

# Abschlussbericht

**Projekttitlel:** Fotokatalytische Ozonierung zur Abwasserreinigung (2. Phase)

**Zuwendungsgeber:** Deutsche Bundesstiftung Umwelt

**Aktenzeichen:** 24394/02 – 21/2

**Projektlaufzeit:** 26.03.2009 – 25.06.2010 (inklusive 3 Monat gesamtkostenneutrale Verlängerung)

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

**Kooperationspartner:** Brandenburgische Technische Universität Cottbus (BTU)  
KUG Kunststoff- und Umwelttechnik GmbH

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

Berlin, 16.09.2010

11/95

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



<b>Az</b>	<b>24394/02</b>	<b>Referat</b>	<b>21/2</b>	<b>Fördersumme</b>	<b>126.400 €</b>
-----------	-----------------	----------------	-------------	--------------------	------------------

**Antragstitel** Fotokatalytische Ozonierung zur Abwasserreinigung (2. Phase)

**Stichworte**

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>12 Monate</b>	<b>01.04.2009</b>	<b>31.03.2010</b>	<b>2</b>

Zwischenberichte: 26.10.2009  
Kostenneutrale Verlängerung 25.06.2010

<b>Bewilligungsempfänger</b>	<b>Sigmar Mothes Hochdrucktechnik GmbH</b>	Tel	<b>030 63925746</b>
	Volmerstr. 7 B	Fa	030 63925748
	12489 Berlin	x	
		Projektleitung	S. Mothes
		Bearbeiter	S. Wilhelm

**Kooperationspartner** KUG Kunststoff- und Umwelttechnik GmbH, Forst  
BTU Cottbus, Lehrstuhl Luftchemie und Luftreinhaltung

**Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

Die Zielstellung leitet sich von der allgemeinen weltwirtschaftlichen Entwicklung hinsichtlich einer Verknappung der Wasserressourcen ab, 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.

Vor diesem Hintergrund zielt das vorliegende Projekt auf die Optimierung von Reaktorparametern, welche die Photoreaktorgeometrie, den Photokatalysator, die Bestrahlungsquelle sowie den ozonbedingten Synergismus zwecks Erhöhung des Schadstoffumsatzes betreffen. Folglich ist der Reaktor auf homogene und heterogen photochemische Reaktionen abzustimmen unter besonderer Beachtung der Wirkung des Ozons.

**Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

1. Labormäßige Charakterisierung des Dreiphasenfallfilmreaktors (Konzentrationsvariationen des Modellschadstoffes, des Ozons, Verweilzeitverhalten: Single-Pass- sowie Rezirkulationsmodus, Optimierung der Katalysatorschichtdicken; Kaliwasserglas als Bindemittel für nanoskaliges TiO<sub>2</sub>-P25 von DEGUSSA, mechanische/chemische Behandlung der Oberfläche der Glasunterlage für eine bessere Haftvermittlung zum Katalysator; Langzeitverhalten)
2. Verbesserung des Dreiphasenfallfilmreaktors-Protoyps (Vereinfachung der Verkapselung, Verdoppelung der Länge des Reaktors)
3. Testung/Anpassung des Dreiphasenfallfilmreaktors zur Klärung eines Realabwassers (Referenzobjekt, Langzeitverhalten), Charakterisierung des Abbaus insbesondere mittels GC-MS, HPLC-MS, CSB, TOC

### **Ergebnisse und Diskussion**

Die Arbeiten knüpfen an die 1. Phase des Förderprojektes „Modulares ozongestütztes TiO<sub>2</sub>-photokatalytisches Verfahren zur Abwasserreinigung“ an.

Zur Nutzung des gefundenen Synergismus zwischen Photokatalyse und Ozonierung wurde der Photokatalysator TiO<sub>2</sub> hauptsächlich in Form des nanoskaligen TiO<sub>2</sub> (P25 von DEGUSSA) als Precursor eingesetzt und auf den UVA-durchlässigen Trägermaterialien Borosilikatglas und Plexiglas fixiert. In dem gebauten Dreiphasenfallfilmreaktor kann die Dicke des auf dem Photokatalysator erzeugten Fallfilmes über die Flüssigkeitsdosierung definiert zwischen 50 und 200 µm variiert werden, so dass sich Verhältnisse der Fallfilmoberfläche zu –volumen bis zu ca. 20.000 m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup> ergeben, die relativ groß sind und den Stofftransport speziell zur Katalysatoroberfläche in erheblichem Maße begünstigen. Insbesondere gilt das für den Transport des Ozons aus der Gasphase durch den Fallfilm sowie des Schadstoffes aus dem Fallfilm an den fixierten Katalysator. Wegen der Bestrahlung auch aus dem Trägermaterial heraus wurde die Katalysatorschichtdicke mit etwa 1 µm auf die gewünschte Bestrahlungsdichte von 1 bis 10 mW/cm<sup>2</sup> abgestimmt. Bei dieser „rückseitigen“ Katalysatorbestrahlung muss die UVA-Strahlung auf dem Weg zur Katalysatoroberfläche nicht erst den Fallfilm durchdringen, weshalb eine sonst mögliche UVA-Schwächung durch Absorption und Streuung entfällt.

Der Katalysator blieb über einen Zeitraum von 500 Stunden annähernd unverändert aktiv sowie mechanisch stabil.

Die Einsatzfähigkeit der entwickelten und aufgebauten Prototypanlage wurde anhand der Reinigung von Abwasser der Fa. KUG getestet und dabei auch nützliche Erkenntnisse zu den verwendeten Werkstoffen und der Vermeidung von Korrosion erhalten. Das Abwasser fällt bei der Pyrolyse von Kunststoffabfällen an und enthält eine Vielzahl von organischen Verbindungen, die zudem noch in wechselnden Anteilen vorkommen. Als Summenparameter liefern sie einen CSB-Wert in der Größenordnung von 2.000 mgL<sup>-1</sup>. Es gelang zwar, auch unter betriebswirtschaftlich akzeptablen Bedingungen die Schadstofffracht auf das behördlich geforderte Maß abzusenken und dabei die Färbung, die olfaktorische Belastung und Schaumbildung zu beseitigen, jedoch ließen sich nicht mehr als ca. 10 % der Schadstofffracht mit der erwünschten photokatalytischen Ozonierung reduzieren. Stattdessen dominierte hierbei eine offenbar direkte und indirekte Ozonierung. Damit wurde zugleich deutlich, dass bei der Suche weiterer Anwendungsfälle des Fallfilmreaktors für photokatalytischen Ozonierungen vor allem Wasser mit ozonresistenten Verbindungen in Frage kommen. Vor diesem Hintergrund wurden zusätzlich folgende Schadstoffe möglichst praxisnah behandelt: Methyltertiärbutylether (MTBE), Tertiäramylethylether (TAEE), Oxalsäure.

### **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Ergebnisse wurden präsentiert: LIKAT Rostock (Dr. Jähnisch), Saitama University (Dr. Sekiguchi);

2 Veröffentlichungen (Ozone and Science Engineering – akzeptiert, J. Photochem. Photobiol. A – eingereicht)

### **Fazit**

Die Vorzüge des Dreiphasenfallfilmreaktors können unter den Bedingungen einer photokatalytischen Ozonierung zum Tragen kommen, wenn ozonresistente Schadstoffe zu beseitigen sind. Entsprechende Realsysteme mit Oxygenaten sind Inhalt angelaufener Arbeiten mit der Fa. ARGUS. Weiterhin wird das Verbesserungspotentials des Reaktors mit den Firmen INNOVENT (Gasphasenabscheidungen für Katalysatorbeschichtungen), BBPT (LEDs als Bestrahlungsquellen), IUT (Kombination mit plasmagestützter in-situ Ozonerzeugung) ausgeschöpft.

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	5
Tabellenverzeichnis.....	5
1. Zusammenfassung.....	6
2. Einleitung.....	7
3. Charakterisierung des Dreiphasenfallfilmreaktors.....	10
3.1 Katalysatorfixierung.....	10
3.2 Apparateteile, Materialien.....	13
3.3 Parameter des Dreiphasenfallfilmreaktors.....	16
3.3.1 Reaktorkonstruktion (Maße und Besonderheiten).....	16
3.3.2 Stofftransporteigenschaften und Reaktionen.....	17
3.3.3 Langzeitverhalten.....	19
3.4 Analysemethoden.....	22
4. Wasserbehandlungen.....	22
4.1 Pyrolyse-Abwasser.....	22
4.2 Oxygenate.....	25
5. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	27
6. Fazit.....	28
7. Literaturverzeichnis.....	29
8. Anhang.....	31

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Vergleich der Transmissionen kommerziell verfügbarer Borosilikatgläser (Produktinformation EMATAG AG).....	10
Abb. 2	Transmission von PLEXIGLAS® 7H, Wanddicke 3 mm (Produktinformation Röhm/DEGUSSA).....	11
Abb. 3a	Schema der Elementareinheit zur Abwasserbehandlung.....	13
Abb. 3b	Schema des Dreiphasenfallfilmreaktors mit koax. UVA-Bestrahlungsquelle...14	
Abb. 4	Fallfilmdicke in Abhängigkeit von der Zulaufgeschwindigkeit des Wassers....17	
Abb. 5	Relative Strahlungsintensitäten der koaxialen UVA-Strahlenquelle des Fallfilmreaktors nach Schwächung durch jodgefärbten wässrigen Fallfilm auf Innen- oder Außenrohr.....	18
Abb. 6	Ozonkonzentration am Gasauslass des Fallfilmreaktors.....	19
Abb. 7	Abnahme der normierten Oxalsäurekonzentration ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) im Fallfilmreaktor mit der Behandlungszeit.....	20
Abb. 8	Abnahme der normierten Dichloressigsäurekonzentration über der Zeit im Fallfilmreaktor.....	20
Abb. 9	Abnahme der relativen Konzentration von $1 \text{ mmol L}^{-1}$ Dichloressigsäure an 4 verschiedenen Tagen über ein Jahr nach 500 h.....	21
Abb. 10	Entfärbung von KUG-Abwasser mit der Zeit im Fallfilmreaktor und unter verschiedenen Behandlungsbedingungen.....	23
Abb. 11	Normierte CSB-Werte ( $\text{CSB}_0=2.200 \text{ mg L}^{-1}$ ) von KUG-Abwasser in Abhängigkeit von der Behandlungszeit und Behandlungsmethode.....	24
Abb. 12	Ozon-output in Abhängigkeit von der Behandlungszeit von KUG-Abwasser im Fallfilmreaktor.....	24
Abb. 13	Photokatalytische Oxidation des KUG-Abwassers im Fallfilmreaktor in Abhängigkeit von der Behandlungszeit und pH-Wert.....	25
Abb. 14	Inhibierung der photokatalytischen Oxidation von Indigo ( $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) durch Phosphat im Planarreaktor.....	26
Abb. 15	Abnahme der TAEE-Konzentration ( $C_0=1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Behandlungszeit unter verschiedenen Behandlungsbedingungen.....	26

## Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Verwendete marktübliche Rohrmaterialien mit den dazugehörigen Durchmessern.....	13
Tab. 2	Details verwendeter Komponenten/Teile der Elementareinheit.....	15

## 1. Zusammenfassung

Die nachstehend beschriebenen Arbeiten knüpfen an die 1. Phase des Förderprojektes mit seinem Bericht „Modulares ozongestütztes TiO<sub>2</sub>-photokatalytisches Verfahren zur Abwasserreinigung“ [MMM08] an.

Zur Nutzung des gefundenen Synergismus zwischen Photokatalyse und Ozonierung wurde der Photokatalysator TiO<sub>2</sub> hauptsächlich in Form des nanoskaligen TiO<sub>2</sub> (P25 von DEGUSSA) als Precursor eingesetzt und auf den UVA-durchlässigen Trägermaterialien Borosilikatglas und Plexiglas fixiert. In dem gebauten Dreiphasenfallfilmreaktor kann die Dicke des auf dem Photokatalysator erzeugten Fallfilmes über die Flüssigkeitsdosierung definiert zwischen 50 und 200 µm variiert werden, so dass sich Verhältnisse der Fallfilmoberfläche zu –volumen bis zu ca. 20.000 m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup> ergeben, die relativ groß sind und den Stofftransport speziell zur Katalysatoroberfläche in erheblichem Maße begünstigen. Insbesondere gilt das für den Transport des Ozons aus der Gasphase durch den Fallfilm sowie des Schadstoffes aus dem Fallfilm an den fixierten Katalysator. Wegen der Bestrahlung auch aus dem Trägermaterial heraus wurde die Katalysatorschichtdicke mit etwa 1 µm auf die gewünschte Bestrahlungsdichte von 1 bis 10 mW/cm<sup>2</sup> abgestimmt. Bei dieser „rückseitigen“ Katalysatorbestrahlung muss die UVA-Strahlung auf dem Weg zur Katalysatoroberfläche nicht erst den Fallfilm durchdringen, weshalb eine sonst mögliche UVA-Schwächung durch Absorption und Streuung entfällt.

Der Katalysator blieb über einen Zeitraum von 500 Stunden annähernd unverändert aktiv sowie mechanisch stabil.

Die Einsatzfähigkeit der entwickelten und aufgebauten Prototypanlage wurde anhand der Reinigung von Abwasser der Fa. KUG getestet und dabei auch nützliche Erkenntnisse zu den verwendeten Werkstoffen und der Vermeidung von Korrosion erhalten. Das Abwasser fällt bei der Pyrolyse von Kunststoffabfällen an und enthält eine Vielzahl von organischen Verbindungen, die zudem noch in wechselnden Anteilen vorkommen. Als Summenparameter liefern sie einen CSB-Wert in der Größenordnung von 2.000 mgL<sup>-1</sup>. Es gelang auch unter betriebswirtschaftlich akzeptablen Bedingungen zwar die Schadstofffracht auf das behördlich geforderte Maß abzusenken und dabei die Färbung, die olfaktorische Belastung und Schaumbildung zu beseitigen, jedoch ließen sich nicht mehr als ca. 10 % der Schadstofffracht mit der erwünschten **photokatalytischen Ozonierung** reduzieren. Stattdessen dominierte hierbei eine offenbar direkte und indirekte Ozonierung. Damit wurde zugleich deutlich, dass bei der Suche weiterer Anwendungsfälle des Fallfilmreaktors für photokatalytischen Ozonierungen vor allem Wasser mit **ozonresistenten** Verbindungen in Frage kommen. Vor diesem Hintergrund wurden zusätzlich folgende Schadstoffe möglichst praxisnah behandelt: Methyltertiärbutylether (MTBE), Tertiäramylethylether (TAEE), Oxalsäure (zur Bedeutung derartiger Verbindungen s. [StBGML08, Li97, MAPG-LP06]).

MTBE und TAEE wurden bei Startkonzentrationen von ca. 10 mgL<sup>-1</sup> bis unter 5 µgL<sup>-1</sup> abgebaut. Dazu sind weitere Versuche erforderlich.

Der Dreiphasenfallfilmreaktor hat im Leibniz-Institut für Katalyse (Rostock) Interesse gefunden und soll im Zuge der stofflichen Nutzung von CO<sub>2</sub> in ein Projekt zur photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> eingehen.

Darüber hinaus ist in weitergehenden Arbeiten an der BTU vorgesehen, den Dreiphasenfallfilmreaktor so zu modifizieren, dass er gleichzeitig die wesentlichen Eigenschaften eines Ozongenerators aufweist und plasmagestützt in-situ Ozon erzeugen

kann. Derartige Überlegungen knüpfen an entsprechende aktuelle innovative Plas-mabehandlungen von Abwasser an [DM10].

## 2. Einleitung

Die Zielstellung leitet sich von der allgemeinen weltwirtschaftlichen Entwicklung hinsichtlich einer Verknappung der Wasserressourcen ab, so dass die Forderungen nach effektiven, ökonomischen und umweltschonenden Wasserbehandlungstechnologien permanent 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.

In der 1. Phase des Projektes [MMM08] fokussierten sich die Arbeiten auf die wichtigsten grundsätzlichen photochemischen Reaktionen und verfahrenstechnischen Voraussetzungen für die Nutzung der photokatalytischen Ozonierung. Nunmehr in der 2. Phase geht es insbesondere um deren Applikation. Dabei kann sich auch auf jüngste Literatúraussagen gestützt werden, deren Grundtenor gerade die vorteilhaften Bedingungen einer noch ungenutzten photokatalytischen Ozonierung enthält [Agu05, Aug06]. Mit der speziellen Kombination aus UVA/TiO<sub>2</sub>/Ozon gibt es noch keine verfahrenstechnische Apparaturen für Abwasserbehandlungen.

