

PMK Kunststoffverarbeitung GmbH

**Entwicklung des höchst effizienten, breit einsetzbaren
Oxidationsreaktors zur Elimination von Mikroschadstoffen
in Abwässern - „Eff-Ox“**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Aktenzeichen 34278-01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Band 1

von

Peter Maier & Markus Weber

April 2021

Bezugsmöglichkeit des Abschlussberichtes:

Dieser Bericht kann über die Deutsche Bundesstiftung Umwelt
(www.dbu.de) bezogen werden.

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az **34278-01**Referat **23**

Fördersumme

319.938 €

Antragstitel **Entwicklung des höchst effizienten, breit einsetzbaren Oxidationsreaktors zur Elimination von Mikroschadstoffen in Abwässern**

Stichworte

Laufzeit

28 Monate

Projektbeginn

02.10.2018

Projektende

31.01.2021

Projektphase(n)

1

Zwischenberichte

01.04.2019

Bewilligungsempfänger PMK Kunststoffverarbeitung GmbH
Alemannenstraße 37
78187 Geisingen-Gutmadingen

Tel 07704 91 96 70

Fax ---

Projektleitung

Peter Maier

Bearbeiter

Kooperationspartner***Zielsetzung und Anlass des Vorhabens***

In allen Teilen der Welt wächst trotz aller Anstrengungen zur umweltfreundlichen Produktion der Einsatz von chemischen Substanzen. Bei der Produktion, der Nutzung und Entsorgung der Produkte gelangen davon viele in das Abwasser, z.B. Arzneimittel, Farb- und Duftstoffe, Pflanzenschutzmittel und Partikel aus Kosmetika und Haushaltsreinigern. Diese Stoffe können in vielen Fällen durch heutige Kläranlagen nicht aus dem Wasser entfernt werden und gelangen daher kontinuierlich in Gewässer und damit auch in das Trinkwasser. Zur Lösung dieser Problematik besteht das Ziel des Projektes darin, einen Oxidationsreaktor zur Eliminierung von Mikroschadstoffen zu entwickeln, der durch einen speziellen Aufbau eine bisher unerreichte Effizienz und dadurch ein niedriges Kostenniveau erzielen kann. Im Gegensatz zu herkömmlichen Systemen soll ein neuartiger Reaktor Aufbau entwickelt werden, der durch einen stark erhöhten Austausch zwischen Reaktionsoberflächen und Abwasser sowie einer sehr effektiven Beleuchtungstechnik zu einer sehr hohen Abbaueffizienz der Mikroschadstoffe führt. Auf diese Weise soll ein sehr breiter Einsatz der Technologie bei Einleitern kritischer Abwässer, wie z.B. Krankenhäusern und Pharmaunternehmen, aber perspektivisch auch in Klärwerken möglich wird. Mit dem neu zu entwickelnden System bestünde somit eine bisher nicht verfügbare Möglichkeit, die Einträge von Mikroschadstoffen ins Abwasser und in Flüsse und Seen auf breiter Basis stark zu vermindern.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

- Entwicklung und Konstruktion einer neuartigen, mit Kugeln gefüllten Reaktorzelle
- Beschichtung der fluidberührenden Teile mit einem photokatalytischem Katalysator.
- Konstruktion und Bau einer Labortestanlage.
- Entwicklung eines UV-A LED Strahlers zur Bestrahlung der Reaktorzelle
- Untersuchung der Einflüsse von Volumenstrom und Bestrahlungsstärke auf dem Abbaugrad
- Messmethodik um Adsorptionsvorgänge getrennt zu erfassen.
- Untersuchung der Einflüsse Wasserstoffperoxid-Dosierung auf dem Abbaugrad von Methylenblau
- Untersuchung der erforderlichen Reaktorlänge für 90% Micropollutant (Diclofenac) Abbau.
- Untersuchung des Konditionierungs- und Abbauverhaltens von Methylenblau, Diclofenac und Carbamazepin im Durchlauf mit Modellabwasserproben in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid.

Ergebnisse und Diskussion

Die Labortestanlage wurde durch die PMK konstruiert und gebaut. Eine Reinigung mit Wasserstoffperoxid wurde integriert. Die Messtechnik wurde mit einer Datenspeicherung eingebunden. Der Schaltschrank wurde unter Berücksichtigung der Steuerung der LED's aufgebaut und installiert. Die Darstellung der Messwerte und Bedienung wird unterstützt durch einen integrierten Panel PC mit einem Android Betriebssystem sowie einem Messwertumformer.

Es wurden Reaktorzellen mit unterschiedlichen Kugelfüllungen hergestellt. Die Kugelgrößen variieren von 0,5 mm bis 1,5 mm. Ein Strahler mit UV LED und einer Wellenlänge von 365 nm wurde in Zusammenarbeit mit einem Unternehmen, welches sich auf die Entwicklung und Bau von Industriebeleuchtung auf LED Basis spezialisiert hat, entwickelt und gebaut. Eine Regelung der Leuchtstärke und deren gleichmäßige Verteilung auf der Reaktoroberfläche wurden realisiert sowie die Temperaturentwicklung bei Volllast ermittelt. Optimiert wurden die Bestrahlungsintensität und die Wasserstoffperoxid dosierung sowie die Wasserstoffperoxidreinigung des Oxidationsreaktors. Bestätigt wurde die Stabilität der Katalysatorbeschichtung und, durch periodische Reinigung mit Wasserstoffperoxid, die über Monate beständige Aktivität des Katalysators im Oxidationsreaktor. Der Abbau von Medikamentenrückständen im Oxidationsreaktor wurde erfolgreich nachgewiesen.

Die Firma PMK ist in Planungen zur Vermarktung des Systems, weiterhin wird ein vom Fraunhofer IGB geführtes EU Projekt im Rahmen des Green Deal beantragt. Hierbei soll der photokatalytische Laborreaktor eine Basis der Arbeiten zur Realisierung großer Durchflussmengen darstellen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Fortführung und Internationalisierung der Entwicklungsaktivität:

PMK ist Projektpartner im Projektantrag „ppbREMOVE – towards a toxic free environment“, eingereicht im Januar 2021 unter Green Deal 2020 Area 8 – Innovative, systemic zero-pollution solutions to protect health, environment and natural resources from persistent and mobile chemicals (LC-GD-8-1-2020).

Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts:

- Fraunhofer IGB Jahresberichtbeitrag 2018/2019 in deutscher und englischer Sprache
- Fraunhofer IGB Jahresberichtbeitrag 2019/2020 in deutscher und englischer Sprache
- Masterarbeit: Atzorn, M., Charakterisierung eines Oxidationsreaktors durch Abbauprobe mit Methylblaulösung. 2019, Hochschule RheinMain.
- Masterarbeit: Lucio, D. E., Evaluation of a TiO₂/UV-A/H₂O₂ Oxidation Reactor for the Photodegradation of Pharmaceuticals in Wastewater (Evaluierung der Photodegradation von Pharmazeutika in Abwasser durch einen TiO₂/UV-A/H₂O₂-Oxidationsreaktor)
- Darstellung des Oxidationsreaktors auf der Homepage der PMK.

<https://www.pmk-maier.de/de/uv-reaktoren/oxidation-mikroschadstoffe.html>

Fazit

Durch das Projekt konnte eine neuartige photokatalytische Oxidationsanlage für den Abbau von organischen Mikroschadstoffen entwickelt und mit dem Fraunhofer IGB erfolgreich validiert werden. Das hier entwickelte Reaktorkonzept ist eine vielversprechende Alternative zu den kostenintensiven bisherigen kommerziell zur Anwendung kommenden Techniken. Die nachgewiesene Katalysatorstabilität erlaubt nun den kommerziellen Einsatz.

Die wissenschaftliche Veröffentlichung wird in 2021/2022 angestrebt durch die Fraunhofer IGB.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen	6
1. Zusammenfassung	8
1.1 Durchgeführte Untersuchungen, Entwicklungen, Modellanwendungen mit Angabe des Ziels:	8
1.2 Erzielte Ergebnisse	8
1.3 Empfehlungen für das weitere Vorgehen:	8
1.4 Kooperationspartner	8
2. Einleitung	9
3. Hauptteil	12
3.1 Grundlagen	12
3.2 Radikal-Reaktionen und das Hydroxyl-Radikal	14
3.7 Aufbau LED Strahler	30
3.8 Aufbau Labortestanlage	32
3.9 Reaktorzelle	33
3.10 Verschleiß Innenfläche Reaktorzelle	34
3.11 Theoretische Betrachtungsweise zum Betrieb der Oxidationsanlage mit Solarmodulen	35
3.12 Markteinführung	37
3.13 Entwicklung eines geeigneten Prozessablaufes	39
3.14 Analyse der Abwassercharakteristiken:	47
4. Fazit und Ausblick	49
Literaturverzeichnis	50

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

Abbildungen

Abbildung 1 Einige charakteristische Eigenschaften des Hydroxyl-Radikals (neu entworfen nach [18])	15
Abbildung 2 Vorversuch Prototyp Aufbau Reaktorzelle mit Rapid-Prototyping Inlays	17
Abbildung 3 RP Bauteile ohne (oben) und mit Beschichtung (unten)	18
Abbildung 4 3d Modell vom Rapid-Prototyping Bauteil	18
Abbildung 5 Detailaufnahme unbeschichtetes (links) und mit TiO ₂ beschichtetes RP Bauteil	18
Abbildung 6 Detail Aufbau RP-Bauteil	19
Abbildung 7 Korrosion RP-Bauteile	21
Abbildung 8 Aufbau Reaktorzelle mit Kugelfüllung in Seiten- und Vorderansicht	22
Abbildung 9 kubische Anordnung der Kugeln links, dichteste Kugelpackung einlagig rechts	23
Abbildung 10 Strahlgut zur Bearbeitung der Glasoberfläche	25
Abbildung 11 Mit zunehmender Feinheit des Strahlgutes wird auch eine feinere Oberfläche erzeugt.....	25
Abbildung 12 Unterschiedlicher Lichtdurchgang gestrahltes Glas	25
Abbildung 13 Gestrahlte Glasoberflächen, obere Hälfte mit Wasser benetzt	26
Abbildung 14 Superhydrophobe Oberfläche.....	27
Abbildung 15 Nicht gestrahlte Glasoberfläche, zum Teil beschichtet	29
Abbildung 16 Schema LED-Strahler	30
Abbildung 17 Wärmebild des LED Strahlers bei 100 % Leistung.....	31
Abbildung 18 Links zwei Strahler mit Reaktorzelle, mittig mit Ansicht Kühlkörper, rechts Detail LED Platine.....	31
Abbildung 19 Fließschema Laborreaktor	32
Abbildung 21 Detail Kugelfüllung	33
Abbildung 20 Reaktorzelle, mit Kugeln gefüllt	33
Abbildung 22 Darstellung der unterschiedlich großen Kugeln nach den einzelnen Behandlungsschritten, linke Kugel unbehandelt, mittlere Kugel geätzt, rechte Kugel beschichtet.....	33
Abbildung 23 Reaktorzelle mit Glasbruch	34
Abbildung 24 Bruchstücke und Kugeln aus dem während des Betriebes zerstörten Reaktor noch mit Methylenblaubeschichtung	34
Abbildung 25 Sonneneinstrahlung Deutschland	36
Abbildung 26: PMK-Pilotreaktor.	39
Abbildung 27: Fließbild Laborteststand.	40
Abbildung 28: Oxidationsreaktor.	41
Abbildung 29: Vorversuch zum Adsorptionsverhalten	42
Abbildung 30: Angepasste Messmethode für den Abbau von Methylenblau.....	42
Abbildung 31: Typischer Verlauf einer Messung mit Start der UV-A Lichtbestrahlung nach 60 Minuten Adsorptionszeit (Phase III : Anschalten der UV-A LED Strahler).....	43
Abbildung 32: Nachweis der Reproduzierbarkeit. Modul I, 10 Liter pro Stunde Methylenblaulösung im Durchlauf. Start der UV-A Bestrahlung nach 60 Minuten mit 20mW/cm ² Leistung. MB-Abbau 20,99% +/- 0,22%.	43
Abbildung 33: Visualisierung des Ergebnisses von Versuchszyklus 1. Modul II, 10-20 Liter pro Stunde Methylenblaulösung im Durchlauf. Start der UV-A Bestrahlung nach 60 Minuten mit 10-30mW/cm ² Leistung.	44
Abbildung 34: Visualisierung des Ergebnisses von Versuchszyklus 2. Modul II, 20 Liter pro Stunde Methylenblaulösung (10 µmol/l) im Durchlauf. Start der UV-A Bestrahlung nach 60 Minuten mit 10mW/cm ² Leistung.	45
Abbildung 35: Steigerung der Oxidationsleistung durch Wasserstoffperoxidzugabe. Der Abbau von Methylenblau wird durch Wasserstoffperoxidzugabe in den UV-A Oxidationsreaktor erhöht (Ohne UV-A Bestrahlung führt die Wasserstoffperoxidzugabe nicht zu Methylenblau-Abbau).....	46

Abbildung 36: Modul II, 20 Liter pro Stunde, Medikamente in Lösung (0,5 µmol/l) im Durchlauf. Start der UV-A Bestrahlung nach 90 Minuten mit 10mW/cm ² Leistung, links: H ₂ O ₂ Dosierung 0mg/l, rechts: H ₂ O ₂ Dosierung 1000mg/l.	47
--	----

Tabellen

Tabelle 1 Standartelektrodenpotential verschiedener Oxidationsmittel.....	14
Tabelle 2 Vergleich Abbauraten Methylenblau Glaskugeln Rapid-Prototyping Bauteil Vorversuch	20
Tabelle 3 Anzahl und Oberfläche der Kugeln in der Reaktorzelle	23
Tabelle 4 Volumen in der Reaktorzelle bei unterschiedlichen Kugelgrößen.....	24
Tabelle 5 Beschichtung mit Titandioxid, obere Hälfte beschichtet, Pfeil zeigt die Grenze. ...	28
Tabelle 6 Mit Wasser benetzte Glasoberfläche, obere Hälfte mit TiO ₂ beschichtet	28
Tabelle 7: Liste der Messgeräte im Laborteststand:	40
Tabelle 8: Übersicht Reaktormodule I, II und III:	41
Tabelle 9: Ergebnis Versuchszyklus 1: Energiebedarf pro kg abgebautem Methylenblaufarbstoff [kWh kg ⁻¹]:	44
Tabelle 10: Ergebnis Versuchszyklus 2: Energiebedarf pro kg abgebautem Methylenblaufarbstoff [kWh kg ⁻¹].....	45
Tabelle 11: Vergleich mit dem Energiebedarf des Kommerziellen Referenzprozesses UV-C/H ₂ O ₂ Prozess:	45

1. Zusammenfassung

1.1 Durchgeführte Untersuchungen, Entwicklungen, Modellanwendungen mit Angabe des Ziels:

Ziel war der Aufbau eines Laborreaktors für die photokatalytische Oxidation von organischen Mikroschadstoffen mit dem mindestens 80% der Mikroschadstoffe bei minimalen Energieverbrauch aus dem Wasser entfernt bzw. unschädlich gemacht werden können. Hierfür wurde eine Reaktorzelle entwickelt, die aufgrund einer Füllung mit Glaskugeln eine größere reaktive, photokatalytische Oberfläche erhält sowie das Medium optimal durchmischt. Für die notwendige Bestrahlung mit UV-A Licht wurde ein LED Strahler entwickelt, welcher dimmbar ist und weniger Energie als vergleichbare Strahler verbraucht. Dadurch ist keine aktive Kühlung notwendig und ein Betrieb mit Solarzellen wäre theoretisch möglich.

1.2 Erzielte Ergebnisse:

Der Laborreaktor konnte mit einem Reaktormodul und zwei LED-Strahlern so aufgebaut werden, dass ein 230 V Anschluss für den Betrieb ausreichend ist. Das Reaktormodul kann bis zu einem Durchfluss von 40 Litern/Stunde und einem Druck bis zu 0,5 bar betrieben werden. Daten wie Strahlungsleistung der LED, Temperatur und weitere können aufgezeichnet und abgerufen werden. Die Größe des Labormoduls wurde so weit minimiert, dass ein Transport mit einem Sprinter oder in einem Aufzug möglich ist.

Die Ergebnisse am Fraunhofer Institut IGB zeigten, dass der photokatalytische Reaktor der PMK im Vergleich mit einem UV-C basierten Oxidationssystem (Mitteldruckquecksilberstrahler (MP UV-C/H₂O₂)) im Abbauverhalten und Energieverbrauch konkurrenzfähig ist und eine gute Alternative zu bestehenden Systemen darstellt.

