

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

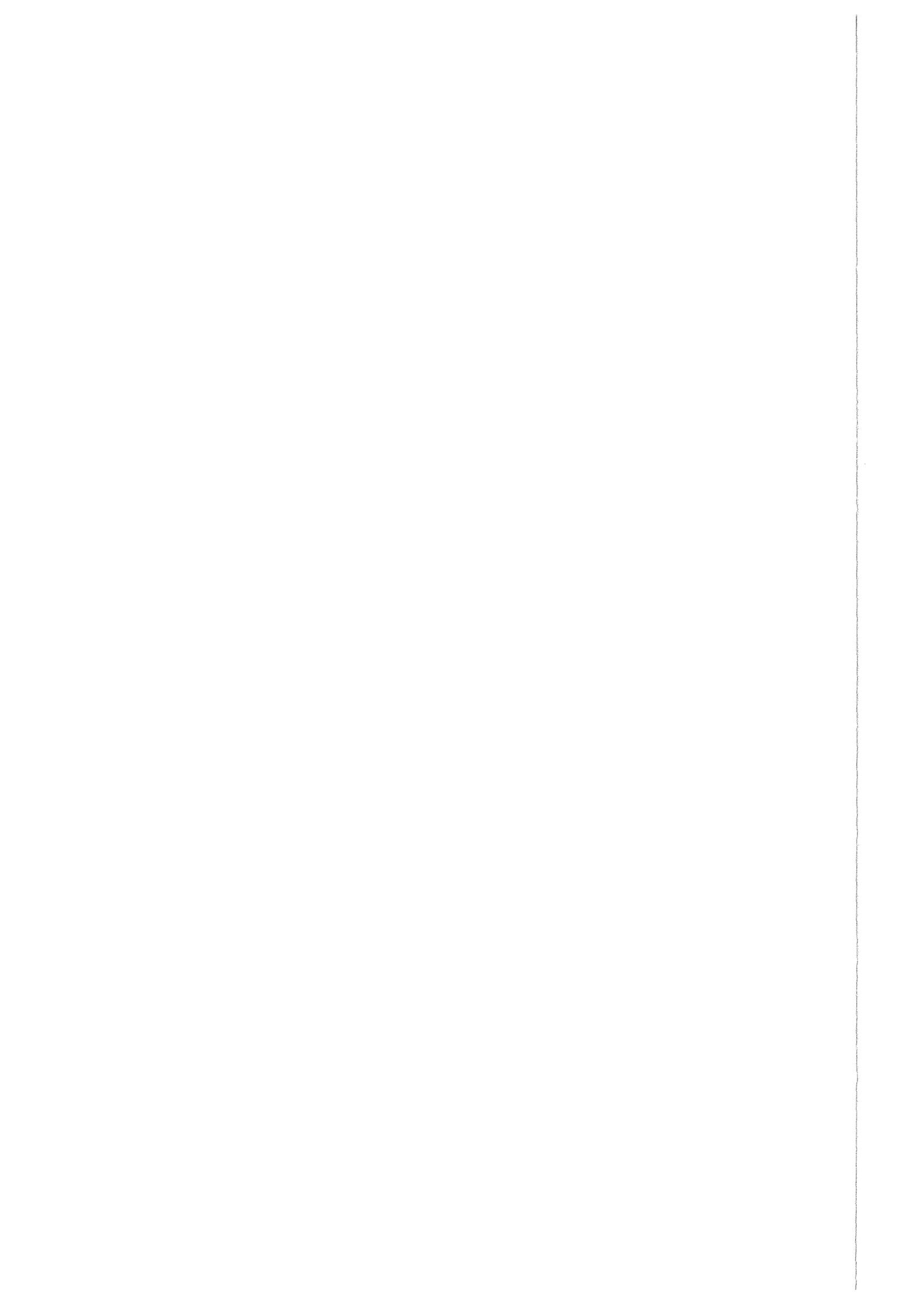
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6318

**Untersuchungen zur
photokatalytischen
Oxidation organischer
Wasserinhaltsstoffe mit
Titandioxid und Ozon**

P. Kopf

Institut für Technische Chemie

Juni 1999



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6318

**Untersuchungen zur photokatalytischen Oxidation
organischer Wasserinhaltsstoffe mit Titandioxid und Ozon**

Patrik Kopf

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1999

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

Kurzfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Anwendung von Ozon als Oxidationsmittel bei photokatalytischen Oxidationsreaktionen mit Titandioxid als Photokatalysator.

Die Experimente wurden in einem Satzreaktor ($V = 0,4 \text{ L}$) mit kontinuierlicher Gaszufuhr (400 mg/h Ozon) durchgeführt. Die Bestrahlung erfolgte mit Halogenleuchtstofflampen und mit einer UV-Lampe der Strahlungsstärke 35 mW/cm^2 . Mittels optischen Glasfiltern wurde der Eintritt von kurzwelliger UV-Strahlung mit $\lambda < 360 \text{ nm}$ in den Reaktor verhindert. Dadurch wurde die Photolyse der untersuchten organischen Verbindungen und die Photolyse des Ozons vermieden. Das Titandioxid (Rutil, Anatas, P25) lag suspendiert in der wäßrigen Lösung vor. Die Versuche wurden meistens bei einem pH-Wert von pH 3 durchgeführt. Als organische Verbindungen wurden Oxalsäure, Chloressigsäure, Pyridin und Pyrrol-2-carbonsäure verwendet.

Folgende Oxidationsprozesse wurden untersucht:

- ◆ Photokatalytische Ozonisierung (TiO_2/O_3): Titandioxid, Ozon, Bestrahlung
- ◆ Photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff (TiO_2/O_2): Titandioxid, Sauerstoff, Bestrahlung
- ◆ Ozonisierung ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$): Kein Titandioxid, Ozon, Bestrahlung

Die Untersuchung der Oxidation der organischen Verbindungen ergab, daß der Prozeß TiO_2/O_3 stets die höchste Abbaurate besitzt. Die Abbaurate des Prozesses TiO_2/O_3 ist 2 bis 7 mal größer als die Abbaurate des Prozesses $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ und 4 bis 16 mal größer als die Abbaurate des Prozesses TiO_2/O_2 . Die photokatalytische Ozonisierung besitzt auch eine höhere Abbaurate als die Summe der Abbauraten der beiden anderen Prozesse. Dies zeigt, daß die Kombination von Ozon, Titandioxid und Bestrahlung einen eigenen Oxidationsprozeß darstellt.

Die photokatalytische Ozonisierung führt bei allen untersuchten Verbindungen innerhalb kurzer Zeit zur vollständigen Oxidation zu den mineralischen Endprodukten.

Ein Vergleich der Produktbildung unter den drei Oxidationsprozessen anhand der Pyrrol-2-carbonsäure ergab, daß der Grund für die schnelle Mineralisierung bei der photokatalytischen Ozonisierung in der Oxidation der kurzkettigen Carbonsäuren Oxamidsäure und Oxalsäure liegt. Während diese mit den Prozessen $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ und TiO_2/O_2 nur langsam oxidiert werden, ist mit dem Prozeß TiO_2/O_3 eine schnelle Oxidation zu den mineralischen Endprodukten zu beobachten.

Untersuchungen zum Mechanismus ergaben, daß in einer Titandioxid-Suspension die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons durch die Bestrahlung mit der UV-Lampe von $0,03 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$ auf $1,60 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$ ansteigt. Dies bedeutet, daß eine Reaktion des Ozons mit bestrahltem Titandioxid stattfindet, die primär zum Zerfall des Ozons führt. Damit läßt sich der Prozeß der photokatalytischen Ozonisierung auf einen photochemisch induzierten Ozonzerfall zurückführen. Triebkraft ist die schnelle Elektronenübertragung vom zunächst gebildeten Sauerstoffanionradikal auf das Ozon. Im weiteren Verlauf werden OH-Radikale gebildet, die organische Verbindungen oxidieren können.

Eine Bilanz der aufgewendeten elektrischen Energie bei den drei Oxidationsprozessen ergab, daß der bei der Verwendung von Ozon im Vergleich zu Sauerstoff als Oxidationsmittel zusätzlich anfallende Energiebedarf überkompensiert wird vom schnelleren Abbau der untersuchten

organischen Verbindungen Oxalsäure, Chloressigsäure und Pyridin. Der spezifische Energiebedarf bezogen auf die Mineralisierung des organisch gebundenen Kohlenstoffs ist beim Prozeß TiO_2/O_3 geringer als beim Prozeß TiO_2/O_2 . Er ist auch geringer als beim Prozeß $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$. Für die untersuchten Verbindungen beträgt er 2-15 kWh/g DOC-Abbau.

Abstract

Photocatalytic oxidation of organic compounds using titanium dioxide as photocatalyst and ozone as oxidant

The topic of this work was the application of ozone as an oxidant in the photocatalytic oxidation reactions using titanium dioxide as photocatalyst.

The experimental set-up consisted of a simple batch-reactor (volume 0.4 L) supplied with a continuous gas stream (ozone-containing oxygen, 400 mg/h ozone) The reactor was illuminated by tungsten halogen lamps and by an UV-lamp ($35 \text{ mW}/\text{cm}^2$). Optical glass filters cut off radiation with wavelength $< 360 \text{ nm}$, so that ozone and organic molecules were prevented from direct photolysis. Titanium dioxide (rutile, anatase, P25) was suspended in aqueous solution. pH was adjusted to pH 3. Oxalic acid, monochloroacetic acid, pyridine and pyrrole-2-carboxylic acid were used as organic compounds.

Three oxidation processes were distinguished:

- ◆ Photocatalytic ozonation (TiO_2/O_3): Titanium dioxide, ozone, illumination
- ◆ Photocatalytic oxidation with oxygen (TiO_2/O_2): Titanium dioxide, oxygen, illumination
- ◆ Ozonation ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$): No titanium dioxide, but ozone and illumination

Results of the oxidation experiments show that degradation during TiO_2/O_3 -process is always higher than during the other processes. The degradation rate of the TiO_2/O_3 -process is 2 to 7 times higher than that of the $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ -process and 4 to 16 times higher than that of the TiO_2/O_2 -process. The degradation rate of the photocatalytic ozonation is also higher than the sum of the degradation rates of the two other processes. These results show that the combination of ozone, titanium dioxide and illumination generates a separate oxidation process.

Photocatalytic ozonation of all used organic compounds lead to complete mineralisation during a short time period.

The reason for the fast mineralisation during photocatalysis is the fast oxidation of the intermediate carboxylic acids oxamic acid and oxalic acid. This was showed by a comparison of oxidation kinetics of pyrrole-2-carboxylic acid during the three different oxidation processes. The carboxylic acids were oxidised only slowly by the $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ and TiO_2/O_2 -processes, but very fast by the TiO_2/O_3 -process.

Investigations concerning the mechanism showed that the decomposition of ozone itself in a suspension of titanium dioxide was accelerated from $0.03 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$ to $1.60 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$ by illumination. This shows that a reaction of ozone with illuminated titanium dioxide occurs and that this reaction leads firstly to the decomposition of ozone. Therefore the photocatalytic ozonation starts with a photochemically induced decomposition of ozone. The fast electron transfer from primarily generated oxygen anion radical to ozone is the driving force of the re-

action. During the following decomposition reactions OH-radicals are generated. These OH-radicals can oxidise the organic compounds.

Calculations concerning electrical energy consumption of the three processes show that the additional energy consumption when using ozone was compensated by the faster degradation rate of the photocatalytic ozonation. The specific energy consumption, i.e. the quotient of the necessary electrical energy and the resulted degradation of the organic compound, is lowest with the TiO_2/O_3 -process when compared to TiO_2/O_2 and $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ -processes. Values for the specific energy consumption lie between 2 and 15 kWh/g DOC-degradation.

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung und Zielsetzung	1
1.1 Photochemische Prozesse	1
1.2 Heterogene Photokatalyse	3
1.2.1 Prinzip der heterogenen Photokatalyse	3
1.2.2 Titandioxid als Photokatalysator	3
1.3 Das Oxidationsmittel Ozon	9
1.4 Aufgabenstellung	11
2 Einfluß von Ozon auf die Oxidation mit Titandioxid	12
2.1 Nachweis des photochemischen Effektes von Titandioxid auf gelöstes Ozon	12
2.2 Vorversuche zur Oxidation von organischen Wasserinhaltsstoffen mit Titandioxid und Ozon	13
2.3 Reaktorkonstruktion und Meßdatenerfassung	14
2.4 Allgemeine Versuchsdurchführung	18
2.5 Oxidation eines Abwassers	21
2.6 Verifizierung der photokatalytischen Ozonisierung	23
2.7 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse	25
3 Charakterisierung der Photokatalysatoren und des eingestrahltten Lichts... 27	27
3.1 Strahlungsstärke der eingesetzten Lampen	27
3.2 Charakteristika des eingesetzten Titandioxids	30
3.2.1 Absorptionseigenschaften von Titandioxid und Filter	31
3.2.2 Korngrößen und Oberflächen	32
3.3 Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten	35
3.4 Chemische Stabilität des Photokatalysators P25	37
4 Photokatalytische Ozonisierung unter Anwendung der Halogenlampe	39
4.1 Verwendete organische Verbindungen	39
4.2 Oxidation der Oxalsäure	41
4.2.1 Abbauraten, Ozonverbrauch und Photoneneffizienz	41
4.2.2 Ozonisierung in Lösung oder an der TiO ₂ -Oberfläche?	44
4.3 Oxidation weiterer organischer Substrate	47
4.4 Zusammenfassung und Diskussion	49
5 Photokatalytische Ozonisierung unter Anwendung der UV-Lampe..... 50	50
5.1 Verwendete organische Verbindungen	50
5.2 Oxidation der Oxalsäure	52
5.3 Oxidation der Chloressigsäure	54
5.3.1 Abbauraten, Ozonverbrauch und Photoneneffizienz	54
5.3.2 Organische Oxidationsprodukte der Chloressigsäure	57
5.3.3 Chlorbilanz der Oxidation der Chloressigsäure	58
5.3.4 Untersuchungen zum Mechanismus der photokatalytischen Ozonisierung der Chloressigsäure und der Oxalsäure	59

5.3.5 Überlegungen zum weiteren Reaktionsweg des Abbaus der Chloressigsäure	62
5.4 Oxidation des Pyridins	65
5.4.1 Abbauraten, Ozonverbrauch und Photoneneffizienz	65
5.4.2 Organische Oxidationsprodukte des Pyridins	68
5.4.3 Stickstoffbilanz der Oxidation von Pyridin	73
5.4.4 Diskussion der photokatalytischen Ozonisierung des Pyridins	75
5.5 Oxidation der Pyrrol-2-carbonsäure	78
5.5.1 Ozonisierung ohne Photokatalysator	78
5.5.2 Vergleich der Ozonisierung bei pH 4 und pH 7 und der photokatalytischen Ozonisierung	81
5.6 Oxidation der Cyanursäure	86
6 Einflußgrößen der photokatalytischen Ozonisierung.....	87
6.1 Einfluß des Feststoffgehalts auf die photokatalytische Ozonisierung	88
6.2 Einfluß von Adsorption und pH-Wert auf die photokatalytische Ozonisierung	89
6.2.1 Adsorption der Carbonsäuren und des Pyridins an TiO ₂	89
6.2.2 Abbauraten der Oxalsäure und der Chloressigsäure unter verschiedenen pH-Bedingungen	93
6.3 Einfluß der Ozonkonzentration auf die photokatalytische Ozonisierung	96
6.4 Einfluß der Temperatur auf die photokatalytische Ozonisierung	98
6.5 Zusammenfassung der Einflußgrößen der photokatalytischen Ozonisierung	100
7 Untersuchungen zum Mechanismus der photokatalytischen Ozonisierung	102
7.1 Das Ozon in Titandioxid-Suspensionen	102
7.2 Die Rolle des Wasserstoffperoxids bei der photokatalytischen Ozonisierung	106
7.2.1 Bildung von Wasserstoffperoxid in der TiO ₂ -Suspension	106
7.2.2 Einfluß von zugesetztem Wasserstoffperoxid	108
7.3 Die Rolle des Sauerstoffs bei der photokatalytischen Ozonisierung	109
7.4 Vorschlag eines Mechanismus der photokatalytischen Ozonisierung	112
8 Effizienz der photokatalytischen Ozonisierung	115
8.1 Vergleich der Abbauraten	115
8.2 Vergleich des spezifischen Ozonverbrauchs	116
8.3 Vergleich der Photoneneffizienz	117
8.4 Vergleichende Energiebilanz der Oxidationsprozesse	119
9 Ausblick	123
10 Analyseverfahren und Meßwerte.....	124
10.1 Analyseverfahren	124
10.1.1 Kalibrierung des Gasflußmeßgerätes, der Ozonmeßgeräte und des Kohlendioxidmeßgerätes	124
10.1.2 Aktinometrie mit Kaliumferrioxalat	126
10.1.3 UV/VIS-Spektralphotometrie	130
10.1.4 Remissionsspektroskopie	130
10.1.5 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode	131
10.1.6 Bestimmung der Partikelgröße in Suspension nach dem Laserabschattungsverfahren	131
10.1.7 Röntgen-Pulverdiffraktometrie	132

10.1.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	133
10.1.9 Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)	134
10.1.10 Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)	135
10.1.11 Isotachophorese	135
10.1.12 Ionenchromatographie (IC)	138
10.1.13 Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)	139
10.1.14 Bestimmung des gelösten Ozons mit der Indigo-Methode	140
10.1.15 Bestimmung des Wasserstoffperoxids	143
10.2 Meßwerttabellen	145
11 Literaturverzeichnis	162

Verzeichnis der Abkürzungen

A	Absorption
A_{BET}	Spez. Oberfläche nach der BET-Methode
b	Mittl. spezifischer Ozonverbrauch
BET	Brunauer, Emmet, Teller - Isotherme
c	Konzentration
c_G	Ozonkonzentration in der Gasphase
c_l	Ozonkonzentration in der Wasserphase
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
d	Optische Schichtdicke, Küvettenlänge
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
ε	Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
E	Extinktion
e^-	Elektron
E_{NHE}^0	Elektrisches Potential gegen die Normalwasserstoffelektrode
E_a	Aktivierungsenergie
E_e	Bestrahlungsstärke einer Lampe (in W/m^2)
Einstein	1 mol Photonen
ESR	Elektronenspinresonanz
GG420	Optischer Langpaßfilter mit der Grenzwellenlänge 420 nm
h^+	Elektronenlücke im Feststoff (Defektelektron, „Loch“)
$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$	Oxidationsprozeß bei ca. pH 3 mit Ozon und Bestrahlung, ohne Photokatalysator, „Ozonisierung“
$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3/\text{pH7}$	Oxidationsprozeß bei pH 7 mit Ozon und Bestrahlung, ohne Photokatalysator, „Ozonisierung bei pH 7“
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
I	Intensität
IC	Ionenchromatographie
k	Geschwindigkeitskonstante
λ	Wellenlänge
λ_G	Grenzwellenlänge der Glasfilter
MDE	Meßdatenerfassung
n.n.	nicht nachweisbar
NG9	Neutralglasfilter Nr. 9
OG	Orangeglas
Φ	Quantenausbeute
Φ_e	Photoneneffizienz
P25	Photokatalysator aus 75% Anatas und 25% Rutil
P_p	Photonenfluß einer Lampe (in Einstein/s)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
ρ	Dichte
r	Abbaurrate (in $\text{mmol}/(\text{L}\cdot\text{min})$)

REM	Rasterelektronenmikroskopie
RP-C ₁₈	Reversed Phase Octadecyl-Chromatographiesäule
T	Temperatur
t	Zeit
t _R	Retentionszeit
TiO ₂ /O ₂	Oxidationsprozeß bei ca. pH 3 mit Sauerstoff, Bestrahlung und Photokatalysator, „photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff“
TiO ₂ /O ₃	Oxidationsprozeß bei ca. pH 3 mit Ozon, Bestrahlung und Photokatalysator, „photokatalytische Ozonisierung“
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
UV	Ultravioletter Spektralbereich
UV-A	Spektralbereich zwischen 320 und 400 nm
V	Volumen
VIS	Sichtbarer Spektralbereich
W	Energie
WG360	Optischer Langpaßfilter mit der Grenzwellenlänge 360 nm

1 Einführung und Zielsetzung

1.1 Photochemische Prozesse

Photochemische Prozesse beruhen darauf, daß eine chemische Verbindung elektromagnetische Strahlung im Bereich der Wellenlängen von 180 bis 1200 nm absorbiert, eine Elektronenanregung im Bereich der Valenzelektronen stattfindet und daraufhin chemische Reaktionen folgen. Durch die Strahlungsabsorption entsteht ein angeregter Zustand. Die Art der Weiterreaktion aus diesem angeregten Zustand unterscheidet die photochemischen Prozesse voneinander.

Eine Einteilung ist möglich nach der Anzahl der beteiligten Spezies (mono- und bimolekulare Prozesse) einerseits und dem Schicksal des angeregten Moleküls (Rückbildung des Grundzustandes oder chemische Veränderung) andererseits.

1. Monomolekulare Weiterreaktionen:

- Physikalische Prozesse führen vom angeregten Zustand in den Grundzustand zurück. Hierunter fallen Fluoreszenz und strahlungslose Desaktivierung.
- Das Molekül reagiert aus dem angeregten Zustand weiter. Beispiele hierfür sind die Photoisomerisierung oder die Dissoziation angeregter Moleküle zu Radikalen.

2. Bimolekulare Weiterreaktionen:

- Das Molekül fällt in den Grundzustand zurück. Es findet jedoch eine Energieübertragung auf ein Akzeptormolekül im Grundzustand statt. Man spricht von photosensibilisierten Reaktionen.
- Das angeregte Molekül reagiert mit einem weiteren Molekül und wird dabei chemisch verändert. Hierunter fallen Wasserstoffabstraktions-Reaktionen und Elektronenübertragungsreaktionen.

Eine andere Unterteilung, die nicht am Primärprozeß ansetzt, sondern an den nachfolgenden Reaktionen, unterscheidet zwischen:

1. Photochemischen Reaktionen

Die Reaktionen laufen ausschließlich durch die Absorption von Licht ab. Hierunter fallen die schon genannten Photoisomerisierungen oder auch Photodimerisierungen.

2. Photoinitierten Reaktionen

Die photochemische Reaktion bildet nur den ersten Schritt der Reaktionskette. Die entstandenen Intermediate reagieren mit weiteren Substraten thermisch zu den Produkten. Hierunter fallen Oxidationen mit photochemisch erzeugten Hydroxylradikalen (z. B. aus Ozon) und die photochemische Halogenierung von Alkanen.

3. Photosensibilisierten Reaktionen

Auch hier bildet die photochemische Reaktion nur den ersten Schritt einer Reaktionskette. Anders als bei der Photoinitiation wird das angeregte Molekül bzw. der angeregte Feststoff wieder in seine ursprüngliche Form zurückgebildet, d.h. chemisch nicht verändert. Es findet eine Energieübertragung auf ein Akzeptormolekül statt. Die darauf folgenden Reak-

tionen laufen wiederum thermisch ab. Ein Beispiel sind Reaktionen mit photochemisch erzeugtem Singulett-Sauerstoff.

4. Photokatalytischen Reaktionen

Bei den photokatalytischen Reaktionen absorbiert eine gelöste Verbindung oder ein photohalbleitender Feststoff das Licht. Die angeregte Verbindung wird chemisch ebenfalls nicht verändert. Insofern kann man zum Beispiel die photochemischen Prozesse mit photohalbleitenden Materialien wie CdS, TiO₂ oder ZnO (die heterogene Photokatalyse) als durch Halbleiter sensibilisierte Photoreaktionen bezeichnen. Die Bezeichnung Katalyse impliziert jedoch zusätzlich, daß eine chemische Reaktion beschleunigt wird, die thermodynamisch begünstigt ist. Die Aktivierungsenergie wird durch die Katalyse gesenkt, und pro katalytischem Zentrum werden mehrere Moleküle umgesetzt. Aus diesen Gründen sind photosensibilisierte Reaktionen keine photokatalytischen Reaktionen. Auch von den durch Halbleiter photosensibilisierten Reaktionen erfüllen nur ein Teil die Definition für die Katalyse. Beispielsweise ist die Stromerzeugung in einer photoelektrochemischen Zelle strenggenommen keine katalytische Reaktion. Die photochemischen Prozesse an der Oberfläche sind aber ähnlich.

Bei den photochemischen Prozessen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, handelt es sich um photokatalytische Reaktionen.

1.2 Heterogene Photokatalyse

1.2.1 Prinzip der heterogenen Photokatalyse

In der heterogenen Photokatalyse liegen Katalysator und Reaktanden in unterschiedlichen Phasen vor. Meist ist der Photokatalysator ein anorganischer Feststoff, die Reaktanden sind Gase, organische Flüssigkeiten oder gelöste organische Moleküle. Der Feststoff kann suspendiert in der Flüssigkeit vorliegen, oder die Flüssigkeit bzw. das Gas strömen am immobilisierten Feststoff entlang. Der Feststoff ist ein sogenannter Photohalbleiter, d.h. bei Bestrahlung mit Licht der geeigneten Wellenlänge findet eine Promotion von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband statt. Einige Ladungspaare rekombinieren sofort wieder, andere Elektronen und Defektelektronen („Löcher“) wandern an die Oberfläche des Feststoffes, wo Redoxreaktionen stattfinden können. Diese Redoxreaktionen können für verschiedene Zwecke genutzt werden [AMBERG, 1985]:

1. Zur Stromerzeugung

In einer elektrochemischen Zelle mit einer Photo-Halbleiterelektrode und einer Metallgenelektrode wird durch Bestrahlung mit Licht Strom erzeugt. Der Elektrolyt enthält nur ein Redoxpaar. Insgesamt findet keine Veränderung des Elektrolyten statt.

2. Zur Synthese chemischer Verbindungen

Die Lichtenergie wird in einer elektrochemischen Zelle in chemische Energie umgewandelt. Das chemische Potential des Systems wird erhöht. Im Elektrolyten befinden sich zwei Redoxpaare. Bekanntes Beispiel ist die Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff an TiO_2 -Elektroden [FUJISHIMA UND HONDA, 1972].

3. Zur Katalyse von chemischen Reaktionen

Mit Hilfe der Lichtenergie wird die Aktivierungsenergie einer thermodynamisch begünstigten Reaktion überwunden. Die Redoxreaktionen finden räumlich getrennt statt (elektrochemische Zelle) oder in unmittelbarer Nähe (pulverförmiger Photokatalysator, Suspensionsreaktor).

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen handelt es sich um die Katalyse von chemischen Reaktionen im Suspensionsreaktor.

1.2.2 Titandioxid als Photokatalysator

1.2.2.1 Historischer Überblick

Titandioxid findet eine breite industrielle Anwendung als Weißpigment (wegen der hohen Brechungszahl von 2.75 bei Rutil bzw. 2.55 bei Anatas), als Dielektrikum in Kondensatoren, in der Glasindustrie und in der Kosmetikindustrie (Sonnenschutzmittel, Füllstoff, Zahnpasta). Die Weltproduktion beläuft sich auf über 3 Millionen Tonnen jährlich in über 500 Lieferformen [RÖMPP, 1995]. Titandioxid ist ungiftig, unlöslich in verdünnten Säuren und in Laugen, chemisch resistent und billig.

Es tritt in den drei Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit auf, wobei der Brookit wegen der aufwendigen Herstellung nur geringe praktische Bedeutung besitzt. Bei allen drei Modifikatio-

nen sind die Ti-Zentren oktaedrisch von 6 O umgeben. Die entstehenden TiO_6 -Oktaeder sind beim Rutil über 2 Kanten, beim Anatas über 4 Kanten und beim Brookit über 3 Kanten miteinander verknüpft. Die thermodynamisch stabilste Modifikation ist das Rutil. So wandeln sich Anatas und Brookit beim Erhitzen auf 800°C in Rutil um.

In der Wissenschaft wird Titandioxid unter anderem als Trägermaterial für Katalysatoren und aufgrund seiner Eigenschaft als Photohalbleiter untersucht.

Als „Titanweiß“ fand Titandioxid schon Anfang des Jahrhunderts Verwendung. Schon damals wurde festgestellt, daß durch Einwirkung von Licht ein „Kreiden“ der Farbe [GOODEVE UND KITCHENER, 1938], d.h. eine Zersetzung des organischen Bindemittels der Farbe stattfindet. Das Problem wurde durch Überziehen der Titandioxidpartikel mit einer dünnen Schicht von inertem Siliziumdioxid gelöst. Erst durch die grundlegenden Arbeiten von BRATTAIN und GARRET [1955] zum photoelektrochemischen Effekt an Germaniumelektroden bekamen derartige Phänomene eine wissenschaftliche Grundlage, und das Forschungsgebiet der Photoelektrochemie entstand. In den 60er Jahren wurde die Theorie der Photoelektrochemie mit Halbleitern vor allem von GERISCHER ausgebaut [1970]. Titandioxid wurde als Photohalbleiter erst wiederentdeckt als FUJISHIMA und HONDA 1972 ihre Arbeit über die erste photoelektrochemische Zelle für die Zersetzung von Wasser veröffentlichten. Dabei diente ein Rutil-Einkristall als Photoanode und ein Platinblech als Gegenelektrode. Durch Bestrahlung der Anode mit UV-Licht konnte der Elektrolyt zu Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt werden. Die meisten thermodynamischen und kinetischen Daten über die Prozesse am Titandioxid stammen aus Messungen in photoelektrochemischen Zellen. Übersichten finden sich bei MORRISON [1980], TAN ET AL. [1994] und MILLS UND LE HUNTE [1997].

PRUDEN und OLLIS benutzten im Jahre 1983 Titandioxid erstmals als Photokatalysator zur Oxidation und Mineralisierung organischer Schadstoffe in wäßrigen Lösungen. Sie oxidierten Trichlorethen in einer TiO_2 -Suspension unter Bestrahlung von sieben UV-Lampen und konnten eine quantitative Entstehung von Chlorid beobachten. Daneben entstand nur Kohlendioxid und bei hohen Konzentrationen als Zwischenprodukt Dichloracetaldehyd. Die Annahme, die photokatalytische Oxidation geschehe nur mit chlorierten aliphatischen Verbindungen, erwies sich in den folgenden Jahren als zu pessimistisch. OLLIS und viele andere, die sich mit der photokatalytischen Oxidation von organischen Wasserinhaltsstoffen befaßten, stellten fest, daß organische Verbindungen aus allen Stoffklassen (Alkane, halogenierte Alkane, Alkene, halogenierte Alkene, Alkohole, Aromaten, Nitro- und Chloraromaten, Carbonsäuren, Phenole, Heterocyclische Verbindungen) oxidiert werden. Übersichten dazu finden sich in den Monographien (Tagungsbände) von SERPONE UND PELIZZETTI [1989], PELIZZETTI UND SCHIAVELLO [1991], OLLIS UND AL-EKABI [1993] und HELZ, ZEPP UND CROSSBY [1994] und in den Übersichtsartikeln von FOX [1992], FOX UND DULAY [1993], HERRMANN ET AL. [1993], KAMAT [1993], LEGRINI ET AL. [1993], MILLS ET AL. [1993], VENKATADRI UND PETERS [1993], PICHAT [1994], HOFFMANN ET AL. [1995], LINSEBIGLER ET AL. [1995] und MILLS UND LE HUNTE [1997].

Es wird oftmals die Hoffnung geäußert, daß die photokatalytische Oxidation in TiO_2 -Suspensionen zu einem neuen weiterführenden Oxidationsverfahren (Advanced Oxidation Process, AOP) führen wird, das in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung mit den

herkömmlichen AOP-Verfahren konkurrieren wird [BRAUN UND OLIVEROS, 1997]. Die Wirtschaftlichkeit der Verfahren wird insbesondere im Zusammenhang mit der Anwendung von (kostenlosem) Sonnenlicht diskutiert. Zur Zeit wird das Verfahren aber nicht kommerziell eingesetzt, es bestehen lediglich Pilotanlagen. Eine kommerziell erhältliche Anwendung ist allerdings ein Analysengerät zur Messung des Kohlenstoffgehaltes (TOC) von wässrigen Proben, das auf der TiO₂-Technologie basiert (ANATOC[®] der Firma SGE, Großbritannien).

Neben der photokatalytischen Oxidation von Wasserinhaltsstoffen werden weitere Anwendungen diskutiert wie die Reinigung der Luft von organischen Verunreinigungen und Geruchsstoffen [HELLER, 1995, Patent von OGAWA ET AL., 1995], die Rückgewinnung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen durch Photoreduktion [z. B. FOROUZAN ET AL., 1996], die Zerstörung von Mikroorganismen [MATSUNAGA, 1988], die Stickstofffixierung [SCHRAUZER UND GUTH, 1977] oder, schon in den siebziger Jahren, photosynthetische Verfahren [KRAEUTLER UND BARD, 1978, FOX, 1987]. Wie stark dieses Forschungsgebiet gerade in den letzten Jahren gewachsen ist, zeigt der zeitliche Verlauf der Anzahl der Veröffentlichungen (vgl. Abbildung 1-1).

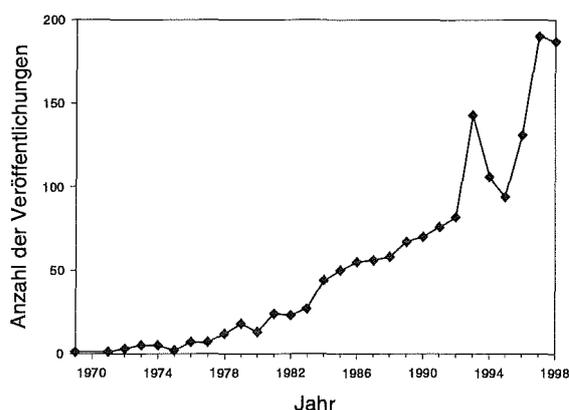


Abbildung 1-1: Verlauf der Anzahl der Publikationen, die im Chemical Abstracts Service zum Thema „Photokatalyse und Titandioxid“ angegeben werden.

Der am häufigsten benutzte Photokatalysator ist das Titandioxid-Produkt P25 der Firma *Degussa-Hüls*. Es handelt sich um Titandioxid, das durch Flammenhydrolyse aus TiCl₄ hergestellt wird. Dadurch bilden sich kompakte elliptische Partikel einer Größe von ca. 30 nm aus. Der Anteil der Modifikationen liegt je nach Charge bei 70 - 80 % Anatas und 20 - 30 % Rutil. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde, neben reinem Rutil und Anatas, vorwiegend das P25 verwendet. Die Bevorzugung von Titandioxid als Photokatalysator gegenüber anderen Photohalbleitern (ZnS, ZnO, CdS), trotz seiner großen Bandlücke, hat seine Ursachen in der chemischen und photochemischen Beständigkeit (z. B. im Gegensatz zu den Sulfiden) und in seinem niedrigen Preis.

1.2.2.2 Mechanismus der photokatalytischen Oxidation mit Titandioxid

Im folgenden sollen die wichtigsten und für diese Arbeit relevanten Aspekte zum Mechanismus der Photokatalyse mit Titandioxid in wäßrigen Suspensionen beschrieben werden. Die Lage einiger relevanter Redoxpotentiale zeigt Abbildung 1-2.

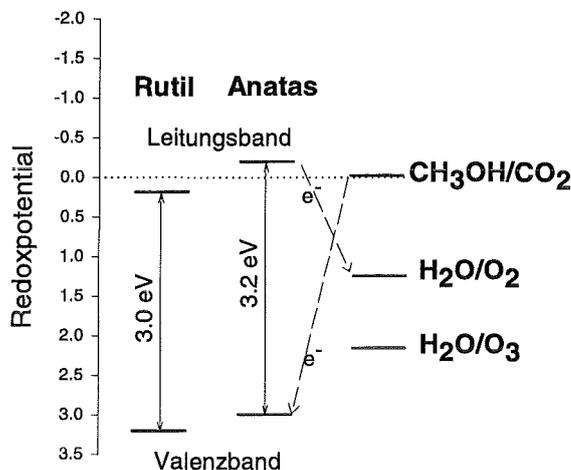


Abbildung 1-2: Lage der Redoxpotentiale der Photohalbleiter im angeregten Zustand und relevanter Redoxpaare bei pH 0

Danach können, thermodynamisch betrachtet, alle Spezies oxidiert werden, deren Redoxpotential kleiner als das Redoxpotential des Valenzbandes des TiO₂ ist. Andererseits können alle diejenigen Spezies als Oxidationsmittel dienen, deren Redoxpotential größer als das Redoxpotential des Leitungsbandes ist. Organische Moleküle besitzen meist leicht negative Redoxpotentiale, während die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser ein Redoxpotential von +1,229 Volt besitzt. Es ist daher thermodynamisch möglich, nahezu alle organischen Verbindungen mit der Kombination TiO₂/O₂/Licht zu oxidieren. Das Ozon als Oxidationsmittel sollte, da es ein höheres Redoxpotential als Sauerstoff besitzt, noch besser in der Lage sein, durch die Elektronen im Valenzband beider Titandioxidmodifikationen reduziert zu werden.

Die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband beträgt 3,2 eV beim Anatas und 3,0 eV beim Rutil. Dies entspricht Anregungswellenlängen von $\lambda \leq 388$ nm für Anatas und $\lambda \leq 413$ nm für Rutil.

Die thermodynamische Betrachtung sagt noch nichts darüber aus, ob überhaupt und auf welchem Weg die Oxidation stattfindet. Die Teilreaktionen am Titandioxid-Partikel bei der photokatalytischen Oxidation organischer Substanzen mit Sauerstoff in Suspensionen sind, soweit heute bekannt, in Abbildung 1-3 dargestellt.

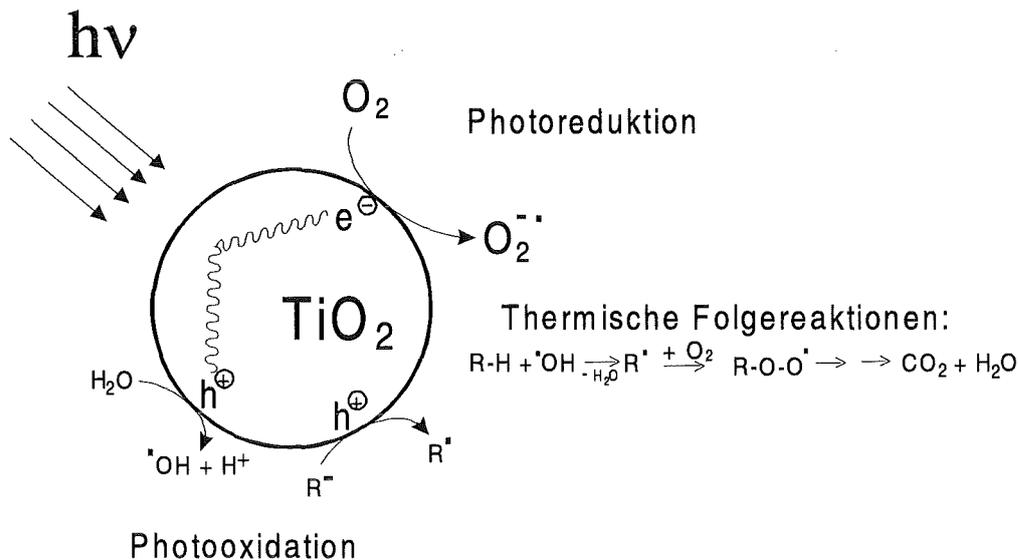


Abbildung 1-3: Vorgänge am TiO₂-Partikel bei der photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff

Fällt Licht geeigneter Wellenlänge auf das Titandioxid, so findet eine Ladungstrennung in Elektronen und Defektelektronen (oder positive „Löcher“) (h^+) statt. Neben der Rekombination von Ladungen findet eine Wanderung an die Oberfläche und ein Ladungseinfang statt. Die Defektelektronen oxidieren adsorbiertes Wasser oder OH^- -Ionen zu Hydroxylradikalen (OH^\cdot). Daneben wird auch eine direkte Oxidation adsorbierter Moleküle diskutiert [LINSEBIGLER ET AL., 1995]. Die Elektronen des Leitungsbandes reduzieren das Oxidationsmittel, in diesem Fall Sauerstoff, zum Sauerstoff-Radikalanion ($O_2^{\cdot-}$). Erst die Folgereaktionen des Hydroxylradikals (Wasserstoff-Abstraktion, Addition an Doppelbindungen und die Bildung von organischen Peroxiden aus C-Radikalen und dem gelösten Sauerstoff) führen zum Abbau der organischen Stoffe bis hin zur Mineralisierung zu Kohlendioxid und Wasser. Diese unspezifische Oxidation von organischen Verbindungen macht diesen Oxidationsprozess attraktiv für Wasserreinigungsverfahren. Dabei könnte eine Eliminierung und Mineralisierung eines Gemisches ganz unterschiedlicher organischer Verbindungen erreicht werden. Gerade dies ist ein Hauptziel der Wassertechnologie.

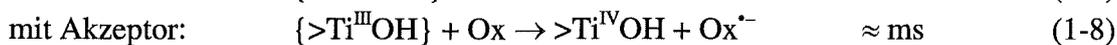
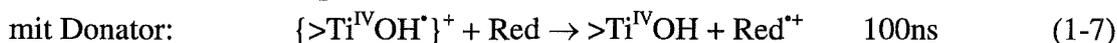
Die Kinetik der Primärprozesse wurde von HOFFMANN ET AL. [1995] mit Hilfe der Blitzlicht-photolyse untersucht. Er ermittelte für jede mögliche Reaktion charakteristische Reaktionszeiten:

Ladungstrennung:	charakteristische Reaktionszeit
$TiO_2 + hv \rightarrow h^+ + e^-$	$\approx fs$ (1-1)
Ladungseinfang an der TiO ₂ -Oberfläche:	
$h^+ + >Ti^{IV}OH \rightarrow \{>Ti^{IV}OH^+\}^+$	10 ns (1-2)
$e^- + >Ti^{IV}OH \rightleftharpoons \{>Ti^{III}OH\}$	100 ps (1-3)
$e^- + >Ti^{IV} \rightarrow >Ti^{III}$	10 ns (irrev.) (1-4)

Ladungsrekombination:



Reaktion mit an der TiO₂-Oberfläche adsorbierten Molekülen:



Demnach wird die Effektivität der Photokatalyse von 2 Faktoren bestimmt: Der Geschwindigkeit der Rekombination (diese hängt von der Struktur und Morphologie des Titandioxids ab) und der Geschwindigkeit der Reaktionen an der Oberfläche (diese hängt von den beteiligten Reaktanden ab). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Elektronenübertragung auf das Oxidationsmittel und liegt bei Sauerstoff im Bereich von Millisekunden.

Die weiteren Reaktionen des Sauerstoff-Radikalanions sind noch nicht aufgeklärt. Es wird die Bildung von Wasserstoffperoxid postuliert [KORMANN ET AL., 1988], das nach folgendem Mechanismus entstehen kann:



Die Reduktion des Wasserstoffperoxids durch negative Ladungen an der Titandioxidoberfläche oder durch Sauerstoff-Radikalanionen kann auch wieder zur Zersetzung unter Bildung eines Hydroxylradikals führen:



Während beim Photokatalysator ZnO eine H₂O₂-Entwicklung bereits in Abwesenheit organischer Substrate beobachtet werden kann, sind bei Titandioxid lediglich H₂O₂-Konzentrationen im Bereich von 200 nmol/L analysiert worden [KORMANN ET AL., 1988]. Erst bei Zugabe eines organischen Stoffes entsteht über die Zwischenstufe der organischen Peroxide Wasserstoffperoxid. Auch der Einfluß von zugesetztem Wasserstoffperoxid ist umstritten. Teilweise wird über einen positiven [LICHTIN ET AL., 1989, TANAKA ET AL., 1989A UND 1989B], teilweise über einen neutralen oder negativen Einfluß auf die Oxidation organischer Verbindungen berichtet [AMALRIC, 1994, PELIZZETTI ET AL., 1991].

1.3 Das Oxidationsmittel Ozon

Ozon wird wegen seines hohen oxidativen Potentials in wäßrigen Lösungen oft als Oxidationsmittel eingesetzt. Sein stark positives Redoxpotential ($E_{\text{NHE}}^0 = 2.07 \text{ V}$) und seine elektrophile Eigenschaft ermöglichen die Oxidation von organischen Verbindungen. Es liegt immer zusammen mit Sauerstoff vor, da es daraus in einer stillen elektrischen Entladung gewonnen wird. In der Wassertechnologie dient Ozon als Desinfektionsmittel für Mikroorganismen und als Oxidationsmittel für organische Wasserverunreinigungen [MAIER UND GILBERT, 1993, HOIGNÉ, 1998]. Das Ozonmolekül reagiert vorwiegend mit ungesättigten organischen Verbindungen und Aromaten [CRIGEE, 1957]. In den sogenannten weiterführenden Oxidationsverfahren (Advanced Oxidation Processes, AOP) wird Ozon in Kombination mit Wasserstoffperoxid, hohem pH-Wert oder der Bestrahlung mit UV-B Licht eingesetzt, um über die Bildung von OH-Radikalen die oxidative Wirkung des Ozons zu erhöhen und seine Substratspezifität zu senken. Der Verbrauch an Ozon wird dabei nicht verändert, es findet lediglich eine Beschleunigung der Oxidationsreaktionen statt. Nachteile der AOP-Verfahren sind die hohen Kosten für zusätzliche Chemikalien oder kurzwellige UV-B- und UV-C-Bestrahlung. Die photochemische Wirkung des Ozons beruht bei den O_3/UV -Prozessen auf der Spaltung des Ozons durch die Absorption kurzwelliger UV-Strahlung (250-260 nm).

Diese Photochemie ist nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Die Photokatalyse mit Titandioxid benötigt sehr viel langwelligere UV-Strahlung (350-400 nm). Dabei wird die Strahlung vom Titandioxid und nicht vom Ozon absorbiert.

Tabelle 1-1 gibt einen aktuellen Überblick über den Stand der Oxidationsverfahren mit OH-Radikalen.

Tabelle 1-1: Übersicht über die durch Hydroxylradikale initiierten oxidativen Abbauprozesse, nach BRAUN UND OLIVEROS, 1997

Prozeß	Effizienz*	Spektralbereich	Entwicklungsstand
H_2O_2	k	—	—
$\text{H}_2\text{O}_2 / h\nu$	g	UV-C	Produktion
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Katalysator}$	g	—	Produktion
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Katalysator} / h\nu$	g	UV-A	Pilot
O_3	m	—	Produktion
O_3 / pH	m	—	Produktion
$\text{O}_3 / h\nu$	m	UV-B	Pilot
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3$	g	—	Pilot
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3 / h\nu$	g	UV-B	Pilot
$\text{TiO}_2 / h\nu$	k/m	UV-A	Pilot
VUV Photolyse	m	VUV	Forschung/Pilot

*Evaluation der Effizienz aus maximaler Durchflußgeschwindigkeit, k = klein, m = mittel, g = groß

Der Vergleich verschiedener AOP-Verfahren ergibt, daß die Effizienz der Kombination $\text{TiO}_2/\text{Sauerstoff}$ wegen der geringen Quantenausbeute weit niedriger ist als bei anderen Verfahren, beispielsweise der Photo-Fenton Reaktion ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Katalysator}/h\nu$) [VENKATADRI UND PETERS, 1993, RUPPERT UND BAUER, 1994].

Ozon stellt ein potentielles Oxidationsmittel auch für den Einsatz bei der Photokatalyse mit Titandioxid dar. Dennoch wurde dieser Einsatz bisher kaum untersucht. Selbst allgemeine Arbeiten zum Zusammenhang von Titandioxidoberflächen und Ozon, verbunden mit photochemischer Anregung sind nicht veröffentlicht, was auch SIERKA und HENDRICKS [1993] bestätigen. Ein paar wenige Arbeiten existieren: OHTANI ET AL. [1992] untersuchten den Zerfall von gasförmigem Ozon an Glasoberflächen, die mit Titandioxid belegt waren. Dabei stellten sie einen Abbau des Ozons bei Verwendung von P25 und UV-Licht fest, andere TiO_2 -Proben zeigten aber keine photokatalytische Wirkung. PAILLARD ET AL. [1991] und ALLEMANE ET AL. [1993] untersuchten den Einfluß eines Festbettkatalysators aus Titandioxid auf die Ozonung wäßriger Proteinlösungen und stellten eine Beschleunigung der Reaktion fest. Sie benutzten zwar eine Säule aus transparentem Glas, bestrahlten den Katalysator aber nicht. Den möglichen Einfluß von Licht vernachlässigten sie in ihren Betrachtungen. Im Rahmen eines japanischen Patents wird neben Sauerstoff auch Ozon als Oxidationsmittel bei der photokatalytischen Oxidation von Ölrückständen mit Titandioxid angegeben [KOJI, 1990]. Die Beschleunigung des Abbaus auf das 1.4fache gegenüber Sauerstoff wird dadurch begründet, daß das Ozon im Wasser zu Sauerstoff zerfällt und deshalb der Sauerstoffeintrag erhöht wird. Auf eine mögliche Wechselwirkung von Ozon mit dem Photokatalysator wird nicht eingegangen. Ein Tagungsbeitrag auf der Internationalen Ozon-Konferenz 1997 stellte die Ergebnisse der photokatalytischen Ozonung eines Abwassers vor [NOGUCHI ET AL., 1997]. Dabei wurde ein Abwasser mit einer TOC-Belastung (Total Organic Carbon) von 4 mg/L mit Titandioxid versetzt und mit Schwarzlichtlampen (Strahlungsmaximum bei 352 nm) bestrahlt. Die Autoren stellten bei Anwendung von Ozon eine schnellere Reduktion des TOC fest als bei Verwendung von Sauerstoff. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß Wasserstoffperoxid entsteht und dieses das Ozon zersetzt. Die dabei entstehenden OH-Radikale sollen zur Beschleunigung der Oxidation geführt haben. Das dazu notwendige Hydroperoxidion ist allerdings nur im basischen pH-Bereich existent ($\text{pK}_s = 11.6$) und spielt im verwendeten neutralen pH-Bereich nur eine geringe Rolle. Das nachgewiesene Wasserstoffperoxid stammt vermutlich aus den Abbauprodukten der Ozonung, bei der über die Bildung von organischen Peroxiden immer Wasserstoffperoxid entsteht. SIERKA und HENDRICKS [1993] untersuchten die Kombination UV-Licht/Ozon/Titandioxid. Es wurde der Ozonzerfall in TiO_2 -Suspensionen und die Oxidation von Glucose untersucht. Die Autoren benutzten UV-Strahlung der Wellenlänge 254 nm. In diesem Wellenlängenbereich entstehen photochemisch OH-Radikale aus Ozon bereits ohne Katalysator. Eine Unterscheidung von O_3/UV - und TiO_2/UV -Prozessen war deshalb nicht möglich. Auch zwei weitere Veröffentlichungen [PREIS ET AL, 1995; PRADOS ET AL., 1995] benutzten UV-B-Strahlung bei der gleichzeitigen Anwendung von Ozon, Titandioxid und UV-Licht und konnten deshalb die verschiedenen Prozesse nicht trennen.

Ziel der vorliegenden Arbeit, war es, die Wechselwirkung von Ozon mit Titandioxid unter UV-A-Bestrahlung zu untersuchen und die Wirkung auf die Oxidation organischer Schadstoffe in Wasser zu beschreiben. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Trennung der oxidativen Prozessen mit Sauerstoff von denen mit Ozon gelegt.

1.4 Aufgabenstellung

Aufgabe dieser Arbeit war es, heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen mit Titandioxid und Ozon zu untersuchen. Dazu sollte zunächst eine geeignete Versuchsanordnung aufgebaut werden, die es erlaubte, die Kinetik von Oxidationsreaktionen löslicher organischer Verbindungen zu bestimmen. Über die Variation der Bedingungen (Oxidationsmittel, Photokatalysator) sollte ein eventueller photokatalytischer Effekt des Ozons bei langwelligem UV-Licht in Gegenwart eines Photokatalysators nachgewiesen werden. Weitere Untersuchungen an ausgewählten organischen Modellverbindungen sollten die Einflußgrößen ermitteln. Unterschiede der Oxidationsverfahren sollten anhand der Produktspektren und des Ozonverbrauchs herausgearbeitet werden. Eine Abschätzung sollte die Effektivität und Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von Ozon im Vergleich zum Einsatz von Sauerstoff als Oxidationsmittel quantifizieren. Untersuchungen zum Mechanismus sollten eine Antwort auf die Frage geben, wie die Kombination von Ozon, Titandioxid und UV-Licht wirkt.

Im einzelnen ergaben sich folgende Aufgaben:

- ⇒ Entwicklung und Aufbau eines geeigneten Photoreaktors mit Ozonzufuhr und Bestrahlungseinheit,
- ⇒ Verifizierung des Einflusses von Ozon auf die photokatalytische Oxidation anhand eines realen industriellen Abwassers mit hoher organischer Fracht,
- ⇒ Auswahl geeigneter organischer Modellverbindungen, um im Einstoffsystem detaillierte Untersuchungen vornehmen zu können,
- ⇒ Vergleich von photokatalytischer Ozonisierung, photokatalytischer Oxidation mit Sauerstoff und homogener Ozonisierung anhand der Kriterien Abbaugeschwindigkeit, Photoneneffizienz und Ozonverbrauch,
- ⇒ Ermittlung von Einflußgrößen auf die photokatalytische Ozonisierung und damit Optimierung im Rahmen der gegebenen Versuchsanordnung,
- ⇒ Untersuchung des Wirkmechanismus des Ozons anhand der Messung des Ozonzerfalls,
- ⇒ Untersuchungen zur Rolle des Wasserstoffperoxids und des Sauerstoffs,
- ⇒ Vorschlag eines Mechanismus anhand der gewonnen Erkenntnisse und der thermodynamischen und kinetischen Literaturdaten und
- ⇒ Berechnung und Vergleich des spezifischen Energieverbrauchs der photokatalytischen Ozonisierung, photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff und der Ozonisierung.

2 Einfluß von Ozon auf die Oxidation mit Titandioxid

2.1 Nachweis des photochemischen Effektes von Titandioxid auf gelöstes Ozon

Bei der Oxidation von organischen Schadstoffen in Feststoffschüttungen wurde in früheren Arbeiten an unserem Institut festgestellt, daß der Zusatz von Eisenoxiden und Mangandioxid sowohl die Kinetik als auch den Umsatz der Ozonisierungsreaktionen positiv beeinflusst [KLÖCK, 1994, SCHLEGEL, 1995]. Zu Beginn dieser Arbeit wurde deshalb der mögliche katalytische Einfluß von suspendierten Metalloxiden auf die Ozonisierung in wäßriger Lösung untersucht. Als Modellreaktion wurde der Zerfall des Ozons in wäßriger Lösung herangezogen. Eine Suspension des Metalloxids in destilliertem Wasser wurde zunächst durch Einleiten von ozonhaltigem Sauerstoff mit Ozon gesättigt. Anschließend wurde die Ozonzufuhr abgestellt. Der zeitliche Verlauf der Ozonkonzentration in der Suspension sollte Aufschluß über die katalytische Wirkung der Metalloxide geben. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich jedoch, daß die eingesetzten Oxide (Eisenoxide Fe_2O_3 und FeOOH , Mangandioxid und Eisentitanat, Fe-TiO_3) unter den angewandten Bedingungen (1-10 g/L, pH 3) keinen katalytischen Einfluß auf den Ozonzerfall ausübten. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons in den Suspensionen unterschied sich nicht von der in reinem Wasser.

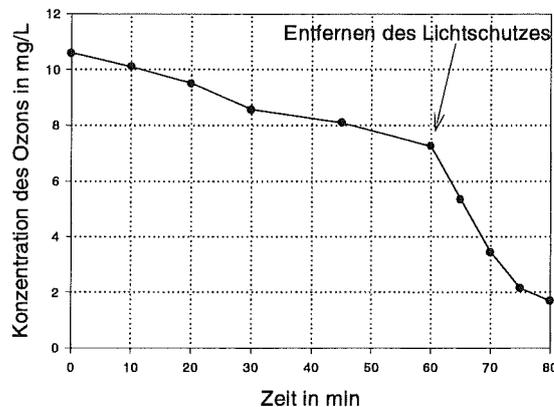
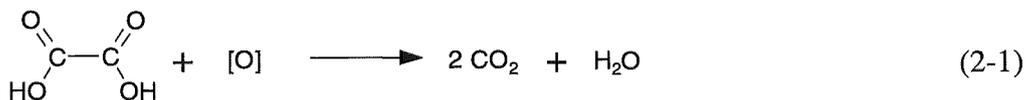


Abbildung 2-1: Zeitlicher Ozonverlauf in einer Suspension von Rutil in wäßriger Lösung (1 g/L, pH 3) mit lichtgeschütztem Reaktor und nach Entfernung des Lichtschutzes unter Labor-Tageslicht

Versuche mit Titandioxid (TiO_2 , Rutil) ergaben ebenfalls keine Wirkung auf den Ozonzerfall wenn der Untersuchungsreaktor mit einem Lichtschutz versehen war. Dieser sollte das Eindringen des Tageslichts verhindern. Entfernte man jedoch den Lichtschutz vom Reaktor, so fiel die Ozonkonzentration rasch ab (vgl. Abbildung 2-1). Weitere Untersuchungen bestätigten, daß es sich um einen Licht-Effekt handelte und daß bereits das Tageslicht im Labor genügte, um die Reaktion ablaufen zu lassen.

2.2 Vorversuche zur Oxidation von organischen Wasserinhaltsstoffen mit Titandioxid und Ozon

Die Tatsache der rascheren Zersetzung des Ozons bei Labor-Tageslicht läßt zunächst keinen Schluß zu über die Wirkung bei der Ozonisierung organischer Verbindungen. In der Literatur wird jedoch davon ausgegangen, daß der Zerfall des Ozons mit der Bildung radikalischer Sauerstoffspezies verbunden ist, welche die Oxidation organischer Substrate beschleunigen können [BHAT UND GUROL, 1995]. In Vorversuchen sollte deshalb mit einer einfachen organischen Verbindung geklärt werden, ob ein Licht-Effekt des Rutils bei der Ozonisierung besteht. Dazu wurde ein 1.5 L-Rührkessel-Reaktor mit Gaseinleitung verwendet. Der Reaktormantel bestand aus Duran-Glas, das für Licht der Wellenlänge $\lambda > 310 \text{ nm}$ durchlässig ist. Als Substrat diente Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), da diese mit Ozon selbst nur langsam reagiert, wegen der hohen Oxidationszahl der C-Atome von +3 aber aus thermodynamischer Sicht leicht zu oxidieren sein sollte. Als Oxidationsprodukte entstehen direkt Kohlendioxid und Wasser nach folgender allgemeiner Oxidationsgleichung:



Die Analyse der Oxalsäure erfolgte mittels Messung des Gehaltes an gelöstem organischen Kohlenstoffs (DOC), der in diesem Fall der Konzentration der Oxalsäure proportional ist (s. Anhang).

In Abbildung 2-2 sind drei Experimente zum Vergleich dargestellt.

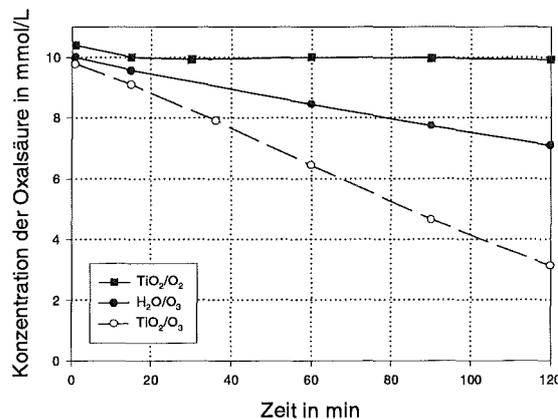


Abbildung 2-2: Zeitlicher Verlauf der Oxalsäurekonzentration in einer Suspension von Rutil in wäßriger Lösung (1 g/L, pH 3) bei Labor-Tageslicht, Gasfluß 20 L/h, Ozoneingangskonzentration 20 mg/L

Mit Sauerstoff allein fand, trotz Zusatz von Titandioxid (obere Kurve, Bezeichnung TiO_2/O_2), kein Abbau der Oxalsäure statt. Mit Ozon (400 mg/h), aber ohne Photokatalysator (mittlere Kurve, Bezeichnung $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$) fand ein Abbau von ca. 30% innerhalb von 120 min statt. Mit Ozon und Titandioxid schließlich (untere Kurve, Bezeichnung TiO_2/O_3) wurden in der gleichen Zeit 70% der Oxalsäure abgebaut.

Die Zugabe von Rutil ergab also eine signifikante Wirkung auf die Abbaukinetik der Oxalsäure. Wurde das dritte Experiment unter Lichtausschluß durchgeführt, so ergab sich der gleiche Verlauf wie beim zweiten Experiment, der Ozonisierung in homogener Lösung. Schon das Tageslicht im Laboratorium reichte also aus, um einen Licht-Effekt beim Abbau der Oxalsäure zu erreichen. Bedingung ist jedoch die gleichzeitige Anwendung von Ozon und Titandioxid.

2.3 Reaktorkonstruktion und Meßdatenerfassung

Für weitere Untersuchungen und die quantitative Beschreibung des Einflusses von Photokatalysator und Licht auf die Ozonisierung gelöster organischer Substanzen wurde ein geeigneter Reaktor konstruiert und eine Online-Meßdatenerfassung aufgebaut.

Es wurde ein Satzreaktor mit kontinuierlicher Gasein- und -ausleitung konstruiert. So konnte in einfachen Semi-Batch-Versuchen eine Untersuchung der Einflußgrößen auf die Oxidation der organischen Substrate vorgenommen werden.

Die Anordnung sollte folgende Kriterien erfüllen:

- Der Gasstrom sollte bezüglich Ozon- und Kohlendioxidkonzentration kontinuierlich überwacht werden,
- der Reaktor sollte mit künstlichem Licht bestrahlt werden,
- die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts sollte variiert werden können, um so zwischen UV-Licht unterschiedlicher Wellenlängenbereiche und sichtbarem Licht zu unterscheiden,
- der Reaktorinhalt sollte gerührt werden, um einen hohen Ozoneintrag in die Lösung zu ermöglichen und die Suspension stabil zu halten,
- die Suspension sollte durch das eingestrahlte Licht nicht erwärmt werden und temperierbar sein und
- die wichtigsten Meßparameter sollten online erfaßt werden können.

Alle diese Kriterien erfüllt ein Satzreaktor mit Rührer und Bestrahlung von außen durch den Reaktorboden. Auf eine Tauchlampe, wie sie oft in photchemischen Reaktoren wegen der höheren Lichtausbeute verwendet wird, wurde bewußt verzichtet. Zum einen ist die Verwendung von verschiedenen Lampen für UV- und VIS-Bereich nicht ohne Änderung der Reaktorgeometrie möglich, zum anderen kann man wegen der runden Geometrie den Wellenlängenbereich des eingestrahnten Lichts nicht mittels Glasfilter kontrollieren. Ein weiterer Punkt ist die Erwärmung der Reaktionslösung, die bei Anwendung von Tauchlampen stattfindet. Damit wären keine konstanten Temperaturbedingungen während eines Versuchs möglich gewesen.

Das Schema und die Geometrie der Versuchsanordnung ist in Abbildung 2-3 wiedergegeben. Sie besteht aus den Komponenten Sauerstoffversorgung und Ozonerzeugung, Ozonungsreaktor, Bestrahlungseinheit, Restozonzerersetzung und online Messung von Gasstrom, Ozonein- und -ausgangskonzentration und Kohlendioxidkonzentration. Wichtig ist darauf hinzuweisen, daß die Anordnung nicht optimiert ist in Bezug auf den Energieeintrag. Weder ist ein optimaler Ozoneintrag in die Lösung noch eine auch nur annähernd vollständige Ausnutzung der angewandten Lichtstrahlung gegeben. Ziel der Untersuchungen war nicht eine im Hinblick auf den

Energieeintrag optimale Reaktionsapparatur zur photokatalytischen Ozonung zu konstruieren, sondern Vergleiche von Prozessen unter verschiedenen Bedingungen anzustellen.

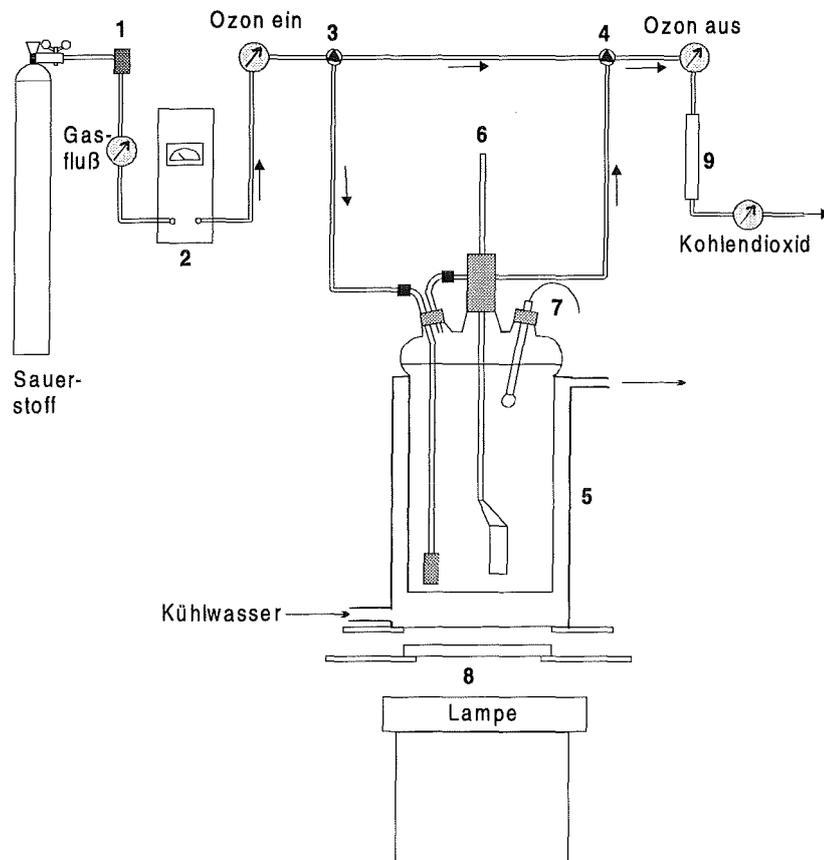


Abbildung 2-3: Schema der Versuchsanlage zur Untersuchung der photokatalytischen Oxidation mit Titandioxid und Ozon

Der Sauerstoff ist von der Reinheit N45 (Gehalt >99.995%). Ein Gasflußregler (1) (*Mass Flow Controller Tylan FC 260 mit Regelgerät Tylan RO 7020*) regelt den Fluß auf standardmäßig 20 L/h ein. Ein Gasflußmeßgerät (*Analyt GFM-1700*) zeigt den aktuellen Gasfluß an und leitet ihn zur Meßdatenerfassung. Im Ozongenerator (2) (*Fischer Modell 500, luftgekühlt*) wird im Sauerstoffstrom mittels stiller elektrischer Entladung Ozon hergestellt. Die Ozonkonzentration im Gas wird zwischen 5 und 40 mg/L eingestellt. Dies entspricht einem Stoffmengenanteil des Ozons von 0.25 bis 2.0%. Zur Stabilisierung der Ozonerzeugung wird der Ozongenerator über zwei Netzfilter mit dem Stromnetz verbunden. Zwischen Ozongenerator und Ozon-Eingangsmeßgerät wird zusätzlich noch eine leere Waschflasche mit dem Volumen 500 mL geschaltet. Sie gleicht kurzzeitige Schwankungen der Ozonkonzentration im Gas durch Rückvermischung aus. Die Ozonkonzentrationen des Gases vor und nach dem Reaktor werden kontinuierlich gemessen (Ozon ein, Ozon aus) und zur Meßdatenerfassung geleitet. Bei den Meßgeräten handelt es sich um zwei *Ozomat GM* der Firma *Anseros*. Die Messung beruht auf dem Prinzip der photometrischen Bestimmung mit Hilfe der Hg-Emissionslinie bei 253.7 nm (Absorptionsmaximum von Ozon in Sauerstoff: 259 nm). Mit den beiden Dreiwegehähnen (3 und 4) kann der Reaktor (5) vom Gasstrom abgehängt werden. Dieser Bypass ist notwendig, um vor einem Versuch zunächst die Ozonkonzentration im Gas einzustellen und erst dann den Gasstrom in den Reaktor zu leiten bzw. um bei diskontinuierlichen Versuchen die ozongesät-

tigte Reaktorlösung von der weiteren Ozonzufuhr abzuhängen. Der Reaktor (5) besteht aus einem Glaszylinder mit einem Innendurchmesser von 70 mm und einem Volumen der eingebrachten Lösung von 400 mL. Daraus ergibt sich eine Flüssigkeitshöhe von 104 mm. Um den Reaktor herum befindet sich ein Kühlmantel, durch den thermostatisiertes Wasser (*milliQ*[®] von *Millipore*) fließt. Der angeschlossene Kryostat (*Lauda RC6 CS*) wird standardmäßig auf 20°C eingestellt. Der Gasstrom wird über ein Gaseinleitungsrohr und angeschmolzener, zylinderförmiger Glasfritte (Pore 1) nahe dem Boden in den Reaktor eingebracht. Der Rührer (6) wird über eine Rührwelle von oben betrieben. Rührwelle und Rührblatt bestehen aus Duran[®]-Glas. Die Geschwindigkeit des Rührers wird so eingestellt, daß eine stabile Suspension erhalten bleibt. Sie liegt bei praktisch allen Versuchen bei 620 min⁻¹. Eine pH-Elektrode ist in die Lösung eingetaucht (7) (*Mettler Toledo Xerolyt*[®] mit *Knick Digital-pH-Meter*). Diese ist mit einem Feststoffelektrolyt gefüllt und besitzt keine Glasfritte, eine pH-Wert-Messung in Suspensionen und ozonhaltigen Lösungen ist somit ohne Stabilitätsverlust möglich.