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 dann in Betracht, wenn eine biologische Klärung versagt bzw. Schadstoffe nicht beseitigt werden können. AOPs werden im Vergleich zu konventionellen Methoden wie Adsorption, Nassoxidation, Thermooxidation u. dgl. zu viel versprechenden Alternativen [Agu05, Aug06, Ca04, Ju05, Mi02a], wenn der jeweilige Schadstoffgehalt einen Sauerstoffbedarf unter 5 gL<sup>-1</sup> aufweist [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 danach eine biologische Behandlung zielführend anschließen zu lassen.

Zu den AOPs zählt die gewählte Kombination aus TiO<sub>2</sub>-Photokatalysator (Festbett), UVA-Bestrahlung und ozonangereichertem Sauerstoff. Die der heterogenen Photokatalyse zugrunde liegenden Effekte wurden vor mehr als 30 Jahren in Japan am Halbleiter TiO<sub>2</sub> entdeckt und seitdem sehr umfangreich untersucht. Die Anzahl der Publikationen generell zur TiO<sub>2</sub>-Photokatalyse hat heute mehrere Tausend erreicht [Ca04]. Die Photokatalyse mittels TiO<sub>2</sub> wird wegen ihrer Vorteile (leichte/kostengünstige Verfügbarkeit sowie chemische und photochemische Stabilität des Katalysators, Mineralisierung der Schadstoffe insbesondere zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, Durchführung bei Raumtemperatur und 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 TiO<sub>2</sub>, UV und Sauerstoff bzw. Luft.

Die im vorliegenden Projekt genutzte Kombination mit dem Schwerpunkt photokatalytische Ozonierung ist bisher in keinem Falle Grundlage eines kommerziell verfügba-

ren Verfahrens. Zu diesem Problemkreis sind zwar in den letzten Jahren einige wenige Arbeiten bekannt gewordenen, jedoch fußten sie hauptsächlich auf TiO<sub>2</sub>-Suspensionen und waren eher von akademischem Interesse geprägt (z. B. [Agu05, Aug06, Ko99]). Speziell die beobachtete umsatzsteigernde Wirkung des Ozons beim photokatalytischen 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 freien Elektronen sinkt, infolgedessen die Rekombination mit den parallel entstandenen Defektelektronen (h<sup>+</sup>) zurückgeht, die dadurch in wachsendem Maße als Oxidationsmittel zur Verfügung stehen und vermehrt OH-Radikale erzeugen [Ko00, Tur90];
- die gebildeten Ozonid-Radikale homogenkinetisch ebenfalls die OH-Radikalausbeute erhöhen [Ad05, Zha03].

Zunehmend werden die Abbaureaktionen nicht mehr nur auf solche der OH-Radikale zurückgeführt, sondern auf die offenbar in einem weit größerem Maße ablaufende direkte Oxidation durch die h<sup>+</sup>-Defektelektronen (z. B. [IFWH00]).

Vor diesem Hintergrund zielte das vorliegende Projekt auf die Optimierung von Reaktorparametern, welche die Photoreaktorgeometrie, den Photokatalysator, die Bestrahlungsquelle sowie den ozonbedingten Synergismus zwecks Erhöhung des Schadstoffumsatzes betreffen. Folglich war der Reaktor auf homogene und heterogene photochemische Reaktionen abzustimmen unter besonderer Beachtung der Wirkung des Ozons. Von letzterem leitete sich die Hauptzielsetzung ab: Nutzung des Synergismus mit einem **fixierten** Katalysator und Testung an einem Realsystem. Darüber hinaus waren zur vereinfachten Erfassung der Komplexität der Einflussgrößen des Schadstoffumsatzes im Dreiphasenfallfilmreaktor und zwecks verallgemeinerungsfähiger Ergebnisse geeignete Modellschubstanzen auszuwählen [Pi06].

Der Reaktor sollte nach Möglichkeit einfach, robust und energieeffizient sein und kontinuierlich als Elementareinheit betrieben werden, mit der sich durch eine einfache Multiplikation bzw. Parallelschaltung eine gewünschte Gesamtreinigungsleistung erreichen lässt.

Mit der Immobilisierung des Photokatalysator war dessen aufwendige Filtration von vornherein ausgeschlossen. Außerdem war einer Limitierung des Stofftransportes durch eine geeignete Reaktorgeometrie entgegenzuwirken [z. B. Ch04, Tur88]: Mit dem Dreiphasenfallfilmreaktor wird durch ein großes Verhältnis von Oberfläche/Volumen des Fallfilmes ein entsprechend hoher Ozontransport aus der Gas- in die Flüssigphase realisiert. Weiterhin wird durch die radiale Anordnung der Bestrahlungsquelle und die verwendeten Materialien eine effiziente Ausnutzung der Bestrahlungsleistung gewährleistet. Eingesetzt wird eine UVA-Bestrahlungsquelle mit einer Wellenlänge von ca. 360 nm, so dass unter diesen Bedingungen TiO<sub>2</sub> die Strahlung gut absorbieren kann, ohne dass gleichzeitig Ozon durch Photolyse verloren geht.

Der Photokatalysator sollte unter weitestgehendem Erhalt seiner Aktivität dauerhaft fixiert werden und seine Schichtdicken zwischen 0,5 und 1 µm liegen. Dadurch lassen sich zwei Schichten nacheinander - jeweils rückseitig<sup>1</sup> und frontal<sup>2</sup> - annähernd

---

<sup>1</sup> Bestrahlung aus dem UVA-durchlässigen Trägermaterial heraus

<sup>2</sup> Bestrahlung geht erst durch Schicht und danach durch das Trägermaterial.



gleich intensiv bestrahlen. Diese Abschätzung folgt aus [CAC96], wonach eine kompakte TiO<sub>2</sub>-Schicht von 5 µm ca. 99 % der UVA-Strahlung absorbiert.

Grundsätzlich wurde die vom bestrahlten TiO<sub>2</sub> ausgehende lichtinduzierte Superhydrophilie [Vo09] für die Erzeugung gut spreitender wässriger Flüssigkeitsfilme genutzt.

Zusammengefasst sollte das Projekt mit folgenden Arbeitspaketen umgesetzt werden:

4. Labormäßige Charakterisierung des Dreiphasenfallfilmreaktors (Konzentrationsvariationen des Modellschadstoffes, des Ozons, Verweilzeitverhalten: Single-Pass- sowie Rezirkulationsmodus, Optimierung der Katalysatorschichtdicken; Kaliwasserglas als Bindemittel für nanoskaliges TiO<sub>2</sub>-P25 von DEGUSSA; mechanische/chemische Behandlung der Oberfläche der Glasunterlage für eine bessere Haftvermittlung zum Katalysator; Langzeitverhalten)
5. Verbesserung des Dreiphasenfallfilmreaktor-Protoyps (konstruktive Vereinfachung und Veränderung der Verkapselung zwecks Generierung eines homogenen Fallfilmes, Optimierung der Länge des Reaktors; mögliche Substitution des Katalysatorträgermaterials Borosilikatglas durch kostengünstigeres Plexiglas)
6. Testung/Anpassung des Dreiphasenfallfilmreaktors zur Klärung eines Realabwassers (Referenzobjekt, Langzeitverhalten), Charakterisierung des Abbaus insbesondere mittels GC-MS, HPLC-MS, CSB, TOC

### 3. Charakterisierung des Dreiphasenfallfilmreaktors

#### 3.1 Katalysatorfixierung

Als Photokatalysator wurde wie bereits in der 1. Phase der Projektbearbeitung [MMM08] das kommerziell verfügbare Produkt AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 von Evonik DEGUSSA GmbH eingesetzt (99,5 % TiO<sub>2</sub>, davon ca. 70 % Anatas u. 30 % Rutil, BET-Oberfläche ca. 50 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, mittlere Teilchendurchmesser 21 nm, s. [Deg06]). Photokatalytische Aktivitäten von erhaltenen TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen wurden in geringem Umfang mit denen des Glases **Pilkington Aktiv™** verglichen, das ein TiO<sub>2</sub>-beschichtetes selbstreinigendes Fensterglas ist [Mi03]. Es wurde von der Linther Glas GmbH bezogen.

Für die Beschichtung der UVA-transparenten anorganischen bzw. organischen Trägermaterialien wurden Borosilikatglas (BOROFLOAT® 3.3 von der Fa. GVB) bzw. Plexiglas (PLEXIGLAS® 7H, Röhm/DEGUSSA) verwendet, deren frequenzabhängige Transmissionen aus den Abbildungen 1 und 2 hervorgehen. Die relativ hohe UVA-Durchlässigkeit oberhalb 300 nm ist die notwendige Voraussetzung, um insbesondere aus dem Trägermaterial heraus den Katalysator – quasi von hinten - verlustarm bestrahlen zu können.

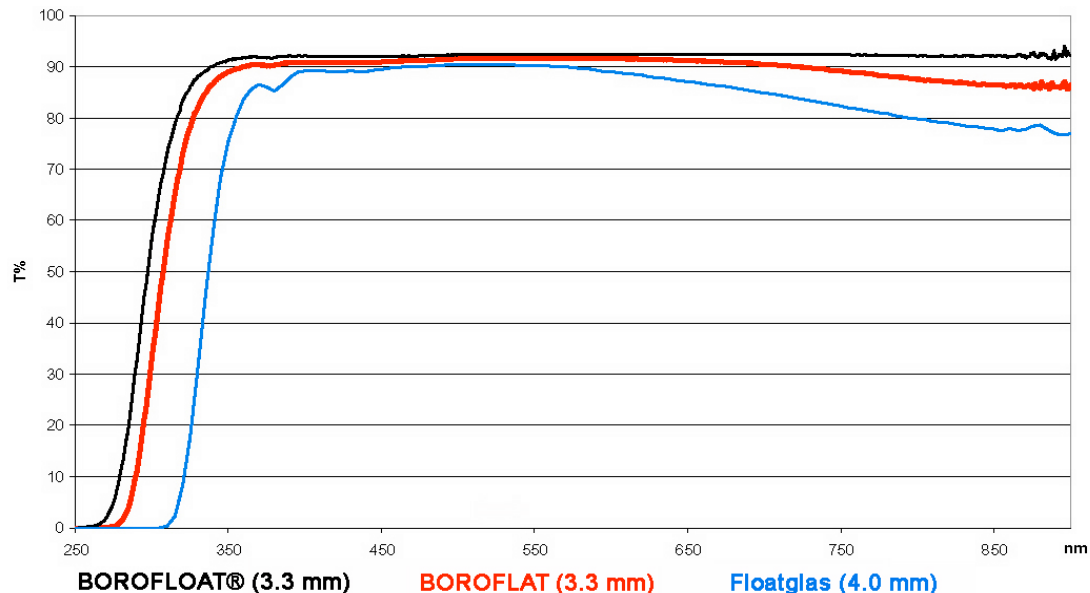


Abb. 1 Vergleich der Transmissionen kommerziell verfügbarer Borosilikatgläser (Produktinformation EMATAG AG)

Plexiglas wurde neben dem Borosilikatglas als Katalysatorträgermaterial und Konstruktionswerkstoff verwendet und getestet, da es vergleichsweise vor allem billiger, leichter zu handhaben und zu bearbeiten ist (hohe Bruchsicherheit, einfache mechanische Bearbeitung der Teile zwecks Anpassung an die Rohrverkapselung und Einhaltung vorgegebener Toleranzen). Es entfällt z. B. die beim Borosilikatglas notwendige thermische Behandlung der Rohrenden, um so im Bereich der Zuschnittflächen Mikrorisse auszuheilen und mögliche weitergehende makroskopische Rissbildungen zu vermeiden.

Zur Beschichtung von **Borosilikatglas** wurde als Bindemittel Kaliwasserglas der Fa. Kremer Pigmente GmbH & Co. KG (8 Masse-% K<sub>2</sub>O und 20 Masse-% SiO<sub>2</sub> in Wasser) eingesetzt und damit nachstehende Rezeptur entwickelt:

- TiO<sub>2</sub> (P25 DEGUSSA) 13 g
- Kaliwasserglas (Kremer) 10 g
- Wasser 500 g

Bei der Zubereitung wird das Wasserglas mit der entsprechenden Wassermenge verdünnt und nach der Einwaage des TiO<sub>2</sub> die Suspension 20 min im Ultraschallbad behandelt.

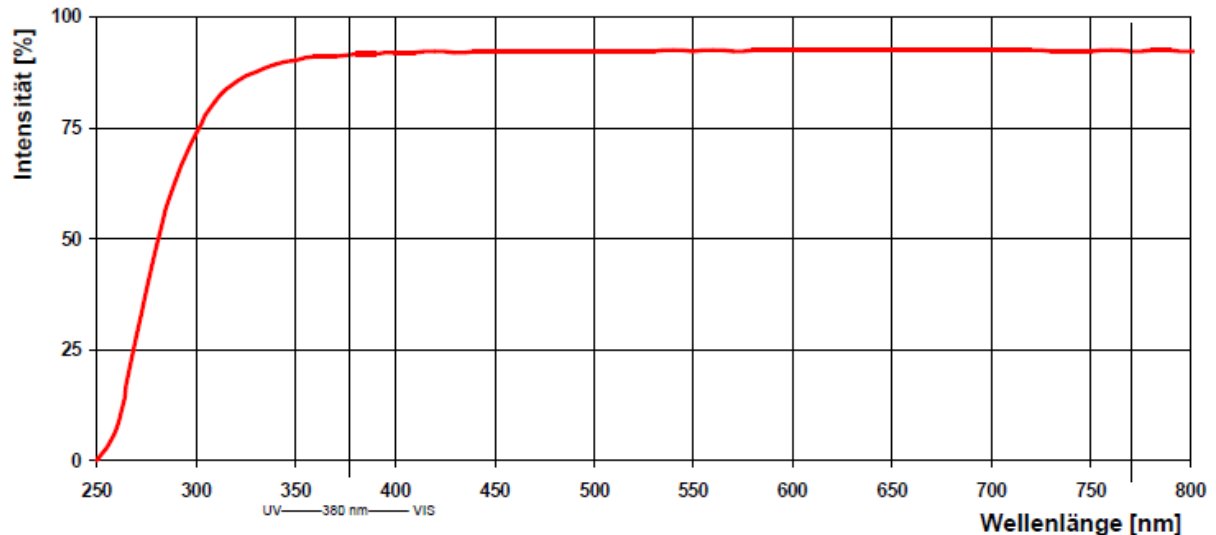


Abb. 2 Transmission von PLEXIGLAS<sup>®</sup> 7H, Wanddicke 3 mm (Produktinformation Röhm/DEGUSSA)

**Plexiglas** wird mit Hilfe des kommerziell verfügbaren Lackes KASI<sup>®</sup>-GL als Bindemittel für TiO<sub>2</sub> beschichtet. Der Lack, bestehend aus zwei separat gelieferten Komponenten K1 und K2, wurde von der Fa. KR D Coatings GmbH bezogen. Er wird angeboten speziell für Oberflächenbeschichtungen transparenter organischer Polymerer zwecks Erhöhung der Kratzfestigkeit. Hauptbestandteil ist ein thermisch aushärtbares Polysiloxan. Bewährt hat sich folgende von uns entwickelte Rezeptur:

- TiO<sub>2</sub> (P 25 DEGUSSA) 10 g
- K1 66,7 g
- K2 33,3 g
- 1-Methoxy-2-propanol 450 g

Zuerst werden TiO<sub>2</sub>, 1-Methoxy-2-propanol und K1 miteinander verrührt und 20 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Erst danach wird die Härterkomponente K2 dazugegeben und 1 h mit dem Magnetrührer vermischt. Auf das Plexiglas wird zunächst der o. g. Lack **ohne** TiO<sub>2</sub> und danach die Beschichtung **mit** TiO<sub>2</sub> aufgetragen. Dadurch wird zwischen dem Plexiglas und dem TiO<sub>2</sub> eine Distanzschicht geschaffen, die zugleich als Barriere gegen einen photokatalytischen Abbau des Plexiglases durch TiO<sub>2</sub> dienen soll. Diese Vorstellung leitet sich aus Literaturangaben ab [He00, Ik03, Pa06], wonach Polysiloxan – im vorliegenden Falle der Hauptbestandteil des Lackes - ausreichend abbauresistent sein dürfte.

Zum Ende der Laufzeit des Projektes konnte zusätzlich zu der zuvor beschriebenen Beschichtung auf Plexiglas eine neue - ebenfalls von der o. g., Fa. KR D wickelte – Beschichtung, die aber schon photokatalytisch aktiv ist (Musterlieferung: KASI<sup>®</sup>-SC auf Plexiglas), als solche getestet werden. Vorerst konnten jedoch nur planare Beschichtungen eingesetzt und mit Pilkington Aktiv<sup>TM</sup> verglichen werden (vgl. [MMM08] sowie Pkt. 3.3.2) werden. Mit dieser neuartigen Beschichtung (Aufbau der Beschichtung: 1. Schicht ca. 5 µm KASI<sup>®</sup>-GL,

2. (Deck)-Schicht KASI®-SC; Applikation für selbstreinigendes organisches Glas; zur chemischen Zusammensetzung keine Herstellerinfos möglich) stünde dann bereits ein kommerzielles Produkt zur Verfügung.

