

Optimierung der photokatalytischen Wasserreinigung mit Titan- dioxid: Festkörper- und Oberflächenstruktur des Photokatalysators

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Martin Lindner
geboren am 20.02.67 in Karlsruhe

1997

Referent: Prof. Dr. D. Hesse
Koreferent: Prof. Dr. G. Rotzoll
Mündliche Prüfung am 30.06.1997

Schlagworte: Photokatalyse, Titandioxid, Wasserreinigung
Keywords: Photocatalysis, Titanium Dioxide, Water Purification

Danksagung

Der überwiegende Teil der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurde von 1993 bis 1996 am Institut für Solarenergieforschung GmbH (ISFH) in Hannover durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. D. Hesse vom Institut für Technische Chemie der Universität Hannover und Herrn Dr. D. Bahnemann vom ISFH danke ich für die wohlwollende Betreuung der Arbeit. Ihr Interesse und die wertvollen Diskussionen haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. G. Rotzoll danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Der Fa. Sachtleben, speziell Herrn Dr. Griebler, Herrn Dr. Winkler, Herrn Becker und Herrn Hirthe gilt mein Dank für die Zurverfügungstellung der Photokatalysatoren, die finanzielle Unterstützung des Projektes und die inhaltliche Zusammenarbeit. Ohne diese Kooperation wäre die vorliegende Arbeit nicht in dieser Form möglich gewesen.

Herrn Dr. R. Goslich danke ich für die Hilfe bei diversen Hard- und Softwareproblemen sowie für zahlreiche Diskussionen zu fachlichen, organisatorischen und sonstigen Dingen. Für die fruchtbare Zusammenarbeit bei den Untersuchungen zu den Grundwässern danke ich Herrn Dr. Dillert, Herrn M. van Well und der Fa. Delta UV.

Für die Zusammenarbeit bei den ersten Experimenten im TFFBR, die Hilfe bei organisatorischen Dingen sowie die Behebung elektronischer Probleme danke ich Herrn Dr. D. Bockelmann, Frau A. Hülsewig und Herrn M. Weiß.

Für die Durchführung eines wesentlichen Teils der 4-CP-Abbauexperimente im Rahmen seiner Diplomarbeit und die weitere gute Zusammenarbeit danke ich Herrn J. Theurich.

Den Zivildienstleitenden S. Kujawa, H. Spelzberg und H.J. Schuhmann sowie den von mir betreuten Praktikanten danke ich für die Durchführung diverser Abbauversuche sowie für die Mitarbeit bei der Aufnahme von Absorptions- und Reflexionsspektren.

Bei den weiteren Arbeitskollegen am ISFH einschließlich den ehemaligen Mitarbeitern bedanke ich mich ebenfalls für die gemeinsamen Aktivitäten.

Herrn Dr. Lee und seinen Mitarbeitern danke ich für die gute Kooperation am ISFH und am KIER in Taejon, Korea, wo gemeinsam einige der Ergebnisse mit platinieren und getemperten Katalysatoren erarbeitet wurden.

Frau Dr. M. Bekbölet von der Bogazici Universität, Bebek, Istanbul und Herrn Dr. D. Weichgrebe vom Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Clausthal danke ich für die wertvolle Zusammenarbeit bei der Sickerwasser-Reinigung im TFFBR.

Herrn Prof. Dr. J. Poulis von der Universität Saloniki und Herrn Prof. Dr. A. I. Kokorin von der Russischen Akademie der Wissenschaften in Moskau danke ich für die gute Zusammenarbeit bei den Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität von TiO₂-Membranen bzw. zum photoinduzierten Schadstoffabbau mit Ferrioxalat.

Meinen Eltern möchte ich für die moralische und finanzielle Unterstützung speziell am Ende meiner Arbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau und unseren beiden Kindern, die mir täglich aufs neue gezeigt haben, was im Leben wirklich wichtig ist.

Inhaltsverzeichnis	Seite
Symbole und Abkürzungen	
Abstract	
1. Theoretischer Teil	1
1.1 Einleitung	
1.2 Theorie der heterogenen Photokatalyse	3
1.2.1 Grundlagen der Photoelektrochemie und Photokatalyse	
1.2.2 Einflußgrößen der photokatalytischen Wasserreinigung	7
1.2.3 Aspekte der Reaktionskinetik und Adsorption	9
1.2.4 Photokatalytische Katalysatoraktivität: Die Photoneneffizienz	12
1.3 Titandioxid	15
1.3.1 Vorkommen, Herstellung und Verwendung	
1.3.2 Festkörpereigenschaften von Titandioxid	16
1.3.3 Oberflächeneigenschaften von Titandioxid	19
1.4 Zulässige Höchstkonzentrationen in Wässern und Wasserreinigungsverfahren	24
1.4.1 Zulässige Höchstkonzentrationen und Einteilung der Reinigungsverfahren	
1.4.2 Biologischer Abbau	26
1.4.3 Physikalische Verfahren	27
1.4.4 Chemischer Abbau	29
1.5 Auswahl der Modellsubstanzen: Eigenschaften, Verwendung, Umweltrelevanz	46
2. Experimenteller Teil	52
2.1 Chemikalien	
2.2 Batch-Abbauexperimente: Versuchsaufbau, Durchführung, Auswertung	52
2.3 Methoden der Wasseranalytik	56
2.3.1 Anwendbarkeit und Grenzen der Meßverfahren	
2.3.2 pH-Stat-Methode	58
2.3.3 Elektrodenmessungen: Chlorid- und Sauerstoffbestimmung	59
2.3.4 Chromatographische Methoden: HPLC, HPIC, GC	60
2.3.5 Elisa-Messungen	65
2.3.6 Summenparameter: TOC-, CSB- und BSB ₅ -Messungen	67
2.4 Durchführung der Lichtintensitätsbestimmungen	68
2.5 Aufnahme von Absorptions- und Reflexionsspektren	70
2.6 Durchführung der Titrations- und Adsorptionsmessungen	71
2.7 Durchführung der Platinierung und Reaktivierung von Photokatalysatoren ...	71
2.8 Durchführung der Katalysatorfixierung	71
2.9 Dünnfilm-Festbett-Reaktor (TFFBR): Versuchsaufbau und Durchführung	72

3. Experimentelle Ergebnisse	73
3.1 Voruntersuchungen zu den Modellsubstanzen und realen Wässern	
3.1.1 Absorptionsspektren der Modellsubstanzen	
3.1.2 Stöchiometrie der Abbaureaktionen	78
3.1.3 Identifizierung der Intermediate des 4-CP-Abbaus	82
3.1.4 Blindexperimente: homogene Photolyse der Modellsubstanzen	87
3.1.5 Charakterisierung und Voruntersuchungen der Grund- und Abwässer ..	90
3.2 Charakterisierung der Photokatalysatoren	98
3.2.1 Oberflächen- und Teilchengröße sowie Verunreinigungsgehalt	
3.2.2 Reflexionsspektren	98
3.2.3 FTIR-Spektren und Differenz-Thermoanalyse (DTA)	103
3.2.4 Isoelektrischer Punkt (IEP) und Zero Proton Condition (ZPC)	105
3.2.5 Adsorptionsmessungen	108
3.2.6 Fixierung von Titandioxid auf Trägermaterial	113
3.3 Photokatalytische Aktivität verschiedener Katalysatoren	114
3.3.1 Aktivität industrieller Grundmaterialien	
3.3.2 Einfluß von Verunreinigungen bzw. Dotierungen im TiO ₂	118
3.3.3 Einfluß von Tempern und mechanischer Belastung	119
3.3.4 Einfluß der Porentextur des Photokatalysators	122
3.3.5 Einfluß der Metallabscheidung auf Katalysatoroberflächen	124
3.3.6 Aktivität fixierter Photokatalysatoren	128
3.4 Einfluß der Versuchsbedingungen auf den Abbau der Modellsubstanzen	131
Dichloressigsäure (DCA), Chloroform und 4-Chlorphenol (4-CP)	
3.4.1 Katalysatorkonzentration	
3.4.2 Substratkonzentration	134
3.4.3 pH-Wert der Lösung	139
3.4.4 Lichtintensität und -wellenlänge ("normale" und plattinierte Katalysatoren) ...	145
3.4.5 Art und Konzentration von Oxidations- und Reduktionsmitteln	149
3.4.6 Art und Konzentration anorganischer Anionen, Kationen und Oxide	158
3.4.7 Langzeitaktivität und Reaktivierung von Photokatalysatoren	162
3.4.8 Reaktionstemperatur	166
3.5 Photokatalytische Reinigung von Schadstoffgemischen und realen Wässern	167
3.5.1 Phenol, 4-Chlorphenol (4-CP) und 2,4,6-Trichlorphenol (TCP) als Inhaltsstoffe	
3.5.2 Trichlorethylen (TCE) und Perchlorethylen (PCE) als Inhaltsstoffe	168
3.5.3 Atrazin-belastete Grundwässer	169
3.5.4 Deponiesickerwasser	173

4. Diskussion	175
4.1 Art des Katalysatormaterials und der Schadstoffe	
4.1.1 Photokatalytische Aktivität verschiedener Titandioxide	
4.1.2 Photokatalytischer Abbau verschiedener Substrate	181
4.1.3 Abbaumechanismen der verschiedenen Substrate	188
4.2 Festkörpereigenschaften der Photokatalysatoren	201
4.2.1 Einfluß von Verunreinigungen im TiO ₂ , Kristallit- und Agglomeratgröße	
4.2.2 Einfluß der Katalysatorkonzentration	206
4.2.3 Einfluß der Intensität des eingestrahltten Lichtes	211
4.2.4 Einfluß der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes	217
4.3 Oberflächeneigenschaften der Photokatalysatoren	219
4.3.1 Einfluß von Tempern, mechanischer Belastung und Porentextur	
4.3.2 Einfluß der Substrat-Konzentration	223
4.3.3 Einfluß des pH-Wertes der Lösung	233
4.3.4 Oberflächenaktivierte Photokatalysatoren, Einfluß von Cu, Ag und Pt	240
4.3.5 Einfluß von Sauerstoff und Reduktionsmitteln	248
4.3.6 Einfluß zusätzlicher Oxidationsmittel	255
4.3.7 Inhibierung durch anorganische Ionen	268
4.3.8 Langzeitaktivität und Reaktivierung von Photokatalysatoren	274
4.3.9 Einfluß der Reaktionstemperatur	276
4.4 Anwendung der Photokatalyse	278
4.4.1 Einfluß der Art, Geometrie und Betriebsweise des Photoreaktors	279
4.4.2 Reinigung von Schadstoffgemischen und realen Abwässern	285
4.4.3 Reinigung von Grundwässern, Abbau von Spurenkonzentrationen	290
4.4.4 Potential der Photokatalyse im Vergleich zu anderen Wasserreinigungsverfahren	297
5. Zusammenfassung	305
6. Literatur	308

Symbole und Abkürzungen

Variablen, lateinisches Alphabet

A	Fläche	m^2
a	spezifische Katalysatoroberfläche	m^2/g
C	Oberflächenkapazität	$C/(V \cdot m^2)$
C_A, C_B	Zugegebene Protonen- bzw. Hydroxidionenkonzentration	$mol/l = M$
c	Lichtgeschwindigkeit = $3 \cdot 10^8 m/s$	
c, c(S)	Konzentration eines Stoffes in Lösung	$mol/l = M$
c(t)	Konzentration eines Stoffes in Lösung zur Zeit t	$mol/l = M$
c°	Ausgangskonzentration eines Stoffes in Lösung	$mol/l = M$
c_A, c_P	Konzentration der Komponente A bzw. des Produktes	$mol/l = M$
$c_K, c(TiO_2)$	Adsorbens- oder Katalysator-Konzentration	g/l
c_∞	Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats in der Lösung	mol/l
c_{ads}	Adsorbierte Konzentration des Adsorbats	mol/l
c_{ges}	Gesamtkonzentration des Adsorbats	mol/l
D	Diffusionskoeffizient	cm^2/s
Da_{II}	zweite Damköhler-Kennzahl; Reaktions- / Stofftransportgeschwindigkeit	
d_p	Porengröße	nm
E	Energie (Potential)	$V (eV)$
E°	Standardelektroden- bzw. Standardredoxpotential	$V (eV)$
E_a	Aktivierungsenergie	J/mol
E_{el}	elektrische Energie	kWh
E_F	Fermienergie im Halbleiter	eV
E_g	Bandlückenenergie eines Halbleiters	eV
E_{Ph}	Energie eines Photons	Ws
E_{Redox}	Potential eines Redoxsystems	eV
e^-, e^-_{cb}	Elektron, Elektron im Leitungsband	
F	Faraday-Konstante = $9,6485 \cdot 10^4 C/mol$	
h	Plancksche Konstante = $6,6262 \cdot 10^{-34} Js$	
h^+, h^+_{vb}	Defektelektron (Loch) im Valenzband	
I	volumenbezogene molare Lichtintensität ($l < 400nm$)	M/s
I	Stromstärke	A
I_A	flächenbezogene molare Lichtintensität ($l < 400nm$)	$mol/(m^2 \cdot s)$
I_{Abs}	absolute molare Lichtintensität ($l < 400nm$)	mol/s
I_{abs}	absorbierte volumenbezogene molare Lichtintensität	M/s
I_W	flächenbezogene Lichtenergie ($l < 400nm$)	W/m^2
j	Stromdichte	A/cm^2
K_H	Henry-Adsorptionskonstante	l/g
K_{F1}, K_{F2}	Freundlich-Adsorptionskonstanten	
K_L	Langmuir-Adsorptionskonstante	l/mol
k	Geschwindigkeitskonstante	z.B. M/s
k'	Geschwindigkeitskonstante für Reaktion Pseudo 1. Ordnung	$1/s$
k_S	diffusionkontrollierte Rate nach Smoluchowski	$1/s$

Symbole und Abkürzungen

l	optische Weglänge	cm
l_{krit}	kritische Eindringtiefe des Lichtes	cm
M	Molare Masse	g/mol
N_A	Avogadrokonstante = $6,023 \cdot 10^{23}$ / mol	
n	Ionenladungszahl	
n_s	Zahl der umgesetzten Moleküle	
n_{ph}	Zahl der absorbierten Photonen	
$n_{\infty, m}$	adsorbierte Stoffmenge pro Adsorbensmenge im Gleichgewicht	mmol/g
P	(elektrische) Leistung	W
p	äußerer Druck	Pa
p_V	Dampfdruck	Pa
pH	pH-Wert der Suspension	
pK_S	Negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante	
Q_A, Q_C	Zahl der Überschußladungen auf der Katalysatoroberfläche	$1/\text{m}^2, \text{mol/g}$
R	Allgemeine Gaskonstante = $8,314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$	
R	Partikel-Radius	nm
r	Reaktionsgeschwindigkeit, Abbaurate $\Delta c/\Delta t$	M/s
R_{∞}	Remissions- oder Reflexionsgrad	
T	Temperatur	K (°C)
T_S	Siedetemperatur	K (°C)
T_{Temper}	Tempertemperatur	K (°C)
t	Zeit, Reaktionszeit	s oder min
$t_{1/2}$	Halbwertszeit: Benötigte Zeit zum Abbau von $c^0/2$	s oder min
$t_{1/4}, t_{3/4}$	Benötigte Zeit zum Abbau von $c^0/4$ bzw. $3 \cdot c^0/4$	s oder min
$t_{1/8}$	Benötigte Zeit zum Abbau von $c^0/8$	s oder min
t_E	Zeit zum "vollständigen Abbau" (Ende der Protonenfreisetzung)	s oder min
t_T	Transitzeit eines Ladungsträgers zur Oberfläche	ps
U, U(t)	Umsatz, Umsatz zur Zeit t	
V	Volumen	l
V_R	befülltes Reaktorvolumen	l
V^{\bullet}	Volumenstrom	$l/\text{min}, \text{m}^3/\text{h}$
v	Flußrate	m/s

Variablen, griechisches Alphabet

α	Absorptionskoeffizient	$1/\text{cm}$
γ	Adsorptionsgrad	
ϵ	Extinktionskoeffizient	$1/(\text{mol} \cdot \text{cm})$
Φ	Quantenausbeute	%
κ, κ^*	Absorptionskoeffizient	$\text{cm}^2, \text{cm}^2/\text{g}$
η	Gesamtwirkungsgrad	%
η_L	Wirkungsgrad der Lampe	%
σ, σ^*	Streuungskoeffizient	$\text{cm}^2, \text{cm}^2/\text{g}$
λ	Lichtwellenlänge	nm
ν	Lichtfrequenz	$1/\text{s}$

Symbole und Abkürzungen

ρ	Dichte	g/cm^3
θ_A, θ_S	Bedeckungsgrad der Komponente A bzw. des Substrats	
τ	Verweilzeit	s
ζ	Photoneneffizienz	%

Indizes

abs	absorbiert
ads	adsorbiert
Aggl	bezogen auf ein Agglomerat
aq	in Wasser gelöst
cb	Leitungsband
E	am Ende
gem	gemessen
ges	gesamt
i	Komponente
korr	korrigiert
Krist	bezogen auf ein Kristallit
m	mittlere(r)
m	auf die Masse des Adsorbens bezogen
max	maximal
min	minimal
opt	optimal
Ox, Red	oxidierte bzw. reduzierte Form des Redoxsystems
S	auf der Oberfläche
vb	Valenzband
°	zu Beginn ($t=0$)
∞	im Gleichgewicht

Abkürzungen für bestimmte organische Moleküle

Kürzel	vollständige Bezeichnung(en) (<i>Isomere</i>)
4-CP	4-Chlorphenol
2-CP	2-Chlorphenol
3-CP	3-Chlorphenol
2,4-D	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure
DCA	Dichloressigsäure (Dichloracetat)
DCAC	Dichloracetylchlorid
DCAD	Dichloracetaldehyd
DCE	Dichlorethen (Dichlorethylen) (<i>1,1-DCE, cis-1,2-DCE, trans-1,2-DCE</i>)
DCEa	Dichlorethan (<i>1,1-DCEa, 1,2-DCEa</i>)
DCM	Dichlormethan (Methylenchlorid)
DCP	Dichlorphenol (<i>2,3-DCP, 2,4-DCP ... (6 Isomere)</i>)
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
HPR	Hydroxyphenylradikal

Symbole und Abkürzungen

MCA	Monochloressigsäure (Monochloracetat)
MCAD	Monochloracetaldehyd
PCE	Perchlorethylen (Tetrachlorethen, Per)
PCP	Pentachlorphenol
2,4,5-T	2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure
TCA	Trichloressigsäure (Trichloracetat)
TCAC	Trichloracetylchlorid
TCAD	Trichloracetaldehyd (Chloral)
TCE	Trichlorethen (Trichlorethylen, Tri)
1-TCEa	1,1,1-Trichlorethan (Methylchloroform)
2-TCEa	1,1,2-Trichlorethan
TCP	Trichlorphenol (2,4,6-TCP, 2,4,5-TCP... (6 Isomere))
TeCP	Tetrachlorphenol (3 Isomere)
TNB	(1,3,5-)Trinitrobenzol
TNT	(2,4,6-)Trinitrotoluol

Derivate des 4-CP- und Atrazin-Abbaus: s. Abb.3.1-6, -7 und -8

Weitere Abkürzungen

AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen
BSB ₅	Biologischer Sauerstoffbedarf (englisch: BOD ₅)
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (englisch: COD)
ECD	Elektroneneinfangdetektor
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HKW	Halogenierte Kohlenwasserstoffe
HPIC	Ionenchromatographie
HPLC	Flüssigchromatographie
IC, TIC	Gelöster anorganischer Kohlenstoff ((Total) Inorganic Carbon)
IEP	Isoelektrischer Punkt
KW	Kohlenwasserstoffe
LCKW	Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
LHKW	Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
LKW	Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe
MS(D)	Massenspektrometer (Detektor)
n.b.	nicht bekannt
n.n.	nicht nachweisbar
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
TC	Gesamter gelöster Kohlenstoff (Total Carbon)
TFFBR	Dünnschicht-Festbett-Reaktor (Thin Film Fixed Bed Reactor)
TOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (Total Organic Carbon)
ZPC	Zero Proton Condition

Abstract

Die Belastung von Grund- und Abwässern mit chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW) stellt ein Problem dar, da sich diese biologisch praktisch nicht abbauen lassen. Eine Möglichkeit zu Reinigung solcher Problemwässer ist die heterogene Photokatalyse. Die photokatalytische Wasserreinigung mit verschiedenen TiO_2 -Materialien wurde anhand des Abbaus der Modellschadstoffe Dichloressigsäure (DCA), Chloroform und 4-Chlorphenol (4-CP) sowie der Reinigung Tri- und Perchlorethen- (TCE, PCE) und Atrazin-belasteter Grundwässer und eines Deponiesickerwassers untersucht.

Speziell für den Abbau der aliphatischen CKW erwies sich Hombikat UV100, ein neu entwickelter Katalysator, als besonders geeignet. Rutile zeigten die geringste Aktivität. DCA konnte deutlich schneller abgebaut werden als CHCl_3 und insbesondere 4-CP und CCl_4 . Es wurden Mechanismen für den Abbau der Modellschadstoffe aufgestellt, mit denen die unterschiedlichen Effizienzen und die Bildung der 4-CP-Intermediate erklärt werden konnten. Durch Tempern, Kugelmahlen, Ultraschall sowie eine Veränderung der Porenstruktur oder des Fremdionengehalts gelang keine wesentliche Erhöhung der Aktivität.

Insbesondere bei geringer Lichtintensität wurden hohe Photoneneffizienzen erzielt. DCA wird im Sauren und CHCl_3 im Alkalischen am schnellsten abgebaut. Dies läßt sich auf die pH-Abhängigkeit der Substrat-Adsorption zurückführen. Bei 4-CP ist der TOC-Abbau im Sauren am schnellsten und bei $\text{pH} \geq 7$ werden wie bei der 4-CP-Photolyse Intermediate in großer Zahl und Konzentration gebildet. Offenbar beeinflußt der pH-Wert auch den Abbaumechanismus. Durch eine Photoplatinierung des Katalysators oder die Zugabe von Cu^{2+} -Ionen konnte die Photoneneffizienz des DCA-Abbaus erhöht werden, Ag^+ und H_2O_2 haben einen inhibierenden Effekt. Pt^{4+} , Cu^{2+} und Ag^+ werden jeweils als Metall auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden. Cu und Pt katalysieren durch eine Verringerung der Überspannung die Sauerstoff-Reduktion, was beim DCA-Abbau der limitierende Schritt ist. Der 4-CP-Abbau konnte durch die Zugabe von Bromat stark beschleunigt werden. Bei 4-CP ist der Abbau des Peroxylradikals limitierend für die Gesamtreaktion und Bromat kann Sauerstoff als Elektronenakzeptor und Reaktionspartner in effizienter Weise ersetzen. H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder Ag^+ sowie Alkohol im 100-fachen Überschuß hatten keinen wesentlichen Einfluß auf den 4-CP-Abbau.

Im Sauren wurde eine Inhibierung des DCA-Abbaus durch Chlorid und insbesondere Sulfat oder Phosphat und im Alkalischen durch Cu^{2+} und Fe^{3+} beobachtet. Dies ist ebenfalls auf die Adsorption zurückzuführen. Es wurde gezeigt, daß TiO_2 eine hohe Langzeitaktivität besitzt. Adsorbierte Cl^- -Ionen konnten durch Waschen mit Wasser, Sulfat oder Phosphat dagegen erst mit verdünnter Lauge quantitativ entfernt werden. Auch bei platinisiertem UV100 wurde keine Aktivitätsabnahme festgestellt. Außerdem wurde der Einfluß der Katalysator-, Substrat- und Sauerstoffkonzentration und der Reaktionstemperatur untersucht. Die Einflüsse der Versuchsparameter konnten durch verschiedene Modelle erklärt und in einigen Fällen durch Dunkeladsorptionsmessungen überprüft werden.

Es wurde gezeigt, daß der photokatalytische Abbau auch mit fixiertem TiO_2 (UV100) gut gelingen kann. Die Schicht wies eine recht hohe Aktivität und Stabilität auf. Ein hochbelastetes Abwasser konnte gereinigt und Spurenkonzentrationen von TCE und PCE sowie Atrazin unter die für die Trinkwasserversorgung zulässige Höchstkonzentration abgebaut werden. Die Kosten einer photokatalytischen Wasserreinigung wurden abgeschätzt. Besonders vielversprechend erscheint der Einsatz der Photokatalyse zur Reinigung von mit kurzkettigen aliphatischen CKW belasteten Wässern; diese lassen sich biologisch und auch durch Adsorption oder homogene Na_2O_2 -Oxidation nur schwer entfernen.

Abstract

The contamination of ground- and wastewaters with chlorinated hydrocarbons (CHC) is an environmental problem, as those substances are almost persistent against biological degradation. A possibility to clean up such problem-waters is the heterogeneous photocatalysis. The photocatalytical water-treatment with various TiO_2 -materials was investigated by the degradation of the model compounds dichloroacetic acid (DCA), chloroform and 4-chlorophenol (4-CP) and the purification of groundwater contaminated with tri- and perchloroethene (TCE, PCE) or atrazine and a landfill leachate water.

In particular for the degradation of aliphatic CHC Hombikat UV100, a new developed catalyst, was especially appropriate. Rutiles showed the lowest photocatalytic activity. DCA was degraded significantly faster than CHCl_3 and particularly as 4-CP and CCl_4 . Mechanisms for the degradation of the model-pollutants were developed, by which the differences in the efficiencies and the formation of the 4-CP-intermediates could be explained. By calcination, grinding, ultrasonication and a change of the pore-texture or the content of doping-ions no relevant increase of the activity could be achieved.

Especially at low light intensity high photonic efficiencies were obtained. DCA was in acidic and CHCl_3 in alkaline solution degraded with the highest rate. This can be explained by the pH-dependency of the substrate-adsorption. With 4-CP the TOC-degradation exhibits the highest rate in acidic medium and at $\text{pH} \geq 7$ intermediates are formed in high number and concentration as in 4-CP-photolysis. Apparently the pH-value influences as well the degradation mechanism. By a photoplatinization of the catalyst or the addition of Cu^{2+} -ions the photonic efficiency of the DCA-degradation could be raised, while Ag^+ and H_2O_2 have an inhibiting effect. Pt^{4+} , Cu^{2+} and Ag^+ are deposited as metal on the surface of the catalyst. Cu and Pt catalyze the oxygen reduction by reducing the overpotential, which is the rate limiting step of the degradation of DCA. The destruction of 4-CP could be accelerated strongly by the addition of bromate. The limiting step of the 4-CP-degradation is the decomposition of the peroxy-radical and bromate can substitute oxygen efficiently as electron-acceptor and reaction-partner. H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ or Ag^+ and alcohol in an excess of 100:1 had no relevant influence on the 4-CP-degradation.

In acidic solution an inhibition of the DCA-degradation by chloride and especially sulfate or phosphate and in basic solution by Cu^{2+} and Fe^{3+} was observed. This can be attributed to adsorption, too. It was shown that TiO_2 has a high longtime activity. Adsorbed Cl^- ions could be removed by washing with water, while sulfate or phosphate could only be washed off with alkaline solution quantitatively. With platinized UV100 no loss in activity could be determined, either. Additionally the influence of the catalyst-, substrate- and oxygen-concentration and the reaction-temperature was investigated. The influences of the experimental parameters could be explained by different models and in some cases could be proved by dark-adsorption measurements.

It was shown that the photocatalytical degradation with fixed TiO_2 (UV100) can succeed, too. The layer exhibited quite a high activity and stability. A highly contaminated wastewater could be purified and traces of TCE and PCE or atrazine could be reduced below the limit provided for potable water. The economical costs for the photocatalytical water-treatment were calculated. Particularly promising is the application of photocatalysis for the purification of waters contaminated with short-chain aliphatic CHC; those can hardly be removed biologically or by adsorption or by homogeneous wet-oxidation.

1. Theoretischer Teil

1.1 Einleitung

Die Reinigung verschmutzter Grund- und Abwässer ist ein Problem, welches sich unserer Gesellschaft in zunehmendem Maße stellt. Besondere Schwierigkeiten bereitet dabei die Gruppe der halogenierten Kohlenwasserstoffe (HKW), welche sich auf herkömmliche Weise (biologisch) nicht oder nur schwer abbauen lassen. Zumeist handelt es sich um chlorierte Derivate (CKW). Diese werden in großer Menge insbesondere als Lösungs- und Reinigungsmittel sowie als Grundchemikalien der chemischen Industrie eingesetzt; auch bei Pestiziden handelt es sich zumeist um HKW. Die geschätzte Weltproduktion betrug z.B. für die Summe der chlorierten Alkane und Alkene 1986 25Mio.t/Jahr [Koc86]. In Deutschland betrug die Gesamtproduktion der CKW 1989 4,15Mio.t; davon entfielen 0,87Mio.t auf C1-Verbindungen, 1,34Mio.t auf Vinylchlorid, 0,42Mio.t auf andere C2-Verbindungen, 0,93Mio.t auf 2-Chlorpropanol und 0,11Mio.t auf Chloraromaten [Mee93].

In den vergangenen Jahren hat ein Prozeß des Umdenkens bezüglich der Verwendung umweltrelevanter Substanzen eingesetzt, wie sich auch bei der weltweiten Vereinbarung zum Verzicht auf die die Ozon-Schicht schädigenden FCKW gezeigt hat. In Deutschland gilt seit 1989 die sogenannte HKW-Rücknahmeverordnung; 1990 wurde in einer Novelle der 2. Verordnung zum Bundesemissionsschutzgesetz (2. BImSchV) festgelegt, daß bis zum 31.12.1994 Altanlagen auf moderne Verfahren der Metallentfettung umgestellt werden müssen [VDI95]. Mit den Vorgaben die CKW im Kreislauf zu fahren und sie wenn möglich durch umweltverträglichere, nichthalogenierte Lösungsmittel oder trockene Verfahren zu ersetzen, gelang es den Verbrauch der CKW-Lösemittel in Deutschland von 180000t im Jahr 1986 auf 43000t in 1993 zu verringern. Im einzelnen nahmen z.B. TCE-Produktion und -Verbrauch von 1976 bis 1989 von ≈60000 stetig auf 15200 bzw. 18000t ab. Der Verbrauch von 1,1,1-Trichlorethan verringerte sich von 34000t in 1982 auf 5000t 1992 in Deutschland und 142000 auf 93000t in Westeuropa [BUA93+95, Mee93, VDI95].

Nach neueren Erkenntnissen stehen die HKW im dringenden Verdacht lebertoxisch und carcinogen zu sein; so sind 70% der von der EG als besonders gesundheitsbedenklich eingestuften Substanzen CKW. Bei gleichartigen Verbindungen nimmt die Toxizität meist mit steigendem Chlorierungsgrad zu, während die biologische Abbaubarkeit entsprechend abnimmt [Sch91b]. Aufgrund ihrer breiten Verwendung und zugleich geringen biologischen Abbaubarkeit findet man HKW, mittlerweile nahezu weltweit, z.B. in den USA, Japan und Europa, auch in Deutschland und sogar in nächster Umgebung (z.B. in Hannover) in Böden, Grund- und Oberflächenwässern. Damit ergibt sich das Problem HKW-belasteter Trinkwässer, die Toxine können aber auch in starkem Maße von Nutzpflanzen aufgenommen werden und über diese in den tierischen und menschlichen Organismus gelangen. Auch mit bioresistenten Substanzen belastete Abwässer stellen ein Problem dar [Sim95, Her86, Häf89, Sch94b, HAZ95a, HAZ96b+c, Hül94, Tra93, Wei95].

Zur Reinigung belasteter Wässer wird z.Z. vor allem die Adsorption mit Aktivkohle als Adsorbens eingesetzt. Dies führt wie andere physikalische Verfahren aber lediglich zu einer Verlagerung der Schadstoffe, im Anschluß muß die belastete Aktivkohle entsorgt werden. Eine chemische Umsetzung der weitaus meisten organischen Substanzen gelingt durch chemische Naßoxidation. Dabei sollte aber durch eine geeignete Analytik die Bildung von Intermediaten, insbesondere toxischer Spezies ausgeschlossen werden. Bei der

homogenen Naßoxidation ist der Zusatz von O_3 oder H_2O_2 in hoher Konzentration sowie UV-Strahlung notwendig, um den angestrebten Abbau zu erreichen. Durch diese Kostenfaktoren ist die Aktivkohle häufig das preisgünstigere Verfahren, zumindest solange deren Entsorgung nicht reglementiert und damit kein wesentlichen Kostenfaktor ist. In jedem Fall sind die hohen Behandlungskosten oft ein schwerwiegendes Problem, auch wenn die Notwendigkeit einer Sanierung häufig dringend gegeben ist.

Eine noch relativ junge, seit 1976 [Car76] diskutierte Methode zur Wasserreinigung ist die Photokatalyse, welche effizienter als andere Oxidationsverfahren sein kann [Wei95]. Bei dieser erfolgt auf der Oberfläche eines belichteten Halbleiters durch die gebildeten Ladungsträger ebenfalls eine chemische Oxidation der Schadstoffe; als Oxidationsmittel ist Sauerstoff oder sogar Luft ausreichend. Inzwischen sind zahlreiche Publikationen und auch Reviews erschienen, in denen grundsätzliche Fragestellungen wie der Einfluß von verschiedenen Versuchsparametern untersucht und die Reaktionsmechanismen diskutiert werden, in neuerer Zeit wurden auch Untersuchungen mit realen Wässern und Pilotanlagen durchgeführt [Bah91b+94a, Mus92, Tin93, Bla94a+b, Wei94, Hof95, Bek96, Wel96, Sel96, Lee96]. Titandioxid (TiO_2) in seiner Anatas-Modifikation, dessen Fähigkeit unter Belichtung organische Substanzen zu oxidieren noch länger bekannt ist [McL65], hat sich bislang als der geeignetste Photokatalysator herausgestellt. Dieses Material kann kurzwelliges Licht bis zu einer Wellenlänge von 400nm absorbieren, während die UV-aktivierte Naßoxidation lediglich den höherenergetischen Bereich unterhalb von 300nm nutzen kann. Somit ist eine solare Anwendung der Photokatalyse möglich [Mus92 Bah94c, Boc94, Bla94a+b, Wel96]. Aufgrund seiner großen Bandlücke von $E_g \approx 3,0eV$ ist TiO_2 nicht nur in der Lage nahezu alle organischen Substanzen, sondern auch zahlreiche anorganische Stoffe wie Nitrit zu Nitrat und sogar Wasser zu oxidieren [Bah94a, Hof95]. Dies führt einerseits zur Bildung von Oberflächen-Hydroxylgruppen, welche vermutlich meist die eigentlichen die organischen Substrate oxidierenden Spezies sind, kann andererseits aber auch zur Wasserspaltung genutzt werden. So arbeitete die 1972 von Fujishima und Honda [Fuj72] vorgestellte und weltweit beachtete erste photoelektrochemische Solarzelle mit belichteten TiO_2 -Elektroden. Die direkte Wasserspaltung erwies sich aber als weit schwieriger als angenommen, da zwar die Reduktion zu H_2 , insbesondere an mit Pt oder Rh belegtem TiO_2 , gut gelingt, die Oxidation zu O_2 aber allenfalls über einen kurzen Zeitraum erfolgt [Yes83, Bah84, Mei90, Mun90]. In einer neueren Arbeit wird indes über eine stoichiometrische O_2 -Entwicklung bei geschickter Versuchsanordnung berichtet [Tab95]. Eine andere neue, inzwischen bereits kommerzialisierte Anwendung von Titandioxid-Solarzellen ist ein preiswerter und dennoch leistungsfähiger Zellentyp auf der Basis von mit Übergangsmetallkomplexen sensibilisierten TiO_2 -Schichten [Naz90+93]. Die Photokatalyse kann auch zur Gasphasenreinigung organischer und anorganischer Stoffe [Per92, And93, Kut93, Nim93b, Sch94a], zur reduktiven Abscheidung von Schwer- und Edelmetallen, z.B. Ag° , Pt° , Au° , Hg° , $Cr(OH)_3$ [Rei79, Ser91, Fos93, Pra93] und zur Synthese organischer Chemikalien [Bla88, Mu89, Anp91, Jut94, Wag96] eingesetzt werden. Dabei können für letzteres neben Halbleitern auch Übergangsmetallkomplexe sehr aktive Katalysatoren sein. Weitere mögliche Anwendungsgebiete der TiO_2 -Photokatalyse sind die Desinfektion von Trinkwasser [Ono88, Ire93, Arm96] und die Zerstörung von Tumoren im Körper [Kam89, Fuj93], sowie mit einer transparenten Schicht von kolloida-

lem Titandioxid belegte, selbstreinigende Glasscheiben. Mit Hilfe des Katalysators und Sonnenlicht werden anhaftender organischer Schmutz zu CO_2 oxidiert [Paz95, VDI96a, Hel95]. Trotz dieser weiteren Einsatzmöglichkeiten für belichtetes Titandioxid erscheint die photokatalytische Wasserreinigung mit künstlicher oder solarer Bestrahlung als eines der vielversprechendsten Anwendungsgebiete. Allerdings wurden mit den bislang zur Verfügung stehenden Photokatalysatoren zumeist nur Photoneneffizienzen $<2\%$ erzielt. Ziel dieser Arbeit ist es den Einfluß der Festkörper- und Oberflächeneigenschaften von Photokatalysatoren zu untersuchen und zu optimieren, um höhere Effizienzen erzielen zu können. Ausgehend von verschiedenen TiO_2 -Grundmaterialien sollten zunächst die aktivsten Katalysatoren ermittelt werden. Mit diesen sollte anhand des Abbaus von drei ausgewählten, möglichst repräsentativen Modellschmutzstoffen untersucht werden, ob eine Erhöhung der Katalysatoraktivität durch eine getrennte Vorbehandlung oder Änderungen im Reaktionsmedium gelingt. Eine separate Modifizierung der Katalysatoren kann durch Änderung der Dotierungen bzw. Verunreinigungen im TiO_2 , Tempern, mechanische Belastung, Änderung der Porentextur, Abscheidung von Metallen auf der Katalysatoroberfläche oder eine Fixierung erfolgen. Als wichtige Einflußgrößen erschienen Katalysator- und Substratkonzentration, pH-Wert, Lichtintensität und -wellenlänge, Reaktionstemperatur sowie Art und Konzentration von Oxidations- und Reduktionsmitteln. Zur Optimierung ist es zudem vorteilhaft, die Abbau-Reaktionen und deren Limitierung zu verstehen, d.h. deren Reaktionsmechanismen zu kennen. Für eine Anwendung der Photokatalyse ist auch der Einfluß anderer organischer Substrate und anorganischer Ionen sowie die Langzeitaktivität der Katalysatoren von hohem Interesse, was ebenfalls untersucht werden sollte. Um das Problem der Katalysatorabtrennung im Anschluß an den Reinigungsprozeß zu vermeiden, kann die Verwendung von fixiertem TiO_2 vorteilhaft sein, sofern dieses eine hinreichend hohe Aktivität und Stabilität besitzt. Schließlich sollte geprüft werden, ob die Photokatalyse für die beiden wichtigen Zielmärkte - die Reinigung von Grundwässern für die Trinkwasserversorgung, d.h. die Entfernung von Spurenkonzentrationen und die Behandlung von hochbelasteten Abwässern - geeignet ist. Dabei ist entscheidend, daß sich die zulässigen Höchstkonzentrationen sicher unterschreiten lassen. Für eine Anwendung sind aber auch die Verfahrenskosten im Vergleich zu anderen Reinigungsmethoden ausschlaggebend. Die Betriebskosten der photokatalytischen Wasserreinigung sollten daher abgeschätzt werden. Ferner sollte herausgestellt werden für welche Anwendungsfälle die Photokatalyse besonders geeignet ist.

1.2 Theorie der Heterogenen Photokatalyse

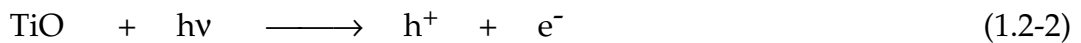
1.2.1 Grundlagen der Photoelektrochemie und Photokatalyse

Bringt man einen dotierten Halbleiter in Kontakt mit einem Elektrolyten, so stellt sich das elektrochemische Gleichgewicht ein, indem ein Teil der frei beweglichen Ladungsträger, der Majoritäten, aus dem Festkörper in die Grenzschicht des Elektrolyten fließt. Bei einem n-Halbleiter wie Titandioxid sind dies die Elektronen. Das Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn das elektrochemische Potential der Elektronen im Halbleiter E_F (das Fermi-niveau) und des Redoxsystems in der Lösung E_{Redox} gleich sind. Das elektrochemische Potential ist mit

$$\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red} \quad \text{durch die Nernstsche Gleichung gegeben:}$$

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad (1.2-1)$$

Dabei sind Ox und Red die oxidierte bzw. reduzierte Form des Redoxsystems und c_{Ox} sowie c_{Red} ihre Konzentrationen. E° ist das Standardelektrodenpotential der Halbzelle, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, F die Faradaykonstante und n die Ionenladungszahl. In Abb.1.2-1 sind die relativen Lagen der Potentiale im Halbleiter und im Elektrolyten schematisch für einen n-Halbleiter dargestellt. Vor der Kontaktausbildung sind die Bänder flach (a). Durch den Fluß der Elektronen erfolgt eine positive Aufladung an der Oberfläche des Halbleiters, was zu einer positiven Bandverbiegung führt (b). Dieses elektrische Feld bezeichnet man als Raumladungszone. Bei einem p-Halbleiter sind die Löcher die Majoritäten und man findet eine negative Bandverbiegung. Belichtet man das System mit Licht geeigneter Wellenlänge, so wird dieses von dem Halbleiter, z.B. Titandioxid, absorbiert. Nach dem Bändermodell werden Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband gehoben, was zu einem Defektelektron (Loch) im Valenzband führt:



Den Abstand zwischen den beiden Bändern nennt man Bandlücke. Durch die Raumladungszone werden die Ladungsträger räumlich getrennt. Bei einem n-Halbleiter diffundieren die Elektronen ins Innere und die Löcher bevorzugt an die Oberfläche des Halbleiters. Durch die Belichtung erfolgt auch eine Aufspaltung des Fermi-niveaus in je ein Quasi-Fermi-niveau für die Löcher und die Elektronen (c). Bei einer elektrochemischen Solarzelle werden die durch die Bestrahlung gebildeten Ladungsträger über einen äußeren Stromkreis abgeführt. Ist kein Stromkreis angelegt, so verringert sich das Potential der Raumladungszone und damit auch die Bandverbiegung auf nahezu Null (c). Dadurch entfällt die räumliche Trennung der Elektron/Loch-Paare weitestgehend, so daß diese leicht rekombinieren können. Die Rekombination ist bei einer Nutzung der Ladungsträger ein unerwünschter Konkurrenzprozeß, durch den Strahlungsenergie verloren geht:



Die Ladungsträger können auch durch chemische Reaktion entfernt werden. So lassen sich bei Erreichen der entsprechenden Potentiale Redox-Systeme oder, sofern ein solches fehlt, auch Wasser oxidieren bzw. reduzieren, was eine Photosynthese darstellt. Möglich

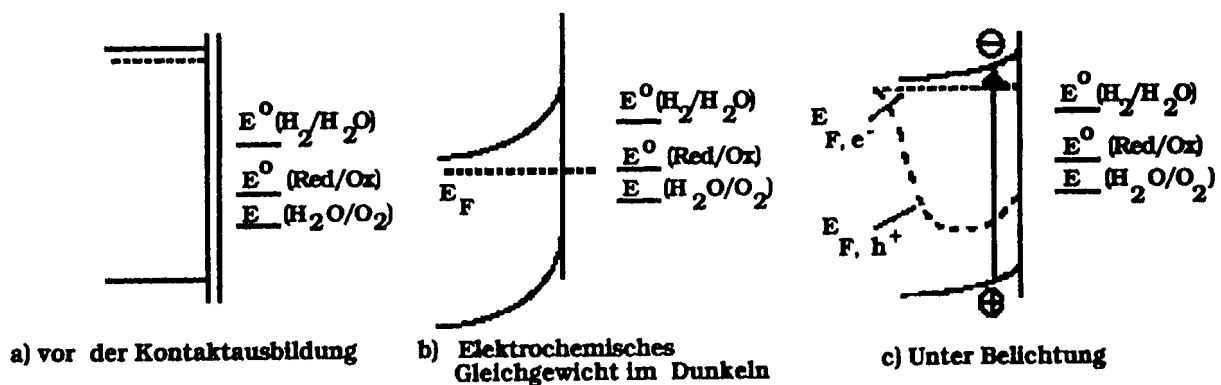


Abb.1.2-1: Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt am Beispiel eines n-Halbleiters

ist aber auch die Photokatalyse, d.h. die Umsetzung von Substanzen, welche kinetisch, nicht aber thermodynamisch stabil sind ($\Delta G < 0$), was für die meisten organischen Substanzen in Bezug auf ihre Oxidation durch molekularen Sauerstoff zutrifft. Bei der Photokatalyse verwendet man anstelle von Elektroden meist Halbleiterpartikel. Damit sind deutlich größere Oberflächen möglich, was für die Photokatalyse wie bei der gewöhnlichen heterogenen Katalyse vorteilhaft ist. Andererseits kann eine Fixierung günstig sein, um die Notwendigkeit einer Abtrennung des Halbleiters nach der Reaktion zu vermeiden. Ein Nachteil bei der Verwendung von Teilchen ist, daß das Anlegen einer Spannung und damit eine evtl. Verringerung der Rekombination nicht möglich ist. Zudem lassen sich oxidative und reduktive Teilprozesse nicht räumlich trennen, was für mechanistische Untersuchungen und zur besseren Kontrolle der Reaktionen von Vorteil sein kann. In Abb.1.2-2 ist die Photokatalyse an einem Halbleiterteilchen anhand des Bändermodells mit der Bandlückenenergie E_g schematisch dargestellt. Durch die Belichtung wird ein Elektron vom Valenz- ins Leitungsband gehoben. Dieses kann auf ein Molekül A übertragen werden, welches somit reduziert wird; dabei handelt es sich gewöhnlich um O_2 . Das im Valenzband zurückgebliebene Defektelektron kann seinerseits ein Elektron von einem Molekül D aufnehmen. Dieses oxidierte Substrat ist zumeist ein organisches Molekül.



Eine weitere Besonderheit ist für sehr kleine Teilchen gegeben. So ist ein typischer Wert für die Dicke der Raumladungszone 100nm [Mem88]. Der in dieser Arbeit bevorzugt verwendete TiO_2 -Katalysator Hombikat UV100 besitzt aber z.B. lediglich eine Kristallitgröße von 5nm. Bei diesem Material ist somit die Ausbildung einer Raumladungszone auch im Dunkeln nur in geringem Maße möglich. Der deutlich größere Agglomeratdurchmesser von $1\mu m$ für UV100 ist vermutlich ohne Bedeutung, da sich die Raumladungszone nur innerhalb eines Kristallits ausbildet. Für den Übertritt von Ladungsträgern in benachbar-

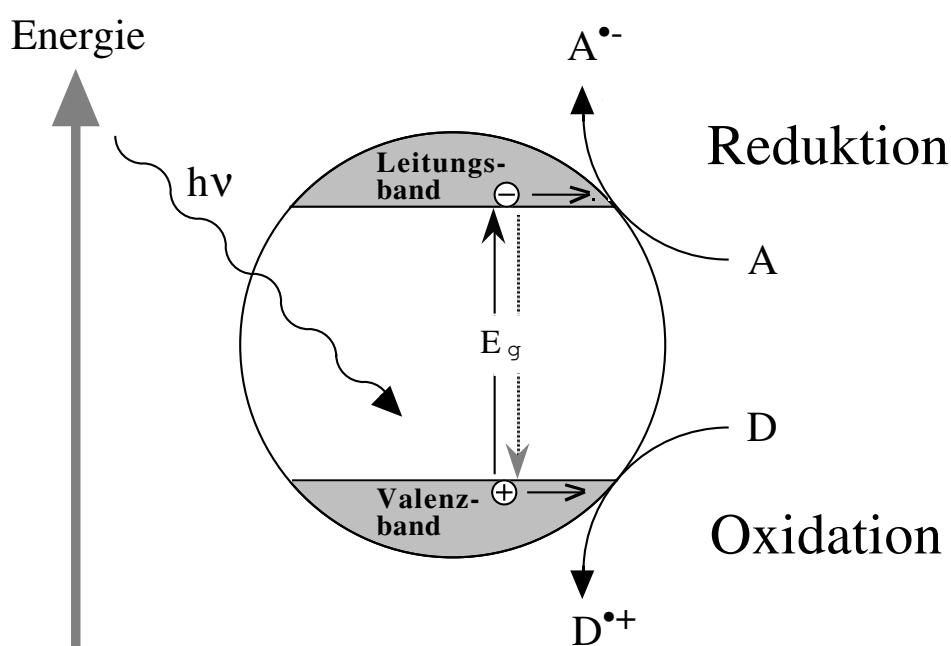


Abb.1.2-2: Schema der Photokatalyse an einem Halbleiterteilchen

te Kristallite ist wahrscheinlich zumindest die Überwindung eines Potentials erforderlich. Andererseits ist bei kleinen Teilchen die Transitzeit, d.h. die Zeit, die ein Ladungsträger benötigt, um zur Oberfläche zu gelangen, besonders kurz. Diese läßt sich berechnen mit

$$t_T = \frac{R^2}{\pi^2 * D} \quad (1.2-6)$$

Für UV100 ergibt sich mit $R=2,5\text{nm}$ und $D=0,1\text{cm}^2/\text{s}$ $t_T \approx 63\text{fs}$. Diese Zeit ist sehr viel kürzer als die Lebensdauer eines Elektron/Loch-Paares, welche einige ns beträgt [Mem94]. Die Ladungsträger stehen somit praktisch unmittelbar nach ihrer Entstehung für chemische Reaktionen an der Oberfläche zur Verfügung. Mit dem Agglomerat-Radius von UV100 ($R=0,5\mu\text{m}$) errechnet sich dagegen $t_T \approx 2,5\text{ns}$. Die Lebensdauer der Ladungsträger ist noch erheblich größer, wenn sie in energetisch bevorzugten Oberflächenzuständen (Traps) gefangen werden [Hil96a]. Eine Rekombination kann aber auch aus diesen Traps erfolgen. Daher ist neben der Geschwindigkeit der Ladungstrennung auch die Ladungstransferrate von der Oberfläche zu den Reaktanden entscheidend. Sind diese Raten nicht deutlich schneller als die der Rekombination, so erfolgt durch letztere ein signifikanter Verlust der Ladungsträger. Der Anteil der Rekombination steigt auch mit zunehmender Photonendichte. Dadurch nimmt gewöhnlich zwar die Abbaurate mit steigender Lichtintensität zu, die auf die Photonabsorption bezogene Effizienz des Prozesses aber ab.

Eine geringe Teilchengröße kann auch Einfluß auf den Reaktionsmechanismus haben. So ist die Wahrscheinlichkeit, daß in einem kleinen Teilchen gleichzeitig zwei Elektron/Loch-Paare vorhanden sind, gering, so daß Prozesse, für die in unmittelbarer Folge zwei gleiche Ladungsträger benötigt werden, praktisch nicht möglich sind [Mem94, Mül97].

Voraussetzung für die Lichtabsorption ist, daß das Licht eine für den Halbleiter geeignete Wellenlänge besitzt. Nur wenn die Energie des eingestrahlt Lichtes E_{ph} mindestens genauso groß ist wie die Bandlückenenergie E_g des Halbleiters lassen sich die Elektronen durch die Photonen anregen:

$$E_{\text{ph}} \geq E_g \quad (1.2-7)$$

Die Bandlückenenergie und die Lichtenergie eines Photons lassen sich gleichermaßen mit

$$E = h * \nu \quad \text{mit} \quad \nu = c / \lambda \quad (1.2-8)$$

berechnen. Dabei ist λ die Absorptionskante des Halbleiters, d.h. die Wellenlänge bis zu der eine Lichtabsorption möglich ist bzw. die Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes.

In Abb.1.2-3 sind die Bandkanten verschiedener Halbleiter im Bezug auf das Vakuumniveau der Elektronen, die Normalwasserstoffelektrode (NHE) und eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) dargestellt. Die Lage der Bandkanten und Größen der Bandlücken unterscheiden sich zwischen den verschiedenen Materialien teilweise recht deutlich. Daher muß für ein gegebenes Redoxsystem individuell ein geeigneter Halbleiter ausgewählt werden. Für die Wasserspaltung ist es z.B. notwendig, daß das Leitungsband oberhalb des Wasserstoffpotentials und das Valenzband unterhalb des Sauerstoffpotentials liegt.

Die Lage der Bandkanten ist unabhängig von der Dotierung, wird aber durch die Oberflächenbeschaffenheit, z.B. den pH-Wert beeinflusst. Auch eine Belichtung führt in vielen Fällen zu einer Verschiebung, die Bandlückenenergie ändert sich dabei nicht [Mem94].

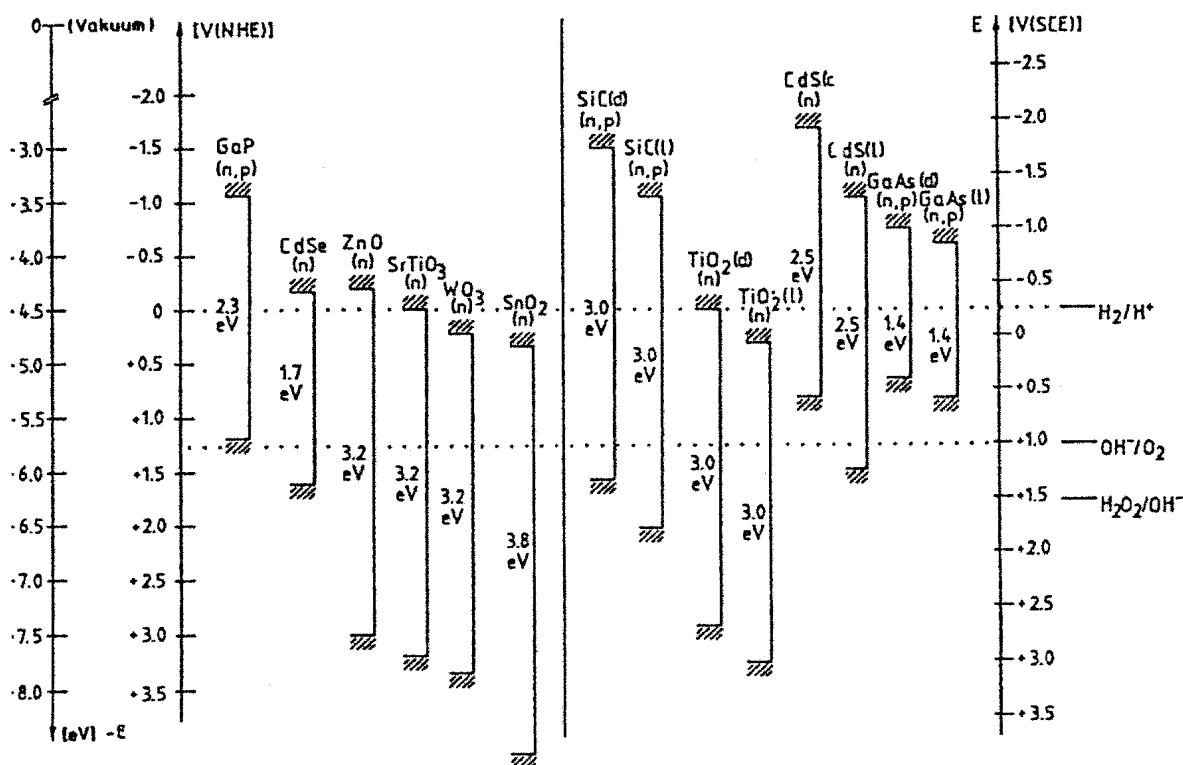


Abb.1.2-3: Energetische Lage der Bandkanten verschiedener Halbleiter an der Oberfläche bei pH0 im dunkeln (d) und bei Belichtung (I) [Mem94, Mei90]

1.2.2 Einflußgrößen der photokatalytischen Wasserreinigung

Für die photokatalytische Umsetzung organischer, d.h. aliphatischer und aromatischer KW und HKW wie Monochloressigsäure (MCA), 4-Chlorphenol (4-CP), Pentachlorphenol (PCP), DDT oder Atrazin, aber auch anorganischer Substanzen wie CN^- , H_2S oder NO_2^- (zu NO_3^-), hat sich Titandioxid (TiO_2) in seiner Anatas-Modifikation vor Zinkoxid (ZnO) als das aktivste Material herausgestellt. Andere Halbleiter wie WO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 , FeOOH , Al_2O_3 , Si , SiO_2 , ZrO_2 , MoO_3 oder CdS besitzen eine deutlich geringere Aktivität [Bar85, Pel85, Hor85, Kor89, Bor89, ALS91, Mil93b, Pel93a]. Ein Grund für die hohe Aktivität von TiO_2 ist dessen hohes Oxidationspotential (s. Abb.1.2-3); dies allein ist aber nicht entscheidend. Die Effizienz des photokatalytischen Prozesses kann stark von dem Substrat abhängen, so daß es sinnvoll ist, den Abbau mehrerer Substanzen zu berücksichtigen. Insbesondere Eisenoxid besitzt eine hohe Selektivität; während sich Carboxylate wie Oxalat, Acetat, Formiat oder Benzoat recht gut umsetzen lassen [Cun88, Peh93], erfolgt bei Chloroform, MCA, Chloral ($\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$) oder Cyanid mit Fe_2O_3 nahezu keine Reaktion [Kor89]. Vermutlich ist dies dadurch bedingt, daß Carboxylate mit Fe^{3+} Komplexe bilden, die sich photolytisch zu Fe^{2+} und Carboxyl-Radikalen zersetzen (charge transfer). Mit Eisencarboxylat-Komplexen als modifiziertem Fenton-Reagens können aber auch andere organische Substanzen abgebaut werden [Saf95]. Somit erfolgt eine teilweise Verlagerung der Reaktion in die homogene Lösung und durch die Bildung von Wasserstoffperoxid ein Übergang zur Photofenton-Reaktion. Aufgrund der Auflösung des festen FeOOH zu Fe^{2+} liegt keine Katalyse mehr vor. Titandioxid ist hingegen auch

unter UV-Bestrahlung in wäßriger Lösung stabil und weitgehend inert gegenüber Säuren und Laugen. ZnO welches noch am ehesten die Aktivität von TiO₂ erreicht, besitzt nicht dessen hohe Stabilität sondern löst sich im sauren pH-Bereich langsam auf [Bah94a].

Mit Titandioxid als Photokatalysator lassen sich nahezu alle organischen Substanzen bis zum CO₂ oxidieren [Bah94a, Hof95]. Perhalogenierte HKW wie Tetrachlorkohlenstoff oder Nitroaromaten die sich oxidativ nicht oder nur schwer angreifen lassen, können mit TiO₂ durch einen reduktiven Primärangriff umgesetzt werden [Hil96b, Cho95, Dil95+96]. Eine Ausnahme stellen lediglich s-Triazine wie Atrazin dar, bei diesen erfolgt lediglich eine Umsetzung zur Cyanursäure. Diese ist offenbar persistent gegenüber der Photokatalyse und anderen naßoxidativen Verfahren, d.h. generell gegenüber •OH-Radikalen, aber auch einer chemischen Reduktion. Andererseits besitzt Cyanursäure nur eine geringe Toxizität und ist biologisch abbaubar [Pel90, Min92, Mat92a, Ada92, Gah94].

Auch verschiedene Titandioxide können sich bezüglich ihrer photokatalytischen Aktivität deutlich unterscheiden [Scl90, Pel93b, Mil94, Scl96]. Dabei sind die Festkörper- und Oberflächeneigenschaften entscheidend. Sind diese günstig, so werden die durch die Bestrahlung gebildeten Elektron/Loch-Paare rasch getrennt und getrappt bzw. die Ladungsübertragung von der Oberfläche zu den Substratmolekülen erfolgt sehr schnell. Dann bleibt der Anteil der Rekombination der freien sowie getrappten Ladungsträger gering, so daß die Gesamteffizienz des Abbauprozesses hoch ist, sofern nicht ein anderer Schritt besonders langsam und damit geschwindigkeitsbestimmend ist [Hof95].

Die Effizienz des Abbaus wird auch stark von den Versuchsbedingungen bestimmt, welche vor allem die Oberflächeneigenschaften des Katalysators beeinflussen. Insbesondere der pH-Wert der Lösung sowie die Art und Konzentration der organischen Substrate und weiterer Wasserinhaltsstoffe haben einen starken Einfluß auf die Säure/Base- und Adsorptionsgleichgewichte zwischen Lösung und Katalysatoroberfläche. Die weiteren Inhaltsstoffe lassen sich in organische und anorganische Substanzen oder Oxidations-, Reduktionsmittel und inerte Substanzen einteilen. Die beiden Betrachtungsweisen schließen sich aber nicht gegenseitig aus. Als Oxidations- und Reduktionsmittel bezeichnet man Stoffe die zugegeben werden, um den Abbau zu beschleunigen. Demgegenüber sind unter organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen solche Substanzen zu verstehen, die in einem realen Wasser vorliegen und den Abbau inhibieren können. Daher werden Oxidations- und Reduktionsmittel, anorganische Ionen und Oxide sowie Schadstoffgemische und reale Wässer getrennt in den Kapiteln 3.4.5, 3.4.6 und 3.5 behandelt.

Demgegenüber wird der Einfluß der Lichtintensität und -wellenlänge im wesentlichen durch die Festkörpereigenschaften des Katalysators bestimmt. Im Gegensatz zur Oberflächenstruktur werden die Festkörpereigenschaften kaum durch die Versuchsbedingungen beeinflusst. Eine hinreichend hohe Katalysatorkonzentration ist bei heterogen katalytischen Prozessen wichtig, damit eine genügend große Oberfläche zur Verfügung steht. Bei der Photokatalyse ist aber auch entscheidend, inwieweit das eingestrahlte Licht absorbiert wird. Letzteres scheint nach den Ergebnissen dieser Arbeit bei einigen Katalysatoren auch bei höherer Katalysatorkonzentrationen einen wesentlichen Einfluß zu besitzen. Die Festkörper- und Oberflächeneigenschaften des Katalysators lassen sich auch bei den anderen Einflußgrößen nicht vollständig trennen. So verschiebt der pH-Wert auch die Redoxpotentiale und die Lichtintensität beeinflusst die Adsorptionsgleichgewichte und

photolytische Nebenreaktionen in Lösung oder auf der Katalysatoroberfläche.

Die intensiven thermodynamischen Größen Druck und Temperatur beeinflussen wie bei anderen chemischen Reaktionen vermutlich im wesentlichen die Lage der Reaktionsgleichgewichte. Da zunächst eine bestimmte Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß, führt eine Temperaturerhöhung gewöhnlich zu einer Beschleunigung der Reaktion. Die Temperatur beeinflusst somit vor allem die Oberfläche, andererseits aber auch die Festkörpereigenschaften des Halbleiters - mit steigender Temperatur verkleinert sich die Bandlücke von Titandioxid um etwa 1meV/K [Lan82]. Auch eine Druckerhöhung begünstigt die CO₂-Bildung, erscheint für die Photokatalyse aber wenig interessant, da diese gerade den Vorteil besitzt, daß die "Verbrennung" der Schadstoffe bei Raumtemperatur und Normaldruck erfolgt. Für eine technische Anwendung ist ferner noch eine Optimierung der Reaktorgeometrie erforderlich.

Für die verschiedenen Versuchsparameter existieren jeweils Modelle mit denen sich ihr Einfluß beschreiben läßt. So kann z.B. die pH-Abhängigkeit photokatalytischer Reaktionen mit der Adsorption der Schadstoffe oder der Änderung des Oberflächenpotentials erklärt werden. Dies soll aber im Zusammenhang mit der Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 4.2 und 4.3 aufgezeigt werden. In Kapitel 4.1 wird der Einfluß des Katalysators und der Art des Substrats im Detail diskutiert.

1.2.3 Aspekte der Reaktionskinetik und Adsorption

Wie bei anderen chemischen Reaktionen ist beim photokatalytischen Schadstoffabbau die Geschwindigkeit, mit der die Umsetzung des Substrats erfolgt, entscheidend; somit ist auch wichtig, was für einer Kinetik die Reaktion gehorcht. Besonders häufig handelt es sich bei chemischen Reaktionen um bimolekulare Prozesse:



Bei der heterogenen Katalyse lassen sich zwei Fälle unterscheiden: Beide Komponenten sind adsorbiert oder nur Komponente A. Es gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\text{Langmuir-Hinshelwood:} \quad dc_P/dt = k * \theta_A * \theta_B \quad (1.2-10)$$

$$\text{bzw. Eley-Rideal:} \quad dc_P/dt = k * \theta_A * c_B \quad (1.2-11)$$

dabei sind θ_A und θ_B der Bedeckungsgrad der Komponente A bzw. B und k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. Die photokatalytische Umsetzung eines Substrates S mit Sauerstoff läßt sich ebenfalls als eine bimolekulare Reaktion mit A=S und B=O₂ auffassen. Der erste Reaktionsschritt ist aber gewöhnlich die Oxidation eines Substratmoleküls durch ein photogeneriertes Valenzbandloch des Katalysators. Ist dieser oder ein anderer Schritt, bei dem das Substrat als einziges Molekül oder Radikal beteiligt ist, geschwindigkeitsbestimmend, so handelt es sich formal um eine monomolekulare Oberflächenreaktion, d.h. eine Zerfallsreaktion. Es gilt abgeleitet aus Gl.1.2-11 mit $c_B = \text{konst.}$ und $n_{\infty, m}$ als adsorbierter Stoffmenge des Substrats:

$$dc_P/dt = k * \theta_S \quad \text{oder} \quad dc_P/dt = k * n_{\infty, m} \quad (1.2-12)$$

Die auf die Adsorbenskonzentration c_K bezogene Stoffmenge $n_{\infty, m}$ ist besonders günstig, um Experimente mit unterschiedlicher Katalysatorkonzentration vergleichen zu können;

möglich ist aber z.B. auch der Bezug auf die Oberfläche oder das Kornvolumen des Katalysators. Die Geschwindigkeitskonstante k ist von dem untersuchten System, d.h. der Art des Schadstoffes und den Oberflächen- und Festkörpereigenschaften des Katalysators abhängig und außerdem eine Funktion weiterer Einflußgrößen (vgl. Kapitel 4.3.2):

$$k = f(I, \lambda, \text{pH}, c_i, T, p) \quad (1.2-13)$$

Dabei kann es sich bei den Komponenten i um Oxidations- oder Reduktionsmittel, Intermediate oder andere Substrate, handeln. Die Adsorption des Substrats, d.h. θ_S bzw. $n_{\infty, m}$ ist abhängig vom pH-Wert und der Konzentration bzw. adsorbierten Stoffmenge anderer Substanzen [Bah94a]. In deren Abwesenheit läßt sie sich durch eine der bekannten Adsorptionsisothermen beschreiben, gebräuchlich sind insbesondere:

Henry:
$$n_{\infty, m} = K_H * c_{\infty} \quad (1.2-14)$$

Freundlich:
$$n_{\infty, m} = K_{F1} * c_{\infty}^{1/K_{F2}} \quad \text{oder} \quad \log(n_{\infty, m}) = \log(K_{F1}) + 1/K_{F2} * \log(c_{\infty}) \quad (1.2-15)$$

Langmuir:
$$\theta = n_{\infty, m} / n_M = \frac{K_L * c_{\infty}}{1 + K_L * c_{\infty}} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{n_{\infty, m}} = \frac{1}{n_M} + \frac{1}{K_L * n_M} * \frac{1}{c_{\infty}} \quad (1.2-16)$$

Dabei ist c_{∞} die Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats in der Lösung, K_H , K_{F1} , K_{F2} und K_L sind die Adsorptionskonstanten. Bei der Langmuir-Isotherme stellt die Monolage n_M den Grenzwert der Adsorption dar; die beiden anderen Modelle sind nur für kleine Konzentrationen anwendbar, es erfolgt keine Konvergenz. Die Adsorptionskonstanten lassen sich entsprechend Gl.1.2-14, -15 und -16 durch Auftragung von $n_{\infty, m}$ gegen c_{∞} , $\log(n_{\infty, m})$ gegen $\log(c_{\infty})$ bzw. $1/n_{\infty, m}$ gegen $1/c_{\infty}$ ermitteln. Die adsorbierte Stoffmenge läßt sich aus der experimentell gemessenen Gleichgewichtskonzentration berechnen:

$$n_{\infty, m} = (c^{\circ} - c_{\infty}) / c_K \quad (1.2-17)$$

Bei niedrigen Adsorbat-Konzentrationen findet man häufig entsprechend der Henry-Isotherme einen linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und adsorbierter Stoffmenge. Bei höheren Konzentrationen erfolgt zumeist zunächst eine leichte Krümmung dieser Isotherme und schließlich eine Konvergenz. In diesen beiden Fällen gelingt häufig eine gute Beschreibung der Adsorption durch die Freundlich- bzw. Langmuir-Isotherme. Übersteigt das Ausmaß der Adsorption eine Monolage, so ist die BET-Isotherme das geeignetste Modell; diese wird zur Charakterisierung der Oberflächen von Festkörpern verwendet (vgl. Tab.3.3.1). Die Freundlich- und die Langmuir-Isotherme gehen mit $K_{F2}=1$ bzw. für kleine Konzentrationen ($K_L * c_{\infty} \ll 1$) in die Henry-Isotherme mit $K_H=K_{F1}$ sowie $K_H=n_M * K_L$ und damit Gl.1.2-12 in eine Kinetik pseudo 1. Ordnung über [Küm90, Vol91]:

$$-\Delta c / \Delta t = k' * c \quad \text{mit} \quad k' = k * K_H \quad (1.2-18)$$

mit der integrierten Form
$$\ln(c/c^{\circ}) = -k' * t \quad (1.2-19)$$

sowie der Halbwertszeit
$$t_{1/2} = \ln 2 / k' \quad (1.2-20)$$

Dabei wurde anstelle des Differentialquotienten dc_p/dt nunmehr die auf das Substrat bezogene Abbaurate $-\Delta c/\Delta t$ geschrieben. Für hohe Konzentrationen läßt sich andererseits

mit $K_L \cdot c_\infty \gg 1$, d.h. $\theta \rightarrow 1$ eine Kinetik 0. Ordnung, ableiten:

$$-\Delta c / \Delta t = k \quad (1.2-21)$$

mit der integrierten Form $c = c^\circ - k \cdot t \quad (1.2-22)$

sowie der Halbwertszeit $t_{1/2} = c^\circ / 2k \quad (1.2-23)$

Somit lassen sich die Abbauraten bei Vorliegen einer Kinetik 0. Ordnung direkt als Steigung der Abbaukurve aus der Auftragung $c(t)$ oder $c_p(t)$ bestimmen. Bei einer Kinetik 1. Ordnung ist hingegen entsprechend Gl.1.2-19 eine Auftragung von $\ln(c/c^\circ)$ gegen t erforderlich um k' als Steigung zu ermitteln. Die Anfangsabbaurate läßt sich dann mit Gl.1.2-18 und $c=c^\circ$ bestimmen. Die Abbaurate und besser noch die auf die Lichtintensität bezogene Rate, die Photoneneffizienz (s. Kapitel 1.2.4) ist die entscheidende Größe, um zwei Abbauexperimente und somit z.B. die Effizienz zweier Photokatalysatoren zu vergleichen. Auch ein Vergleich von Abbauzeiten ist aber sinnvoll und für die Konzeption und den Betrieb eines Reaktors, insbesondere die Festlegung der Verweilzeit sogar unerlässlich. Wie Gl.1.2-20 und -23 zeigen, ist die Halbwertszeit nur für eine Kinetik 1. Ordnung unabhängig von der Substratkonzentration und somit in diesem Fall auch für einen Vergleich von Experimenten mit unterschiedlicher Anfangskonzentration geeignet. Bei einer Kinetik 0. Ordnung ist entsprechend die Betrachtung der Abbauraten aussagekräftiger. Bei einem kontinuierlich durchflossenen Reaktor kann es günstig sein, statt der zeitlichen Konzentrationsänderung die Stoffmengenänderung zu betrachten, welche sich gemäß

$$\Delta n / \Delta t = \Delta c \cdot V^\bullet \quad (1.2-24)$$

aus der Konzentrationsabnahme des Schadstoffes Δc und dem Volumenstrom V^\bullet berechnen läßt. So ist beim Dünnfilm-Festbett-Reaktor (TFFBR) das Reaktionsvolumen ohnehin nur schwer zu bestimmen, da die Dicke des Rieselfilms vom Volumenstrom abhängig ist. Zudem läßt sich die dem Quotienten $\Delta n / \Delta t$ entsprechende absolute Lichtintensität I_{Abs} leicht durch physikalische Messung der Lichtintensität mit Gl.1.2-28 und -33 bestimmen. Die in diesem Kapitel angestellten Überlegungen gelten streng genommen nur für Einkomponentenadsorptionen. Bereits die Adsorption aus einem Lösungsmittel stellt eine Coadsorption dar. Bei realen Wässern ist des weiteren noch die Adsorption anderer Wasserinhaltsstoffe zu berücksichtigen. Zur genauen Beschreibung derartiger Systeme sind Isothermengleichungen mit mindestens drei Parametern nötig. Auch dazu existieren verschiedene Modelle, die zumeist eine Erweiterung der Einkomponenten-Isothermen darstellen, aber ebenfalls nur für bestimmte Stoff- und Randbedingungen gültig sind [Küm90, Sie91]. Dennoch lassen sich auch Adsorptionsvorgänge im flüssigen Medium bei Anwesenheit weiterer Stoffe durch Gl.1.2-14 bis -16 oft zufriedenstellend beschreiben. Wie bereits in den frühen Arbeiten der Photokatalyse erkannt wurde, findet man häufig entsprechend Gl.1.2-18 bis -23 für kleine Schadstoffkonzentrationen eine Kinetik 1. Ordnung und für hohe Konzentrationen 0. Ordnung, so daß mit dem Langmuir-Hinshelwood Konzept eine gute qualitative Beschreibung gelingt [Pru83b, Hsi83, Oll84+85, Oka85, AIS91, Dav91, Oll91, Mat92a+c]. Wie in Kapitel 4.3.2 noch gezeigt wird, besteht aber zumeist keine Übereinstimmung zwischen den mit Gl.1.2-12 sowie durch Dunkeladsorptionsmessungen bestimmten Adsorptionskonstanten. Dies sollte aber gegeben sein, sofern die Belichtung nicht das Adsorptionsgleichgewicht wesentlich beeinflusst.