1.3 Empfehlungen für das weitere Vorgehen:

Die Versuche bei Fraunhofer konnten darstellen, dass der von PMK entwickelte Oxidationsreaktor zum Abbau von organischen Mikroschadstoffen ein konkurrenzfähiges Produkt zu bestehenden Systemen darstellt. Für den weiteren Einsatz in Industrie und Kläranlagen soll der Aufbau der Oxidationsanlage weiter vereinfacht und für größere Durchflüsse optimiert werden. Hierbei soll geprüft werden, wie mehrere Reaktorzellen miteinander betrieben werden können. Dabei ist besonders auf den Platzbedarf zu achten bei weiterhin einfachen Aufbau, um Reinigung sowie Wechsel der Reaktorzellen möglichst einfach zu gestalten. Zentralisierte Pumpen sowie Steuerung der Leuchteinheiten sollen die Kosten pro m³ Durchsatz weiter reduzieren. Die Messtechnik soll auf die Bedürfnisse des Kunden angepasst werden und in dessen Verfahrensschema bzw. Messwerte integriert werden können. Der nächste Schritt wird daher der Bau einer Pilotanlage sein, die auch als Einheit für eine spätere Modulbauweise konstruiert werden soll.

Dies könnte im geplanten und von Fraunhofer im Januar eingereichten EU Projekt im Rahmen des Green Deal eingebracht werden (PMK ist Projektpartner im Projektantrag „ppbREMOVE – towards a toxic free environment“, eingereicht im Januar 2021 unter Green Deal 2020 Area 8 – Innovative, systemic zero-pollution solutions to protect health, environment and natural resources from persistent and mobile chemicals (LC-GD-8-1-2020).

Die Laboranlage selbst verbleibt bei Fraunhofer in Stuttgart, um weitere Ergebnisse mit unterschiedlichen Substanzen zu generieren und um potentielle Kunden die Laboranlage vorführen zu können. Zudem werden Studenten über die Möglichkeiten der photokatalytischen Oxidation informiert und daran ausgebildet.

Die Laboranlage kann bei Fraunhofer auch von Anlagenbauern besichtigt werden, damit diese die Funktionsweise kennen lernen können.

1.4 Kooperationspartner: keine Kooperationspartner

Das Entwicklungsprojekt gefördert wurde unter dem Aktenzeichen 34278-01 von der deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert

2. Einleitung

Anthropogene Spurenstoffe gelangen in den letzten Jahren immer mehr in den Fokus der Abwasserreinigung. Der Eintrag von organischen Spurenstoffen stellt eine besondere Herausforderung für den Gewässerschutz und die Trinkwasserversorgung dar.

Die Entwicklung, Produktion und Verwendung neuer chemischer Stoffe sowie Fortschritte in der chemischen Analytik führen zum Nachweis von immer mehr „neuen“ Stoffen in immer niedrigeren Konzentrationen in der aquatischen Umwelt. Die vollständige Abwesenheit von chemischen Mikroverunreinigungen in Gewässern und insbesondere im Trinkwasser ist in einer von Besiedlung, Industrie und Landwirtschaft stark geprägten Gesellschaft nicht mehr vermeidbar.

Vor allem in Fließgewässern sind in den letzten Jahren eine Vielzahl „neuer“, oft polarer Stoffe, nachgewiesen worden. [1]

Als Mikroverunreinigungen oder auch anthropogene Spurenstoffe werden Substanzen im Abwasser, Trinkwasser und Gewässern bezeichnet, die in geringsten Konzentrationen von Milliardstel- (Nano) bis Millionstel- (Mikro) Gramm pro Liter gefunden werden.

Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt und das Hinzukommen neuer Stoffe sind ein weltweites Problem, das insbesondere in den Gebieten anzugehen ist, wo Oberflächenwasser zur Trinkwasserproduktion genutzt wird.

Laut BUND waren 2016 weltweit fast 120 Millionen verschiedene Substanzen gemeldet, die in den Wasserkreislauf gelangen könnten.

In Deutschland sind 3.000 medizinische Wirkstoffe in über 9.000 Präparaten (Verbrauchsmenge jährlich etwa 30.000 Tonnen!) registriert sowie 275 Wirkstoffe in 775 Pflanzenschutzmittel-Produkten zugelassen.

Bei Bioziden sind in der EU 285 Wirkstoffe in 30.000 Produkten im Einsatz. Von REACH regulierte Chemikalien sind 350.000 vorregistriert, davon 10.000 registriert. [2]

Weiterhin gelangen etwa 630.000 Tonnen Chemikalien aus Wasch- und Reinigungsmittel über den privaten Haushalt ins Abwasser. [3]

Auch sind über 10.500 verschiedene Substanzen in Körperpflegemittel und Kosmetikprodukte enthalten. [4]

Bei dieser unglaublichen Anzahl an verschiedenen Mikroschadstoffen ist es unmöglich, den Einfluss jedes einzelnen Schadstoffes auf die Umwelt zu bestimmen und nachzuweisen. Hinzu kommt, dass die Mikroschadstoffe untereinander auf dem Weg zum Klärwerk reagieren können. Die entstehenden Reaktionsprodukte und der Einfluss auf die Umwelt sind weitestgehend unbekannt.

Auch das Grundwasser wird im steigenden Maße von Mikroschadstoffen kontaminiert. So wird an einigen Messstellen bereits heute für bestimmte Arzneimittel Konzentrationen deutlich über dem Grenzwert ermittelt. [5]

Mikroschadstoffe und deren Verminderung stellen aus Sicht vieler Institutionen, wie dem Umweltbundesamt (UBA), der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR), der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), vieler Forschungseinrichtungen und auch der Landesregierung Nordrhein-Westfalen (NRW) eine der großen wasserwirtschaftlichen Herausforderungen der nächsten Jahre dar.

Arzneimittel, Pestizide und andere Mikroschadstoffe weisen eine optimierte biologische Aktivität auf, werden oft leicht von Organismen aufgenommen und kaum abgebaut. Kläranlagen stellen für diese Mikroschadstoffe den wichtigsten Eintragspfad in die Oberflächengewässer dar.

Besonders endokrine Disruptoren sind gesundheitsgefährlich, da diese bereits in Nano-Konzentrationen eine schädliche Wirkung auf Organismen haben. [6,7]

Aufgrund ihrer Stoffeigenschaften werden Mikroschadstoffe in der konventionellen Abwasserreinigung nicht vollständig eliminiert und können daher in ökotoxikologisch relevanten Konzentrationen in Gewässern auftreten.

Eine höchst effiziente Variante um biologisch nicht abbaubare Stoffe aus dem Abwasser zu entfernen ist der Einsatz von Membranverfahren. Der Nachteil ist, dass die Schadstoffe angereichert werden und das entstandene hoch konzentrierte Retentat kostspielig und energieintensiv weiterbehandelt werden muss. Genauso verhält es sich bei Verfahren wie Fällung, Flockung und Adsorption.

Eine Möglichkeit biologisch persistente Spurenstoffe aus dem Abwasser abzubauen bietet die erweiterte Oxidation, im Englischen Advanced Oxidation Process (kurz: AOP). Durch die Bildung von hochreaktiven Radikal-Spezies werden die chemischen Strukturen der Spurenstoffe aufgebrochen und entweder vollständig oxidiert oder soweit teiloxydiert, dass diese biologisch verfügbar werden. AOP können als vierte Reinigungsstufe in kommunalen Klärwerken oder direkt am Ort des Entstehens der Schadstoffe eingesetzt werden. Im letzteren Fall reinigt der Erzeuger das eigene Abwasser, bevor es in das kommunale Netz eingeleitet wird. [8]

Häufige AOP verwenden eine Kombination aus UV-Strahlung, Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und/oder Ozon. Nachteilig sind hohe Investitions- und Betriebskosten verbunden mit einem hohen Energiebedarf für die UV-Strahler. Positiv ist, dass keine Abfallströme entstehen. Weniger verbreitet ist die heterogene Photokatalyse. Dabei werden Radikale mittels UV-A Strahlung und einem immobilisierten Photokatalysator gebildet. Allerdings ist der Wirkungsgrad bei diesem Verfahren deutlich geringer. [8]

Der Vorteil der heterogenen Katalyse ist, dass der Prozess ohne oder mit sehr geringem Chemikalieneinsatz betrieben werden kann. Für die benötigte UV-A-Strahlung können kostengünstige LED eingesetzt werden. Diese haben den Vorteil gegenüber Dampfdrucklampen, dass sie eine längere Lebensdauer aufweisen und kein Quecksilber enthalten. Außerdem sind diese bruchsicher, die Strahlungsintensität ist frei regelbar und es kommen niedrigere elektrische Spannungen zum Einsatz, sodass LED mit Batterien und Solarzellen betrieben werden können. UV-A-LED sind nach aktuellem Stand wesentlich günstiger und mit größerer Lebensdauer zu produzieren als UV-C-LED, da UV-A-LED bereits häufig in der Kunststoff - Härting eingesetzt werden. [9, 10]

Die Forschung auf diesem Gebiet hat sich auf einige Methoden konzentriert, wie z. B. suspendierte Photokatalysatoren, Ozonierung, UV-C-Photolyse und/oder eine Kombination dieser Techniken, meist in Batch-Prozessen [10-12]. Eine auffällige Lücke ist jedoch, dass es nur wenige Untersuchungen gibt, die immobile Photokatalysatoren, UV-A als Strahlungsquelle und Wasserstoffperoxid-Zugabe verwenden und unter kontinuierlichen Flussbedingungen arbeiten [13-16]

Organische Mikroschadstoffe im Wasser lassen sich mit Hilfe des Katalysators TiO_2 und ultravioletttem Licht in unschädliche Bestandteile bis hin zu CO_2 und mineralischen Salzen umwandeln.

Bei diesem Verfahren zur Elimination von Mikroschadstoffen ist keine Zugabe von toxischen Chemikalien notwendig. Mit UV-A Licht und dem Katalysator Titandioxid lassen sich alle Arten von organischen Verbindungen, wie Medikamente, Duftstoffe, Chemikalien, Biozide aber auch Keime, Bakterien und Pilze, in unschädliche Bestandteile oxidieren bzw. zerlegen. Mit Zugabe von Wasserstoffperoxid lässt sich die Abbaurate deutlich steigern.

Durch die Bestrahlung mit UV-A Licht werden an der Oberfläche der Titandioxidschicht im inneren des Reaktors Hydroxylradikale (OH^\cdot Radikale) erzeugt.

Diese OH^\cdot Radikale sind in der Lage organische Molekülketten zu oxidieren und damit zu zerstören. OH^\cdot Radikale gehören mit zu den stärksten Oxidationsmitteln überhaupt und sind daher sehr gut geeignet, organische Mikroschadstoffe im Wasser zu eliminieren.

Da die Hydroxylradikale sehr reaktiv sind ist ihre Lebensdauer allerdings nur sehr kurz, so dass im Abwasser nach dem Reaktor auch keine Vorsichtsmaßnahmen, im Gegensatz zum Ozon, hinsichtlich der OH^\cdot Radikale erfolgen müssen.

Durch die kurze Lebensdauer findet jedoch die Oxidation der Mikroschadstoffe auch nur unmittelbar an der Katalysatoroberfläche statt, so dass eine möglichst große Oberfläche für eine höhere Effizienz angestrebt werden sollte. Durch den zum Patent angemeldeten Aufbau wird genau dies erreicht.

In diesem Förderprojekt wurde eine Laboranlage zur photokatalytischen Oxidation von organischen Mikroschadstoffen entwickelt und aufgebaut. Die Laboranlage wurde mit UV-A LED's und mit einer zum Patent angemeldeten Reaktorzelle mit einer vom Forschungsinstitut Glas Keramik in Höhr-Grenzhausen entwickelten Titandioxidbeschichtung betrieben.

Die Leistung der Laborreaktors wurde über Abbauprobieren mit Methylenblau und ausgewählten Medikamenten wie z.B. Diclofenac oder Carbamazepin am Fraunhofer Institut IGB in Stuttgart bestimmt. Zusätzlich erfolgte auch ein Kostenvergleich mit einem UV-C System (Mitteldruckquecksilberstrahlern (MP UV-C/ H_2O_2)) zum Abbau von Mikroschadstoffen.

3. Hauptteil

3.1 Grundlagen

Damit Mikroschadstoffe aus dem Abwasser entfernt werden können sind zusätzliche Maßnahmen erforderlich. Kläranlagen mit ihren drei Klärstufen sind aktuell nicht dafür ausgelegt, Mikroschadstoffe zurückzuhalten. Eine vierte Klärstufe wäre hierfür notwendig. Hier werden zur Zeit weitere Verfahrensschritte untersucht.

Physikalische Verfahren

Hierbei handelt es sich in erster Linie um Filtrationsverfahren. Eine sichere Variante Mikroschadstoffe vollständig aus dem Abwasser zu entfernen ist die Filtration bis hin zur Umkehrosmose. Damit können alle Schadstoffe erfasst werden. Jedoch werden bei diesem Verfahren die Schadstoffe nur aufkonzentriert und bedürfen daher weiterer Arbeitsschritte. Die Filtration erfordert zudem einen hohen Energie- und Platzbedarf. Die Filter müssen auf Lager vorgehalten, regelmäßig getauscht und entsorgt werden. Der Wartungsaufwand und die Kosten sind relativ hoch.

Der Einsatz von dichten Membranen (Nanofiltration und Umkehrosmose) kommt für die Entfernung von Mikroverunreinigungen sowie von Keimen aus dem kommunalen Abwasser grundsätzlich in Frage [Dorau, 2001], jedoch limitieren der hohe Energieverbrauch sowie die ungelöste Frage nach der Behandlung des Konzentrats deren Einsatz.

Adsorptive Verfahren

Ein Adsorbens mit großer Oberfläche wird mit dem Abwasser in Kontakt gebracht. Es lagern sich Wasserinhaltsstoffe auf der Oberfläche des Adsorbens an, welche regelmäßig entfernt und weiterbehandelt werden muss. (z.B. Fällung/Flockung, Aktivkohle (unterteilt in granuliert Aktivkohle und Pulveraktivkohle), Ionenaustauscher). Bei der Zugabe von Aktivkohle muss diese wieder aus dem Abwasser entfernt und aufbereitet bzw. verbrannt werden. Die Umweltbelastungen und der Energieverbrauch bei der Herstellung und dem Transport der Aktivkohle sind erheblich. Sie müssen bei der Bewertung der positiven Ergebnisse der Abtrennung von Mikroverunreinigungen und anderen Stoffen mittels Aktivkohle aus dem Abwasser berücksichtigt werden.

Oxidative Verfahren

Die Wasserinhaltsstoffe werden durch Zugabe eines Oxidationsmittel im Abwasserstrom oxidiert. Die Ausgangssubstanzen werden in meist unbekannte Reaktionsprodukte umgewandelt bzw. einem weiteren Abbau zugänglich gemacht (z.B. Ozonung, Chlorung (Chlor, Chlordioxid), Ferrat, Photolyse und andere Verfahren der erweiterten Oxidation (Advanced Oxidation Process, AOP)).

Die Zugabe von Ozon stellt eine effektive Alternative dar. Die Schadstoffe können durch die Zugabe von Ozon oxidiert werden. Ozon ist für den Menschen toxisch und es bedarf daher zusätzlicher Sicherheitsmaßnahmen. Es muss sichergestellt werden, dass nach der Behandlung mit Ozon im Abwasser keine erhöhten Ozonwerte enthalten sind. Durch die Ozonung wird eine große Bandbreite von Mikroverunreinigungen entfernt, nachteilige biologische Effekte werden stark reduziert und eine weitgehende Entfärbung und Abwasserdesinfektion erreicht.

Advanced Oxidation Process

AOP nutzen stark oxidierende Zwischenprodukte um organische Verunreinigungen abzubauen. Diese Prozesse laufen in verlangsamer Form und auf natürliche Weise in den son-

nenbelichteten Teilen der Atmosphäre und in Oberflächengewässern ab und werden technisch genutzt sowie beschleunigt, daher der Zusatz „advanced“ [11, 12]. AOP finden Anwendung im Bereich der Abwasserreinigung und Trinkwasserbehandlung zum Abbau von biologisch schwer abbaubaren Wasserinhaltsstoffen, die aufgrund ihres anthropogenen Ursprungs, ihrer Toxizität oder Färbung aus dem Wasser entfernt werden müssen. Ein positiver Nebeneffekt ist die Inaktivierung von Mikroorganismen. AOP werden zur Behandlung und Wiederverwendung von Prozessabwässern wie der Aufbereitung von pharmazeutisch belasteten Abwässern oder der Reinigung von Abwässern aus der Textilindustrie eingesetzt. Im Gegensatz zu anderen Technologien wie Membranverfahren bieten AOP den Vorteil, dass organische Verbindungen im Abwasser abgebaut und nicht aufkonzentriert oder in andere Phasen überführt werden. Es entstehen keine Abfallströme, die weiter behandelt werden müssen.