Die Durchmesser der zu beschichtenden Rohre aus Borosilikat- sowie Plexiglas gehen aus Tab. 1 hervor. Ihre Längen mussten abgestimmt werden auf die der verwendeten Bestrahlungsquelle (895 mm), der fertigungsbedingten Temperöfen (Temperung bei 80 und 450 °C für Plexiglas bzw. Borosilikatglas) sowie der Stückelung der Rohrrohlinge (1500 mm für Borosilikatglas) bei möglichst geringem Schnittverlust und betragen deshalb generell 740 mm. Die Rohre auf Basis der beiden Materialien hatten vor allem deshalb annähernd identische Maße, damit bei einem Vergleich der daraus hergestellten Reaktoren geometriebedingte Einflüsse konstant bleiben.

Zur Beschichtung werden das innere Rohr konzentrisch in das äußere gesteckt, die Stirnflächen gekapselt (s. [MMM08]) und in den zwischen den Rohren entstandenen senkrecht geführten Hohlmantel die jeweilige rezeptierte Lösung gefüllt. Über die Öffnung der oberen Kapselung wird Pressluft mit ca. 1 bar gedrückt und anschließend der Auslauf in der unteren Kapselung so kontrolliert, dass der Flüssigkeitsspiegel im Hohlmantel mit einer Geschwindigkeit von 10 cm min<sup>-1</sup> sinkt. Mit der Druckbeaufschlagung von 1 bar wird erreicht, dass

Material	Verhältnis der mm-Beträge der Rohrrinnen- und Außendurchmesser	
	inneres Rohr	äußeres Rohr
BOROFLOAT® 3.3 <sup>3</sup>	32/26	70/64
PPLEXIGLAS® 7H <sup>4</sup>	30/26	70/63

Tab. 1 Verwendete marktübliche Rohrmaterialien mit den dazugehörigen Durchmessern

demgegenüber die Änderung des auslaufbedingten hydrostatischen Druckes gering bleibt und folglich eine annähernd konstante Auslaufgeschwindigkeit erhalten wird. Letztere ist wichtig für die Erzeugung einer über die Länge des Rohres gleich bleibend dicken Beschichtung<sup>5</sup>.

Vor der Beschichtung der **Borosilikatglasrohre** werden die Oberflächen mit 5 % KOH in Ethanol 30 Minuten lang bei Raumtemperatur belassen, mit deionisiertem Wasser mehrfach gespült und schließlich unter Pressluftspülung mit einem Heißluftgebläse getrocknet. Nach dem Befüllen mit der o. g. Beschichtungslösung und dessen Auslaufen entsprechend der vorgegebenen Geschwindigkeit werden die Oberflächen mit dem Gebläse und Pressluft getrocknet. Der Beschichtungs- und Trocknungsprozess kann mehrfach wiederholt werden, um eine ausreichende Schichtdicke zu erzeugen.

Alle Beschichtungen auf anorganischen Trägermaterialien wurden abschließend eine Stunde bei 450 °C getempert. Unter diesen Bedingungen wird die eingesetzte photokatalytisch aktive TiO<sub>2</sub>-Modifikation Anatas noch nicht in die thermodynamisch stabilere Form Rutil umgewandelt (s. z. B. [Deg06, Sca96]).

Die mit dem o. g. Lack KASI®-GL auf **Plexiglas** hergestellten Beschichtungen wurden nach dem Trocknen 2 Stunden bei 80 °C gehärtet. Plexiglas bleibt dabei formstabil, da es eine Glasterperatur von 105 °C aufweist. Abschließend werden die Beschichtungen für 20 Se-

<sup>3</sup> Lieferant: GVB SOLUTIONS IN GLASS

<sup>4</sup> Lieferant für das Rohr mit der Bezeichnung „Plexiglas XT Rohr“: KTK Kunststofftechnik Vertriebs GmbH

<sup>5</sup> Bisher wird das mittels Tauchbeschichtung erreicht und die dafür notwendigen apparativen Voraussetzungen sind relativ aufwendig (z. B. [Ra98]). Unsere o. g. beschriebenen Möglichkeiten vereinfachen den Beschichtungsprozess erheblich!

kunden in 5 % KOH/Ethanol getaucht und mit Wasser gespült. Die alkalische Behandlung ist wichtig, da sie die ursprünglich stark hydrophobe in eine gut benetzbare hydrophile Oberfläche verwandelt.

Zur Kontrolle der angelieferten Trägermaterialien Borosilikat- und Plexiglas und zur Steuerung der Dicke der darauf präparierten photokatalytisch aktiven Beschichtungen wurde - ähnliche wie im Bericht zur 1. Phase beschrieben - die Vorrichtung zur Messung der UVA-Transmission genutzt [MMM08]. Die erhaltenen Ergebnisse lassen u. a. auf 1  $\mu\text{m}$  dünne  $\text{TiO}_2$ -Schichten schließen. Das ist vor allem eine Zielgröße, die sich aus [CWZ00] ableitet. In der genannten Lit. werden insbesondere der fundamentale Zusammenhang zwischen Stofftransport im Flüssigkeitsfilm, Adsorption, Diffusion, UV-Schwächung, photokatalytische Reaktion in der Katalysatorschicht betrachtet und daraus geeignete Schlussfolgerungen für optimale Katalysatoreigenschaften gezogen. Jene Modell-Simulation weist zudem darauf hin, dass sich die Katalysatoreffekte bezüglich des Abbaus organischer Substanzen nicht einfach addieren lassen bzw. zwischen ihnen kein linearer Zusammenhang besteht.

### 3.2 Apparateteile, Materialien

In Abb. 3 ist schematisch die Anordnung (Elementareinheit) der Apparateteile dargestellt, die für einen kontinuierlichen Betrieb des Dreiphasenfallfilmreaktors notwendig sind. Die einzel-

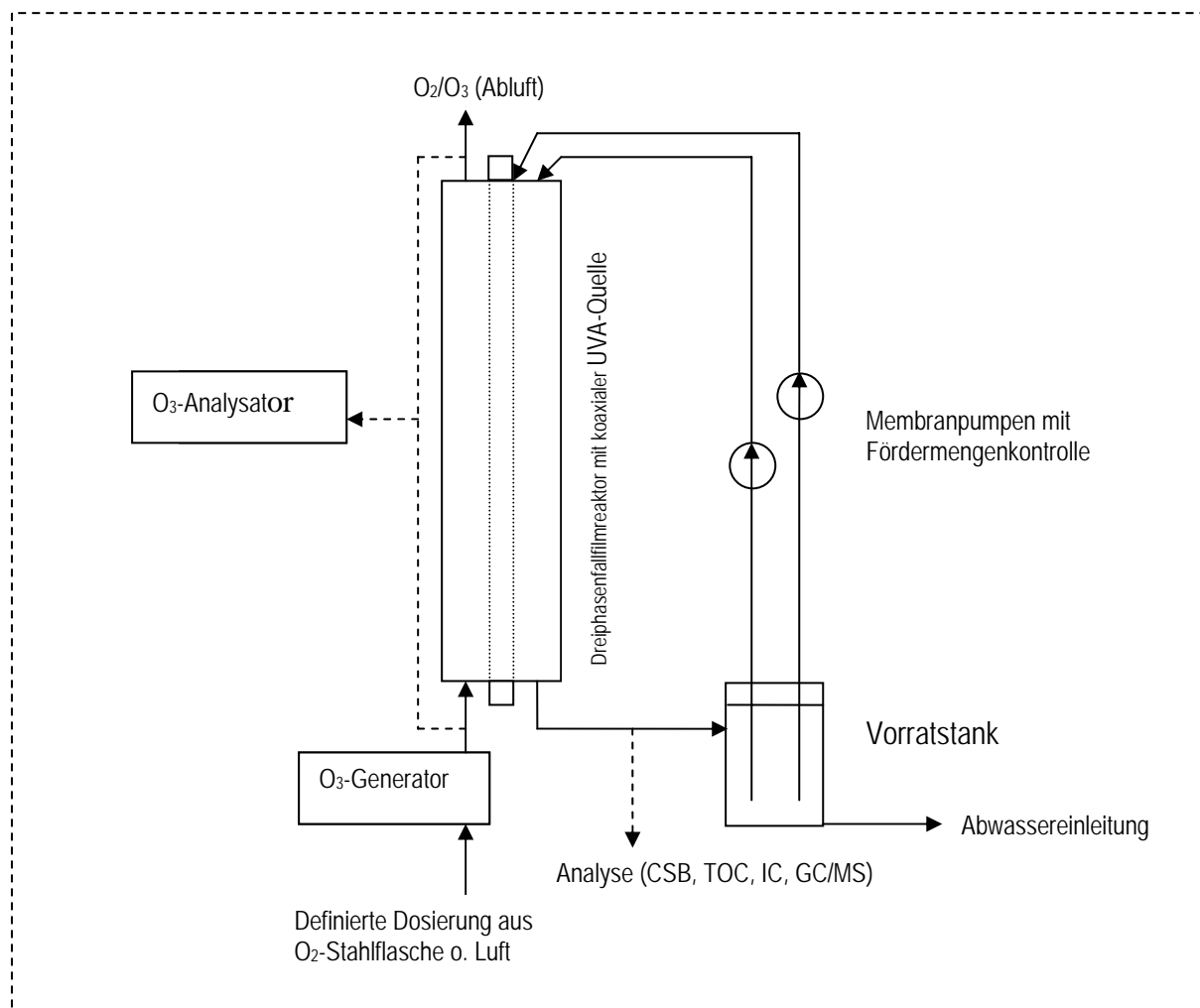


Abb. 3.a Schema der Elementareinheit zur Abwasserbehandlung

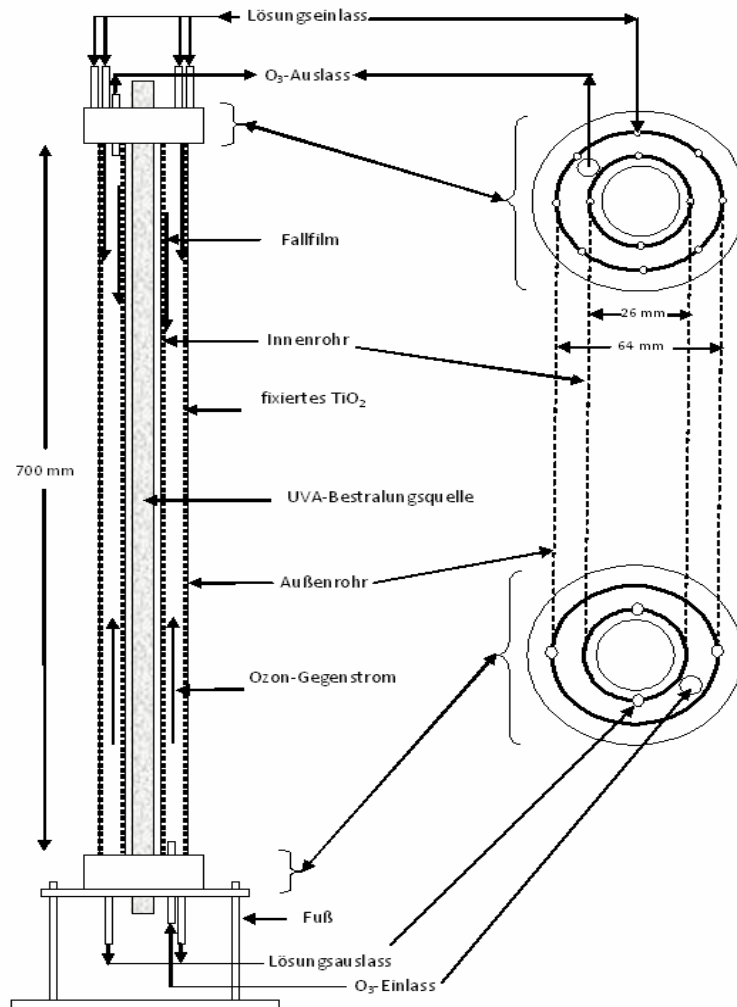


Abb. 3.b Schema des Dreiphasenfallfilmreaktors mit koaxialer UVA-Bestrahlungsquelle

nen Komponenten sind in Tab. 2 mit den dazugehörigen wesentlichen Herstellerinformationen aufgeführt. Die verwendeten Werkstoffe waren grundsätzlich ozonresistent. Für Schläuche und Dichtungen wurde Teflon eingesetzt. Das z. B. von Anbietern als ozonresistent bezeichnete Silikonmaterial bewährte sich nicht. Es verlor in einem Zeitraum von ca. 300 Stunden seine Elastizität und wurde brüchig.

Aus dem Vorratstank (s. Abb. 3) wird das zu behandelnde Wasser über jeweils eine Membranpumpe von oben auf die Außenfläche des Innenrohres bzw. die Innenfläche des Außenrohres des senkrecht positionierten Reaktors gegeben. Als Fallfilm gelangt es in die untere Verkapselung und über entsprechende Bohrungen bzw. Öffnungen wieder zurück in den Vorratstank. Ozon wird nach dem Prinzip stiller elektrischer Entladungen aus Sauerstoff (oder mit geringerer Ausbeute aus Luft) erzeugt und im Gegenstrom von unten in den Reaktor eingeleitet werden. Möglich ist auch eine Einleitung von oben, d. h. parallel zum Fallfilm (co-current). Das ist in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Abwassers und dessen notwendigen Behandlungsbedingungen zu entscheiden.

Komponenten	Hersteller	Produktbezeichnung/ - eigenschaften
Verkapselungen des Fallfilmreaktors (zur definierten Erzeugung des Fallfilms; Werkstoff: Aluminium)	Eigenentwicklung, Produzent BBPT (Gesellschaft für physikalisch-technischen Gerätebau mbH)	Maße s. Anhang 1 Bilder s. Anhang 2
UVA-Leuchtstoffröhre	NARVA, Lichtquellen GmbH + Co. KG	Typ LT 30 W/009 UV, Sockel G13  Emissionsspektrum s. 1. Bericht [MMM08],  Länge 895 mm, Durchmesser 26 mm;  Lebensdauer 5000 h, am Ende Intensitätsabnahme $\leq$ 20 %
Membranpumpen	KNF NEUBERGER GmbH	Pumpe PML7302-NF11, regelbare Förderleistung über Gleichstromtrafo bis 24 V sowie bis 200 ml/min  Mediumberührte Teile: Kopfteile PPS (Ryton: Polyphenylsulfid) Membrane PTFE Ventile FFPM (Perfluorkautschuk)
Ozongenerator	Fischer Technology GmbH	FISCHER® OZ 502/10  Luftkühlung  Arbeitskurven für O <sub>3</sub> -Erzeugung gemäß Hersteller (bis zu 150 g/m <sup>3</sup> bei 10 bis 250 Lh <sup>-1</sup> Sauerstoff oder Luft u. einer Leistung von 30-90 W)
Ozonanalysator	Anseros Klaus Nonnenmacher GmbH	Ozomat GM-RTI  Meßprinzip (kontinuierliche Messung): NDUV 253,7 nm-Photometer  Meßbereich 0,1 bis 300 gO <sub>3</sub> /Nm <sup>3</sup>
Sauerstoff (Stahlflasche)	AiR liquide	LASAL 2003: Reinheit 99,95 %

Tab. 2 Details verwendeter Komponenten/Teile der Elementareinheit

Die genauen Maße der Verkapselungen und die konstruktiven Besonderheiten der Zuführung, des Aufbringens und der gleichmäßigen Verteilung des Abwassers als Fallfilm auf die

Katalysatorbeschichtung gehen aus den Anhängen 1.1 bis 1.5 hervor. Dazugehörige photographische Darstellungen sind aus den Anhängen 2.1 bis 2.7) zu entnehmen.

### **3.3 Parameter des Dreiphasenfallfilmreaktors**

#### **3.3.1 Reaktorkonstruktion (Maße und Besonderheiten)**

Nachstehend erläuterte konstruktive Besonderheiten waren darauf ausgerichtet, einerseits kommerziell verfügbare Werkstoffe bzw. Halbzeuge vorteilhaft zu nutzen und andererseits vor allem eine mögliche Stofftransportlimitierung der notwendigen Reaktionspartner (Schadstoff, Ozon, UVA-Lichtquant,  $\text{TiO}_2$ ) zum fixierten Photokatalysator zu minimieren.

Für die Verkapselungen genügt als Werkstoff das relativ leicht bearbeitbare bzw. kostengünstige Aluminium. Die oxidativen Reaktionsbedingungen für die Wasserbehandlungen ergeben pH-Werte  $\leq 7$  und sprechen deshalb nicht gegen eine Verwendung von Aluminium.

