Transmission zu charakterisieren bzw. zu überprüfen.

Mit einer relativ einfachen, aber ausreichenden Anordnung wurde die UVA-Transmission bei einer festen Wellenlänge gemessen (s. Abb. 2):



Abb. 2 Messanordnung für UVA-Transmission

Als Bestrahlungsquelle diente eine UVA-Leuchtstoffröhre, die auch als Bestrahlungsquelle der im Rahmen des Projektes gebauten und genutzten Photoreaktoren (siehe Pkt 3.5) angewendet wurde.

Der Sensor (UVA-Photodiode) wurde von der Fa. Gerus mbH bezogen. Der Schwerpunkt seiner Empfindlichkeit liegt bei  $\lambda \approx 350$  nm (s. Abb. 3).

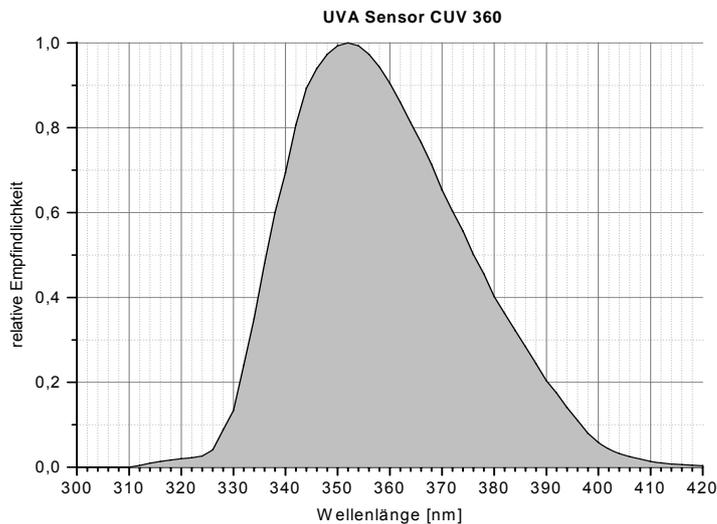


Abb. 3 UVA-Sensor

Entsprechend der Abb. 2 wurde bei konstanter geometrischer Anordnung von Strahlenquelle und Sensor in den dazwischen liegenden Strahlengang die zu messende Probe gebracht. Die dadurch geschwächte Intensität in Form eines mV-Messsignals wurde relativ zu dem ungeschwächten Signal (entspricht der Transmission von Luft) betrachtet (Tabelle 1).

Materialien, Dicke	UVA-Transmission ( $\lambda \approx 350$ nm), [%]
Pilkington Aktiv <sup>TM</sup> , 4 mm	60
PLEXIGLAS SUNACTIVE <sup>®</sup> GS, Farblos 2458 (DE- GUSSA), 3 mm	94
Borofloat 3.3, 3 mm	93
Borofloat 3.3, 3 mm (trüb durch SiC/Druckluftstrahl):	
• trocken	80
• feucht	93
Borofloat 3.3, 3 mm (trüb durch Tensid/NH <sub>4</sub> F-Ätzung):	
• trocken	85
• feucht	93

Tab. 1 Entsprechend der Abb. 2 gemessene Transmissionen von verwendeten Materialien

Die Werte zeigen, dass erwartungsgemäß nicht nur Borosilikatglas sondern auch Plexiglas eine ausreichende UVA-Transmission aufweist. Diese Materialien können deshalb nicht nur für UVA-Fenster entsprechender Photoreaktoren, sondern auch als TiO<sub>2</sub>-Träger (bei Plexiglas sicherlich wegen der Gefahr eines photokatalytischen Abbaus mit einer zusätzlichen UVA-durchlässigen Barrierschicht) eingesetzt werden. Eine entsprechende Transparenz des Trägers ist deshalb so wichtig, um eine TiO<sub>2</sub>-Schicht allseits, also auch aus der Unterlage heraus bestrahlen zu können.

Die geringe Transmission des Pilkington-Glases erklärt sich aus seiner Zusammensetzung. Schließlich handelt es sich um ein Fensterglas, was im Allgemeinen für UVA-Strahlen relativ undurchlässig ist. Die Wirkung seiner sehr dünnen Beschichtung (ca. 30 nm TiO<sub>2</sub> [Mi03]) bleibt dabei vernachlässigbar.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass eine physikalisch und chemisch erzeugte Oberflächenrauigkeit nur in Luft als milchige Trübung sichtbar ist und die UVA-Transmission merklich senkt, dieser Effekt jedoch in wässrigen Medien vernachlässigbar wird.

Die in Abb. 2 beschriebene Apparatur wurde zugleich genutzt, um anhand der Extinktion von TiO<sub>2</sub>-Schichten deren Schichtdicke zu kontrollieren bzw. zu steuern. Ziel war es, Schichten zu erhalten, die die UVA-Intensität um weniger als die Hälfte schwächten. Das ergab sich aus der gewünschten Reaktorgeometrie, die quasi eine mehrschichtige Anordnung des Photokatalysators mit einer möglichst gleichmäßigen Verteilung der Strahlungsenergie vorsah (s. Pkt. 3.4.2).

Da näherungsweise 5 µm dicke TiO<sub>2</sub>-Schichten 99 % der UVA-Intensität schwächen [Ca96], waren Schichten mit Dicken von 1 bis 2 µm einzusetzen, womit zugleich ein für Umsatzuntersuchungen offenbar üblicher optimaler Bereich [Cha99] erreicht wird. In den durchgeführten Untersuchungen wurden diese Randbedingungen erfüllt.

### 3.3 Modellsubstanzen

Die Modellverbindungen wurden nach folgenden Kriterien ausgewählt:

1. nachweisbar mittels Ionenchromatographie
2. relativ inert gegenüber Ozon
3. gute Löslichkeit in Wasser
4. geringer Dampfdruck
5. relativ einfacher oxidativer Abbau möglichst ohne stabile Zwischenstufen
6. praktische Relevanz

Danach waren Dichloressigsäure (DCA) sowie Oxalsäure (OS) am besten geeignet.

Anfangs wurde zwar noch probiert, mit spektroskopisch einfach nachzuweisenden Farbstoffen wie AO7, Methylenblau, Rhodamin B die Versuchsanordnung unter den Bedingungen einer photokatalytischen Oxidation **ohne** Ozon einzufahren. Jedoch waren all diese Versuche nicht zielführend, da der photokatalytische Umsatz durch einen inakzeptabel hohen photolytischen Abbau gestört wurde.

#### 3.3.1 Dichloressigsäure

DCA diente bereits vielfach als Modellverbindung für photokatalytische Untersuchungen (z. B. [Ba02, Li97]) und es existieren bereits Überlegungen, sie als genormte Testverbindung für photokatalytisch aktive Beschichtungen zu nutzen [Ba06]. Mit den im vorliegenden Projekt gewählten Bedingungen der Kombination TiO<sub>2</sub>/UVA/O<sub>3</sub> lagen bisher keine Erfahrungen aus der Literatur vor.

DCA wurde in Konzentrationen von 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup> eingesetzt.

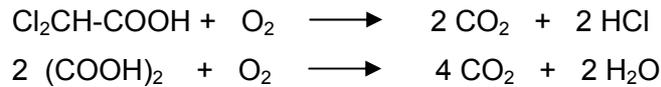
#### 3.3.2 Oxalsäure

OS wurde ebenso wie DCA häufig als Modellverbindung eingesetzt und es wurde im Unterschied zu DCA bereits mit der Kombination TiO<sub>2</sub>/UVA/O<sub>3</sub> untersucht (z. B. [Ma06]). Allerdings beschränkten sich diese Arbeiten nur auf Suspensionen von TiO<sub>2</sub>.

Nachstehend wurde OS in Konzentrationen von 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup> verwendet.

### 3.4 Analytik von Dichloressigsäure und Oxalsäure

Der oxidative Abbau der beiden Modellverbindungen gehorcht folgender Stöchiometrie:



Bei beiden bilden sich keine stabilen Zwischenstufen. Darüber hinaus sollten aus einem Mol DCA zwei Mole HCl entstehen.

Mit Hilfe der Ionenchromatographie wurde die Abnahme der entsprechenden Säureanionen der DCA sowie OS und zusätzlich bei DCA die Zunahme der Cl<sup>-</sup>-Ionen bestimmt (überwiegend Fremdleistung Zentrale Analytik, BTU).

### 3.5 Photoreaktoren

Der Planarreaktor wurde gebaut, um erst einmal mit möglichst geringem Aufwand Arbeitsbedingungen mit einem fixierten TiO<sub>2</sub>-Photokatalysator zu finden, unter denen Ozonzusätze am besten die Abbaugeschwindigkeit des Modellschadstoffes erhöhen. Darauf fußend wurde in Gestalt eines Dreiphasenfallfilmreaktors der Maßstab vergrößert und vor allem ein großer Wert des Verhältnisses Oberfläche/Fallfilmvolumen erhalten, der speziell den Stofftransport des Ozons aus der Gas- in die Flüssigkeitsphase begünstigt. Zugleich wird mit der coaxialen Anordnung der Bestrahlungsquelle die Strahlungsenergie sehr effektiv ausgenutzt.