1.2.4 Photokatalytische Katalysatoraktivität: Die Photoneneffizienz

Bei der Photokatalyse handelt es sich einerseits um einen heterogen katalytischen, andererseits aber auch um einen photoinduzierten Prozeß, so daß zwei unterschiedliche Ansätze zur Bestimmung der Effizienz und damit auch zum Vergleich von Katalysatoraktivitäten möglich sind. In der heterogenen Katalyse wird gewöhnlich der Umsatz oder die auf die Katalysatorkonzentration c_K (vgl. Gl.1.2-17) oder dessen spezifische Oberfläche bezogene Abbaurate verwendet, um den Fortgang einer Reaktion zu beschreiben:

$$U = (c_A^\circ - c_A) / c_A^\circ \quad (1.2-25)$$

$$(\Delta c / \Delta t)_m = (\Delta c / \Delta t) / c_K \quad (1.2-26)$$

Dies ist auch bei der Photokatalyse möglich. Bei dieser sind aber neben der Oberflächenstruktur auch die Festkörpereigenschaften des Katalysators, u.a. seine Fähigkeit Licht zu absorbieren, entscheidend für die Aktivität. So besteht allenfalls bei geringer Katalysatorkonzentration eine Proportionalität zwischen dieser und der Abbaurate, bei hoher Konzentration ist meist sogar keine Abhängigkeit gegeben; auch eine größere BET-Oberfläche führt nicht unbedingt zu einer Erhöhung der Abbaurate (vgl. Kapitel 3.3.1 und 3.4.1). Somit ergibt der Bezug auf die Katalysatorkonzentration oder -oberfläche eine zu starke Wichtung dieser Größen; Photokatalysatoren mit geringer Oberfläche werden mit letzterem sogar als besonders aktiv eingestuft. Daher ist in der Photokatalyse die Berechnung dieser bezogenen Abbauraten oder Umsätze wenig sinnvoll [Sch91a, Ser93a+96b].

Bei photoinduzierten Prozessen muß für die Bestrahlung meist eine beträchtliche Energie aufgewendet werden, so daß diese ein wesentlicher Kostenfaktor ist. Daher ist die Bestimmung und Optimierung der Lichtausnutzung für solche Prozesse, d.h. auch für die Photokatalyse, ein entscheidendes Kriterium. Den Quotienten aus der Zahl der umgesetzten Moleküle n_S und die Zahl der absorbierten Photonen n_{Ph} bzw. der Abbaurate $\Delta c / \Delta t$ und der absorbierten Lichtintensität I_{abs} bezeichnet man als Quantenausbeute:

$$\Phi = n_S / n_{Ph} = (\Delta c / \Delta t) / I_{abs} \quad (1.2-27)$$

Diese ist für homolytische Photoreaktionen der entscheidende und daher gewöhnlich verwendete Wirkungsgrad. Exakte Lichtintensitäten und damit auch Quantenausbeuten lassen sich dabei nur mit monochromatischer Bestrahlung bestimmen. Für 1mol Photonen ist die Bezeichnung Einstein üblich, damit läßt sich entsprechend $M=mol/l$ auch die Einheit $E=Einstein/l$ definieren. Gewöhnlich erfolgt durch die Absorption eines Photons die Umsetzung höchstens eines Moleküls, d.h. es gilt $\Phi_{max}=1$. Bei Kettenreaktionen sind aber auch sehr viel größere Werte möglich.

Die Lichtintensität kann durch physikalische Messung der Bestrahlungsenergie I_W mittels Watt- oder Pyranometer gemessen werden. Dies gelingt bei solarer Bestrahlung und auch bei dem relativ homogenen Lampenfeld des TFFBR recht gut. Bei einer fokussierten Lampe ist die Bestrahlung hingegen sehr inhomogen und somit auf diese Weise nur schwer zu messen. Um die Quantenausbeute zu bestimmen, benötigt man die Lichtintensität aber in Form der Zahl der absorbierten Photonen, die sich nach

$$I_A = I_W / (N_A * E_{Ph}) \quad (1.2-28)$$

berechnen läßt. Die Energie eines Photons kann näherungsweise unter Annahme einer

konstanten mittleren Lichtwellenlänge mit Gl.1.2-8 berechnet werden. Mit $\lambda_m=355\text{nm}$ ergibt sich z.B. $E_{\text{PH}}=5,6 \cdot 10^{-19}\text{Ws}$ für ein Photon. Für eine genaue Berechnung ist eine Integration über die spektrale Lichtverteilung notwendig. Für Rührkessel-Reaktoren müssen außerdem die flächenbezogenen in volumenbezogene Werte umgerechnet werden:

$$I = I_A \cdot A / V_R \quad (1.2-29)$$

Dazu muß aber neben dem Reaktorvolumen V_R auch die Größe der bestrahlten Frontfläche A bekannt sein. Unmittelbar und damit auch für polychromatische Bestrahlung einfacher und genauer, läßt sich die volumenbezogene Lichtintensität durch chemische Aktinometrie ermitteln. Bei dieser wird eine photoaktive Substanz durch Bestrahlung in dem auch für die Abbauversuche eingesetzten Reaktor umgesetzt, so daß die tatsächliche Lichtintensität im Reaktor mit hoher Empfindlichkeit erfaßt werden kann. Durch die Messung der zeitlichen Änderung der Absorption $\Delta E/\Delta t$ läßt sich ausgehend vom Lambert-Beerschen-Gesetz (Gl.1.3-1) sowie der Überlegung, daß die Menge der umgesetzten Moleküle dem Produkt aus absorbierten Photonenmenge und der Quantenausbeute des Aktinometers entspricht ($\Delta c = \Delta c_{\text{PH}} \cdot \Phi$), die Lichtintensität bestimmen:

$$I = \frac{\Delta E(\lambda)}{\Delta t \cdot \Phi \cdot \epsilon \cdot l} \quad (1.2-30)$$

Dabei muß der für die photochemische Reaktion nutzbare Wellenlängenbereich, deren Quantenausbeute Φ und Extinktionskoeffizient ϵ sowie der Anteil der absorbierten an der eingestrahnten Photonenzahl bekannt sein; l ist die optische Weglänge. Gewöhnlich wird eine so hohe Konzentration eingesetzt, daß eine nahezu vollständige Absorption erfolgt. Ferner ist zu beachten, daß die volumenbezogene Lichtintensität I auf das gesamte Reaktorvolumen bezogen sind; d.h. für zwei Reaktoren, welche sich nur bezüglich des Gesamt- nicht aber hinsichtlich des bestrahlten Volumens unterscheiden, errechnen sich bei gleicher absoluter Lichtintensität unterschiedliche volumenbezogene Intensitäten. Dies ist bei den in dieser Arbeit verwendeten 50ml- und 150ml-Batch-Reaktoren der Fall, bei letzterem ist I unter gleichen Bedingungen um einen Faktor 3 kleiner. Im TFFBR gilt entsprechendes für flächenbezogene Intensitäten bei nur teilweise beleuchteten Platten. Ein häufig eingesetztes Aktinometer ist Ferrioxalat, mit welchem bei hinreichend hoher Konzentration Licht bis etwa 500nm vollständig absorbiert werden kann [Hat56]. Für die TiO_2 -Photokatalyse hat sich aber Aberchrome (s. Abb.2.4-1) als besonders geeignetes Aktinometer erwiesen [Kor91, Boc94]. Mit Ferrioxalat muß durch einen Bandpass-Filter das Licht mit $\lambda > 400\text{nm}$ herausgefiltert werden, um den gleichen Absorptionsbereich wie bei TiO_2 zu erhalten. Dennoch ist die Absorption von Ferrioxalat stärker, da dieses bereits bei 400nm recht stark absorbiert, TiO_2 , insbesondere Anatas, dagegen erst deutlich unterhalb von 400nm in merklichem Maße (s. Abb.3.2-1). Mit einem Absorptionsbereich von 310-370nm [Hel81] ist Aberchrome als Aktinometer für die TiO_2 -Photokatalyse besser geeignet, zumal bei der Bestrahlung eines Feststoffes beträchtliche Lichtverluste durch Streuung möglich sind. Dies ist bei Titandioxid der Fall; der Streukoeffizient ist meist sogar deutlich größer als der Absorptionskoeffizient und zudem in Gegensatz zu letzterem relativ wenig von der Lichtwellenlänge abhängig [Cab94+96, Sch91a]. Daher entspricht die Zahl der eingestrahnten nicht der der absorbierten Photonen; somit ist es

sinnvoll anstelle der Quantenausbeute die Photoneneffizienz zu definieren [Ser93a+96b]:

$$\zeta = (\Delta c / \Delta t) / I \quad (1.2-31)$$

Dabei ist die Lichtintensität aber noch mit der Zahl der Photonen zu multiplizieren, die für die Umsetzung eines Moleküls notwendig ist. In der vorliegenden Arbeit wurde in allen Fällen, auch für den TOC-Abbau ein Wert von 1 angenommen. Die Photoneneffizienz läßt sich durch die Quantenausbeute ersetzen, wenn die absorbierte gleich der eingestrahnten Lichtintensität ist. Mit $I_{\text{abs}} < I$ gilt aber $\Phi > \zeta$, d.h. anders betrachtet:

$$\zeta = \Phi * I_{\text{abs}} / I \quad (1.2-32)$$

Somit wird die Photoneneffizienz durch die Quantenausbeute und die Lichtabsorption, d.h. den Quotienten I_{abs}/I limitiert. Im besten Fall gilt $\zeta = \zeta_{\text{max}} = 1$, es sei denn ein Photon induziert den Abbau mehrerer Substrat-Moleküle.

Für die Experimente im TFFBR, wurden die Abbauraten gemäß Gl. 1.2-24 in Form des Quotienten $\Delta n / \Delta t$ bestimmt, so daß zur Berechnung der Photoneneffizienz die absolute Lichtintensität mit der entsprechenden Einheit Einstein/s benötigt wird:

$$I_{\text{Abs}} = I_A * A \quad (1.2-33)$$

$$\zeta = (\Delta n / \Delta t) / I_{\text{Abs}} \quad (1.2-34)$$

Für die Anwendung UV-aktivierter Wasserreinigungsverfahren kann es vorteilhaft sein, den Schadstoffabbau auf die benötigte Lichtenergie zu beziehen, um unmittelbar die Kosten für den Lampenstrom zu erhalten. So wurde für die homogene UV-Oxidation oder eine Reduktion als Vergleichsgröße die "Electrical Energy per Order" (EE/O) sowie die "Energetic Efficiency of Degradation" (EED) vorgeschlagen. Die EE/O ist definiert als die elektrische Energie, welche notwendig ist um die Schadstoff-Konzentration in 1000 US Gallonen (3785l) Wasser um eine Größenordnung zu reduzieren; dabei soll $EE/O \leq 10$ ein sehr guter Wert sein. Die EED gibt den TOC pro eingesetzter Bestrahlungsenergie an:

$$EE/O = \frac{P * t * 3785}{V_R * \log(c^0 / c_E)} \quad EED = \frac{TOC}{E_{el}} \quad (1.2-35 + -36)$$

Dabei sind P und E_{el} elektrische Leistung bzw. Energie [Bol92, Saf95, Bra88].

Mit EE/O und EED lassen sich die Ergebnisse verschiedener Arbeiten aber nicht vergleichen, es sei denn, es wurde im gleichen Reaktor mit der selben Lampe gearbeitet. Daher ist für wissenschaftliche Untersuchungen die Bestimmung der Photoneneffizienz ζ sinnvoller. Diese stellt ebenfalls ein Maß für die Effektivität des photokatalytischen Prozesses dar, enthält aber nicht den Wirkungsgrad der Lampe. Mit diesem läßt sich aus ζ leicht die Abbauleistung pro elektrischem Energieverbrauch, d.h. eine der EED entsprechende Größe und somit die für eine Reinigung anfallenden Energiekosten berechnen (vgl. Kapitel 4.4). Serpone et al. [Ser93a, Ser96a+b] schlagen vor eine relative Photoneneffizienz unter Bezug auf ein Standard-System wie den Phenol-Abbau mit P25 zu verwenden. Indes sind allein diese Werte für andere Arbeitsgruppen nur nutzbar, wenn ihnen eine Standard-Apparatur zur Verfügung steht. Somit wird in der vorliegenden Arbeit die Photoneneffizienz mit Gl.1.2-31 bevorzugt verwendet, um die Aktivität verschiedener Katalysatoren zu vergleichen oder den Einfluß der Versuchsparameter aufzuzeigen.

1.3 Titandioxid (TiO₂)

1.3.1 Vorkommen, Herstellung und Verwendung

Titan kommt in der Natur in relativ großen Mengen vor allem als Ilmenit (FeTiO₃, 90% der Ti-Mineralien), aber auch als Titanit (CaTiOSiO₄), Perowskit (CaTiO₃) und Titandioxid (TiO₂) vor. Dies zeigt die besonders hohe Stabilität von Ti(IV), sowie dessen hohe Sauerstoffaffinität. Es lassen sich aber auch Ti(III)- und Ti(II)-Verbindungen synthetisieren. Trotz des natürlichen Vorkommens von TiO₂ wird dieses industriell ausgehend von Titandioxid und insbesondere Ilmenit im großen Maßstab (1985 weltweit 2,33Mio.t, in Deutschland 0,3Mio.t) hergestellt. Dabei können die in den Mineralien enthaltenen Verunreinigungen, vor allem Eisen, weitestgehend entfernt werden. Es existieren zwei wichtige Verfahren: Beim Sulfat-Verfahren wird Ilmenit zunächst mit Koks zur Titanschlacke reduziert und dann mit konzentrierter Schwefelsäure bei 100-180°C aufgeschlossen. Nach dem Auflösen in Wasser wird ggf. durch Zugabe von Lauge Titanoxidhydrat ausgefällt bzw. abfiltriert und durch Trocknen bei 80°C < T < 1000°C in TiO₂ überführt. In Abhängigkeit von der Temperatur erhält man sehr reines Anatas oder Rutil. Bereits bei der Kristallisation lassen sich aber je nach Art der gelösten Ionen beide Modifikationen ausfällen und auch die weiteren Eigenschaften des Titandioxids wie Oberflächen-, Kristallit- und Partikelgröße sowie der Gehalt an Dotierstoffen einstellen. In der verdünnten Schwefelsäure ("Dünnsäure") verbleibt der Großteil der Verunreinigungen, insbesondere Eisen und andere Schwermetalle. Die Dünnsäure wurde früher im Meer "verklappt", wird inzwischen aber nach dem Ausfällen des Eisens in Form seines Sulfats ("Grün Salz"), weiterer Reinigung und Aufkonzentration in den Prozeß zurückgeführt.

Beim Chloridverfahren wird Ilmenit oder Titandioxid mit Chlorgas und Kohle zu TiCl₄ umgesetzt. Dieses wird durch Destillation gereinigt und anschließend bei erhöhter Temperatur mit Sauerstoff zu TiO₂ und Chlor oxidiert. Letzteres wird in dem Prozeß wiederverwendet. Hochdisperses, sehr reines TiO₂ erhält man auch durch Flammenhydrolyse, d.h. der Oxidation des TiCl₄ durch eine sehr kurze Kontaktzeit in einer Flamme mit T ≈ 1000°C. Das Sulfatverfahren ist die ältere Methode (seit 1917 praktiziert), die aber inzwischen weltweit, insbesondere in den USA zu einem Großteil durch das Chloridverfahren (seit 1958) verdrängt worden ist [Röm79].

Titandioxid ist die technisch wichtigste Titanverbindung. Die beiden Modifikationen Anatas, insbesondere aber Rutil, aufgrund seiner geringeren Photoaktivität, finden als Weißpigment, Trübungsmittel und zum Aufhellen von Buntpigmenten breite Anwendung, z.B. in Farben und Lacken, Kunststoffen, Keramiken, Papier und Fasern. Bei den TiO₂-Weißpigmenten wird die Photoaktivität durch Gitterdotierungen, Oberflächendesaktivierung und thermische Behandlung weitgehend unterdrückt. Der Gründe für die Bevorzugung von Titandioxid gegenüber anderen Weißpigmenten sind dessen Ungiftigkeit, die hohe Beständigkeit und Inertheit sogar gegenüber Säuren und Laugen sowie UV-Bestrahlung und die guten pigmentoptischen Eigenschaften. Bedingt durch den hohen Brechungsindex (s. Tab.1.3-1) besitzt TiO₂ das höchste Aufhell- und Deckungsvermögen der handelsüblichen Weißpigmente. Ein weiteres Einsatzgebiet von Titandioxid sind Kosmetika, z.B. Sonnencreme, Zahnpasta oder Puder und Lebensmittelumhüllungen. Eine wichtige Anwendung ist auch der Einsatz als Katalysator-Träger oder sogar selbst als Katalysator, vor allem für die Gasreinigung, z.B. als Mischoxid mit V₂O₅ beim

	Rutil	Anatas
Dichte	4,25 g/cm ³	3,89 g/cm ³
Brechungsindex	2,75	2,55
Bandlücke	3,0 eV	3,2 eV
Absorptionskante	413 nm	387 nm

Tab.1.3-1: Rutil- und Anatas-Charakteristika
[Röm79, Cab96]

denox-Verfahren. In der Elektroindustrie wird TiO₂ aufgrund seiner dielektrischen Eigenschaften z.B. in Kondensatoren verwendet [Röm79]. Für photoelektrochemische Untersuchungen sind Einkristalle besonders geeignet. Während Rutil-Einkristalle bereits seit längerer Zeit zur Verfügung stehen, wird über die gelungene Synthese von Anatas-Einkristallen mit hinreichender Größe erst in neuerer Zeit berichtet [Gra95]. In Tab.1.3-1 sind einige Charakteristika von Anatas und Rutil zusammengefaßt. Neben einem höheren Brechungsindex besitzt Rutil auch eine größere Dichte aber kleinere Bandlücke als Anatas. Letzteres und die Lage der Absorptionskante wird im folgenden Kapitel erläutert.

1.3.2 Festkörpereigenschaften von Titandioxid

Titandioxid kommt in drei verschiedenen Kristallmodifikationen vor: Rutil, Anatas und Brookit. Unter Normalbedingungen ist Rutil die thermodynamisch stabile Modifikation. Anatas ist aber kinetisch stabil, eine Phasenumwandlung von reinem Anatas in Rutil erfolgt erst bei 1070°C. Bedingt durch Rutilkeime oder Verunreinigungen kann die Rutilisierung aber bereits deutlich unter 1000°C einsetzen. Brookit hat nur geringe Bedeutung. In Abb.1.3-1 sind die Kristallstrukturen der drei Modifikationen dargestellt. Rutil läßt sich als eine etwas verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen beschreiben, deren oktaedrische Lücken zur Hälfte mit Titanionen gefüllt sind. Somit ist ein Titanion von sechs Sauerstoffionen und umgekehrt ein Sauerstoffion von drei Titanionen umgeben. Jeder dieser TiO₆-Oktaeder hat zwei gegenüberliegende Kanten mit zwei benachbarten Oktaedern gemeinsam. Bei Brookit und Anatas liegen ebenfalls TiO₆-Oktaeder vor; diese sind aber über drei bzw. vier gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Somit hat Brookit eine orthogonale, Rutil und Anatas hingegen tetragonale Struktur.

Titandioxid ist ein n-leitender Halbleiter mit einer Bandlücke $E_g \approx 3,0$ bzw. 3,2eV für Rutil und Anatas; p-dotiertes TiO₂ ist nicht bekannt. Die Absorptionskante läßt sich mit Gl.1.2-8 zu $\lambda \approx 400\text{nm}$ (413 bzw. 387nm) berechnen. Auch bei Titandioxiden gleicher Kristall-

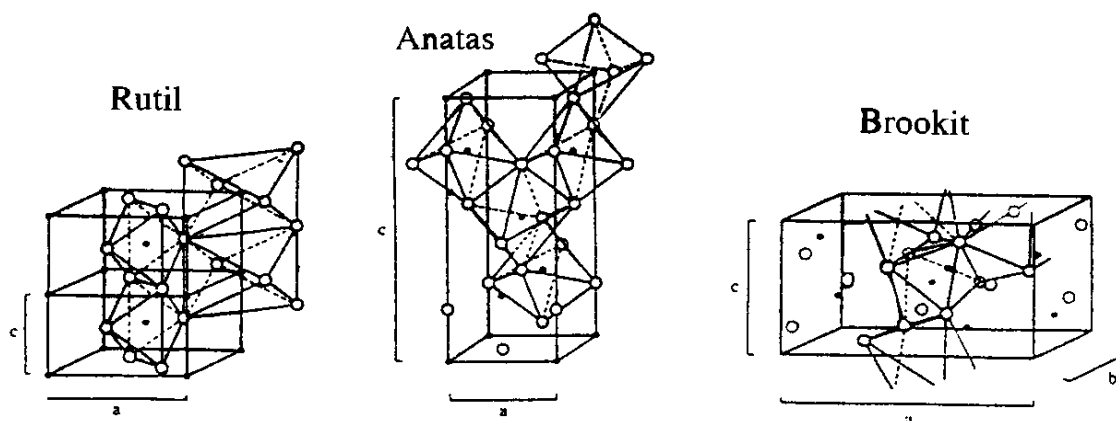


Abb.1.3-1: Kristallstrukturen der TiO₂-Modifikationen; ●: Ti⁴⁺, ○: O²⁻

struktur sind aber unterschiedliche Bandlücken möglich. So wurden für Rutil Werte von 2,9 bis 3,75eV gemessen [Str73]. Titandioxid ist somit in der Lage, den UV-Anteil des Sonnenlichtes zu absorbieren, welcher auf der Erde bedingt durch den Filtereffekt der Erdatmosphäre nur 5% beträgt. Damit ist im Gegensatz zur UV-aktivierten Na₂SO₃-Oxidation, bei der nur Wellenlängen <300nm genutzt werden können, eine solare Anwendung der Photokatalyse möglich. Neben der Kristallmodifikation kann auch die Teilchengröße des Materials die Lage der Bandkante beeinflussen. Bei sehr kleinen Teilchen (<2.5nm) ist die Zahl der Zustände nicht mehr ausreichend für ein kontinuierliches Leitungs- und Valenzband, so daß sich die Ladungsträger annähernd quantenmechanisch verhalten. Durch diesen Quanten-Größen-Effekt verschiebt sich die Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen [Bah93b, Hof95]. Andererseits kann die Dotierung mit geeigneten Fremdionen dazu führen, daß der Katalysator längerwelliges Licht absorbiert. In diesem Fall ist der Effekt dadurch bedingt, daß die Elektronen nunmehr vorhandene zusätzlichen Orbitale im Bereich der Bandlücke des Halbleiters nutzen können [Ger79, Bah94b+c, Hof95]. Für die Photokatalyse ist aber nicht nur die absolute Größe der Bandlücke, sondern auch die relative Lage der Potentiale entscheidend. So besitzen die Leitungsbandelektronen (e⁻_{CB}) von TiO₂ zwar nur ein geringes Reduktionspotential von -0,1eV, das Oxidationspotential der Löcher (h⁺_{VB}) ist hingegen mit 3,1eV, bezogen auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE), sehr hoch. Damit ist Titandioxid in der Lage unter Belichtung nahezu alle organischen Moleküle zu CO₂ und auch eine große Anzahl anorganischer Verbindungen zu oxidieren. Dabei übertrifft Anatas Rutil bezüglich seiner Photoaktivität [Scl90, Mil94, Scl96], die Gründe werden in Kapitel 4.1.1 diskutiert.

Entscheidend für die Aktivität eines Photokatalysators ist auch dessen Fähigkeit die durch die Lichtabsorption gebildeten Ladungsträger rasch zu trennen und anschließend auf die Substrate zu übertragen, d.h. die Rekombination zu minimieren. Um die Festkörpereigenschaften zu verbessern, kann es sinnvoll sein, Gitterfehler auszuheilen oder Verunreinigungen, welche als Rekombinationszentren dienen können, zu entfernen; dies gelingt z.B. durch Tempern. Auch ein Dotieren mit geeigneten Fremdionen kann indes die Festkörpereigenschaften des Katalysators verbessern (vgl. Kapitel 4.2.1 und 4.3.1).

Neben der qualitativen Lage der Absorptionskante wird das Absorptionsverhalten eines Stoffes auch von der absoluten Größe des molaren Absorptionskoeffizienten ϵ bestimmt. Dieser läßt sich für eine Substanz in homogener Lösung leicht durch Messung der Extinktion E ausgehend vom Lambert-Beerschen-Gesetz bestimmen:

$$I = I^0 \cdot e^{-\alpha \cdot c \cdot l} \quad \text{mit} \quad E = \log(I^0/I) = \epsilon \cdot c \cdot l \quad \text{und} \quad \epsilon = \alpha / \ln(10) \quad (1.3-1)$$

Dabei ist c die Konzentration der Substanz, l die optische Weglänge, α der Proportionalitätsfaktor und I^0 bzw. I die Lichtintensität vor und hinter der Probe.

Bei Titandioxid tritt neben der Absorption auch eine Streuung des Lichtes in merklichem Maße auf. Dies ist ein unerwünschter Effekt, da das Licht, welches aus dem System herausgestreut wird, verloren ist. Für den Extinktionskoeffizienten gilt [Cab94+96]:

$$\epsilon_{\lambda}^* = \kappa_{\lambda}^* + \sigma_{\lambda}^* \quad (1.3-2)$$

$$\epsilon_{\lambda}^* = \frac{\ln(10) \cdot E}{l \cdot c(\text{TiO}_2)} \quad (1.3-3)$$

Dabei sind κ und σ der Absorptions- bzw. Streukoeffizient. Die Indizes * und λ zeigen an, daß es sich um auf die Katalysatorkonzentration bezogene, wellenlängenabhängige Größen handelt. Der Extinktionskoeffizient ϵ läßt sich relativ einfach durch Messung der Extinktion von Titandioxidsuspensionen bestimmen. Zur Ermittlung von κ und σ muß aber noch einer der beiden Koeffizienten bestimmt werden, was schwierig ist.

Schiavello et al. [Sch91a] konnten die Lichtreflektion durch aktinometrische Messung der Lichtintensität vor und hinter einem Reaktor bei verschiedenen optischen Weglängen oder Oxid-Konzentrationen bestimmen und daraus die Absorption berechnen. Dabei wurde angenommen, daß für $l \rightarrow 0$ bzw. $c(\text{Oxid}) \rightarrow 0$ die Absorption Null ist. Während bei TiO_2 und MgO eine deutliche Reflexion festgestellt wurde, war diese bei ZnO , BaSO_4 und SiO_2 nahezu 0. Auch bei verschiedenen Titandioxiden wurden indes deutlich unterschiedliche Werte für die Reflexion und Absorption gefunden und zwar von 3.5 bis 74% bzw. 24 bis 87%. Der pH-Wert hat ebenfalls einen Einfluß, da sich die Reflexion mit der Beschaffenheit der Oberfläche ändert; offenbar nimmt die Reflexion mit steigendem pH-Wert zu und die Absorption ab. Ferner beeinflußt die Teilchengröße die Lichtstreuung.

Serpone [Ser96b] bestimmte die Lichtabsorption von P25 indem er aus einer P25-Suspension nach einer Ultraschallung die kolloidalen Teilchen abtrennte und bei pH2 ein Reflexionsspektrum aufnahm. Bei $\lambda=370\text{nm}$ ermittelte er einen Anteil der Streuung von 70% und bei $\lambda < 300\text{nm}$ von 20%. Cabrera et al. [Cab94+96] entwickelten eine Methode, um den Absorptionskoeffizienten κ zu bestimmen. Dazu wird abweichend von gewöhnlichen diffusen Reflexionsmessungen die vorwärts aus der Suspension austretende Strahlung gemessen. Mit Hilfe der radiativen Transfer Gleichung (1.3-4) und einer speziellen

$$\frac{dI_{\Omega,\lambda}(s,t)}{ds} + [\kappa_{\lambda}(s,t)]I_{\Omega,\lambda}(s,t) + [\sigma_{\lambda}(s,t)]I_{\Omega,\lambda}(s,t) = \frac{1}{4\pi} \frac{\sigma}{\lambda}(s,t) \int_{\Omega'=4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\Omega',\lambda}(s,t) d\Omega' \quad (1.3-4)$$

Absorption Hinein-Streuung Hinaus-Streuung

numerischen Lösung läßt sich schließlich κ und damit auch σ ermitteln. Dabei ist I die Lichtintensität, Ω die Ausbreitungsrichtung, s die lineare Koordinate entlang dieser Richtung und p die Phasenfunktion. Auch in diesen Arbeiten wurde festgestellt, daß die Absorptions- und Streukoeffizient selbst für zwei Titandioxide gleicher Modifikation sehr unterschiedlich sein können. So betragen diese z.B. bei 355nm für UV100 929 bzw. $25460\text{cm}^2/\text{g}$ und für P25 2380 bzw. $56979\text{cm}^2/\text{g}$ (vgl. Tab.3.2-1 und 4.2-2). Dabei ist σ vergleichsweise wenig abhängig von der Lichtwellenlänge und daher speziell für große λ deutlich größer als κ . Mit der Methode von Cabrera et al. lassen sich exakte Koeffizienten berechnen, dies ist aber sehr aufwendig. Deutlich einfacher ist die Aufnahme von diffusen Reflexionsspektren. Aus diesen bzw. dem Remissions- oder Reflexionsgrad R_{∞} läßt sich die Absorption mit Hilfe der Kubelka-Munk Theorie berechnen [Röm79]:

$$\kappa / \sigma = (1-R_{\infty})^2 / 2 * R_{\infty} \quad (1.3.5)$$

Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit genutzt um die Lichtabsorption bei den verschiedenen Materialien zu messen. Damit gelingt zwar keine quantitative Bestimmung der Absorptionskoeffizienten, es ist aber ein aussagekräftiger qualitativer Vergleich der Absorptionseigenschaften verschiedener Materialien und die Bestimmung der Absorptionskanten möglich (s. Kapitel 3.2.2).

1.3.3 Oberflächeneigenschaften von Titandioxid

Titandioxid besitzt im wässrigen Medium wie andere Metalloxide Hydroxylgruppen auf der Oberfläche, welche Säure-Base-Eigenschaften haben, d.h. sie können protoniert und deprotoniert werden. Diese entstehen durch chemische Bindung von Wassermolekülen in Form einer Ti-O-Bindung und dem Übergang eines Protons auf ein benachbartes Sauerstoffatom, d.h. der Dissoziation der Wassermoleküle; zudem ist physisorbiertes Wasser vorhanden. Es existieren zwei verschiedene Arten von Hydroxylgruppen, wie z.B. durch Fluorid-Titrationsexperimente gezeigt werden konnte. Die eine Hälfte hat basischen Charakter und kann bei $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{ZPC}}$ durch Fluorid substituiert werden. Die andere Hälfte reagiert sauer und es können im Austausch gegen die Protonen Kationen angelagert werden. Diese OH-Gruppen lassen sich erst in stärker saurem Milieu ($\text{pH} 4,6$) durch Fluorid ersetzen. Mit anderen Anionen wie Phosphat, Sulfat, Nitrat oder Acetat gelingt auch im Sauren nur die Substitution der basischen OH-Gruppen [Her70, Fla70, Stu81, Aug88a].

Wie Abb.1.3-2 zeigt, läßt sich das Vorhandensein von zwei verschiedenen Oberflächengruppen dadurch verstehen, daß ein Sauerstoffatom an ein oder zwei benachbarte Titanatome gebunden sein kann. Dabei handelt es sich bei den einfach gebundenen um die

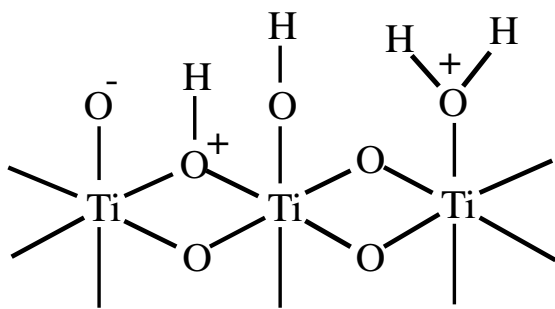
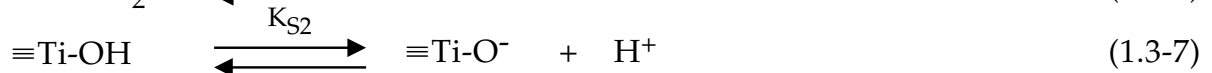
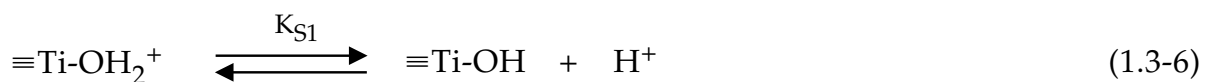


Abb.1.3-2: Schema der TiO₂-Oberfläche mit Oberflächengruppen unterschiedlicher Ladung

basischen und bei den Brücken-OH-Gruppen um die sauren Hydroxylgruppen [Aug88a]. Wie Abb.1.3-2 ebenfalls zeigt, lassen sich die basischen OH-Gruppen bei hinreichend hohem pH-Wert ebenfalls deprotonieren. Die sauren Spezies können hingegen nicht mehr protoniert werden, zumal ein protoniertes Brückensauerstoffatom bei Vorliegen von zwei chemischen Bindungen zu den Titanatomen eine positive Ladung tragen sollte. Andererseits kann auch lediglich eine koordinative Bindung bestehen. Ferner können die Ti⁴⁺-Ionen durch Lichtanregung zu Ti³⁺ reduziert werden, wodurch sich die lokale Ladung ändert. In einem mittleren pH-Bereich ($\text{pH} 2-10$) kann man näherungsweise davon ausgehen, daß ausschließlich die sauren OH-Gruppen deprotoniert bzw. die basischen protoniert werden. Somit lassen sich die Säure-Base-Gleichgewichte und das Massenwirkungsgesetz wie folgt formulieren [Stu81]:



$$K_{S1} = \frac{[\equiv\text{Ti-OH}] * [\text{H}^+]}{[\equiv\text{Ti-OH}_2^+]} \quad (1.3-8)$$

$$K_{S2} = \frac{[\equiv\text{Ti-O}^-] * [\text{H}^+]}{[\equiv\text{Ti-OH}]} \quad (1.3-9)$$

Die Gleichgewichtskonstanten K_{S1} und K_{S2} lassen sich durch Titrationsexperimente ermitteln. Dazu muß die Überschußladung Q bestimmt werden; für diese gilt

$$Q_C = [\text{Ti-O}^-] - [\text{Ti-OH}_2^+] = (C_A - C_B - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) / c(\text{TiO}_2) \quad (1.3-10)$$

$$Q_A = N_A * (C_A - C_B - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) / (c(\text{TiO}_2) * a) \quad (1.3-11)$$

je nachdem, ob man sich auf die Konzentration oder die spezifische Oberfläche a des Katalysators bezieht. Dabei sind C_A und C_B die zugegebene, $[H^+]$ und $[OH^-]$ die gemessene Protonen- bzw. Hydroxidionenkonzentration. Von besonderem Interesse ist die sogenannte Zero Proton Condition (ZPC), auch als Zero Point of Charge bezeichnet. Bei diesem materialspezifischen pH-Wert ist die Anzahl der positiv und negativ geladenen Oberflächenhydroxylgruppen gleich, d.h. es gilt $Q_A = Q_C = 0$. Die Konzentration der ungeladenen Oberflächengruppen in Gl. 1.2-8 und -9 läßt sich durch

$$[≡Ti-OH] = [≡Ti-OH_{ges}] - Q_C \quad (1.3-12)$$

ersetzen, wobei $[≡Ti-OH_{ges}]$ die Gesamtzahl der basischen oder sauren Hydroxylgruppen darstellt. Als Näherung kann ferner angenommen werden, daß unterhalb des ZPC nur positive und oberhalb nur negativ geladene Oberflächengruppen neben den ungeladenen vorliegen. Damit ergibt sich für

$$pH < pH_{ZPC}: K_{S1} = \frac{([≡Ti-OH_{ges}] - Q_C) * [H^+]}{Q_C} \quad \text{mit } Q_C = [≡Ti-OH_2^+] \quad (1.3-13)$$

$$pH > pH_{ZPC}: K_{S2} = \frac{Q_C * [H^+]}{[≡Ti-OH_{ges}] - Q_C} \quad \text{mit } Q_C = [≡Ti-O^-] \quad (1.3-14)$$

Mit Gl.1.3-13 und -14 und den durch Titrationsexperimente bestimmten Oberflächenladungen können die beiden Säurekonstanten als Funktion von Q_C errechnet werden. Dazu benötigt man aber noch die Konzentration der Oberflächenhydroxylgruppen. Aufgrund der Struktur der verschiedenen Kristallflächen von Titandioxid wurden 12 OH-Gruppen/nm² bzw. 6 OH-Gruppen und 3 koordinativ gebundene Wassermoleküle pro nm² errechnet. Experimentell wurden durch Fluoridtitration, NaOH-Adsorption oder Bestimmung des Gehalts an aktivem Wasserstoff, z.B. mit Dimethylzink, zumeist Werte von 4,5 bis 5/nm² gefunden. Dies kommt dem theoretischen Wert recht nahe; höhere Werte von 7 bis 9,3/nm² sind vermutlich durch Anomalien bedingt. Die auf die Oberflächengröße bezogene Zahl der OH-Gruppen ist sogar für Rutil und Anatase zumeist gleich, die auf die Katalysatormenge bezogenen Werte weichen dagegen häufig deutlich voneinander ab. So wurden z.B. für Degussa P25, ein Anatas-Sol und ein Rutil (beide Fa. Bayer) mit BET=56, 200 bzw. 5,8g/m² Werte von 0,44, 1,4 und 0,044mmol/g aber 4,4 bis 4,7/nm² ermittelt. Diese Übereinstimmung findet man aber nur bei Titandioxiden, deren Oberfläche mit OH-Gruppen abgesättigt sind. So lassen sich die Oberflächenhydroxylgruppen durch Tempern mit $T > 300^\circ C$ irreversibel entfernen. Bereits mit $T = 400^\circ C$ kann sich ihre Zahl um eine Zehnerpotenz zu verringern (vgl. Kapitel 4.3.1). Bei geringerer Temperatur gelingt lediglich die reversible Entfernung des adsorbierten Wassers [Her70, Fla70, Stu81, Aug88a, Boo75b, Mun79, Oos84, Hir96].

Für Hombikat UV100 läßt sich mit $BET = 300 m^2/g$ und 5 OH-Gruppen/nm² ein Wert von $[≡Ti-OH_{ges}^*] = 2,5 mmol/g$ berechnen. Dieser beinhaltet aber die sauren und basischen OH-Gruppen und muß daher aufgrund der Annahme, daß nur die sauren OH-Gruppen deprotoniert bzw. die basischen protoniert werden, vor dem Einsetzen in Gl.1.2-13 bzw. -14 noch durch zwei geteilt werden. Damit können schließlich die sogenannten intrinsischen pK_S -Werte $pK_{S_{intr}}$ bestimmt werden. Diese materialspezifischen Konstanten

haben einen deutlichen Einfluß auf die Stärke und pH-Abhängigkeit von Adsorptionsvorgängen. Nach dem Modell der konstanten Doppelschicht (Helmholtz-Modell) wird das Potential außerhalb der Grenzschicht des Festkörpers zum Elektrolyten gleich Null gesetzt, d.h. es wird angenommen, daß der Potentialabfall nur innerhalb der Grenzschicht stattfindet. Somit läßt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den pK_S-Werten und der Überschußladung ableiten [Kos92, Hil96a]:

$$pK_{S1} = pK_{S1intr.} - A * Q_A \quad (1.3-15)$$

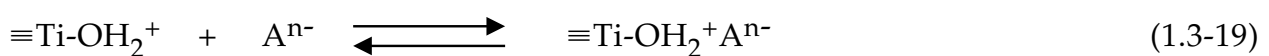
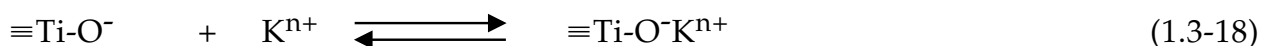
$$pK_{S2} = pK_{S2intr.} - A * Q_A \quad (1.3-16)$$

$$\text{mit } A = 1/C^2 * (z * F)^2 / (2,3 * R * T)$$

Dabei ist C die Kapazität der Helmholtz-Doppelschicht. Durch Auftragung der pK_S-Werte als Funktion der Überschußladung lassen sich die beiden intrinsischen pK_S-Werte als Achsenabschnitt ermitteln und damit der ZPC berechnen [Stu81]:

$$pH_{ZPC} = (pK_{S1intr.} + pK_{S2intr.})/2 \quad (1.3-17)$$

Die bislang angestellten Überlegungen gelten streng genommen nur für Lösungen, die frei von Fremdionen sind oder zumindest nur indifferente Elektrolyte enthalten. Wenn spezifisch adsorbierte Ionen zugegen sind, ist anstelle des Helmholtz- das Stern-Modell vorzuziehen, bei dem die Region nahe der Oberfläche in eine Schicht spezifisch adsorbierter Ionen (Stern-Schicht) sowie eine diffuse (Gouy-)Schicht unterteilt wird. Durch spezifisch adsorbierte Ionen ändert sich die Beschaffenheit der Oberfläche, bei mehrwertigen Ionen auch ihre Ladung, so daß sich der ZPC und die pK_S-Werte verschieben. Anstelle des ZPC kann auch der isoelektrische Punkt (IEP) bestimmt werden, welcher den pH-Wert darstellt, bei dem das elektrokinetische (Zeta) Potential Null ist. Dieser ändert sich ebenfalls durch die spezifische Adsorption von Ionen, aber in umgekehrter Weise wie der ZPC. So nimmt der ZPC durch spezifisch adsorbierte Anionen zu, der IEP dagegen ab. In Abwesenheit spezifisch adsorbierter Ionen besteht dagegen eine Übereinstimmung zwischen ZPC und IEP [Stu81, Aug88a, Kos92].



mit $\text{K}^{n+} = \text{z.B. Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$

und $\text{A}^{n-} = \text{z.B. F}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Acetat}, \text{DCA}, \text{Salicylsäure}, \text{4-CP}, \text{4-CC}$

Gl.1.3-18 und -19 zeigen die physikalische Adsorption eines Kations bzw. Anions auf der Katalysatoroberfläche wie sie z.B. bei Na⁺ und K⁺ bzw. den Anionen starker einbasiger Säuren wie Chlorid, Nitrat, Perchlorat oder Trichloressigsäure (TCA) stattfindet. Ein Anion kann aber auch eine OH-Gruppe substituieren (Gl.1.3-20). Eine solche spezifische Bindung durch Chemisorption erfolgt z.B. bei Fluorid, Phosphat und Sulfat, ist aber auch bei Nitrat im Anschluß an eine Reduktion und evtl. Acetat und PtCl₆²⁻ möglich. Organische Säuren und sogar Alkohole können entsprechend den Anionen adsorbiert werden. Die spezifische Adsorption eines Kations wird hingegen ebenfalls durch Gl.1.3-18 wiedergegeben. So werden z.B. Li⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ und Cu²⁺ besonders fest gebunden, aller-

dings nur bei $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$; dadurch sinkt der ZPC (vgl. Tab.3.2-2). Während Mn^{2+} bei $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ nahezu nicht mehr adsorbiert wird, läßt sich bei Cu^{2+} selbst bei $\text{pH} 3,5$ noch eine Adsorption beobachten, die aber mit sinkendem pH -Wert deutlich abnimmt. In Anwesenheit von Phosphat entspricht die maximal adsorbierte Na^+ -Konzentration der von F^- bei einer Fluorid-Titration; offenbar werden die Natrium-Ionen sowohl an die sauren OH-Gruppen als auch an die durch Phosphat veresterten basischen Spezies gebunden, was man sogar als Ionenaustauscher nutzen kann [Fla70, Stu81, Ott85, Aug88a, Kos92]. Anionen werden insbesondere bei $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ adsorbiert, wobei bei schwachen Säuren auch deren pK_S -Wert einen erheblichen Einfluß hat. Chlorid und Carbonat sind von besonderer Bedeutung, da sich diese bei der Mineralisierung von CKW bilden. Während Chlorid bei niedrigem pH -Wert relativ stark adsorbiert wird, entweicht Carbonat aufgrund seines pK_S -Wertes von 6,3 bei $\text{pH} < 7$ leicht als CO_2 , so daß eine Adsorption von Carbonat meist erst bei $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ zu beobachten ist. Bei Phosphat und Sulfat wird ein Teil der Moleküle offenbar besonders fest gebunden (chemisorbiert) und läßt sich selbst durch mehrfaches Waschen mit Wasser nicht entfernen, sondern erst mit Lauge [Fla70, Her70]. Bei diesen Anionen ist sogar eine bidentale Bindung entsprechend Abb.1.3-3B denkbar. Dies könnte ein weiterer Grund für die starke Adsorption von Sulfat und Phosphat sein, wird von Flaig-Baumann et al. [Fla70] indes ausgeschlossen, da auch Erdalkalihydroxide nur in äquimolarer Menge von den sauren OH-Gruppen, d.h. monodental (vgl. Abb.1.3-3A), gebunden werden. Dies weist auf eine relativ große Entfernung der OH-Gruppen untereinander hin. Andererseits bildet sich nach Aussage von Boonstra und Mutsaers [Boo75b] bei Zugabe von Dimethylzink ein solcher bidentaler Komplex mit Zink.

Entsprechend Sulfat und Phosphat ist auch bei Carbonsäuren eine bidentale Adsorption denkbar. Mit FTIR-Messungen wurden starke Hinweise auf die Existenz von zweizähligen Komplexen für Dichloressigsäure (DCA) (bei $\text{pH} < 11$) sowie Benzoe-, o-Phthal- und Salicylsäure und sogar Catechol gefunden. Aufgrund der Ladung der Adsorbate und der TiO_2 -Oberfläche ist die Adsorption im Sauren besonders stark. Bei Hydroxybenzoesäurederivaten wurde ein Unterschied von einem Faktor 6 bei $\text{pH} 5$ gegenüber $\text{pH} 10$ gefunden. Für DCA ergab sich zwischen $\text{pH} 2$ und $\text{pH} 10$ oder 11 ein ähnlich großer Unterschied, bei $\text{pH} 13$ war sogar keine Adsorption mehr meßbar. Mit transparentem Sol-Gel- TiO_2 und TiO_2 -Kolloiden wurde zudem eine deutliche Verschiebung des UV/VIS Spektrums in den sichtbaren Bereich beobachtet, d.h. die Oberflächenkomplexe sind zumindest in einigen Fällen farbig. Aufgrund der chelatartigen Struktur können sie sehr stabil sein, offenbar aber nur auf Anatas-Oberflächen. Mit

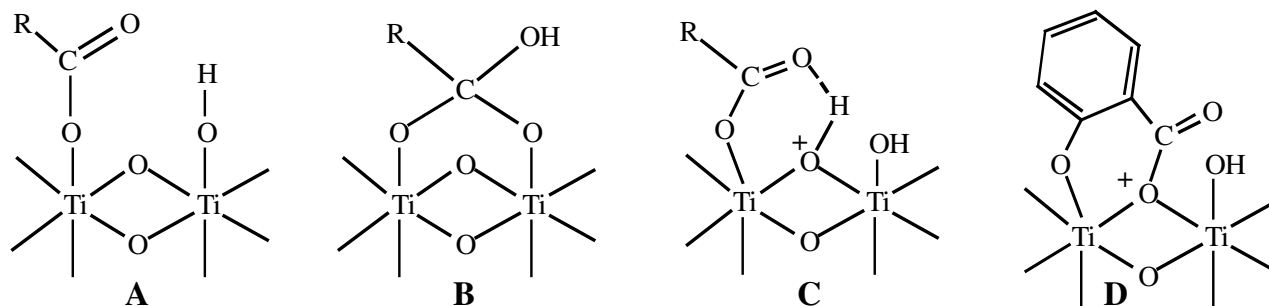


Abb.1.3-3: Einzähliger (A) und mögliche mehrzählige Oberflächenkomplexe von Carbonsäuren

Rutil wurde für verschiedene Benzoessäure-Derivate keine Adsorption festgestellt [Hil96a, Mos91, Tun91+92, Cun94a].

Die Entfernung der beiden Sauerstoffatome läßt sich bei einer Carbonsäure mit Bindungslängen von 0,143 für C-O und 0,123nm für C=O sowie einem Bindungswinkel von 120° zu etwa 0,24nm abschätzen. Die Entfernung der Oberflächenhydroxylgruppen beträgt bei einer Dichte von 5/nm² etwa 0,5nm, für die basischen OH-Gruppen alleine sogar 1nm und erscheint damit in der Tat zu groß für eine Struktur entsprechend Abb.1.3-3B. Daher liegt ein bidentaler Komplex wohl eher in Form von Struktur C für DCA und Benzoessäure sowie D für Salicylsäure vor. Anstelle von Struktur C ist auch ein Vierring (O-Ti-O-C-) denkbar; bei o-Phthalsäure und Catecholen erfolgt vermutlich entsprechend Struktur D die Bildung eines Sieben- bzw. Fünfringes. Struktur D ist aufgrund des Vorliegens von zwei chemischen Bindungen energetisch günstiger als C; dies erklärt die deutlich stärkere Adsorption von Salicylsäure, Phthalsäure und Catecholen gegenüber Benzoessäure und DCA [Hil96a, Mos91, Tun91+92]. Ein weiterer Grund ist die besonders hohe Affinität von DCA zu der wäßrigen Phase; als starke Säure (pK_s=1,48) liegt sie stets nahezu vollständig dissoziiert vor, weiterhin sind keine größeren unpolaren Molekülteile vorhanden. Die Struktur eines Sulfat- oder Phosphat-Komplexes könnte dem von DCA entsprechen. Möglicherweise ist bei diesen aber aufgrund des größeren Radius eines Schwefel- oder Phosphor- gegenüber einem Kohlenstoffatom (1,23, 1,09 bzw. 0,91Å) auch Struktur B möglich. Ferner können in einem engporigen System die OH-Gruppen von verschiedenen Flächen auch dichter zusammen liegen, u.U. kann dann eine Adsorption sogar in Form einer Kondensation erfolgen.

Auch organische Substanzen, welche keine Hydroxylgruppen besitzen, können auf einer TiO₂-Oberfläche adsorbiert werden. Bei aromatischen Molekülen erfolgt die Adsorption an den Hydroxylgruppen durch einen OH---π-Komplex, bei Chlorbenzol ist auch eine OH---Cl-Wechselwirkung möglich. Durch eine Dehydroxylierung der TiO₂-Oberfläche (Tempern) läßt sich die Adsorption verbessern; die Bindung erfolgt dann durch einen Ti⁴⁺---π-Komplex [Nag89]. Wegen der geringeren Elektronendichte werden Olefine wie Trichlorethen (TCE) und insbesondere gesättigte unpolare Aliphaten noch schlechter adsorbiert. Bei solchen Stoffen ist die Adsorption selbst mit einem unpolaren Adsorbens wie Aktivkohle vergleichsweise gering. Anders als bei der adsorptiven Wasserreinigung ist bei der Photokatalyse aber eine geringe Adsorption ausreichend für einen effizienten Abbau. Durch die Umsetzung der adsorbierten Moleküle wird das Adsorptionsgleichgewicht gestört, so daß letztendlich ein quantitativer Abbau möglich ist. Die Beschaffenheit der Oberfläche ist auch entscheidend für den Mechanismus photokatalytischer Abbaureaktionen. So führt die Gasphasenphotokatalyse von Ethin oder Ethen mit gewöhnlichem P25 vorwiegend zu Alkanen (C1-C4), während mit bei 500°C dehydroxyliertem P25 im wesentlichen eine Tri- oder Dimerisierung zu Benzol bzw. Buten erfolgt [Boo75a].

Neben der Adsorption der organischen Substrate und anorganischer Ionen ist auch die Adsorption von Sauerstoff auf der TiO₂-Oberfläche entscheidend für die photokatalytische Oxidation. Nach der Gleichgewichtseinstellung im Dunkeln erfolgt durch Belichten des Titandioxids eine weitere signifikante O₂-Adsorption, das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich in wenigen Minuten ein [Mun79]. Eine solche Photoadsorption kann bei anderen Substanzen ebenfalls erfolgen, auch eine Photodesorption ist möglich. Insbesondere

erfolgt eine Änderung durch Reaktion, z.B. beim Abbau organischer Substrate oder der Reduktion von Sauerstoff. Die Oberflächenhydroxylgruppen spielen auch bei der Photoadsorption von Sauerstoff eine entscheidende Rolle. Mit zunehmender Temperaturempertemperatur, d.h. abnehmender Zahl von OH-Gruppen nimmt auch die adsorbierbare Sauerstoffmenge ab, zwischen beiden Größen besteht ein linearer Zusammenhang [Boo75b]. Bis 400°C beträgt die Abnahme für Anatas etwa einen Faktor 6,5 und für Rutil 5, eine noch stärkere Abnahme findet man (mit Rutil) bei $T > 700^\circ\text{C}$. Bis $T = 350^\circ\text{C}$ gelingt eine Rehydroxylierung der Oberfläche; bei höherer Temperatur ist daher die O_2 -Adsorption geringer als bei der ursprünglicher Probe. Auch durch Chemisorption von HCl sinkt die Photoadsorption von Sauerstoff, da dies ebenfalls zu einer Verringerung der Zahl der OH-Gruppen führt. Bei Anatas können etwa doppelt so viele Sauerstoffmoleküle pro OH-Gruppe adsorbiert werden wie bei Rutil. Dies ist vermutlich ein Grund für die höhere Photoaktivität von Anatas [Boo75b, Mun79, Oos84]. Obwohl auch eine Adsorption über eine OH-Gruppe, d.h. eine Wasserstoffbrücke denkbar ist, erfolgt die Bindung von Sauerstoff offenbar an ein Ti-Atom. Dabei kann das O_2 -Molekül parallel oder senkrecht zur TiO_2 -Oberfläche gebunden werden. Hückel-Rechnungen zeigen, daß beide Anordnungen möglich und ineinander überführbar sind. Nach ESR-Messungen ist die parallele Anordnung offenbar bevorzugt. Dabei können die beiden O-Atome an ein Ti-Atom oder an zwei benachbarte Ti-Atome gebunden werden [Tat83, Yes83, Aug88a].

Neben der in diesem Kapitel diskutierten chemischen Beschaffenheit von TiO_2 -Oberflächen ist auch eine mehr physikalische Charakterisierung z.B. durch BET-Messungen wichtig und läßt sich zudem leichter in Zahlen fassen. Hierbei können sich große Unterschiede zwischen verschiedenen Titandioxiden ergeben (s. Kapitel 3.2).

1.4. Zulässige Höchstkonzentrationen in Wässern und Wasserreinigungsverfahren

1.4.1 Zulässige Höchstkonzentrationen und Einteilung der Reinigungsverfahren

Um eine hinreichende Qualität des Trinkwassers sicherzustellen und Gewässer vor einer übermäßigen Belastung zu schützen, sind für die Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung zulässige Höchstkonzentrationen nach deutschem und EG-Recht festgelegt. Für die Summe organischer Substanzen gilt bei der Wasserversorgung ein Wert von $10\mu\text{g}/\text{l}$. Für Pestizide bestehen seit 1989 besonders strenge Grenzwerte. So darf deren Einzelkonzentration einen Wert von $0,5\text{g}/\text{l}$ und die Summe einschließlich der Konzentration der toxischen Hauptabbauprodukte $0,1\mu\text{g}/\text{l}$ nicht überschreiten [Zit94]. Dagegen ist für HKW trotz der signifikant höheren Toxizität gegenüber gewöhnlichen KW keine gesonderte Höchstkonzentration vorgeschrieben. Lediglich für Tetrachlorkohlenstoff und Haloforme gelten strengere Bestimmungen. Für die Gruppe der Phenole und PAK sowie bestimmte anorganische Stoffe, insbesondere Schwermetalle, existieren ebenfalls Grenzwerte (vgl. Tab.3.1-7). In Tab.1.4-1 sind die nach der EG-Richtlinie Wasserqualität festgelegten Höchstkonzentrationen für organische Substanzen zusammengefaßt.

Nach der novellierten Trinkwasserverordnung ist ab 1.1.1991 auch die Verwendung von Zusatzstoffen zur Trinkwasseraufbereitung nur eingeschränkt zulässig. Für die wichtigsten Oxidations- und Desinfektionsmittel gelten die ebenfalls in Tab.1.4-1 eingetragenen Höchstkonzentrationen für die Zugabe sowie nach der Aufarbeitung. Damit ist bei einer Trinkwasserreinigung in der Regel eine Nachbehandlung zur Entfernung der zugesetz-

ten Oxidationsmittel erforderlich, z.B. durch einen Aktivkohlefilter [Sun95]. Beim Einsatz von Ozon muß außerdem die Einhaltung des MAK-Wertes in der Raumluft durch entsprechende Sicherheitseinrichtungen kontrolliert werden. Bislang war ein Wert von 200 µg pro m³ Atemluft festgelegt. Seit 1995 ist Ozon aber als "begründet krebserzeugend" eingestuft; gleichzeitig ist der MAK-Wert so lange außer Kraft gesetzt, bis geklärt ist, ob und in welcher Konzentration Ozon tatsächlich krebserzeugend wirkt [Ste93, NCT95].

Für das Einleiten von Abwässern bestehen dagegen keine einheitlichen Höchstkonzentrationen; diese sind vielmehr in Abhängigkeit vom Verursacher festgelegt. So gelten z.B. für die Erdölverarbeitung CSB: 80mg/l, KW: 2mg/l, AOX: 0,1mg/l, für die Kohlenwasserstoff-Herstellung CSB: 120mg/l, AOX: 0,1mg/l, KW: 2mg/l, Phenolindex 0,15mg/l, Aromaten: 0,05mg/l, für die Lackherstellung AOX: 1mg/l, LHKW: 0,1mg/l, für die Nichteisenmetallherstellung AOX: 1mg/l und für Brauereien CSB: 110mg/l [Zit94].

Substanzen	Σ KW	Σ CKW*	CCl ₄	Σ Phenole	Σ PAK	Σ Pestizide	Pestizide
Grenzwert [µg/l]	10	10, Rz=1	3	0,5	0,2	0,5	0,1

Oxidationsmittel	O ₂	KMNO ₄	Cl ₂ , ClO ⁻	ClO ₂	O ₃	H ₂ O ₂	Persulfat
Grenzwert [#] [mg/l]	-	-	1,2 / 0,3	0,4 / 0,2	10 / 0,05	17 / 0,1	17 / 0,1

Tab.1.4-1: Zulässige Höchstkonzentrationen organischer Substanzen und Oxidationsmittel für die Wasserversorgung. *: Gilt bereits alleine für die Summe der Konzentrationen von TCE, PCE, DCM und 1-TCEa; weiterhin gilt, "daß der Gehalt an Haloformen soweit als irgendetmöglich verringert werden muß" [Zit94]; Rz=Richtzahl
#: Zulässiger Wert vor bzw. nach der Aufarbeitung; bei Cl₂, ClO⁻ und Ozon gilt außerdem ein Grenzwert von 0,01mg/l für die Haloformkonzentration im Ablauf

Um belastete Wässer zu reinigen existieren verschiedene Methoden; diese lassen sich in biologische, physikalische und chemische Verfahren unterteilen. Während bei den physikalischen Methoden die Schadstoffe lediglich von der wässrigen in eine andere Phase übertragen werden, erfolgt bei biologischen und chemischen Verfahren ein Abbau der Substanzen. Ein konventioneller biologischer Abbau ist in der Regel am preisgünstigsten. Besonders toxische Substanzen wie HKW, Nitroaromaten und Pestizide lassen sich damit aber praktisch nicht entfernen. Diese müssen daher durch ein physikalisches, spezielles biologisches oder chemisch-oxidatives Verfahren entfernt werden; für halogenierte Substanzen kann eine signifikante Verringerung der Toxizität auch durch (reduktive) Dehalogenierung erreicht werden. Möglich ist auch eine Kombination von biologischen mit chemischen oder physikalischen Verfahren, was u.U. trotz des höheren Aufwands effizienter und preisgünstiger sein kann als eine rein chemische oder physikalische Behandlung. In der Regel ist die biologische Reinigung die zweite Stufe, um die verbleibenden bzw. chemisch anoxidierten und damit meist besser abbaubaren organischen Substanzen zu eliminieren. Auch eine biologische Vorreinigung oder eine mehrmalige wechselnde Abfolge ist aber u.U. sinnvoll [Wei94, VCI88, Küm90, Ste93]. Im Einzelnen existieren folgende Wasserreinigungsverfahren, von denen die Photokatalyse das Thema dieser Arbeit ist und daher an dieser Stelle nicht diskutiert wird [Ker90, Tra93, Wei95]:

Biologische Verfahren: Bakterien, Pilze, Enzyme; aerobe und anaerobe Verfahren

Physikalische und chemisch-physikalische Verfahren: Adsorption, Strippen, Ionenaustausch durch Austauschharz, Umkehrosmose, Verdampfen, Eindampfen, Destillation, Extraktion, Filtration, Flockung, Fällung, Flotation, Emulsionsspaltung

Chemische Verfahren:

Chemische Naßoxidation (Oxidation bei Raumtemperatur und Normaldruck): Ozonung, katalytische Oxidation, Photolyse, Radiolyse, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , Fentons Reagens ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), Photofenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), Photokatalyse

Chemische Reduktion: Hydratisierte Elektronen, z.B. durch Photolyse von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ oder Mn^{n+} sowie Elektronen-Strahlung, (metall-)katalytische Reduktion

Weitere chemische Verfahren: elektrochemische Entfernung, Sonolyse, Hochspannungsentladung, thermische Naßoxidation (Nieder- und Hochdruckoxidation), Überkritische Oxidation, Verbrennung

1.4.2 Biologischer Abbau

Auch HKW und andere Toxine können biologisch abgebaut werden, sofern geeignete Mikroorganismen, Pilze oder Enzyme vorhanden sind. Dabei kann der Abbau aerob oder anaerob, d.h. mit bzw. ohne Sauerstoff erfolgen. Die Umsetzung ist aber zumeist sehr langsam und häufig erfolgt nur ein partieller Abbau. So wird Atrazin im Boden im wesentlichen zu Hydroxy- oder Desethylatrazin umgesetzt; die Desalkylierung bewirkt keine Verringerung der Toxizität. Die biologische Halbwertszeit von Atrazin beträgt 28 bis 78 Wochen, diejenige von DDT und Lindan sogar 546 bzw. 728 Wochen [Web77].

Kurzkettige HKW wie TCE und PCE werden in Grundwässern zumeist nur sehr langsam abgebaut. Zudem erfolgt gewöhnlich keine Mineralisierung, sondern, je nach der Art der Organismen sowie der Sauerstoffkonzentration, eine Oxidation zu DCA [Gla93] oder eine offenbar enzymatisch begünstigte Reduktion [Ner88]. Die Geschwindigkeit der Dechlorierung nimmt dabei mit sinkender Zahl der Chloratome im Molekül stark ab, so daß sich offenbar im wesentlichen das carcinogene Vinylchlorid bildet. Somit nimmt die Toxizität nimmt eher zu als ab. Chlorphenole können biologisch ebenfalls oxidativ oder reduktiv abgebaut werden. Durch den Einsatz chlorphenol-spezifischer Enzyme läßt sich die Halbwertszeit gegenüber einer natürlichen mikrobiellen Umgebung um eine Zehnerpotenz verringern [Ste85]. Der oxidative Abbauweg scheint dem der Photokatalyse zu entsprechen. Der Abbau gelingt aber nur bei einigen der Chlorphenole, bereits die Positionsänderung eines einzigen Substituenden in einem Molekül kann einen biologischen Abbau unmöglich machen. So wird z.B. 2,4,6-TCP gut abgebaut, während bei 2,4,5-TCP nicht einmal eine Dechlorierung erfolgt. Bei der reduktiven Umsetzung von Chlorphenolen gelang Woods et al. [Woo89] nur eine Dechlorierung in der o- und m-Position. 3,4,5-TCP, 2,4-DCP und insbesondere 4-CP waren stabil gegenüber der Reduktion.

Eine biologische Reinigung ist abhängig von äußeren Einflüssen; bereits eine geringe Änderung der Wasserinhaltsstoffe, der Temperatur oder des pH-Wertes kann zu einem starken Rückgang des Abbaus oder sogar zum Absterben der Organismen führen [VDI93]. Zunächst werden die weniger toxischen Substanzen abgebaut, d.h. hohe Konzentrationen anderer organischer Wasserinhaltsstoffe, z.B. natürliche Huminstoffe, können den Abbau der Toxine verhindern. Andererseits benötigen die Mikroorganismen Nährstoffe, so daß eine zu niedrige Konzentration organischer Substanzen zu ihrem Absterben

führen kann, daher ist u.U. ein Füttern notwendig. Durch spezielle, adaptierte Organismen kann der Abbau bestimmter Substanzen deutlich beschleunigt werden; aufgrund der hohen Selektivität sind die Einsatzmöglichkeiten aber sehr begrenzt. Insbesondere die Verwendung von gentechnisch veränderten Organismen ist außerdem umstritten und z.Z. zumindest in Deutschland gesellschaftspolitisch nur schwer durchsetzbar. Enzyme lassen sich auch immobilisieren, was verfahrenstechnisch von Vorteil ist, aber nichts an der hohen Selektivität und somit der fehlenden breiten Anwendbarkeit ändert.

1.4.3 Physikalische Verfahren

Verdampfen, Eindampfen und Destillation sind aufgrund der hohen Energiekosten und die Extraktion aufgrund der neuerlichen Belastung des Wassers durch das Lösungsmittel für die Wasseraufarbeitung nur in speziellen Fällen geeignet; durch Ionenaustauscherharze oder eine Umkehrosmose lassen sich lediglich Ionen, d.h. in der Regel keine organischen Stoffe, entfernen. Für eine Flockung, Fällung, Flotation, Emulsionsspaltung oder Filtration ist das Vorhandensein oder die Möglichkeit der Ausbildung einer festen oder organischen flüssigen Phase notwendig; dies ist gewöhnlich nur für hochbelastete Abwässer gegeben. Das Strippen ist nur für leichtflüchtige Substanzen (LHKW) geeignet. Diese werden durch Begasung in die Atmosphäre ausgetrieben, können aber auch aufgefangen und durch Adsorption entfernt oder mit einem chemischen Verfahren (z.B. Gasphasenphotokatalyse) zu CO_2 umgesetzt werden. Eine solche Kombination gelingt für LHKW mit gutem Erfolg [Roh95, Wor86].