Die benötigten UVA-transparenten Rohre aus Borosilikat- sowie Plexiglas sind marktüblich und ihre angebotenen Maße erlauben flexible Anpassungen an Länge und Durchmesser. Plexiglas (Preis weniger als ca. 1/5 dessen vom Borosilikatglas) ist günstig wegen seiner Bruchfestigkeit und seiner relativ leichten Bearbeitbarkeit. Letzteres ist wichtig: Um eine passgerechte Verbindung mit den rotationssymmetrischen Verkapselungen zu erreichen, können bei Plexiglasrohren herstellungsbedingte störende Unrundungen weit einfacher beseitigt werden.

Die notwendige UVA-Transmission von  $\geq 90\%$  speziell vom Plexiglas muss kontrolliert werden (gemäß [MMM08]), um Materialverwechselungen beim Lieferanten auszuschließen.

Der Innendurchmesser des Innenrohres wurde so gewählt, dass daran dicht die koaxial eingebrachte UVA-Bestrahlungsquelle anschloss. Während des Betriebes entsteht nur wenig Wärme, so dass unter diesen Bedingungen ein Wärmestau ausbleibt. Der Durchmesser des Außenrohres konnte nicht kleiner bemessen werden. Sein Maß ist nach unten herstellungsbedingt noch begrenzt hauptsächlich durch den Raumbedarf der in der Verkapselung eingearbeitenden Kanäle (s. Anhänge 1.1 bis 1.5).

Insbesondere in der oberen Verkapselung sind die Größen der Kanäle und Öffnungen für die Zuführung des zu behandelnden Wassers so aufeinander abgestimmt, dass die Flüssigkeit gleichmäßig auf die jeweilige Zylinderfläche gelangt. Auf die Außenfläche des Innenrohres erfolgt das über 4 Öffnungen und auf die größere Innenfläche des Außenrohres über 8 Öffnungen (s. Anlage 1.2).

Gleichzeitig ist eine Dosierung mit dem Ozon angereichertem Sauerstoff (statt Sauerstoff auch Luft) gewährleistet. Je nach vorgegebenem Arbeitsregime kann das im Gegenstrom oder parallel zum Fallfilm vor sich gehen.

Mit den bisher verwendeten Rohren und der Bestrahlungsquelle liegt die Dichte der UVA-Bestrahlungsleistung zwischen 1 und 10  $\text{mW}/\text{cm}^2$  (Messung gemäß [MMM08]) und befindet sich damit in einem Bereich, dessen Werte direkt proportional dem Umsatz des Schadstoffes pro Zeiteinheit sind (vgl. z. B. [Ay02]).

Generell besteht die Möglichkeit, relativ einfach durch Veränderungen der Durchmesser und/oder Längen der Rohre gezielt das Verhältnis der Reaktionspartner (Schadstoffe, Ozon, UVA-Lichtquanten, fixiertes  $\text{TiO}_2$ ) und damit dessen Reaktionsgeschwindigkeiten zu steuern. Z. B. wird mit einem größeren Durchmesser des Außenrohres das Gasvolumen und damit das Verhältnis von Ozon zu Schadstoff vergrößert oder durch Verlängerung der Rohre lässt sich die Verweilzeit der Schadstoffe an dem fixierten Katalysator erhöhen. Auch ist eine Einspeisung des Ozons in Intervallen denkbar und vorteilhaft, wenn das zu behandelnde Wasser dabei kurzzeitig im Kreislauf gepumpt wird. Experimentelle Tests derartiger Überlegungen sind künftigen Arbeiten vorbehalten. Im Rahmen dieses Projektes konnten nur die in Tab.2 beschriebenen Komponenten eingesetzt werden.



### 3.3.2 Stofftransporteigenschaften und Reaktionen

Im Reaktor werden die Dicke und Homogenität (möglichst konstante Filmdicke über der gesamten benetzten Zylinderfläche) des erzeugten Fallfilmes hauptsächlich von der Dosierung des Zulaufes auf die zu benetzende  $\text{TiO}_2$  beschichtete Oberfläche und dessen Superhydrophilie geprägt. Die photoinduzierte Superhydrophilie kennzeichnet als solche auch den Photokatalysator  $\text{TiO}_2$  [Vo09].

Zur Ermittlung der durchschnittlichen **Dicke** des Fallfilmes wurden bei verschiedenen vorgegebenen Zulaufgeschwindigkeiten im stationären Zustand Fallfilme erzeugt. Nach Abschalten der Pumpen wurden die jeweils nachlaufenden Flüssigkeitsmengen aufgefangen und aus dessen Volumina unter Zugrundelegung der bekannten Zylinderflächen die durchschnittlichen Fallfilmdicken berechnet (s. auch Bericht 1. Phase [MMM08]). In Abb. 4 sind die Fallfilmdicken und die dazu korrespondierenden Zulaufgeschwindigkeiten dargestellt. Demzufolge lassen sich bei Zulaufgeschwindigkeiten im Bereich von 100 bis  $400 \text{ mlmin}^{-1}$  Filmdicken zwischen 50 und  $150 \mu\text{m}$  einstellen. Aus diesen Werten ergeben sich Verhältnisse von Fallfilmoberfläche zu -volumen von ca.  $20.000 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ , die auf günstige Bedingungen für den Stoffaustausch an den Phasengrenzen Gas/Flüssigkeit und Flüssigkeit/ $\text{TiO}_2$  hinweisen. Relevant ist das speziell für Ozon.

Die **Homogenität** des erzeugten Filmes wurde geprüft. Dazu wurde die im Bericht zur 1. Phase beschriebene Vorrichtung zur Kontrolle der Dicke von  $\text{TiO}_2$ -Schichten modifiziert. Der UVA-Sensor wurde nunmehr neben dem vertikalen Fallfilmreaktor so positioniert, dass die UVA-Strahlung in verschiedenen Höhen aus einer um die Bestrahlungsquelle horizontal geführten Kreisbahn heraus gemessen werden konnte. Zusätzlich wurde mit einer jodhaltigen wässrigen Lösung bei definierter konstanter Zulaufgeschwindigkeit ein Fallfilm erzeugt und dadurch die Transmission der UVA-Strahlung geschwächt. Sie verändert sich gemäß Lambert-Beerschem Gesetz proportional zur Fallfilmdicke. Demzufolge entsprechen je nach Sensorposition die Signaländerungen lokalen Dickenänderungen. Dazu sind exemplarisch in Abb. 5 einige Messwerte dargestellt: Auf der jeweiligen Zylinderfläche des Innen- oder Außenrohres wurden nacheinander zwei verschieden dicke Fallfilme erzeugt und von vier Posi

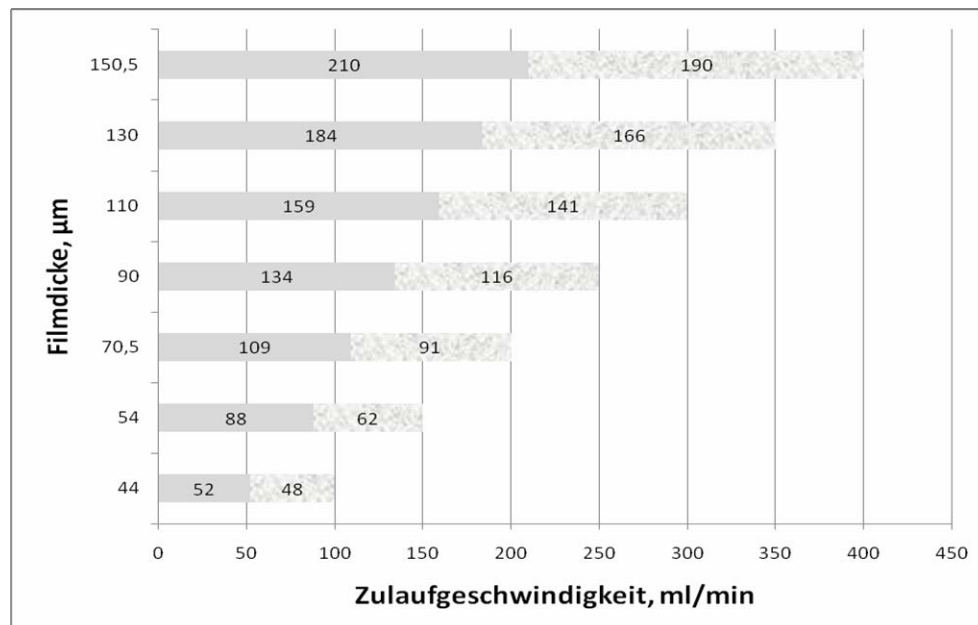


Abb. 4 Fallfilmdicke in Abhängigkeit von der Zulaufgeschwindigkeit des Wassers, links- bzw. rechtsseitige Werte in Balkengraphik sind Zulaufgeschwindigkeiten für Innenfläche des Außenrohres bzw. Außenfläche des Innenrohres des Fallfilmreaktors

tionen einer Kreisbahn um den senkrechten Reaktor die geschwächte UVA-Strahlung gemessen und als relative Einheiten aufgetragen. Aus den Werten ist auf Dickenunterschiede des Fallfilmes von ca. 10-30 % - unabhängig von der vorgegebenen Filmdicke - zu schließen. Der für die Abb. 5 geprüfte Bereich des Fallfilmes befand sich ca. 15 cm unterhalb der Öffnungen der Flüssigkeitszuführung. An tiefer gelegenen Punkten der Zylinderflächen schwankten die Filmdicken weniger als 10 %.

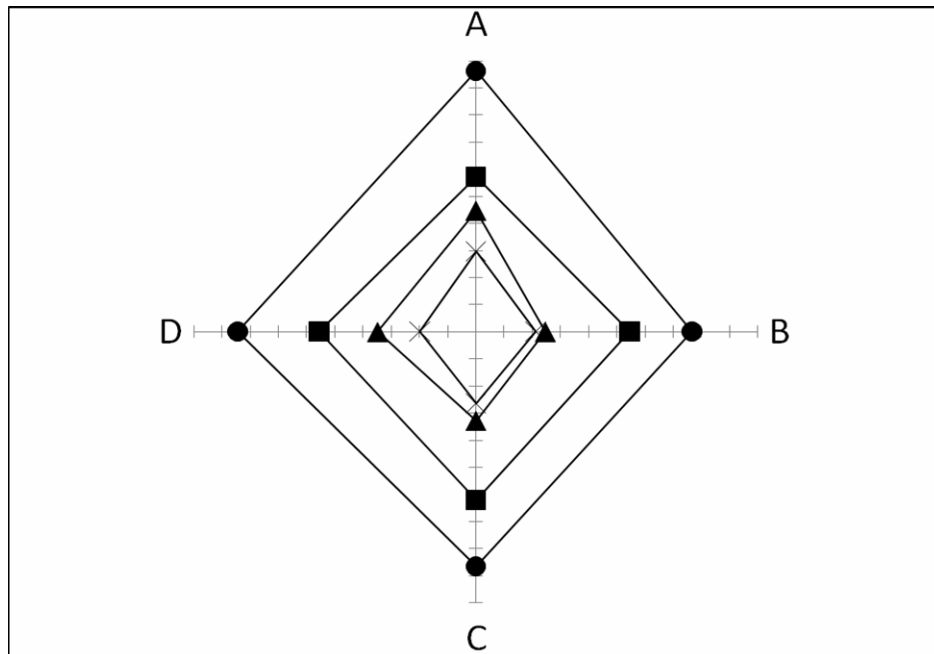


Abb. 5 Relative Strahlungsintensitäten der koaxialen UVA-Strahlenquelle des Fallfilmreaktors nach Schwächung durch jodgefärbten wässrigen Fallfilm auf Innen- oder Außenrohr: Messpositionen A bis D des UVA-Sensors nahe Strahlenquelle auf horizontaler Kreisbahn ca. 15 cm unterhalb oberer Fallfilmbegrenzung; vorgegebene durchschnittliche Fallfilmdicken: auf Innenrohr 40  $\mu\text{m}$  (x) oder 70  $\mu\text{m}$  (■), auf Außenrohr 50  $\mu\text{m}$  (▲) oder 95  $\mu\text{m}$  (●)

Bei der Wasserbehandlung im Fallfilmreaktor muss Ozon erst vom Fallfilm absorbiert werden, um ihn zu durchdringen und dann mit dem fixierten Katalysator heterogen oder in dessen Nähe in der Reaktionsschicht homogen reagieren zu können. Die chemischen Reaktionen des Schadstoffabbaus werden folglich von nur schwer kalkulierbaren Transportprozessen überlagert. Aus diesem Grunde wurde die Absorption von Ozon unter nachstehenden Randbedingungen quantifiziert: Sauerstoff wurde mit  $10 \text{ Lh}^{-1}$  durch den Ozongenerator geleitet, bei 30 Watt Ozon erzeugt und das Gasgemisch von oben (vgl. Abb. 3) parallel zum Fallfilm oder von unten als Gegenstrom eingeleitet. Gemessen wurde die Ozonkonzentration am Gasauslass des Reaktors vor allem in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Beginn oder Stop der Fallfilmerzeugung. Anhand repräsentativer Ergebnisse zeigt Abb. 6, dass unter den gegebenen Bedingungen die Ozonkonzentration nach ca. 10 Minuten Fallfilmerzeugung um 30 % abfällt und auf diesem Niveau verharrt. Umgekehrt steigt nach dem Stop des Fallfilmes in derselben Zeit die Ozonkonzentration wieder auf den Startwert. Dabei ist es relativ unerheblich, ob man den mit Ozon angereicherten Sauerstoff gegen oder mit dem Strom des Fallfilms einleitet.

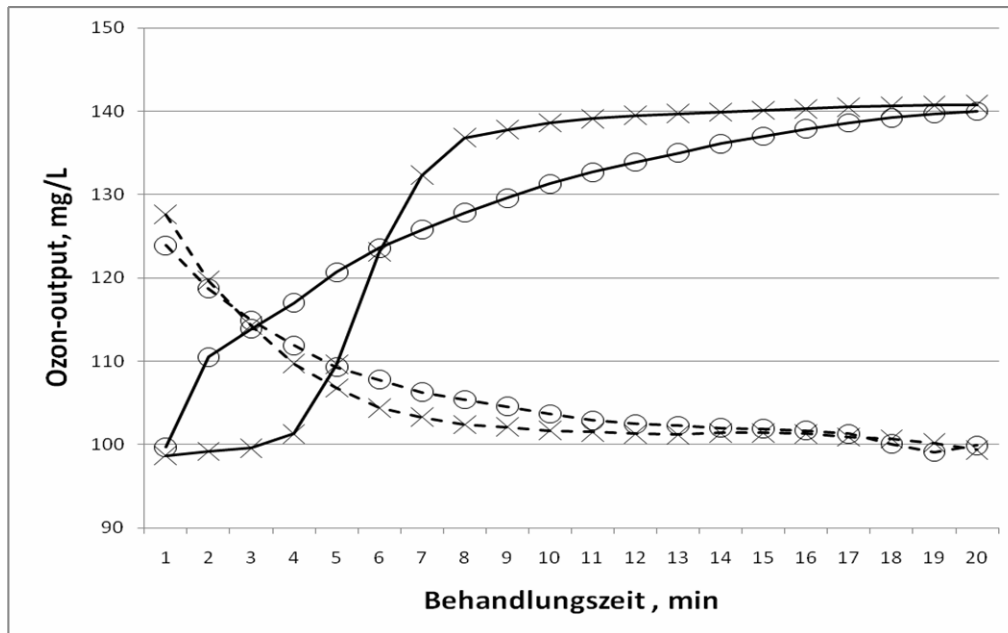


Abb. 6 Ozonkonzentration am Gasauslass des Fallfilmreaktors (single pass modus, Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit:  $10 \text{ Lh}^{-1}$ , Leistung Ozongenerator:  $30 \text{ W}$ , Strömungsgeschwindigkeit Fallfilmlösung:  $400 \text{ ml min}^{-1}$ ) nach Beginn (gestrichelte Linien) oder nach Stop (durchgehende Linien) der Fallfilmerzeugung; Gaseinleitung gegen (x) und in (O) Fallfilmrichtung

Aus den Ergebnissen resultiert eine erhebliche Ozonabsorption bzw. ein erheblicher „Wascheffekt“ des Fallfilms. Wenn also die zu behandelnde Lösung nur einmal den Reaktor passiert (single pass modus), kann ein beträchtlicher Teil des Ozons aus dem Reaktor ausgetragen werden, ohne mit dem Katalysator zu reagieren. Um auch diesen Anteil zu nutzen, sollte das zu behandelnde Wasser im Zyklus mehrfach durch den Fallfilmreaktor geleitet werden, bevor es weitergegeben wird. Ozonverluste ließen sich darüber hinaus noch senken, wenn zusätzlich – je nach Realsystem - Ozon nur in Intervallen eingeleitet wird.