Als Oxidationsmittel werden reaktive Sauerstoffspezies gebildet, wobei Hydroxyl-Radikale (kurz: OH-Radikale oder $\bullet\text{OH}$ bzw. OH^-) das größte Reduktionspotenzial besitzen und am wichtigsten sind. AOP lassen sich nach der Art der Radikalbildung klassifizieren, wobei sich drei Hauptarten – eine Kombination ist möglich – benennen lassen [8]:

- direkte Bildung mittels physikalischer Prozesse, z.B. durch den Eintrag von UV-Strahlung
- Bildung mittels Dosierung von Oxidationsmitteln, z.B. Wasserstoffperoxid oder Ozon
- Bildung mittels fester Katalysatoren, z.B. Titandioxid

Idealerweise kommt es zur vollständigen Photo-Mineralisierung von organischen Verbindungen zu Wasser, Kohlenstoffdioxid und Mineralsäuren [11, 12].

3.2 Radikal-Reaktionen und das Hydroxyl-Radikal

AOP basieren hauptsächlich auf der Bildung von Radikalen, deren Verteilung und Reaktionen sowie auf der Verteilung und Reaktion von Zwischenprodukten. Generell laufen Radikal-Reaktionen in drei Schritten ab [8]:

1. Dem Start der Reaktion durch Bildung von Radikalen.
2. Der Radikal-Reaktion mit anderen Verbindungen.
3. Der Beendigung der Radikal-Reaktion durch Rekombination mit anderen Radikalen oder Radikalfängern.

Als reaktive Spezies treten Sauerstoff-Radikale (z.B. $\bullet\text{OH}$), hydratisierte Elektronen oder Wasserstoffatome auf [17]. Die Gesamtreaktionsrate ist meist abhängig von der $\bullet\text{OH}$ Reaktionsrate [8], deshalb wird im weiteren Verlauf vor allem auf diese Reaktionsart eingegangen.

Das Hydroxyl-Radikal ist hoch-reaktiv und nicht-selektiv. Es ist sehr kurzlebig bei hohen Reaktionsraten, die annähernd diffusionskontrolliert sind [3, 6, 17]. Die Reaktionskraft wird in der Literatur oft ausgedrückt mit dem hohen Reduktionspotenzial von 2,7 V gegenüber einer Standard-Wasserstoffelektrode. Diese Definition trifft nur auf den Elektronentransfer zu und nicht auf die drei weiteren Reaktionsmechanismen [3].

Tabelle 1 Standardelektrodenpotential verschiedener Oxidationsmittel

Oxidationsmittel	Standardelektrodenpotential E^0 [V]
Sauerstoff	+ 1,23
Wasserstoffperoxid	+ 1,77
Ozon	+ 2,07
Atomarer Sauerstoff	+ 2,42
Hydroxylradikale (OH-Radikal)	+ 2,70

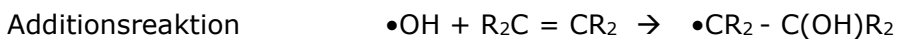
Je höher das Standardelektrodenpotential ist, desto stärker sind die oxidativen Eigenschaften.

Die wichtigsten Eigenschaften des OH⁻ Radikals sind in Abbildung 1 dargestellt.



Abbildung 1 Einige charakteristische Eigenschaften des Hydroxyl-Radikals (neu entworfen nach [18])

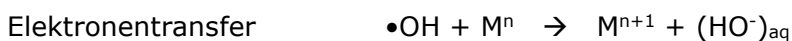
Die Reaktionsmechanismen von OH-Radikalreaktionen sind abhängig von den vorhandenen Wasserinhaltsstoffen. Die entstehenden organischen Radikalverbindungen R• werden im weiteren Reaktionsverlauf abgebaut. Es gibt vier verschiedene Reaktionsklassen. Die bevorzugte ist die Additionsreaktion die überwiegend mit ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffen stattfindet [17].



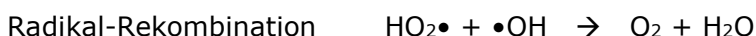
Bei der Wasserstoffabspaltung wird das OH-Radikal unter Abspaltung eines H-Atoms aufgenommen (meist bei aliphatischen Kohlenwasserstoff-Gruppen) [17].



Der Elektronentransfer wird in der Literatur meist als „häufig“ beschrieben, aber dieser Reaktionsweg ist selten, da eine hohe Reorganisationsenergie nötig ist. Eine Ausnahme stellt die Anwesenheit von Halogen-Ionen dar [17].



Die vierte Reaktions-Möglichkeit ist die Rekombination (Gl. 2-5) [11].



3.2.1 Methylenblau

Zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit der Oxidation von Mikroschadstoffen mit dem Laborreaktor wurde der Farbstoff Methylenblau verwendet. Dieser zersetzt sich während der Bestrahlung mit UV-A Licht und dem Katalysator Titandioxid. Über die Bestimmung der Transmission kann die Effizienz des Laborreaktors ermittelt werden.

Die Methylenblau-Lösung lag in einer Konzentration von maximal etwa 10 µmol/l vor. Nach einem Durchlauf der Prüflösung durch den Reaktor wurde die Transmission bestimmt. So konnte direkt eine Aussage auf die Wirksamkeit des Reaktors getroffen werden.

Die Methylenblau-Lösung wurde vom Institut Glas Keramik aus Höhr-Grenzhausen bezogen. Auf dem Markt ist der Farbstoff Methylenblau von diversen Anbietern erhältlich. Um Schwankungen in der Qualität bzw. in den Eigenschaften des Farbstoffes auszuschließen wurde ausschließlich nur der Farbstoff vom Forschungsinstitut Glas Keramik verwendet. Die Transmission wurde mit dem Photometer MD 600 von Lovibond bestimmt. Dieses wurde am Forschungsinstitut Glas Keramik entsprechend kalibriert und mit dem Laborphotometer abgeglichen.

3.3 Vorversuche

In Vorversuchen mit einem vereinfachten Aufbau eines Oxidationsreaktors konnte bereits die Wirksamkeit der Oxidation mit einem Methylenblautest bewiesen werden. Die Vorversuche wurden am Forschungsinstitut Glas Keramik in Höhr-Grenzhausen durchgeführt. Bei diesen ersten Versuchen wurde als UV-A Lichtquelle ein Leuchtpanel mit UV-A LED's mit einer Wellenlänge von 365 nm verwendet. Die Beleuchtungsstärke betrug knapp 10 mW/cm^2 bei einer Reaktorfläche von 500 cm^2 . Die Reaktorzelle waren mit Kugeln mit 4,5 mm und 6 mm Durchmesser einlagig gefüllt.

Bei diesen Vorversuchen konnte eine Abbaurate für Methylenblau von etwa 95 % erreicht werden.

Mit diesem Aufbau wurden auch die über Rapid Prototypen hergestellten Inlays für den Reaktor getestet. Hierbei wurden die Inlays im Reaktor übereinander gestapelt.

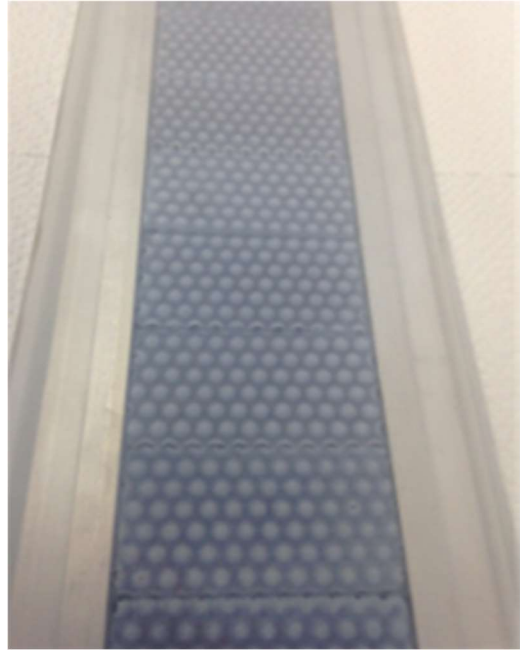


Abbildung 2 Vorversuch Prototyp Aufbau Reaktorzelle mit Rapid-Prototyping Inlays

3.3.1 Inlay mittels Rapid Prototyping

Als Alternative zu den Glaskugeln wurden von einem externen Dienstleister Inlays aus Edelstahl über das Rapid Prototyping (Laserschmelzen) Verfahren hergestellt. Hierbei wurde ein feinkörniges Edelstahlgranulat schichtweise mit einem Laser selektiv versintert. Mit diesem Verfahren ist es möglich, schrittweise auch sehr komplexe Geometrien, die mit einem herkömmlichen Bearbeitungsverfahren nicht hergestellt werden können, Schicht für Schicht zu realisieren.

Der Vorteil der Inlays wäre die einfachere Herstellung der Reaktormodule im Vergleich zu den Glaskugeln. Ein weiterer wichtiger Vorteil wäre die Designfreiheit. Mit dem Rapid Prototyping Verfahren wären im Prinzip beliebige Geometrien z.B. in Form von Pyramiden, Rauten, Tränenblechen und weiteren Designs möglich.

Der Nachteil der Rapid Prototyping Inlays ist bisher der Preis. Dieser liegt um ein vielfaches höher als der Preis für die Glaskugeln. Dieser wird vermutlich auch in absehbarer Zeit nicht an das Niveau der Glaskugeln heranreichen.

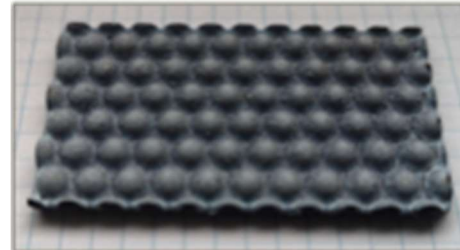
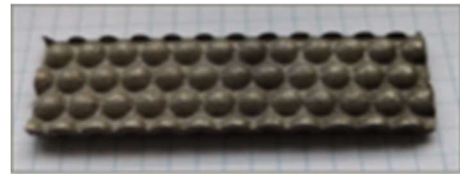


Abbildung 3 RP Bauteile ohne (oben) und mit Beschichtung (unten)

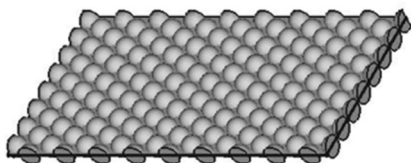


Abbildung 4 3d Modell vom Rapid-Prototyping Bauteil

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen Detailaufnahmen eines unbeschichteten und mit Titandioxid beschichteten Inlay. Deutlich sind die feinkörnigen Strukturen im unbeschichteten Inlay zu erkennen.



RP Teil unbeschichtet



RP Teil mit TiO_2 beschichtet

Abbildung 5 Detailaufnahme unbeschichtetes (links) und mit TiO_2 beschichtetes RP Bauteil

3.3.2 Prototyp Reaktorzelle

Der Prototyp der Reaktorzelle war 50 mm x 50 mm groß. Es wurden 17 UV-LED's pro Seite zur Belichtung eingesetzt.

Bei einer UVA-Leistung pro LED von 420 mW ergab sich eine maximale Beleuchtungsstärke von 7.140 mW pro angeleuchtete Fläche von 250 cm². Das entspricht maximal ca. 28 mW pro cm².

Der Reaktor mit einer Füllung des Rapid Prototyping Inlays wurde im Vergleich zu einem Reaktor mit einer Kugelfüllung mit Glaskugeln der Größe 3 mm getestet.

Der Reaktor mit Glaskugeln enthält ca. 3.012 Glaskugeln. Dies entspricht einer Oberfläche von etwa 851 cm². Die Fläche der planaren Glasscheiben des Reaktors beträgt 500 cm². Die Gesamtfläche entsprechend etwa 1.351 cm².

Bei dem 3d gedruckten Bauteil befinden sich auf einer Fläche Halbkugeln mit einem Durchmesser von 3,873 mm bei einem Abstand der Halbkugeln mittig von 4,5 mm.

Die gesamte Oberfläche des RP-Inlays beträgt damit etwa nur 413 cm².

Und damit etwa halb soviel wie die Füllung mit den Kugeln (851 cm²).

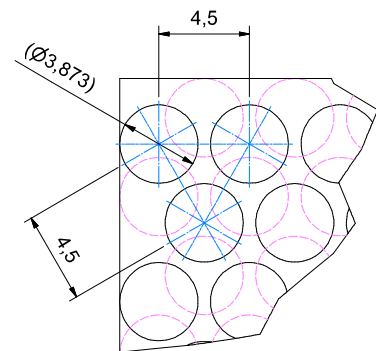


Abbildung 6 Detail Aufbau RP-Bauteil

3.3.3 Vergleich Glaskugeln mit 3d Inlay

Für den Vorversuch wurde eine Methylenblaulösung mit einer Konzentration von ca. 6,5 µMol/Liter Methylenblau verwendet.

Der Durchfluss betrug 14,25 L/h. Es wurde eine Schlauchpumpe eingesetzt, die getaktet betrieben wurde. Durch die Taktung sollte eine bessere Durchmischung in der Reaktorzelle erreicht werden.

Die Beleuchtungsstärke betrug 18,6 mW/cm² UV-A Leistung.

Die Methylenblaulösung wurde dreimal durch den Reaktor gepumpt. Nach jedem Durchlauf wurde die Konzentration an Methylenblau bestimmt.

Tabelle 2 Vergleich Abbauraten Methylenblau Glaskugeln Rapid-Prototyping Bauteil Vorversuch

	Mit Glaskugeln, ø 3 mm		Abbau- rate	Mit 3d Inlay		Abbau- rate
	Konzentra- tion Methyl- enblau	[%]	[%]	Konzentra- tion Methyl- enblau	Prozent	[%]
Rohwasser	6,48 µMol/l	100	--	6,48 µMol/l	100 %	--
1. Durch- gang	1,85 µMol/l	28,55	71,45	5,08 µMol/l	78,40 %	21,60
2. Durch- gang	1,64 µMol/l	25,31	74,69	3,16 µMol/l	48,77 %	51,23
3. Durch- gang	0,87 µMol/l	13,43	86,57	3,10 µMol/l	47,84 %	52,16

Die Abbauraten unterscheiden sich deutlich. Mit den Glaskugeln als Füllung im Reaktor verringert sich die Konzentration von Methylenblau nach dem dritten Durchlauf auf 13,43 %. Nach einer Reaktorlänge von 1,5 m (3 x Reaktorlänge 0,5 m) wird eine Abbauraten von über 86 % erzielt.

Mit dem 3d Inlay wird eine Abbauraten nach dem dritten Durchlauf von nur etwa 52 % erreicht.

Ursächlich hierfür ist u.a. die geringere angestrahlte Fläche. Es werden dadurch auch weniger OH⁻ Radikale erzeugt, die Abbauraten nimmt ab. Die große, raue Oberfläche im Mikrometerbereich der RP-Bauteile wird durch die Beschichtung mit Titandioxid egalisiert und nimmt daher keinen großen Einfluss mehr.

Ein weiterer Punkt für das schlechtere Abschneiden des 3d Inlays gegenüber den Glaskugeln könnten die fehlenden Kanäle zwischen den Glaskugeln sein. Die Kanäle stellen eine Verbindung zwischen rechter und linker Bestrahlungsseite dar. Durch den sich ständig ändernden Querschnitt in den Zwickeln der Kugeln bilden sich unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten aus, die für ein besseres Vermischen des Fluides führen.



Weiterhin können die Schadstoffe, hier Methylenblau, besser an die Katalysatoroberfläche hingeführt und die Abbauprodukte besser abgeführt werden.

In Summe ist die Effizienz des Reaktors mit den Glaskugeln deutlich höher als mit den Rapid Prototyping Inlays. Ein weiteres Problem der Rapid Prototyping Inlays zeigte sich nach dem Ausbau. Die RP-Teile aus Edelstahl zeigten Korrosionsanzeichen. Die Korrosion wird eventuell durch die OH^- Radikale angeregt und der eigentlich rostfrei Edelstahl (V4A) korrodiert.

Daher sprechen die Gründe Preis, Effizienz und Korrosion gegen einen Einsatz von Rapid Prototyping Bauteilen im Reaktor.

Rapid Prototyping Inlays nach dem Gebrauch.
Es scheint eine Korrosion des Edelstahls vorzuliegen.

Abbildung 7 Korrosion RP-Bauteile

3.4 Aufbau Reaktor und theoretische Überlegungen

Der Reaktor besteht aus zwei planparallelen Borosilikat Glasplatten, welche für eine Wellenlänge von 365 nm durchlässig sind, sowie einer Füllung mit Glaskugeln.