Unterhalb des Reaktorbodens befindet sich die Bestrahlungseinrichtung. Diese besteht aus Lampe, optischer Blende und den optischen Filtern (8). Zwei Arten von Lampen werden verwendet: Zum einen Halogen-Glühlampen (*Osram Decostar 51S* und *Decostar Titan*), wie sie für viele alltägliche Beleuchtungszwecke eingesetzt werden. Die Leistungsaufnahmen betragen 20, 35, 50 und 65 W. Zur Elimination von UV-Strahlung sind sie mit einem Schutzglas versehen. Zum zweiten wird eine UV-Lampe eingesetzt. Es handelt sich um einen Eisenjodid-dotierten Metallhalogenid-Mitteldruckstrahler (*UVAHAND 250* der Firma *Hönle, Planegg*). Das Emissionsspektrum ist in Abbildung 2-4 wiedergegeben.

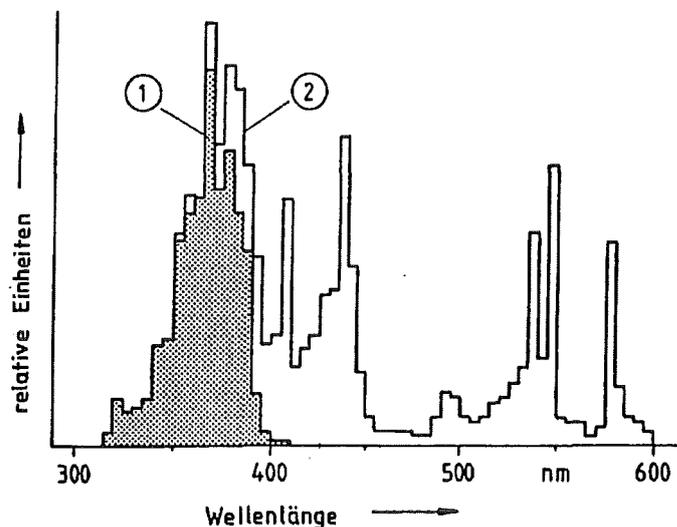


Abbildung 2-4: Spektrale Verteilung der Strahlung der verwendeten UV-Lampe laut Hersteller, entnommen aus: HÖNLE, 1997. Graph 2 gilt für die verwendete Lampe, Graph 1 gilt für den hier nicht verwendeten Schwarzlichtfilter.

Es zeigt hohe Strahlungsintensitäten zwischen 320 und 400 nm (UV-A-Strahlung), aber auch sichtbare Strahlung bis 600 nm wird emittiert. Strahlung unterhalb von 320 nm wird durch eine vorinstallierte Schutzscheibe abgeschirmt. Die Leistungsaufnahme der UV-Lampe beträgt

310 W, die Bestrahlungsstärke im UV-Bereich am Reaktorboden beträgt 35 mW/cm^2 . Dies entspricht etwa dem 10fachen des Energieflusses des UV-A-Anteils des Sonnenlichts auf Meereshöhe, wenn die Sonne im Zenit steht [HELLER, 1995, S. 507]. Der Abstand der Innenseite des Reaktorbodens von der Glasscheibe der Lampen beträgt 7.50 cm im Fall der Halogen-Glühlampen und 10.0 cm im Fall der UV-Lampe. Oberhalb der Lampe befindet sich eine kreisrunde Blende mit einem Durchmesser von 49 mm. Auf diese Blende werden die optischen Glasfilter aufgelegt. Zur Verfügung stehen zwei Arten von Filtern: Mit den Langpaßfiltern kann die Strahlung gegen den kurzwelligen Bereich hin begrenzt werden. Zum Reaktor gelangt damit nur der Teil der Strahlung mit größeren Wellenlängen als der Grenzwellenlänge des Glasfilters. Es wurden Glasfilter der Firma *Schott Glaswerke, Mainz* (Maße $50 \times 50 \text{ mm}$) verwendet. Folgende Filter wurden angewandt (wobei die Zahl immer die Grenzwellenlänge angibt, WG = Weißglas, GG = Gelbglas, OG = Orangeglas): WG360, GG375, GG400, GG420, GG435, GG455 und OG515. Mit dem Neutralfilter NG9 (NG = Neutralglas) der Firma *Schott* (Maße $50 \times 50 \text{ mm}$) kann die Strahlung über den gesamten Wellenlängenbereich abgeschwächt werden. Zwischen 360 und 400 nm beträgt die Transmission im Mittel etwa 1% [SCHOTT, FIRMENSPROSPEKT]. Dieser Filter wird zusätzlich auf einen Langpaßfilter aufgelegt.

Der Reaktor besteht einheitlich aus Duran[®]-Glas. Dieses Glas läßt Strahlung der Wellenlänge $\lambda > 300 \text{ nm}$ passieren. Kürzerwellige Strahlung wird absorbiert. Der Wassermantel um den Reaktor hat am Boden eine Dicke von ca. 2 cm. Durch diesen Wassermantel kann die Wärmestrahlung der Lampe absorbiert werden, so daß kein Wärmeeintrag in die Reaktionslösung stattfindet. Die Außenwände des Reaktors sind nach innen hin verspiegelt. Der Silberspiegel soll zum einen verhindern, daß Laborlicht von außen in die Reaktionslösung eindringt. Zum anderen soll die Streustrahlung der Titandioxidsuspension gespiegelt und somit innerhalb des Reaktors gehalten werden. Es zeigte sich jedoch, daß bei Verwendung der UV-Lampe die Verspiegelung keinen signifikanten Einfluß auf die photokatalytischen Reaktionen hatte.

Die Versuchsanlage ist so konzipiert, daß nur Strahlung im sichtbaren und im nahen ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums in die Suspension gelangen kann. Es soll auf jeden Fall vermieden werden, daß energiereichere Strahlung unterhalb des für Titandioxid notwendigen Wellenlängenbereiches in die Reaktionslösung gelangt. So kann sowohl die direkte Photolyse der verwendeten Substanzen als auch die Photolyse des Ozons, die bei etwa 260 nm stattfindet, ausgeschlossen werden. Wirkungen des eingestrahlt Lichts resultieren also ausschließlich aus der photohalbleitenden Eigenschaft des Titandioxids und nicht aus direkter Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Reagenzien.

Nach dem Austritt des Gases aus dem Reaktor und der Messung der Ozon-Ausgangskonzentration wird das Gas über eine Katalysatorsäule (9) geleitet. Der Katalysator besteht aus Mangandioxid, aufgebracht auf gekörntes Trägermaterial (*Fa. Merck, Art. 5953*) und dient zur Zerstörung des restlichen Ozongases. Nach Passage des Zersetzungskatalysators wird die Konzentration von Kohlendioxid im Abgas gemessen (*CO₂-Meßgerät Maihak Unor 6N*). Dies geschieht über eine Absorptionsmessung in einem IR-Gasanalysator in 2 Meßbereichen (0-1000 ppm und 0-10000 ppm).

Die Meßgrößen Gasfluß, Ozoneingangskonzentration, Ozonausgangskonzentration und Kohlendioxidkonzentration im Abgas werden mit einer automatisierten Meßdatenerfassung kontinuierlich aufgezeichnet. Dazu werden die Spannungsausgänge der Meßgeräte über einen Analog/Digitalwandler an einen Computer angeschlossen. Das Einlesen, Verarbeiten und Aus-

geben der Meßdaten als ASCII-Dateien erfolgt mit einem HP-BASIC-Programm. Dessen Grundgerüst wurde für frühere Zwecke im Hause entwickelt. Für die vorliegende Versuchsanordnung wurde es entsprechend angepaßt.

Die Gasschläuche der Anlage bestehen aus PTFE (Polytetrafluorethylen). Die Verbindung zu den Glasteilen erfolgt über Aufschraubverschraubungen aus PVDF (Polyvinylidenfluorid) mit Viton-Dichtungen, die Verbindung zu den Meßgeräten über Schlauchverschraubungen aus PVDF (*Fa. EM-Technik, Maxdorf*). Die übrigen Öffnungen des Reaktors bestehen aus Glaschliffhülsen, die pH-Elektrode wird über eine Aufschraubung mit Teflondichtring fixiert. Alle Schliffverbindungen werden mit ozonstabiler Silikonpaste (*Fa. Roth, 5876.7*), die Rührwelle mit Siliconöl (*Fa. Roth, 550*) abgedichtet.

Kalibrierung der Meßgeräte

Für die Quantifizierung des Ozonverbrauchs im Reaktor und des entstandenen Kohlendioxids war es notwendig, Meßwerte mit hoher Genauigkeit zu erhalten. Deshalb wurden das Gasflußmeßgerät, die Ozonmeßgeräte und das Kohlendioxidmeßgerät kalibriert. Es erfolgte eine Kalibrierung zu Beginn der Versuche und eine weitere etwa 16 Monate später. Die Abweichungen nach einem Jahr Betrieb lagen im Fall der Ozonmeßgeräte unter $\pm 1\%$, im Fall des Gasflußmeters um $+4-6\%$.

Die Kalibrierung des Gasflußmeßgerätes erfolgte mit Hilfe eines Seifenblasen-Durchflußmessers der Firma *Hewlett Packard* und einer Stoppuhr. Das Gasvolumen ist von der Umgebungstemperatur und dem herrschenden Luftdruck abhängig. Insofern bezog sich die Kalibrierung auf die an diesem Tag herrschenden Bedingungen. Dies erklärte auch die relativ hohen Abweichungen bei der späteren Nachkalibrierung. Anschließend erfolgte die Abstimmung der Anzeige des Gasflußmeters mit der abgelesenen Spannung der Meßdatenerfassung (MDE).

Die Kalibrierung der Ozonmeßgeräte erfolgte mit der Kaliumjodid-Methode (Oxidation von Iodid zu Iod) und anschließender Bestimmung des Iods durch Titration mit Natriumthiosulfat. Das ozonhaltige Gas strömte nach Passage des Ozonmeßgerätes direkt durch 2 Waschflaschen mit gepufferter Kaliumiodidlösung. Die Absorption des Ozons fand zu 99% in der ersten Waschflasche statt. Die Gaseinleitungsrohre wurden ohne Fritte betrieben, da sich durch Ozonzersetzung an der Fritte sonst eine Unterbestimmung ergeben hätte. Die Messung der Ozongaskonzentration und Integration über die Zeit mittels Gasfluß erfolgte über die angeschlossene automatische Meßdatenerfassung. Diese Kalibrierung auch über die MDE stellte sicher, daß gleichzeitig die Abweichung der MDE durch eine diskontinuierliche Datenaufnahme berücksichtigt wurden. Die genaue Vorgehensweise ist im Anhang beschrieben.

2.4 Allgemeine Versuchsdurchführung

Im folgenden soll das generelle Vorgehen bei einem typischen Ozonungsexperiment beschrieben werden. Abweichungen davon werden jeweils in den einzelnen Kapiteln genannt.

Das Problem bei der Untersuchung von Ozonisierungsreaktionen ist das gleichzeitige Auftreten von Sauerstoffgas und Ozon. Da Ozon aus Sauerstoff dargestellt wird, hat man als Oxidationsmittel nie reines Ozon, sondern immer Sauerstoff und Ozon gemeinsam vorliegen. Bei den hier angewandten Bedingungen (reiner Sauerstoff als Trägergas, max. 2 Vol-% Ozon) liegt der Sauerstoff immer im großen Überschuß vor. Das hat zur Folge, daß im obigen Reaktor bei einer Lösung von pH 3 und einer angewandten Ozonkonzentration von 20 mg/L etwa 1.2 mmol/L Sauerstoff (gesättigte Lösung bei 20°C) aber nur 0.13 mmol/L Ozon gelöst sind. Bei photochemischen Untersuchungen kommt als weitere Komponente die Bestrahlung in Verbindung mit dem Photokatalysator Titandioxid hinzu. Wenn man also ein Experiment durchführt, bei dem Ozon, Photokatalysator und Licht gleichzeitig angewandt werden, so ist es möglich, daß nicht nur eine photokatalytische Reaktion von Ozon sondern gleichzeitig auch eine photokatalytische Reaktion des Sauerstoffs stattfindet. Hinzu kommt noch, daß das Ozon als starkes Oxidationsmittel (Redoxpotential $E_{\text{NHE}}^0 = +2.07 \text{ V}$ in saurer Lösung) auch direkt mit gelösten organischen Substanzen reagieren kann. Um eine mögliche photokatalytische Ozonisierung nachzuweisen, sind deshalb immer folgende drei Experimente notwendig:

Experiment 1: Bezeichnung TiO_2/O_2 oder „photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff“

In einer wäßrigen Lösung des Substrates wird die entsprechende Menge Titandioxid suspendiert, durch den Gaseinlaß wird ozonfreier Sauerstoff in den Reaktor eingebracht. Die Suspension wird mit der Lampe bestrahlt. Dieses Experiment ist die photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff.

Experiment 2: Bezeichnung $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ oder „Ozonisierung“

Die wäßrige Lösung enthält kein Titandioxid. Das eingebrachte Gas enthält neben Sauerstoff die entsprechende Menge Ozon (meist 20 mg/L). Die Lösung wird mit der Lampe bestrahlt. Es handelt sich hier um die Ozonisierung in homogener Lösung wie sie zum Beispiel bei der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt wird. Die Bestrahlung sollte keinen Einfluß auf die Reaktion haben, da Licht dieser Wellenlängen weder vom Ozon noch von der organischen Verbindung absorbiert wird. Um die drei Experimente direkt vergleichen zu können und nicht zwei mögliche Einflußgrößen auf einmal zu ändern wird die Lösung dennoch mit Licht bestrahlt.

Experiment 3: Bezeichnung: TiO_2/O_3 oder „photokatalytische Ozonisierung“

In einer wäßrigen Lösung des organischen Substrates wird die entsprechende Menge Titandioxid suspendiert. Das eingebrachte Gas enthält neben Sauerstoff die entsprechende Menge Ozon (meist 20 mg/L). Die Suspension wird mit Licht bestrahlt.

Während aller drei Experimente wurde der Reaktor mit Licht (Halogenlampe bzw. UV-Lampe) bestrahlt.

Experiment 3 ist die „photokatalytische Ozonisierung“. Die beiden anderen Experimente wurden zur Kontrolle durchgeführt, weil sie während Experiment 3 ebenfalls ablaufen können. Parallel zur photokatalytischen Ozonisierung kann auch der Sauerstoff oxidativ wirken oder das Ozon die Substanzen in der Lösung oxidieren.

Die Maximalforderungen an den Nachweis eines Licht-Effektes des Ozons sind deshalb folgende:

1. In Experiment 3 wird das Substrat schneller abgebaut als in Experiment 1 und auch schneller als in Experiment 2.
2. Die Abbaurate von Experiment 3, vermindert um die Abbaurate von Experiment 1 und der von Experiment 2 muß größer als null sein.

Sind diese Kriterien erfüllt, so bedeutet dies, daß die gleichzeitige Anwendung von Titandioxid, Ozon und Licht eine größere Wirkung auf die Oxidation besitzt als die Addition der beiden Experimente 1 und 2. Die Kombination von Ozon und Titandioxid ist dann Ursache der oxidativen Wirkung. Diese Kriterien stellen die Maximalbedingungen dar. Natürlich liegen bei Experiment 3 für die Parallelreaktionen der Prozesse TiO_2/O_2 bzw. $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ nicht die gleichen Bedingungen vor wie bei Experiment 1 bzw. 2. Zum Beispiel kann die Konzentration von gelöstem Ozon bei Experiment 3 wesentlich kleiner sein als bei Experiment 2, da ein Teil für die photokatalytische Konkurrenzreaktion verwendet wird. Oder die Menge des an Titandioxid adsorbierten Sauerstoffs bei Experiment 3 kann geringer sein als bei Experiment 1, da Adsorptionsplätze von Ozon besetzt werden.

Der Versuchsablauf sah so aus, daß zunächst eine Suspension von Titandioxid in milliQ-Wasser ca. 15 min im Ultraschallbad behandelt wurde, um mögliche Aggregate aufzubrechen. Danach wurde sie zusammen mit dem in milliQ-Wasser gelösten Substrat in den Reaktor gegeben. Der pH-Wert wurde gegebenenfalls mit Schwefelsäure und Natronlauge justiert. Eine darauf folgende Wartezeit von circa 20 min stand für die Gleichgewichtseinstellung im Hinblick auf Adsorptionsgleichgewichte und der Temperierung der Lösung zur Verfügung. Danach wurde die Lampe eingeschaltet, aber zunächst noch mit einem schwarzen Karton abgedeckt. Den Nullpunkt der Reaktion bildete dann der Zeitpunkt, zu dem das Gas in den Reaktor eingeleitet und der Karton vor der Lampe entfernt wurde. Zu diesem Zeitpunkt war die Reaktionslösung also noch frei von Ozon. Die Atmosphäre über der Suspension entsprach der Laboratmosphäre. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um einen definierten Startpunkt der Experimente zu besitzen. So war der Ozonverbrauch im Gas anfangs sehr hoch, da der Reaktor und die Suspension erst ozongesättigt wurden. Wegen der langen Reaktionszeiten fällt dieser Ozon"verbrauch" aber in der Ozonbilanz kaum ins Gewicht. Wie Kontrollversuche zeigten, stieg die Ozonkonzentration in der Lösung/Suspension innerhalb der ersten 10 min an und blieb dann konstant. Zum zweiten wurde durch das Kohlendioxid-Meßgerät nicht nur CO_2 aus dem Abbau der organischen Substanzen, sondern auch das CO_2 aus der überstehenden Atmosphäre des Reaktors und der Leitungen erfaßt. Dieser Anteil des Kohlendioxids war aber gering im Vergleich zum Kohlendioxid, das von der Oxidation der Substrate stammte und konnte deshalb vernachlässigt werden.

Zu verschiedenen Reaktionszeiten wurden mittels einer Pipette Proben aus dem Reaktor entnommen. Die Probe wurde sofort filtriert, um das Titandioxid abzutrennen und die Reaktion abzubrechen. Bei den Experimenten mit Ozon wurde außerdem das in der Lösung verbliebene Ozon durch einen Strom aus Stickstoffgas ca. 2 min ausgetrieben. Vor der chemischen Analyse wurden die Proben im Gefrierschrank aufbewahrt.

Bei den Experimenten, bei denen im Laufe der Oxidation ein starkes Absinken des pH-Werts stattfand, wurde der pH durch Zugabe von Natronlauge konstant gehalten.

2.5 Oxidation eines Abwassers

Der Einfluß des Ozons auf die photokatalytische Oxidation sollte anhand eines realen Abwassers verifiziert werden. Photokatalytische Oxidationen mit Titandioxid sind auf eine Vielzahl organischer Verbindungen anwendbar (s. Kap.1.2.2). Störungen treten hauptsächlich durch Stoffe auf, die das UV-A-Licht absorbieren oder streuen wie z.B. Feststoffpartikel, Farbstoffe und durch Substanzen, die an Titandioxid irreversibel adsorbiert werden können, z. B. anorganische Salze. Es wurde deshalb ein industrielles Abwasser mit hoher organischer Belastung und niedrigem Partikelgehalt ausgewählt. Das ausgewählte Abwasser einer Papierfabrik entstammt dem Zulauf der fabrikeigenen Kläranlage. Das bräunlich trübe Wasser enthielt noch etliche kleine und kleinste Papierfasern. Diese wurden zunächst sedimentiert. Der Überstand wurde anschließend durch einen 0.45µm-Filter filtriert. Die Daten des nun bräunlich klaren Wassers sind in Tabelle 2-1 wiedergegeben.

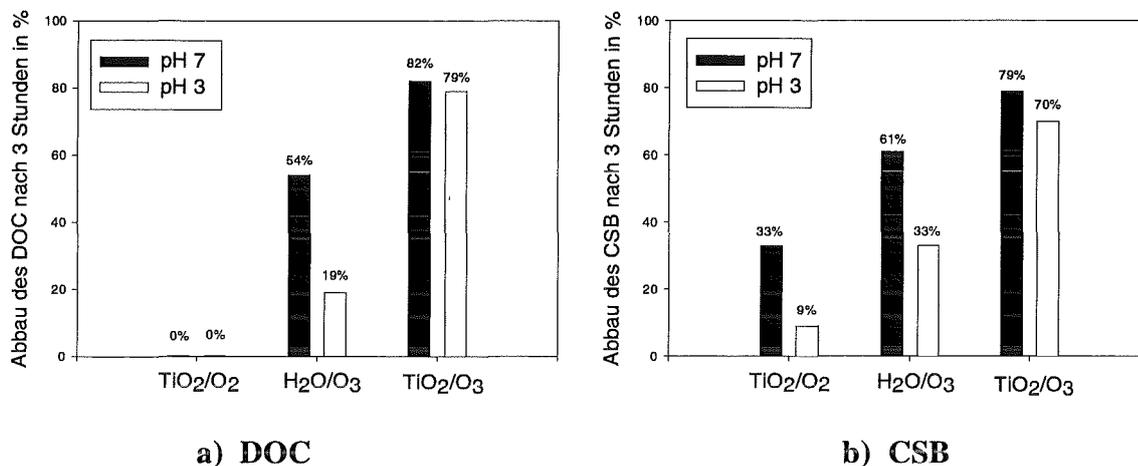
Tabelle 2-1: Charakteristika des verwendeten Abwassers einer Papierfabrik

DOC	CSB	Extinktion bei 279nm (relatives Maximum)	pH- Wert
490 ± 20 mg/L	1450 ± 50 mg/L	0.909 (Probe 1:5 verdünnt, 1cm-Küvette)	6.84

Die Oxidationsreaktionen wurden wie oben beschrieben durchgeführt, jeweils drei Experimente bei vorgegebenem pH-Wert des Abwassers und drei Experimente bei pH 3 (Ansäuern mit Schwefelsäure). Um die Reaktion in einer überschaubaren Zeit durchführen zu können, wurde das Abwasser mit milliQ-Wasser auf ein Fünftel der Konzentration verdünnt. Die Quantifizierung der Oxidationsreaktionen geschah anhand zweier wasserchemischer Summenparameter (s. Abbildung 2-5), des Gehaltes an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC = Dissolved Organic Carbon), einem Maß für die Summe der organischen Substanzen im Abwasser, ausgedrückt als Massenkonzentration der C-Atome in mg/L, und des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB), also der Menge an Sauerstoff in mg/L, die notwendig ist, um die organischen Substanzen in der Lösung vollständig zu Kohlendioxid, Wasser und anorganischen Salzen zu oxidieren. Innerhalb des Beobachtungszeitraumes wurde ein linearer Abbau des DOC-Gehaltes festgestellt. Es sind deshalb nur die Daten nach einer Oxidationszeit von 3 Stunden wiedergegeben.

Der Vergleich von DOC- und CSB-Abbau in allen Prozessen ergab, daß der CSB meist schneller reduziert wurde als der DOC. Das läßt sich mit der Definition der Summenparameter begründen. Wenn die organischen Substanzen oxidiert werden, dann sinkt zunächst der CSB, da Sauerstoff in die organischen Verbindungen eingebaut wird. Damit wird das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff größer, und es ist weniger Sauerstoff bis zur vollständigen Oxidation notwendig. Erst im weiteren Verlauf der Oxidation, wenn diese Verbindungen bis zum Kohlendioxid oxidiert wurden, sinkt auch der DOC-Gehalt. Beim Prozeß TiO_2/O_3 laufen die beiden Summengrößen praktisch parallel. Mit dem Abbau des CSB geht ein gleich großer Abbau des DOC einher. Dies läßt auf eine rasche Mineralisierung der organischen Substanzen in diesem Falle schließen. Dies bedeutet, daß bei der photokatalytischen Ozonisierung die Zwischenprodukte schnell weiter oxidiert werden zum Kohlendioxid. Ein denkbarer Mechanismus sind ra-

dikalische Reaktionen, die in unmittelbarer Nähe der Titandioxidoberfläche stattfinden. Die Oxidation läuft vermutlich über unselektive, radikalische Oxidationsmittel, durch die sowohl die Ausgangsverbindungen als auch die Oxidationsprodukte bis hin zum Kohlendioxid oxidiert werden.



a) DOC

b) CSB

Abbildung 2-5: DOC- und CSB-Abbau bei der Oxidation des Abwassers einer Papierfabrik nach 3 Stunden, 0,5 g/L P25, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe, WG360

Betrachtet man den Einfluß des pH-Wertes, so ergab sich folgendes Bild: Bei pH 7 ist der Abbau immer höher als bei pH 3. Dies ist für Ozonisierungsreaktionen (H₂O/O₃) nicht überraschend, denn bei pH 3 ist die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons sehr gering, deshalb kann nur das Ozonmolekül selbst oxidierend wirken. Dies schränkt dessen Reaktivität auf Doppelbindungen und aromatische Verbindungen ein. Bei pH 7 dagegen führt die Ozonzerfallsreaktion zur Bildung von Radikalen, die auch aliphatische organische Substrate oxidieren können.

Im Vergleich der drei Prozesse TiO₂/O₂, H₂O/O₃ und TiO₂/O₃ ergibt sich für letzteren stets der größte Abbau, sowohl des DOC-Gehaltes als auch des CSB-Gehaltes. Vergleicht man die Prozesse H₂O/O₃ und TiO₂/O₃, so zeigt sich stets eine Beschleunigung der Reaktion durch Zugabe des Photokatalysators. Ebenso ergibt sich beim Vergleich des Prozesses TiO₂/O₂ und TiO₂/O₃ eine Beschleunigung der Reaktion durch Zugabe von Ozon zur „photokatalytischen Mischung“. Um einen Licht-Effekt des Ozons sicher nachzuweisen, wurden die in Kapitel 2.4 beschriebenen Maximalbedingungen angewandt. Danach liegt ein Licht-Effekt mit Sicherheit dann vor, wenn der Abbau mit Titandioxid und Ozon (Prozeß TiO₂/O₃) schneller geht als die beiden Prozesse TiO₂/O₂ und H₂O/O₃ zusammen. Bei der Quantifizierung mittels DOC war dies sowohl für pH 7 als auch für pH 3 der Fall. Die Quantifizierung mittels CSB erfüllte dieses Kriterium im Falle der Versuche bei pH 3. Bei pH 7 ist der Abbau des CSB-Gehaltes bei TiO₂/O₃ nicht größer als die Summe des CSB-Abbaus bei TiO₂/O₂ und H₂O/O₃.

Da die Kriterien bei Betrachtung des DOC-Gehaltes erfüllt sind, liegt ein Licht-Effekt des Ozons vor.

2.6 Verifizierung der photokatalytischen Ozonisierung

Bisher wurde lediglich nachgewiesen, daß ein Licht-Effekt bei der Ozonisierung mit Titandioxid besteht. Um dem Titandioxid jedoch eine *photokatalytische* Wirkung zusprechen zu können, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein:

1. Der Effekt muß lichtabhängig sein. Das bedeutet, die Reaktion muß durch das eingestrahle Licht und nicht etwa durch andere Parameter wie z.B. der Wärmestrahlung hervorgerufen werden.
2. Der Effekt muß oberflächenabhängig sein, das bedeutet, die zur Verfügung stehende Oberfläche muß die Reaktion limitieren, wenn alle anderen Komponenten im Überschuß vorhanden sind.

In den bisherigen Experimenten wurde sowohl bei der Oxidation der Oxalsäure als auch bei der Oxidation des Abwassers gezeigt, daß die Zuschaltung von Licht die Reaktion beschleunigt, also eine photochemische Reaktion auslöst. Mit der Lichtstrahlung ist jedoch auch immer Wärmestrahlung verbunden, denn sowohl die Halogenlampen als auch die UV-Lampe strahlen den größten Teil der aufgenommenen Energie als Wärme ab. Zwar befindet sich zwischen Lampe und Reaktionslösung ein Wassermantel, der einen großen Teil der Wärmestrahlung absorbiert, aber dennoch könnte der nicht absorbierte Teil in den Reaktor gelangen und diesen erwärmen. Temperaturmessungen im Reaktor zeigten, daß die eingestellte Temperatur von 20°C während der Reaktion erhalten blieb und auch am Ende der Reaktion nicht über 21°C gestiegen war. Es wäre also höchstens noch möglich, daß an der Oberfläche der Titandioxid-Partikel in der Suspension hohe Temperaturen auftreten, die eine thermische Reaktion des Ozons an der Titandioxidoberfläche herbeiführen. Um diese Hypothese zu überprüfen wurde folgendes Experiment durchgeführt:

Mit Hilfe von optischen Filtern (Langpaßfilter) kann die Strahlung der Lampe gegen kürzere Wellenlängen hin begrenzt werden. Es gelangt dann nur noch Strahlung in den Reaktor, die Wellenlängen gleich oder größer der Grenzwellenlänge des Filters besitzt. Insofern gelangt auch immer die gesamte Wärmestrahlung durch, da deren Wellenlängen oberhalb derjenigen des Lichtes liegen. So wurde die Oxidation der Oxalsäure mit Halogenlampen, die auch starke Wärmestrahler sind, und unter Zuhilfenahme der Glasfilter GG375, GG420 und GG435 durchgeführt. Abbildung 2-6 zeigt die Konzentrations-Zeit-Verläufe unter den verschiedenen Bedingungen.

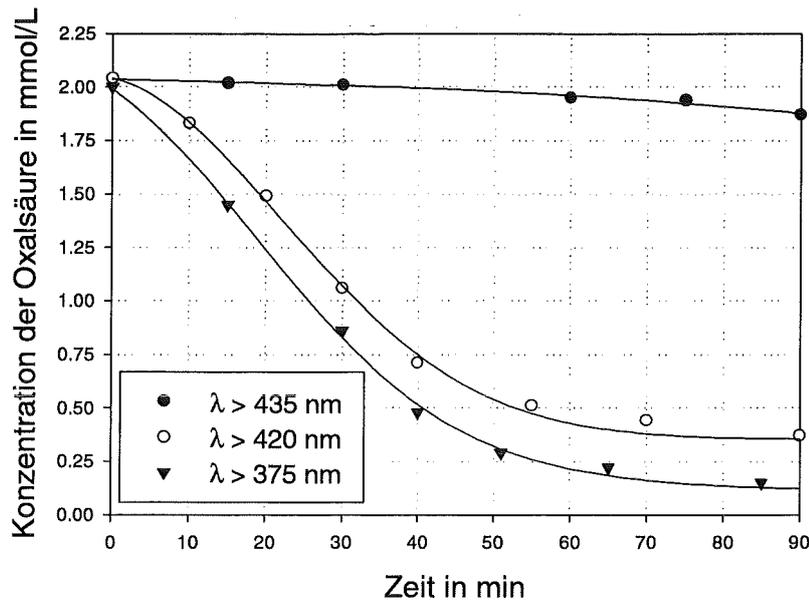


Abbildung 2-6: Zeitlicher Verlauf der Oxalsäurekonzentration in einer Rutil-Suspension (0.5 g/L, pH 3) 20W-Halogenlampe, Langpaßfilter GG375, GG420 und GG435, 400 mg/h Ozon

Die Oxalsäure wird bei Wellenlängen größer als 435 nm kaum mehr abgebaut. Bei Wellenlängen unter 435 nm erfolgt ein rascher Abbau schon zwischen 420 und 435 nm. Bei noch kleineren Wellenlängen ($\lambda < 375$ nm) beschleunigt sich der Abbau weiter. Experimente mit den Langpaßfiltern GG455 und OG515 brachten grundsätzlich das gleiche Ergebnis: Licht oberhalb von 435 nm ergibt zwar einen Abbau der Oxalsäure, dieser liegt jedoch in der Größenordnung des Abbaus auch ohne Zusatz von Titandioxid, entspricht also der homogenen Ozonisierung. Erst unterhalb von 435 nm setzt der deutliche Licht-Effekt ein.

Es wurde also gezeigt, daß beim Licht-Effekt des Rutils die Wärmestrahlung keine Rolle spielt. Gleichzeitig ergibt sich aus den Experimenten aber auch, daß der Licht-Effekt auf Strahlung zurückgeführt werden kann, die an der Grenze zum UV-Bereich und im UV-Bereich des Spektrums liegt. Sichtbares Licht größerer Wellenlängen spielt praktisch keine Rolle (zu den Lagen der Absorptionskante des Rutils, und der Kanten der Ausschlußwellenlänge der Glasfilter siehe Kapitel 3.2). Bei der Verwendung der Halogenlampen als Strahlungsquelle wurde nach anfänglich linearem Verlauf der Abbaukurve eine Verlangsamung der Reaktion nach circa 80% Abbau beobachtet. Zur Quantifizierung des Abbaus wurde deshalb nur die Abnahme der Konzentration in den ersten 30 min der Reaktion berücksichtigt.

Um die Oberflächenabhängigkeit des Licht-Effektes zu prüfen wurde folgendes Experiment durchgeführt: Vom Katalysator Rutil wurden unterschiedliche Mengen eingesetzt (Feststoffgehalt 0, 0.1, 0.3 und 0.5 g/L) und der Abbau der Oxalsäure unter sonst gleichen Bedingungen verfolgt (s. Abbildung 2-7). Der Abbau der Oxalsäure wurde nach 30 min bilanziert. Die Abbaurrate stieg zwischen 0 und 0.1 g/L stark an, um mit weiter zunehmender Menge an Rutil nahezu linear aber unterproportional zur „eingesetzten Oberfläche“ anzusteigen. Damit wurde bewiesen, daß es sich bei dem Licht-Effekt um einen Oberflächenprozeß handelt. Obwohl die Menge des eingesetzten Photokatalysators verdrei- bzw. fünffacht wurde, stieg die Abbaurrate nur mäßig an. Das kann damit zusammenhängen, daß ein anderer Faktor als die

eingesetzte Oberfläche die Reaktion limitiert. Vermutlich ist die Lichtstreuung durch das Titandioxid so groß, daß Abschattungsvorgänge die Reaktionsrate begrenzen. Bei einer Menge des Rutil über 0.1 g/L werden nicht mehr alle Titandioxid-Partikel vom eingestrahlten Licht erreicht. Die abgeschatteten Partikel bleiben inaktiv und tragen somit nicht zur Steigerung der Reaktionsrate bei. Vergleicht man die „eingesetzte Oberfläche“, die man aus Adsorptionsmessungen am Rutil erhält (s. Kapitel 3.2.2), mit der bestrahlten Fläche des Reaktors, so liegt erstere um drei Größenordnungen über der Bestrahlungsfläche. Daraus wird plausibel, daß nicht das gesamte Rutil Licht absorbieren kann, sondern nur der Teil, der sich in der Nähe des Bestrahlungsfensters befindet.

Wie später noch zu zeigen sein wird, war auch bei der Verwendung der UV-Lampe, also bei hoher Strahlungsintensität, zu beobachten, daß eine Katalysatorzugabe oberhalb von ca. 0.25 g/L keine Steigerung der Reaktionsrate mehr mit sich bringt (s. Kap. 6.1). Wichtig bei diesem Versuch ist jedoch, daß die Ozonisierung überhaupt oberflächenabhängig ist, also die Steigerung des Abbaus der Oxalsäure zwischen 0 und 0.1 g/L Rutil.

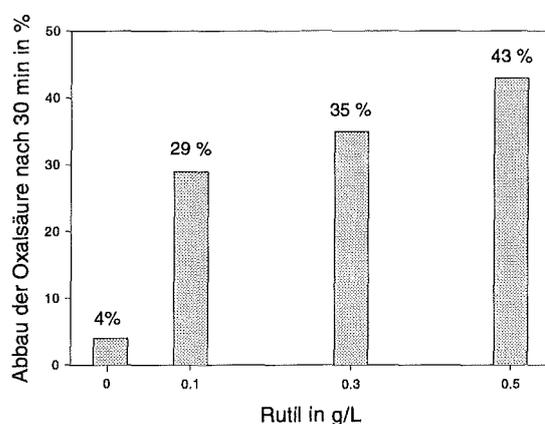


Abbildung 2-7: Einfluß der Menge des Rutil auf die Ozonisierung der Oxalsäure, Abbau nach 30 min Reaktionszeit, pH 3, 20 W-Halogenlampe, GG420, 400 mg/h Ozon

Demnach sind die beiden oben eingeführten Bedingungen für photokatalytische Reaktionen erfüllt. Im weiteren wird die Kombination von Ozon, Titandioxid und Licht bei der Oxidation organischer Verbindungen deshalb als „photokatalytische Ozonisierung“ bezeichnet. Der Begriff Ozonisierung steht für die direkte und indirekte Einwirkung von Ozon auf in Wasser vorhandene Inhaltsstoffe, im Gegensatz zum Begriff Ozonung, der allgemein für das Zusammenbringen von gasförmigem Ozon mit Wasser benutzt wird [MAIER ET AL., 1993, S. 25].

2.7 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Vorversuche haben gezeigt, daß eine beschleunigende Wirkung des Ozons auf die photokatalytische Oxidation von organischen, gelösten Stoffen besteht. Ein Einstoffsystem (Oxalsäure) und ein komplexes Mehrstoffsystem (Abwasser einer Papierfabrik) ergaben grundsätzlich das

gleiche Ergebnis: Bei Anwendung von Ozon in Verbindung mit dem Photokatalysator Titandioxid und der Bestrahlung mit Licht werden die organischen Substanzen, gemessen als Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff, stets schneller abgebaut als durch die Anwendung von Titandioxid und Sauerstoff und auch schneller als durch die alleinige Anwendung von Ozon ohne Photokatalysator. Während bei den Experimenten mit Oxalsäure schon das Umgebungslicht einen Effekt ergibt, ist für die photokatalytische Oxidation des Abwassers ein starker UV-Strahler notwendig.

Anhand der Oxalsäure und der Halogenlampe als Strahlungsquelle konnte gezeigt werden, daß zwei Bedingungen für die Photokatalyse, die Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Lichteinstrahlung und von der Oberfläche des eingesetzten Katalysators, erfüllt sind. Damit liegt eine photokatalytische Ozonisierung vor.

Im folgenden soll zunächst auf die Charakteristika der Bestrahlungseinheit und der eingesetzten Photokatalysatoren eingegangen werden, bevor in einem weiteren Kapitel die Oxidation verschiedener organischer Verbindungen behandelt wird.

3 Charakterisierung der Photokatalysatoren und des eingestrahlten Lichts

Als Photokatalysator wurde bei der Oxidation der Oxalsäure Titandioxid in der Modifikation Rutil der Firma *Acros Chemicals* eingesetzt. Die gleichen Versuche wurden auch mit Photokatalysatoren aus anderen Titandioxid-Modifikationen (Anatas von *Acros Chemicals*, Anatas der Firma *Merck* und P25 der Firma *Degussa-Hüls*) durchgeführt. Die Oxalsäure wurde dabei unter den gleichen Bedingungen (0.5 g/L TiO₂, Halogenlampen mit $\lambda > 420$ nm) unter Ozonzufuhr oxidiert. Dabei konnte kein Einfluß des Lichts auf die Abbaurrate, also kein Licht-Effekt, nachgewiesen werden. Die Oxalsäure wurde bei Bestrahlung im Rahmen der analytischen Genauigkeit mit der gleichen Abbaurrate oxidiert wie in Lösung ohne TiO₂ und Licht. Der Licht-Effekt war demnach von der Art des Titandioxids abhängig. Mit Rutil konnte er nachgewiesen werden, mit Anatas und dem P25 dagegen nicht. Um die Gründe für diesen Sachverhalt zu ermitteln wurden die relevanten physikalischen und optischen Charakteristika der Strahlung, der Glasfilter und der Titandioxid-Photokatalysatoren untersucht.

3.1 Strahlungsstärke der eingesetzten Lampen

Die **Bestrahlungsstärke** E_e einer Lampe als radiometrische Größe ist definiert als der Energiefluß, der auf eine bestimmte Fläche auftritt und hat die Einheit Watt pro Quadratmeter:

$$E_e = \frac{dP}{dA} \quad [\text{W/m}^2] \quad (3-1)$$

Für chemische Reaktionen besser geeignet ist aber der **Photonenfluß** (Photonenrate) P_p , der angibt, wie viele Photonen pro Zeit auftreffen oder emittiert werden. Die Einheit ist s⁻¹ oder Einstein/s, wobei 1 Einstein einem Mol Photonen entspricht:

$$P_p = \frac{dN}{dt} \quad [\text{s}^{-1} \text{ oder Einstein/s}] \quad (3-2)$$

Die Energie W eines Photons und seine Wellenlänge sind über die Plancksche Beziehung verknüpft:

$$W = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad [\text{J}] \quad (3-3)$$

mit h =Planck-Konstante, c =Lichtgeschwindigkeit, λ =Wellenlänge

Für monochromatische Lichtquellen kann der Photonenfluß, der auf eine bestimmte Fläche auftritt, aus der Bestrahlungsstärke E_e über die Plancksche Beziehung berechnet werden. Für polychromatische Lichtquellen, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, ist eine Integration des Photonenflusses über den Wellenlängenbereich notwendig:

$$P_p = \frac{dN}{dt} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_p(\lambda) d\lambda \quad [\text{s}^{-1}] \quad (3-4)$$

Eine weitere wichtige Größe in der Photochemie ist die Quantenausbeute $\Phi(\lambda)$ einer photochemischen Reaktion, die definiert ist als das Verhältnis der Anzahl der reagierten oder entstandenen Molekülen zu der Anzahl der Photonen, die von der Substanz absorbiert wurden und die Reaktion verursachten:

$$\Phi(\lambda) = \frac{n(\text{Moleküle})}{P_p(\lambda) \cdot t} \quad \text{mit } t = \text{Bestrahlungszeit} \quad (3-5)$$

Da die Quantenausbeute von der Wellenlänge abhängt, kann man aus dem Gesamtphotonenfluß einer polychromatischen Lichtquelle keine Quantenausbeute errechnen. Nur für monochromatische Lichtquellen ist es möglich, aus der Reaktionsrate auf die Quantenausbeute der Reaktion zu schließen.

Photonenflüsse können radiometrisch oder durch eine chemische Reaktion, die Aktinometrie, gemessen werden. Die Aktinometrie stellt eine zuverlässige und einfache Methode dar, Photonflüsse chemisch zu messen [RABEK, 1982, BRAUN ET AL., 1991]. Dabei wird durch die Photonen eine chemische Reaktion mit bekannter Quantenausbeute ausgelöst. Die entstandenen Produkte pro Zeit werden chemisch analysiert und daraus nach (3-5) der Photonfluß berechnet. Mit der Aktinometrie kann man auch Gesamtphotonenflüsse von polychromatischen Lichtquellen messen, solange man die Quantenausbeuten, die relative Intensitäten der Strahlung in Abhängigkeit der zugehörigen Wellenlänge und die Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit der Wellenlänge kennt. Man erhält dann den Gesamtphotonenfluß über den eingestrahlten Wellenlängenbereich. Der Vorteil der Aktinometrie liegt darin, daß eine Lösung des Aktinometers direkt in den photochemischen Reaktor eingebracht werden kann und deshalb eine Bestimmung der einfallenden Photonen auch bei uneinheitlichen Reaktorgeometrien oder Lampenverhältnissen möglich ist. Es kann somit der gesamte Photonfluß, wie er auch beim jeweiligen Experiment auftritt, gemessen werden. Die verwendete chemische Reaktion des Aktinometers hängt ab von der untersuchten Wellenlänge. Für den Bereich von 250 bis 500 nm hat sich das Kaliumferrioxalat $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ bewährt. Bei Einwirkung von Licht findet eine Reduktion von komplexierten Fe(III)-Ionen nach folgender Bruttogleichung statt:



Die Quantenausbeuten der Reaktion in dem für die vorliegende Arbeit relevanten Wellenlängenbereich zwischen 300 und 436 nm liegen bei 1.24 bis 1.11. Die dabei gebildeten Fe^{2+} -Ionen werden als Komplex mit 1,10-Phenanthrolin colorimetrisch bestimmt (Details siehe Anhang).

Oben wurde gezeigt, daß die photokatalytischen Reaktionen mit Titandioxid nur bei Bestrahlung mit Wellenlängen unter 435 nm ablaufen. Beide verwendeten Lampentypen strahlten jedoch auch langwelligeres Licht ab. Dies würde zu einer Überbestimmung in der Aktinometrie führen. So wurden zur Bestimmung des relevanten Photonflusses immer zwei Messungen durchgeführt: Eine aktinometrische Messung mit dem bei den Experimenten verwendeten Langpaßfilter und eine weitere aktinometrische Messung mit dem GG435-Filter, um die Konzentration der Fe^{2+} -Ionen, die durch Photonen >435 nm entstehen, zu ermitteln. Aus der Differenz der Fe^{2+} -Ionen läßt sich der Photonfluß im relevanten Wellenlängenbereich berechnen. Alle Arbeiten im Rahmen der aktinometrischen Messung wurden in einem Dunkelraum durch-

geführt, um Einflüsse von Umgebungslicht auszuschalten. Für die Quantenausbeute wurde ein Mittelwert im betrachteten Intervall verwendet. Da sich die Quantenausbeute zwischen 360 und 435 nm kaum ändert, spielte die spektrale Intensitätsverteilung praktisch keine Rolle und konnte vernachlässigt werden. Der Extinktionskoeffizient der Aktinometerlösung wurde aus spektralphotometrischen Messungen bestimmt. Es zeigte sich, daß beim verwendeten Lösungsvolumen die optische Weglänge so groß war, daß im relevanten Wellenlängenbereich praktisch vollständige Absorption stattfand. Die so ermittelten Photonenströme der Lampen sind in Tabelle 3-1 wiedergegeben.

Tabelle 3-1: Photonenströme in den Reaktor bei den verwendeten Lampen im relevanten Wellenlängenbereich <435 nm, bestimmt mit der Kaliumferrioxalat-Aktinometrie

	Halogenlampen		
	20 W mol/s	50 W mol/s	65 W mol/s
420-435 nm	$(2.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-8}$	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-8}$	$(9 \pm 2) \cdot 10^{-8}$
375-435 nm	$(5.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-8}$		

	UV-Lampe (310 W) + WG360	
	Mit Neutralfilter NG 9 mol/s	Ohne Neutralfilter mol/s
360-435 nm	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-8}$	$(3.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$

Die Messung der Photonenströme sind relativ stark fehlerbehaftet. Das liegt zum einen an den Instabilitäten der Lampe, insbesondere der UV-Lampe. Zum anderen liegt dies aber auch an den ganz unterschiedlichen Größenordnungen der Messung. Die UV-Lampe ohne Graufilter ist ca. 70 mal stärker als die stärkste Halogenlampe. Um die Belichtungszeiten meßbar lange zu halten, wurde bei der UV-Lampe nicht der gesamte Reaktor bestrahlt, sondern mit einer Blende die Fläche auf 1/40 verkleinert. Die Mittelung über mehrere Flächenausschnitte innerhalb der Bestrahlungsfläche ergab eine Standardabweichung von 19%.

So standen mit den Halogenlampen Photonenströme von $2.0 \cdot 10^{-8}$ bis $9 \cdot 10^{-8}$ mol/s zur Verfügung. Der Photonenfluß der UV-Lampe war mit $3.7 \cdot 10^{-6}$ mol/s 70 bis 190 mal größer als diejenigen der Halogenlampen. Mittels Neutralfilter konnte die UV-Lampe auf etwa 1/50 ihres Strahlungswertes abgeschirmt werden.

Mit diesen Photonenströmen lassen sich keine Quantenausbeuten berechnen. Zum einen ist die Quantenausbeute einer Reaktion für polychromatische Strahlung nicht definiert, zum anderen repräsentieren die gemessenen Photonenströme nur die am Reaktorboden ankommenden Photonen und nicht, wie für die Berechnung der Quantenausbeute gefordert, die absorbierten Photonen, im diesem Fall die vom Titandioxid absorbierten Photonen. Die Anzahl der vom Titandioxid absorbierten Photonen ist wegen der Reflexion und Streuung an den Katalysatorpartikeln viel geringer als die Anzahl der eingestrahnten Photonen. Die eigentliche Quantenausbeute bei photokatalytischen Reaktionen zu bestimmen, ist deshalb sehr schwierig (zu den

Versuchen siehe SUN UND BOLTON, 1996, SCHWARZ ET AL., 1997). Man muß zum einen die Anzahl der absorbierten Photonen genau bestimmen und zum anderen eine photokatalytische Primärreaktion (z.B. die Generierung von OH-Radikalen) und genaue Bedingungen definieren, für welche die Quantenausbeute berechnet werden soll. Für den Primärschritt der Photokatalyse des Titandioxids, der Produktion von OH-Radikalen, wird eine Quantenausbeute von 0.04 angegeben [SUN UND BOLTON, 1996]. Die Bestimmung der OH-Radikale erfolgte dabei über die Reaktion mit Methanol zu Formaldehyd. Eine andere Methode zur Bestimmung der OH-Radikale ist die ESR-Messung mit Hilfe der Spin-Trapping-Methode.

Trotz der Schwierigkeiten, genaue Quantenausbeute für Oxidationsprozesse zu ermitteln, ist eine Bestimmung der Effektivität eines Prozesses in Bezug auf die angewandte Strahlung unerlässlich. Um ein Maß für die Ausnutzung der eingestrahnten Photonen durch die photokatalytische Reaktion zu besitzen, wird im Bereich der Titandioxid-Photokatalyse die sogenannte Photoneneffizienz Φ_e verwendet [LINDNER ET AL., 1996]. Damit wird das Verhältnis von umgesetzten Molekülen zu eingestrahnten Photonen im UV-Bereich des Spektrums bezeichnet (Gleichung 3-7), also eine Art Quantenausbeute für den polychromatischen Fall und bezogen auf die angewandte statt auf die absorbierte Strahlung. Das Ziel der Verwendung der Photoneneffizienz ist es, eine brauchbare und gut bestimmbare Größe zu besitzen, um photokatalytische Oxidationen mit Titandioxid untereinander vergleichbar zu machen.

$$\text{Photoneneffizienz } \Phi_e = \frac{n(\text{Moleküle})}{\text{eingestrahnte Photonen}} = \frac{|\text{Reaktionsrate}|}{\text{eingestrahelter Photonenfluß}} \quad (3-7)$$

In dieser Arbeit wurde die Photoneneffizienz benutzt, um die verschiedenen Oxidationsprozesse bezüglich ihrer Ausnutzung des eingestrahnten Lichts untereinander zu vergleichen.

3.2 Charakteristika des eingesetzten Titandioxids

Als Photokatalysatoren wurden verschiedene Proben von Rutil und Anatas verwendet. Einen Überblick gibt Tabelle 3-2. Das P25 enthält Anteile beider Modifikationen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm (s. Kapitel 10.1.7) ergab ein intensives Beugungssignal für Anatas (101) und ein weniger intensives für Rutil (110). Es besteht laut Herstellerangaben aus ca. 75% Anatas und 25% Rutil [NARGIELLO UND HERZ, 1993].

Tabelle 3-2: Modifikationen der verwendeten Titandioxide

Bezeichnung	Rutil	Anatas	P25
Spezifizierung	Acros Nr. 27046-5000	Acros Nr. 21358-1000	Degussa-Hüls Ktr.-Nr. 1476
Modifikation	> 99% Rutil	> 99% Anatas	75 % Anatas 25 % Rutil

3.2.1 Absorptionseigenschaften von Titandioxid und Filter

Titandioxid besitzt bei ca. 400 nm eine Absorptionskante, d.h. Strahlung mit kleinerer Wellenlänge wird absorbiert. Wie in Kapitel 1.2 erwähnt, hängt die genaue Lage der Absorptionskante von der Modifikation ab. Es wurden deshalb die Lagen der Absorptionskanten obiger Titandioxide bestimmt. Dies geschah mit Hilfe der Remissions-Spektralphotometrie durch diffuse Reflexion (s. Anhang). Dabei wurde die Probe (Feststoffpellet) in der Wand einer Kugel mit diffus reflektierender Oberfläche (Ulbricht-Kugel) fixiert. Eingestrahlt polychromatisches Licht wurde an den Innenwänden der Kugel reflektiert. Die Probe reflektiert oder absorbiert die auftreffende Strahlung, je nach Wellenlänge und Absorptionskante. Das austretende Licht wurde mittels Diodenarray-Detektor gemessen. Die Abgleichung erfolgte mit einem Reflexionsstandard der über den gesamten Wellenlängenbereich ideal reflektiert. In Abbildung 3-1a sind die erhaltenen Reflexionskurven abgebildet. Man erkennt, daß die Lage der Absorptionskanten auch bei den verwendeten Photokatalysatoren von der Modifikation abhängt. Rutil besitzt die längstwellige Absorptionskante, Anatas die kürzestwellige. Das P25 liegt wegen seiner Mischung aus beiden Modifikationen zwischen Anatas und Rutil.

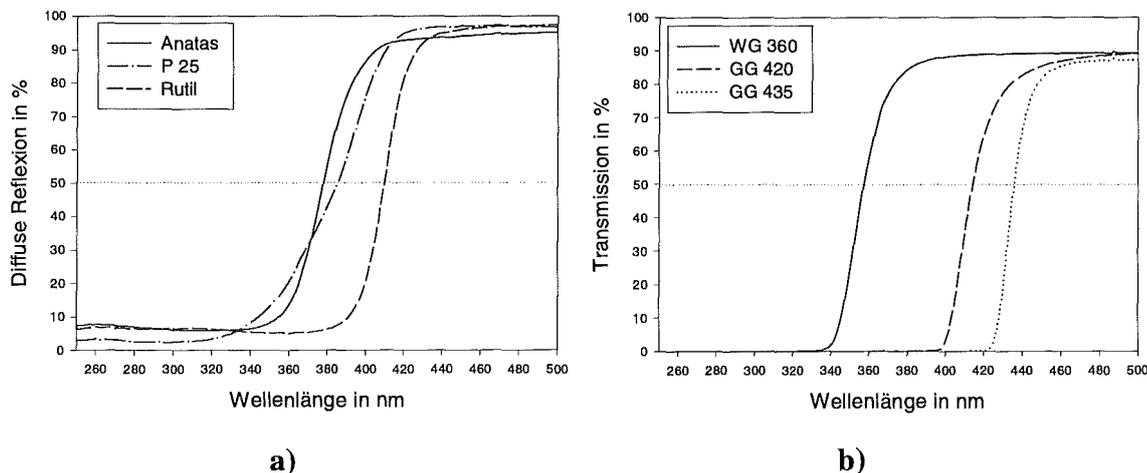


Abbildung 3-1: a) Reflexionskurven der Titandioxide gegen den Reflexionsstandard b) Transmissionskurven der verwendeten Glasfilter gegen Luft

Ob das Titandioxid photochemisch angeregt wird, hängt auch vom eingestrahlt Licht ab. Mit den optischen Filtern wurde das Ziel verfolgt, definierte Bedingungen einstellen zu können, mit denen eine klare Grenze zu kurzwelliger Strahlung gezogen wurde. Somit konnte die direkte Photolyse von organischen Verbindungen oder von Ozon verhindert werden. In Abbildung 3-1b sind die Transmissionskurven einiger verwendeter Filter dargestellt. Sowohl die Absorpti-

onskanten der Titandioxide als auch der Glasfilter sind keine scharfen Kanten. Dies bedeutet, daß innerhalb des Bereiches, in dem die Absorption von null auf nahezu hundert ansteigt, schon ein Teil der Strahlung absorbiert wird. Als Orientierungsmaß für die Lage der Absorptionskanten soll deshalb der 50%-Wert dienen, also jene Wellenlänge, bei der 50% Absorption erreicht ist.

Tabelle 3-3: 50%-Werte der verwendeten Titandioxide und Glasfilter

	WG360	Anatas	P25	Rutil	GG420	GG435
50%-Wert	357 nm	378 nm	385 nm	410 nm	414 nm	436 nm

Vergleicht man den verwendeten Photokatalysator und den Filter (s. Tabelle 3-3) so wird klar, warum die Oxidation der Oxalsäure unter den oben beschriebenen Bedingungen nur mit Rutil, nicht aber mit Anatas funktionierte. Der verwendete Glasfilter GG420 besitzt eine Grenzwellenlänge von 414 nm und entspricht damit in etwa der Absorptionskante des Rutils. Da die Absorption des Filters genau wie die des Rutils innerhalb der Wellenlängenskala aber nicht abrupt erfolgt, hat ein Teil der Strahlung, die auf den Reaktor trifft, die passende Wellenlänge, um absorbiert zu werden. Verwendet man dagegen Anatas, so reicht die Energie der Photonen nicht aus, die hier kürzerwellig liegende Absorptionskante (50%-Wert: 378 nm) zu erreichen. Für die meisten photokatalytischen Messungen wurde die UV-Lampe, der WG360-Filter und P25 als Photokatalysator verwendet. Betrachtet man die Zusammenhänge hier, so erkennt man, daß der 50%-Wert des Filters unterhalb des 50%-Wertes der Absorption des P25 liegt. Die transmittierte Strahlung ist also in der Lage, vom P25 absorbiert zu werden. Es wird aber auch deutlich, daß die Ausnutzung der Lampe nicht optimal ist. Ohne Filter betrieben (d. h. nur mit der 320 nm-Filterscheibe, die vom Werk vor die Lampe installiert wurde) treffen mehr „passende“ Photonen auf den Reaktor auf. In Kontrollexperimenten konnte auch gezeigt werden, daß die Abbauraten organischer Verbindungen dabei zunahmen. Da es aber nicht um die Optimierung des Verfahrens ging und die Strahlungsintensität für den Abbau organischer Verbindungen ausreichte, wurde der Schwerpunkt auf definierte Bedingungen gelegt und deshalb die Strahlung im kurzwelligen Bereich ausgefiltert.

3.2.2 Korngrößen und Oberflächen

Die Photokatalyse ist eine Oberflächenreaktion. Man geht davon aus, daß nur an der Oberfläche adsorbierte Moleküle oxidiert werden können. Es wurden deshalb die verwendeten Titandioxide auf ihre Korngrößen und Oberflächen hin untersucht. Zunächst wurde die Oberfläche der trockenen Pulver nach dem BET-Verfahren bestimmt. Die Theorie der Adsorption von BRUNAUER, EMMETT UND TELLER [1938] geht davon aus, daß neben der monomolekularen Bedeckung der Oberfläche, wie sie die Langmuir-Isotherme beschreibt, weitere Schichten angelagert werden können. Die Adsorptionenthalpie entspricht bei den höheren Schichten der Kondensationenthalpie des Adsorptivs. Die BET-Isotherme ist vor allem für ideale, porenfreie Oberflächen geeignet. Titandioxid bildet kompakte Teilchen ohne innere Oberflächen aus. Die BET-Methode ist deshalb für diese Substanzen eine geeignete Methode.

Praktisch wurde die Messung so durchgeführt, daß der Feststoff auf die Siedetemperatur des Stickstoffs gekühlt und anschließend Stickstoffgas an der Oberfläche adsorbiert wurde. Aus dem bekannten Platzbedarf des Stickstoffmoleküls wurde die Größe der Oberfläche bestimmt. Die Messungen wurden mit dem Gerät *Flow Sorb II 2300* der Firma *Micromeritics* durchgeführt. Die abgewogenen Proben wurden zunächst durch Heizen auf 100-200°C im Helium/Stickstoff-Gasstrom von adsorbierten Molekülen befreit. Anschließend wurde der Gasstrom aus 70% Helium und 30% Stickstoff über die Probe geleitet. Die Probe wurde auf die Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs gekühlt. Bei Abkühlen der Probe und dem anschließenden wieder Aufwärmen wurde der adsorbierte und zusätzlich der desorbierte Stickstoff als Verlust bzw. Überschuß an Stickstoff im Trägergas ermittelt und daraus die spezifische Oberfläche berechnet (s. Tabelle 3-4). Mit Hilfe der Dichte der Titandioxide und unter der Annahme der Kugelgestalt mit glatten Oberflächen lassen sich aus der BET-Oberfläche (A_{BET}) nach Gleichung (3-8) theoretische Partikeldurchmesser d errechnen (s. Tabelle 3-4).

$$d = \frac{6}{\rho \cdot A_{BET}} \quad (3-8)$$

mit ρ = Dichte der TiO₂-Modifikation
 A_{BET} = BET-Oberfläche

Tabelle 3-4: BET-Oberfläche der Titandioxidproben und daraus errechneter Durchmesser der Teilchen

	Rutil	Anatas	P25
Spezifische Oberfläche (BET) in m ² /g	3.83 ± 0.03	7.28 ± 0.01	45.8 ± 0.2
Dichte ¹ in g/cm ³	4.25	4.06	4.11
Berechneter Partikel-Kugeldurchmesser in µm	0.368 ± 0.003	0.203 ± 0.003	0.0318 ± 0.0003

Die so errechnete Partikelgröße muß nicht zwangsläufig derjenigen in Suspension entsprechen, da bei der BET-Messung trockene Pulver vorliegen, in der Suspension aber noch Wechselwirkungen mit der umgebenden Flüssigkeit hinzukommen. Um die für die Reaktionen relevante Partikelgröße zu bestimmen, wurden die suspendierten Titandioxide mit Hilfe eines optischen Verfahrens vermessen (Laserabschattungsverfahren, Gerät *CIS 100 der Firma Galai*). Ein fokussierter Laserstrahl (He-Ne-Laser, Ø 1.2µm) durchstrahlt eine in einer Küvette befindlichen suspendierten Probe und rotiert mit konstanter Geschwindigkeit. Trifft er in der verdünnten Probe auf ein Partikel, so wird das Licht gestreut und die dahinter angebrachte Photodiode registriert ein Ausbleiben des Laserimpulses. Aus der Dauer der Dunkelzeiten wird eindimensional der Partikeldurchmesser in 300 diskreten Intervallen errechnet. So können Partikelgrößen von 0.5 bis 60 µm bestimmt werden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3-5 dargestellt.

¹ Aus: LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1975; Dichte für P25 nach Anteilen der Modifikationen berechnet

Tabelle 3-5: Mittlerer Kugeldurchmesser der Titandioxid-Partikel in Suspension bei pH 3

	Rutil	Anatas	P25
Mittlerer Kugeldurchmesser in μm	3.83 ± 0.03	1.61 ± 0.08	3.93 ± 0.06
Verteilungsbreite (99% der Partikel) in μm	± 1.75	± 0.60	± 1.75

Beim Rutil und beim Anatas sind die Durchmesser der suspendierten Partikel etwa 10 mal so groß, bei P25 sogar etwa 100 mal so groß wie aus der BET-Oberfläche berechnet. Es tritt eine breite Verteilung auf. Das liegt vermutlich daran, daß die Partikel in Wasser Agglomerate bilden. Dies zeigte sich auch daran, daß alle drei Substanzen ohne weiteres durch Filter der Porengröße $0.45 \mu\text{m}$ zurückgehalten wurden. Bei den geringen Partikelgrößen, wie sie aus der BET-Oberfläche berechnet wurden, wäre dies nicht der Fall gewesen. Die Streuung der Partikelgröße in der Suspension war erheblich. Beim P25 und beim Rutil traten Partikelgrößen bis $10 \mu\text{m}$ auf, beim Anatas, das die kleinste und einheitlichste Partikelgröße aufwies, nur bis $4 \mu\text{m}$. Der Durchmesser der P25-Partikel errechnete sich aus der Messung der BET-Oberfläche zu ca. 32 nm . Dieser Wert konnte durch Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) auch bestätigt werden (s. Abbildung 3-3). Die BET-Methode gibt also die richtige Korngröße des trockenen Pulvers wieder. In der Suspension bilden sich jedoch Aggregate, deren Durchmesser hundertmal so groß ist wie der der einzelnen Kristallite.

Die photokatalytischen Reaktionen wurden bei unterschiedlichen pH-Werten (meist pH 3 und pH 7) durchgeführt. Im Verlauf des Abbaus der organischen Verbindungen entstanden Salze und Säuren wie z. B. Nitrat und Chlorid. Deshalb wurde untersucht, wie sich die Partikelgrößen in der Suspension unter verschiedenen pH-Bedingungen (pH 3, pH 7 und pH 9) und unter Zusatz von Salzen ändern. Die Messungen wurden wiederum mittels Laser-Abschattungsverfahren durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-6 zusammengestellt.

Tabelle 3-6: Mittlerer Kugeldurchmesser der Titandioxid-Partikel in Suspension bei pH 3, 7 und 9 und bei Zusatz von Nitrat und Chlorid

Durchmesser in μm	Rutil	Anatas	P25
pH 3 (H_2SO_4)	3.83 ± 0.03	1.61 ± 0.08	3.93 ± 0.06
pH 7 (milliQ [®] - H_2O)	3.40 ± 0.03	1.60 ± 0.02	4.7 ± 0.9
pH 9 (NaOH)	3.75 ± 0.07	1.54 ± 0.09	4.0 ± 0.4
10 mM NaCl			6.8 ± 0.2
10mM Na_2SO_4			4.8 ± 0.4
10 mM NaNO_3			6.2 ± 0.3

Die Änderung des pH-Wertes bewirkte keine signifikante Änderung der mittleren Teilchengröße. Auch Zusätze von Säuren mit anderen Anionen (HNO_3 und HCl) in den Konzentrationen 0,2, 0,5 und 1 mmol/L bewirkten keine Änderung der Partikelgröße. Wenn allerdings Salze in hohen Konzentrationen vorhanden waren (10 mmol/L, P25) so fand eine weitere Agglomeration der Teilchen statt, der mittlere Durchmesser stieg an. Damit war eine Abhängigkeit der Partikelgröße vom Salzgehalt festzustellen. Diese Agglomeration bei Erhöhung des Salzgehaltes hat seinen Grund in der Verkleinerung der Helmholtzschen Doppelschicht der Partikel.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Abbaureaktionen lag die Konzentration von Salzen und Säuren, die bei der Oxidation entstanden, immer unter oder um den Bereich von 1 mmol/L. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß die Partikelgrößen der Photokatalysatoren über die gesamte Reaktionszeit gleich blieb. Eine Variation der Kinetik aufgrund der Änderung der Partikelgröße bei längeren Reaktionszeiten kann also ausgeschlossen werden.

3.3 Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten

Die Größe der Oberfläche hat wegen ihrer Bedeutung für Adsorption und Ladungstransfer großen Einfluß auf die photokatalytische Aktivität. Die Partikelgrößen von Rutil und P25 waren relativ ähnlich. Insofern sollten sie (bei gleicher Einwaage) ungefähr die gleiche reaktive Oberfläche in der Suspension besitzen. Das Anatas sollte wegen seines geringeren Partikeldurchmessers bei gleicher Einwaage eine größere Oberfläche besitzen.

Die zweite Einflußgröße auf die photokatalytische Aktivität stellt die Lage der Absorptionskante dar. Bei Verwendung der UV-A-Lampe, die Licht der Wellenlängen über 360 nm abstrahlt, sollte Rutil der beste Photokatalysator sein, da sein Absorptionsbereich bis ca. 410 nm reicht, während der von P25 bis ca. 385 nm und der von Anatas nur bis ca. 378 nm reicht.

Betrachtet man beide Einflußgrößen zusammen, so sollte Rutil der bessere Photokatalysator sein als P25, da beide etwa die gleiche Teilchengröße haben, Rutil aber das Licht über einen breiteren Wellenlängenbereich absorbiert. Das Anatas kann wegen der gegenläufigen Effekte von hoher Oberfläche aber auch schmalem Absorptionsbereich nicht direkt eingeordnet werden. Zum Vergleich der photokatalytischen Aktivität wurde die Oxidation der Chloressigsäure mit Ozon als Oxidationsmittel herangezogen. Bei gleicher Einwaage der Photokatalysatoren und sonst gleichen Bedingungen wurde jeweils ein Ozonungsexperiment durchgeführt. Die zeitlichen Verläufe der Konzentration der Chloressigsäure sind in Abbildung 3-2 wiedergegeben.