Die ozonresistenten Modellverbindungen Oxalsäure und Dichloressigsäure dienten anfangs dazu, die Besonderheiten einer **photokatalytischen** Ozonierung zu zeigen. Dabei wurde noch in einem Planarreaktor mit geringen Durchsätzen gearbeitet (s. Bericht 1. Phase [MMM08]). Nunmehr wurden die Reaktionen in ähnlicher Weise, aber im Fallfilmreaktor untersucht. In Abb. 7 und 8 sind die Ergebnisse der Oxalsäure bzw. der Dichloressigsäure dargestellt. Beide Verbindungen werden am wirksamsten und übereinstimmend unter den Bedingungen einer photokatalytischen Ozonierung abgebaut. An jener Zeitabhängigkeit des Abbaus im Fallfilmreaktor wird die von ozonresistenten Schadstoffen gemessen.

### 3.3.3 Langzeitverhalten

In Fortführung der im Bericht zur 1. Phase [MMM08] genannten Ergebnisse zum Langzeitverhalten von Komponenten des Fallfilmreaktors wurden die Aussagen hinsichtlich

- Katalysator
- Katalysatorträgermaterial
- Bestrahlungsquelle

verfeinert.

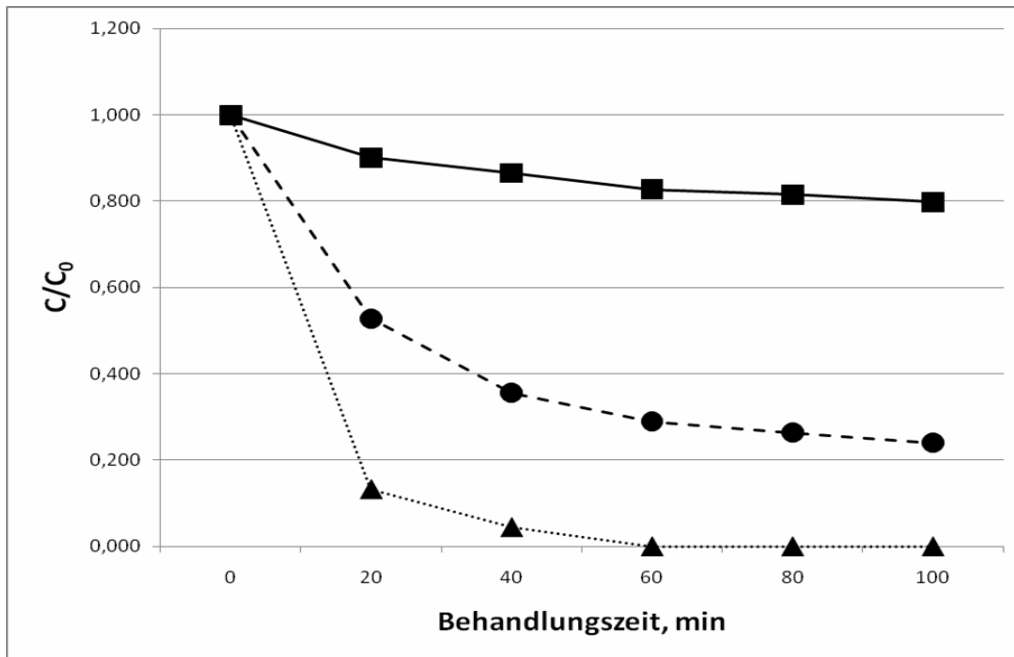


Abb.7 Abnahme der normierten Oxalsäurekonzentration ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) im Fallfilmreaktor mit der Behandlungszeit;  $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_2$  (●),  $\text{TiO}_2/\text{O}_3$  (■),  $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_3$  (▲); Behandlungsvolumina  $200 \text{ ml}$ , Umlaufgeschwindigkeit  $100 \text{ ml min}^{-1}$

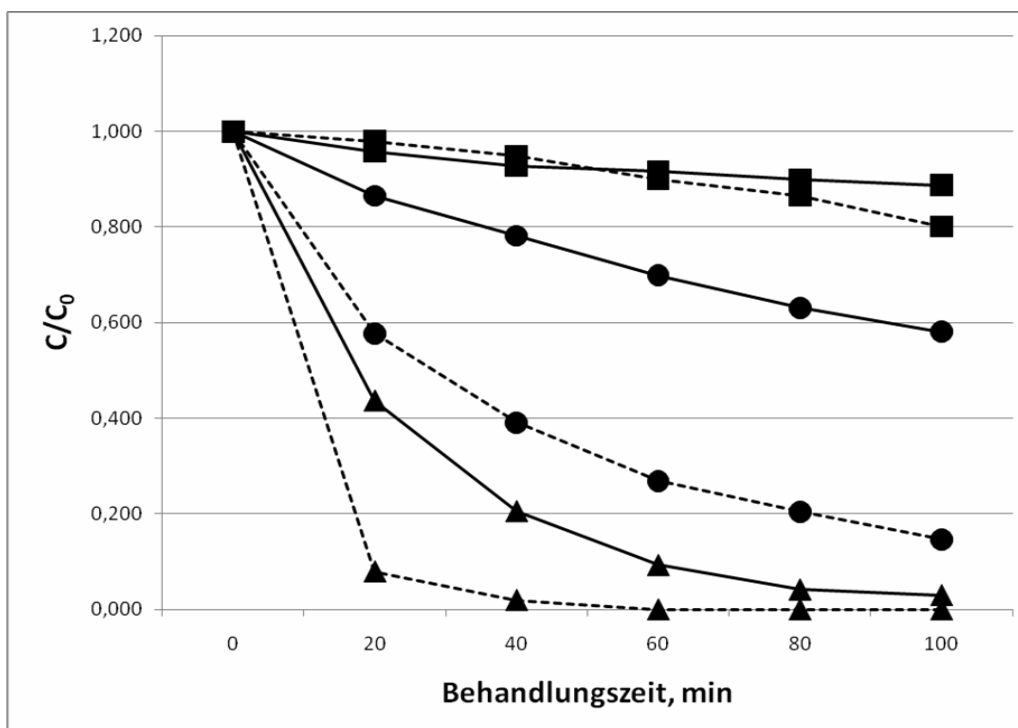


Abb. 8 Abnahme der normierten Dichloressigsäurekonzentration ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$  gestrichelte Linie,  $6 \text{ mmol L}^{-1}$  durchgehende Linie) über der Zeit im Fallfilmreaktor;  $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_2$  (●),  $\text{TiO}_2/\text{O}_3$  (■),  $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_3$  (▲); Behandlungsvolumina  $200 \text{ ml}$ , Umlaufgeschwindigkeit  $100 \text{ ml min}^{-1}$

Über einen Zeitraum von einem Jahr verteilt wurde in der Summe mindestens 500 h in einem Planarreaktor (s. 1. Bericht [MMM08]) photokatalytisch ozoniert. Dafür wurden hauptsächlich Dichloressigsäure, Oxalsäure, Pyrolyseabwasser, Oxygenate (auch in Realsystemen), Chloroform jeweils in Konzentrationen bis  $1 \text{ g L}^{-1}$  eingesetzt und als fixierte Photokatalysatoren Pilkington Aktiv<sup>®</sup> und die von uns hergestellten Beschichtungen ( $\text{TiO}_2$  P25 mit Kaliwasserglas auf Borasilikatglas s. Pkt. 3.1) getestet. In Intervallen wurde an den beiden derart beaufschlagten Katalysatoren der Umsatz von Dichloressigsäure gemessen (s. Abb. 9). Man sieht, dass sich mit der Zeit die Umsätze um ca. 15 % verringern, was zugleich als Maß für die Abnahme der Katalysatoraktivität angesehen wird. Die Ergebnisse an beiden Katalysatoren sind im Wesentlichen identisch.

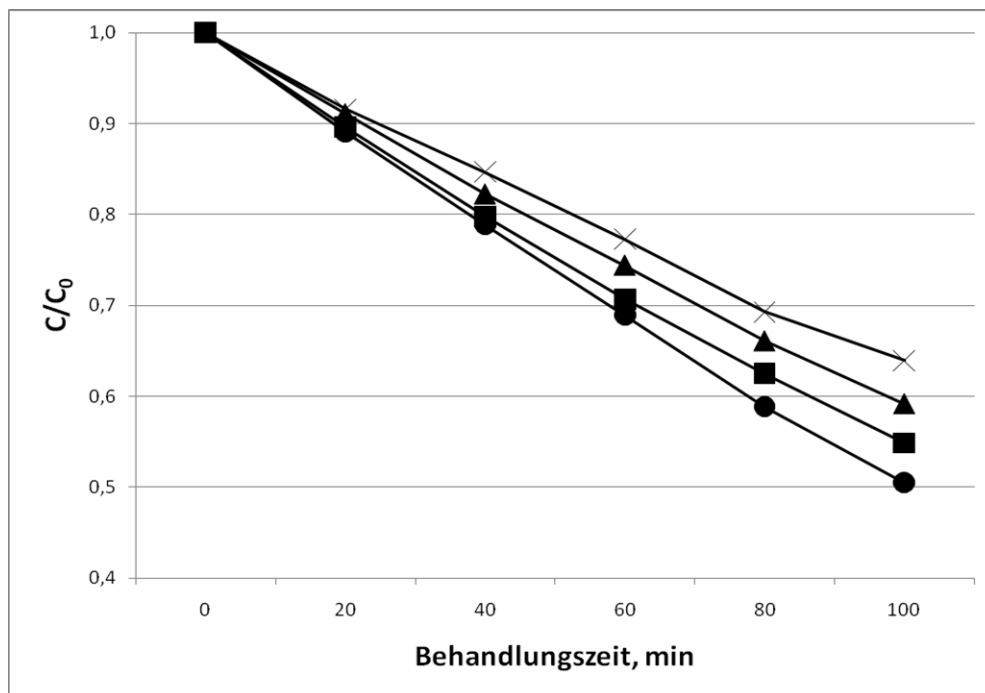


Abb. 9 Abnahme der relativen Konzentration von  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  Dichloressigsäure (im UVA-Planarreaktor gemäß [MMM08] mit Pilkington Aktiv<sup>®</sup>), Messung an 4 verschiedenen Tagen über ein Jahr nach 500 h photokatalytischer Ozonierung verschiedener im Bericht genannter Substanzen mit Konzentrationen bis  $1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{O}_3$ -Konz.  $25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} \leq 6$ ; 17.04.2009 (●) sowie 05.03. (■), 03.06. (▲), 06.07.2010 (x)

Langzeituntersuchungen mit Plexiglas-Trägermaterial konnten vorerst nur bis 50 h ausgedehnt werden. Sowohl die wie oben ermittelte Katalysatoraktivität als auch die mechanische Stabilität ließen keine Mängel erkennen.

Herstellerinformationen zu den UVA-Bestrahlungsquellen besagen, dass die Strahlungsintensität nach 1000 bis 5000 h um bis zu 20 % absinken kann (bei unverändertem Spektrum). Demzufolge kann die gefundene Umsatzverringeringung zumindest anteilig auf eine verringerte Strahlungsintensität zurückgeführt werden.

### 3.4 Analysemethoden

In eigener Zuständigkeit wurden eingesetzt

- die **Ionenchromatographie** vor allem zu Konzentrationsbestimmungen der Modellverbindungen (Dichloressigsäure, Oxalsäure) sowie Chlorid,

- die **UV/VIS-Spektroskopie** zur Ermittlung von Schadstoffkonzentrationen,
- Jodometrie zur Bestimmung von Ozon (Eichung Ozongenerator, Ozonanalysator).

Zur Bestimmung der Dicke von  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung und Fallfilmen diente im Wesentlichen ein UVA-Sensor (s. Bericht 1. Phase [MMM08]).

Als Fremdleistungen wurden insbesondere genutzt

- **CSB,TOC** (Zentrale Analytik BTU) zur Charakterisierung von Abbaureaktionen
- **GC** (FID, ECD; headspace-Technik; Zentrale Analytik BTU, ARGUS GmbH) zu Konzentrationsmessungen von Oxygenaten (Methyl-tert-butylether, Tertiär-äthyl-äther)

## 4. Wasserbehandlungen

### 4.1 Pyrolyse-Abwasser

Das bei der Fa. KUG im Ergebnis der Pyrolyse von Polymerabfällen zur Erzeugung von Synthesegas anfallende Abwasser wird in einer ersten Stufe biologisch behandelt. Danach weist es einen CSB-Wert von ca.  $2.000 \text{ mg L}^{-1}$  auf, ist tiefbraun gefärbt, erheblich olfaktorisch belastet und schäumt sehr stark. Entsprechend den behördlich vorgegebenen Einleitparametern waren generell der CSB-Wert der biologisch schwer abbaubaren organischen Verbindungen um mindestens 10 % zu senken und die Färbung, der faulige Geruch sowie die Schaumbildung zu beseitigen. Diese Zielvorgaben sollten mit der photokatalytischen Ozonierung erreicht werden. Das Verfahrensprinzip fußte auf dem o. g. Fallfilmreaktor (Anordnung konzentrischer Rohre mit koaxialer Bestrahlungsquelle, s. Abb. 3) und seine Eignung sollte exemplarisch bei der Behandlung des KUG-Abwassers getestet werden.

Gemäß Abb. 10 und 11 wurde das Abwasser in Parallelversuchen im Fallfilmreaktor unter verschiedenen Bedingungen behandelt:

- Photokatalytische Oxidation ( $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_2$ )
- Ozonierung ( $\text{TiO}_2/\text{O}_3$ )
- Photokatalytische Ozonierung

(Es muss darauf hingewiesen werden, dass das eingesetzte Abwasser einer Pasteurisierung entsprechend für ca. 1 min bei  $80^\circ\text{C}$  erwärmt werden musste, um den biologischen Abbauprozess soweit zu bremsen, dass für die beschriebenen Versuche die Startkonzentrationen der Inhaltsstoffe unverändert blieben.)

Abb. 10 zeigt den zeitlichen Verlauf der Entfärbung: Mit den Bedingungen der photokatalytischen Oxidation entfärbt sich die Lösung relativ langsam. Wesentlich schneller wirken die Ozonierung und die photokatalytische Ozonierung, wobei sich beide Methoden nur unwesentlich voneinander unterscheiden.

Die Geruchsbeseitigung verläuft zeitlich parallel zur Entfärbung und ist ebenso nach etwa 20 Minuten abgeschlossen. Eine Schaumbildung unterbleibt erst nach ca. 40 Minuten (organoleptische Beurteilung).

Betrachtet man statt der Entfärbung die Abnahme des CSB-Wertes über der Zeit, so werden die Unterschiede der Behandlungsmethoden deutlicher (s. Abb. 11). Offenbar sind etwa 80 % des CSB-Gehaltes repräsentativ für ozonresistente Inhaltsstoffe und/oder die photokatalytischen Ozonierungsreaktionen werden mit der Zeit zunehmend inhibiert. Denkbar ist auch, dass bei jenem Oxidationsprozess die generierten Produkte ozonresistenter werden und sich anreichern.

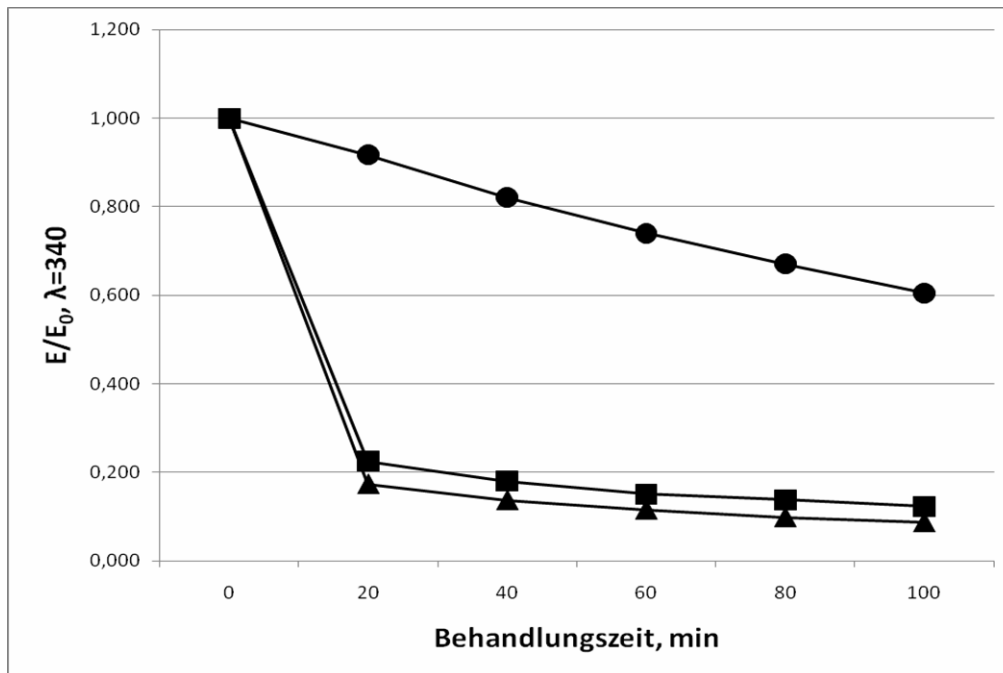


Abb. 10 Entfärbung (normierte Extinktion bei 340 nm) von KUG-Abwasser mit der Zeit im Fallfilmreaktor und unter verschiedenen Behandlungsbedingungen: TiO<sub>2</sub>/UVA/O<sub>2</sub> (●), TiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> (■), TiO<sub>2</sub>/UVA/O<sub>3</sub> (▲); Behandlungsvolumen 400 ml, Umlaufgeschwindigkeit 100 ml min<sup>-1</sup>

Die Ergebnisse der beiden Abb. 10 und 11 zeigen, dass zwar mit der photokatalytischen Ozonierung effektiver, jedoch etwas langsamer auch mit einer alleinigen Ozonierung (ca. 20 Minuten Behandlungszeit) die o. g. Einleitkriterien des Abwassers erreicht werden können.