Das wichtigste physikalische Verfahren zur Wasserreinigung ist die **Adsorption**, welche bereits seit den 20er Jahren technisch zu diesem Zweck genutzt wird. Neben Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{BET} < 300 \text{ m}^2/\text{g}$), Zeolithen und Adsorberharzen wird vor allem Aktivkohle als Adsorbens verwendet. Diese besitzt durch ihre sehr große Oberfläche ($\text{BET} < 1500 \text{ m}^2/\text{g}$) eine hohe, relativ unspezifische Adsorptionswirkung. Die Stärke der Adsorption kann für verschiedene Substanzen aber sehr unterschiedlich sein. Im allgemeinen nimmt sie mit steigender molarer Masse und sinkender Polarität zu. Polare Substanzen sind zum einen gut in Wasser löslich, werden zum anderen aber auch nur schwach auf der hydrophoben Aktivkohleoberfläche gebunden. Bei hochmolekularen und verzweigten organischen Substanzen ist die Adsorption aus sterischen Gründen wieder geringer. Aromaten werden aufgrund der Wechselwirkungen zwischen ihrem π -Elektronensystem und der graphit-ähnlichen Struktur der Aktivkohle wesentlich besser adsorbiert als Aliphaten entsprechender molarer Masse. Insbesondere bei dissoziierbaren Stoffen ist die Adsorption zudem stark pH-abhängig, da Ionen eine höhere Affinität zu Wasser aber eine geringere zu einem unpolaren Adsorbens besitzen als die entsprechenden Moleküle. So werden z.B. Phenol und Benzoesäure im sauren, Anilin hingegen im alkalischen erheblich besser adsorbiert [Küm90, Mey95, Ulm73, Ker90, VCI88]. Wie sich Abb.1.4-1 zumindest teilweise entnehmen läßt, werden kurzkettige Aliphaten wie Halogenmethane, -ethane und -ethene sowie polare Substanzen, d.h. kurzkettige aliphatische Carbonsäuren, Alkohole und Amide aber auch Ether wie Dioxan am schlechtesten an Aktivkohle adsorbiert. Bei polaren und hochmolekularen Substanzen gelingt eine besserer Adsorption an Aluminiumoxid, welches polarer ist und damit eine Ergänzung zu Aktivkohle darstellt; auch Zeolithe können eine Alternative sein [Küm90, Alv93]. Eine Verbesserung der Adsorp-

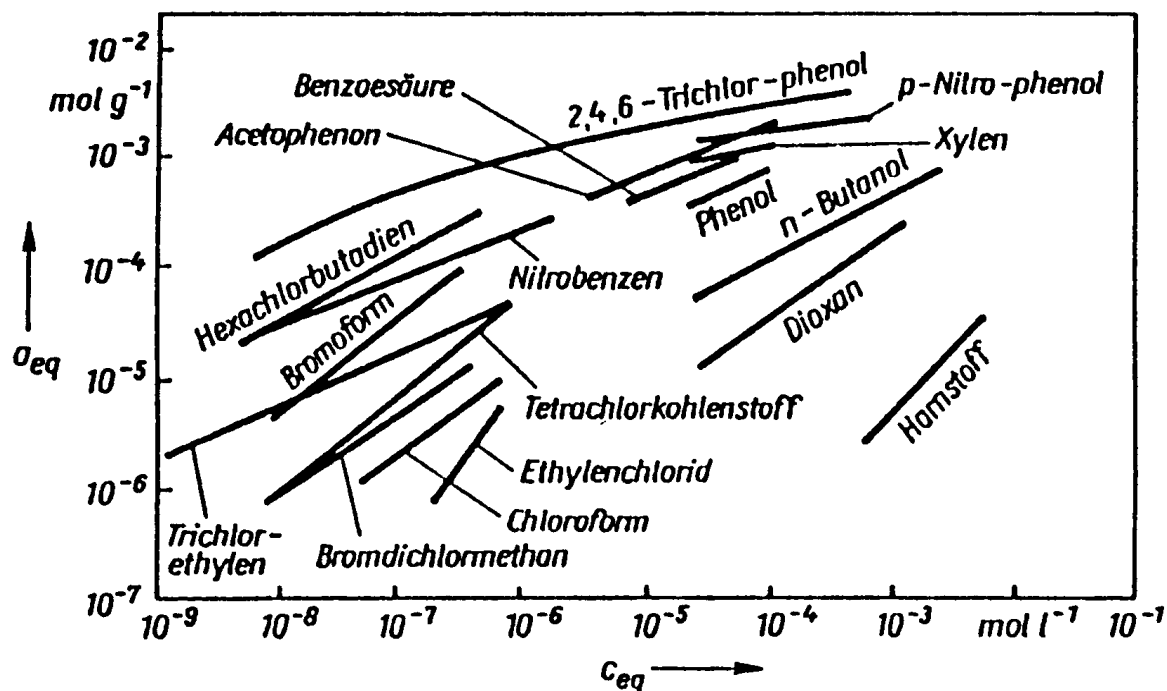


Abb.1.4-1: Adsorptionsisothermen ausgewählter Adsorptive an Wasserreinigungskohlen [Küm90]

tion polarer Stoffe kann auch dadurch erreicht werden, daß Aktivkohle mit einer stärker hydrophilen Oberfläche verwendet wird. Dennoch ist die Adsorption aufgrund der hohen Wasseraffinität schwierig. Entsprechende Möglichkeiten bestehen für unpolare kurzkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe nicht. Diese beiden Substanzklassen stellen somit die schwierigsten Problemstoffe für die adsorptive Wasserreinigung dar [Küm90, Tra93], welche bereits lange vor der eigentlichen Erschöpfung einer Aktivkohle wieder desorbieren können. So wurde für Chloroform ein regelrechter Chromatographieeffekt d.h. eine sehr kurze Durchbruchzeit beobachtet [Bad95]. Dieser Effekt tritt insbesondere dann ein, wenn durch stärker adsorbierbare Substanzen eine Verdrängungsadsorption eintritt. Es kann sich dabei auch um natürliche organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe, z.B. Huminsäuren, Phosphat, Sulfat, Chlorid, handeln, welche an Aktivkohle ebenfalls stark adsorbiert werden. Auch Eisen- und Manganionen können die Wirkung und Einsatzzeit der Aktivkohle stark beeinträchtigen. Diese werden als Hydroxid oder Oxid abgeschieden, was zu einem Blockieren der Poren führen kann. Wenn die Zusammensetzung des Zulaufs starken Schwankungen unterworfen ist, können somit im Ablauf Konzentrationsspitzen einzelner Abwasserinhaltsstoffe auftreten, die über den ursprünglichen Zulaufkonzentrationen liegen, aufgrund der gewöhnlich diskontinuierlichen Probenentnahme aber nicht einmal bemerkt werden müssen. In derartigen Fällen bewirkt auch der Einsatz einer längeren oder zusätzlichen Aktivkohlesäule keine signifikante Verbesserung [VCI88, Küm90, Mun89, Mey95, Ulm73, Ker90].

Für die adsorptive Wasserreinigung wird vor allem das kontinuierlich betriebene Festbett- oder Perkolationsverfahren, bei dem das Wasser über ein mit granulierten Adsorbentien gefülltes Festbett bzw. eine Säule geleitet wird eingesetzt. Im Gegensatz zu dem (klassischen) Einrührverfahren bei welchem das Adsorbens in Pulverform in das Wasser eingetragen, gerührt und anschließend abfiltriert wird, ist hierbei durch die Ausbildung

eines Konzentrationsprofils eine nahezu quantitative Adsorption möglich. Die Betriebszeit nach der ein Adsorptiv erstmals im Ablauf gefunden wird, bezeichnet man als dessen Durchbruchzeit. Spätestens nachdem diese für einen wesentlichen Wasserinhaltsstoff erreicht ist, muß die Aktivkohle ausgewechselt werden. Ein Teil der weniger toxischen Substanzen wird sogar durch Mikroorganismen, welche sich während des Filterbetriebs auf der Aktivkohle ansiedeln, biologisch abgebaut [VCI88, Ulm73, Küm90, Ker90]. Eine Regenerierung der Aktivkohle kann durch Temperaturerhöhung, Druckerniedrigung, Verdrängung, Spülung, Extraktion, d.h. physikalische Methoden oder durch chemische Oxidation, z.B. thermisch, durch Oxidationsmittel, Bestrahlung oder Mikrowellen, erfolgen. Selbst bei einer Kombination dieser Methoden, verlaufen die Desorptionsprozesse aber oft unvollständig. Während Pulverkohle aus technischen und wirtschaftlichen Gründen nicht wiederverwendet wird [Mey95], wird Kornkohle gewöhnlich thermisch regeneriert. Dabei erfolgt zunächst eine Trocknung und Desorption der flüchtigen Substanzen ($T < 400^\circ\text{C}$), anschließend eine Pyrolyse und Verkokung der verbliebenen Substanzen ($T < 700^\circ\text{C}$) und schließlich die Reaktivierung, d.h. die Entfernung der Pyrolysereste durch Reaktion mit Wasserdampf bei $T < 950^\circ\text{C}$ zu Kohlendioxid und Wasser. Dabei erfolgt ein Adsorbensverlust von ca. 10% und eine Veränderung der Porenstruktur; dennoch behält die Aktivkohle ihre Aktivität [Ulm73, VCI88, Ker90]. Bei der Regenerierung mit CKW beladener Aktivkohle besteht aber die Gefahr, daß sich Spuren hochgiftiger Substanzen wie polychlorierte Dioxine, Furane oder Biphenyle bilden. Dies ist vermutlich insbesondere bei schwerflüchtigen CKW der Fall, aber auch mit gewöhnlichen KW und adsorbiertem Chlorid möglich. Daher wird mit CKW belastete Aktivkohle nicht zur Regenerierung angenommen [Sha83, Env95]. Diese ist als Sondermüll zu entsorgen, der billigste und damit gewöhnlich genutzte Entsorgungsweg ist die Lagerung auf einer Sondermülldeponie. Dabei ist zu bedenken, daß Desorptionsprozesse grundsätzlich nicht auszuschließen sind, d.h. die Schadstoffe können erneut in die Umwelt gelangen. In neuerer Zeit wird aber eine Deponierung insbesondere von Sondermüll im Rahmen des allgemeinen Trends zur Reduzierung von Müll immer teurer und schwieriger [Oll88]. In Deutschland ist seit 1987 im Abfallgesetz vorgeschrieben, daß die Verwertung Vorrang vor der sonstigen Entsorgung hat und bereits heute werden nur noch 30% der 12,8 Mio. t jährlich anfallenden Schlammrückstände aus der Trinkwasseraufbereitung deponiert. Die Hochtemperaturverbrennung wird sich vermutlich für organisch belasteten Sondermüll mittel- bis langfristig als Methode der Wahl durchsetzen, was zu einer Verteuerung der adsorptiven Wasserreinigungsverfahren führen dürfte [VDI96].

1.4.4 Chemischer Abbau

Abbau durch Ozon (Ozonung): Im einfachsten Fall kann eine chemische Oxidation bereits durch den Zusatz eines starken Oxidationsmittels im Dunkeln bei Raumtemperatur erfolgen (Gl.1.4-1). Im Gegensatz zu anderen Desinfektionsmitteln (HClO , Cl_2 , ClO_2 ; $E^\circ=1,49$, $1,36$ bzw. $1,27\text{V}$) sowie O_2 ($E^\circ=1,23\text{V}$) lassen sich viele organische Verbindungen durch Ozon ($E^\circ=2,08\text{V}$) so direkt zersetzen. Sogar die partielle Reinigung von Deponiesickerwässern ist möglich [Ste93, Wei95]. Das hohe Oxidationspotential ist aber nur für Elektronentransferreaktionen entscheidend. Wichtiger ist vermutlich, daß O_3 an Doppelbindungen addiert werden kann und offenbar auch Abstraktionen möglich sind. Ozon ist

ein selektives Reagens [Son96a]; einige Substanzen werden nur langsam oder nicht umgesetzt, d.h. die Abbaurate wird maßgeblich durch die Wasserinhaltsstoffe bestimmt. Häufig gelingt nur ein unvollständiger Abbau unter Bildung ozonrefraktärer Produkte. So werden viele aliphatische (H)KW, z.B. TCE mit Ozon alleine nur sehr langsam abgebaut; bei diesem bildet sich neben CO_2 , HCl , CO , H_2O_2 , Ameisensäure und Formaldehyd auch Dichloressigsäure (DCA) als stabiles Abbauprodukt. PCE und viele stickstoffhaltige Herbizide sind ebenfalls nahezu persistent gegenüber O_3 [Son95, Laa95, Mus92]. Atrazin wird aber langsam zu DEA, DIA und DEDIA desalkyliert, eine Substitution des Chloratoms und damit eine Verringerung der Toxizität erfolgt aber nicht [Ada92, Min92].

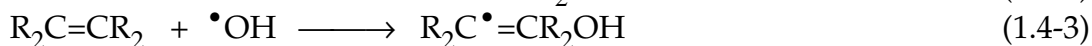
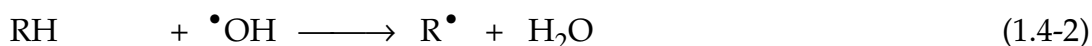


Die Toxizität kann sich durch die Bildung unerwünschter Abbauprodukte sogar stark erhöhen. So wurde beim Abbau von Anilin mit Ozon die Bildung von Nitrosobenzen, Nitrobenzen und der Dimere Azobenzen, Azoxybenzen, Benzidin (=4,4'-Diaminobiphenyl) und Phenazin, dem Azaanalogon von Dibenzodioxin, sowie einiger kurzkettiger Carbonsäuren wie Ameisen- und Oxalsäure beobachtet. Mit pH10,65 anstelle von pH7,25 (Bildung von $\bullet\text{OH}$ -Radikalen) sowie bei Zugabe von Carbonat erhöhte sich die Azobenzol- und Azoxybenzolkonzentration noch. Bei Anwesenheit von Nitrit entstand zudem Nitroanilin mit einer Ausbeute von bis zu 8% [Cha91a,b]. Bei den Substanzen handelt es sich teilweise um spezifische Abbauprodukte von Aminoverbindungen. Die Bildung von Dimeren ist aber auch beim Abbau anderer Substanzen mit Ozon zu erwarten. Kurzkettige Carbonsäuren sind das relativ unspezifisch Abbauprodukt verschiedenartiger Verbindungen, die auch mit anderen oxidativen Verfahren entstehen. Der Einsatz von Chlor oder Ozon führt zudem zur HKW-Neubildung, insbesondere von Haloformen sowie halogenierten Essigsäuren. Dazu sind bereits natürliche KW und Halogenidionen ausreichend. Bromid wird zu dem ebenfalls umweltrelevanten Bromat oxidiert, insbesondere in Gegenwart von Wasserstoffperoxid oder mit UV -Bestrahlung [Ire93, Gun94].

Ozon muß vor Ort recht kostspielig durch elektrischen Entladung erzeugt werden, Lagerung und Transport sind nicht möglich. Ein weiteres Erschwernis ist seine schlechte Wasserlöslichkeit, wodurch es schwierig ist, hohe Ozonkonzentrationen im Wasser zu erreichen, was für den Schadstoffabbau aber erforderlich ist. Durch eine pH-Wert-Anhebung läßt sich ein teilweiser Zerfall von Ozon in $\bullet\text{OH}$ -Radikale erreichen, so daß sich die Abbaurate erhöhen sollte. In der Praxis ist dies aber zumeist nicht der Fall, vermutlich da ein Großteil der $\bullet\text{OH}$ -Radikale durch die im alkalischen Medium in erhöhter Konzentration gelösten Carbonationen weggefangen wird [Ste93, Son95, Del95, Wei95].

Oxidation durch $\bullet\text{OH}$ -Radikale: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV : Trotz eines recht hohen Oxidationspotentials von $E^\circ=1,78\text{V}$ gelingt mit Wasserstoffperoxid alleine lediglich die Oxidation weniger Substanzen wie Cyanid zu Cyanat, was bereits eine entscheidende Verringerung der Toxizität bedeutet, sowie von Nitrit und einigen Schwefelverbindungen. Zum Abbau organischer Substanzen bedarf es des Zusatzes von Ozon, UV-Licht oder Metall-Kationen, wodurch sich $\bullet\text{OH}$ -Radikale bilden. Diese besitzen mit $E^\circ=2,80\text{V}$ nach elementarem Fluor ($E^\circ=3,06\text{V}$) das höchste bekannte Oxidationspotential und sind daher in der Lage nahezu alle organischen Substanzen bis zum CO_2 zu oxidieren. Die

Geschwindigkeit der Reaktion von $\bullet\text{OH}$ -Radikalen mit organischen Substanzen ist insbesondere in strahlenchemischen Arbeiten detailliert untersucht und auch tabelliert worden [RCD, Mao91]. In Tab.1.4-2 sind einige der wichtigsten Werte zusammengestellt. Bei den meisten π -Bindungen enthaltenden Substanzen (Aromaten, Olefine, Aldehyde, Cyanid) sind die Reaktionen sehr schnell, nahezu diffusionskontrolliert ($k > 10^9 / (\text{M}^*\text{s})$). Trotzdem besteht aufgrund des ausgeprägten elektrophilen Charakters der $\bullet\text{OH}$ -Radikale eine deutliche Regioselektivität [Son95]. Durch Elektronenakzeptor-Substituenten wie NO_2 , CO_2H , CH_3 oder N im Ring, aber auch Cl, verringert sich der k -Wert zumeist etwas. Von den gesättigten aliphatischen Substanzen ist bei Ethern und Alkoholen die Reaktion nahezu ebenso schnell. Alkane und aliphatische Carbonsäuren werden hingegen ebenso wie Acetonitril ($k=0,022 \cdot 10^9 / (\text{M}^*\text{s})$) von $\bullet\text{OH}$ -Radikalen deutlich langsamer angegriffen, zumeist gilt $k \ll 10^9 / (\text{M}^*\text{s})$. Mit zunehmender Halogenierung (Ausnahme: Acetat) nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Aliphaten stark ab. Bei 1-TCEa, DCA, Chloroform oder Oxalat ist die Reaktion mit $\bullet\text{OH}$ -Radikalen bereits um 2 bis über 4 Größenordnungen langsamer als bei olefinischen oder aromatischen Verbindungen. Perhalogenierte Substanzen wie TCA, CCl_4 oder Hexachlorethan reagieren nur noch sehr langsam oder praktisch nicht mehr mit $\bullet\text{OH}$ -Radikalen. Diese sind auch in der Praxis nahezu inert gegenüber einer homogenen Naßoxidation, während Substanzen wie 1-TCEa, DCA oder Chloroform, wenn auch vergleichsweise langsam, abgebaut werden [Pig95, Bol92, Tra93, Mao91, Son96a+b]. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit ungesättigter Substanzen ist darauf zurückzuführen, daß bei diesen eine Addition des $\bullet\text{OH}$ -Radikals an die Doppelbindung erfolgt, während bei gesättigten Verbindungen ein (H-) Atom abstrahiert wird, was zumeist deutlich langsamer ist [Son95] (vgl. Kapitel 4.1.3):

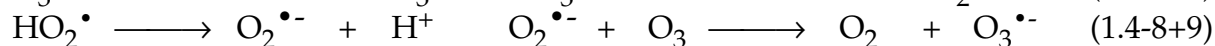
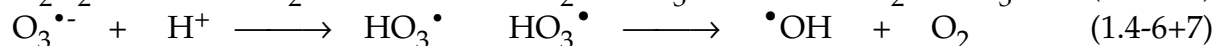
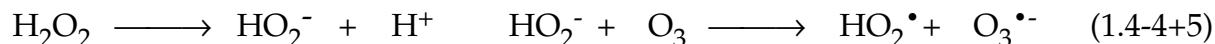


Trotz der z.T. sehr hohen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion organischer Substanzen mit $\bullet\text{OH}$ -Radikalen sind die effektiven Abbaugeschwindigkeiten dieser Verbindungen gewöhnlich deutlich kleiner. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Gesamtabbaurate von dem langsamsten Schritt der Reaktion bestimmt wird, welcher für $\bullet\text{OH}$ -Radikale und Ozon oder die Photokatalyse von ähnlicher Größe sein kann.

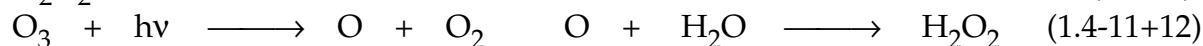
Anilin	Benzol	4-CP	Phenol	Benzoat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Toluol	Atrazin
14	7,8	7,6	6,6	5,9	5,5	4,4	3,9	3,0	2,1
Cyanid	TCE	Ether	TCAD	PCE	Ethanol	BQ	CH_2O	MCAD	Methanol
7,6	4,2	3,6	3,1	2,6	1,9	1,2	1,0	11,0	0,97
Formiat	DCM	1-TCEa	MCA	DCA	Acetat	C_2HCl_5	Oxalat	CHCl_3	TCA
0,13	0,058	0,049	0,043	0,0275	0,016	0,01	<0,01	0,005	<0,001

Tab.1.4-2: Geschwindigkeitskonstanten k [$10^9 / (\text{M}^*\text{s})$] organischer Substanzen mit $\bullet\text{OH}$ -Radikalen in homogener wäßriger Phase [Bux88, RCD92, Mao91, Laa95]

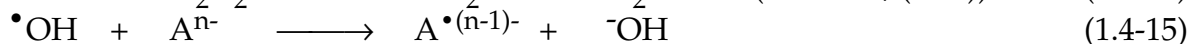
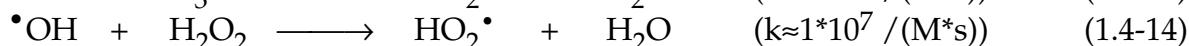
Bei der Kombination $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ werden die $\bullet\text{OH}$ -Radikale über das Hydroperoxid-Anion ($\text{pK}_\text{S}=11,7$) gebildet [Son95, Tra93, Wei95]:



Durch UV-Bestrahlung zersetzen sich Wasserstoffperoxid und Ozon gemäß



Aus Ozon bildet sich zunächst nur H_2O_2 , so daß diese Kombination formal identisch ist mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$. Es sind aber zusätzlich die direkte Photolyse der Schadstoffe, die photolytische Spaltung von H_2O_2 sowie Abbaureaktionen durch die Sauerstoffatome ($E^\circ=2,42\text{V}$) möglich [Son95]. Aus H_2O_2 entstehen dagegen unmittelbar zwei $\bullet\text{OH}$ -Radikale mit einer Quantenausbeute von $\Phi \approx 1$, d.h. einer Effizienz von 50%. Bei 254nm, einer der Hauptwellenlängen von Hg-dotierten Lampen ist der Extinktionskoeffizient von H_2O_2 aber nur gering ($\epsilon=20 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$). Gleichwertige Lampen, welche einen höheren Anteil kurzwelligeren Lichtes emittieren, stehen bislang nicht zur Verfügung. Daher werden hohe H_2O_2 -Konzentrationen benötigt, um die UV-Strahlung quantitativ zu absorbieren. Bei Ozon beträgt der Extinktionskoeffizient bei 254nm dagegen $\epsilon=2932 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ und die Quantenausbeute $\Phi \approx 1$. Obwohl sich hier aus 1mol UV-Quanten und 3mol O_3 nur 2mol $\bullet\text{OH}$ -Radikale bilden (Gl.1.4-11+12 und -4 bis -9) sollte die Kombination O_3/UV somit bereits bei geringer O_3 -Konzentration wesentlich effizienter sein als $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Die O_3 -Photolyse ist indes so schnell, daß Reaktion 1.4-5 u.U. kaum noch stattfinden kann. In der Praxis scheinen sich die Abbauraten mit den drei Kombinationen nur wenig zu unterscheiden. Dies ist vermutlich dadurch bedingt, daß die Effizienz jeweils durch verschiedene Einflüsse stark herabgesetzt wird. So werden $\bullet\text{OH}$ -Radikale durch Reaktion mit Ozon, Wasserstoffperoxid oder anorganischen Ionen verbraucht [Son95, Wei95, RCD]:



Sehr schnell ist die Reaktion mit Br^- und Cl^- ($k=11 \cdot 10^9$ bzw. $4,3 \cdot 10^9 / (\text{M}\cdot\text{s})$); CO_3^{2-} , HCO_3^- und H_2PO_4^- reagieren mit $k=3,9 \cdot 10^8$, $8,5 \cdot 10^6$ bzw. $2 \cdot 10^4 / (\text{M}\cdot\text{s})$ deutlich langsamer. Tatsächlich bewirken Chlorid, Phosphat und insbesondere Carbonat eine starke Inhibierung des Schadstoffabbaus und einen erhöhten O_3 - und H_2O_2 -Verbrauch [Wei94, Bol92, Son96a]. Dies ist zum einen auf die Stabilität des Carbonatradikals zurückzuführen, zum anderen ist CO_2 in realen Wässern in recht hoher Konzentration gelöst (s. Tab. 3.1-8 und -9) und wird zudem beim Abbau freigesetzt. Insbesondere bei den photolytisch induzierten Verfahren findet man häufig, abwasserspezifisch, eine Abnahme der Abbaurate mit zunehmendem pH-Wert. Dieses ist zumindest teilweise auf die erhöhte Carbonat-Konzentration bei $\text{pH} \geq 7$ zurückzuführen, da CO_3^{2-} im sauren rasch als CO_2 entweicht (vgl. Kapitel 2.3.2). Um eine Verbesserung des Abbaus zu erreichen, ist es daher u.U. günstig, das Carbonat vor der Behandlung auszufällen oder durch Strippen als CO_2

in sauer Lösung zu entfernen [Wei95, Ste93, Sun95]. Auch die Art der anderen Wasserinhaltsstoffe, deren Säure/Base-Eigenschaften, sowie die pH-Abhängigkeit der Redoxpotentiale hat aber einen Einfluß. So können auch andere pH-Abhängigkeiten auftreten, insbesondere AOX werden offenbar bei niedrigen pH-Werten unzureichend abgebaut. Mit Gl.1.4-4+5 kann die Rate mit steigendem pH-Wert sogar stark zunehmen. So beträgt der Anteil des HO_2^- -Anions bei pH10 und pH4 2% bzw. $2 \cdot 10^{-6}\%$; entsprechend verhalten sich auch die Konzentrationen der mit Ozon gebildeten $\cdot\text{OH}$ -Radikale [Son95, Ste93].

Ein zusätzlicher Verbrauch von H_2O_2 und O_3 kann sich dadurch ergeben, daß diese in Gegenwart von Metallionen wie Eisen, Mangan, Quecksilber oder Blei autokatalytisch zerfallen, so daß die Entfernung dieser Ionen u.U. unabdingbar ist. Weitere Probleme sind eine mögliche Schaumbildung, sowie die Entstehung von Calciumoxalat in Gegenwart von O_3 , was zur Trübung des Lampenglases führt. Die UV-Absorption der Wasserinhaltsstoffe bewirkt zwar einen zusätzlichen Abbau, kann aber insbesondere die Umsetzung von H_2O_2 nahezu zum Erliegen bringen [Wei95, Gah94, Son95, Log95, Ste96].

Alle drei Kombinationen wurden bereits bis hin zu Pilotanlagen mit ($V \cdot \leq 100\text{m}^3/\text{h}$) erprobt. Für eine Vielzahl verschiedener KW und CKW, z.B. chlorierte Ethene, Chlorphenole, Cyanid (zu Cyanat), BTX und Pestizide wie Atrazin wurde mit Konzentrationen im ppb- bis ppm-Bereich gezeigt, daß ein Abbau recht gut gelingt. Bei ungesättigten und aromatischen Substanzen ist der Abbau besonders effizient; bestimmte aliphatische Substanzen wie CCl_4 , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$, Chloroform, 1-TCEa aber auch Hexachlorbenzol und Cyanursäure werden dagegen nicht oder nur schlecht abgebaut [Tra93, Sun95, Mor95, Man89, Ada92, Thi93, Laa95]. Auch bei Deponiesickerwässern und anderen Abwässern läßt sich die organische Schadstoffkonzentration mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ oder O_3/UV deutlich senken [Ste93, Tra93, Wei94]. In einigen Arbeiten mit eher kommerzieller, denn wissenschaftlicher Intention [Aus95, Gre93, Pet91] wird die Abbauleistung aber zu positiv dargestellt. Eine Analyse der Daten belegt, daß die Reinigung der Grundwässer nur teilweise gelingt. Beim Abbau durch "katalytische UV-Oxidation" [Gre93] - ein Katalysator ist nicht vorhanden - gestattet die Summe der Pestizid-Konzentrationen von 0,18ppb keine Aussage darüber, ob die Einhaltung der zulässigen Höchstkonzentrationen für die Wasserversorgung gelingt. In einem anderen Fall [Aus95] ist unklar, ob die Proben vor oder hinter einem nachgeschalteten Aktivkohlefilter entnommen wurden. Während sich TCE und Atrazin aber offenbar bis unter die Nachweisgrenze abbauen lassen, kann der PCE-Abbau insbesondere bei erhöhter Carbonat-Konzentration im ppb-Bereich stagnieren, so daß u.U. das Unterschreiten der zulässigen Höchstkonzentration nicht gelingt [Aus95, Sun95]. Eine "sichere Einhaltung der geforderten Grenzwerte" gelingt bei DEA sogar in keinem Fall [Aus95, Pet91], zudem scheinen die Meßfehler sehr groß zu sein, wie der völlig unklare Gang der Abbaurrate bei Variation des Volumenstroms zeigt.

Gahr und Niessner [Gah94] bestätigen, daß bei der Behandlung Atrazin-haltigen Grundwassers dieses selbst weitestgehend abgebaut wird, während für DEA die Konzentration von $0,1\mu\text{g}/\text{l}$ auch bei Variation der Lichtintensität und Ozonkonzentration ($\leq 10\text{mg}/\text{l}$, entsprechend der EG-Trinkwasserverordnung) nicht unterschritten werden konnte. Die zulässige Höchstkonzentration für Pestizide läßt sich daher mit der Kombination O_3/UV nur dann einhalten, wenn DEA und seine Bildung vernachlässigt werden kann [Gah94]. Zudem wurde die Entstehung von Nitrit beobachtet, wobei die zulässige Höchstkonzentration

tration z.T. um eine Zehnerpotenz überschritten wurde. Durch Erhöhung der Ozonkonzentration oder Verringerung der Lichtintensität konnte der Wert von 0,1mg/l aber eingehalten werden. Dies belegt, daß das Nitrit durch Photolyse von Nitrat gebildet wird:



Nitrit stellt im Trinkwasser eine Gesundheitsgefährdung dar, vermutlich weil es zur Bildung von Nitrosaminen beiträgt. Daher ist für dieses eine zulässige Höchstkonzentration von 0,1mg/l, d.h. ein 500mal kleinerer Wert als für Nitrat, festgelegt [Zit94].

Adams und Randtke [Ada92] konnten durch HPLC-, GC/MS- und LC/MS-Messungen zeigen, daß sich beim Atrazin-Abbau mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ neben DEA noch eine Vielzahl weiterer Intermediate bilden. Wie beim photokatalytischen Abbau handelt es sich dabei um die Desalkyl- und Hydroxyderivate HA, DIA, Ila, DEDIA, HDEA, HDIA (s. Abb.3.1-8) sowie das Ila entsprechende DIA-Amid. Der Atrazin-Abbau selbst war deutlich schneller als nur mit O_3 , die gebildete DEA-Konzentration geringer und es gelang ein weitergehender Abbau. Auch nach dieser Arbeit ist aber unklar was das Endprodukt des Atrazin-Abbaus mit $\bullet\text{OH}$ -Radikalen ist. Es ist anzunehmen, daß sich wie bei der Photokatalyse schließlich Cyanursäure als $\bullet\text{OH}$ -refraktäres Endprodukt bildet [Ada92, Mat92a]. Diese ist nur wenig toxisch und sogar biologisch abbaubar, konnte aber ebenso wie Ammelin und Ammelid aufgrund einer ungeeigneten Analytik in keiner der Arbeiten zum homogenen Atrazin-Abbau detektiert werden. Dazu und auch für eine Zwischenproduktanalytik beim Abbau von TCE und PCE wären z.B. HPIC-Messungen notwendig gewesen (vgl. Kapitel 2.3). Wie detaillierte strahlenchemische Untersuchungen gezeigt haben, bilden sich beim Abbau chlorierter Ethane und Ethene mit $\bullet\text{OH}$ -Radikalen MCA, DCA und TCA (s. Tab.1.4-3). Dies ist sicherlich auch beim Abbau mit H_2O_2 , O_3 und/oder UV der Fall, zu diesen Verfahren fehlen aber solche grundsätzlichen Untersuchungen. Die Bildung der chlorierten Essigsäuren stellt ein Problem dar, da diese durch $\bullet\text{OH}$ -Radikale nur schwer abgebaut werden (s. Tab.1.4-2) und zudem sehr gut wasserlöslich und ebenfalls toxisch sind, d.h. der Edukt-Abbau führt u.U. zu keiner Verringerung der Toxizität. Dennoch wird die Bildung organischer Abbauprodukte häufig nicht beachtet, so daß die angegebene Einhaltung der EG-Trinkwassergrenzwerte [Aus95, Gre93, Pet91] fragwürdig ist, zumal sich beim HKW-Abbau mit $\text{OH}\bullet$ -Radikalen Halogenatome bilden, welche ein Potential für eine AOX-Neubildung darstellen [Ire93, Son95].

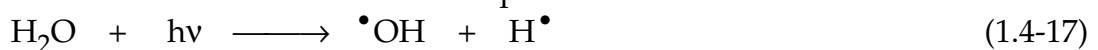
Auch Deponiesickerwässer konnten durch Ozon, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ und O_3/UV recht gut gereinigt werden [Ste93, Wei94]. Mit O_3 alleine war der CSB-Abbau am geringsten. Bei hohem Carbonat-Gehalt hat eine UV-Bestrahlung zusätzlich zu Ozon aber nur einen geringen Einfluß. Mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, z.T. auch mit O_3/UV nahm die Rate von pH3 nach pH11 stark ab. Bei einem Emulsionsspaltabwasser sowie beim Abbau mit Ozon, auch mit H_2O_2 und evtl. UV war die pH-Abhängigkeit geringer. Es wurde die Bildung von biologisch abbaubaren Carbonsäuren beobachtet, d.h. es handelt sich hier nicht um halogenierte Spezies. Somit erscheint hier eine Kombination mit einer biologischer Reinigung günstig.

Problematisch ist auch die Notwendigkeit große H_2O_2 - und O_3 -Mengen einzusetzen, um hohe Abbauraten zu erzielen, was insbesondere bei Anwesenheit hoher Carbonat- oder Ammoniumkonzentrationen, auch mit UV-Strahlern, der Fall ist. Bei Sickerwässern sind gewöhnlich für einen Abbau von 60-80% 2-5 kg Ozon/kg CSB erforderlich, bei Grund-

wässern sogar ein molarer Überschuß von mehreren Zehnerpotenzen. Das Oxidationsmittel ist somit ein wesentlicher Kostenfaktor, zumal die überschüssige Menge im Anschluß an den Prozeß wieder entfernt werden muß. Die UV-Bestrahlung ist aber noch kostenintensiver, eine solare Anwendung ist nicht möglich, da O_3 und H_2O_2 nur Licht mit $\lambda < 290\text{nm}$ absorbieren können. Somit erscheint die Kombination H_2O_2/O_3 als kostengünstigste Variante, in jedem Fall ist aber entscheidend, inwieweit durch H_2O_2 und/oder eine UV-Bestrahlung im konkreten Fall gegenüber einer reinen Ozonung eine Verbesserung des Abbaus gelingt [Sun95, Pet91, Ste93, Wei95, Log95].

Photolyse: In der Praxis wird UV-Licht bereits erfolgreich zur Desinfektion von Trink- und Brauchwasser eingesetzt. Entsprechend der Zerstörung der DNS der Mikroorganismen durch die Bestrahlung lassen sich auch organische Moleküle photolytisch mit O_2 als einzigem Oxidationsmittel abbauen. Dabei ist aber die Lichtwellenlänge und die Art der abzubauenen Substanzen für das Gelingen entscheidend. Nur wenn das eingestrahelte Licht die zur Anregung der vorliegenden organischen Substanzen oder Wasser erforderliche Wellenlänge besitzt, gelingt ein Abbau. Während Aromaten zumeist UV-Licht bis 320nm absorbieren können und sich damit durch gewöhnliche Hg-Strahler mit $\lambda \geq 254\text{nm}$ gut anregen lassen, erfolgt bei aliphatischen KW zumeist erst unterhalb von 250nm eine merkliche Absorption (vgl. Abb.3.1-1, -2 und -3). So können z.B. 4-CP oder Atrazin mit $\lambda \geq 254\text{nm}$ abgebaut werden, TCE, PCE oder DCA dagegen kaum. Der photolytische Abbau von Aromaten beschränkt sich aber zumeist auf die Spaltung von C-Cl-Bindungen, d.h. die Substitution des Cl-Atoms durch H oder OH. So bildet sich aus 4-CP im wesentlichen HQ und BQ und aus Atrazin HA (vgl. Kapitel 3.1.4 und 3.1.5). Ein weitergehender (TOC-)Abbau bzw. eine Seitenketten-Oxidation erfolgt nur in geringem Maße. Mit dem Arylradikal entstehen auch Biphenyle, sogar chlorierte Tri- und Tetraphenyle, Diphenylether, Dibenzodioxine und -furane wurden bei der Photolyse chlorierter Phenole detektiert, d.h. die Toxizität kann sogar stark zunehmen [AIS91, Oli90, Oud92, Don93, Min92, Pet91, Lip91, Dur93, Del95, Gah94, Pel85]. Die bei der Photolyse von PCP gebildeten polychlorierten Dibenzodioxine und -furane zersetzen sich bei hinreichend langer Bestrahlung aber wieder. Bei Verwendung von technischem PCP, welches bereits Spuren dieser Toxine enthält, konnte deren Konzentration durch die Bestrahlung sogar reduziert werden [Vol94]. Ein generelles Problem bei der Behandlung realer Wässer mit UV-Licht von $\lambda < 300\text{nm}$ ist die Bildung von Nitrit (Gl.1.4-16) [Ire93, Gah94, Wol94].

Obwohl Hg-Niederdruck-Strahler mit 40% den höchsten Wirkungsgrad von allen UV-Strahlenquellen aufweisen, sind sie zur Photolyse organischer Substanzen nur wenig geeignet. Um einen weitergehenden Abbau und auch die Umsetzung nichtaromatischer Substanzen zu erreichen, benötigt man Lampen, welche kurzwelligeres Licht emittieren. In neuerer Zeit konnten Strahler mit einem hohen Wellenlängenanteil von $190\text{nm} < \lambda < 230\text{nm}$ oder Hauptlinie bei 194nm entwickelt werden. Mit diesen lassen sich neben Olefinen wie TCE und PCE auch Aromaten deutlich effizienter abbauen als mit $\lambda \geq 254\text{nm}$ [Del95]. Um auch gesättigte Substanzen abbauen zu können, benötigt man aber noch kurzwelligeres Licht. Durch Vakuum-UV-Bestrahlung (VUV) mit $\lambda < 190\text{nm}$ läßt sich sogar Wasser in $\bullet\text{OH}$ - und $\text{H}\bullet$ -Radikale spalten



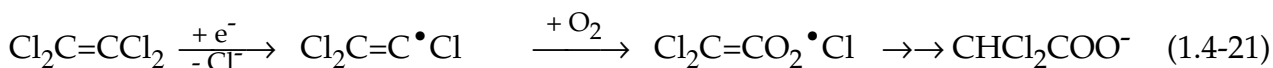
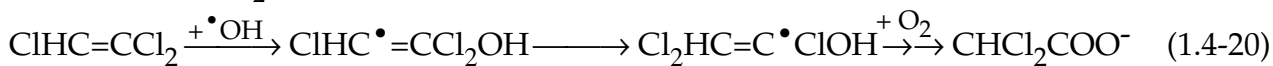
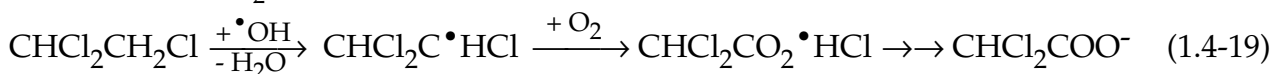
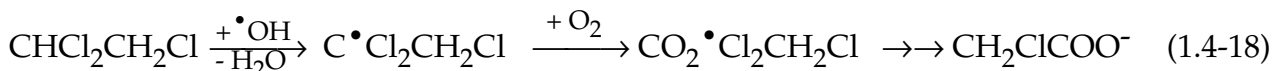
außerdem wird Sauerstoff zu Ozon umgesetzt. Somit ist ein mechanistisch anderer und viel schnellerer Abbau möglich. Aufgrund der Lichtabsorption des Wassers nimmt die Eindringtiefe des Lichtes mit sinkender Wellenlänge aber sehr stark ab ($\lambda=172\text{nm}$: $l < 100\mu\text{m}$). Daher kann ein Abbau nur noch in unmittelbarer Nähe zur Lampe erfolgen; hier ist die lokale Konzentration von $\bullet\text{OH}$ -Radikalen aber sehr hoch [Opp94].

Von γ -Radiolyse spricht man beim Einsatz sehr kurzweiliger Strahlung ($\lambda=1\text{pm}-10\text{fm}$). Mit dieser werden neben $\bullet\text{OH}$ - und $\bullet\text{H}$ -Radikalen hydratisierte Elektronen erzeugt, so daß oxidative und reduktive Abbaureaktionen möglich sind. Im Gegensatz zu anderen homogenen Verfahren, die sich die Bildung von $\bullet\text{OH}$ -Radikalen zunutze machen, ist der Abbau organischer Substanzen durch γ -Radiolyse vor allem durch die Arbeitsgruppen von Sonntag und Asmus [Pie84, Sch84, Pan93, Son91+95+96a, Mao91+92+93] bezüglich der Abbauprodukte und Reaktionsmechanismen sehr genau untersucht worden. Wie Tab.1.4-3 zeigt, bilden sich beim Abbau chlorierter Ethane und Ethene neben den Endprodukten CO_2 und HCl sowie CO , H_2O_2 , Ameisensäure und einigen weiteren organischen Produkten insbesondere chlorierte Essigsäuren. Diese können einen Anteil am Umsatz der Edukte im zweistelligen Prozentbereich haben. Die Bildungs-Mechanismen

	MCA	DCA	TCA	Formiat
1,2-DCE	-	-	-	+
1,1-DCE	+	-	-	+
TCE	(+)	+*	-	+
PCE	-	(+)*	+*	-
1,1-DCEa	+*	-	-	(+)
1,2-DCEa	+*	-	-	(+)
1-TCEa	+*	-	-	-
2-TCEa	+*	+*	-	(+)
$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	+	+*	-	-
C_2HCl_5	-	-	+*	-

sind in Gl.1.4-18 bis -21 am Beispiel von 2-TCEa, TCE und PCE dargestellt. Während bei den chlorierten Ethanen die Primärreaktion in der Abstraktion eines H-Atoms besteht, erfolgt bei den Olefinen die Addition eines Hydroxylradikals. Dabei können sich bei asymmetrischen Edukten zwei Produkte bilden (Gl.1.4-18 und -19). Möglich ist auch eine intermediäre Umlagerung, wie sie offenbar bei der Bildung von MCA aus 1,1-DCEa oder 1-TCEa, DCA aus $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ oder TCE (Gl.1.4-20)

Tab.1.4-3: Intermediate beim Abbau chlorierter Alkane und Alkene mit $\bullet\text{OH}$ -Radikalen (γ -Radiolyse)
 +: hohe Konzentration; (+): in Spuren; -: nicht gefunden; *: Mit Photokatalyse entsprechend gefunden (1,2-DCE und 1,1-DCE nicht untersucht); Mit γ -Radiolyse zusätzlich detektiert:
 cis-DCE: Glyoxal, (Glyoxylsäure); 1,1-DCE: Formaldehyd, Glykolsäure; TCE: (Glyoxylsäure); 1,1-DCEa: (Acetat); Photokatalyse: TCE: DCAD, (TCA, TCAD); PCE: DCA; 1,2-DCEa: MCAD; $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$: TCAD; $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$: DCA [Son95, Mao91, Gla93]



sowie TCA aus PCE erfolgt. Die Bildung von MCA aus $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, MCA oder DCAD aus TCE sowie DCA aus PCE läßt sich dagegen nur mit einem reduktiven Primärschritt erklären (Gl.1.4-21). Die Intermediate und Reaktionsmechanismen entsprechen offenbar weitestgehend denen der Photokatalyse (s. Abb.4.1-6 bis -9) und sicherlich auch denen anderer Naßoxidationsverfahren bei denen der Abbau durch $\bullet\text{OH}$ -Radikale erfolgt.

Beim Abbau komplexerer Substanzen durch $\bullet\text{OH}$ -Radikale ist die Produktvielfalt offenbar sehr groß. So wurden beim Abbau von Benzol 23 verschiedene organische Abbauprodukte nachgewiesen. Neben Phenol, dem Hauptprodukt und einigen cyclischen C_6 -Dihydroxy-Verbindungen bildeten sich auch offenkettige Aldehyde und Carbonsäuren mit weiteren Oxo- oder Hydroxygruppen sowie Doppelbindungen (C_2 bis C_6) bis hin zu Formaldehyd und Ameisensäure. Es handelt sich dabei um primäre Abbauprodukte, d.h. der Abbau durch $\bullet\text{OH}$ -Radikale erfolgt mit geringer Selektivität durch Addition, Abspaltung einzelner Atome oder Atomgruppen sowie Fragmentierung der organischen Moleküle [Son96a+b]. Beim Abbau chlorierter Aromaten bilden sich auch chlorierte Intermediate, vermutlich u.a. in Form kurzkettiger Carbonsäuren. Diese sind nicht minder toxisch aber deutlich besser wasserlöslich als die meisten anderen CKW. Insbesondere DCA und TCA werden durch $\bullet\text{OH}$ -Radikale nur langsam bzw. nahezu nicht abgebaut, so daß die Bildung dieser Substanzen und anderer Toxine kontrolliert und nach Möglichkeit vermieden werden sollte. Die Bildung organischer, halogener Abbauprodukte beim Abbau mit $\bullet\text{OH}$ -Radikalen scheint somit nicht ganz unproblematisch zu sein, zumal sich aus HKW und Halogenidionen durch $\text{OH}\bullet$ -Radikale Halogenatome bilden. Diese werden zwar in realen Wässern durch Bicarbonat sehr effizient abgefangen, können aber auch organische Substanzen wie die natürlichen Huminstoffe unter Bildung neuer HKW halogenieren [Pan93, Son95,96a+b, Mao91,93, Ire93].

Obwohl die γ -Radiolyse wie die Elektronen-Strahlung eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Methoden besitzt - es müssen keine Chemikalien zugesetzt werden, der pH-Wert und die Färbung der Lösung sind unerheblich - ist sie in flüssiger Phase aufgrund der geringen Eindringtiefe der Strahlen und der hohen Investitionskosten vergleichsweise unwirtschaftlich. Vermutlich aus diesem Grund fehlen bislang noch praxisnahe Untersuchungen für eine technische Anwendung. Eine interessante und kostengünstige Variante könnte hingegen eine derartige Gasphasenreinigung, d.h. u.U. auch der Abbau leichtflüchtiger (H)KW nach einem Strippen aus wässriger Lösung, sein [Son95].

Auch mit dem **Fenton Reagens** ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), bilden sich $\bullet\text{OH}$ -Radikale,



so daß eine Vielzahl organischer Substanzen abgebaut werden können. Anstelle von Eisen können z.B. auch Kupferionen eingesetzt werden, Fe^{2+} ist aber gewöhnlich am wirkungsvollsten. Der Abbau stagniert aber selbst bei Zugabe von H_2O_2 und Fe^{2+} in großer Menge zumeist bei einer hohen Restkonzentration der Schadstoffe, häufig bei etwa 50%. Außerdem fällt das gebildete Fe^{3+} sehr leicht als schwerlösliches Hydroxid aus. Dieses kann durch ein Arbeiten im sauren Medium ($\text{pH}<3$), eine Komplexierung der Eisenionen, z.B. mit Oxalat oder Citrat oder durch UV-Bestrahlung vermieden oder vermindert werden. Die Komplexbildner können photolytisch unter Reduktion des Fe^{3+} -Kations im

Komplex (Charge Transfer) zu C-zentrierten Radikalen decarboxyliert werden [Fau93], welche ihrerseits organische Substanzen abbauen können. Auch UV-Strahlung alleine reduziert das gebildete Fe^{3+} zu Fe^{2+} zurück, so daß hier eine Katalyse vorliegt [Wei95]. Aufgrund der höheren Fe^{2+} -Konzentration, der Bildung zusätzlicher $\cdot\text{OH}$ -Radikale durch die H_2O_2 -Photolyse (Gl.1.4-10) und direkte Photoreaktionen gelingt mit dem UV-Licht ein schnellerer und weitergehender Schadstoffabbau. Es konnte gezeigt werden, daß sich z.B. 4-CP und 2,4-D bei $c^\circ=1$ bis 5mM bzw. 0,1mM mit der Photo-Fenton Methode rasch mineralisieren lassen. Die optimale H_2O_2 -Konzentration war aber mit jeweils 10mM bei 2,5 bzw. 1mM Fe^{2+} sehr hoch. Bei TCE, PCE, DCM, Chloroform, 1-TCEa, 2-TCEa, MCA und DCA gelang zumindest eine rasche vollständige Dechlorierung, bei Nitrobenzol ($c^\circ=1,5\mu\text{M}$) hingegen lediglich ein Abbau von 30% [Rup93, Sun93, Pig95, Zep92]. Beim Fenton Reagens sind durch die Fe^{2+} -Ionen auch Reduktionen möglich. So konnten mit UV-Bestrahlung und Oxalat oder Isopropanol als Reduktionsmittel entsprechend der Photokatalyse auch CCl_4 und C_2Cl_6 abgebaut werden. In Abwesenheit von O_2 bildet sich aber lediglich PCE und C_2Cl_6 bzw. nur PCE. Die Oxidation von Schadstoffen erfolgt bei Ausschluß von Sauerstoff oder bei Anwesenheit anderer Substrate, z.B. Methanol, deutlich langsamer. Andererseits findet bereits bei einer luftgesättigten Lösung eine Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch O_2 statt, was die Effizienz der Fe^{2+} -Rückbildung verringert. Daher kann ein Optimum bezüglich der Sauerstoffkonzentration bestehen. Neben der Photokatalyse ist die Photofenton-Reaktion die einzige Wasserreinigungsmethode, die solar betrieben werden kann, da Eisensalzlösungen bis weit in den sichtbaren Bereich ($<450\text{nm}$; O_3 , $\text{H}_2\text{O}_2<300\text{nm}$) Licht absorbieren. Bei einem belasteten Grundwasser wurden je $\approx 2\text{ppm}$ PCE, TCE und 1,2-DCEa, 75ppb CCl_4 , sowie 1-TCEa, 2-TCEa, BTX, halogenierte Benzole ($c^\circ\leq 21\text{ppb}$), Atrazin, Alachlor, Bromacil ($c^\circ=43$, 640 bzw. 115ppb) und andere Herbizide ($c^\circ\leq 23\text{ppb}$) solar quantitativ abgebaut. Lediglich Fettsäuren (C_{14} bis C_{18}) sowie Phthalester ($c^\circ\leq 12\text{ppb}$) wurden in 75h kaum umgesetzt [Mus92]. Ein entsprechendes Ergebnis wurde auch durch solare Photokatalyse erzielt (vgl. Kapitel 4.4.3). Anhand der Reinigung verschiedener Grund- und Prozeßwässer mit $c^\circ(\text{KW})=10$ bis 450 ppm, COD=150 bis 1480ppm und BTX, Chlorbenzol, 1,4-Dioxan, Methanol, Ameisensäure, Butanon, TCE und DCE als Inhaltsstoffe konnte gezeigt werden, daß der Abbau mit Ferrioxalat um mindestens einen Faktor zwei effizienter ist als mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ oder der gewöhnlichen Photofenton-Reaktion [Saf95]. Dabei wurden aber die zusätzlichen Kosten für das Oxalat ($c^\circ=60$ bis 180ppm) nicht berücksichtigt. Dieses stellt wie die beiden anderen Additive aufgrund der sehr hohen eingesetzten Konzentrationen ($c(\text{H}_2\text{O}_2)=300$ bis 3000ppm, $c(\text{Fe}^{3+})=20$ bis 60ppm) einen wesentlichen Kostenfaktor und eine weitere Belastung des Wassers dar. Speziell für die Wasserversorgung ist die Zugabe solcher großen Mengen nicht zulässig; zudem muß sichergestellt werden, daß die Konzentrationen der Additive im Ablauf hinreichend niedrig sind. Insbesondere für die Eisenionen, welche nicht abgebaut werden, ist die Notwendigkeit einer separaten Abtrennung wahrscheinlich. Wie eigene Untersuchungen zum Abbau von DCA mit Ferrioxalat/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ gezeigt haben [Pou96], ist die Anfangsabbaurate tatsächlich sehr hoch. Offensichtlich verbleibt der Abbau aber auch mit UV-Licht und hohen Ferrioxalat- und H_2O_2 -Konzentrationen, unvollständig. Vermutlich gilt entsprechendes auch für die einfachere Kombination $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

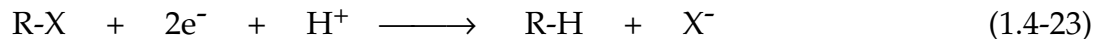
Katalytische Oxidation: Ideal zur Wasser- und Gasreinigung wäre eine katalytische Oxidation organischer Schadstoffe bei Normaldruck und -temperatur ohne Bestrahlung, Beschallung oder äußere Stromzufuhr mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel. In der Praxis fehlt dazu aber ein geeigneter Katalysator, so daß dies allenfalls in Ausnahmefällen gelingt. Erst wenn zumindest eine der Bedingungen nicht eingehalten wird, ist ein effizienter Schadstoffabbau möglich, z.B. durch die heterogene Photokatalyse.

Die Arbeiten zur homogenen Katalyse beschränken sich auf Metallkationen wie $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in Kombination mit H_2O_2 , sowie Enzyme (s. Fentons Reagens bzw. biologische Wassereinigung). Mit anorganischen Festbett-Katalysatoren gelingt ein Abbau nur in Form der Photokatalyse, Elektrochemie oder thermischen Naßoxidation.

Eine Möglichkeit ist auch die Adsorption an Aktivkohle mit einer chemischen Umsetzung zu kombinieren. So lassen sich Chlor und Ozon an Aktivkohle zu Cl^- bzw. O_2 umsetzen, was auch genutzt wird um deren Restmenge nach einer Desinfektion zu entfernen. Ammonium und Nitrit können durch Mikroorganismen zu Nitrat oxidiert werden. Ein Abbau organischer Substanzen gelingt nur in wenigen Fällen, Ameisensäure, Oxal säure und Cyanid (zu Cyanat) können aber ebenfalls auf der Aktivkohle biologisch abgebaut werden [Ker90, Sel92, Ulm73, Küm90]. In neuerer Zeit wird über die Reinigung organisch belasteter Wässer, sogar Deponiesickerwässer mit Aktivkohle und Ozon berichtet [Log95+96]. Nach Angaben von Logemann der Fa. EPS, welche dieses "Ecoclear-Verfahren" vertreibt, gelingt ein effizienter Abbau bei einer geschätzten Standzeit eines Adsorbers von 3-5 Jahren. Gegenüber einer Ozon/UV-Anlage sollen die Verweilzeiten kürzer, der Verbrauch an Ozon und elektrischer Energie um einen Faktor ≥ 2 niedriger und damit der Abbau um 35% preisgünstiger sein. Dabei wird aber aufgrund der größeren benötigten Menge ein geringerer Bezugspreis des Sauerstoffs angesetzt. Bei Annahme des gleichen Preises reduziert sich der errechnete Kostenvorteil auf 10%. Anders als bei O_3/UV sollen pH-Wert, Färbung, Carbonat- und Ammoniumkonzentration der Lösung keinen Einfluß auf den Abbau haben und eine Schaum- und Oxalatbildung nicht eintreten. Wie bei der reinen Adsorption müssen aber Schwebstoffe vor der Behandlung entfernt werden, um eine Verblockung der Aktivkohle zu vermeiden.

Eine unabhängige Untersuchung [Ste96] kommt zu dem Ergebnis, daß das Ecoclear-Verfahren für die Reinigung drei verschiedener Sickerwässer nicht einmal besser ist, als Ozon alleine (ohne UV). Lediglich bei niedrigem CSB-Abbau (<80%) ist der Ozon-Verbrauch etwas geringer, darüber sogar höher. Zudem ist das ozonierte Wasser deutlich besser biologisch abbaubar. Der erhöhte Ozon-Verbrauch resultiert sicherlich aus dessen Zersetzung an der Aktivkohle. Möglicherweise ist sogar im hinteren Teil des Adsorbers kein Ozon mehr vorhanden, so daß hier ein Totvolumen besteht. In mehreren Monaten Standzeit wurde keine Verringerung der Abbauleistung festgestellt [Ste96]. Trotzdem wird vermutlich nur ein Teil der auf der Aktivkohle adsorbierten Substanzen durch das Ozon abgebaut und damit lediglich eine Standzeitverlängerung des Adsorbers erreicht [Wei95]. Somit bewirkt der Einsatz von Aktivkohle zusätzlich zu Ozon eine Verteuerung aber keine Verbesserung der Reinigungsleistung oder Verringerung des O_3 -Verbrauchs.

Reduktion durch hydratisierte Elektronen: Einige HKW werden unter oxidativen Bedingungen nur langsam abgebaut, sind aber reduktiv vergleichsweise gut angreifbar:



Eine Möglichkeit ist die Reduktion durch hydratisierte Elektronen (e^-_{aq}), einem der stärksten bekannten Reduktionsmittel ($E^\circ = -2,9\text{V}$), welche sich z.B. durch γ -Radiolyse oder die Photolyse von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ - oder Mn^{n+} -Lösungen erzeugen lassen. Wie Tab.1.4-4 zeigt, ist die Reduktion von DCM, Chloroform und CCl_4 mit e^-_{aq} um mehrere Größenordnungen schneller als die Oxidation durch $\bullet\text{OH}$ -Radikale. Bei den drei Olefinen sind die Raten dagegen von etwa gleicher Größe, da die Addition von $\bullet\text{OH}$ an eine Doppelbindung deutlich schneller erfolgt als die H-Abstraktion bei den gesättigten Aliphaten.

Bolton et al. [Bol92] fanden, daß auch die effektiven Abbauraten von Chloroform, DCM, CCl_4 , 1-TCEa, 1,2-DCEa, CFCl_3 , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$, TCE und 1,2-Dichlorbenzol bei der Reduktion mit hydratisierten Elektronen deutlich größer sind als bei der Oxidation mit $\bullet\text{OH}$ -Radikalen ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Dabei erfolgt der reduktive Abbau auch bei einer Salzkonzentration

	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	1,1-DCE	TCE	PCE
$k(\bullet\text{OH})$	0,058	0,005	<0,001	6,8	4,2	2,6
$k(\text{e}^-)$	6,3	30	16	23	19	13

von 10% recht gut, während der Abbau mit $\bullet\text{OH}$ -Radikalen durch die Chloridionen inhibiert wird. Beim reduktiven Abbau von Chloroform

Tab.1.4-4: Reaktionsgeschwindigkeiten [$10^9/(\text{M}\cdot\text{s})$] aliphatischer CKW mit Hydroxylradikalen und hydratisierten Elektronen [Bol92]

bildet sich neben geringen Mengen von TCE, 1,2-DCE, Ameisensäure und Carbonat insbesondere 2-Tetrachlorethan, sicherlich durch Kombination zweier $\text{CHCl}_2\bullet$ -Radikale (vgl. Abb.4.1-6). Die Intermediate werden im Verlaufe der Behandlung wieder abgebaut, so daß bei über 90% der Chloroform-Moleküle eine vollständige Dechlorierung gelingt. Die Art der Endprodukte wurde hingegen nicht geklärt [Bol92].

Auch durch Elektronen-Strahlung lassen sich hydratisierte Elektronen erzeugen. Wie bei der γ -Radiolyse erscheint aufgrund der geringen Eindringtiefe der Strahlung in wäßriger Lösung für leichtflüchtige KW eine solche Gasphasenreinigung nach einem Strippen wirtschaftlicher. Der Abbau von TCE, PCE, cis-1,2-DCE und 1-TCEa aus einem Düsseldorfer Grundwasser gelang zu 50 bis 90% mit $P=1,9$ bis 11kW . Dabei wurden PCE und 1-TCEa am deutlich schlechtesten abgebaut und als Abbauprodukte bildeten sich auch chlorierte Essigsäurechloride, Chloroform, CCl_4 , DCEa und Ozon [Pra95].

Im Gegensatz zur katalytischen Oxidation wird die **katalytische Reduktion** zur Wasserreinigung erfolgreich eingesetzt und zwar zur Metall-Abscheidung und Reduktion von Nitrat zu N_2 an Metalloberflächen. Die Umsetzung kann an mit Platin oder Palladium beschichteter Aktivkohle oder einem Palladium/Kupfer-Katalysator, jeweils in Gegenwart von Wasserstoff, erfolgen; andere mögliche Reduktionsmittel sind Methanol, Formaldehyd oder Ameisensäure [Ker90, Sel92]. Von den organischen Substanzen lassen sich HKW reduktiv dehalogenieren (Gl.1.4-23). Die Einbringung von Eisenspänen in den Boden wird als bestechend einfache, preisgünstige und effiziente Methode beschrieben um mit chlorierten Methanen, Ethanen und Ethenen belastete Böden und Grundwässer

zu reinigen [Gil95, Haz95b]. Dabei soll durch Oxidation des Eisens eine vollständige Dechlorierung zu KW und HCl unter H_2^- - und OH^- -Freisetzung erfolgen, der Abbau von PCB gelingt dagegen nicht. In Versuchen auf einem Testgelände wurden demnach TCE und PCE-Konzentrationen von 270 bzw. 53ppm zu etwa 90% entfernt.

Untersuchungen, in denen sogar mit Spuren eines Katalysatormetalls (Cu, Ag, Co oder Ni) aktivierte Metallpartikel (Zn, Al, Fe oder Mg) verwendet wurden, z.B. kupferbeschichteter Stahlschrot, zeigen dagegen, daß die CKW-Reduktion nicht so einfach erfolgt [Bac91]. Es handelt sich dabei offenbar lediglich um eine Nebenreaktion beim Korrosionsprozeß des Eisens, vermutlich mit Fe^{2+} als Reduktionsmittel. Die Beschichtung erfolgte nach Beizen des Schrots mit 5% Schwefelsäure in einer wäßrigen Kupfersulfatlösung (0,2-20g Cu / kg Schrot) oder durch in situ Verkupferung in dem CKW-haltigen Wasser. Dabei sind die Oberflächenstruktur und Partikelgröße des Katalysators sowie das Verhältnis Cu/Fe entscheidend für die Katalysatoraktivität. Da eine Blockierung der Oberfläche durch Eisenhydroxid erfolgen kann, ist der Abbau im sauren Medium ($pH \leq 4$) durchzuführen. Während Lindan im günstigsten Fall in 25min von 3,8 auf 0,125ppm abgebaut wurde, war der Abbau mit einer anderen Schrotsorte sowie für andere CKW um mehrere Größenordnungen langsamer [Bac91]. So hat sich die Konzentration von PCE ($c^\circ = 150ppm$) nach 5 Wochen lediglich um 1/3 verringert, bei 1-TCEa ($c^\circ = 1000ppm$) stagnierte die Reaktion nach einem anfänglichen Abbau von bis zu 40%. Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol und PCB sind sogar praktisch inert gegenüber der Reduktion. Offenbar werden vinyliche Chlorsubstituenten besonders schlecht abgespalten, d.h. anders als bei der Strahlenchemie oder Photokatalyse (s. Abb.4.1-9) erfolgt keine Addition von Elektronen an die Doppelbindung. Lediglich für den PCE-Abbau wurde eine Zwischenproduktanalytik mittels GC durchgeführt. Es findet im wesentlichen nur eine einmalige Dechlorierung zu TCE statt; 1,1-DCE und cis-1,2-DCE werden nur in geringen Mengen, Ethen nur in Spuren gebildet. Demnach erfolgt keine signifikante Verringerung der Toxizität, d.h. die metallkatalytische Reduktion erscheint für eine praktische Anwendung nicht geeignet. Eine Effizienzsteigerung ist aber durch Anlegen einer Spannung an das Metall denkbar, dann geht die Metallkatalyse aber in die Elektrochemie über.

Ein reduktiver Abbau kann auch photoinduziert (solar) mit TiO_2 -Co-tetrasulfophtalocyanin als Katalysator erfolgen [Kuh93]. In Abwesenheit von Sauerstoff mit 2-Propanol als Lochfänger gelang aber auch hier fast ausschließlich nur eine einmalige Dechlorierung von Bromoform zu Dibrommethan, d.h. keine wesentliche Verringerung der Toxizität.

Elektrochemische Verfahren sind besonders geeignet um Metallkationen aus Lösungen zu entfernen. Diese werden aufgrund ihrer positiven Ladung zur Kathode gezogen und dort als Metall abgeschieden oder anodisch oxidiert [Lan92]. Demgegenüber handelt es sich bei organischen Substanzen in der Regel um neutrale Moleküle, welche nur durch Konvektion und Diffusion zur Elektrode gelangen können. Eine anodische Oxidation ist ebenfalls möglich, der Prozeß ist aber zumeist diffusionskontrolliert und nur bei sehr niedrigem Stromfluß einigermaßen effektiv [Ste91, Ker90]. Eine interessante Anwendung ist die Oxidation von Cyanid zu Cyanat, einer der vergleichsweise wenigen ionischen organischen Verbindungen. Die elektrochemische Oxidation läßt sich stark verbessern, indem in stark saurer Lösung in Anwesenheit von Ag^+ gearbeitet wird ($c(HNO_3) = 4M$,

$c(\text{AgNO}_3)=1\text{M}$, $T=50^\circ\text{C}$, $U=2,1\text{V}$) [Ste91]. Durch anodische Oxidation bildet sich Ag^{2+} , welches seinerseits Nitrat anionen und Wasser zu Nitrat- bzw. $\bullet\text{OH}$ -Radikalen oxidieren kann. Damit gelingt es z.B. Dodekan, Anilin, Nitrobenzol, Chloroform, CCl_4 , PCP oder chlorierte Biphenyle nahezu vollständig zu CO_2 und CO zu oxidieren. Wie bei einer gewöhnlichen homogenen Oxidation durch $\bullet\text{OH}$ -Radikale können sich dabei aber auch Biphenyle und andere Dimere bilden. Das beim Abbau von CKW freigesetzte Chlorid fällt als schwerlösliches AgCl aus, ferner entweicht Chlorgas. Die Schadstoffoxidation wird damit von der Anode in die homogene Lösung verlagert, so daß die Diffusionskontrolle entfällt und auch bei hohen Stromdichten ein effizienter Abbau organischer Substanzen möglich ist. Trotzdem erscheint dieses Verfahren für eine praktische Anwendung nicht geeignet. Die erhöhte Temperatur, die stark saure Lösung und insbesondere die große Silberkonzentration stellen einen hohen Aufwand und Kostenfaktor dar; das Ausfallen von schwerlöslichem Silberchlorid durch in realen Wässern stets vorhandenes sowie beim Abbau von CKW gebildetes Chlorid ist ein weiteres, kaum zu lösendes Problem.

Auch die elektrochemische Reduktion (kathodische Dehalogenierung) von HKW wurde in einigen Arbeiten untersucht. PCE ($c^\circ=150\text{ppm}$) wurde mit einer Silber- oder Kupfer-Kathode, einem Platinnetz als Anode, $0,13\text{M KOH}$ in 70% Etanol/ 30% Wasser und $j\approx 1,8\text{ mA/cm}^2$ in 3h zu etwa 24% abgebaut. Mit einer Platin- oder Cu/Ti ($60\% / 40\%$)-Elektrode war der Abbau um eine Zehnerpotenz langsamer; mit Palladium/Kohle($/\text{H}_2$) oder einer Kupferelektrode mit $j=17,0\text{ mA/cm}^2$ wurde ein Umsatz $>60\%$ erzielt [Bac91]. In allen Fällen erfolgte auch hier lediglich eine Dechlorierung zu TCE und nur in Spuren zu DCE. Ein Teil des PCE entwich ferner zusammen mit dem gebildeten Wasserstoff.

In einer anderen Arbeit [Sch91b] konnten dagegen PCE, Hexachlorethan, PCP, 1,2,4-TCP und 2,4,5-T mit einer Graphitfaser-Kathode, einem Platin-Netz als Anode, $c^\circ=30$ bis 100ppm , $I=10\text{A}$, $V=11$, $0,1\text{M NaOH}$ und $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ vollständig dechloriert werden. Bei PCP verringerte sich die Toxizität, bestimmt nach der Microtox Methode, um 95% . Mit dem PCP-Abbau (nach 30min 90%) bilden sich nacheinander Tetrachlorphenol, TCP, DCP, CP und schließlich Phenol. Nach 150min sind nur noch die drei letzteren in etwa gleicher Konzentration (25 bis 30% , Bilanzlücke: 20%) vorhanden. CP stagniert bei einer Konzentration von knapp 30% , d.h. dieser Anteil wird offenbar nicht weiter abgebaut. Eine vollständige elektrochemische Dechlorierung scheint somit mit einem geeigneten Katalysatormaterial zumindest für einige CKW möglich zu sein. Dennoch ist dieses Verfahren wohl allenfalls zur Vorbehandlung hochgradig CKW-belasteter Abwässer geeignet. Die zu erwartenden Kosten des Verfahrens sind mit ca. 10DM/m^3 aufgrund der geringen Stromausbeute von $\approx 1\%$ hoch [Sch91b]. Eine Erhöhung der Effizienz erscheint nur möglich, wenn es gelingt, die Diffusionskontrolle der Abbaurate aufzuheben.

Ein weiteres neueres Verfahren zur Abwasserreinigung ist die **Sonolyse**. Durch Ultraschallwellen mit $20\text{-}1000\text{kHz}$ werden im Wasser Kavitäten, oszillierende Gasblasen, die in etwa 100ns implodieren, erzeugt. Dies führt zu kurzzeitigen hohen lokalen Temperaturen und Drücken (einige μs -ms, $T>4000^\circ\text{C}$, $p>1000\text{bar}$). Dadurch bilden sich aus Wasser und Sauerstoff $\bullet\text{OH}$ -, $\text{H}\bullet$ -, O und $\text{HO}_2\bullet$ -Radikale. Stoffe mit höherem Dampfdruck, z.B. Phenole, können in der Lösung durch die Radikale abgebaut, leichtflüchtige organische Substanzen wie CCl_4 direkt in den implodierenden Kavitäten zersetzt werden.

Überkritisches Wasser auf der Oberfläche der Gasblasen könnte eine weitere Phase für chemische Reaktionen darstellen. In Laborexperimenten wurde gezeigt, daß mit der Sonolyse der weitestgehende Abbau zahlreicher organischer Schadstoffe zu Carbon- und Mineralsäuren sowie CO_2 in einigen Minuten oder Stunden gelingen kann. Die Frequenz hat häufig einen starken Einfluß auf die Abbaurate [Pet96, Hof96]. Bei CCl_4 wurde mit $c^\circ=0,4\text{mM}$, $V=300\text{ml}$ und $P=30\text{W}$ mit $r=1,6\text{mM/h}$ ein rascher Abbau beobachtet und es scheint eine vollständige Mineralisierung zu erfolgen. Der Abbau von Phenol ist bei gleichen Bedingungen um eine Zehnerpotenz langsamer und es werden hohe Konzentrationen von Hydrochinon und Catechol gebildet. Diese werden offenbar lediglich zu Carbonsäuren weiterabgebaut [Pet96]. Auch beim Abbau von TCE und Hexachlorbutadien gelang mit $c^\circ=0,58\text{mM}$ bzw. $5\mu\text{M}$, 21kHz , $9,8\text{W}$ und $V=40\text{ml}$ anscheinend nur ein unvollständiger Abbau. So betragen TCE- und TOC-Abbau 38% bzw. 10%; zudem wurde entsprechend der Photokatalyse DCA mit einer Ausbeute von 1,2% identifiziert [Rob95]. Beim TNT-Abbau wurden neben CO_2 , NO_3^- und NO_2^- kurz-kettige Aliphaten nachgewiesen. Die Abbaurate konnte durch den Einsatz von Ozon erhöht werden [Höc95].

Durch **Hochspannungsentladung**, d.h. eine gepulste elektrohydraulische Entladung von $20\text{-}100\mu\text{s}$ und $E=5\text{-}25\text{kJ}$ mit Spannungsspitzen im Mega- bis Gigawattbereich zwischen zwei Unterwasserelektroden wird ein Plasmakanal ($V=1\text{-}3\text{ml}$) erzeugt. Dieser erreicht Temperaturen von $20000\text{-}50000\text{K}$ und fungiert damit als schwarzer Strahler mit einem Maximum im VUV-Bereich. Mit Ausnahme des Anteils mit $\lambda>185\text{nm}$ wird die Strahlung aufgrund ihrer geringen Eindringtiefe in Wasser in unmittelbarer Umgebung des Plasmas absorbiert und führt zur Photolyse von Wasser und den Substraten. Der Plasmakanal expandiert gegen die umgebende Flüssigkeit; durch diese Schockwelle mit $p=5\text{-}20\text{kbar}$ werden Kavitationen gebildet, d.h. entsprechend der Sonolyse erfolgt auch ein Abbau mit den dabei gebildeten Radikalen und durch direkte Zersetzung der Substrate. Mit dem Abkühlen des Plasmas kommt es nach $1\text{-}3\text{ms}$ zur Bildung von Dampfblasen und evtl. überkritischem Wasser und damit zu weiteren Abbaumechanismen. Die verbleibende Energie wird durch akustische Strahlung oder viskose Reibung freigesetzt. Durch Plasmaentladung gelingt mit einem Umsatz von $40\text{-}100\%$ in $2\text{-}10\text{ms}$ ein sehr schneller Abbau organischer Substanzen wie 4-CP, TNT oder Dichloranilin. Der Reaktor muß aber sehr stark belastbar sein. Die physikalischen und chemischen Vorgänge bei der Sonolyse und Hochspannungsentladung sind sehr komplex und noch nicht vollständig verstanden, eine befriedigende mathematische Beschreibung ist aber dennoch möglich [Hof96].