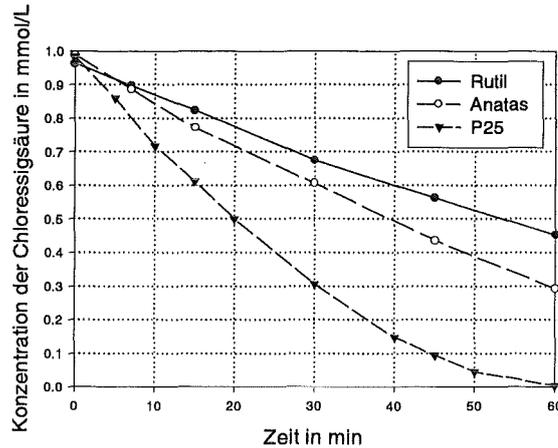


Abbildung 3-2: Vergleich der photokatalytischen Aktivität von Rutil, Anatas und P25 am Beispiel der Oxidation von Chloressigsäure mit Ozon, jeweils 0.5 g/L TiO₂, 400mg/h Ozon, UV-Lampe mit WG360

Es ergibt sich eine andere Reihenfolge als erwartet. Das P25 ist mit Abstand der aktivste Photokatalysator, das Rutil der inaktivste. Das Anatas liegt dazwischen. Die photokatalytische Aktivität orientiert sich nicht an den Partikeldurchmessern oder am Absorptionsbereich sondern besitzt die gleiche Abfolge wie die BET-Oberflächen. Es müssen also noch andere Einflußgrößen wirksam sein als Partikelgröße und Absorptionsbereich. Vermutlich bilden die Kristallite der drei Titandioxide in der Suspension zwar Agglomerate in der Größenordnung von Mikrometern. Sie können aber dennoch durch Einbuchtungen und Aushöhlungen eine viel größere Oberfläche bilden als durch die Annahme einer einfachen Kugelgestalt ausgedrückt wird. Je kleiner die Kristallite, aus denen die Agglomerate gebildet werden, desto feiner strukturiert kann auch die Oberfläche sein. Insofern hat die BET-Oberfläche zumindest eine relative Aussagekraft über die in Suspension zur Verfügung stehende reaktive Oberfläche.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei Verwendung von Halogenlampen deshalb nur das Rutil als Photokatalysator geeignet war, weil nur diese Modifikation das längerwellige Licht absorbieren konnte. Bei Verwendung der UV-Lampe zeigten alle drei Modifikationen photokatalytische Aktivität. Die größte Aktivität besaß das P25. In den weiteren Experimenten mit der UV-Lampe wurde deshalb das P25 als Photokatalysator verwendet. In den Experimenten mit Halogenlampen wurde das Rutil als Photokatalysator verwendet.

3.4 Chemische Stabilität des Photokatalysators P25

Für eine praktische Anwendung der photokatalytischen Oxidation mit Titandioxid ist es von hoher Wichtigkeit inwieweit sich der Katalysator im Laufe der Reaktion verändert. Gegen Photokorrosion ist TiO_2 stabil, so weit es sich um Oxidationen mit Sauerstoff handelt. In der Literatur wird nichts berichtet von einer etwaigen Auflösung oder strukturellen Veränderung des Titandioxids. Um zu untersuchen, ob dies auch für den Fall der Oxidation mit Ozon gilt, wurde eine Suspension aus P25 (0.5 g/L) fünf Stunden mit ozonhaltigem Sauerstoff (40 mg/L Ozon in der Gasphase) durchströmt. Zuvor und danach wurden Proben gezogen und durch 0.2 μm -Filter filtriert. Die Lösung wurde mittels Atomabsorptions-spektroskopie (ICP-OES) auf Titan-Ionen untersucht. In keiner der Proben wurde Titan nachgewiesen, wobei die Nachweisgrenze bei 20 $\mu\text{g/L}$ lag. Das Titandioxidpulver wurde in der Filterapparatur mit milliQ-Wasser gespült und im Trockenschrank bei 80°C getrocknet. Anschließend wurde es einer Messung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie unterzogen. Das Diffraktogramm zeigt keine Änderung in den Anteilen der Kristallstrukturen im Titandioxid-Pulver. Es enthält die Beugungssignale des Anatas und des Rutils in der gleichen Intensität wie vor der Ozonbehandlung. Auch Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigten keine Veränderung des Pulvers (vgl. Abbildung 3-3). Die Kristallite haben noch etwa die gleiche Größe wie beim unbenutzten Pulver, es sind innerhalb der möglichen Auflösung keine Oberflächenveränderungen zu erkennen. Die morphologischen Eigenschaften des P25 hatten sich also nicht verändert.

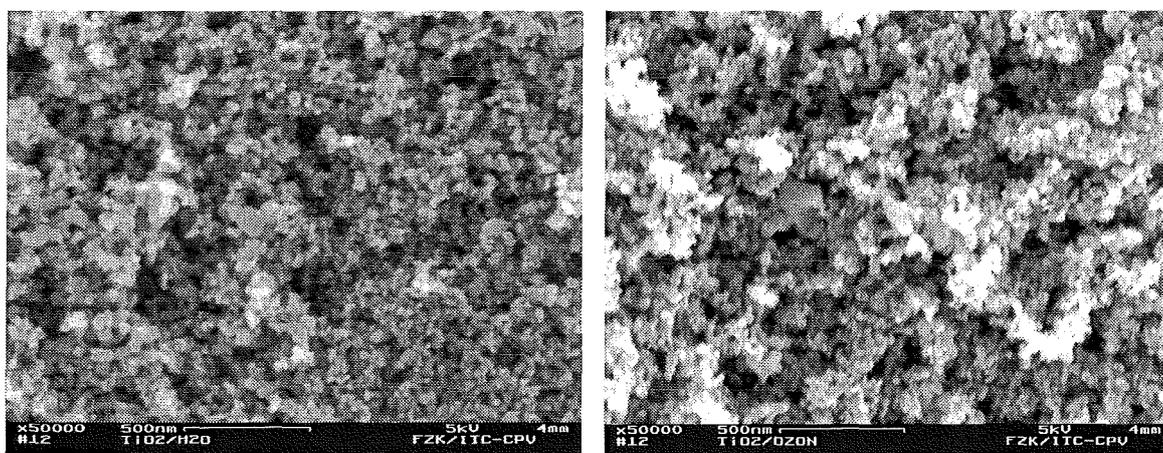


Abbildung 3-3: REM-Aufnahmen von P25 vor und nach der Behandlung mit Ozon, 50000fache Vergrößerung, unbedampfte Probe, Spannung: 5kV, die Partikelgröße beträgt ca. 30-40 nm

Mit einem Experiment sollte noch überprüft werden, ob der Katalysator auch tatsächlich wiederverwendet werden kann. Bei den Oxidationsexperimenten wurde der Photokatalysator normalerweise nach dem Versuch verworfen, für weitere Experimente wurde neues TiO_2 -Pulver verwendet. Denkbar wäre es, daß die photokatalytische Aktivität des P25 mit höherem Umsatz nachläßt. Zum Beispiel könnten durch irreversible Adsorption von Oxidationsprodukten katalytische Zentren blockiert werden.

Anhand der Oxidation der Chloressigsäure wurde untersucht, wie sich die Kinetik der Reaktion verändert, wenn man den Photokatalysator zweimal benutzt. Nach dem ersten Oxidationsexperiment wurde das Titandioxid mit Hilfe eines 0.45 μm -Filters abfiltriert. Durch den Filterkuchen (200 mg P25) wurde zweimal ca. 10 mL milliQ-Wasser gesaugt und das Titandioxid anschließend im Trockenschrank bei 80°C getrocknet. Der trockene, fest zusammen haftende Filterkuchen wurde anschließend wieder in milliQ-Wasser suspendiert und im Ultraschallbad behandelt. Schon nach wenigen Sekunden entstand eine homogene weiße Suspension, die optisch der aus frischem P25 angesetzten Suspension glich. Unter den gleichen Bedingungen wie beim ersten Versuch wurde erneut Chloressigsäure photokatalytisch ozonisiert und der Konzentrationsverlauf mittels Isotachophorese gemessen. Die beiden Abbaukurven sind in Abbildung 3-4 dargestellt. Sie sind im Rahmen der analytischen Genauigkeit und der Reproduzierbarkeit identisch. Dies bedeutet, daß es sich hier tatsächlich um einen Katalysator handelt, der bei der Reaktion nicht verbraucht wird und deshalb mehrmals eingesetzt werden kann.

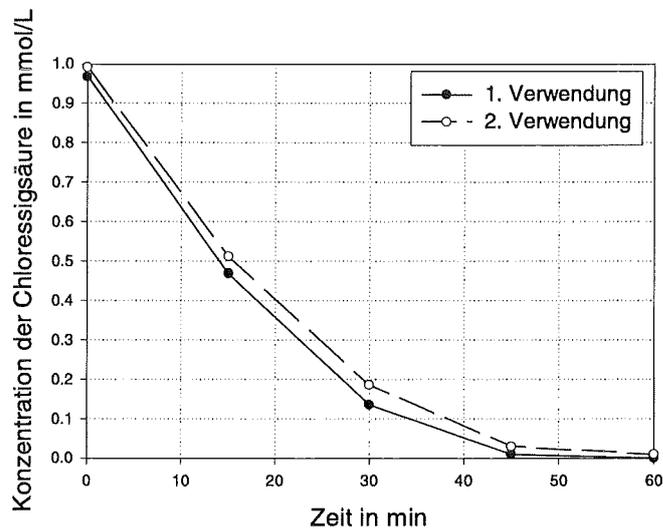


Abbildung 3-4: Wiederverwendbarkeit des Photokatalysators, Ozonisierung der Chloressigsäure mit P25 (0.5 g/L), 400 mg/h Ozon, UV-Lampe, kein Filter

4 Photokatalytische Ozonisierung unter Anwendung der Halogenlampe

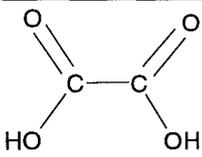
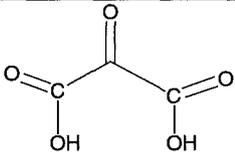
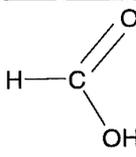
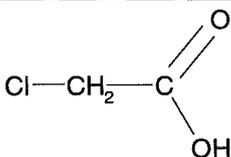
4.1 Verwendete organische Verbindungen

In diesem Kapitel soll die photokatalytische Ozonisierung einiger ausgewählter organischer Verbindungen beschrieben werden. Es soll jeweils, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, ein Vergleich gezogen werden zu der Ozonisierung in homogener Lösung und zur photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff.

Alle in dieser Arbeit verwendeten organischen Verbindungen waren wegen ihrer polaren Struktur gut wasserlöslich. Dies bedeutet, daß auch hohe Konzentrationen (in diesem Fall im Bereich von 1 bis $10 \cdot 10^{-3}$ mol/L) in der wäßrigen Phase eingestellt werden konnten. Die organischen Verbindungen wurden gemäß ihrer Reaktivität gegenüber dem Ozonmolekül ausgewählt. Ungesättigte und aromatische Verbindungen reagieren direkt mit dem Ozonmolekül. Sie zeigen daher eine schnelle Abbaurate in ozonhaltiger Lösung [HOIGNÉ, 1983A]. Deshalb würden sie im beschriebenen Reaktor sehr schnell durch das Ozon in Lösung oxidiert werden und nicht durch die photokatalytischen Prozesse an der TiO_2 -Oberfläche. Gesättigte organische Verbindungen und elektronenarme heteroaromatische Verbindungen reagieren sehr langsam mit dem Ozonmolekül [HOIGNÉ, 1983B]. Zugleich sind viele dieser Verbindungen in der Abwasserbehandlung und Trinkwasseraufbereitung refraktär, d. h. sie sind nur langsam biologisch abbaubar. Bei oxidativen Prozessen mit Ozon werden sie häufig nicht durch das Ozonmolekül selbst, sondern durch dessen radikalische Folgeprodukte oxidiert. Sie sollten sich deshalb auch für die Untersuchung der photokatalytischen Ozonisierung eignen.

Bei den Untersuchungen unter Anwendung der Halogenlampen wurden folgende Verbindungen verwendet (s. Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Strukturformeln der Verbindungen, die bei der photokatalytischen Ozonisierung unter Anwendung der Halogenlampen untersucht wurden

Oxalsäure	Mesoxalsäure	Ameisensäure	Chloressigsäure
			

Die Oxalsäure wurde oben schon erwähnt. Sie wird von Ozon nur langsam oxidiert (Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zweiter Ordnung bei 25°C : $k \leq 0.04 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, HOIGNÉ, 1983B). Die mittlere Oxidationszahl der C-Atome beträgt +3. Damit ist bis zur vollständigen Oxidation der C-Atome zu Kohlendioxid (Oxidationszahl +4) nur eine Abgabe von zwei Elektronen notwendig. Die Oxalsäure ist normalerweise kein Wasserschadstoff. Lediglich in der Textilindustrie besitzt sie eine gewisse Abwasserrelevanz [HERRMANN ET AL., 1983]. Sie

tritt jedoch als Oxidationsprodukt bei der Ozonisierung vieler organischer Schadstoffe auf, da sie mit Ozon nicht weiter reagiert. In den vorliegenden Untersuchungen wurde sie aufgrund ihres einfachen Oxidationsweges, der direkt zu Kohlendioxid führt, verwendet.

Die Mesoxalsäure (mittlere Oxidationszahl der C-Atome +2.7) wird ebenfalls in der Umwelt schnell abgebaut. Mit Ozon wird sie allerdings nicht oxidiert. Sie wurde deshalb und wegen der hohen Oxidationszahl der C-Atome als weitere Modellverbindung verwendet.

Die Ameisensäure stellt einen Sonderfall dar, da sie mit Ozon sowohl in undissoziierter als auch in dissoziierter Form rasch reagiert ($k_{\text{HCOOH}} = 5 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ bzw. $k_{\text{HCOO}^-} = 100 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, HOIGNÉ, 1983B). Sie diente deshalb, bei struktureller Ähnlichkeit zu den zuvor beschriebenen Verbindungen, als Modell für eine Verbindung, die durch Ozon schon in Lösung abgebaut werden kann und nicht erst an der TiO_2 -Oberfläche.

Die Chloressigsäure ist in der Wasserbehandlung refraktär. Sie wird bei der üblichen Abwasserbehandlung oder Trinkwasseraufbereitung nicht entfernt. In undissoziierter Form reagiert sie nur sehr langsam mit Ozon [GLBERT 1991]. Sie ist stark toxisch und stellt deshalb einen Wasserschadstoff dar. Sie entsteht als Abbauprodukt von chlororganischen Verbindungen und gelangt wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit schnell in aquatische Systeme [NORWOOD ET AL., 1980].

Die Oxidationsversuche wurden vorwiegend bei sauren pH-Werten durchgeführt. Dies sollte die Radikalbildung aus der Selbstzersetzung des Ozons zurückzudrängen. Bei pH 3 ist die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons sehr gering, so daß Ozon in Lösung stabil ist. Da das Ozonmolekül aber nicht mit den organischen Verbindungen reagieren kann, ist der Abbau in der Lösung gering. Deshalb sollte die Oberflächenreaktion bevorzugt werden. Erst weitergehende Untersuchungen sollten dann die Abhängigkeit vom pH-Wert ermitteln.

4.2 Oxidation der Oxalsäure

4.2.1 Abbauraten, Ozonverbrauch und Photoneneffizienz

Im photochemischen Reaktor mit einer Halogenlampe als Strahlungsquelle wurde zunächst die Oxalsäure als organisches Substrat verwendet. Sie war wegen ihrer hohen Oxidationszahl am besten geeignet, die photokatalytische Ozonisierung zu untersuchen. Die Analyse der Oxalsäure erfolgte durch isotachophoretische Bestimmung oder über die Messung des Gehaltes an organischem Kohlenstoff (DOC) in der Lösung (Analyseverfahren s. Kapitel 10). Beide Analysemethoden führten innerhalb der Fehlergrenzen zum gleichen Ergebnis. Dies bedeutet, daß die Oxalsäure bei der Oxidation vollständig zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert wird. Dies gilt für alle Prozesse, sowohl für die homogene Ozonisierung als auch für die photokatalytische Oxidation. Abbildung 4-1 zeigt die Konzentrationsverläufe der drei Oxidationsprozesse bei einer Anfangskonzentration von 2.75 mmol/L.

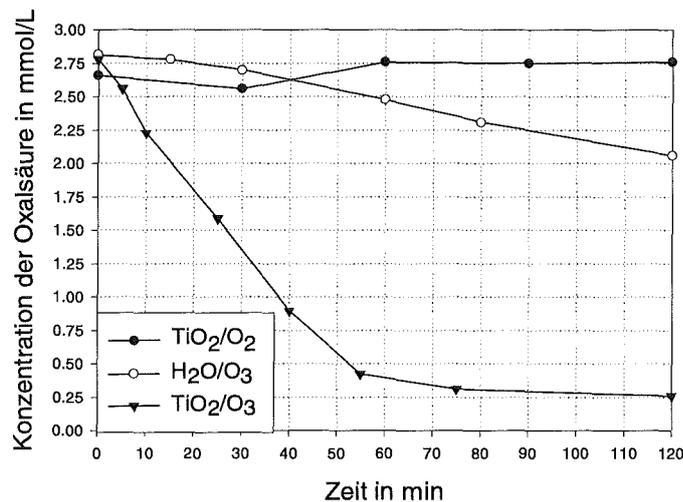


Abbildung 4-1: Oxidation der Oxalsäure, Vergleich der zeitlichen Konzentrationsverläufe der verschiedenen Oxidationsprozesse: 0.5 g/L Rutil, pH 3, 400 mg/h Ozon, 20 W-Halogenlampe.

Wie schon bei den Vorversuchen gezeigt, wird die Oxalsäure mit der Kombination aus Ozon, Titandioxid und Strahlung am schnellsten abgebaut. Die Konzentration nimmt zunächst linear mit der Zeit ab. Nach ca. 60 Minuten tritt eine Verlangsamung der Abbauraten ein. Dies deutet darauf hin, daß im ersten Teil der Abbaureaktion der Abbau nicht von der Konzentration der Oxalsäure abhängt sondern von anderen Einflußgrößen wie zum Beispiel Lichtstärke oder Katalysatoroberfläche. Sinkt die Konzentration der Oxalsäure dann unter etwa 0.5 mmol/L, so werden die konzentrationsbestimmten Prozesse langsamer als der photokatalytische Oxidationsschritt und damit sinkt die Abbauraten ab. Um die Prozesse untereinander vergleichen zu können, wurden die Reaktionsraten deshalb nur anhand des ersten, linearen Teils der Kurve berechnet. Dies entspricht einem Abbau der Oxalsäure von 70-80 %.

Auch mit Ozon allein (Prozeß $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$) war der Konzentrationsverlauf linear. Doch hier war es wegen des innerhalb der Reaktionszeit noch geringen Abbaus schwierig, die Kinetik zu bestimmen. In erster Näherung soll auch hier von einer linearen Abnahme ausgegangen werden. Ohne Zugabe von Ozon findet im Rahmen der analytischen Genauigkeit kein Abbau der Oxalsäure statt (oberste Kurve der Abbildung 4-1).

Der Ozonverbrauch der Reaktion wurde mittels Meßdatenerfassung aus der Differenz der Ozonkonzentration im Zu- und Abgas sowie des Gasflusses berechnet. In Abbildung 4-2 ist der Verlauf der aufgenommenen Meßdaten für den TiO_2/O_3 -Prozeß dargestellt. In diesem Fall wurde zunächst der Reaktor mit Ozon gesättigt und die Oxalsäure erst nach 25 Minuten hinzugegeben und die Zeitmessung der Reaktion gestartet. Spätere Versuche wurden mit dem oben beschriebenen Verfahren (Zugabe des Substrates vor Einleiten des Ozons, Start der MDE und der Reaktion mit Einleiten des Ozons) durchgeführt, da die Ergebnisse besser reproduzierbar waren. Der Verlauf der Meßdaten war aber grundsätzlich der gleiche. Der Verlauf des Ozonverbrauchs für die beiden Prozesse $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ und TiO_2/O_3 ist in Abbildung 4-3 dargestellt.

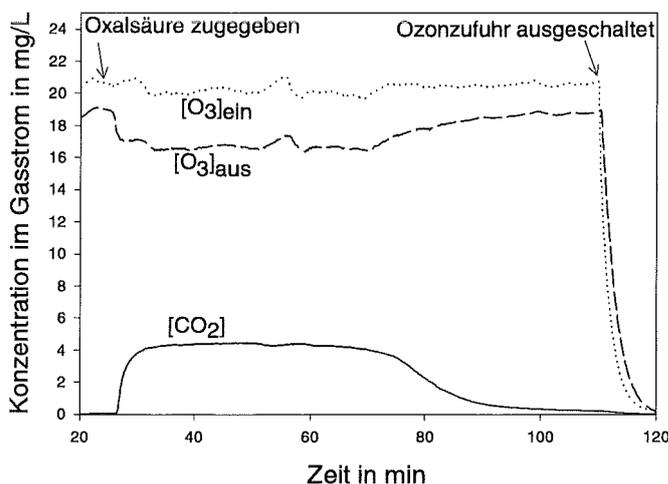


Abbildung 4-2: Typischer Verlauf der Meßdaten am Beispiel der photokatalytischen Ozonisierung der Oxalsäure (Rutil: 0.5 g/L, pH 3, 400 mg/h Ozon, 20 W-Halogenlampe, Anfangskonzentration 2.75 mmol/L)

Um den spezifischen Ozonverbrauch zu bilanzieren, wurde nur der erste Teil der jeweiligen Kurven, d. h. der Ozonverbrauchskurve und der Konzentrations-Zeit-Kurve verwendet. Der mittlere spezifische molare Ozonverbrauch b berechnet sich dann nach Gleichung (4-1) zu:

$$b = \frac{v(\text{O}_3)}{r \cdot V} \quad (4-1)$$

mit $v(\text{O}_3)$ = mittl. Ozonverbrauch, Einheit mmol/min
 r = Mittl. Abbaurrate, Einheit mmol/(L·min)
 V = Reaktorvolumen, 0.4 L

Die Fehler der Messungen wurden aufgrund der Genauigkeit der chemischen Analyse, der Reproduzierbarkeit der Experimente und der Regression der Daten abgeschätzt und mittels *Gaußschem* Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet. Die so errechneten Werte sind in Tabelle 4-2 aufgelistet.

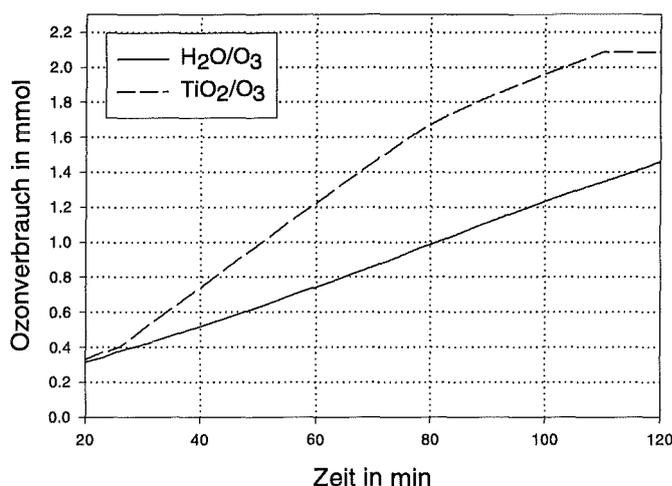


Abbildung 4-3: Zeitlicher Verlauf des Ozonverbrauchs bei den Prozessen H₂O/O₃ und TiO₂/O₃ (Oxidation der Oxalsäure)

Tabelle 4-2: Oxidation der Oxalsäure mit der 20 W-Halogenlampe mit GG420, Abbauraten und spezifischer Ozonverbrauch

	TiO ₂ /O ₂	H ₂ O/O ₃	TiO ₂ /O ₃
Abbauraten in mmol/(L·min)	≈ 0	0.0066 ± 0.0005	0.034 ± 0.002
Mittl. spez. Ozonverbrauch in mol O ₃ /mol Oxalsäure	—	4.4 ± 0.3	1.4 ± 0.1

Die Photoneneffizienz einer Reaktion errechnet sich nach Gleichung (3-7) als Quotient aus der mittleren Abbauraten r multipliziert mit dem Reaktorvolumen V und dem aktinometrisch bestimmten Photonenfluß P_p (in mol/s). Für den Prozeß H₂O/O₃ läßt sich keine Photoneneffizienz berechnen, da keine Absorption des Lichts stattfindet. Dennoch wurde bei allen Versuchen die Lampe eingeschaltet, um exakte Bedingungen für den Vergleich der Prozesse zu schaffen. Für den Prozeß TiO₂/O₂ ist die Photoneneffizienz null, da die Abbauraten null beträgt. Die Photoneneffizienz des Prozesses TiO₂/O₃ beträgt 11. Das Fehlerintervall errechnet sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz.

Tabelle 4-3: Photoneneffizienz der photokatalytischen Ozonisierung der Oxalsäure mit einer 20 W-Halogenlampe

	TiO ₂ /O ₂	H ₂ O/O ₃	TiO ₂ /O ₃
Photonenfluß in mol/s	(2.0 ± 0.6) · 10 ⁻⁸	(2.0 ± 0.6) · 10 ⁻⁸	(2.0 ± 0.6) · 10 ⁻⁸
Photoneneffizienz	≈ 0	—	11 ± 3

Die Photoneneffizienz beim Prozeß TiO₂/O₃ ist erheblich größer als eins. Dies bedeutet, daß ein eingestrahktes Photon zur Oxidation von mehr als einem Molekül Oxalsäure führt. Zum einen kann dies daran liegen, daß neben der Photo-Reaktion in der ozonten Lösung die direkte Reaktion der Oxalsäure mit dem gelösten Ozon stattfindet. Dies würde die Abbauraten erhöhen,

ohne Photonen in Anspruch zu nehmen, und damit zu einer Vergrößerung der Photoneneffizienz führen. Geht man davon aus, daß dieser Prozeß höchstens in dem Maße wie er auch ohne photokatalytische Hauptreaktion, also beim Prozeß $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$, stattfindet, so beträgt, da gleiche Bedingungen herrschen, auch hier seine Abbaurrate $0.0066 \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{min})$. Man kann diesen Betrag von der Gesamtabbaurrate des TiO_2/O_3 -Prozesses abziehen und erhält mit den gewonnenen Daten dennoch eine Photoneneffizienz von 9, also weit über eins.

In der Photochemie sind die (strenger definierten) Quantenausbeuten von größer als eins bezogen auf das Edukt ein Hinweis auf Kettenreaktionen. Die photochemische Ketteninitiiierung besitzt eine Quantenausbeute um eins, doch die Vervielfachung der entstandenen Spezies und der thermische Abbau weiterer Moleküle in Lösung führen zu Quantenausbeuten, die über eins liegen. Eine Quantenausbeute liegt immer höher als die zugehörige Photoneneffizienz. Eine Photoneneffizienz größer eins ist deshalb ein Hinweis auf Kettenreaktionen.

Im Fall der Oxalsäure ist eine Kettenreaktion denkbar. Durch die photochemische Anregung entstehen aus der Oxalsäure organische Radikale, welche die Oxidation weiterer Oxalsäuremoleküle in der Nähe der Titandioxid-Oberfläche bewirken. Zum Mechanismus siehe auch die Ausführungen in Kapitel 5.3.4.

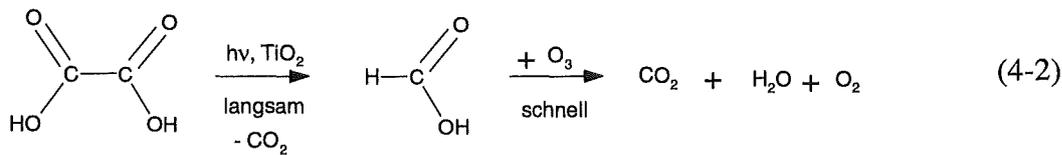
4.2.2 Ozonisierung in Lösung oder an der TiO_2 -Oberfläche?

Eine mögliche Annäherung an das Verständnis des Mechanismus der photokatalytische Ozonisierung der Oxalsäure besteht in der Untersuchung des Reaktionsweges. Wie oben gezeigt, wurde für die photokatalytische Ozonisierung Kohlendioxid als Oxidationsprodukt ermittelt. Trotzdem ist es denkbar, daß die Oxidation nicht direkt zu Kohlendioxid führt, sondern ein C_1 -Molekül als Zwischenprodukt auftritt. Damit wäre es möglich, daß Ozon gar nicht an der photokatalytischen Reaktion selbst beteiligt ist, sondern daß zunächst die bekannte Kombination von Titandioxid und Sauerstoff eine Oxidation des Substrates zu einem Zwischenprodukt bewirken, dieses vom Titandioxid in die Lösung desorbiert und dort von Ozon zu Kohlendioxid oxidiert wird. Andererseits ist auch denkbar, daß zunächst eine Oxidation durch Ozon in Lösung zu einem Zwischenprodukt stattfindet und dieses anschließend an der TiO_2 -Oberfläche durch Sauerstoff zu Kohlendioxid weiter oxidiert wird. Die photokatalytische Ozonisierung wäre also nur eine Kombination aus der (wohl bekannten) photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff an der Titandioxid-Oberfläche und anschließender (wohl bekannter) Reaktion mit Ozon in Lösung.

Mittels Isotachophorese wurde nach möglichen anionischen Zwischenprodukten, wie dem Formiat gesucht. In den Proben sowohl der Ozonisierung in Lösung, ohne TiO_2 , als auch der photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff als auch der photokatalytischen Oxidation mit Ozon konnten keine Zwischenprodukte nachgewiesen werden. Die Abnahme der Konzentration an Oxalsäure entsprach immer dem Abbau, der aus dem DOC-Gehalt dadurch errechnet wurde, daß man Oxalsäure als einzige C-liefernde Spezies annahm. Es waren also auf diesem Weg keine anderen organischen Komponenten detektierbar.

Wenn dies auch ein Hinweis ist für eine direkte Oxidation der Oxalsäure zum CO_2 , so ist doch immer noch ein Reaktionsweg möglich, bei dem das Zwischenprodukt so schnell weiteroxidiert

wird, daß dessen Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze liegt, etwa nach Reaktionsgleichung (4-2).

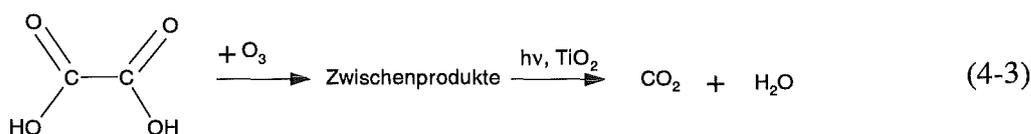


Das würde bedeuten, daß die erste Reaktion, eine Decarboxylierung, die photochemische Reaktion an der Titandioxid-Oberfläche darstellt, die unabhängig vom Ozon verläuft, und das Produkt, die Ameisensäure, in der Lösung durch Ozon oxidiert wird. Läuft die zweite Reaktion sehr viel schneller als die erste, so würde die Ameisensäure als Zwischenprodukt nicht nachzuweisen sein und die Reaktion würde als photochemische Ozonreaktion erscheinen. In der Tat liegt, wie oben schon dargestellt, die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Ameisensäure mit Ozon um drei Größenordnungen über der von Oxalsäure. Ein derartiger Reaktionsweg wäre also grundsätzlich möglich.

Zur Überprüfung wurde folgendes Experiment durchgeführt:

Zunächst wurde die Oxalsäure im Photokatalysereaktor mit Sauerstoff als Oxidationsmittel unter den standardmäßigen Bestrahlungsbedingungen oxidiert. Nach 60 Minuten wurde das Licht ausgeschaltet und unter Lichtausschluß Ozon (400 mg/h) eingeleitet. Die CO₂-Konzentration des Abgasstromes wurde ständig verfolgt. Falls obiger Reaktionsweg stattfände, würde im ersten Teil des Experiments unter Freisetzung von Kohlendioxid Ameisensäure gebildet werden, die dann unter Ozonverbrauch und weiterer CO₂-Entwicklung oxidiert würde. Es zeigte sich jedoch, daß im ersten Teil des Experiments die Konzentration der Oxalsäure konstant blieb und keine Ameisensäure und Kohlendioxid gebildet wurden. Im zweiten Teil war zwar eine Kohlendioxidentwicklung zu beobachten, diese entsprach aber der Freisetzung, wie sie beim (langsamen) Abbau der Oxalsäure durch Ozonisierung auch ohne Titandioxid auftritt. Eine erhöhte Kohlendioxidentwicklung durch angesammelte Zwischenprodukte konnte nicht beobachtet werden. Somit können auch zweistufige Reaktionswege mit anderen Zwischenprodukten ausgeschlossen werden.

Denkbar wäre auch, daß zunächst durch Ozonisierung in Lösung die Oxalsäure zu Zwischenprodukten zerlegt wird, die anschließend in einer wesentlich schnelleren Reaktion durch Sauerstoff und Licht/TiO₂ zum Kohlendioxid oxidiert werden. Auch dieser Reaktionsweg würde bedeuten, daß das Ozon am Oberflächenprozeß nicht teilnimmt. Man kann diese zweistufige Reaktion nach Gleichung (4-3) formulieren.



Dabei wäre die Ozonisierung nur eine Vorstufe und würde in der Lösung ablaufen, während die eigentliche photokatalytischen Reaktion mit Sauerstoff ablief.

Zur Überprüfung wurde das gegenteilige Experiment zu obigem durchgeführt:

Eine Oxalsäurelösung wurde zunächst unter Lichtausschluß ozont (400 mg/h), anschließend wurde der Ozongenerator ausgeschaltet, der Sauerstoffstrom aber aufrechterhalten. Sobald das Restozon aus der Suspension entfernt war, wurde sie mit Licht bestrahlt. Würde obiger Reaktionsweg vorliegen, so fände im zweiten Teil des Experiments eine große Kohlendioxidentwicklung statt, da die „angesammelten“ Zwischenprodukte des ersten Teils durch die photokatalytische Reaktion zum Kohlendioxid weiter oxidiert würden. Es zeigte sich jedoch, daß die Kohlendioxidentwicklung nach der Ozonisierung, also im zweiten, photokatalytischen Teil des Experiments, zum Erliegen kam. Auch der mögliche Reaktionsweg nach (4-3) kann also ausgeschlossen werden.

Die beiden Experimente zeigten, daß Ozon, Titandioxid und Licht vorliegen müssen und bei Fehlen einer der Reaktionsteilnehmer die photokatalytische Ozonisierung nicht eintritt. Sie zeigten jedoch auch, daß alle drei Komponenten gleichzeitig vorliegen müssen. Die photokatalytische Ozonisierung der Oxalsäure ist also keine Kombination aus Ozonreaktion in Lösung und photochemischer Sauerstoff-Reaktion an der TiO_2 -Oberfläche. Der Oxidationsvorgang findet am Photokatalysator statt und führt bei der Oxalsäure innerhalb der hier analytisch erfaßbaren Zeitskala in einem Schritt zur vollständigen Oxidation.

Denkbar ist ein Mechanismus, bei dem die am Titandioxid adsorbierte Oxalsäure direkt durch Elektronenübertragung an das Titandioxid oxidiert wird. Das Ozon hat dann die Aufgabe, über den Photokatalysator als Vermittler die Elektronen aufzunehmen und damit als Oxidationsmittel zu wirken. Dies würde erklären, warum alle Komponenten gleichzeitig vorhanden sein müssen.

4.3 Oxidation weiterer organischer Substrate

Mit Hilfe der Halogenlampen wurde die Oxidation weiterer organischer Säuren untersucht: Ameisensäure, Mesoxalsäure, Oxamidsäure (HOOC-CONH_2), Brenztraubensäure ($\text{H}_3\text{C-CO-COOH}$) und Chloressigsäure.

Vorversuche mit Ameisensäure ergaben eine vollständige Oxidation einer Lösung von 2 mmol/L innerhalb von 60 Minuten (siehe Abbildung 4-4).

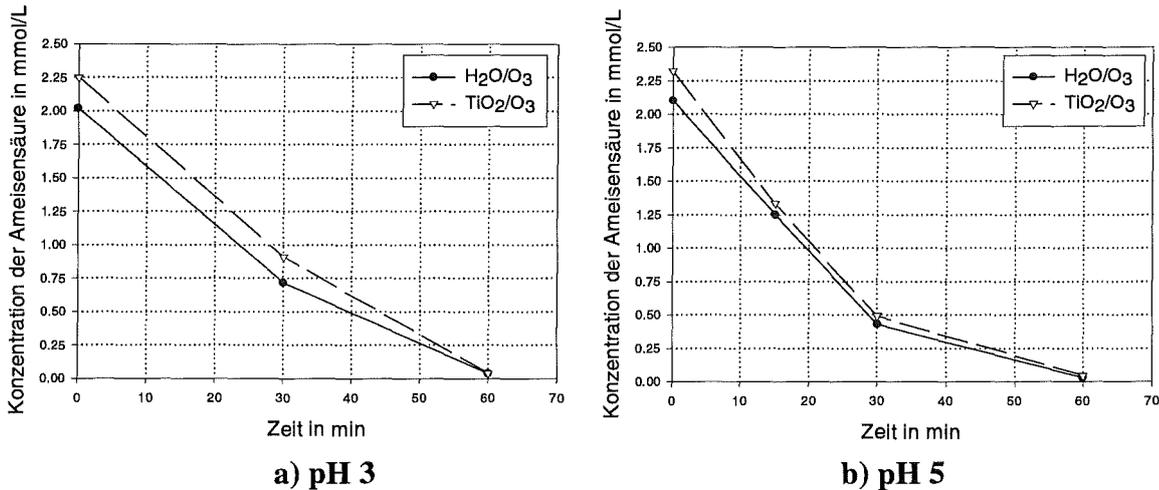


Abbildung 4-4: Oxidation der Ameisensäure, Vergleich der verschiedenen Oxidationsprozesse: 0,5 g/L Rutil, 400 mg/h Ozon, 20 W-Halogenlampe, GG420, a) bei pH 3, b) bei pH 5

Die vollständige Eliminierung war jedoch sowohl bei Anwendung von Photokatalysator, Licht und Ozon als auch bei Anwendung von Ozon allein zu beobachten. Sowohl bei einem pH-Wert der Lösung von 3 als auch bei pH 5 unterschieden sich die Abbauraten ohne und mit Photokatalysator innerhalb der analytischen Fehlergrenzen nicht. Dies bedeutet, daß eine photokatalytische Ozonisierung der Ameisensäure nicht nachweisbar ist. Ein möglicher Grund ist die geringe Adsorption der Ameisensäure an die Titandioxid-Oberfläche (s. Kapitel 6.2). Darin sollte sich die Ameisensäure jedoch wegen ihrer ähnlichen Struktur nicht stark von den anderen Carbon-säuren unterscheiden. Ein weiterer möglicher Grund liegt im Verhältnis der Reaktionsrate in Lösung und der Reaktionsrate an der TiO_2 -Oberfläche. Die Reaktivität der Ameisensäure gegenüber gelöstem Ozon ist, wie oben erwähnt, im Vergleich zur Oxalsäure sehr hoch. Somit könnte die Ozonisierung in Lösung bevorzugt ablaufen gegenüber der Ozonisierung am Photokatalysator und dieser Reaktionsweg damit überdeckt werden.

Qualitative Versuche wurden mit der Mesoxalsäure (Ketomalonsäure) durchgeführt. Zur Verifizierung eines photokatalytischen Effektes wurde eine Titandioxid-Suspension, die 2 mmol/L Mesoxalsäure enthielt, unter Lichtausschluß ozont und die Kohlendioxidentwicklung im Abgas beobachtet (vgl. Abbildung 4-5). Zunächst war die CO_2 -Abgabe nahezu null (das Kohlendioxid am Beginn stammt aus der Spülung des Reaktors und der Schläuche). Nach 30 Minuten, bei

Einschaltung der Halogenlampe, stieg die CO₂-Konzentration im Abgas. Noch deutlicher wurde der Licht-Effekt bei Entfernung des GG420-Filters. Die CO₂-Konzentration stieg weiter an.

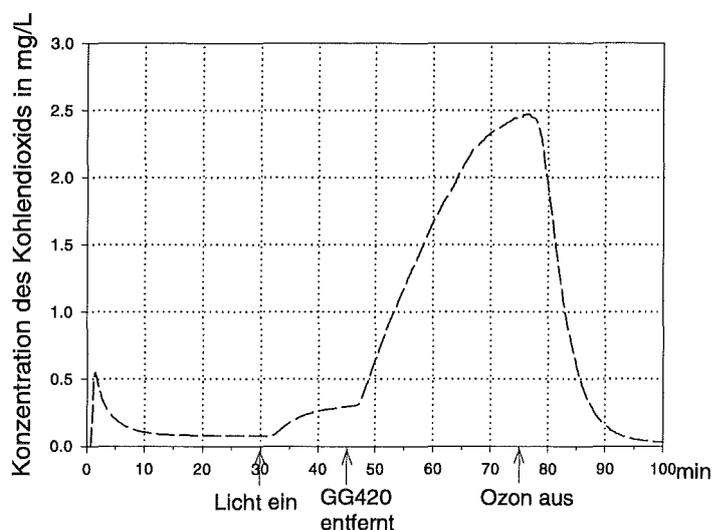


Abbildung 4-5: Oxidation der Mesoxalsäure (2mM), Zeitlicher Verlauf der Kohlendioxidkonzentration im Abgas, Rutil 0.5 g/L, 400 mg/h Ozon, 20 W-Halogen, GG420

Nach 75 Minuten wurde der Ozongenerator ausgeschaltet, daraufhin sank die Kohlendioxidkonzentration auf nahezu null ab. Wie bei der Oxalsäure fand eine merkliche Oxidation nur mit der Kombination von Ozon, Licht und Titandioxid statt. Weitergehende quantitative Untersuchungen ergaben, daß unter gleichen photokatalytischen Bedingungen die molare Abbaurate der Mesoxalsäure etwa ein Zehntel derjenigen von Oxalsäure beträgt. Wegen der geringen Reaktionsrate war eine zuverlässige Messung der photokatalytischen Reaktion aber nur mittels der empfindlichen Messung der CO₂-Konzentration im Abgas möglich und nicht durch Messung der Konzentration der organischen Verbindung. Auf eine detaillierte weitergehende Untersuchung wurde deshalb verzichtet.

Gleiche qualitative Experimente mit der Oxamidsäure und der Brenztraubensäure ergaben ähnliche Ergebnisse: Die Kohlendioxidentwicklung, die bei der Ozonisierung in der dunklen TiO₂-Suspension nur gering war, stieg bei Bestrahlung mit der Halogenlampe leicht und bei Entfernung des optischen Filters stark an. Wurde die Ozonzufuhr gestoppt, aber die Bestrahlung aufrechterhalten, so ging die Kohlendioxidentwicklung auf nahezu null zurück. Die Reaktionsraten waren aber erheblich kleiner als die der photokatalytischen Ozonisierung der Oxalsäure.

Die Chloressigsäure als weitere Carbonsäure wurde bei gleichzeitiger Anwendung von Ozon, Titandioxid und Licht nicht meßbar oxidiert. Innerhalb der Meßgenauigkeit konnte innerhalb von Stunden keine Kohlendioxidentwicklung und kein Abbau der Chloressigsäure nachgewiesen werden. Die Analyse der Chloressigsäure erfolgte durch die Isotachophorese.

4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Versuche mit den Halogenlampen ergaben, daß die photokatalytische Ozonisierung der aliphatischen Carbonsäuren Oxalsäure, Mesoxalsäure, Oxamidsäure und Brenztraubensäure möglich ist. Die Chloressigsäure wird unter diesen Bedingungen dagegen nicht abgebaut.

Die oxidierten Carbonsäuren besitzen ein hohes Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis. Sie können deshalb thermodynamisch betrachtet leichter zum Kohlendioxid oxidiert werden als die Chloressigsäure. Die Oxalsäure besitzt eine Sonderstellung, da sie bei weitem am schnellsten oxidiert wird. Vermutlich werden die stark sauerstoffhaltigen Carbonsäuren deshalb durch die Kombination Titandioxid/Halogen oxidiert, da bei ihnen die Elektronenübertragung auf das Titandioxid erleichtert ist. Vorstellbar ist, daß eine Komplexbildung von Ketocarbonsäuren mit der Titandioxid-Oberfläche stattfindet und dadurch ein engerer elektronischer Kontakt entsteht als dies bei der Chloressigsäure der Fall ist. Die Chloressigsäure kann deshalb nicht durch Elektronenübertragung oxidiert werden.

Am Beispiel der Oxalsäure wurde gezeigt, daß die Photoneneffizienz der photokatalytischen Ozonisierung bei Verwendung der Halogenlampen weit über eins liegt. Dies läßt auf einen radikalischen Kettenmechanismus nach dem Primärschritt der Elektronenübertragung schließen. Außerdem konnten mit den angewandten Analysenmethoden keine Zwischenprodukte gefunden werden. Dies ist ein weiterer Hinweis auf einen schnellen, radikalischen Verlauf der Oxidation der Oxalsäure direkt zu den Endprodukten Kohlendioxid und Wasser.

Mit Hilfe von zwei Experimenten konnte gezeigt werden, daß zur photokatalytischen Ozonisierung der Oxalsäure die Komponenten Titandioxid, Ozon und Licht gleichzeitig vorliegen müssen. Dies bedeutet, daß der Oxidationsprozeß mit Ozon einen eigenen Mechanismus beinhaltet und an der Oberfläche des Titandioxids und nicht in der Lösung stattfindet. Diese Experimente stützen auch die These, daß bei der Oxidation der Oxalsäure eine direkte Elektronenabgabe an das Titandioxid stattfindet und das Photoelektron des Titandioxids auf das Ozon übertragen wird.

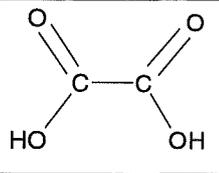
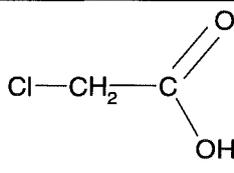
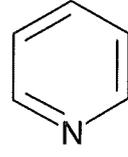
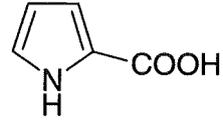
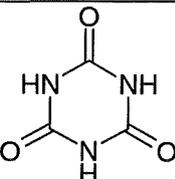
Die im folgenden dargestellten Untersuchungen wurden mit der UV-Lampe als Bestrahlungseinheit durchgeführt. Durch die höhere Intensität und die kürzerwellige Strahlung im Vergleich zu den Halogenlampen sollte neben der Oxalsäure auch der Abbau anderer organischer Verbindungen untersucht werden können.

5 Photokatalytische Ozonisierung unter Anwendung der UV-Lampe

5.1 Verwendete organische Verbindungen

Neben den schon oben beschriebenen Carbonsäuren Oxalsäure und Chloressigsäure wurden bei den Untersuchungen mit der UV-Lampe noch weitere organische Verbindungen verwendet. Dazu wurden drei N-heterocyclische Verbindungen ausgewählt: Pyridin, Pyrrol-2-carbonsäure und Cyanursäure (s. Tabelle 5-1). Neben den Oxidationsprodukten Wasser und Kohlendioxid werden bei diesen Verbindungen bei der vollständigen Oxidation Stickstoffverbindungen wie Nitrat oder Ammonium gebildet.

Tabelle 5-1: Strukturformeln der Verbindungen, die bei der photokatalytischen Ozonisierung unter Anwendung der UV-Lampen untersucht wurden

Oxalsäure	Chloressigsäure	Pyridin
		
Pyrrol-2-carbonsäure	Cyanursäure	
		

Das Pyridin ist ein Elektronen-Unterschuß-Aromat und wird deshalb vom elektrophilen Ozon nur langsam oxidiert (Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zweiter Ordnung bei 25°C: $k = 0.01 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ bei pH 3, HOIGNÉ, 1983B). Es stellt einen Wasserschadstoff dar und ist als Strukturelement in vielen Pestiziden enthalten.

Die Pyrrol-2-carbonsäure ist ein Elektronen-Überschuß-Aromat. Daher reagiert sie rasch mit Ozon. Sie diente, ähnlich wie die Ameisensäure, als Beispiel einer Verbindung, die in Lösung durch Ozon abgebaut wird. Bei dieser Verbindung sollten wegen der Bildung großer Mengen an Zwischenprodukte Unterschiede in der Bildung von Oxidationsprodukten untersucht werden.

Die Cyanursäure ist das Abbauprodukt von s-Triazinverbindungen, die als Pestizide Verwendung finden (zum Beispiel das Atrazin). Sie wird in der Natur nicht weiter abgebaut. Auch die AOP-Oxidationsverfahren vermögen die Cyanursäure nicht zu oxidieren [PELIZZETTI ET AL., 1991].

Die experimentelle Anordnung im Vergleich zu den Versuchen mit den Halogenlampen wurde beibehalten mit dem Unterschied, daß nun die UV-A-Lampe eingesetzt wurde. Standardmäßig wurde sie mit dem WG360-Langpaßfilter betrieben, so daß ein Ausschluß aller Wellenlängen <360 nm sichergestellt war. Ihr Photonenfluß im Wellenlängenbereich <435 nm war ca. 190 mal so groß wie derjenige der 20 W-Halogenlampe. Als Photokatalysator wurde das Titandioxid P25 verwendet, da es sich in Vorversuchen (s. Kapitel 3) als effektivster Photokatalysator für diesen Wellenlängenbereich herausstellte.

5.2 Oxidation der Oxalsäure

Zunächst sollte ein Vergleich des Systems Rutil/Halogenlampe mit dem neuen System P25/UV-Lampe durchgeführt werden. Dazu wurde die Oxalsäure als Modells substanz herangezogen und die gleichen Versuchsbedingungen wie bei der Anwendung der Halogenlampe eingehalten. Die Abbaukurven der drei Experimente (Ozonisierung, photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff, photokatalytische Oxidation mit Ozon) sind in Abbildung 5-1 dargestellt.

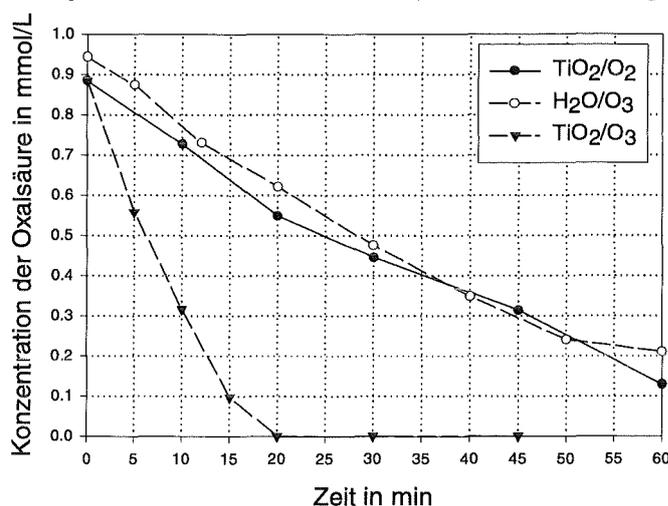


Abbildung 5-1: Oxidation der Oxalsäure, Vergleich der verschiedenen Oxidationsprozesse: P25 0.5 g/L, pH 3, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe, WG360

Grundsätzlich anders als bei den Experimenten mit den Halogenlampen ist in diesem Fall, daß schon bei Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel ein Abbau der Oxalsäure stattfindet. Bisher hatte durch die Kombination TiO₂/O₂ bei keiner der untersuchten organischen Verbindungen ein Abbau stattgefunden. Aufgrund des höheren Photonennflusses ist bei der UV-Lampe die Erzeugung von getrennten Ladungen im Titandioxid-Partikel viel höher. Diese erhöhte Konzentration an Photoelektronen an der Oberfläche des Titandioxids ermöglichte vermutlich deren Übertragung auf den adsorbierten Sauerstoff und damit eine meßbare photokatalytische Reaktion.

Der Abbau verlief annähernd linear mit der Zeit, so daß die Abbauraten und der mittlere Ozonverbrauch, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, durch eine lineare Regression des anfänglichen Konzentrationsverlaufs ermittelt wurden. Aus den so erhaltenen Daten wurden der spezifische mittlere Ozonverbrauch und die Photoneneffizienz für den TiO₂/O₃-Prozeß ermittelt und miteinander verglichen (siehe Tabelle 5-2).

Es fällt auch auf, daß der Abbau der Oxalsäure, im Gegensatz zum Abbau bei Verwendung der Halogenlampen, linear mit der Zeit bis zur Konzentration null verläuft. Es findet bei kleinen Konzentrationen keine Verlangsamung der Oxidationsreaktion mehr statt. Dies bedeutet, daß keine Limitierung der Reaktion durch die Konzentrationen der Reaktanden mehr stattfindet.

Trotz der 190 mal stärkeren Bestrahlung steigt die Abbaurate nur um das 1.5 fache. Dafür gibt es zwei Erklärungen:

Zum einen ist die Intensität des eingestrahlt Lichts nicht linear zur Reaktionsrate der Photoelektronen und -löcher an der Titandioxid-Oberfläche. Mit zunehmender Lichtabsorption steigt

auch die Rekombination der getrennten Ladungen. So wurde bei Titandioxid festgestellt, daß die Reaktionsraten bei geringer Intensität I proportional zu I sind, bei hohen Intensitäten jedoch proportional zu \sqrt{I} [GERISCHER, 1993].

Zum zweiten ist auch möglich, daß der Reaktand Ozon limitierend auf die Reaktion wirkt. Während bei geringen Abbauraten die Ozonkonzentration am Reaktionsort ausreicht, könnte bei höheren Abbauraten die Nachlieferung des Ozons zu langsam sein, wodurch die gesamte Reaktion verlangsamt wird.

Tabelle 5-2: Gegenüberstellung der wichtigsten Kennzahlen der photokatalytischen Ozonisierung der Oxalsäure mit der Halogen- und mit der UV-Lampe

TiO ₂ /O ₃	20 W-Halogenlampe	UV-A-Lampe
Filter	GG420	WG360
c ₀ (Oxalsäure) in mmol/L	2.0	1.0
Abbauraten in mmol/(L·min)	0.034 ± 0.002	0.052 ± 0.004
Mittl. Ozonverbrauch in mmol/min	0.019	0.024
Spez. mittl. Ozonverbrauch in mol Ozon/mol Oxalsäure	1.4 ± 0.1	1.2 ± 0.1
Photonenfluß in mol/s	(2.0 ± 0.6) · 10 ⁻⁸	(3.7 ± 0.7) · 10 ⁻⁶
Photoneneffizienz	11 ± 3	0.09 ± 0.02

Während der spezifische mittlere Ozonverbrauch in etwa gleich blieb, lag die Photoneneffizienz bei der UV-Lampe in einer viel niedrigeren Größenordnung. Dies hat seinen Grund rechnerisch im erhöhten Photonенfluß und der unterproportional steigenden Reaktionsrate bei Verwendung der UV-Lampe im Gegensatz zu der Halogenlampe. Da die Reaktion durch andere Faktoren als das Licht limitiert wird, können die eingestrahlteten Photonen viel schlechter ausgenutzt werden. Daher kommt es zu Ladungsrekombinationen im Titandioxid und damit sinkt die Photoneneffizienz.

5.3 Oxidation der Chloressigsäure

5.3.1 Abbauraten, Ozonverbrauch und Photoneneffizienz

Im Gegensatz zu den Versuchen mit der Halogenlampe konnte die Chloressigsäure bei Bestrahlung mit der UV-Lampe, unter sonst gleichen Bedingungen, abgebaut werden. Die Anwendung aller drei Oxidationsprozesse ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$, TiO_2/O_2 und TiO_2/O_3) führte zu einem, allerdings unterschiedlich schnellen, Abbau der Chloressigsäure (s. Abbildung 5-2a). Die Ozonisierung ohne Photokatalysator ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$) ergab die geringste Abbaurrate. Die photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff (TiO_2/O_2) ergab eine ca. 5 mal höhere Abbaurrate. Die Abbaurrate bei der photokatalytischen Ozonisierung (TiO_2/O_3) war größer als die Summe der Abbauraten von $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ und TiO_2/O_2 . Deshalb kann nach den Kriterien aus Kapitel 2.4 bei der Chloressigsäure von einer photokatalytischen Ozonisierung gesprochen werden.

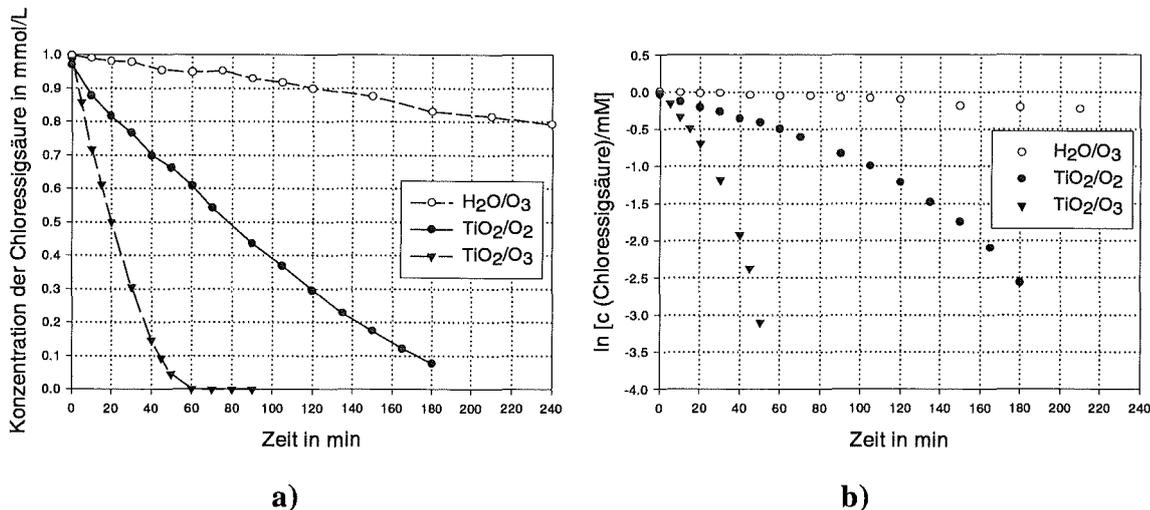


Abbildung 5-2: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Oxidation der Chloressigsäure, Vergleich der verschiedenen Oxidationsprozesse: P25 0,5 g/L, pH 3, 400 mg/h Ozon, UV-A-Lampe, WG360, a) lineare, b) logarithmische Darstellung

Bei der Oxidation mit Ozon und Titandioxid konnte eine vollständige Eliminierung der Chloressigsäure nach ca. 60 Minuten erreicht werden. Die Konzentrations-Zeit-Verläufe waren in guter Näherung linear. Die Abbaukurven lassen sich bis zu einem Abbau von 80% der Ausgangssubstanz sehr gut linear beschreiben. Dies deutet auf eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich der Konzentration der Chloressigsäure hin. Trägt man dagegen den Logarithmus der Konzentrationen gegen die Zeit auf (Abbildung 5-2 b), so ergeben sich keine Geraden. Es liegt also eindeutig kein exponentieller Abbau vor. Für die Berechnung der Abbaurrate wurde die lineare Regression der Konzentrations-Zeit-Verläufe bis zu einem Abbau von 80% bzw. bis zum Ende des betrachteten Zeitintervalls herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-3 dargestellt.

Tabelle 5-3: Abbauraten, mittlerer spezifischer Ozonverbrauch und Photoneneffizienz bei der Oxidation der Chloressigsäure

	TiO ₂ /O ₂	H ₂ O/O ₃	TiO ₂ /O ₃
Abbauraten in mmol/(L·min)	0.0049 ± 0.0002	0.00088 ± 0.00006	0.021 ± 0.001
Mittl. spez. Ozonverbrauch in mol O ₃ /mol Chloressigsäure	—	35 ± 2	2.6 ± 0.1
Photonenfluß in mol/s	(3.7 ± 0.7) · 10 ⁻⁶	(3.7 ± 0.7) · 10 ⁻⁶	(3.7 ± 0.7) · 10 ⁻⁶
Photoneneffizienz	0.009 ± 0.001	—	0.038 ± 0.007

Die Abbauraten der photokatalytischen Ozonisierung (TiO₂/O₃) kann auf dreifache Weise verglichen werden mit den anderen Prozessen:

Vergleich von photokatalytischer Ozonisierung (TiO₂/O₃) mit der Ozonisierung ohne Photokatalysator (H₂O/O₃):

Die Abbauraten von TiO₂/O₃ ist ca. 24 mal höher als diejenige von H₂O/O₃ unter sonst gleichen Bedingungen (gleiche Ozondosis, in beiden Experimenten erfolgte eine Bestrahlung mit der UV-Lampe).

Dies bedeutet, daß allein der Zusatz des Photokatalysators P25 eine Beschleunigung des Abbaus um das 24 fache bewirkte.

Vergleich von photokatalytischer Ozonisierung (TiO₂/O₃) mit der photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff (TiO₂/O₂):

Die Abbauraten von TiO₂/O₃ ist ca. 4 mal höher als diejenige von TiO₂/O₂ unter sonst gleichen Bedingungen (gleicher Gasfluß, gleiche Menge P25, gleiche Bestrahlung).

Dies bedeutet, daß die zusätzliche Verwendung von Ozon im Oxidationsgas gegenüber reinem Sauerstoff eine Beschleunigung des Abbaus um das 4 fache bewirkt.

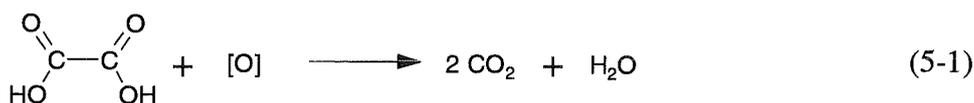
Vergleich von photokatalytischer Ozonisierung (TiO₂/O₃) mit der Summe aus photokatalytischer Oxidation mit Sauerstoff (TiO₂/O₂) und Ozonisierung ohne Photokatalysator (H₂O/O₃):

Die Abbauraten von TiO₂/O₃ ist ca. 3.6 mal höher als die Summe der Abbauraten von TiO₂/O₂ und H₂O/O₃.

Dies bedeutet, daß selbst dann, wenn man annimmt, daß die beiden Prozesse TiO₂/O₂ und H₂O/O₃ innerhalb des Prozesses TiO₂/O₃ ungestört nebeneinander ablaufen, und damit in gleichem Maße zum Abbau der Chloressigsäure beitragen wie in den Einzelerperimenten, die hohe Abbauraten von 0.021 mmol/(L·min) nicht erklärt werden kann. Die Abbauraten des Prozesses TiO₂/O₃ beträgt immer noch das 3.6 fache davon. Das heißt, daß das Ozon mit dem Titandioxid eine eigene Reaktion eingeht, damit liegt eine photokatalytische Ozonisierung vor.

Vermutlich findet die Oxidation der Chloressigsäure mit dem Ozon in Lösung und die Oxidation der Chloressigsäure mit Sauerstoff an der Titandioxidoberfläche in einem geringen Maße auch während des Prozesses TiO₂/O₃ statt. Der Abbau der Chloressigsäure geschieht, wie das Verhältnis der Abbauraten zeigt, jedoch in der Hauptsache durch die Reaktion des Ozons mit dem bestrahlten Titandioxid.

Der spezifische Ozonverbrauch der photokatalytischen Ozonisierung der Chloressigsäure liegt mit 2.6 mol O₃/mol Chloressigsäure weit höher als der spezifische Ozonverbrauch bei der photokatalytischen Ozonisierung der Oxalsäure (1.2 mol O₃/mol Oxalsäure). Der höhere Ozonverbrauch wird verständlich, wenn man die Reaktionsgleichungen für die Bruttoreaktionen der organischen Verbindungen bis zur vollständigen Oxidation betrachtet (Gleichungen 5-1 und 5-2)



Demnach benötigt ein Molekül Oxalsäure ein Sauerstoffatom, ein Molekül Chloressigsäure aber drei Sauerstoffatome, um vollständig mineralisiert zu werden. Der Ozonverbrauch der Chloressigsäure müßte also noch höher sein als gemessen. Bei Ozonisierungsprozessen geht man im allgemeinen davon aus, daß aus dem Ozonmolekül ein Atom Sauerstoff zur Oxidation genutzt wird [HOIGNÉ, 1998]. Damit müßte der spezifische Ozonverbrauch der Oxalsäure genau bei 1.0 mol O₃/mol Oxalsäure liegen, derjenigen der Chloressigsäure bei 3 mol O₃/mol Chloressigsäure.

Folgende Gründe sprechen für eine negative Abweichung:

Wenn die organische Verbindung zwar abgebaut, aber nicht vollständig mineralisiert sondern zu sauerstoffreichen Zwischenverbindungen oxidiert wird, liegt der gemessene Ozonverbrauch niedriger als der theoretische. In der Tat ist die Mineralisierung der Chloressigsäure, wie unten gezeigt wird, nicht ganz vollständig. Die Differenz zwischen dem Abbau der Ausgangsverbindung und dem entstandenen Kohlendioxid kann aber nur zum Teil den geringeren spezifischen Ozonverbrauch der Chloressigsäure erklären.

Viel eher liegt der Grund bei dem in Überschuß vorhandenen Sauerstoff. Er kann in den Folgereaktionen, die schließlich zur Mineralisierung führen, als Oxidationsmittel wirken. Damit ist der spezifische Ozonverbrauch geringer als durch Gleichung (5-2) erwartet.

Ein Grund für eine positive Abweichung des spezifischen Ozonverbrauchs liegt in der Genauigkeit der Bestimmung des Ozonverbrauchs. Zum Beispiel wurde, wie in Kapitel 4.2 dargestellt, der Ozon"verbrauch", der durch die anfängliche Befüllung des Reaktors mit dem ozonhaltigen Oxidationsgas entstand, nicht aus der Bestimmung eliminiert. Bei kleinem Ozonverbrauch, wie er bei der Oxalsäure auftritt, kann sich dieser Anteil in einer Überbestimmung des spezifischen Ozonverbrauchs niederschlagen. Außerdem wird das Ozon, wie später noch zu zeigen ist (s. Kapitel 7.2) auch ohne organisches Substrat in bestrahlten Titandioxid-Suspensionen zersetzt. Die „wirkunglose“ Zersetzungsreaktion läuft dabei in Konkurrenz zu den Oxidationsreaktionen. Bei kleinen Abbauraten kann es daher zu einer Überbestimmung des Ozonverbrauchs führen.

Die Photoneneffizienz der photokatalytischen Ozonisierung der Chloressigsäure ist geringer als diejenige der photokatalytischen Ozonisierung der Oxalsäure. Sie beträgt mit 0.38 ungefähr ein Drittel bis ein Viertel des Wertes der Oxalsäure (0.09). Die geringere Photoneneffizienz ist verständlich, da nach Gleichungen (5-1) und (5-2) zur vollständigen Oxidation der Chloressigsäure mehr Sauerstoffatome notwendig sind, also mehr Elektronen übertragen werden. Dies bedeutet aber auch ein höhere Bedarf an Ladungstrennungen im Titandioxid. Die Ladungstrennung wird von den Photonen verursacht, damit sind mehr Photonen pro Molekül Chloressigsäure notwendig. Dies hat zur Folge, daß die Photoneneffizienz sinkt.

5.3.2 Organische Oxidationsprodukte der Chloressigsäure

Mögliche Oxidationsprodukte bei einem Abbau der Chloressigsäure sind nach Gleichung (5-2) Chlorid bzw. Salzsäure, Kohlendioxid und Wasser. Zwischenprodukte können organische, sauerstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Aldehyde und Carbonsäuren sein.

Um zu ermitteln, inwieweit eine Mineralisierung der Chloressigsäure stattfindet wurde in einem Experiment der DOC-Gehalt der Reaktionslösungen parallel zur Konzentration der Chloressigsäure bestimmt. Abbildung 5-3 zeigt die zeitlichen Verläufe von Chloressigsäurekonzentration und DOC-Gehalt. Dabei ist die DOC-Achse so skaliert, daß sie der Konzentration der Chloressigsäure entspricht.