#### 3.5.1 Planarreaktor

Der Bau des Planarreaktors orientierte sich an Vorgaben der Norm [ISO06]. Insbesondere wurde daraus die geometrische Anordnung bzw. Dimensionierung des Photoreaktors abgeleitet (s. Abb. 4).

#### 3.5.1 Planarreaktor

Der Bau des Planarreaktors orientierte sich an Vorgaben der Norm [ISO06]. Insbesondere wurde daraus die geometrische Anordnung bzw. Dimensionierung des Photoreaktors abgeleitet (s. Abb. 4).

Abb. 4 Planarer Photoreaktor: schräg gestellter Trog mit Fenster und Verschraubung, ohne Strahler



Der Photoreaktor stellt einen Trog dar, der Testproben mit einer Breite von 50 mm und einer Länge bis zu 300 mm aufnehmen kann, deren Oberfläche parallel und 5 mm entfernt zum optischen Fenster verläuft. Durch entsprechende Unterlagen kann die Dicke der dazwischen befindlichen Flüssigkeitsschicht variiert werden. Als Material für das optische Fenster wurde das in Tab. 1 charakterisierte Plexiglas eingesetzt, nachdem sich Borofloat 3.3 wegen seiner Bruchempfindlichkeit und schlechteren Bearbeitbarkeit nicht bewährt hatte. Der Reaktortrog war aus einem massiven Stück Plexiglas herausgefräst worden. Die Schlauchanschlüsse (Swagelok®) bestanden aus Edelstahl oder Teflon, die Dichtungen aus Fluorelastomer (Viton). Letztere wurden zusätzlich noch mit Teflengewindedichtungsband geschützt.

Als UVA-Bestrahlungsquelle diente der als Leuchtstoffröhre ausgebildete Strahler von NARVA Typ: LT 30W/009 UV, Durchmesser 26 mm, Länge 895 mm. Seine Strahlungscharakteristik gemäß Hersteller folgt aus Abb. 5.

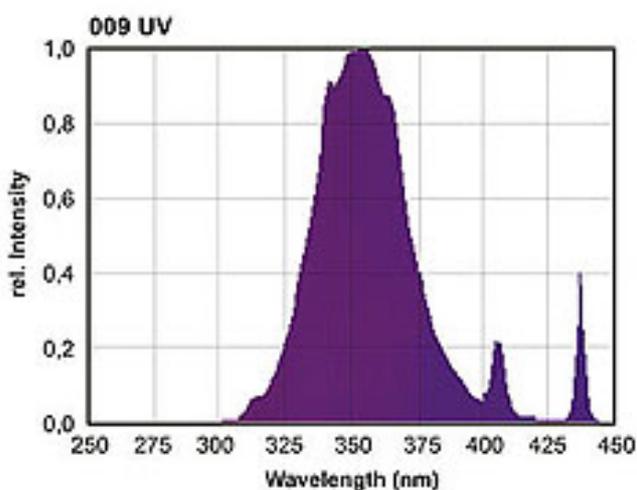


Abb. 5 UVA-Strahlercharakteristik gemäß Hersteller (NARVA Lichtquellen GmbH + Co. KG) Typ: LT 30W/009 UV

Die Entfernung von der Bestrahlungsquelle bis zum optischen Fenster wurde stets konstant gehalten und betrug 20 mm.

Das Schema der kompletten Bestrahlungsapparatur geht aus Abb. 6 hervor.

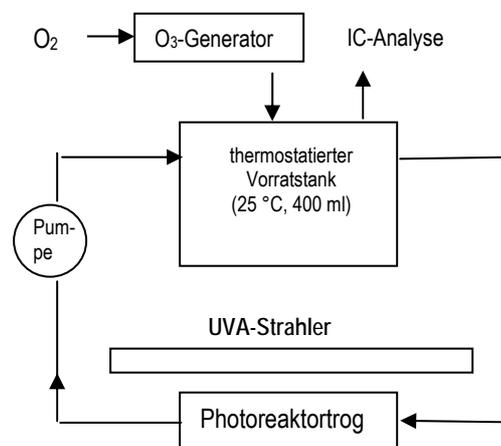
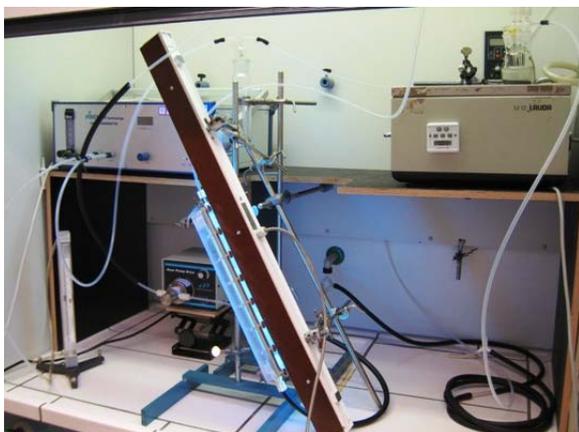


Abb. 6 Bild und Schema der vollständigen Bestrahlungsapparatur (planare Anordnung)

Im Vorratsbehälter wird die zu bestrahlende Flüssigkeit kontinuierlich mit dem ozonangereicherten reinen Sauerstoff gespült bzw. gesättigt. Die Flüssigkeit wird von der Zahnradpumpe (MICROPUMP Modell-Nr. 75211-15; Pumpenkopf 125 mit Bypass, Zahnräder/Dichtungen aus Teflon) angesaugt und im Kreis durch den Photoreaktor zurück in das Vorratsgefäß gepumpt. Die im Kreis gepumpte Lösung beläuft sich auf 400 ml und sie wird mittels Thermostat auf 25 °C gehalten. Die Pumpengeschwindigkeit kann stufenlos zwischen 50 und 3000 ml min<sup>-1</sup> variiert werden. Der Ozongenerator (Fa. Fischer, OZ 502/10) wurde mit reinem Sauerstoff betrieben. In Abhängigkeit von der Generatorleistung und der Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes lässt sich die Ozonkonzentration einstellen. Z.B. beträgt bei 30 Watt und 10 l h<sup>-1</sup> (bei 25 °C) die Ozonkonzentration im Sauerstoff 135 g m<sup>-3</sup> oder 6,2 Vol % (Angaben gemäß Hersteller; Bestätigung durch eigene übliche titrimetrische Bestimmungen: Reaktion Ozon mit Jodid, Titration des freigesetzten Jods mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung).

### 3.5.2 Dreiphasenfallfilmreaktor

In Abbildung 7 sind das Bild und das Schema des Dreiphasenfallfilmreaktors dargestellt.

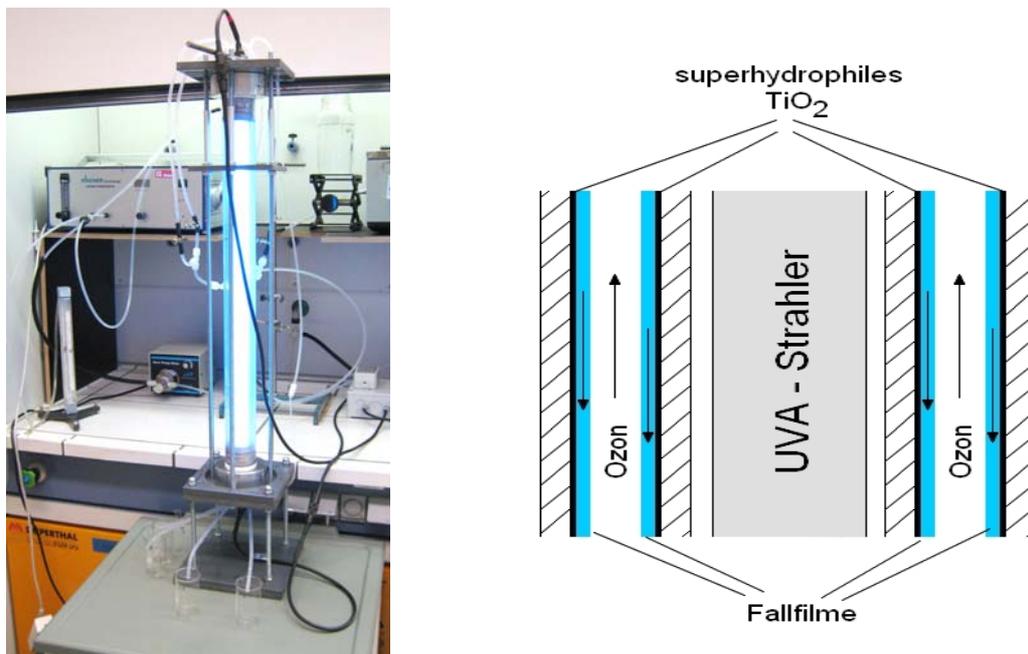


Abb. 7 Dreiphasenfallfilmreaktor sowie Schema des Querschnittes eines Rohrabschnittes (Verkapselungen siehe Anlage 1 und 2)

Aus zwei ineinander gesteckten Borofloatglasrohren mit speziellen Verkapselungen (s. Anhang A1 und A2) an den Stirnflächen entsteht ein senkrecht gehaltener zylinderförmiger Hohlmantel. Koaxial dazu ist die Bestrahlungsquelle angeordnet. Die Apparatur musste unter Berücksichtigung der vorgegebenen Maße sowie Toleranzen kommerziell verfügbarer Teile dimensioniert werden. Z. B. kamen für die beiden Borosilikatrohre nur solche mit einem Innendurchmesser von 58 mm und mit einem Außendurchmesser von 38 mm in Frage. Zudem war ihre Länge auf die des Strahlers (895 mm) sowie der angebotenen Rohrlängenstückelung (Länge der Rohlinge 1500 mm) bei geringstmöglichem Schnittverlust abzustimmen. Als weitere Einschränkung für eine thermische Behandlung von Katalysatorschichten war zu

bedenken, dass es vorerst nur möglich war, Rohre mit Längen bis 1m im Muffelofen zu erhitzen.