Organische Substanzen lassen sich durch starke Oxidationsmittel wie Peroxodisulfat, Dichromat oder Permanganat in heißer, saurer Lösung quantitativ oxidieren, was auch für CSB-Messungen genutzt wird. Bei der **thermischen Naßoxidation** arbeitet man indes zumeist bei erhöhter Temperatur unter Druck, aber mit weniger starken Oxidationsmitteln. Man unterscheidet zwischen Nieder- und Hochdruckoxidation mit $T=50\text{-}250$ bzw. $250\text{-}310^\circ\text{C}$ und $p=3\text{-}60$ bzw. $60\text{-}200\text{bar}$. Das Bayer-Loprox-Verfahren (Low Pressure Wet Oxidation), wird bereits in der Praxis zur Reinigung hochbelasteter Abwässer mit $\text{CSB}^\circ=3\text{-}100\text{g/l}$ vor einer biologischen Endstufe eingesetzt, es kann sogar Klärschlamm zugeführt werden [Hol95]. Die Oxidation erfolgt bei $T=120\text{-}200^\circ\text{C}$, $p=5\text{-}20\text{bar}$, $\text{pH}<2$, mit

Sauerstoff als Oxidationsmittel. Mit einer Verweilzeit von $\tau=1-3\text{h}$ und einem Durchsatz von $4-60\text{m}^3/\text{h}$ lassen sich 60-90% der organischen Substanzen zu CO_2 oxidieren. Eine Kombination von Fe^{2+} und chinonbildenden Substanzen dient als Katalysator. Beides findet sich häufig ohnehin in Abwässern, die Eisenionen müssen aber meist dennoch zugesetzt werden. Durch Oxidation von Hydrochinon mit O_2 bildet sich zudem H_2O_2 , so daß der Abbau vermutlich entsprechend dem Fenton-Reagenz durch $\bullet\text{OH}$ -Radikale erfolgt. Ein Verfahren der Fa. BASF arbeitet mit $T=250-270^\circ\text{C}$, $p=60-80\text{bar}$ und HNO_3 als Oxidationsmittel [Bau95]. Bei verschiedenen hochbelasteter Abwässern konnte bereits mit Verweilzeiten von 3-15min ein Abbau von $>90\%$ erzielt werden. Dabei wird auch Ammonium oxidiert und entweicht wie die reduzierte Salpetersäure größtenteils als N_2 . Durch anorganische Festbettkatalysatoren läßt sich die Abbaurate erhöhen, d.h. die Reaktionstemperatur senken [Man96]. Bei $T=100-240^\circ\text{C}$, $p=2-30\text{bar}$, O_2 und $c^\circ=750\text{mg}/\text{l}$ wurde p-Cumarsäure ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHCHCOOH}$) in Gegenwart von Metalloxiden wie Co , BiO_n oder CuO/ZnO auf Al_2O_3 um eine Größenordnung schneller abgebaut. Bei Polyethylenglycol ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $n=10000$), eine biologisch ebenfalls nur schwer abbaubare Substanz, war dagegen die Rate mit Edelmetallkatalysatoren wie Pt, Pd, Ru oder Rh (0,5Gew.% auf Al_2O_3) am deutlich größten. Neben einem Aufbrechen des Polymers erfolgte ein TOC-Abbau von bis zu 80% in 1h und die Bildung von Ethylenglycol und kurzkettigen Carbonsäuren (bis zu 250ppm). Aus p-Cumarsäure entstanden insbesondere Phenol, p-Hydroxybenzaldehyd und -säure sowie Ameisen- und Oxalsäure ($c=20-70\text{ppm}$). Die Carbonsäuren werden selbst unter schärferen Reaktionsbedingungen kaum weiteroxidiert. Bei dem oxidischen Material gehen Cu-, Zn- und Al-Ionen in Lösung. Bei dem Pd/ Al_2O_3 -Katalysator wurde bei 10 maligem Abbau mit dem selben Katalysator eine gewisse Deaktivierung festgestellt. Dies ist auf eine 30% Verringerung der BET-Oberfläche zurückzuführen. Ganz allgemein tritt möglicherweise ein Zusammensintern und eine Blockierung der aktiven Oberflächenplätze ein.

Bei der thermischen Naßoxidation kann der Reaktor mit $\text{CSB}>7\text{g}/\text{l}$ aufgrund der Reaktionswärme autotherm betrieben werden [Hol95]. Dennoch sind die Kosten für den hohen Druck und zumindest das Aufheizen sehr groß, so daß eine Anwendung nur für hochbelastete biorefraktäre Abwässer sinnvoll ist [Wei95]. Zudem bedingen die Versuchsbedingungen, daß der Reaktor mit einem chemisch besonderen inerten und damit teuren Material ausgekleidet sein muß. Beim Loprox-Verfahrens kann bis 160°C noch Emaille oder PTFE verwendet werden; bei höheren Temperaturen sind nur noch Titan oder seine Legierungen mit Palladium geeignet, wobei auch diese bei hohen Chloridkonzentrationen nur bis 200°C beständig sind. Beim BASF-Verfahren muß der Reaktor je nach Chlorgehalt mit Titan, Tantal oder Zirkon beschichtet sein.

Bei der **überkritischen Abwasserbehandlung (Hydrothermaloxidation)** werden so hohe Temperaturen und Drücke ($T>374^\circ\text{C}$, $p>221\text{bar}$) gewählt, daß sich das Wasser im überkritischen Zustand befindet. Damit gewinnt dieses völlig neue Eigenschaften, so daß es direkt als Reaktionspartner zum Abbau der organischen Schadstoffe dient. Material und Kostenaufwand sind hierfür sehr hoch. Im Labormaßstab konnten z.B. Dinitrotoluol, Diphenylamin und Lindan rasch abgebaut werden [Vir95]. Beim Abbau von Phenol können sich aber Dibenzofuran und -dioxin bilden, d.h. die Toxizität erhöht sich sogar [Mat91].

Die **Verbrennung** von Abwasser als Sondermüll sollte eigentlich nur in Frage kommen, wenn andere Wasserreinigungsmethoden aufgrund zu hoher organischer Belastung als ungeeignet erscheinen, wird aber in der Praxis z.B. zur Entsorgung undefinierter Abwässer genutzt. Da Wasser die Verbrennung behindert, ist ein hoher Energieaufwand und u.U. der Zusatz brennbarer Stoffe erforderlich. Erst bei einem Anteil der organischen Bestandteile von >50%, d.h. wenn keine wäßrige sondern eine organische Lösung vorliegt, läuft die Verbrennung exotherm ab und ist damit die Methode der Wahl.

Es läßt sich feststellen, daß als Ergänzung zur biologischen Wasserreinigung physikalische oder chemische Verfahren notwendig sind, um auch organische Toxine aus Wässern entfernen zu können; spezielle biologische Verfahren sind meist zu selektiv. Von den physikalischen Verfahren ist abgesehen vom Strippen für LCKW nur die Adsorption geeignet, dabei werden die Schadstoffe aber lediglich verlagert. Bei den chemischen Verfahren erfolgt dagegen ein Abbau. Es können sich aber organische Abbauprodukte bilden, so daß u.U. eine vollständige Mineralisierung nicht gelingt. Das ist insbesondere bei den reduktiven Verfahren der Fall. Bei diesen erfolgt zudem meist nur eine unvollständige Dehalogenierung der HKW und es bilden sich Dimere, so daß die Toxizität sogar ansteigen kann. Andererseits lassen sich so bestimmte Substanzen abbauen, die rein oxidativ kaum angegriffen werden. Von den oxidativen Verfahren ist der Abbau bei der Ozonung und Sonolyse offenbar besonders unvollständig. Die Ozonung ist aufgrund der vergleichsweise geringen Betriebskosten in bestimmten Fällen als Vorstufe zur biologischen Reinigung ausreichend. Durch Photolyse gelingt ein zufriedenstellender Abbau zumeist nur mit kurzwelligem Licht (<200nm); wie bei der γ -Radiolyse und Elektronenstrahlen ist die Effizienz aufgrund der geringen Eindringtiefe aber nur gering. Eine katalytische Oxidation gelingt für organische Schadstoffe ohne Anregung nicht. Beim elektrochemischen Abbau ist die Abbaurate zumeist diffusionskontrolliert und somit die Effizienz ebenfalls nur gering. Die thermische Naßoxidation, überkritische Oxidation, Verbrennung und Hochspannungsentladung sind aufgrund der hohen Prozeßkosten nur zur Reinigung hochbelasteter Abwässer geeignet, deren Schadstoffgehalt für eine wirtschaftliche Anwendung der Photokatalyse zu hoch ist. Durch Adsorption oder chemische Oxidation mit \bullet OH-Radikalen lassen sich verschiedenartige Schadstoffe relativ unspezifisch entfernen, d.h. der Vorteil einer breiten Anwendbarkeit ist gegeben. Bei beiden Methoden gibt es aber Substanzen, die sich nur schlecht adsorbieren bzw. abbauen lassen, so daß diese Verfahren für bestimmte Fälle nicht geeignet sind. Für eine praktische Anwendung erscheinen die Kombinationen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV oder die Photo-Fenton Methode am geeignetsten zur Erzeugung von \bullet OH-Radikalen. Dabei sind mit letzterer wie bei der Photokatalyse Reduktionen (bei γ -Radiolyse ebenfalls) und auch ein solarer Betrieb möglich. Bei diesen Verfahren ist allerdings die Zugabe der Oxidationsmittel in hoher Konzentrationen notwendig. Zudem scheint insbesondere die Bildung von Haloformen und halogenierten kurzkettigen Carbonsäuren ein Problem darzustellen, dem aber häufig keine Beachtung geschenkt wird, zumal dazu noch grundsätzliche Untersuchungen fehlen. Dennoch sind diese Verfahren sowie die Aktiv-Kohle-Adsorption als die Konkurrenzverfahren für die Photokatalyse anzusehen. Deren Vor- und Nachteile gegenüber der Photokatalyse werden in Kapitel 4.4.4 diskutiert.

1.5 Auswahl der Modellschubstanzen: Eigenschaften, Verwendung, Umweltrelevanz

Die aussagekräftigste Methode, um die photokatalytische Aktivität verschiedener Katalysatoren zu vergleichen und den Einfluß der Versuchsparameter festzustellen, ist die Effizienz von Abbauprozessen zu vergleichen. Bevor man mit einem kommerziellen Einsatz, d.h. der Reinigung größerer Mengen realer Wässer beginnt, ist es sinnvoll, zunächst den Abbau von Modellschadstoffen im Labormaßstab zu untersuchen. Damit lassen sich bei relativ geringem Aufwand rasch wichtige Erkenntnisse über die ablaufenden Prozesse gewinnen und Reaktionsmechanismen verstehen, was von großem Nutzen bei einer realen Anwendung ist. Durch systematische Untersuchungen gelingt es, die Katalysatoraktivität und den Einfluß der Reaktionsbedingungen festzustellen und zu optimieren.

Der Einfluß zumindest einiger Versuchsparameter ist stark von der Art der Modellschubstanz abhängig. Entsprechend ist es auch denkbar, daß nicht mit einem einzigen Katalysator generell die höchsten Effizienzen erzielt werden. Vielmehr ist es nicht unwahrscheinlich, daß ein bestimmter Katalysator für eine Substanz oder Substanzklasse eine hohe spezifische Aktivität besitzt, für den Abbau anderer Moleküle hingegen andere Materialien besser geeignet sind. Somit galt es zunächst mehrere geeignete und repräsentative Modellschubstanzen für die Abbauprobuche auszuwählen. Für eine solche Auswahl sind folgende Aspekte wichtig:

- hohe Toxizität, d.h. geringe biologische Abbaubarkeit
- praktische Relevanz
- Löslichkeit in Wasser
- Dampfdruck, Flüchtigkeit
- Lichtabsorptionsvermögen
- Art und Konzentrationen der beim Abbau gebildeten Intermediate
- schlechte Abbaubarkeit durch andere chemische (naßoxidative) Verfahren
- schlechte Adsorbierbarkeit (an Aktivkohle)

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften einer Substanz sind dabei wichtige Gesichtspunkte für die praktische Relevanz, aber auch für die Durchführung der Abbauprobuche. Eine schlechte Löslichkeit und ein hoher Dampfdruck eines Stoffes bedingen, daß dessen Konzentration in realen Wässern nicht sonderlich hoch sein kann; diese Eigenschaften haben aber auch zur Folge, daß der Einfluß der Substrat-Konzentration nur in einem kleinen Konzentrationsbereich untersucht werden kann bzw. daß eine Verringerung der Edukt-Konzentration durch Verdampfen ein Problem darstellen kann. Substanzen mit einer schwachen Lichtabsorption bei $\lambda > 250\text{nm}$ sind durch gewöhnliche, photolytisch induzierte Naßoxidation nur schwer abbaubar und somit für die Photokatalyse besonders interessant. Andererseits kann es beim photokatalytischen Abbau stark absorbierender Stoffe zu einer Überlagerung der Photokatalyse durch homogene Photoreaktionen kommen. Die Adsorption der Schadstoffe auf der Katalysatoroberfläche stellt bei heterogen katalytischen Verfahren und damit auch bei der heterogenen Photokatalyse eine Voraussetzung für den Abbau der Schadstoffe dar. Entsprechend der adsorptiven Wasserreinigung erscheint daher eine starke Adsorption günstig, andererseits ist bei der Photokatalyse aber auch eine schwache Adsorption ausreichend.

Die wichtigste Stoffklasse biorefraktärer Substanzen stellen die halogenierten Kohlen-

wasserstoffe (HKW) dar, wobei es sich gewöhnlich um chlorierte Derivate (CKW) handelt. So sind Pestizide und Lösungsmittel zumeist CKW. Eine andere Gruppe toxikologisch relevanter Substanzen sind die Nitroaromaten welche als Rüstungsaltslasten recht häufig in Böden gefunden werden und deren photokatalytischer Abbau daher ebenfalls von Interesse ist [Dil95+96]. Die besonders toxischen phosphororganischen Verbindungen sind hingegen in der Praxis nur selten zu finden. In dieser Arbeit sollten ausschließlich CKW untersucht werden. Diese lassen sich einerseits in aliphatische und aromatische Substanzen, andererseits in Substanzen mit und ohne funktionelle Gruppe einteilen. In Tab.1.5-1 sind einige chemisch-physikalischen Eigenschaften verschiedener organischer Substanzen aufgelistet, welche aufgrund ihrer Toxizität als Modellsubstanzen von Interesse sind. Bei den pK_S -Werten wurden teilweise zwei Werte gefunden, die insbesondere für TCP stark voneinander abweichen. Da über die Substituentenstellung keine Angabe gemacht wurde, ist anzunehmen, daß den beiden wichtigsten der sechs Isomere, 2,4,6-TCP und 2,4,5-TCP, jeweils einer dieser beiden Werte zuzuordnen ist.

Substanz	Kürzel	M [g/mol]	Löslichkeit in Wasser	pK_S	T_S [°C]	p_V (25°C) [kPa]
Chloroform	-	119,38	10g/l / 83,4mM	-	61	26,3
Tetrachlorkohlenstoff	-	153,92	1,2g/l / 7,8mM	-	77	15,2
1,1,1-Trichlorethan	1-TCEa	133,40	4,4g/l / 33,0mM	-	74	16,5
Trichlorethen	TCE	131,39	1,2g/l / 9,1mM	-	87	9,8
Perchlorethen	PCE	165,83	0,15g/l / 0,90mM	-	121	2,5
Monochloressigsäure	MCA	94,50	>94,5g/l / >1M	2,85	198	<0,1
Dichloressigsäure	DCA	128,94	>129g/l / >1M	1,48	194	<0,1
Trichloressigsäure	TCA	163,39	>164g/l / >1M	0,70	188	<0,1
Benzol	-	78,11	1,77g/l / 22,2mM	-	80	12,7
Chlorbenzol	-	112,56	0,49g/l / 4,4mM	-	132	1,6
Phenol	-	94,11	87 g/l / 924mM	9,89 / 9,99	182	0,1
4-Chlorphenol	4-CP	128,56	27 g/l / 210mM	9,18 / 9,41	220	<0,1
Trichlorphenol	TCP	197,45	0,9 g/l / 4,6mM	6,00 / 7,42	246	<0,1
Pentachlorphenol	PCP	266,34	0,014 g/l / 0,05mM	4,7	-	<0,1
Atrazin	-	215,69	0,03g/l / 0,14mM	-	-	<0,1

Tab.1.5-1: Chemisch-physikalische Eigenschaften verschiedener CKW [Lid93, Röm79]

Wie sich erkennen läßt, sind chlorierte Alkane, Alkene und Benzolderivate aber auch mehrfach chlorierte Phenole und Atrazin aufgrund ihrer geringen Polarität in Wasser nur in geringer Konzentration löslich. Diese sind daher als Modellsubstanzen wenig geeignet, es sei denn für Untersuchungen im Spurenbereich. Benzol und insbesondere die kurzkettigen unpolaren Aliphaten sind zudem aufgrund des hohen Dampfdruckes p_V und der geringen Siedetemperatur T_S leicht flüchtig, so daß bei den Experimenten ein Verdampfen sorgfältig ausgeschlossen werden muß. Bei jenen Schadstoffen ist daher ein für die Oxidation günstiger kontinuierlicher Sauerstoffstrom nicht möglich, dieses führt

zum Strippen. Besser geeignet sind diesbezüglich Carbonsäuren, welche sehr gut in Wasser löslich und kaum flüchtig sind. Chlorierte Carbonsäuren haben zwar a priori keine große Bedeutung, treten aber als relativ unspezifische und stabile Intermediate beim Abbau verschiedener CKW auf, besonders häufig findet man die chlorierten Essigsäuren MCA, TCA und DCA [Gla93, Mao91, Son95]. Letztere wurde als Modellsubstanz für die Gruppe der Aliphaten und zugleich der Carbonylderivate ausgewählt.

Für die in Wasser deprotonierbaren Substanzen ist auch der pK_s -Wert ein wichtiges Charakteristikum. Zum einen ist die ionische Form deutlich besser löslich als das entsprechende Molekül, zum anderen unterscheiden sich die Absorptionsspektren häufig stark. So läßt sich z.B. 2,4,6-Trichlorphenolat auch mit $\lambda > 320\text{nm}$ noch recht gut photolytisch anregen und damit abbauen, so daß 2,4,6-TCP nur für Untersuchungen bei $\text{pH} < 5$ geeignet ist (s. Kapitel 3.1.1). Außerdem sind bereits die beim Abbau von TCP zu erwartenden primären Intermediate, die Dihydroxydichlorphenole und das entsprechende p-Chinon kommerziell nicht erhältlich. Somit müssen die TCP-Intermediate entweder für einen Vergleich der HPLC-Peaks synthetisiert oder durch GC-MS identifiziert werden; beides ist recht aufwendig. 4-Chlorphenol ist diesbezüglich deutlich günstiger; bei $\lambda > 320\text{nm}$ absorbiert auch das Anion nur in geringem Maße Licht, die Löslichkeit ist um einen Faktor 30 größer als die von TCP und zumindest bei den primären Intermediaten handelt es sich um gängige Substanzen (vgl. Kapitel 3.1.3 und 3.1.4). Daher wurde 4-CP als aromatische Modellsubstanz ausgewählt. Aufgrund seiner besseren Löslichkeit, geringeren Flüchtigkeit und größeren praktischen Relevanz wurde es den Isomeren 2-CP und 3-CP vorgezogen. In Abb.1.5-1 sind die Strukturformeln der Modellsubstanzen dargestellt.

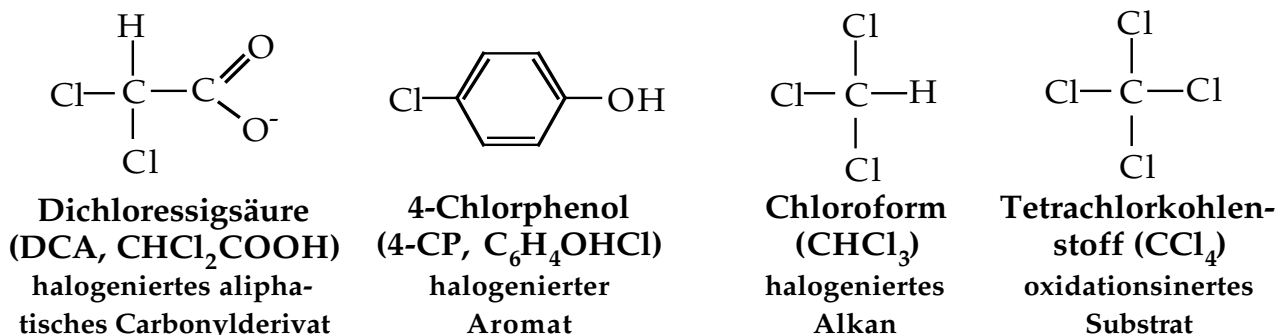


Abb.1.5-1: Strukturformeln der Modellsubstanzen

Chloroform wurde als Ergänzung zu DCA und 4-CP trotz seiner leichten Flüchtigkeit als dritte Modellsubstanz gewählt, da die kurzkettigen unpolaren aliphatischen CKW aufgrund ihrer geringen Adsorption an Aktivkohle eine besonders wichtige Zielgruppe darstellen (s. Abb.1.4-1). Die schlechte Adsorption ist bei Chloroform besonders ausgeprägt, zudem ist es im Vergleich zu anderen chlorierten Alkanen und Alkenen noch relativ gut wasserlöslich. Wie andere Aliphaten besitzt Chloroform erst für $\lambda < 250$ ein relevantes Lichtabsorptionsvermögen und ist durch homogene Na_2O_2 -Oxidation nur schwer abbaubar. Es wird sogar vielmehr bei der Wasseraufarbeitung mit Chlor oder Ozon gebildet, obwohl gerade dessen Konzentration im Trinkwasser "soweit als irgendetmöglich verringert werden muß" [Zit94]. Chloroform ist eine farblose unbrennbare Flüssigkeit, welche in vielen organischen Lösungsmitteln anders als in Wasser gut löslich ist. Es wurde früher

als Narkotikum eingesetzt und ist auch heute noch als Lösungsmittel von Bedeutung. Außerdem ist Chloroform eine relativ wichtige Grundchemikalie, die bislang z.B. zur Herstellung von FCKW genutzt wurde. Zusammen mit Mono-, Di-, und Tetrachlormethan betrug die geschätzte Weltproduktion 1986 6,65Mio.t; in Deutschland wurden 1989 0,446Mio.t chlorierte Methane produziert. Inzwischen gilt Chloroform aber als potentielles Carcinogen, welches wie andere CKW leberschädigend wirkt. Der festgelegte MAK-Wert ist mit $50\text{mg}/\text{m}^3$ noch geringer als der von Tetrachlorkohlenstoff mit $65\text{mg}/\text{m}^3$ [Röm79, Koc89, Mee93, Zit94]. Mit letzterem wurden ebenfalls zwei Abbauexperimente durchgeführt, da dieses rein oxidativ, d.h. durch gewöhnliche NaO -Oxidation nicht abbaubar ist und somit einen interessanten Sonderfall darstellt [Hil96b, Cho95].

Dichloressigsäure (DCA) ist eine cancerogene und biologisch nur schwer abbaubare Substanz, welche sich beim biologischen und chemisch-oxidativen Abbau von CKW, insbesondere Tri- und Perchloroethylen sowie verschiedenen chlorierten Ethanen bildet und gegenüber einem weiteren Abbau relativ inert ist [Gla93, Mao91, Son95]. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit und hohen Polarität, verbunden mit einem sehr geringen Dampfdruck ist das Entfernen von DCA aus der wässrigen Phase durch physikalische Methoden nur schwer möglich. Wie bereits erläutert sind genau diese Eigenschaften vorteilhaft für eine Modellsubstanz. Durch eine stärker hydrophile Oberfläche oder die Verwendung eines polareren Adsorbens läßt sich eine Verbesserung gegenüber der gewöhnlichen Aktivkohle-Adsorption erreichen, aufgrund der hohen Wasseraffinität von DCA aber nur in begrenztem Maße. Auch DCA kann nur Licht mit $\lambda < 250\text{nm}$ absorbieren und ist durch homogene NaO -Oxidation nur schwer abbaubar. Beim photokatalytischen Abbau von DCA und Chloroform werden die thermodynamisch stabilen Endprodukte CO_2 und HCl nahezu unmittelbar gebildet (vgl. Gl.3.1-1 bis 3.1-4), langlebige Zwischenprodukte entstehen allenfalls in Spuren. Dies vereinfacht die Auswertung und Deutung der Experimente erheblich und ist Voraussetzung für die Anwendbarkeit der pH-Stat-Analytik.

Chlorbenzole und -phenole besitzen mit einer geschätzten Weltjahresproduktion von zusammen 1,1Mio.t (1986) ebenfalls eine große Bedeutung als industrielle Grundchemikalien [Koc89]. Sie werden aber auch selbst z.B. zur Textil- und Lederkonservierung sowie, aufgrund ihrer toxischen Wirkung auf Mikroorganismen, Pflanzen und Lebewesen, als Holzschutzmittel und Pestizide eingesetzt (PCP, 2,4,6-TCP). 2,4,5-TCP dient als Ausgangsverbindung für das Pestizid 2,4,5-T und ist aufgrund seines Substitutionsmusters mit Spuren des hochtoxischen Dioxins TCDD verunreinigt. Diese Substanzen fanden durch das Seveso-Unglück sowie den Einsatz von 2,4,5-T als Entlaubungsmittel im Vietnamkrieg weltweite Beachtung. Die Monochlorphenole dienen als Desinfektionsmittel, sowie als Vorprodukte bei der Arznei-, Pestizid- und Farbstoffherstellung. Chlorphenole bilden sich beim mikrobiellen oder chemischen Abbau von Chlorbenzolen als stabile, bioresistente Produkte. Aufgrund deren erheblich besserer Wasserlöslichkeit ist durch ihre Bildung sogar ein Anstieg des Gefährdungspotentials für einen Übergang der Toxine aus einem belasteten Boden in das Grundwasser möglich. Die mikrobiologische Halbwertszeit (natürliche Hydrolyse) von 4-CP beträgt 490d bei 9°C bzw. 20d bei 21°C [Pel85]. Wie andere Aromaten lassen sich Chlorphenole recht gut an Aktivkohle adsorbieren und auch für $\lambda > 250\text{nm}$ ist die Lichtabsorption hoch. Dies ist ein Grund für ihre relativ gute Abbaubarkeit durch homogene NaO -Oxidation. Dabei ist aber die Gefahr der

Bildung stabiler Intermediate gegeben, insbesondere toxische Spezies gilt es durch eine geeignete Analytik auszuschließen [Röm79, Oud92, AlS91, Sta96, Ire93].

Im Anschluß an die Abbauprobieren mit Modellschadstoffen wurden Untersuchungen zur Reinigung von mit Tri- und Perchlorethylen bzw. Atrazin (s. Abb.1.5-2) belasteten Grundwässern durchgeführt. Diese "Modellsubstanzen" kommen vergleichsweise häufig in Grundwässern vor und besitzen daher eine besonders hohe praktische Relevanz.

Trichlorethylen (Trichlorethen, TCE) und Perchlorethylen (Tetrachlorethen, PCE), häufig auch als Tri bzw. Per abgekürzt, sind farblose, nicht brennbare, leichtflüchtige Flüssigkeiten, welche wenig löslich in Wasser aber gut mischbar mit anderen organischen Lösungsmitteln sind (s. Tab.1.5-1). Aufgrund der genannten Eigenschaften, insbesondere aber wegen ihrer hervorragenden fettlösenden Wirkung, sind sie sehr gute Lösungs- und Reinigungsmittel und wurden in dieser Funktion lange Zeit eingesetzt, insbesondere als Entfettungsmittel in der Metall-, Auto- und Glasindustrie, zur chemischen Reinigung von Textilien und als Extraktionsmittel für natürliche Fette und Öle. Neben Dichlormethan (Methylenchlorid, DCM) und 1,1,1-Trichlorethan (Methylchloroform, 1-TCEa) sind TCE und PCE die am häufigsten verwendeten CKW-Lösemittel [Röm79, Lid93, BGC85, VDI95]. TCE und PCE stehen wie andere HKW im dringenden Verdacht lebertoxisch und carcinogen zu sein, so daß MAK-Werte von 270 bzw. 345mg/m³ festgelegt wurden. Seit 1996 ist TCE sogar als eindeutig krebsauslösend eingestuft und darf nur noch in geschlossenen Systemen verwendet werden [HAZ97]. TCE und PCE treten in Böden und Wässern trotz ihrer leichten Flüchtigkeit häufig in Konzentrationen auf, welche die zulässige Höchstkonzentration für die Wasserversorgung übersteigen. Obwohl der größte Teil dieser Lösungsmittel in die Atmosphäre entweicht, ist z.B. in Nordamerika TCE der am häufigsten in Grundwässern gefundene organische Schadstoff [Rob95]. Auch in Deutschland werden trotz strenger Emissionsgrenzwerte im Laufe des Gebrauchs mehr als die Hälfte aller eingesetzten CKW-Lösungsmittel in die Luft emittiert; dennoch treten CKW wie TCE und PCE häufig als Grundwasserbelastung auf [VDI95, Häf89, Wor86].

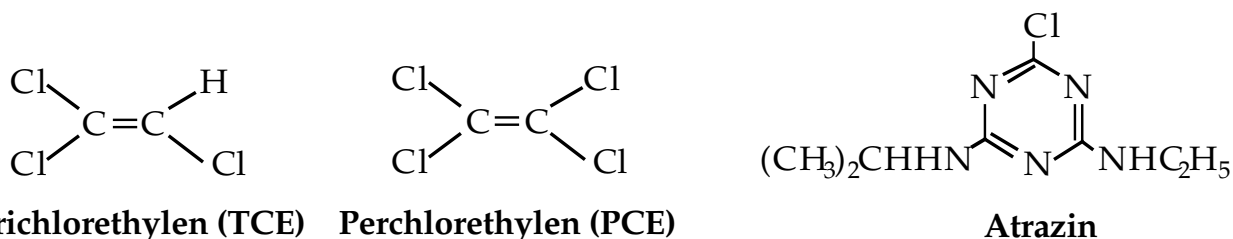


Abb.1.5-2: Strukturformeln der in den Grundwässern enthaltenen Toxine

Schädlingsbekämpfung- oder Pflanzenschutzmittel, allgemein als Pestizide bezeichnet, werden nach ihrem Verwendungszweck eingeteilt; die wichtigsten Gruppen sind die Herbizide (gegen Unkräuter), Insektizide (gegen Insekten) und Fungizide (gegen Pilze). Das Herbizid Atrazin, für das noch weitere Handelsnamen wie Gesaprim existieren, gehört bezüglich seiner molekularen Struktur zur Gruppe der 1,3,5- oder s-Triazine, bei denen der aromatische Ring alternierend aus je drei Kohlenstoff- und Stickstoffatomen aufgebaut ist. Nach der IUPAC-Nomenklatur wird es als 2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropyl-amino-1,3,5-triazin bezeichnet, auch die Benennung 6-Chlor-N-ethyl-N'-(1-methyl-ethyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin ist aber möglich. Neben Atrazin ist insbesondere Simazin,

welches lediglich eine Ethyl- anstelle der Isopropylgruppe trägt, von Bedeutung. Dennoch unterscheiden sich die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Atrazin und Simazin z.T. recht deutlich. Die Schmelzpunkte betragen 176°C und 226°C, Siedepunkte sind aufgrund der Nichtdestillierbarkeit nicht erhältlich. Während die sehr geringe Flüchtigkeit der beiden Feststoffe im Gegensatz zu TCE und PCE steht, übertreffen sie diese noch bezüglich der "Unlöslichkeit" in Wasser. Wie durch eigene Messungen bestätigt wurde (s. Kapitel 3.1.5), beträgt die Löslichkeit von Atrazin bei T=25°C 33mg/l - ein ebenfalls in der Literatur gefundener Wert von 70mg/l ist unrichtig - jene von Simazin sogar nur 6mg/l. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit beider Substanzen zu [Ulm76, Per95, Rie95a, Röm79]. Auch in den meisten organischen Lösungsmitteln sind die Löslichkeiten von Atrazin und insbesondere Simazin gering, z.B. 36 bzw. 3mg/l in n-Pentan. Chloroform, Aceton und Ethylacetat sind hingegen geeignete Lösungsmittel. In diesen lassen sich bei T=20-27°C bis zu 0,9, 1,5 bzw. 1,2g/l Simazin lösen, die Löslichkeit von Atrazin in Chloroform beträgt sogar 52g/l [Per95]. Dies ist insbesondere für die Probenaufarbeitung, z.B. für eine gaschromatographische Analyse, von Bedeutung.

Triazin-Herbizide haben eine starke, selektiv abtötende Wirkung auf gewisse Pflanzen (Unkräuter), indem sie deren Photosynthese und andere fermentative Prozesse stören [Per95, Ulm76]. Daher wurden Atrazin und Simazin gegen Unkräuter in Pflanzenkulturen sowie als Totalherbizide auf Wegen und Plätzen eingesetzt. Aufgrund ihrer toxischen Wirkung auch für Lebewesen ist die Verwendung in Deutschland und anderen (Industrie-)Staaten seit 1991 nicht mehr gestattet. Generell geht man heutzutage mehr und mehr dazu über, besonders toxische Pestizide durch weniger toxische zu ersetzen, nach Möglichkeit aber ganz auf deren Einsatz zu verzichten [HAZ95a+c]. Die akute orale Toxizität (LD₅₀) von Atrazin beträgt z.B. für Ratten und Fische 2000 bzw. 12,6mg/l und ist damit im Vergleich zu anderen Pestiziden etwa durchschnittlich. Deutlich toxischer sind z.B. die Insektizide DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan; 113 und 0,007mg/l) und Lindan (γ-Hexachlorcyclohexan; 106 und 0,018mg/l), welche bereits seit 1977 bzw. 1980 in Deutschland nicht mehr eingesetzt werden dürfen. Ein weiteres wesentliches Kriterium für die schädigende Wirkung eines Stoffes ist dessen Stabilität. Atrazin weist eine biologische Halbwertszeit von 28-78 Wochen auf, d.h. es findet sich noch fünf bis zehn Jahre nach seinem Einsatz im Grundwasser wieder. Dabei ist aber auch die Stabilität und Toxizität der Abbauprodukte wie Desethylatrazin (DEA) zu beachten. Die Halbwertszeiten von DDT und Lindan betragen sogar 546 bzw. 728 Wochen (d.h. mehr als 10 Jahre); insbesondere bei DDT ist die Gefahr einer Anreicherung in der Umwelt, speziell im tierischen oder menschlichen Körper sehr groß [Web77, HAZ96a, Per95, Röm79]. Trotz seiner geringen Wasserlöslichkeit wird Atrazin aufgrund seiner ebenfalls geringen Sorption an Böden häufig in Grund- und Oberflächenwässern gefunden [Sch94b, Rau94, Moo93]. Die Anwesenheit bereits geringer Mengen anderer organischer Substanzen kann die Sorption des Atrazins aber deutlich verstärken [Lai94, And92]. Häufig wird ein Teil des Atrazins bereits beim Einsatz in der Landwirtschaft desalkyliert, insbesondere zu DEA, während im Boden eine sehr langsame Umsetzung zu HA erfolgen kann [Ada95]. Daher liegt DEA in Atrazin-haltigen Grundwässern meist ebenfalls vor, häufig in etwa gleicher oder sogar höherer Konzentration als das Atrazin selbst [Zit94, Aus95, Gah94, Gre93, Pet91]. Dies ist auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Grundwässern der Fall (s. Tab.3.1-7).

2. Experimenteller Teil

2.1 Chemikalien

Die Eigenschaften der verwendeten Photokatalysatoren, Modellsubstanzen und realen Wässer sind in Kapitel 1.3, 3.2, 1.5 und 3.1 beschrieben. Als Modellsubstanzen sowie Hilfs- und Lösungsmittel wurden soweit nicht anders angegeben Chemikalien der Fa. Merck "zur Analyse", d.h. zumeist $c > 99,8\%$, verwendet. Die Lösungsmittel für die chromatographischen Verfahren besaßen eine noch höhere Reinheit. Für die HPLC wurde Methanol und Acetonitril "für die Chromatographie" eingesetzt. Bei der besonders empfindlichen GC/ECD-Analyse wurde n-Hexan "Ökanal" verwendet, welches speziell für diesen Zweck geeignet ist. Bei diesem traten die mit dem Reinheitsgrad "pro Analyti" gefundenen störenden Peaks praktisch nicht mehr auf. Atrazin und seine Derivate wurden von der Fa. Riedel-de-Haën bezogen und besaßen den Reinheitsgrad "Pestanal" ($>99\%$).

Wäßrige Lösungen und Suspensionen wurden mit zweifach deionisiertem Wasser aus einer Milli-Q/RO-Wasserreinigungsanlage der Fa. Millipore angesetzt; der spezifische Widerstand des Wassers betrug $>14\text{M}\Omega\text{ cm}$. Lediglich bei den Abbauversuchen mit Deponiesickerwasser wurde einfach deionisiertes Wasser verwendet. Für die Kalibrierung der pH-Elektroden sowie Titrationsen mit den Dosimaten wurden Titrisol-Pufferlösungen bzw. 0,1 oder 1N NaOH- sowie HNO_3 -Titrisol-Standardlösungen der Fa. Merck eingesetzt. Für andere Zwecke wurden konzentrierte Säurestammlösungen verdünnt, ebenso Wasserstoffperoxid. Stickstoff und Sauerstoff wurden von der Fa. Messer-Griesheim bezogen, der Reinheitsgrad dieser Gase betrug 5.0 bzw. 4.5. Aberchrome 540 wurde von der Aberchromics Ltd., University of Wales, College of Cardiff erworben.

2.2 Batch-Abbauexperimente: Versuchsaufbau, Durchführung, Auswertung

Abb.2.2-1 zeigt den Versuchsaufbau für die Batch-Experimente, welcher im wesentlichen aus der Lichtquelle, dem Reaktor und dem pH-Stat-System besteht. Letzteres dient neben dem Konstanthalten des pH-Wertes auch zur analytischen Verfolgung des Abbaus und wird daher separat in Kapitel 2.3.2 erläutert. Kernstück der Apparatur ist der doppelwandige, thermostatisierbare Batch-Reaktor, welcher mit einer Suspension aus TiO_2 und dem (Modell-)Wasser befüllt wird, ein Magnetrührer sorgt für eine gute Durchmischung. Der in Abb.2.2-1 eingezeichnete, für die DCA- und Atrazin-Abbauexperimente genutzte 50-ml-Reaktor besteht ganz aus Quarzglas, da dieses auch UVC-Licht kaum absorbiert. Er besitzt ein ebenes Fenster mit einem Durchmesser $d \approx 3\text{cm}$, auf das der Lichtstrahl fokussiert wird und neben den beiden Öffnungen des äußeren Volumens, an denen die Thermostatschläuche befestigt werden, drei weitere Schraubverschlüsse an der Oberseite. In die von der Lichtquelle abgewandte Öffnung wird die pH-Elektrode eingeführt; durch die beiden anderen kann mittels eines dünnen Schlauches die Begasung mit Sauerstoff oder ggf. Stickstoff bzw. die Zugabe weiterer Chemikalien erfolgen.

Für die Chloroform- und 4-CP-Abbauversuche sowie einige Experimente mit DCA wurde anstelle des 50ml- der in Abb.2.2-2 dargestellte 150ml-Reaktor eingesetzt. Bei diesem ist zum einen das Einführen weiterer Elektroden außerhalb des Bestrahlungsfeldes, d.h. die Messung von Chlorid oder Sauerstoff, möglich, zum anderen ist dessen Volumen hinreichend groß, um das für TOC-Messungen benötigte Probenvolumen von jeweils 3ml vernachlässigen zu können. Der 150ml-Reaktor besteht aus einem zylindrischen, doppel-

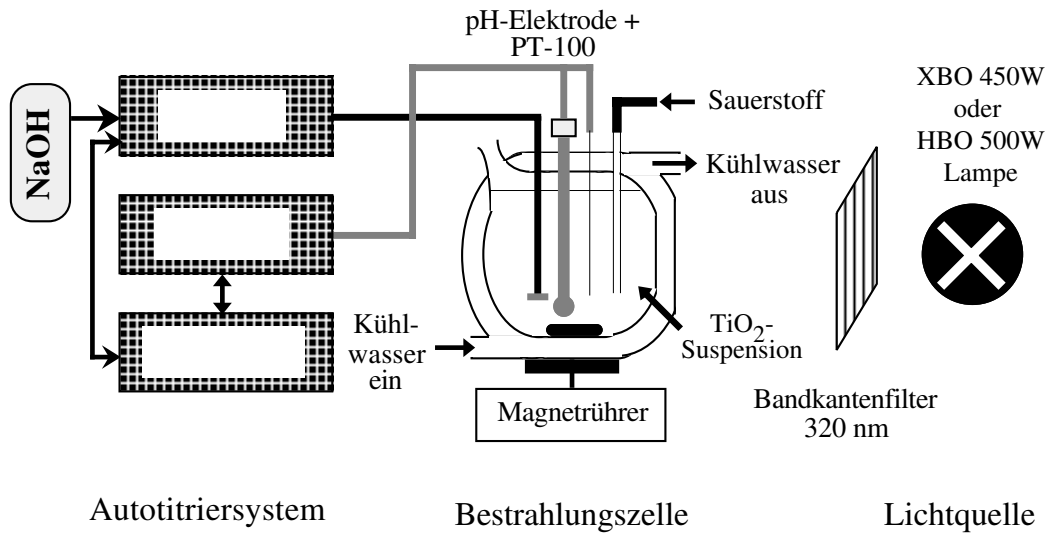


Abb.2.2-1: Schema des Versuchsaufbaus für die Batch-Experimente

wandigen Hauptkörper aus Duranglas, in den ein ebenes Quarzglasfenster eingesetzt ist und einem Seitenarm. Der Hauptkörper wird durch einen Schliffdeckel mit zwei aufgesetzten Schraubkappen verschlossen, durch die der Reaktor befüllt und begast werden kann; in die seitliche Öffnung wird die pH-Elektrode eingeführt. Der Seitenarm besitzt drei weitere, mit Schraubkappen verschließbaren Öffnungen für bestrahlungsempfindliche Meßelektroden wie eine Chlorid- und Referenz- oder eine Sauerstoffelektrode. Ein simultanes Messen dieser beiden Konzentrationen war aber aus Platzgründen nicht möglich. Zur Durchmischung der Suspension dient ein teflonbeschichteter Magnetrührkern, der spezielle Seitenbohrungen besitzt, durch die die Suspension unter Ausnutzung von

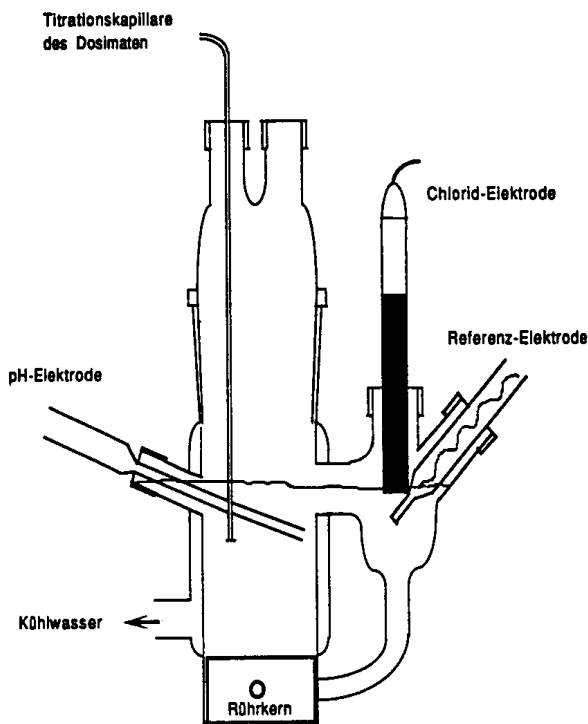


Abb.2.2-2: Aufbau des 150ml-Batch-Reaktors

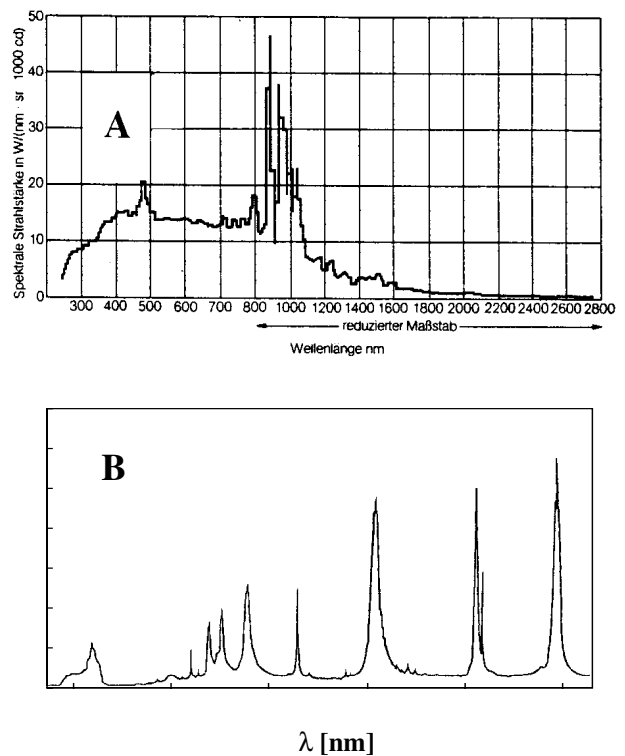


Abb.2.2-3: Emissionsspektren der Lampen [Osr94]

A: XBO 450W; B: HBO 500W

Schwer- und Zentrifugalkräften auch in den Seitenarm gedrückt wird. Wie beim 50ml-Reaktor erfolgt eine Thermostatisierung durch das äußere Volumen und die Bestrahlung durch das Quarzglasfenster. Dieses besitzt die gleiche Größe, d.h. das bestrahlte Volumen ist bei den beiden Reaktoren nahezu identisch, da auch der Reaktordurchmesser, d.h. die optische Weglänge, mit $d \approx 4,6\text{cm}$ bei den beiden Zellen etwa gleich ist.

Die Bestrahlung erfolgte beim DCA- und Chloroform-Abbau zumeist mit einer in einem Lampengehäuse LAX 1540 untergebrachten und mit einer Lampenversorgung SVX 1450 (beides Fa. Müller) betriebenen Xenon-Kurzbogenlampe Osram XBO 450W. Wie Abb.2.2-3A zeigt, besitzt diese wie andere XBO-Lampen im UV- und Vis-Bereich eine kontinuierliche spektrale Strahlungsverteilung, welche der von Tageslicht sehr ähnlich ist [Osr94]; daher ist eine besonders gute Übertragbarkeit der Ergebnisse auf solare Abbauversuche gegeben. Für den 4-CP-Abbau wurde meist eine Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe Osram HBO 500W in einem Lampengehäuse LAX 1540 mit einer Lampenversorgung SH2 der Fa. Müller verwendet. Diese Lampe weist aufgrund der Hg-Dotierung einige ausgeprägte Linien im UV-Bereich auf (s. Abb.2.2-3B) und hat daher in diesem für die TiO_2 -Photokatalyse nutzbaren Wellenlängenbereich eine ca. einen Faktor 4 höhere Intensität als eine gewöhnliche Xenon-Lampe mit etwa gleicher geleisteter Betriebsdauer. Somit wurde 4-CP im 150ml-Reaktor trotz der gewöhnlich geringen Abbaurate und kleineren volumenbezogenen Lichtintensität relativ schnell umgesetzt und dadurch eine für die Analytik hinreichend große Konzentrationsänderung erzielt. Eine besonders intensitätsstarke Linie von Hg-dotierten Lampen ist jene bei 365nm. Diese wurde in Kombination mit einem 365FS10-50 Bandpaß-Filter für die Experimente mit monochromatischer Bestrahlung ($\lambda = 365\text{nm} \pm 4\text{nm}$) genutzt. Bevor das Licht auf das Quarzglasfenster des Reaktors trifft, wird die IR-Strahlung durch einen Wasserfilter und die kurzwellige UV-Strahlung mit $\lambda < 320\text{nm}$ mittels eines Bandkantenfilters (WG320 der Fa. Schott) herausgefiltert. Ersteres beugt einer Erwärmung der Lösung vor, letzteres ist notwendig, um direkte Photoreaktionen auszuschließen, welche sich gewöhnlich nicht vom photokatalytischen Abbau unterscheiden lassen. Bei den Experimenten zur Untersuchung der Lichtintensität wurde diese jeweils außerdem durch einen reflektierenden Graufilter der Fa. Schott (OD0.3 bis OD3, d.h. $I/I^0 = 1/2$ bis $1/1000$) abgeschwächt.

Die Versuchsdurchführung begann mit dem Einschalten der Luftkühlung der Lampe, der Wasserkühlung des Wasserfilters und schließlich der Lampe selbst. Diese erreicht ihre Betriebstemperatur und damit eine konstante Lichtintensität nach etwa 1/2h. In der Wartezeit wurde der Reaktor mit 50 bzw. 150ml der Schadstofflösung befüllt und die abgewogene Katalysatormenge sowie ggf. weitere Chemikalien zugegeben. Gewöhnlich wurden außerdem 10mM KNO_3 als Leitsalz zugesetzt, um die Ionenstärke während der Reaktion annähernd konstant zu halten. Dann wurde die Suspension kurz mit dem Magnetrührer durchmischt und anschließend für 10min im Ultraschallbad dispergiert, um größere TiO_2 -Agglomerate zu zerschlagen. In der Zwischenzeit wurde die pH-Elektrode mit Hilfe von Standardpufferlösungen kalibriert (Zweipunktkalibrierung) und die Lichtintensität der Lampe mit einem Dr. Höhnle 658 UV(A)-Meter gemessen. Nun wurde der Reaktor auf den Magnetrührer gestellt, die Meßelektroden, Thermostatschläuche, Dosierschlauch und Gaszufuhr angeschlossen und durch Zutropfen von 1M NaOH bzw. HNO_3 mit einer Pipette der gewünschte pH-Wert grob eingestellt; die Feineinstellung

erfolgte durch den Dosimat mit 0,1M NaOH. Nach dem Einschalten von Thermostat, Gaszufuhr, pH-Meter, Dosimat und Impulsomat sowie dem Einstellen des Ziel-pH-Wertes wurde die Suspension zur Gleichgewichtseinstellung für 90min im Dunkeln gerührt. Bei den meisten Experimenten war der pH-Wert bereits nach 20min nahezu konstant, in einigen Fällen, z.B. bei Zugabe von Phosphat oder bei $\text{pH} \geq 7$ dauerte die Gleichgewichtseinstellung aber bis zu 3h. Dann wurde das Meßprogramm des Rechners gestartet um die pH-Stat- und Chloridwerte kontinuierlich aufzunehmen und die Bestrahlung durch Entfernen des Lampenshutters begonnen. Sofern erforderlich wurden zu festgelegten Zeitpunkten mit einer Gastight Spritze ($V=0,1$ bis 1ml) Proben für diskontinuierliche Messungen (TOC, HPLC, HPIC, GC, Absorptionsspektrum) gezogen und nach dem Abzentrifugieren des Katalysators mit einer Labofuge GL Zentrifuge der Fa. Heraeus Sepatech in das jeweilige Gerät injiziert. Das entnommene Probenvolumen betrug je nach Verwendungszweck zwischen 0,2 und 5ml. Als Umlaufgeschwindigkeit der Zentrifuge wurden zumeist ca. 3000U/min eingestellt. Während in annähernd neutraler Lösung eine quantitative Abtrennung des Titandioxids in wenigen Minuten gelang, war hierzu insbesondere im sauren Medium in Abhängigkeit von dem verwendeten Katalysator und den Wasserinhaltsstoffen bis zu 1h notwendig. Nach einer angemessenen Reaktionszeit, d.h. gewöhnlich maximal 6h Bestrahlung oder wenn, wie zumeist bei DCA der Fall, kein Abbau mehr meßbar war, wurde der Versuch abgebrochen. Die Lichtintensität wurde noch einmal mit dem UV-Meter gemessen und ggf. die letzte Probe zur diskontinuierlichen Messung gezogen oder sogar der gesamte Reaktorinhalt zur Analyse zentrifugiert. Die DCA- und 4-CP-Abbauexperimente wurden soweit nicht anders angegeben wie oben beschrieben durchgeführt, wobei in einer Versuchsreihe lediglich der zu untersuchende Parameter variiert wurde. Dabei wurde jeweils eine Stammlösung mit einer Schadstoffkonzentration von gewöhnlich 1mM eingesetzt, von der das gewünschte Volumen abgemessen und ggf. noch verdünnt wurde. Damit war die Schadstoffkonzentration innerhalb einer Versuchsreihe in hohem Maß konstant und damit deren Einfluß minimal. Es konnten keine Anzeichen für eine Zersetzung der Modellsubstanzen im Ultraschallbad gefunden werden. Beim mehrmaligen Abbau von DCA mit dem selben Katalysator unter Beibehaltung der Reaktionslösung wurde DCA hingegen beginnend mit dem zweiten Abbauexperiment in reiner Form, mit Hilfe einer Eppendorf μl -Pipette zugesetzt. Ein entsprechendes Vorgehen wurde auch bei den leichtflüchtigen Schadstoffen Chloroform, TCE, PCE und CCl_4 gewählt, um ein Ausgasen dieser Stoffe zu vermeiden. Zunächst wurde der Reaktor mit zweifach deionisiertem Wasser gefüllt, der Katalysator und KNO_3 hinzugegeben und anschließend die Suspension für 90min mit Sauerstoff gesättigt. Erst dann wurde der Schadstoff in Form einer konzentrierten Lösung mit einer Eppendorf-Pipette zugegeben und der pH-Wert eingestellt. Bei der TCE- und PCE-Stammlösung handelte es sich um eine mit jeweils 1mM TCE und PCE versetzte und für 48h gerührte Lösung. Das weitere Vorgehen erfolgte wie oben beschrieben, aber anstelle der kontinuierlichen O_2 -Zufuhr wurde der Reaktor sorgsam verschlossen und die Öffnungen mit Teflonband umwickelt. Die Reinigung der Atrazin-haltigen Grundwässer wurde entsprechend den DCA-Abbauversuchen aber ohne Zugabe von KNO_3 durchgeführt. Wie beim Abbau von TCE und PCE wurde bei natürlichem pH-Wert ($\text{pH} \approx 7$ bzw. 7,6) gearbeitet, dieser wurde lediglich mit einer pH-Elektrode kontrolliert. Die genauen

Versuchsbedingungen der Abbauxperimente sind jeweils bei der Darstellung der Ergebnisse angegeben. Die Standardversuchsbedingungen der drei Modellsubstanzen DCA, Chloroform und 4-CP lassen sich Tab.3.3-1 entnehmen.

Die Auswertung der Abbauxperimente erfolgte durch Bestimmung der Steigung aus der Auftragung von $\ln(c/c^\circ)$ gegen t oder c gegen t mit Gl. 1.2-19 bzw. -22. Mit Gl.1.2-18 und $c=c^\circ$ bzw. -21 ergab sich daraus die Anfangsabbaurate und mit Gl.1.2-31 die Photoneffizienz. Die meisten Experimente mit DCA wurden mit Hilfe einer Kinetik 1. Ordnung und diejenigen von Chloroform und 4-CP mit 0. Ordnung ausgewertet (vgl. Kapitel 3.4.2). Bei den DCA-Versuchen mit geringer Abbaurate, d.h. mit einem inaktiven Katalysator, bei ungünstigem pH-Wert, geringer Lichtintensität oder Anwesenheit eines stark inhibierenden Anions wurde ebenfalls eine Kinetik 0. Ordnung beobachtet und daher die Raten mit Gl.1.2-21 bestimmt. In einigen Fällen war eine Beschreibung durch beide Ansätze in gleichem Maße möglich, dann wurde ein Mittelwert der Effizienz gebildet.

2.3 Methoden der Wasseranalytik

2.3.1 Anwendbarkeit und Grenzen der Meßverfahren

Zur Bestimmung der Konzentrationen von Wasserinhaltsstoffen und der Verfolgung der Abbaureaktionen und Intermediate bestehen je nach der Art der Substanzen verschiedene Möglichkeiten. Bei Modellabwässern und mit bekannten Schadstoffen verunreinigten Grundwässern wird gewöhnlich eine Einzelstoffanalytik durch chromatographische Methoden durchgeführt. Dabei erfolgt zunächst eine Auftrennung der Substanzen durch eine Trennsäule und anschließend die eigentliche Messung durch einen für die zu bestimmenden Substanzen geeigneten Detektor. Aromatische Verbindungen wie 4-CP lassen sich besonders gut durch Flüssigchromatographie (HPLC) erfassen, während ionische Stoffe wie DCA oder Chlorid durch Ionenchromatographie (HPIC) detektiert werden können. Für verdampfbare organische Verbindungen, insbesondere leichtflüchtige Stoffe wie Chloroform, TCE oder PCE, aber auch für schwerflüchtige Substanzen wie Atrazin, ist die Gaschromatographie (GC) besonders geeignet. Eine Alternative zur Chromatographie sind Elisa-Verfahren, mit denen die Konzentration bestimmter Schadstoffe, z.B. Atrazin, durch spezifische Antigen-Antikörper-Reaktionen gemessen werden kann.

Bei realen Abwässern ist die Bestimmung der einzelnen Konzentrationen aufgrund der Vielzahl der Inhaltsstoffe meist sehr aufwendig. Insbesondere bei Deponiesickerwässern ist sogar die Art der Stoffe unbekannt, so daß eine Einzelstoffanalytik praktisch nicht mehr möglich ist. Bei solchen Wässern wird daher die organische Belastung als Summenparameter durch Messung des gesamten organischen Kohlenstoffgehaltes (TOC) oder des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) bestimmt. Dabei wird aber nicht zwischen stark und weniger toxischen Substanzen unterschieden, so daß meist als zusätzliche Summenparameter der biologische Sauerstoffbedarf (BSB₅) und der Gehalt an adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX) ermittelt wird. Im Zweifelsfall sollte aber durch Einzelstoffanalytik oder Toxizitätstests ausgeschlossen werden, daß höhere Konzentrationen von Toxinen im Wasser verbleiben und sich besonders toxische Stoffe wie chlorierte Dioxine, Furane und Biphenyle bei der Behandlung auch nicht in Spuren bilden.

Bei allen bislang genannten Meßmethoden handelt es sich um mehr oder weniger aufwendige diskontinuierliche Verfahren, obwohl in neuerer Zeit z.T. mit Erfolg daran

gearbeitet wird, diese auch als Online-Verfahren verfügbar zu machen. Eine kontinuierliche Messung gelingt z.B. durch die Photometrie, für selektive Messungen sind insbesondere spezifische Elektroden geeignet. Bei diesen Methoden entfällt der Arbeitsgang der Probenentnahme und Überführung in das Meßgerät und damit auch der Volumenfehler bei Experimenten im Batch-Reaktor. Außerdem ist eine hohe Meßpunktdichte in sehr kurzen Zeitintervallen ohne größeren Aufwand möglich. Obwohl es mittlerweile eine Vielzahl spezifischer Elektroden gibt, beschränken sich diese im wesentlichen auf die Messung anorganischer Ionen. Die organischen Edukte lassen sich somit derart nur in Ausnahmefällen verfolgen, wohl aber ihre anorganischen Abbauprodukte. So können die beim Abbau von CKW freigesetzten Chloridionen und Protonen mit einer Chlorid- bzw. pH-Elektrode spezifisch gemessen werden. Die Verfolgung der Mineralisierungsprodukte bietet gegenüber einer Eduktanalytik außerdem den Vorteil, daß Edukt-Verluste durch Verdampfen oder Adsorption nicht erfaßt werden. Andererseits kann aus der Produktbildung nur dann ein quantitativer Rückschluß auf den Eduktabbau gezogen werden, wenn die Konzentration anderer Schadstoffe, bei deren Abbau das gleiche Produkt gebildet wird, vernachlässigbar ist. Insbesondere bei der pH-Stat-Analytik darf zudem auch die Konzentration beim Eduktabbau gebildeter Intermediate nicht zu hoch sein.

Auch für die Messung der Sauerstoffkonzentration existieren spezifische Elektroden. Die Verfolgung des O_2 -Verbrauchs ist indes nur sinnvoll, wenn kein Sauerstoffeintrag in die Lösung erfolgt. Da eine hinreichend hohe O_2 -Konzentration aber notwendig ist, um die organischen Schadstoffe zu oxidieren, ist in der Praxis eine kontinuierliche Sauerstoffbe-gasung günstig und damit die Verfolgung der O_2 -Konzentration nicht möglich.

CO_2 , das eigentliche Mineralisierungsprodukt, kann in Form des Carbonats durch HPIC oder die Messung des anorganischen Kohlenstoffs (TIC) mit einem TOC-Gerät bestimmt werden. CO_2 verbleibt aber nur bei $pH > 11$ quantitativ in Lösung. Die Abbauprobe wurden indes meist bei $pH 3$ durchgeführt. Bei diesem pH-Wert entweicht CO_2 praktisch vollständig und müßte durch eine Analyse des Gasstromes ermittelt werden. Dies kann mit einem IR-Spektrometer oder dem Auffangen in einer $Ba(OH)_2$ -Lösung erfolgen.

Entscheidend für die Einsetzbarkeit einer analytischen Methode ist neben der Art der zu bestimmenden Stoffe auch deren Konzentration. Bei den Elektrodenmessungen sowie den chromatographischen Methoden mit Ausnahme der GC beträgt die Meßgrenze wenige μM . Im einzelnen wurde für die pH-Stat-, Chlorid- und Sauerstoffelektrodenmessungen eine Meßgrenze von etwa $5 \mu M$ ermittelt, wobei insbesondere die Genauigkeit der Protonenmessung pH-abhängig ist. Für die HPLC und HPIC beträgt die Meßgrenze ca. 1 bzw. $10 \mu M$; hier besteht eine Abhängigkeit von dem seinerseits wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten bzw. der Äquivalentleitfähigkeit der gemessenen Substanz. Bei den Summenparametern TOC-, CSB und BSB_5 beträgt die Meßgrenze etwa 2 mg/l , für den TIC ca. 1 mg/l . Der TOC-Wert entspricht einer DCA- oder 4-CP-Konzentration von 83 bzw. $28 \mu M$, d.h. die Meßempfindlichkeit ist um etwa eine Zehnerpotenz geringer als bei den obigen Methoden. Nach Angaben der Fa. Shimadzu lassen sich bei Verwendung eines speziellen Katalysators noch TOC-Konzentrationen bis zu $4 \mu \text{g/l}$ messen [Shi90]. Nach eigenen Beobachtungen scheint indes die Meßgrenze des TOC nicht durch das Gerät selbst, sondern vielmehr durch den organischen Gehalt des mit mehreren Aktivkohlefiltern zweifach deionisierten Milliporewassers bedingt zu sein.

In jedem Fall sind die im letzten Absatz genannten analytischen Methoden für eine Spurenanalytik nicht geeignet. So sind als zulässige Höchstkonzentrationen im Trinkwasser für Kohlenwasserstoffe $10\mu\text{g}/\text{l}$ und für Pestizide sogar $0,1\mu\text{g}/\text{l}$ festgelegt (s. Tab.1.4-1), was z.B. für TCE und Atrazin 76 bzw. $0,46\text{nM}$ entspricht. Solche geringen Konzentrationen können nur noch durch die GC mit einem geeigneten Detektor und vorheriger Aufkonzentration oder durch Elisa-Messungen bestimmt werden. Damit lassen sich noch Konzentrationen bis etwa $10\text{ng}/\text{l}$ erfassen [Pel90, Sch96, Rie96b].

2.3.2 Die pH-Stat-Methode

Wie in Abb.2.2-1 dargestellt, besteht die eingesetzte pH-Stat-Apparatur der Fa. Metrohm aus einem pH-Meter 605, an das eine Ross 81-15 pH-Elektrode der Fa. Orion angeschlossen ist, einem mit $0,1\text{M}$ NaOH bestückten Dosimaten 665 und einem Impulsomaten 614. Als Elektrolyt der pH-Elektrode wurde eine wässrige 10% KNO_3 -Lösung verwendet. Die Natronlauge wurde mit einem mit festem NaOH gefüllten Trockenrohr verschlossen, um einen Druckausgleich zu gewährleisten, aber gleichzeitig das Eindringen von CO_2 und damit eine Konzentrationsänderung zu vermeiden. Dennoch wurde die Natronlauge regelmäßig mit einem $0,1\text{M}$ HNO_3 -Titrisol-Standard der Fa. Merck kalibriert.

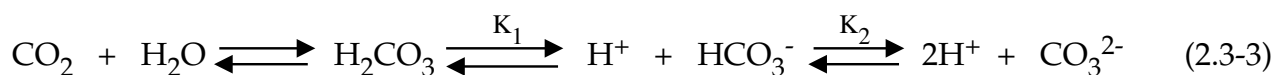
Die pH-Stat-Apparatur hält den pH-Wert konstant, indem dieser mittels der pH-Elektrode und dem pH-Meter gemessen und sobald eine pH-Änderung erfolgt, die erforderliche Menge NaOH durch den Dosimaten zugegeben wird. Der Impulsomat stellt das Steuergerät dar, welches bei der gewählten Einstellung den pH-Wert mehrmals pro Sekunde kontrolliert und je nach der Stärke der Abweichung von dem eingestellten Ziel-pH-Wert den Dosimaten die erforderliche Laugenmenge zutitrieren läßt. Die Grobeinstellung der Dosiermenge läßt sich am Dosimaten einregeln. Anstelle von NaOH kann auch die Zugabe von Säure notwendig sein, um den pH-Wert konstant zu halten. Beim Abbau von CKW wird indes Chlorid und als Ladungsausgleich Protonen freigesetzt. Daher stellt die zeitliche Verfolgung der Protonenfreisetzung eine empfindliche Methode zur Verfolgung des Abbaus von CKW dar. Wie Vergleiche mit Chlorid-, HPIC-, HPLC- und TOC-Messungen gezeigt haben, ist die pH-Stat-Methode besonders geeignet um den Abbau einfacher Moleküle wie Chloroform oder DCA zu verfolgen [Bah91a+94b, Kor91]; bei komplexeren Molekülen wie 4-CP ist es erforderlich, daß sich die Konzentrationen anderer CKW sowie beim Abbau gebildeter Intermediate vernachlässigen lassen (vgl. Kapitel 3.4.3). Das zudosierte Volumen der Natronlauge V_{NaOH} wurde in vorgegebenen Zeitabständen, je nach der erwarteten Abbaugeschwindigkeit alle 15 bis 60s, von einem Macintosh SE Computer mit Hilfe des Meßprogrammes LabView 2.0.6 aufgezeichnet und mit

$$c(\text{H}^+)_{\text{gem}} = c(\text{NaOH}) * V_{\text{NaOH}} / V_{\text{R}} \quad (2.3-1)$$

in die freigesetzte Protonenkonzentration umgerechnet. Für die Berechnung ist neben der genauen Konzentration der Natronlauge $c(\text{NaOH})$ und dem Reaktorvolumen V_{R} auch der pH-Wert der Lösung wichtig. Das beim Abbau freigesetzte CO_2 verbleibt in Abhängigkeit von diesem als Carbonat oder Hydrogencarbonat in Lösung und bewirkt dadurch eine zusätzliche Protonenfreisetzung, so daß eine Korrekturrechnung notwendig ist:

$$c(\text{H}^+)_{\text{korrr}} = c(\text{H}^+)_{\text{gem}} - c(\text{HCO}_3^-) - c(\text{CO}_3^{2-}) \quad (2.3-2)$$

Unter Berücksichtigung der Kohlensäure-Gleichgewichte und dessen Bilanzgleichung



$$K_1 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} \quad K_2 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} \quad (2.3-4 \text{ und } 2.3-5)$$

$$c(\text{CO}_2)_{\text{ges}} = c(\text{CO}_2) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) \quad (2.3-6)$$

ergibt sich aus Gl.2.3-2 näherungsweise:

$$c(\text{H}^+)_{\text{kor}} = c(\text{H}^+)_{\text{gem}} - \frac{K_1 c(\text{CO}_2)_{\text{ges.}}}{c(\text{H}^+)_{\text{pH}} + K_1} - \frac{K_2 c(\text{CO}_2)_{\text{ges.}}}{c(\text{H}^+)_{\text{pH}} + K_2} \quad (2.3-7)$$

Dabei ist $c(\text{CO}_2)_{\text{ges}}$ die bei vollständigem Abbau freigesetzte CO_2 -Konzentration, welche sich aus der Anfangskonzentration des Schadstoffes c_S° berechnen läßt:

$$c(\text{CO}_2)_{\text{ges}} = n \cdot c_S^\circ \quad (2.3-8)$$

$c(\text{H}^+)_{\text{pH}}$ ist die dem pH-Wert der Lösung entsprechende Protonenkonzentration und n die Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Schadstoffmolekül S . Die Säurekonstanten der Kohlensäure betragen: $K_1 = 5,0 \cdot 10^{-7}$ ($\text{p}K_1 = 6,3$) und $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-11}$ ($\text{p}K_2 = 10,2$).

Somit entweicht das CO_2 bei $\text{pH} < 5$ quantitativ, so daß die Korrekturrechnung nicht nötig wäre. Bei $6,3 > \text{pH} > 10,2$ verbleibt das CO_2 im wesentlichen als Hydrogencarbonat in der Lösung, während es bei $\text{pH} > 11,5$ nahezu vollständig als Carbonat gelöst wird.

2.3.3 Elektrodenmessungen: Chlorid- und Sauerstoffbestimmung

Chloridmessungen wurden mit einer ionenselektiven Elektrode 6.0502.120, einer Bezugs elektrode 6.0726.100 und einem Voltmeter 691 der Fa. Metrohm durchgeführt. Bei den Abbauversuchen wurden die Meßdaten an einen Macintosh SE Rechner übertragen und von dem Meßprogramm LabView 2.0.6 zusammen mit den pH-Stat-Daten aufgezeichnet. Bei der Meßelektrode handelt es sich um eine Silber/Silberchlorid-Ableitelektrode mit interner Referenzflüssigkeit und einer ionenselektiven Kristallmembran. Die Referenzelektrode ist eine Silber/Silberchloridelektrode mit zwei getrennten Flüssigkeitskammern. Die innere ist mit 3M KCl und die äußere mit 10% KNO_3 -Lösung gefüllt [Met92]. Nach der Nernstschen Gleichung (Gl.1.2-1) ist die Spannung U dem Logarithmus der Chloridkonzentration $c(\text{Cl}^-)$ proportional:

$$c(\text{Cl}^-) = a \cdot e^{b \cdot U} \quad (2.3-9)$$

Damit läßt sich aus der gemessenen Spannung die Chloridkonzentration berechnen. Zuvor ist aber eine Kalibrierung notwendig, um die spezifischen Parameter a und b des verwendeten Elektrodenpaars zu bestimmen. Abb.2.3-1 zeigt eine solche Kalibrierung in Form der Auftragung U gegen $\log(c(\text{Cl}^-))$; man findet entsprechend Gl.2.3-9 eine Gerade. Die Kalibrierung der Elektroden erfolgte unter Versuchsbedingungen, z.B. 5g/l TiO_2 , pH3 und 10mM KNO_3 und wurde im Abstand von einigen Wochen, sofern erforderlich öfter, wiederholt. Die verschiedenen Chloridkonzentrationen wurden durch eine Verdünnungsreihe hergestellt, der Konzentrationsbereich betrug gewöhnlich 0,01 bis 5mM.