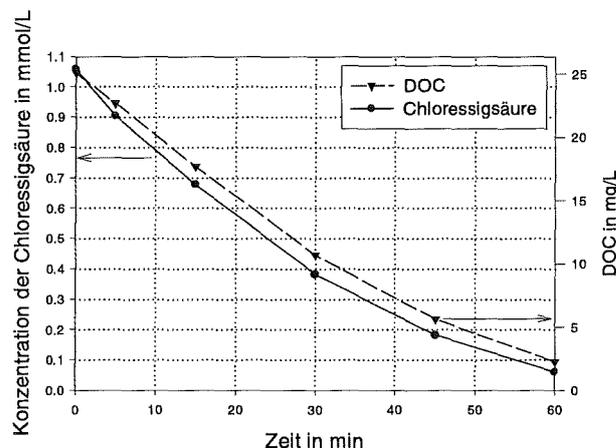


Abbildung 5-3: Vergleich von Chloressigsäure- und DOC-Abbau bei der photokatalytischen Ozonisierung der Chloressigsäure

Es zeigt sich, daß der DOC-Gehalt der Lösung stets höher ist als der DOC-Gehalt, der sich aus der noch vorhandenen Chloressigsäure ergibt. Dies gilt für alle drei Oxidationsprozesse gleichermaßen. Die Differenz liegt im Bereich 1 bis 1.5 mg/L DOC. Beachtet man die Genauigkeit der DOC-Messung, die im betrachteten Konzentrationsbereich bei ca. 5% liegt, so können sich schon allein durch den Meßvorgang Differenzen in der Größenordnung von 1 mg/L DOC ergeben. Der DOC-Gehalt der Suspension lag jedoch bei allen betrachteten Experimenten systematisch über dem aus der Konzentration der Chloressigsäure berechneten DOC-Gehalt. Somit kann davon ausgegangen werden, daß es sich nicht um eine Fehlmessung handelt, sondern daß in der Suspension neben der Ausgangssubstanz noch ein geringer Anteil organischer Oxidationsprodukte vorhanden ist.

In den Reaktionslösungen wurde deshalb nach gelösten organischen Oxidationsprodukten gesucht.

Als Zwischenprodukte sind Carbonsäuren wie Oxalsäure oder Ameisensäure denkbar. Die Reaktionslösung wurde deshalb mit Hilfe der Isotachophorese analysiert. Damit können diese Carbonsäuren bis zu einer Nachweisgrenze von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L nachgewiesen werden. Im Rahmen der Nachweisgrenze konnten keine Carbonsäuren gefunden werden. Die Proben wurden ebenfalls mittels HPLC analysiert. Mit Hilfe einer Ionenausschlußsäule (*BioRad HPX-87H*) wurde versucht, Carbonsäuren nachzuweisen. Die Nachweisgrenze liegt hier bei ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Auch mit dieser Methode konnten neben der Chloressigsäure keine weiteren Carbonsäuren detektiert werden.

Denkbare Oxidationszwischenprodukte sind auch Aldehyde oder Ketone. Deshalb wurden die Reaktionslösungen mit der Hydrazonmethode auf Carbonylverbindungen untersucht. Die Methode besteht darin, die Aldehyde mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu Hydrazone umzusetzen und anschließend mit der HPLC zu trennen und zu analysieren. Die Nachweisgrenze des Verfahrens liegt bei ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Es konnten keine Carbonylverbindungen in der Reaktionslösung nachgewiesen werden.

Die erfolglose Suche nach organischen Oxidationsprodukten deutet darauf hin, daß vermutlich nur geringe Konzentrationen an organischen Zwischenprodukten gebildet werden. Im wesentlichen findet eine schnelle Weiterreaktion der Oxidationsprodukte bis zur Mineralisierung der Chloressigsäure statt, wie dies auch der geringe Anteil an nicht erklärbarem DOC-Gehalt zeigt. Diese Ergebnisse sind plausibel, wenn man annimmt, daß die Oxidationsreaktionen an der Oberfläche und in unmittelbarer Nähe der Oberfläche des Titandioxids stattfinden. So findet vermutlich keine Desorption der primär gebildeten Oxidationsprodukte in die Lösung statt. Viel eher ist anzunehmen, daß diese durch photokatalytische oder thermische Reaktionen an der Titandioxid-Oberfläche weiter oxidiert werden bis zu den mineralischen Endprodukten, die sich dann in der Lösung wiederfinden.

5.3.3 Chlorbilanz der Oxidation der Chloressigsäure

Ionenchromatographisch wurde der zeitliche Verlauf der Chloridkonzentration im Filtrat der Suspension ermittelt. Aus der Summe des in der Chloressigsäure gebundenen Chlors und des ermittelten freien Chlorids wurde zu unterschiedlichen Reaktionszeiten eine Chlorbilanz erstellt (vgl. Abbildung 5-4).

Es zeigt sich, daß bei allen drei angewandten Oxidationsverfahren parallel zum Abbau der Chloressigsäure die entsprechende Menge an Chlorid freigesetzt wird. Die Summe an Chlor lag bei den Oxidationsprozessen H_2O/O_3 und TiO_2/O_2 zwischen 95 und 105% des Ausgangswertes, beim Oxidationsprozeß TiO_2/O_3 zwischen 85 und 100% des Ausgangswertes. Innerhalb der analytischen Fehlergrenzen kann man von einer vollständigen Wiederfindung des Chlors als Chlorid sprechen.

Das bedeutet, daß vorhandene organische Oxidationsprodukte kein Chlor mehr enthalten, sondern daß das Chloratom aus der Chloressigsäure zuvor als Chlorid eliminiert wird.

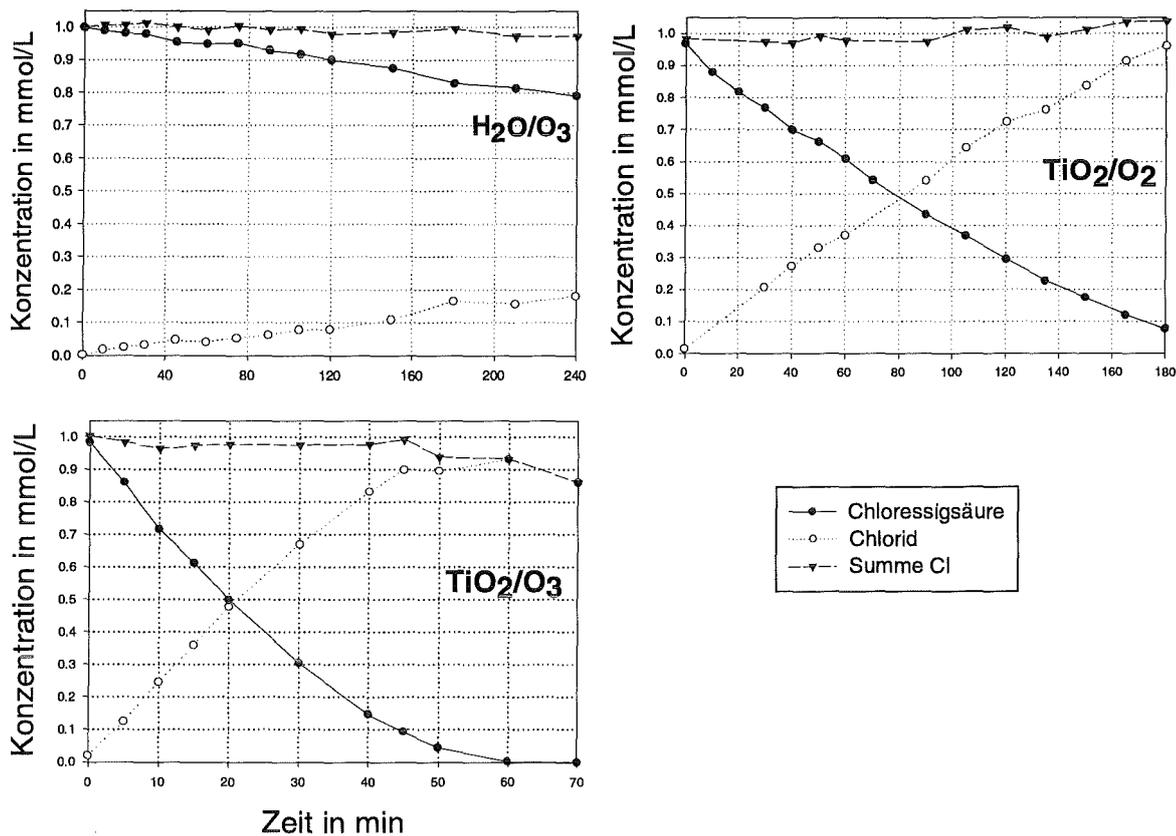


Abbildung 5-4: Chlorbilanz der Oxidation der Chloressigsäure mit den drei Prozessen $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$, TiO_2/O_2 und TiO_2/O_3

5.3.4 Untersuchungen zum Mechanismus der photokatalytischen Ozonisierung der Chloressigsäure und der Oxalsäure

Die primären Elektronenreaktionen, die bei der Photokatalyse im Innern und an der Oberfläche des Titandioxids ablaufen, sind weitgehend bekannt (s. Kapitel 1.2.2.2). Unklar ist aber, nach welchem Mechanismus die Oxidation der organischen Substrate abläuft. Zwei Mechanismen werden in der Literatur diskutiert:

- ◆ Die Moleküle geben ihre Elektronen direkt an das Titandioxid ab. Damit ergibt sich zusammen mit dem Elektronentransfer vom Titandioxid auf das Sauerstoffmolekül ein Ladungsausgleich im Titandioxid. Dazu sind nur Moleküle in der Lage, die auf der Oberfläche direkt adsorbiert, besser noch chemisorbiert sind, also einen direkten Kontakt für den Elektronentransfer bilden. Dieser Mechanismus wird im folgenden als direkte Elektronenabgabe bezeichnet.
- ◆ Die primären Elektronenreaktionen führen zu einer Oxidation der Wassermoleküle, die am Titandioxid adsorbiert sind. Es werden OH-Radikale gebildet. Diese stellen starke Oxidationsmittel dar (Redoxpotential $E^0_{\text{NHE}} = +2.8 \text{ V}$) und reagieren unspezifisch und in diffusionskontrollierten Reaktionen mit organischen Verbindungen. Wie aus pulsradiolytischen Untersuchungen bekannt ist, reagieren die OH-Radikale mit gesättigten organischen Verbindungen meist durch die Abstraktion eines H-Atoms einer CH-Bindung und Bildung eines C-Radikals. Dieses stabilisiert sich durch die Addition von molekularem Sauerstoff zum

Peroxidradikal. Weitere radikalische Abbauschritte führen in einer Kettenreaktion zum Abbau der Verbindung bis zu anorganischen Endprodukten. Dieser Mechanismus wird im folgenden als OH-Radikal-Oxidation bezeichnet.

Die direkte Elektronenabgabe wird bei photokatalytischen Reaktionen unter Sauerstoffausschluß als hauptsächlichster Reaktionsweg angesehen [Kraeutler und Bard, 1978]. Bei Anwesenheit von Sauerstoff soll dagegen in der Hauptsache die OH-Radikal-Oxidation stattfinden [LEGRINI ET AL., 1993, RIEGEL UND BOLTON, 1995]. Doch auch organische Verbindungen wie die Oxalsäure, die kein abstrahierbares H-Atom besitzen, werden unter Sauerstoffatmosphäre photokatalytisch abgebaut [HERRMANN, MOZZANEGA UND PICHAT, 1983]. Sie können nur über die direkte Elektronenabgabe oxidiert werden.

Auch bei den eigenen Untersuchungen wurde die Oxalsäure mit Ozon als Oxidationsmittel photokatalytisch abgebaut. Anhand der Chloressigsäure in verschiedenen Chlorierungsgraden wurde deshalb eine mögliche direkte Elektronenabgabe untersucht.

Es existieren einige Arbeiten über den photokatalytischen Abbau der Chloressigsäure in Titandioxid-Suspensionen. Sie verwenden alle ausschließlich Sauerstoff als Oxidationsgas, nicht Ozon, wie in den vorliegenden Untersuchungen.

KRAEUTLER und BARD [1978] untersuchten den photokatalytischen Abbau von Essigsäure in einer Titandioxid-Suspension. Als Oxidationsprodukte ermittelten sie neben Kohlendioxid auch geringe Mengen an Methan. Sie postulierten deshalb eine direkte Elektronenabgabe des Essigsäuremoleküls und eine anschließende Decarboxylierung zum CO_2 und Methylradikal. OLLIS ET AL. [1984] untersuchten die photokatalytische Oxidation verschieden stark chlorierter Essigsäuren mit Sauerstoff in Titandioxid-Suspensionen. Als Produkte fanden sie ausschließlich HCl und CO_2 . Außerdem wurde die Trichloressigsäure im Gegensatz zu der Mono- und der Dichloressigsäure nicht abgebaut. Dies widerspricht dem Mechanismus von KRAEUTLER und BARD. MAO ET AL. [1991] fanden neben den anorganischen Oxidationsprodukten noch geringe Mengen an Oxalsäure. Untersuchungen von CHEMSEDDINE und BOEHM [1990] beschäftigten sich ebenfalls mit der photokatalytischen Oxidation der verschiedenen Chloressigsäuren. Sie analysierten die Entstehung von Kohlendioxid. Der Abbau wurde unter Sauerstoff, Distickstoffoxid und Stickstoff durchgeführt, um den Übergang zu sauerstofffreien Bedingungen zu untersuchen. Die Autoren fanden heraus, daß mit Sauerstoff die Oxidationsgeschwindigkeit mit dem Chlorierungsgrad abnimmt. Die Trichloressigsäure besaß mit Abstand die geringste Abbaugeschwindigkeit. Unter sauerstofffreien Bedingungen waren die Verhältnisse genau umgekehrt. Sie schlossen daher auf eine OH-Radikal-Oxidation bei Präsenz von Sauerstoff und auf eine direkte Elektronenabgabe bei Sauerstoffausschluß. Die direkte Elektronenabgabe sei unter Sauerstoffatmosphäre nur eine untergeordnete Nebenreaktion.

Für eine Untersuchung der direkten Elektronenabgabe bei Anwesenheit von Ozon wurde die Chloressigsäure in verschiedenen Chlorierungsgraden (Mono-, Di- und Trichloressigsäure) verwendet (s. Tabelle 5-4). Während die ersten beiden zwei bzw. eine C-H-Bindung besitzen, enthält die Trichloressigsäure nur C-Cl-Bindungen. Falls eine Oxidation der Trichloressigsäure mit Ozon und Titandioxid stattfindet, könnte dies nur über eine direkte Elektronenabgabe geschehen.

Tabelle 5-4: Strukturformeln der verwendeten Chloressigsäuren

Chloressigsäure	Dichlor-essigsäure	Trichlor-essigsäure
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$

Die Abbaukurven von Mono-, Di- und Trichloressigsäure wurden miteinander verglichen (s. Abbildung 5-5). Die Dichloressigsäure wird, ähnlich wie die Monochloressigsäure, rasch abgebaut. Die Abbaurate ist ein wenig kleiner. Die Trichloressigsäure wird kaum abgebaut. Die geringe Konzentrationsabnahme im beobachteten Zeitraum liegt innerhalb der analytischen Fehlergrenzen.

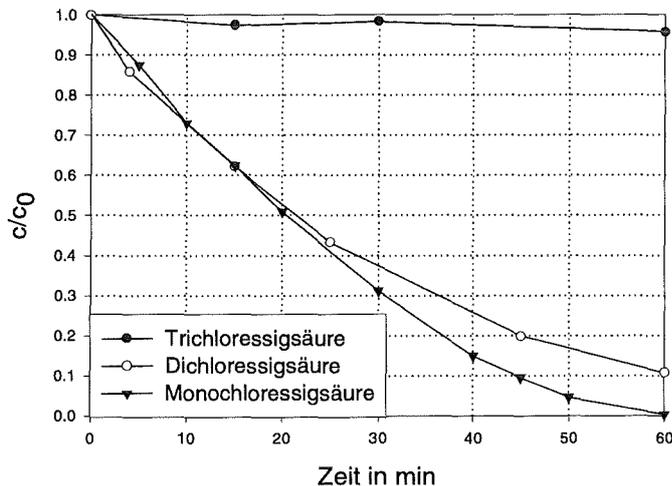


Abbildung 5-5: Photokatalytische Ozonisierung der Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure. Zeitlicher Verlauf der relativen Konzentrationen. $c_0 = 1 \text{ mmol/L}$, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe, WG360

Damit ergeben sich für die photokatalytische Oxidation mit Ozon die gleichen Resultate wie sie CHEMSEDDINE und BOEHM für die photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff erhielten. Die photokatalytische Ozonisierung der Chloressigsäuren findet auch nur dann statt, wenn C-H-Bindungen vorliegen. Das bedeutet, daß bei der Chloressigsäure eine OH-Radikal-Oxidation vorliegt.

Dieser Mechanismus kann aber nicht auf alle Substrate verallgemeinert werden. Die Oxalsäure wurde trotz fehlender C-H-Bindungen abgebaut (s. Kapitel 5.1). Dies geschah sowohl unter Sauerstoffatmosphäre, was die Ergebnisse von HERRMANN ET AL. bestätigt, als auch unter dem Zusatz von Ozon. Bei dieser Verbindung muß somit ein anderer Mechanismus zum Abbau führen. Dies ist auch plausibel aus der Beobachtung, daß die Oxalsäure und andere Ketocarbonsäuren auch mit dem Rutil als Photokatalysator und den relativ schwachen Halogenlampen

oxidiert wurden. Die Chloressigsäuren und das Pyridin konnten mit der geringen Lichtintensität nicht abgebaut werden. Dies stützt die These, daß bei der Oxalsäure und den anderen untersuchten Ketocarbonsäuren eine direkte Elektronenabgabe stattfindet. Das würde bedeuten, daß die Anzahl der Ladungstrennungen durch die Halogenlampe ausreicht für eine direkte Elektronenabgabe. Sie ist aber zu niedrig, um eine ausreichend hohe Konzentration von OH-Radikalen an der Oberfläche des Titandioxid und in deren unmittelbaren Nähe zu erzeugen. Erst die Verwendung der UV-Lampe führt zu einer ausreichend hohen Produktion an OH-Radikalen. Deshalb werden dann auch Substrate mit Hilfe der OH-Radikal-Oxidation abgebaut.

MAO ET AL. [1993] schlugen einen Oxidationsmechanismus mit direkter Elektronenabgabe für die Oxalsäure vor. Dieser ist in den Gleichungen (5-3) und (5-4) wiedergegeben:



Nach diesem Mechanismus wird im ersten Schritt durch Oxidation des Dioxalats und anschließender Decarboxylierung im Sinne einer Photo-Kolbe-Reaktion das $\text{CO}_2^{\bullet-}$ -Radikal gebildet. Im zweiten Schritt findet ein Elektronentransfer auf das Oxidationsmittel Sauerstoff statt, wobei das zweite Molekül Kohlendioxid freigesetzt wird. Dieser Mechanismus ist auch für die photokatalytische Ozonisierung der Oxalsäure plausibel. Die Elektronenübertragung nach Gleichung (5-4) kann dabei auf Sauerstoff oder auf Ozon erfolgen. Damit kann aber nicht die hohe Photoneneffizienz, die bei der photokatalytischen Ozonisierung mit Halogenlampen auftritt, erklärt werden (s. Kapitel 4.2). Dazu müßte ein Kettenmechanismus vorliegen.

Die Ketocarbonsäuren sind möglicherweise wegen ihrer besonderen Strukturen und ihres niedrigen Redoxpotentials für einen engen elektronischen Kontakt mit der Titandioxid-Oberfläche und der direkten Elektronenabgabe geeignet. In der Literatur wird die Bildung von Oberflächenkomplexen mit Oligocarbonsäuren diskutiert [LITTER UND NAVÍO, 1994]. Während sie bei Eisenoxiden schon nachgewiesen wurden, steht der Nachweis bei Titandioxid noch aus.

5.3.5 Überlegungen zum weiteren Reaktionsweg des Abbaus der Chloressigsäure

Obwohl keine weiteren Untersuchungen bezüglich des Reaktionsweges der Chloressigsäure durchgeführt wurden, soll anhand der obigen Erkenntnisse und der Literaturangaben über OH-Radikal-Oxidation ein Reaktionsweg der Oxidation der Chloressigsäure bis zum vollständigen Abbau vorgeschlagen werden (s. Abbildung 5-6).

Da beim Oxidationsprozeß mit Ozon allein (H_2O/O_3) kein photokatalytische aktives Titandioxid vorhanden war, sollten dort auch keine OH-Radikale gebildet werden und damit keine Oxidation der Chloressigsäure stattfinden. Dennoch war ein Abbau von ca. $0.0009 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ zu beobachten. Die Oxidationsprodukte waren die gleichen wie bei den katalytischen Prozessen. Dies kann dadurch erklärt werden, daß der Abbau nicht durch das Ozonmolekül selbst, sondern ebenfalls durch OH-Radikale, die beim Zerfall des Ozons entstanden, erfolgte. Obwohl der Zerfall des Ozons bei den herrschenden sauren Bedingungen sehr langsam war, könnten doch durch Wandeffekte und Verunreinigungen Zerfallsreaktionen begünstigt worden sein. Ebenso könnte das eingestrahlte UV-Licht die Oxidation der Chloressigsäure ermöglicht haben. Eigentlich sollte das Licht wegen seiner Wellenlänge keinen Einfluß auf die Ozonung nehmen. Ein Hinweis darauf, daß die Strahlung doch einwirkte, ist die Beobachtung, daß der Abbau der Chloressigsäure nur bei der Anwendung der (starken) UV-Lampe auftrat, nicht bei den schwachen Halogenlampen. Untersuchungen haben gezeigt (s. Kapitel 6.1), daß schon sehr geringe Mengen an Photokatalysator genügen, um die photokatalytische Ozonisierung in Gang zu setzen. Es wird deshalb angenommen, daß geringste Spuren von Titandioxid, die an den Reaktorwänden und in der Gasfritte adsorbiert waren, eine photokatalytische Umsetzung der Chloressigsäure hervorriefen. Da die Abbaurrate aber sehr klein war, konnte eine Quantifizierung des photokatalytischen Effektes dennoch vorgenommen werden.

5.4 Oxidation des Pyridins

5.4.1 Abbauraten, Ozonverbrauch und Photoneneffizienz

Als weitere Modellsubstanz wurde das Pyridin untersucht. Da die Kohlenstoffatome in dieser Verbindung sehr elektronenarm sind, reagieren sie mit Ozon nur langsam. Alle Experimente wurden bei pH 3 durchgeführt, in einem pH-Bereich, in dem das Pyridin praktisch vollständig protoniert vorliegt. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zweiter Ordnung des Pyridiniumions mit Ozon bei Raumtemperatur wird mit $0.01 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ angegeben [HOIGNÉ, 1983B]. Die Anfangskonzentration des Pyridins in der Reaktionslösung betrug standardmäßig 1 mmol/L , die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit Schwefelsäure. Die Reaktionsbedingungen waren grundsätzlich die gleichen wie bei der photokatalytischen Ozonisierung der Carbonsäuren. Die Analyse des Pyridins erfolgte mittels UV/VIS-Spektroskopie und der HPLC (RP-C₁₈-Säule, genaue Bedingungen s. Anhang).

Zunächst wurde das Pyridin unter Standardbedingungen (pH 3, 400 mg/h Ozon, UV-A-Lampe mit WG360) mit den drei Oxidationsprozessen abgebaut. Die Konzentrations-Zeit-Verläufe in linearer und logarithmischer Darstellung sind in Abbildung 5-7 dargestellt.

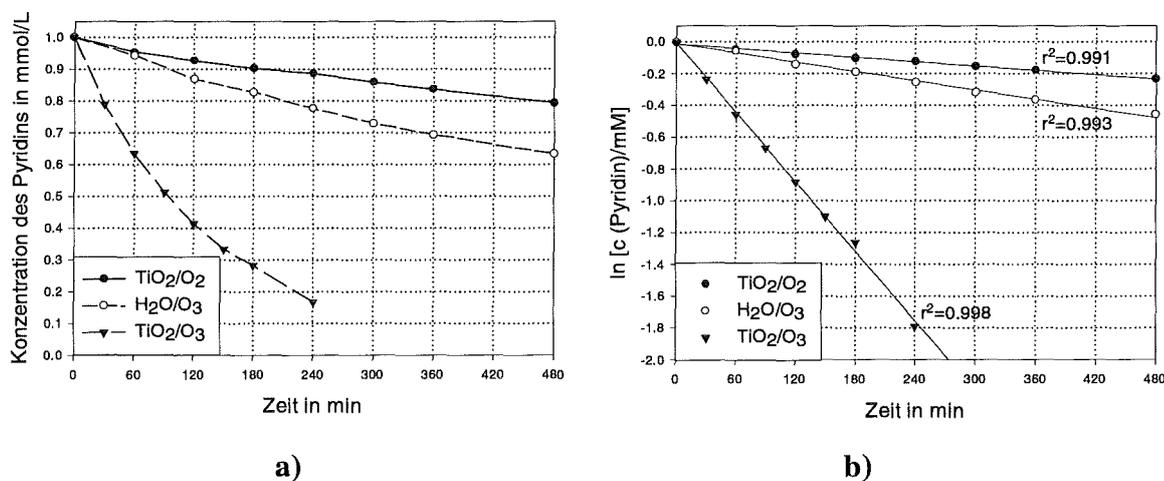


Abbildung 5-7: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Oxidation des Pyridins, Vergleich der verschiedenen Oxidationsprozesse: P25 0.5 g/L , pH 3, 400 mg/h Ozon, UV-A-Lampe, WG360, a) lineare, b) logarithmische Darstellung mit Korrelationskoeffizienten

Das Pyridin wurde viel langsamer oxidiert als die untersuchten aliphatischen Säuren. Selbst bei der photokatalytischen Ozonisierung waren 4 Stunden notwendig, um 80 % der Ausgangssubstanz zu oxidieren. Bei Pyridin war, anders als bei der Chloressigsäure, der Prozeß TiO_2/O_2 der langsamste. Die Ozonisierung in Lösung ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$) erfolgte mit einer ca. doppelt so hohen Abbauraten. Die Abbauraten beim TiO_2/O_3 -Prozeß übertraf wiederum bei weitem die Summe der anderen beiden Oxidationsverfahren, so daß auch beim Pyridin von einer photokatalytischen Ozonisierung gesprochen werden kann.

Die Konzentrations-Zeit-Verläufe waren nicht linear wie bei den Carbonsäuren. Es war nicht möglich, durch eine lineare Regression den Abbau zu beschreiben. Das zeigt sich insbesondere bei den beiden schnelleren Oxidationsprozessen, bei denen der Abbau weit fortgeschritten war. Dagegen ergab sich bei logarithmischer Auftragung eine Gerade. Dieser Befund wurde in mehreren Experimenten beim Prozeß TiO_2/O_3 und bei Variation der eingesetzten Substrat- und Ozonkonzentrationen bestätigt. Stets ergab sich ein exponentieller Abbau. Die Abbaugeschwindigkeit des Pyridins hängt damit von dessen Konzentration in der Lösung ab. Dies deutet darauf hin, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation beim Pyridin ein anderer ist als bei der Oxidation der Carbonsäuren. Möglicherweise ist die Adsorption des Pyridins an das Titandioxid so gering, daß sie den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bildet. Je geringer die Konzentration des Pyridins in der Lösung, umso (kinetisch gesehen) langsamer geschieht die Adsorption an die Titandioxid-Oberfläche bzw. umso (thermodynamisch gesehen) geringer ist die Pyridin-Konzentration an der Titandioxid-Oberfläche. Dies würde die Verlangsamung der Reaktion mit geringer werdender Pyridinkonzentration erklären.

Es wurden wiederum die Abbauraten, der Ozonverbrauch und die Photoneneffizienz berechnet (s. Tabelle 5-5). Die Zeitkonstanten wurden dabei aus der Konzentrationsabnahme bei Annahme einer Kinetik pseudo-erster Ordnung ermittelt. Multipliziert mit der Anfangskonzentration (1 mmol/L) errechnet sich daraus die anfängliche Abbauraten. Dies entspricht demnach der Abbauraten zum Zeitpunkt null. Die Fehler geben die Variation der Daten über mehrere gleiche Versuche wieder.

Tabelle 5-5: Abbauraten, mittlerer spezifischer Ozonverbrauch und Photoneneffizienz bei der Oxidation des Pyridins

	TiO_2/O_2	$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$	TiO_2/O_3
Zeitkonstante in 1/min	0.00047 ± 0.00002	0.0011 ± 0.0002	0.0075 ± 0.0008
Anfängliche Abbauraten in mmol/(L·min)	0.00047 ± 0.00002	0.0011 ± 0.0002	0.0075 ± 0.0008
Mittl. spez. Ozonverbrauch in mol O_3/mol Pyridin	—	41 ± 7	8.4 ± 0.9
Photonenfluß in mol/s	$(3.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(3.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(3.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$
Photoneneffizienz	0.0008 ± 0.0002	—	0.014 ± 0.002

Die Abbauraten der photokatalytischen Ozonisierung (TiO_2/O_3) kann wieder auf dreifache Weise verglichen werden mit den Kontrollexperimenten:

Vergleich von photokatalytischer Ozonisierung (TiO₂/O₃) mit der Ozonisierung ohne Photokatalysator (H₂O/O₃):

Die Abbaurate von TiO₂/O₃ ist 6 bis 8 mal höher (unter Beachtung des Fehlers der Abbaurate) als diejenige von H₂O/O₃ unter sonst gleichen Bedingungen (gleiche Ozondosis, in beiden Experimenten erfolgte eine Bestrahlung mit der UV-Lampe).

Dies bedeutet, daß allein der Zusatz des Photokatalysators P25 eine Beschleunigung des Abbaus um das 6-8 fache bewirkte.

Vergleich von photokatalytischer Ozonisierung (TiO₂/O₃) mit der photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff (TiO₂/O₂):

Die Abbaurate von TiO₂/O₃ ist 15 bis 18 mal höher als diejenige von TiO₂/O₂ unter sonst gleichen Bedingungen (gleicher Gasfluß, gleiche Menge P25, gleiche Bestrahlung).

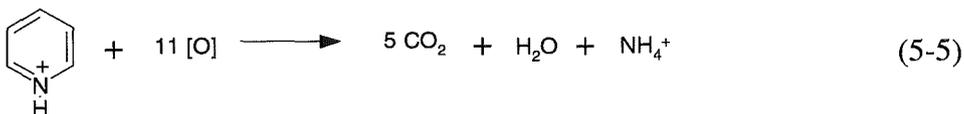
Dies bedeutet, daß die zusätzliche Verwendung von Ozon im Oxidationsgas gegenüber reinem Sauerstoff eine Beschleunigung des Abbaus um das 15-18 fache bewirkt.

Vergleich von photokatalytischer Ozonisierung (TiO₂/O₃) mit der Summe aus photokatalytischer Oxidation mit Sauerstoff (TiO₂/O₂) und Ozonisierung ohne Photokatalysator (H₂O/O₃):

Die Abbaurate von TiO₂/O₃ ist 4 bis 6 mal höher als die Summe der Abbauraten von TiO₂/O₂ und H₂O/O₃.

Dies bedeutet, daß selbst dann, wenn man annimmt, daß die beiden Prozesse TiO₂/O₂ und H₂O/O₃ innerhalb des Prozesses TiO₂/O₃ ungestört nebeneinander ablaufen, und damit in gleichem Maße zum Abbau des Pyridins beitragen wie in den Einzelexperimenten, die hohe Abbaurate von 0.0075 mmol/(L·min) nicht erklärt werden kann. Die Abbaurate des Prozesses TiO₂/O₃ beträgt immer noch das 4 bis 6 fache davon. Das heißt, daß das Ozon auch bei der Oxidation des Pyridins mit dem Titandioxid eine eigene Reaktion eingeht, damit liegt eine photokatalytische Ozonisierung vor.

Der spezifische Ozonverbrauch bei der photokatalytischen Ozonisierung des Pyridins ist höher als bei den Carbonsäuren. Geht man davon aus, daß der Stickstoff des Pyridiniumions zunächst zu Ammonium-Ionen umgesetzt wird, so ergibt sich bei vollständiger Mineralisierung des Pyridins ein Bedarf von 11 Sauerstoffatomen (Gleichung 5-5). Dies ist weit mehr als bei der Chloressigsäure. Insofern ist der höhere spezifische Ozonverbrauch verständlich.



Der ermittelte Ozonverbrauch liegt aber nicht bei 11, sondern bei lediglich 8 bis 9 mol O₃/mol Pyridin. Dies kann wiederum einerseits damit begründet werden, daß das Pyridin nicht vollständig mineralisiert wird, sondern organische Oxidationsprodukte entstehen, der Bedarf an Sauerstoffatomen deshalb geringer ist als aus der Reaktionsgleichung erwartet. Wahrscheinlicher ist es jedoch, daß der Sauerstoff an den Oxidationsreaktionen beteiligt ist, die nach der primären Oxidation des Pyridinmoleküls folgen und letztlich zum vollständigen Abbau führen. Dadurch ergibt sich ein geringerer Ozonbedarf.

Es wird erkennbar, daß die Photoneneffizienz bei der Ozonisierung des Pyridins im Vergleich zur Chloressigsäure nochmals um den Faktor 2 bis 3 zurückgeht. Eine geringere Photoneneffizienz ist auch hier aufgrund des hohen Bedarfs an oxidativ wirkenden Sauerstoffspezies plausibel. Das Pyridin besitzt 5 C-Atome im Gegensatz zu 2 C-Atomen bei der Chloressigsäure. Dies bedeutet, daß neben der Oxidation des Pyridinmoleküls beim weitergehenden Abbau weitere OH-Radikale bzw. photochemisch erzeugte Ladungen verbraucht werden. Diese werden aber durch Photonen erzeugt. Somit benötigt die Oxidation der Reaktionsmischung mehrere OH-Radikale pro Pyridinmolekül, damit sinkt die Photoneneffizienz.

5.4.2 Organische Oxidationsprodukte des Pyridins

Um die organischen Reaktionsprodukte zunächst als Summe zu erfassen, wurde neben dem Abbau der Ausgangssubstanz der DOC-Gehalt der Lösungen bestimmt. Exemplarisch ist dies am Konzentrations-Zeit-Verlauf der photokatalytischen Ozonisierung dargestellt (s. Abbildung 5-8a). Dabei wurde die DOC-Skala wiederum so skaliert, daß sie der Pyridinkonzentration entspricht. Abbildung 5-8b zeigt einen Vergleich des DOC-Abbaus bei den verschiedenen Oxidationsprozessen. Dabei wurde jeweils nach einer Reaktionszeit von 120 min der DOC-Gehalt, der sich aus der Pyridinkonzentration errechnet mit dem gemessenen DOC-Gehalt der Reaktionslösung verglichen. Daraus ergibt sich der Anteil des „erklärten DOC-Gehaltes“.

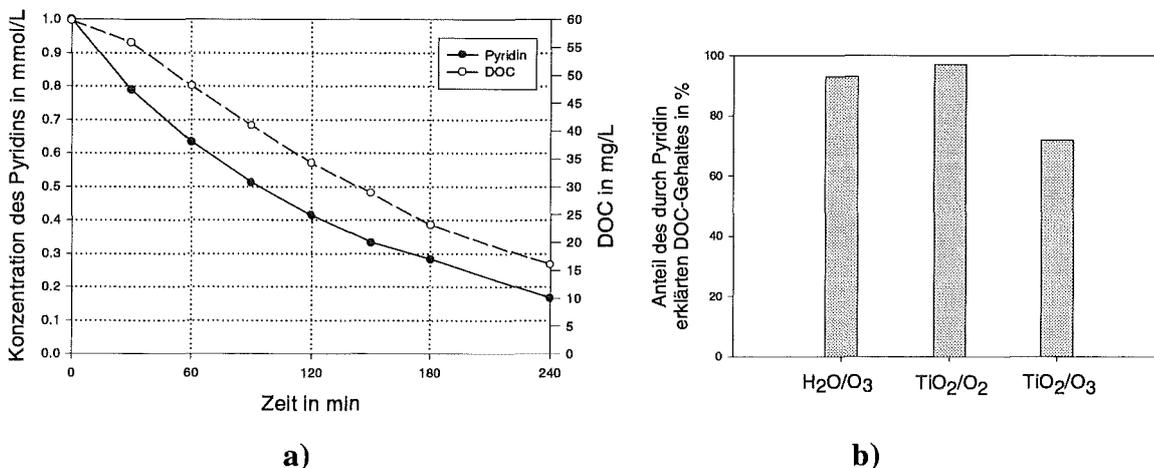


Abbildung 5-8: Vergleich von Pyridinkonzentration und DOC-Gehalt, a) Zeitlicher Verlauf bei der photokatalytischen Ozonisierung (TiO_2/O_3), b) Vergleich aller drei Oxidationsprozesse nach 120 min

Wie aus obenstehender Abbildung ersichtlich wird auch der DOC-Gehalt der Lösung bei der photokatalytischen Ozonisierung reduziert. Das bedeutet, es findet nicht nur ein Abbau des Ausgangsmoleküls, sondern auch eine Oxidation der primären Reaktionsprodukte bis zur vollständigen Oxidation zu Kohlendioxid statt. Es bleibt aber immer auch eine Lücke zwischen dem „erklärten“ und dem gemessenen DOC-Gehalt der Lösung. Daraus folgt, daß in der Lösung C-haltige Zwischenprodukte vorhanden sind. Beim Vergleich der drei Oxidationsprozesse nach einer bestimmten Reaktionszeit zeigt sich, daß diese Lücke unterschiedlich groß ist. Bei der Ozonisierung und der photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff wird nahezu der ge-

samte DOC-Gehalt der Lösung durch das noch vorhandene Pyridin gebildet. Bei der photokatalytischen Ozonisierung dagegen bestehen nahezu 40% des DOC-Gehaltes aus anderen organischen Verbindungen als Pyridin. Hier spiegelt sich auch die unterschiedliche Kinetik der Prozesse wider. Der Abbau des Pyridins ist bei der photokatalytischen Ozonisierung nach 120 min schon recht weit fortgeschritten, insofern findet sich in der Lösung ein hoher Anteil organischer Oxidationsprodukte.

Denkbare Produkte bei einer Oxidation des Pyridinmoleküls sind folgende Verbindungen:

- ◆ Hydroxypyridine, die bei der Addition von OH-Radikalen an das Pyridin gebildet werden,
- ◆ Pyridin-N-oxid, das Produkt der Reaktion von Pyridin mit Ozon in wäßriger Lösung [ANDREOZZI ET AL., 1991] und
- ◆ aliphatische Verbindungen wie Alkohole, Aldehyde, Amine, Amide und Carbonsäuren, die nach dem Aufbrechen des heterocyclischen Rings entstehen können.

Ein erster Hinweis auf aromatische Verbindungen geben im allgemeinen UV-Spektren. Hydroxypyridine besitzen in wäßriger Lösung ein Absorptionsmaximum um 300 nm mit molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten um 3000 L/(mol·cm). Das Pyridin-N-oxid besitzt sein Absorptionsmaximum bei 255 nm, wo auch das Pyridin selbst absorbiert. Allerdings ist der Extinktionskoeffizient des Pyridin-N-oxids mit 20000 L/(mol·cm) um ein Vielfaches höher als das des Pyridins (2800 L/(mol·cm)).

Es wurden deshalb UV-Spektren der Reaktionslösungen zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion aufgenommen (vgl. Abbildung 5-9). Dazu wurden die Reaktionslösungen vorab filtriert, um das Titandioxid abzutrennen.

Bei allen betrachteten Oxidationsprozessen nimmt das Absorptionsmaximum des Pyridinmoleküls bei 255 nm im Verlauf der Reaktion ab. Das zweite Maximum bei ca. 205 nm nimmt dabei zu. Bei den beiden Verfahren TiO_2/O_2 und $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ sind keine weiteren Veränderungen erkennbar. Dies liegt daran, daß der Abbau noch nicht weit fortgeschritten ist. Bei der photokatalytischen Ozonisierung ist ein schnellerer Abbau der 255 nm-Bande zu beobachten als bei den beiden anderen Prozessen. Gleichzeitig steigt die Absorption im kurzwelligen Bereich unterhalb von 225 nm an, und die Bandenfeinstruktur geht verloren. In keinem der Spektren ist eine Absorption mit größeren Wellenlängen als das Absorptionsmaximum des Pyridins zu sehen. Um 300 nm findet keine Absorption statt. Dies bedeutet, daß in den Reaktionslösungen keine Hydroxypyridine nachweisbar sind. Auch das Pyridin-N-oxid ist in keiner der Lösungen nachweisbar. Es müßte dadurch zu erkennen sein, daß die Absorption bei ca. 255 nm stark ansteigt. Dagegen fällt sie bei dieser Wellenlänge jedoch kontinuierlich und, wie vergleichende analytische Untersuchungen mit der HPLC-Chromatographie zeigen, in gleichem Maße wie das Pyridin abgebaut wird. Neben dem Pyridin konnten somit keine aromatischen organischen Verbindungen nachgewiesen werden. Das Ansteigen der Absorptionsbande bei ca. 205 nm, der Verlust der Bandenfeinstruktur und die Verschiebung der Absorptionsbande bis zu 220 nm deuten darauf hin, daß bei der Oxidationsreaktion aliphatische Produkte entstehen. Das würde bedeuten, daß es unmittelbar mit dem Abbau des Pyridins zu einem Aufbrechen des Ringsystems kommt.

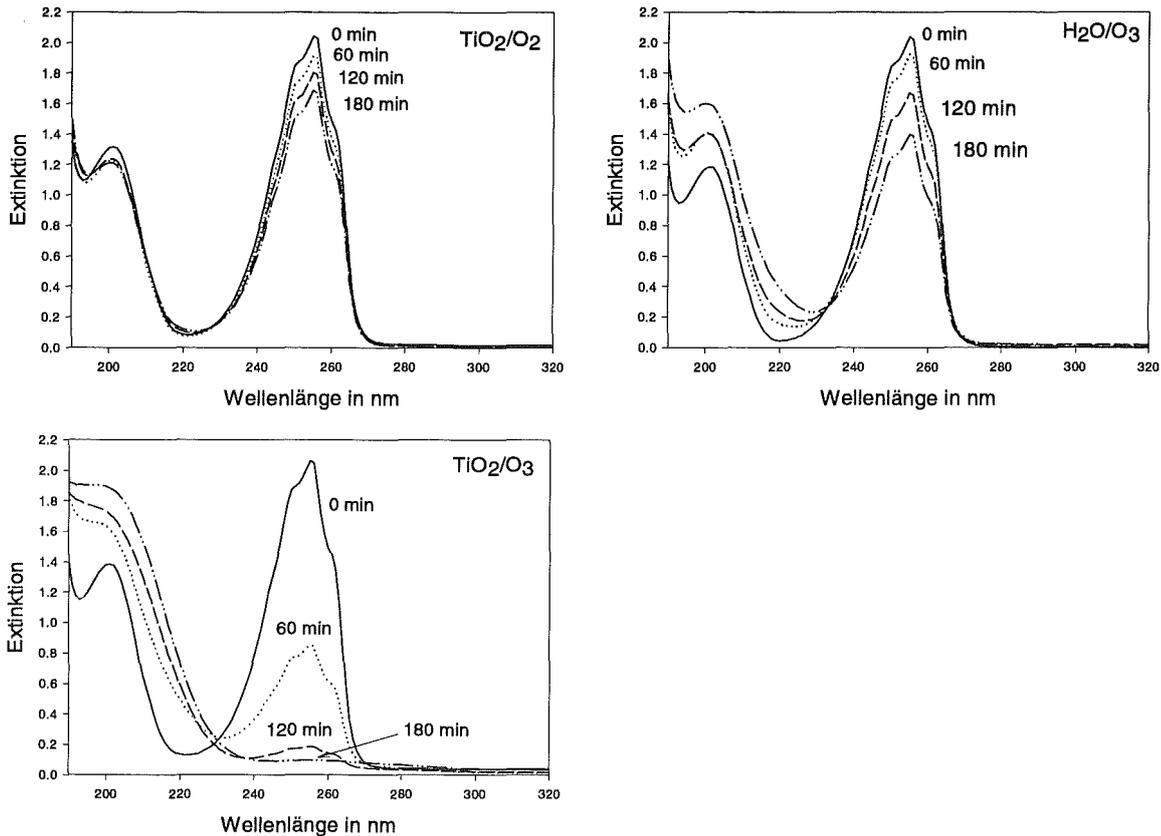


Abbildung 5-9: UV-Spektren der filtrierten Reaktionslösungen bei der Oxidation von Pyridin mit den drei Oxidationsprozessen, pH 3, ggf. 400 mg/h Ozon, UV-Lampe, kein Filter

Organische Oxidationsprodukte können auch mittels HPLC-Analyse nachgewiesen werden. Die Analysenbedingungen, die zur Bestimmung der Ausgangsverbindung Pyridin angewandt wurden, erfassen gleichzeitig auch die Hydroxypyridine und das Pyridin-N-oxid. Dabei beträgt die Nachweisgrenzen für hydroxylierte Pyridine ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L und für Pyridin-N-oxid $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Es konnte jedoch keines der Oxidationsprodukte nachgewiesen werden. Stets führte der Abbau des Pyridins lediglich zu einem Absinken des Pyridinsignals. Weitere Signale von Verbindungen, die oberhalb von 220 nm absorbieren, konnten nicht gefunden werden.

Aliphatische Oxidationsprodukte wurden mit Hilfe der HPLC-Chromatographie, unter Verwendung einer Ionenausschlußsäule (*BioRad HPX-87H*) und eines sauren Eluenten untersucht. In den Reaktionsmischungen konnten organischer Säuren in Konzentrationen bis zu 0.18 mmol/L nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 5-10). Dabei handelte es sich um Oxamidsäure ($\text{HOOC}-\text{CONH}_2$) und Oxalsäure ($\text{HOOC}-\text{COOH}$). Die anderen, schwächeren Signale konnten keinen gängigen organischen Säuren zugeordnet werden. Mit Hilfe eines weiteren analytischen Verfahrens, der Isotachophorese, konnten die Oxidationsprodukte Oxamidsäure und Oxalsäure bestätigt werden.

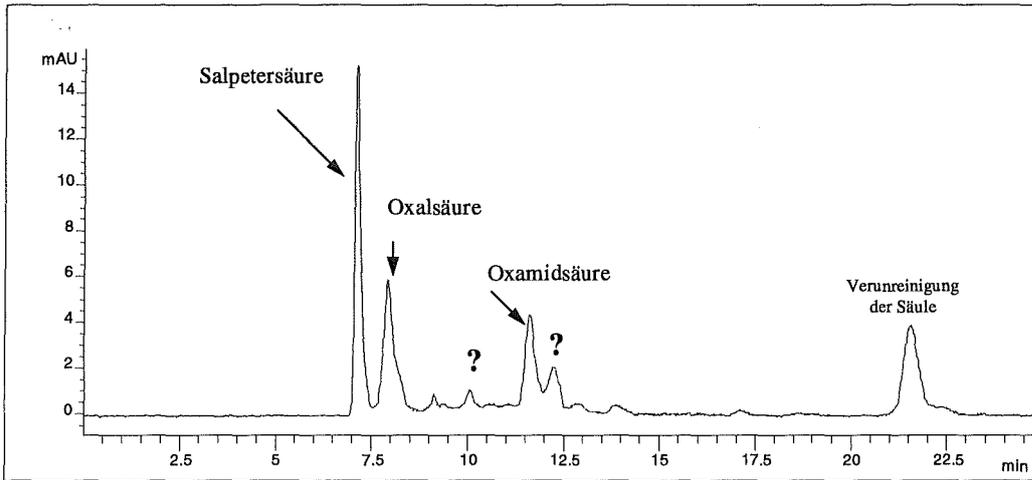


Abbildung 5-10: HPLC-Chromatogramm der photokatalytischen Ozonisierung des Pyridins nach 30 min. Säule: BioRad HPX-87H, Eluent 0.005M H₂SO₄, Detektion bei 210 nm, Signalhöhe in milli-Extinktionseinheiten (mAU)

Weitere mögliche Oxidationsprodukte bei Ozonisierungsreaktionen, zum Beispiel als Folge der Spaltung von Doppelbindungen, sind Aldehyde. Es wurde, wie schon bei der photokatalytischen Oxidation der Chloressigsäure, durch eine Derivatisierungsreaktion versucht, Aldehyde nachzuweisen. Dazu wurden die Aldehyde mit einem Hydrazinderivat (2,4-Dinitrophenylhydrazin) umgesetzt. Mittels RP-C₁₈-HPLC können die gebildeten Hydrazone vieler aliphatischer und organischer Aldehyde getrennt und bei einer Absorptionswellenlänge von 360 nm mit einer Bestimmungsgrenze von $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L quantifiziert werden. Mit dieser Methode gelang es nicht, Aldehyde in den Reaktionsmischungen nachzuweisen.

Die Konzentrations-Zeit-Verläufe für alle organischen Komponenten sind beispielhaft am Prozeß TiO₂/O₃ in Abbildung 5-11 dargestellt.

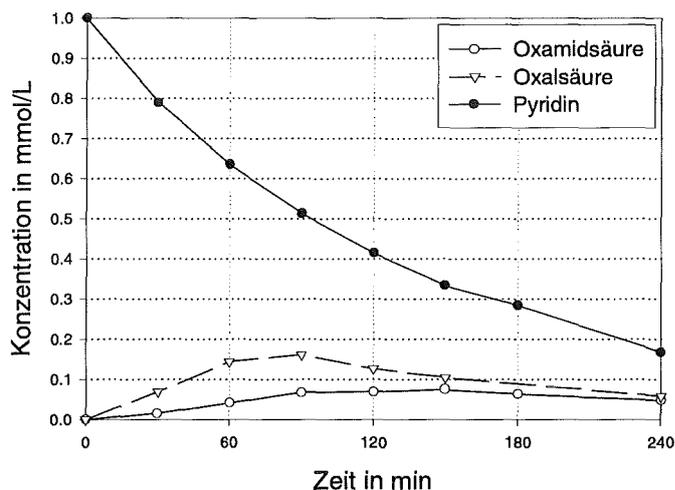


Abbildung 5-11: Zeitlicher Verlauf der Oxidationsprodukte bei der photokatalytischen Ozonisierung von Pyridin (TiO₂/O₃), 400 mg/h Ozon, UV-Lampe

Der DOC-Gehalt der Reaktionslösungen läßt sich durch die gefundenen gelösten Bestandteile Pyridin, Oxalsäure und Oxamidsäure zu durchschnittlich 85% erklären. Bedenkt man die Ge-

nauigkeit der Analyse, so wird klar, daß nur noch geringe Konzentrationen weiterer organischer Verbindungen in der Lösung vorhanden sind. Diese konnten mit den beschriebenen Methoden analytisch nicht erfaßt werden.

Adsorption von Oxidationsprodukten an das Titandioxid

Ein Grund, warum die Analyse von Oxidationsprodukten nur wenig Ergebnisse lieferte, kann in der Adsorption der organischen Verbindungen an das Titandioxid liegen. Bei den beiden Verfahren mit Photokatalysator könnten polare Oxidationsprodukte wie Carbonsäuren durch Adsorption aus der Lösung entfernt werden. Sie würden dann weder bei der Bestimmung des DOC-Gehaltes noch bei den anderen analytischen Methoden erfaßt, da der Feststoff zuvor immer abgetrennt wurde.

Es wurde deshalb versucht, absorbierte Oxidationsprodukte wieder vom Feststoff zu desorbieren und nachzuweisen. Dazu wurde das Titandioxid aus der photokatalytischen Ozonisierung des Pyridins abfiltriert, mit milliQ-Wasser gewaschen und anschließend bei pH 11 (NaOH) gerührt (s. auch kapitel 6.2). Die Desorptionslösung wurde mittels HPLC-Chromatographie auf Carbonsäuren untersucht. Wiederum wurden Oxalsäure und Oxamidsäure gefunden. Ihre relativen Anteile waren aber nur 0.1 % der Menge, die in der Reaktionslösung vorhanden war. Es kann also davon ausgegangen werden, daß eine Adsorption organischer Säuren keine große Rolle spielt.

Eine weitere Möglichkeit, abzuschätzen, in welchem Ausmaß eine Adsorption an das Titandioxid stattgefunden haben kann ist der Vergleich von DOC-Gehalt und Kohlendioxidgehalt im Abgas. Vergleicht man den „Sollwert“ an ausgetragenen Kohlendioxid, der sich aus der Differenz des anfänglichen zum aktuellen DOC-Wert rechnerisch ergibt mit dem gemessenen Kohlendioxid im Abgas, so beträgt dieses 88 % des theoretischen Wertes. Dies bedeutet, daß nahezu der gesamte eliminierte DOC auch im CO₂ wiedergefunden wird. Es ist daher auszuschließen, daß große Mengen organischer Oxidationsprodukte am Titandioxid adsorbiert wurden.

Eine Kohlenstoffbilanz ergab, daß DOC und CO₂ zusammen durchschnittlich 96 % des anfänglich vorhandenen Kohlenstoffs ausmachen. Bedenkt man dazu noch die analytischen Fehler der einzelnen Messungen so kann von einer vollständigen C-Bilanz gesprochen werden.

Abbaurate der primären Oxidationsprodukte im Verhältnis zur Abbaurate des Pyridins

Ein weiterer Grund, warum so wenige, vor allem keine aromatischen Oxidationsprodukte gefunden wurden, kann in der unterschiedlichen Abbaukinetik dieser Oxidationsprodukte im Vergleich zur Abbaukinetik der Ausgangsverbindung Pyridin liegen.

Die Messung des zeitlichen Verlaufs des DOC-Gehaltes im Vergleich zum Abbau des Pyridins zeigte, daß eine Oxidation bis zur Mineralisierung zum Kohlendioxid stattfindet. Wenn die primär gebildeten Oxidationsprodukte eine viel höhere Abbaurate in der Reaktionslösung besitzen als das Pyridin selbst, dann wäre ihre Konzentration in der Lösung nahezu null. Dies würde bedeuten, daß die Oxidation des Pyridinmoleküls der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation darstellt.

Um diese These zu prüfen wurden Lösungen der angenommenen Oxidationsprodukte des Pyridins (2-Hydroxypyridin, Pyridin-N-oxid, Oxamidsäure und Oxalsäure) hergestellt und diese

unter den gleichen Bedingungen wie das Pyridin photokatalytisch ozonisiert. Die Anfangskonzentration betrug dabei jeweils 1 mmol/L. Aus den zeitlichen Konzentrationsverläufen wurden die anfänglichen Abbauraten ermittelt (s. Tabelle 5-6).

Tabelle 5-6: Abbauraten von möglichen Oxidationsprodukten bei der photokatalytischen Ozonisierung (TiO₂/O₃) von Pyridin

	Pyridin (anfängl. Ab- baurate)	2-Hydroxy- pyridin	Pyridin-N- oxid	Oxamidsäure	Oxalsäure
Abbauraten in mmol/(L·min)	0.0075	0.048	0.011	0.022	0.034
Relation zu Pyridin	1	6.4	1.5	2.9	4.5

Die Versuche zeigten, daß das 2-Hydroxypyridin ca. 6 mal schneller abgebaut wird als das Pyridin. Die Oxamidsäure wird ca. 3 mal schneller abgebaut, die Oxalsäure ca. 5 mal schneller. Die Abbauraten des Pyridin-N-oxids unter den photokatalytischen Bedingungen liegt dagegen in der gleichen Größenordnung wie die des Pyridin selbst. Sie war mit 0.011 mmol/(L·min) nur rund eineinhalb mal so schnell wie die des Pyridins.

Damit läßt sich erklären, warum 2-Hydroxypyridin in der Lösung nicht nachgewiesen werden konnte. Es würde sehr schnell weiter oxidiert werden. Das Pyridin-N-oxid dagegen wird nicht viel schneller oxidiert. Es müßte in der Lösung nachweisbar sein.

5.4.3 Stickstoffbilanz der Oxidation von Pyridin

Der Stickstoff des Pyridins hat formal die Oxidationsstufe -3. Als N-haltiges Oxidationsprodukt wurde bereits die Oxamidsäure beschrieben. Im Amid liegt der Stickstoff noch in der Oxidationsstufe -3 vor. Weitere organische Stickstoffverbindungen können Amine und Hydroxylamine sein. Als anorganische Stickstoffspezies sind Ammonium und, in höheren Oxidationsstufen, Nitrit und Nitrat denkbar.

Zunächst wurden die anorganischen Stickstoffspezies bestimmt. Ammonium, Nitrit und Nitrat wurden mittels Ionenchromatographie (IC) bestimmt. Die Bestimmung wurde für die Reaktionslösungen aller drei Oxidationsprozesse zu verschiedenen Reaktionszeiten durchgeführt. Das Ergebnis läßt sich folgendermaßen zusammenfassen (s. Abbildung 5-12):

- ◆ Bei allen drei Oxidationsverfahren wurden mittels Ionenchromatographie nur Ammonium und Nitrat gefunden, Nitrit konnte in keiner der Lösungen nachgewiesen werden.
- ◆ Als organische N-Verbindungen wurden mittels HPLC-Chromatographie neben der Oxamidsäure keine weiteren N-haltigen Spezies nachgewiesen.
- ◆ Bei den Oxidationsprozessen mit Ozon (TiO₂/O₃ und H₂O/O₃) entstanden sowohl Ammonium als auch Nitrat. Bei der photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff (TiO₂/O₂) entstand nur Ammonium, kein Nitrat.
- ◆ Die analysierten Stickstoffverbindungen machen zusammen mit dem noch vorhandenen Pyridin jeweils etwa 90% des anfänglichen N-Inventars aus. Das bedeutet, andere organische oder anorganische N-Verbindungen waren nur noch in geringen Konzentrationen vorhan-

den. Es bedeutet jedoch auch, daß nicht alle Stickstoffverbindungen erfaßt wurden. Kleine Konzentrationen, vermutlich organischer N-Verbindungen mußten noch vorhanden sein.

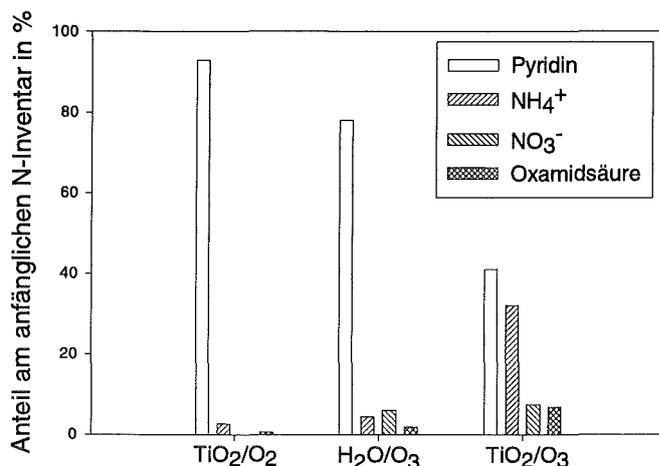


Abbildung 5-12: Anteil der verschiedenen N-Verbindungen bei der Oxidation von Pyridin mit den drei Prozessen TiO₂/O₂, H₂O/O₃ und TiO₂/O₃, bilanziert nach einer Reaktionszeit von je 120 min

Erstaunlich an den Ergebnissen ist die Oxidation zu Nitrat bei den Verfahren mit Ozon als Oxidationsmittel. Bei der Ozonisierung liegen über 50%, bei der photokatalytischen Ozonisierung ca. 19% des anorganisch gebundenen Stickstoffs als Nitrat vor. Eine Oxidation des Ammoniums zum Nitrat ist durch Ozon praktisch nicht möglich [HOIGNÉ, 1985]. Deshalb wurde untersucht, ob unter den photokatalytischen Bedingungen die Oxidation von N-Verbindungen zu Nitrat führen kann.

Die Oxamidsäure wurde als Oxidationsprodukt des Pyridins und damit als potentielles Zwischenprodukt der photokatalytischen Ozonisierung gefunden. Deshalb wurde die Weiteroxidation der Oxamidsäure anhand der photokatalytischen Ozonisierung einer Oxamidsäure-Lösung bei pH 3, unter den gleichen Bedingungen wie die photokatalytische Ozonisierung des Pyridins durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5-13 wiedergegeben.

Die Oxamidsäure wird zunächst zu gleichen Teilen zu Ammonium und Nitrat oxidiert. Im weiteren Verlauf der Reaktion steigt die Konzentration des Nitrats linear an, bis die Ausgangsverbindung vollständig abgebaut ist. Danach verlangsamt sich der Anstieg der Nitratkonzentration. Die Ammoniumkonzentration erreicht ein Maximum nach ca. 45 min und fällt dann langsam ab. Nach einer Reaktionszeit von 180 min sind 80% des N-Inventars in Nitrat und 15% in Ammonium gebunden.

Daraus ergibt sich, daß Nitrat sowohl direkt aus der photokatalytischen Oxidation der Oxamidsäure entstehen kann als auch, was die Kurvenverläufe oberhalb von 45 min zeigen, aus der Oxidation des Ammoniums.

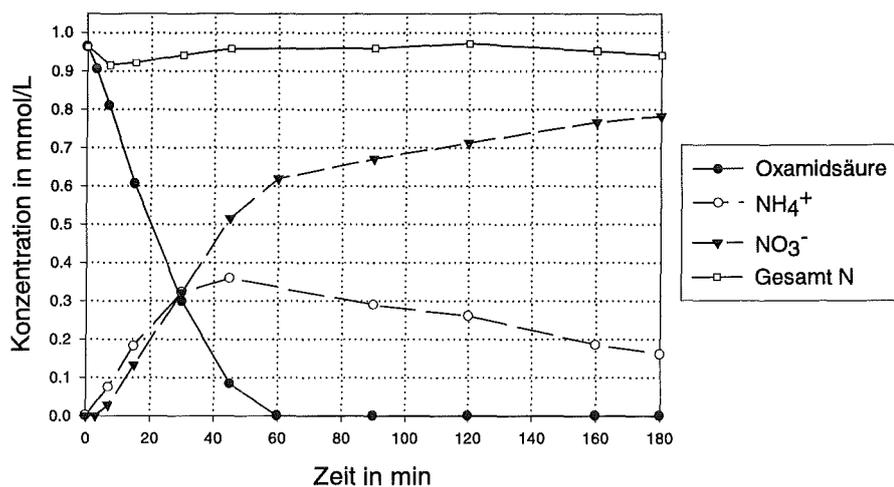


Abbildung 5-13: Kinetik und Produktbildung bei der photokatalytischen Ozonisierung der Oxamidsäure bei pH 3, 0.5 g/L P25, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe, WG360

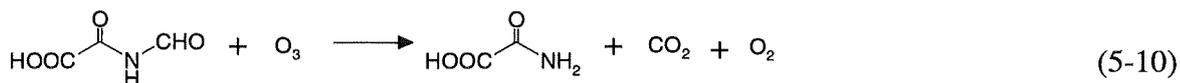
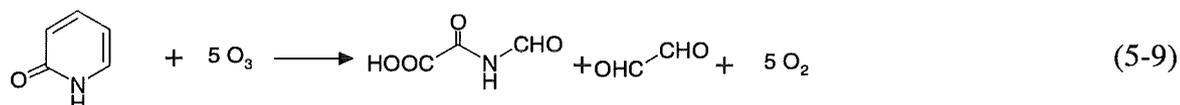
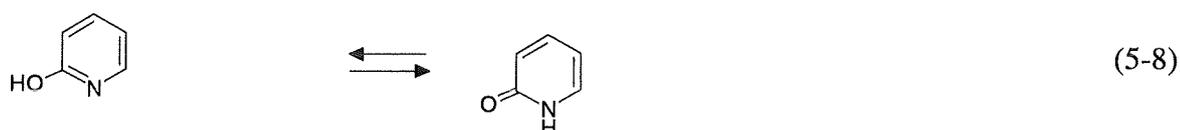
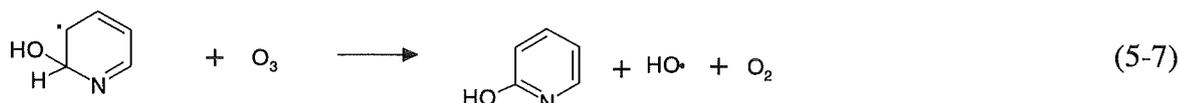
Es wird deshalb angenommen, daß gleiche Prozesse auch bei der photokatalytischen Oxidation des Pyridins stattfinden. Die Weiteroxidation N-organischer Zwischenprodukte führt zur Bildung von Nitrat. Daneben kann auch durch eine Oxidation des entstandenen Ammoniums Nitrat gebildet werden. Vermutlich sind die Besonderheiten der Oxidation an der TiO₂-Oberfläche für diese Nitratbildung verantwortlich. Die hohe Nitratbildung bei der Ozonisierung (H₂O/O₃) kann allerdings nicht erklärt werden.

5.4.4 Diskussion der photokatalytischen Ozonisierung des Pyridins

Über die photokatalytische Oxidation von Pyridin existieren nur zwei Arbeiten in der Literatur. MAILLARD-DUPUY ET AL. [1994] untersuchten die photokatalytische Oxidation von Pyridin bei pH 6 unter Sauerstoffatmosphäre (Photokatalysator 2.5 g/L P25). Sie ermittelten als Zwischenprodukt geringe Mengen an 2-Hydroxypyridin. Die Endprodukte der Oxidation waren Kohlendioxid, Formiat, Acetat und Ammonium. Bei sehr langen Bestrahlungszeiten bildete sich langsam aus dem Ammonium das Nitrat. Etliche Zwischenprodukte wurden mit Hilfe der GC-MS detektiert. Das Stickstoffatom lag dabei stets gebunden als Säureamid vor und war damit im ursprünglichen Oxidationszustand. So schlossen sie, daß Nitrat bei der photokatalytischen Oxidation über das Ammonium gebildet wird.

LOW, MCEVOY und MATTHEWS [1991] untersuchten die Bildung von Ammonium und Nitrat bei der photokatalytischen Oxidation von N-organischen Verbindungen, u.a. Pyridin bei neutralem pH-Wert. Das molare Verhältnis von Ammonium zu Nitrat lag am Anfang der Bestrahlung bei 30 und selbst nach langer Bestrahlungszeit noch bei 5. Die photokatalytische Oxidation von Ammoniumionen ergab im neutralen und vor allem im sauren pH-Bereich nur geringe Ausbeuten an Nitrat. Dennoch postulierten die Autoren, daß das Nitrat aus der photokatalytischen Oxidation des Ammoniums stamme. Es wurde ein Mechanismus zur Oxidation des Pyridins vorgeschlagen, wonach eine Ringöffnung durch die Addition eines OH-Radikals initiiert wird und zum Dialdehyd führt. Die Hydrolyse liefert Formamid, das durch weitere Hydrolyse zu Ammonium zerfällt.

ANDREOZZI ET AL. [1991] untersuchten die Oxidation von Pyridin mit Ozon, ohne Photokatalysator und Licht. Bei sauren pH-Werten oder mit Radikalfängern, also unter Bedingungen, bei denen aus dem Ozon keine Radikale gebildet werden, wurde ausschließlich Pyridin-N-oxid gebildet. Bei neutralen pH-Werten, also unter Bedingungen, bei denen aus Ozon OH-Radikale gebildet werden, fand eine Zerlegung des Ringsystems statt. Aus dem erhaltenen Produktspektrum schlossen sie auf folgenden Reaktionsweg:



Danach geschieht der primäre Angriff durch das OH-Radikal mit anschließender Oxidation durch das Ozon zum Hydroxypyridin (Gleichungen 5-6 bis 5-8). Dieses wird dann durch Ozon unter anderem zum Glyoxal und der N-Formyloxamidsäure oxidiert (Gleichung 5-9). Letztere wird schließlich weiter zur Oxamsäure und Kohlendioxid oxidiert (5-10).

In Bezug auf die eigenen Versuche sollen hier die geringe Bildung von Zwischenprodukten und die Bildung von Nitrat bei der photokatalytischen Ozonisierung diskutiert werden.

Außer der Oxalsäure und der Oxamsäure wurden bei der photokatalytischen Ozonisierung des Pyridins keine Zwischenprodukte gefunden. Das Pyridin-N-oxid kann als primäres Oxidationsprodukt aufgrund der Ergebnisse aus den UV-spektroskopischen Messungen ausgeschlossen werden. Das Hydroxypyridin, das von MAILLARD-DUPUY ET AL und von ANDREOZZI ET AL. als Zwischenprodukt bei der Reaktion mit OH-Radikalen vorgeschlagen wird, könnte auch bei der photokatalytischen Ozonisierung entstehen. Wie obige Versuche gezeigt haben, ist seine Weiterreaktion aber ca. 6 mal schneller als die des Pyridins selbst. Somit wird verständlich, warum es in den Reaktionslösungen nicht nachgewiesen wurde. Auch die beiden Carbonsäuren Oxamsäure und Oxalsäure werden unter den angewandten Bedingungen viel schneller abgebaut als das Pyridinmolekül selbst. Dies ist der Grund dafür, daß nur wenig Zwischenprodukte gefunden wurden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der photokatalytischen Ozonisierung des Pyridins ist die Oxidation des Ausgangsmoleküls. Alle weiteren Schritte bis zur vollständigen Oxidation laufen viel schneller ab, deshalb findet eine sofortige Mineralisierung des Pyridins statt. Die Entstehung von Oxamsäure und Oxalsäure als Oxidationsprodukte kann durch den von ANDREOZZI ET AL. ermittelten Reaktionsweg erklärt werden. Die Oxamsäure

entsteht aus der N-Formyloxamidsäure durch Oxidation, die Oxalsäure aus dem Glyoxal durch weitere Oxidation mit Ozon, die sehr schnell verläuft.