Die Außenfläche des inneren und die Innenfläche des äußeren Rohres tragen die abgeschiedene TiO<sub>2</sub>-Katalysatorschicht. Darauf werden von oben über eine sich verzweigende Zuführung die zu bestrahlende und als Fallfilm verlaufende Flüssigkeit und gleichzeitig von unten im Gegenstrom ozonangereicherter Sauerstoff eingeleitet. Über die untere Verkapselung (s. Anhang A2) wird schließlich die Flüssigkeit in geeigneter Weise wieder aufgefangen.

Die Fixierung des TiO<sub>2</sub> auf dem Innen- bzw. Außenrohr wurde so gesteuert, dass die beiden Schichten ca. hälftig die UVA-Strahlung absorbieren.

Noch nicht genutzt wurde die durch die Konstruktion (Anhang A1 und A2) gegebene Möglichkeit einer getrennten Behandlung zweier Flüssigkeiten. In diesem Falle könnten zwei Flüssigkeiten als Fallfilm getrennt die Apparatur passieren, d.h. auch getrennt weitergeleitet werden.

Hervorzuheben ist die Benetzung bzw. der relativ gute Verlauf der wässrigen Lösungen. Ermöglicht wird das hauptsächlich durch die photoinduzierte Superhydrophilie der bestrahlten TiO<sub>2</sub>-Schicht (z. B. [Fu00]).

Zur Ermittlung der durchschnittlichen Dicke des Fallfilmes wurden bei drei verschiedenen Pumpgeschwindigkeiten drei verschieden dicke Fallfilme erzeugt. Nach Abschalten der Pumpe wurden die nachlaufenden Flüssigkeitsmengen aufgefangen und die jeweiligen Volumina in Abhängigkeit der Pumpgeschwindigkeit aufgetragen (s. Abb. 8).

Die graphische Darstellung der Abb. 8 liefert einen Ordinatenabschnitt von 10 cm<sup>3</sup>, der einem durchflussunabhängigen Volumen entspricht und offenbar dem Anteil der Flüssigkeit zugeordnet werden muss, die bei o. g. Prozedur aus konstanten Toträumen (z. B. aus denen der Verkapselung) zwar mit herausfließt, aber nicht zum Fallfilmvolumen zählt.

Anhand der gemessenen nachlaufenden Flüssigkeit (entspricht jeweils den Fallfilmvolumina V zuzüglich 10 cm<sup>3</sup>) auf den Zylinderflächen errechnen sich nachstehend die Filmdicken ( $\delta$ ):

$$\delta = \frac{V}{(d_1+d_2) l \pi}$$

$\delta$	Fallfilmdicke
V	Fallfilmvolumen
$d_1$	Durchmesser 3,8 cm, Zylinderfläche Innenrohr
$d_2$	Durchmesser 5,8 cm, Zylinderfläche Außenrohr
l	Fallfilmlänge 70 cm

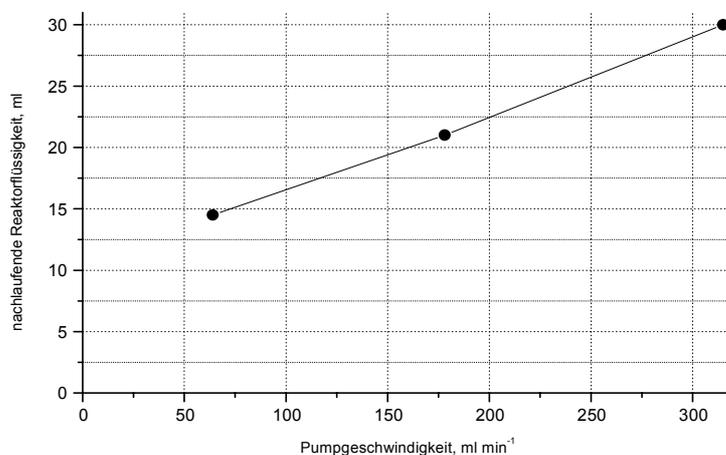


Abb. 8 nachlaufende Reaktorflüssigkeit (entspricht der Summe aus Fallfilmvolumina und ca. 10 ml) in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsdurchsatz im Dreiphasenfallfilmreaktor

Man kann mit guter Näherung sagen, dass bei den Pumpgeschwindigkeiten von 50 bis 300 ml min<sup>-1</sup> die durchschnittlichen Fallfilmdicken von 20 bis 100 µm linear zunehmen. Damit beträgt in diesem Bereich das Verhältnis von Fallfilmoberfläche zu -volumen ca. 20.000 m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup> und weist auf günstige Bedingungen hin für den Stoffaustausch sowie für die Reaktionen an den Phasengrenzen Gas/Flüssigkeit bzw. Flüssigkeit/TiO<sub>2</sub>. Relevant ist das insbesondere für Ozon.

## 4. Abbauversuche

### 4.1 Ergebnisse am Planarreaktor mit Modellverbindungen

Die Versuche wurden begonnen an Proben aus Pilkington Aktiv<sup>TM</sup>, das - wie bereits o. g. - erhältlich ist als Ergebnis eines offenbar stabilen Herstellungsprozesses und sich eignet als Referenzmuster für ein fixiertes TiO<sub>2</sub> mit reproduzierbaren photokatalytischen Eigenschaften (vgl. [Mi03]). Nach erfolgtem Nachweis des umsatzsteigernden Einflusses von Ozon wurde das Pilkington Aktiv<sup>TM</sup> substituiert durch TiO<sub>2</sub>-beschichtete Borosilikatgläser mit vorteilhaften und vielversprechenden photokatalytischen Eigenschaften. Erst danach konnte eine Anpassung für den Dreiphasenfallfilmreaktor vorgenommen werden.

Zur Charakterisierung der Katalysatorschichten wurden insbesondere folgende Parameter herangezogen und variiert:

- Konzentration von DCA und OS (10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup>)
- Bestrahlungszeit (0 bis 250 min)
- Ozonkonzentration (in Gasphase 80 bzw. 135 g m<sup>-3</sup> bei Flussraten von 10 bzw. 50 l h<sup>-1</sup> des Sauerstoffs durch den Ozongenerator)
- pH-Wert

Im Wesentlichen wurde unter Beibehaltung der geometrischen Anordnung der Versuchsanordnung die Abnahme der Konzentration von DCA und OS mit der Bestrahlungszeit verfolgt.

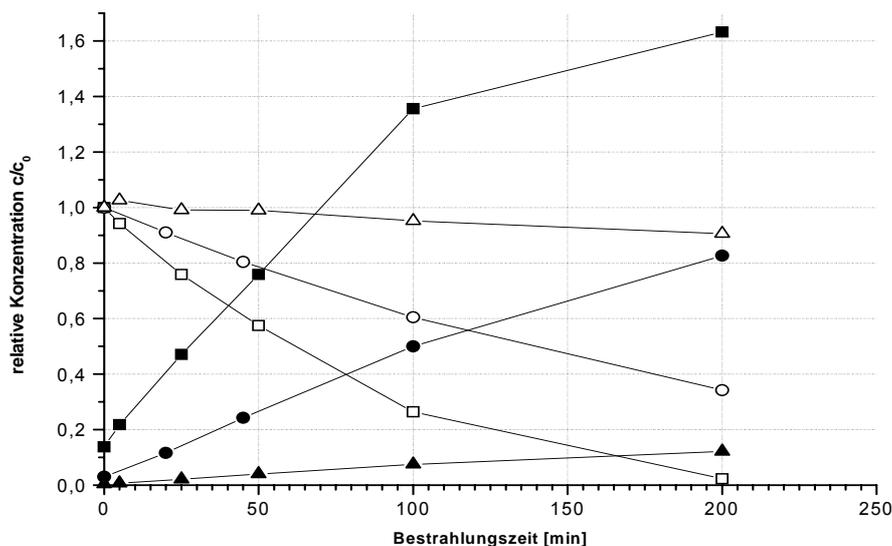


Abb. 9 Relative DCA- bzw. Chlorid-konzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei drei verschiedenen Anfangskonzentrationen: (□), (○) und (Δ) entsprechen 0,1, 1 und 10

mmol l<sup>-1</sup> DCA; simultan gebildetes Chlorid aus 0,1, 1 und 10 mmol l<sup>-1</sup> DCA entsprechen (■), (●) und (▲), photokatalytische Beschichtung: Pilkington Aktiv™

Die ersten Versuche betrafen eine mögliche Reaktion des Ozons mit DCA bzw. OS jeweils ohne Katalysator. Ozon reagiert mit beiden Verbindungen in geringem Maße, jedoch mit OS stärker als mit DCA. Dabei ist es egal, ob mit oder ohne (Dunkelreaktion) UVA-Bestrahlung gearbeitet wird. Aus diesem Grunde wurde bei den weiteren Untersuchungen in der Regel nur noch die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion des Ozons ermittelt und daran die Wirkung des Ozons in Kombination mit dem Photokatalysator gemessen.