Alle Glasbestandteile im Reaktor werden mit Titandioxid in der Modifikation Anatas beschichtet.

Die Größe des Reaktors beträgt 100 mm in der Breite und 560 mm in der Länge. Diese Maße wurden aus zwei Gründen gewählt:

- Es erfolgt möglichst wenig Verschnitt aus den ursprünglichen Rohglasplatten beim Hersteller.
- Es wird ein einfaches Handling für einen Laborreaktor erreicht.

Der Reaktor hat somit immer eine belichtete Fläche pro Seite von 560 mm x 100 mm. Es werden verschiedene Reaktoren mit unterschiedlichen Größen von Glaskugeln gebaut. Dadurch verändert sich auch die Spaltbreite zwischen den Planarglasplatten.

Die Spaltbreite wird so eingestellt, dass immer nur eine Lage an Glaskugeln darin Platz findet.

Es sollen Kugeln mit folgenden Durchmessern eingesetzt werden:

- 0,4 - 0,6 mm
- 0,8 - 1,0 mm
- 1,5 mm

Die mit UV-A belichtete Fläche beträgt 56.000 mm²

Bei zwei Flächen ergibt sich eine planare Belichtungsfläche von **112.000 mm²**

Die Anzahl der Kugeln im Reaktor variiert je nach Kugelgröße deutlich.

Die Anzahl der Kugeln lässt sich wie folgt abschätzen:

$$\begin{aligned} \text{Anzahl der Kugeln in der Breite} &= 100 \text{ mm} / \varnothing \text{ Kugel} \\ \text{Anzahl Kugeln in der Höhe} &= 560 \text{ mm} / \varnothing \text{ Kugel} \end{aligned}$$

Die Kugeln liegen allerdings mit ihrem Mittelpunkt nicht direkt übereinander, sondern meist mittig versetzt (Abb. 9). Dadurch ergeben sich in der Höhe mehr Kugeln. Eine Abschätzung über die Anzahl der Kugeln lässt sich mit Hilfe der Berechnung eines rechtwinkligen Dreiecks ableiten.

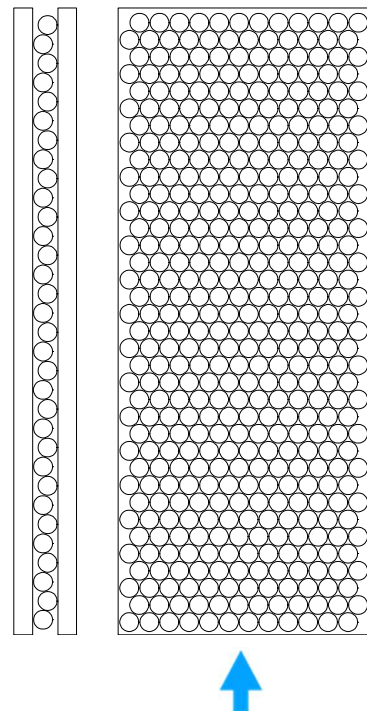


Abbildung 8 Aufbau Reaktorzelle mit Kugelfüllung in Seiten- und Vorderansicht

Davon ausgehend, dass die Kugeln folgende Anordnung annehmen:

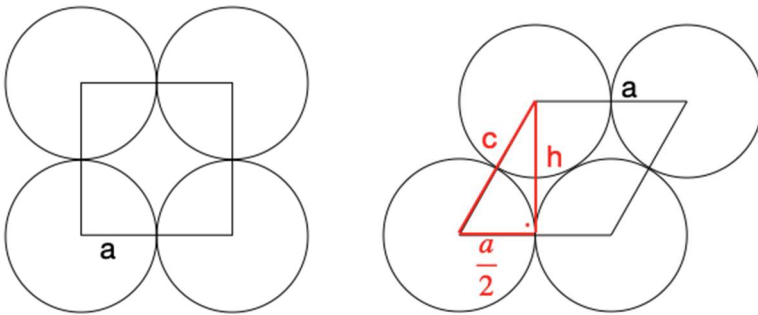


Abbildung 9 kubische Anordnung der Kugeln links, dichteste Kugelpackung einlagig rechts

Weitere Annahmen:

Durchmesser Kugel = 1 mm

Dadurch ergibt sich für die Strecken $a = 1 \text{ mm}$ und $c = 1 \text{ mm}$

Nach Pythagoras ergibt

$$c^2 = a^2 + b^2$$

Daraus ergibt sich eine Höhendifferenz von etwa 13,4 %.

Für die Kugelgrößen ergibt sich damit für die Oberfläche unabhängig der Kugelgröße eine Fläche von etwa 200.000 mm².

Tabelle 3 Anzahl und Oberfläche der Kugeln in der Reaktorzelle

Größe Kugel	Anzahl Kugeln	Oberfläche
0,6 mm	ca. 175.000	197.920 mm ²
1,0 mm	ca. 63.000	197.920 mm ²
1,5 mm	ca. 28.000	197.920 mm ²

Dadurch ergibt sich für alle Reaktoren eine gesamte belichtete, mit Titandioxid beschichtete, Fläche von ca. 312.000 mm².

Der Abstand zwischen den planaren Reaktorplatten wird an die Kugelgröße angepasst. Dieser wird etwas größer gewählt als der Kugeldurchmesser, da die Kugeln in ihrem Durchmesser mit einer Toleranz behaftet sind.

Die Verwendung von Kugeln unterschiedlicher Größe hat auch zur Folge, dass das Volumen im Reaktor sich verändert.

Das Volumen einer Kugel berechnet sich mit

$$V = \frac{4}{3} * \pi * r^3$$

Das freie Volumen im Reaktor nimmt mit der Größe der Kugeln zu. Jedoch bewegt sich bei allen Kugelgrößen das Verhältnis freies Volumen zu Kugelvolumen etwa 50 %.

Tabelle 4 Volumen in der Reaktorzelle bei unterschiedlichen Kugelgrößen

Größe Kugel	Abstand Platten	Volumen Reaktor ohne Kugeln	Volumen Kugeln	Freies Volumen	Freies Volumen	Prozentualer Anteil Kugeln
0,6 mm	0,7 mm	39.200 mm ³	19.792 mm ³	19.408 mm ³	19 ml	49,51 %
1,0 mm	1,2 mm	67.200 mm ³	32.987 mm ³	34.213 mm ³	34 ml	50,91 %
1,5 mm	1,7 mm	95.200 mm ³	45.720 mm ³	51.320 mm ³	51 ml	48,03 %

3.5 Modifizierung der Glasoberflächen

Alle Glasflächen im Inneren des Reaktors werden mit Titandioxid als Katalysator beschichtet. Für eine bessere Haftung werden die entsprechenden Glasoberflächen vor der Beschichtung aufgeraut.

Die Innenseiten der Planarglasplatten werden mit einer CNC gesteuerten Sandstrahlmaschine bearbeitet. Dabei wird ein hartes Strahlgut mit einer hohen Geschwindigkeit gegen die Oberfläche geschleudert. Üblicherweise wird hierbei Druckluft zum Beschleunigen des Strahlgutes verwendet.



Abbildung 10 Strahlgut zur Bearbeitung der Glasoberfläche

Zur Bestimmung der optimalen Oberflächenbeschaffenheit wurden Versuche mit unterschiedlichen Strahlmitteln durchgeführt.

Hierbei wurden Normalkorund oder Edelmetallkorund verwendet. Es wurden verschiedene Partikelgrößen des Strahlgutes verwendet.

Strahldauer und Abstand zur Strahlfläche wurden nicht variiert.

Die erhaltene Oberfläche auf dem Glas wurde mit dem Mikroskop betrachtet.

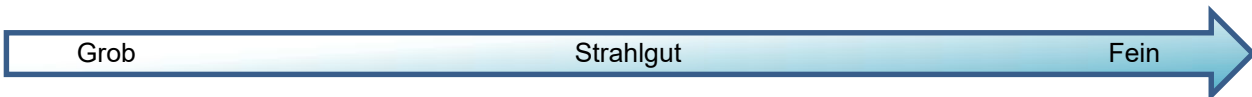
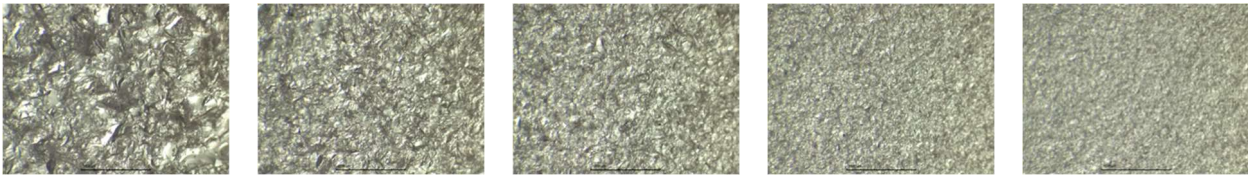


Abbildung 11 Mit zunehmender Feinheit des Strahlgutes wird auch eine feinere Oberfläche erzeugt

Wie zu erwarten nimmt mit zunehmender Feinheit des Strahlgutes die Rauheit der Oberfläche ab. Die stark unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten zeigen auch Effekte beim Lichtdurchgang. Bei der Oberfläche mit der größten Rauigkeit (1) zeigt sich ein etwas ungleichmäßiger, grobkörniger Lichtdurchgang. Je niedriger die Rauigkeit, desto gleichmäßiger bzw. homogener zeigt sich der Lichtdurchgang (5).

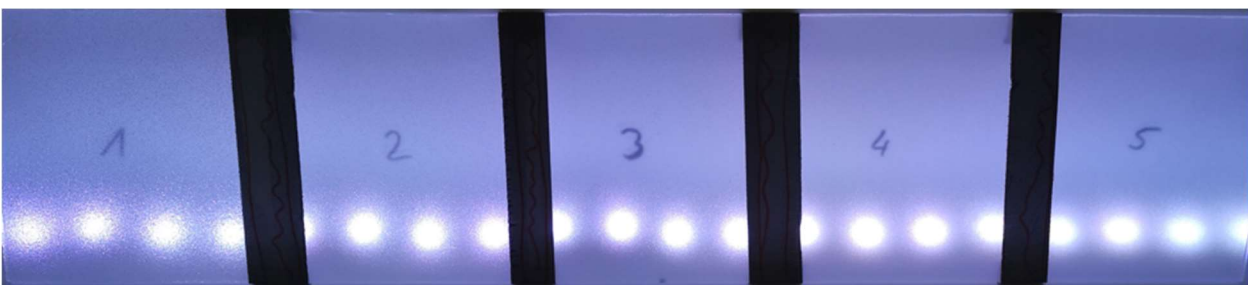
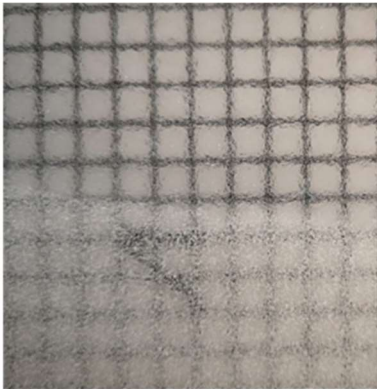


Abbildung 12 Unterschiedlicher Lichtdurchgang gestrahltes Glas

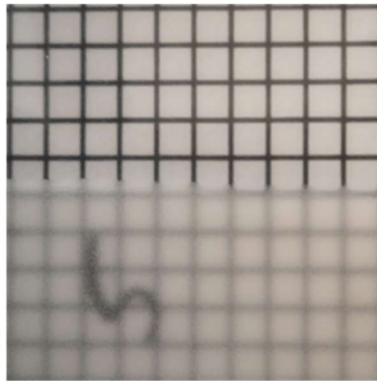
Die Lichtdurchlässigkeit ändert sich jedoch stark, sobald die Sand gestrahlte Oberfläche mit Wasser benetzt wird. In den nachfolgenden Abbildung 13 ist die obere Hälfte jeweils mit Wasser benetzt.

Das unter dem Glas liegende Raster lässt sich mit der mit Wasser benetzten Oberfläche deutlich besser erkennen.

Auch die Rauigkeit zeigt einen starken Einfluss, wie bereits in Abb. 12 gezeigt, auf die Durchlässigkeit des Lichtes und hier nochmal eindrucksvoll bestätigt. Das Raster mit einer feineren Oberfläche ist deutlich in seinen Konturen erkennbar, wohingegen die rauere Oberfläche unscharf, eher verpixelt aussieht.



Grobes Strahlgut



Feines Strahlgut

Abbildung 13 Gestrahlte Glasoberflächen, obere Hälfte mit Wasser benetzt

Für den Bau der Reaktoren wurden die Borosilikatplatten mit dem von uns feinsten getesteten Strahlgut bearbeitet.

3.6 Beschichtung mit Titandioxid

Titandioxid kommt in der Natur in den drei stabilen Modifikationen, Anatas, Rutil und Brookit, vor. Die Unterschiede liegen im kristallographischen Aufbau der Gitterzellen. Brookit kristallisiert plättchenförmig in einem orthorombischen Kristallsystem. Es findet eher selten Anwendung.

Von Bedeutung sind die Modifikationen Anatas und Rutil. Ihr Kristallsystem kristallisiert tetragonal. Bei der Elementarzelle von Anatas besteht allerdings eine Eckenverknüpfung, bei der von Rutil eine Flächenverknüpfung. Rutil ist die thermodynamisch stabilste Form. Bei einer Temperatur von etwa 915 °C geht Anatas in Rutil über. Der Prozess ist nicht reversibel. Rutil und Anatas werden häufig als Weißpigmente in diversen Anwendungen von Farbe, Zahnpasta oder auch Medikamenten eingesetzt.

Eine weitere Eigenschaft besteht in der lichtinduzierten Zersetzung von Wasser. Mit einer Wellenlänge des Lichts von 365 nm bilden sich an der Oberfläche des Titandioxids durch Elektronentransfer OH^- Radikale. Diese OH^- Radikale sind in der Lage, Molekülketten zu oxidieren und die Moleküle somit zu zerstören.

Hierbei zeigt sich die Modifikation Anatas effizienter als Rutil. Bei den Beschichtungen mit Titandioxid wird deshalb ausschließlich Anatas eingesetzt.

Der Katalysator Titandioxid liegt in einer wässrigen Suspension vor und wird mittels aufsprühen dünn auf die Oberfläche der planaren Glasplatten aufgebracht. Hier müssen zwei Gegensätze vereint werden. Zum einen wird eine stabile und funktionelle Katalysatorschicht benötigt, zum anderen muss diese aber noch lichtdurchlässig sein, damit genügend UV-A Licht auf die Glaskugeln treffen kann. In Vorversuchen mit dem Forschungsinstitut Glas Keramik in Hör-Grenzhausen konnte bereits gezeigt werden, dass solche Schichten aufgetragen werden können.

Die Glaskugeln wurden in die Titandioxid Suspension getaucht und anschließend getrocknet. Hier stellt eine dickere Beschichtung kein Problem dar, da diese nicht lichtdurchlässig sein müssen.

Die Katalysatorschicht auf dem Glas muss im nächsten Schritt noch dauerhaft thermisch fixiert werden.

Ein weiterer großer Vorteil der Titandioxidbeschichtung ist die Superhydrophilität. Ein Tropfen Wasser breitet sich auf einer mit Titandioxid beschichtete Fläche sehr breit und flach aus. Dadurch werden evtl. anhaftende Verunreinigungen an der Oberfläche unterspült und mit gerissen. Die Oberfläche bleibt so immer sauber. Durch die superhydrophile Eigenschaft der Beschichtung wird auch der Strömungswiderstand verringert und alle Flächen werden mit Wasser gut umspült.

Die Suspension des Titandioxids, das Auftragen auf die Glasoberflächen sowie die anschließende thermische Behandlung erfolgten beim Forschungsinstitut Glas Keramik.

Die Beschichtung ließ sich auf der rauen Oberfläche des Glases kaum ausmachen. Im Mikroskop war sie leider nicht zu erkennen.

Die obere Hälfte wurde mit Titandioxid beschichtet. Der blaue Pfeil zeigt die Trenngrenze zwischen beschichteter und unbeschichteter Glasoberfläche.