Der zweite Punkt ist die Bildung von Ammonium und Nitrat. Bei der photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff (TiO_2/O_2) entstand nur Ammonium, bzw. das Nitrat war nicht nachweisbar (s. Abbildung 5-12). Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von LOW ET AL., die schon bei neutralen pH-Werten Ammonium als weit überwiegende N-Spezies ermittelten. Bei der Photokatalyse mit Ozon entstand dagegen in erheblichem Umfang selbst bei sauren pH-Werten Nitrat. Wie die Untersuchungen der Oxamidsäure zeigten (s. Abbildung 5-13) findet unter den angewandten Bedingungen nicht nur eine Oxidation des Ammoniums zu Nitrat statt. Bei der Oxidation des Säureamids selbst entstehen schon direkt Ammonium und Nitrat zu gleichen Anteilen. Es wird deshalb angenommen, daß das Nitrat, das beim Abbau des Pyridins gefunden wurde, zum größten Teil aus der Weiteroxidation der Oxamidsäure und erst in zweiter Linie aus der Oxidation des Ammoniums stammt.

Zusammenfassend kann deshalb festgestellt werden, daß der von ANDREOZZI ET AL. für die Oxidation des Pyridins mit OH-Radikalen und Ozon vorgeschlagene Reaktionsweg auch für die photokatalytische Ozonisierung plausibel erscheint. Damit kann die Entstehung von Oxamidsäure und Oxalsäure erklärt werden. Mit den Versuchen zur Oxamidsäure wurde auch erklärt, warum Nitrat in erheblichem Umfang entstehen kann. Das Fehlen von weiteren Zwischenprodukten liegt in der schnellen Abbaukinetik vieler organischer Verbindungen unter photokatalytischen Ozonungsbedingungen.

Das gefundene Produktspektrum ist damit ein weiterer Hinweis dafür, daß radikalische Zerfallsprodukte des Ozons für den Licht-Effekt bei der photokatalytischen Ozonisierung verantwortlich sind.

5.5 Oxidation der Pyrrol-2-carbonsäure

Bei der Oxidation des Pyridins konnten die primären Oxidationsprodukte nicht identifiziert werden, da sie viel schneller oxidiert wurden als die Ausgangsverbindung. Dadurch konnten keine Unterschiede der drei Oxidationsprozesse TiO_2/O_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ und TiO_2/O_3 im Hinblick auf die Produktbildung festgestellt werden. Untersucht man jedoch die Oxidation einer organischen Verbindung, die schnell mit Ozon reagiert, deren Oxidationsprodukte aber langsamer weiter oxidiert werden, so müßten Unterschiede in der Produktbildung sichtbar werden. Dafür wurde die Pyrrol-2-carbonsäure als Modellsubstanz ausgewählt.

5.5.1 Ozonisierung ohne Photokatalysator

Zunächst wurde die Reaktion der Pyrrol-2-carbonsäure mit gelöstem Ozon ohne Photokatalysator untersucht. Dazu wurde eine Lösung von 1 mmol/L hergestellt. Der pH-Wert stellte sich auf pH 3.8-4.0 ein. Die angewandte Ozondosis betrug 240 mg/h. Damit ist sie geringer als bei den bisherigen Experimenten. Dies sollte die Ozonkonzentration im Reaktor herabsetzen und damit eine vollständige Oxidation verhindern. Die sonstigen Bedingungen entsprachen jenen bei der Ozonisierung des Pyridins.

Wie Abbildung 5-14 zeigt, wird die Pyrrol-2-carbonsäure innerhalb von 15 min vollständig abgebaut. Der DOC-Gehalt der Lösung dagegen wird selbst innerhalb von 3 Stunden nur um 50% reduziert. Dies bedeutet, daß etliche organische Oxidationsprodukte im Reaktionsgemisch vorhanden sein müssen.

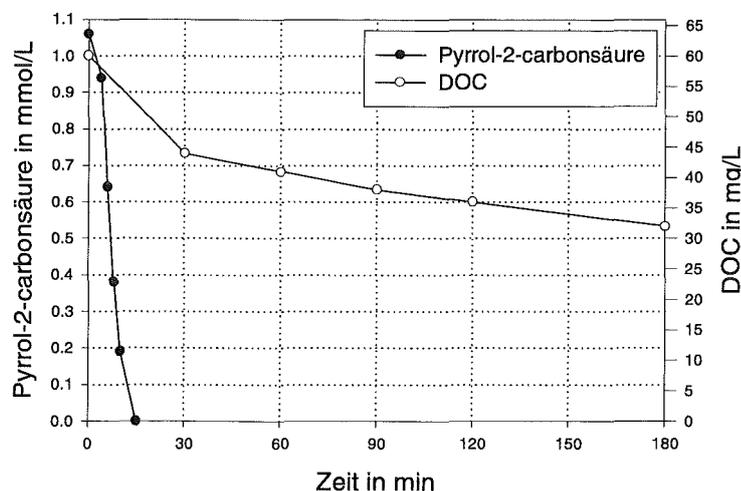


Abbildung 5-14: Ozonisierung der Pyrrol-2-carbonsäure bei pH 4. Zeitliche Verläufe der Konzentration der Ausgangssubstanz und des DOC-Gehaltes, 1 mmol/L Pyrrol-2-carbonsäure, 240 mg/h Ozon

Mit Hilfe der Isotachophorese und der Ionenchromatographie wurden die ionischen Oxidationsprodukte bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5-15 dargestellt.

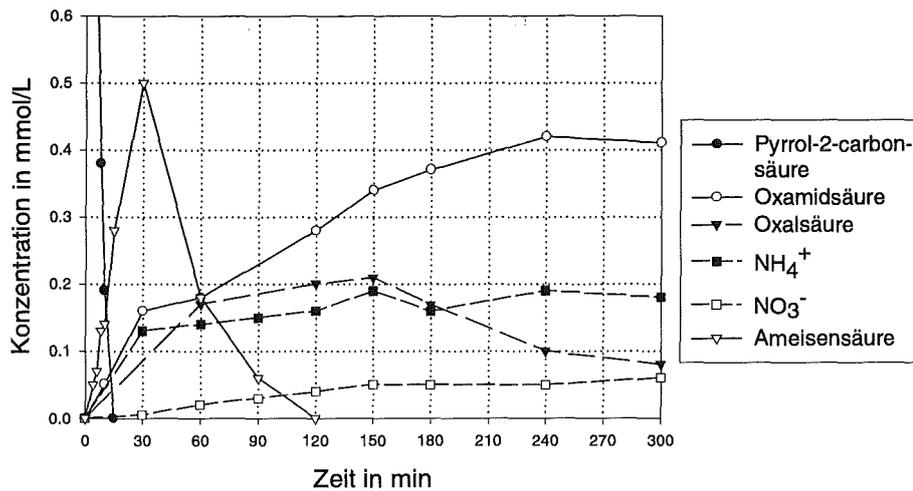


Abbildung 5-15: Produktspektrum bei der Ozonisierung der Pyrrol-2-carbonsäure bei pH 4, 1 mmol/L, 240mg/h Ozon

Als Abbauprodukte konnten Ameisensäure, Oxamidsäure, Oxalsäure, Ammonium und Nitrat nachgewiesen werden. Daneben fanden sich geringe Konzentrationen an Glyoxal. Die Konzentrationsverläufe der Ameisensäure und der Oxalsäure durchlaufen ein Maximum. Die Konzentrationen von Ammonium und Nitrat steigen kontinuierlich an. Mittels Isotachophorese konnte ein weiteres Zwischenprodukt gefunden, aber nicht identifiziert werden. Möglicherweise handelt es sich dabei um die N-Formyloxamidsäure, die von ANDREOZZI ET AL. [1991] bei der radikalischen Ozonisierung des Pyridins als Zwischenprodukt analysiert wurde (s. Gleichung 5-9). In den Reaktionslösungen wurde außerdem die Bildung von Wasserstoffperoxid und von organischen Peroxiden verfolgt.

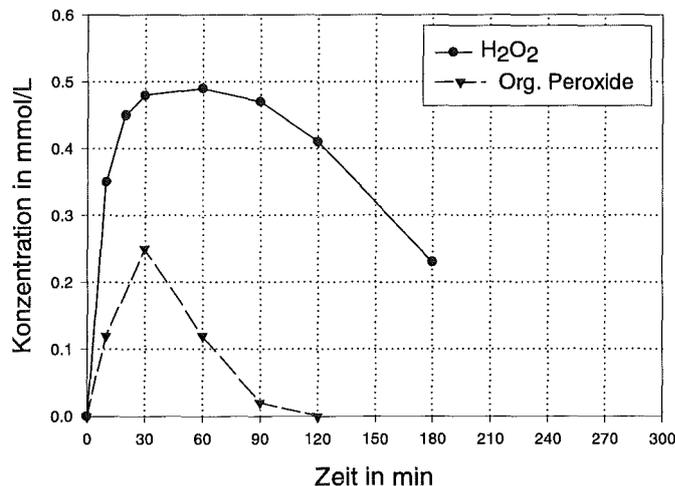


Abbildung 5-16: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Wasserstoffperoxid und organischen Peroxiden bei der Ozonisierung der Pyrrol-2-carbonsäure bei pH 4

Die Analyse des Wasserstoffperoxids wurde nach der Methode von EISENBERG [1943], die Analyse der organischen Peroxide nach der Methode von ETZEL [1993] durchgeführt. In den ersten 30 min der Reaktion wurden bis zu 0.5 mmol/L Wasserstoffperoxid und bis zu

0.25 mmol/L organische Peroxide nachgewiesen (s. Abbildung 5-16). Dies deutet auf die Spaltung von Doppelbindungen durch Ozon nach dem Criegee-Mechanismus hin. Dabei werden Peroxide gebildet, die sich über die Abspaltung von Wasserstoffperoxid stabilisieren. Versuche bei pH 1 ergaben, daß bis zu 1 mmol/L Peroxide entstehen können. Bei höheren pH-Werten sind die Peroxide nicht stabil, wodurch die Konzentrationspitze nicht erfaßt wird. Bei der Reaktion eines Moleküls Pyrrol-2-carbonsäure wird ungefähr ein Molekül Peroxide gebildet.

Unter Berücksichtigung der ermittelten Produkte und ihres zeitlichen Konzentrationsverlaufes soll folgender Reaktionsweg vorgeschlagen werden (s. Abbildung 5-17). Die nicht nachgewiesenen Verbindungen sind in Klammern gesetzt:

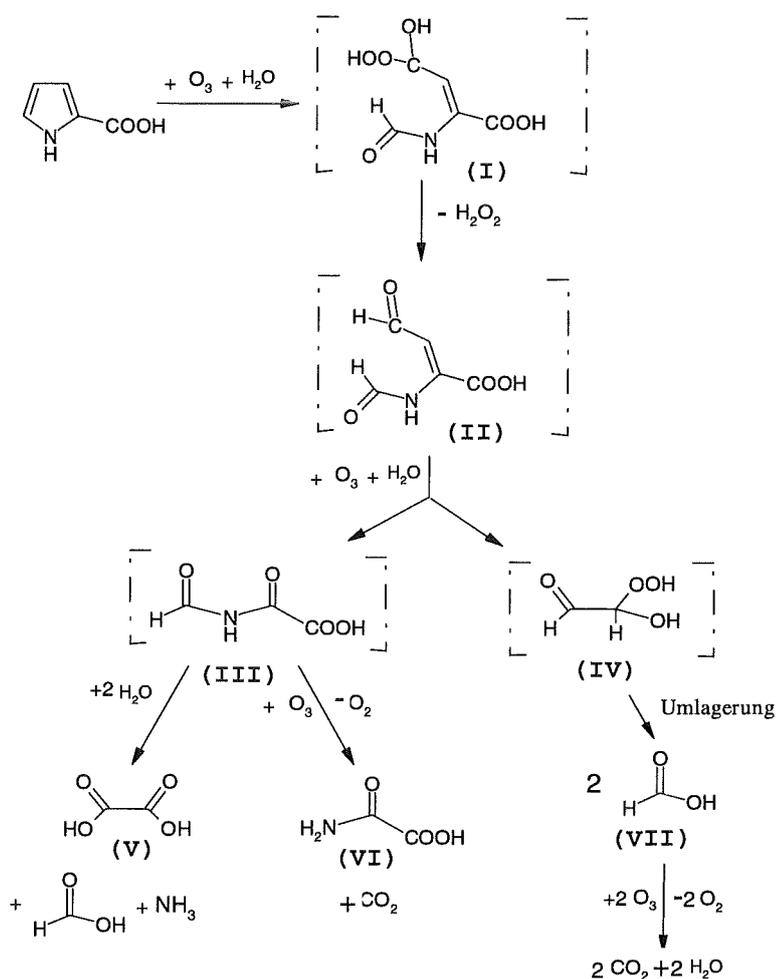


Abbildung 5-17: Vorschlag eines Reaktionsweges der Oxidation der Pyrrol-2-carbonsäure mit Ozon, die in Klammern gesetzte Verbindungen wurden nicht nachgewiesen

Nach diesem Reaktionsweg reagiert das Ozonmolekül zunächst mit der elektronenreicheren Doppelbindung des Pyrrolringes unter Anlagerung eines Wassermoleküls zum offenkettigen Hydroperoxid (I). Dieses spaltet H_2O_2 ab und reagiert damit zum Dialdehyd (II). Die folgende Spaltung der zweiten Doppelbindung durch ein weiteres Ozonmolekül führt zu der N-Formyloxamidsäure (III) und zum Hydroperoxid (IV). Das Hydroperoxid (IV) kann eine

Umlagerung eingehen [ETZEL, 1993] und bildet somit zwei Moleküle Ameisensäure. Diese wiederum werden durch Ozon zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Die N-Formyloxamidsäure (III) geht durch Oxidation über zur Oxamidsäure (VI) oder durch Hydrolyse zu Oxalsäure (V) und Ammonium.

Dieser vorgeschlagene Reaktionsweg erklärt die Bildung von 1 mmol/L Peroxide bei der Oxidation von 1 mmol/L Pyrrol-2-carbonsäure. Ebenso wird damit die Bildung der analysierten Produkte (Ameisensäure, Oxamidsäure, Ammonium, Nitrat und organische Peroxide) erklärt. Das gefundene Nitrat kann aus der Oxamidsäure (VI) durch Einwirkung von weiterem Ozon entstehen. Im weiteren Verlauf der Ozonisierung nimmt auch die Konzentration der Oxalsäure wieder ab. Das könnte daran liegen, daß sie von Wasserstoffperoxid und Ozon zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert wird.

Es bleibt jedoch festzuhalten, daß weitere Reaktionswege oder Zwischenprodukte vorhanden sein müssen, da bei einer Bilanzierung weder der eingesetzte Kohlenstoff- noch der Stickstoffgehalt zu 100% wieder gefunden werden.

5.5.2 Vergleich der Ozonisierung bei pH 4 und pH 7 und der photokatalytischen Ozonisierung

Bei der photokatalytischen Ozonisierung der Oxalsäure, der Chloressigsäure und des Pyridins bei sauren pH-Werten gab es Hinweise darauf, daß die Oxidation der organischen Verbindungen über die Bildung von OH-Radikalen abläuft. Diese Radikale, die aus dem Ozon entstehen, wirken unspezifisch und mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit. Deshalb könnten sie die schnellen Abbaureaktionen bis zur vollständigen Mineralisierung erklären. OH-Radikale entstehen auch beim Eigenzerfall des Ozons. Der Eigenzerfall steigt mit steigendem pH-Wert der Lösung. Diese Radikale werden für die steigende Reaktivität organischer Verbindungen mit dem Ozon bei steigendem pH-Wert verantwortlich gemacht [HOIGNÉ, 1977, BHAT UND GUROL, 1995].

Es sollte deshalb die Ozonisierung der Pyrrol-2-carbonsäure bei neutralem pH-Wert verglichen werden mit der photokatalytischen Ozonisierung bei pH 4. Ähnliche Produktspektren und ähnliche Abbauraten würden auf einen ähnlichen Oxidationsmechanismus hinweisen.

Die Pyrrol-2-carbonsäure wurde deshalb unter folgenden Oxidationsbedingungen untersucht:

H₂O/O₃:

Ozonisierung in wäßriger Lösung mit Bestrahlung beim sich einstellenden pH-Wert (pH 4). Die Ergebnisse wurden in Kapitel 5.5.1 beschrieben.

H₂O/O₃/pH7:

Ozonisierung in wäßriger Lösung mit Bestrahlung. Der pH-Wert wurde aber zu Beginn der Reaktion mit Natronlauge auf pH 7.0 eingestellt.

TiO₂/O₃:

Photokatalytische Ozonisierung der Pyrrol-2-carbonsäure beim sich einstellenden pH-Wert (pH 4) in einer Suspension von 0.5 g/L P25 und mit Bestrahlung durch die UV-Lampe.

Die Produktbildung unter den verschiedenen Prozessen soll im folgenden dargestellt und verglichen werden.

Der Abbau der Ausgangsverbindung erfolgte bei allen drei Prozessen gleichermaßen schnell. Nach jeweils 15 min war die Konzentration der Pyrrol-2-carbonsäure auf null gesunken (vgl. Abbildung 5-14). Dies steht im Einklang mit dem vorgeschlagenen Reaktionsweg (vgl. Abbildung 5-17), wonach die Reaktion mit gelöstem Ozon zum Abbau des Ringsystems führt. Unterschiede in den verschiedenen Prozessen sind erst bei den Oxidationsprodukten sichtbar.

5.5.2.1 Abbau des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

Vergleicht man den Abbau des gelösten organischen Kohlenstoffs der drei angewandten Oxidationsprozesse nach einer Reaktionszeit von 180 min (s. Abbildung 5-18) so wird deutlich, daß die Ozonisierung (H₂O/O₃) den geringsten Abbau verursacht.

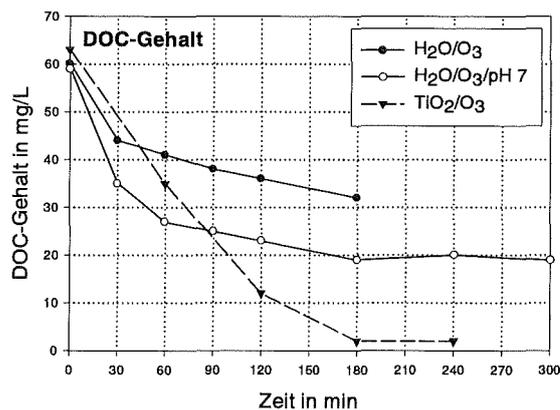


Abbildung 5-18: Vergleich des Abbaus des DOC-Gehaltes bei der Ozonisierung der Pyrrol-2-carbonsäure durch unterschiedliche Oxidationsprozesse

Die Ozonisierung bei pH 7 ergibt einen höheren Abbau des DOC-Gehaltes, den größten Abbau des DOC-Gehaltes ergibt sich jedoch durch den photokatalytischen Prozeß.

5.5.2.2 Bildung von Oxalsäure und Oxamidsäure

Bei allen drei angewandten Prozessen bilden sich Oxalsäure und Oxamidsäure (s. Abbildung 5-19).

Die Konzentration der Oxalsäure durchläuft während der Reaktion jeweils ein Maximum und sinkt wieder auf null ab. Unter allen drei Prozessen wird die Oxalsäure wieder oxidiert. Wie aus den Einzeluntersuchung der Oxalsäure erwartet (s. Kapitel 4.2 und 5.2) wird sie bei Prozeß TiO₂/O₃ am schnellsten gebildet und wieder abgebaut.

Die Konzentration der Oxamidsäure durchläuft nur bei der photokatalytischen Ozonisierung ein Maximum, wird also weiter oxidiert. Bei den beiden anderen Prozessen wird die gebildete Oxamidsäure innerhalb der betrachteten Reaktionszeit nicht wieder abgebaut. Die photokatalytische Ozonisierung hat hier also eine Sonderstellung. Die schnelle Weiteroxidation der ali-

phatischen Carbonsäuren ist ein Charakteristikum der photokatalytischen Ozonisierung, das sie von den anderen Oxidationsprozessen unterscheidet. Hieraus wird auch die schnelle Mineralisierung der Verbindungen verständlich.

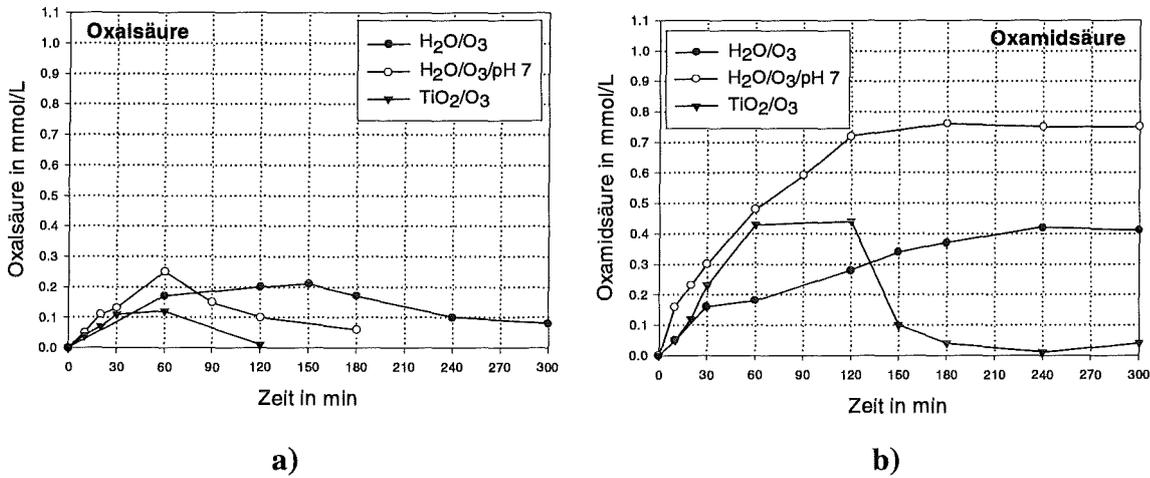


Abbildung 5-19: Vergleich der Bildung von Oxalsäure (a) und Oxamidsäure (b) bei der Oxidation der Pyrrol-2-carbonsäure

5.5.2.3 Bildung von Ammonium und Nitrat

Bei allen drei Prozessen entstehen sowohl Ammonium als auch Nitrat (s. Abbildung 5-20).

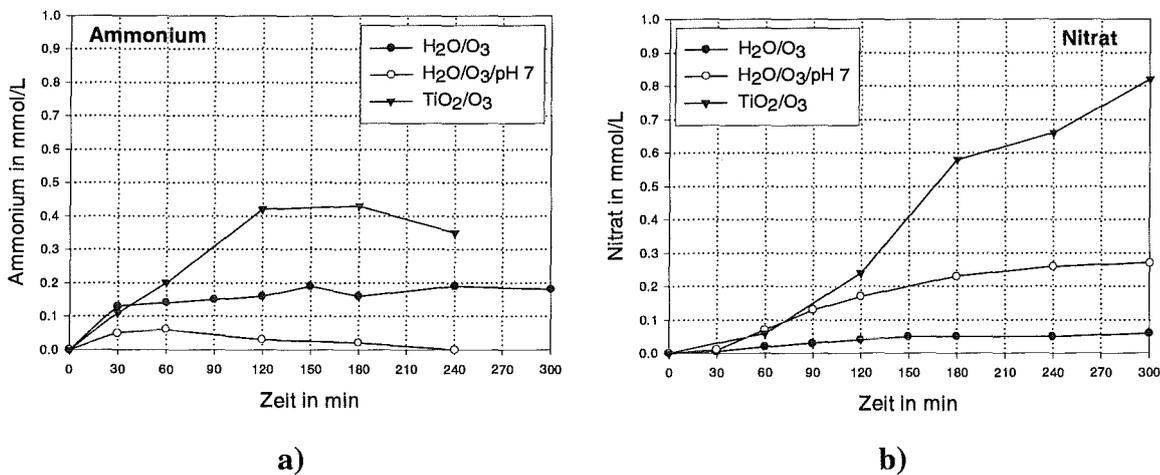


Abbildung 5-20: Vergleich der Bildung von Ammonium (a) und Nitrat (b) bei der Oxidation der Pyrrol-2-carbonsäure

Die Konzentration von Ammonium durchläuft bei der photokatalytischen Ozonisierung und bei der Ozonisierung bei pH 7 ein Maximum, Ammonium wird im Lauf der Reaktion also weiter oxidiert. Bei der Ozonisierung bei pH 4 ist dies nicht der Fall. Nitrat entsteht in großen Mengen bei der photokatalytischen Ozonisierung. Am Ende des Reaktionszeitraumes findet sich der Stickstoff nahezu quantitativ im Nitrat wieder. Dies steht im Einklang damit, daß die Oxamidsäure abgebaut wird. Dabei bildet sich Nitrat (s. Kapitel 5.4.3). Die Nitratbildung ist bei

der Ozonisierung bei pH 4 am geringsten. Eine Mittelstellung nimmt die Ozonisierung bei pH 7 ein.

Es fällt auf, daß die größte Umwandlung des Stickstoffs in anorganische Verbindungen beim photokatalytischen Prozeß stattfindet. Die Ozonisierung führt bei neutralem pH-Wert hauptsächlich zu Nitrat, bei saurem pH-Wert hauptsächlich zu Ammonium.

5.5.2.4 Bildung von Wasserstoffperoxid und organischen Peroxiden

Alle drei Oxidationsprozesse führen zu der Bildung von Wasserstoffperoxid und organischen Peroxiden (s. Abbildung 5-21). Dies wird aus dem Oxidationsmechanismus verständlich. Zunächst reagiert die Pyrrol-2-carbonsäure unter allen drei Prozessen mit dem gelösten Ozon und wird bei allen drei Prozessen innerhalb von ca. 15 min vollständig abgebaut. Bei diesem Abbau entstehen organische Peroxide und bei deren Zerfall Wasserstoffperoxid.

Die Maximalkonzentration der Peroxide ist beim Oxidationsprozeß H_2O/O_3 am größten, entsprechend der Stabilität der Peroxide bei sauren pH-Werten. Die geringsten Peroxidkonzentrationen werden bei der Ozonisierung bei pH 7 gemessen. Das liegt daran, daß bei neutralen pH-Werten das Peroxid anion in relevantem Umfang vorliegt (pK-Wert von H_2O_2 : 11.6). Dieses reagiert jedoch mit Ozon und wird dabei zerstört. Der photokatalytische Prozeß führt trotz viel schnellerem Abbau ebenfalls nur zu geringen Konzentrationen an Peroxiden. Dies liegt am photochemischen Abbau des Wasserstoffperoxids in TiO_2 -Suspensionen (s. Kapitel 7.2).

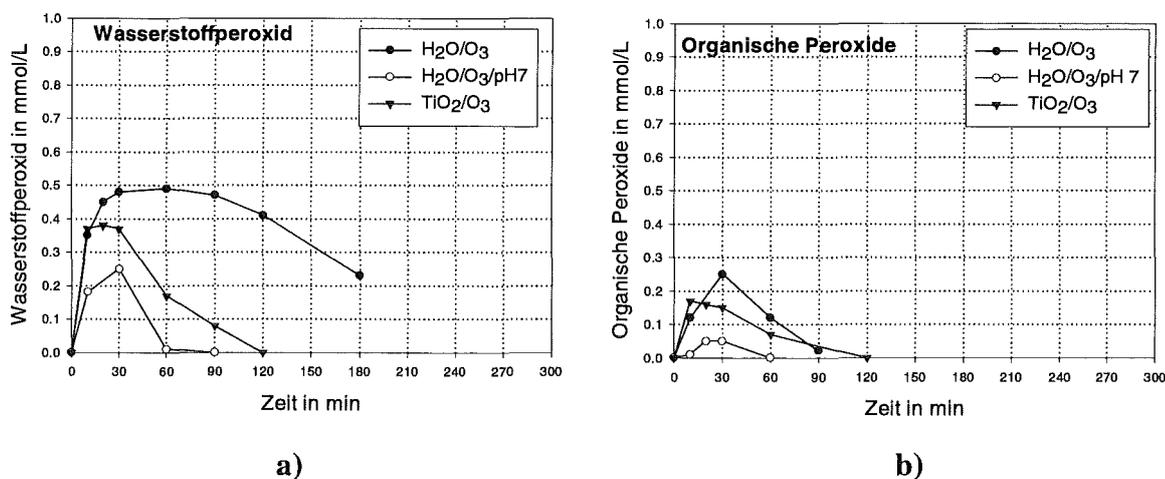


Abbildung 5-21: Vergleich der Bildung von Wasserstoffperoxid (a) und organischen Peroxiden (b) bei der Oxidation der Pyrrol-2-carbonsäure

5.5.2.5 Diskussion der Produktbildung

Der Hauptunterschied in der Produktbildung des photokatalytischen Prozesses im Vergleich zu den Ozonisierungsprozessen ohne Photokatalysator liegt in der Geschwindigkeit der Produktbildung und in der schnellen Reduktion des DOC-Gehaltes, d.h. der schnellen Mineralisierung. Die Photokatalyse bewirkt trotz des sauren pH-Wertes eine schnellere und weitergehende Oxidation der Pyrrol-2-carbonsäure als die Anwendung von Ozon allein. Die Abbauraten für den DOC-Gehalt nimmt in der Reihenfolge $H_2O/O_3 < H_2O/O_3/pH7 < TiO_2/O_3$ zu.

Gemeinsam sind allen Prozessen die Art der Oxidationsprodukte (Wasserstoffperoxid, Oxalsäure, Oxamidsäure, Nitrat, Ammonium). Bei der Oxidation der Pyrrol-2-carbonsäure durch

Zerfallsprodukte des Ozons ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3/\text{pH}7$) werden keine anderen Produkte gebildet als bei der Reaktion mit dem Ozonmolekül selbst ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$). Es ändern sich lediglich die Anteile der Oxidationsprodukte.

Die Bildung von Wasserstoffperoxid und organischen Peroxiden nimmt in der Reihenfolge $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3/\text{pH}7 < \text{TiO}_2/\text{O}_3 < \text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ zu. Dies läßt sich daraus erklären, daß bei pH 7 das Wasserstoffperoxid mit dem Ozon reagieren kann. Unter photokatalytischen Bedingungen wird das Wasserstoffperoxid ebenfalls abgebaut.

Der hauptsächliche Unterschied der photokatalytischen Ozonisierung zu den Ozonisierungen ohne Photokatalysator liegt in der Weiteroxidation der aliphatischen Carbonsäuren. Die Oxalsäure und die Oxamidsäure werden unter photokatalytischen Bedingungen weiter oxidiert, mit Ozon allein geschieht dies nur langsam. Da diese Carbonsäuren die letzten Zwischenprodukte vor der Mineralisierung der Verbindung darstellen, folgt aus der Weiteroxidation der Oxalsäure und der Oxamidsäure die beobachtete schnellere Mineralisierung der Pyrrol-2-carbonsäure zu Kohlendioxid und Nitrat unter dem Prozeß TiO_2/O_3 .

Bei den beiden Prozessen ohne Photokatalysator wird dagegen viel weniger Ammonium und Nitrat gebildet. Die Weiteroxidation der Oxamidsäure findet nicht statt. Der Hauptanteil des Stickstoffs verbleibt in organischen Verbindungen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Annahme, die photokatalytische Ozonisierung der Pyrrol-2-carbonsäure laufe analog der Ozonisierung bei neutralen pH-Werten ab, nicht aufrechterhalten werden kann. Zwar ist eine Beschleunigung der Abbaureaktionen gegenüber der Ozonisierung bei pH 4 sowohl durch die Photokatalyse als auch durch die Ozonisierung bei pH 7 festgestellt worden. Die Anteile der Oxidationsprodukte sind aber bei allen drei Prozessen unterschiedlich.

Deutliche Unterschiede zeigen sich bei der Weiteroxidation der Oxamidsäure und daraus folgend bei der Bildung von Ammonium und Nitrat. Durch die Photokatalyse werden die N-organischen Verbindungen praktisch quantitativ zu Nitrat oxidiert. Bei den Ozonisierungsreaktionen ohne Photokatalysator finden sich nur geringe Mengen an Nitrat. Der Stickstoff findet sich in Ammonium und Oxamidsäure wieder. Ein Charakteristikum der photokatalytischen Ozonisierung ist deshalb die Oxidation kurzkettiger aliphatischer Carbonsäuren, die zu anorganischen Endprodukten führt.

5.6 Oxidation der Cyanursäure

Cyanursäure ist biologisch nicht abbaubar. Sie stellt das endgültige Abbauprodukt von s-Triazinverbindungen dar, die als Pestizide Verwendung finden. Mit Hilfe der AOP-Prozesse kann die Cyanursäure nicht oxidiert werden. Bei der photokatalytischen Oxidation von s-Triazinverbindungen mit Sauerstoff und Titandioxid stellt sie ebenfalls das endgültige Oxidationsprodukt dar und wird nicht weiter abgebaut [PELIZZETTI, 1991].

Es wurde deshalb untersucht, ob die Kombination von Ozon, Titandioxid und UV-Licht in der Lage ist, diese Verbindung zu oxidieren. Die Untersuchungen wurden unter den standardmäßig angewandten Bedingungen (400 mg/h Ozon, 0.5 g/L P25, 1 mmol/L Cyanursäure, UV-Lampe mit WG360-Filter) durchgeführt. Die Bestimmung der Konzentration der Cyanursäure erfolgte mittels UV-Spektralphotometrie beim Absorptionsmaximum 213 nm in gepufferter Lösung. Es wurden Versuche sowohl bei pH 3, als auch bei höheren pH-Werten bis pH 10 durchgeführt. Abbildung 5-22 zeigt das Absorptionsspektrum der filtrierten Reaktionslösung bei der photokatalytischen Ozonisierung zu Beginn der Reaktion und nach einer Reaktionszeit von 180 bzw. 130 min. Innerhalb der analytischen Fehlergrenzen findet im betrachteten Zeitintervall weder bei pH 3 noch bei pH 10 ein Abbau statt.

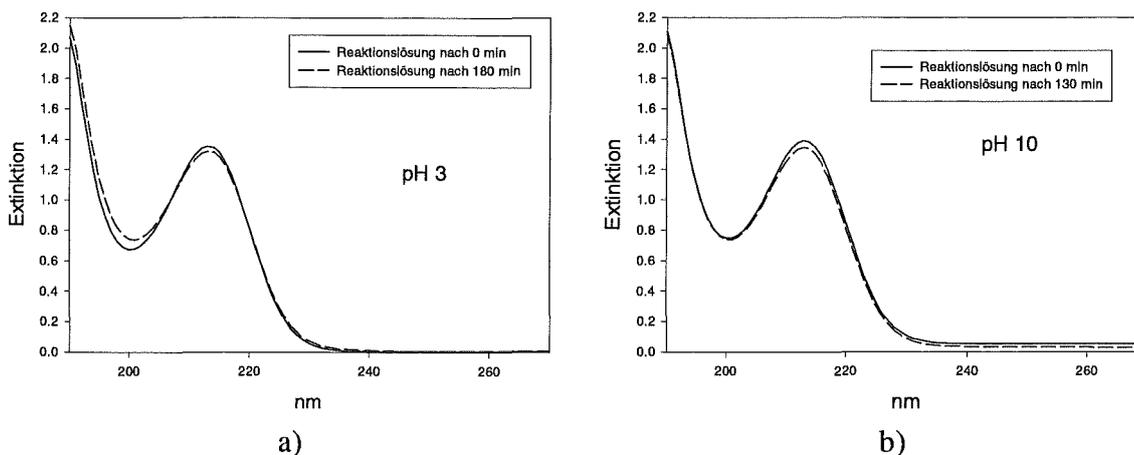


Abbildung 5-22: UV-Spektrum der filtrierten Reaktionslösung bei der photokatalytischen Ozonisierung der Cyanursäure bei pH 3 (a) und bei pH 10 (b)

Die Versuche mit Cyanursäure zeigten die Grenzen der photokatalytischen Ozonisierung auf. Organische Verbindungen, deren Struktur keine Angriffsstellen für oxidative Prozesse besitzen, werden auch mit der Kombination aus Ozon, Titandioxid und UV-Licht nicht oxidiert.

6 Einflußgrößen der photokatalytischen Ozonisierung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde anhand einiger Beispiele die photokatalytische Ozonisierung organischer Wasserinhaltsstoffe dargestellt. Es zeigte sich, daß die Oxidation mit Ozon eine eigenständige photokatalytische Reaktion darstellt, bei der eine Wechselwirkung des Ozons mit der Titandioxidoberfläche stattfindet. Diese führt zu oxidativen Abbauprozessen, die in der Summe schneller sind und mit einem geringeren Ozonverbrauch ablaufen als ohne photokatalytische Unterstützung. In diesem Kapitel sollen Einflußgrößen der photokatalytischen Ozonisierung untersucht werden. Da die Reaktionen in einem Dreiphasensystem (fester Photokatalysator, Lösung mit organischer Substanz, Ozongas) ablaufen, sind mehrere Einflußgrößen denkbar.

Es ist wichtig, daß die beteiligten Reaktanden am Reaktionsort zusammentreffen. Als Reaktanden gelten die Elektronen/Loch-Paare, die aus der Lichtabsorption des Titandioxids stammen, das Oxidationsmittel, das von den angeregten Valenzelektronen reduziert wird und das organische Substrat, das oxidiert wird. Als Reaktionsort wird im allgemeinen die Oberfläche oder die nahe Umgebung der Oberfläche des Titandioxids angesehen. Dies folgt aus der Kurzlebigkeit der primär gebildeten Radikale, die einem weiten Transport in die flüssige Phase entgegensteht.

Folgende Größen können einen Einfluß auf Geschwindigkeit und Ablauf der photokatalytischen Ozonisierung haben:

1. Photokatalysator

Modifikation, Korngröße, Menge pro Volumen, spezifische und absolute Oberfläche, suspendiert oder fixiert;

2. Strahlung

Intensität, Wellenlänge, geometrische Verteilung, Absorption und Streuung;

3. pH-Wert

Einfluß auf die Oberflächenladung des Titandioxids, auf das Protonengleichgewicht der organischen Substrate und Oxidationsprodukte und damit auf deren Adsorption und Reaktivität, Einfluß auf den Eigenzerfall des Ozons;

4. Konzentration des Substrates

Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsordnung und die Adsorption;

5. Konzentration des Oxidationsmittels

Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsordnung und die Adsorption;

6. Temperatur der Suspension

Einfluß auf Reaktionsgeschwindigkeiten und die Lage von Gleichgewichten.

Der Einfluß des Photokatalysators wurde bereits in Kapitel 3 behandelt. Hier soll es nur noch einmal um den Einfluß der zugesetzten Menge gehen. Die Strahlungsintensität der UV-Lampe konnte nur durch einen Graufilter abgeschwächt werden. Damit konnte sie mit der Intensität null, der vollen Lichtintensität und der abgeschwächten Intensität betrieben werden. Eine feinere Einstellung der Lampe war aufgrund der Konstruktion nicht möglich. In diesem Kapitel sollen hauptsächlich die Einflüsse der Konzentration des Oxidationsmittels, der Einfluß des pH-Wertes und der Einfluß der Temperatur dargestellt werden.

6.1 Einfluß des Feststoffgehalts auf die photokatalytische Ozonisierung

Bei der Verifizierung des photokatalytischen Effektes von Ozon wurde schon einmal der Einfluß des Feststoffgehalts angesprochen (s. Kapitel 2.6). Bei der Oxidation der Oxalsäure mit Halogenlampen und Rutil als Photokatalysator wurde eine unterproportionale Steigerung der Oxidationsrate mit steigendem Rutilgehalt festgestellt.

Anhand der Oxidation des Pyridins mit P25 als Photokatalysator wurde der Einfluß des Feststoffgehalts bei Anwendung der UV-Lampe untersucht. Die Abbaukurven wurden wiederum mit einer exponentiellen Funktion angenähert und die Zeitkonstanten ermittelt (s. Abbildung 6-1).

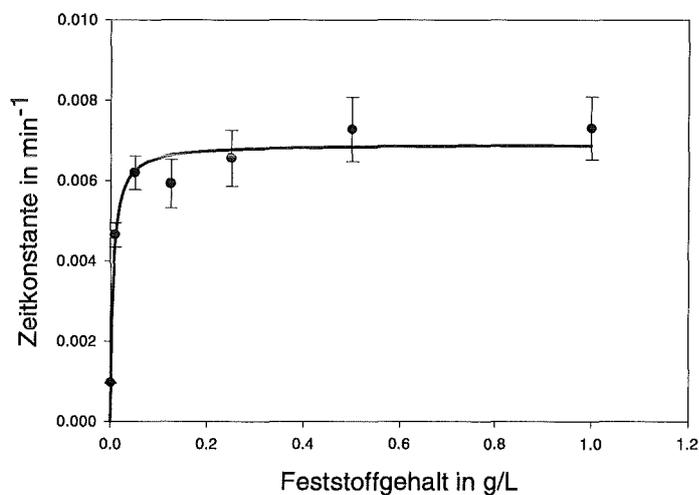


Abbildung 6-1: Abhängigkeit der Zeitkonstanten der photokatalytischen Ozonisierung von Pyridin vom Feststoffgehalt des P25

Zwischen 0 und 0.1 g/L Titandioxid steigt die Zeitkonstante stark an. Bis 0.5 g/L ist nur noch eine geringe Erhöhung der Zeitkonstanten zu beobachten. Es bildet sich ein Plateau ab ca. 0.5 g/L, ab dem die Zeitkonstante nicht mehr ansteigt. Das bedeutet, schon ca. 0.25 bis 0.5 g/L P25 genügen, um die maximale Abbaurate zu erreichen. Eine Steigerung der Photokatalysatormenge führte nicht zu einer weiteren Beschleunigung der Reaktion.

Der Grund dafür sind vermutlich Abschattungseffekte. Je höher der Feststoffgehalt der Suspension, desto höher die Streuung und Absorption des eingestrahnten UV-Lichts. Ab einem Feststoffgehalt von ca. 0.5 g/L ist die Eindringtiefe der UV-Strahlung kleiner als die Höhe der Suspension. Wird mehr Photokatalysator zugesetzt, so wird nur die Eindringtiefe und damit das bestrahlte Reaktorvolumen verringert, die gesamte bestrahlte Fläche bleibt jedoch identisch.

Dieses Ergebnis zeigt auch ein Problem für die praktische Anwendung eines solchen photokatalytischen Prozesses. Es muß eine optimale Bestrahlung des Photokatalysators gewährleistet sein. Liegt der Photokatalysator suspendiert vor, so sollte dessen Menge pro Volumen so eingestellt werden, daß das gesamte Reaktorvolumen bestrahlt wird. Dadurch wird vermieden, daß ein Teil der Lösung abgeschattet wird, darin keine photokatalytischen Reaktionen stattfinden und damit kein gleichmäßiger Abbau stattfindet. Für eine technische Anwendung der pho-

tokatalytischen Oxidation ist ein suspendierter Photokatalysator wegen des Problems der Abtrennung nach der Behandlung ungünstig. Besser wären fixierte Photokatalysatoren, an denen die kontaminierte Lösung entlang strömt. Dabei ist jedoch zu beachten, daß wegen der geringeren Gesamtoberfläche im Vergleich zur Suspension nur soviel UV-Licht eingestrahlt wird, wie auch absorbiert werden kann.

Aufgrund der Plateaubildung bei der Abbaurrate mit steigendem Feststoffgehalt wurde bei allen Experimenten ein Feststoffgehalt von 0.5 g/L P25 eingestellt. Damit war die maximale Ausnutzung des eingestrahlten Lichts gewährleistet, ohne unnötig viel Photokatalysator in die Lösung einzubringen.

6.2 Einfluß von Adsorption und pH-Wert auf die photokatalytische Ozonisierung

Nach der Theorie der photokatalytischen Reaktionen spielt die Adsorption der Reaktanden an der Photokatalysatoroberfläche eine wichtige Rolle. Man geht davon aus, daß nur adsorbierte Moleküle photokatalytische Reaktionen eingehen. Die Adsorption hängt von der Beschaffenheit der Oberfläche des Feststoffs und der Struktur des Adsorptivs ab. Der sogenannte Ladungsnullpunkt eines Feststoffs gibt an, bei welchem pH-Wert die Oberfläche in der Summe ungeladen ist, d. h. positive und negative Oberflächenladungen sich gerade ausgleichen. Für Titandioxid (Rutil und Anatas haben in etwa den gleichen Wert) wird ein pH_{PZC} (point of zero charge) zwischen 6.0 und 6.4 angegeben [AUGUSTYNSKI, 1988]. Das bedeutet, daß unter denen in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen (pH 3) die Oberfläche des Titandioxid überwiegend positiv geladen ist. Anionen können also über elektrostatische Wechselwirkungen gebunden werden, Kationen werden vermutlich weniger stark gebunden.

Um die Rolle der Adsorption der verwendeten Verbindungen bei der photokatalytischen Ozonisierung zu beleuchten, wurden Adsorptionsexperimente und Abbauxperimente unter verschiedenen pH-Bedingungen durchgeführt.

6.2.1 Adsorption der Carbonsäuren und des Pyridins an TiO_2

Bei den bisher beschriebenen Abbauxperimenten wurde immer zunächst eine Lösung der organischen Verbindung in Wasser hergestellt. Die Konzentration wurde dabei so eingestellt, daß sich anschließend im Reaktor eine Endkonzentration von 1 mmol/L ergab (s. Kapitel 2.4). Zu dieser Lösung wurde dann die Photokatalysator-Suspension dazugegeben, so daß die Suspension entstand, die anschließend bestrahlt wurde. Die Konzentration der Reaktionslösung zum Zeitpunkt null wurde erst kurz vor der Bestrahlung in der fertigen Suspension nach Filtration einer Probe bestimmt, nicht in der eingestellten Lösung. Dies bedeutet, daß die gemessene

Konzentration zum Zeitpunkt null kleiner als 1 mmol/L sein müßte, wenn eine Adsorption des organischen Substrates an den Photokatalysator stattfindet.

Beim Pyridin betrug die Substratkonzentration zum Zeitpunkt null jedoch den Wert von 1 mmol/L, bei der Chloressigsäure Werte zwischen 0.98 und 1.00 mmol/L. Dies bedeutet, daß keine oder nur eine geringe Adsorption der Substrate an das Titandioxid stattfindet. Bei diesen Messungen spielt auch die Analysengenauigkeit eine wichtige Rolle. Die Carbonsäuren wurden alle mittels Isotachophorese quantifiziert. Dabei ist die Konzentration auf ca. 2% genau bestimmbar. Das bedeutet, daß Konzentrationsunterschiede unter zwei Prozent nicht erfaßt wurden und deshalb auch die Adsorption von unter zwei Prozent nicht meßbar war. Die Quantifizierung des Pyridins geschah mit der HPLC-Chromatographie. Dabei war eine Genauigkeit von ca. ein Prozent möglich.

Die geringe Adsorption wird verständlich wenn man bedenkt, daß es sich bei allen verwendeten Substanzen um polare und gut wasserlösliche Verbindungen handelt.

Damit konnte keine Adsorption der untersuchten organischen Verbindungen unter den Feststoff/Substrat-Verhältnissen der photokatalytischen Reaktionen nachgewiesen werden. Um dennoch Vergleichswerte für die Adsorption der verschiedenen Substrate zu erhalten, wurden Adsorptionsversuche bei höherem Feststoffgehalt (bis 50 g/L) durchgeführt.

Dazu wurde eine Lösung des Substrates (1 mmol/L) in eine Braunglasflasche, welche die entsprechende Menge an Titandioxid enthielt, gegeben und auf dem Schütteltisch geschüttelt. Die Konzentration der Lösung vor Zugabe zum Titandioxid und die Konzentration der filtrierten Lösung nach 24-stündiger Adsorption wurden bestimmt. Die Differenz wurde in adsorbierte Menge pro Gramm Titandioxid umgerechnet. Braunglasflaschen wurden verwendet, um einen photokatalytischen Abbau der Substrate durch Oxidation zu vermeiden. Zusätzlich wurden die Schüttelversuche in einem lichtgeschützten Raum durchgeführt. Der pH-Wert der Lösungen wurde bei den Carbonsäuren beim sich einstellenden pH-Wert belassen. Es ergaben sich Werte um pH 3. Bei Pyridin und der Mesoxalsäure wurde ebenso wie bei den photokatalytischen Experimenten der pH-Wert auf pH 3.0 eingestellt. Die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente sind in Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2 dargestellt.

Tabelle 6-1: Adsorption an Rutil (50 g/L) in mmol/g, pK_S-Werte der Substrate, pH-Werte der Lösungen vor Adsorption

Rutil	Oxalsäure	Chloressigsäure	Mesoxalsäure	Ameisensäure	Pyridin
pK_S-Wert	1.04 und 3.82	2.68		3.55	5.18
Rutil in g/L	50	50	50	50	50
pH-Wert	3.20	3.19	2.92 (mit H ₂ SO ₄)	3.30	3.00 (mit H ₂ SO ₄)
c vor Adsorption in mmol/L	0.970	1.07	1.21	1.07	1.06
c nach Adsorption in mmol/L	0.726	0.84	1.01	0.915	1.06
Beladung in mmol/g	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$< 0.2 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 6-2: Adsorption an P25 (5 bis 50 g/L) bei pH 3, Beladung in mmol/g P25

P25	Oxalsäure	Chloressigsäure	Pyridin
pK_s-Wert	1.04 und 3.82	2.68	5.18
5 g/L P25	$70 \cdot 10^{-3}$	$41 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$
10 g/L P25	$56 \cdot 10^{-3}$	$33 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
50 g/L P25	$19 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-3}$	$< 0.2 \cdot 10^{-3}$

Um zu überprüfen, ob es sich bei der Konzentrationsabnahme um eine Adsorption handelt und nicht um einen Abbau, wurde modellhaft anhand der Oxalsäure und der Chloressigsäure eine Desorption der Carbonsäuren vom Titandioxid (P25) durchgeführt. Dazu wurden die Suspensionen nach der Adsorption zentrifugiert und die überstehende Lösung zur Messung der Substratkonzentration verwendet. Der Feststoff wurde mit einem kleineren Volumen Natronlauge (pH 11) versetzt und gerührt, um Desorption der Säureanionen zu ermöglichen. Anschließend wurden die Suspensionen wiederum zentrifugiert und die überstehende Lösung zur Bestimmung der desorbierten Menge herangezogen. Dieser Vorgang wurde nochmals wiederholt. Bei der Bilanz wurde noch das restliche Lösungsvolumen, das sich nach Abzentrifugieren und Dekantieren im Feststoff befindet, berücksichtigt. Es ergaben sich Wiederfindungsgrade von 100% (Meßwert 105 %) für die Oxalsäure und 95 % für die Chloressigsäure. Das bedeutet, die Konzentrationsabnahme in der Adsorptionslösung ist die Folge der Adsorption und nicht eines Abbaus.

Die Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit dem Rutil (Tabelle 6-1) zeigen, daß die Adsorption bei allen untersuchten Carbonsäuren in der gleichen Größenordnung von 3 bis 5 mmol/g liegt. Für Pyridin wurde keine Adsorption an das Rutil festgestellt. Es wurde deshalb die Bestimmungsgrenze für Konzentrationsunterschiede der HPLC-Bestimmung angegeben. Demzufolge kann die Adsorption des Pyridins höchstens 10% der Werte der Carbonsäuren betragen.

Die Adsorptionsversuche mit P25 (Tabelle 6-2) ergaben unter gleichen Bedingungen eine 3.5 mal größere Adsorption als beim Rutil. Das bedeutet, daß von den Carbonsäuren eine ca. 3.5 mal größere Menge an der Oberfläche gebunden wird. Es ist davon auszugehen, daß auch unter dem Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis der photokatalytischen Experimente (0.5 g/L) die Adsorption an das P25 höher ist als an das Rutil. Wiederum wurde die Oxalsäure etwas stärker, aber in der gleichen Größenordnung wie die Chloressigsäure adsorbiert. Auch an das P25 wurde das Pyridin ebenso wie an das Rutil nicht adsorbiert.

Die Adsorption der Oxalsäure und der Chloressigsäure wurde zusätzlich zu pH 3 noch bei pH 7 (eingestellt mit NaOH) bestimmt (s. Tabelle 6-3). Es zeigte sich, daß die Adsorption der Oxalsäure an das Rutil bei pH 7 nur noch 1/6 des Wertes bei pH 3 betrug, bei Chloressigsäure und Rutil ca. 1/5. Die Adsorption der Chloressigsäure an das P25 war bei pH 7 sogar um einen Faktor 24 geringer als bei pH 3 unter sonst gleichen Bedingungen.

Tabelle 6-3: Adsorption der Oxalsäure und Chloressigsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert

	Oxalsäure 50g/L Rutil	Chloressigsäure 50 g/L Rutil	Chloressigsäure 50 g/L P25
Beladung bei pH 3 in mmol/g	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-3}$
Beladung bei pH 7 in mmol/g	$0.74 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.66 \cdot 10^{-3}$

Die Ergebnisse der Adsorption der Carbonsäuren und des Pyridins an Rutil sind einsichtig, wenn man die pK_S -Werte der Verbindungen betrachtet. Oxalsäure als zweiprotonige Säure hat pK_S -Werte von 1.04 und 3.82. Sie liegt also beim betrachteten pH-Wert von 3.2 praktisch ausschließlich in einfach deprotonierter Form vor ($\text{HOOC}-\text{COO}^-$) und ist negativ geladen. Sie kann deshalb an die positive Oberfläche des Titandioxids adsorbiert werden. Die Chloressigsäure ($pK_S=2.68$) liegt bei pH 3.19 zu 75% in der deprotonierten Form vor. Ebenso die Mesoxalsäure, deren pK_S -Werte in der gleichen Größenordnung liegen dürften. Sie profitiert ebenso wie die Oxalsäure von den polaren Gruppen ($-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$), die eine zusätzliche Wechselwirkung mit der positivierten Oberfläche eingehen können. Die Ameisensäure hat einen höheren pK_S -Wert und liegt deshalb beim eingestellten pH-Wert nur noch zu 40 % in der deprotonierten Form vor. Deshalb ist auch die Adsorption etwas geringer als bei den anderen Carbonsäuren. Das Pyridin liegt bei pH 3 zu mehr als 99% in der protonierten Form vor. Es ist deshalb plausibel, das das Pyridiniumion nicht an die positive Oberfläche des Rutils adsorbiert wird.

Es bleibt festzuhalten, daß im allgemeinen die Säuren nur sehr wenig an das Rutil adsorbieren. Durch ihre polaren Eigenschaften sind sie sehr gut wasserlöslich und bleiben deshalb zum größten Teil in der Wasserphase. Im Vergleich der Carbonsäuren untereinander liegt die Adsorption bei allen untersuchten Substanzen in der gleichen Größenordnung. Lediglich die Ameisensäure wird wegen ihres höheren pK_S -Wertes weniger stark an das Rutil adsorbiert. Bei den Experimenten mit Rutil als Photokatalysator und den Halogenlampen als Strahlungsquelle (s. Kapitel 4) zeigten sich jedoch erhebliche Unterschiede in der photokatalytischen Reaktivität. Während die Oxalsäure sehr gut abgebaut wurde, war die Abbaurrate bei der Mesoxalsäure um den Faktor 10 kleiner und die Chloressigsäure wurde gar nicht abgebaut. Diese unterschiedliche Reaktivität kann, wie obige Versuche zeigen, nicht mit unterschiedlichem Adsorptionsverhalten der Stoffe begründet werden. Bei etwa gleichem Adsorptionsverhalten fanden sich große Unterschiede in der Reaktivität. Vermutlich ist die entscheidende Einflußgröße nicht die Adsorption. Andere Faktoren wie Redoxpotential oder Geschwindigkeit des Elektronentransfers bestimmen die Abbaurrate.

Die höhere Adsorption der organischen Substrate an das P25 im Vergleich zum Rutil erklärt die höhere Aktivität des P25 gegenüber dem Rutil bei der Oxidation der Oxalsäure (vgl. Kapitel 3.2.2). Wenn mehr Moleküle an die Oberfläche des Photokatalysators gebunden sind, dann ist der Umsatz pro Zeiteinheit höher. Die höhere Adsorption kann jedoch nicht dafür verantwortlich sein, daß die Chloressigsäure mit dem P25 abgebaut wurde, mit dem Rutil aber nicht. Die Adsorptionsversuche deuten eher darauf hin, daß die Oxidation der Oxalsäure nach einem

anderen Mechanismus abläuft als die Oxidation der Chloressigsäure und des Pyridins. Während der Mechanismus bei der Oxalsäure von der Adsorption des Substrats an die Oberfläche abhängt, scheint dies bei Chloressigsäure und Pyridin nicht der Fall zu sein. Das würde für einen Elektronentransfer-Mechanismus bei der Oxalsäure und einen OH-Radikal-Mechanismus bei Chloressigsäure und Pyridin sprechen.

Die Adsorptionsversuche bei pH 7 bestätigten die Annahme, daß mit steigendem pH-Wert aufgrund der Veränderung der Oberflächenladung die Adsorption von Carbonsäuren und deren Anionen abnimmt. Im weiteren sollte geprüft werden, welche Auswirkungen eine Änderung des pH-Wertes der Suspension auf die Abbauraten hat.

6.2.2 Abbauraten der Oxalsäure und der Chloressigsäure unter verschiedenen pH-Bedingungen

Um die Auswirkungen der Adsorption auf die Photokatalyse zu untersuchen, wurde der Einfluß des pH-Wertes auf die Abbaurate der photokatalytischen Ozonisierung untersucht. Beim Rutil und der Halogenlampe wurde die Oxidation der Oxalsäure als Modell ausgewählt, für die Oxidation mit der UV-Lampe und dem P25 wurde die Chloressigsäure als Modellverbindung ausgewählt. Bei Variation des pH-Wertes spielt aber nicht nur die veränderte Adsorption eine Rolle. Einen Einfluß hat auch die Reaktivität der Substrate mit dem Ozon. Mit steigendem pH-Wert laufen die Oxidationsreaktionen mit Ozon in Lösung schneller ab. Dies hängt damit zusammen, daß bei dissoziierenden Substanzen die Moleküle durch den Verlust des Protons elektronenreicher werden und so für den Angriff des elektrophilen Ozonmoleküls eher zur Verfügung stehen. Hinzu kommt noch, daß der Eigenzerfall des Ozons in Wasser mit steigendem pH-Wert zunimmt. Bei diesem Zerfall werden Radikale gebildet, die zur Oxidation der organischen Substrate beitragen können.

Bei den bisher beschriebenen Experimenten, die stets bei pH-Werten um 3 durchgeführt wurden, erfolgte keine Nachjustierung des pH-Wertes. Im Laufe der Oxidationsreaktionen sank der pH-Wert zunächst ab. Wegen des sauren Milieus bewegte sich diese Absenkung allerdings nur im Bereich von 0.1 bis 0.2 pH-Einheiten. Dies ist auf die Bildung saurer Verbindungen bei der Oxidation zurückzuführen. Bei der Oxidation der Chloressigsäure wird pro Molekül Chloressigsäure ein Molekül Salzsäure, die saurer reagiert als die Chloressigsäure selbst, gebildet. Beim Pyridin entstehen Oxalsäure und Oxamidsäure und das basische Pyridin verschwindet, was insgesamt zu einem sinkenden pH-Wert führt. So konnte anhand des pH-Wertes ungefähr der Fortschritt der Oxidationsreaktion bei Pyridin oder Chloressigsäure abgelesen werden. Bei der Oxalsäure stieg der pH-Wert dagegen an. Bei nahezu vollständigem Abbau stieg er von pH 3 zu Beginn auf pH 5 bis pH 6 am Ende an. Das steht im Einklang mit der direkten und vollständigen Oxidation zu Kohlendioxid. Dieses wird durch den Gasstrom aus der Lösung ausgetrieben, wodurch der pH-Wert ansteigt. Für die Untersuchungen bei konstantem pH-Wert und insbesondere im neutralen und basischen Bereich, wo sich der pH-Wert während der Oxidationsreaktion stark änderte, erfolgte eine ständige Justierung mit Natronlauge.

Anhand der Oxidation der Oxalsäure wurde die Oxidation mit Ozon und Titandioxid verglichen mit der Reaktion ohne Titandioxid. Da die Oxidation mit Sauerstoff zu keinem Abbau führte wurde sie nicht berücksichtigt. Die Anfangskonzentration der Oxalsäure betrug jeweils

5 mmol/L. Die Reaktionen wurden eine Stunde lang verfolgt. Dabei ergab sich eine lineare Abnahme der Konzentration der Oxalsäure. So wurden die Abbauraten durch eine lineare Regression der Konzentrationsverläufe ermittelt. Die ermittelten Werte sind in Abbildung 6-2 aufgetragen.

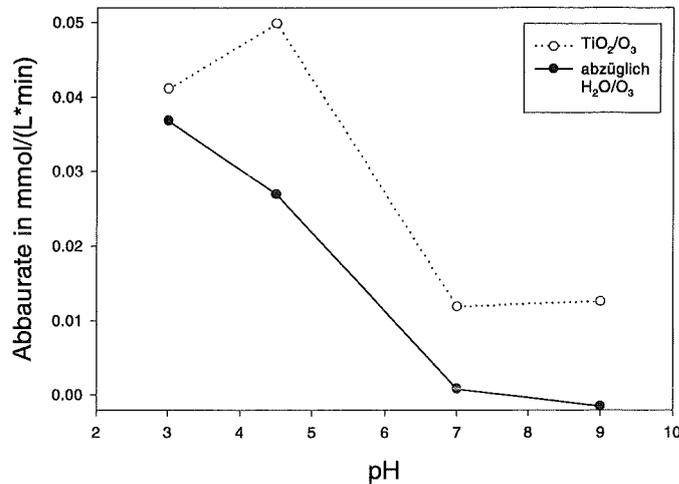


Abbildung 6-2: Abhängigkeit der photokatalytischen Ozonisierung der Oxalsäure vom pH-Wert. Gesamtabbauraten (TiO₂/O₃, obere Kurve) und abzüglich der Abbauraten der Ozonisierung H₂O/O₃ (untere Kurve)

Betrachtet man den Verlauf der Gesamtreaktion, so deutet sich ein Maximum bei einem pH-Wert von 4.5 an. Mit weiter steigendem pH-Wert nimmt die Abbaurrate stark ab. Zugleich nimmt die Oxidation der Oxalsäure durch das Ozon ohne Photokatalysator aber stark zu. Betrachtet man deshalb die Differenz, indem man die Abbauraten der Ozonisierung von denen der photokatalytischen Ozonisierung abzieht, so ergibt sich ein anderer Verlauf (untere Kurve). Danach sinkt die Oxidationsrate bei pH 7 auf null ab. Der Anteil der photokatalytischen Ozonisierung am Gesamtabbau fällt von ca. 90% bei pH 3 auf 0% bei pH 7 ab. Nur bei sauren pH-Werten ist der photokatalytische Effekt zu beobachten. Bei neutralen und basischen pH-Werten bringt der Zusatz des Photokatalysators keine Beschleunigung der Reaktion mit sich.

Die Versuche zur Oxidation der Chloressigsäure wurden ebenfalls unter den standardmäßigen Bedingungen durchgeführt. Es wurden lediglich zwei pH-Werte, pH 3.2 und pH 7.0±0.5 ausgewählt. Es sollte geprüft werden, ob die Tendenz der Oxalsäure sich auch hier zeigt und ob ein photokatalytischer Effekt bei pH 7 noch nachweisbar ist. Da die starke UV-Lampe angewandt wurde, die photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff also einen merklichen Beitrag besaß, mußten alle drei Prozesse miteinander verglichen werden. Das Ergebnis ist in Tabelle 6-4 dargestellt.

Die Abbaurrate der Ozonisierung (H₂O/O₃) unterscheidet sich bei pH 3 und pH 7 innerhalb der Fehlergrenzen nicht. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen von GILBERT [1991], die eine Oxidierbarkeit der Chloressigsäure durch Ozon erst bei pH-Werten größer als 7 ergaben. Die Oxidation der Chloressigsäure mit Ozon in Lösung ist mit ca. 0.001 mmol/(L·min) sehr langsam. Die Abbaurrate des photokatalytischen Prozesses mit Sauerstoff (TiO₂/O₂) nimmt bei

Übergang von pH 3 zu pH 7 auf ca. die Hälfte des Wertes ab. Auch die Abbaurate der photokatalytischen Ozonisierung (TiO_2/O_3) nimmt ab, jedoch nicht so stark.

Tabelle 6-4: Abbauraten der Oxidation von Chloressigsäure bei pH 3.2 und 7.0

	pH 3.2 mmol/(L·min)	pH 7 mmol/(L·min)
$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$	0.0009	0.0010
TiO_2/O_2	0.0049	0.0021
TiO_2/O_3	0.021	0.013

Vergleicht man die Oxidationsprozesse bei pH 3 und bei pH 7 untereinander, so stellt sich heraus, daß die photokatalytische Ozonisierung jeweils die höchste Abbaurate besitzt. Diese Abbaurate ist auch immer ca. viermal größer als die Summe der anderen beiden Prozesse. Dies bedeutet, daß der Licht-Effekt des Ozons auch bei pH 7 nachgewiesen wurde.

Die Ergebnisse zeigen, daß die photokatalytischen Oxidationsreaktionen vom pH-Wert abhängen. Sowohl bei der Oxalsäure als auch bei der Chloressigsäure begünstigen saure pH-Werte die Oberflächenreaktionen.

Bei der Oxalsäure nimmt mit steigendem pH-Wert der Anteil der Oberflächenreaktion bis auf nahezu null ab. Dies bedeutet, daß bei pH-Werten ab 7 hauptsächlich die Oxidation in der Lösung abläuft und die photokatalytische Reaktion am Titandioxid stark zurückgedrängt wird.

Bei der Chloressigsäure nehmen die Abbauraten zwar auch ab, aber auch bei pH 7 bleibt die Oberflächenreaktion des Ozons die hauptsächlich Reaktion bei der photokatalytischen Ozonisierung.

Für die Verlangsamung der Gesamtabbaurate mit steigendem pH-Wert gibt es zwei mögliche Erklärungen:

Erstens kann die Adsorption des Substrats an die Titandioxid-Oberfläche dafür verantwortlich sein. Wie gezeigt beträgt die Adsorption bei pH 7 noch ungefähr ein Fünftel der Adsorption bei pH 3.

Zweitens kann auch die Reaktion des Ozons mit dem Photokatalysator dafür verantwortlich sein. Bei der Oxalsäure ist die relative Reaktivität des Ozons mit der Oberfläche im Vergleich zur Reaktivität mit dem gelösten Substrat bestimmend für die relativen Anteile an der Gesamtabbaurate. Mit steigendem pH-Wert reagiert die Oxalsäure direkt in der Lösung, so daß der Oberflächenprozeß keine Rolle mehr spielt.

Bei der Chloressigsäure ist dies nicht so, da die Reaktivität des Chloressigsäuremoleküls mit gelöstem Ozon selbst bei pH 7 noch sehr klein ist. Dadurch ist der Oberflächenprozeß auch bei höherem pH-Wert relevant.

6.3 Einfluß der Ozonkonzentration auf die photokatalytische Ozonisierung

Da das Ozon an den photokatalytischen Reaktionen beteiligt ist, sollte seine Konzentration entscheidenden Einfluß auf den Verlauf des Abbaus der organischen Substrate besitzen. Zu unterscheiden ist dabei die Ozonkonzentration in der Gasphase und die Ozonkonzentration in der flüssigen Phase. Maßgeblich für die Reaktionen des Ozons ist die Konzentration in der flüssigen Phase. Diese wird über das Henrysche Gesetz von der Konzentration in der Gasphase bestimmt.

Für mehrere Ozonkonzentrationen im Zugas wurde die Sättigungskonzentration des gelösten Ozons in der Suspension (0.5 g/L P25, UV-Lampe, WG360, 20°C, Gasstrom 20 L/h, pH 3, ohne organisches Substrat) bestimmt. Die Meßmethode beruht auf der Entfärbung einer Lösung aus Indigotrisulfonat durch Ozon (s. Kapitel 10.1.14). Die Sättigungskonzentration im Reaktor war bereits nach ca. 20 Minuten erreicht. Abbildung 6-3 zeigt, daß ein linearer Zusammenhang zwischen Ozoneingangskonzentration und Sättigungskonzentration in Lösung besteht.