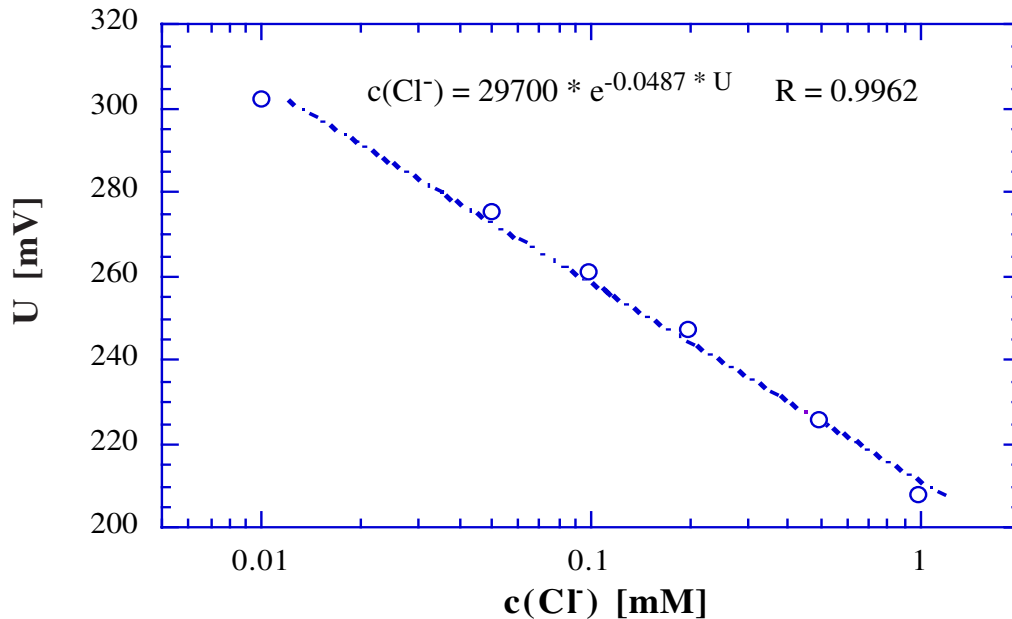


Abb.2.3-1: Kalibrierkurve der Chloridelektrode bei pH3 mit 5g/l UV100 und 10mM KNO₃

Der untere Grenzwert wird durch die Meßempfindlichkeit der Elektrode bestimmt, welche von der Konzentration der anwesenden Ionen abhängt. Der obere wurde jeweils entsprechend der maximal freigesetzten Chloridkonzentration, d.h. in Abhängigkeit von der abgebauten Modellsubstanz und deren Anfangskonzentration, gewählt.

Sauerstoffmessungen wurden mit einer Sauerstoffelektrode TriOx EO200 und einem Oximeter Oxi200 der Fa. WTW durchgeführt. Die Gegen- und Bezugslektrode sind dabei in der Meßelektrode integriert. Die Elektrode wurde vor jeder Messung in einem speziellen Kalibriergefäß (Oxical) mit luftgesättigtem Wasser kalibriert, so daß die Sauerstoffkonzentration während der Abbauprobversuche direkt abgelesen werden konnte. Eine Übertragung der Meßdaten an den Rechner war im Gegensatz zu den pH-Stat- und Chloridelektrodenmessungen nicht möglich, da das Oximeter keine Schnittstelle besitzt.

2.3.4 Chromatographische Methoden: HPLC, HPIC, GC

Bei den chromatographischen Verfahren, welche auch für die präparative Chemie genutzt werden, erfolgt zunächst eine Auftrennung der Substanzen durch eine Trennsäule. Im Anschluß erfolgt die eigentliche Messung durch einen für die zu bestimmenden Substanzen geeigneten Detektor. Man unterscheidet zwischen Verteilungs- und Adsorptionschromatographie, je nachdem ob die Trennung durch die unterschiedliche Verteilung der Stoffe zwischen mobiler und stationärer Phase oder aufgrund ihrer unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften erfolgt. Die beiden wichtigsten chromatographischen Verfahren für die qualitative und quantitative Bestimmung organischer Substanzen sind die Flüssig- und die Gaschromatographie HPLC und GC. Bei diesen erfolgt der Transport des zu trennende Gemisches über die Säule durch einen Gas- bzw. Flüssigkeitsstrom [Mey88a, Ace91]. Die Ionenchromatographie ist eine Sonderform der HPLC, welche weniger verbreitet ist und vor allem für die Bestimmung anorganischer Ionen eingesetzt wird. Im Detail sind die einzelnen Chromatographie-Methoden in der Fachliteratur

beschrieben [Lei84, Sch87, Ace91, Mey88, Wei83].

Hochauflösende Ionenchromatographie (HPIC): Zur Konzentrationsbestimmung von DCA sowie der anorganischen Ionen Chlorid, Nitrat, Sulfat und Phosphat wurde ein Dionex 4500i Ionenchromatograph eingesetzt. Die Trennung erfolgte durch eine AS4A Säule, mit dem von Weiß [Wei83] angegebenen Eluent einer wäßrigen NaHCO_3^- und Na_2CO_3 -Lösung mit $c=1,7$ bzw. $1,8\text{mM}$ bei einer die Flußrate von 1 oder $2\text{ml}/\text{min}$. Dadurch ergab sich ein Betriebsdruck von etwa 740 bzw. 1000psi ($14,5\text{psi} \triangleq 1\text{bar}$). Die Detektion erfolgte mit Hilfe eines Leitfähigkeitsdetektors, wobei die Meßempfindlichkeit durch eine AMMS Supressorsäule mit $50\text{mM H}_2\text{SO}_4$ als Regenerens bei einer Flußrate von $5\text{ml}/\text{min}$ erhöht wurde. Die dadurch verminderte Hintergrundleitfähigkeit betrug ca. $18\mu\text{S}$, als Injektionsvolumen wurden $30\mu\text{l}$ und für die Meßempfindlichkeit $100\mu\text{S}$ gewählt. Die Chromatogramme wurden von einem Integrator SP4290 der Fa. Spectra-Physics aufgezeichnet, die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Peakflächen. Tab.2.3-1 gibt die Retentionszeiten der fünf Anionen wieder, welche in der angegebenen Reihenfolge ansteigt. Am dichtesten liegen die Peaks von Chlorid und DCA zusammen; bei diesen gelang mit $c(\text{Cl}^-) > 0,5\text{mM}$ keine Basislinientrennung mehr. Abb.2.3-2 zeigt HPIC-Kalibrierungen für DCA und Chlorid in Form der Auftragung der Peakfläche gegen die Konzentration. Es ergibt sich jeweils eine Gerade, die für DCA und Chlorid sogar gut

	Chlorid	DCA	Nitrat	Phosphat	Sulfat
Retentionszeit	2,35 / 1,3	2,8 / 1,6	4,5 / 3,1	7,0 / 6,2	9,3 / 9,8

Tab.2.3-1: HPIC-Retentionszeiten verschiedener Anionen bei einer Flußrate von 1 bzw. $2\text{ml}/\text{min}$

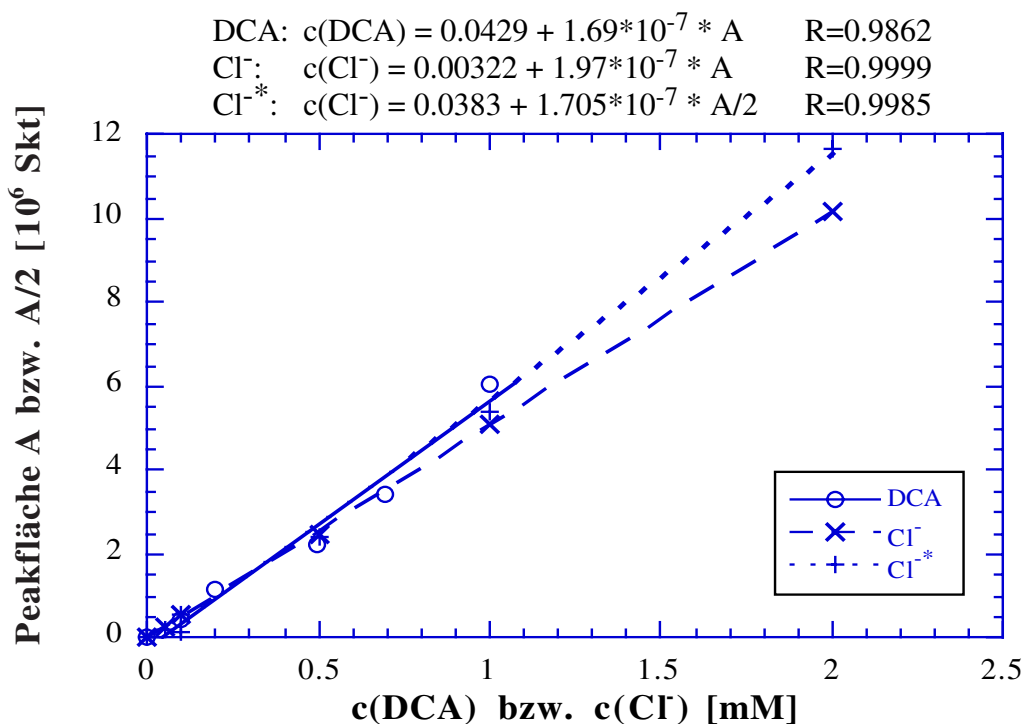


Abb.2.3-2: HPIC-Kalibriergeraden für Chlorid und DCA, $V^{\bullet}=2\text{ml}/\text{min}$; *: $V^{\bullet}=1\text{ml}/\text{min}$ mit A/2

übereinstimmt, vermutlich weil es sich in beiden Fällen um das Anion einer starken Säure handelt. Die Halbierung der Flußrate führt zu einer Verdoppelung der Peakfläche. Mit den durch lineare Regression ermittelten Geradengleichungen wurden die gemessenen Peakflächen in die entsprechenden Konzentrationen umgerechnet.

Hochauflösende Flüssigchromatographie (HPLC): Der Dionex Ionenchromatograph kann auch für die HPLC genutzt werden. Er läßt sich mit zwei Trennsäulen bestücken, die getrennt von den Pumpen angesteuert werden können. Der Eluenseinzug ist sogar über fünf Schläuche möglich. Zur Bestimmung von 4-CP und seinen aromatischen Abbauprodukten wurde auf HPLC-Säule und -Eluens umgeschaltet und der UV-Detektor an den Integrator angeschlossen. Bei der verwendeten Trennsäule handelt es sich um eine ET 250/8/4 Nucleosil 10 C₁₈-Säule der Fa. Macherey & Nagel, welche für die Trennung von Aromaten gut geeignet ist. Als Eluens wurde die von Meyer [Mey88] als besonders günstig beschriebene ternäre Mischung aus H₂O, Methanol und Acetonitril in einem Volumenverhältnis von 60/30/10 eingesetzt. Dem Wasser wurde 1Vol% konzentrierte Essigsäure hinzugefügt. Als Flußrate wurde 1ml/min gewählt, was einen Betriebsdruck von etwa 1500psi bewirkte. Das injizierte Volumen betrug jeweils 30µl und die Detektionswellenlänge $\lambda=280\text{nm}$. Die Retentionszeiten von 4-CP und seinen Intermediaten sind in Tab.3.1.4 zusammengestellt. Abb.2.3-3 zeigt die Kalibriergeraden von 4-CP und seinen beiden wichtigsten Intermediaten Hydrochinon (HQ) und Benzochinon (BQ). In Übereinstimmung mit dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gl.1.3-1) erhält man für jede der Substanzen eine Gerade, deren Gleichung durch lineare Regression bestimmt wurde.

4-CP, $c < 1\text{mM}$:	$c(4\text{-CP}) = 0.00279 + 3.34 \cdot 10^{-8} \cdot A$	$R = 0.99993$
HQ, $c < 1\text{mM}$:	$c(\text{HQ}) = -0.00153 + 5.13 \cdot 10^{-7} \cdot A$	$R = 0.99997$
BQ, $c < 1\text{mM}$:	$c(\text{BQ}) = 0.00224 + 2.61 \cdot 10^{-7} \cdot A$	$R = 0.99999$
HQ, $c < 0.1\text{mM}$:	$c(\text{HQ}) = -8.88 \cdot 10^{-5} + 4.93 \cdot 10^{-8} \cdot A$	$R = 0.99991$
BQ, $c < 0.1\text{mM}$:	$c(\text{BQ}) = 0.00113 + 2.75 \cdot 10^{-7} \cdot A$	$R = 0.9995$

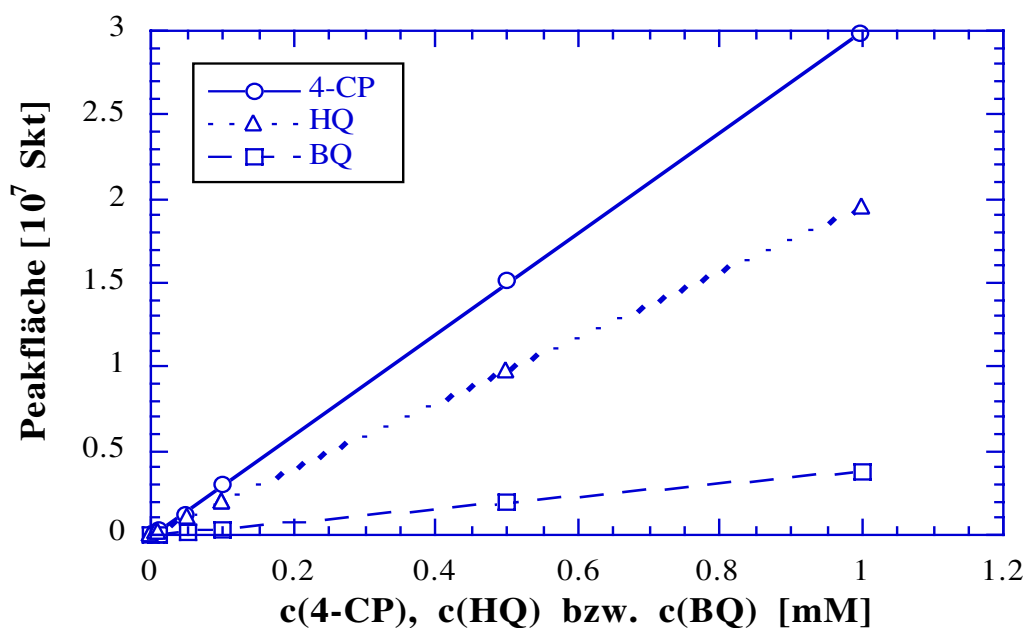


Abb.2.3-3: HPLC-Kalibriergeraden von 4-Chlorphenol, Hydrochinon und Benzochinon; $V=30\mu\text{l}$, $V^{\circ}=1\text{ml}/\text{min}$, $\lambda=280\text{nm}$, Range=0,1 (4-CP) bzw. 0,2 (HQ und BQ)

Bei BQ ist die Steigung der Geraden deutlich geringer als bei HQ und 4-CP. Diese geringere Meßempfindlichkeit ist durch den niedrigeren molaren Extinktionskoeffizienten bei 280nm bedingt (s. Tab.3.1-2). HQ und BQ wurden indes wie die weiteren Intermediate des 4-CP-Abbaus meist nur in Konzentrationen $<0.1\text{mM}$ gefunden. Daher wurde für diesen Konzentrationsbereich eine separate lineare Regression durchgeführt und diese Geradengleichungen meist für die Berechnung der HQ- und BQ-Konzentration verwendet. Für quantitative Konzentrationsbestimmungen muß für jede im HPLC detektierte Substanz eine solche Regressiongerade bestimmt werden. Wie sich Kapitel 3.1.3 und 3.4.5 entnehmen läßt, waren aber einige der detektierten Verbindungen nicht erhältlich oder wurden nicht einmal identifiziert, so daß keine Kalibrierung möglich war. Da die Peakflächen aber ohne Aussagekraft sind, wurden die Konzentrationen dieser Stoffe mit Hilfe der Regressionsgerade von HQ bzw. für HBQ mit jener von BQ berechnet. Wie Abb.3.1-3 und Tab.3.1-2 zeigen, läßt sich mit dieser Methode offenbar die Konzentration der meisten Substanzen in recht guter Näherung abschätzen.

Gaschromatographische Spurenanalyse: In Kombination mit einem geeigneten Detektor ist die Gaschromatographie (GC) eine der empfindlichsten Nachweismethoden und damit für die Spurenanalytik zahlreicher, insbesondere unpolarer organischer Stoffe, z.B. Chloroform, TCE, PCE aber auch aromatischer Substanzen wie Chlorbenzol, die Methode der Wahl. Zumeist wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt, welcher für eine Spurenanalytik aber nicht empfindlich genug ist. Für diesen Zweck ist der um ca. drei Zehnerpotenzen empfindlichere MS-Detektor (Massenspektrometer), welcher ebenfalls universell einsetzbar ist, häufig sogar die DIN-Methode. Speziell für den Nachweis von Nitroaromaten und insbesondere CKW ist ein Electron Capture Detector (ECD) besonders geeignet [Gla93]. Mit einem solchen wurden die Konzentrationen von TCE und PCE bestimmt. Wie eigene Messungen gezeigt und eine Rückfrage bei der Fa. Fisons bestätigt haben, ist ein ECD zur Bestimmung von Atrazin aufgrund des stark elektronen-delokalisierenden Triazin-Ringes nicht sonderlich empfindlich. Für die Spurenanalytik von Atrazin und anderen Stickstoff- oder Phosphor-haltigen organischen Verbindungen ist ein MSD oder ein NPD (Stickstoff-Phosphor-Detektor) erforderlich [Pel90].

Ein Nachteil der Gaschromatographie ist, daß neben der Methode selbst auch die Probenvorbereitung recht aufwendig ist. Die meisten GC-Trennsäulen sind für die Injektion von wäßrigen Lösungen ungeeignet, so daß eine Überführung der Substanzen in eine organische Phase notwendig ist. Dies gelingt im einfachsten Fall durch Extraktion. Dabei wird gewöhnlich ein Volumenverhältnis von etwa 10:1 zugunsten der wäßrigen Phase gewählt, so daß eine Aufkonzentration der zu bestimmenden Substanzen erfolgt. Eine noch stärkere Anreicherung von bis zu einem Faktor 250 gelingt durch Festphasenextraktion (SPE). Derart kann z.B. Atrazin durch GC/NPD und Ethylacetat als Lösungsmittel bis zu einer Konzentration von 40ng/l detektiert werden [Pel90].

Zur Extraktion von TCE und PCE wurde entsprechend Glaze et al. [Gla93] n-Hexan als Lösungsmittel verwendet, Toluol erwies sich als ungeeignet. Die Probenvolumina betragen 1 bis 3ml, nach jeweils dreimaligem Ausschütteln mit 3 bis 8ml n-Hexan und Trocknen mit Natriumsulfat wurden die Lösungen auf 10 oder 25ml aufgefüllt. Die GC-Analyse wurde mit einem Gaschromatographen HRGC 5360 der Fa. Carlo Erba Instruments

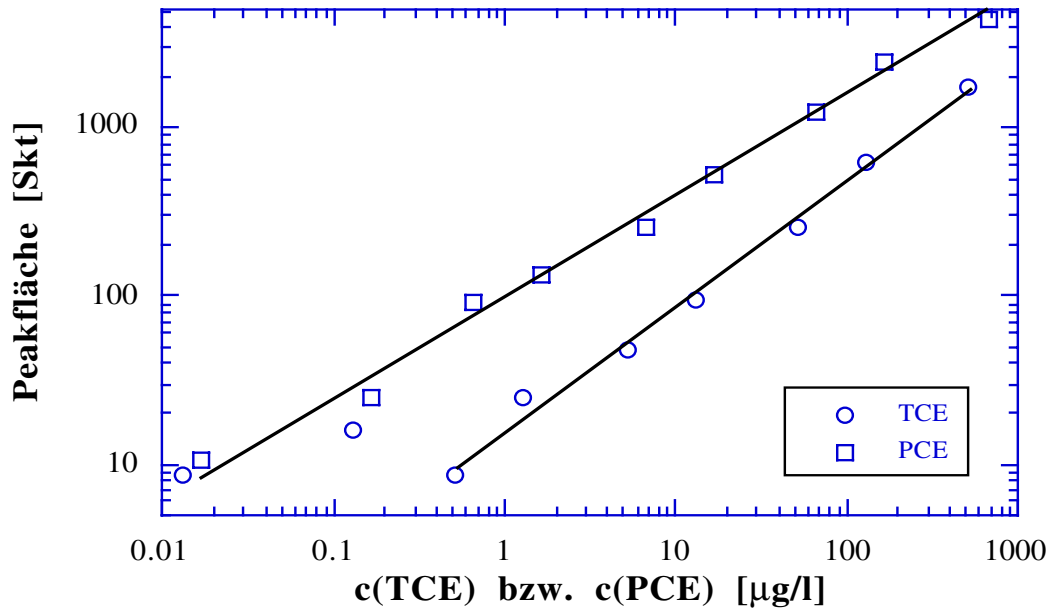


Abb.2.3-4: GC/ECD-Kalibrierkurven von TCE und PCE in n-Hexan mit $V=4\mu\text{l}$

unter Verwendung einer MFC500 Steuereinheit und einem ECD40 mit einer ECD400 Kontrolleinheit durchgeführt. Als make-up Gas sowie zur Kühlung des Injektors diente N_2 und als Trägergas H_2 mit einer Flußrate von 13 bzw. 1,3 ml/min. Die Probeninjektion erfolgte durch eine Hamilton $10\mu\text{l}$ -Spritze mit $V=4\mu\text{l}$ in Form einer on Column Injektion auf eine Fused Silica Kapillarsäule DB5. Das Temperaturprogramm wurde entsprechend Glaze et al. [Gla93] gewählt: $T_1=37^\circ\text{C}$, $t_1=3\text{min}$, $R_1=7^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_2=70^\circ\text{C}$, $t_2=3\text{min}$, $R_2=20^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_3=200^\circ\text{C}$, $t_3=3\text{min}$, $R_3=20^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_4=240^\circ\text{C}$, $t_4=15\text{min}$. Die Retentionszeiten waren unter diesen Bedingungen 1,8 min für TCE und 2,6 min für PCE. Als interner Standard diente $0,4\mu\text{M}$ 1,2-Dibromethan ($t=3,8\text{min}$), die Aufzeichnung der Chromatogramme erfolgte wiederum mit einem Integrator SP4290 der Fa. Spectra Physics.

In Abb.2.3-4 sind die GC/ECD-Kalibrierkurven von TCE und PCE dargestellt. Aufgrund des vermessenen Konzentrationsbereiches von fast fünf Größenordnungen (10ng/l bis $1\text{mg/l} \triangleq 0,1\text{nM}$ bis $5\mu\text{M}$) wurde eine doppelt logarithmische Darstellung gewählt. Die Konzentrationen sind hier in $\mu\text{g/l}$ angegeben, da diese Untersuchungen im Rahmen der Reinigung von Grundwässern durchgeführt wurden und die für die Wasserversorgung zulässige Höchstkonzentration organischer Substanzen $10\mu\text{g/l}$ beträgt. Im Idealfall kann sich eine lineare Beziehung über mehrere Größenordnungen ergeben, welche aber nur in den seltensten Fällen durch den Koordinatenursprung verläuft und nur in Ausnahmefällen extrapoliert werden darf [Lei85, Sch87]. Hier wurde ein linearer Verlauf jeweils lediglich im Bereich einer Dekade gefunden, d.h. bei beiden Substanzen läßt sich die gesamte Kurve näherungsweise aus mehreren Geraden zusammensetzen. Wie Abb.2.3-4 zeigt, ergibt die doppelt logarithmische Auftragung jeweils annähernd eine Gerade. Die Kurven lassen sich im Ganzen aber auch durch ein Polynom 2. bzw. 4. Grades beschreiben. Bei TCE ist offenbar bei $1\mu\text{g/l}$ die Meßgrenze erreicht, bei PCE läßt sich auch eine um eine Zehnerpotenz geringere Konzentration noch erfassen. Aufgrund des fehlenden theoretischen Modells für die gefundenen Kalibrierkurven wurden die zu bestimmenden TCE- und PCE-Konzentrationen graphisch, lediglich unter Zuhilfenahme der Geraden und

Kurven ermittelt. Abb.2.3-4 belegt, daß mit der GC/ECD-Analytik die Konzentrationen von CKW wie TCE und PCE sehr empfindlich gemessen werden können, so daß die Kontrolle der zulässigen Höchstkonzentration von $10\mu\text{g/l}$ gut möglich ist. Durch eine Aufkonzentration der Probe lassen sich sogar Mengen im ppt-Bereich (ng/l) bestimmen. Es ist aber zu bedenken, daß bei so geringen Konzentrationen durch Verunreinigungen leicht sehr große Meßfehler auftreten können.

Ein Problem der Gaschromatographie ist, daß sich stark polare Substanzen kaum erfassen lassen, da diese bereits bei der Probenvorbereitung selbst bei Verwendung eines sehr polaren Lösungsmittels wie Ethylacetat (Essigsäureethylester) nur schlecht extrahierbar sind. Dies ist insbesondere für Abbauprodukte der Fall, da es sich bei diesen häufig um Substanzen mit einer höheren Anzahl von Hydroxylgruppen oder sogar um Carbonsäuren handelt. So verbleiben die beim Abbau von TCE und PCE, 4-CP bzw. Atrazin gebildeten Substanzen DCA und TCA, die Hydroxyphenole HQ und HHQ sowie die Hydroxytriazine Ammelin, Ammelid und Cyanursäure aufgrund ihrer hohen Wasser-Affinität teilweise oder sogar nahezu quantitativ in der wäßrigen Phase. Ihre Bestimmung sollte daher direkt aus der wäßrigen Phase erfolgen, d.h. durch Ionenchromatographie, die allerdings deutlich weniger empfindlicher ist als eine GC/MS-Analyse. Eine Möglichkeit um polare Substanzen mit höherer Empfindlichkeit bestimmen zu können, besteht in einer gaschromatographischen Bestimmung unter Verwendung einer wasserresistenten Trennsäule oder im Anschluß an eine Derivatisierung. Im Fall von DCA und TCA gelingt eine solche durch eine Veresterung mit Ethanol oder mit Diazomethan, für Hydroxyaromaten ist eine Überführung in Silylether oder ebenfalls eine Veresterung möglich. Die derart gebildeten Produkte sind vergleichsweise unpolar und damit extrahierbar [Ken93, Don93]. Demnach ist die Zwischenproduktanalytik im ppb- bis ppt-Bereich insbesondere bei der Bildung polarer Intermediate eine nichttriviale analytische Problemstellung.

2.3.5 Elisa-Messungen

Eine neuartige Methode zur spezifischen Spurenanalytik bestimmter Substanzen, z.B. Atrazin, ist die Elisa-Analytik. Diese ist gegenüber der Standard-Methode GC/MS um einen Faktor 10 bis 20 kostengünstiger und weist zudem eine höhere Empfindlichkeit auf (Meßgrenze: 10ng/l) [Che95, Haz96a]. Für spezielle Fälle der Spurenanalytik ist die Elisa-Technik bereits heute die Standard-Methode [Sch96]. Eine Aufkonzentration der Proben ist im Gegensatz zur GC-Analyse nicht notwendig und das benötigte Probenvolumen von $125\mu\text{l}$ ist gering. Aufgrund dieser Vorteile wurde der Enzymimmunoassay Elisa Systems, Triazin-Elisa, der Fa. Riedel de Haën nach kurzer Erprobung für die Atrazin-Analytik eingesetzt. Wie andere Elisa Systeme basiert der Triazin-Elisa auf einer sehr spezifischen Antigen-Antikörper-Reaktion. Anders als der Name vermuten läßt, lassen sich mit diesem nur bestimmte Triazine mit hoher Empfindlichkeit messen und zwar insbesondere Atrazin, Propazin und Sebuthylazin, bei denen der Wert der sogenannten Kreuzreaktion 100 bzw. 150% beträgt, sowie Simazin, Terbutylazin und Trietazin (jeweils 15%) [Rie95b]. Bereits bei Ersatz einer Alkylgruppe sinkt der Wert auf 3%, bei einer Desalkylierung sogar auf $<0.1\%$; d.h. auch DEA und DIA lassen sich durch den Triazin-Elisa bestimmen, aber mit einer um etwa einen Faktor 30 geringeren Empfindlichkeit als Atrazin, DEDIA hingegen nahezu nicht mehr [Rie95b]. Auch eine Hydroxylier-

Die Messung des Atrazins führt zu einer starken Abnahme der Meßempfindlichkeit [Moo93]. Das Kernstück des Triazin-Elisa-Tests ist eine Mikrotiterplatte mit 96 Vertiefungen, die mit spezifischen Antikörpern gegen Atrazin beschichtet sind. Bei einer Messung werden diese mit 100µl der zu messenden, ggf. zuvor verdünnten Lösung gefüllt, bei einer Kalibrierung mit den mitgelieferten Atrazin-Standardlösungen (0-1000ng/l). Anschließend werden 25µl des Atrazin-Enzymkonjugats zupipettiert, die Proben durch Schütteln gut durchgemischt, mit Abdeckfolie verschlossen und 1h bei Raumtemperatur inkubiert. Dann werden die Kavitäten geleert, dreimal mit 250µl Waschlösung gewaschen und durch kräftiges Ausklopfen auf Labortüchern getrocknet. Nun gibt man 125µl des Chromogen/Substrat-Gemisches hinzu und läßt 1/2h im Dunkeln inkubieren. Sodann werden 125µl des Stop-Reagenzes (0.25M H₂SO₄) zugegeben - die Farbe schlägt von blau nach gelb um. Die Absorption der Lösungen bei 450nm wird jeweils innerhalb von 60min mit Hilfe eines Mikrotiterplatten-Photometers oder, wie hier der Fall, nach umpipettieren in eine µl-Küvette (V=160µl) mit einem Spektral-Photometer gemessen. Die Auswertung der Messungen erfolgt mit Hilfe einer gleichartig durchgeführten Kalibrierung.

Wie die eigenen Messungen bestätigen (s. Insert von Abb.2.3-5) findet man nach der Probenbehandlung ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei $\lambda=450\text{nm}$ [Rie95b]. Abb.2.3-5 zeigt eine Elisa-Kalibrierkurve mit $\lambda=450\text{nm}$ in Form einer halblogarithmischen Auftragung. Aufgrund der Wirkungsweise des Enzymimmunoassays nimmt die Extinktion mit zunehmender Atrazin-Konzentration ab. Nach Angabe der Fa. Riedel-de Haën [Rie95b] ist der Logarithmus der Atrazin-Konzentration für $10\text{ng/l} < c < 100\text{ng/l}$ proportional zur Extinktion, über den Bereich von 100 bis 1000ng/l werden hingegen keine Angaben gemacht. In der Tat ergibt sich zwischen 10 und 100ng/l näherungsweise eine Proportionalität zwischen E und $\ln(c)$, so daß für diesen Bereich eine logarithmische Regression gemacht wurde. Der Konzentrationsbereich 100 bis 1000ng/l, weniger gut sogar von 10

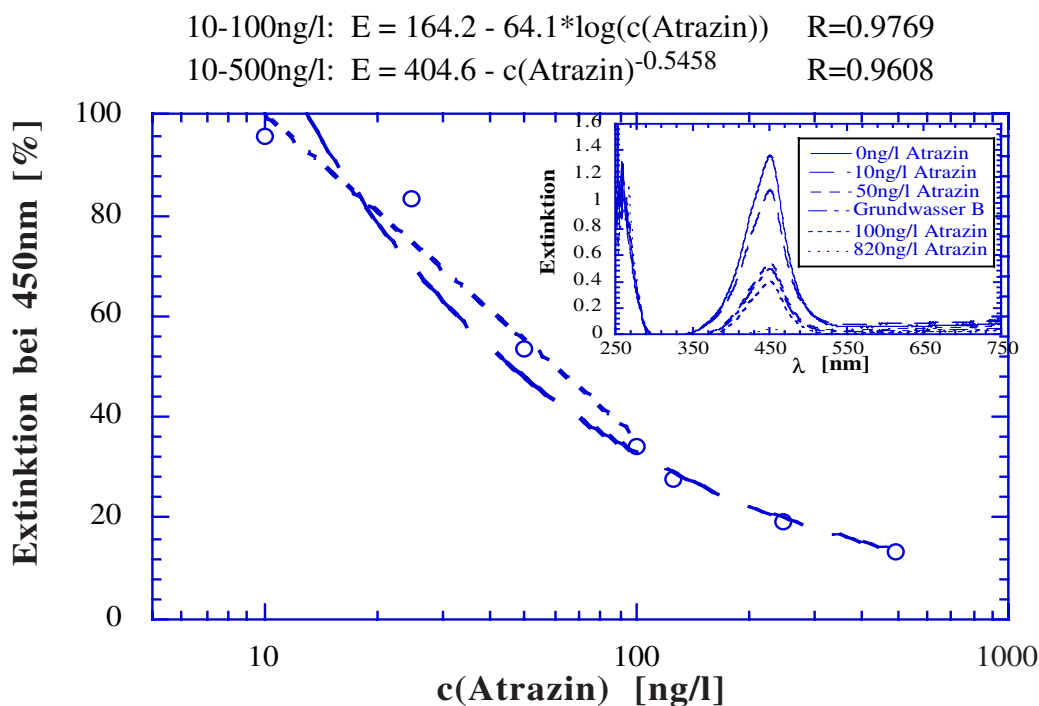


Abb.2.3-5: Elisa-Kalibrierkurve von Atrazin mit $\lambda=450\text{nm}$ bzw. (Insert) Elisa-Spektren

bis 1000ng/l, läßt sich nach eigenen Erkenntnissen recht gut durch eine Potenz-Funktion ($y = a \cdot x^b$) beschreiben. In Ermangelung eines theoretischen Modells wurden die Atrazin-Konzentrationen aus den gemessenen Extinktionswerten unter Zuhilfenahme der Regressionskurven im Bereich von 10 bis 1000ng/l graphisch bestimmt. Für $c < 10$ ng/l ist keine quantitative Messung mehr möglich, da sich die Extinktion nicht mehr signifikant von der der Nullprobe unterscheidet. Demgegenüber ist für $c > 1000$ ng/l das Meßsignal zu schwach, so daß solche Proben verdünnt werden müssen. Von den Atrazin-Intermediaten wurde mit 820ng/l DEA die gleiche Extinktion wie mit 50ng/l Atrazin gefunden. Mit HA, Ammelin und Cyanursäure ergab sich sogar bei Konzentrationen von 4,0 bis 4,6ng/l eine Extinktion entsprechend der Atrazin-Nullprobe. Demnach wird in Übereinstimmung mit den Literaturangaben DEA von der Elisa-Analytik um mehr als eine Zehnerpotenz weniger empfindlich als Atrazin, Hydroxy-Triazine sogar nahezu nicht erfaßt.

2.3.6 Summenparameter: TOC-, CSB- und BSB₅-Messungen

Alle drei Methoden dienen dazu den Gehalt der organischen Substanzen im Wasser zu bestimmen. Während bei der TOC- und CSB-Messung die organischen Substanzen quantitativ durch thermische bzw. chemische Oxidation erfaßt werden, gibt der BSB₅ lediglich die Konzentration der biologisch abbaubaren Stoffe wieder. Die CSB-Bestimmung ist eine relativ alte Methode, die zunehmend durch die weniger aufwendige TOC-Messung verdrängt wird, bei der der organische Schadstoffgehalt zudem direkt ermittelt wird.

Für die Messung des **gesamten organischen Kohlenstoffgehaltes (TOC)** wurde ein TOC-5000 der Fa. Shimadzu eingesetzt. Dieses zieht die Probe durch einen dünnen Schlauch selbständig ein, indem ein kleiner Motor die eingebaute Spritze aufzieht. Zunächst wird der gesamte Kohlenstoffgehalt (TC) bestimmt, indem die Probe über einen 680°C heißen Katalysator geleitet wird, andere TOC-Geräte bedienen sich einer UV-Oxidation. Damit sollte eine quantitative Oxidation der organischen Inhaltsstoffe zu CO₂ erfolgen, wobei die Verbrennung als die sichere Methode erscheint. Die CO₂-Konzentration wird durch ein IR-Photometer bestimmt, als Trägergas dient synthetische Luft. In einer zweiten Messung wird der anorganische Kohlenstoff (IC), d.h. das in Form von Carbonat und Hydrogencarbonat gelöste CO₂, gemessen. Dazu wird die Probe in 25% Phosphorsäure injiziert, so daß sich das Kohlensäuregleichgewicht (Gl.2.3-3) ganz auf die Seite des CO₂ verlagert. Dieses entweicht im Trägergasstrom quantitativ und wird wiederum durch den IR-Detektor erfaßt. Wie bei den chromatographischen Verfahren erhält man zunächst Peaks und deren Flächen. Diese werden vom TOC-Gerät mit Hilfe von zuvor für TC und IC getrennt durchgeführten und im Gerät gespeicherten Zweipunkt-Kalibrierungen automatisch in TC- und IC-Konzentrationen und schließlich mit

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC} \quad (2.3-10)$$

in TOC-Werte umgerechnet. Somit kann mit einem TOC-Gerät der organische Schadstoffgehalt eines Wassers, aber auch das bei Abbaureaktionen gebildete CO₂ gemessen werden, sofern dies quantitativ in Lösung verbleibt, was für pH > 11 der Fall ist. Andererseits scheinen TOC-Messungen für Lösungen, welche leichtflüchtige Substanzen wie Chloroform enthalten, sowie organische Suspensionen oder Emulsionen nur wenig

geeignet. Auch bei der Reinigung von Modellwässern ist der TOC-Wert eine wichtige Meßgröße. Sofern die Konzentrationen anderer organischer Substanzen vernachlässigbar ist, können damit Einzelkonzentrationen bestimmt und gemäß

$$c = \text{TOC} / (n \cdot 12) \quad (2.3-11)$$

mit n = Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Schadstoffmolekül, von mg/l TOC in molare Konzentrationen umgerechnet werden. Dies wurde insbesondere für den Abbau von DCA ($n=2$) im TFFBR genutzt, ist aber auch für den photokatalytischen 4-CP-Abbau ($n=6$) bei pH3 anwendbar. Im Falle des 4-CP-Abbaus bei pH>3 ist der TOC-Abbau entsprechend einem realen Abwasser sogar als die wichtigste Meßgröße anzusehen, da mit diesem neben 4-CP auch die bei dessen Abbau entstehenden Intermediate erfaßt werden.

Die Messungen des **chemischen und biologischen Sauerstoffbedarf (CSB, BSB₅)** wurden nach DIN 38409-T41 bzw. -T51 am Institut für thermische Verfahrenstechnik der TU Clausthal durchgeführt. Diese Messungen wurden ausschließlich zur Untersuchung des Sickerwasser-Abbaus eingesetzt und sind im Detail von Bockelmann und Weichgrebe beschrieben [Boc94, Wei94].

2.4 Durchführung der Lichtintensitätsbestimmungen

Chemische Aktinometrie: Die Lichtintensität der für die Batch-Versuche verwendeten Xenon- und Quecksilberdampf-Kurzbogenlampen wurde aufgrund der in Kapitel 1.2.4 beschriebenen besonders guten Eignung für die TiO₂-Photokatalyse durch chemische Aktinometrie mit Aberchrome 540 bestimmt. Dieses ist thermisch und gegen Luft stabil, so daß die Aktinometerlösung in einem verschlossenen Kolben im Dunkeln sehr lange haltbar ist. Da die Photoreaktion zudem reversibel ist, kann das Aktinometer mehrfach wiederverwendet werden [Hel81]. Dies ist ein weiterer Vorteil gegenüber anderen Aktinometern, z.B. Ferrioxalat. Wie Abb.2.4.1 zeigt, wandelt sich die als A bezeichnete blaßgelbe Form durch Belichtung mit $310\text{nm} < \lambda < 370\text{nm}$ in einer konrotatorischen Ringschlußreaktion in die violette Form B um; bei Bestrahlung mit $435\text{nm} < \lambda < 545\text{nm}$ erfolgt die Rückreaktion [Hel81]. Durch Wahl eines geeigneten Bandpass-Filters läßt sich somit erreichen, daß ausschließlich die Hin- oder Rückreaktion abläuft, d.h. beide Reaktionen sind in dem jeweils spezifischen Wellenlängenbereich als Aktinometer geeignet. Für die Reaktion von A nach B ist die Quantenausbeute praktisch unabhängig von der Temperatur und Lichtwellenlänge, es gilt: $\Phi \approx 0,2$. Die Quantenausbeute der Rückreaktion ist

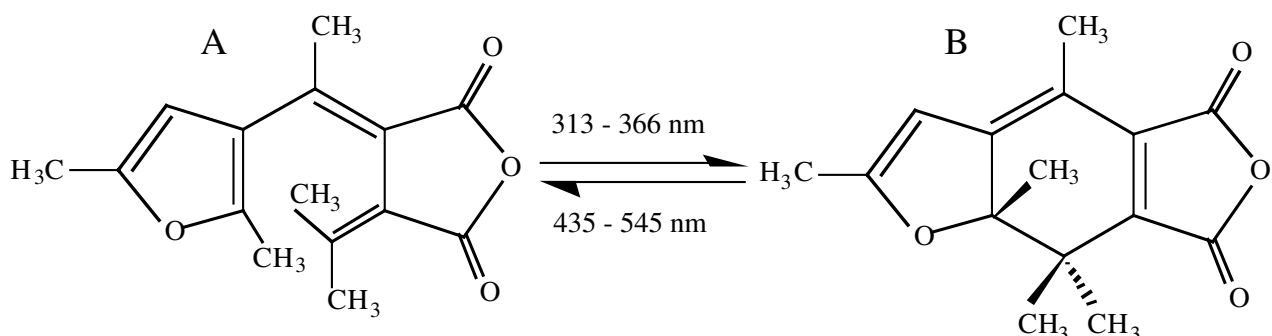


Abb.2.4-1: Reversible Photoreaktion des Aktinometers Aberchrome 540

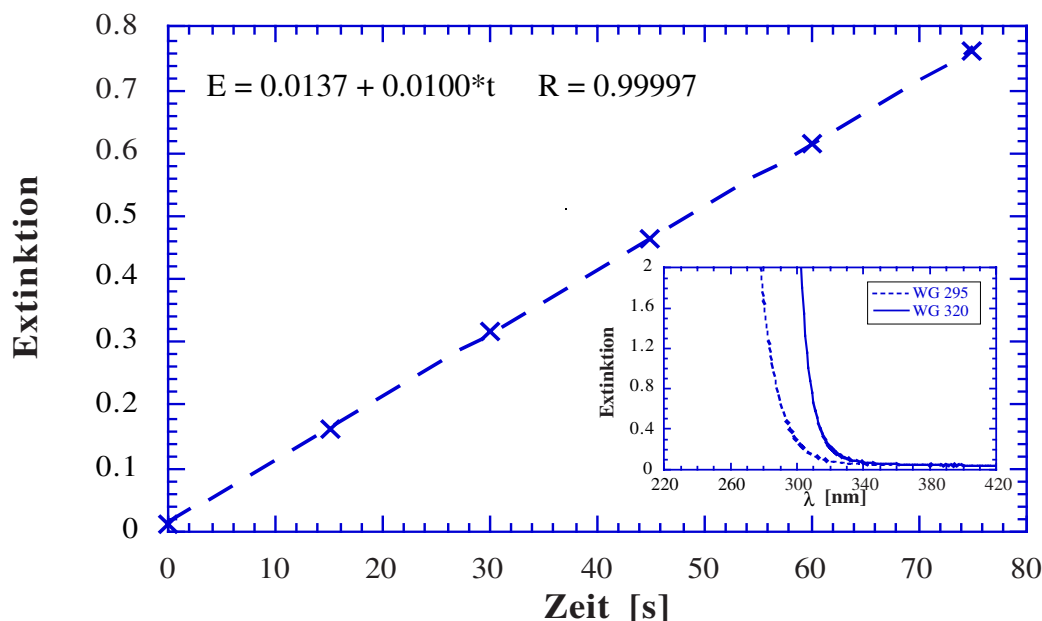


Abb.2.4-2: Aberchrome-Aktinometrie mit XBO450W, V=50ml, WG320 und OD0.3, d.h. $I=I^{\circ}/2$
Eingefügte Graphik: UV/Vis-Spektren der Bandkantenfilter WG295 und WG320

hingegen eine Funktion der Wellenlänge und auch vom Lösungsmittel abhängig, d.h. die Zahl der absorbierten Photonen läßt sich nur unter Berücksichtigung des Lampenspektrums oder monochromatischer Bestrahlung bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die Hinreaktion $A \longrightarrow B$ des Aktinometers verwendet.

Zur Herstellung der Aktinometerlösung wurden 125mg Aberchrome 540 in 250ml Toluol gelöst. Mit dieser Konzentration von 2mM erfolgt bei der gegebenen optischen Weglänge für $\lambda < 370\text{nm}$ eine nahezu vollständige Lichtabsorption. Zur Lichtintensitätsbestimmung wurden 50 bzw. 150ml dieser Lösung in den Reaktor gegeben und zunächst ca. 30min unter Verwendung eines GG455-Filters (Fa. Schott) bestrahlt. Dieser ist nur durchlässig für Licht mit $400\text{nm} < \lambda < 550\text{nm}$, so daß Aberchrome nahezu quantitativ in die Ausgangsform A überführt wird. Nun wurde die Lösung unter den Abbaueversuchen entsprechenden Bedingungen aber zusätzlich zu dem WG320-Filter mit einem UG5-Filter (Schott) in einem definierten Bestrahlungsintervall von 20 bis 60s belichtet. Dabei färbte sich die zunächst blaßgelbe Lösung durch die Bestrahlung orange-violett. Der UG5-Filter ist nur durchlässig für $300\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$, d.h. es findet nur die Reaktion $A \longrightarrow B$ statt. Um mit der experimentell günstigen Bestrahlungsdauer von 15 bis 60s eine Extinktionsänderung $\Delta E = 0,1-0,2$ zu erreichen, wurde die Lichtintensität je nach der zu erwartenden Stärke durch einen reflektierenden Graufilter (maximal OD1, d.h. $\log(I^{\circ}/I)=1$) abgeschwächt. Nach jedem Bestrahlungsintervall wurde eine Probe gezogen und die Änderung der Extinktion bei 494nm, dem Absorptionsmaximum der Form B, mit einem Omega 10 UV/Vis-Spektrophotometer der Fa. Bruins gegen reines Toluol als Referenz gemessen. Anschließend wurde die Probe jeweils in den Reaktor zurückgegeben, um das Volumen während der Messung annähernd konstant zu halten. Derart wurden 4 bis 8 Extinktionswerte ermittelt und als Funktion der Bestrahlungszeit aufgetragen. Abb.2.4-2 zeigt eine solche Lichtintensitätsmessung. Man findet einen linearen Zusammenhang zwischen der Extinktion und der Bestrahlungszeit, auch bei den weiteren Aktinometriemessungen

ergab sich jeweils eine Gerade. Deren Steigung $\Delta E/\Delta t$ wurde durch lineare Regression ermittelt. Mit Gl.1.2-30 und der Kenntnis der drei weiteren Größen läßt sich nunmehr die Lichtintensität berechnen. Für Aberchrome in Toluol gilt: $\epsilon(494\text{nm})=8200\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ und $\Phi=0.2$ [Hel81]; der Küvettendurchmesser beträgt $l=1\text{cm}$. In Abhängigkeit von der eingesetzten Lampe (XBO450W oder HBO500W), deren bereits geleisteter Betriebsdauer sowie dem Reaktorvolumen (50 bzw. 150ml) wurden Lichtintensitäten von 0,17 bis 2,3mE/min ermittelt. Aus Abb.2.4-2 ergibt sich eine Intensität von $I=0,73\text{mE}/\text{min}$. Im Rahmen einer Untersuchung zum photoinduzierten Abbau organischer Substanzen mit Ferrioxalat wurde die Lichtintensität auch durch Ferrioxalat-Aktinometrie bestimmt. Mit dieser wurde im Bereich von 320-400nm eine etwa doppelt so hohe Wert für die Lichtintensität wie mit Aberchrome ermittelt. Wie bereits in Kapitel 1.2.4 erläutert, ist diese Differenz dadurch bedingt, daß Ferrioxalat bei hinreichend hoher Konzentration bereits bei 400nm in relativ starkem Maße Licht absorbiert. Bei Aberchrome erfolgt hingegen wie bei Titan-dioxid eine merkliche Absorption erst bei deutlich kürzerer Wellenlänge. Daher ist Aberchrome für die TiO_2 -Photokatalyse das geeignetere Aktinometer.

Physikalische Lichtintensitätsbestimmung: Bei den für die Batch-Experimente verwendeten fokussierten Lampen ist diese Art der Messung aufgrund der stark unterschiedlichen lokalen Intensität mit einer relativ hohen Ungenauigkeit verbunden. Andererseits ist damit aber eine experimentell einfache und deutlich schnellere Messung als durch chemische Aktinometrie möglich. Daher wurde die Lichtintensität jeweils zu Beginn und am Ende der Batch-Experimente mit einem Dr. Höhnle UV(A)-Meter 658 bestimmt und dieses durch im Abstand von einigen Wochen durchgeführte chemische Aktinometrie mit Aberchrome kalibriert. Somit konnte die Lichtintensität für jedes Bestrahlungsexperiment mit geringem Aufwand recht genau bestimmt werden.

Die Lichtintensität des TFFBR-Lampenfeldes wurde mit einem geeichten Pyranometer bestimmt und ebenfalls mit dem Dr. Höhnle UV-Meter kontrolliert. Mit maximaler Intensität wurde $I_W=10\text{mW}/\text{cm}^2$, bei Beleuchtung mit nur jeder zweiten Lampe $5\text{mW}/\text{cm}^2$ gemessen. Daraus errechnet sich mit Gl.1.2-28, -8 und -33 sowie $\lambda_m=355\text{nm}$ und $A=0,7\text{m}^2$ ein molarer Photonenfluß von $I_{\text{Abs}}=200$ bzw. $100\mu\text{Einstein}/\text{s}$. Aufgrund der offenen Bauweise des Reaktors und dem dadurch bedingten Flüssigkeitsverlust durch Verdampfen war eine Aberchrome-Aktinometrie mit Toluol als Lösungsmittel nicht sinnvoll. Eine Oxalat-Aktinometrie erscheint hier noch eher geeignet, aber selbst Wasser verdampft bei Raumtemperatur mit einer Rate von etwa $100\text{ml}/\text{h}$.

2.5 Aufnahme von Absorptions- und Reflexionsspektren

Die Absorptions- und Reflexionsspektren wurden mit einem Omega 10 UV/Vis-Zweistrahlenspektrophotometer der Fa. Bruins gemessen. Die Absorptionsspektren von Filtern wurden gegen Luft, diejenigen von Lösungen gegen reines Lösungsmittel aufgenommen. Für Messungen im UV-Bereich wurde zusätzlich zu der Wolfram- eine Deuterium-Lampe eingeschaltet. Für die Reflexions-Messungen wurde das Spektrometer durch den Einbau einer Ulbrichtkugel umgerüstet. Das Titandioxid wurde in einen auf einer Seite mit einem UV-durchlässigen Fenster versehenen Probenhalter eingefüllt und angepreßt. Die Messung erfolgte gegen Bariumsulfat als Referenz.

2.6 Durchführung der Titrations- und Adsorptionsmessungen

Zur Bestimmung der Zero Proton Condition (ZPC) von UV100 wurde zunächst eine Stammlösung mit $V=250\text{ml}$, $c(\text{TiO}_2)=10\text{g/l}$, 25mM KNO_3 und $\text{pH}=1,9$ angesetzt. Diese wurde in Proben mit $V=10\text{ml}$ aufgeteilt, denen zwischen $0,1$ und $0,75\text{ml}$ $0,25\text{M NaOH}$ zugesetzt wurden. Nach 24h Schütteln bei $200/\text{min}$ auf einem Bühler KS10B Schütteltisch wurde der pH-Wert jeder einzelnen Probe mit einer frisch kalibrierten Ross 81-15 pH-Elektrode der Fa. Orion und einem pH-Meter 605 der Fa. Metrohm gemessen.

Die Adsorptionsmessungen wurden entsprechend den Bedingungen der Abbaubersuche aber mit $V=20\text{ml}$ und $c(\text{TiO}_2)=20\text{g/l}$ durchgeführt. Im Falle von DCA wurden 10mM KNO_3 zugesetzt. Die Konzentration von DCA, Atrazin bzw. des Sickerwassers wurde durch eine Verdünnungsreihe variiert. Die Suspensionen wurden 24h auf einem Bühler KS10B Schütteltisch mit $200/\text{min}$ geschüttelt. Nach dieser Zeit hat sich das Adsorptionsgleichgewicht weitestgehend eingestellt [Her70]. Das Titandioxid wurde mit einer Labofuge GL Zentrifuge der Fa. Heraeus Sepatech bei $3000\text{U}/\text{min}$ abgetrennt. In Abhängigkeit vom pH-Wert war bis zu 1h (bei $\text{pH}3$) zur Erzielung einer klaren Lösung notwendig. Die Konzentrationen wurden durch TOC- bzw. Elisa-Messungen bestimmt.

2.7 Durchführung der Platinierung und Reaktivierung von Photokatalysatoren

Die Platinierung des Katalysators wurde nach der erstmals von Kraeutler und Bard [Kra78a] beschriebenen Methode der Photoplatinierung durchgeführt. Dazu wurde die für einen Abbaubersuch erforderliche Menge TiO_2 , 50 bzw. 150ml Wasser, 200 bzw. $400\mu\text{l}$ Methanol und die einem Platingehalt von $0,1$ bis $2\text{Gew.}\%$ (bezogen auf die TiO_2 -Masse) entsprechende Konzentration H_2PtCl_6 in den Photoreaktor gegeben und für 2 bis 6h bestrahlt. Mit dieser Bestrahlungszeit erfolgt eine quantitative Abscheidung des Platins auf der Katalysatoroberfläche [Kim95]. Durch das feinverteilte Metall färbte sich der Katalysator grau, in einigen Experimenten wurde auch eine Metallabscheidung auf der Reaktorwand beobachtet. Nach der Bestrahlung wurde der Katalysator mit einer Labofuge GL Zentrifuge der Fa. Heraeus Sepatech bei $3000\text{U}/\text{min}$ abgetrennt, dreimal mit zweifach deionisiertem Wasser gewaschen und jeweils erneut abzentrifugiert. Der platinierter Katalysator wurde ohne weitere Behandlung im Abbaubersuch eingesetzt.

Beim mehrmaligen DCA-Abbau mit dem selben Katalysator in frischer Lösung wurde dieser wie für die Platinierung beschrieben, gereinigt und damit von den adsorbierten Chloridionen befreit. Um Katalysatoren nach der Zugabe von Sulfat oder Phosphat zu reaktivieren, wurden diese zunächst einmal mit Wasser, dann zweimal mit $0,1\text{M}$ Natronlauge und schließlich noch zweimal mit Wasser gewaschen.

2.8 Durchführung der Katalysatorfixierung

Die Immobilisierung von TiO_2 auf Glasplatten wurde zunächst genau nach der von Bockelmann entwickelten Technik durchgeführt [Boc94]. Wegen der geringen Stabilität der Schicht bei der ersten mit Hombikat UV100 beschichteten Platte wurde die Methode aber bei den folgenden Fixierungen modifiziert. Im Anschluß an die Reinigung der Platte wurde diese nun mit $2,5\text{l}$ heißer 5M NaOH anstelle von 10% HNO_3 angeätzt und dann mit $2,5\text{l}$ Wasser abgespült. Die Beschichtung erfolgte durch mehrmaliges Eintauchen für jeweils wenige Minuten in eine TiO_2 -Suspension mit $c(\text{TiO}_2)=10\text{g/l}$ in salpetersaurer

Lösung bei pH3. Zwischendurch wurde die Platte jeweils bei Raumtemperatur in aufrechter Position für etwa 1/2h und vor dem Einsatz über Nacht getrocknet.

2.9 Dünnfilm-Festbett-Reaktor (TFFBR): Versuchsaufbau und Durchführung

Der Aufbau und die Arbeitsweise des von Bockelmann entwickelten Reaktors [Boc94] ist in Abb.2.9-1 veranschaulicht. Das Kernstück des Reaktors bildet die mit Titandioxid beschichtete 60cm breite und 118cm lange Glasplatte welche von oben durch 16 Phillips R-UVA 40W Leuchtstoffröhren bestrahlt wird. Diese emittieren nahezu ausschließlich Licht mit $300\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$ und sind daher für die TiO_2 -Photokatalyse besonders geeignet. Die Lichtintensität der vertikal zum Wasserstrom angeordneten Lampen wurde mit einem Pyranometer zu 100 W / m^2 ermittelt und kann durch das Ausschalten jeder zweiten Lampe auf 50 W / m^2 verringert werden. Der TFFBR kann auch solar betrieben werden. Mit Hilfe einer 12-Kanal-Schlauchpumpe IPS12 der Fa. Ismatec wird die Schadstofflösung aus einem Vorratsgefäß auf die obere Kante der um 20° geneigten Platte gepumpt und dort mit 24 dünnen Schläuchen über die gesamte Breite der Platte gleichmäßig verteilt. In einem dünnen Flüssigkeitsfilm von etwa 0,1mm Dicke fließt die Lösung über die Platte nach unten und wird dort aufgefangen. Die Flußrate kann bei $\gamma=20^\circ$ von 1,3 bis 6,3 l/h variiert werden, was einer Verweilzeit von $\tau \approx 155$ bis 60s entspricht [Boc94]. Der TFFBR wurde in dieser Arbeit im Durchflußbetrieb genutzt, möglich ist aber auch ein Kreislaufbetrieb durch Rückführung der Lösung. Ersteres entspricht einem kontinuierlich durchflossenen Rohrreaktor, die Ablaufkonzentration ist nach einer Anlaufzeit von einigen Minuten zeitlich konstant. Letzteres läßt sich als Batch-Reaktor auffassen mit $c=c(t)$.

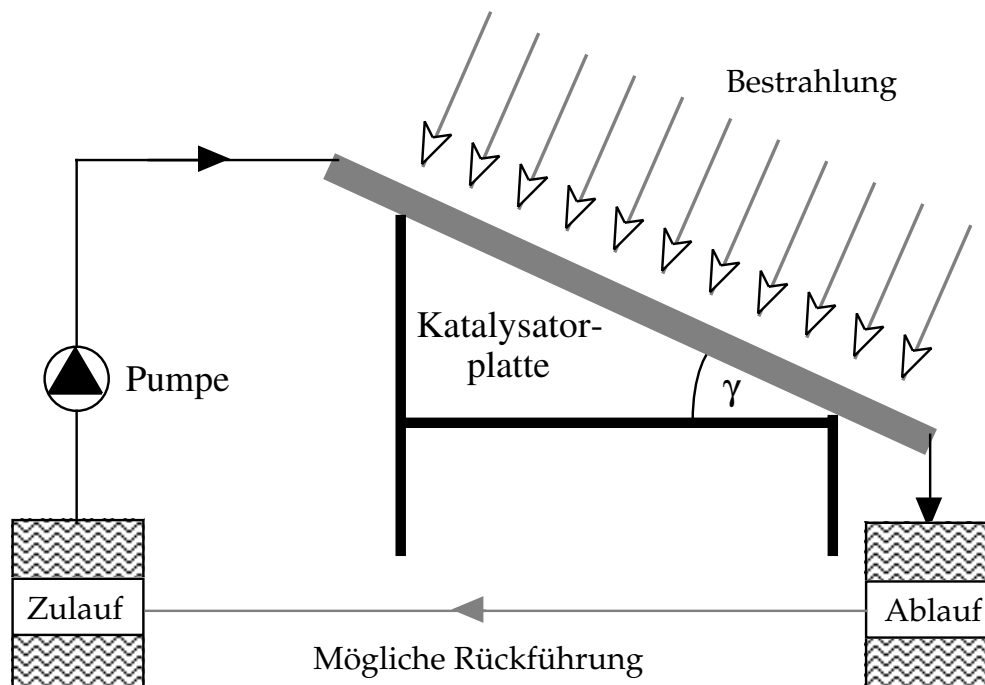


Abb.2.9-1: Schema der Wasserreinigung im Dünnfilm-Festbett-Reaktor (TFFBR)

3. Experimentelle Ergebnisse

3.1 Voruntersuchungen zu den Modellschubstanzen und realen Wässern

3.1.1 Absorptionsspektren der Modellschubstanzen

Bei der Photokatalyse ist eine Lichtabsorption durch die Schadstoffe nicht erforderlich. Dennoch ist das Absorptionsspektrum der Substanzen ein wichtiges Charakteristikum. Während aromatische Kohlenwasserstoffe UVB, UVA ($280 < \lambda < 315$ bzw. $315 < \lambda < 400$ nm) oder sogar sichtbares Licht absorbieren können, besitzen Aliphaten, auch ein- oder zweifach ungesättigte, diese Fähigkeit in der Regel erst für UVC-Strahlung mit $\lambda < 250$ nm in merklichem Maße. Somit können aromatische Substanzen recht gut photolytisch abgebaut werden, d.h. bei ihrem photokatalytischen Abbau findet als Nebenreaktion auch die direkte Photolyse statt, bei den Aliphaten ist dies dagegen nur in geringem Maß gegeben. Außerdem kann die UV-Absorption der Aromaten dazu genutzt werden um deren Konzentration im Wasser und damit auch ihren Abbau zu verfolgen. Dazu ist es allerdings erforderlich, daß die UV-absorbierenden Spezies aufgetrennt werden, was durch die HPLC gelingt. Ohne eine solche Trennung muß sichergestellt werden, daß nur eine UV-aktive Substanz vorhanden ist oder gebildet wird, zumindest aber, daß die Konzentrationen weiterer im gleichen Wellenlängenbereich absorbierender Substanzen vernachlässigbar sind. Anderenfalls läßt sich kein quantitativer Rückschluß auf vorhandene Konzentrationen ziehen; auch eine qualitative Betrachtung von Absorptionsspektren kann aber z.B. für reale Wässer aufschlußreich sein (vgl. Kapitel 3.1.5).

In Abb.3.1-1 sind die wässrigen Absorptionsspektren von DCA bei verschiedenen DCA-Konzentrationen sowie einer TCE-gesättigten Lösung in Form der Extinktion als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Für $c(\text{DCA}) \leq 1$ mM ist bei etwa 260 nm das Einsetzen der Absorption erkennbar, was somit offenbar die Absorptionskante darstellt; auch bei 220 nm ist die Extinktion aber nur relativ gering. Mit zunehmender DCA-Konzentration scheint sich die Absorptionskurve und damit auch Absorptionskante zu höherer Wellenlänge zu verschieben; bei 100 mM DCA ist bereits ab 300 nm, für 1 M sogar ab 360 nm eine

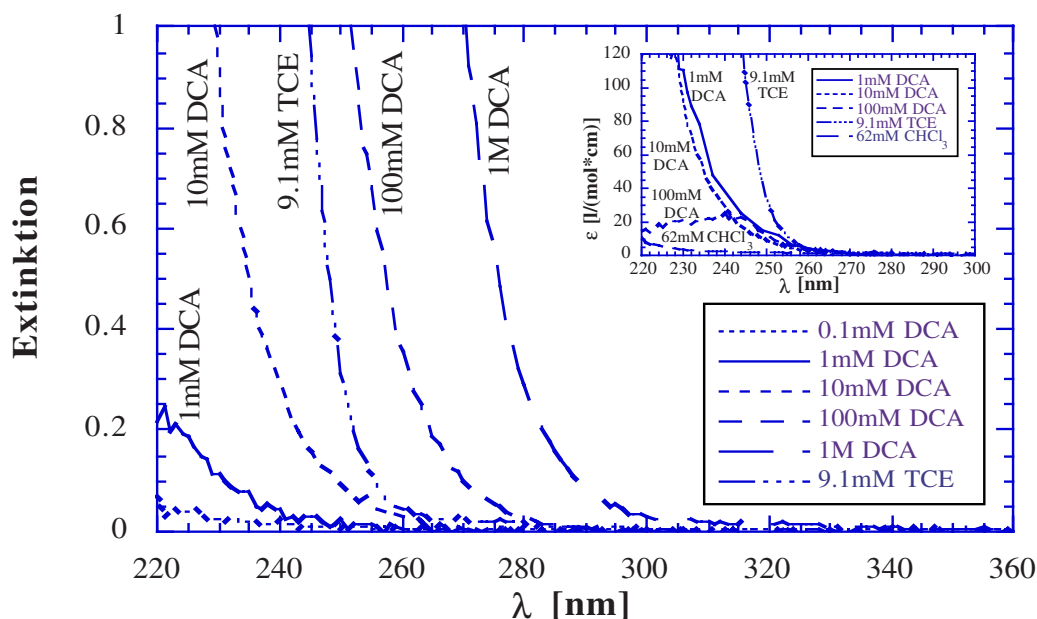


Abb.3.1-1: Absorptionsspektren $E(t)$ bzw. (Insert) $\epsilon(t)$ von DCA in Abhängigkeit von der DCA-Konzentration sowie von Chloroform- bzw. TCE-gesättigten, wässrigen Lösungen

Absorption ersichtlich. Es handelt sich aber lediglich um eine scheinbare Verschiebung; tatsächlich bewirkt die Konzentrationserhöhung lediglich einen Anstieg der Extinktion entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gl.1.3-1) und damit auch eine Erhöhung der Meßempfindlichkeit. Zur Überprüfung der Gültigkeit von Gl.1.3-1 ist im Insert von Abb.3.1-1 noch einmal der nach dieser Gleichung berechnete Extinktionskoeffizient als Funktion der Lichtwellenlänge für DCA, TCE und Chloroform aufgetragen. Die gute Übereinstimmung der Kurven von 1 und 10mM DCA sowie von 100mM DCA für $\lambda > 240\text{nm}$ zeigt die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes. Die Absorptionskurven von 0.1mM und 1M DCA wurden hier nicht eingezeichnet; diese sind wegen der geringen bzw. großen Extinktion für die Bestimmung von ϵ zu ungenau. Obwohl die gesättigten CHCl_3 - und TCE-Lösungen noch mehr Licht absorbieren als 1 bzw. 10mM DCA zeigt das Insert, daß die Lichtabsorption in der Reihenfolge $\text{TCE} > \text{DCA} > \text{CHCl}_3$ deutlich abnimmt. Dies läßt sich mit dem Vorliegen einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung gegenüber einer Carbonylgruppe bzw. der Abwesenheit jeglicher π -Bindung erklären. Die "Absorptionskanten" von Chloroform und TCE lassen sich zu etwa 250 bzw. 300nm bestimmen. Bei diesen Werten handelt es sich aber nach den vorangegangenen Ausführungen um von der Meßgenauigkeit abhängige Größen. Das Vorliegen eines definierten Grenzwertes ist zumindest bei einer mathematischen Betrachtung auch nicht zu erwarten, die Kurven konvergieren vielmehr gegen $E=0$. Somit erscheint es sinnvoller, die Absorptionskoeffizienten der Substanzen bei definierten Wellenlängen zu vergleichen; dies soll im Anschluß an die Darstellung der Aromaten-Spektren geschehen.

Abb.3.1-2 zeigt die Absorptionsspektren von 4-Chlorphenol (4-CP) und 2,4,6-Trichlorphenol (2,4,6-TCP) bei verschiedenen pH-Werten. TCP war eigentlich als aromatische Modellsubstanz vorgesehen, letztendlich wurde aber 4-CP eingesetzt. Der pH-Wert hat bei 4-CP und TCP einen Einfluß auf die Absorption, da es sich bei diesen um schwache Säuren handelt ($\text{pK}_s \approx 9,3$ bzw. 6,0 oder 7,4) und ein Molekül und sein Anion meist unterschiedliche Spektren besitzen. DCA ist dagegen eine starken Säure ($\text{pK}_s = 1,48$ [Lid93])

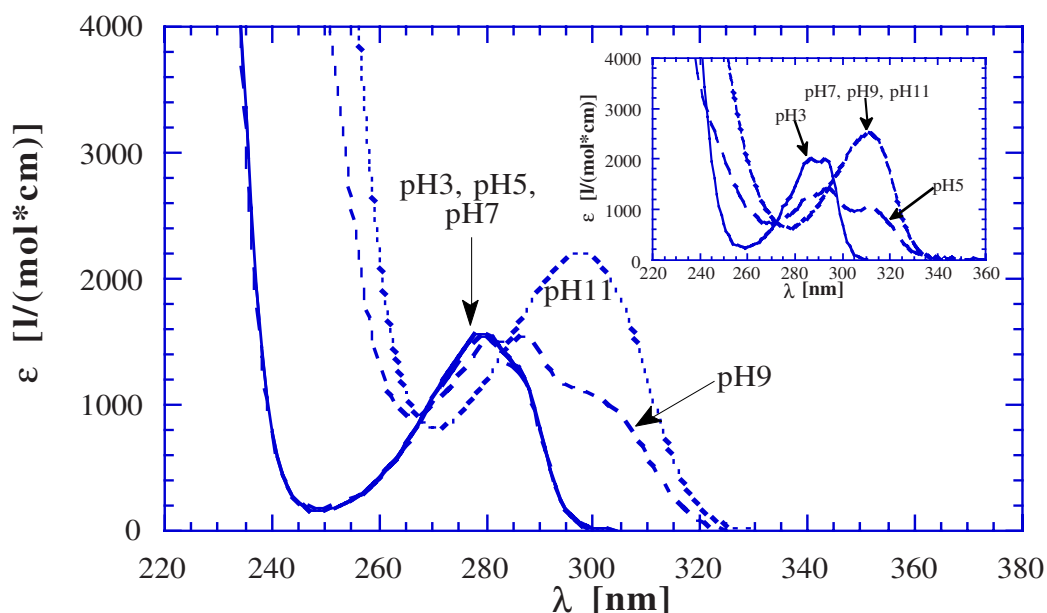


Abb.3.1-2: Absorptionsspektren von 4-CP und (Insert) 2,4,6-TCP bei verschiedenen pH-Werten; $c(2,4,6\text{-TCP})=0,1\text{mM}$, $c(4\text{-CP})=0,4\text{mM}$

welche bei $\text{pH} \geq 3$, d.h. im wesentlichen Konzentrationsbereich der Abbauprobe, zu $>97\%$ als Anion vorliegt; bei $\text{pH} 2$ beträgt dessen Anteil 77% . Wie Abb.3.1-2 zeigt, weisen die Spektren von 4-CP und TCP den für aromatische Substanzen typischen Kurvenverlauf mit einem relativen Intensitätsmaximum auf. Von $\text{pH} 7$ nach $\text{pH} 11$ bzw. $\text{pH} 3$ nach $\text{pH} 7$ verschiebt sich das Maximum zu höherer Wellenlänge, wobei sich dessen Intensität erhöht. Somit liegen 4-CP und 2,4,6-TCP bei $\text{pH} < 9$ bzw. < 5 im wesentlichen als Molekül, bei höherem pH -Wert dagegen hauptsächlich als Anion vor. Dies bestätigt den in der Literatur gefundenen pK_s -Wert von 4-CP; bei 2,4,6-TCP ist von den beiden in Tab.1.5-1 angegebenen pK_s -Werten offenbar der von 6,0 der Richtige. Die Rotverschiebung und Intensitätserhöhung des Absorptionsmaximums des Anionenspektrums gegenüber dem des Moleküls (bathochromer bzw. hypochromer Effekt) erklärt sich durch eine verstärkte Überlappung der Orbitale des Phenolat-Sauerstoffs mit denen des aromatischen π -System, d.h. eine höhere Resonanz als bei der Phenolform.

Das Einsetzen der Absorption ist für 4-CP und TCP unter den gegebenen Meßbedingungen bei jeweils etwa 320nm für die phenolische und 340 bzw. 350nm für die anionische Form erkennbar. Das relative Absorptionsmaximum liegt bei TCP gegenüber 4-CP ebenfalls bei höherer Wellenlänge - sowohl für die phenolische als auch für die anionische Form - und besitzt jeweils eine höhere Intensität.

In Tab.3.1-1 sind zum Vergleich der aliphatischen und aromatischen Substanzen die Extinktionskoeffizienten bei ausgewählten Wellenlängen zusammengefaßt. Bei Hg-dotierten Lampen, wie sie in der vorliegenden Arbeit zum 4-CP-Abbau und auch der photoinduzierten homogenen Na_2O_2 -Oxidation gewöhnlich eingesetzt werden, ist die ausgeprägte Linie bei 254nm besonders wichtig. Diese Wellenlänge wird zudem häufig zur Detektion UV-aktiver Substanzen verwendet. Aromaten weisen aber oft um 280nm ein relatives Absorptionsmaximum auf, so daß sie meist, so auch bei der in dieser Arbeit verwendeten HPLC-Analytik, bei dieser Wellenlänge detektiert werden. Besonderer Bedeutung kommt auch der Wellenlänge von 320nm zu, da die meisten Abbauprobeexperimente dieser Arbeit mit einem WG320-Bandkantenfilter durchgeführt wurden, welcher das Licht mit $\lambda < 320\text{nm}$ herausfiltert (vgl. Insert von Abb.2.4-2), um eine Verfälschung der photokatalytischen Abbauprobeergebnisse durch direkte Photolysereaktionen zu vermeiden.