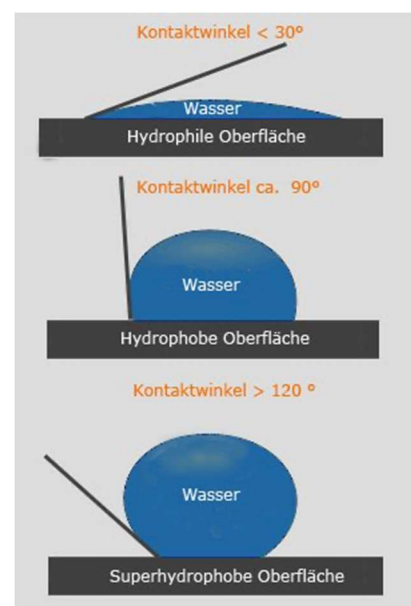
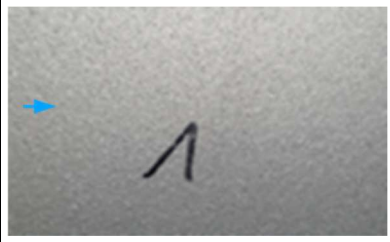
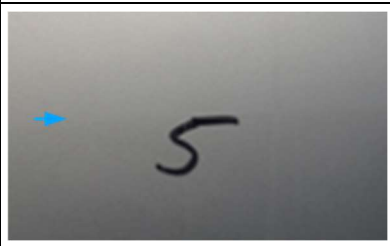


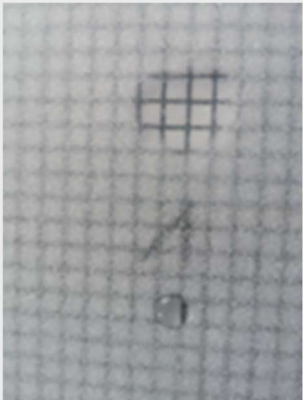

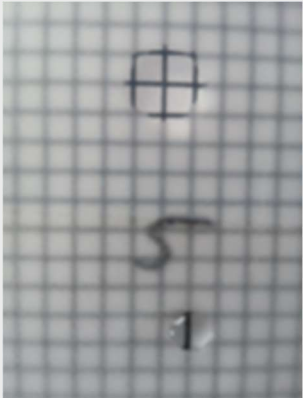
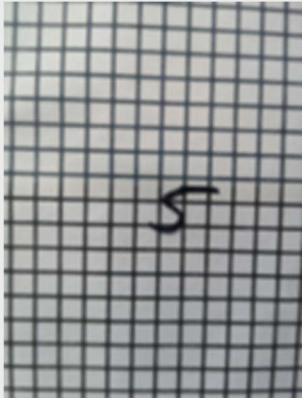
Abbildung 14 Superhydrophobe Oberfläche

Tabelle 5 Beschichtung mit Titandioxid, obere Hälfte beschichtet, Pfeil zeigt die Grenze.

	Grobes Strahlgut
	Feines Strahlgut

Aus den Bildern lässt sich auch klar erkennen, dass die Lichtdurchlässigkeit des bestrahlten Glases durch die Beschichtung kaum reduziert wurde.
 Nachfolgende Tabelle zeigt den Unterschied zwischen beschichteter und unbeschichteter Oberfläche bei Benetzung mit Wasser.

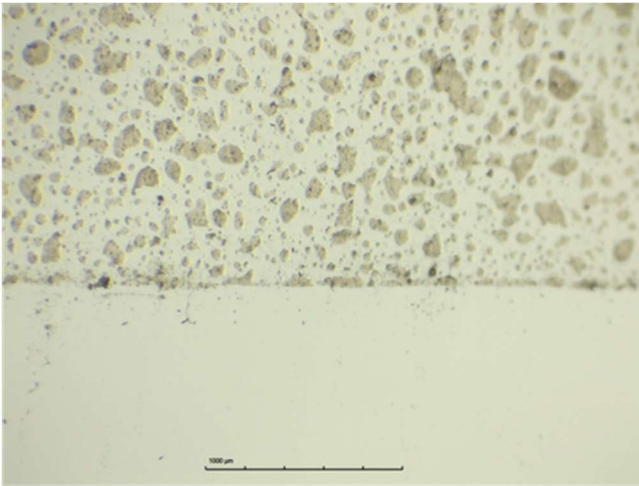
Tabelle 6 Mit Wasser benetzte Glasoberfläche, obere Hälfte mit TiO₂ beschichtet

Wassertropfen auf beschichteter (obere Hälfte) und unbeschichteter (untere Hälfte) Oberfläche	Gleichmäßige Benetzung mit Wasser
	
	

In der linken Spalte ist der hydrophile Einfluss der beschichteten Oberfläche deutlich zu erkennen. Die obere Hälfte der Glasscheibe ist mit Titandioxid beschichtet. Der aufgebrachte Wassertropfen verläuft auf der Oberfläche und bildet eine große Wasserfläche aus. Auf der unbeschichteten Oberfläche bildet der Tropfen eher eine Kugelstruktur aus.

In der rechten Spalte zeigt die gleichmäßige Benetzung mit Wasser eine auf der beschichteten und unbeschichteten Oberfläche kaum Unterschiede in der Lichtdurchlässigkeit. Die mit Titandioxid beschichtete Fläche erscheint nur leicht grauer.

Auf der gestrahlten Oberfläche war die Beschichtung unter dem Mikroskop nicht zu erkennen. Die Beschichtung war nur auf einer unbehandelten Oberfläche deutlich auszumachen.



Der obere Teil einer unbehandelten Glasplatte wurde mit Titanoxid beschichtet

Abbildung 15 Nicht gestrahlte Glasoberfläche, zum Teil beschichtet

3.7 Aufbau LED Strahler

Das Kernstück des Laborreaktors zur Elimination von organischen Mikroschadstoffen ist die Reaktorzelle. Diese besteht, wie bereits beschrieben, aus zwei planparallelen Borosilikatglasplatten sowie einer Füllung aus Glaskugeln. Alle mit belasteten Fluid berührten Teile sind mit Titandioxid als Katalysator beschichtet.

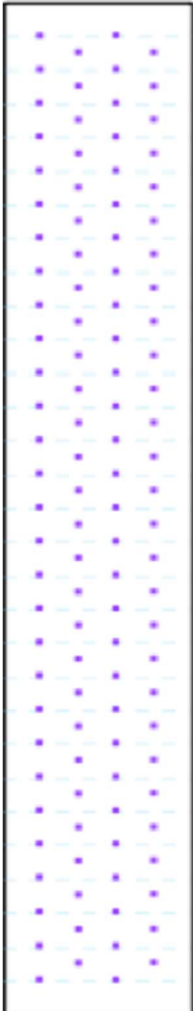


Abbildung 16
Schema LED-
Strahler

Die Beleuchtung erfolgt von außen durch die planaren Glasplatten. Eingesetzt wurden UV-A LED´s mit einer Wellenlänge von 365 nm. Eine LED besitzt eine Strahlungsleistung von 420 mW bei einer elektrischen Leistung von 900 mW. Der Wirkungsgrad beträgt demnach knapp 47%. Die Lebensdauer der UV-A LED´s wird mit über 20.000 Stunden angegeben.

Auf einer LED Leiste sind 114 LED´s wie in Abb. 16 ersichtlich angeordnet. Dadurch wird eine maximale Strahlungsleistung von 47.880 mW pro Reaktorseite erreicht. Dies entspricht bei einer Belichtungsfläche von 560 cm² maximal 85,5 mW pro cm².

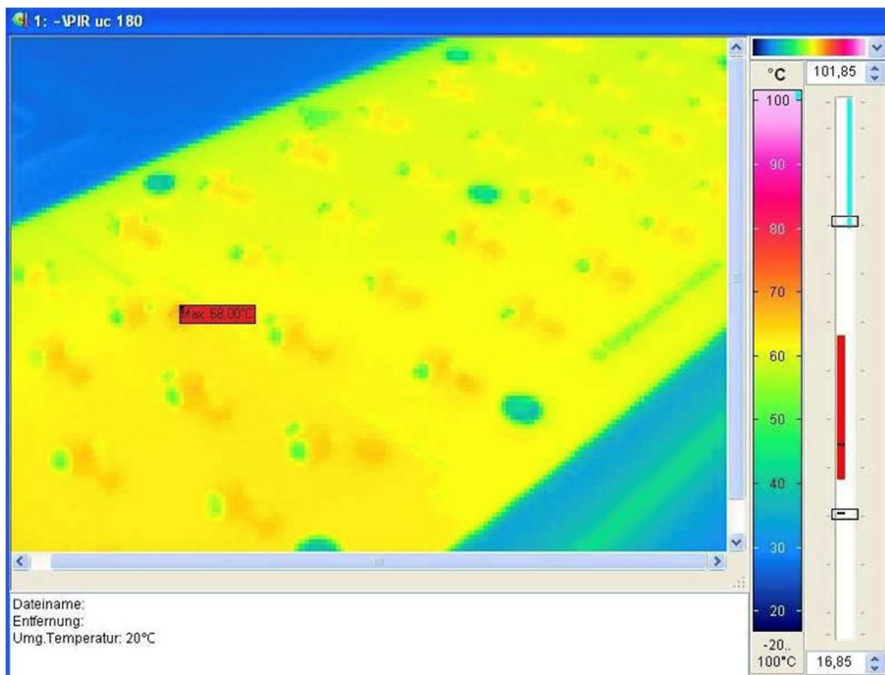
Die LED´s sind in ihrer Helligkeit stufenlos einstellbar. Die Strahlungsleistung ist direkt nach dem Einschalten verfügbar.

Durch die Wärmeentwicklung der LED´s wird eine Kühlung notwendig. Aufgrund der großen Fläche des LED-Trägers konnte dieser auf einem passiven Rippenkühlkörper montiert werden.

Auf der LED-Platine sind zusätzlich Temperatursensoren aufgedruckt. Dadurch lässt sich die Temperaturentwicklung direkt an der LED bestimmen.

Der Temperaturtest beim Hersteller ergab eine maximale Temperatur von ca. 68 °C bei 100 % Leistungsaufnahme. Der Strahler wurde hierfür in einer Kammer ohne Möglichkeit der Umwälzung der Luft betrieben. Die maximale Betriebstemperatur der LED beträgt laut Datenblatt des Herstellers 90 °C im Chip und 80 °C am Chipgehäuse.

In der Literatur wird eine optimale UV-A Leistung von etwa 10 - 20 mW/cm² angegeben. Der Strahler würde in diesem Fall mit etwa einem Viertel seiner Leistung betrieben. Dadurch wird sich auch eine niedrige Arbeitstemperatur einstellen. Eine aktive Kühlung, welche zusätzliche Kosten für Aufbau und Steuerung generiert hätte, wird daher nicht benötigt.



Wärmebild während des Betriebes der Leuchteinheit mit maximaler Leistung

Abbildung 17 Wärmebild des LED Strahlers bei 100 % Leistung

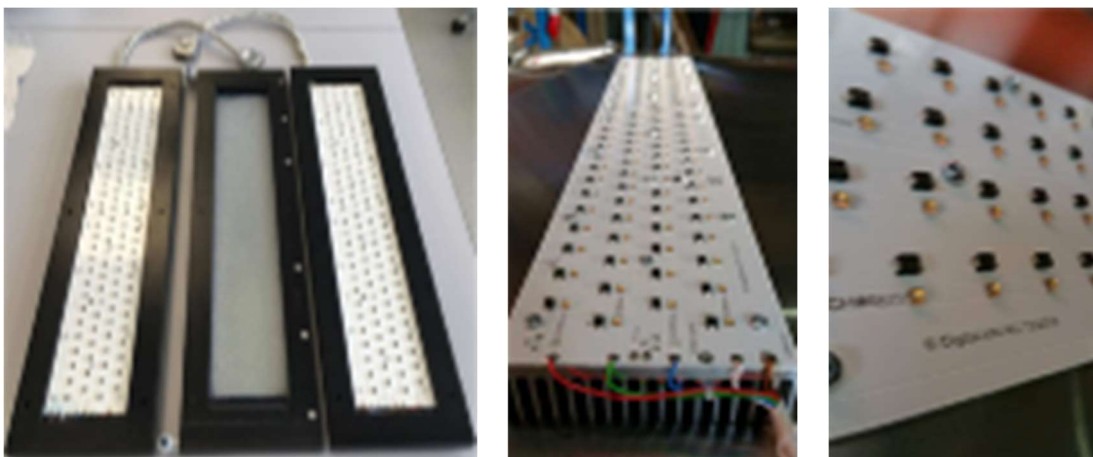


Abbildung 18 Links zwei Strahler mit Reaktorzelle, mittig mit Ansicht Kühlkörper, rechts Detail LED Platine

3.8 Aufbau Labortestanlage

Das zu behandelnde Wasser wird aus einem Vorlagebehälter mit einer in Frequenz und Hub regelbaren Membrandosierpumpe durch das Reaktormodul gepumpt.

Nach der Dosierpumpe ist ein Anschluss für die Zugabe von Wasserstoffperoxid, z.B. zur Reinigung des Reaktors, vorgesehen. Als Sensoren sind Temperatur der LED und des Fluides, Druck, Durchfluss, pH-Wert, Leitfähigkeit sowie die Bestimmung des Redoxpotentials vorhanden. Weiterhin soll die Leistung der LED's, bzw. deren Stromaufnahme, bestimmt werden.

Mit dieser Anordnung lassen sich die Bedingungen und Einstellungen für eine optimale Entfernung von Mikroschadstoffen eingrenzen. Weiterhin erlaubt dieser Aufbau eine Skalierung auf größere Durchflussmengen durchzuführen.

Vorstellbar sind einzelne, unabhängige oder in Reihe geschaltete Module mit einer bestimmten Anzahl an Reaktorzellen.

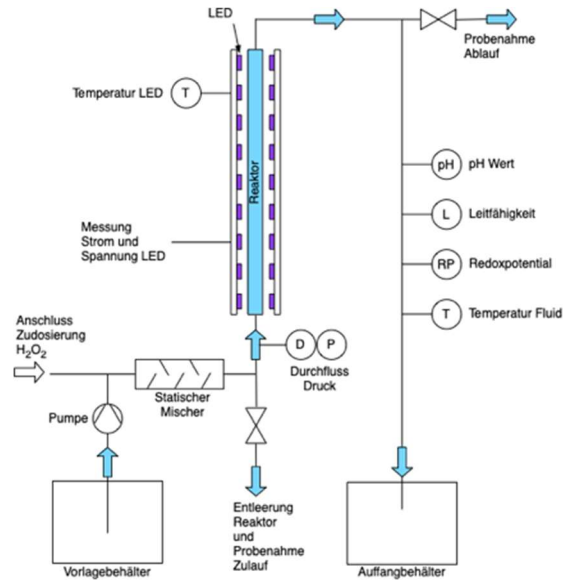


Abbildung 19 Fließschema Laborreaktor

3.9 Reaktorzelle



Abbildung 21
Reaktorzelle,
mit Kugeln
gefüllt

Die Reaktorzelle besteht aus einem Rahmen, in dem zwei planparallele Boro-silikatglasplatten eingebettet sind und einer Füllung aus Glaskugeln. Die Innenseiten des Reaktors sind mit Titandioxid beschichtet.

Für eine optimale Beschichtung müssen die Glasoberflächen vorbehandelt werden. Die Glasplatten wurden gestrahlt, die Glaskugeln geätzt. Aufgrund der durch diese Maßnahmen vergrößerte Rautiefe wird eine bessere Haftung der Beschichtung an der Glasoberfläche erreicht.

Das Strahlen der Glasplatten kann mit unterschiedlichen Einstellungen erfolgen. Mit der Auswahl des Strahlgutes, des Drucks und der Strahldauer bzw. Verfahrensrichtung kann die Rauigkeit der Oberfläche in großen Bereichen variiert werden.



Abbildung 20 Detail Kugel-
füllung

Die Glaskugeln können entweder mechanisch über schleifen oder über die gängige Methode des Ätzens mit Flußsäure bearbeitet werden.

Die Kugeln wurden mit Flußsäure von einem Dienstleister behandelt.