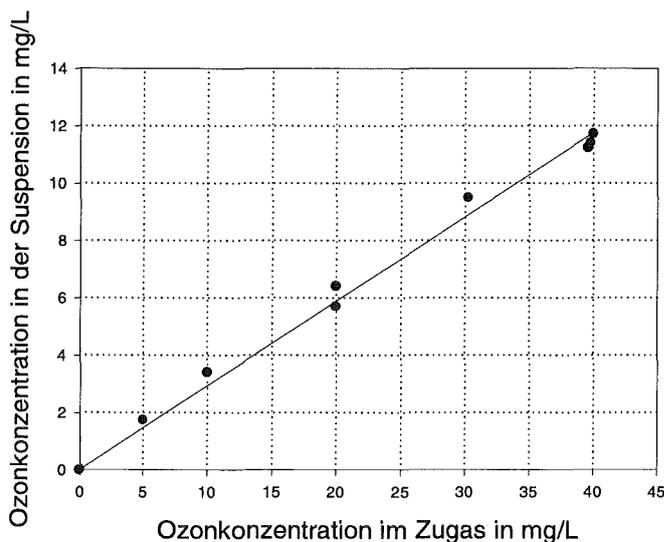


Abbildung 6-3: Ozonsättigungskonzentration in einer bestrahlten TiO₂-Suspension in Abhängigkeit von der Konzentration im Zugas, pH 3, 0.5 g/L P25, 20°C, UV-Lampe, WG360

Die Ozonsättigungskonzentration in der Lösung läßt sich durch folgende Geradengleichung beschreiben:

$$c_l = 0.294 \cdot c_g \quad (6-1)$$

mit c_l = Konzentration in der flüssigen Phase in mg/L
 c_g = Konzentration in der Gasphase in mg/L

Bei einer Ozonkonzentration von 20 mg/L in der Gasphase enthielt die Suspension 6.0 ± 0.5 mg/L oder 0.13 ± 0.01 mmol/L Ozon. Dieser Wert wurde jedoch nur für Suspensionen ohne weiteren Reaktanden erreicht. Während der photokatalytischen Ozonisierungen war die

Ozonkonzentration in der flüssigen Phase wegen der gleichzeitig ablaufenden Reaktionen geringer. Dabei stieg die Ozonkonzentration mit zunehmendem Abbau des organischen Substrates leicht an. In Abbildung 6-4 sind die Verläufe der Ozonkonzentrationen bei der photokatalytischen Ozonisierung der Chloressigsäure und des Pyridins dargestellt.

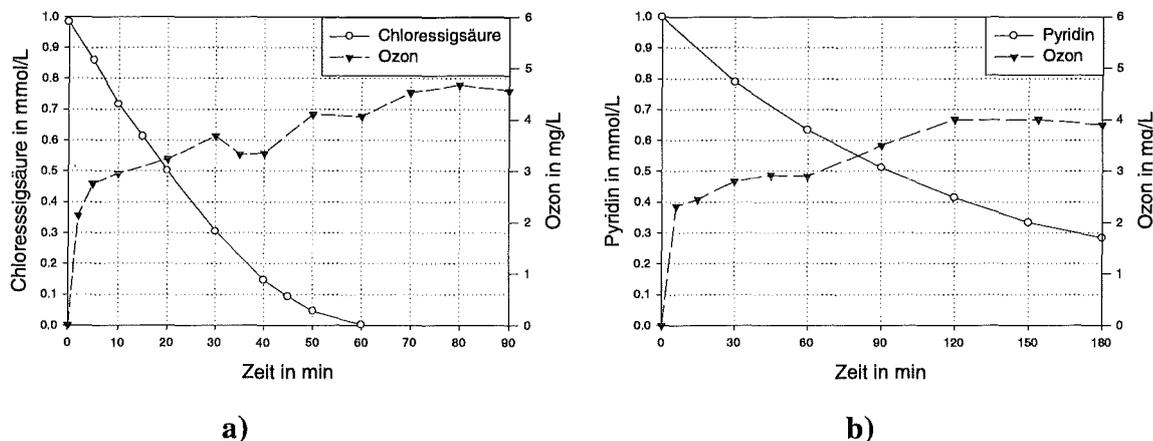


Abbildung 6-4: Verlauf der Ozonkonzentration in der flüssigen Phase bei der photokatalytischen Ozonisierung, a) der Chloressigsäure, b) des Pyridins, Bedingungen: 400 mg/h Ozon, pH 3, 20°C, UV-Lampe, WG360

Die Ozonkonzentration steigt unmittelbar zu Beginn auf 2.5 g/L an, bleibt dann aber nicht konstant, sondern steigt allmählich auf den Wert von 4 mg/L an. Dies bedeutet, daß die Konzentration des Reaktionspartners Ozon sich im Laufe der Reaktion ändert. Vor allem gegen Ende des Abbaus steigt die Ozonkonzentration merklich an.

Man kann dennoch davon ausgehen, daß die Ozonkonzentration in der Suspension auch bei einer ablaufenden chemischen Reaktion mit der angewandten Ozonkonzentration, also der Ozonkonzentration in der Gasphase, steigt. So wie die stationäre Konzentration in einer Substrat-freien Suspension proportional zur Ozonkonzentration in der Gasphase steigt (Gleichung 6-1), sollte auch die Ozonkonzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt eines Abbauexperimentes proportional zur Ozonkonzentration im überstehenden Gas steigen. Es sollte deshalb untersucht werden, welche Auswirkungen eine erhöhte Ozonkonzentration auf die Abbaurate besitzt.

Am Beispiel der photokatalytischen Ozonisierung des Pyridins wurde der Einfluß der Ozoneingangskonzentration auf die Abbaurate untersucht (Abbildung 6-5a). Alle Konzentrations-Zeit-Verläufe waren bei halblogarithmischer Auftragung linearisierbar. Die Zeitkonstanten der Reaktionen wurden deshalb als Steigung der Geraden ermittelt.

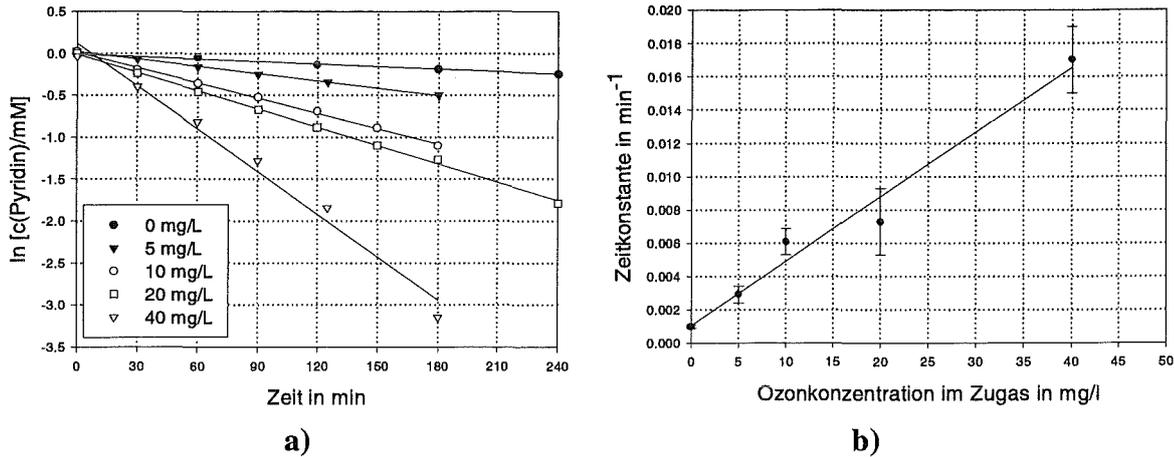


Abbildung 6-5: Abhängigkeit der Abbaurates des Pyridins von der Ozoneingangskonzentration bei der photokatalytischen Ozonisierung (TiO_2/O_3), 1 mM Pyridin, 0,5 g/L P25, UV-Lampe, WG360, a) Logarithmische Darstellung des Konzentrations-Zeit-Verlaufs, b) Zeitkonstante in Abhängigkeit der Ozoneingangskonzentration

Trägt man die so erhaltenen Zeitkonstanten gegen die Ozoneingangskonzentration im Zugas auf (s. Abbildung 6-5b), so ergibt sich in guter Näherung ein linearer Zusammenhang. Dies sagt aus, daß proportional zur Ozoneingangskonzentration in der Suspension die Abbaurates der photokatalytischen Ozonisierung steigt. Damit ist gezeigt, daß der Oberflächenprozeß von der Ozoneingangskonzentration beeinflusst wird, ein weiterer Hinweis darauf, daß Ozon direkt am Oberflächenprozeß beteiligt ist.

6.4 Einfluß der Temperatur auf die photokatalytische Ozonisierung

Der Einfluß der Temperatur wurde anhand der Photokatalytischen Ozonisierung der Chloressigsäure untersucht. Die Temperatur des Kühlwassers des Reaktormantels und der Suspension wurde auf 10°C, 20°C, 30°C und 40°C eingestellt. Messungen mit dem Thermometer vor und nach einem Versuch ergaben eine Erwärmung der Suspension von höchstens 1K. Die Konzentrations-Zeit-Verläufe unter den standardmäßigen Versuchsbedingungen sind in Abbildung 6-6a dargestellt. Es läßt sich erkennen, daß keine große Abhängigkeit des Abbaus von der Temperatur der Suspension besteht. Die Abbaurates wurden durch lineare Regression der Substratkonzentrationen der ersten 30 Minuten erhalten.

Nach ARRHENIUS läßt sich bei reaktionskontrollierten Umsetzungen die Aktivierungsenergie der Reaktion aus der Temperaturabhängigkeit berechnen nach:

$$k = A \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (6-2)$$

oder nach Logarithmierung:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (6-3)$$

Trägt man also $\ln k$ gegen $1/T$ auf, so kann aus der Steigung der daraus resultierenden Gerade die Aktivierungsenergie E_a berechnet werden.

Die photokatalytische Ozonierung der Chloressigsäure als Gesamtprozeß stellt natürlich nicht eine einzelne Reaktion dar. Dennoch kann ein bestimmter Schritt geschwindigkeitsbestimmend sein. Die Analyse nach Arrhenius würde dann die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts ergeben.

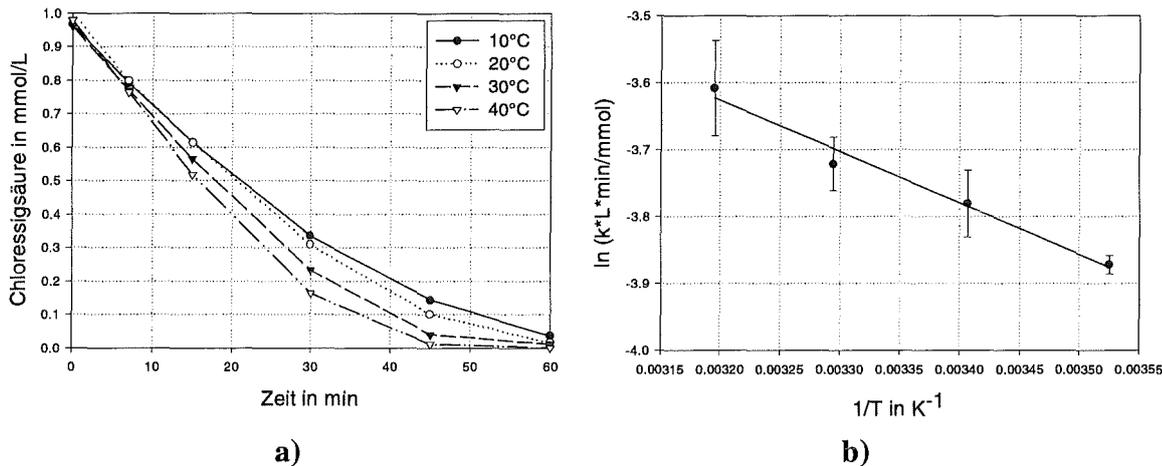


Abbildung 6-6: Temperaturabhängigkeit der photokatalytischen Ozonierung der Chloressigsäure, 0,5 g/L P25, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe, WG360, a) Konzentrations-Zeit-Verläufe, b) Arrhenius-Diagramm

Deshalb wurden die logarithmierten Abbauraten der Chloressigsäure gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Das Arrhenius-Diagramm (Abbildung 6-6b) läßt sich in erster Näherung durch eine Gerade beschreiben ($r^2 = 0,979$). Daraus errechnet sich eine Aktivierungsenergie von $6,4 \pm 0,9$ kJ/mol.

Der Wert für die Aktivierungsenergie ist sehr gering. Geringe Aktivierungsenergien sind typisch für photochemische Reaktionen mit anschließenden Radikalreaktionen, denn primäre photochemische Prozesse besitzen keine thermische Aktivierungsenergie (die Aktivierungsenergie wird durch die elektronische Anregung bei der Lichtabsorption zur Verfügung gestellt, von da an sind nur noch Reaktionswege möglich, bei denen die Energie mit der Reaktionskoordinate sinkt). Demnach sollten höchstens die Folgereaktionen temperaturabhängig sein. Entstehen jedoch Radikale, so sind auch hier die Aktivierungsenergien gering. Zum Beispiel benötigt die Rekombination von zwei Radikalen keine Aktivierungsenergie und ist deshalb auch nicht temperaturabhängig [BEYER UND WALTER, 1991].

Für eine praktische Anwendung der Photokatalyse mit Ozon bedeutet dies, daß eine Erhöhung der Temperatur der Suspension nur eine geringe Beschleunigung der Abbaurate mit sich bringt. Andererseits ist die photokatalytische Ozonierung der Chloressigsäure auch bei Lösungen von 10°C ohne große Verlust der Effektivität einsetzbar.

6.5 Zusammenfassung der Einflußgrößen der photokatalytischen Ozonisierung

Von den möglichen Einflußgrößen der photokatalytischen Ozonisierung wurden der Titandioxidgehalt, der pH-Wert, die Ozonkonzentration und die Temperatur untersucht.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ◆ Geringe Feststoffgehalte genügen, um die vollständige Absorption des eingestrahlten UV-Lichts zu erreichen. Oberhalb von 0.25 g/L P25 ergibt sich keine weitere Steigerung der Abbaurate mehr. Vermutlich sind Abschattungs- und Streuvorgänge dafür verantwortlich. Somit konnten die früheren qualitativen Ergebnisse bei der photokatalytischen Oxidation der Oxalsäure bestätigt werden.
- ◆ Unter den Versuchsbedingungen der photokatalytischen Experimente konnte keine Adsorption der organischen Substrate an das Titandioxid nachgewiesen werden. Erst bei 100facher Adsorbensmenge konnte eine signifikante Adsorption gemessen werden. Diese ist für alle untersuchten Carbonsäuren und Rutil als Titandioxid in etwa gleich. Dies bedeutet, daß die Adsorption die unterschiedlichen Reaktivitäten der Carbonsäuren nicht erklären kann. Auch die Adsorption am P 25 liegt für die Carbonsäuren in der gleichen Größenordnung, ist aber bei gleichem Adsorbens/Adsorptiv-Verhältnis etwa 3.5 mal größer als beim Rutil. Das Pyridin wird unter allen angewandten Bedingungen nicht an Titandioxid adsorbiert.
- ◆ Anhand der Oxalsäure und Chloressigsäure wurde gezeigt, daß die Abbaurate der photokatalytischen Ozonisierung der Carbonsäuren mit steigendem pH-Wert abnimmt. Bei Oxalsäure und der Anwendung der Halogenlampen geht sie auf null zurück, bei der Chloressigsäure auf circa die Hälfte. Die Adsorption der organischen Verbindungen wird zwar mit steigendem pH-Wert geringer, wie oben gezeigt ist sie aber nicht verantwortlich für die unterschiedliche Reaktivität der Substrate am Titandioxid. Vermutlich ist die unterschiedliche Reaktivität des Ozons bei höheren pH-Werten für die geringere Abbaurate verantwortlich. Bei neutralen pH-Werten steigt im allgemeinen die oxidative Wirkung des gelösten Ozons auf gelöste organische Verbindungen. Dies liegt daran, daß deprotonierbare Verbindungen mit steigendem pH-Wert stärker negativ geladen und somit besser von Ozon angreifbar werden. Das Ozon selbst zeigt auch bei neutralen pH-Werten schon einen merklichen Eigenzerfall. Der Eigenzerfall ist mit dem Auftreten radikalischer Spezies verbunden, die die aliphatischen Verbindungen oxidieren können. Steigt die Abbaurate in der Lösung, so wird der Oberflächenprozeß zurückgedrängt. Damit geht die Abbaurate der photokatalytischen Ozonisierung zurück. Die Oxalsäure wird bei pH 7 durch Ozon in Lösung gut abgebaut, deshalb ist ein Abbau durch den Oberflächenprozeß nicht mehr nachweisbar. Die Chloressigsäure dagegen wird auch bei pH 7 durch Ozon allein kaum abgebaut. Deshalb läßt sich auch bei pH 7 eine photokatalytische Ozonisierung nachweisen.
- ◆ Beim Pyridin bzw. Pyridiniumion konnte selbst bei hohen Adsorbensmengen keine Adsorption an den Photokatalysator festgestellt werden. Dennoch ist, wie in Kapitel 5 gezeigt, ein

starker photokatalytischer Effekt beim Pyridin vorhanden. Dies bedeutet, daß eine starke Adsorption nicht notwendig ist für die photokatalytische Ozonisierung und bestätigt damit die Ergebnisse, daß die Reaktivitäten der Carbonsäuren nicht von der Adsorption abhängen. Es ist anzunehmen, daß im Fall des Pyridins die Oxidationsreaktionen in der Nähe der Oberfläche des Titandioxids stattfinden. OH-Radikale, die durch Ozon und bestrahltes Titandioxid gebildet werden, oxidieren die in unmittelbarer Nähe befindlichen organischen Verbindungen in der Lösung.

- ◆ Am Beispiel der photokatalytischen Ozonisierung des Pyridins wurde gezeigt, daß bei einer Steigerung der Ozonkonzentration im Zugas die Abbaurate proportional dazu steigt. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß das Ozon unmittelbar an den Oxidationsreaktionen beteiligt ist, denn die Konzentration an gelöstem Ozon in der Suspension ist proportional zur Ozonkonzentration im Zugas.
- ◆ Eine Erhöhung der Temperatur des Systems hat keine großen Einfluß auf die Abbaurate der Chloressigsäure. Es errechnet sich eine Aktivierungsenergie von $6,4 \pm 0,9$ kJ/mol für den Gesamtprozeß. Die geringe Aktivierungsenergie ist ein Hinweis darauf, daß nach der photo-physikalischen Anregung nur noch Radikalreaktionen ablaufen. Diese besitzen geringe Energiebarrieren.

7 Untersuchungen zum Mechanismus der photokatalytischen Ozonisierung

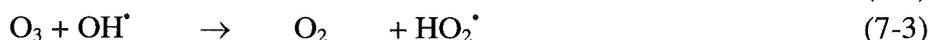
7.1 Das Ozon in Titandioxid-Suspensionen

Bisher wurden Ergebnisse dargestellt, die sich immer auf die Oxidation einer organischen Substanz bezogen. Um dem Verständnis des Mechanismus bei Anwendung von Ozon näher zu kommen, wurde das Verhalten von gelöstem Ozon ohne Anwesenheit organischer Substanzen untersucht.

Da Ozon thermodynamisch instabil ist, zerfällt es leicht zu Sauerstoff, wobei der Zerfall in Lösung schneller ist als in der Gasphase. Die Geschwindigkeit steigt mit steigendem pH-Wert. Aufgrund dieses Befundes wurde von WEISS [1935] folgender Kettenmechanismus vorgeschlagen:



Kettenfortpflanzung:



Kettenabbruch:



Die Initiierung erfolgt durch OH^- -Ionen, der Kettenabbruch durch Rekombination von Radikalen zu Sauerstoff und Wasser. Für die Zerfallsreaktion erster Ordnung wurden bei 25°C und pH 7 Geschwindigkeitskonstanten von $k = 4.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bis $3.2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ermittelt [GUROL UND SINGER, 1982].

Beim Zerfall des Ozons spielen Hydroxylradikale (OH^{\cdot} -Radikale) und $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$ -Radikale eine entscheidende Rolle. Die Hypothese von der Existenz dieser Radikale bei den Kettenreaktionen des Ozons wurde durch die Arbeiten von HOIGNÉ und BADER [1977] experimentell gefestigt. BÜHLER, STAEHLIN und HOIGNÉ [1984] zeigten, daß als Zwischenstufe bei Reaktion (7-2) das Ozonidion $\text{O}_3^{\cdot-}$ gebildet wird. Mittels pulsradiolytischen Messungen ermittelten sie folgende Reaktionssequenz: Die Reaktion des Ozons mit dem Sauerstoffradikalanion ($\text{O}_2^{\cdot-}$) ergibt das Ozonidion und molekularen Sauerstoff. Das HO_3^{\cdot} -Radikal, das durch die Protonierung des Ozonidions entsteht, zerfällt nach erster Ordnung ($k = 1.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) zum OH^{\cdot} -Radikal und Sauerstoff (s. Gleichungen (7-5) bis (7-7)).



Der Zerfall des Ozons führt in der Summe zur Bildung von OH^{\cdot} -Radikalen und von HO_2^{\cdot} -Radikalen. Während die OH^{\cdot} -Radikale starke Oxidationsmittel und sehr reaktiv gegen-

über organischen Verbindungen sind, erfolgt die Reaktion von HO_2^\cdot -Radikalen oder der deprotonierten Form $\text{O}_2^{\cdot-}$ nur sehr langsam [HOIGNÉ und BADER, 1977]. Die Radikalbildung des Ozons bedeutet, daß die Zerfallsgeschwindigkeit von Ozon ein Maß ist für seine oxidative Wirkung auf gelöste organische Moleküle.

Deshalb wurde untersucht, wie sich die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons in Wasser durch Zugabe von Titandioxid und Licht verändert.

Dazu wurde eine Lösung bzw. eine Titandioxid-Suspension durch Einleiten des ozonhaltigen Gases mit Ozon gesättigt. Dabei wurde die Suspension wie üblich gerührt, die UV-Lampe blieb zunächst aus. Nach Erreichen der Sättigungskonzentration wurde die Gaszufuhr gestoppt. Anschließend wurde die Ozonkonzentration mittels Indigo-Methode bestimmt (s. Kapitel 10.1.14). Der Meßwert stellt die Ozonkonzentration zum Zeitpunkt null dar. Die UV-Lampe wurde eingeschaltet, aber in der Anlaufphase noch mit einem schwarzen Karton abgedeckt. Bei Entfernen des Kartons wurde die Reaktion gestartet. Zu unterschiedlichen Zeitpunkten wurden drei Proben genommen und die Ozonkonzentrationen als arithmetisches Mittel der Einzelwerte bestimmt.

Als Photokatalysator wurden wiederum das Rutil in Kombination mit Halogenlampen und das P25 in Kombination mit der UV-Lampe verwendet. Die sonstigen Bedingungen entsprachen denen der Oxidationsversuche (pH 3, 20°C, konstante Rührgeschwindigkeit). Zur Einstellung einer konstanten Ionenstärke wurden 50mM Phosphat als Phosphorsäure zugesetzt. Die zeitliche Verlauf der Ozonkonzentration ist in Abbildung 7-1 wiedergegeben.

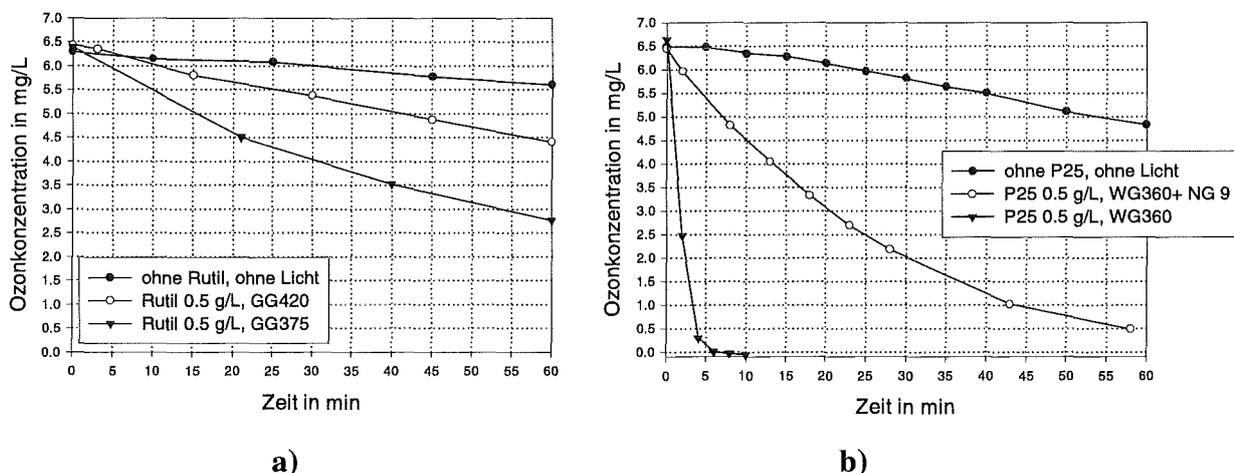


Abbildung 7-1: Vergleich des Ozonzerfalls bei pH 3 in wässriger Lösung und in bestrahlten TiO_2 -Suspensionen, a) Rutil als Photokatalysator, Halogenlampe, b) P25 als Photokatalysator, UV-Lampe

Die oberen Kurven geben jeweils den Eigenzerfall des Ozons in einer wässrigen Lösung unter sonst gleichen Bedingungen wieder. Die Kurven darunter kennzeichnen den Ozonzerfall unter photokatalytischen Bedingungen.

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird der Ozonzerfall durch Titandioxid und Licht beschleunigt. In der Rutil-Suspension wird bei Verwendung des GG420-Filters der Ozonzerfall nur wenig schneller, bei Verwendung des GG375-Filters findet dagegen eine erhebliche Beschleunigung statt.

In der P25-Suspension und unter Verwendung von UV-Licht wird der Ozonzerfall um ca. das 50fache beschleunigt. Der Ozonabbau in Wasser, ohne Bestrahlung beträgt ca. 0.03 mg/(L·min), in einer Titandioxid-Suspension und unter Bestrahlung der UV-Lampe allerdings 1.60 mg/(L·min). Das Kontrollexperiment ohne Titandioxid aber mit Bestrahlung ergab einen Ozonabbau von 0.04 mg/(L·min). Dies bedeutet, daß es sich um einen echten photokatalytischen Abbau handelt und nicht die Bestrahlung allein für die Beschleunigung des Ozonzerfalls verantwortlich ist. Mit Hilfe eines Graufilters (NG9) wurde die Intensität der UV-Lampe vermindert. Dies resultiert auch in einer verminderten Ozonzerfallsgeschwindigkeit. Das Ozon zerfällt nur noch ca. 6 mal schneller als ohne Bestrahlung.

Damit wurde gezeigt, daß ein direkter photokatalytischer Einfluß des Titandioxid auf das Ozon besteht. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß Ozon an der photokatalytischen Ozonisierung direkt beteiligt ist, also eine Oberflächenreaktion eingeht. Wie bei den Oxidationsversuchen mit organischen Verbindungen ist der Effekt auch beim Ozonzerfall klein bei den Halogenlampen und sehr viel größer bei den UV-Lampen.

Es ist anzunehmen, daß der Primärschritt der photokatalytischen Ozonisierung auch der beschleunigte Ozonzerfall ist. Durch diesen photokatalytisch beschleunigten Zerfall werden Radikale gebildet, die dann mit den organischen Verbindungen reagieren und diese oxidativ abbauen. Wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Sauerstoff, Radikalen aus der photokatalytischen Reaktion und dem gelösten Ozon sind viele Reaktionswege denkbar. Dies erklärt auch den unspezifischen Abbau der Oxidationsprodukte bis zur vollständigen Mineralisierung.

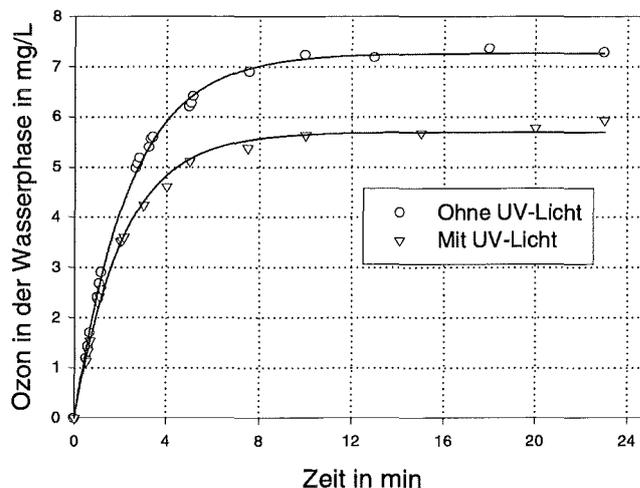


Abbildung 7-2: Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration bei Einleiten von Ozon (20 mg/L in der Gasphase) in eine Suspension von 0.5 g/L P25 ohne und mit Bestrahlung durch die UV-Lampe, WG360

Anhand der stationären Ozonkonzentrationen wurde untersucht, ob sich die Beschleunigung des Ozonzerfalls auch im kontinuierlich durchströmten Reaktor beobachten läßt. Dazu wurde der zeitliche Verlauf der Ozonkonzentration bei Einleiten von Ozongas in eine TiO₂-Suspension (pH 3 mit H₂SO₄) ohne Licht und bei Bestrahlung mit UV-Licht miteinander verglichen (s. Abbildung 7-2).

Es zeigt sich, daß die Ozonkonzentration im Reaktor unter photokatalytischen Bedingungen langsamer ansteigt als ohne Bestrahlung. Außerdem ist die stationäre Konzentration in der

bestrahlten Suspension geringer als im abgedunkelten Reaktor. Der Grund für die Differenz liegt im beschleunigten Zerfall des Ozons unter Bestrahlungsbedingungen.

Die Versuche zeigten damit, daß Ozon in wäßriger Lösung mit dem photochemisch angeregten Titandioxid wechselwirkt und dabei zersetzt wird. Bei diesem Ozonzerfall entstehen radikalische Spezies. Es ist anzunehmen, daß diese für die oxidativen Abbaureaktionen der photokatalytischen Ozonisierung verantwortlich sind.

In der Literatur ist die photokatalytische Wirkung von UV-A-Licht und Titandioxid auf die Zersetzung von Ozon bisher nur für die Gasphase beschrieben worden. GONZÁLEZ-ELIPE ET AL. [1981] untersuchten die Zersetzung von Ozon in der Gasphase an Titandioxid-Proben. Mittels Elektronen-Spin-Resonanz-(ESR)-Spektroskopie wurden dabei das Ozonid-Radikalion (O_3^-) und das Perozonidion (O_4^-) als Zwischenstufen der Ozonzersetzung ermittelt. Der Einfluß von Licht wurde nicht untersucht oder diskutiert. OHTANI ET AL. [1992] untersuchten ebenfalls den Ozonzerfall in der Gasphase. In einem Durchflußreaktor, an dessen Wänden das Titandioxid fixiert war, wurde die Ozonkonzentration im Zu- und Abgas gemessen. Aus der Abnahme der Ozonkonzentration beim Durchströmen des Reaktors unter verschiedenen Strahlungsbedingungen wurde auf einen photokatalytischen Effekt geschlossen. Die photokatalytische Wirkung war unabhängig von der spezifischen Oberfläche des Titandioxids, aber abhängig von seiner Modifikation. Rutil besaß die größte, Anatas die geringste katalytische Aktivität. Als Mechanismus postulierten die Autoren eine Reduktion des O_3 -Moleküls durch das Elektron des Valenzbandes des angeregten Titandioxids. KUZNETSOV ET AL. [1996] untersuchten die Adsorption von Ozon an Titandioxid bei -80°C . Aus ESR-Messungen schlossen sie auf die Existenz des Ozonidions bei Bestrahlung der Probe mit UV-Licht. Parallel zur Entstehung des Ozonidions verschwand das Signal für die Ti^{3+} -Zentren. Daraus schlossen die Autoren auf einen Elektronentransfer vom Feststoff auf das Ozonmolekül.

Die photokatalytische Wirkung des Titandioxids auf den Abbau von gelöstem Ozon wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Zwar existieren Veröffentlichungen die Titandioxid als Feststoffkatalysator bei der Ozonung verwenden [PAILLARD ET AL., 1991; ALLEMANE ET AL., 1993; PREIS ET AL., 1995; PRADOS ET AL., 1995]. In allen diesen Arbeiten wurde aber nicht die photokatalytische Wirkung auf das Ozon allein, sondern die Wirkung auf die Oxidation organischer Substanzen untersucht. Die beiden letztgenannten Autoren verwenden zudem Strahlung der Wellenlänge 254 nm, d.h. im UV-B-Bereich, in dem Ozon selbst die Strahlung absorbiert ($\lambda_{\text{exc}} = 260 \text{ nm}$). Auch SIERKA UND HENDRICKS [1993] verwendeten UV-Strahlung der Wellenlänge 254 nm bei der Untersuchung des Ozonabbaus in einer Titandioxid-Suspension. Eine Unterscheidung zwischen der photochemischen und der photokatalytischen Zersetzung des Ozonmoleküls konnten sie deshalb nicht vornehmen.

7.2 Die Rolle des Wasserstoffperoxids bei der photokatalytischen Ozonisierung

Wasserstoffperoxid wird als mögliches Reaktionsprodukt bei der Reduktion des Sauerstoffs durch das Valenzelektron angesehen (s. Gleichung (1-9) und (1-10)). Bei der Bestrahlung von Suspensionen, die Zinkoxid als Photohalbleiter enthielten, wurde es als Reaktionsprodukt nachgewiesen [KORMANN ET AL., 1988]. In Titandioxid-Suspensionen wurden dagegen nur Spuren von Wasserstoffperoxid ermittelt. Dagegen existieren zahlreiche Untersuchungen über den Zusatz von Wasserstoffperoxid zu Titandioxid-Suspensionen und den daraus resultierenden Abbau organischer Substanzen. Einige Autoren ermittelten einen positiven Einfluß auf die Abbaurate [TANAKA ET AL., 1989A und 1989B, Trichlorethen als Substrat, RIVERA ET AL., 1993], andere eine Verringerung der Abbaurate bei Zusatz von Wasserstoffperoxid [LINDNER ET AL., 1996, Dichloressigsäure, zur Diskussion s. auch WOLFRUM UND OLLIS, 1994]. Es scheint, als führen geringe Konzentrationen zu einer Beschleunigung der Abbaureaktionen, während Wasserstoffperoxid im großen Überschuß die Reaktion inhibiert. Es wird angenommen, daß die OH-Radikale, die aus der Bestrahlung des Titandioxid entstehen, durch H_2O_2 in die wesentlich weniger reaktiven HO_2^\bullet -Radikale überführt werden (Gleichung (7-8)).



Bei der Anwendung von Ozon als Oxidationsmittel in der Photokatalyse ermittelten NOGUCHI ET AL. [1997] die Entstehung von Wasserstoffperoxid in einer Titandioxid-Suspension bei der Ozonung eines organisch belasteten Abwassers. Sie schlossen daraus, daß die Kombination UV- O_3 - TiO_2 Wasserstoffperoxid generiert, das dann gemeinsam mit Ozon die Oxidation der organischen Verbindungen bewirkt. Dazu soll das Ozon durch das Wasserstoffperoxid zu OH-Radikalen zersetzt werden, die wiederum die organischen Substanzen oxidieren (Dies ist der bekannte AOP-Prozeß $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$). Die Radikalbildung setzt jedoch die deprotonierte Form des Wasserstoffperoxids (HO_2^-) voraus. Da der pK_S -Wert von Wasserstoffperoxid jedoch bei 11.6 liegt, kann diese Reaktion in sauren Lösungen nicht stattfinden. Die Experimente dieser Arbeit wurden aber stets bei sauren pH-Werten durchgeführt. Die photokatalytische Ozonisierung wird aber, wie gezeigt, gerade von sauren pH-Werten begünstigt. Eine Reaktion des Wasserstoffperoxids mit dem Ozon ist also sehr unwahrscheinlich.

7.2.1 Bildung von Wasserstoffperoxid in der TiO_2 -Suspension

Die Untersuchung der Rolle des Wasserstoffperoxids war damit auch für die vorliegende Arbeit ein Weg, den Mechanismus der photokatalytischen Ozonisierung weiter aufzuklären. Dazu wurde zunächst von einer Titandioxid-Suspension ohne Zusatz organischer Verbindungen ausgegangen. Es sollte geklärt werden, ob durch die Wechselwirkung zwischen bestrahltem Titandioxid und Ozon Wasserstoffperoxid gebildet wird. Die Bedingungen waren die gleichen wie bei den Oxidationsexperimenten (insbesondere pH 3). Die Suspension wurde bestrahlt und mit ozonhaltigem Sauerstoffgas (20 L/h, 400 mg/h Ozon) durchströmt. Im Verlauf

des Versuchs wurde die Konzentration an Wasserstoffperoxid in der Lösung photometrisch bestimmt (Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Titansulfat nach EISENBERG [1943]). Die Abtrennung des Photokatalysators geschah vor der Zugabe des Nachweisreagenzes. Der Vorteil dieser Methode gegenüber anderen Bestimmungsmethoden für H_2O_2 liegt darin, daß die gleichzeitige Anwesenheit von Ozon die Messung nicht stört. Auch organische Peroxide stören nicht, da sie erst nach Stunden eine Färbung verursachen. So weist eine Vertiefung der Farbe im Laufe von Stunden darauf hin, daß organische Peroxide in der Lösung vorlagen. Die Bestimmungsgrenze für das H_2O_2 nach der Titansulfat-Methode liegt bei ca. 0.05 mmol/L, als Nachweisgrenze kann ein Wert von 0.016 mmol/L angesetzt werden (s. Kapitel 10.1.15).

Mit diesen Versuchen konnte sowohl in der mit Ozon als auch in der mit Sauerstoff durchströmten bestrahlten Suspension kein Wasserstoffperoxid nachgewiesen werden. Wasserstoffperoxid wird bei der Einwirkung von Ozon auf Titandioxid unter den angewandten photokatalytischen Bedingungen über Stunden hinweg nicht in nachweisbaren Konzentrationen gebildet.

In weiteren Versuchen wurde die Bildung von Wasserstoffperoxid beim Abbau organischer Substrate untersucht. Dazu wurde während der photokatalytischen Ozonisierung der Chloressigsäure und des Pyridins zu verschiedenen Zeitpunkten die Konzentration an H_2O_2 nach obigem Verfahren bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7-3 wiedergegeben.

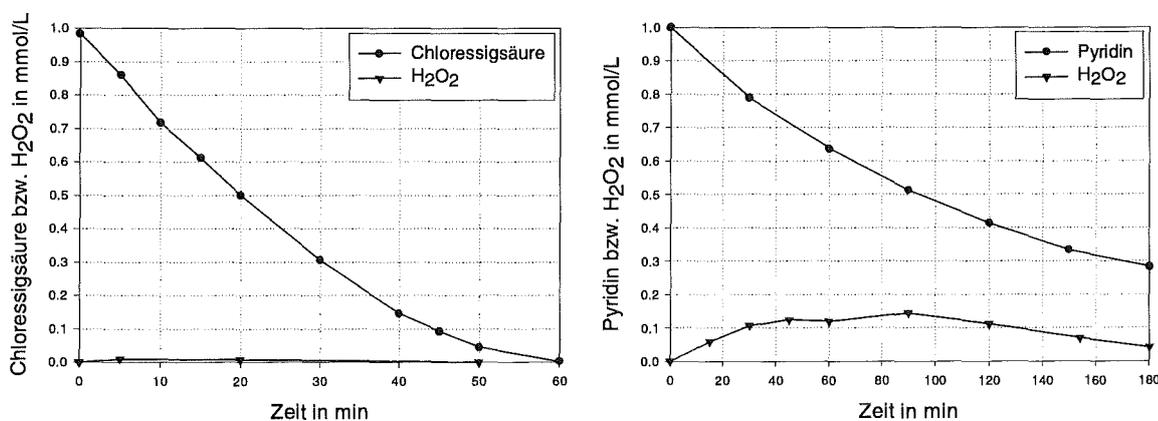


Abbildung 7-3: Bildung von Wasserstoffperoxid bei der photokatalytischen Ozonisierung von Chloressigsäure (linker Graph) und Pyridin (rechter Graph), 0.5 g/L P25, pH 3, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe, WG360

Im Falle der Chloressigsäure lag die Wasserstoffperoxidkonzentration gerade an der Bestimmungsgrenze. Geringe Konzentrationen konnten nach 5 und 20 min aber nachgewiesen werden. Im Falle des Pyridins entstand H_2O_2 bis maximal 0.14 mmol/L, das im Laufe der Reaktion wieder abgebaut wurde. Die Proben des Pyridinabbaus und die 5min- und 20min-Proben des Chloressigsäureabbaus zeigten eine leichte Vertiefung der Farbe nach einer Stunde. Dies ist ein Hinweis auf organische Peroxide in der Reaktionslösung.

Wasserstoffperoxid tritt also auch bei der Oxidation organischer Substrate nur in weit geringeren Konzentrationen auf als die organische Verbindung selbst. Im Laufe der Reaktion wird das Wasserstoffperoxid wieder zerstört. Der Nachweis organischer Peroxide legt den Schluß nahe,

daß das Wasserstoffperoxid nicht durch Ozon und Titandioxid gebildet wird, sondern durch den Zerfall der organischen Peroxide. Erst die Oxidationsprodukte erzeugen das Wasserstoffperoxid. Vermutlich stammt auch das Wasserstoffperoxid, das NOGUCHI ET AL. [1997] bei der photokatalytischen Ozonisierung gemessen haben aus der Weiterreaktion der Abbauprodukte und nicht aus dem photokatalytischen Primärprozeß.

Damit wurde gezeigt, daß das Wasserstoffperoxid unter den herrschenden Bedingungen nicht am Mechanismus der photokatalytischen Ozonisierung beteiligt ist. Dennoch wäre es möglich, daß intermediär H_2O_2 gebildet wird, dieses jedoch durch folgende Radikalreaktionen so schnell wieder abgebaut wird, daß die stationäre Konzentration praktisch null beträgt. Dieses intermediär gebildete H_2O_2 könnte dann die Abbaureaktionen, die bei der photokatalytischen Ozonisierung beobachtet werden, erst ermöglichen. Läge diese Art des Reaktionsweges vor, so würde ein Zusatz von Wasserstoffperoxid erheblich zur Beschleunigung der Oxidationsreaktionen führen.

7.2.2 Einfluß von zugesetztem Wasserstoffperoxid

Um obige Hypothese zu überprüfen wurden zwei Arten von Experimenten durchgeführt. Erstens wurde untersucht, ob sich Wasserstoffperoxid in Titandioxid-Suspensionen ohne organische Inhaltsstoffe zersetzt, ob also Radikalreaktionen unter Verbrauch von Wasserstoffperoxid und Bildung von OH-Radikalen denkbar sind. Zweitens wurde durch Zusatz von Wasserstoffperoxid zur Oxidationsreaktion der Chloressigsäure ein beschleunigender Einfluß untersucht. Die Ergebnisse beider Experimente sind in Abbildung 7-4 und Abbildung 7-5 dargestellt.

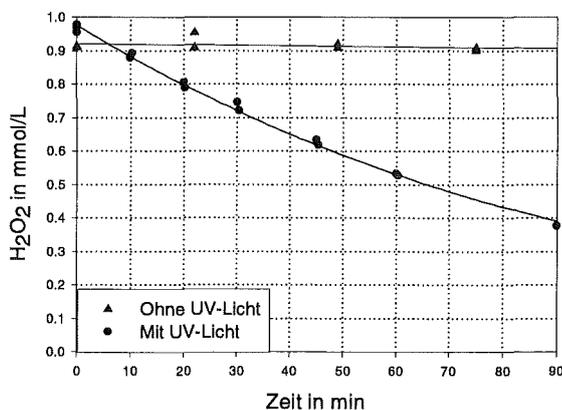


Abbildung 7-4: Abbau von H_2O_2 in einer TiO_2 -Suspension, pH 3, 0,5 g/L P25, UV-Lampe, WG360

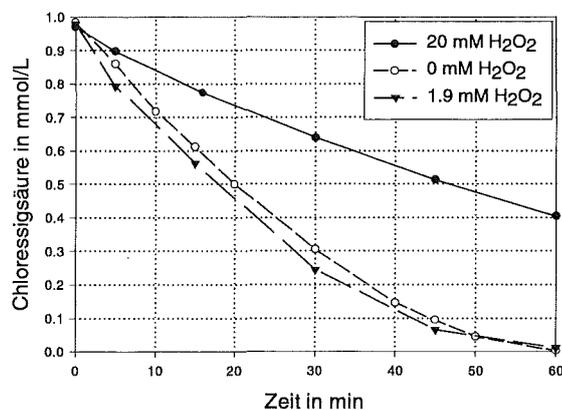


Abbildung 7-5: Einfluß des Zusatzes von H_2O_2 auf die photokatalytische Ozonisierung der Chloressigsäure, pH 3

Wie aus Abbildung 7-4 hervorgeht wird H_2O_2 in bestrahlten Titandioxid-Suspensionen abgebaut, während es in der gleichen Suspension ohne Bestrahlung stabil ist. Die Reaktion ist mit $0,006 \text{ mmol(L}\cdot\text{min)}$ jedoch relativ langsam, verglichen mit dem Abbau der Chloressigsäure. Dies bedeutet, daß sich Wasserstoffperoxid in der Suspension akkumulieren würde, wenn es gebildet würde. Würde der Abbau der organischen Substanzen bei der photokatalytischen

Ozonisierung durch die Generierung von H_2O_2 hervorgerufen werden, so müßte das durch hohe H_2O_2 -Konzentrationen in der Lösung nachweisbar sein.

Gleichzeitig zeigt der Versuch, daß das Wasserstoffperoxid, das beim Abbau der organischen Substanzen gebildet wird (Abbildung 7-3), nicht durch die Reaktion mit organischen Inhaltsstoffen sondern schlicht durch photochemischen Abbau wieder eliminiert wird.

Aus Abbildung 7-5 geht hervor, daß ein Zusatz von ca. 1.9 mmol/L H_2O_2 keinen signifikanten Beschleunigungseffekt auf den Abbau der Chloressigsäure bewirkt. Die Konzentration des Wasserstoffperoxids in der Lösung ging innerhalb von 45 Minuten auf null zurück. Es wurde also ebenfalls photochemisch abgebaut.

Der Zusatz von 20 mmol/L H_2O_2 (dies entspricht der Menge an Ozon, die in einer Stunde durch die Suspension strömt) erzeugt sogar eine deutliche Verlangsamung der Reaktion. Der Grund für diese Verlangsamung kann zum einen in der Reaktion des H_2O_2 mit OH-Radikalen nach Gleichung (7-8) liegen, zum anderen ist bei diesem großen Überschuß auch eine Reaktion mit Ozon denkbar. Dadurch wird das Ozon zerstört und steht der photokatalytischen Ozonisierung nicht mehr zur Verfügung.

Alle angestellten Untersuchungen ergaben, daß das Wasserstoffperoxid bei der photokatalytischen Ozonisierung keine Rolle spielt. In der organik-freien Suspension konnten keine signifikanten Konzentrationen nachgewiesen werden. Während der Ozonisierungsreaktionen von Chloressigsäure und Pyridin wurde Wasserstoffperoxid weit unter der äquimolaren Menge festgestellt. Auf die Abbaugeschwindigkeit der Modellsubstanz Chloressigsäure hatte der Zusatz von Wasserstoffperoxid keinen reaktionsbeschleunigenden Effekt.

7.3 Die Rolle des Sauerstoffs bei der photokatalytischen Ozonisierung

Neben dem Ozon befindet sich in allen Versuchen aber auch immer Sauerstoff in der Lösung. Unter den angewandten Bedingungen ergaben sich Konzentrationen von ca. 0.13 mmol/L für Ozon (bei 20 mg/L in der Gasphase) und 1.2 mmol/L für Sauerstoff (bei Verwendung von reinem Sauerstoff als Trägergas). Dies bedeutet, daß der Sauerstoff in neunfachem Überschuß gegenüber dem Ozon vorliegt. Es ist denkbar, daß nicht das Ozon, sondern der Sauerstoff das Valenzelektron des Titandioxids aufnimmt und erst anschließend eine Ladungsübertragung auf das Ozonmolekül stattfindet. Die beiden möglichen Reaktionswege sind nachfolgend zusammengestellt:

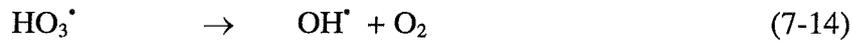
Elektronenübertragung auf den Sauerstoff (**Mechanismus A**):



Elektronenübertragung auf das Ozon (**Mechanismus B**):



Weiterreaktion des Ozonidions in beiden Fällen:



Nach Mechanismus A findet zunächst eine Elektronenübertragung vom Titandioxid auf den Sauerstoff statt. Die anschließende Protonierung führt zum wenig reaktiven HO_2^\cdot -Radikal (Gleichung (7-10)). Das Sauerstoffanion-Radikal kann aber auch in einer Elektronenübertragungsreaktion mit Ozon reagieren. Es entsteht das Ozonidion (Gleichung (7-11)). Für Gleichung (7-11) wird eine sehr hohe Geschwindigkeitskonstante von $1.6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben [BÜHLER, STAEHLIN UND HOIGNÉ, 1984].

Nach Mechanismus B erfolgt der Elektronentransfer direkt auf das Ozon zum Ozonidion (Gleichung (7-12))

Für beide Mechanismen gilt, daß das Ozonidion protoniert wird und anschließend in einer schnellen Reaktion zu OH-Radikalen zerfällt (Gleichungen (7-13) und (7-14)).

Um zwischen Mechanismus A und B unterscheiden zu können wurde in einem Experiment geprüft, ob die Verminderung der Sauerstoffkonzentration in der Suspension einen Einfluß auf die photokatalytische Ozonisierung hat. Dazu wurde der Abbau von Pyridin und Chloressigsäure unter sonst gleichen Bedingungen einmal mit reinem Sauerstoff als Trägergas und einmal mit synthetischer Luft durchgeführt. Insbesondere wurde die Ozonkonzentration im Trägergas in beiden Fällen auf 20 mg/L oder 400 mg/h eingestellt. Der Sauerstoffgehalt in der synthetischen Luft beträgt 21% gegenüber 99% in reinem Sauerstoff. Damit ergibt sich eine Sauerstoffkonzentration von 0.28 mmol/L in der flüssigen Phase, also etwa ein Fünftel des Wertes bei reinem Sauerstoff. Die geringere Sauerstoffkonzentration sollte die Abbaurrate auf etwa ein Fünftel des ursprünglichen Wertes reduzieren, sofern Mechanismus A vorliegt, bzw. keinen Einfluß auf die Abbaurrate haben, sofern Mechanismus B vorliegt. Abbildung 7-6 zeigt die Konzentrationsverläufe bei Verwendung von synthetischer Luft und von reinem Sauerstoff. In Tabelle 7-1 sind die daraus errechneten Geschwindigkeitskonstanten zusammengestellt. In der Tabelle sind nochmals die Geschwindigkeitskonstanten wiederholt, die bei der photokatalytischen Oxidation von Pyridin und Chloressigsäure bestimmt wurden.

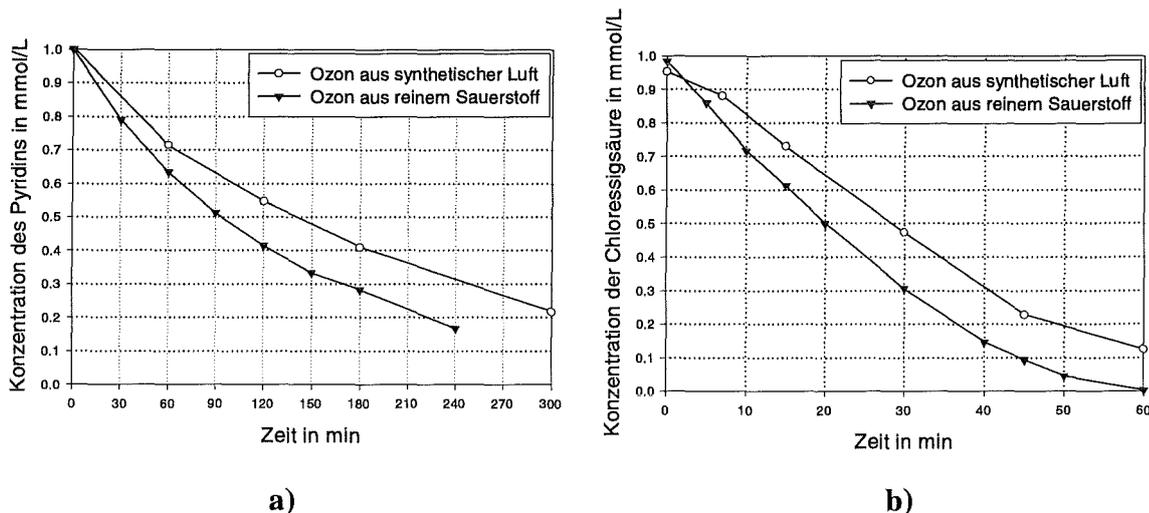


Abbildung 7-6: Einfluß des Sauerstoffgehaltes des Trägergases auf die photokatalytische Ozonisierung. Synthetische Luft: 21 % O₂, reiner Sauerstoff: 99% O₂, in beiden Fällen: 20 mg/L und 400 mg/h Ozon. a) Pyridin, b) Chloressigsäure

Tabelle 7-1: Abbauraten aus obigen Experimenten im Vergleich zur Abbauraten der photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff

	Pyridin mmol/(L·min)	Chloressigsäure mmol/(L·min)
TiO ₂ /O ₃ , Ozon aus reinem O ₂	0.0098	0.027
TiO ₂ /O ₃ , Ozon aus synth. Luft	0.0050	0.017
TiO ₂ /O ₂ (reiner Sauerstoff)	0.0005	0.005

Die Versuchsergebnisse ergaben eine Verlangsamung des Abbaus des Pyridins und der Chloressigsäure. Der Abbau verringerte sich jedoch nicht auf ein Fünftel des ursprünglichen Wertes, sondern bei Pyridin auf ca. 50%, bei der Chloressigsäure auf ca. 60% des ursprünglichen Wertes. Damit wurde gezeigt, daß die Konzentration des Sauerstoffs einen Einfluß auf die photokatalytische Ozonisierung ausübt.

Man muß noch bedenken, daß die Verlangsamung der Abbaureaktion auch daher rühren kann, daß eine mögliche photokatalytische Oxidationsreaktion, die nur durch Sauerstoff getragen wird, verringert wird. Falls der Sauerstoffprozeß innerhalb der photokatalytischen Ozonisierung ein eigener paralleler Reaktionsweg darstellt, kann die Verringerung der Sauerstoffkonzentration diesen Reaktionsweg verlangsamen und damit den Gesamtprozeß verlangsamen, ohne am Ozonprozeß wirklich beteiligt zu sein. Gerade bei den obigen organischen Verbindungen ist der Sauerstoffprozeß (TiO₂/O₂) sehr langsam (s. Tabelle 7-1, 3. Zeile). Würde seine Abbauraten auf ein Fünftel vermindert, so erklärt die dadurch maximale Verminderung der Gesamtbauraten um 0.0004 mmol/(L·min) bei Pyridin und um 0.004 mmol/(L·min) bei der Chloressigsäure noch lange nicht die gemessene Verminderung der Abbauraten um 50 bzw. 60%.

Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Oxidationsreaktionen bei der photokatalytischen Ozonisierung vorrangig nach Mechanismus A verlaufen. Der Grund, warum die Gesamtabbaurrate nicht auf ein Fünftel zurückfällt, liegt vermutlich am nicht-proportionalen Zusammenhang von Sauerstoffkonzentration und Generierung von OH-Radikalen nach Mechanismus A. Wenn beispielsweise bei einer Sauerstoffkonzentration von 1.2 mmol/L (d.h. 99% O₂ als Trägergas) die Adsorption des Sauerstoffs weit im Sättigungsbereich der Adsorptionsisotherme liegt, so wirkt sich eine Verminderung der Sauerstoffkonzentration auf 0.24 mmol/L (21% O₂ als Trägergas) nicht proportional, sondern nur tendenziell in einer verminderten Adsorption und damit in einer verminderten Reaktionsfolge nach Mechanismus A aus. Desweiteren ist es wahrscheinlich, daß nicht der reine Mechanismus A vorliegt, sondern daß Mechanismus B einen gewissen Anteil am Gesamtprozeß bildet.

7.4 Vorschlag eines Mechanismus der photokatalytischen Ozonisierung

Anhand der Untersuchungsergebnisse und unterstützt durch kinetische Daten aus der Literatur soll ein Vorschlag gemacht werden, wie die photokatalytische Ozonisierung mechanistisch verläuft. Die Experimente brachten bisher folgende Ergebnisse:

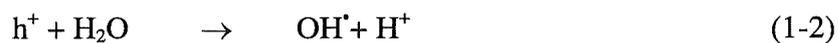
- 1) Wasserstoffperoxid ist an den hauptsächlichen Reaktionen der photokatalytischen Ozonisierung nicht beteiligt.
- 2) Unter den photokatalytischen Bedingungen der Experimente wird der Zerfall des Ozons induziert.
- 3) Die Sauerstoffkonzentration in der Suspension hat Einfluß auf die Abbauraten. Sauerstoff ist am Mechanismus der photokatalytischen Ozonisierung beteiligt.

Es wird deshalb folgender Mechanismus der photokatalytischen Ozonisierung vorgeschlagen (vgl. auch Mechanismus der photokatalytischen Oxidation in Kapitel 1.2.2):

Ladungstrennung:

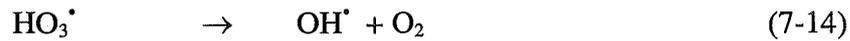


Reaktion der positiven Ladung:

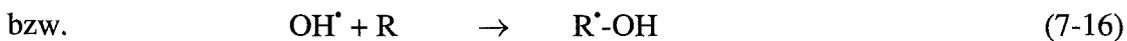


Reaktion der negativen Ladung:





Oxidation der organischen Verbindungen:



Die organischen Radikale werden anschließend durch Sauerstoff und Ozon in weiteren Oxidationsschritten abgebaut

Die Ladungstrennung (Gleichung (1-1)) ist die Folge der Absorption von Licht durch Titandioxid.

Die Bildung von OH-Radikalen aufgrund der Oxidation von adsorbierten Wassermolekülen (Gleichung (1-2)) ist die Hauptreaktion der positiven Oberflächenladung. Darüber hinaus können organische Substrate, wie bei der Oxidation der Chloressigsäuren gezeigt, aber auch direkt durch die positive Ladung oxidiert werden („direkte Elektronenabgabe“, s. Kapitel 5.2).

Das Photoelektron wird nach Gleichung (7-9) auf den adsorbierten Sauerstoff übertragen. Das dabei gebildete Sauerstoffradikal-Anion steht im Gleichgewicht mit seiner protonierten Form. Der pK_s -Wert der Protonierungsreaktion wurde von BÜHLER ET AL. [1984] zu 4.8 ermittelt. Das Sauerstoffradikal-Anion reagiert mit dem Ozon. Dabei findet eine Elektronenübertragung statt, die zum Ozonidion führt (Gleichung (7-11)). Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion beträgt $k = 1.6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [BÜHLER ET AL., 1984].

Beim sauren pH-Wert der photokatalytischen Experimente liegt das Gleichgewicht (7-10) auf der rechten Seite. Mit der geringen Konzentration des $\text{O}_2^{\bullet-}$, die im Gleichgewicht vorliegt, läuft Reaktion (7-11) ab. Durch die Störung des Gleichgewichts können aber letzten Endes alle Sauerstoff-Anionen ihr Elektron auf Ozon übertragen. Für das Protonierungsgleichgewicht (7-13) wird ein pK_s -Wert von 8.2 angegeben [BÜHLER ET AL., 1984, S. 2560 und S. 5450]. Das bedeutet, daß unter den experimentellen Bedingungen von pH 3 das Ozonidion vollständig protoniert vorliegt. Für den anschließenden unimolekularen Zerfall des HO_3^\bullet -Radikals zum Hydroxylradikal und Sauerstoff fanden BÜHLER ET AL. eine Geschwindigkeitskonstante von $1.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$

Aus diesem Mechanismus ergeben sich folgende Unterschiede bei den drei in dieser Arbeit untersuchten Oxidationsverfahren:

1) Photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff (TiO_2/O_2)

Die Reaktion der positiven Oberflächenladung läuft wie oben beschrieben. Das Photoelektron wird auf den Sauerstoff übertragen. Das entstehende HO_2^\bullet -Radikal hat keine starke oxidative Wirkung und ist nicht in der Lage, die organischen Verbindungen in meßbarem Umfang zu oxidieren. Je getrennter Ladung wird also ein OH-Radikal erzeugt.

2) Photokatalytische Ozonisierung (TiO_2/O_3)

Nach obigem Mechanismus werden je getrennter Ladung mehrere OH-Radikale erzeugt, sowohl durch das Photoelektron als auch durch die positive Ladung an der Oberfläche. In der anschließenden Kettenreaktion des Ozons werden weitere OH-Radikale gebildet. Durch die unmittelbare Weiterreaktion des $\text{O}_2^{\bullet-}$ -Radikals ist dessen Konzentration praktisch null. Dies kann die Elektronentransferreaktion (7-9) beschleunigen. Diese Elektronentransferreaktion ist nach GERISCHER und HELLER [1991] der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der photokatalytischen Reaktionen. Sie ermittelten eine Geschwindigkeitskonstante von

$k = 3 \text{ s}^{-1}$. Die Beimischung von Ozon könnte diese Reaktion beschleunigen. Zusammen mit der höheren Ausbeute an OH-Radikalen kann dieser Mechanismus die erhöhten Abbauraten der photokatalytischen Ozonisierung im Vergleich zur Oxidation mit Sauerstoff erklären.

3) Ozonisierung ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$)

Da kein Photokatalysator vorliegt, werden die oxidativen Radikale nicht aus Photoelektronen erzeugt. Es findet lediglich ein direkter Ozonangriff statt oder die geringe Bildung von Radikalen über den Eigenzerfall des Ozons.

Der vorgeschlagene Mechanismus beinhaltet in Gleichungen (7-10) bis (7-14) nichts anderes als den Ozonzerfalls in Lösung nach dem WEISSschen Mechanismus, wie er von BÜHLER ET AL. [1984] weiter aufgeklärt wurde. Der Unterschied zum Ozonzerfall in Lösung liegt darin, daß das Starterradikal ($\text{O}_2^{\cdot-}$) photochemisch durch den Elektronentransfer des Photoelektrons vom Titandioxid auf Sauerstoff gebildet wird und nicht durch die Reaktion des OH^- -Ions mit dem Ozon (Gleichung (7-1)).

Damit läßt sich der Prozeß der photokatalytischen Ozonisierung auf einen photochemisch induzierten Ozonzerfall zurückführen. Triebkraft ist die schnelle Elektronenübertragung vom Sauerstoffanionradikal auf das Ozon. Im weiteren Verlauf werden OH-Radikale gebildet, die organische Verbindungen oxidieren können.

Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß Ozon in einer Titandioxid-Suspension bei Bestrahlung rasch zerfällt (s. Kapitel 7.1). Bei der photokatalytischen Ozonisierung kommt hinzu, daß die OH-Radikale durch die organischen Substrate abgefangen werden und diese auch durch gelösten Sauerstoff und weiterem Ozon schrittweise oxidiert werden.

8 Effizienz der photokatalytischen Ozonisierung

In diesem Kapitel soll abschließend eine Abschätzung der Effizienz der Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe mit Titandioxid, Ozon und UV-Bestrahlung durchgeführt werden. Es werden dabei die Daten aus den Experimenten mit dem beschriebenen Laborreaktor zugrunde gelegt. Die Betrachtung wird im wesentlichen in Form eines Vergleichs durchgeführt. Als Vergleichsprozesse sollen dabei immer die Ozonisierung in Lösung, also ohne Photokatalysator, und die photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff herangezogen werden. Verglichen werden die Kriterien Abbauraten, spezifischer Ozonverbrauch, Photoneneffizienz und spezifischer Energieverbrauch.

8.1 Vergleich der Abbauraten

Im Kapitel 5 wurden für die beschriebenen Substanzen die Abbauraten aufgeführt. Um sie miteinander zu vergleichen werden an dieser Stelle nur diejenigen Abbauraten herangezogen, die unter den gleichen Bedingungen ermittelt wurden. Das bedeutet: pH 3, ggf. 0.5 g/L Photokatalysator, ggf. 400 mg/h Ozon, ggf. 20 W Halogenlampe bzw. UV-Lampe mit WG360, 20°C und 1 mmol/L Substratanfangskonzentration (bei Oxalsäure/Halogen: 2 mmol/L). Die Abbauraten der Carbonsäuren ergeben sich aus der linearen Regression des Konzentrationsverlaufes. Die Abbauraten des Pyridins ergibt sich aus der Zeitkonstante des exponentiellen Konzentrationsverlaufes, multipliziert mit der Anfangskonzentration. Dies ergibt also die Abbauraten zu Beginn der Oxidationsreaktion. In Tabelle 8-1 sind die Werte zusammengestellt.

Tabelle 8-1: Abbauraten der untersuchten Substanzen unter den drei angewandten Oxidationsprozessen

	TiO_2/O_2 mmol/(L·min)	$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ mmol/(L·min)	TiO_2/O_3 mmol/(L·min)
Oxalsäure, Halogenlampe	≈ 0	0.007	0.034
Oxalsäure, UV-Lampe	0.013	0.014	0.052
Chloressigsäure, UV-Lampe	0.0049	0.0009	0.021
Pyridin, UV-Lampe	0.00047	0.0011	0.0075

Wie schon erwähnt sind die Abbauraten bei der photokatalytischen Ozonisierung stets am größten. Man kann also im Hinblick auf die Effizienz der Oxidationsprozesse feststellen, daß die photokatalytische Ozonisierung viel schneller ist als die beiden andere Oxidationsprozesse. Gegenüber der Ozonisierung ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$) ergibt sich eine Beschleunigung um den Faktor 2 bis 7, gegenüber der photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff ergibt sich eine Beschleunigung um den Faktor 4 bis 16.

Qualitativ läßt sich sagen, daß je höher die mittlere Oxidationszahl der C-Atome, desto schneller der Abbau. Die Untersuchungen mit den unterschiedlich chlorierten Chloressigsäuren haben jedoch gezeigt, daß auch strukturelle Merkmale der Verbindungen starken Einfluß auf die Abbauraten besitzen. Die Trichloressigsäure wurde trotz hoher mittlerer Oxidationszahl nicht abgebaut.

Die dargestellten Schlußfolgerungen gelten streng genommen nur für den angewandten Reaktor. Dennoch ist zu erwarten, daß bei technischer Änderung des Reaktors hin zu einer anwendungsreifen Anlage, wie z.B. Durchflußreaktor statt Rührkesselreaktor, veränderte Anfangskonzentration, Immobilisierung des Katalysators etc., die starke Dominanz der photokatalytischen Ozonisierung erhalten bleibt.

Es ist allerdings fraglich, ob dieses Ergebnis auch auf andere organische Verbindungen übertragen werden kann. Nach den vorliegenden Untersuchungen sollte die photokatalytische Ozonisierung immer dann den schnellsten Abbau ermöglichen, wenn die organische Substanz bei dem entsprechenden pH-Wert gar nicht oder nur sehr langsam mit Ozon reagiert. Denn die photokatalytische Ozonisierung steht, wie sich bei der Ameisensäure gezeigt hat (s. Kapitel 4.3), immer in Konkurrenz zur Ozonisierung in der Lösung.

8.2 Vergleich des spezifischen Ozonverbrauchs

Der spezifische Ozonverbrauch (in Mol Ozon pro Mol abgebauter Verbindung) wurde schon weiter oben in Kapitel 5 angegeben. In diesem Kapitel soll auf den Ozonverbrauch, bezogen auf den DOC-Abbau eingegangen werden.

Für die Oxidationsprozesse wurden der Ozonverbrauch und der DOC-Abbau ermittelt. Sowohl die Daten für den Ozonverbrauch als auch für den Abbau des DOC-Gehaltes wurden jeweils am Ende der betrachteten Reaktionszeit ermittelt. Auf eine Fehlerrechnung wurde verzichtet, da die Werte nur eine Abschätzung liefern sollen. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Genauigkeit bei $\pm 10\%$ liegt. Der Ozonverbrauch der Ozonisierung ohne Photokatalysator ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$) liegt je nach Verbindung zwischen 0.012 und 0.019 mmol/min. Der Ozonverbrauch der photokatalytischen Ozonisierung (TiO_2/O_3) liegt zwischen 0.019 und 0.024 mmol/min. Daraus erkennt man, daß der Ozonverbrauch durch die Anwendung der Photokatalyse nicht stark ansteigt. Dies steht im Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus der Photokatalyse mit Ozon (s. Kapitel 7), wonach Ozon hauptsächlich am Primärschritt beteiligt ist, an der weiteren Oxidation bis zur Mineralisierung aber auch Sauerstoff beteiligt ist. Dies reduziert den Bedarf an Ozon.