In Abb. 9 ist der zeitliche Verlauf des Umsatzes von DCA sowie die simultane Chlorid-Bildung bei drei verschiedenen Startkonzentrationen dargestellt. Man erkennt, dass bei niedrigen DCA-Startkonzentrationen der Effekt der DCA-Abnahme am deutlichsten ausfällt<sup>1</sup>. In ähnlicher Weise wurde diese Tendenz auch bei der OS beobachtet (s. Abb.10).

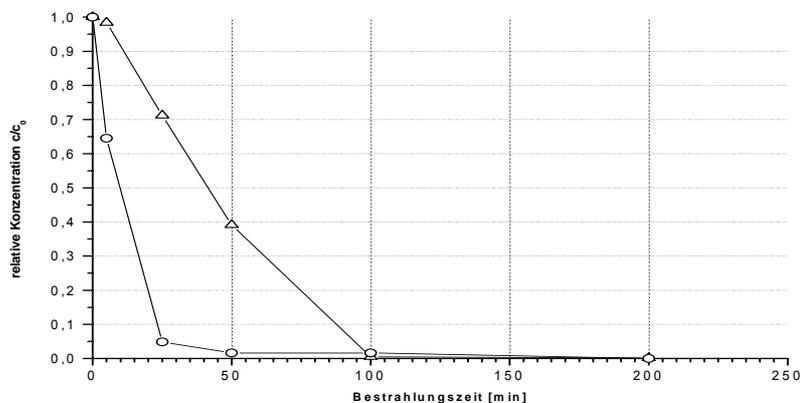
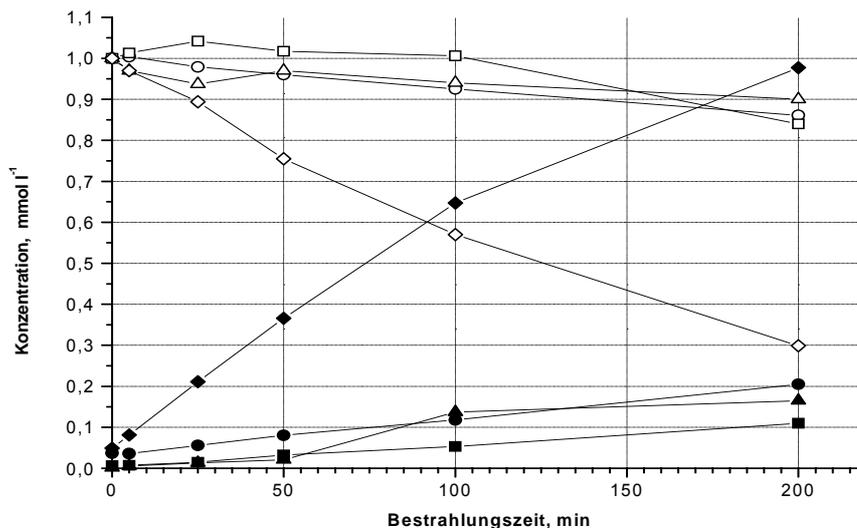


Abb. 10 Relative OS-Konzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei zwei verschiedenen Anfangskonzentrationen: (Δ) 10 mmol l<sup>-1</sup>, (○) 1 mmol l<sup>-1</sup>; photokatalytische Beschichtung Pilkington Aktiv™



<sup>1</sup> Erst bei der niedrigsten DCA-Konzentration verdoppelt sich erwartungsgemäß der Betrag des molaren Anteils des simultan gebildeten Chlorides verglichen mit dem der DCA-Abnahme. Die Ursachenklärung für diese Besonderheit (unvollständige Mineralisierung des DCA bei höheren Konzentrationen?) war nicht Gegenstand des Projektes.

Abb.11 Abnahme der DCA-Konzentration (leere Symbole) und simultane Zunahme von Chlorid (volle Symbole) mit der UVA-Bestrahlungszeit; (○) und (●), O<sub>3</sub> ohne Pilkington Aktiv™; (△) und (▲), Luft/Pilkington Aktiv™; (□) und (■), O<sub>2</sub>/Pilkington Aktiv™; (◇) und (◆), O<sub>3</sub>/Pilkington Aktiv™; Konzentration von gelöstem O<sub>3</sub>: 0,35 mmol l<sup>-1</sup>

Darüber hinaus verdeutlicht Abb. 11, dass bei einer DCA-Konzentration von 10<sup>-3</sup> mmol l<sup>-1</sup> die Kombination aus Ozon/TiO<sub>2</sub>/UVA die höchsten Umsätze liefert und die übrigen Bedingungen nur in geringerem Maße dazu beitragen.

Bemerkenswert ist der synergistische Effekt, wenn die Photokatalyse und Ozonierung gleichzeitig genutzt werden: Unter diesen Bedingungen ist die Abnahme der DCA-Konzentration mehr als 5 Mal größer als die der summierten einzelnen Beiträge der Abnahmen aus Photokatalyse und Ozonierung in Anwesenheit von UVA-Bestrahlung. In analoger Weise, aber bei 10<sup>-2</sup> mmol l<sup>-1</sup>, lassen sich die Verhältnisse bei OS beschreiben. Die für DCA bzw. OS charakteristischen Konzentrationen von 10<sup>-3</sup> bzw. 10<sup>-2</sup> mmol l<sup>-1</sup> wurden in den weiteren Untersuchungen bevorzugt vorgegeben. Werden mit diesen Randbedingungen die Dicken der bestrahlten Flüssigkeitsschicht zwischen 0,7 und 2,7 mm sowie entsprechend dazu die Umlaufgeschwindigkeit der Flüssigkeit zwischen 2 und 3 l min<sup>-1</sup> variiert, so bleiben davon die o. g. DCA- und OS-Umsatz/Zeit-Kurven annähernd unberührt.

Im Weiteren wurden unter Nutzung des Synergismus der Kombination O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UVA an folgenden photokatalytischen Beschichtungen die Umsätze von OS gemessen:

1. Standard
2. KASI-GL
3. KWG
4. LiWG
5. Ultrakat

Die Ergebnisse zu den ersten vier Beschichtungen sind in Abb. 12, die der letzten in Abb. 13 aufgeführt. In Abb. 12 diente Borosilikatglas als Beschichtungsunterlage. In Abb. 13 wurde außerdem noch NH<sub>4</sub>F/Tensid-geätztes Borosilikatglas verwendet.

In Abb. 12 verlief der Umsatz von -60 bis 0 Minuten im Dunkeln. Ab 0 Minuten wurde die Bestrahlung freigegeben, weshalb sich der Umsatz sprunghaft erhöhte. Demnach wird OS durch den einsetzenden Synergismus ca. 5 mal schneller abgebaut. Das gilt ebenso für die Plasmabeschichtungen der Abb. 13. und natürlich für Pilkington Aktiv™ (s. Abb. 10 u. 11).

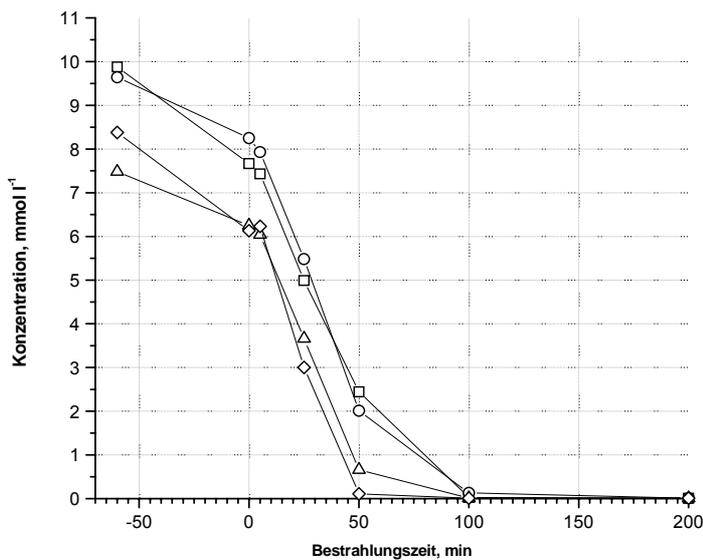


Abb. 12 Abbau von Oxalsäure mit der Zeit an P25-Beschichtungen mit verschiedenen Bindemitteln auf Borosilikatglas: (□) Standard; (○) KASI®-GL; (△) KWG; (◇) LiWG; Konzentration von gelöstem O<sub>3</sub>: 0,5 mmol l<sup>-1</sup>; UVA