Die relativ hohe Zehrung des angebotenen Ozons bei der Behandlung des KUG-Abwassers geht aus Abb. 12 deutlich hervor. Es wird der im Gegenstrom vorgegebene Ozon-output nach Verlassen des Fallfilmreaktors über der Zeit verfolgt. Zu Beginn des Versuches enthält der Sauerstoff 122 mg L<sup>-1</sup> Ozon. Wenn nun ein Fallfilm mit dem Abwasser erzeugt bzw. eingeleitet wird, fällt dieser Wert zunächst sehr schnell ab, um danach wieder das Niveau der vorgegebenen Konzentration zu erreichen. Dieses Verhalten lässt sich damit erklären, dass der Absorption des Ozons durch die umlaufende Lösung eine chemische Reaktion des Ozons mit den Schadstoffen überlagert ist, weshalb die Ozonkonzentration kurzzeitig derart stark abfallen lässt (vgl. mit alleinigem „Wascheffekt“ in Abb 6). Erst wenn die Ozonierung abgeklungen ist, stellt sich wieder die stationäre Ozonkonzentration ein.

Bei der Suche und Festlegung von weiteren zu berücksichtigenden Parametern für ein optimales Arbeitsregime der Abwasserbehandlung im Fallfilmreaktor wurde ansatzweise ein Einfluss des pH-Wertes sowie des Phosphatgehaltes gefunden und erklärt.

Z. B. weist Abb. 13 auf eine **pH-Abhängigkeit** der Behandlungszeiten einer photokatalytischen Oxidation im Fallfilmreaktor hin (Die photokatalytische Oxidation wird als Teilreaktion

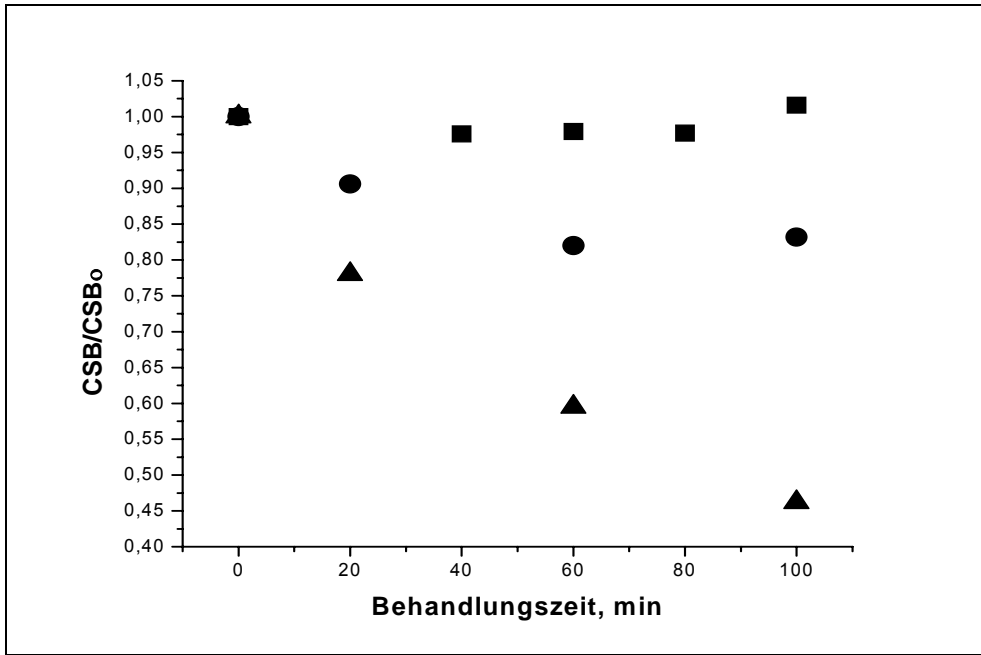


Abb. 11 Normierte CSB-Werte ( $CSB_0=2.200 \text{ mg L}^{-1}$ ) von KUG-Abwasser in Abhängigkeit von der Behandlungszeit und Behandlungsmethode (Erläuterung s. Abb. 11)

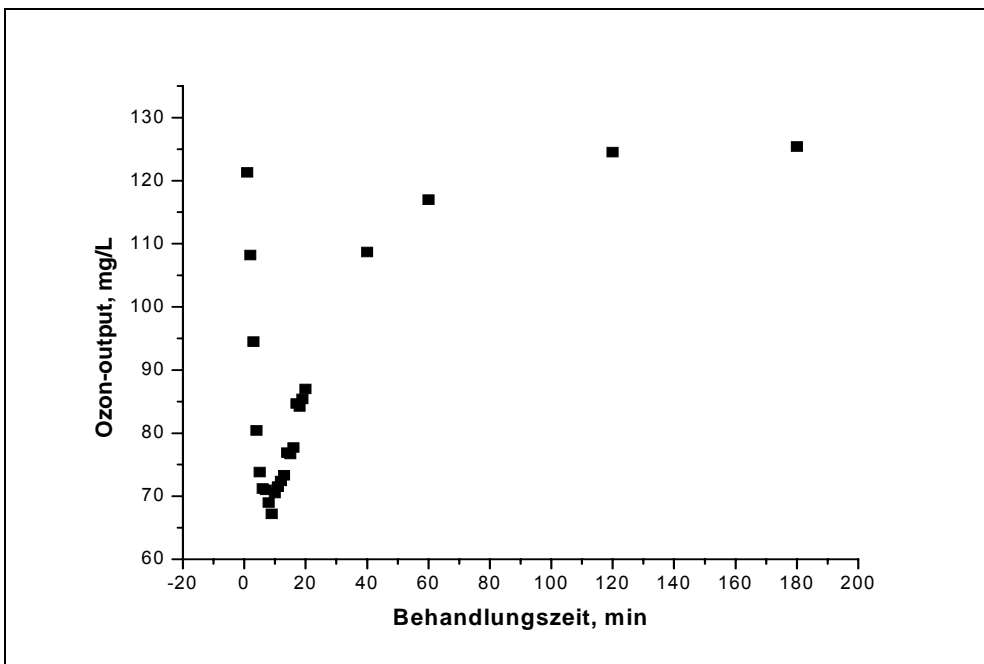


Abb. 12 Ozon-output in Abhängigkeit von der Behandlungszeit von KUG-Abwasser im Fallfilmreaktor (200 ml Abwasser mit  $100 \text{ ml L}^{-1}$  Umlaufgeschwindigkeit;  $10 \text{ L h}^{-1}$  Sauerstoffdurchsatz)



auch unter den Bedingungen einer photokatalytischen Ozonierung stattfinden). Entsprechend Abb. 13 wurde dem KUG-Abwasser Dichloressigsäure als Modellschadstoff zugesetzt. Sein Umsatz erhöht sich darin mit sinkendem pH-Wert. In ähnlicher Weise entfärbt sich auch die Lösung, d. h. gefärbte Schadstoffe werden unter zunehmend sauren Bedingungen schneller abgebaut.

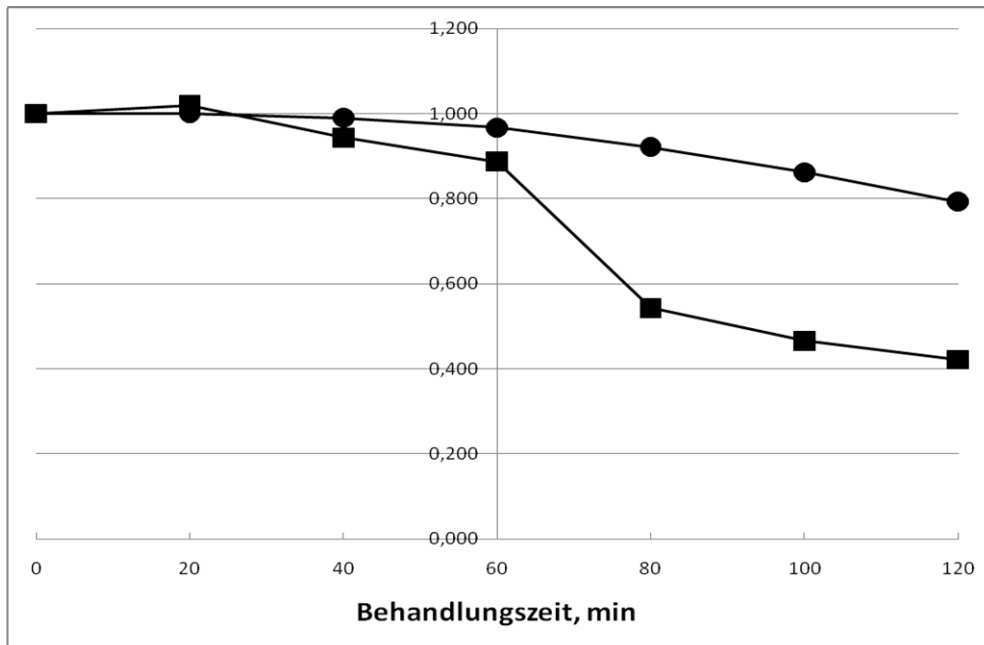


Abb. 13 Photokatalytische Oxidation des KUG-Abwassers im Fallfilmreaktor in Abhängigkeit von der Behandlungszeit und pH-Wert: von 0 bis 60 min pH-Wert 8, von 60 bis 120 min pH-Wert 2; (●) normierte Konzentration von DCAA ( $C/C_0$ ,  $C_0=1 \text{ mmol L}^{-1}$ ), (■) Extinktion KUG-Abwasser ( $E/E_0$ ,  $\lambda=340\text{nm}$ )

Für eine effektive biologische Behandlung ist generell ein **Phosphatzusatz** notwendig, weshalb auch das KUG-Abwasser Phosphat enthält. Da bekannt ist, dass Phosphate mit OH-Radikalen bevorzugt reagieren können [GLS00] und dadurch Abbaureaktionen inhibieren, wurden unter ähnlichen Bedingungen im Planarreaktor die photokatalytische Oxidation von Indigo untersucht (s. Abb. 14). Man sieht, mit steigender Phosphatkonzentration wird die Oxidation des Indigos verhindert.

## 4.2 Oxygenate

Als Oxygenate werden Zusätze von Vergaserkraftstoffen bezeichnet. Dazu gehören auch die nachstehend eingesetzten Verbindungen Methyltertiärbutylether (MTBE) und Tertiäramylethylether (TAEE). Beide Substanzen wurden ausgewählt, da sie einerseits gefährliche Hauptkomponenten von Grundwasserverunreinigungen darstellen [StBGML08] und andererseits derart ozonresistent sind [Gu03, BSB05], dass sie insbesondere mit der photokatalytischen Ozonierung beseitigt werden sollten.

In Abb. 15 ist in reinem Wasser die Konzentrationsabnahme des TAEE in Abhängigkeit von der Behandlungszeit im Fallfilmreaktor unter den drei verschiedenen Behandlungsbedingungen Ozonierung, photokatalytische Oxidation und photokatalytische Ozonierung dargestellt.

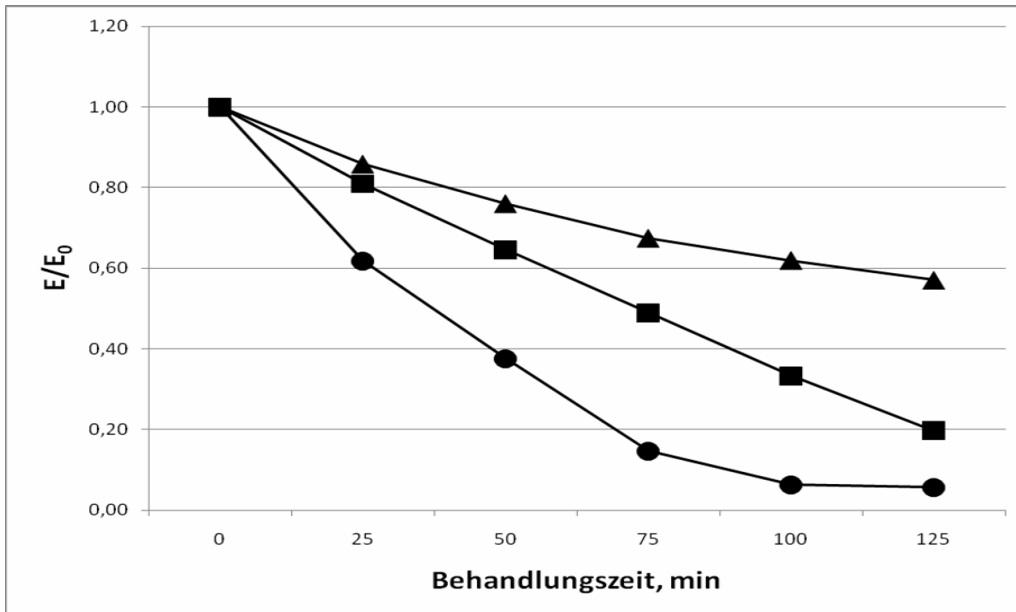


Abb. 14 Inhibierung der photokatalytischen Oxidation von Indigo ( $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) durch Phosphat im Planarreaktor (Pilkington Aktiv<sup>®</sup>, pH-Wert=6, 400 ml Umlaufvolumen, Umlaufgeschwindigkeit  $1 \text{ L min}^{-1}$ ),  $\text{PO}_4^-$ -Konzentration:  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  (▲),  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  (■), kein Phosphatzusatz (●)

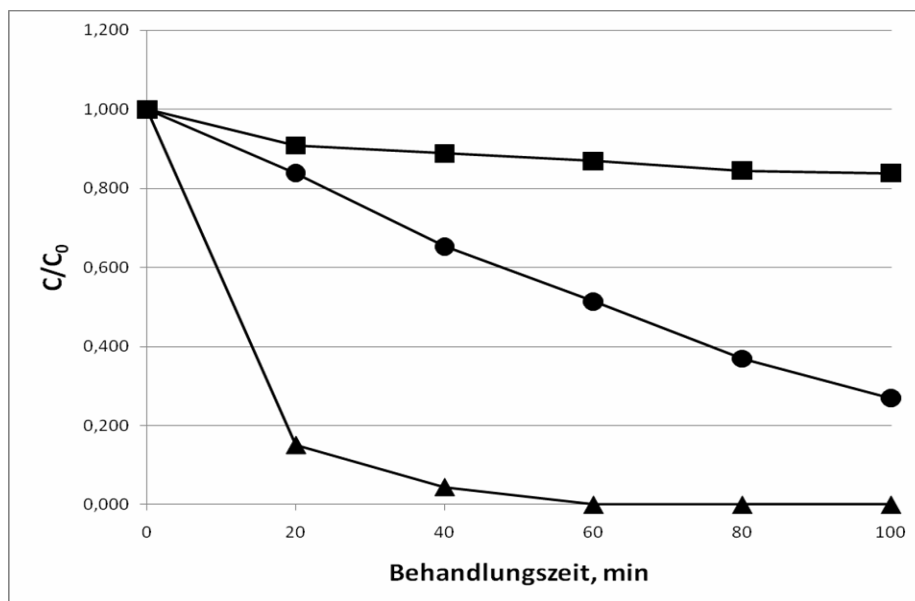


Abb. 15 Abnahme der TAEE-Konzentration ( $C_0=1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Behandlungszeit unter verschiedenen Behandlungsbedingungen: Ozonierung (■), photokatalytische Oxidation (●), Photokatalytische Ozonierung (▲); Gesamtvolumen  $200 \text{ ml}$ , Umlaufgeschwindigkeit  $100 \text{ ml L}^{-1}$

Die photokatalytische Ozonierung braucht für eine Abnahme der Konzentration die geringste Zeit. Für MTBE wird ein prinzipiell ähnliches Verhalten gefunden. Ansatzweise zeigte sich, dass mit Veränderungen der Startkonzentrationen vor allem die Lage der Kurven stark variiert. Weitergehende Untersuchungen der genannten Substanzen auch in Realabwässern bzw. Beobachtungen zur Bildung stabiler Abbauprodukte waren im Rahmen des Projektes nicht mehr möglich.