Aus diesen Daten läßt sich durch Quotientenbildung der Ozonverbrauch pro DOC-Abbau, also der spezifische Ozonverbrauch berechnen. Die Werte, natürlich nur für die Prozesse mit Ozonanwendung, sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 8-2: Spezifischer Ozonverbrauch, bezogen auf den DOC-Abbau

	$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ g Ozon/g DOC-Abbau	TiO_2/O_3 g Ozon/g DOC-Abbau
Oxalsäure, Halogenlampe	9	3
Oxalsäure, UV-Lampe	7	2
Chloressigsäure, UV-Lampe	80	7
Pyridin, UV-Lampe	80	14

Es zeigt sich, daß durch die Anwendung der Photokatalyse der Ozonverbrauch drastisch sinkt. Der spezifische Ozonverbrauch ist beim Prozeß TiO_2/O_3 um einen Faktor 3 bis 10 geringer als bei der Ozonisierung ohne Photokatalysator. Wie erwartet sind die Faktoren von der verwendeten Substanz abhängig, allerdings in erster Näherung nicht von der angewandten Strahlungsintensität, wie Zeile 2 und 3 der obigen Tabelle zeigen. Diese höhere Effizienz in Bezug auf den Ozonverbrauch liegt daran, daß der Ozonverbrauch bei Prozeß TiO_2/O_3 nur unwesentlich größer ist als bei Prozeß $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$, die Abbauraten aber erheblich zunehmen. Dies bedeutet, daß das Ozon beim photokatalytischen Prozeß besser „ausgenutzt“ wird, was mit den dargestellten Reaktionswegen in Kapitel 5 im Einklang steht.

Auch die absoluten Werte des spezifischen Ozonverbrauchs sind niedrig. GILBERT [1987] untersuchte den spezifischen Ozonverbrauch von Chlorphenolen und Anilinen. Dabei wurde die Ozonisierung nur soweit durchgeführt, bis eine gute biologische Abbaubarkeit erreicht wurde. Schon für diese geringe Mineralisierung der aromatischen Verbindungen (ca. 20% DOC-Abbau) werden 14 bis 20 g Ozon/ g DOC-Abbau benötigt. Der spezifische Ozonverbrauch von Verbindungen wie Pyridin oder Chloressigsäure ist dementsprechend höher (s. Tabelle). Der spezifische Ozonverbrauch bei photokatalytischem Abbau liegt bei vollständiger Mineralisierung selbst bei diesen unreaktiven Verbindungen unter den Werten aus der Literatur.

Auch die Ergebnisse zum Ozonverbrauch gelten streng genommen nur für die verwendete Laboranlage. Von der Tendenz her dürften die erhöhte Ausnutzung des Ozons durch den photokatalytischen Prozeß aber unabhängig vom benutzten Reaktor sein. Abhängen dürfte sie aber in erheblichem Maße von den verwendeten Substanzen und den pH-Bedingungen. So ist zu erwarten, daß elektronenreiche aromatische Verbindungen bei neutralen pH-Werten wegen der direkten Reaktion mit dem Ozon in der Lösung einen viel höheren spezifischen Ozonverbrauch besitzen. Wie schon beim Vergleich der Abbauraten erwähnt sollte die beschriebene Tendenz immer dann vorherrschen, wenn die Verbindungen mit Ozon selbst nur langsam reagieren.

8.3 Vergleich der Photoneneffizienz

Die Photoneneffizienz ist ein Maß für die Ausnutzung des eingestrahnten Lichts. Sie ist der Quotient aus abgebauten Molekülen und eingestrahnten Photonen.

Die Betrachtung der Photoneneffizienz ist auf die Prozesse mit Titandioxid beschränkt, da nur dort das Modell der Absorption der UV-Strahlung gültig ist. In der nachstehenden Tabelle sind die Photoneneffizienzen der photokatalytischen Prozesse unter den standardmäßigen Bedingungen (pH 3, UV-Lampe, ggf. 400 mg/h Ozon) angegeben.

Tabelle 8-3: Photoneneffizienz der untersuchten Substanzen, berechnet als Quotient aus Abbaurate und Photonenfluß.

	TiO ₂ /O ₂	TiO ₂ /O ₃
Oxalsäure, Halogenlampe	≈ 0	11 ± 3
Oxalsäure, UV-Lampe	0.023 ± 0.004	0.09 ± 0.02
Chloressigsäure, UV-Lampe	0.009 ± 0.001	0.038 ± 0.007
Pyridin, UV-Lampe	0.0008 ± 0.0002	0.014 ± 0.002

Zunächst fällt auf, daß die Photoneneffizienz der photokatalytischen Ozonisierung um den Faktor 4 bis 18 höher ist als bei Anwendung des Sauerstoffs. Dies zeigt die höhere Ausnutzung des eingestrahlt Lichts durch die Ozonisierung im Vergleich zum Sauerstoffprozeß.

Die Photoneneffizienz bei der Oxidation der Oxalsäure unter Verwendung der Halogenlampe liegt weit über eins. Dies bedeutet, daß durch ein eingestrahlt Photon rechnerisch elf Moleküle Oxalsäure abgebaut wurden. Dies ist nur möglich bei Annahme eines Kettenmechanismus, bei dem Radikale als Kettenträger dienen (s. Kapitel 5.3.4).

Bei der Verwendung von UV-Licht geht die Photoneneffizienz um den Faktor 120 zurück. Ein Grund dafür kann die Ladungsrekombination im Photokatalysator sein. Nach dem Modell der Photokatalyse (s. Kapitel 1.2.2) entstehen bei Absorption des Lichtes eine positive und eine negative Ladung. Diese können entweder an die Oberfläche wandern und dort chemische Reaktionen auslösen, oder sie rekombinieren wieder und strahlen die Anregungsenergie als Wärme ab [GERISCHER, 1993]. Wenn aber die Photoneneffizienz bei Anwendung der Halogenlampe so viel größer ist als bei der relativ intensiv strahlenden UV-Lampe, so ist dies ein Hinweis darauf, daß beim UV-Licht die Ladungsrekombination hoch ist. Die Ladungsrekombination wird bestimmt von der Geschwindigkeit der Ladungstrennung und damit von der Lichtintensität und dem Ladungseinfang an der Oberfläche und damit von der Geschwindigkeit des Elektronentransfers an der Oberfläche. Ein niedrige Photoneneffizienz deutet deshalb nach obigem Modell darauf hin, daß die photokatalytische Oxidation bei der UV-Lampe durch Vorgänge an der Oberfläche des Titandioxids limitiert ist. Die Photoneneffizienz könnte viel höher sein, wenn die Elektronenübertragung oder der Stofftransport an der Oberfläche größer wären. Das zeigt im übrigen auch die photokatalytische Oxidation des Pyridins bei Steigerung der angewandten Ozondosis, die zur proportionalen Steigerung der Abbaurate führte (s. Kapitel 7). Für die photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff wurde von SUN und BOLTON die Quantenausbeute ermittelt. Im Gegensatz zur Photoneneffizienz ist die Quantenausbeute strenger definiert, nur die absorbierten, nicht die eingestrahlt Photonen werden bilanziert. Deshalb ist die Quantenausbeute immer gleich oder größer als die zugehörige Photoneneffizienz. Die Quantenausbeute für die Erzeugung von OH-Radikalen für die photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff wurde zu 0.04 ermittelt [SUN UND BOLTON, 1996]. Die Photoneneffizienzen, die in

dieser Arbeit für die photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff (TiO_2/O_2) bestimmt wurden, liegen unter diesem Wert. Das ist aus der Definition der Photoneneffizienz im Vergleich zur Quantenausbeute verständlich.

Die Photoneneffizienzen der photokatalytischen Ozonisierung (TiO_2/O_3) liegen dagegen schon im %-Bereich. Die Quantenausbeuten der photokatalytischen Ozonisierung sind deshalb vermutlich noch viel größer. Hinzu kommt, daß die hier ermittelten Photoneneffizienzen sich auf den Abbau der organischen Verbindung beziehen und nicht auf die Generierung von OH-Radikalen. Die Photoneneffizienz des Abbaus organischer Verbindungen ist dann noch geringer als die Photoneneffizienz der Erzeugung von OH-Radikalen, wenn mehr als ein OH-Radikal für den Abbau der Verbindung notwendig ist. Dies ist jedoch bei allen Verbindungen anzunehmen. Es ist deshalb davon auszugehen, daß die Quantenausbeute der Erzeugung von OH-Radikalen bei der photokatalytischen Ozonisierung weit über derjenigen bei der Verwendung von Sauerstoff liegt.

Plausibel wird die höhere Photoneneffizienz durch die Betrachtung des Mechanismus der photokatalytischen Ozonisierung (s. Kapitel 7.4). Im Gegensatz zum Sauerstoff werden bei Anwendung von Ozon mehrere OH-Radikale pro Ladungstrennung gebildet. Hinzu kommt noch die höhere Elektronenaffinität des Ozons. Vermutlich führt das zu einem schnelleren Elektronentransfer vom Titandioxid auf das Oxidationsmittel. Dies erhöht die Quantenausbeute und damit die Photoneneffizienz.

Gerade die geringe Photoneneffizienz der photokatalytischen Oxidation (mit Sauerstoff) verminderte bisher ihre Attraktivität für eine technische Anwendung. Bei Verwendung von Ozon konnte in den hier dargestellten Fällen eine Steigerung der Photoneneffizienz um ein Vielfaches erreicht werden. Dies bietet auch Perspektiven für eine technische Anwendung. Es muß jedoch noch die Frage beantwortet werden, ob der höhere Energieeintrag bei Verwendung von Ozon statt Sauerstoff nicht insgesamt doch zu einem ineffektiven Verfahren führt.

8.4 Vergleichende Energiebilanz der Oxidationsprozesse

Da bei der photokatalytischen Ozonisierung zusätzlich elektrische Energie für die Ozonerzeugung notwendig ist, ist im Hinblick auf eine technische Anwendung eine Energiebilanz unerlässlich. Sie soll hier für die Laboranlage durchgeführt werden. Die Bilanzierung wird nur für die Anwendung mit der UV-Lampe durchgeführt, da nur mit dieser Anordnung alle Verbindungen abgebaut werden konnten. In Tabelle 8-4 sind für jeden Prozeß diejenigen Komponenten aufgeführt, die zum Energieverbrauch während des Betriebes beitragen.

Tabelle 8-4: Komponenten, die zum Energieverbrauch während des Betriebes beitragen.

TiO_2/O_2	UV-Lampe
$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$	UV-Lampe + Ozongenerator
TiO_2/O_3	UV-Lampe + Ozongenerator

Einbezogen wurden nicht der Energieverbrauch des Rührers und des Thermostats. Dieser wurde deshalb außen vorgelassen, da er bei allen Versuchen identisch war, und bezüglich einer technischen Anwendung unter Umständen ganz andere Geometrien, Reaktoren und Katalysatoren verwendet würden. Es ging in dieser Arbeit nicht darum, eine energieeffiziente Anlage zu konstruieren, deshalb ist die Laboranlage bezüglich des Energieeintrages nicht optimiert. Es sollen deshalb vornehmlich vergleichende Betrachtungen unter den angewandten Oxidationsverfahren angestellt werden.

Bei der Berechnung des Energieverbrauchs der Lampe wurde die Brutto-Energieaufnahme des Vorschaltgerätes, das vor die UV-Lampe geschaltet wurde, als Energiebetrag verwendet. Dabei ist zu bedenken, daß nicht nur die UV-Lampe, sondern auch noch ein Ventilator zur Kühlung damit betrieben wurde. Bei einer industriellen Anwendung wäre sicher eine Optimierung des Energieverbrauchs der Lampe noch möglich. Die Leistungsaufnahme der Lampe betrug nach Herstellerangaben 310 W. Das Strahlungsausstrittsfenster des Strahlerteils der UV-Lampe hatte eine Fläche von 126 cm², das Strahlungseintrittsfenster des Reaktors jedoch nur von 18.8 cm². Da der Rest der Strahlung durch Abdeckblenden zurückgehalten wurde, ergab sich die ausgenutzte Leistungsaufnahme der UV-Lampe zu 46 W. Dies entspricht einem Energieverbrauch von 0.046 kWh in einer Stunde.

Zu beachten ist noch, daß die bilanzierten Experimente alle mit dem WG360-Filter durchgeführt wurden. Dies bedeutet, daß ungefähr die Hälfte der UV-Strahlung, welche die Lampe emittierte, nicht genutzt wurde. Da der genaue Anteil aber nur schwer abgeschätzt werden kann, soll an dieser Stelle nicht weiter differenziert werden, sondern so bilanziert werden, als wenn der berechnete Energieverbrauch auch tatsächlich für die eingestrahlte Leistung notwendig wäre. Im Bezug auf einen absoluten Energieverbrauch ist die hier verwendete Zahl also eher zu hoch angesetzt.

Der Ozongenerator verbraucht ebenfalls elektrische Energie, um aus dem durchströmenden Sauerstoffgas Ozon zu erzeugen. Bei einem Gasfluß von 20 L/h und einer Ozonkonzentration von 20 mg/L in der Gasphase wurde die Leistungsaufnahme des luftgekühlten Ozongenerators zu 18 W bestimmt. Dies bedeutet, daß unter den Versuchsbedingungen ein Energieverbrauch von 0.018 kWh für die Ozonerzeugung notwendig war. Dies entsprach einem spezifischen Energieverbrauch der Ozonerzeugung von 45 Wh/g Ozon. Literaturdaten für industrielle Ozonerzeugungsanlagen sprechen von 7-15 Wh/g Ozon bei Erzeugung aus Sauerstoff und 15-30 Wh/g Ozon bei Erzeugung aus Luft [MAIER ET AL., 1993]. Der für die vorliegende Anlage ermittelte Wert stellt damit das dreifache des technisch möglichen Energieverbrauchs dar. Trotzdem soll mit dem gemessenen Wert bilanziert werden, da der Schwerpunkt auf dem Vergleich der Oxidationsprozesse, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, liegt.

Damit ergeben sich folgende Verbrauchsdaten für die relevanten Komponenten:

Tabelle 8-5: Energieverbrauch durch Bestrahlung und Ozonerzeugung

UV-Lampe	0.046 kWh in 60 Minuten
Ozongenerator	0.018 kWh in 60 Minuten oder 0.045 kWh/g Ozon

Die Bilanzierung des Abbaus erfolgte anhand der Reduktion des DOC. Damit soll zum einen eine vergleichbare Basis zwischen den verschiedenen Verbindungen geschaffen werden. Zum anderen soll damit der Energieverbrauch dargestellt werden, der zur Mineralisierung, also vollständigen Elimination der Schadstoffe, notwendig war. Die vollständige Entfernung eines Schadstoffes durch Mineralisierung stellt ein generelles Ziel in der Wassertechnologie dar.

Bei den Verfahren mit Ozon wurde jeweils das verbrauchte Ozon, nicht die angewandte Ozonosis als Berechnungsgrundlage verwendet.

Die Ergebnisse für die einzelnen Verbindungen sind in Tabelle 8-6 wiedergegeben.

Tabelle 8-6: Energieverbrauch der photokatalytischen Ozonisierung im Vergleich zu den beiden Oxidationsprozessen TiO_2/O_2 und H_2O/O_3

	TiO_2/O_2 kWh/g DOC-Abbau	H_2O/O_3 kWh/g DOC-Abbau	TiO_2/O_3 kWh/g DOC-Abbau
Oxalsäure	5.9	5.8	1.6
Chloressigsäure	19	110	5.4
Pyridin	120	73	11

Der Energieaufwand für die Bestrahlung mit dem UV-Licht trug den überwiegenden Teil zum Energieverbrauch bei. Beim Prozeß H_2O/O_3 waren dies ca. 96%, beim Prozeß TiO_2/O_3 ca. 94% des gesamten Energieverbrauchs.

Aus den Werten wird ersichtlich, daß die photokatalytische Ozonisierung sowohl gegenüber der photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff als auch gegenüber der Ozonisierung stets einen geringeren Energieverbrauch, bezogen auf den DOC-Abbau, besitzt. Bei der photokatalytischen Ozonisierung beträgt der spezifische Energieverbrauch nur 5 bis 28% desjenigen bei der Ozonisierung ohne Photokatalysator. Gegenüber der photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff beträgt der spezifische Energieverbrauch nur 9 bis 28 %.

Dies zeigt, daß die photokatalytische Ozonisierung den anderen Prozessen auch bezüglich des Energieverbrauchs überlegen ist. Die höheren Abbauraten und der niedrigere spezifische Ozonverbrauch ergeben einen geringeren spezifischen Energieverbrauch.

Aus den Ergebnissen wird auch deutlich, daß der spezifische Energieverbrauch stark von der oxidierten Verbindung abhängt. Je langsamer die Verbindung selbst abgebaut wird, desto höher ist auch der Energieverbrauch für die Reduktion des DOC. Das kommt daher, weil bei den durchgeführten Oxidationsreaktionen immer der Abbau der Ausgangsverbindung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Der geringe Anteil der Ozonerzeugung am Gesamtenergiebedarf ist im geringen Ozonverbrauch der Anlage begründet. Von der angewandten Ozonosis wurden nur 10 bis 20% in die Lösung oder Suspension eingetragen. Im Hinblick auf eine technische Anlage wurde demnach davon ausgegangen, daß es möglich sei, die gesamte angebotene Ozonmenge in die Suspension

einzutragen. Dies müßte durch entsprechende Gestaltung der Reaktionsbedingungen (Kreislaufführung, hohe Substratkonzentration) auch möglich sein. Zusätzlich wurde eine Energiebilanz durchgeführt, bei der der Energieverbrauch der gesamten angebotenen Ozonmenge in die Rechnung einbezogen wurde. Dabei steigt der Gesamtenergiebedarf der Ozonprozesse ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$, TiO_2/O_3) nur um 30%. Das hat zwar ein Anstieg des spezifischen Energieverbrauchs zur Folge, doch nach wie vor ergibt sich der geringste spezifische Energieverbrauch für den Prozeß der photokatalytischen Ozonisierung.

Der Energiebeitrag der Lampe ist insofern zu hoch angesetzt als der Glasfilter im Strahlengang nicht berücksichtigt wurde. Dieser eliminiert jedoch ca. 50% der UV-Intensität der Lampe. Es wurde auch gezeigt, daß ohne den WG360-Filter die Abbauraten der organischen Verbindungen größer sind (s. Kapitel 5.4.2). Dies bedeutet, daß die UV-Strahlung noch besser ausgenutzt werden kann und sich daraus ein geringerer spezifischer Energieverbrauch ergibt.

Vergleiche der absoluten Werte des spezifischen Energieverbrauchs mit Literaturdaten anderer AOP-Prozesse sind schwierig, da fast keine Daten existieren, welche die Effizienz der Verfahren anhand ihres Gesamtenergieverbrauchs evaluieren (zum Problem der Vergleichbarkeit der photokatalytischen Experimente untereinander und mit anderen AOP-Prozessen s. BRAUN UND OLIVEROS, 1997). Für die vollständige Oxidation der aromatischen Verbindung 4-Nitroxylol (6 mmol/L) in Wasser mit Sauerstoff als Oxidationsmittel (TiO_2/O_2) wird eine mittlere Abbaueffizienz von 142 mg C/kWh angegeben [BRAUN, 1988]. Dies entspricht damit einem Wert von 7 kWh/g DOC. Die obige Energiebilanz bewegt sich in der gleichen Größenordnung.

Abschließend läßt sich festhalten, daß mit den vorliegenden Untersuchungen festgestellt wurde, daß die photokatalytische Ozonisierung in Bezug auf Höhe der Abbauraten, Ozonverbrauch bezogen auf den DOC-Abbau und Photoneneffizienz den beiden Vergleichsverfahren photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff und Ozonisierung ohne Photokatalysator überlegen ist.

Ein großes Potential zur effizienteren Energieausnutzung besteht vor allem in Bezug auf das eingestrahlte UV-Licht, da dieses den größten Anteil am Energieverbrauch besitzt. Die Optimierung der Einstrahlungsleistung durch Gestaltung der Reaktorgeometrie und Verwendung sparsamer Lampen würde sicherlich zu einem geringeren Energieverbrauch führen. Aus den Experimenten ergaben sich Hinweise darauf, daß die Lichtintensität nicht optimal ist und deshalb Stofftransport- und Stoffübergangsphänomene die Oxidationsreaktionen limitieren. Eine geringere Lichteinstrahlung würde deshalb zu einer höheren Energieeffizienz führen.

Um die Energiekosten für die Bestrahlung zu vermindern, werden photokatalytische Abwasserbehandlungen mit Titandioxid oft auch im Zusammenhang mit der Anwendung von Sonnenlicht diskutiert. Hier ergäbe sich auch ein Anwendungsgebiet für das Ozon als Oxidationsmittel, da der Energieverbrauch der Bestrahlungseinheit bei den vorliegenden Untersuchungen den Hauptanteil des Energieverbrauchs ausmachte.

9 Ausblick

Die dargestellten Versuchsergebnisse zeigten deutlich, daß die photokatalytische Oxidation mit Ozon einen Oxidationsprozeß darstellt, der qualitativ und quantitativ anders verläuft als die photokatalytische Oxidation mit Sauerstoff und anders als die Oxidation mit Ozon ohne Photokatalysator. Die kinetischen Untersuchungen ergaben eine Beschleunigung des Abbaus von organischen Verbindungen, die unter den angewandten Bedingungen nur sehr langsam von Ozon oxidiert werden. Untersuchungen zum Mechanismus ergaben, daß zunächst ein photokatalytisch induzierter Ozonzerfall stattfindet. Die dabei gebildeten Radikale können die organischen Verbindungen oxidieren. Eine Bilanz des Energieverbrauchs der Laboranlage ergab, daß die photokatalytische Ozonisierung gegenüber den anderen beiden Verfahren einen weit geringeren spezifischen Energieverbrauch (bezogen auf den Abbau des DOC-Gehaltes) besitzt.

Die geschilderten Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß die photokatalytische Ozonisierung bei schwer oxidierbaren Verbindungen durchaus eine Alternative zu herkömmlichen Oxidationsverfahren darstellt. Vor einer technischen Anwendung des Verfahrens sind aber noch zwei notwendige Voraussetzungen zu schaffen.

Das Titandioxid in den beschriebenen Experimenten lag fein suspendiert im schadstoffhaltigen Wasser vor. Für die Analyse der Lösung wurde es jeweils über einen Filter abgetrennt. Für eine technische Anwendung ist die Filtration aber nur schwer machbar. Das liegt an den sehr kleinen Partikelgrößen im μm -Bereich, die eine Abtrennung technisch aufwendig machen. Viel vorteilhafter wäre dagegen eine Immobilisierung des Photokatalysators. Denkbar wäre die Herstellung großer, gut sedimentierender Partikel oder die Einbindung des Photokatalysators in ein Festbett, an dem das verunreinigte Wasser entlang strömt. In der Literatur gibt es genügend Beispiele für die Immobilisierung von Titandioxid für photokatalytische Oxidationen [Review: POZZO ET AL., 1997]. Probleme ergeben sich jedoch durch eine Desaktivierung des Photokatalysators bei der Immobilisierung. In neuerer Zeit wurde ein Glasfaserreaktor entwickelt, in dem die photokatalytische Aktivität des Titandioxid bei Immobilisierung erhalten bleibt [HOFSTADLER, 1992]. Glasfaserstränge werden außen mit einer dünnen Schicht Titandioxid belegt, gebündelt und vom Ende her mit UV-Licht bestrahlt. Das kontaminierte Wasser strömt an den Glasfasern entlang.

Die zweite Voraussetzung für eine technische Anwendung ist eine bessere Energieeffizienz. Erst mit einer optimierten Anlage kann letzten Endes entschieden werden, ob der zusätzliche Energieeintrag durch die UV-Bestrahlung das Verfahren noch vorteilhaft macht gegenüber der Ozonung ohne Photokatalysator bzw. ob trotz des zusätzlichen Energieeintrags durch die Ozonerzeugung das Verfahren noch vorteilhaft ist gegenüber der Photokatalyse mit Sauerstoff. Wünschenswert für die Optimierung der photokatalytischen Ozonisierung sind auch detaillierte Kenntnisse über die Radikalreaktionen an der Oberfläche und in der Lösung.

10 Analyseverfahren und Meßwerte

10.1 Analyseverfahren

10.1.1 Kalibrierung des Gasflußmeßgerätes, der Ozonmeßgeräte und des Kohlendioxidmeßgerätes

Kalibrierung des Gasflußmeßgerätes

Das Gasflußmeßgerät (*Analyt GFM-1700*) war bereits ab Werk für Sauerstoff bei 20°C kalibriert. Der angezeigte Fluß wurde dennoch mit einem Seifenblasen-Durchflußmesser der Firma *Hewlett Packard* und einer Stoppuhr nachkalibriert. Dazu wurde ein konstanter Sauerstofffluß eingestellt, durch den Versuchsaufbau ohne Reaktor geleitet und am Ende im Seifenblasen-Durchflußmesser gemessen. Dabei wurde der aus der Zeitmessung errechnete Gasfluß direkt mit der dreistelligen Anzeige (mL/min) am Gasflußmesser abgeglichen (s.Tabelle 10-1). Anschließend erfolgte ein Abgleich der Anzeige mit dem Spannungssignal, das im Computer ankam. Dabei wurde festgestellt, daß das Spannungssignal viel stärker schwankt als die Anzeige des Meßgerätes. Die Aufnahme nur eines Meßpunktes, die etwa im 20 Sekunden-Takt erfolgte, könnte deshalb zur Aufzeichnung von Ausreißerwerten führen, die den tatsächlichen Fluß nicht repräsentieren. Deshalb wurden die aufgezeichneten Spannungswerte als arithmetisches Mittel von zehn unmittelbar hintereinander abgefragten Spannungssignalen errechnet. Die resultierende Kalibriergerade ist in Abbildung 10-1 wiedergegeben.

Tabelle 10-1: Vergleich des Gasflusses, gemessen mit dem Seifenblasenmeßgerät, und der Anzeige des Gasflußmeßgerätes

Seifenblasenmeßgerät mL/min	0	184	183	330	326	330	214	214	216	332	331
Anzeige mL/min	0	184	184	335	335	331	213	212	212	330	330
Abweichung in %	0.0	0.0	0.5	1.5	2.8	0.3	-0.5	-0.9	-1.9	-0.6	-0.3

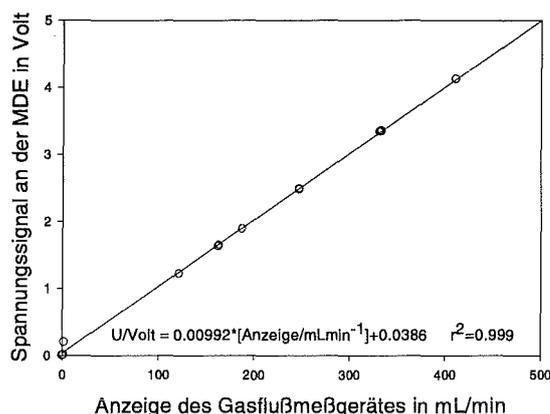


Abbildung 10-1: Kalibriergeraden der Anzeige des Gasflußmessers und des Spannungssignals, das vom Computerprogramm aufgezeichnet wird

Kalibrierung der Ozonmeßgeräte nach der Iodidmethode

Zugrunde liegende Reaktion:



Durchführung:

Die Ozonmeßgeräte messen die Ozonkonzentration im Gasstrom anhand der Absorption des Gases bei 254 nm in einer definierten Meßzelle. Die Anzeige erfolgt in mg/L, gleichzeitig wird ein elektrisches Spannungssignal an den Analog-Digital-Wandler der Meßdatenerfassung (MDE) gegeben. Mit Hilfe der obigen Oxidationsreaktion des Iodids zu Iod kann die kumulierte Ozonmenge gemessen werden. Dazu wurde das ozonhaltige Sauerstoffgas nach der Passage durch das Ozoneingangsmeßgerät in zwei hintereinander geschaltete Absorberflaschen geleitet. Das darin befindliche Iodid wurde zu Iod oxidiert. Die Gaseinleitungsrohre sind aus Glas und an der Öffnung nur abgeschmolzen. Versuche mit angebrachten Glasfritten ergaben eine um ca. 6% geringere Ozondosis. Vermutlich zersetzt sich ein Teil des Ozons an der Glasfritte. Anschließend erfolgte die Bestimmung des Iods durch Titration mit Natriumthiosulfat. Während des Absorptionsvorgangs wurde die Ozonmenge ebenfalls durch die MDE registriert. Das geschah über eine Multiplikation der Ozonkonzentration mit dem Gasfluß und anschließender Summation über die Zeit. Die titrimetrisch bestimmte Ozonmenge und die von der MDE aufgezeichnete Ozonmenge wurden durch Justierung eines Potentiometers am Ozoneingangsmeßgerät angeglichen. Die Kalibrierung des zweiten Ozonmeßgerätes erfolgte dann durch Angleichung an das erste Ozonmeßgerät.

Absorberlösung: 20 g KI + 3.5 g KH₂PO₄ + 14.7 g Na₂HPO₄·12H₂O, mit Wasser auf 1000 mL aufgefüllt.

Absorberflaschen: V₁ = 300 mL, V₂ = 400 mL, 99% des Ozons werden in V₁ absorbiert

Titration: Mit 0.1 N Na₂S₂O₃, Vorlage: Absorberlösung + 10 mL verd. H₂SO₄ + Stärkelösung,

Tabelle 10-2: Vergleich von titrimetrisch und durch Computeraufzeichnung erhaltenen Ozonmengen, Ozoneingangskonzentration 20mg/L, Gasfluß 20 L/h, Meßzeit ca. 12 min

Ozonmenge titrimetrisch	70.5 mg	72.2 mg	79.3 mg	83.4 mg
Ozonmenge MDE	70.9 mg	71.8 mg	78.6 mg	83.5 mg
Abweichung in %	-0.5	0.5	0.9	-0.1

Kalibrierung des Kohlendioxidmeßgerätes

Das Kohlendioxidmeßgerät (*Maihak Unor 6N*) war mit zwei Meßbereichen ausgestattet, 0-1000 ppm und 0-10000 ppm. Mit Hilfe einer Gasmischanlage (*Modell DK3* der Firma *Wösthoff*) wurden aus reinem Sauerstoffgas und reinem Kohlendioxidgas definierte Gasgemische erzeugt und durch das Kohlendioxidmeßgerät geleitet. Für jeden Meßbereich wurde eine Kalibrierkurve erstellt indem die Kohlendioxidkonzentration im Gas gegen das von der MDE aufgezeichnete Spannungssignal aufgetragen wurde. Die Umrechnung von ppm in mg/L erfolgte nach der idealen Gasgleichung zu 1ppm CO₂ = 0.00196 mg/L. Die Meßgenauigkeit des Kohlendioxidmeßgerätes ändert sich auch über längere Zeit nicht nennenswert. Deshalb wurden die Einstellungen später nur noch durch eine Einzelmessung überprüft. Dazu wurde ein fertig gemischtes Prüfgas der Firma *Messer Griesheim* der Konzentration 4990 ± 100 ppm Kohlendioxid in Sauerstoff verwendet.

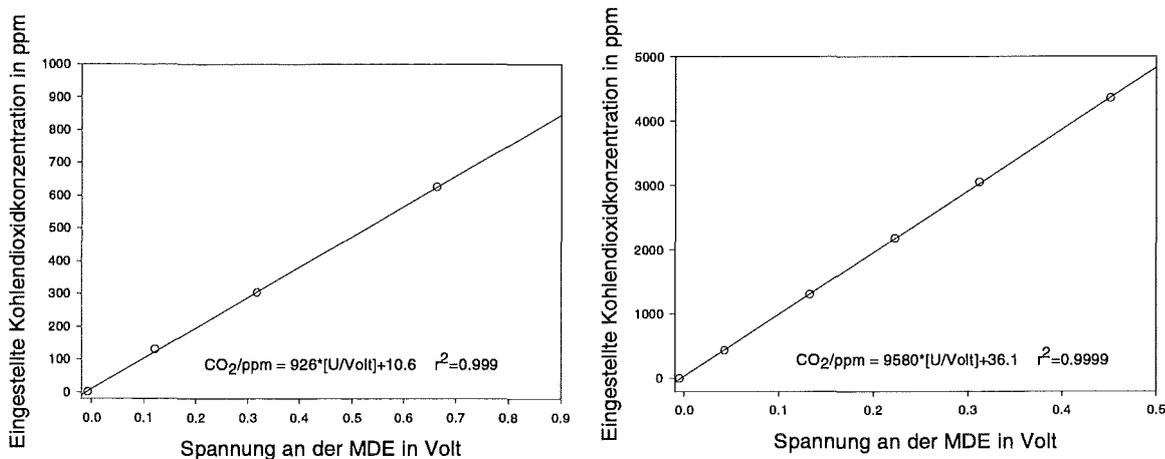


Abbildung 10-2: Kalibriergeraden des Kohlendioxidmeßgerätes für die zwei Meßbereiche 0-1000 ppm und 0-10000 ppm

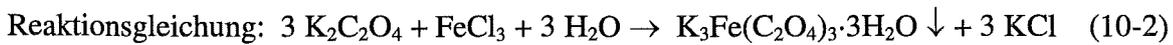
10.1.2 Aktinometrie mit Kaliumferrioxalat

Quelle: RABEK, 1982, S. 944ff

Alle Arbeiten, von der Synthese, Herstellung der Lösung, Bestrahlung bis zur photometrischen Bestimmung der Fe²⁺-Ionen-Konzentration wurden in einem Dunkelraum durchgeführt, der nur durch rotes Licht schwach beleuchtet war. Dies war notwendig, da das Kaliumferrioxalat mit

UV- und sichtbarem Licht reagiert. In allen Stufen der aktinometrischen Messung kann es deshalb bei Lichteinwirkung zu Fehlmessungen kommen.

Synthese des Kaliumferrioxalat:



270 mL einer wäßrigen 1.5 M Kaliumoxalat-Lösung werden zu 90 mL einer wäßrigen 1.5 M Eisen(III)chlorid-Lösung gegeben und gerührt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein Niederschlag von Kaliumferrioxalat $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Dieser wird dreimal in Wasser umkristallisiert und anschließend im Trockenschrank (abgedunkelt) bei 50°C getrocknet. Das Produkt wird lichtgeschützt aufbewahrt und nur im Dunkelraum mit Rotlicht weiter verwendet.

Ausbeute: 27 g (41%)

Bestrahlung der Aktinometerlösung:



Aktinometerlösung: 2.947 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ werden in 800 mL Wasser gelöst, mit 100 mL einer 0.1 N Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 1000 mL aufgefüllt. Dies entspricht einer Konzentration des Kaliumferrioxalat von 0.006 mol/L.

150 mL der Aktinometerlösung werden in den Reaktor gefüllt und gerührt. Die Lampe wird in gleicher Position und Entfernung vom Reaktor angebracht wie bei den photokatalytischen Experimenten. Sie wird zunächst mit einem schwarzen Karton abgedeckt. 3 Minuten nach dem Einschalten ist die maximale Helligkeit (bei der UV-Lampe) erreicht. Der Abdeckkarton wird entfernt und die Bestrahlungszeit (1-5 min) mit der Stoppuhr gemessen. Nach Ende der Bestrahlungszeit wird die Lampe ausgeschaltet, die Lösung eine halbe Minute weiter gerührt und anschließend mit der Pipette ein 20 mL-Aliquot entnommen. Die gesamte Bildung von Fe^{2+} -Ionen soll nicht über $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L liegen, damit sie linear zur Bestrahlungszeit verläuft. Bei Verwendung der UV-Lampe wird unter den Reaktorboden eine Lochblende mit zwei runden Löchern (\varnothing 5.5 mm) gelegt. Damit wird sichergestellt, daß der Photonenfluß in den Reaktor klein genug ist, um meßbare lange Bestrahlungszeiten zu erreichen. Da der Durchmesser der Öffnung, auf der die Lochblende aufgelegt wird, 49 mm beträgt, ergibt sich eine Reduktion der Strahlung auf 1/40 des eigentlichen Wertes. Der so ermittelte Photonenfluß wird dann entsprechend umgerechnet, um den relevanten Photonenfluß zu bestimmen. Durch Verschieben der Lochblende und Mittelung der erhaltenen Photonenflüsse werden örtliche Inhomogenitäten in der Strahlungsverteilung berücksichtigt.

Photometrische Bestimmung der Fe^{2+} -Ionen:

Natriumacetat-Pufferlösung: 49.22 g Na-Acetat + 360 mL 1N H_2SO_4 , mit Wasser aufgefüllt auf 1000 mL

Phenanthrolin-Lösung: 100 mg 1,10-Phenanthrolin werden in 100 mL Wasser gelöst

In einem 50 mL Meßkolben werden 10 mL 0.1 N H_2SO_4 und 4 mL der Phenanthrolinlösung vorgelegt. Nach der Zugabe der 20 mL-Probe wird mit der Natriumacetat-Pufferlösung auf-

gefüllt. Die Extinktion der Lösung bei 510 nm wird nach 50 min mittels Spektralphotometer hp 8453 in 1 cm-Küvetten bestimmt.

Die Kalibrierung erfolgte mit frisch angesetzter Eisen(II)sulfatlösung (0.4 mmol/L Fe-SO₄·7H₂O in 0.1 N H₂SO₄). Der molare dekadische Extinktionskoeffizient wurde zu ε₅₁₀ = 11000 L/(mol·cm) bestimmt (Literatur: 11100 L/(mol·cm) [RABEK, 1982, S. 946]).

Berechnung des Photonenflusses:

Wegen der Verdünnung der Probe im Meßkolben und der Entnahme des 20 mL-Aliquots aus dem 150 mL-Reaktor berechnet sich die Menge an Fe²⁺-Ionen, die im Reaktor gebildet wurden, nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zu:

$$n_{(Fe)} = \frac{E_{510}}{\epsilon_{510} \cdot d} \cdot 0.05L \cdot \frac{50mL}{20mL} \cdot \frac{150mL}{20mL} = 18.75 \cdot \frac{E_{510}}{\epsilon_{510} \cdot d} \cdot 0.05L \quad (10-4)$$

mit E_{510} =Extinktion bei 510nm
 ϵ_{510} = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
 d = Küvettenlänge

Durch Division durch die Bestrahlungszeit erhält man die Bildung von Fe²⁺-Ionen pro Sekunde.

$$\dot{n}_{(Fe)} = \frac{n_{(Fe)}}{t} \quad (10-5)$$

Ermittelt werden sollte der Photonenfluß für den relevanten Wellenlängenbereich, also unterhalb des Glasfilters GG435, im Wellenlängenbereich zwischen 360 nm und 435 nm. Die Aktinometerlösung absorbiert jedoch auch Licht mit größeren Wellenlängen. Dort ist die Absorption zwar geringer, jedoch findet eine meßbare Freisetzung von Fe²⁺-Ionen auch durch Licht größerer Wellenlängen statt. Deshalb wurde zur Ermittlung des Photonenflusses die Differenz gebildet zwischen den Fe²⁺-Ionen, die ohne den GG435-Filter und solchen die mit dem GG435-Filter entstanden. Diese Differenz stellt dann die Produktion an Fe²⁺-Ionen dar, die durch die für die Photokatalyse relevanten Photonen verursacht wurde.

Für die Umrechnung der Produktion der Fe²⁺-Ionen auf den Photonenfluss sind noch zwei Einflußgrößen wichtig: Die **Quantenausbeute** der Reaktion. Sie ist abhängig von der Wellenlänge. Die Werte (s. Tabelle 10-3) wurden für den jeweiligen Wellenlängenbereich gemittelt. Diese Mittelung vernachlässigt die wellenlängenabhängige Intensitätsverteilung. Dennoch ist der dadurch entstehende Fehler nicht sehr groß, da die Quantenausbeute relativ konstant ist. Für die Messungen zwischen 420 und 435 nm wurde eine Quantenausbeute von Φ = 1.05, für den Bereich 360 bzw. 375 nm bis 435 nm von 1.18 verwendet.

Tabelle 10-3: Quantenausbeuten des Ferrioxalat-Aktinometers bei verschiedenen Wellenlängen, nach RABEK, [1982], S. 944

λ/nm	313	334	366	405	436
Φ	1.24	1.23	1.21	1.14	1.01

Die Berechnung des Photonenflusses ergibt sich wegen (3-4) zu:

$$P_p = \frac{\dot{n}_{(Fe)}}{\Phi} \quad \text{in mol Photonen pro Sekunde} \quad (10-6)$$

Die zweite Einflußgröße ist die **Absorption** der Aktinometerlösung. Nur wenn die gesamte Strahlung im relevanten Wellenlängenbereich absorbiert wurde, repräsentieren die Fe²⁺-Ionen die gesamte Strahlung. Maß für die Absorption ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient des Kaliumferrioxalats. Er wurde durch eine Messung der Extinktion der Aktinometerlösung in einer 1 cm-Küvette in Abhängigkeit der Wellenlänge bestimmt (s. Tabelle 10-4).

Tabelle 10-4: Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient des Ferrioxalat-Aktinometers bei verschiedenen Wellenlängen, photometrische Bestimmung in einer 1 cm-Küvette

λ/nm	350	370	375	390	400	410	420	425	430	435	440
$\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$	>640	>640	>500	302	199	126	77	60	46	36	28

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist die Absorption bis ca. 400 nm sehr hoch und nimmt dann deutlich ab. Das bedeutet, es wird hauptsächlich UV-Licht absorbiert, das sichtbare Licht wird nicht stark absorbiert. Trotzdem kann sich ein erheblicher Beitrag des sichtbaren Lichts ergeben. Dies ist dann der Fall, wenn ein erheblicher Anteil der abgestrahlten Intensität im Bereich des sichtbaren Lichts liegt, wie dies für die Halogenlampen der Fall ist. Für die beiden Wellenlängenbereiche der photokatalytischen Versuche wurden folgende molare Extinktionskoeffizienten, gemittelt aus den Einzelwerten verwendet: 420-435 nm: $\epsilon = 55 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$, 360-435 nm: $\epsilon = 270 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$. Die optische Weglänge während der aktinometrischen Messungen ist die Höhe des Flüssigkeitsspiegel im Reaktor. Da der Reaktor einen Innendurchmesser von 7 cm besitzt und 150 mL Lösung eingefüllt wurden, ergab sich eine optische Weglänge von 3.9 cm. Die Absorption A berechnet sich dann nach:

$$A = 1 - 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d} \quad (10-7)$$

mit ϵ = mittlerer molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
 $c = 0.006 \text{ mol/L}$ Konzentration der Aktinometerlösung
 $d = 3.9 \text{ cm}$

Setzt man die Werte ein, so ergibt sich $A=0.95$ für 420-435 nm und $A=1.00$ für 360-435 nm. Dies bedeutet, daß praktisch in beiden Fällen quantitative Absorption der relevanten Strahlung stattfand.

Der Photonenfluss der in den Reaktor einfallenden Photonen berechnet sich nach

$$P_p = \frac{\dot{n}_{(Fe)}}{\Phi \cdot A} \quad \text{in mol Photonen pro Sekunde} \quad (10-8)$$

Gemessene Daten:

	$\dot{n}_{(Fe)} >420 \text{ nm}$ in mol/s	$\dot{n}_{(Fe)} >435 \text{ nm}$ in mol/s	P_p in mol/s
Halogen 20W	$(9.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-8}$	$(7.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-8}$	$(2.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-8}$
Halogen 50W	$(2.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-8}$
Halogen 65W	$(3.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	$(9 \pm 2) \cdot 10^{-8}$
	$\dot{n}_{(Fe)} >375 \text{ nm}$ in mol/s	$\dot{n}_{(Fe)} >435 \text{ nm}$ in mol/s	P_p in mol/s
Halogen 20W	$(1.30 \pm 0.05) \cdot 10^{-7}$	$(7.60 \pm 0.03) \cdot 10^{-8}$	$(5.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-8}$
	$\dot{n}_{(Fe)} >360 \text{ nm}$ in mol/s	$\dot{n}_{(Fe)} >435 \text{ nm}$ in mol/s	P_p in mol/s
UV-Lampe	$(5.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(3.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$
UV-Lampe mit NG9	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-8}$

10.1.3 UV/VIS-Spektralphotometrie

Verwendetes Gerät:

UV-Visible Spectrophotometer hp 8453 der Firma *Hewlett Packard*

Meßprinzip:

Einstrahlspektralphotometer mit Dioden-Array-Detektor, Küvettenlänge 1 cm

Durchführung Transmissionsmessung der Glasfilter:

Die Transmission der Glasfilter wurde ohne Probenhalterung direkt gegen Luft gemessen gemäß der Definition $T = I/I_0$

Durchführung der photometrischen Messungen:

Photometrische Messungen wurden in 1 cm-Küvetten durchgeführt, die Nullmessung erfolgte mit milliQ-Wasser. Für Meßbereiche $<400 \text{ nm}$ (Pyridin, Cyanursäure) wurden Quarzglasküvetten verwendet, für Messungen $>400 \text{ nm}$ (Indigotrisulfonat, Fe^{2+} -Bestimmung, H_2O_2 -Titanylsulfat) wurden Einweg-Kunststoffküvetten verwendet. Die Nullmessung wurde im Abstand von ca. 20 Minuten wiederholt.

10.1.4 Remissionsspektroskopie

Verwendetes Gerät:

Reflexionsaufsatz CSTM-RSA-HP8453UV der Firma *Labsphere* mit einer Xenon-Lampe als Strahlungsquelle und UV-Visible Spectrophotometer hp 8453

Durchführung:

Die Nullmessung (100 % diffuse Reflexion) erfolgte mit den Reflexionsstandards USRS-99-010, die am Referenzeingang und am Probeneingang der Ulbricht-Kugel aufgebracht wurden. Am Probeneingang wurde der 8°-Reflexionsvorsatz verwendet, um die direkte Rückspiegelung des Lichts zu verhindern. Die Titandioxid-Pulver wurden in einen Probenhalter (runde Kunststoffscheibe mit Vertiefung) eingebracht und mit einem Glas-Objektträger glattgestrichen. Anschließend wurden sie am Probeneingang zusammen mit dem 8°-Reflexionsvorsatz befestigt. Die Messung erfolgte mit einer Integrationszeit von 2 Sekunden im Transmissionsmodus.

Meßbereich:

Wellenlängenbereich: 250-600 nm, Auflösung 1 nm

10.1.5 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode

Verwendetes Gerät:

Flow Sorb II 2300 der Firma *Micromeritics*

Meßprinzip:

Einpunkt-Differenzverfahren nach DIN 66132

Durchführung:

In U-förmige Probenröhrchen wurde soviel Feststoff eingewogen, damit sich eine absolute Oberfläche von 0.5 bis 25 m² ergab. Die Entgasung der Probe und Desorption bei 100-200°C wurde im Inertgasstrom durchgeführt. Anschließend wurde ein Gasstrom aus 70% Helium und 30% Stickstoff über die Probe geleitet. Beim Abkühlen der Probe auf die Siedetemperatur des Stickstoffs wurde der Verlust an Stickstoff im Trägergas mit Hilfe einer Wärmeleitfähigkeitsmessung bestimmt und daraus die Oberfläche der Probe berechnet. Die Oberfläche wurde ein zweites Mal beim Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur über die desorbierte Menge an Stickstoff bestimmt.

Meßbereich:

0.5 bis 25 m² Gesamtoberfläche, Genauigkeit 2%, Reproduzierbarkeit 0.5%

10.1.6 Bestimmung der Partikelgröße in Suspension nach dem Laserabschattungsverfahren

Verwendetes Gerät:

CIS 100 der Firma *Galai/ L.O.T. Oriel*

Meßprinzip:

Ein fokussierter Laserstrahl mit dem Durchmesser 1.2 µm rotiert mit konstanter Bahngeschwindigkeit durch die Suspension. Beim Auftreffen auf ein Partikel wird das Licht gestreut und der Laserimpuls kann die Probe nicht durchdringen. Eine hinter der Probe angebrachte

Photodiode registriert und mißt die Dunkelzeit. Aus der Dunkelzeit und der Bahngeschwindigkeit des Lasers wird der Durchmesser des Partikels errechnet [AHARONSEN ET AL., 1986].

Durchführung:

Die entsprechende Menge an Titandioxid wurde in milliQ-Wasser bzw. einer Lösung der verwendeten Salze (NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃) suspendiert, so daß sich ein Feststoffgehalt von 0.02 g/L ergab. Gegebenenfalls wurde mit Schwefelsäure auf pH 3 angesäuert. Die Probe wurde anschließend im Ultraschallbad (*Retsch* Labor-Ultraschallbad, Stufe 2) 10 Minuten beschallt. Die Messung erfolgte in Kunststoffküvetten (d=1 cm). Die Suspension wurde während der Messung mittels Magnetrührer in der Küvette gerührt. Für jede Probe wurden 4 Messungen durchgeführt, wobei der Vertrauensbereich zu 99% eingestellt wurde. Zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße wurde die Anzahlverteilung (number density) verwendet. Die angegebenen Fehlergrenzen stellen die Abweichungen der 4 Mittelwerte dar, die Verteilungsbreite ist die Standardabweichung der Meßwerte.

Meßbereich:

0.5 bis 60 µm

Beispiel einer Partikelgrößenverteilung:

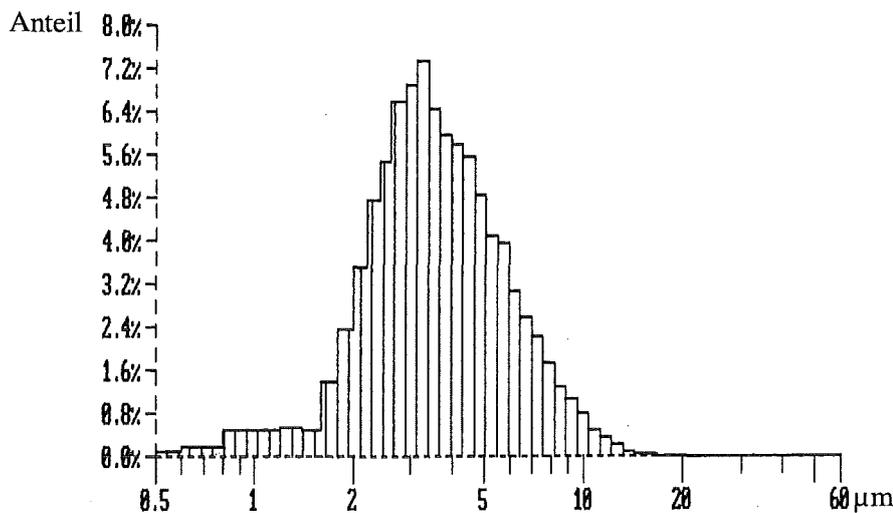


Abbildung 10-3: Anteil der Partikel an der Gesamtanzahl der P25-Partikel in 1 mM HNO₃-Suspension in Abhängigkeit von der Partikelgröße

10.1.7 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Verwendetes Gerät:

D-5000 X-ray-Diffraktometer der Firma *Siemens*

Geräteparameter:

Kathode: Cu-K_{α1}-Strahlung (λ=1.54 Å), Primärmonochromator

Generatorspannung: 40 kV
Anodenstromstärke: 30mA
Winkelschrittweite: 0.02 grd-2 Θ
Aufnahmezeit pro Schritt: 2.0 s

Durchführung:

Die Pulver-Proben wurden in die Vertiefung eines Kunststoff-Probenhalters eingebracht und einem Glas-Objektträger glattgestrichen. Die Messung erfolgte mit dem Programm DIFFRAC AT V3.2 der Firma *Siemens*, die Auswertung und Identifizierung der Beugungssignale erfolgte mit Hilfe der JCPDS-ICDD-Datenbank (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Center for Diffraction Data*).

Röntgendiffraktogramm des P25:

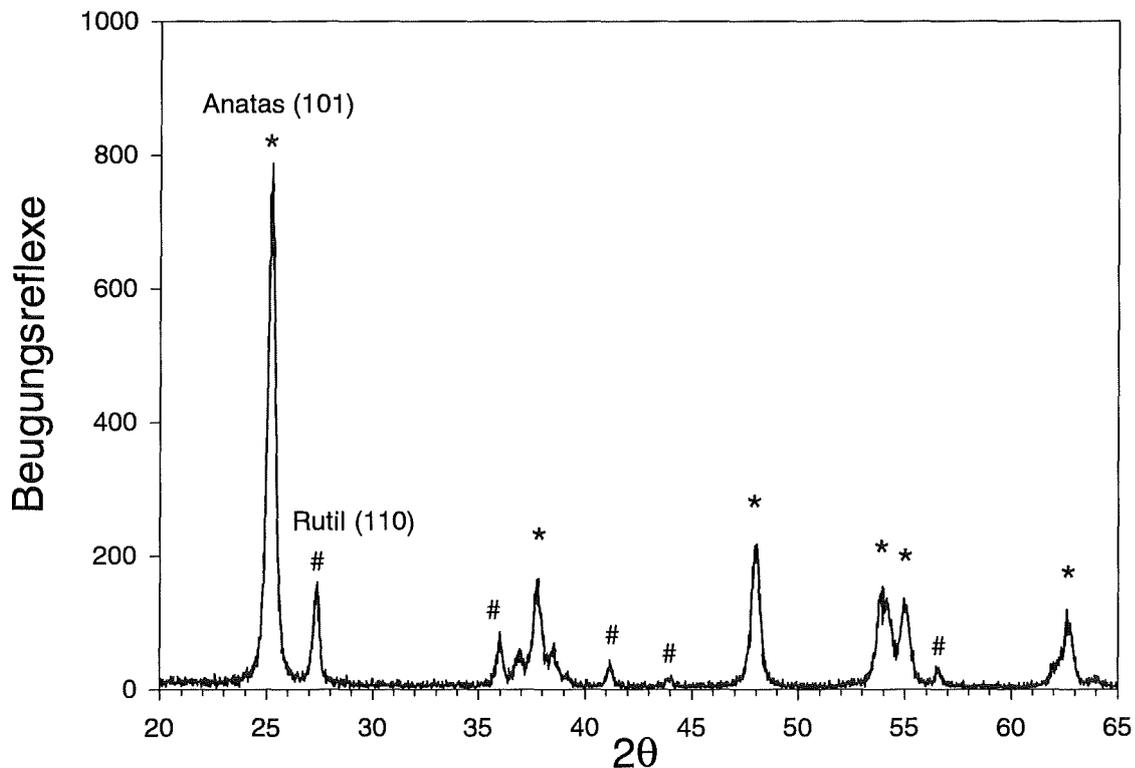


Abbildung 10-4: Röntgenpulverdiffraktogramm des Titandioxid P25, Gekennzeichnet sind die Beugungssignale des Anatas (*) und des Rutils (#).

10.1.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Verwendetes Gerät:

DSM 982 Gemini der Firma *Leo*

Geräteparameter:

Kathode:	Thermisch unterstützte Feldemissionskathode, 1800 K
Probe:	Pulverförmig, unbedampft
Anodenspannung:	5-10 kV
Detektor:	Sekundärelektronen-Detektor in Inlense-Technik
Auflösung:	1.2 nm bei 20 kV, 4 nm bei 1 kV

Durchführung:

Die Titandioxidpulver wurden aus den Lösungen durch Membranfiltration (Porendurchmesser 0.45 µm) abfiltriert und mehrmals mit milliQ-Wasser gewaschen. Die Filterpapiere wurden bei 80°C im Trockenschrank getrocknet und die Pulver anschließend auf den REM-Probenträger aufgebracht. Die Proben wurden nicht bedampft.

10.1.9 Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

Verwendetes Gerät:

TOC-5000 der Firma *Shimadzu* mit automatischem Probengeber ASI 5000

Prinzip:

Der gelöste organische Kohlenstoffgehalt einer wäßrigen Lösung ist definiert als der Anteil des in organischen Wasserinhaltsstoffen gebundenen Kohlenstoffs, der sich nicht durch Membranfiltration (Porendurchmesser 0.45 µm) abfiltrieren läßt [SONTHEIMER ET AL., 1980]. Meßtechnisch bedingt wurde in der vorliegenden Arbeit der nicht-flüchtige organische Kohlenstoffgehalt der Lösungen bestimmt, also jener Anteil des DOC, der durch die Begasung der angesäuerten Probenlösung mit Sauerstoff nicht ausgetragen wird (non purgeable organic carbon, NPOC). Liegen lediglich polare, gut wasserlösliche Substanzen vor, so ergeben sich keine Abweichungen zwischen dem DOC und dem NPOC.

Durchführung:

Die Probenlösung wird durch Membranfiltration vom Titandioxid abgetrennt. 5 mL der Probe werden mit 2 M Salzsäure angesäuert (50 µL). Der dabei in Kohlendioxid umgesetzte anorganische Kohlenstoffgehalt wird durch einen Sauerstoffstrom ausgetrieben (150 mL/min, ca. 2 min). Die wäßrige Probe wird in eine Ofen injiziert und bei 675°C über einem Platin-Aluminiumoxid-Katalysator verbrannt. Die Bestimmung des entstandenen Kohlendioxids erfolgt über einen Infrarotdetektor im Abgasstrom des Ofens. Zur Bestimmung des DOC-Wertes wird die Probe 6-8 mal injiziert und aus den Meßwerten der Mittelwert gebildet.

Kalibrierung:

Die Kalibrierung erfolgt mit Oxalsäuredihydrat ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$) vor jeder Meßreihe. Der Meßbereich (0.1 - 20 mg/L DOC oder 10 - 100 mg/L DOC) wird je nach erwarteter Konzentration der Proben ausgewählt und die Kalibrierung im entsprechenden Meßbereich durchgeführt.

10.1.10 Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)

Verwendete Geräte:

CSB-Reaktor CR 1000 und Universal-Photometer MPM 1000 der Firma *Wissenschaftlich-Technische Werkstätten (WTW) GmbH*

Prinzip:

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ist die volumenbezogene Masse an Sauerstoff, die zur vollständigen chemischen Oxidation organischer Stoffe benötigt wird [SONTHEIMER ET AL., 1980]. Der CSB-Wert ist das gesetzliche Maß für die organische Belastung der in ein Gewässer eingeleiteten Abwässer [EBERLE, 1996].

Der Chemische Sauerstoffbedarf einer wäßrigen Lösung wird bestimmt durch Oxidation mit Kaliumdichromat und Silbersulfat als Katalysator in 50%iger Schwefelsäure bei 148°C. Die Menge an verbrauchtem Oxidationsmittel wird bestimmt und in die volumenbezogene Masse an verbrauchtem Sauerstoff umgerechnet. Zur Komplexierung des in der Wasserprobe enthaltenen Chlorids wird Quecksilber(II)sulfat zugesetzt.

Durchführung:

Die in dieser Arbeit vorgenommene CSB-Bestimmung erfolgte in vorgefertigten Reaktionsküvetten C1-1000 (15-160 mg/L CSB) bzw. C2-1000 (100-1500 mg/L CSB) der Firma *WTW GmbH*. In einer Rundküvette sind alle notwendigen Reagenzien vorhanden. 2 mL der Probenlösung werden unter Kühlen einpipettiert. Nach Verschließen und kräftigem Schütteln wird die Rundküvette im Thermoblock 120 Minuten bei 148°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird photometrisch die Absorption bestimmt und, umgerechnet in CSB-Gehalt, angezeigt. Im niederen Meßbereich wird die Abnahme des Dichromats bei 436 nm bestimmt, im hohen Meßbereich wird die Zunahme des Chrom(III)-Ions bei 623 nm bestimmt. Die Filterung der jeweiligen Wellenlänge erfolgte mit Interferenzfiltern, die zwischen Lichtquelle und Probe befestigt wurden.

Verwendete Reagenzien:

Reaktionsküvettenatz C1-1000 und C2-1000 der Firma *WTW GmbH*

Meßbereich:

15 - 160 mg/L CSB mit C1-1000

100 - 1500 mg/L CSB mit C2-1000

10.1.11 Isotachophorese

Verwendetes Gerät:

ItaChrom EA 101 der Firma *Merck KGaA*

Prinzip:

Die Isotachophorese ist eine Variante der Kapillarelektrophorese. Die Ionen befinden sich jedoch nicht in einem homogenen Puffersystem, sondern zwischen zwei Elektrolyten, bei Trennung von Anionen mit gleichem Kation aber unterschiedlichem Anion. Die Trennung beruht auf den unterschiedlichen Ionenbeweglichkeiten. Der sogenannte Leitelektrolyt besitzt die höchste, der Folgeelektrolyt die geringste Ionenbeweglichkeit. Die zu trennenden Ionen sollten eine mittlere Beweglichkeit besitzen. Sie ordnen sich bei Anlegen einer Spannung an das Elektrolytssystem in diskreten Zonen an. Vom Leit- zum Folgeelektrolyt sinkt die Ionenbeweglichkeit. Gleichzeitig steigt die Feldstärke der einzelnen Zonen an. Damit wandern die Zonen mit gleicher Geschwindigkeit (iso (griech.)=gleich, tacho (grch.)=Geschwindigkeit) durch die Kapillare. Die Höhe des Potentialsprungs an den Zonengrenzen ist ein relatives Maß für die Ionenart. Sie wird durch Leitfähigkeitsmessung ermittelt. Die Länge einer Zone ist bei sonst gleichen Bedingungen (Stromstärke, Konzentration von Leit- und Folgeelektrolyt) ein Maß für die Konzentration [BLAICH, 1978, SCHWEDT, 1995]. Bei der Trennung von Ionen mit pH-abhängigen Dissoziationsgleichgewichten ist auf eine zuverlässige Pufferung, meist durch das Gegenion der Elektrolyten, zu achten.

Die in dieser Arbeit angewandte Trennung von Carbonsäureanionen wurde in 2 Stufen, einer Vortrennung und der Haupttrennung, durchgeführt. Die Vortrennung diente der Einstellung eines stationären Zustandes und der Abtrennung anorganischer Anionen hoher Beweglichkeit. Die Haupttrennung bei geringeren Stromstärken und in einer dünneren Kapillare diente der Identifizierung und Quantifizierung der Verbindungen.

Trennbedingungen:

Leitelektrolyt:	Chlorid Leitelektrolyt A1 (Merck 1.02163.0250), enthält 0.01 mol/L Cl ⁻ , Histidin als Gegenion und 0.1% (w/v) Methylhydroxyethylcellulose, pH 6.00 ± 0.04
Folgeelektrolyt:	Capronsäure Electropur Folgeelektrolyt A2 (Merck 1.02188.0100), enthält 0.006 mol/L Capronsäure und Histidin als Puffersubstanz, pH 6
Kapillare Vortrennung:	Innendurchmesser 0.8 mm, Länge 90 mm
Kapillare Haupttrennung:	Innendurchmesser 0.3 mm, Länge 160 mm
Maximalspannung:	10 kV
Injektionsschleife:	30 µL
Detektor 1:	Leitfähigkeitsdetektor Pt-Ir(10%)-Drähte mit Durchmesser 0.02 mm, Meßbereich: 0.05 - 3.33 µS
Detektor 2:	Leitfähigkeitsdetektor Pt-Ir(10%)-Drähte mit Durchmesser 0.02 mm, Meßbereich: 0.05 - 3.33 µS
UV-Detektor:	Hg-Ar Niederdrucklampe, 254 nm, Einstrahlungsmessung

Stromstärke-Zeit-Programm:

	Zeitdauer	Stromstärke	Detektor
Vortrennung	900 s	300 μ A	-
	60 s	250 μ A	Detektor 1
Haupttrennung	100 s	50 μ A	-
	900 s	50 μ A	Detektor 2

Relative Höhe des Potentials zum Folgeelektrolyt Capronsäure:

Nitrat:	0.025 \pm 0.005
Sulfat:	0.058 \pm 0.005
Oxalsäure:	0.080 \pm 0.004
Mesoxalsäure:	0.115 \pm 0.005
Ameisensäure:	0.191 \pm 0.005
Oxamidsäure:	0.425 \pm 0.008
Chloressigsäure:	0.478 \pm 0.006
Glyoxylsäure:	0.599 \pm 0.009
Pyrrrol-2-carbonsäure:	0.70 \pm 0.01

Identifizierung der Verbindungen:

Die Verbindungen wurden anhand der relativen Höhe des Potentials durch Vergleich mit Standards identifiziert. Die Quantifizierung erfolgte ebenfalls durch Kalibrierung mit Standardlösungen der betreffenden Verbindung.

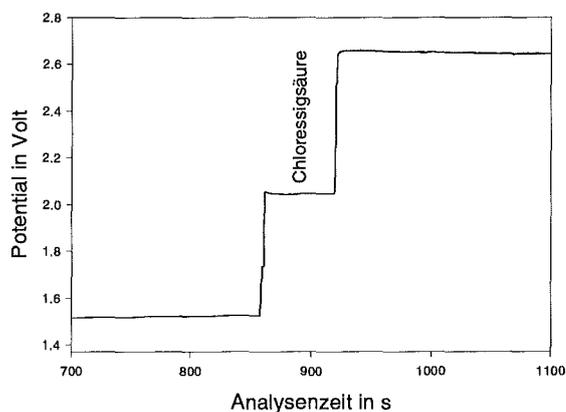


Abbildung 10-5: Isotachophoretogramm des Reaktionsgemischs bei der photokatalytischen Ozonisierung der Chloressigsäure nach 15 min

Konzentrationsbereich:

0.05 -1.5 mmol/L

10.1.12 Ionenchromatographie (IC)

Die ionenchromatographische Bestimmung von Nitrat, Nitrit, Chlorid und Ammonium beruht auf einer Auftrennung in Ionenaustauschersäulen aufgrund unterschiedlicher Retention mit anschließender Suppression der Untergrundleitfähigkeit. Die Detektion geschieht über einen Leitfähigkeitsdetektor.