Wie Tab.3.1-1 zeigt, sind die Absorptionskoeffizienten der drei Aliphaten bereits bei 254nm sehr gering, wobei eine Abnahme in der Reihenfolge TCE, DCA, Chloroform ersichtlich ist. Bei 280nm ist im Rahmen der Meßgenauigkeit nur noch bei TCE eine geringe

	DCA Anion	Chloroform	TCE	4-CP Molekül	4-CP Anion	2,4,6-TCP Molekül	2,4,6-TCP Anion
$\epsilon(254\text{nm})$	8	≈ 2	15	226	5560	310	3300
$\epsilon(280\text{nm})$	< 2	< 2	≈ 2	1540	1200	1470	660
$\epsilon(320\text{nm})$	< 2	< 2	< 2	≈ 2	186	≈ 2	1700
ϵ_{max}	-	-	-	1570	2200	≈ 2000	2500
λ_{max}	-	-	-	279	298	287 / 292	311

Tab.3.1-1: Extinktionskoeffizienten ϵ [$\text{l}/(\text{mol}^* \text{cm})$] verschiedener CKW bei ausgewählten Wellenlängen sowie Wellenlänge λ_{max} [nm] des relativen Intensitätsmaximums

Absorption erkennbar, bei 320nm hingegen in keinem Fall mehr. Die Aromaten weisen bei 254nm eine um mindestens eine, z.T. sogar mehr als drei Zehnerpotenzen höhere Absorption auf, bei den anderen Wellenlängen ist eine Quantifizierung nicht möglich. Die Koeffizienten sind bei 2,4,6-TCP zumeist etwas höher als bei 4-CP und bei der anionischen Form größer als bei der phenolischen. Die Abweichungen von dieser Aussage resultieren daraus, daß man sich bei einer gewählten Wellenlänge beim Spektrum einer Substanz nahe einem Maximum, Minimum oder im mittleren Bereich befinden kann.

Demnach lassen sich die Aliphaten bei $\lambda \leq 254\text{nm}$ nur in geringem Maße anregen, bei TCE gelingt dies noch am besten; bei den Phenolen erscheint hingegen ein recht effizienter photolytischer Abbau bis $\lambda = 300\text{nm}$ möglich. Insbesondere das 2,4,6-TCP-Anion läßt sich auch mit längerwelligem Licht noch anregen. Somit ist 2,4,6-TCP als Modellsubstanz für photokatalytische Abbauexperimente nur für $\text{pH} < 5$ geeignet, es sein denn, das Licht mit $\lambda < 340\text{nm}$ wird herausgefiltert. Bei 4-CP kann da*gegen bereits mit einem WG320-Bandkantenfilter die pH-Abhängigkeit des photokatalytischen Abbaus untersucht werden; auch bei $\text{pH} \geq 9$ sollte der Anteil der Photolyse an der Gesamtumsetzung dann gering sein. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der besseren Wasserlöslichkeit und der Verfügbarkeit der wichtigsten Intermediate im Vergleich zu 2,4,6-TCP (vgl. Kapitel 1.5) wurde 4-CP daher als aromatische Modellsubstanz ausgewählt.

In Abb.3.1-3 bzw. dessen Insert sind die Absorptionsspektren der wichtigsten Intermediate des 4-CP-Abbaus, Hydrochinon (HQ), Benzochinon (BQ) und Hydroxyhydrochinon (HHQ), sowie von Phenol und 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DHB) dargestellt; in Tab.3.1-2 sind die Extinktionskoeffizienten der Substanzen bei den wichtigsten Wellenlängen zusammengestellt. Diese Spektren sind aus zwei Gründen von Bedeutung: zum einen ist es wichtig zu wissen, ob bei den Intermediaten für $\lambda > 320\text{nm}$ Photolyse-Reaktionen in merklichem Ausmaß zu erwarten sind, zum anderen ist die Kenntnis der Spektren auch für die HPLC-Analytik günstig. Das Spektrum von HQ unterscheidet sich qualitativ nur wenig von dem des 4-CP; es ist zu etwas höheren Wellenlängen verschoben und weist

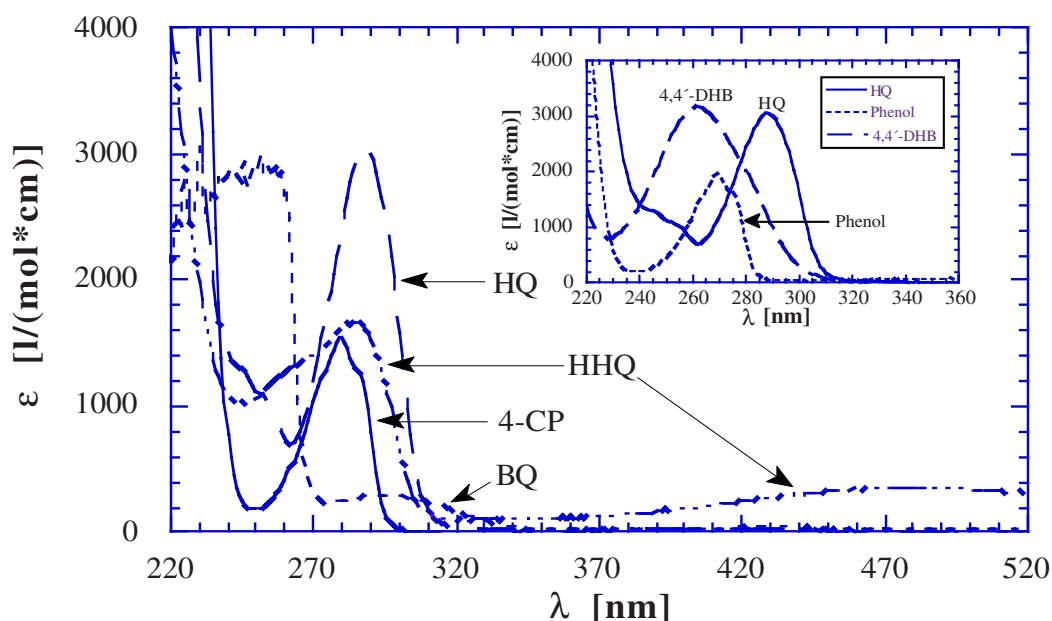


Abb.3.1-3: Absorptionsspektren von 4-CP und seinen wichtigsten Intermediaten sowie von Phenol und 4,4'-Dihydroxybiphenyl (Insert) bei pH7 in wässriger Lösung

	4-CP	HQ	BQ	HHQ	Phenol	DHB
$\epsilon(254\text{nm})$	233	1040	2830	1150	705	2830
$\epsilon(280\text{nm})$	1540	2450	239	1620	690	2030
$\epsilon(320\text{nm})$	≈ 2	54	158	100	45	27
ϵ_{max}	1540	3060	293 / 32	1680 / 362	1970	3180
λ_{max}	279	288	295 / ≈ 430	284 / ≈ 480	269	262

Tab.3.1-2: Extinktionskoeffizienten ϵ [$\text{l}/(\text{mol}^* \text{cm})$] von 4-CP und seinen wichtigsten Intermediaten sowie Phenol und 4,4'-Dihydroxybiphenyl bei ausgewählten Wellenlängen, sowie Wellenlänge λ_{max} [nm] des relativen Intensitätsmaximums bei pH7

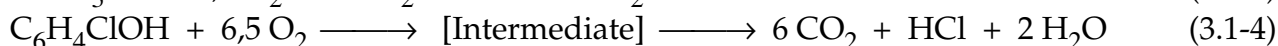
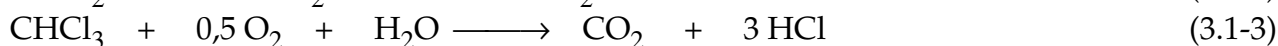
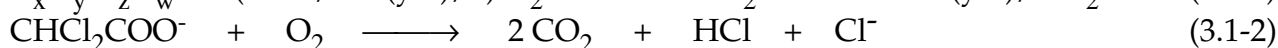
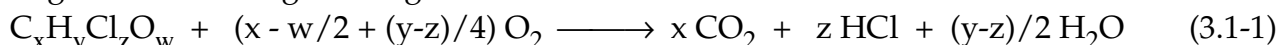
ein um etwa einen Faktor 2 höheres relatives Intensitätsmaximum auf. Das HHQ-Spektrum unterscheidet sich deutlicher, obwohl Wellenlänge und Extinktionskoeffizient des Maximums recht gut mit dem von 4-CP übereinstimmen. Das Absorptionsmaximum ist bei HHQ breit und flach und auch das Minimum ist wenig ausgeprägt. Zudem tritt eine zweite, sehr flache und breite Absorptionsbande im sichtbaren Bereich, mit einem Maximum bei etwa 480nm, auf. Bei dieser Bande handelt es sich wahrscheinlich aber nicht um eine HHQ zugehörige, sondern um die eines Abbauproduktes, vermutlich von Hydroxybenzochinon (HBQ). Die zunächst gelblich-klare HHQ-Lösung verfärbte sich bereits kurze Zeit nach dem Ansetzen violett, auch im Dunkeln; bei längerem Stehenlassen änderte sich die Farbe schließlich über orange-gelb nach braun. Ein HPLC-Chromatogramm einer solchen Lösung zeigte 7 später sogar bis zu 12 verschiedene Verbindungen, von denen lediglich drei als HQ, HBQ und BQ identifiziert werden konnten. Einige der Substanzen sind recht unpolar, wie die relativ hohe Retentionszeit belegt; vermutlich handelt es sich bei diesen um Dimere. Die Vermutung, daß es sich bei dem bei HHQ im Sichtbaren gefundenen Maximum um eine HBQ-Bande handelt, wird durch die Tatsache gestützt, daß auch das gewöhnliche Chinon BQ zwischen 410 und 450nm eine plateauartige Bande aufweist, die in Abb.3.1-3 aufgrund des hierfür ungünstigen Maßstabes aber nicht erkennbar ist. Das Spektrum von BQ weicht deutlich von denen der drei Aromaten ab. Bei 295nm findet man aufgrund der fehlenden Aromatizität ein nur schwach ausgeprägtes Maximum. Bereits bei etwa 270nm steigt die Extinktion aber wieder stark an, während dies bei den aromatischen Substanzen erst bei $\lambda < 250\text{nm}$ zu beobachten ist. Somit kann BQ bei der für Aromaten günstigen Wellenlänge von 280nm nur mit relativ geringer Empfindlichkeit spektrometrisch verfolgt werden. Günstiger ist für dieses eine Detektion bei 254nm; diese Wellenlänge ist allerdings ungünstig für viele Aromaten, da man sich bei diesen bei 254nm häufig in der Nähe des relativen Minimums befindet. Ferner sind somit bei BQ und HHQ bzw. HBQ bereits mit sichtbarem Licht Photolyse-Reaktionen in Konkurrenz zum photokatalytischen Abbau zu erwarten. Aufgrund des geringen Extinktionskoeffizienten bei $\lambda > 320\text{nm}$ ist dies aber möglicherweise dennoch vernachlässigbar. Dies gilt in noch stärkerem Maße für die übrigen in Tab.3.1-2 eingetragenen Substanzen, wie die jeweils geringe Absorption bei 320nm zeigt.

Die Spektren von Phenol und DHB stimmen qualitativ ebenfalls recht gut mit dem von HQ überein. Das Maximum liegt in beiden Fällen bei kürzerer Wellenlänge mit einem geringeren bzw. etwa gleich großen Extinktionskoeffizienten. Bei DHB ist die Bande mit

einer Halbwertsbreite von 42nm gegenüber HQ, 4-CP und Phenol mit 27, 25 bzw. 21nm aber deutlich breiter. Bei 280nm ist die Absorption von Phenol um gut einen Faktor 2 niedriger, jene von DHB ist hingegen etwas höher als die von HQ. Demnach stimmen die Extinktionskoeffizienten von Biphenylen und einkernigen Aromaten bei 280nm soweit überein, daß zur Abschätzung der Konzentrationen unbekannter Substanzen Hydrochinon als Referenzsubstanz eingesetzt werden kann. Aufgrund des zumeist höheren Extinktionskoeffizienten von Biphenylen im Vergleich zu einkernigen Aromaten, sind die derart ermittelten Konzentrationen eher zu hoch als zu niedrig. Bei den 4-CP-Abbauversuchen dieser Arbeit wurden in der Tat einige unbekannte oder kommerziell nicht erhältliche Substanzen detektiert, so daß auf diese Abschätzung zurückgegriffen wurde.

3.1.2 Stöchiometrie der Abbaureaktionen

Um eine chemische Reaktion zu untersuchen, ist es notwendig, die Bruttoreaktionsgleichung zu kennen. Für den Abbau von CKW, einschließlich sauerstoffhaltiger Spezies lassen sich in allgemeiner Form sowie für DCA, Chloroform und 4-CP im einzelnen folgende Reaktionsgleichungen formulieren:



Für DCA ist die Abbaureaktion für das Anion formuliert, welches in wäßriger Lösung bei $pH \geq 3$ nahezu ausschließlich vorliegt. Beim photokatalytischen Abbau von DCA und Chloroform werden die thermodynamisch stabilen Endprodukte CO_2 und HCl nahezu unmittelbar gebildet. Langlebige Zwischenprodukte entstehen allenfalls in Spuren, was gewöhnlich Voraussetzung für die Anwendbarkeit der pH-Stat-Analytik ist. Die somit relativ einfache analytische Verfolgung, Auswertung und Deutung der Experimente war ein Grund für die Auswahl gerade dieser beiden Modellschadstoffe (vgl. Kapitel 1.5). Bereits bei ebenfalls vergleichsweise einfachen Molekülen wie TCE ist eine Zwischenproduktanalytik notwendig. Dies ist in noch stärkerem Maße bei komplexeren Molekülen wie 4-CP der Fall (s. Kapitel 3.1.3). Trotzdem bzw. gerade deswegen erschien die Untersuchung auch des Abbaus einer aromatischen Modellschadstoffsubstanz von großem Interesse.

Die Stöchiometrie des photokatalytischen Abbaus von DCA und Chloroform wurde bereits in anderen Arbeiten durch Messung des Substrat-Abbaus sowie der Protonen-, Chlorid- und CO_2 -Freisetzung überprüft. Es konnte jeweils die Richtigkeit der Bruttogleichungen 3.1-2 und -3 belegt werden [Pru83a, Oll84, Kor91, Bah91a, Che90, Boc94]. Für diese beiden Modellschadstoffe wurde daher in der vorliegenden Arbeit lediglich noch einmal die Übereinstimmung von Chlorid- und Protonenmessung überprüft; ergänzend wurde für DCA die Abnahme der Sauerstoffkonzentration gemessen. Beim DCA-Abbau unter den in dieser Arbeit zumeist verwendeten, optimierten Versuchsbedingungen sind diskontinuierliche Messungen, d.h. Ionenchromatographie oder TOC, ohnehin schwierig, da bereits innerhalb der ersten 5min $\approx 20\%$ der 1mM DCA abgebaut werden. Chloroform läßt sich aufgrund seiner leichter Flüchtigkeit durch TOC-Messungen nicht erfassen.

In Abb.3.1-4 ist der zeitliche Verlauf des DCA-Abbaus in Form der Chlorid- und Proto-

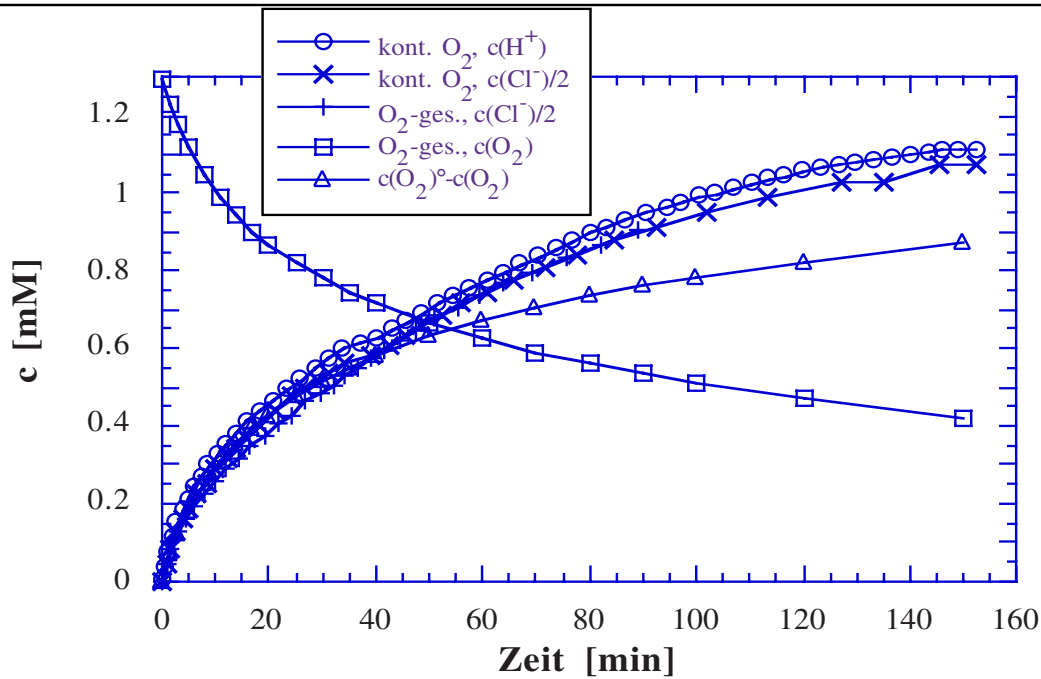


Abb.3.1-4: Abbau von DCA mit Hombikat UV100: Protonen- und Chloridfreisetzung sowie Sauerstoffverbrauch im kontinuierlichen O_2 -Strom bzw. anfänglich O_2 -gesättigter Lösung als Funktion der Reaktionszeit (Versuchsbedingungen s. Tab.3.1-3)

nenfreisetzung sowie des Sauerstoffverbrauchs dargestellt. Die beiden ersten Abbaukurven wurden wie gewöhnlich bei den DCA-Abbauversuchen dieser Arbeit im kontinuierlichen O_2 -Strom gemessen; $c(H^+)$ und $c(Cl^-)/2$ stimmen entsprechend Gl.3.1-2 zu jedem Zeitpunkt der Abbaureaktion gut überein. Da die Verfolgung des Sauerstoffverbrauchs bei kontinuierlicher O_2 -Zuführung nicht möglich ist und auch der 150ml-Reaktor kein simultanes Messen von $c(O_2)$ und $c(Cl^-)$ gestattet (s. Kapitel 2.2), wurde im zweiten Experiment geprüft, ob der DCA-Abbau in anfänglich O_2 -gesättigter Lösung mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt wie im kontinuierlichen O_2 -Strom. Wie die gute Übereinstimmung der beiden Chloridfreisetzungskurven zeigt, ist dies der Fall. Im dritten Abbauversuch wurde schließlich die Sauerstoffkonzentration in der Lösung verfolgt. Wie Abb.3.1-4 ebenfalls zeigt, nimmt diese ausgehend von dem den Literaturangaben entsprechenden Sättigungswert von 1,2mM [Lan82] kontinuierlich ab. Dabei stimmt die Kurve des Sauerstoffverbrauchs $c(O_2)^\circ - c(O_2)$ entsprechend Gl.3.1-2 bis zu einer Konzentration von 0,6mM gut mit denen der Protonen- und Chloridfreisetzung überein. Bei höherer Konzentration ergibt sich dagegen eine negative Abweichung der O_2 -Kurve, welche mit fortschreitender Bestrahlungsdauer zunimmt. Da der Reaktor nur zur Hälfte mit Wasser, das obere Volumen dagegen mit reinem Sauerstoff gefüllt ist, zeigen diese Beobachtungen, daß der Abbau von DCA und O_2 zu Beginn deutlich schneller erfolgt als der Sauerstofftransport aus der Gasphase in die Lösung. Nach dem Abbau von etwa 0,6mM DCA hat die Abbauraten offenbar so weit abgenommen, daß die Transportgeschwindigkeit zumindest in der gleichen Größenordnung ist und damit die Abnahme von $c(O_2)$ immer langsamer wird. Mit den Abbauraten von 280 und 74 μ M/min für die Konzentrationsbereiche von 0 bis 0,3 und 0,5 bis 0,7mM läßt sich abschätzen, daß die Transportgeschwindigkeit etwa einem Wert von 20 μ M/min entspricht. Vermutlich handelt es sich bei diesem Lösungsprozeß eher um eine Konvektion denn Diffusion, da das intensive Rühren der Lösung auch Tur-

bulenzen in der angrenzende Gasphase und eine Sogwirkung auf diese ausüben sollte. Wie weitere Untersuchungen zum Abbau von DCA (s. Abb.3.4-23) und Chloroform [Bah91a] in anfänglich luftgesättigter Lösung ($c(\text{O}_2)=0,3\text{mM}$) gezeigt haben, kann nach weitestgehendem Verbrauch des Sauerstoffs in der Lösung ein weiterer deutlich langsamerer Abbau als zu Beginn erfolgen. Hier limitiert möglicherweise der Transport von O_2 aus der Gasphase in die Suspension den Schadstoffabbau.

Zum photokatalytischen 4-CP-Abbau liegen Arbeiten in recht großer Zahl vor [Bar84, AlE89, Seh89, AlS91, Mil93c, Cun94b, Sta94]. Dennoch fehlt bislang noch eine detaillierte Überprüfung der Bruttoreaktionsgleichung; lediglich Hofstadler et al. [Hof94] konnten mit fixiertem, im Labor synthetisiertem TiO_2 zeigen, daß 4-CP- und TOC-Abbau sowie Chlorid-Freisetzung recht gut übereinstimmen. Daher wurde Gl.3.1-4 in der vorliegenden Arbeit einschließlich der möglichen Bildung von Intermediaten genau überprüft. In Abb.3.1-5 ist der zeitliche Verlauf des 4-CP-Abbaus eines Experimentes bestimmt durch pH-Stat-, Chlorid-, HPLC- und TOC-Messungen sowie die Intermediat-Bildung dargestellt; das Insert zeigt die zeitliche Änderung des UV/Vis-Spektrums. Die Protonen- und Chloridkonzentration steigen nahezu linear an, entsprechend sinken $c(4\text{-CP})$ und TOC. Auch die Extinktion am Absorptionsmaximum von 4-CP nimmt deutlich ab; seitlich des Maximums erhöht sich die Absorption dagegen etwas. Obwohl sich ohne Auftrennung der Substanzen aus einem Absorptionsspektrum zumeist keine quantitativen Rückschlüsse ziehen lassen, zeigt dies, daß 4-CP zum größten Teil abgebaut wird und aromatische Intermediate nur in geringer Konzentration gebildet werden. In der Tat wurden unter diesen Versuchsbedingungen lediglich Hydrochinon (HQ) und Benzochinon (BQ) detektiert. Diese erreichen ihre höchste Konzentration nach jeweils 300min. Nach dieser Reaktionszeit ist etwa 70% des 4-CP abgebaut, dennoch ist dessen Konzentration noch immer um einen Faktor 6.2 bzw. 130 größer als die von BQ und HQ; im Vergleich zu der 4-CP-Anfangskonzentration ergibt sich sogar ein Faktor 21 bzw. 460. Die Photoneneffi-

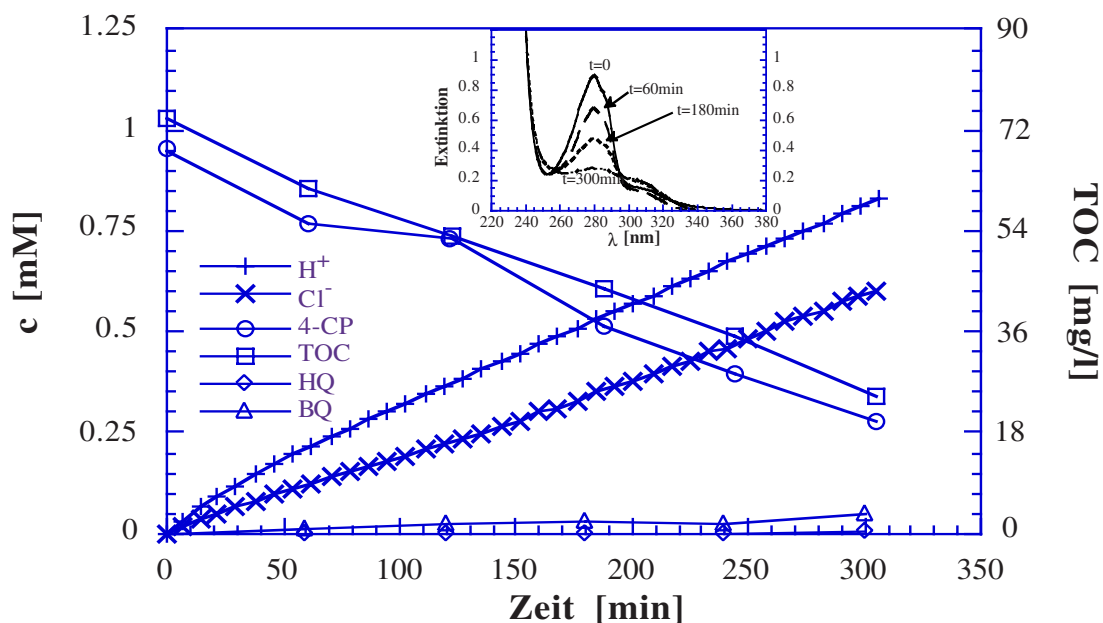


Abb.3.1-5: Abbau von 4-CP mit Hombikat UV100: Protonen- und Chloridfreisetzung, 4-CP- und TOC-Abbau, Intermediat-Bildung sowie (Insert) Absorptionsspektrum nach verschiedenen Bestrahlungszeiten (Versuchsbedingungen s. Tab.3.1-3)

zienz der Bildung von HQ und BQ ist um eine bzw. zwei Zehnerpotenzen geringer als die des 4-CP-Abbaus (s. Tab.3.1-3). Somit läßt sich unter diesen Versuchsbedingungen auch beim 4-CP-Abbau die Intermediat-Bildung gegenüber der Mineralisierung vernachlässigen. Dies zeigt auch die nahezu gleiche Steigung der 4-CP- und TOC-Abbaukurven, d.h. der Quotient $\text{TOC}/c(4\text{-CP})$ ist praktisch zeitlich konstant. Gleiches gilt für die Summe von $c(\text{Cl}^-)$ und $c(4\text{-CP})$, hierbei ist lediglich der Wert bei $t=0$ um etwa 8% höher. Daher läßt sich im vorliegenden Fall der 4-CP-Abbau bereits durch die direkte Aufnahme von Absorptionsspektren näherungsweise verfolgen. Bestimmt man aus diesen die 4-CP-Konzentrationen, so ergeben sich etwa gleiche Werte wie bei den HPLC- und TOC-Messungen. Diese Übereinstimmung ist aber nicht gegeben, wenn sich größere Intermediat-Konzentrationen bilden, was insbesondere bei einer Erhöhung des pH-Wertes sowie der 4-CP-Photolyse der Fall ist (s. Kapitel 3.4.3 und 3.1.4). Dann ist eine so einfache Bestimmung von $c(4\text{-CP})$ nicht mehr möglich und zudem eine Zwischenproduktanalytik wichtig, d.h. die einzelnen Konzentrationen müssen nach einer Auftrennung bestimmt werden, was z.B. mit der HPLC und einem UV-Detektor gelingt.

Der zeitliche Verlauf des Chloroform-Abbaus ist in diesem Kapitel nicht dargestellt, kann aber z.B. Abb.3.4-9 entnommen werden. In Tab.3.1-3 sind die Photoneneffizienzen des DCA-, Chloroform- und 4-CP-Abbaus bestimmt durch die verschiedenen Meßmethoden sowie der HQ und BQ-Bildung zusammengefaßt. Die Werte für Chloroform und 4-CP wurden unter Zugrundelegung einer Kinetik 0. Ordnung und für DCA nach einer Kinetik 1. Ordnung bestimmt (vgl. Kapitel 1.2.3 und 3.4.2). Die stöchiometrischen Faktoren wurden entsprechend Gl.3.1-2, -3 und -4 berücksichtigt, z.B. für die Protonen- und Chloridbildung des DCA-Abbaus Werte von 1 bzw. 2. Bei allen drei Modellsubstanzen stimmen die nach den verschiedenen Analysenmethoden ermittelten Photoneneffizienzen gut überein. Die höchste Abweichung von etwa 25% besteht zwischen Protonen- und Chloridmessung bei Chloroform und 4-CP, während bei DCA einschließlich der O_2 -Messung praktisch kein Unterschied festgestellt werden konnte. Bei Chloroform ist die Abweichung auf die Tatsache zurückzuführen, daß die pH-Stat-Messung im alkalischen Medium auch mit der hier erforderlichen CO_2 -Korrekturrechnung ungenauer ist als im sauren; bei $\text{pH} \leq 7$ findet man auch bei dieser Substanz nur eine geringe Abweichung zwischen H^+ - und Cl^- -Messung (vgl. Kapitel 2.3.2 und Abb.3.4-14). Bei 4-CP ist die Effizienz der Chloridmessung im Vergleich zu den 4-CP- und TOC-Werten etwas zu niedrig, die

	Protonen- freisetzung	Chlorid- freisetzung	Substrat- abbau	TOC- abbau	Sauerstoff- verbrauch	HQ- Bildung	BQ- Bildung
DCA	13	13	-	-	13	-	-
Chloroform	5,0	4,0	-	-	-	-	-
4-CP	0,72	0,55	0,62	0,61	-	0,0038	0,042

Tab.3.1-3: Photoneneffizienzen [%] des Abbaus von DCA, Chloroform und 4-CP, bestimmt nach verschiedenen analytischen Methoden, sowie der Intermediat-Bildung (DCA: $c(\text{DCA})^\circ = 1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2) = 2\text{g/l}$, $\text{pH}3$, $I \approx 0,18\text{mE/min}$, kont. oder anf. O_2
Chloroform: $c(\text{CHCl}_3)^\circ = 0,82\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2) = 5\text{g/l}$, $\text{pH}11$, anf. O_2 -ges., $I = 0,16\text{mE/min}$
4-CP: $c(4\text{-CP})^\circ = 1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2) = 5\text{g/l}$, $\text{pH}3$, kont. O_2 -Strom, $I = 0,36\text{mE/min}$
allgemeingültig: $\lambda > 320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $V_R = 150\text{ml}$, $T = 293\text{K}$)

der Protonen hingegen zu hoch. Ersteres wurde bei einigen Versuchsreihen zum 4-CP-Abbau festgestellt und ist durch apparative Probleme mit der Chloridelektrode bedingt. Auch letzteres ist vermutlich nur eine Meßungenauigkeit. Möglicherweise bilden sich aber zudem noch geringe Konzentrationen kurzkettiger aliphatischer Säuren und Aldehyde, welche aufgrund ihrer fehlenden UV-Absorption nicht detektiert wurden. Spuren solcher Stoffe konnten als relativ unspezifische Produkte beim naßchemischen Abbau organischer Schadstoffe nachgewiesen werden [Ban85, Pan93, Ste93, Mai94]. Indes wurden bei einer HPIC-Analyse keine Hinweise auf die Bildung solcher Substanzen gefunden, d.h. diese bilden sich beim photokatalytischen 4-CP-Abbau zumindest unter den gegebenen Versuchsbedingungen allenfalls in Konzentrationen von $<10\mu\text{M}$.

Somit konnte für alle drei Substanzen die Bruttoreaktionsgleichung bestätigt werden. Während beim DCA-Abbau bei pH3 Messungen mit der pH-Stat-Methode mit hoher Genauigkeit möglich sind, um die Abbaukinetik zu bestimmen, sind bei Chloroform bei pH11 und 4-CP Chlorid- bzw. HPLC- oder TOC-Messungen genauer und wurden daher in diesen Fällen gewöhnlich zur Bestimmung der Photoneneffizienzen verwendet.

3.1.3 Identifizierung der Intermediate des 4-CP-Abbaus

Um durch HPLC gefundene Substanzen zu identifizieren, ist es sinnvoll, zunächst anhand einer Literaturstudie festzustellen, welche Intermediate zu erwarten sind. Sofern diese Substanzen kommerziell erhältlich sind, läßt sich eine experimentell einfache aber dennoch recht sichere Zuordnung der Peaks dann durch einen Vergleich der Retentionszeiten erreichen. Die Referenzsubstanzen kann man dabei in separater Lösung, d.h. als externen Standard oder durch interne Zugabe und Beobachtung der Peakerrhöhung einsetzen. Um die Konzentrationen der Intermediate zu bestimmen ist aber ohnehin eine separate Kalibrierung notwendig (s. Kapitel 2.3.4). Eine andere Möglichkeit ist die Identifizierung der Substanzen durch GC/MS, was aber recht aufwendig ist. Nach Angaben verschiedener Arbeiten sind beim photokatalytischen 4-CP-Abbau Hydrochinon (HQ) und Benzochinon (BQ) sowie 4-Chlorcatechol (4-CC) die wichtigsten Intermediate [AIS91, AIE89, Seh89, Mill93c, Sta94]. Daneben wird über die Bildung weiterer organischer Abbauprodukte vor allem bei der 4-CP-Photolyse berichtet [Oud92, Lip91b, Dur92+93].

Bei den 4-CP-Abbauxperimenten dieser Arbeit wurden unter günstigen Versuchsbedingungen lediglich zwei, bei ungünstigen, d.h. hohem pH-Wert oder der 4-CP-Photolyse, hingegen bis zu neun Intermediate detektiert (vgl. Kapitel 3.4.3 und 3.1.4). Fünf weitere Abbauprodukte wurden ausschließlich beim photokatalytischen Abbau in Gegenwart von Bromat gefunden; diese werden daher nicht hier, sondern in Kapitel 3.4.5 behandelt. In Tab.3.1-4 sind die gefundenen Peaks sowie die ihnen zugeordneten Substanzen und in Abb.3.1-6 deren Strukturformeln dargestellt. Es handelt sich bei den Intermediaten um Hydroxybenzole und -biphenyle, sowie um deren Chinonderivate; zwei von ihnen sind chloriert. Durch Vergleich der Retentionszeiten konnten neben HQ und BQ auch Hydroxyhydrochinon (HHQ), Hydroxybenzochinon (HBQ) und Phenol zugeordnet werden. Dabei stand HBQ als Referenzsubstanz nicht zur Verfügung, konnte aber dadurch identifiziert werden, daß es sich neben HQ und BQ als eines von drei Zersetzungprodukten von HHQ bildet. Die vier verbleibenden Peaks wurden zunächst durch einen Vergleich mit den Retentionszeiten und der Reihenfolge der Eluierung der Substanzen in der

Substanz	Kürzel	Retentionszeit (Experiment) [min]	Retentionszeit (Ext. Standard) [min]	Retentionszeit [Oud92] [min]
Hydroxyhydrochinon	HHQ (I)	2,9	2,9	n.d.
Hydrochinon	HQ (II)	3,2	3,2	3,3 / 2,6
Hydroxybenzochinon	HBQ (III)	3,7	n.a.	3,7 / 3,3
Benzochinon	BQ (IV)	4,1	4,2	4,2 / 3,7
2,5,4'-Trihydroxybiphenyl	THB (V)	5	n.a.	n.d. / 3,2
Phenol	- (VI)	6,1	6,1	7,8 / n.d.
4'-Hydroxyphenylbenzochinon	HPBQ (VII)	7,5	n.a.	11,3 / 5,4
4-Chlorcatechol	4-CC (VIII)	8,9	n.a.	10,2 / n.d.
4-Chlorphenol	4-CP	15,1	15,1	17,0 / 7,9
5-Chlor-2,4'-Dihydroxybiphenyl	CDHB (IX)	25,4	n.a.	n.d. / 15,7

Tab.3.1-4: Retentionszeiten von 4-CP und seinen Intermediaten im HPLC und Vergleich mit Externen Standards sowie den Retentionszeiten von Oudjehani und Boule [Oud92] (Eluens: Wasser (+ 1Vol.% konz. Essigsäure) / Methanol / Acetonitril = 60 / 30 / 10, Flußrate: 1ml/min, Betriebsdruck: 1450-1500psi, UV/VIS-Detektor mit $\lambda=280$ nm, Output-Range am Detektor: 0,1; n.a. = nicht erhältlich; n.d. = nicht detektiert Oudjehani und Boule: Wasser / Methanol = 58 / 42 (1.Wert) bzw. 43 / 57 (2.Wert))

Arbeit von Oudjehani und Boule [Oud92] 2,5,4'-Trihydroxybiphenyl (THB), 4-Hydroxyphenylbenzochinon (HPBQ), 4-Chlorcatechol (4-CC) und 5-Chlor-2,4'-Dihydroxybiphenyl (CDHB) zugeordnet. Diese Methode erscheint etwas fragwürdig, da zwar mit der gleichen HPLC-Trennsäule, aber mit einem etwas anderen Eluens gearbeitet wurde. Dies sollte aber lediglich einen Einfluß auf die Retentionszeiten, nicht aber auf die Reihenfolge der Eluierung haben. So sinkt bei einer derartigen Trennsäule die Retentionszeit mit steigender Polarität einer Substanz, d.h. mit zunehmender Anzahl von Hydroxylgruppen und abnehmender Zahl von Kohlenstoffatomen. Insbesondere bei der einzigen Substanz mit höherer Retentionszeit als 4-CP kann es sich eigentlich nur um das chlorierte Biphenyl handeln. Auch bei den drei anderen unbekanntenen Peaks erscheint die Zuordnung überzeugend, zumal bei eigenen Photolyse-Experimenten die gleichen Substanzen detektiert wurden (s. Kapitel 3.1.4). Andere Intermediate mit ähnlichen Retentionszeiten kamen weder theoretisch in Frage, noch waren sie von anderen Arbeiten her bekannt.

Um die Richtigkeit der Zuordnung von 4-CC und THB, welche z.T. in recht hoher Konzentration gefunden wurden, sowie des besonders toxischen CDHB, zu überprüfen, wurde eine GC/MS-Untersuchung vorgenommen. Dazu wurde ein Abbaueversuch bei Versuchsbedingungen durchgeführt, bei denen besonders hohe Intermediat-Konzentrationen zu erwarten sind, d.h. mit S49 als Photokatalysator, geringer Katalysator- aber hoher Substratkonzentration, hohem pH-Wert und kurzwelligem Licht (vgl. Kapitel 3.3.4, 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3 und 3.1.4). Ein zu hoher pH-Wert (pH9) erwies sich indes als ungünstig, da lediglich HBQ in millimolarer Konzentration detektiert wurde, die zu identifizierenden Substanzen dagegen nicht oder nur in geringer Menge. Daher wurde der Abbaueversuch bei pH5.5 wiederholt. Wie Tab.3.1-5 zeigt, bildeten sich nunmehr

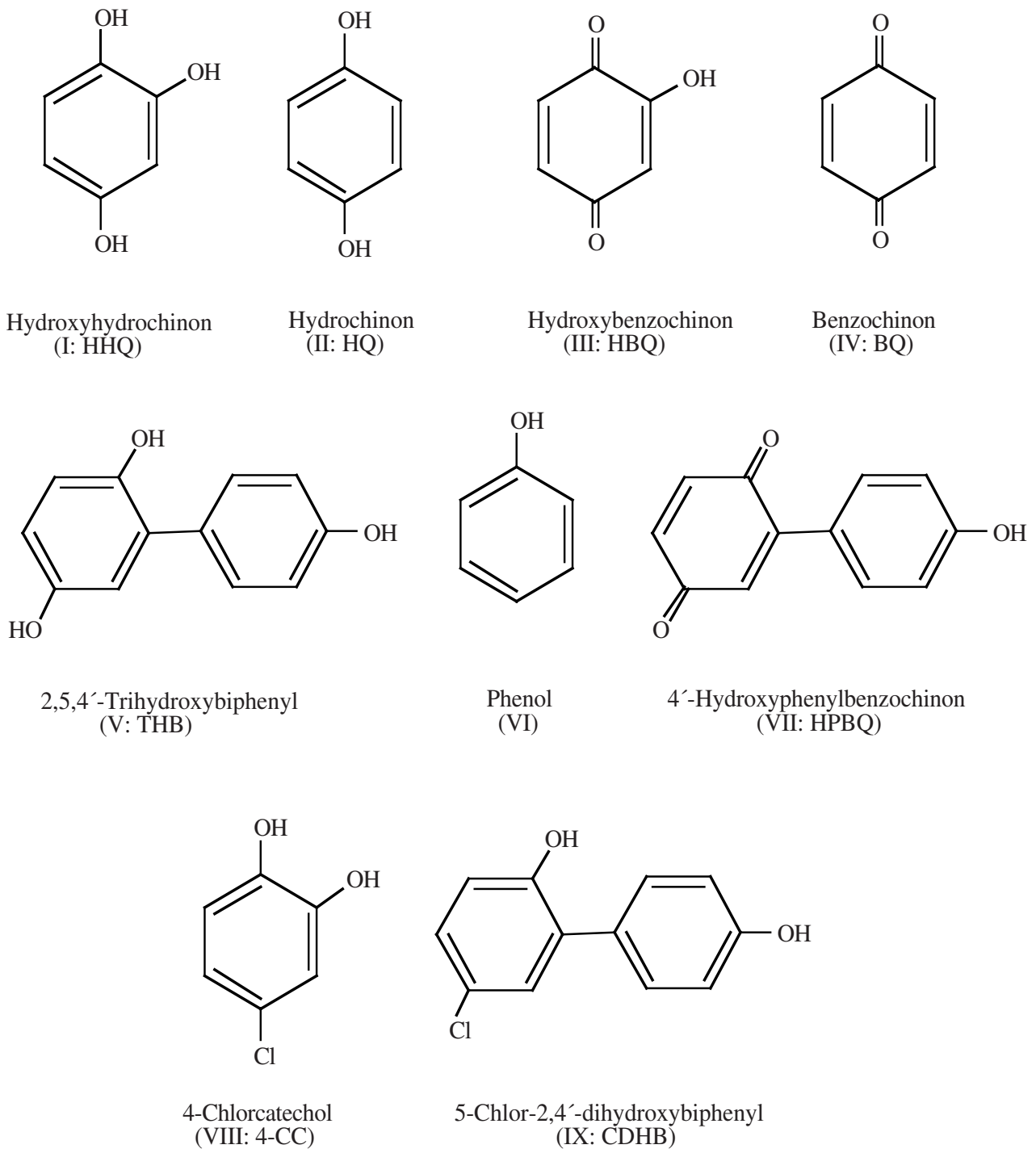


Abb.3.1-6: Intermediate des photokatalytischen 4-CP-Abbaus

neben HQ und BQ zumindest die als THB und 4-CC eingestuft Substanzen in hoher Konzentration. Nach 5h Bestrahlung wurde das Experiment abgebrochen und die gesamte Reaktionslösung dreimal mit Methylchlorid ausgeschüttelt. Diese Probenvorbereitung ist für GC/MS-Untersuchungen erforderlich, da wässrige Proben für eine solche Analytik nicht geeignet sind, wobei CH_2Cl_2 ein bevorzugt eingesetztes Lösungsmittel ist. Wie Tab.3.1-5 weiter zeigt, ergab indes die Überprüfung der wässrige Phase durch die HPLC, daß die Extraktion lediglich bei dem vergleichsweise unpolaren 4-CP und BQ zu etwa 85 bzw. 50% gelang, während die übrigen Substanzen nahezu vollständig in der

	4-CP [mM]	HQ [mM]	BQ [mM]	THB [mM]	Phenol [mM]	4-CC [mM]
A	3,84	0,30	0,51	0,275	-	0,090
B	0,56	0,34	0,23	0,24	-	0,082
C	0,0094	0,22	-	-	0,0002	-
D	3,28	-	0,28	0,035	-	0,008
E	0,55	0,12	0,23	0,24	-	0,082

Tab.3.1-5: Abbau von 4-CP mit S49 ($c(\text{TiO}_2)=1\text{g/l}$, $c(4\text{-CP})^0=5\text{mM}$ $I\approx 0,36\text{mE/min}$, $\lambda > 295\text{nm}$, $\text{pH}5,5$, kont. O_2 , $V_R=150\text{ml}$, $T=293\text{K}$); Probenvorbereitung zur GC/MS-Analyse: Intermediatkonzentrationen in der wässrigen Phase nach 5h Bestrahlung (A), nach dreimaligem Ausschütteln mit Methylenchlorid (B) und anschließender Extraktion mit Diethylether (C) sowie in der CH_2Cl_2 - (D=B-A) und Ether-Phase (E=B-C)

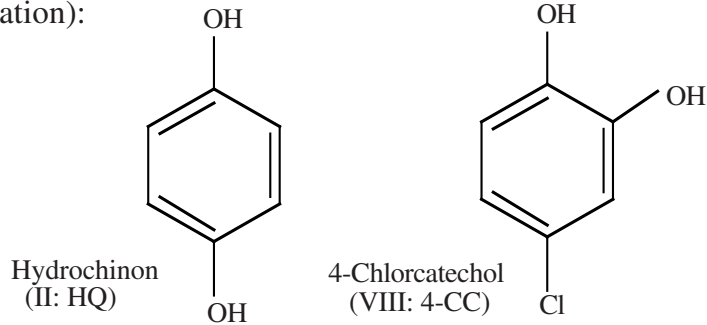
wässrigen Phase verblieben. Diese besitzen somit eine höhere Affinität zu Wasser als zu dem unpolaren Methylenchlorid; dies erklärt sich dadurch, daß diese Moleküle mehrere Hydroxylgruppen enthalten und somit recht polar sind. Daher wurde die wässrige Phase erneut dreimal ausgeschüttelt und zwar mit dem deutlich polareren Diethylether. Nunmehr gelang eine nahezu quantitative Extraktion aller detektierten Substanzen, lediglich HQ verblieb zu etwa 60% in der wässrigen Phase, in der nunmehr auch eine Spur Phenol gefunden wurde. Die Diethylether-Lösung wurde anschließend mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bei Raumtemperatur und Normaldruck von 100ml auf ca. 20ml eingengt und zur GC/MS-Analyse eingesetzt.

Abb.3.1-7 zeigt die Verbindungen die bei dieser Analyse gefunden bzw. vermutet werden. Bei letzteren wurde eine Zuordnung nur aufgrund der Übereinstimmung der Massenpeaks mit der Molekülmasse sowie einer qualitativen Analyse des Massenspektrums vorgenommen, da Referenzspektren der vermuteten Substanzen nicht zur Verfügung standen. In besonders hoher Konzentration wurden 4-CP, HQ und 4-CC nachgewiesen, in deutlich geringerer Menge auch THB, 5-CPy und CDHB. Daneben wurden noch andere Substanzen detektiert, bei denen es sich aber offensichtlich teilweise um Verunreinigungen handelt, denen keine Bedeutung zukommt, lediglich bei fünf Verbindungen scheint es sich um weitere Abbauprodukte von 4-CP zu handeln. Diesen wurde in Abb.3.1-7 die vermutete Molekülstruktur zugeordnet, wobei die Stellungen der Hydroxylgruppen in einer wahrscheinlichen Form gewählt wurde.

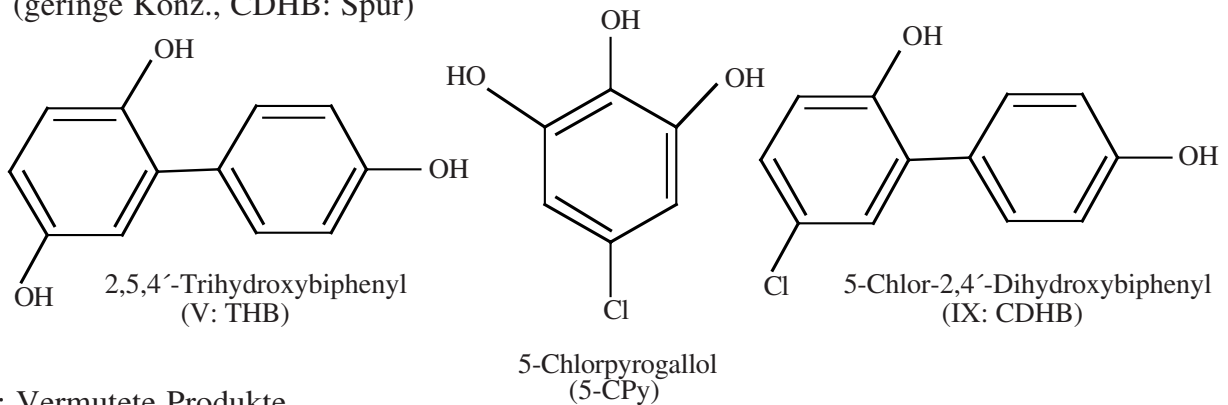
Die Tatsache, daß offenbar noch Spuren weiterer 4-CP-Abbauprodukte gefunden wurden, die im HPLC nicht detektiert wurden, ist durch die deutlich höhere Empfindlichkeit der GC/MS-Messung bedingt. Ob diese Substanzen auch bei gewöhnlichen Versuchsbedingungen, ohne die Zielsetzung einer Maximierung der Intermediate gebildet werden, ist unklar. Weiterhin ist zu bedenken, daß die besonders unpolaren Verbindungen - insbesondere chlorierte Biphenyle mit wenig Hydroxylgruppen - bei der Probenaufarbeitung überwiegend in die Methylenchlorid-Phase extrahiert und verworfen wurden und somit bei der GC/MS-Analyse wohl in zu geringer Konzentration bzw. nicht gefunden wurden. Andererseits konnte durch die Extraktion mit CH_2Cl_2 die bei der GC/MS-Analyse störenden, hohen 4-CP- und BQ-Konzentrationen verringert werden.

Durch die Vielzahl der gefundenen Substanzen ist eine sichere Zuordnung zu den

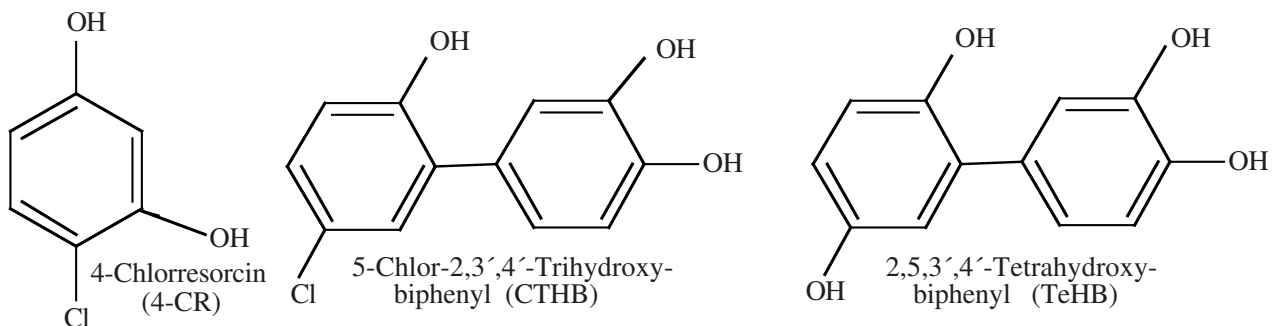
A: Nachgewiesene (Haupt-) Produkte
(mit hoher Konzentration):



B: Nachgewiesene Produkte:
(geringe Konz., CDHB: Spur)



C1: Vermutete Produkte
(geringe Konz.):



C2: Vermutete Produkte
(Spuren):

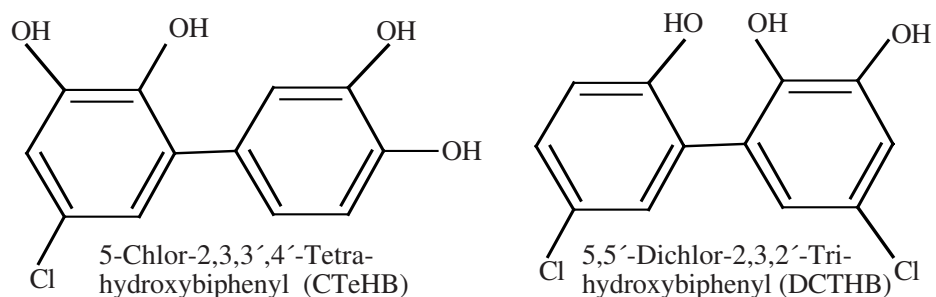


Abb.3.1-7: Mit GC/MS nachgewiesene bzw. vermutete Intermediate des 4-CP-Abbaus mit S49

HPLC-Peaks relativ schwierig, lediglich die von 4-CC zu Peak IX konnte aufgrund der jeweils gefundenen hohen Konzentration recht überzeugend als richtig belegt werden. Auch die Zuordnung von THB zu Peak VI ist offenbar richtig, wobei hier das Problem

ist, daß sich Substanz VI zumindest in wäßriger Lösung relativ schnell zersetzt, d.h. innerhalb eines Tages nimmt die Konzentration um ca. 20% ab. Da die GC/MS-Analytik erst nach einigen Tagen durchgeführt wurde, erklärt sich, daß THB nur noch in geringer Konzentration gefunden wurde. Das Fehlen von BQ und anderen Chinonen in der GC/MS-Analyse resultiert wohl daraus, daß die Substanzen vor der Injektion, wie für Phenolderivate üblich, zu Silylether derivatisiert wurden. Die Chinone werden dabei wahrscheinlich in die entsprechenden Hydrochinone überführt und ebenfalls silyliert. In jedem Fall konnten fünf der neun detektierten Intermediate durch einen Vergleich der Retentionszeit mit der Referenzsubstanz sicher identifiziert werden. Durch die GC/MS-Analyse wurde die Richtigkeit der Zuordnung bei den vier übrigen Substanzen bestätigt, zumindest aber weiter abgesichert. Die von Oudjehani und Boule [Oud92] bei der 4-CP-Photolyse gefundenen 5 cyclischen und 5 bicyclischen Intermediate werden somit bei der Photokatalyse mit Ausnahme von 4,4'- und 2,4'-Dihydroxybiphenyl ebenfalls gefunden. Biphenyle wie CDHB stellen aber bei der Photokatalyse im Gegensatz zu Photolyse nur Spurenprodukte dar. Auf die für die 4-CP-Photolyse beschriebene Bildung von Oligomeren mit drei oder vier Phenylringen sowie Biphenylether [Oud92, Dur93] wurden in den photokatalytischen Abbauphilosophen dieser Arbeit keine Hinweise gefunden.

3.1.4 Blindexperimente: homogene Photolyse der Modellsubstanzen

Bei der Photokatalyse sind zwei Formen von Blindexperimenten in Anwesenheit des Schadstoffes möglich: die Bestrahlung der Lösung ohne Katalysator und ein Rühren mit Katalysator im Dunkeln. Letzteres wurde zu Beginn jedes Abbauphilosophen aufs neue untersucht, indem die Suspension zunächst für 1-2h im Dunkeln gerührt wurde, damit sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellt. Abgesehen von kleineren Meßschwankungen kurz nach dem Einstellen des gewünschten pH-Wertes wurde bei keinem Experiment eine Chlorid- oder Protonenfreisetzung beobachtet. HPLC- und TOC-Messungen vor und nach der Katalysator-Zugabe ergaben im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche Werte. Demnach findet weder ein Abbau im Dunkeln, noch eine nennenswerte Adsorption von DCA, Chloroform oder 4-CP auf der Katalysatoroberfläche statt.

Auch in anderen Arbeiten konnte mit verschiedenen Modellsubstanzen keine nennenswerte Dunkelreaktion mit TiO_2 festgestellt werden. Dagegen ist ein photolytischer Abbau organischer Substanzen möglich, wenn das Licht eine hinreichend kurze Wellenlänge besitzt um von diesen absorbiert zu werden (s. Kapitel 3.1.1 und 1.4, "Photolyse"). So können zumindest aromatische Substanzen bei $\lambda > 290$ oder 300nm noch recht gut abgebaut werden, bei $\lambda > 320$ oder 340nm dagegen nur noch in geringem Maße [Kra78b, Bar84+85, Oka85, Aug88b, Oli90, Als91, Ser94].

Zur Untersuchung der 4-CP-Photolyse wurden drei Experimente mit $\lambda > 320\text{nm}$, $\lambda > 295\text{nm}$ sowie, in Zusammenhang mit dem Einfluß von Oxidationsmitteln auf den photokatalytischen 4-CP-Abbau (s. Kapitel 3.4.5), mit $\lambda > 320\text{nm}$ und Zugabe von Bromat durchgeführt. In Tab.3.1-6 sind die Abbauraten der drei Experimente zusammengefaßt. Photoneneffizienzen wurden hier nicht errechnet, da die Lichtintensität für $\lambda > 295\text{nm}$ nicht separat bestimmt wurde. Bei $\lambda > 295\text{nm}$ erfolgt der Abbau deutlich schneller als bei $\lambda > 320\text{nm}$. Der Grund hierfür ist zum einen der starke Anstieg des Absorptionsvermögens von 4-CP bei $\lambda < 300\text{nm}$ (s. Abb.3.1-2), zum anderen die höhere Lichtintensität mit dem WG295-Filter.

	$\Delta c(\text{Cl}^-)/\Delta t$ [$\mu\text{M}/\text{min}$]	$\Delta c(4\text{-CP})/\Delta t$ [$\mu\text{M}/\text{min}$]	$\Delta c(\text{TOC})/\Delta t$ [$\mu\text{M}/\text{min}$]	$\Delta c(4\text{-CP})^*$ [mM]	$\Delta c(\text{TOC})^*$ [mM] / [%]	$\Sigma(\text{Int.})^*$ [mM] / [%]
WG320	0,20	0,54	0,11	0,17	$\approx 0,023 / 13$	0,091 / 52
WG295	1,60	3,60	0,40	0,58	0,081 / 14	0,50 / 85
WG320 + BrO₃⁻	-	1,26	0,26	0,24	0,048 / 20	0,026 / 11

	HHQ [mM]	HQ [mM]	HBQ [mM]	BQ [mM]	THB [mM]	Phenol [mM]	HPBQ [mM]	4-CC [mM]	CDHB [mM]
WG320	-	0,0072	0,012	-	0,0077	0,00095	0,0048	0,060	-
WG295	0,047	0,11	0,073	0,12	0,024	0,0089	0,060	0,049	0,0087
+ BrO₃⁻	0,011	-	-	0,0068	-	-	-	0,0091	-

Tab.3.1-6: Abbauraten und maximale Intermediat-Konzentrationen bei der 4-CP-Photolyse ($c(4\text{-CP})^{\circ}=1\text{mM}$, pH3, kont. O₂, $I \approx 1,0\text{mE}/\text{min}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V=150\text{ml}$)
*: absoluter und relativer Abbau ($\Delta c(4\text{-CP})=100\%$) nach 300 bzw. (+BrO₃⁻) 180min

Außerdem findet für $\lambda < 320\text{nm}$ durch die Zugabe von 10mM KNO_3 vermutlich in merklichem Ausmaß ein Abbau durch Nitratphotolyse statt (vgl. Abb.3.1-10, rechtes Insert); dabei bildet sich neben NO₂ auch das unerwünschte NO₂⁻ [Ire93, Wol93, Gah94]. Die eingesetzte Quecksilberhöchstdrucklampe hat zwischen 295 und 320nm drei Maxima, von denen jenes bei 313nm die höchste Intensität aufweist (s. Abb.2.2-3B). Die beiden Bandkantenfilter absorbieren bei 295 bzw. 320nm etwa 50% des eingestrahlteten Lichtes. Aufgrund des steilen Anstiegs der Absorption der Filter (s. Abb.2.4-2, Insert) erfolgt bereits bei 286 bzw. 306nm eine Absorption von ca. 90% und bei 279 bzw. 302nm von 99%. Bei 313nm verringert der WG320-Filter die eingestrahelte Intensität um fast 2/3, der 295nm-Filter dagegen nur unmerklich. Somit können die 4-CP-Moleküle mit dem WG295-Filter durch das Licht mit $295\text{nm} < \lambda < 320\text{nm}$ angeregt und recht effizient abgebaut werden.

Auch die Zugabe von Bromat beschleunigt den Abbau für $\lambda > 320\text{nm}$. In diesem Fall bewirken die Bromat-Ionen offenbar einen zusätzlichen oder verbesserten Abbau.

Bei allen drei Experimenten ist der TOC-Abbau deutlich langsamer als der des 4-CP selbst, mit $\lambda > 295\text{nm}$ ist der Unterschied mit einem Faktor 9 am größten. Auch die Rate der Chloridfreisetzung ist geringer als die des 4-CP-Abbaus. Demnach entstehen bei der 4-CP-Photolyse, insbesondere mit dem 295nm-Filter hohe Intermediat-Konzentrationen. Wie Tab.3.1-6 ebenfalls zeigt, ist dies in der Tat der Fall. Mit $\lambda > 295\text{nm}$ wurden neben HQ und BQ auch die übrigen sieben im vorangegangenen Kapitel identifizierten Intermediate in z.T. recht hoher Konzentration gefunden. Beim photokatalytischen 4-CP-Abbau wurden ähnlich hohe Intermediat-Konzentrationen lediglich bei ungünstigem pH-Wert ($\text{pH} \geq 7$, s. Abb.3.4-18) beobachtet. Bei der Photolyse mit $\lambda > 320$ wurden hingegen neben 4-CC als Hauptintermediat nur 5 dieser Substanzen detektiert. Die maximalen Intermediat-Konzentrationen der beiden Experimente lassen sich aufgrund der stark unterschiedlichen Umsätze nicht vergleichen. Interessant ist es aber, den Anteil der Intermediat-Bildung am 4-CP-Abbau zu ermitteln. Wie sich wiederum Tab.3.1-6 entnehmen läßt, werden mit dem WG320-Filter mehr als 50% des eingesetzten 4-CP in andere organische

Substanzen umgesetzt; dabei erfolgt zu 65% lediglich eine Hydroxylierung zum besser wasserlöslichen aber vermutlich nicht minder toxischen 4-CC. Mit $\lambda > 295$ beträgt der Anteil der organischen Intermediate am 4-CP-Abbau sogar 85%, wobei die Reaktion unselektiv ist, wie die recht hohen Konzentrationen der auf verschiedenem Wege gebildeten Intermediate (vgl. Abb.4.1-10 und -11) belegen. In den meisten Fällen erfolgt dabei eine Dechlorierung. Dies entspricht den Ergebnissen mechanistischer Arbeiten zur 4-CP-Photolyse, nach denen bevorzugt eine homolytische Spaltung der C-Cl-Bindung erfolgt, aber z.B. auch die Abspaltung eines H-Atoms vom Ring oder aus der OH-Gruppe möglich ist [Koc91a+b, Dur92+93, Oud92, Don93]. Damit kann eine Substitution durch eine OH-Gruppe oder ein H-Atom aber auch eine Kopplungsreaktion, d.h. die beobachtete Bildung von Biphenylen erfolgen. Mit beiden Filtern wurde lediglich ein TOC-Abbau von 13 oder 14% erzielt. Die Bilanzlücke bei $\lambda > 320$ nm ist vermutlich dadurch bedingt, daß die Konzentrationsabnahme nur sehr gering und damit nicht genau zu ermitteln ist. Mit Bromat wurden lediglich HHQ, BQ und 4-CC in vergleichsweise geringer Menge detektiert, aber keine Biphenyle. Der Anteil der Intermediat-Bildung am 4-CP-Abbau beträgt nur 11%, während der TOC-Abbau mit 20% nur wenig höher ist als bei den beiden anderen Experimenten. Offenbar werden die Intermediate durch das Bromat besser weiteroxidiert bzw. gar nicht erst gebildet, andererseits aber nur zum Teil rasch mineralisiert. Möglicherweise bilden sich Carbonsäuren oder andere organische Substanzen, die von der UV-Detektion nicht erfaßt werden; dies würde die Bilanzlücke von fast 70% erklären.

Gegenüber der Photokatalyse erfolgt der direkte photolytische Abbau von 4-CP selbst bei $\lambda > 295$ nm mit etwa gleicher Geschwindigkeit, mit $\lambda > 320$ nm dagegen deutlich langsamer als der Abbau mit UV100 oder P25 ($\Delta c / \Delta t = 3,1$ bzw. $4,2$ mM/min). Die Rate der Chlorid-freisetzung und insbesondere des TOC-Abbaus sind dagegen in beiden Fällen signifikant geringer als mit UV100 oder P25 (TOC: $\Delta c / \Delta t = 3,1$ bzw. $3,6$ mM/min). Auch in Gegenwart von Bromat erfolgt durch die Photokatalyse mit UV100 ein deutlich schneller 4-CP- und TOC-Abbau ($\Delta c / \Delta t = 43,2$ μ M/min bzw. $32,0$ μ M/min) als bei der Photolyse mit $\lambda > 320$ nm. Entsprechend ergab sich beim Abbau von $0,155$ mM 2-CP, 3-CP oder 4-CP bei $\text{pH} \approx 4,6$, daß die Rate der Photolyse mit $\lambda \geq 290$ nm nur wenig geringer ist als die der Photokatalyse mit $2,5$ g/l P25 und $\lambda \geq 290$ oder 340 nm. Bei $\lambda \geq 340$ nm gelang dagegen nahezu kein photolytischer Abbau [Oli90, AIS91]. Auch hier erfolgte durch die Photolyse im wesentlichen nur die Spaltung der C-Cl-Bindung, so daß signifikant größere Intermediat-Konzentrationen als bei der Photokatalyse gebildet wurden. In einer TiO_2 -Suspension ist die photolytische Abbaurate noch deutlich geringer, da ein Großteil der Photonen vom Halbleiter absorbiert wird und somit für die Photolyse nicht zur Verfügung steht. Zudem ist die Eindringtiefe des Lichtes deutlich geringer als ohne TiO_2 . Somit spielen photolytische Reaktionen beim photokatalytischen 4-CP-Abbau mit $\lambda > 320$ nm vermutlich nur eine untergeordnete Rolle. Zudem läßt sich feststellen, daß die Photolyse zumindest unter diesen Bedingungen für eine Wasserreinigung nur wenig geeignet ist. Wie die Ergebnisse weiterer Arbeiten zeigen, ist eine unvollständige Mineralisierung und damit die Bildung großer Konzentrationen organischer Abbauprodukte mit z.T. sehr hoher Toxizität offenbar ein generelles Problem der photolytischen Wassereinigung (s. Kapitel 1.4, "Photolyse"). Auch zum DCA-Abbau wurden einige Photolyse-Experimente durchgeführt. Obwohl bei 1 mM DCA die meßbare Absorption bei $\lambda < 260$ liegt, wurde sogar mit einem WG320-Filter

noch ein sehr langsamer Abbau beobachtet; möglicherweise waren trotz eines Auskochens des Reaktors mit H_2SO_4 noch TiO_2 -Reste im Reaktor verblieben. Bei Bestrahlung mit kurzwelligerem Licht, d.h. durch einen WG295-Filter oder ohne Filter, aber auch bei Zugabe von Kupferionen, wurde die Protonenfreisetzung um bis zu einen Faktor 2 schneller. In jedem Fall ist die photolytische Abbaurate um mehrere Größenordnungen geringer als die des photokatalytischen DCA-Abbaus mit UV100 und hat somit auch in diesem Fall keinen nennenswerten Einfluß auf die Ergebnisse der Photokatalyse.

3.1.5 Charakterisierung und Voruntersuchungen der Grund- und Abwässer

Die Reinigung organisch belasteter Grundwässer für die Trinkwasserversorgung sowie die Behandlung von Abwässern stellen die beiden wichtigen Zielmärkte für die naßchemische Wasserreinigung, d.h. auch für die Photokatalyse dar. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit im Anschluß an die Experimente mit Modellschadstoffen die Reinigung dreier organisch belasteter Grundwässer sowie eines Deponiesickerwassers untersucht. In Tab.3.1-7 sind die Inhaltsstoffe und chemisch-physikalischen Eigenschaften der Grundwässer sowie die Trinkwassergrenzwerte nach deutschem oder EG-Recht zusammengestellt. Obwohl in jeweils einem Fall auch ein anorganischer Parameter und zwar Nitrit bzw. Eisen etwas oberhalb der zulässigen Höchstkonzentration liegt, ist die organische Belastung jeweils das vorrangige Problem. Bei Wasser A überschreitet die Summe der Konzentrationen leichtflüchtiger CKW den Trinkwassergrenzwert um mehr als eine Zehnerpotenz, wobei Trichlorethen (TCE) und Perchlorethen (PCE) jeweils einen Anteil von etwa 1/3 haben. Die beiden anderen Wässer sind mit Triazin-Herbiziden belastet. Während bei Wasser B lediglich die Konzentration von Desethylatrazin (DEA) etwas zu hoch ist, überschreiten bei Wasser C Atrazin, DEA und die Summe der Pestizid-Konzentrationen den Trinkwassergrenzwert deutlich. Konzentrationen in Grundwässern sind u.a. aufgrund der zeitlich unterschiedlichen Niederschlagsmengen starken Schwankungen unterworfen und damit vom Tag der Probenentnahme abhängig. So wurden für Atrazin in Wasser C bei Messungen über einen Zeitraum von 5 Jahren im Abstand von durchschnittlich 3 Monaten Konzentrationen von 82 bis 1000ng/l gefunden, d.h. Konzentrationsschwankungen um mehr als eine Zehnerpotenz sind durchaus möglich. Bereits bei einer Messung an zwei aufeinander folgenden Tagen ergab sich eine Abweichung von einem Faktor 2 für die Atrazin-Konzentration [Del95b].