## 5. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Eine ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse zum Dreiphasenfallfilmreaktor ist insofern erschwert, da zum einen die Kostenabschätzungen der Aufwendungen noch relativ ungenau sind und zum anderen keine einheitlichen Kostenbetrachtungen geeigneter Vergleichsverfahren zugänglich waren. Um dennoch eine Relation zwischen Nutzen und Kosten zu ermöglichen, wurden aufgelaufene Kosten zugrunde gelegt bzw. abgeschätzt. Die Angaben beziehen sich im Wesentlichen auf

- **Investitionskosten**
- **Energiekosten**
- **Personalkosten**
- **Instandhaltungskosten**

deren Summe als Gesamtkosten betrachtet werden.

Nach den erhaltenen Untersuchungsergebnissen kann davon ausgegangen werden, dass die photokatalytische Ozonierung grundsätzlich in Konkurrenz zur Ozonierung steht und durch erstere speziell im Fallfilmreaktor die Schadstoffe mindestens 5 Mal schneller abgebaut werden. Die UVA-Bestrahlungsquelle verbraucht mit 0,030 kWh etwa ebensoviel Energie wie der Ozongenerator für die Ozonerzeugung. D. h. grob geschätzt, dass bei gleichem Energieeinsatz die photokatalytische Ozonierung mindestens 2,5 Mal effektiver erfolgt und dadurch die Energiekosten auf den 0,4-ten Teil der der Ozonierung absinken. Erst wenn die dabei eingesparten Energiekosten (das ist der 0,6-te Teil der Energiekosten der ursprünglichen Ozonierung) die Kosten der Mehrinvestition für eine photokatalytische Ozonierung übersteigen, wird die photokatalytische Ozonierung vorteilhaft. Vor diesem Hintergrund sind nachstehende Abschätzungen zu betrachten.

Die Kostenermittlung bei einem Einsatz der als Dreiphasenfallfilmreaktor ausgebildeten Elementarzelle bezieht sich auf eine Behandlung von ca. 5 000 m<sup>3</sup> Abwasser pro Jahr. Die Menge entspricht dem Durchsatz von ca. 100 Elementarzellen (100 Elementarzellen x 400 ml min<sup>-1</sup> x 225 Tage x 10 h ≈ 5. 000 m<sup>3</sup>).

Die **Investitionskosten** für die Elementarzelle umfassen als wesentliche Kosten: Ozongenerator (**35.000 €** für 5 Jahre gerechnet; Luft zur Ozonerzeugung), Verkapselungen (2x200 €), Borosilikat- bzw. Plexiglasrohre (2 x 2 bzw. 10 €), UVA-Strahler (3 €), Teflonschlauch, Swagelok-Verbinder, TiO<sub>2</sub>, Kaliwasserglas, Lösungsmittel, Personalkosten der Beschichtung und Montage. Der Preis einer Elementarzelle dürfte sich damit unterhalb von 800 € bewegen. Mit einer geschätzten Mindeststandzeit von 5 Jahren werden für die o. g. 100 Elementarzellen pro Jahr **16.000 €** Kosten erzeugt.

Für die **Energiekosten** als Teil der Betriebskosten werden hauptsächlich die der UVA-Bestrahlungsquellen für 100 Elementarzellen genommen (100 x 0,030 kW x 225 Tage x 10 h x 0,18 €/kWh), die ca. **1.500 €** ergeben.

Als **Personalkosten** und **Instandhaltungskosten** (Befüllung, Betreuung, Reinigung, und Wartung der Anlage) werden pauschal pro Jahr **20.000 €** angesetzt.

Die **Gesamtkosten** pro Jahr für die Behandlung von 5.000 m<sup>3</sup> belaufen sich folglich auf ca. **54.000 €** und es erscheint durchaus plausibel die Größenordnung der Behandlungskosten mit 10 €/m<sup>3</sup> anzugeben.

Aus der Abschätzung leitet sich die weiterhin bestehende allgemeine Notwendigkeit ab, die Behandlungskosten noch zu senken. Als erhebliches Spar- bzw. Verbesserungspotential künftiger konkreter Maßnahmen werden gesehen:

- Eine Verdoppelung der Rohrlängen halbiert die Anzahl o. g. Verkapselungen pro Katalysatorfläche und halbiert somit annähernd die Kosten der Elementarzelle.

- Eine Verwendung von LED's senkt die Energiekosten und erhöht die Langlebigkeit, die damit zugleich den Wartungsaufwand verringert.
- Es soll der Idee nachgegangen werden, den Fallfilmreaktor zugleich als Plasmareaktor auszubilden (vgl. [DM10] sowie Pkt. 6 Fazit). Im einfachsten Falle könnten so die Kosten der Ozonerzeugung schätzungsweise um 50% reduziert werden.

## 6. Fazit

Mit den Vorhabensergebnissen konnten die Vorzüge des gebauten innovativen Dreiphasenfallfilmreaktors herausgearbeitet werden. Zugleich wurde bei seinem praktischen Einsatz zur Lösung des Abwasserproblems der Fa. KUG deutlich, dass dafür die Bedingungen einer photokatalytischen Ozonierung uneffektiv sind. Die Schadstoffe im KUG-Abwasser enthalten offenbar überwiegend solche Substanzen, die zunächst ozoniert werden. Es genügt bereits eine alleinige Ozonierung, um die behördlichen Einleitbedingungen zu erfüllen. D. h. für die Abwasserbehandlung ist in diesem Falle der Dreiphasenfallfilmreaktor nicht notwendig. Sein Einsatz wird erst dann vorteilhaft, wenn ozonresistente Schadstoffe beseitigt werden müssen. Aus diesem Grunde wurden bereits Realschadstoffsysteme mit enthaltenen Oxygenaten (s. z. B. [StBGML08], [Gu03]) angetestet. In Abstimmung mit der Fa. ARGUS wird das auch Inhalt künftiger Arbeiten sein.

Darüber hinaus werden nachstehende notwendige Arbeiten gesehen, die geplant sind und z. T. auch schon begonnen wurden:

- Mit der Fa. INNOVENT soll erreicht werden, die Herstellung von photokatalytisch aktiven und mechanisch stabilen TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen auf Borosilikat- und Plexiglasglas auf ein technisch höheres Niveau als das des Labors zu heben, wobei die vorhandenen Möglichkeiten von Gasphasenabscheidungen genutzt werden sollen.
- Der Einsatz von LED's als UVA-Bestrahlungsquelle wird gemeinsam mit der Fa. BBPT getestet bzw. vorbereitet. Gedacht ist auch an planare Fallfilmreaktoren.
- Die Vorzüge des Dreiphasenfallfilmreaktors (UVA-Quelle, fixierter Photokatalysator, superhydrophile Beschichtung) sollen mit denen eines Ozongenerators in einer gemeinsamen Anordnung kombiniert werden (vgl. [DM10]). Die dem Konzept auch zugrunde liegende dielektrische Barrierenentladung soll vor allem die in-situ Erzeugung von Ozon erlauben. Kompetenter Partner für diese innovative Plasmaanwendung ist die Fa. IUT.
- Das Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock (Dr. Jähnisch) hat Interesse bekundet, den Dreiphasenfallfilmreaktor - im Zuge der stofflichen Nutzung von CO<sub>2</sub> - zur photokatalytischen CO<sub>2</sub>-Reduktion einzusetzen.

## 7. Literaturverzeichnis

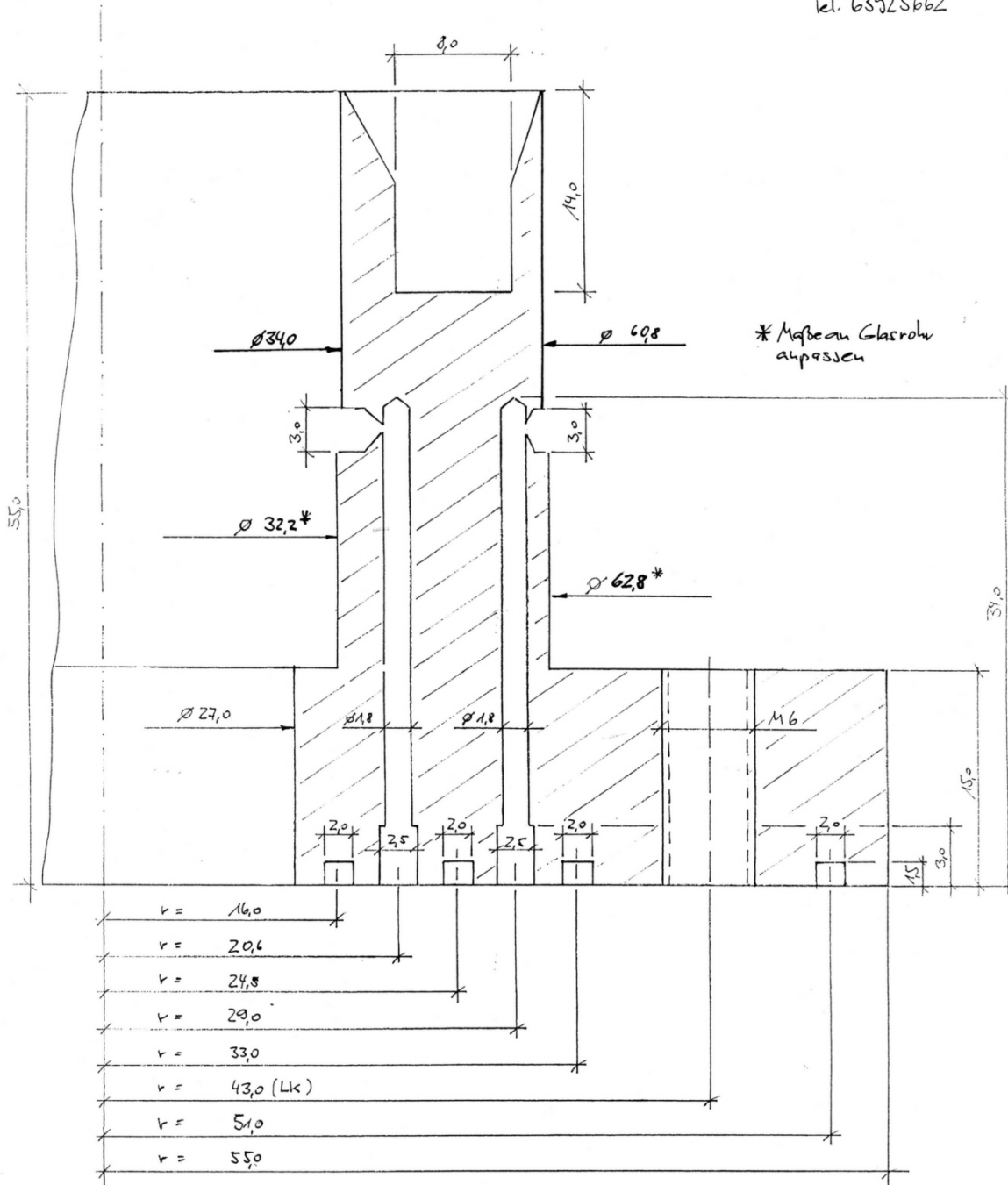
- [Ad05] ADDAMO, M., AUGUGLIARIO, V., GARCIA-LOPEZ, E., LODDO, V., MARCI, G. and PALMISANO, L.: *Oxidation of oxalate ion in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub> by photocatalysis and ozonation*, *Catalysis Today* **107-108** (2005) 612-618
- [Agu05] AGUSTINA, T. E., ANG, H. M., VAREEK, V. K.: *A review 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.
- [Ay02] AYALA, R. P.: *Photokatalytische Behandlung von biologisch schwer abbaubaren Wasserverunreinigungen mit Titandioxid und simuliertem Sonnenlicht*. TU Berlin, Dissertation, 2002
- [BSB05] BAUS, CH., SACHER, F. and BRAUCH, H.-J.: *Efficiency of Ozonation and AOP for Methyl-tert-Butylether (MTBE) Removal in Waterworks*. *Ozone: Science and Engineering* **27** (2005) 27-35
- [CAC96] 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
- [Ca04] O. CARP, C. L. HUISMAN and A. RELLER: *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, *Progress in Solid State Chemistry* **32** (2004) 33-177
- [Ch04] 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
- [CWZ00] CHANG, T., WU, N.-M., ZHU, F.: *A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO<sub>2</sub> catalyst*, *Wat. Res.* **34** (2000) 407-416.
- [Deg06] DEGUSSA-Schriftenreihe *Fine Particles*, No. 80; Sicherheitsdatenblatt (EC 1907/2006)
- [De La05] DE LASA, H., SERRANO, B., SALAICES, M.: *Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer Verlag, 2005
- [DM10] DOJCIINOVIC, B., ROGLIC, G., KURAICA, M., OBRADOVIC, B., PURIC, J., NATIC, M., TOMISLAV, T and MANOJLOVIC, D.: *Degradation of 4-Chlorophenol High Concentration using Water Falling Film DBD Reactor*, *International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy*, ISNTP-7 June 21-25, 2010, St. John's, Newfoundland, Canada
- [Gla87] GLAZE, W. H., KANG, J.-W.: *The Chemistry of Water Treatment Processes involving Ozon, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*, *Ozone Science & Engineering* **9** (1987) 335-352
- [GLS00] GOTTSCHALK, C., LIBRA, J. A., SAUPE, A.: *Ozonation of Water and Waste Water*. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000
- [Gu03] GUNTEN, U.: *Review Ozonation of drinking water: Oxidation kinetics and product formation*, *Water Research* **37** (2003) 1443-1467
- [He00] HELLER, E. et al.: *Photocatalyst-binder compositions*, USP 6093767, 2000-07-25
- [IFWH00] ISHIBASHI, K.-I., FUJISHIMA, A., WATANABE, T. and HASHIMOTO, K.: *Quantum yields of active oxidative species formed on TiO<sub>2</sub> photocatalyst*. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **134** (2000) 139-142.