Ionenchromatographische Bestimmung von Chlorid, Nitrat und Nitrit

Verwendetes Gerät:

Ionenchromatograph DX 500 der Firma *Dionex* mit der Software PEAKNET 4.3

IC-Bedingungen:

Vorsäule: AG 11
Hauptsäule: AS 11
Eluent: 0.01 M NaOH
Injektionsvolumen: 50 µL (Injektionsschleife)
Fluß: 1.0 mL/min
Temperatur: Raumtemperatur (Temperaturkompensation)
Suppressor: ASRS Membransuppressor
Suppressorstrom: 300 mA

Kalibrierbereich:

0.07 - 0.7 mmol/L Cl⁻
0.04 - 0.4 mmol/L NO₃⁻

Ionenchromatographische Bestimmung von Ammonium

Verwendetes Gerät:

Ionenchromatograph 2000i der Firma *Dionex* mit der Software PEAKNET 4.3

IC-Bedingungen:

Vorsäule: CG 12A
Hauptsäule: C 12A
Eluent: 0.01 M H₂SO₄
Injektionsvolumen: 50 µL (Injektionsschleife)
Fluß: 1 mL/min
Temperatur: Raumtemperatur (Temperaturkompensation)
Suppressor: CSRS Membransuppressor
Suppressorstrom: 100 mA

Kalibrierbereich:

0.04 - 0.4 mmol/L NH₄⁺

10.1.13 Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)

Verwendetes Gerät:

HPLC 1090 mit Dioden Array-Detektor (DAD) der Firma *Hewlett Packard*

Bestimmung des Pyridins

HPLC-Bedingungen:

Säule: ET 250/4 Nucleosil 100-5 C18HD der Firma *Macherey-Nagel*
Länge 250 mm, Innendurchmesser 4mm, Partikelgröße 5 µm, HD (high density): alle Silanolgruppen sind mit C₁₈-Gruppen modifiziert

Eluent A: milliQ-H₂O + 0.01% (v/v) Ethylendiamin als Puffer

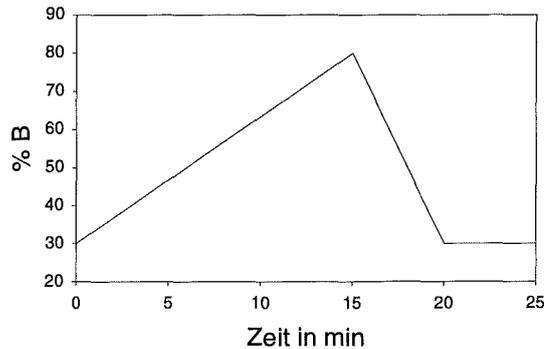
Eluent B: Acetonitril von *Merck*, gradient grade

Injektionsvolumen: 20 µL

Flußrate: 0.5 mL/min

Temperatur: 30°C

Gradient:



Detektionswellenlängen: 255 nm (Pyridin, nur dieses quantifiziert, Pyridin-N-oxid)
210 nm (Nitrat, aliphatische Oxidationsprodukte)
290 nm (Hydroxypyridine)

Retentionszeiten:

Pyridin: $t_R = 6.88 \pm 0.06 \text{ min}$

Pyridin-N-oxid: $t_R = 4.00 \pm 0.04 \text{ min}$

2-Hydroxypyridin: $t_R = 4.52 \pm 0.04 \text{ min}$

2,3-Dihydroxypyridin: $t_R = 4.21 \pm 0.02 \text{ min}$

Konzentrationsbereich:

0.001 bis 1.2 mmol/L

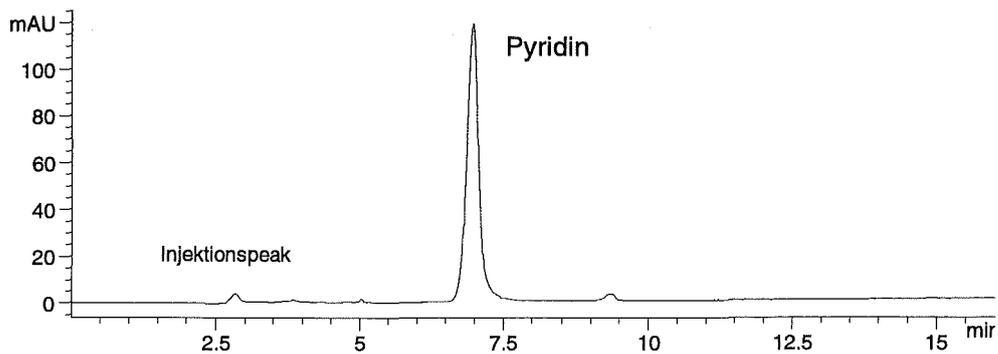


Abbildung 10-6: Beispiel eines Chromatogramms: HPLC-Analyse des Pyridins bei der photokatalytischen Ozonisierung nach einer Reaktionszeit von 90 Minuten. Detektion bei 255 nm, mAU=milli-Absorptionseinheiten

Bestimmung von Carbonsäuren

HPLC-Bedingungen:

Säule: BioRad HPX-87H Ion Exclusion, Size Exclusion
 Eluent: 0.005 M Schwefelsäure (isokratisch)
 Injektionsvolumen: 20 μ L
 Flußrate: 0.5 mL/min
 Temperatur: 30°C
 Detektionswellenlänge: 210 nm (aliphatische Carbonsäuren)

Retentionszeiten:

Oxalsäure: $t_R = 7.8 \pm 0.1$ min
 Oxamidsäure: $t_R = 11.6 \pm 0.1$ min
 Malonsäure: $t_R = 12.2 \pm 0.1$ min
 Chloressigsäure: $t_R = 18.94 \pm 0.06$ min

Konzentrationsbereich:

0.005 bis 1.2 mmol/L

10.1.14 Bestimmung des gelösten Ozons mit der Indigo-Methode

Zur quantitativen Bestimmung des gelösten Ozons werden vor allem zwei Methoden angewandt: Zum einen die photometrische Messung der Ozonlösung bei 260nm (des Absorptionsmaximums des gelösten Ozons) [KILPATRICK ET AL., 1956], zum anderen die Entfärbung von Indigo und dessen Derivate durch das Ozonmolekül [BADER UND HOIGNÉ, 1981].

Die erste Methode kann nur angewandt werden, wenn keine anderen Komponenten in der Lösung vorhanden sind, die im betrachteten Wellenlängenbereich absorbieren oder das Licht streuen. Für Suspensionen ist sie also nicht anwendbar. Ein weiterer Nachteil ist der geringe

molare Absorptionskoeffizient ($\epsilon = 2900 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$), so daß nur hohe Ozonkonzentrationen mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden können. Der Vorteil ist die einfache Handhabung. Da Suspensionen für eine photometrische Bestimmung wegen der Lichtstreuung der Partikel nicht geeignet sind, war es notwendig, den Feststoff vorher abzutrennen. Dazu mußte die aus dem Reaktor gezogene Probe filtriert werden. Es wurde ein Filter mit $0.45 \mu\text{m}$ Porengröße verwendet. Ozon ist ein metastabiles Molekül und zersetzt sich unter Freisetzung von Energie wieder zu Sauerstoff nach Gleichung (10-9).



Hinzu kommt die Möglichkeit des Ausgasens bei Stehenlassen an Luft. Deshalb bestand bei der Handhabung ozonhaltiger Lösungen auch immer die Gefahr, daß bei der Probenahme und Analytik ein Teil des Ozons wieder zerfällt oder ausgast und deshalb ein Minderbefund zustande kommt. Dies konnte schon durch mehrmaliges Pipettieren der Lösung, durch Verdünnen oder Stehenlassen an Luft stattfinden. So wurde festgestellt, daß beim Filtrieren der Suspensionen ca. 10-20% des Ozons abgebaut werden. Damit konnte die direkte photometrische Messung nicht angewandt werden.

Zur Bestimmung wurde in der vorliegenden Arbeit die Indigomethode benutzt und auf die Besonderheiten der Bestimmung in Suspensionen modifiziert. Dabei wird eine Phosphatgepufferte Lösung des Kaliumsalzes von Indigotrisulfonat mit der ozonhaltigen Lösung versetzt. Das Ozon reagiert im äquimolaren Verhältnis mit Indigo (s. Abbildung 10-7).

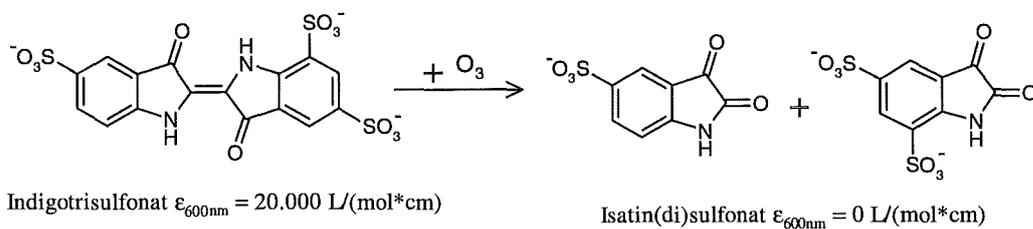


Abbildung 10-7: Reaktionsgleichung der Nachweisreaktion von Ozon mit Indigotrisulfonat

Die Extinktion der teilentfärbten Lösung bei 600 nm wird anschließend gemessen. Die Abnahme der Extinktion ist ein Maß für die Ozonkonzentration der zugegebenen Lösung. Die Entfärbereaktion findet auch statt, wenn statt einer ozonhaltigen Lösung eine ozonhaltige Suspension zur Indigolösung gegeben wird. Sie ermöglichte es damit, den Feststoff erst dann abzutrennen, wenn die Bestimmungsreaktion bereits abgelaufen ist, also kein gelöstes Ozon mehr, sondern eine stabile Farbstofflösung vorliegt. Zwischen der Zugabe der Probe und der Filtration könnte eine Adsorption des verbliebenen Indigos an das Titandioxid stattfinden. Damit würde ein Absinken der Extinktion und damit eine Überbestimmung des Ozons einhergehen. Wie durch Vergleichsexperimente festgestellt wurde, ist die Adsorption jedoch gering. Dennoch wurde dieser Effekt aus der Bestimmung eliminiert, indem eine ozonfreie Suspension des gleichen Oxids mit dem gleichen Feststoffgehalt zur Ermittlung des Bezugswertes (Maximalwertes) der Extinktion verwendet wurde. Sowohl Bezugswert als auch jeder Meßpunkt wurden dreifach bestimmt und daraus der Mittelwert gebildet.

Quelle: HOIGNÉ UND BADER, 1980, und BADER UND HOIGNÉ, 1981

Durchführung:

Die Analysenvorschrift von HOIGNÉ und BADER wurde auf die Besonderheiten für Ozon in Suspensionen angepaßt.

Zu 3 mL der Indigo-Meßlösung wird 1 mL ozonhaltige Lösung bzw. Suspension gegeben. Nach 2 bis 10 min wird die Suspension filtriert (Porengröße 0.45 µm) und die Extinktion bei 600 nm in 1 cm-Kunststoffküvetten gemessen. Als Referenz dient milliQ-Wasser. Der Maximalwert der Extinktion, also der Extinktionswert bei einer Ozonkonzentration von null wird dadurch bestimmt, daß zur Indigo-Meßlösung 1 mL einer ozonfreien Titandioxid-Suspension gleichen Feststoffgehalts gegeben wird und sonst gleich verfahren wird wie bei den Probenlösungen. Zu jedem Zeitpunkt wurden unmittelbar hintereinander 3 Proben genommen und der Mittelwert der gemessenen Ozonkonzentrationen gebildet.

Die Reaktion wird von Wasserstoffperoxid und organischen Peroxiden nicht gestört.

Reagenzien:

Indigo-Stammlösung: 154.2 mg Indigotrisulfonat-Kaliumsalz (Riedel-de-Haën, Nr. 33317, Lot 90030) werden mit 0.5 M Phosphorsäure auf 250 mL aufgefüllt (→ $c_{St} = 0.001$ mol/L Indigotrisulfonat)

Indigo-Meßlösung: 55 mL der Indigo-Stammlösung + 125 mL 0.5 M Phosphorsäure werden mit milliQ-Wasser auf 1000 mL aufgefüllt. Die Lösung wird im Dunkeln aufbewahrt. Die Extinktion dieser Lösung sinkt um 2% in 2 Wochen. Die Lösung wird höchstens 4 Wochen benutzt. Die Alterung der Lösung wird durch die Bestimmung des Extinktion E_{600}^0 , die jeden Tag neu durchgeführt wurde, eliminiert.

Berechnung der Ozonkonzentration:

Die Differenz der Extinktion der teilentfärbten Lösung zur Extinktion ohne Entfärbung ist ein Maß für die Ozonkonzentration der Lösung.

Konzentration c_{vor} des Indigotrisulfonats in der Küvette bei ozonfreier Lösung:

$$c_{vor} = c_{St} \cdot VF1 \cdot VF2 \quad (10-10)$$

mit c_{St} = Konzentration der Indigo-Stammlösung
VF1 = Verdünnungsfaktor von Indigo-Stamm- zu Indigo-Meßlösung = 55 mL/1000 mL = 0.055
VF2 = Verdünnungsfaktor von Indigo-Meßlösung zu der Lösung in der Küvette = 3 mL/4 mL = 0.75

Konzentration des verbliebenen Indigotrisulfonats in der Küvette nach Teilentfärbung gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$c_{nach} = \frac{E_{600}}{\epsilon_{600} \cdot d} \quad (10-11)$$

mit E_{600} = Extinktion der entfärbten Lösung bei 600 nm
 ϵ_{600} = Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient des Indigotrisulfonat bei 600 nm

d = Schichtdicke der Küvette

ϵ_{600} lässt sich aus dem Maximalwert der Extinktion berechnen nach:

$$\epsilon_{600} = \frac{E_{600}^0}{c_{vor} \cdot d} \quad (10-12)$$

mit E_{600}^0 = Extinktion der Lösung in der Küvette mit ozonfreier Lösung

Eingesetzt in (10-11) ergibt sich:

$$c_{nach} = \frac{E_{600}}{E_{600}^0} \cdot c_{vor} \quad (10-13)$$

Die theoretische Ozonkonzentration in der Küvette c'_{O_3} , d.h. die Ozonkonzentration kurz vor der Entfärbung, ergibt sich als Differenz der Konzentrationen vor und nach der Zugabe des Ozons:

$$c'_{O_3} = c_{vor} - c_{nach} = c_{vor} \cdot \left(1 - \frac{E_{600}}{E_{600}^0}\right) = c_{St} \cdot VF1 \cdot VF2 \cdot \left(1 - \frac{E_{600}}{E_{600}^0}\right) \quad (10-14)$$

Wegen der Verdünnung der Probenlösung ergibt sich die Ozonkonzentration in der Probenlösung c_{O_3} zu:

$$c_{O_3} = \frac{c'_{O_3}}{VF3} \quad (10-15)$$

mit VF3 = Verdünnungsfaktor von ozonhaltiger Probenlösung zur Lösung in der Küvette 1 mL/4 mL = 0.25

Einsetzen der Verdünnungsfaktoren ergibt die Ozonkonzentration im Reaktor c_{O_3} in mol/L bzw., mit der Molmasse des Ozons von 48000 mg/mol, die Massenkonzentration $c^m_{O_3}$ in mg/L:

$$c_{O_3} = c_{St} \cdot VF1 \cdot \frac{VF2}{VF3} \cdot \left(1 - \frac{E_{600}}{E_{600}^0}\right) = 1.65 \cdot 10^{-4} \cdot \left(1 - \frac{E_{600}}{E_{600}^0}\right) \cdot \text{mol/L} \quad (10-16)$$

$$c^m_{O_3} = c_{O_3} \cdot 48000 \cdot \frac{\text{mg}}{\text{mol}} = 7.92 \cdot \left(1 - \frac{E_{600}}{E_{600}^0}\right) \cdot \text{mg/L} \quad (10-17)$$

E_{600}^0 wird täglich neu bestimmt. Dazu wird als Probe ozonfreie Suspension mit gleichem Feststoffgehalt Titandioxid wie bei den anschließenden Messungen verwendet. E_{600}^0 stellt den Mittelwert von 3 Lösungen dar. Die Standardabweichung liegt unter 1%.

Meßbereich:

0.05 - 7.00 mg/L, entspricht $0.09 \leq E_{600} \leq 0.85$, bei entsprechender Anpassung der Verdünnungsfaktoren auch höher.

10.1.15 Bestimmung des Wasserstoffperoxids

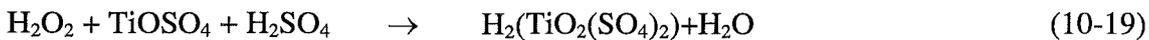
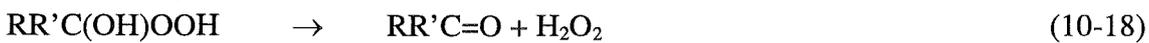
Gerät:

UV-Visible Spectrophotometer hp 8453 der Firma *Hewlett Packard*

Durchführung:

In einer 1 cm-Küvette werden 300 µL Reagenzlösung vorgelegt. Die Probe aus dem Reaktor wird filtriert (0,45µm), um das Titandioxid abzutrennen. 3 mL Probenlösung werden zur Reagenzlösung gegeben und geschüttelt. Nach ca. 2 Minuten wird die Extinktion des gelben Komplexes bei 410 nm gemessen [EISENBERG, 1943]. Steigt die Extinktion innerhalb von Stunden weiter an, so ist das ein Beweis für organischer Peroxide in der Probenlösung. Deren Konzentration wird bestimmt über Differenz der Extinktion nach 5 Stunden und der Extinktion nach 2 Minuten.

Zugrunde liegende Reaktionen:



$$\varepsilon_{410} = 667 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$$

Reagenzien:

2.4 g Titanylsulfat werden unter Erwärmen in 100 mL konz. H_2SO_4 gelöst und nach dem Abkühlen mit milliQ-Wasser auf 500 mL aufgefüllt.

Meßbereich:

0.05 - 1.75 mmol/L

Aus dem molaren Extinktionskoeffizient, des Verdünnungsfaktors, der Küvettenlänge und der Genauigkeit der photometrischen Bestimmung kann eine Bestimmungsgrenze von 0.05 mmol/L errechnet werden, die Nachweisgrenze liegt bei 0.016 mmol/L, da eine Extinktion von 0.01 noch erfaßbar ist.

10.2 Meßwerttabellen

Tabelle 10-5: Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration in einer Rutil-Suspension (1g/L), zu Abb. 2-1

Zeit min	Ozonkonzentration mg/L
0	10.6
10	10.1
20	9.5
30	8.56
45	8.10
60	7.25
65	5.34
70	3.44
75	2.16
80	1.70

Tabelle 10-6: Zeitlicher Verlauf der Oxalsäurekonzentration in einer Rutil suspension (1 g/L) bei den drei Oxidationsprozessen TiO_2/O_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ und TiO_2/O_3 , 400 mg/h Ozon, zu Abb. 2-2

Zeit min	TiO_2/O_2 Oxalsäure mmol/L	Zeit min	$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ Oxalsäure mmol/L	TiO_2/O_3 Oxalsäure mmol/L
1	10.40	1	10.00	9.78
15	10.00	15	9.57	9.10
30	9.93	36		7.89
60	10.00	60	8.44	6.43
90	9.97	90	7.73	4.64
120.00	9.91	120	7.09	3.12

Tabelle 10-7: DOC-Gehalt bei der Oxidation des Abwassers einer Papierfabrik, 0.5 g/L P25, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe WG360, zu Abb. 2-5

Zeit h	TiO_2/O_2 mg/L DOC	$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ mg/L DOC	TiO_2/O_3 mg/L DOC
0	66	79	79
1	69	66	64
2	69	51	39
3	68		14
3.33		31	

Tabelle 10-8: CSB-Gehalt bei der Oxidation des Abwassers einer Papierfabrik, 0.5 g/L P25, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe WG360, zu Abb. 2-5

Zeit h	TiO_2/O_2 mg/L CSB	$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ mg/L CSB	TiO_2/O_3 mg/L CSB
0	332	284	268
3	180	110	56

Tabelle 10-9: Zeitlicher Verlauf der Oxalsäurekonzentration, 0.5 g/L Rutil, 20 W-Halogen, 400 mg/h Ozon, zu Abb 2-6

Zeit min	GG435 Oxalsäure mmol/L	Zeit min	GG420 Oxalsäure mmol/L	Zeit min	GG375 Oxalsäure mmol/L
0	2.04	0	2.04	0	2.00
15	2.02	10	1.83	15	1.45
30	2.01	20	1.49	30	0.86
45		30	1.06	40	0.48
60	1.95	40	0.71	51	0.29
75	1.94	55	0.51	65	0.22
90	1.87	70	0.44	85	0.15
120		90	0.37	105	0.10
		105	0.32	120	0.09
		120	0.31		

Tabelle 10-10: Zeitlicher Verlauf der Oxalsäurekonzentration (in mmol(L)) bei photokatalytischer Oxidation mit unterschiedlichem Rutilgehalt, zu Abb. 2-7

Zeit min	0 g/L mmol/L	Zeit min	0.1 g/L mmol/L	Zeit min	0.3 g/L mmol/L	Zeit min	0.5 g/L mmol/L
0	2.81	0	2.17	0	2.08	0	2.23
15	2.78	18	1.87	15	1.80	15	1.84
30	2.70	30	1.54	31	1.36	30	1.27
60	2.48	45	1.20	45	1.00	45	0.96
80	2.31	62	0.97	60	0.80	68	0.67
120	2.06	75	0.83	75	0.69	80	0.64
		90	0.69	90	0.59	100	0.52
		105	0.69	105	0.49	120	0.45
		120	0.68	120	0.48		

Tabelle 10-11: Photokatalytische Ozonisierung von Chloressigsäure, Vergleich der Aktivität von Rutil, Anatas und P25, 0.5 g/L TiO₂, 400 mg/h Ozon, UV+WG360, zu Abb. 3-2

Zeit min	mit Rutil mmol/L	Zeit min	mit Anatas mmol/L	Zeit min	mit P25 mmol/L
0	0.96	0	0.99	0	0.98
7	0.90	7	0.89	5	0.86
15	0.82	15	0.77	10	0.72
30	0.67	30	0.61	15	0.61
45	0.56	45	0.44	20	0.50
60	0.45	60	0.29	30	0.31
				40	0.15
				45	0.09
				50	0.05
				60	0.002

Tabelle 10-12: Diffuse Reflexion der Titandioxide (in % gegen den Standard) und Transmission der Glasfilter (in % gegen Luft) in Abhängigkeit der Wellenlänge, die Auflösung betrug 1 nm, nur jeder 4. bzw. 7. Wert ist angegeben, zu Abb. 3-1

λ nm	Anatas % Refl.	P25 % Refl.	Rutil % Refl.	λ nm	WG360 % Trans.	GG420 % Trans.	GG435 % Trans.
340	6.46	8.31	5.44	320	0.05	0.01	0.02
344	6.93	10.01	5.30	327	0.12	0.02	0.01
348	7.68	12.01	5.19	334	0.32	0.01	0.01
352	8.84	14.42	5.15	341	2.88	0.02	0.01
356	10.71	17.32	5.11	348	17.81	0.02	0.01
360	13.74	20.71	5.08	355	42.63	0.03	3.78e-3
364	18.42	24.98	5.35	362	62.83	0.04	0.02
368	25.73	29.29	5.31	369	76.01	0.05	0.02
372	34.55	33.72	5.50	376	82.25	0.04	0.01
376	45.12	38.28	5.80	383	85.43	0.06	0.02
380	55.96	43.03	6.26	390	87.05	0.09	0.04
384	65.59	48.28	7.03	397	87.87	0.55	0.02
388	73.19	54.43	8.34	404	88.35	12.75	0.04
392	78.98	61.55	10.66	411	88.66	39.13	0.05
396	83.39	69.08	14.61	418	88.83	60.13	0.09
400	86.73	76.19	20.97	425	88.97	72.16	2.56
404	89.16	82.44	30.82	432	89.14	78.66	30.19
408	90.84	87.45	44.19	439	89.07	82.25	63.40
412	91.88	91.08	59.00	446	89.12	84.42	78.09
416	92.43	93.40	71.96	453	89.16	85.84	83.35
420	92.81	94.83	81.21	460	89.23	86.83	85.43
424	93.00	95.62	87.16	467	89.31	87.57	86.39
428	93.20	96.14	90.79	474	89.25	88.10	86.74
432	93.36	96.45	92.92	481	89.28	88.52	86.98
436	93.50	96.66	94.18	488	89.63	88.94	87.51
440	93.65	96.78	94.96	495	89.35	89.04	87.25

Tabelle 10-13: Photokatalytische Ozonisierung der Chloressigsäure, Konzentrationsverlauf bei zweimaligem Benutzen desselben Titandioxids, zu Abb. 3-4

Zeit min	Chloressigsäure mmol/L 1. Versuch	Chloressigsäure mmol/L 2. Versuch
0	0.97	0.99
15	0.47	0.51
30	0.14	0.19
45	0.01	0.03
60	n.n.	0.01

Tabelle 10-14: Oxidation der Oxalsäure, Vergleich der verschiedenen Oxidationsprozesse mit der Halogenlampe, 0.5 g/L Rutil, pH 3, 400 mg/h Ozon, 20 W-Halogenlampe, zu Abb. 4-1

Zeit min	TiO ₂ /O ₂ mmol/L	H ₂ O/O ₃ mmol/L	TiO ₂ /O ₃ mmol/L
0	2.66	2.81	2.78
5			2.56
10			2.23
15		2.78	
25			1.59
30	2.56	2.70	
40			0.90
55			0.42
60	2.76	2.48	
75			0.31
80		2.31	
90	2.75		
120	2.76	2.06	0.26

Tabelle 10-15: Zeitlicher Verlauf des Ozonverbrauches bei der Oxidation der Oxalsäure mit der Halogenlampe ohne Rutil und mit Rutil, Daten aus der MDE, nur ein geringer Teil der Daten ist angegeben, zu Abb. 4-3 und Tab. 4-2

Zeit min	H ₂ O/O ₃ , Ozonverbrauch in mg	Zeit min	TiO ₂ /O ₃ , Ozonverbrauch in mg
2e-2	1.56e-5	2e-2	3.41e-5
8	0.19	8	0.20
15	0.27	15	0.28
23	0.33	23	0.36
30	0.41	30	0.50
38	0.49	38	0.68
45	0.57	45	0.86
53	0.66	53	1.04
60	0.74	60	1.22
68	0.83	68	1.40
75	0.92	75	1.57
83	1.02	83	1.72
90	1.11	90	1.83
98	1.20	98	1.93
105	1.29	105	2.02
113	1.37	113	2.09
120	1.46	120	2.09
128	1.55	128	2.10
135	1.63	135	2.12
143	1.72	143	2.13
150	1.82	150	2.13

Tabelle 10-16: Oxidation der Ameisensäure bei pH 3 und pH 5, Vergleich der Oxidationsprozesse, zu Abb. 4-4

Zeit/min	H ₂ O/O ₃ pH 3 mmol/L	H ₂ O/O ₃ pH 5 mmol/L	TiO ₂ /O ₃ pH 3 mmol/L	TiO ₂ /O ₃ pH 5 mmol/L
0	2.02	2.10	2.25	2.32
15		1.25		1.33
30	0.72	0.43	0.91	0.49
60	0.04	0.03	0.04	0.05

Tabelle 10-17: Oxidation der Oxalsäure, Vergleich der verschiedenen Oxidationsprozesse, 0.5 g/L P25, pH 3, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe WG360, zu Abb. 5-

1

Zeit min	TiO ₂ /O ₂ mmol/L	TiO ₂ /O ₃ mmol/L	Zeit min	H ₂ O/O ₃ mmol/L
0	0.88	0.89	0	0.94
5		0.56	5	0.87
10	0.73	0.32	12	0.73
15		0.10	20	0.62
20	0.55	0.00	30	0.48
30	0.45	0.00	40	0.35
45	0.31	0.00	50	0.24
60	0.13		60	0.21

Tabelle 10-18: Zeitlicher Verlauf des Ozonverbrauches bei der Oxidation der Oxalsäure mit der UV-Lampe (TiO₂/O₃) zur Berechnung des Mittleren Ozonverbrauches, Daten aus der MDE, nur ein geringer Teil der Daten ist angegeben, zu Tab. 5-2

Zeit/min	TiO ₂ /O ₃ , Ozonverbrauch in mg	Zeit/min	TiO ₂ /O ₃ , Ozonverbrauch in mg
2e-2	0.00	25	30.95
1	3.62	26	31.90
2	5.46	27	32.86
3	6.64	28	33.86
4	7.69	29	34.88
5	8.74	30	35.90
6	9.82	31	36.90
7	10.89	32	37.91
8	11.96	33	38.90
9	13.13	34	39.87
10	14.33	35	40.86
11	15.56	36	41.86
12	16.84	37	42.85
13	18.08	38	43.86
14	19.28	39	44.88
15	20.46	40	45.91
16	21.65	41	46.96
17	22.86	42	48.02
18	24.03	43	49.06
19	25.05	44	50.11
20	26.08	45	51.17
21	27.10	46	52.22
22	28.10	47	53.23
23	29.05	48	53.45
24	29.99		

Tabelle 10-19: Oxidation der Chloressigsäure, Oxidationsprozeß TiO₂/O₂, 0,5 g/L P25, pH 3, UV-Lampe, WG360, zu Abb. 5-2, 5-4 und Tab. 5-3

Zeit min	Chloressigsäure mmol/L	Chlorid mmol/L
0	0.97	0.02
10.00	0.88	
20	0.82	
30	0.77	0.21
40	0.70	0.27
50	0.66	0.33
60	0.61	0.37
70	0.54	
90	0.44	0.54
105	0.37	0.64
120	0.30	0.72
135	0.23	0.76
150	0.17	0.84
165	0.12	0.92
180	0.08	0.96

Tabelle 10-20: Oxidation der Chloressigsäure, Oxidationsprozeß H_2O/O_3 , pH 3, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe, WG360, zu Abb. 5-2, 5-4 und Tab. 5-3

Zeit min	Chloressigsäure mmol/L	Chlorid mmol/L
0	1.00	0.00
10	0.99	0.02
20	0.98	0.03
30	0.98	0.03
45	0.95	0.05
60	0.95	0.04
75	0.95	0.05
90	0.93	0.06
105	0.92	0.08
120	0.90	0.08
150	0.88	0.11
180	0.83	0.17
210	0.82	0.16
240	0.79	0.18

Tabelle 10-21: Oxidation der Chloressigsäure, Oxidationsprozeß TiO_2/O_3 , pH 3, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe, WG360, zu Abb. 5-2, 5-3, 5-4 und Tab. 5-3

Zeit min	Chloressigsäure mmol/L	Chlorid mmol/L	DOC mg/L
0	0.98	0.02	25
5	0.86	0.13	23
10	0.72	0.25	
15	0.61	0.36	18
20	0.50	0.48	
30	0.31	0.67	11
40	0.15	0.83	
45	0.09	0.90	5.7
50	0.05	0.89	
60	0.0	0.93	2.3
70	0.0	0.86	
80	0.0		
90	0.0	0.81	

Tabelle 10-22: Zeitlicher Verlauf des Ozonverbrauches bei der Oxidation der Chloressigsäure mit der UV-Lampe ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$) und Titandioxid (TiO_2/O_3) zur Berechnung des Mittleren Ozonverbrauchs, Daten aus der MDE, nur ein geringer Teil der Daten ist angegeben, zu Tab. 5-3

Zeit/min	$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$, Ozonverbrauch in mg	Zeit/min	TiO_2/O_3 , Ozonverbrauch in mg
2e-2	1e-3	2e-2	3e-3
10	12	3	8
20	17	7	12
30	23	10	16
40	29	13	20
50	35	17	24
60	41	20	28
70	47	23	31
80	54	27	35
90	60	30	38
100	67	33	42
110	73	37	45
120	79	40	49
130	85	43	52
140	90	47	55
150	96	50	59
160	102	53	62
170	107	57	65
180	112	60	69
190	117	63	72
200	123	67	76
210	128	70	79
220	134	73	82
230	139	77	86
240	145	80	89

Tabelle 10-23: Zeitliche Konzentrationsverläufe der photokatalytischen Ozonisierung der Di- und Trichloressigsäure, zu Abb. 5-5

Zeit min	Dichloressigsäure mmol/L	Zeit min	Trichloressigsäure mmol/L
0	1.0	0	1.0
4	0.86	15	0.97
15	0.62	30	0.98
25	0.43	60	0.96
45	0.20		
60	0.11		

Tabelle 10-24: Oxidation des Pyridins, Oxidationsprozeß TiO₂/O₂, 0.5 g/L P25, pH 3, UV-Lampe, WG360, zu Abb. 5-7, 5-8, 5-12 und Tab. 5-5

Zeit min	Pyridin mmol/L	NH ₄ ⁺ mmol/L	NO ₃ ⁻ mmol/L	Oxalsäure mmol/L	Oxamidsäure mmol/L	DOC mg/L
0	1.00	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	58
60	0.953	0.0008	n.n.	0.014	0.003	58
120	0.926	0.027	n.n.	0.016	0.006	57
180	0.903	0.049	n.n.	0.013	0.008	56
240	0.886		n.n.	0.024	0.009	
300	0.858	0.086	n.n.	0.014	0.010	54
360	0.836	0.111	n.n.	0.020	0.015	54
480	0.793	0.151	n.n.	0.020	0.016	51

Tabelle 10-25: Oxidation des Pyridins, Oxidationsprozeß H₂O/O₃, pH 3, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe, WG360, zu Abb. 5-7, 5-8, 5-12 und Tab. 5-5

Zeit min	Pyridin mmol/L	NH ₄ ⁺ mmol/L	NO ₃ ⁻ mmol/L	Oxalsäure mmol/L	Oxamidsäure mmol/L	DOC mg/L
0	1.00	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	58
60	0.943	n.n.	n.n.	0.020	0.004	59
120	0.868	0.005	n.n.			56
180	0.827	0.025	0.045	0.045	0.013	55
240	0.776	0.044	0.060	0.076	0.018	54
300	0.729	0.062	0.079	0.091	0.021	48
360	0.693	0.073	0.088	0.095	0.026	48
480	0.633	0.110	0.120	0.086	0.031	45

Tabelle 10-26: Oxidation des Pyridins, Oxidationsprozeß TiO₂/O₃, pH 3, 0.5 g/L Ozon, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe, WG360, zu Abb. 5-7, 5-8, 5-12 und Tab. 5-5

Zeit min	Pyridin mmol/L	NH ₄ ⁺ mmol/L	NO ₃ ⁻ mmol/L	Oxalsäure mmol/L	Oxamidsäure mmol/L	DOC mg/L
0	1.00	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	60
30	0.789	0.062	n.n.	0.068	0.015	56
60	0.634	0.14	n.n.	0.143	0.041	48
90	0.512	0.23	0.066	0.161	0.067	41
120	0.414	0.32	0.074	0.126	0.068	34
150	0.333	0.35	0.11	0.104	0.074	29
180	0.283	0.41	0.15		0.063	23
240	0.167	0.47	0.20	0.057	0.047	16

Tabelle 10-27: Zeitlicher Verlauf des Ozonverbrauches und des entstandenen Kohlendioxids bei der Oxidation des Pyridins mit der UV-Lampe (H₂O/O₃) und Titandioxid (TiO₂/O₃) zur Berechnung des mittleren Ozonverbrauches, Daten aus der MDE, nur ein geringer Teil der Daten ist angegeben, zu Tab. 5-5

Zeit min	H ₂ O/O ₃ , Ozonverbrauch in mg	Zeit min	TiO ₂ /O ₃ , Ozonverbrauch in mg	TiO ₂ /O ₃ , entstandenes CO ₂ in mg
0	0	0	0	0.0
19	14	10	13	0.9
38	25	19	24	2.5
57	37	29	35	4.8
76	49	38	47	7.5
95	63	48	59	10.4
114	77	57	71	13.4
133	91	67	83	16.4
152	105	76	95	19.4
171	121	86	108	22.4
190	136	95	120	25.4
209	152	105	132	28.3
228	169	114	144	31.1
247	186	124	156	33.8
266	203	133	167	36.3
285	220	143	179	38.8
304	238	152	190	41.1
323	256	162	202	43.3
342	273	171	212	45.5
361	291	181	223	47.5
380	310	190	233	49.4
399	328	200	244	51.2
418	347	209	255	52.9
437	366	219	266	54.6
456	384	228	276	56.2
475	402	238	287	57.7

Tabelle 10-28: Photokatalytische Ozonisierung der Oxamidsäure. Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Oxamidsäure, Ammonium und Nitrat, 0.5 g/L P25, 400 mg/h Ozon, pH 3, UV-Lampe, WG360, zu Abb. 5-13

Zeit min	Oxamidsäure mmol/L	NH ₄ ⁺ mmol/L	NO ₃ ⁻ mmol/L
0	0.96	n.n.	n.n.
3	0.91		n.n.
7	0.81	0.08	0.03
15	0.61	0.18	0.13
30	0.30	0.32	0.32
45	0.08	0.36	0.52
60	n.n.		0.62
90	n.n.	0.29	0.67
120	n.n.	0.26	0.71
160	n.n.	0.19	0.77
180	n.n.	0.16	0.78

Tabelle 10-29: Konzentrationsverläufe der photokatalytischen Ozonisierung von 2-Hydroxypyridin und Pyridin-N-oxid unter den üblichen Versuchsbedingungen, zu Tab. 5-6

Zeit min	2-Hydroxy-pyridin mmol/L	Zeit min	Pyridin-N-oxid mmol/L
0	1.00	0	1.02
5	0.70	30	0.65
15	0.27	60	0.34
30	0.02	90	0.12
45	n.n.	120	0.02
		150	n.n.
		180	n.n.

Tabelle 10-30: Ozonisierung der Pyrrolcarbonsäure. Zeitliche Konzentrationsverläufe des Edukts und des DOC-Gehaltes bei den Verfahren H₂O/O₃, H₂O/O₃/pH7 und TiO₂/O₃, zu Abb. 5-14 und 5-18

Zeit min	H ₂ O/O ₃ mmol/L	H ₂ O/O ₃ /pH7 mmol/L	TiO ₂ /O ₃ mmol/L	Zeit min	H ₂ O/O ₃ DOC mg/L	H ₂ O/O ₃ /pH7 DOC mg/L	TiO ₂ /O ₃ DOC mg/L
0	1.0	1.0	1.0	0	60	59	63
2	0.89			30	44	35	
6	0.64	0.66	0.60	60	41	27	35
8	0.38			90	38	25	
10	0.19	0.07	0.11	120	36	23	12
15	n.n.	n.n.	n.n.	150			
				180	32	19	2.0
				240		20	2.0
				300		19	

Tabelle 10-31: Konzentrationsverläufe der Produkte bei der Ozonisierung der Pyrrol-2-carbonsäure, Oxidationsverfahren H₂O/O₃, zu Abb. 5-15 bis 5-21

Zeit min	Oxalsäure mmol/L	Oxamid-säure mmol/L	NH ₄ ⁺ mmol/L	NO ₃ ⁻ mmol/L	H ₂ O ₂ mmol/L	Peroxide mmol/L	Zeit min	Ameisen-säure mmol/L
0	0	0	0	0	0	0	0	0
10		0.05			0.35	0.12	4	0.05
30		0.16	0.13	0.01	0.48	0.25	6	0.07
60	0.17	0.18	0.14	0.02	0.49	0.12	8	0.13
90			0.15	0.03	0.47	0.02	10	0.14
120	0.20	0.28	0.16	0.04	0.41	n.n.	15	0.28
150	0.21	0.34	0.19	0.05			30	0.50
180	0.17	0.37	0.16	0.05	0.23		60	0.18
240	0.10	0.42	0.19	0.05			90	0.06
300	0.08	0.41	0.18	0.06			120	n.n.

Tabelle 10-32: Konzentrationsverläufe der Produkte bei der Ozonisierung der Pyrrol-2-carbonsäure, Oxidationsverfahren H₂O/O₃/pH7, zu Abb. 5-18 bis 5-21

Zeit min	Oxalsäure mmol/L	Oxamidsäure mmol/L	NH ₄ ⁺ mmol/L	NO ₃ ⁻ mmol/L	H ₂ O ₂ mmol/L	Peroxide mmol/L
0	0	0	0	0	0	0
10	0.05	0.16			0.18	0.01
20	0.11	0.23				0.05
30	0.13	0.30	0.05	0.01	0.25	0.05
60	0.25	0.48	0.06	0.07	0.01	n.n.
90	0.15	0.59		0.13	n.n.	
120	0.10	0.72	0.03	0.17		
150						
180	0.06	0.76	0.02	0.23		
240		0.75	n.n.	0.26		
300		0.75		0.27		

Tabelle 10-33: Konzentrationsverläufe der Produkte bei der Ozonisierung der Pyrrol-2-carbonsäure, Oxidationsverfahren TiO₂/O₃, zu Abb. 5-18 bis 5-21

Zeit min	Oxalsäure mmol/L	Oxamidsäure mmol/L	NH ₄ ⁺ mmol/L	NO ₃ ⁻ mmol/L	H ₂ O ₂ mmol/L	Peroxide mmol/L
0	0	0	0	0	0	0
10	0.04	0.05			0.37	0.17
20	0.07	0.12			0.38	0.16
30	0.11	0.23	0.11		0.37	0.15
60	0.12	0.43	0.20	0.06	0.17	0.07
90					0.08	
120	0.01	0.44	0.42	0.24	n.n.	n.n.
150		0.10				
180		0.04	0.43	0.58		
240		0.01	0.35	0.66		
300		0.04		0.82		

Tabelle 10-34: Abhängigkeit der Zeitkonstante der photokatalytischen Ozonisierung des Pyridins vom Feststoffgehalt, zu Abb. 6-1

Feststoffgehalt g/L	Zeitkonstante min ⁻¹	Fehlerintervall min ⁻¹
0.0	9.7·10 ⁻⁴	± 0.1·10 ⁻⁴
0.010	47·10 ⁻⁴	± 3·10 ⁻⁴
0.050	62·10 ⁻⁴	± 4·10 ⁻⁴
0.125	59·10 ⁻⁴	± 6·10 ⁻⁴
0.250	66·10 ⁻⁴	± 7·10 ⁻⁴
0.500	73·10 ⁻⁴	± 8·10 ⁻⁴
1.00	73·10 ⁻⁴	± 8·10 ⁻⁴

Tabelle 10-35: Abhängigkeit der photokatalytischen Ozonisierung der Oxalsäure vom pH-Wert, 400 mg/h Ozon, Halogenlampe, GG420, Konzentrationen in mmol/L, zu Abb. 6-2

Zeit min	pH 3 TiO ₂ /O ₃	pH 3 H ₂ O/O ₃	pH 4.5 TiO ₂ /O ₃	pH 4.5 H ₂ O/O ₃	pH 7 TiO ₂ /O ₃	pH 7 H ₂ O/O ₃	pH 9 H ₂ O/O ₃	Zeit min	pH 9 TiO ₂ /O ₃
0	5.50	5.14	5.48	5.27	5.51	5.45	5.51	0	5.55
15	4.93	5.05	4.90	5.08	5.34	5.22	5.22	10	5.39
30	4.21	5.02	4.09	4.76	5.15	5.06	4.94	20	5.13
45	3.46	4.94	3.35	4.35	4.98	4.93	4.84	30	5.04
60	2.83	4.87	2.51	3.92	4.80	4.76	4.64	45	4.90
								60	4.79

Tabelle 10-36: Zeitliche Konzentrationsverläufe der Oxidation der Chloressigsäure bei pH 7, zu Tab. 6-4

Zeit min	TiO ₂ /O ₃ mmol/L	TiO ₂ /O ₂ mmol/L	H ₂ O/O ₃ mmol/L
0	0.99	0.98	1.09
5	0.90	0.97	1.05
15	0.77	0.95	1.02
30	0.55	0.91	1.02
45	0.39	0.89	1.04
60	0.27	0.85	0.99

Tabelle 10-37: Ozonsättigungskonzentration in der Suspension in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration im Zugas, pH 3, =.5 g/L P25, 20°C; UV-Lampe, WG360, zu Abb. 6-3

Ozonkonzentration im Zugas mg/L	Ozonsättigungskonzentration in der Sus- pension mg/L
0.0	0.0
5.00	1.74
10.0	3.40
20.0	6.40
30.3	9.50
39.6	11.2
20.0	5.70
39.8	11.4
40.0	11.7

Tabelle 10-38: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen des gelösten Ozons bei der photokatalytischen Ozonisierung der Chloressigsäure und des Pyridins, zu Abb. 6-4

Chloressigsäure		Pyridin	
Zeit min	Ozon mg/L	Zeit min	Ozon mg/L
0	0.0	0	0.0
2	2.13	6	2.32
5	2.76	15	2.45
10	2.95	30	2.80
20	3.23	45	2.92
30	3.68	60	2.90
35	3.32	90	3.50
40	3.35	120	4.00
50	4.10	154	4.00
60	4.06	180	3.90
70	4.52		
80	4.67		
90	4.55		

Tabelle 10-39: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen des Pyridins bei photokatalytischer Ozonisierung in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration im Zugas, zu Abb. 6-5

Zeit min	O ₃ : 5 mg/L ln c(Pyridin)	O ₃ : 10 mg/L ln c(Pyridin)	O ₃ : 20 mg/L ln c(Pyridin)	Zeit min	O ₃ : 40 mg/L ln c(Pyridin)
0	0.03	0.02	0.00	0	-0.04
30	-0.07	-0.20	-0.24	30	-0.40
60	-0.16	-0.36	-0.46	60	-0.82
90	-0.25	-0.53	-0.67	90	-1.28
120	-0.35	-0.69	-0.88	125	-1.85
150		-0.89	-1.10	180	-3.15
180	-0.50	-1.11	-1.26		
240			-1.79		

Tabelle 10-40: Temperaturabhängigkeit der photokatalytischen Ozonisierung der Chloressigsäure, 0.5 g/L P25, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe, WG360, zu Abb. 6-6

Zeit min	10°C Chloressigsäure mmol/L	20°C Chloressigsäure mmol/L	30°C Chloressigsäure mmol/L	40°C Chloressigsäure mol/L
0	0.97	1.00	0.96	0.98
7	0.79	0.80	0.77	0.76
15	0.62	0.61	0.57	0.52
30	0.34	0.31	0.23	0.16
45	0.14	0.10	0.04	0.01
60	0.04	0.02	0.01	n.n.

Tabelle 10-41: Vergleich des Ozonzerfalls in wäßriger Lösung und in bestrahlten TiO₂-Suspensionen (Rutil, P25), Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentrationen in der wäßrigen Lösung, alle Konzentrationen in mg/L, zu Abb. 7-1

0.5 g/L Rutil, Halogenlampen				0.5 g/L P25 UV-Lampe					
Zeit min	Ohne TiO ₂ / ohne Licht	20 W, GG420	50 W, GG375	Zeit min	Ohne TiO ₂ / ohne Licht	Zeit min	WG360 + NG9	Zeit min	WG360
0	6.29	6.43	6.38	0	6.49	0	6.45	0	6.64
3		6.35		5	6.48	2	5.96	2	2.48
10	6.14			10	6.35	8	4.82	4	0.31
15		5.80		15	6.28	13	4.05	6	0.01
21			4.50	20	6.14	18	3.33	8	-0.02
25	6.08			25	5.97	23	2.69	10	-0.06
30		5.37		30	5.81	28	2.18		
40			3.52	35	5.64	43	1.02		
45	5.77	4.87		40	5.50	58	0.49		
60	5.60	4.40	2.76	50	5.11				
				60	4.83				

Tabelle 10-42: Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration beim Einleiten des Ozongases in die Suspension, ohne und mit Bestrahlung, 0.5 g/L P25, 20 mg/L Ozon, UV-Lampe, WG360, zu Abb. 7-2

Ohne UV-Lampe		Mit UV-Lampe	
Zeit min	gelöstes Ozon mg/L	Zeit min	gelöstes Ozon mg/L
0.0	0.0	0.0	0.0
0.50	1.19	0.50	1.13
0.58	1.43	0.58	1.33
0.67	1.70	0.67	1.53
1.00	2.41	1.00	2.31
1.08	2.67	1.08	2.42
1.17	2.90	1.17	2.56
2.67	4.97	2.00	3.52
2.75	5.06	2.08	3.54
2.83	5.18	2.17	3.60
3.25	5.39	3.00	4.24
3.33	5.56	4.00	4.61
3.42	5.59	5.00	5.11
5.00	6.20	7.50	5.38
5.08	6.27	10.0	5.63
5.17	6.41	15.0	5.68
7.58	6.90	20.0	5.78
10.0	7.23	23.0	5.93
13.0	7.18		
18.0	7.36		
23.0	7.28		

Tabelle 10-43. Bildung von Wasserstoffperoxid bei der photokatalytischen Ozonisierung der Chloressigsäure und des Pyridins, 0.5 g/L p25, 400 mg/h Ozon, UV-Lampe, WG360, zu Abb. 7-3

Chloressigsäure		Pyridin	
Zeit min	H ₂ O ₂ mmol/L	Zeit min	H ₂ O ₂ mmol/L
0	0.0	0	0.0
5	0.01	15	0.06
20	0.01	30	0.11
50	n.n.	45	0.12
		60	0.12
		90	0.14
		120	0.11
		154	0.07
		180	0.04

Tabelle 10-44: Wasserstoffperoxid in einer TiO₂-Suspension ohne Ozon: Abbau des H₂O₂ bei Bestrahlung, pH 3, 0.5 g/L P25, zu Abb. 7-4

Ohne Bestrahlung		Mit UV-Bestrahlung + WG360	
Zeit min	H ₂ O ₂ mmol/L	Zeit min	H ₂ O ₂ mmol/L
0	0.91	0	0.98
0	0.91	0	0.97
0	0.91	0	0.96
22	0.91	10.0	0.88
22	0.95	10.3	0.89
49	0.91	20.0	0.81
49	0.92	20.3	0.79
75	0.91	30.0	0.75
75	0.90	30.3	0.72
		45.0	0.63
		45.3	0.62
		60.0	0.53
		60.3	0.53
		90.0	0.38
		90.3	0.37

Tabelle 10-45: Einfluß des Zusatzes von Wasserstoffperoxid auf die photokatalytische Ozonisierung der Chloressigsäure bei pH 3, zeitlicher Verlauf der Konzentration der Chloressigsäure, zu Abb. 7-5

Zusatz von 1.9 mmol/L H ₂ O ₂		Zusatz von 20 mmol/L H ₂ O ₂	
Zeit min	H ₂ O ₂ mmol/L	Zeit min	H ₂ O ₂ mmol/L
0	0.98	0	0.97
5	0.79	5	0.90
15	0.56	16	0.77
30	0.25	30	0.64
45	0.07	45	0.51
60	0.01	60	0.40

Tabelle 10-46: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Chloressigsäure und Pyridin bei Verwendung von synthetischer Luft statt reinem Sauerstoff als Trägergas für die Ozonproduktion, 0.5 g/L P25, 400 mg/h Ozon, pH 3, zu Abb. 7-6

Chloressigsäure synth. Luft als Trägergas		Pyridin synth. Luft als Trägergas	
Zeit min	Chloressigsäure mmol/L	Zeit min	Pyridin mmol/L
0	0.95	0	1.01
7	0.88	60	0.713
15	0.73	120	0.547
30	0.47	180	0.410
45	0.23	300	0.217
60	0.12		

Tabelle 10-47: Ozonverbrauch und DOC-Abbauraten bei den drei angewandten Oxidationsprozessen unter den standardmäßigen Bedingungen, zu Tabelle 8-2

Ozonverbrauch	TiO ₂ /O ₂ mmol/min	H ₂ O/O ₃ mmol/min	TiO ₂ /O ₃ mmol/min
Oxalsäure, Halogenlampe	0	0.012	0.019
Oxalsäure, UV-Lampe	0	0.019	0.024
Chloressigsäure, UV-Lampe	0	0.012	0.022
Pyridin, UV-Lampe	0	0.018	0.022
DOC-Abbau	TiO ₂ /O ₂ mg/min	H ₂ O/O ₃ mg/min	TiO ₂ /O ₃ mg/min
Oxalsäure, Halogenlampe	≈ 0	0.067	0.33
Oxalsäure, UV-Lampe	0.13	0.14	0.50
Chloressigsäure, UV-Lampe	0.041	0.0074	0.15
Pyridin, UV-Lampe	0.0062	0.011	0.073

11 Literaturverzeichnis

- AHARONSEN, E.F.; KARASIKOV, N.; ROITBERG, M.; SHAMIR, J.: Galai-CIS-1- A novel approach to aerosol particle size analysis, *J. Aerosol. Sci.*, **1986**, Vol 17, No3, 530-536
- ALLEMANE, H.; DELOUANE, B., PAILLARD, H.; LEGUBE, B.: Comparative Efficiency of three systems (O_3 , O_3/H_2O_2 and O_3/TiO_2) for the oxidation of natural organic matter in water, *Ozone Sci. Eng.*, **1993**, Vol 15, 419-432
- AMALRIC, L.; GUILLARD, C.; PICHAT, P.: Use of catalase and superoxide dismutase to assess the roles of hydrogen peroxide and superoxide in the TiO_2 or ZnO photocatalytic destruction of 1,2-Dimethoxybenzene in water, *Res. Chem. Intermed.*, **1994**, Vol 20, No 6, 579-594
- AMBERG, B.: Beiträge zur Photochemie und Photoelektrochemie von $n-TiO_2$, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1985**, Diss.
- ANDREOZZI, R.; INSOLA, A.; CAPRIO, V.; D'AMORE, M.G.: Ozonation of pyridine in aqueous solution-mechanistic and kinetic aspects, *Wat. Res.*, **1991**, Vol 25, 655-659
- AUGUSTYNSKI, J: Aspects of photo-electrochemical and surface behaviour of titanium(IV) oxide. In: Structure and bonding Nr. 69, Solid materials, Berlin, Heidelberg, New York, **1988**, S. 12
- BADER, H.; HOIGNÉ, J.: Determination of ozone in water by the indigo method, *Wat. Res.*, **1981**, Vol 15, 449-456
- BARD, A.J.; PARSONS, R.; JORDAN, J. (Hrsg.): Standard potentials in aqueous solution, New York, **1985**
- BEYER, H.; WALTER, W.: Lehrbuch der Organischen Chemie, 22. Auflage, Stuttgart, **1991**, S. 131
- BHAT, N.N.; GUROL, M.D.: Oxidation of chlorobenzene by ozone and heterogeneous catalytic oxidation, *Hazard. Ind. Waste*, **1995**, 27, 371-382
- BLAICH, R.: Analytische Elektrophoreseverfahren, Stuttgart, **1978**, S.14f
- BRATTAIN, W.H.; GARRET, C.G.B.: Experiments on the interface between germanium and an electrolyte, *Bell. Syst. Tech. J.*, **1955**, 129-154
- BRAUN, A.M.: New trends and applications of photocatalysis and photoelectrochemistry for environment problems. In Schiavello, M. (Hrsg.): Photocatalysis and environment, trends and applications, Dordrecht, **1988**, S. 601-624
- BRAUN, A.M.; MAURETTE, M.-T.; OLIVEROS, E.: Photochemical technology, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapur, **1991**, S.51-106
- BRAUN, A.M.; OLIVEROS, E.: How to evaluate photochemical methods for water treatment, *Water Sci. Technol.*, **1997**, No 4, 17-23
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319
- BÜHLER, R.E.; STAEHLIN, J.; HOIGNÉ, J.: Ozone decomposition in water studied by pulsar radiolysis 1. HO_2/O_2^- and HO_3/O_3^- as intermediates, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 2560-2564
- CHEMSEDDINE, A.; BOEHM, H.P.: A study of the primary step in the photocatalytic degradation of acetic acid and chloroacetic acids on a TiO_2 photocatalyst, *J. Mol. Catal.*, **1990**, 60, 295-311
- CRIEGEE, R.: The course of ozonization of unsaturated compounds, *Rec. Chem. Progress*, **1957**, Vol 18, No 2, 111-120
- EBERLE, S.H.: Wasserschadstoffe, Teil 1, Script zur Vorlesung an der Universität Karlsruhe, Wintersemester **1996/97**

- EISENBERG, G. M.: Colorimetric determination of hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.*, **1943**, 15, 327
- ETZEL, J: Identifizierung und Charakterisierung der peroxidischen Reaktionsprodukte bei der Ozonisierung organischer Wasserinhaltsstoffe, Universität Karlsruhe, **1993**, Dissertation
- FOROUZAN, F.; RICHARDS, T.C., BARD, A.J.: Photoinduced reaction at TiO₂ particles. Photodeposition from Ni(II) solutions with oxalate, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 18123-18127
- FOX, M. A.: Photocatalysis: Decontamination with sunlight, *Chemtech*, **1992**, November, 680-685
- FOX, M. A.: Selective formation of organic compounds by photoelectrosynthesis at semiconductor particles. In: *Topics in current chemistry*, **1987**, 142, 71-99
- FOX, M. A.; DULAY, M. T.: Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 341-357
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K.: Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **1972**, 238, 37
- GERISCHER, H.: Conditions for an efficient photocatalytic activity of TiO₂ particles; In: Ollis, D.F.; Al-Ekabi, H.; *Photocatalytic purification and treatment of water and air*, Amsterdam, London, New York, Tokio, **1993**, S. 1-18
- GERISCHER, H.: Semiconductor Electrochemistry. In: Eyring, H.; Henderson, D.; Jost, W. (Hrsg.): *Physical Chemistry, An advanced treatise*, New York, **1970**, S. 463-542
- GERISCHER, H.; HELLER, A.: The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 5261-5267
- GILBERT, E.: Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances, *Wat. Res.*, **1987**, Vol. 21, No 10, 1273-1278
- GILBERT, E.: Kombiantion von Ozon/Wasserstoffperoxid zur Elimination von Chloressigsäure, *Vom Wasser*, **1991**, 77. Band, 263-275
- GILBERT, E.: Über die Wirkung von Ozon auf Maleinsäure, Fumarsäure und deren Oxidationsprodukte in wäßriger Lösung, *Z. Naturforsch.*, **1977**, 1308-1313
- GONZÁLEZ-ELIPE, A. R.; SORIA, J.: Photo-decomposition of ozone on TiO₂; *Z. phys. Chem. N.F.*, **1981**, Bd 126, 251-257
- GOODEVE, C. F.; KITCHENER, J. A.: Photosensitation by titanium dioxide, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, **1938**, 34, 570-579
- GUROL, M. D.; SINGER P.C.: Kinetics of ozone decomposition: A dynamic approach, *Env. Sci. Technol.*, **1982**, Vol. 16, No. 7, 377-383
- HELLER, A.: Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 503-508
- HELZ, G. R.; ZEPP, R. G.; CROSSBY, D. G. (Hrsg.): *Aquatic and surface photochemistry*, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokio, **1994**
- HERRMANN, J.-M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P.: Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for water treatment, *Catalysis Today*, **1993**, 1, 7-20
- HERRMANN, J.-M.; MOZZANEGA, M.-N.; PICHAT, P.: Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light, *J. Photochem.*, **1983**, 22, 333-343
- HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CLOI, W.; BAHNEMANN, W.: Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, **1995**, 69-96
- HOFSTADLER, K.: Entwicklung eines photokatalytischen Reaktors mit immobilisiertem Titandioxid zur Abwasserreinigung, Tu Wien, Oktober **1992**, Dissertation

- HOIGNÉ, J.: Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes, In: Hrubec, J. (Hrsg.): The handbook of environmental chemistry, Vol 5, Part C, Berlin, **1998**, 83-141
- HOIGNÉ, J.; BADER, H.: Beeinflussung der Oxidationswirkung von Ozon und OH-Radikale durch Carbonat, Vom Wasser, **1977**, 48, 283-304
- HOIGNÉ, J.; BADER, H.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I: Non-dissociating organic compounds, Wat. Res., **1983A**, Vol 17, 173-183
- HOIGNÉ, J.; BADER, H.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II: Dissociating organic compounds, Wat. Res., **1983B**, Vol 17, 185-195
- HOIGNÉ, J.; BADER, H.: Bestimmung von Ozon und Chlordioxid in Wasser mit der Indigo-Methode, Vom Wasser, **1980**, 261-279
- HOIGNÉ, J.; BADER, H.; HAAG, W.R.; STAEHLIN, J.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water III: inorganic compounds and radicals, Wat. Res., **1985**, Vol 19, 993-1004
- HÖNLE GmbH, Dr. K., Planegg, Bedienungsanleitung "UVAHAND 250", Feb **1995**
- KAMAT, P. V.: Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces, Chem. Rev., **1993**, 93, 267-300
- KILPATRICK, M.L.; HERRICK, C.C.; KILPATRICK, M.: The decomposition of ozone in aqueous solution, J. Am. Chem. Soc., **1956**, Vol 78, 1784-1789
- KLÖCK, A.: Einfluß von Metalloxiden auf die Elimination von organischen Verbindungen auf festen Matrices, **1994**, Institut für Radiochemie, Abteilung Wassertechnologie des Forschungszentrum Karlsruhe, Diplomarbeit
- KOJI, S.: Anlage zur Behandlung organischer Halogenverbindungen, Jap. Pat., 3. September **1990**, Hei 4-114667, Jp 90-233861 900903
- KORMANN, C.; BAHNEMANN, D.W.; HOFFMANN, M.R.: Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO₂, ZnO and desert sand, Environ. Sci. Technol., **1988**, 22, 798-806
- KRAEUTLER, B.; BARD, A.J.: Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on TiO₂ powder. Decarboxylic route to alkanes, J. Am. Chem. Soc., **1978**, Vol 100, No 9, 5985-5992
- KUZNETSOV, A. V.; ZAVYALOV, S. A.; GRIGOREV, E. I.; TRAKHTENBERG, L. I.: Interaction of ozone with surface electron-donating sites of magnesia and titania, Doklasy Physical Chemistry, **1996**, Vol. 346, No 1-3, 20-22
- LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen aus Natur und Technik, Neue Serie, Gruppe 3, Band 7 Teil b1; Berlin, Heidelberg, New York, **1975**
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M.: Photochemical processes for water treatment, Chem. Rev., **1993**, 93, 671-698
- LICHTIN, N.N.; DIMAURO, T.M.; SVRLUGA, R.C.: Catalytic process for degradation of organic materials in aqueous and organic fluids to produce environmentally compatible products, Patent, **1989**, PCT/US89/00782 CO2F 1/32, 1/72 WO 89/08079
- LINDNER, M.; THEURICH, J.; BAHNEMANN, D.W.: Photocatalytic degradation of organic compounds. In: Oxidation Technologies for Water and Wastewater treatment, International Conference, Goslar, May 12-15, **1996**

- LINSEBIGLER, A.L.; LU, G.; YATES, J.T.JR.: Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms and selected results, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 735-758
- LITTER, M.I.; NAVÍO, J.A.: Comparison of the photocatalytic efficiency of TiO₂, iron oxides and mixed Ti(IV)-Fe(III) oxides: photodegradation of oligocarboxylic acids, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1994**, 84, 183-193
- LOW, G. K.-C.; McEVOY, S.R.; MATTHEWS, R.W.: Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms, *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, 25, 460-467
- MAIER, D.; GILBERT, E.; KURZMANN, G.E.: *Wasserozonung in der Praxis*, München, **1993**
- MAILLARD-DUPUY, C.; GUILLARD, C.; COURBON, H.; PICHAT, P.: Kinetics and products of the TiO₂ photocatalytic degradation of pyridine in water, *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, 28, 2176-2183
- MAO, Y.; SCHÖNEICH, C.; ASMUS, K.-D.: Identification of organic acids and other intermediates in oxidative degradation of chlorinated ethanes on TiO₂ surfaces en route to mineralization. A combined photocatalytic and radiation chemical study, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 10080-10089
- MAO, Y.; SCHÖNEICH, C.; ASMUS, K.-D.: Radical mediated degradation mechanisms of halogenated organic compounds as studied by photocatalysis at TiO₂ and by radiation chemistry, In: Ollis, D.F.; Al-Ekabi, H.; *Photocatalytic purification and treatment of water and air*, Amsterdam, London, New York, Tokio, **1993**, S. 49-66
- MATSUNAGA, T.; TOMODA, R.; NAKAJIMA, T.; NAKAMURA, N.; KOMINE, T.: Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders, *Appl. Environ. Microbiol.*, **1988**, 54, 1330
- MILLS, A.; DAVIES, R.H.; WORSLEY, D.: Water purification by semiconductor photocatalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, 417-425
- MILLS, A.; LE HUNTE, S.: An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **1997**, 108, 1-35
- MORRISON, S. R.: *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, New York, **1980**
- NARGIELLO, M.; HERZ, T.: Physical-chemical characteristics of P-25, in: Ollis, D.F., Al-Ekabi, H. (Hrsg.): *Photocatalytic purification and treatment of water and air*, Amsterdam, London, New York, Tokio, **1993**, S.801
- NOGUCHI, H.; KAGAMI, R.; SATO, S.: Oxidation of wastewater by ozone and titanium dioxide illuminated by black light, *Intern. Ozonkonferenz, Kioto*, **1997**, B1-7-1
- NORWOOD, D.L.; JOHNSON, J. D.; CHRISTMAN, R.F.: Reactions of chlorine with selected aromatic models of aquatic humic material, *Environ. Sci. Technol.*, **1980**, 14, 187-190
- OGAWA, T.; SAITO, T.; UNNO, K.; HASEGAWA, K.; YOSHIOKA, Y.; TSUBOCHI, N.; HOSOIRI, S.; KATAYAMA, T.; FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K., *Japanisches Patent 07000462*, 06. Jan **1995**
- OHTANI, B.; ZHANG, S.-W.; NISHIMOTO, S.-I.; KAGIYA, T.: Catalytic and photocatalytic decomposition of ozone at room temperature over titanium(IV)oxide, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, **1992**, 88(7), 1049-1053
- OLLIS, D. F.; AL-EKABI, H. (Hrsg.): *Photocatalytic purification and treatment of water and air*, Amsterdam, **1993**
- OLLIS, D. F.; HSIAO, C. Y.; BUDIMAN, L.; LEE, C. L.: Heterogeneous photoassisted catalysis: Conversion of perchlorethylene, dichlorethane, chloroacetic acids, and chlorobenzenes, *J. Catal.*, **1984**, 88, 89-96

- PAILLARD, H.; DORÉ, M.; BOURBIGOT, M.-M.: Prospects concerning applications of catalytic ozonation in drinking water treatment, 10th Symposium on Ozone, Monaco, 19.-21.3.1991, 313-329
- PELIZZETTI, E.; CARLIN, V.; MINERO, M.; GRÄTZEL, M.: Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO₂ of 2-chlorophenol, 2,7-dichlorbenzodioxine and atrazine by inorganic oxidizing species, *New J. Chem.*, **1991**, 15, 351-359
- PELIZZETTI, E.; SCHIAVELLO, M. (Hrsg.): Photochemical conversion and storage of solar energy, Dordrecht, Boston, London, **1991**
- PICHAT, P.: Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phases, *Catalysis Today*, **1994**, 19, 313-334
- POZZO, R.L.; BALTANÁS, M.A.; CASSANO, A.E.: Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art, *Catalysis Today*, **1997**, 39, S. 219-231
- PRADOS, M.; PAILLARD, H.; ROCHE, P.: Hydroxyl radical oxidation processes for the removal of triazine from natural water, *Ozone Sci. Eng.*, **1995**, Vol 17, 183-194
- PREIS, S.; KANENEV, S.; KALLAS, J.; MUNTER, R.: Advanced oxidation processes against phenolic compounds in wastewater treatment, *Ozone Sci. Eng.*, **1995**, Vol 17, 399-418
- PRUDEN, A.L.; OLLIS, D.: Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichlorethylene in water, *J. Catal.*, **1983**, 82, 404-417
- RABEK, J.F.: Experimental methods in photochemistry and photophysics, Part 2, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapur, **1982**, 903-962
- RIEGEL, G.; BOLTON, J.R.: Photocatalytic efficiency variability in TiO₂ particles, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 4215-4224
- RIVERA, A.P.; TNAKA, K.; HISANAGA, T.: Photocatalytic degradation of pollutant over TiO₂ in different crystal structures, *Appl. Catal. B: Environmental*, **1993**, 3, 37-44
- RÖMPP Chemie-Lexikon, Falbe, J. Reglitz, M. (Hrsg.), 9., erweiterte und überarbeitete Auflage des Römpp Chemie-Lexikons auf CD-ROM, Version 1.0, Stuttgart, New York, **1995**
- RUPPERT, G.; BAUER, R.: UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the photo-Fenton reaction- comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment, *Chemosphere*, **1994**, Vol 28, No 8, 1447-1454
- SCHLEGEL, V.: Einfluß von Manganverbindungen auf die Elimination von organischen Verbindungen auf festen Matrices, 1995, Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe, Praktikumsbericht
- SCHOTT Glaswerke, Mainz, Firmenprospekt "Optische Glasfilter", S. 17
- SCHRAUZER, G.N.; GUTH, T.D.: Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 7189
- SCHWARZ, P.F.; TURRO, N. J.; BOSSMANN, S. H.; BRAUN, A. M.; WAHAT, A.-M.A.A.; DÜRR, H.: A new method to determine the generation of hydroxyl radicals in illuminated TiO₂ suspensions, *J. Phys. Chem.*, **1997**, B, 101, 7127-7134
- SCHWEDT, G.: Analytische Chemie, Stuttgart, New York, **1995**
- SERPONE, N. ; PELIZZETTI, E. (Hrsg.): Photocatalysis: fundamentals and applications, New York, **1989**
- SIERKA, R.A.; HENDRICKS, K.L.: Radical Species production during ozonation of illuminated titanium dioxide suspension, Intern. Ozonkonferenz, San Francisco, **1993**, S15-8
- SONTHEIMER, H.; SPINDLER, P.; ROHMANN, U.; Wasserchemie für Ingenieure, ZfGW-Verlag, Frankfurt, **1980**, S. 197

- SUN, L.; BOLTON, J.R.: Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO₂ suspensions, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 4127-4134
- TAN, M. X.; LAIBINIS, P. E.; NGUYEN, S. T.; KESSELMANN, J. M.; STANTON, C. E.; LEWIS, N. S.: Principles and applications of semiconductor photoelectrochemistry, *Progress in Inorganic Chemistry*, **1994**, 21-144
- TANAKA, K.; HISANAGA, T.; HARADA, K.: Efficient photocatalytic degradation of chloral hydrate in aqueous semiconductor suspension, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **1989A**, 48, 155-159
- TANAKA, K.; HISANAGA, T.; HARADA, K.: Photocatalytic degradation of organohalide compounds in semiconductor suspensions with added hydrogen peroxide, *New J. Chem.*, **1989B**, 13, 5-7
- VENKATADRI, R.; PETERS, R.W.: Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's Reagent and titanium dioxide-assisted photocatalysis, *Haz. Waste & Haz. Mater.*, **1993**, 10, No 2, 107-149
- WEISS, J.: Investigations on the radical HO₂ in solution, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, **1935**, 31, 668-681
- WOLFRUM, E.J.; OLLIS, D.F.: Hydrogen peroxide in heterogeneous photocatalysis, in: Helz, G.R.; Zepp, R.G.; Crosby, D.G. (Hrsg.): *Aquatic and surface photochemistry*, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokio, **1994**, S. 451