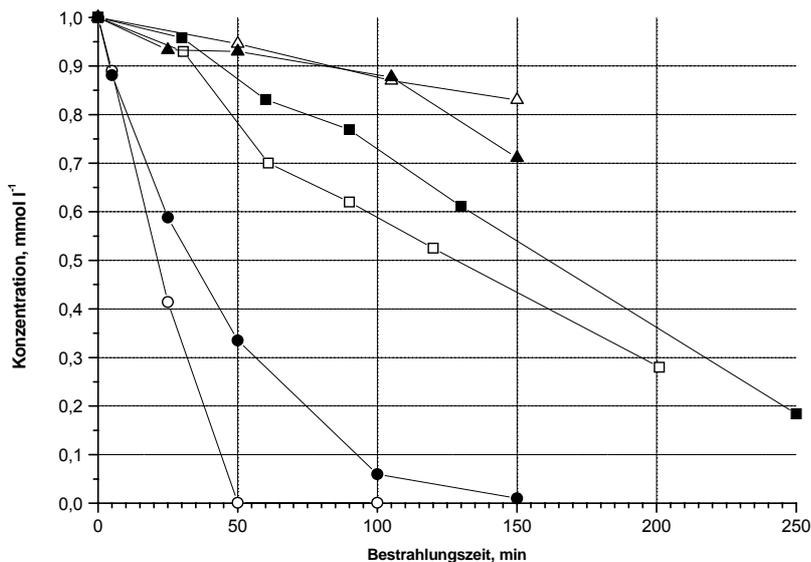


Abb. 13 Abbau von Oxalsäure mit der Zeit an Plasmabeschichtungen mit TiO<sub>2</sub> auf Borosilikatglas (gefüllte Symbole) bzw. auf NH<sub>4</sub>F/Tensid-geätztem Borosilikatglas (leere Symbole): (□) Dunkelreaktion/O<sub>3</sub>; (○) UVA/O<sub>3</sub>; (△) UVA/O<sub>2</sub>; (■) Dunkelreaktion/O<sub>3</sub>; (●) UVA/O<sub>3</sub>; (▲) UVA/O<sub>2</sub>; Konzentration von gelöstem O<sub>3</sub>: 0,5 mmol l<sup>-1</sup>

Aus den Oxidationsversuchen am Planarreaktor resultiert, dass offenbar keine gravierenden Unterschiede im photokatalytischen Verhalten der benutzten Beschichtungsvarianten bestehen. Die höchste Wisch- bzw. Kratzfestigkeit wies die Plasmabeschichtung auf, die geringste die Standardbeschichtung. Das Beschichten mit KASI®-GL war am einfachsten, da eine Temperung nur bei 80 °C notwendig war. Allerdings zeigten jene Beschichtungen unter Extrembedingungen mit Ozon Ablösungserscheinungen. Sämtliche Beschichtungen veränderten während der Arbeiten nicht ihre untersuchten photokatalytischen Eigenschaften. Mit den o. g. Beschichtungen 1., 2. und 3. wurden Laborversuche zur Langzeitstabilität durchgeführt und dabei jeweils vier Abbauzyklen von 1 mmol l<sup>-1</sup> DCA und 10 mmol l<sup>-1</sup> OS in Form

ihrer Umsatz/Zeit-Kurven nacheinander aufgenommen, was einer Betriebszeit von 50 h entsprach. Die Umsätze bzw. entsprechenden Kurvenverläufe differierten nur innerhalb des geschätzten Fehlers von 5 % ohne erkennbare Tendenzen einer Desaktivierung bzw. eines Verlustes der Haftfestigkeit. Eine weitergehende Charakterisierung des Langzeitverhalten der Photokatalysatoren blieb vorerst nachrangig.

Vor diesem Hintergrund versprach die labormäßige Bereitstellung von Schichten mit dem Bindemittel Kaliwasserglas die einfachste Lösung, weshalb diese Möglichkeit für den Dreiphasenfallfilmreaktor weiterverfolgt wurde. Eine generelle technische Anwendung ist damit noch nicht gegeben.

#### 4.2 Ergebnisse am Planarreaktor mit Realsystem

Von der Fa. KUG (Kunststoff- und Umwelttechnik GmbH, Forst) wurde für Testzwecke eine Charge von Abwasser bereitgestellt, das bei der Pyrolyse von Kunststoffabfällen anfällt (Planungsgröße: 5000 m<sup>3</sup>/Jahr). Das Abwasser kommt gefärbt und stark riechend aus der biologische Reinigungsstufe. Mit der behördlich vorgegebenen Zielstellung, die Färbung und die Geruchsbelästigung in einer 2. Reinigungsstufe zu beseitigen, bot sich an, dafür die photokatalytische Ozonierung vorzusehen.

Für einen Prinzipversuch wurde das Abwasser (CSB-Wert ca.8000) 1:1 mit Wasser verdünnt, und im Planarreaktor eingesetzt. In Abb. 14 sind Absorptionsspektren der untersuch

ten Lösungen dargestellt. Als Maß für die Abnahme der Verfärbung wurde die Extinktion bei 380 nm verfolgt (s. [NO03]). Die Versuche wurden mit den beiden Kombination O<sub>3</sub>/UVA und

O<sub>3</sub>/UVA/TiO<sub>2</sub> durchgeführt, wobei für TiO<sub>2</sub> die Muster von Pilkington Aktiv<sup>TM</sup> zum Einsatz kamen. Abb. 15 zeigt die entsprechende Abhängigkeit von der Ozonierungs- bzw. Bestrahlungszeit. Man erkennt tendenziell, dass sich die Ozonierungszeit unter zusätzlicher Verwendung eines Photokatalysator halbiert. Die Entfärbung geht dabei einher mit einer starken Reduzierung der Geruchsbelästigung. Erwähnenswert bleibt noch, dass mit der Kombination Luft/UVA/ Pilkington Aktiv<sup>TM</sup> auch bis 150 min keine Extinktionsabnahme beobachtet werden konnte.

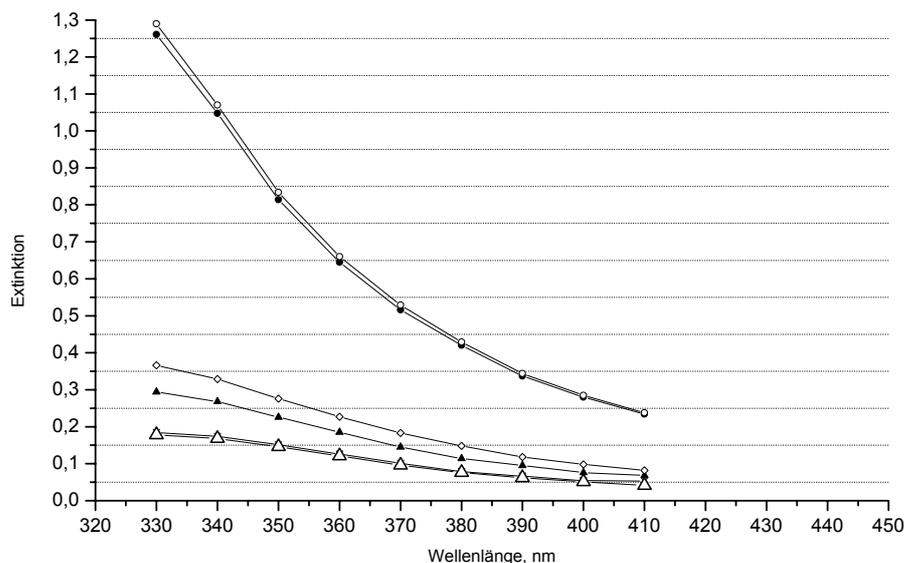


Abb.14 Absorptionskurve einer KUG-Abwassercharge: (●), (▲) und (x) mit O<sub>3</sub>/UVA bei 0, 30 und 60 min; (○), (◇) und (Δ) mit O<sub>3</sub>/UVA/ Pilkington Aktiv™ bei 0, 15 und 30 min, Konzentration von gelöstem O<sub>3</sub>: 25 mg l<sup>-1</sup>

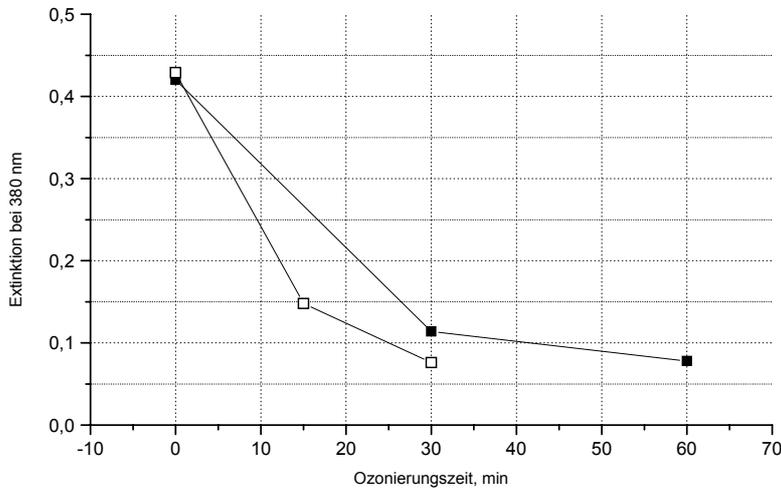


Abb. 15 KUG-Abwassercharge: Extinktionsabnahme ( $\lambda=380$  nm) mit der Ozonierungszeit; (■) O<sub>3</sub>/UVA, (□) O<sub>3</sub>/UVA/ Pilkington Aktiv™; Konzentration von gelöstem O<sub>3</sub>: 25 mg l<sup>-1</sup>

Die Versuche verstehen sich als Ausgangspunkt für weitergehende Arbeiten an einem Lösungsweg hinsichtlich der Reinigung des KUG-Abwassers. Generelles Ziel sollte dabei sein, die biologische Behandlung und die photokatalytische Ozonierung so aufeinander abzustimmen, dass möglichst nur ein minimaler Aufwand an photokatalytischer Ozonierung notwendig ist. Vielleicht reicht schon eine anteilige photokatalytische Ozonierung aus, um dann erneut biologisch, aber kostengünstiger zu klären.