- [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
- [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
- [Ko99] Kopf, P.: *Untersuchungen zur photokatalytischen Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe mit Titandioxid und Ozon*, Forschungszentrum Karlsruhe, Wiss. Berichte 6318, Karlsruhe 1999.
- [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*. Dissertation Universität Hannover, 1997.
- [MAPG-LP06] 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
- [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.
- [MMM08] MOTHESS, S., MÖLLER, D. und MÜLLER, S.: *Modulares ozongestütztes TiO<sub>2</sub>-photokatalytisches Verfahren zur Abwasserreinigung*. DBU-Projekt 24394 – 21/2.
- [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.
- [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.
- [Ra98] Ray, A. K.: *A new photocatalytic reactor for destruction of toxic water pollutants by advanced oxidation process*. Catalysis Today **44** (1998) 357-368
- [Sca96] SCALFANI, A., HERMANN, J. M., J. Phys. Chem. **100** (1996) 13655.
- [StBGML08] STUPP, H.-D. BALKENHUS, A., GASS, M., MÄURER, D., LORENZ, D.: *Grundwasserverunreinigungen durch Oxygenate – Verhalten von MTBE, ETBE, Ethanol, TAME und TAAE im Grundwasser*. Altlasten-Spektrum **03** (2008) 115-122.
- [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
- [Vo09] VORMOOR, M.: *Untersuchungen zur Superhydrophilie von Titandioxid-Beschichtungen*. Cuvillier Verlag, Göttingen, 2009
- [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 Fallfilmreaktor (Verkapselungen mit Maßen, Fotos)

Anhang 1.1

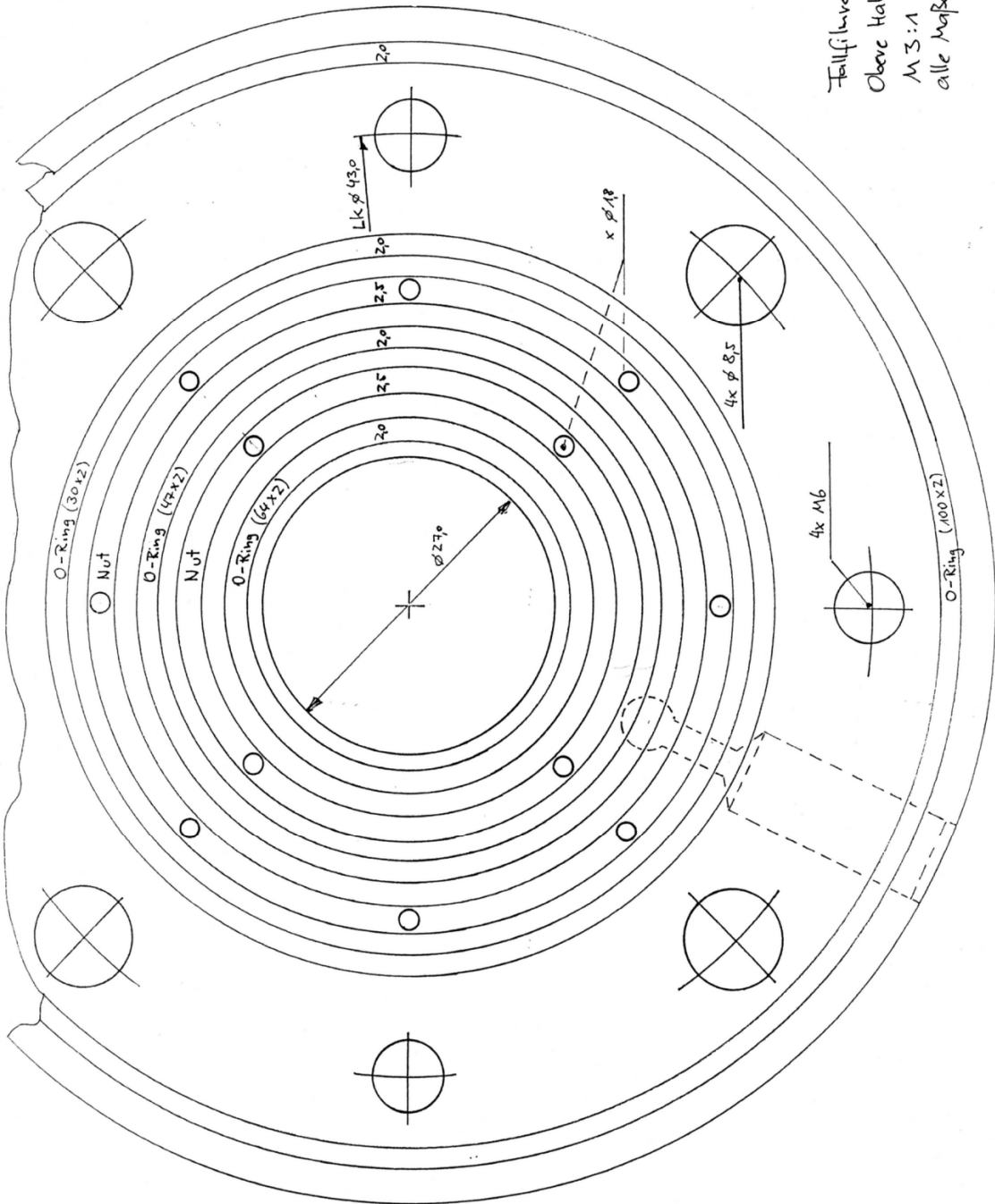
BTU  
J. Hafmeister  
Tel. 63925662



Fallfilmreaktor  
Obere Halterung Teil A  
M 4:1  
alle Maße in mm

# Anhang 1.2

STU  
 J. Hofmeister  
 Tel. 63925662

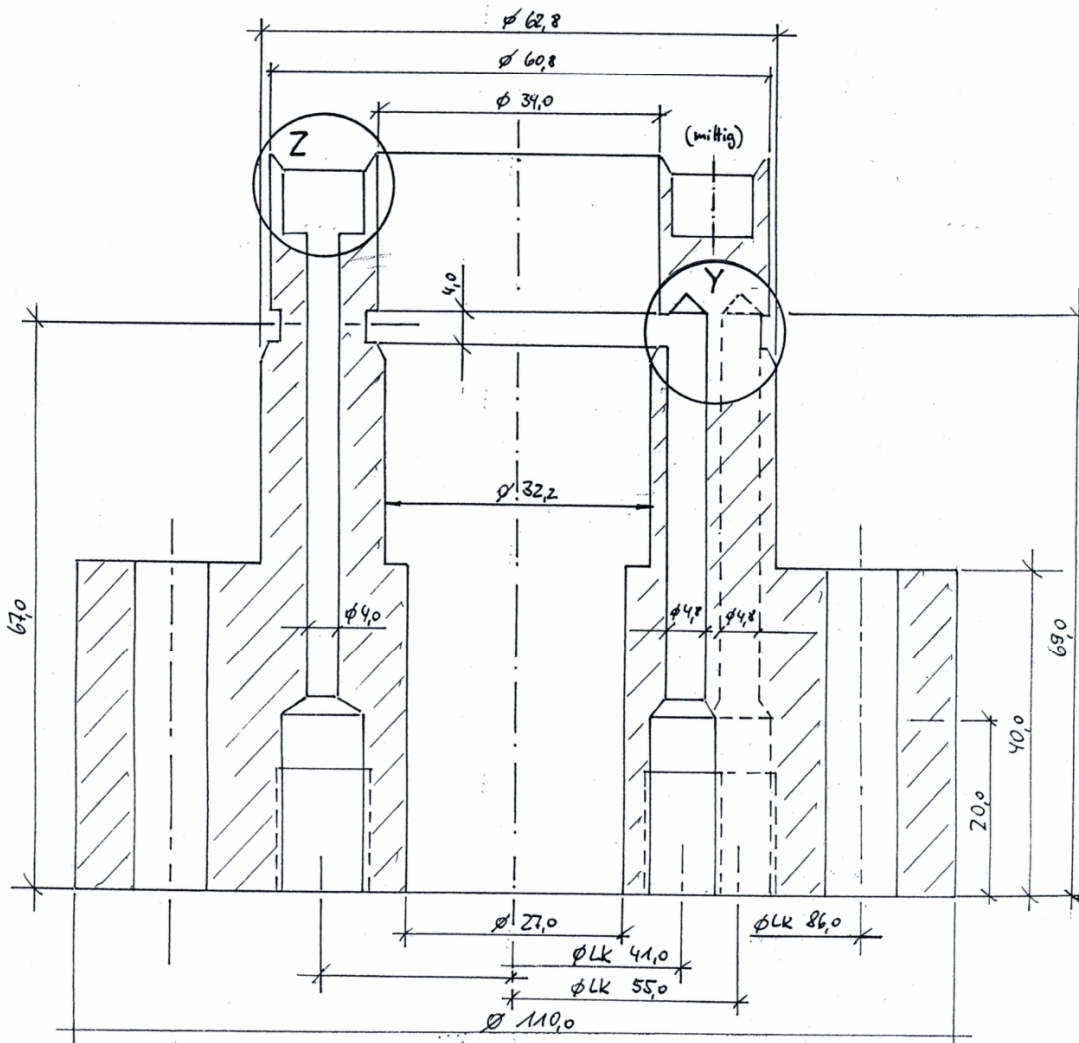
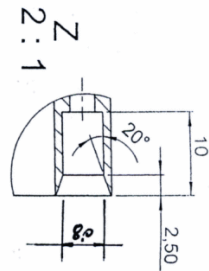
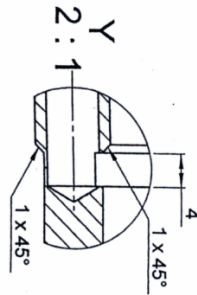


Teilfilteraktor  
 Obere Halterung Teil A  
 M 3:1  
 alle Maße in mm



# Anhang 1.3

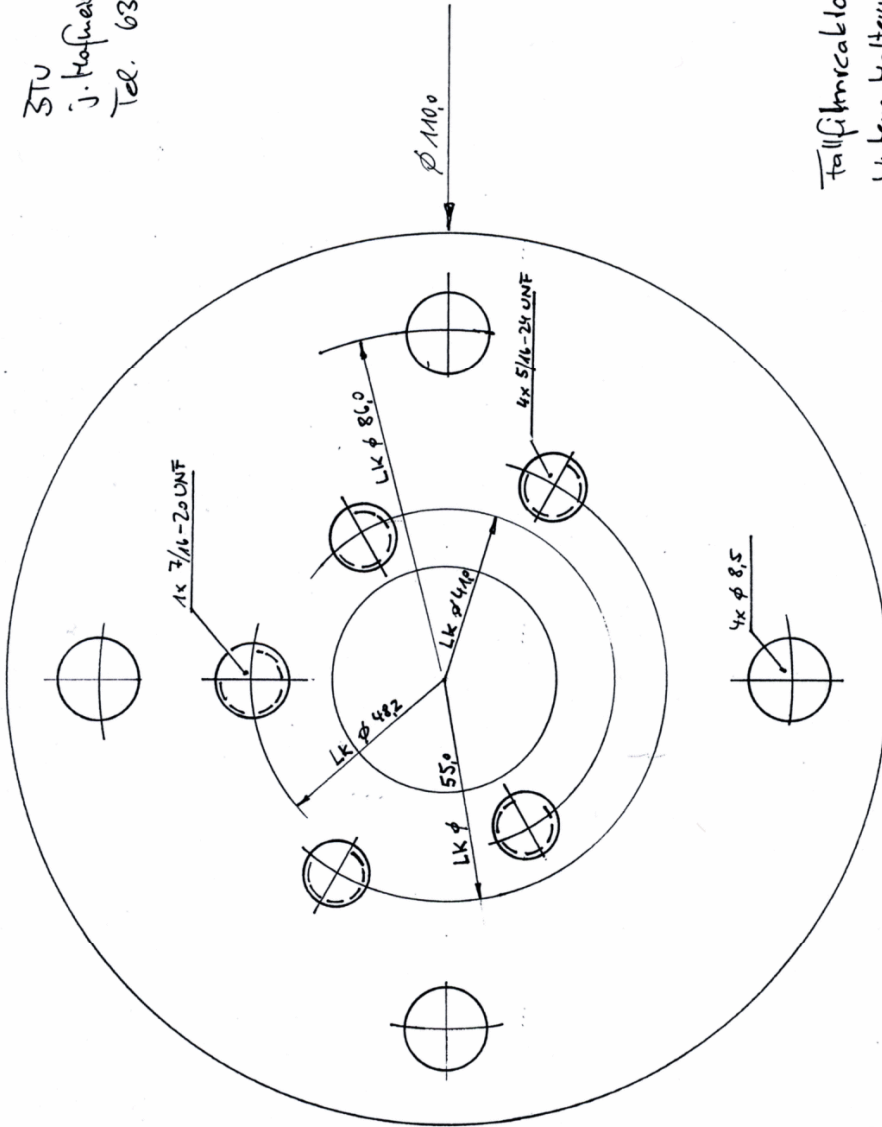
BTU  
 j. Hofmeister  
 Tel. 63925662



Fallfilmreaktor  
 Untere Halterung  
 M 2:1  
 alle Maße in mm

Anhang 1.4

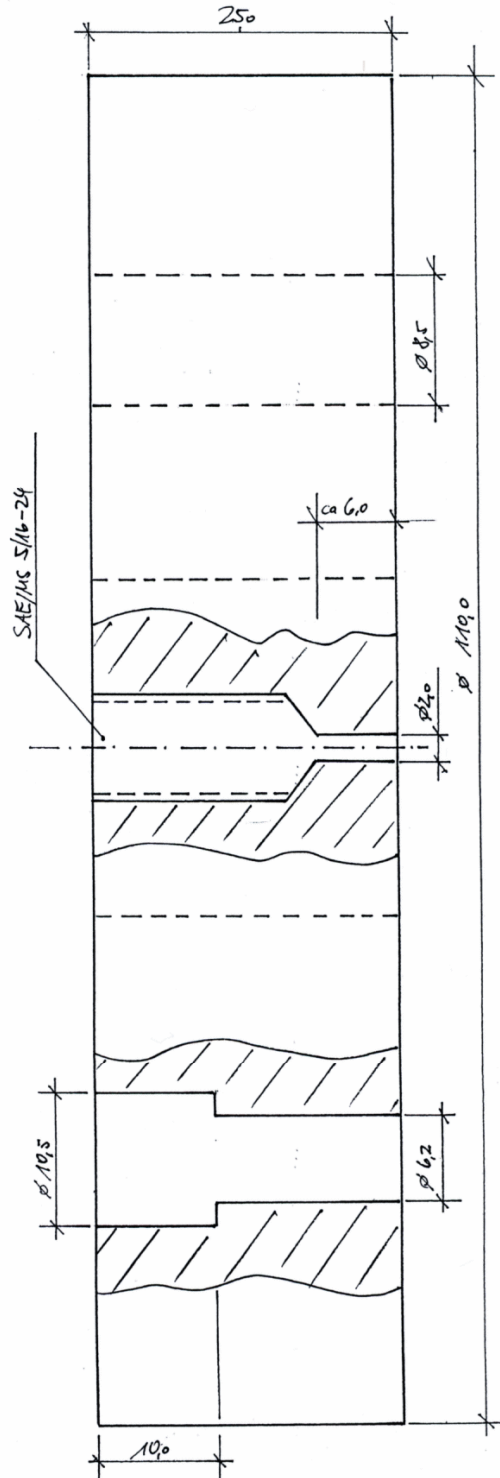
STU  
J. Hofmeister  
Tel. 63925662



Fallfilmraktor  
Untere Halterung  
M2:1  
alle Maße in mm

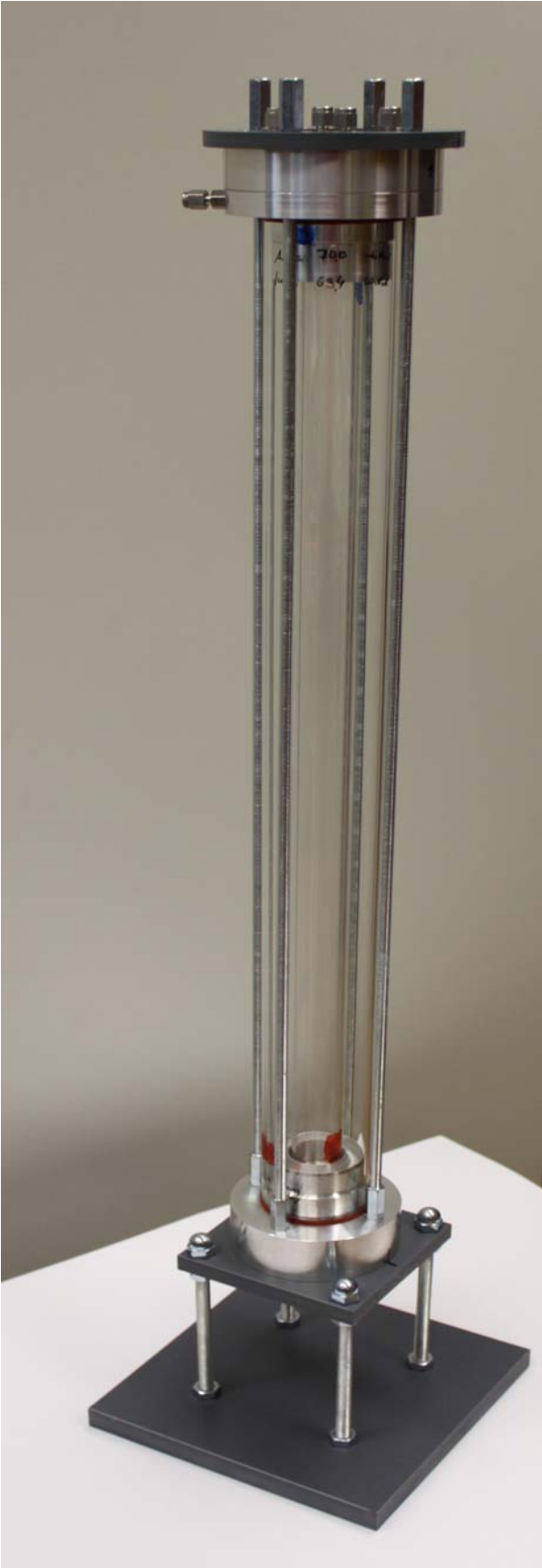
Anhang 1.5

BTU  
J. Hoffmeister  
Tel. 63925662



Fallfilmreaktor  
Obere Halterung Teil B  
M 3:1

Anhang 2.1



**Anhang 2.2 (entspricht Anhängen 1.1/1.2 sowie 1.5)**



**Anhang 2.3 (entspricht Anhang 1.2)**



**Anhang 2.4 (entspricht Anhang 1.5)**



**Anhang 2.5 (entspricht Anhängen 1,1/1.2 und 1.5)**



**Anhang 2.6 (entspricht Anhängen 1.1/1.2 und 1.5)**



**Anhang 2.7 (entspricht Anhängen 1.3 und 1.4)**