In Abb.3.1-8 sind die Abbauprodukte von Atrazin in Form eines Abbauschemas dargestellt. Dieses wurde auf der Grundlage der Arbeiten von Pelizzetti et al. [Pel90+91+93a,b, Min92] erstellt und beinhaltet auch die möglichen analytischen Bestimmungsmethoden für die einzelnen Substanzen. Beim photokatalytischen Atrazin-Abbau bilden sich in Parallelreaktionen DEA sowie Hydroxyatrazin (HA) und Desisopropylatrazin (DIA). Diese sind als die primären Abbauprodukte anzusehen, den Zwischenprodukten IIa und IIIa kommt aufgrund ihrer relativ geringen Stabilität keine große Bedeutung zu. So wurde lediglich IIa in Spuren gefunden [Pel90]. DEA entsteht bereits beim Aufbringen von Atrazin auf ein Feld, was seine im Vergleich zu Atrazin etwa gleich hohe bzw. sogar höhere Konzentration in den Grundwässern erklärt. HA ist praktisch das einzige biologische oder photolytische Abbauprodukt, während durch eine reine Ozonung nur die Seitenkettenoxidation erfolgt (vgl. Kapitel 1.4 und 1.5). Ein weitergehender Abbau gelingt

	Wasser A	Wasser B	Wasser C	zul. Höchstkonz.
TCE [$\mu\text{g/l}$]	36,1	-	-	10, Rz=1
PCE [$\mu\text{g/l}$]	39,4	-	-	10, Rz=1
Σ CKW [$\mu\text{g/l}$]	111,8	n.b.	<0,001	10, Rz=1
Atrazin [$\mu\text{g/l}$]	-	0,04 / 0,08*	0,44/0,18/0,32*	0,1
Simazin [$\mu\text{g/l}$]	-	<0,01	0,07 / 0,04	0,1
DEA [$\mu\text{g/l}$]	-	0,13	0,44 / 0,23	0,1
sonstige Pestizide [$\mu\text{g/l}$]	-	jeweils <0,02	jeweils <0,05	0,1
Σ Pestizide [$\mu\text{g/l}$]	-	0,17	0,95 / 0,5	0,5
DOC [mg/l]	2,1	<0,1	n.b.	-
TIC [mg/l]	81,4	n.b.	n.b.	-
Cl^- [mg/l]	22 / 32,8*	24,2*	n.b.	250
F^- [mg/l]	0,08	n.b.	0,03	1,5
SO_4^{2-} [mg/l]	42 / 74,6*	43,4	36	240
H_2PO_4^- [mg/l]	<0,01	n.b.	n.b.	5
NO_3^- [mg/l]	30 / 40,8*	40,1/44,7/37,2*	26	50
NO_2^- [mg/l]	<0,05	<0,01/<0,01/0,16	0,002	0,1
NH_4^+ [mg/l]	<0,01	n.b.	n.b.	0,5
K^+ [mg/l]	1,0	n.b.	n.b.	12
Na^+ [mg/l]	11	n.b.	n.b.	150
Mg^{2+} [mg/l]	31	n.b.	n.b.	50
Ca^{2+} [mg/l]	51	n.b.	n.b.	400
Fe^{3+} [mg/l]	1,0	0,004	n.b.	0,2
andere Metallkationen	jeweils <0,005	n.b.	jeweils <0,005	z.B. Cr: 0,05
Gesamthärte	14,9	n.b.	17	-
pH	7,9	7,42/7,25	7,17	6,5<pH<9,5
Leitfähigkeit [mS/m]	46,8	68,5/65,9	n.b.	200
Färbung, 436nm [1/m]	nahezu farblos	nahezu farblos	nahezu farblos	0,5
Coli und Coliforme	n.n.	n.b.	n.n.	0

Tab.3.1-7: Inhaltsstoffe und chemisch-physikalische Eigenschaften verschiedener Grundwässer und zulässige Höchstkonzentrationen nach deutschem oder EG-Recht [Del95b, Zit94] n.b.=nicht bekannt, n.n.=nicht nachweisbar, Rz=Richtzahl, -=nicht vorhanden

erst durch photoinduzierte chemische Na β oxidation. So kann Atrazin über die sekundären Abbauprodukte Desethylhydroxyatrazin (DEHA), Desisopropylhydroxyatrazin (DIHA) und Desethyldeisopropylatrazin (DEDIA) und zum tertiären Produkt Ammelin reagieren. Letzteres wird weiter zu Ammelid und schließlich zu Cyanursäure umgesetzt. Als weitere Intermediate können sich Aminochlorhydroxy-1,3,5-triazin (ACHT) und Chlordihydroxy-1,3,5-triazin (CDHT) bilden, welche offenbar nur in geringer Menge auftreten, laut Pelizzetti et al. aber relevante Abbauprodukte sind. Auch dieser Reaktionsweg führt indes zu Cyanursäure. Diese ist das stabile Endprodukte des Atrazin-Abbaus und läßt sich als möglicherweise einzige organische Substanz photokatalytisch nicht

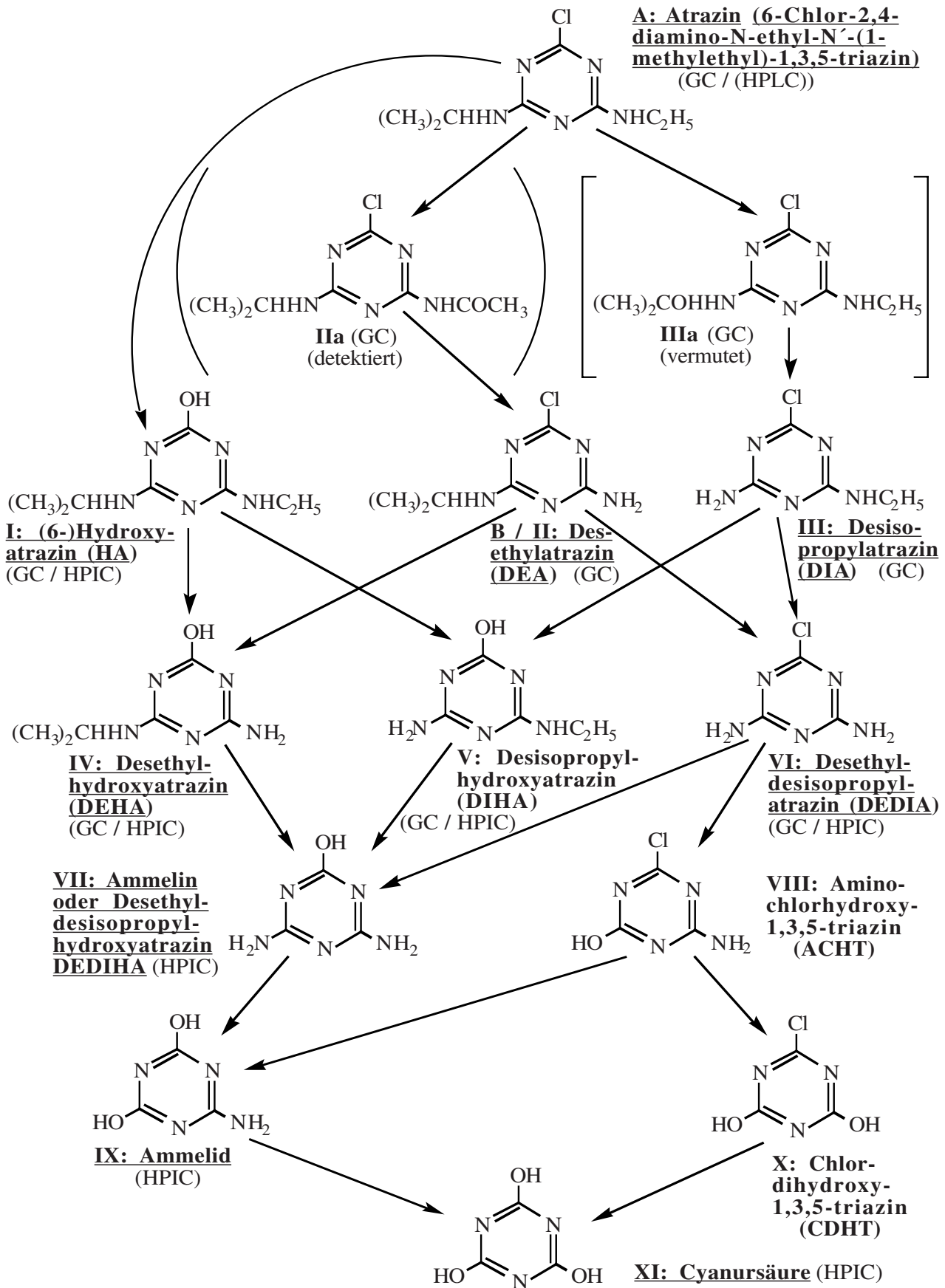


Abb.3.1-8: Reaktionsschema des Atrazin-Abbaus mit Strukturformeln der Intermediate [Pel90, Min92, Pel93a] (die wichtigsten Abbauprodukte sind unterstrichen; GC, HPLC, HPIC: Analytische Bestimmung durch Gas-, Flüssig- bzw. Ionenchromatographie)

weiter zu CO_2 zersetzen. Cyanursäure ist auch stabil gegenüber anderen chemischen und photochemischen ($\lambda > 230\text{nm}$) Oxidationsverfahren [Ada92, Mat92a, Min92].

Atrazin und DEA besitzen ein hohes Absorptionsvermögen, welches z.B. das von 4-CP in einem weiten Wellenlängenbereich übersteigt (vgl. Abb.3.1-2). Am Absorptionsmaximum von 222 bzw. 209nm betragen die Extinktionskoeffizienten $\epsilon=38010$ bzw. 35026 $\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ und bei 254nm $\epsilon=3244$ bzw. 4115 $\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ [Gah94]. Somit erscheinen Absorptionmessungen, z.B. HPLC mit einem UV-Detektor, als eine geeignete analytische Methode zur Bestimmung von Atrazin und seines wichtigsten Primärproduktes.

In Abb.3.1-9 sind die Absorptionsspektren gesättigter wässriger Lösungen von Atrazin und seinen Hauptabbauprodukten dargestellt. Mit Ausnahme von Cyanursäure konnten jeweils bereits etwa 40mg/l nicht mehr vollständig gelöst werden, obwohl in Anbetracht der Tatsache, daß ein Auflösungsprozeß kinetisch sehr langsam sein kann, die Lösungen mehrere Tage mit zeitweiser Erwärmung gerührt wurden. Bei Atrazin und DEA setzt die Absorption bei etwa 300nm ein. Die beiden Kurvenverläufe sind sehr ähnlich und weisen bei ca. 260nm (263 bzw. 259nm) ein relatives Absorptionsmaximum auf, welches bei DEA eine etwas höhere Intensität besitzt. Mit den obigen Extinktionskoeffizienten (bei 254nm) und dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gl.1.3-1) lassen sich aus Abb.3.1-9 Löslichkeiten von 0,156mM (=33,5mg/l) für Atrazin und 0,17mM (=32mg/l) für DEA ermitteln. Dies stimmt mit den Literaturwerten von 33 bzw. $\approx 30\text{mg/l}$ [Ulm76, Rie95a] überein, der Wert von 70mg/l [Per95] ist hingegen zu hoch. Mit diesen Konzentrationen läßt sich umgekehrt der molare Extinktionskoeffizient von Atrazin und DEA am Maximum (263 bzw. 259nm) zu 3530 bzw. 4340 $\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ bestimmen. Der Bereich von 200 bis 220nm ist in Abb.3.1-9 nicht aufgetragen, da die Meßgenauigkeit des Spektrometers bei $\lambda < 220\text{nm}$ stark abnimmt. Für Atrazin läßt sich aber bestätigen, daß bei 222nm ein weiteres relatives Absorptionsmaximum besteht; der Extinktionskoeffizient stimmt mit $\epsilon \approx 41000$ gut mit dem von Gahr und Niessner [Gah94] ermittelten Wert überein. Bei DEA wurde hingegen

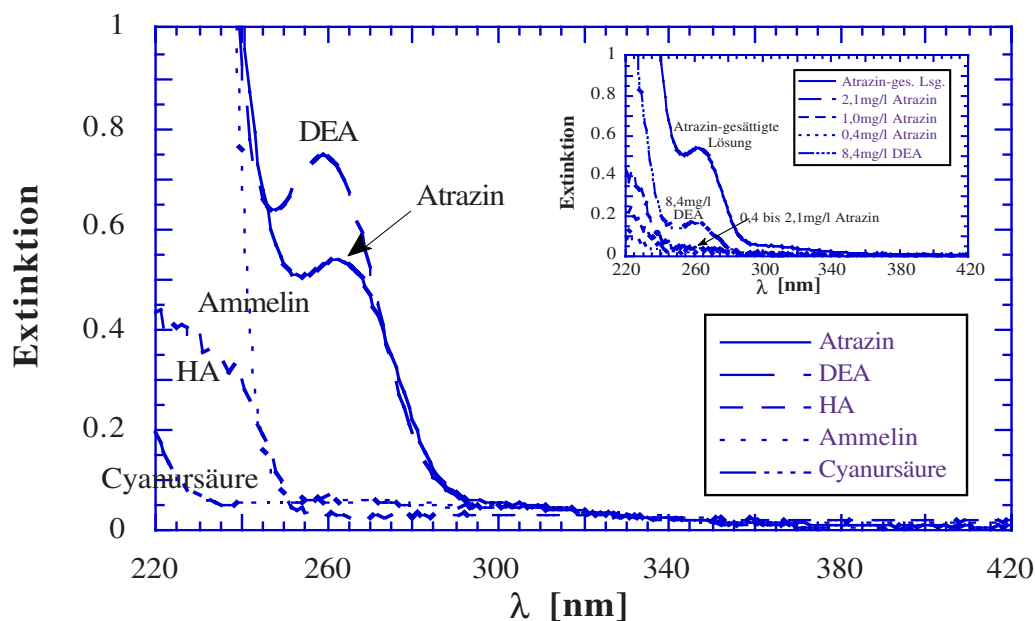


Abb.3.1-9: Absorptionsspektren von Atrazin und seinen wichtigsten Intermediaten bei $\text{pH} \approx 7$ in jeweils gesättigter wässriger Lösung; Ausnahme: $c(\text{Cyanursäure})=230\text{mg/l}$
 Insert: Einfluß der Atrazin- und DEA-Konzentration

nur mit $c=8,4\text{mg/l}$ bei 209nm ein scharfer Peak gefunden. Das Maximum scheint eher entsprechend Atrazin bei etwa 220nm mit $\epsilon\approx 47000$ zu liegen.

Bei den Abbauprodukten von Atrazin und DEA setzt die Absorption bei deutlich kürzerer Wellenlänge ein als bei diesen selbst und zwar für HA und Ammelin bei etwa 250nm , Cyanursäure kann sogar nur Licht mit $\lambda < 230\text{nm}$ in merklichem Maße absorbieren. Die "Absorptionskante" verschiebt sich demnach mit zunehmender Zahl von Hydroxylgruppen am Triazin-Ring zu kürzeren Wellenlängen, während eine Desalkylierung keine signifikante Änderung des Spektrums bewirkt. Demnach ist die spektrometrische Bestimmung von Hydroxytriazinen erst mit $\lambda < 250$ möglich. Wie das Insert von Abb.3.1-9 zeigt, führt auch eine Konzentrationserniedrigung von Atrazin oder DEA zu einer deutlichen Verringerung der Extinktion. Dies ist aber durch das Lambert-Beersche Gesetz (Gl.1.3-1) bedingt, dessen Gültigkeit über einen weiten Konzentrationsbereich sich auch hier durch die Auftragung der Extinktionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge zeigen läßt (vgl. Abb.3.1-1, Insert). Bei $2,1\text{mg/l}$ Atrazin ist das Einsetzen der Absorption erst für $\lambda < 240\text{nm}$ ersichtlich und daher das relative Maximum bei 263nm nicht mehr erkennbar. Somit lassen sich Atrazin und DEA bei Konzentrationen $> 2,1\text{mg/l}$ spektrometrisch bei 254nm detektieren; bis $c\approx 1\text{mg/l}$ ($=4,64\mu\text{M}$) kann eine quantitative Bestimmung bei $\lambda\approx 220\text{nm}$ erfolgen, was Pelizzetti et al. [Pel90+91+93a,b] zur Verfolgung des Atrazin-Abbaus mit $c^\circ=10$ bis 20ppm mit der HPLC nutzten. Für noch geringere Konzentrationen und auch die Zwischenproduktanalytik stellt dies hingegen keine geeignete Meßmethode dar. Somit läßt sich das in den Grundwässern B und C enthaltene Atrazin, dessen Konzentration noch um drei bis vier Größenordnungen kleiner als 1mg/l ist, nicht ohne erhebliche Aufkonzentration durch Absorptionsmessungen detektieren. Zur Bestimmung derart kleiner Konzentrationen sind spurenanalytische Methoden notwendig. Für Atrazin kommt hierfür die Gaschromatographie (GC) mit einem Massenspektrometer- oder Stickstoff-Phosphor-Detektor (MSD bzw. NPD) oder die Elisa-Analytik in Frage (s. Kapitel 2.3.4 und 2.3.5). Dadurch lassen sich aber lediglich Atrazin sowie seine unpolaren Intermediate erfassen. Die Bestimmung der Hydroxytriazine im Spurenbereich stellt ein besonderes analytisches Problem dar, da sich diese aufgrund ihrer hohen Wasseraffinität kaum extrahieren lassen. Die Messung muß daher direkt aus der wäßrigen Phase erfolgen, was durch Ionenchromatographie (HPIC) bei $c > 0,2\text{mg/l}$ gelingt [Pel90+91+93a,b], für Spurenkonzentrationen aber nicht möglich ist. Daher wurde der Atrazin-Abbau lediglich durch Elisa-Messungen verfolgt, was eine sehr selektive und empfindliche Methode für den Nachweis von Atrazin ist.

Neben organischen Stoffen lassen sich auch bestimmte anorganische Verbindungen durch Absorptionsmessungen erfassen. Wie das rechte Insert von Abb.3.1-10 zeigt, ist dies für Nitrat der Fall, welches bei $\lambda < 250\text{nm}$ eine recht starke Absorption aufweist. So errechnet sich bei 254nm ein Extinktionskoeffizient von nur $25\text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$, bei 220nm dagegen bereits von $4000\text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$, so daß sich bei dieser Wellenlänge noch Nitrat-Konzentrationen bis zu $0,1\text{mM}$ messen lassen. Für $c\geq 10\text{mM}$ läßt sich ein Absorptionsmaximum bei etwa 302nm erkennen. Obwohl der Extinktionskoeffizient hier nur $8\text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ beträgt, können somit hohe Nitratkonzentrationen sogar bei $270 < \lambda < 340\text{nm}$ detektiert werden. Dies bestätigen HPLC-Messungen mit $\lambda=280\text{nm}$ zum 4-CP-Abbau. Ferner zeigt dies, daß die Photolyse von NO_3^- zu NO_2 und NO_2^- auch bei hoher Nitrat-Konzentration

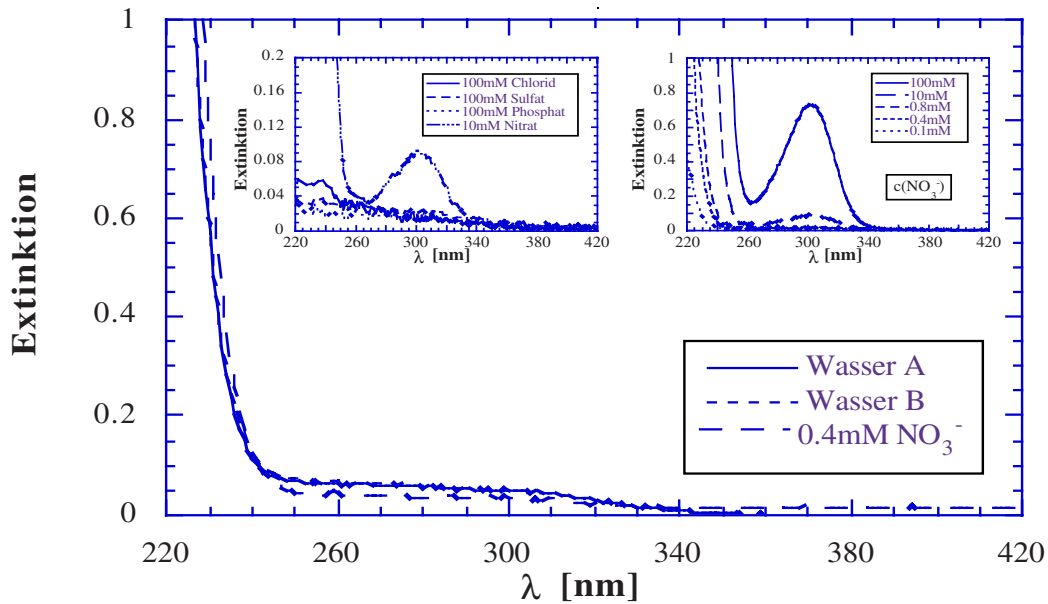


Abb.3.1-10: Absorptionsspektren verschiedener Grundwässer und anorganischer Anionen bei $\text{pH} \approx 7$ in wässriger Lösung; rechtes Insert: Einfluß der Nitrat-Konzentration

($\geq 10\text{mM}$) erst mit Licht von $\lambda < 320$ in merklichem Ausmaß erfolgt [Ire93, Wol93, Gah94]. Die zulässige Höchstkonzentration von Nitrat im Trinkwasser beträgt 50mg/l ($\triangleq 0,8\text{mM}$). Für andere anorganische Wasserinhaltsstoffe bestehen noch strengere Grenzwerte, insbesondere für Eisen und Nitrit mit $0,2$ bzw. $0,1\text{mg/l}$ sowie Schwermetallkationen (vgl. Tab.3.1-7). Für Chlorid, Sulfat und Phosphat, welche wie Nitrat stets in natürlichen Wässern vorkommen, sind die zulässigen Konzentrationen mit 250 , 240 bzw. 5mg/l relativ hoch [Zit94]. Wie das linke Insert in Abb.3.1-10 zeigt, weisen diese Anionen oberhalb von 220nm nahezu keine Absorption auf. Gleiches gilt für die häufigsten Kationen (Alkali- und Erdalkali-) und zahlreiche natürliche organische Verbindungen wie Huminstoffe. Daher erhält man bei der direkten Aufnahme eines Absorptionsspektrums eines Grundwassers gewöhnlich das Spektrum des Nitrats und kann so dessen Konzentration direkt bestimmen. Wie Abb.3.1-10 zeigt, sind die Spektren der Grundwässer sowie von $0,4\text{mM}$ ($\triangleq 25\text{mg/l}$) Nitrat, was etwa der in den Wässern vorhandenen NO_3^- -Konzentration entspricht, in der Tat nahezu deckungsgleich. Die UV-absorbierenden organischen Stoffe sind aufgrund ihrer geringen Konzentration spektroskopisch nicht meßbar.

Tab.3.1-8 zeigt die Zusammensetzung des in dieser Arbeit untersuchten Sickerwassers einer Goslarer Hausmülldeponie, sowie die vorgeschlagenen zulässigen Höchstkonzentrationen. Sickerwässer sind meist hoch belastete Abwässer deren Reinigung ein Problem ist. Die organischen und anorganischen Stoffe, welche von dem durch die Deponie sickern Wasser gelöst, suspendiert oder emulgiert werden, können sehr unterschiedlicher Art sein, das Abwasser ist häufig sehr inhomogen. Aufgrund der stark schwankenden Niederschlagsmengen können die Art und Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe bereits für ein und dieselbe Deponie je nach Ort und Zeitpunkt der Probenentnahme sehr verschieden sein. Wie Tab.3.1-8 zeigt, weist das Rohwasser eine hohe organische und anorganische Belastung auf. Durch eine dreistufige biologische Vorbehandlung einschließlich einer Nitrifikation-Denitrifikation konnte der Gehalt von Phosphat, Ammonium und

	Rohsicker- wasser [Wei94]	Nach biol. Vorbe- handlung [Wei94]	Nach biol. Vorbe- handlung (Exp.)	Grenzwerte (51. Anhang)
CSB [mg/l]	3200 - 4800	1050 - 1800	680-930	200
TOC [mg/l]	1050 - 1500	380 - 520	240-450	70
AOX [$\mu\text{g/l}$]	2000 - 4000	1100 - 2900	n.b.	500
BSB ₅ [mg/l]	150 - 330	0 - 10	0-4,5	20
TIC [mg/l]	1000 - 1250	660 - 860	250	-
Cl ⁻ [mg/l]	1600 - 2200	1600 - 2200	1800	-
SO ₄ ²⁻ [mg/l]	n.b.	n.b.	230	-
PO ₄ -P [mg/l]	8 - 12	1 - 3	20	3
NH ₄ -N [mg/l]	900 - 1350	< 10	n.b.	10
Σ anorg.-N [mg/l]	50 - 160	< 10	n.b.	70
pH	7 - 9	7 - 8	7,2	-

Tab.3.1-8: Zusammensetzung des Deponiesickerwassers nach Weichgrebe [Wei94] sowie durch eigene Messungen bestimmt (Exp.) und geforderte Grenzwerte nach Anhang 51 (Entwurf) der Rahmen-Abwasser VwV für Deponiesickerwasser

sonstigem Stickstoff hinreichend stark gesenkt und auch die organische Belastung um etwa 2/3 reduziert werden. Die Konzentration der verbliebenen, biorefraktären organischen Schadstoffe ist aber immer noch deutlich höher als die vorgeschlagenen zulässigen Höchstkonzentrationen, so daß eine weitergehende Abwasserbehandlung erforderlich ist. Die in dieser Arbeit eingesetzte Charge des Sickerwassers wies nach eigenen Messungen eine etwas geringere organische Belastung auf als von Weichgrebe [Wei94] angegeben. Die Chloridkonzentration stimmt dagegen gut überein, der Phosphatgehalt ist größer und die zusätzlich bestimmte Sulfat-Konzentration ist ebenfalls sehr hoch. Nitrat und Nitrit konnten aufgrund der nur wenig kürzeren Retentionszeit von Chlorid im HPIC und dessen sehr hoher Konzentration lediglich qualitativ detektiert werden.

In realen Abwässern sind zumeist mehrere UV-aktive Substanzen vorhanden, so daß sich Einzelkonzentrationen spektroskopisch erst nach einer Auftrennung ermitteln lassen. Dennoch ist das Absorptionsspektrum eines Abwassers ein wichtiges Charakteristikum, dessen Änderung zumindest zum qualitativen Nachweis des Abbaus der aromatischen Inhaltsstoffe genutzt werden. Abb.3.1-11 zeigt die Absorptionsspektren des Goslarer Sickerwassers in Abhängigkeit von der Verdünnung. Das unverdünnte Sickerwasser weist eine sehr starke Absorption unterhalb von 600nm auf, was ein starker Hinweis auf das Vorhandensein recht hoher Konzentrationen aromatischer Substanzen ist. Eine Verdünnung bewirkt auch hier, entsprechend Abb.3.1-1, 3.1-9, Insert und 3.1-10, rechtes Insert, eine scheinbare Verschiebung des Spektrums zu kürzeren Wellenlängen. Demgegenüber hat der pH-Wert zumindest im Bereich von pH3 bis 11 keinen Einfluß auf den Verlauf des Spektrums. Somit können hohe Konzentrationen aromatischer Moleküle mit Säure-Base-Eigenschaften, z.B. Phenole oder Ammine, ausgeschlossen werden.

Wie das Insert von Abb.3.1-11 zeigt, führt die Zugabe des Photokatalysators - P25 und insbesondere UV100 mit 5g/l bei pH3, was für den Abbau besonders günstige Bedingungen sein sollten (s. Kap.3.4.1 bzw. [Wei94]) - bereits im Dunkeln zu einer sehr starken

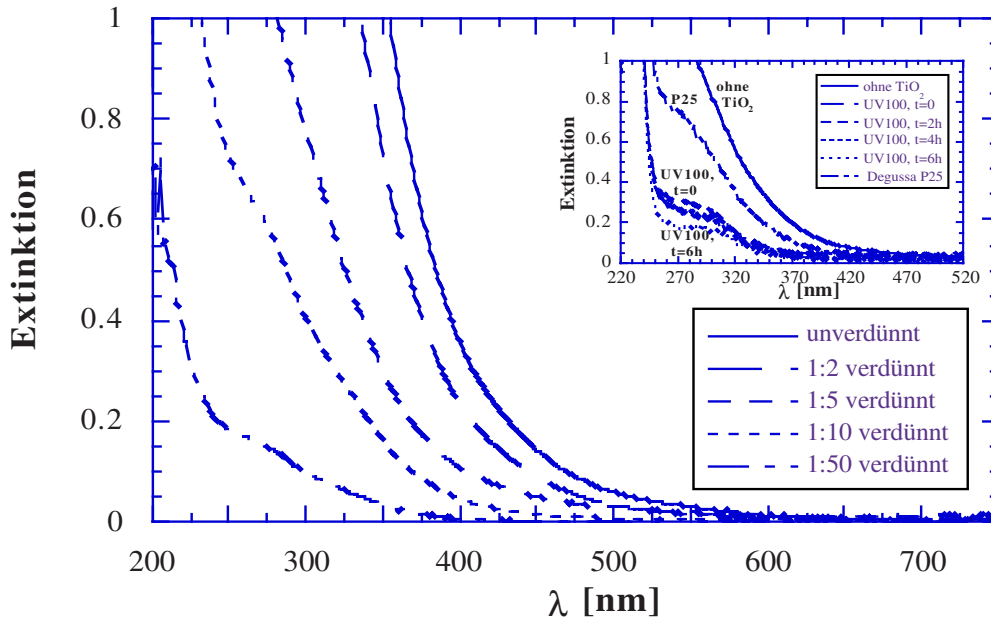


Abb.3.1-11: Absorptionsspektren von Goslarer Deponiesickerwasser, Einfluß der Verdünnung
 Insert: Spektrum des Sickerwassers ohne und mit TiO_2 bei pH3 sowie beim Abbau im Batch-Reaktor ($c(\text{UV100})=5\text{g/l}$, Verdünnung=1:5, pH3, kontinuierlicher O_2 -Strom, $I=0,3\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, $T=293\text{K}$, $V=200\text{ml}$)

Abnahme der Absorption. Bei einer Belichtung erfolgte erst nach 6h eine weitere, einigermaßen deutliche Abnahme der Absorption, d.h. es lassen sich praktisch keine Aussagen über einen Abbau machen. Offenbar findet eine sehr starke Adsorption der organischen Wasserinhaltsstoffe, zumindest der aromatischen Substanzen, statt. TOC-Messungen zeigten bei P25 eine Konzentrations-Abnahme von lediglich 3% nach dessen Zugabe aber von 43% nach der Einstellung von pH3. Mit UV100 ergab sich sogar eine Verringerung des TOC um 23 bzw. 68%. Im letzten Fall werden somit 2/3 der organischen Inhaltsstoffe auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, d.h. Messungen der wässrigen Phase sind nicht mehr repräsentativ für das Gesamtsystem. Ohnehin konnte keine merkliche Chloridfreisetzung oder pH-Änderung festgestellt werden. Somit erschien die analytische Verfolgung der Reinigung des Sickerwassers im Batch-Reaktor bei den gewünschten Bedingungen - 5g/l des neuen Katalysators UV100 bei pH3 - nicht möglich. Daher wurden die weiteren Abbauprobungen im Dünnfilm-Festbett-Reaktor (TFFBR) im Durchflußbetrieb mit fixiertem UV100 durchgeführt. Dabei stellt sich nach einer gewissen Anlaufzeit das Adsorptionsgleichgewicht ein, so daß Konzentrationsmessungen in der Lösung hier den Abbau wiedergeben. Die starke Adsorption des Goslarer Sickerwassers wurde in vorangegangenen Untersuchungen im Batch-Reaktor nicht festgestellt, was darauf zurückzuführen ist, daß bei diesen mit P25 sowie einer geringeren Katalysatorkonzentration von 1g/l gearbeitet wurde [Bah93a]. Obwohl für reale Wässer ungewöhnlich, erschien eine Untersuchung der Adsorption des Sickerwassers wichtig, zumal im vorliegenden Fall wie von Stumm und Morgan [Stu81] allgemein für Metalloxide beschrieben, offenbar eine starke pH-Abhängigkeit vorliegt. Daher wurden Adsorptionsmessungen mit UV100 bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt, welche in Kap.3.2.5 gezeigt werden.

3.2 Charakterisierung der Photokatalysatoren

3.2.1 Allgemeine Eigenschaften der Materialien

In der vorliegenden Arbeit wurde eine recht große Anzahl verschiedener Titandioxide eingesetzt. Bei einigen wurde lediglich in einem Abbauxperiment die photokatalytische Aktivität überprüft, andere wurden in mehreren Experimenten oder Versuchsreihen verwendet. Andere Halbleitermaterialien wurden nicht untersucht, da deren photokatalytische Aktivität nach Literaturangaben deutlich geringer als die von TiO_2 (vgl. Kap.1.2.2).

Die Grundmaterialien wurden mit Ausnahme von Degussa P25 und TiOxide A von der Sachtleben Chemie GmbH zur Verfügung gestellt. Es handelt sich dabei um nach dem Sulfat-Verfahren hergestellte Materialien (s. Kapitel 1.3.1) und mit wenigen Ausnahmen um reine Anatase, da Rutil nach Literaturangaben eine deutlich geringere photokatalytische Aktivität besitzen [Scl90, Pel93b, Mil94, Scl96]. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden (s. Kapitel 3.3.1). Lediglich das Mischpigment P25 (80% Anatas / 20% Rutil) wird durch Flammenhydrolyse hergestellt.

Mit dem Sulfat-Verfahren lassen sich durch Variation der Herstellungsbedingungen sehr unterschiedliche Materialien synthetisieren. So fällt das TiO_2 in Abhängigkeit von den im Wasser gelösten Ionen als Anatas oder Rutil aus. Bei Rutil sind die Kristallite meist deutlich größer und damit die BET-Oberfläche geringer als bei Anatas; zwischen Agglomeratgröße und Kristallmodifikationen ist dagegen kein solcher Zusammenhang gegeben. Selbst Anatase konnten aber mit bis zu zwei Zehnerpotenzen unterschiedlich großen BET-Oberflächen sowie Kristallit-, Partikel- und Porengrößen synthetisiert werden (s. Tab.3.2-1, 3.3-1 und 3.3-7). Auch durch eine Nachbehandlung lassen sich die Materialeigenschaften deutlich ändern. So können durch Tempern Gitterfehler ausgeheilt werden; bei $T > 300^\circ\text{C}$ setzt aber auch das Kristallwachstum und die Abspaltung von Oberflächenhydroxylgruppen ein, so daß deren Zahl und die BET-Oberfläche abnimmt, während die Kristallitgröße steigt. In Abhängigkeit vom Verunreinigungsgehalt erfolgt schließlich bei $800\text{-}1070^\circ\text{C}$ eine Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil (s. Tab.3.3-4).

Die Daten bezüglich Kristallmodifikation, BET-Oberfläche, Kristallit- und Agglomeratgröße sowie Verunreinigungsgehalt und Porengröße wurden von der Fa. Sachtleben ermittelt und sind im einzelnen im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Abbauver-suche tabelliert (s. Tab.3.3-1 bis -7 und 4.2-1). Daten für P25 wurden der Arbeit von Bickley et al. und einer Informationsbroschüre der Fa. Degussa [Bic91, Deg84] entnommen.

Die meisten Experimente wurden mit Hombikat UV100 und P25 durchgeführt, welche sich als besonders aktiv erwiesen. Deren Dichten von $\rho = 3.9$ bzw. $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ [Sac94, Deg84] sind nahezu gleich und stimmen mit dem Literaturwert von $3.89\text{g}/\text{cm}^3$ für Anatas überein, während Rutil eine etwas höhere Dichte ($\rho = 4.25\text{g}/\text{cm}^3$) besitzt. Das Vorliegen von Anatas und Rutil für P25 sowie reinem Anatas für UV100 wurde durch Röntgenstrukturanalysen am Korea Institute of Energy Research (KIER) bestätigt.

3.2.2 Reflexionsspektren

Wie bereits in Kapitel 1.3.2 aufgezeigt, sind das Vermögen eines Photokatalysators Licht zu absorbieren und zu streuen wichtige spezifische Eigenschaften. Während die Absorption Voraussetzung für eine photokatalytische Reaktion ist, stellt die Streuung einen unerwünschten Effekt dar, da die aus dem Reaktor gestreuten Photonen für die Reaktion

verloren sind. In Abb.3.2-1 bis -4 sind die Reflexionsspektren der in dieser Arbeit untersuchten Photokatalysatoren dargestellt. Dabei sind jeweils die mit Hilfe der Kubelka-Munk Funktion (Gl.1.3-5) umgerechneten Werte als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Obwohl diesen Werten nur eine relative Bedeutung zukommt, läßt sich das Absorptionsvermögen der verschiedenen Materialien damit erkennen und vergleichen. Ein quantitativer Vergleich ist ohnehin nur bei definierter Wellenlänge möglich. Eine besonders wichtige Wellenlänge ist z.B. 365nm, eine der Hauptlinien von Hg-dotierten Lampen und zugleich Bestandteil des die Erde erreichenden Sonnenlichts. Wie sich Abb.3.2-1 bis -4 entnehmen läßt, kann Licht dieser Wellenlänge von Titandioxid bereits gut absorbiert werden, obwohl die Absorption zu kürzeren Wellenlängen hin noch stark ansteigt. In Tab.3.2-1 sind die chemisch-physikalischen Eigenschaften der hier untersuchten Materialien sowie die ermittelten Absorptionskanten und die Absorption bei 365m zusammengefaßt. Letzteres wird am Ende dieses Kapitels diskutiert. Man erkennt, daß sich die verschiedenen Titandioxide bezüglich ihrer Kristallmodifikation sowie der Oberflächen-, Kristallit- und Agglomeratgröße z.T. sehr stark unterscheiden.

Abb.3.2-1 zeigt die Absorption verschiedener Materialien mit Rutil- oder Anatas-Struktur. Man erkennt, daß sich das Spektrum in der Reihenfolge Anatas S17, UV100, Anatas S18 \approx P25, Rutil S24 zu größeren Wellenlängen verschiebt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Bickley et al. [Bic91] setzt die Absorption bei Rutil signifikant früher ein als bei Anatas, die Kurve des Mischpigmentes P25 liegt dazwischen. Auch die Absorptionsspektren der drei reinen Anatase sind deutlich verschieden. Dies ist insofern interessant, als sich diese nur wenig in ihrer Kristallitgröße unterscheiden, während die Agglomeratgröße in der obigen Reihenfolge zunimmt; bei P25 und S18 ist letztere nahezu

TiO ₂ Materialien	Kristall-modifikation	BET [m ² /g]	Kristallit-größe [nm]	Agglomerat-größe [µm]	Absorptions-kante [nm]	Absorption bei 365nm
S19, 1000°C	Rutil	0,6	n.b. (\approx 400)	10	436	0,28
S11	Rutil	8,0	250	0,29	417	0,315
S24	Rutil	30	20	0,1	417	0,305
S3	Anatas	102	12,2	11	405	0,28
S19[*], S7	Anatas	309-14	2,5-31	10	405	0,29
P25	Anatas/Rutil	50	20	0,14	404	0,20
S4	Anatas	184	8,0	1,0	403	0,22
S18[*]	Anatas	226- \approx 10	4,8- \approx 40	0,11	400	0,21
S7, 4h kg.	Anatas	93	8,2	7,6	400	0,225
S23	Anatas	10	250	0,35	400	0,20
S2	Anatas	10	250	0,32	400	0,175
S7, 7d kg.	Anatas	90	7,9	3,5	400	0,165
UV100[*]	Anatas	310-90	5-13	1-3,2	392	0,126
S17	Anatas	380	4,2	2,1	387	0,080

Tab.3.2-1: Kristallmodifikation, Oberflächen- und Teilchengröße sowie Absorptionseigenschaften der Titandioxide; *: einschließlich getemperte und modifizierte Spezies

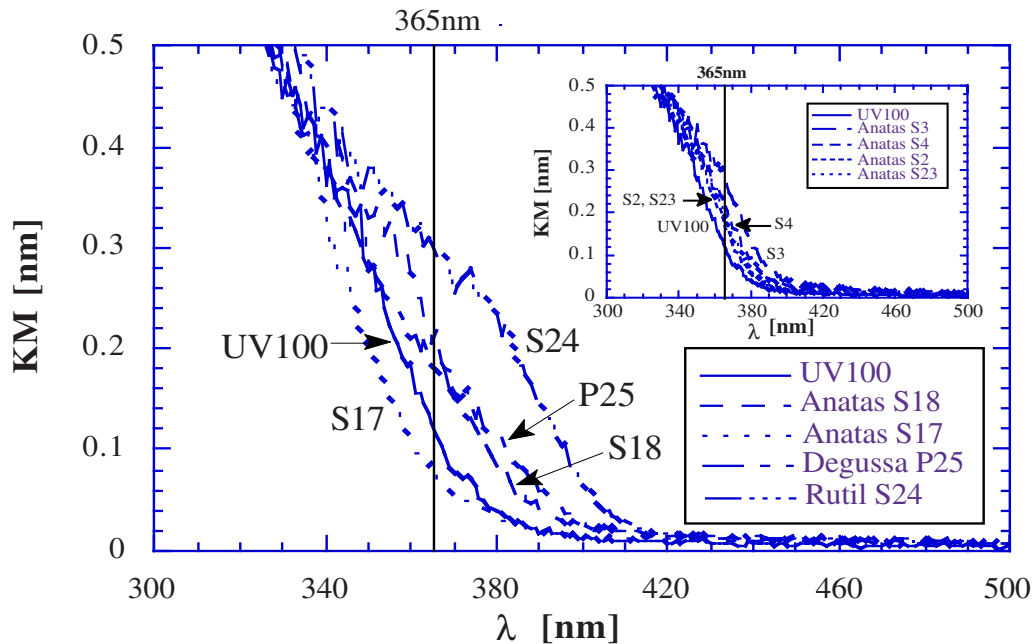


Abb.3.2-1: Reflexionsspektren verschiedener Titandioxide: Einfluß der Kristallmodifikation
 Insert: Weitere Anatase, Einfluß von Kristallit- und Agglomeratgröße

gleich. Somit scheint die Absorption mit steigender Agglomeratgröße abzunehmen. Das Insert von Abb.3.2-1, in das noch weitere Anatase-Materialien eingetragen sind, bestätigt diese Aussage aber nur teilweise. So haben zwar S2 und S23 eine kleinere Agglomeratgröße und auch eine Absorptionskante bei höherer Wellenlänge, letzteres trifft allerdings auch für S4 und vor allem S3 zu, welche eine etwa gleiche bzw. sogar um eine Zehnerpotenz größere Agglomeratgröße aufweisen. Auch bezüglich der ebenfalls stark unterschiedlichen Kristallitgröße ist kein einheitlicher Gang der Werte erkennbar. Offenbar sind hier andere Materialcharakteristika entscheidend für das unterschiedliche Absorptionsverhalten; dies zeigt, daß ein Vergleich bezüglich mehrerer Eigenschaften verschiedener Materialien mitunter schwierig und wenig aussagekräftig ist.

Abb.3.2-2 zeigt die Reflexionsspektren getemperteter Titandioxide. Bei UV100 sind alle Spektren, die des unbehandelten bis hin zu dem bei 600°C getemperten Material und auch von S16, einem weniger reinen Vorprodukt von UV100, nahezu deckungsgleich. Gleiches gilt für S19 sowie S18 sogar bis zu einer Tempertemperatur von 800°C (s. Insert von Abb.3.2-2 bzw. -3). Dagegen zeigt das bei S19 noch zusätzlich untersuchte, bei 1000°C getemperte Material ein stark abweichendes Absorptionsverhalten, die Absorptionskante ist in den längerwelligen Bereich verschoben. Somit bewirkt ein Tempern erst dann eine Änderung des Absorptionsspektrums, wenn eine Phasenumwandlung von Anatase zu Rutil erfolgt. Demnach haben die Größe der Oberfläche und Kristallite, die chemische Beschaffenheit der Oberfläche und zumindest die Art und Konzentration der bei S18, S19 und UV100 vorliegenden Verunreinigungen, welche sich beim Tempern ebenfalls ändern, keinen Einfluß auf die Absorptionseigenschaften eines Materials.

Die Agglomeratgröße wird hingegen durch Tempern nicht verändert. Um noch einmal deren Einfluß zu betrachten, sind in Abb.3.2-3 und -4 die Reflexionsspektren verschiedener Anatase und Rutilen mit unterschiedlicher Agglomeratgröße dargestellt. In beiden Fällen besitzen gerade die größten Materialien, S19 und S7 (=bei 600°C getempertes S19)

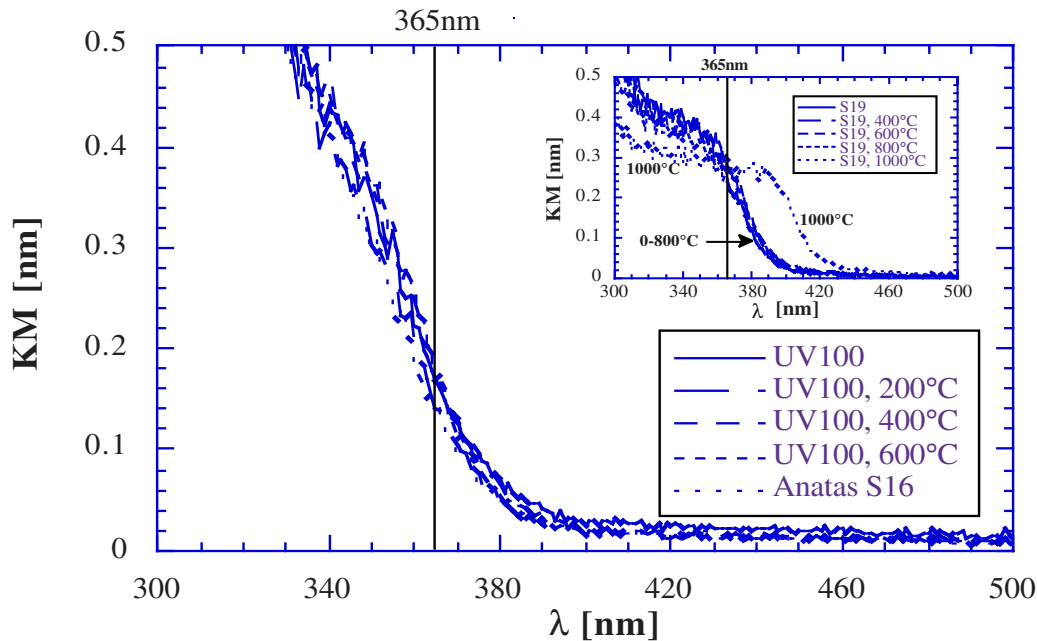


Abb.3.2-2: Reflexionsspektren von UV100 und S19: Einfluß von Tempern und Kristallitgröße

bzw. S19, 1000°C, die langwelligste Absorptionskante. Die beiden anderen Rutilite mit einer um einen Faktor 100 bzw. 30 kleineren Agglomeratgröße weisen dagegen ein nahezu gleiches Spektrum auf. Bei S7 führt das Zerkleinern der Agglomerat durch Kugelmahlen zu einer Verschiebung der Absorption zu kürzerer Wellenlänge mit zunehmender Dauer des Mahlens. Nach 4h Mahlen ergibt sich mit den um etwa 1/3 verkleinerten Teilchen ein nahezu gleiches Spektrum wie bei S18 mit seinen um zwei Zehnerpotenzen kleineren Agglomeraten. Nach einer Mahldauer von 7 Tagen sind die Teilchen um ein weiteres Drittel kleiner; nunmehr liegt die Kurve zwischen der von S18 und UV100 mit einem Faktor 3,5 kleineren Teilchen als bei S7, 7d kg. Somit führt eine kleinere Agglomeratgröße offenbar eher zu einer Verschiebung der Absorptionskante zu kürzeren Wellenlänge. Die Ergebnisse der kugelmahlenen Materialien zeigen dies recht deutlich, andererseits kann nicht ausgeschlossen werden, daß andere beim Mahlen geänderte Materialeigenschaften der Grund für die Verschiebung des Spektrums sind (s. Kapitel 3.3.3 und 4.3.1). Im Inset von Abb.3.2-4 sind die Reflexionsspektren modifizierter Hombikat-Materialien und Hombikat UV100 dargestellt. Trotz unterschiedlichem Sulfat-, Phosphat-, Natrium- oder Eisengehalt ist auch hier das Absorptionsverhalten praktisch identisch, gleiches gilt für S19 und S19' in der Hauptabbildung. Somit haben diese Ionen zumindest im hier untersuchten Konzentrationsbereich praktisch keinen Einfluß auf die Absorptionsspektren der Titandioxide. Bei einer Dotierung mit Eisen im %-Bereich, d.h. einer Mischoxidbildung, verschiebt sich aber z.B. das Spektrum zu größeren Wellenlängen [Boc94]. Demnach sind die Eigenschaften des Grundmaterials, vor allem die Kristall-Modifikation entscheidend für das Absorptionsverhalten der Katalysatoren. Auch die Agglomeratgröße hat einen Einfluß, nicht aber die Kristallit- und Oberflächengröße. In Tab.3.2-1 sind die Absorptionskanten der verschiedenen Materialien und die Absorption bei 365m in der Reihenfolge abnehmender Absorption für $\lambda > 375\text{nm}$ zusammengefaßt. Bei 365nm besteht aufgrund unterschiedlicher Steigungen eine etwas andere Abfolge. Die Absorptionskante wurde als der Punkt bestimmt, bei dem sich im Rahmen der Meßgenauigkeit des Spek-

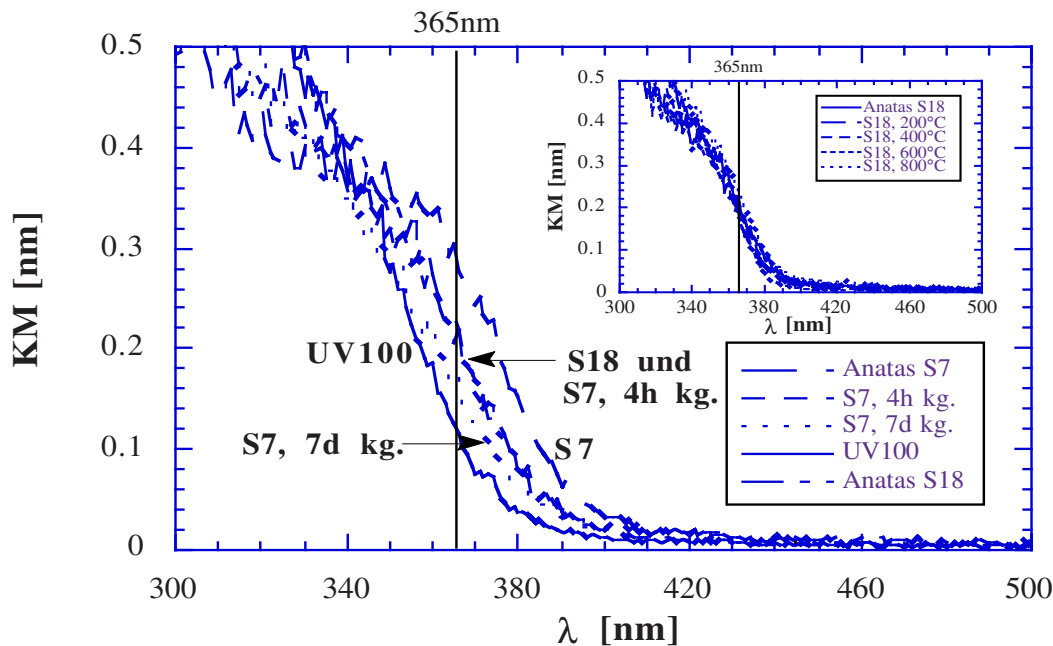


Abb.3.2-3: Reflexionsspektren verschiedener Anatase: Einfluß von Kugelmahlen und Agglomeratgröße; Insert: Einfluß des Temperns und der Kristallitgröße von S18

trometers der Beginn der Absorption erkennen ließ. Dies gelang mit einer Genauigkeit von $\pm 3\text{nm}$ gegenüber Vergleichsexperimenten. Nach dem Bändermodell handelt es sich hierbei um eine definierte Wellenlänge. Indes haben bereits die Absorptionsspektren gelöster Substanzen (vgl. Abb.3.1-1) gezeigt, daß die Absorption eher gegen 0 konvergiert. Bei den meisten Anatas-Materialien, S3 bis S7, 7d kg., unterscheidet sich der Kurvenverlauf und die Lage der Absorptionskante nur wenig, obwohl Oberflächen-, Kristallit- und Partikelgröße um bis zu 2 Zehnerpotenzen voneinander abweichen. Bei $\lambda < 250\text{nm}$ sind mit Ausnahme von S19 und dessen Derivaten sogar die Kurven aller Materialien, Anatas und Rutile, praktisch deckungsgleich. Die Bandlücke läßt sich mit Gl.1.2-8 ($1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$) für S3 bis S7, 7d kg., zu etwa $3,1\text{eV}$ berechnen. Bei 365nm ist die Absorption von S3, S19 und S7 etwas größer als die der anderen Anatase, aber etwa gleich bzw. niedriger als die der drei Rutile. Für diese ergeben sich mit Absorptionskanten von 417 und 436nm Bandlücken von $E_g = 2,97$ bzw. $2,84\text{eV}$. Das geringste Absorptionsvermögen besitzen UV100 und insbesondere S17 mit Absorptionskanten von 392 bzw. 387nm , d.h. $E_g = 3,16$ bzw. $3,20\text{eV}$. Die Ergebnisse von Cabrera et al. [Cab96] bestätigen, daß UV100 gegenüber anderen Anatasen eine deutlich geringere Absorption aufweist (s. Tab.4.2-2). Die für UV100 und S17 berechnete Bandlücke entspricht genau dem Literaturwert für Anatas und die von S11 und S24 dem von Rutil [Ger79, Bic91, Cab96]. Die Absorption bei 365nm ist bei UV100 und S17 um einen Faktor 2,2 bis 4,0 geringer als bei den Rutilen und auch deutlich kleiner als bei den anderen Anatasen. P25 absorbiert 1,6 bzw. 2,5 mal soviel Licht wie UV100 oder S17. Somit sind S3, S7 und S19 und insbesondere die Rutile bezüglich der Lichtabsorption besonders günstige Materialien. Das bedeutet aber noch nicht, daß diese aktive Photokatalysatoren sind; dafür sind auch die weiteren Festkörper- und Oberflächeneigenschaften entscheidend (s. Kapitel 3.3, 4.1.1, 4.2.1 und 4.3.1). Zudem läßt sich eine geringe Lichtabsorption durch eine hohe Katalysatorkonzentration kompensieren, was gerade bei UV100 zu gelingen scheint (s. Kapitel 3.4.1 und 4.2.2).

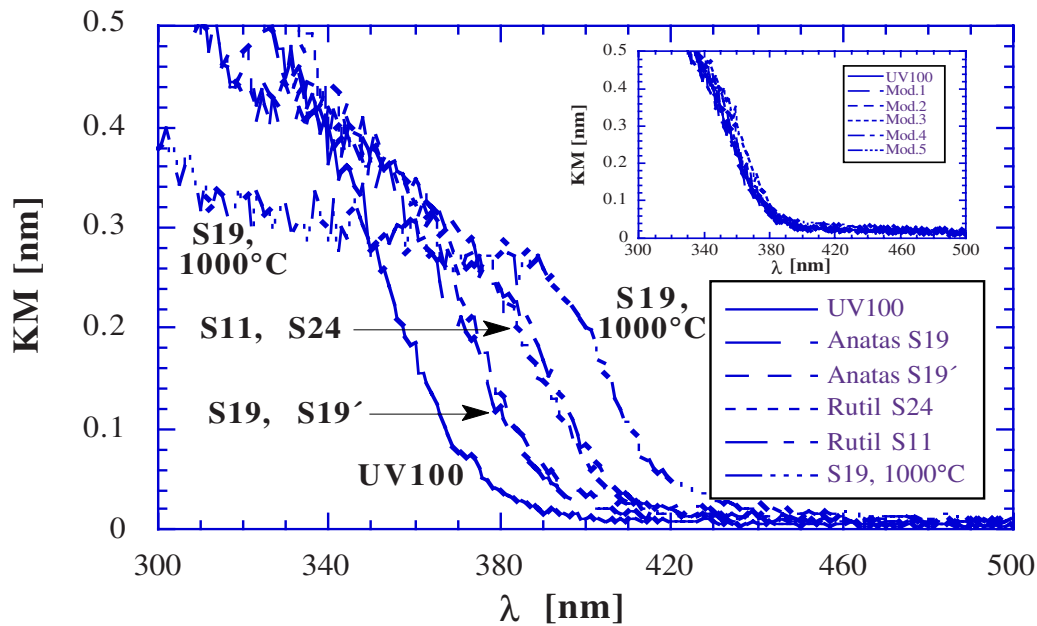


Abb.3.2-4: Reflexionsspektren von Anatas und Rutil: Einfluß der Agglomeratgröße
 Insert: Einfluß von Verunreinigungen im TiO₂ (Anatas)

3.2.3 FTIR-Spektren und Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Zwei Methoden, mit denen vor allem die chemische Beschaffenheit von Metalloxid-Oberflächen charakterisiert werden kann, sind FTIR-Spektroskopie und Differenz-Thermoanalyse. Ersteres eignet sich auch für Adsorptionsuntersuchungen [Tic91, Hil96a]. Hier soll aber lediglich das in dieser Arbeit am häufigsten verwendete Material UV100 charakterisiert und mit P25 verglichen werden. Abb.3.2-5 zeigt das FTIR-Spektrum von P25, das Insert jenes von UV100. Bei beiden Materialien findet man drei Banden bei etwa 3400, 1630 und 600/cm. Die beiden ersten haben bei UV100 eine deutlich höhere Intensität als bei P25, es handelt sich dabei um Banden von adsorbiertem Wasser. Dies zeigt, daß bei UV100 in besonders großer Menge Wasser auf der Oberfläche adsorbiert ist, d.h. es sind auch sehr viele Oberflächenhydroxylgruppen vorhanden. Deren Zahl ist aufgrund der hohen Oberfläche von UV100 und vermutlich nur bezogen auf die Katalysatormenge größer als bei P25. Bezieht man die Anzahl auf die BET-Oberfläche, so sollten sich etwa gleiche Werte ergeben (vgl. Kapitel 1.3.3). Die breite Bande bei etwa 600/cm beruht auf Ti-O-Gitterschwingungen und läßt keine weiteren Rückschlüsse zu. Durch Entfernen der Wasserbanden lassen sich nach Literaturangaben weitere Peaks, insbesondere jener der OH-Streckschwingung bei etwa 3730/cm erkennen [Her70, Mun79, Aug88a, Hil96a].

Abb.3.2-6 zeigt eine Differenz-Thermoanalyse (DTA) von UV100 mit der Ableitung (DDTA); es lassen sich drei Maxima bei 135, 285 und 353°C erkennen. Dies entspricht etwa den Literaturwerten von P25 nach denen drei Peaks bei ≈ 100 , 215-250 bzw. 325-370°C gefunden werden [Mun79, Bic91, Aug88a]. Der erste Peak besitzt eine besonders große Breite und Intensität und ist physisorbiertem Wasser zuzuordnen. Dieses beginnt bereits bei Raumtemperatur zu desorbieren, wie die langsam abfallende Kurve bis 135°C zeigt. Die Tatsache, daß das Maximum dieses Peaks bei UV100 bei deutlich höherer Temperatur liegt als bei P25, ist vermutlich auf die größere Anzahl adsorbierter Wassermoleküle bei gleicher Einwaage zurückzuführen. So beträgt der Gewichtsanteil leichtflücht-

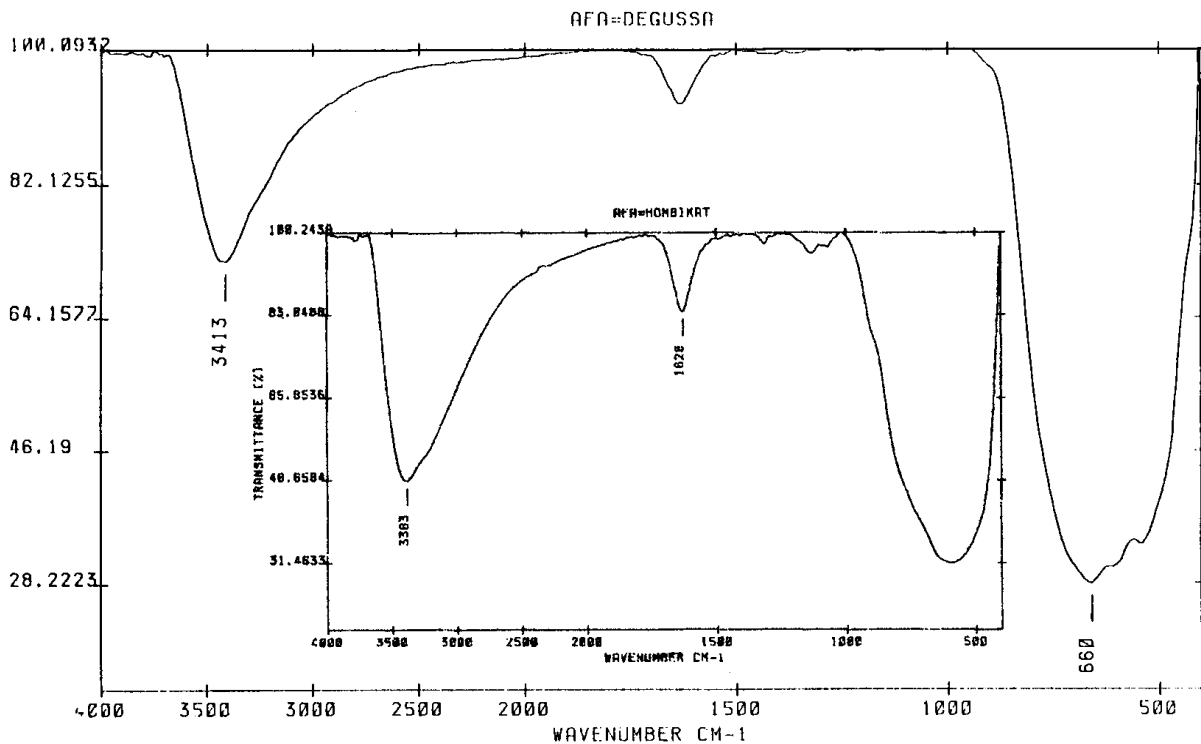


Abb.3.2-5: FTIR-Spektren von Degussa P25 und (Insert) Hombikat UV100

ger Substanzen ($T=105^{\circ}\text{C}$) bei UV100 8%, bei P25 ist er praktisch nicht meßbar [Sac94, Deg84]. Bei $T>155^{\circ}\text{C}$ steigt die DDTA-Kurve steil an, so daß in Übereinstimmung mit P25 bis 200°C das physisorbierte Wasser nahezu vollständig verschwunden ist. Wie die mit der DTA durchgeführte Thermogravimetrie (TG) zeigt, beträgt der Gewichtsverlust bei dieser Temperatur 7,6%, d.h. es handelt sich bei den leichtflüchtigen Substanzen nahezu

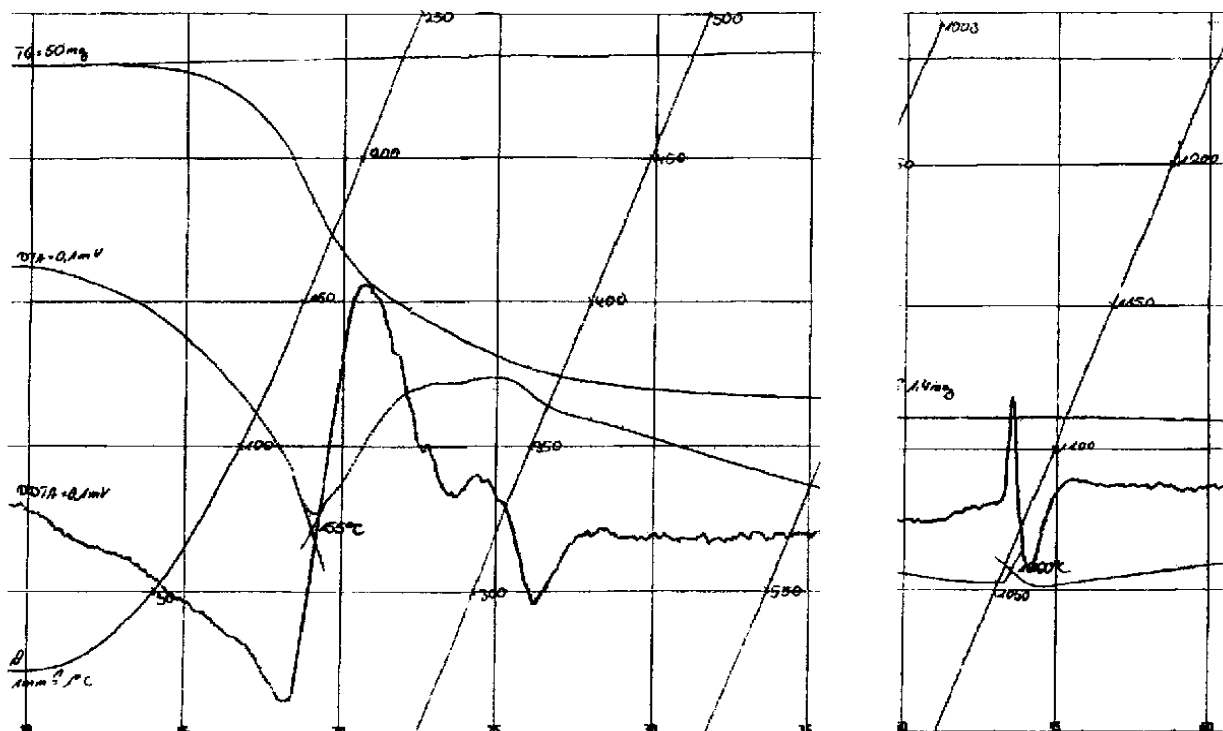


Abb.3.2-6: Differenz-Thermoanalyse von Hombikat UV100

ausschließlich um physisorbiertes Wasser. Der DDTA-Peak bei 285°C ist chemisorbierten Wassermolekülen zuzuordnen. Diese beginnen bei etwa 200°C, nach Literaturangaben [Mun79, Bic91] bereits bei 150°C zu entweichen. Bei $T > 350^\circ\text{C}$ liegen praktisch nur noch fest gebundene OH-Gruppen (FTIR: 3730/cm) vor; bereits bei $T > 300^\circ\text{C}$ setzt auch deren Abspaltung ein, woraus der dritte Peak, bei 353°C, resultiert. Der Gewichtsverlust bis 300 und 400°C beträgt dabei 10,1 bzw. 11,2% und bis 1450°C 12,8%. Im rechten Teil von Abb.3.2-6 erkennt man einen weiteren Peak bei 1060°C, welcher durch die Rutilisierung bedingt ist. Im ausgesparten Bereich von $\approx 600\text{-}1000^\circ\text{C}$ wurden keine Peaks gefunden.

3.2.4 Isoelektrischer Punkt (IEP) und Zero Proton Condition (ZPC)

Ein wichtiges Charakteristikum eines Metalloxids sind die Säure-Basen-Eigenschaften seiner Oberfläche (s. Kapitel 1.3.3). Von besonderem Interesse ist der Isoelektrische Punkt (IEP). Dieser stellt den pH-Wert einer mit dem Oxid in Kontakt stehenden wässrigen Lösung dar, an dem sich die positiven und negativen Ladungen auf der Oberfläche des Oxids gerade aufheben. Die Ermittlung des IEP erfolgt dadurch, daß man den pH-Wert bestimmt, an dem das Zeta-Potential Null ist. Derartige Messungen wurden für UV100 und einige andere Materialien in den Labors der Fa. Sachtleben sowie an der Yonsei Universität, Seoul, Korea durchgeführt. Abb.3.2-7 zeigt die Zeta-Potentiale von UV100, platinierterem UV100 und P25 als Funktion des pH-Wertes. Die drei Meßkurven unterscheiden sich in ihrem Verlauf relativ wenig und daher weichen auch die als Nullpunkte bestimmten IEP-Werte nur geringfügig voneinander ab. Wie Tab.3.2-2 zeigt, stimmen die bei der Sachtleben Chemie ermittelten IEP-Werte für P25, UV100 und auch S18 ebenfalls gut überein, sind aber etwas höher als die aus Abb.3.2-7 bestimmten Werte. Für P25 ist auch in der Literatur ein IEP-Wert angegeben [Mos91]. Dieser liegt genau zwischen den beiden

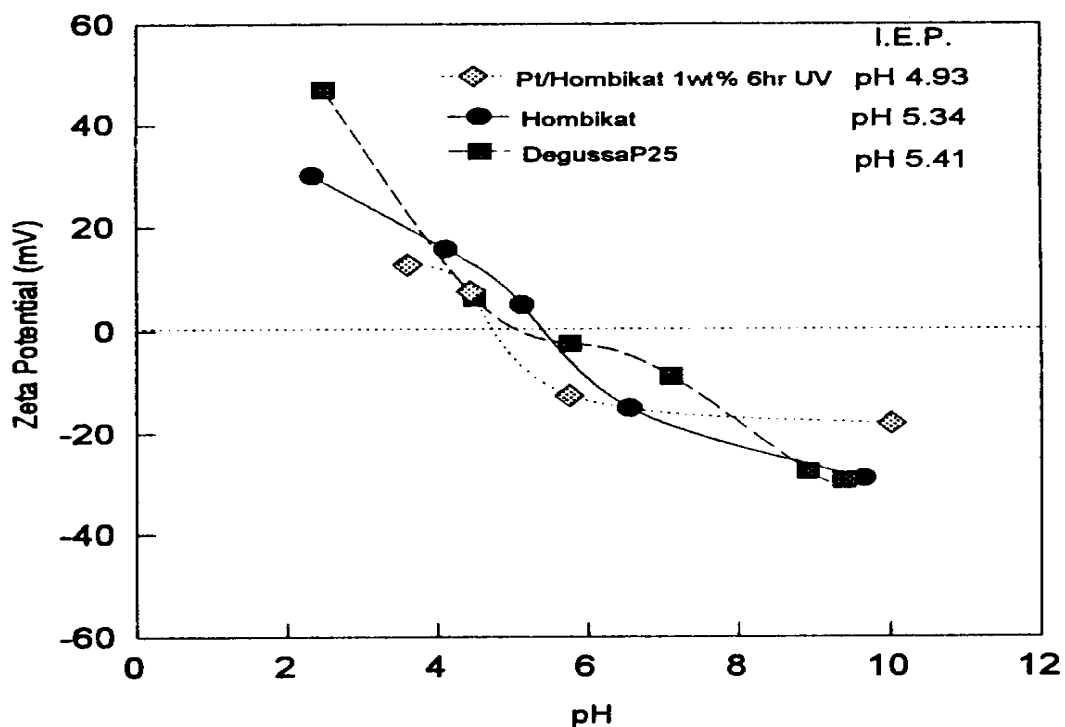


Abb.3.2-7: Zeta-Potentiale verschiedener Titandioxide als Funktion des pH-Wertes [Kim95]

P25-Meßwerten und zeigt somit die Zuverlässigkeit der Messungen. Der IEP von S17 ist hingegen deutlich geringer. Dieses Material scheint nur eine geringe Anzahl von Oberflächenhydroxylgruppen mit überwiegend saurem Charakter zu besitzen. Darauf weist die geringe Signalstärke bei S17 von 0,5 gegenüber 3,0, 1,3 bzw. 0,8mPa·M/V mit P25, UV100 und S18 sowie die Tatsache, daß S17 auch im sauren besonders rasch sedimentiert, hin. Ähnlich niedrige ZPC-Werte werden für bei 1000°C getempertem TiO₂ gefunden, welches nur noch eine geringe Dichte von Oberflächenhydroxylgruppen besitzt. Die IEP-Werte anderer Anatas-Materialien (Aldrich Anatas und durch Aerosol-Technik synthetisiertes Anatas mit BET=9 bzw. 45m²/g) stimmen in Wasser bei etwa gleicher Ionenstärke ebenfalls gut mit den Werten von P25, UV100 und S18 überein. In alkoholischer Lösung und bei hoher Ionenkonzentration (>10% bzw. 0,1M) erfolgt aber eine Erhöhung der IEP-Werte um mehrere pH-Einheiten [Kos92]. Durch spezifisch adsorbierte Anionen wie Benzoat oder Salicylat sinkt der IEP hingegen um ≤ 0,5 pH-Einheiten [Mos91].