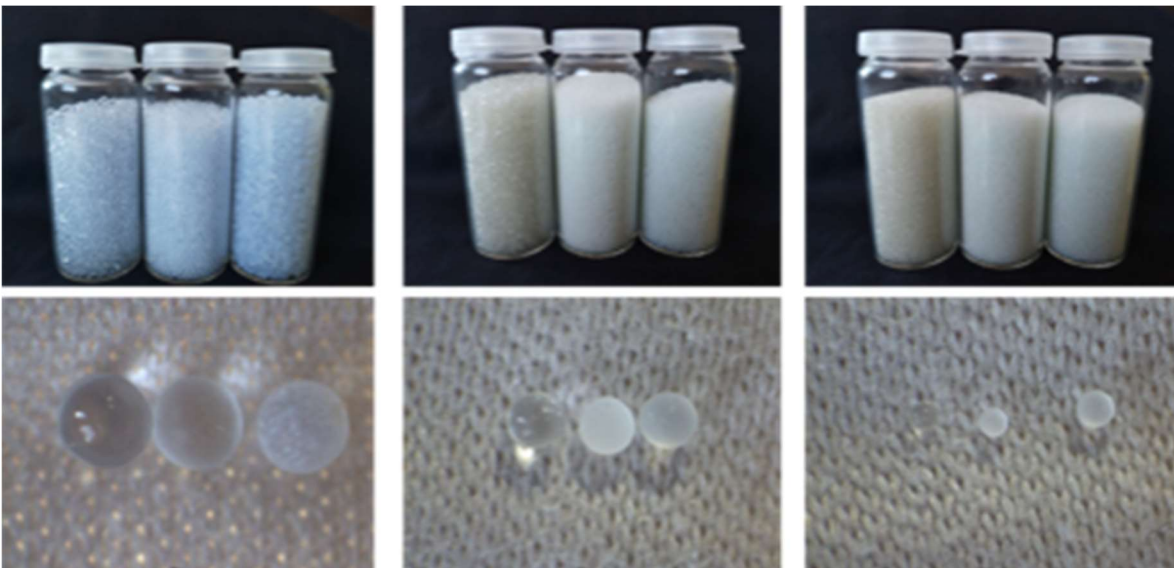


Abbildung 22 Darstellung der unterschiedlich großen Kugeln nach den einzelnen Behandlungsschritten, linke Kugel unbehandelt, mittlere Kugel geätzt, rechte Kugel beschichtet

3.10 Verschleiß Innenfläche Reaktorzone

Während der Versuche wurden auch Reaktoren während des Betriebes zerstört. Dadurch ergab sich die Gelegenheit, die Oberfläche der Innenseite der Bruchstücke des Reaktors näher anzusehen.

Deutlich lässt sich die Blaufärbung des Oberflächen durch das Methylblau erkennen.

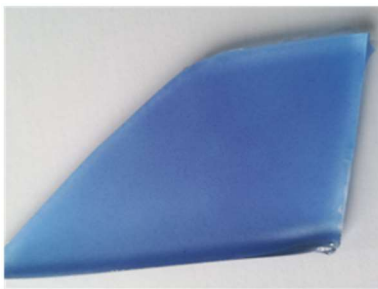
An einem Bruchstück des Reaktors ließ sich auf der Innenseite eine gleichmäßige Blaufärbung erkennen. Das Methylblau lagert sich an der Oberfläche am Titandioxid an. Durch die gleichmäßige Blaufärbung war auch ein Rückschluss auf eine gleichmäßige Beschichtung möglich. Selbst unter dem Mikroskop lassen sich keine Unregelmäßigkeiten in der Blaufärbung erkennen. Ein Verschleiß der Katalysatorbeschichtung konnte nicht erkannt werden.

Auch die Kugeln der Reaktorzone sind mit Methylblau überzogen.

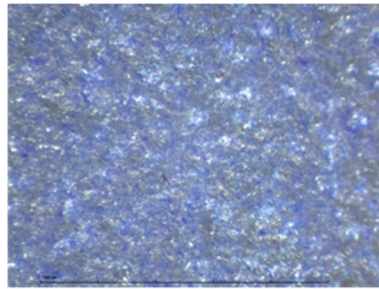


Zerstörte Reaktorzone

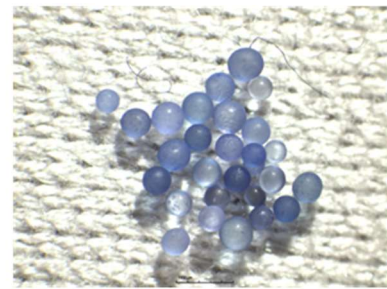
Abbildung 23 Reaktorzone mit Glasbruch



Bruchstück des planaren Glases einer Reaktorzone



Mikroskopische Aufnahme der Innenseite des Bruchstückes



Kugeln der Reaktorzone

Abbildung 24 Bruchstücke und Kugeln aus dem während des Betriebes zerstörten Reaktor noch mit Methylblaubeschichtung

3.11 Theoretische Betrachtungsweise zum Betrieb der Oxidationsanlage mit Solarmodulen

Die Tests bei Fraunhofer IGB Stuttgart ergaben, dass mit Zugabe von Wasserstoffperoxid (ein Liter pro 1000 Liter) die Beleuchtungsstärke eine untergeordnete Rolle einnimmt. Eine Steigerung von 10 mW/cm² auf 30 mW/cm² zeigt keinen signifikanten Einfluss auf den Abbau von Methylenblau.

Die entsprechende elektrische Leistung der Beleuchtung der Reaktorzelle berechnet sich wie folgt:

Beleuchtungsstärke (UV-Leistung)	10 mW/cm ²
Wirkungsgrad LED	ca. 50 %
Fläche Reaktor (Vorder- und Rückseite)	1.020 cm ²

10 mW/cm² entsprechen der Beleuchtungsleistung an der Innenseite des Oxidationsreaktors. Bei einem anzunehmenden Verlust der Intensität durch den Glasdurchgang inklusive der innenliegenden Beschichtung aus Titanoxid von etwa 25 % ist eine Leistung von 13,3 mW/cm² notwendig. Für etwas mehr Sicherheit aufgerundet auf 15 mW/cm².

Bei 15 mW/cm² UV Leistung ergibt sich bei einem Wirkungsgrad der LED von 50 % eine elektrische Leistung von 30 mW/cm². Bei einer Reaktorfläche von 1.020 cm² wird eine elektrische Leistung für die Bestrahlung von etwa 30 W benötigt.

Weitere elektrische Verbraucher sind Pumpen und Messtechnik sowie Verluste durch elektrische Widerstände.

Bei dem Versuchsaufbau wurden zwei Dosierpumpen verwendet. Die maximale Leistungsaufnahme beträgt je 18,4 W.

Der minimalste Energieaufwand beträgt etwa

Beleuchtung	30 W
Pumpen	37 W
Summe ca.	70 W

Mit dieser Minimalausstattung wäre der Oxidationsreaktor bereits betriebsbereit.

Mit Messtechnik, Reserven und Wärmeverlusten ist ein Energieverbrauch von etwa 100 Watt realistisch.

Bei 8.760 Betriebsstunden im Jahr (ohne Ausfall und Wartungsarbeiten) wäre so eine Leistung von knapp 900 kWh notwendig.

Die Leistung der Pumpe beträgt maximal etwa 40 Liter pro Stunde, entsprechend im Jahr ca. 350 m³ zu behandeltem Abwasser. Ein 300 Watt Solarmodul hat ein Flächeninhalt von etwa 1,6 m². Im Jahresschnitt erzeugt eine Solarzelle etwa 20 kWh pro Quadratmeter Solarfläche, je nach Standort. Das Solarmodul würde demnach etwa 384 kWh pro Jahr erzeugen. (<https://wohnen-heimwerken.de/wieviel-leistet-ein-solarmodul-daten-und-fakten.html>)

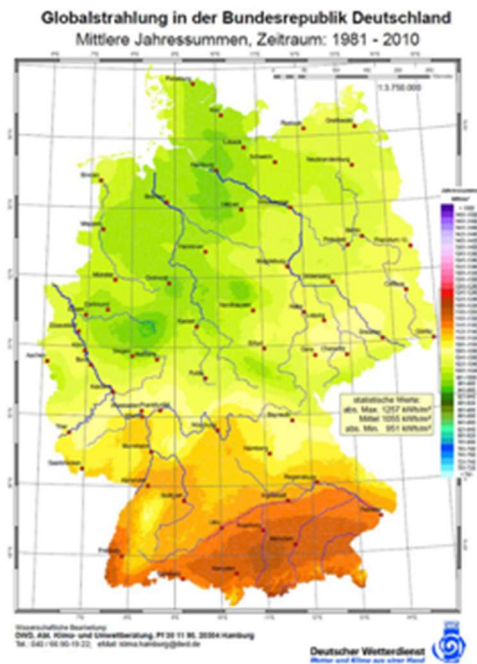


Abbildung 25 Sonneneinstrahlung Deutschland

Bei 900 KWh Verbrauch pro Jahr und einer Leistungskapazität von 384 KWh für ein Solarmodul mit 1,6 m² Fläche sind aufgerundet drei Solarmodule notwendig (4,8 m² Flächenbedarf). Diese drei Solarmodule liefern eine Leistung von insgesamt 1.152 KWh im Jahr. Somit wären auch noch genug Reserven für ein höhere Beleuchtungsstärke oder weitere Verbraucher vorhanden.

Für einen 24 Stundenbetrieb muss jedoch die Energie der Solarzellen für die Nacht in Batterien zwischengespeichert werden. Die hierfür notwendige Infrastruktur und Energiebedarf kann hier nicht berücksichtigt werden.

3.12 Markteinführung

Die Schwerpunkte der nächsten Schritte zur Kommerzialisierung des photokatalytischen Oxidationsreaktors liegen zu Beginn im wissenschaftlichen Bereich. Der Oxidationsreaktor soll an Universitäten und Instituten, die sich mit der Aufbereitung und Reinigung von Wasser beschäftigen, vertrieben werden. Dabei soll für eine spätere Markteinführung im industriellen Bereich der Oxidationsreaktor weiter verbessert und entwickelt werden. Weiterhin werden wissenschaftlich fundierte Daten von den unterschiedlichsten Schadstoffen gewonnen, welche für den späteren Einsatz im industriellen Betrieb die Möglichkeit geben, optimal angepasste Module dem Kunden anbieten zu können.

Erste Schritte wurden bereits mit dem Antrag „*ppbREMOVE – towards a toxic free environment*“, eingereicht im Januar 2021 unter Green Deal 2020 Area 8 – *Innovative, systemic zero-pollution solutions to protect health, environment and natural resources from persistent and mobile chemicals (LC-GD-8-1-2020)*, unternommen.

In diesem Projekt sind auch Kooperationspartner aus Deutschland, Spanien, Israel und Südafrika bereits an einem photokatalytischen Laborreaktor interessiert.

Parallel dazu soll Kontakt zu verschiedenen Anlagenbauern im Bereich Wasseraufbereitung aufgenommen werden. Die PMK kann aus Kapazitätsgründen den Bereich des industriellen Anlagenbaus nicht selbst übernehmen und wird daher weitere entsprechende strategische Partner suchen, auch in Kooperation mit den Fraunhofer Instituten, die den Anlagenbau, den Vertrieb, die Installation sowie die Wartung des photokatalytischen Oxidationsreaktors übernehmen können. Das Kernelement, die Reaktorzelle, soll weiterhin nur von der PMK bezogen werden können. Die PMK wird sich rein auf den Vertrieb der Reaktorzellen und der Laborreaktoren beschränken.

Weiterhin ist geplant, das System photokatalytische Oxidationssystem von PMK auf entsprechenden Fachmessen zu präsentieren und einem Fachpublikum vorzustellen.

Für diesen ersten Abschnitt ist eine Zeitdauer von drei Jahren geplant.

Zusätzlich soll, da die PMK sich für größere Anlagen auf die Herstellung und Vertrieb der Reaktorzelle fokussiert, weitere Kooperationspartner im Bereich der Wasseraufbereitung gesucht werden. Schwerpunkte der potentiellen Partner sollen die Bereiche Pharmazie, Medizin, Elektronik, Chemie und Maschinenbau sein. Für eine spätere Entwicklung ist auch ein Einsatz Photokatalyse von Mikroschadstoffen an Kläranlagen möglich. Ziel ist es, die photokatalytische Wasseraufbereitung direkt beim Erzeuger zu installieren um nachfolgende Instanzen zu entlasten bzw. eine Wiederwertung/Recycling zu erreichen. Die gesetzliche Entwicklung kann sich in den nächsten Jahren, gerade auch unter dem Aspekt der stärker werdenden ökologischen Bewusstseins, noch gravierend ändern. Daher sind Gesetze, Vorgaben, Normen, Richtlinien etc. sehr genau zu beobachten.

Im Markt sind bereits verschiedene konkurrierende Systeme vorhanden. Jede besitzt ihre speziellen Vor- und Nachteile. Bisherige Ergebnisse zeigen, dass sich die photokatalytische Oxidation gegenüber dem Wettbewerb als konkurrenzfähig erwiesen hat. Jedoch muss sich das Verfahren der PMK noch am Markt etablieren und durchsetzen. Zu Beginn wird das Verfahren der PMK sich Anwendungsbereiche suchen, bei dem gute Ergebnisse zu erwarten sind, um sich am Markt positionieren zu können.

Die photokatalytische Oxidation soll direkt für den Markt Europa eingesetzt werden. Bereits im beantragten EU Projekt von Fraunhofer sind internationale Partner vertreten. Später soll der Vertrieb durch Partner übernommen werden, die auch international aufgestellt sind.

Um den Bekanntheitsgrad der photokatalytischen Oxidation der PMK weiter zu steigern, sind u.a. Messeauftritte, Vorträge, auch durch das Fraunhofer Institut, sowie Fachartikel und

Werbung in Fachzeitschriften geplant. Weiterhin ist denkbar, dass digitale Kommunikationswege wie Youtube, TikTok oder Twitter genutzt werden. Eine eigene Homepage mit Informationen und FAQ sowie eine entsprechende Suchmaschinenoptimierung sollen erfolgen.

Ergebnisse Fraunhofer IGB Stuttgart

3.13 Entwicklung eines geeigneten Prozessablaufes

Im Rahmen des Projekts wurden vom Fraunhofer IGB Laborversuche zur Evaluation und Optimierung des entwickelten Oxidationsreaktors durchgeführt. Diese ersten Versuche erfolgten zunächst mit der Modellverbindung Methylenblau, welche in den DIN52980:2008 und ISO10678:2010 Normen zur normierten Bestimmung der photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid Katalysatoren verwendet wurden.

Mit Hilfe der Ergebnisse zum Abbau des Methylenblaus konnte der Einfluss unterschiedlicher Parameter (bspw. Reaktordesign, Flussgeschwindigkeit, Leistung der UVA-Strahlung, Wasserstoffperoxid dosierung) auf die Aktivität des entwickelten Reaktors evaluiert und letzten Endes die Erstellung und Optimierung der Prozesssteuerung realisiert werden. Dabei konnten hinsichtlich der Energieeffizienz und der Methylenblauabbaurate große Verbesserungen erreicht werden.

Die Abbauprobversuche wurden in PMK-Oxidationsreaktoren durchgeführt. Abbildung 26 zeigt den Laborteststand mit vergrößerter Ansicht der Reaktorzelle auf der Vorder- und vergrößerter Ansicht der Messtechnik auf der Rückseite der Anlage.



Abbildung 26: PMK-Pilotreaktor.

Die Anlage besteht aus den folgenden Hauptkomponenten: einem Reaktormodul, 228 LED-Strahlern, zwei Magnet-Membrandosierpumpen für Abwasser und Wasserstoffperoxidlösung (EMEC Deutschland GmbH, Modelle AMS MF und KMS MF), Vorlage- und Auffangbehältern (Kanister aus PE-HD) sowie Messtechnik. Abbildung 27 zeigt das Fließbild der Anlage. Ein Ventil für die Probenahme im Zulauf wurde nachträglich für Versuchszyklus 2 installiert.

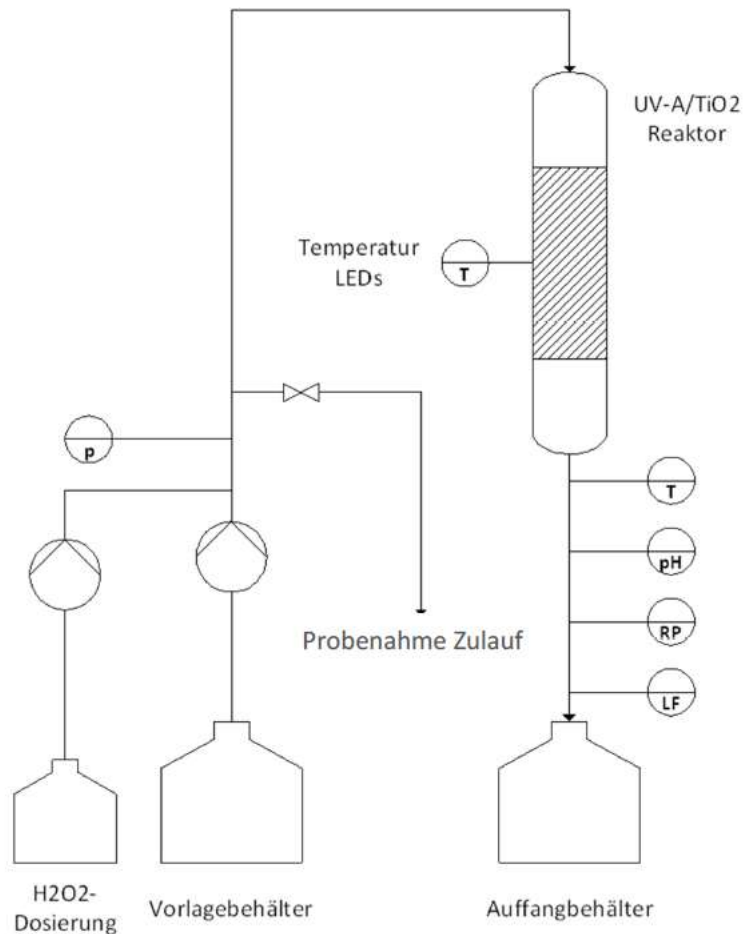


Abbildung 27: Fließbild Laborteststand.