### 4.3 Ergebnisse am Dreiphasenfallfilmreaktor

Die verwendete P25-Beschichtung mit dem Bindemittel KWG schwächte die Transmission um ca. 20 %, was auf eine Schichtdicke in der Größenordnung von 1  $\mu\text{m}$  schließen lässt. Die Bestrahlungsversuche entsprachen einem Single-Pass-Modus, d.h. die Lösungen passierten nur einmal den Reaktor. Die Konzentrationen von DCA betragen 1, 3 und 10  $\text{mmol l}^{-1}$  und die von OS 8, 16 und 32  $\text{mmol l}^{-1}$ .

Die Strömungsgeschwindigkeiten der Flüssigkeiten beliefen sich auf 100 bis 500  $\text{ml min}^{-1}$ . Damit dürften anhand der Aussagen der Abb. 8 die Fallfilmdicken bei 50 bis 150  $\mu\text{m}$  gelegen haben.

Vor Untersuchungsbeginn wurde die Bestrahlungsquelle 20 min eingebrannt, um eine stabile Leistung zu erreichen. Jene Anlaufzeit war außerdem notwendig zur Erzeugung einer superhydrophilen Oberfläche für einen guten Flüssigkeitsverlauf.

Bei den Single-Pass-Experimenten wurde mit o. g. vorgegebenen Konzentrationen und Strömungsgeschwindigkeiten gearbeitet und ein Abbau der Modellverbindungen unter den nachstehenden drei unterschiedlichen Bedingungen getestet:

1. UVA/O<sub>2</sub>
2. Dunkelreaktion mit O<sub>3</sub>
3. UVA/O<sub>3</sub>

Erwartungsgemäß sollten dabei die Ausgangskonzentrationen abnehmen und mit der Kombination UVA/O<sub>3</sub> die größte Änderung erzielt werden. Die gefundenen Werte lassen aber diesen Schluss nicht zu. Die Werte streuen in einer Breite von 10 %, ohne einen Trend erkennen zu lassen. Offenbar sind die Effekte zu gering und gehen im Messfehler der Ionenchromatographie unter. Weitergehende Versuche ließ der zeitliche Rahmen des Projektes nicht mehr zu. Für anschließende Untersuchungen außerhalb des Projektes ist der Single-Pass-Modus zu vermeiden und dafür die zu bestrahlende Flüssigkeit zirkulieren zu lassen (DCA sowie OS mit geringster Konzentration und kleinster Zirkulationsgeschwindigkeit). Erst danach ist zu entscheiden, ob mit KWG eine neue, aber dickere Beschichtung hergestellt und damit in methodischer Anlehnung z. B. an [NO96] weitergearbeitet werden sollte.

## 5. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die ökonomischen Aspekte sind vor allem unter dem Gesichtswinkel des Energieverbrauchs (Betriebskosten) zu betrachten. Im vorliegenden Falle, der photokatalytischen Ozonierung, ist zum Energieverbrauch für die Ozonerzeugung noch der für die UVA-Bestrahlung zu addieren.

Die Untersuchungen von DCA und OS im Planarreaktor hatten gezeigt, dass beide Verbindungen ca. 5 Mal schneller abgebaut werden, wenn neben der Ozonierung noch zusätzlich der Photokatalysator mit der dazugehörigen UVA-Bestrahlung wirken kann. Der Ozongenerator verbrauchte 0,030 kWh an Energie. Der Energieverbrauch der Bestrahlungsquelle lag zwar ebenso hoch (30 W UVA-Leuchtstoffröhre!), jedoch dürfte wegen ihrer ungünstigen geometrischen Anordnung bei dem verwendeten Planarreaktor (vgl. Abb. 4: Länge Bestrah-

lungsfenster entspricht nur ca. 30 % der Strahlerlänge; Ausnutzung des rotationssymmetrischen Bestrahlungsraumes ca. 20 %) die tatsächlich benötigte Energie auf ca. 5 % der von 0,030 kWh eingesetzten schrumpfen. Die dazu notwendige Konfiguration des Reaktors ließe sich mit dem Einsatz des Dreiphasenfallfilmreaktors verwirklichen, weshalb dann die Bestrahlungsenergie nur wenig ins Gewicht fallen würde. Schon allein deshalb ist es besonders vorteilhaft, den photokatalytischen Effekt bei Ozonierungsanwendungsfällen zu nutzen.

Die Kostenermittlung bei einem angenommenen Einsatz der als Dreiphasenfallfilmreaktor ausgebildeten Elementarzelle beruht auf einer Abschätzung der **Investitions-, Betriebs- und Instandhaltungskosten**, die bei der Behandlung von 5.000 m<sup>3</sup> Abwasser pro Jahr anfallen. Die Menge entspricht dem Durchsatz von ca. 100 Elementarzellen (100 Elementarzellen x 300 ml min<sup>-1</sup> x 300 Tage x 10 h ≈ 5.000 m<sup>3</sup>)

Die **Investitionskosten** umfassen sämtliche Kosten der Herstellung und der Materialien der zu montierenden Einzelteile für die Bereitstellung der Elementarzelle. Die wesentlichsten Kostenfaktoren sind: die Verkapselungen (ca. 2x300 €), Borosilikatglasrohre (ca. 2x 10 €), UVA-Strahler (3 €), Teflonschlauch, Swagelok-Verbinder, TiO<sub>2</sub>, Kaliwasserglas, Personalkosten der Beschichtung und Montage. Damit ergibt sich der Preis einer Elementarzelle von ca. 1.000 €. Mit einer geschätzten Standzeit von 5 Jahren werden für 100 Elementarzellen pro Jahr etwa **20.000 €** Kosten erzeugt.

Als **Betriebskosten** werden hauptsächlich Energiekosten für 100 Elementarzellen angesetzt (100 x 0,030 kW x 300 Tage x 10 h x 0,18 €/kWh), die ca. **2.000 €** ergeben. Für die Ozonerzeugung wird Luft genommen.

Die **Personalkosten** (Befüllung, Betreuung, Reinigung und Wartung der Anlage) beziffern sich pauschal pro Jahr **30.000 €**.

Die Gesamtkosten für die Behandlung von 5.000 m<sup>3</sup> belaufen sich folglich auf ca. **52.000 €**. Aus der Abschätzung wird die Dringlichkeit deutlich, insbesondere die Herstellungskosten zu senken, die Standzeit (Katalysator!) zu erhöhen, Automatisierungsvoraussetzungen (Auffinden geeigneter Regelparameter wie z. B. eine Korrelation zwischen Absorption und Behandlungserfolg) zu schaffen.

Im Rahmen des Projektes war es nicht möglich, die Leistungsfähigkeit des Dreiphasenfallfilmreaktors so weit zu qualifizieren, um auf dieser Basis eine detailliertere Kostenbetrachtungen vornehmen zu können.

## 6. Fazit

Es gelang, den photokatalytischen Abbauprozess der beiden Modellschadstoffe DCA und OS unter dem Einfluss von Ozon derart zu beschleunigen, dass sich der Umsatz pro Zeiteinheit etwa verfünffachte. Dieser Erhöhung liegt ein synergistischer Effekt zu Grunde, der sich darin zeigt, dass bei einer gemeinsam ablaufenden Photokatalyse und Ozonierung fünf Mal mehr umgesetzt wird als bei einer getrennten Prozessführung. Bemerkenswerterweise ist der Energieaufwand der Photokatalyse gegenüber dem der Ozonierung mit etwa 5 % fast vernachlässigbar. Eine Gültigkeit dieser Aussagen für Realsysteme muss in weiteren Experimenten erhärtet werden.

Der gebaute innovative Dreiphasenfallfilmreaktor begünstigt in erheblichem Maße den Transport der Schadstoffe, des Ozons und der Photonen zum Photokatalysator. Ermöglicht wird das vor allem durch ein sehr großes Verhältnis von Oberfläche/Volumen der behandelten Flüssigkeit infolge einer Erzeugung des Fallfilmes sowohl auf der Innenfläche des Außenrohres als auch der Außenfläche des Innenrohres. Für die Bildung und Verlauf des Fallfilmes erwies sich dabei die vom bestrahlten  $\text{TiO}_2$  ausgehende Superhydrophilie als äußerst vorteilhaft.

Es existiert noch umfassend Verbesserungspotenzial hinsichtlich der verfahrenstechnischen Eigenschaften des Dreiphasenfallfilmreaktors und speziell der Eigenschaften seiner photokatalytischen Beschichtungen. Die wesentlichsten Punkte sind nachstehend aufgeführt. Deren überwiegende Bearbeitung kommt erst in Betracht nach erfolgter Charakterisierung der Leistungsfähigkeit des Reaktors:

- kostensenkende Herstellung vereinfachter und modifizierter Verkapselungen
- Einsatz von kommerziell verfügbaren UVA-Strahlern und Borosilikatglasrohren mit einer Länge von jeweils 1,5 m
- Einsatz von Luft statt Sauerstoff bei der Erzeugung von Ozon
- Langzeitverhalten (Katalysatoraktivität, mechanische Festigkeit) von Beschichtungen vorrangig mit Bindemittel KWG
- Einsatz plasmabeschichteter Borosilikatglasrohre
- Anpassung von Reaktorparametern für einen Lösungsweg zur Reinigung des o. g. KUG-Abwassers

**Wegen einer vorgesehenen Patentanmeldung des Dreiphasenfallfilmreaktors ist vorerst eine Veröffentlichung des Berichtes auszuschließen.**

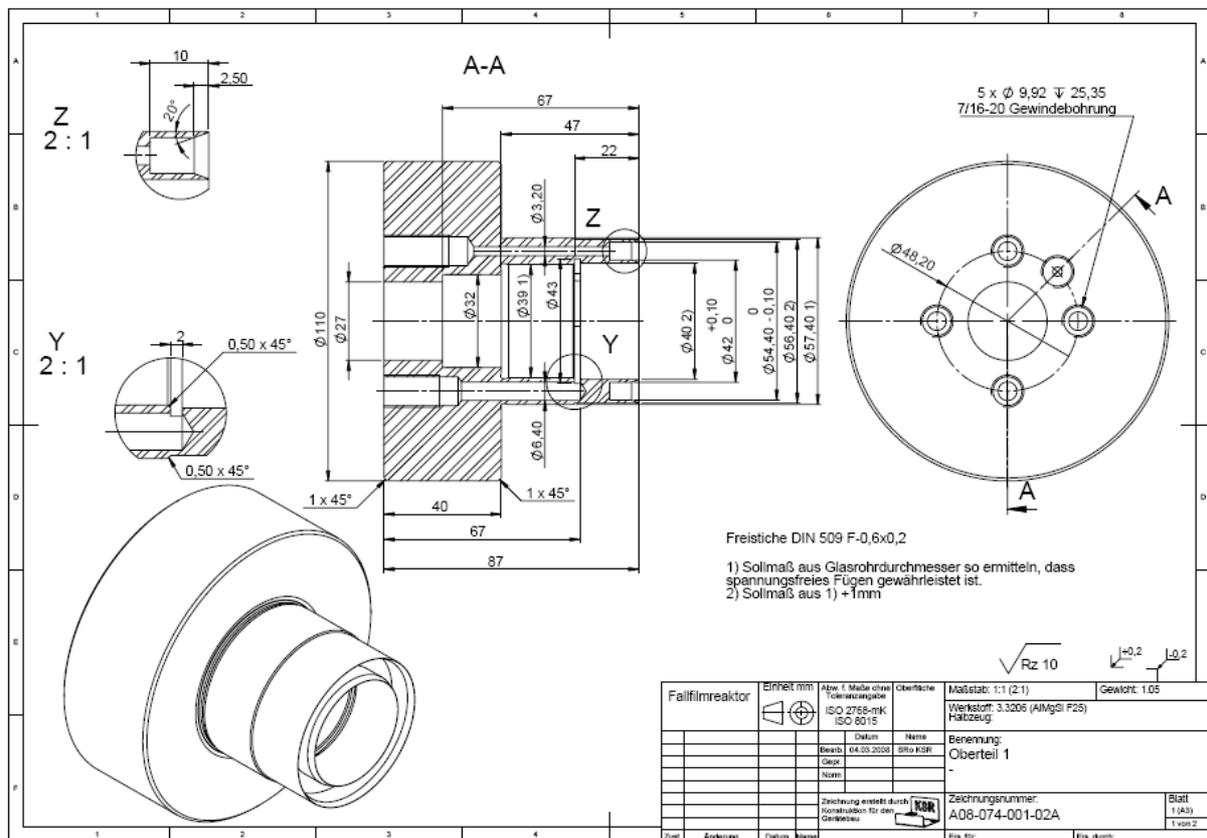
## 7. Literaturverzeichnis

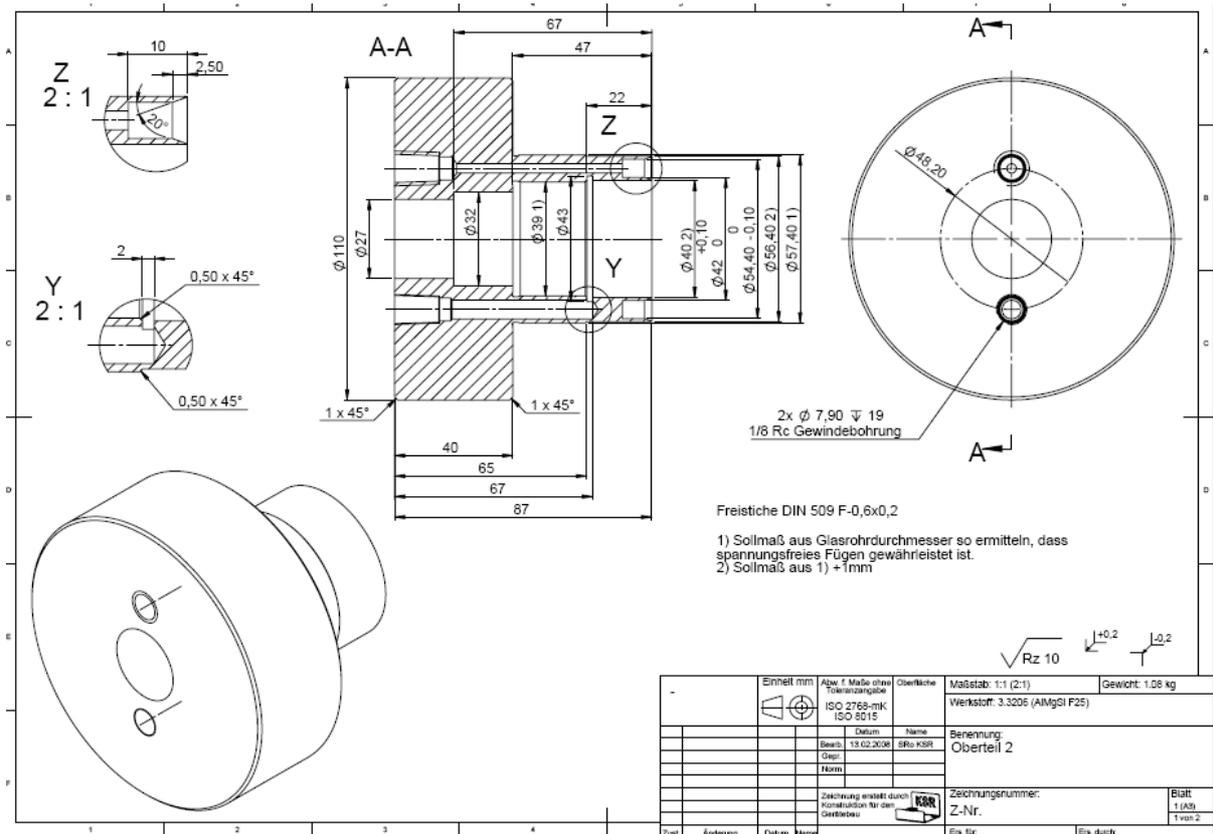
- [Ad05] ADDAMO, M., AUGUGLIARIO, V., GARCIA-LOPEZ, E., LODDO, V., MARCI, G. and PALMISANO, L.: *Oxidation of oxalate ion in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub> by photocatalysis and ozonation*, Catalysis Today 107-108 (2005) 612-618
- [Agu05] AGUSTINA, T. E., ANG, H. M., VAREEK, V. K.: *A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater*, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. **6** (2005) 264-273
- [And99] ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A. and MAROTTA, R.: *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, Catal. Today **53** (1999) 51-59
- [Aug06] AUGUGLIARO, V., LITTER, M., PALMISANO, L. and SORIA, J.: *The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance*, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. **7** (2006) 127-144
- [Ba02] BAHNEMANN, D. W., KHOLUISKAYA, DILLERT, N., R., KULAK, A. I. and KOKORIN, A. I.: *Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO<sub>2</sub> particles*, Applied Catalysis B: Environmental **36** (2002) 161-169
- [Ba06] BAHNEMANN, D. W.: *Standardization in photocatalysis: Are selfcleaning really working?* AOP 4, CUTEC-Serial Publ. No. 68 (2006) 231
- [Bo94] BOCKELMANN, D.: *Verfahren zur Fixierung von Metalloxidkatalysatorteilchen*, DE 42 37 390 C1, 1994-04-21
- [Ca04] O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller: *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry **32** (2004) 33-177
- [Ca96] CABRERA, M., ALFANO, O. and CASSANO, A.: *Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water*, J. Phys. Chem. **100** (1996) 20043-20050
- [Cha99] CHANG, H. T., WU, N.-M. and ZHU, F.: *A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO<sub>2</sub> catalyst*, Water Research **34**, (2000) 407-416