Tabelle 7 listet die Messgeräte im Laborteststand auf.

Tabelle 7: Liste der Messgeräte im Laborteststand:

Art der Messtechnik	Hersteller	Bezeichnung
Datenlogger	gbm mbH	dydaqlog®
Mehrfachmessgerät	EMEC Deutschland GmbH	MAX5
Messelektrode pH	EMEC Deutschland GmbH	SGR2
Messelektrode Redoxpotenzial	EMEC Deutschland GmbH	ERHSN6
Messelektrode Leitfähigkeit	EMEC Deutschland GmbH	EICDPT/01
Manometer	MegaGroup Export b.v.	Mega Glyzerinmanometer

Im Projekt wurde die Handhabbarkeit des Laboraufbaus optimiert und so auch der Marktzugang zum Verkauf von Forschungsreaktoren eröffnet.

Abbildung 28 zeigt den Oxidationsreaktor (mitte) mit den UV-A LED Panelen (links und rechts).



Abbildung 28: Oxidationsreaktor.

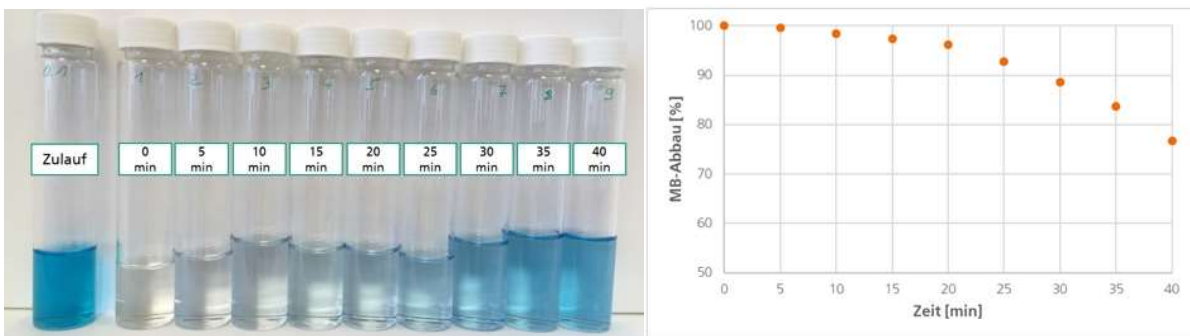
Es wurde eine Reihe von Reaktoren getestet. **Tabelle 8** gibt eine Übersicht über die Reaktormodule I bis III.

Tabelle 8: Übersicht Reaktormodule I, II und III:

	Spaltbreite	Kugelgröße
Modul I	1,7 mm	1,5 mm
Modul II	1,2 mm	0,8 – 1,0 mm
Modul III	0,8 mm	0,4 – 0,6 mm

Modul II erwies sich als robust und praktikabel.

Abbildung 29 zeigt das Adsorptionsverhalten des Testfarbstoffs im Reaktor. Um das Adsorptionsgleichgewicht zu erreichen, ist eine Kontaktzeit von 60 Minuten erforderlich.



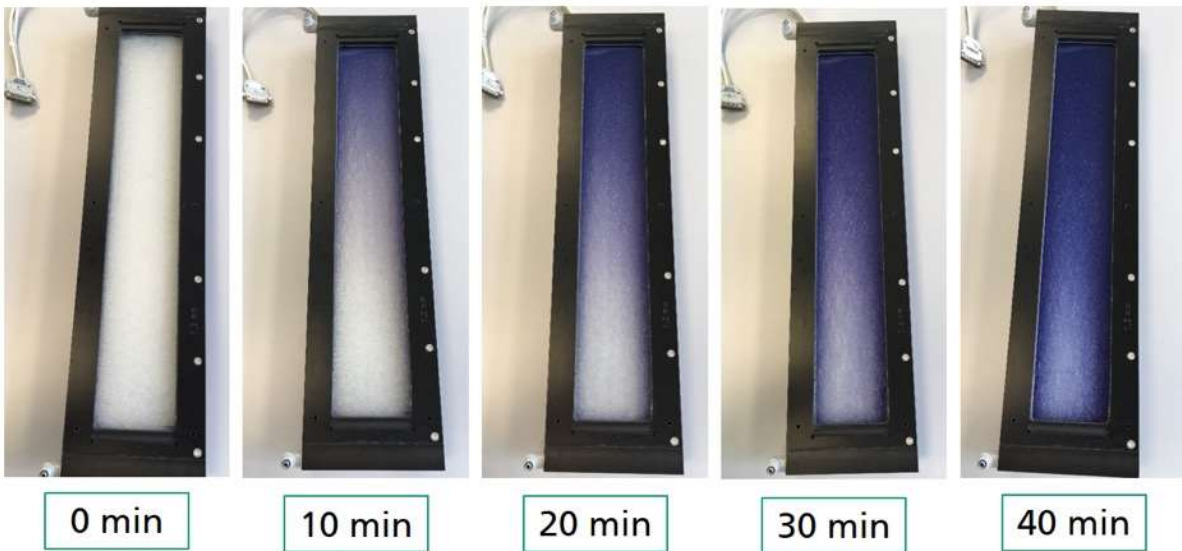


Abbildung 29: Vorversuch zum Adsorptionsverhalten

Abbildung 30 visualisiert die am Fraunhofer IGB für unseren Reaktor entsprechend dem Adsorptionsverhalten angepasste Messmethode für den Abbau von Methyleneblau.

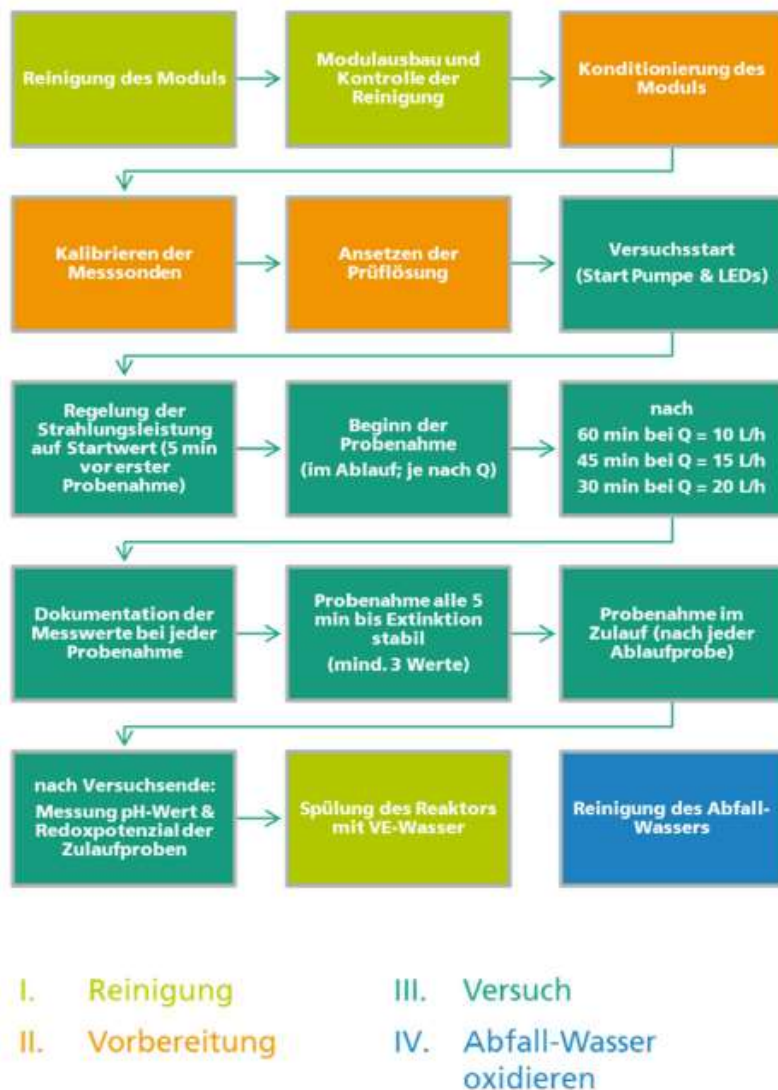


Abbildung 30: Angepasste Messmethode für den Abbau von Methyleneblau.

Abbildung 31 zeigt den typischen Verlauf der Methylenblaulösungskonzentration nach Durchströmen des Photoreaktors. In den ersten 60 Minuten sind hier die UV-A LEDs noch ausgeschaltet.

Es ergeben sich die folgenden Phasen in jedem Versuchslauf: Phase I: Adsorption; Phase II Gleichgewicht der Ad-/Desorption; Phase III: Start der Bestrahlung nach 60 Minuten – Es wird eine Desorption nach Start der Bestrahlung mit LEDs beobachtet; Phase IV: Beginn des Methylenblau(MB)-Abbaus durch Hydroxyl-Radikale; Phase V: Stabiler MB-Abbau – alle in der Folge berichteten Messwerte beziehen sich auf diesen stabilen Abbau.

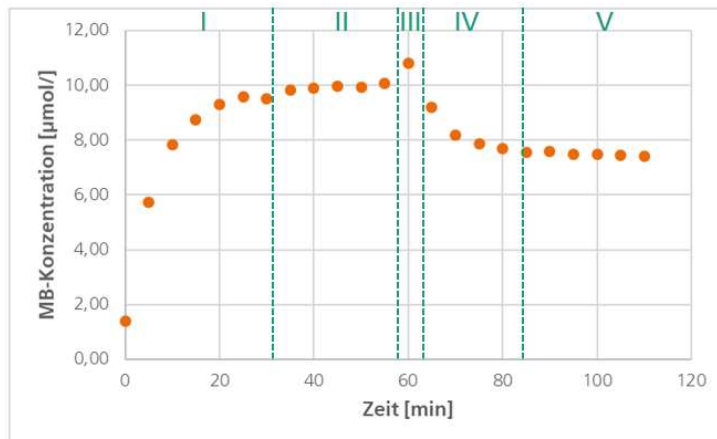


Abbildung 31: Typischer Verlauf einer Messung mit Start der UV-A Lichtbestrahlung nach 60 Minuten Adsorptionszeit (Phase III : Anschalten der UV-A LED Strahler).

Die Charakterisierung des Reaktors erfolgt über Methylenblau (MB)-Abbau in stabilem Bereich – in diesem Beispiel (s. Abbildung 31) werden nach 90 Minuten ca. 25 % Abbauleistung durch Photokatalyse erreicht. Mit dieser Methodik konnten Fehler durch Ad- und Desorption ausgeschlossen werden.

Abbildung 32 zeigt die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse mit nur 1% Standardabweichung.

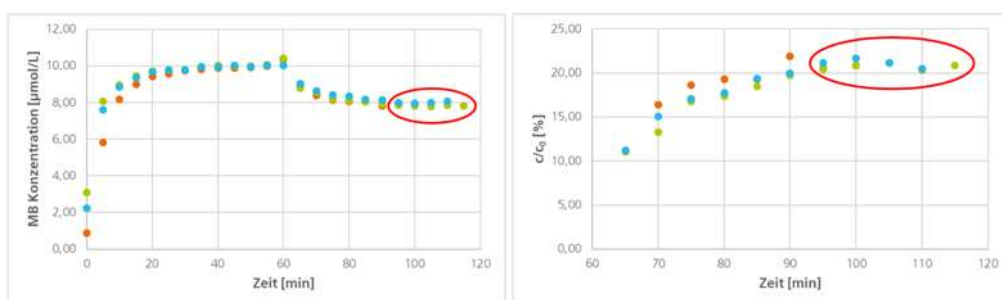


Abbildung 32: Nachweis der Reproduzierbarkeit. Modul I, 10 Liter pro Stunde Methylenblaulösung im Durchlauf. Start der UV-A Bestrahlung nach 60 Minuten mit 20mW/cm² Leistung. MB-Abbau 20,99% +/- 0,22%.

Im ersten Versuchszyklus wurde die Abhängigkeit des Oxidationsleistung vom Durchfluss und der Überströmungsgeschwindigkeit quantifiziert.

Mehr als 50%, Energieeinsparung sind durch den Betrieb bei niedriger Strahlungsdichte erreichbar. Die Überströmungsgeschwindigkeit hat in diesem Bereich einen messbaren, aber geringeren Einfluss. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 33* dargestellt und in *Tabelle 9* zusammengefasst.

Tabelle 9: Ergebnis Versuchszyklus 1: Energiebedarf pro kg abgebautem Methylenblaufarbstoff [kWh kg⁻¹]:

P_s [mW cm ⁻²]	Q [L h ⁻¹]		
	10	15	20
10	4519 ± 180	3212 ± 509	3041 ± 2629
20	7905 ± 1366	5605 ± 853	6023 ± 1158
30	10213 ± 2258	7369 ± 1887	8008 ± 1935

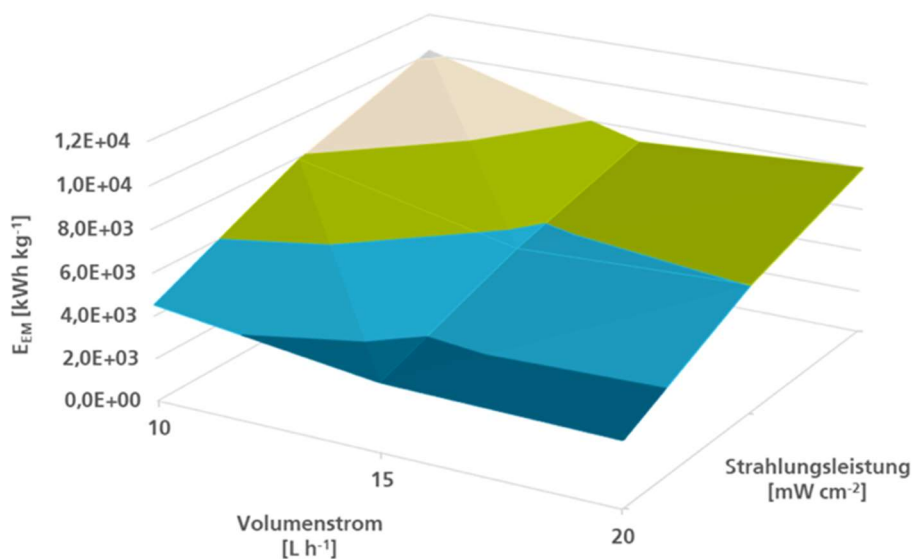


Abbildung 33: Visualisierung des Ergebnisses von Versuchszyklus 1. Modul II, 10-20 Liter pro Stunde Methylenblaulösung im Durchlauf. Start der UV-A Bestrahlung nach 60 Minuten mit 10-30mW/cm² Leistung.

Im zweiten Versuchszyklus wurde die Abhängigkeit des Oxidationsleistung von der Wasserstoffperoxid dosierung quantifiziert.

Über 80%, Energieeinsparung sind durch den Betrieb mit Wasserstoffperoxidzugabe erreichbar.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 34: Visualisierung des Ergebnisses von Versuchszyklus 2. Modul II, 20 Liter pro Stunde Methylenblaulösung (10 µmol/l) im Durchlauf. Start der UV-A Bestrahlung nach 60 Minuten mit 10mW/cm² Leistung. Abbildung 34 dargestellt und in Tabelle **10** zusammengefasst. Der Energiebedarf unter optimalen Versuchsbedingungen, 522 kWh/kg, liegt dabei deutlich unter dem Energiebedarf des kommerziellen Referenzprozess mit Mitteldruckquecksiberstrahlern (MP UV-C/H₂O₂) von 1242 kWh/kg und sogar unterhalb des energieminimalen, selten kommerziell eingesetzten, Referenzprozess mit Niederdruckquecksiberstrahlern (NP UV-C/H₂O₂) 676 kWh/kg (s. Tabelle **10** und Tabelle 11).

Die Abbauleistung beim Durchlauf durch den Oxidationsreaktor steigt durch Wasserstoffperoxid dosierung während der Bestrahlung von 20% auf über 80%, siehe Abbildung 35.