- [Che04] CHEN, D., LI, F. and RAY, A.K.: *Reactors, Kinetics, and Catalysis; Effect of mass transfer and catalyst layer thickness on photocatalytic reaction*, *AIChE Journal* **46** (2000) 1034-1045
- [De La05] DE LASA, H., SERRANO, B., SALAICES, M.: *Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer Verlag, 2005
- [Deg06] DEGUSSA-Schriftenreihe *Fine Particles*, No. 80; Sicherheitsdatenblatt (EC 1907/2006)
- [Fu00] FUJISHIMA, A, RAO, T. N. and TRYK, D. A.: *Titanium dioxide photocatalysis*, *J. Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1** (2000) 1-21
- [Gla87] GLAZE, W. H., KANG, J.-W.: *The Chemistry of Water Treatment Processes involving Ozon, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*, *Ozon Science & Engineering* **9** (1987) 335-352
- [He00] HELLER, E. et al.: *Photocatalyst-binder compositions*, USP 6093767, 2000-07-25
- [Ik03] IKETANI, K., SUN, R-D., TOHI, M., HIROTA, K., YAMAGUCHI, O.: *Sol-gel-derived TiO<sub>2</sub>/Poly(dimethylsiloxane) hybrid films and their photocatalytic activities*, *J. Phys. Chem. Solids* **64** (2003) 507-513
- [ISO06] ISO/DIS 22197-1: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical) – Test method for air purification performance of semiconducting photocatalytic materials – Part 1: Removal of nitric oxide
- [Ju05] Juyoung Jeong, Kazuhiko Sekiguchi, Wookeun Lee and Kazuhiko Sakamoto: *Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO<sub>2</sub> photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: decomposition characteristics, identification of by-products and water-soluble organic intermediates*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **169** (2005) 279-287
- [Ko00] KOPF, P., GILBERT, E., EBERLE, S. H.: *TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **136** (2000) 163-168
- [Li97] LINDNER, M.: *Optimierung der photokatalytischen Wasserreinigung mit Titan-dioxid: Festkörper- und oberflächenstruktur des Photokatalysators*, Dissert. Universität Hannover, 1997
- [Ma06] MARECI, G., ADDAMO, M., DI PAOLA, A., GARCIA-LOPEZ, E. and PALMISANO, L.: *Mechanistic aspects of oxalic acid by photocatalysis ozonation*, *AOP 4, CUTEC-Serial Publ. No. 68* (2006) 453-457
- [Mi02a] MILLS, A., Lee, S.-K.: *A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **152** (2002). 233
- [Mi02b] MILLS, A., ELLIOT, N., PARKIN, I. P., O'NEILL, S. A., CLARK, R. J.: *Novel TiO<sub>2</sub> CVD films for semiconductor photocatalysis*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1151** (2002) 171-179
- [Mi03] MILLS, A., LEPRE, A., ELLIOT, N., BHOPAL, S., PARKIN, I. P., O'NEILL, S. A.: *Characterisation of the Photocatalyst Pilkington Activ<sup>TM</sup>: a reference photocatalyst*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **160** (2003) 213-224
- [NO03] NOACK, M.: *Ausarbeitung eines Lösungsweges zur Wasserreinigung*, Abschlussbericht Inst f. Angew. Chem. Berlin-Adlershof, 2003
- [NO96] NOGUEIRA, R. F. P. and JARDIM, W. F.: *TiO<sub>2</sub>-Fixed-bed reactor for water decontamination using solar light*, *Solar Energy* **56** (1996) 471-477
- [Pa06] PASCHOALINO, M. P., KIWI, J., JARDIM, W. F.: *Gas-phase photocatalytic decontamination using polymer supported TiO<sub>2</sub>*, *Appl. Cat. B: Envir.* **68** (2006) 68-73
- [Pi00] PICHAT, P., DISDIER, C., HOANG-VAN, C., MAS, D., GOUTAILLER, G. and GAYSSE, C.: *Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis*, *Catalysis Today* **63** (2000) 363-369
- [Pi06] PICHAT, P.: *A brief overview of photocatalytic mechanisms and pathways in water*, 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, CUTEC-Ser. Publ. No. **68** (2006) 189-194

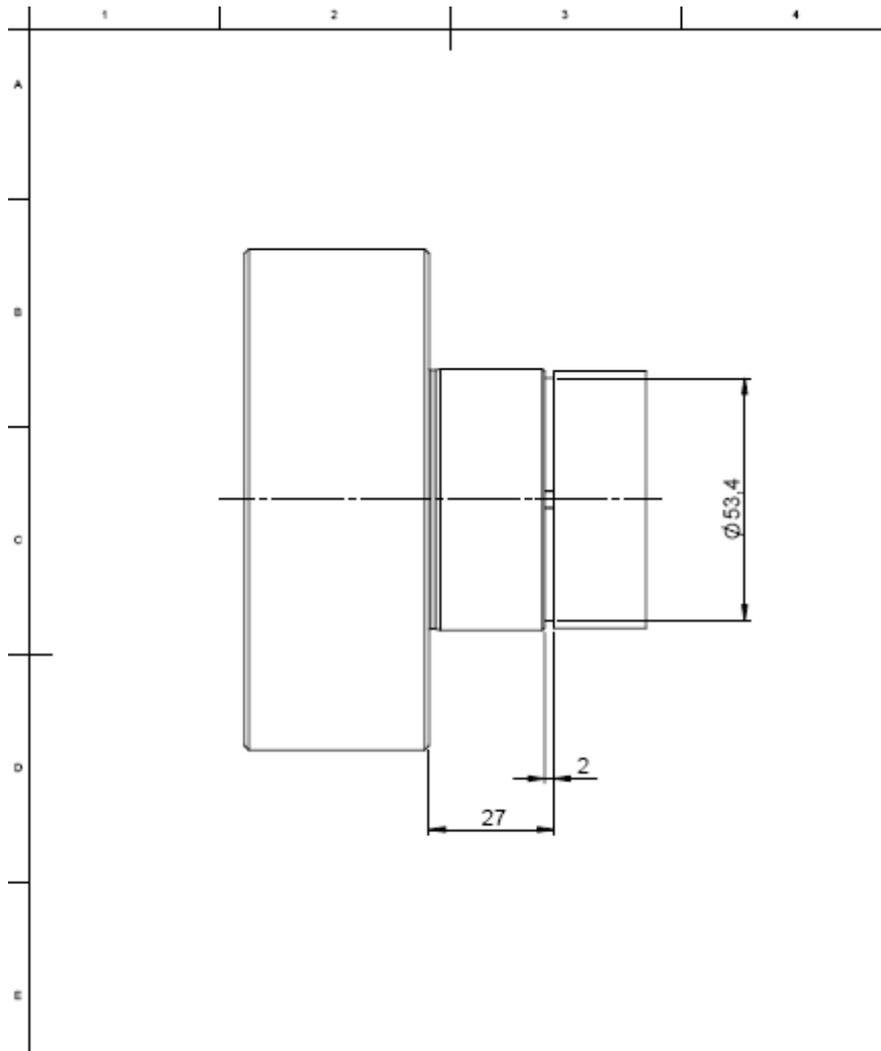
[Sca96] SCALFANI; A., HERMANN, J. M., J. Phys. Chem. 100 (1996) 13655  
 [Tur88] TURCHI, C. S., OLLIS, D.F.: *Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitations with an immobilized catalyst*, J. Phys. Chem. **92** (1988) 6852-6853  
 [Tur90] TURCHI, C. S. and OLLIS, D. F.: *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack*, J. Catal. **122** (1990) 178-192  
 [Zha03] ZHANG PENGYI LIANG FUYAN, YU GANG, CHEN QING and ZHU WAN-PENG: *A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV*, J. Photochem. Photobiol. A:Chem. **156** (2003) 189-194

8. Anhang 1 und 2 Verkapselungen





Einheit	mm	Abw. f. Maße ohne Toleranzangabe	Oberfläche	Maßstab: 1:1 (2:1)	Gewicht: 1,06 kg
		ISO 2768-mK ISO 6015		Werkstoff: 3.3205 (AlMgSi F25)	
Datum	Name		Benennung:		
08.02.2008	SFRo KSR		Oberteil 2		
Norm			Zeichnungsnummer:		
	Zeichnung erstellt durch		Z-Nr.		Blatt
	Konstruktion für den				1 von 2
Zust.	Audienz	Datum	Name	Erst für	Erst durch



Einheit mm		Abw. f. Maße ohne Toleranzangabe		Oberfläche		Maßstab: 1:1		Gewicht: 1.06 kg	
		ISO 2768-mK ISO 8015				Werkstoff: 3.3205 (AlMgSi F25)			
		Datum		Name		Benennung:			
		Bearb. 13.02.2008		BRO KBR		Oberteil 2 Option Nut außen			
		Gepr.							
		Name							
		Zeichnung erstellt durch Konstruktion für den Gestellbau				Zeichnungsnummer:		Blatt	
						Z. Nr.:		2 (A4)	
								2 von 2	
Zust.	Änderung	Datum	Name		Ers. für:		Ers. durch:		