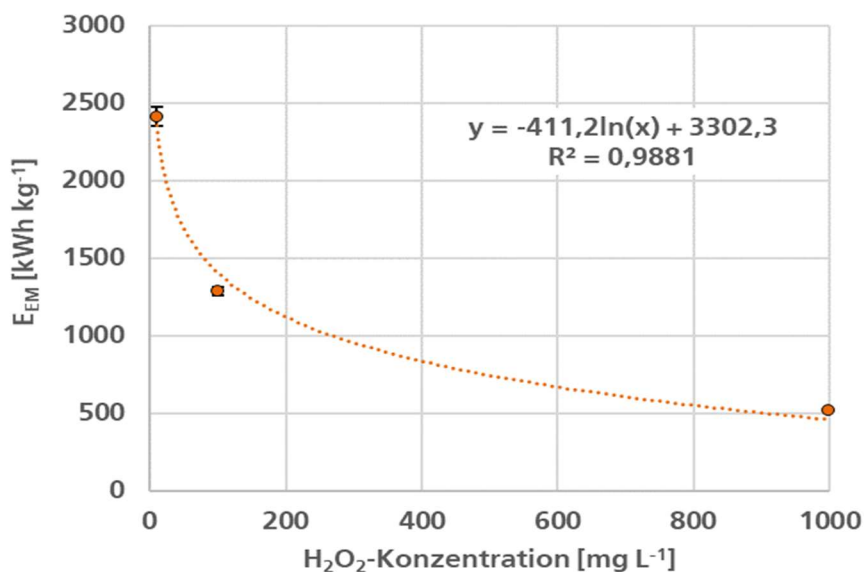


Abbildung 34: Visualisierung des Ergebnisses von Versuchszyklus 2. Modul II, 20 Liter pro Stunde Methylenblaulösung (10 µmol/l) im Durchlauf. Start der UV-A Bestrahlung nach 60 Minuten mit 10mW/cm² Leistung.

Tabelle 10: Ergebnis Versuchszyklus 2: Energiebedarf pro kg abgebautem Methylenblaufarbstoff [kWh kg⁻¹]

H ₂ O ₂ -Konzentration [mg L ⁻¹]	MB-Abbau [%]		H ₂ O ₂ -Verbrauch [mg L ⁻¹]		EEM [kWh kg ⁻¹]	
	Mittelw.	Std.Abw.	Mittelw.	Std.Abw.	Mittelw.	Std.Abw.
0	16,4	13,9	-	-	3041	2629
10	19,9	0,4	6	0,0	2416	63
100	37,1	0,5	17	1,1	1289	27
1000	95,7	0,1	133	7,9	522	2

Tabelle 11: Vergleich mit dem Energiebedarf des Kommerziellen Referenzprozesses UV-C/H₂O₂ Prozess:

	c H ₂ O ₂ mg/L	P elektrisch kW	t min	EED kWh/m ³	c ₀ µmol/L	c _t µmol/L	MB-Abbau %	EEM kWh/kg
LP	10	0,04	30	2	9,50	1,43	84,7	775
	100	0,04	30	2	9,48	0,00	100	660
	1000	0,04	30	2	9,25	0,00	100	676
MP	10	0,125	9,5	2	9,65	8,44	12,5	5130
	100	0,125	9,5	2	9,51	5,25	44,8	1454
	1000	0,125	9,5	2	9,27	4,29	53,7	1242

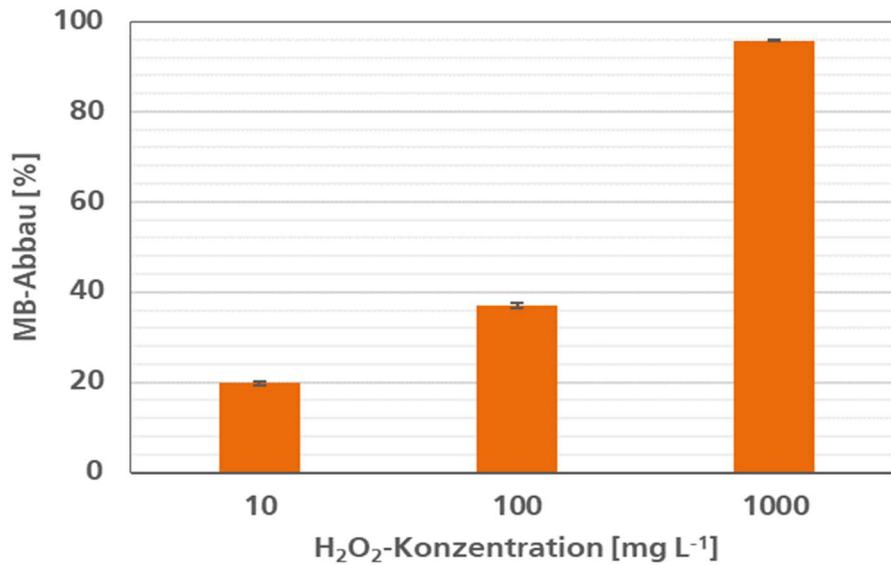


Abbildung 35: Steigerung der Oxidationsleistung durch Wasserstoffperoxidzugabe. Der Abbau von Methyleneblau wird durch Wasserstoffperoxidzugabe in den UV-A Oxidationsreaktor erhöht (Ohne UV-A Bestrahlung führt die Wasserstoffperoxidzugabe nicht zu Methyleneblau-Abbau).

In einer weiteren Versuchsreihe konnten in neuen Modulen I und II weitere Energiereduktionen erzielt werden. Der Energiebedarf lag hier unter optimalen Versuchsbedingungen zum Methyleneblauabbau ohne Wasserstoffperoxidzugabe bei 600 kWh/kg und mit Wasserstoffperoxidzugabe bei nur 300 kWh/kg entsprechend 50% Energieeinsparung durch Peroxidzugabe und 76% Reduktion gegenüber dem kommerziellen Referenzprozess (Mitteldruckquecksilberstrahler (MP UV-C/H₂O₂): 1242 kWh/kg).

3.14 Analyse der Abwassercharakteristiken:

Die Menge an biologisch persistenten Spurenstoffen in Gewässern nimmt zu. Diese Mikroverunreinigungen werden in den biologischen Stufen kommunaler Kläranlagen unzureichend abgebaut. Vor allem endokrine Disruptoren wie Östrogen sind bereits in Nano-Konzentrationen ein Gesundheitsrisiko für Menschen und andere Organismen. Zwar können solche Stoffe mit Membranverfahren oder Adsorption aus dem Wasser entfernt werden, doch die Stoffe werden angereichert und die entstehenden Abwässer und Adsorber müssen energieintensiv weiterbehandelt werden.

Die erweiterte Oxidation (*englisch: Advanced Oxidation Process, AOP*) bietet eine Möglichkeit, diese Spurenstoffe durch Radikal-Reaktionen abzubauen. AOP sind als vierte Reinigungsstufe in kommunalen Kläranlagen oder als Abwasser-Behandlung am Ort des Entstehens einsetzbar.

UV-basierte AOP haben den Nachteil, dass die Anwendungen mit hohen Energie- und Betriebskosten verbunden sind. Für die heterogene Photokatalyse mit UV-A-Strahlung - derzeit selten kommerziell angewendet - können mittlerweile kostengünstige LED als UV-Strahlungsquelle eingesetzt werden. Zudem ist es möglich diesen Prozess ohne Chemikaliengabe zu betreiben.

Aktuelle Belastungen in Kläranlagenabläufen und Mischwasserentlastungsanlagen in Deutschland, wie in [22] aufgeführt, erzeugen Handlungsdruck bei praktisch allen Kläranlagen der Größenklasse 4 und 5.

In der pharmazeutischen Industrie fallen unterschiedliche Teilabwasserströme an, die teilweise heute mit energieintensiven Verfahren wie der Behandlung mit Quecksilber-UV-C-Strahlern mit Wasserstoffperoxidzugabe behandelt werden.

Die Medikamente Carbamazepin, Diclophenac, Metoprolol und Sufamethoxazol wurden im Projekt auf ihr Abbauverhalten im Oxidationsreaktor untersucht. Die Energiebedarfe für den Abbau ohne Wasserstoffperoxidzugabe (links) und mit Wasserstoffperoxidzugabe (rechts) sind in Abbildung 36 gegeben.

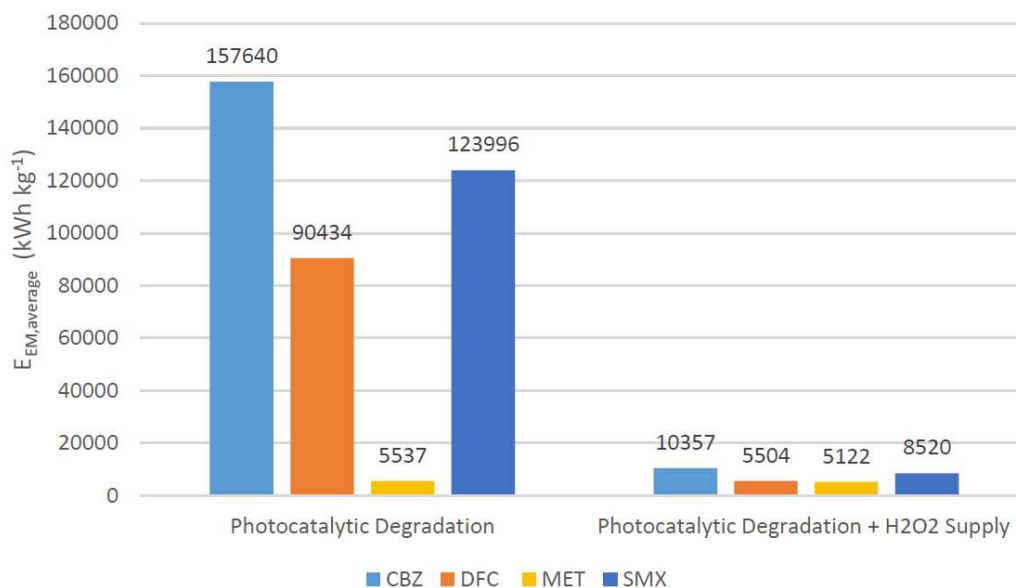


Abbildung 36: Modul II, 20 Liter pro Stunde, Medikamente in Lösung (0,5 µmol/l) im Durchlauf. Start der UV-A Bestrahlung nach 90 Minuten mit 10mW/cm² Leistung, links: H₂O₂ Dosierung 0mg/l, rechts: H₂O₂ Dosierung 1000mg/l.

In der Anwendung wird stets ein biologischer Prozess mit einem Oxidationsprozess kombiniert, sodass diese Werte nicht die reale Anwendung widerspiegeln, wohl aber die nachweisliche Abbaubarkeit und den Einfluss der Wasserstoffperoxidzugabe.

Die H₂O₂ Dosierung kann durch vor-Ort Erzeugung realisiert werden. Das Fraunhofer IGB hat hier zwischenzeitlich kein System auf den Markt gebracht, wohl aber die Firma HPnow (<https://www.hpnow.eu/>).

Ob ein solches System zur Anwendung kommt, ist Standortabhängig. Die Anschaffung und der Unterhalt müssen gegen die standortspezifischen Transportkosten von H₂O₂ Lösung abgewogen werden.

4 Fazit und Ausblick

Das hier entwickelte Reaktorkonzept ist eine vielversprechende Alternative zu den kostenintensiven bisherigen kommerziell zur Anwendung kommenden Techniken. Die nachgewiesene Katalysatorstabilität erlaubt nun den kommerziellen Einsatz (siehe oben 3.12).

Die wissenschaftliche Veröffentlichung wird in 2021/2022 angestrebt. Die sehr guten Projektergebnisse ermöglichen die internationale Zusammenarbeit mit Multiplikatoren aus Industrie und Forschung.

PMK ist Projektpartner im Projektantrag „ppbREMOVE – towards a toxic free environment“, eingereicht im Januar 2021 unter Green Deal 2020 Area 8 – Innovative, systemic zero-pollution solutions to protect health, environment and natural resources from persistent and mobile chemicals (LC-GD-8-1-2020).

Im Rahmen des Projektes wurden die Projektergebnisse in diversen wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht.

Fraunhofer IGB Jahresberichtbeitrag 2018/2019 in deutscher und englischer Sprache
Fraunhofer IGB Jahresberichtbeitrag 2019/2020 in deutscher und englischer Sprache

Masterarbeit: Atzorn, M., Charakterisierung eines Oxidationsreaktors durch Abbauprobieren mit Methylenblaulösung. 2019, Hochschule RheinMain.

Masterarbeit: Lucio, D. E., Evaluation of a TiO₂/UV-A/H₂O₂ Oxidation Reactor for the Photodegradation of Pharmaceuticals in Wastewater (Evaluierung der Photodegradation von Pharmazeutika in Abwasser durch einen TiO₂/UV-A/H₂O₂-Oxidationsreaktor)

Literaturverzeichnis

- [1] Mikroschadstoffe in Gewässern, Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser, 151. LAWA-VV am 17./18. März 2016 in Stuttgart
- [2] Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland (BUND), Standpunkt 11: Mikroschadstoff-Strategie, Juni 2017
https://www.bund.net/fileadmin/user_upload_bund/publikationen/fluesse/fluesse_mikroschadstoffe_standpunkt.pdf
- [3] <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/wasch-reinigungsmittel>, 2015
- [4] <https://www.bund.net/themen/chemie/toxfox/schadstoffe/>
- [5] Mikroschadstoffe in Gewässern, Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser, 151. LAWA-VV am 17./18. März 2016 in Stuttgart
- [6] Bergmann, Axel, Spurenstoffe im Wasserkreislauf - acatech Materialien Nr. 12. 2011, acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften: München.
- [7] Bayrisches Landesamt für Umwelt. Spurenstoffe im Wasser. 2016; URL: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=2a hU-KEWjJt-DT7-3kAhVC6aQKHTcDADEQFjACegQIAxAC&url=https%3A%2F%2Fwww.lfu.bayern.de%2Fbuerger%2Fdoc%2Fuw_125_spurenstoffe.pdf&usg=AOvVaw0jAS6pw GmEVyB-TADEkN01G. [Zugriff am: 26.09.2019]
- [8] Sievers, Michael, Advanced Oxidation Processes, in Treatise on Water Science. 2011. S. 377-408.
- [9] Advanced UV for Life, UV-LEDs für neue Anwendungen. 2018, Advanced UV for Life: Berlin.
- [10] Chen, Jian; Loeb, Stephanie und Kim, Jae-Hong, LED revolution: fundamentals and prospects for UV disinfection applications. Environmental Science: Water Research & Technology, 2017(3): S. 188-202.
- [11] Bolton, James R., Advanced Oxidation Technologies, in Ultraviolet Applications Handbook. 2010, ICC Lifelong Learn Inc.: Edmonton (Alberta). S. 43 - 50.
- [12] Oppenländer, Thomas, AOPs and AOTs, in Photochemical Purification of Water and Air. 2003, WILEY-VHC Verlag Weinheim. S. 19 - 32.
- [13] enviolet GmbH. URL: <http://www.enviolet.com/uv-oxidation/uvoxidation.html>. [Zugriff am: 30.04.2019]
- [14] EnviroChemie GmbH. URL: <https://envirochemie.com/de/anlagen/chemisch-physikalische-verfahren/>. [Zugriff am: 30.04.2019]
- [15] Peschl Ultraviolet GmbH. URL: <http://peschl-ultraviolet.com/deutsch/produkte/advanced-oxidation-aop/advanced-oxidation-prozess.html>. [Zugriff am: 30.04.2019]
- [16] UV-EL GmbH & Co. KG. URL: <https://www.uv-el.de/produkte/anwendungen-produktfotos/aop-uv-h2o2/>. [Zugriff am: 07.05.2019]
- [17] Oppenländer, Thomas, Properties, Reactivity and Photochemistry of Auxiliary Chemicals, in Photochemical Purification of Water and Air. 2003, WILEY-VHC Verlag Weinheim. S. 145 - 188.

[18] Oppenländer, Thomas, Photochemical Purification of Water and Air. 2003, WILEY-VHC Verlag Weinheim. S. 11.

[19] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN 52980:2008-10 Photokatalytische Aktivität von Oberflächen – Bestimmung der photokatalytischen Aktivität durch Abbau von Methylenblau*. 2008.

[20] Masterarbeit: Atzorn, M., Charakterisierung eines Oxidationsreaktors durch Abbaugesuche mit Methylenblaulösung. 2019, Hochschule RheinMain.

[21] Masterarbeit: Lucio, D. E., Evaluation of a TiO₂/UV-A/H₂O₂ Oxidation Reactor for the Photodegradation of Pharmaceuticals in Wastewater (Evaluierung der Photodegradation von Pharmazeutika in Abwasser durch einen TiO₂/UV-A/H₂O₂-Oxidationsreaktor)

[22] Umweltbundesamt, TEXTE 173/2020, *Prioritäre Stoffe in kommunalen Kläranlagen Ein deutschlandweit harmonisiertes Vorgehen*. ISSN 1862-4804. 2020.