Eine weitere Möglichkeit den IEP zu ermitteln besteht darin Titandioxidsuspensionen zu titrieren. In diesem Fall spricht man aber zumeist vom Zero Point of Charge oder besser von der Zero Proton Condition (ZPC), da man durch die Messung mit einer pH-Elektrode lediglich die Protonen erfaßt. Auch der ZPC ändert sich in Abhängigkeit von der Art und Konzentration gelöster bzw. adsorbierter Ionen und stimmt dann nicht mehr mit dem IEP überein. In Abb.3.2-8 sind die Ergebnisse der Titration einer Suspension von Hombikat UV100 dargestellt. Diese wurde in Gegenwart von 25mM KNO₃ durchgeführt, da dieses ein nahezu indifferenten Elektrolyt ist, der den ZPC praktisch nicht beeinflusst

Materialien	pH _{IEP}	pH _{ZPC}	pK _{S1intr.}	pK _{S2intr.}
Degussa P25	6,45 ^a / 5,41 ^b / 6,2 ^d	6,6 ^e / 5,9 ^f	0,9 ^f	10,8 ^f
Hombikat UV100	5,77 ^a / 5,34 ^b	5,7 ^c	3,3 ^c	8,1 ^c
UV100 / 1%Pt	4,93 ^b	-	-	-
Antas S18	5,95 ^a	-	-	-
Anatas S17	≈3,3 ^a	-	-	-
Anatas	5,0/6,8/7,0/6,5 ^{g1}	5,7-6,1 ^{g3}	2,6 ^{g3} / 3,0 ^{g4}	9,4 ^{g3} / 11,5 ^{g4}
Anatas	6,2/8,0/≥10/>11 ^{g2}	6,0-6,4 ^k	4,98 ^h	7,8 ^h
Rutil	-	5,8 / 6,0 ^k	4,13 ⁱ /2,8/3,3/3,6 ^j	7,39 ⁱ /9,1/8,9/8,4 ^j
Amorphes TiO ₂	-	5,0 / 4,6 ^l	-	-

Tab.3.2-2: Isoelektrische Punkte (IEP) und Zero Proton Condition (ZPC) verschiedener Titan-dioxide bestimmt durch Messungen der Zeta-Potentiale in den Labors der Fa. Sacht-leben (a) sowie an der Yonsei Universität, Seoul, Korea (b, [Kim95]) bzw. (c) durch Titrationsmessungen am ISFH mit 25mM NO₃⁻; d: 2mM KNO₃[Mos91]; e: Fluorid-Titration [Her70]; f: 60mM NaNO₃ [Hil96a]; g1: ungereinigtes Aldrich Anatas / gereinigtes TiO₂ mit 1mM KCl in H₂O/Methanol (0, 10 oder 30% MeOH) / gleiches mit 10mM KCl / 0,1M KCl in H₂O; g2: 0,1M KI in H₂O / 0,1M KCl mit 10% Methanol oder Ethanol / 0,1M KCl, LiCl oder CsCl mit 10% Methanol / 0,1M KCl, LiCl, CsCl oder KI mit 10% Ethanol; g3: Titrationsmessungen mit 1mM-1M KCl; g4: Messung der elektrokinetischen Mobilität [Kos92]; h,i,j: 3M und 1M NaClO₄ bzw. 1, 10 und 100mM LiCl [Stu90]; k: KNO₃ oder NaCl verschiedener Konz. [Aug88a]; l: mit 1, 10 oder 100mM KNO₃ ohne und mit 0,5mM Mn(NO₃)₂ [Ott85]

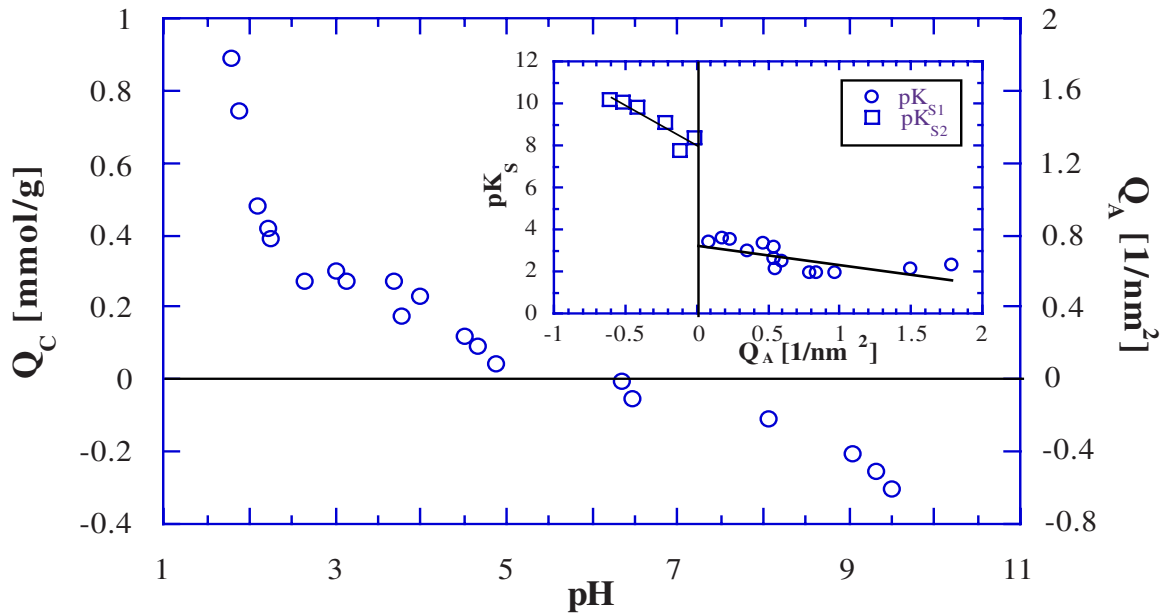


Abb.3.2-8: Titration von UV100 ($c(\text{TiO}_2)=10\text{g/l}$): Überschußladung als Funktion des pH-Wertes; Insert: pK_s -Werte der Oberflächengruppen als Funktion der Überschußladung

[Aug88a]. In der Hauptabbildung ist die mit Gl.1.3-10 bzw. -11 berechnete Überschußladung Q als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Aus dieser Abbildung läßt sich der ZPC abschätzen und mit Gl.1.3-17 zu 5,7 berechnen. Wie Tab.3.2-2 zeigt, stimmt dieser Wert gut mit den ZPC-Werten anderer Anatase und auch Rutilen überein, während der von P25 etwas höher und der von amorphem TiO_2 kleiner ist. Dies entspricht den Literaturangaben, nach denen der IEP in der Reihenfolge Anatas aus dem Chloridverfahren, Anatas aus dem Sulfatverfahren, amorphes TiO_2 etwas abnimmt [Kos92]. In Anwesenheit spezifisch adsorbierter Substanzen sollte der ZPC ferner etwas höher als der IEP sein. In Tab.3.2-2 sind aber auch bei Anwesenheit von KNO_3 oder NaCl nahezu keine Unterschiede zwischen IEP und ZPC erkennbar, d.h. diese Ionen werden offenbar nur schwach adsorbiert.

Aus den Ergebnissen der Titrationsexperimente können nach dem Modell der konstanten Doppelschicht auch die intrinsischen pK_s -Werte bestimmt werden. Dazu wurden im Insert von Abb.3.2-8 die pK_s -Werte als Funktion der Überschußladung aufgetragen. Die Säurekonstanten wurden mit den Gleichungen 1.3-13 für $Q>0$ und 1.3-14 für $Q<0$ berechnet. Beide Datensätze lassen sich durch jeweils eine Gerade beschreiben, wobei im Gegensatz zu Hilgendorff [Hil96a] in beiden Fällen der nach Gl.1.3-15 und 1.3-16 zu erwartende Anstieg mit abnehmender Überschußladung erfolgt. Für $Q=0$, d.h. durch Extrapolation der Geraden, erhält man $\text{pK}_{s1\text{Intr.}}=3,3$ und $\text{pK}_{s2\text{Intr.}}=8,1$. Wie Tab.3.2-2 zeigt, weichen diese Werte um jeweils mehr als 2 pH-Einheiten von den von Hilgendorff für P25 bestimmten Werten ab, stimmen aber gut mit den anderen Literaturwerten für reines Anatas überein. Im Gegensatz zu den IEP-Werten führt die Anwesenheit spezifisch adsorbierter Anionen, z.B. DCA oder Chlorid zu einer Erhöhung des ZPC und der intrinsischen pK_s -Werte, u.U. um mehr als eine pH-Einheit [Stu90, Kos92, Hil96a].

3.2.5 Adsorptionsmessungen

Wie in Kapitel 1.2.3 und 1.3.3 dargelegt, haben Adsorptionsvorgänge auf der TiO_2 -Oberfläche eine entscheidende Bedeutung für die Photokatalyse. Einerseits ist die Adsorption des Substrats Voraussetzung für dessen photokatalytischen Abbau, andererseits können andere organische und anorganische Substanzen, insbesondere solche, die spezifisch adsorbiert werden, den Abbau stark inhibieren (vgl. Kapitel 3.4.6). Einen großen Einfluß hat auch der pH-Wert der Lösung; je nach dessen relativer Lage zum ZPC des Adsorbens und evtl. zum pK_s -Wert des Adsorbats ändern sich Oberflächen- und Teilchenladung und damit auch das Adsorptionsgleichgewicht. In Erwartung einer schwachen Adsorption wurden die im folgenden beschriebenen Adsorptionsmessungen mit $c(\text{TiO}_2)=20\text{g/l}$, anstelle von 5g/l wie zumeist bei den Abbaubersuchen, durchgeführt.

Abb.3.2-9 zeigt die Adsorption von DCA, der am häufigsten eingesetzten Modellsubstanz, in Abhängigkeit vom pH-Wert, in Form von Henry-Isothermen (Gl.1.2-14). Das Ausmaß der Adsorption stimmt bei pH7 und pH11 im mittleren Konzentrationsbereich etwa überein. Für $c(\text{DCA})_\infty < 24\text{mM}$ ist aber offenbar die Adsorption bei pH7 etwas stärker, während bei der höchsten DCA-Konzentration ($\approx 90\text{mM}$) bei pH11 eine deutlich stärkere Adsorption gemessen wurde. Daher errechnet sich bei pH11 eine steilere Henry-Isotherme als bei pH7. Demgegenüber ist die Adsorption bei pH3 im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich deutlich stärker als bei pH7 und pH11. Wie bei pH7 ist die Adsorption auch bei pH3 für $c(\text{DCA})_\infty < 24\text{mM}$ noch stärker als die ermittelte Henry-Isotherme wiedergibt. In weiteren hier nicht dargestellten Adsorptionsmessungen wurde festgestellt, daß sich die Adsorption für $c(\text{DCA})_\infty < 24\text{mM}$ auch bei pH5 und pH9 nur wenig von pH7 und pH11 unterscheidet. Dies entspricht den Ergebnissen von Hilgendorff [Hil96a], nach denen die DCA-Adsorption bei pH1, 4, 10 und 11 sogar bis zu einer DCA-Konzentration von 76mM etwa gleich, bei pH2 aber deutlich stärker ist. Dieses Verhalten läßt sich dadurch verstehen, daß DCA mit seinem pK_s -Wert von 1.48 über einen weiten pH-Bereich als Anion vorliegt und aufgrund der elektrostatischen Anziehung am besten auf einer positiv geladenen Oberfläche adsorbiert wird. Deren positive Ladung nimmt ausgehend vom $\text{pH}_{\text{ZPC}} \approx 6$ für UV100 und P25 (vgl. Tab.3.2-2) mit abnehmendem pH-Wert zu. Bei pH3 liegen noch 97% der DCA-Moleküle als Anion vor, bei pH2 nur noch 77%; daher befindet sich in diesem pH-Bereich das Optimum der DCA-Adsorption. Bei pH4 bis pH11 ist die Anzahl der positiv geladenen OH-Gruppen vermutlich so gering, daß die Adsorption im wesentlichen an neutralen OH-Gruppen stattfindet und somit vom pH-Wert nur wenig beeinflusst wird. Auch andere organische Säuren zeigen eine ausgeprägte pH-Abhängigkeit der Adsorption; bei Hydroxybenzoesäurederivaten wurde z.B. bei pH5 eine sechsmal stärkere Adsorption als bei pH10 gefunden [Cun94a]. Obwohl die Henry-Isotherme ein brauchbares Modell für die DCA-Adsorptionsmessungen ist, gelingt bei pH3 aufgrund der Krümmung im Anfangsbereich eine noch bessere Beschreibung durch die Freundlich-Isotherme (Gl.1.2-15; Abb.3.2-9, Insert), was in wäßriger Lösung häufig der Fall ist [Tun91, Küm90]. Bei pH7 und pH11 errechnet sich jeweils $K_{F2} \approx 1$, womit die Freundlich- in die Henry-Isotherme übergeht. In Tab.3.2-3 sind die Henry- und Freundlich-Koeffizienten dieser und der weiteren Adsorptionsmessungen zusammengestellt. Wie die Henry-Konstanten besonders anschaulich zeigen, ist die Adsorption bei pH3 um etwa einen Faktor 3 bzw. 1.8 stärker als bei pH7 und pH11. Um

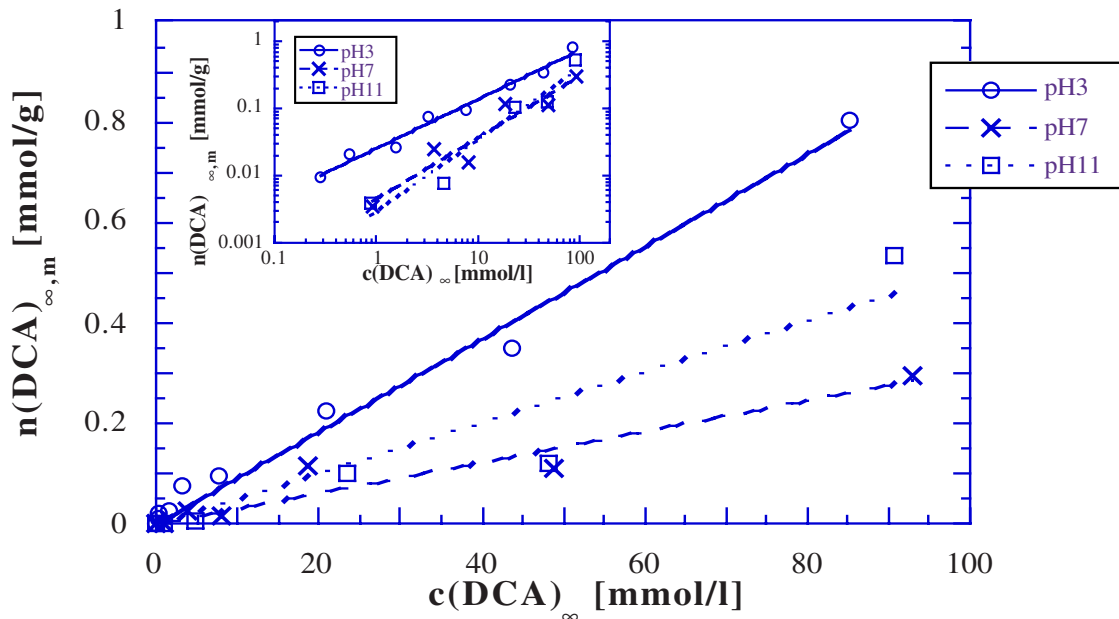


Abb.3.2-9: Adsorptionsisothermen von DCA mit Hombikat UV100 bei pH3, 7 und 11: Auftragung nach der Henry- bzw. (Insert) nach der Freundlich-Isothermen

das Ausmaß der Adsorption zu beschreiben, kann entsprechend dem Bedeckungsgrad θ mit n_{ges} anstelle von n_{M} der Adsorptionsgrad γ als Anteil der adsorbierten an der gesamten Stoffmenge definiert werden. Mit der Henry-Isotherme ist γ nur von der Adsorbens-Konzentration c_{K} , nicht aber von der Adsorbat-Konzentration abhängig:

$$\gamma = \frac{n_{\text{ads}}}{n_{\text{ges}}} = \frac{c_{\text{ads}}}{c_{\text{ads}} + c_{\infty}} \quad \gamma_{\text{H}} = \frac{n_{\text{ads}}}{n_{\text{ges}}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{c_{\text{K}} \cdot K_{\text{H}}}} \quad (3.2-1)$$

Mit $c(\text{TiO}_2) = 20 \text{ g/l}$ ergibt sich $\gamma = 15,5\%$ bei pH3 und 5,8 bzw. 9,3% bei pH7 und pH11. In zwei weiteren Versuchsreihen wurde der Einfluß von Nitrat, Chlorid, Sulfat und Phosphat auf die DCA-Adsorption bei pH3 und pH7 für $c(\text{DCA})_{\infty} < 24 \text{ mM}$ untersucht. Dies war von besonderem Interesse, da jene Anionen den DCA-Abbau bei pH3 in z.T. starkem Maße inhibieren (s. Kapitel 3.4.6). Entsprechende Messungen bei pH11 wurden nicht durchgeführt, da in diesem Konzentrationsbereich ohnehin keine Adsorption mehr gemessen werden konnte (s. Abb.3.2-9). Wie das Insert von Abb.3.2-10 zeigt, erfolgt die stärkste DCA-Adsorption bei pH3 in Abwesenheit jeglichen Salzes. Von $c(\text{DCA}) = 0$ zum ersten Meßpunkt steigt die Kurve besonders stark an, während die Steigung im weiteren Kurvenverlauf denen der übrigen Kurven mit Ausnahme von Sulfat entspricht. Bereits durch die Anwesenheit des Leitsalzes KNO_3 verringert sich die Adsorption deutlich; durch die Zugabe von Chlorid nimmt die Adsorption nur wenig, bei Sulfat oder Phosphat hingegen noch weiter signifikant ab. In Anwesenheit von Phosphat weist die Kurve eine konstante Steigung auf und läßt sich somit besonders gut durch die Henry-Isotherme beschreiben. Mit den anderen Anionen ist der Anstieg bei kleiner DCA-Konzentration hingegen etwas stärker. Dennoch wurden bei allen Kurven Henry-Koeffizienten für 0 bis $\approx 4 \text{ mM}$ und 0 bis $\approx 24 \text{ mM}$ bestimmt; lediglich bei der Kurve ohne KNO_3 wurde aufgrund der starken Krümmung die Steigung für $< 24 \text{ mM}$ ohne Nullpunkt, d.h. mit Achsenabschnitt bestimmt. Wie Tab.3.2-3 zeigt, stimmt dieser Wert gut mit K_{H} in Anwesen-

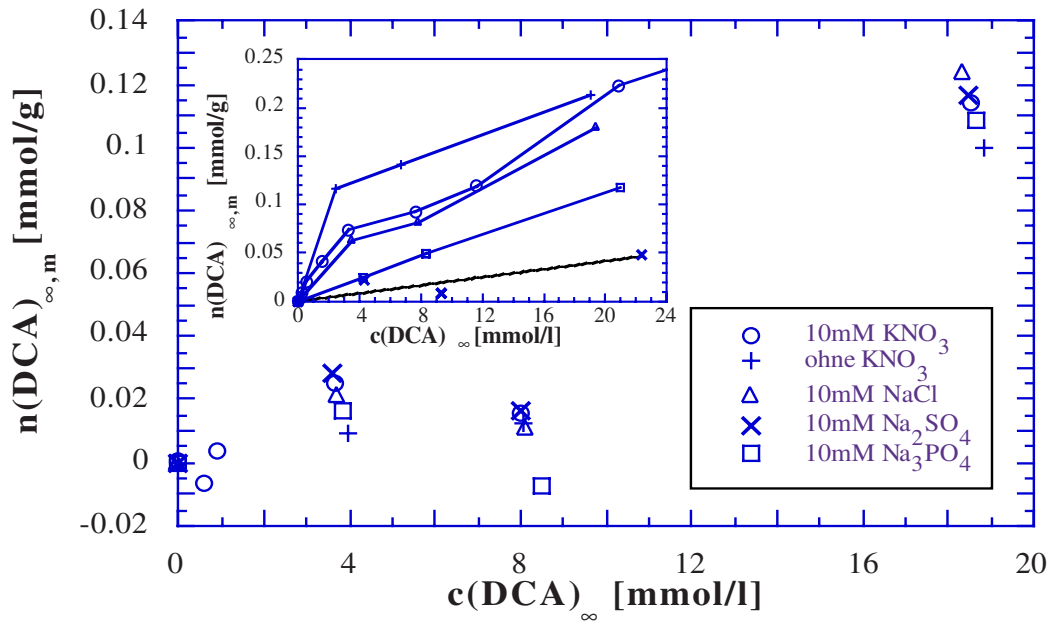


Abb.3.2-10: Adsorption von DCA an UV100 bei Salzzugabe und pH7 bzw. (Insert) pH3

heit von Phosphat überein, während die anfängliche Steigung ohne Leitsalz um fast eine Zehnerpotenz und mit KNO_3 und NaCl noch um einen Faktor 4,2 bzw. 3,1 höher ist. Bei diesen beiden Kurven ist die Steigung bei 0 bis ≈ 24 mM nur etwa halb so groß wie zu Beginn. Im Konzentrationsbereich von 0 bis ≈ 24 mM verringert sich K_H durch die Zugabe von Chlorid, Phosphat oder Sulfat um einen Faktor 1,15, 1,9 bzw. 5,2. Diese Beobachtungen zeigen, daß die DCA-Adsorption bei pH3 durch die Konkurrenzadsorption von Nitrat und Chlorid, insbesondere aber von Sulfat und Phosphat verringert wird. Der starke Anstieg der Adsorptionskurve ohne Leitsalz bei geringer DCA-Konzentration deutet darauf hin, daß auf einigen Adsorptionsplätzen eine besonders starke Adsorption erfolgt. Diese Plätze werden offenbar durch zugegebene Nitrat- und Chloridionen zum Teil besetzt, durch Phosphat und Sulfat sogar praktisch vollständig. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Flaig-Baumann et al. [Fla70] und den Abbauversuchen mit Salzzugabe dieser Arbeit überein, nach denen ein kleiner Teil von Phosphat- oder Sulfationen besonders fest gebunden wird und sich durch Waschen mit Wasser bei $\text{pH} \approx 7$ nicht entfernen läßt.

In Abb.3.2-10 ist die DCA-Adsorption bei pH7 mit Anionen-Zugabe dargestellt. Es erfolgt nur eine sehr schwache Adsorption, weswegen die Meßungenauigkeit offensichtlich recht hoch ist. Bei gleicher DCA-Konzentration stimmen die Meßwerte aber jeweils gut überein, d.h. die DCA-Adsorption wird bei diesem pH-Wert von den Ionen nicht beeinflusst. Dies läßt sich dadurch verstehen, daß entsprechend DCA auch anorganische Anionen oberhalb des ZPC nur in geringem Maße und die Alkalikationen nicht spezifisch adsorbiert werden (vgl. Kapitel 1.3.3). Auch für diese Messungen wurde der Henry-Koeffizient abgeschätzt. Interessanterweise ergab sich etwa der gleiche Wert wie bei pH3 mit Phosphat. Offenbar bewirkt die Zugabe dieses Anions bei pH3 eine ähnlich starke Verringerung der Adsorption wie eine pH-Änderung von pH3 nach pH7 (s. Tab.3.2-3).

Anstelle der in dieser Arbeit verwendeten Henry- und Freundlich-Isotherme wird auch häufig die Langmuir-Isotherme (Gl. 1.2-16) eingesetzt. Mit dieser läßt sich der Wert einer Monolage n_M bestimmen. Selbst bei der größten Stoffmenge adsorbierter DCA (Abb.3.2-

	K_H [l/g]	K_{F1} [*]	K_{F2} [-]		K_H [l/g]
DCA, pH3	0,0092	0,0252	1,37	DCA, pH3	0,024 ^a /0,011 ^b
DCA, pH7	0,0031	0,0045	1,10	DCA, pH3 ohne KNO ₃	0,048 ^a /0,0058 ^c
DCA, pH11	0,0051	0,0030	0,94	DCA, pH3 + NaCl	0,0178 ^a /0,0096 ^b
DSW, pH3	0,124	0,54	1,44	DCA, pH3 + Na ₂ SO ₄	0,0051 ^a /0,0021 ^b
DSW, pH5	0,256	0,053	0,68	DCA, pH3 + Na ₃ PO ₄	0,0059 ^a /0,0057 ^b
DSW, pH8	0,032	0,167	1,40	DCA, pH7 ^d	0,0049 ^b
DSW, pH11	0,021	1,4*10 ⁻⁵	0,37	Atrazin, pH≈7 ^e	0,023/0,023

Tab.3.2-3: Adsorption von DCA, Deponiesickerwasser (DSW; TOC) und Atrazin mit UV100: Henry- und Freundlich-Adsorptionskonstanten; bei DCA jeweils mit 10mM KNO₃ c(Salz)=10mM; a: 0 bis ≈24mM; b: 0 bis ≈4mM; c: bis 24mM ohne c=0 d: 10mM KNO₃, ohne KNO₃ und mit 10mM NaCl, Na₃PO₄ oder Na₂SO₄ e: UV100 und S53 * : $(1/n \text{ mol})^{1/K_{F2}} \cdot \text{mol/l/g}$ bzw. $(1/n \text{ g})^{1/K_{F2}} \cdot \text{mg/g}$

10, pH3) ist aber noch keine Konvergenz erkennbar. Stellt man die Werte dennoch in Form der linearisierten Langmuir-Isotherme dar, so ergibt sich keine gute Regression. Der Achsenabschnitt scheint aber der Zahl der basischen OH-Gruppen (1,25mmol/g, vgl. Kapitel 1.3.3) zu entsprechen. Für die Adsorptionsmessungen mit Salzzugabe wurde aufgrund der wenigen Meßwerte mit unterschiedlicher Konzentration sowie des kleinen Konzentrationsbereiches auch die Freundlich-Isotherme nicht verwendet.

Für 4-Chlorphenol und Chloroform wurde die Adsorption nicht systematisch untersucht. Bei 4-CP konnte aber entsprechend DCA bei den Abbauxperimenten mit $c(\text{TiO}_2)=0,5\text{--}10\text{g/l}$, $c(4\text{-CP})^\circ=0,2\text{--}10\text{mM}$ und pH2-12 keine Adsorption festgestellt werden. Chloroform wird selbst auf unpolaren Adsorbentien wie Aktivkohle schlecht adsorbiert, auf der polaren TiO₂-Oberfläche ist die Adsorption sicherlich noch deutlich geringer. Von Cunningham et al. [Cun94b] durchgeführte Adsorptionsmessungen der Monochlorphenole mit P25 bestätigen, daß 4-CP nur in geringem Maße auf TiO₂ adsorbiert wird (s. Abb.4.3-5).

Im Rahmen der Untersuchungen zur Reinigung von Atrazin-belastetem Grundwasser und Deponiesickerwasser wurden ebenfalls Adsorptionsmessungen durchgeführt. Abb.3.2-11 zeigt die Adsorptionsisothermen von Atrazin mit UV100 und S53. Die Untersuchung dieser beiden Materialien war in diesem Fall aufgrund der hohen photokatalytischen Aktivität bzw. der großen Partikelgröße von besonderem Interesse (vgl. Kapitel 3.5.3). Entsprechend den Atrazin-Abbauversuchen wurden auch die Adsorptionsmessungen mit sehr geringen Atrazin-Konzentrationen bei pH≈7 aber mit einer Katalysatorkonzentration von 20g/l durchgeführt. Als höchste Ausgangskonzentration wurde das zehnfache der zulässigen Höchstkonzentration für Atrazin in Trinkwasser, d.h. 1µg/l ($\triangleq 4.64\text{nM}$), gewählt. Da die beiden Grundwässer lediglich <500ng/l Atrazin enthielten, wurden die Adsorptionsmessungen mit einer künstlich angesetzten Atrazin-Lösung durchgeführt. Wie sich Abb.3.2-11 entnehmen läßt, konnte trotz der hohen TiO₂-Konzentration für $c(\text{Atrazin})^\circ \leq 100\text{ng/l}$ keine Adsorption gemessen werden. Dies gelang erst bei einer fünfmal so hohen Konzentration, bei einer weiteren Konzentrationserhöhung scheint aber die Atrazin-Adsorption stark anzusteigen. Daher ist der Wert, welcher für die Henry-Konstante abgeschätzt wurde, etwa gleich groß wie bei der DCA-Adsorption

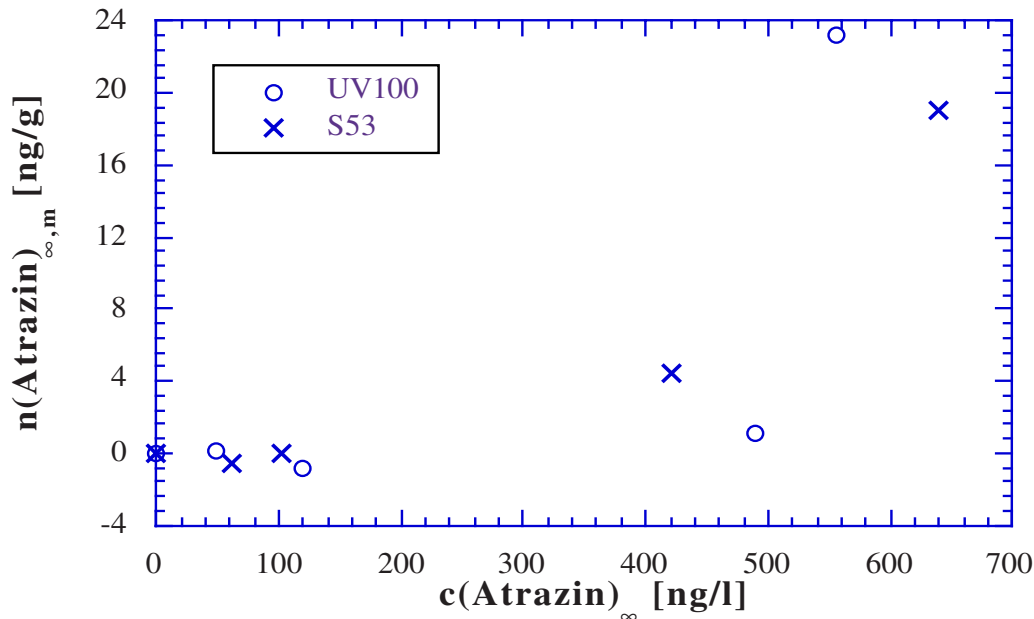


Abb.3.2-11: Adsorption von Atrazin an UV100 und S53 bei $\text{pH} \approx 7$

bei $\text{pH} 3$ im Bereich von 0 bis $\approx 4 \text{ mM}$ (s. Tab.3.2-3). Dieser Vergleich ist trotz der verschiedenen Konzentrationseinheiten möglich, da die Henry-Konstante unabhängig von der Stoffmenge ist, andererseits aber aufgrund der um sechs Zehnerpotenzen unterschiedlichen Konzentration fragwürdig. Eine Auswertung mit der Freundlich-Isotherme war mit nur jeweils zwei positiven Werten der adsorbierten Atrazin-Stoffmenge nicht möglich.

In Abb.3.2-12 sind die Henry-Isothermen der Adsorptionsmessungen des Deponiesickerwassers mit UV100 dargestellt; das Insert zeigt die entsprechenden Freundlich-Isothermen, mit welchen für $\text{pH} 3$ und $\text{pH} 8$ eine noch bessere Beschreibung gelingt. Die Untersuchung der Adsorption eines realen Abwassers, d.h. einer sehr komplexen Mischung organischer und anorganischer Inhaltstoffe, ist ungewöhnlich, erschien aber aufgrund der bei den Vorversuchen beobachteten sehr starken Adsorption wichtig für die Abbaubersuche (vgl. Kapitel 3.1.5 und 3.5.4). Da bei diesen auch die pH -Abhängigkeit untersucht wurde, wurde die Adsorption bei verschiedenen pH -Werten gemessen; dabei war im Gegensatz zu den vorangegangenen Messungen eine TiO_2 -Konzentration von 5 g/l ausreichend. Die stärkste Adsorption erfolgt im sauren Medium, bei $\text{pH} 3$ und insbesondere $\text{pH} 5$; oberhalb des ZPC, bei $\text{pH} 8$ und $\text{pH} 11$ ist die Adsorption deutlich schwächer. Dies weist darauf hin, daß es sich bei einem Teil der stark adsorbierenden Substanzen um organische Säuren mit $\text{p}K_s \approx 4$ handelt. Absorptionsmessungen bei 280 und 400 nm ergaben ähnliche Isothermen, während bei $\text{pH} 3$ und $\text{pH} 5$ bei 254 nm eine recht deutliche Abweichung gefunden wurde [Bek96]. Somit handelt es sich bei den stark adsorbierenden Substanzen zu einem wesentlichen Teil um aromatische Stoffe. Andererseits kann das Vorliegen größerer Konzentrationen von Aromaten mit Säure-Base-Eigenschaften ausgeschlossen werden, da für das Absorptionsspektrum des Deponiesickerwassers keine pH -Abhängigkeit gefunden wurde. Wie Tab.3.2-3 zeigt, unterscheiden sich die Henry- und Freundlich-Koeffizienten bei den verschiedenen pH -Werten sehr stark. Der Vergleich der K_H -Werte zeigt, daß die Adsorption bei $\text{pH} 5$ etwa doppelt so stark ist wie bei $\text{pH} 3$ und sogar einen Faktor 8 bzw. 12 stärker als bei $\text{pH} 8$ oder $\text{pH} 11$. Selbst bei diesen pH -Werten

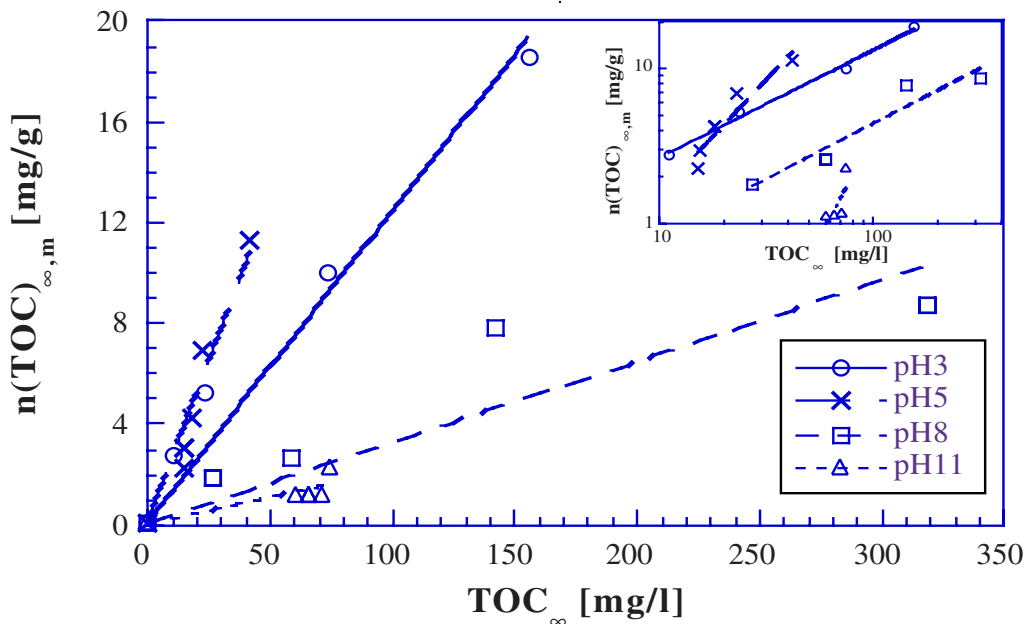


Abb.3.2-12: Henry- und (Insert) Freundlich-Adsorptionsisothermen von Goslarer Deponiesickerwasser mit UV100 in Abhängigkeit vom pH-Wert

ist die Adsorption aber noch um einen Faktor 2,3 bzw. 3,5 stärker als für DCA bei pH3 und um bis zu eine Zehnerpotenz als für DCA bei pH7. Zur Adsorption des Sickerwassers bei pH5 beträgt der Unterschied sogar zwei bis drei Größenordnungen; bei diesem pH-Wert ist der Anteil der adsorbierten Inhaltsstoffe sogar größer als jener in Lösung.

3.2.6 Fixierung von Titandioxid auf Trägermaterial

Obwohl die meisten Versuche im Suspensionsreaktor durchgeführt wurden, waren auch einige Experimente im Dünnfilm-Festbett-Reaktor (TFFBR) vorgesehen. Dazu galt es zunächst Vorversuche zur Katalysatorfixierung zu machen. Zu diesem Zweck wurden nach der von Bockelmann für P25 entwickelten Methode [Boc94] kleine Glasplatten mit den beiden für den DCA-Abbau aktivsten Materialien Hombikat UV100 und Anatas S18 beschichtet (s. Kapitel 2.8). Mit UV100 gelang die Fixierung gut; im Vergleich zu P25 konnte mit weniger Arbeitsgängen eine dichtere Schicht hergestellt werden, die zudem weißer, glatter und gleichmäßiger erschien. Bei S18 erwies sich die Fixierung als schwieriger; es gelang lediglich eine sehr dünne, ungleichmäßige Katalysatorschicht auf die Glasplatte aufzutragen. Aufgrund dieser Resultate wurden zunächst keine weiteren Versuche zur Optimierung der Fixierung durchgeführt, sondern unmittelbar eine große, für den TFFBR geeignete Glasplatte mit UV100 beschichtet und für den DCA-Abbau eingesetzt. Die Fixierung gelang ebensogut wie bei der kleinen Platte, es ergaben sich aber Probleme bei der mechanischen Belastbarkeit (s. Kapitel 3.3.6). Die weiteren Platten wurden daher nach einer modifizierten Vorbehandlung mit UV100 und für Vergleichsmessungen mit P25 beschichtet (s. Kapitel 2.8). Der optische Eindruck der Schichten änderte sich dadurch nicht, die Haltbarkeit des fixierten UV100 konnte aber deutlich verbessert werden. Weitere Beschichtungsversuche mit S18 oder anderen Materialien wurden nicht durchgeführt. Diese besitzen bestenfalls die gleiche, zumeist aber eine deutlich geringere Aktivität als UV100 und waren daher hier nicht weiter von Interesse.

3.3 Photokatalytische Aktivität verschiedener Katalysatoren

3.3.1 Aktivität industrieller Grundmaterialien

Um die photokatalytische Aktivität verschiedener TiO_2 -Materialien zu vergleichen, wurde zunächst die jeweilige Photoneneffizienz für den Abbau von Dichloressigsäure (DCA) bestimmt. Es wurden 14 Grundmaterialien der Fa. Sachtleben eingesetzt, als Referenz diente das für die Photokatalyse besonders häufig genutzte Degussa P25. Da es denkbar erschien, daß der für den Abbau einer Substanz geeignetste Katalysator für andere Substrate nicht das aktivste Material ist, wurden mit den wichtigsten Katalysatoren weitere Abbauversuche mit dem halogenierten Alkan Chloroform und dem halogenierten Aromat 4-Chlorphenol (4-CP) durchgeführt (vgl. Kapitel 1.5). Auch der z.T. starke Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Effizienz des Abbaus ist zu berücksichtigen (s. Kapitel 1.2.2 und 3.4). Die Abbauversuche dieser Arbeit wurden soweit nicht anders angegeben unter den in Tab.3.3-1 aufgelisteten Standard-Versuchsbedingungen durchgeführt.

Abb.3.3-1 zeigt den zeitlichen Verlauf des DCA-Abbaus in Form der Protonenfreisetzung mit den wichtigsten Materialien. In Tab.3.3-1 sind die Photoneneffizienzen des Abbaus von DCA, Chloroform und 4-CP sowie die wichtigsten Charakteristika der Katalysatoren zusammengestellt. Die Reihenfolge gibt die abnehmende Aktivität für den Abbau von DCA wieder. Die beiden Katalysatoren mit denen die meisten Untersuchungen durchgeführt wurden, UV100 und P25, sind durch einen dunkleren Hintergrund hervorgehoben. Man erkennt, daß sich die Oberflächen-, Kristallit- und Agglomeratgrößen bei den verschiedenen Materialien, auch gleicher Modifikation, um bis zu zwei Zehnerpotenzen unterscheiden. Die Kristallite sind bei den Anatasen zumeist aber deutlich kleiner und die BET-Oberflächen entsprechend größer als bei den Rutilen. Bei S7 und S13 handelt es sich um bei 600°C getempertes S19 bzw. UV100, S19' ist eine andere Produktionscharge von S19, welche eine geringere Aktivität als S19 aufwies. Bei UV100 besaßen dagegen drei Produktionschargen nahezu die gleiche photokatalytische Aktivität. S16 ist lediglich ein weniger reines Vorprodukt von UV100 und wurde daher nicht weiter untersucht.

Wie sich Abb.3.3-1 und Tab.3.3-1 entnehmen läßt, unterscheidet sich die Geschwindigkeit

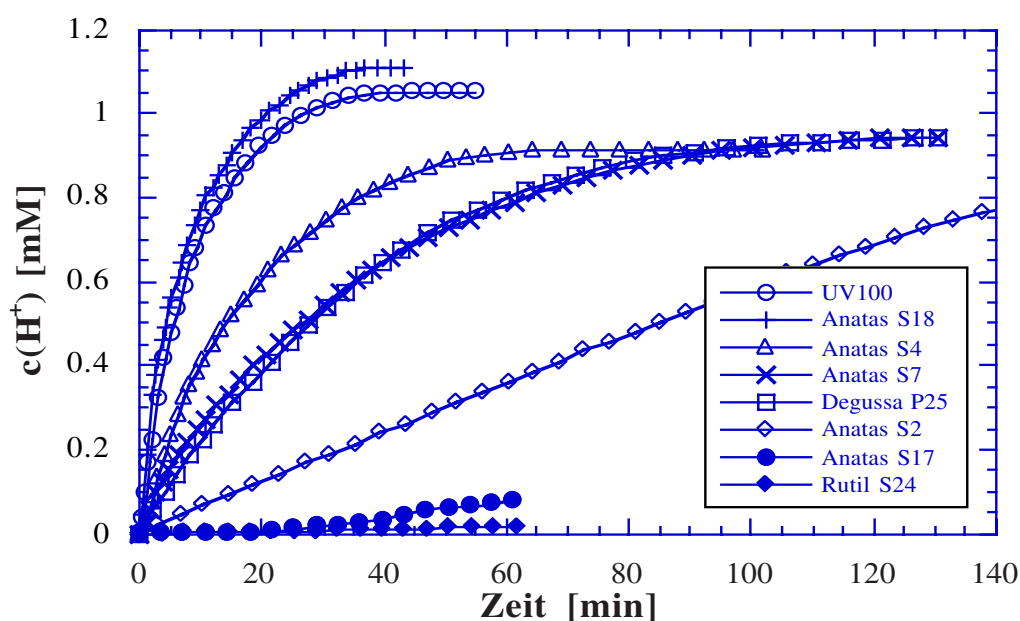


Abb.3.3-1: DCA-Abbau von mit verschiedenen Materialien: Protonenfreisetzung (Versuchsbed. s. Tab.3.3-1)

TiO ₂ Materialien	BET [m ² /g]	Kristallit- größe [nm]	Agglomerat- größe [µm]	ζ(DCA) [%]	ζ(4-CP) [%]	ζ(4-CP, TOC) [%]	ζ(CHCl ₃) [%]
UV100 (A)	300	5	1	15	0,31	0,31	4,0
S16 (A)	300	5	1	15	-	-	-
S18 (A)	226	4,8	0,11	15	0,35	0,33	2,6
S4 (A)	184	8	1	8,0	0,31	0,31	-
S13 (A)	90	13	1	5,0	0,24	0,24	-
S7 (A)	85	7,2	10	4,0	0,18	0,19	-
P25 (A/R)	50	20	0,14	4,0	0,42	0,36	1,2
S19 (A)	309	2,50	10	3,0	-	-	-
S3 (A)	102	12,2	11	2,3	-	-	-
S2 (A)	10	250	0,32	0,94	-	-	-
S19' (A)	269	1,9	10,3	0,66	-	-	-
S23 (A)	10	250	0,35	0,33	-	-	-
S17 (A)	380	4,2	2,1	0,25	0,078	0,071	-
S24 (R)	30	20	0,1	0,03	0,085	0,054	-
S11 (R)	8	250	0,29	0,00	-	-	-

Tab.3.3-1: Eigenschaften der Titandioxid-Materialien (A=Anatas, R=Rutil) [Sac93, Bic91] und Photoneneffizienzen des Abbaus von Dichloracetat, 4-Chlorphenol und Chloroform (Versuchsbedingungen: $c(\text{Substrat}) \approx 1 \text{ mM}$, $c(\text{TiO}_2) = 5 \text{ g/l}$, $\lambda > 320 \text{ nm}$, 10 mM KNO_3 , $T = 293 \text{ K}$, $I \approx 0,7, 1,0$ bzw. $0,16 \text{ mE/min}$; DCA, 4-CP: pH3, kontinuierlicher O₂-Strom, Chloroform: pH11, anfänglich O₂-gesättigte Lösung; $V_R = 150$ bzw. (DCA) 50ml)

des DCA-Abbaus mit den verschiedenen Materialien z.T. beträchtlich. Auffallend ist der lineare Verlauf des Abbaus mit S2. Eine solche Kinetik 0. Ordnung findet man auch bei den anderen Materialien mit geringer bis mittlerer Photoneneffizienz bis hin zu P25 und generell beim Chloroform- und 4-CP-Abbau mit $c^0 > 0,5 \text{ mM}$. Die DCA-Abbaukurven von UV100 und S18 sind hingegen bereits zu Beginn stark gekrümmt und folgen annähernd einer Kinetik 1. Ordnung (vgl. Kapitel 1.2.3 und 3.4.2). Der schnellste DCA-Abbau erfolgt mit reinen Anatas-Materialien mit kleiner Kristallit- und Agglomeratgröße ($\leq 5 \text{ nm}$; $\leq 1 \mu\text{m}$) und hoher BET-Oberfläche ($> 200 \text{ m}^2/\text{g}$), Hombikat UV100, S18 und S16. Die Photoneneffizienzen sind mit $\zeta = 15\%$ um fast einen Faktor 4 höher als mit Degussa P25 (80% Anatas, 20% Rutil; $\zeta = 4\%$); auch S4 ist deutlich aktiver als P25. Das Mikro Anatas S18 zeichnet sich wie P25 und das Mikro Rutil S24 durch eine besonders geringe Agglomeratgröße aus, was aber offensichtlich nicht entscheidend für die Effizienz ist. Die Anatase S19, S19' und S17 besitzen ebenfalls sehr große BET-Oberflächen und kleine Kristallite, aber nach S11 die größten Agglomerate. Die Effizienz des DCA-Abbaus ist mit diesen Materialien nur mittel bis gering; bei S17 ist ζ um fast zwei Größenordnungen geringer als bei UV100. Die Anatase S13, S3 und S7 mit einer mittleren BET-Oberfläche von $\approx 90 \text{ m}^2/\text{g}$ ergaben wie S19 und P25 mittlere, um einen Faktor 3 bis 6,5 kleinere Photoneneffizienzen als UV100. Mit den nahezu monokristallinen Anatasen S2 und S23, welche aufgrund ihrer großen Kristallite von 250nm kleine BET-Oberflächen besitzen, wurden wie für S19' und

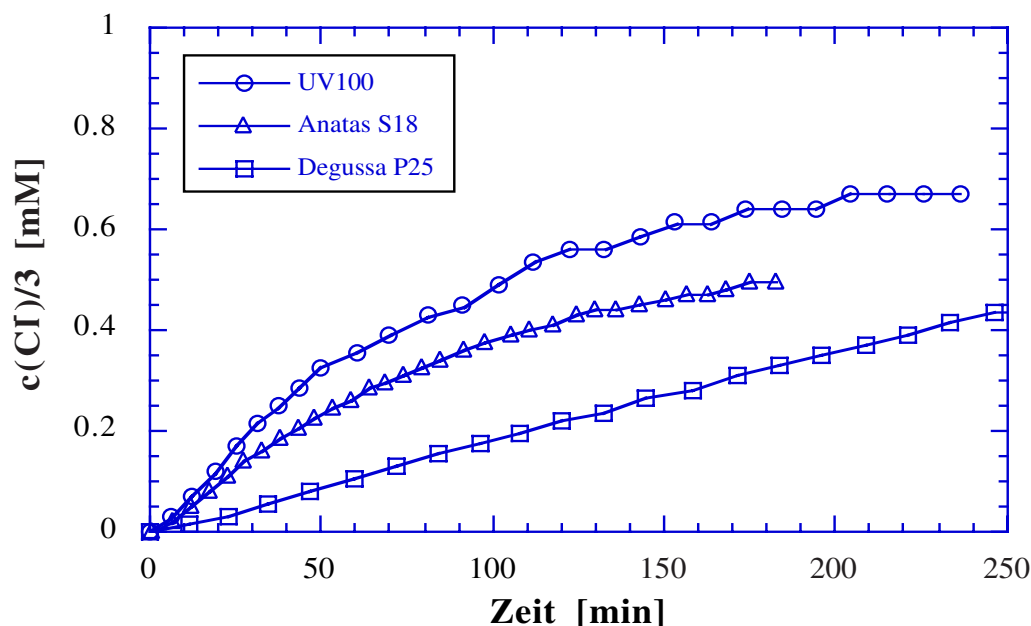


Abb.3.3-2: CHCl_3 -Abbau mit verschiedenen Materialien: Chloridfreisetzung (Versuchsbed. s. Tab.3.3-1)

S17 Effizienzen zwischen 0,1 und 1% ermittelt. Die deutlich inaktivsten Materialien sind aber die beiden Rutilen. Während für S24, welches im Vergleich zu anderen Rutilen eine geringe Kristallit- und Partikelgröße und große BET-Oberfläche besitzt, noch eine Effizienz von 0,03% bestimmt werden konnte, wurde für S11 im Rahmen der Meßempfindlichkeit der pH-Stat-Methode ($>5\mu\text{M H}^+$) kein DCA-Abbau mehr gemessen. Demnach ist die Aktivität der Rutilen zumindest für den Abbau von DCA um nahezu oder sogar mehr als drei Größenordnungen geringer als die von UV100. Auch die drei weiteren im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Rutilen, bei 1000°C getempertes S19 sowie S51 und S52, welche aufgrund ihrer nicht genau bekannten Materialcharakteristika hier nicht aufgeführt sind, zeigten entsprechend S11 keine meßbare photokatalytische Aktivität.

Mit Chloroform als weiterer aliphatischer, aber unpolarer Modellschubstanz wurden lediglich die beiden aktivsten Katalysatoren des DCA-Abbaus, UV100 und S18, im Vergleich zu P25 untersucht. Wie Abb.3.3-2 und Tab.3.3-1 zeigen, ergab sich eine Abnahme der Effizienz in der Reihenfolge $\text{UV100} > \text{S18} > \text{P25}$. Auch für den Abbau von Tetrachlorkohlenstoff erwies sich UV100 als aktiver als P25 ($\zeta=0,3$ bzw. 0,14%), obwohl dieses einen Sonderfall darstellt, da der Primärangriff hier reduktiv erfolgen muß (s. Gl.4.1-2).

Mit der aromatischen Modellschubstanz 4-Chlorphenol wurden die acht interessantesten Materialien untersucht. In Abb.3.3-3 ist der zeitliche Verlauf des TOC-Abbaus für sechs von ihnen dargestellt. Die daraus sowie aus den 4-CP-Messungen bestimmten Photonen-effizienzen sind in Tab.3.3-1 eingetragen. Die höchste Effizienz des 4-CP-Abbaus wurde mit P25 erzielt, ansonsten ist die Aktivitäts-Reihenfolge nahezu identisch wie bei DCA. Die Unterschiede zwischen P25 und den aktivsten Katalysatoren für den DCA-Abbau, UV100, S18 und S4, sind mit 26% bzw. $<15\%$ für den 4-CP und TOC-Abbau aber relativ gering. Die Effizienzen von S13 und S7 sind um einen Faktor 1,5 bis 2,3 kleiner als die von P25, die von S17 und S24 um 4,9 bis 6,7. Anatas S17 und Rutil S24 sind somit auch für den 4-CP-Abbau inaktive Materialien, der Unterschied zu den aktivsten Katalysatoren beträgt aber weniger als eine Zehnerpotenz und ist damit deutlich geringer als bei

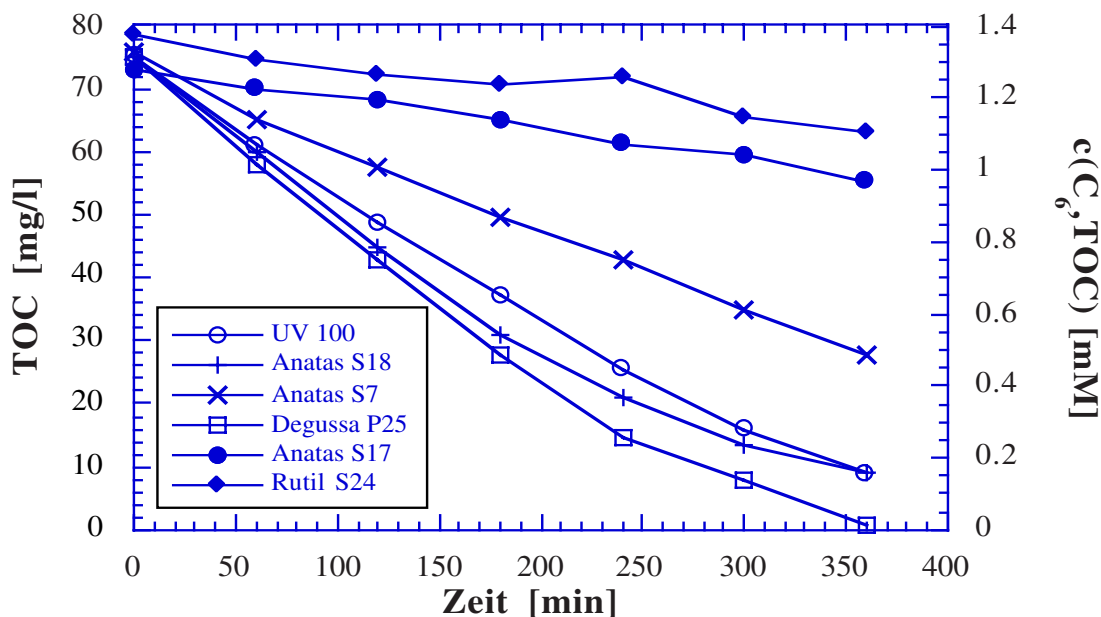


Abb.3.3-3: 4-CP-Abbau mit verschiedenen Materialien: TOC-Abbau (Versuchsbed. s. Tab.3.3-1)

DCA. Wie ein Vergleich der Photoneneffizienzen des 4-CP- und DCA-Abbaus für den gleichen Katalysator zeigt, resultiert dies daraus, daß der 4-CP-Abbau mit UV100 oder S18 um einen Faktor 50 langsamer ist als der von DCA und bei S4, S13 und S7 um 20 bis 30, bei P25 beträgt der Unterschied nur etwa einen Faktor 10, bei S17 3,5 und bei S24 ergeben sich sogar etwa gleiche ζ -Werte. Demnach ist die Effizienz des Abbaus mit den Rutilen relativ Substrat-unspezifisch, während insbesondere bei den Anatasen UV100 und S18 die Photoneneffizienz stark von dem Substrat abhängt.

Beim Abbau von 4-CP ist zu beachten, daß im Gegensatz zu DCA oder Chloroform hohe Konzentrationen von Intermediaten gebildet werden können, wobei die wichtigsten wie bei der Photolyse gewöhnlich Hydrochinon (HQ), Benzochinon (BQ) und 4-Chlorcatechol (4-CC) sind (s. Kapitel 3.1.3 und 3.1.4). Es sollte dann ein signifikanter Unterschied zwischen 4-CP- und TOC-Abbau bestehen. Wie sich Tab.3.3-1 entnehmen läßt, sind die aus den beiden Messungen bestimmten Photoneneffizienzen für die meisten Materialien jeweils nahezu identisch, was auf geringe Intermediat-Konzentrationen hinweist; lediglich im Falle von P25 und S24 ergibt sich ein um 14 bzw. 36% geringerer TOC-Abbau. Wie die maximalen Konzentrationen der Intermediate zeigen (Tab.3.3-2), beträgt deren Summe (Σ (Int.)) für die meisten Materialien einschließlich P25 und S24 in der Tat nur 4 bis 5% der 4-CP-Anfangskonzentration, für S17, S18 und S4 sogar <2% bzw. <1%. Da die Maxima nicht unbedingt simultan auftreten, ist die tatsächliche Summe der Intermediat-Konzentrationen zu einem bestimmten Zeitpunkt noch kleiner als hier angegeben. Die niedrigste Gesamtkonzentration wurde mit S18 und insbesondere S4 gefunden, der ebenfalls niedrige Wert von S17 relativiert sich in Anbetracht des geringen 4-CP-Umsatzes von 24% gegenüber 88% mit S18 nach 6h Bestrahlung. Auch die Anzahl der detektierten Intermediate ist bei diesen Anatasen und UV100 am geringsten. Bei UV100, S18 und S17 trägt BQ zu etwa 90% bei S4 zu 75% zur Gesamtkonzentration der Intermediate bei; daneben wurde bei UV100 und S18 lediglich HQ, bei S4 außerdem Phenol und bei S17 Phenol und 2,5,4'-Trihydroxybiphenyl (THB) in Spuren gefunden. Bei den übrigen

TiO ₂ Material	HHQ [μM]	HQ [μM]	BQ [μM]	THB [μM]	Phenol [μM]	4-CC [μM]	Σ (Int.) [μM]
UV100	-	3,3	38	-	-	-	41,3
S18	-	3,6	23	-	-	-	26,6
S4	-	1,9	6,9	-	0,4	-	9,2
S13	3,7	16	4,0	5,7	7,8	15	52,2
S7	2,7	15	-	6,3	9,5	10	45,6
P25	2,8	10	2,2	4,9	3,5	18	43,8
S17	-	1,7	24,4	1,0	1,7	-	28,8
S24	-	6,0	17	2,8	1,6	15	42,4

Tab.3.3-2: Abbau von 4-CP mit verschiedenen Materialien: Maximale Konzentrationen der Intermediate (Versuchsbedingungen s. Tab.3.3-1; bei fehlender Referenzsubstanz Berechnung mit Kalibriergerade von HQ)

Materialien wurden jeweils fünf oder mehr verschiedene Intermediate in relevanter Konzentration detektiert, bei P25 und S7 wurden außerdem 2.4μM HBQ bzw. 2.1μM HPBQ gefunden. Dabei weisen HQ und das chlorierte Intermediat 4-CC die jeweils höchsten Konzentrationen auf, lediglich bei dem Rutil S24 werden sie von BQ übertroffen.

3.3.2 Einfluß von Verunreinigungen bzw. Dotierungen im TiO₂

Bedingt durch das Herstellungsverfahren besitzen die Sachtleben-Materialien einen sehr geringen Fremdionengehalt (>99% TiO₂) und enthalten Sulfat und Phosphat im Promille-Bereich. P25 enthält entsprechend Chlorid (<0,3%), der TiO₂-Anteil beträgt hier nur >97%. Für P25 ist außerdem ein gewisser Anteil SiO₂ und Al₂O₃ (<0,2 bzw. <0,3%) angegeben [Sac94, Deg84]. Diese Oxide sind ebenso wie Na⁺ und insbesondere Fe³⁺ bereits in Ilmenit- (FeTiO₃) und Titandioxid-Mineralien in relevanter Konzentration vorhanden.

Wie in Kapitel 4.2 erläutert, kann die Effizienz photokatalytischer Reaktionen durch eine Optimierung der Festkörpereigenschaften des Katalysators erhöht werden, sofern Prozesse im Inneren des Halbleiters für eine geringe Effizienz verantwortlich sind. Dazu kann der Halbleiter mit katalytisch wirkenden Fremdstoffen dotiert oder es können inhibierend wirkende Ionen entfernt und Gitterfehler ausgeheilt werden; letzteres gelingt durch Tempern. Um den Einfluß von Fremdionen im Titandioxidgitter zu untersuchen, wurden DCA-Abbauexperimente mit zwei verschiedenen Produktionschargen von Hombikat UV100 (S1 und S21) und fünf modifizierten Hombikat-Materialien (Mod1-Mod5) durchgeführt. Bei diesen Materialien handelt es sich jeweils um reine Anatase mit einer Kristallitgröße von ca. 5nm. Tab.3.3-3 zeigt ihre Charakteristika, welche sich wie folgt zusammenfassen lassen: S21: weniger Sulfat aber mehr Eisen als S1; Mod1: ohne Phosphat, weniger Sulfat und Eisen; Mod2: weniger Sulfat und Eisen; Mod3: etwas weniger Sulfat und Eisen; Mod4: weniger Phosphat mehr Eisen und Natrium; Mod5: Kationenkonzentrationen mit Ionenaustauscher verringert. Die genannten Fremdionen werden vermutlich auf Zwischengitterplätzen eingebaut, so daß es sich nicht um eine Dotierung im klassischen Sinne handelt. Lediglich Fe(III) besitzt einen etwa gleichen Ionenradius wie Ti(IV), so daß es dieses im Kristallgitter substituieren kann [Mos87, Cho94].

TiO ₂ Materialien	BET [m ² /g]	Kristallit- größe [nm]	Agglomerat- größe [μm]	SO ₄ ²⁻ [%]	P ₂ O ₅ ³⁻ [%]	Na ⁺ [mg/l]	Fe ³⁺ [mg/l]	ζ [%]
UV100 (S1)	310	5	1	0,5	0,33	34	12	13,4
UV100 (S21)	278	5	1,39	0,23	0,36	43	36	15,4
Mod1	313	n.b.	1,26	0,1	≈ 0	n.b.	<10	15,7
Mod2	296	n.b.	2,2	0,05	0,39	n.b.	<10	16,2
Mod3	249	n.b.	3,2	0,19	0,33	n.b.	<10	14,9
Mod4	242	5,7	1,46	0,6	0,11	540	143	11,2
Mod5	277	5,5	1	0,3	0,31	9	<10	4,1
Hombikat Mod1 ohne KNO₃-Zugabe								20,2

Tab.3.3-3: Einfluß von Verunreinigungen im TiO₂: Materialcharakteristika [Sac93] und Photonen-effizienzen des DCA-Abbaus mit modifiziertem Hombikat (c(DCA)^o=1mM, pH3, c(TiO₂)=5g/l, I≈0,78mE/min, kont. O₂, λ>320nm, 10mM KNO₃, T=293K, V_R=50ml)

Auch für einige Grundmaterialien wurde der Gehalt dieser Ionen in den Labors der Fa. Sachtleben bestimmt, aufgrund des hohen Aufwandes und Preises aber nur für UV100, S18, S19 und P25. Diese Daten sind in Tab.4.2-1 zusammengefaßt.

Tab.3.3-3 gibt auch die Photoneffizienzen des DCA-Abbaus wieder. Die Effizienzen unterscheiden sich relativ wenig, lediglich mit Hombikat Mod5 ist ζ deutlich geringer. Die höchste Effizienz wurde aber in einem zusätzlichen Experiment mit Hombikat Mod1, bei dem auf den Zusatz des Leitsalzes KNO₃ zu der Suspension verzichtet wurde, erzielt. Ein Vergleich der sechs erstgenannten Materialien in Tab.3.3-3 zeigt, daß die Photoneffizienz mit zunehmendem Sulfatgehalt abnimmt, während eine höhere Natrium- oder Eisenkonzentration offenbar günstig für die Katalysatoraktivität ist. Die verringerte Kationenkonzentration scheint auch der Grund für die geringere Effizienz mit Hombikat Mod5 zu sein. Der Phosphatgehalt hat offensichtlich nur einen geringen Einfluß, eine genaue Aussage ist aber nicht möglich, da sich dieser lediglich bei zwei der Materialien signifikant von den anderen unterscheidet. Die etwas geringere Effizienz von Mod3 gegenüber S21, Mod1 und Mod2 könnte auf die wie bei Mod4 geringere BET-Oberfläche zurückzuführen sein, andererseits ist die Abweichung kaum größer als eine mögliche Meßungenauigkeit. Die unterschiedlichen Agglomeratgrößen scheinen nicht entscheidend zu sein. Die höhere Effizienz in Abwesenheit des Leitsalzes zeigt, daß eine erhöhte Salzkonzentration auf der Katalysatoroberfläche den DCA-Abbau inhibiert; dies wird aber im Detail in Kapitel 3.4.6 und 3.4.7 aufgezeigt.

3.3.3 Einfluß von Tempern und mechanischer Belastung

Das Tempern ist eine apparativ einfache Methode, um anorganische Oxide zu modifizieren; dabei ändern sich aber gleich mehrere Materialeigenschaften. Wie Tab.3.3-4 zeigt, führt das Tempern mit T>300°C zum Zusammensintern der Kristallite, d.h. deren Größe nimmt zu und die BET-Oberfläche ab. Die Größe der Agglomerate ändert sich dagegen nicht. Weitere Effekte des Temporns sind die Entfernung des adsorbierten Wassers und für T>300°C von Oberflächenhydroxylgruppen und Verunreinigungen sowie das Ausheilen von Gitterfehlern (vgl. Kapitel 3.2.3 und 4.3.1). Ein Tempern bei 800°C bewirkt bei S19

eine Abnahme der BET-Oberfläche um mehr als eine Zehnerpotenz, während die Kristallitgröße entsprechend steigt. Bei S19 1000°C ist die BET-Oberfläche noch einmal um einen Faktor ≈ 20 kleiner, zudem ist eine Phasenumwandlung von Anatas in Rutil erfolgt.

Der Einfluß des Temperns auf die photokatalytische Aktivität wurde für S19 und UV100 und S18 durch DCA-Abbauversuche untersucht. In Abb.3.3-4 ist der zeitliche Verlauf der Protonenfreisetzung mit den S19-Materialien dargestellt, Abb.3.3-5 zeigt die Photoneneffizienzen der drei Materialien als Funktion der Tempertemperatur. Die Grundmaterialien sind jeweils bei $T=100^\circ\text{C}$ eingetragen, da die Trocknung nach der Abscheidung aus der wäßrigen Lösung bei dieser Temperatur erfolgt. Bei S19 erfolgt eine Erhöhung der Photoaktivität durch das Tempern mit einem Aktivitätsmaximum um 400°C ; oberhalb einer Tempertemperatur von 600°C nimmt die Effizienz des DCA-Abbaus aber wieder stark ab, mit dem bei 1000°C getemperten Material, einem reinen Rutil, konnte kein Abbau mehr festgestellt werden. S19' ist eine andere Produktionscharge von S19; dessen geringe Photoaktivität ist vermutlich durch seinen Verunreinigungsgehalt bedingt (s. Tab.4.2-1). Bei UV100 und S18 wurden aufgrund der Ergebnisse mit S19 lediglich bis 600 bzw. 800°C getemperte Materialien eingesetzt, dafür wurde aber jeweils ein weiterer Meßpunkt bei

TiO ₂ Materialien	Kristall-modif.	BET [m ² /g]	Kristallit-größe [nm]	Agglomerat-größe [µm]
S19	Anatas	309	2,5	10
S19 400°C	Anatas	174	3,7	10
S19 600°C	Anatas	85	7,2	10
S19 800°C	Anatas	14	31	10
S19 1000°C	Rutil	0,6	n.b.	10

$T_{\text{Temper}}=200^\circ\text{C}$ aufgenommen. Bei beiden Materialien scheint bei etwa dieser Temperatur das Aktivitätsmaximum zu liegen. Der Unterschied gegenüber dem ungetemperten TiO₂ ist aber gering und möglicherweise nur eine Meßungenauigkeit. Die Kurven von UV100 und S18

Tab.3.3-4: Chemisch-physikalische Eigenschaften von S19

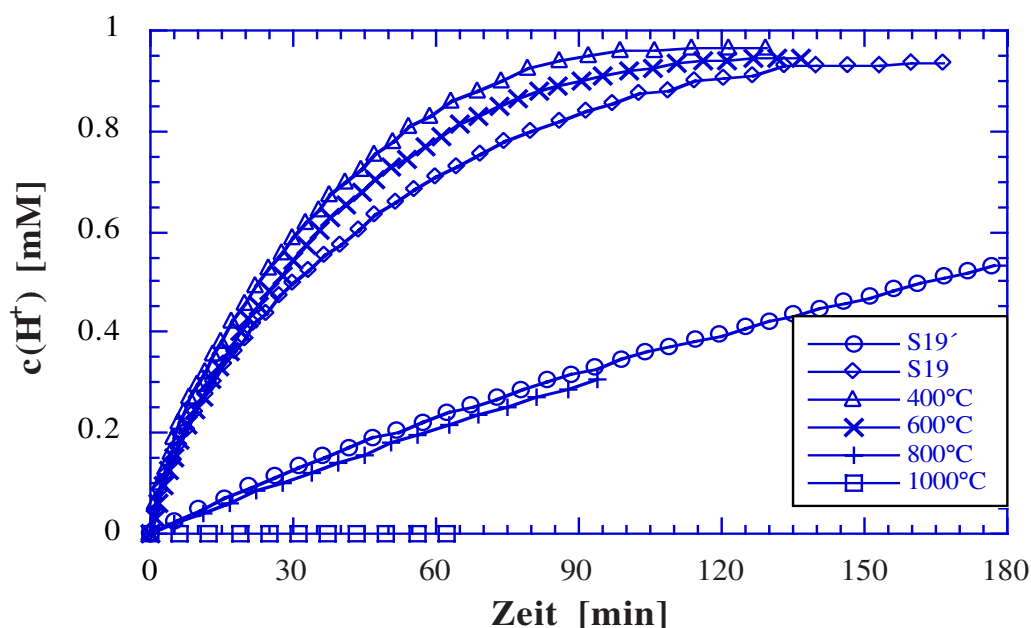


Abb.3.3-4: Abbau von DCA mit S19: Einfluß des Temperns auf die Katalysatoraktivität: Protonenfreisetzung (Versuchsbedingungen s. Abb.3.3-5)

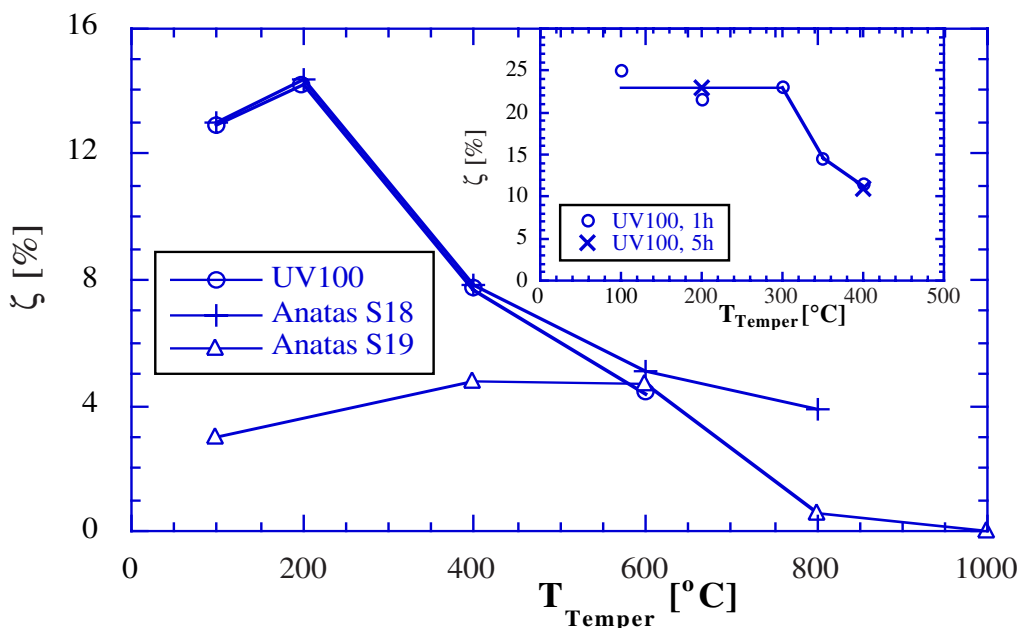


Abb.3.3-5: Abbau von DCA mit UV100, S18 und S19: Einfluß der Temperatur und (Insert) Zeitdauer des Temperns auf die Katalysatoraktivität.; Photoneneffizienzen ($c(\text{DCA})^{\circ}=1\text{mM}$, $\text{pH}3$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $I\approx 0,8\text{mE/min}$, kontinuierlicher O_2 -Strom, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$; S19: $c(\text{TiO}_2)=2\text{g/l}$, $I\approx 0,62\text{mE/min}$; Insert: UV100, $I\approx 0,1\text{mE/min}$)

sind nahezu identisch, interessant ist auch die Tatsache, daß die Photoaktivität der drei bei 600°C getemperten Materialien etwa gleich und nur wenig höher als jene von P25 ist. Mit UV100 wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, um die Existenz des Maximums zu überprüfen und ggf. dessen genaue Lage zu bestimmen. Dabei wurde die Temperatur, bei der die Aktivitätsabnahme einsetzt noch stärker eingegrenzt und der Einfluß der Zeitdauer des Temperns untersucht. Wie das Insert von Abb.3.3-6 zeigt, wurde bei dieser Versuchsreihe die höchste Photoneneffizienz mit dem unbehandelten UV100 erzielt, bei 200°C ergab sich sogar ein lokales Minimum. Zwischen 100 und 300°C liegt offenbar ein Plateau vor; die Aktivitätsabnahme setzt bereits knapp oberhalb von 300°C ein, wie eine Messung mit bei 350°C getemperten UV100 zeigt. Die beiden weiteren Messungen mit 5h bei 200 bzw. 400°C getempertem UV100 belegen, daß die Zeitdauer des Temperns für den Zeitbereich $t\geq 1\text{h}$ keinen Einfluß auf die Katalysatoraktivität hat. Die Zeit von 1h ist somit ausreichend um das thermodynamische Gleichgewicht bei dieser Temperatur zu erreichen, eine längere Behandlung bewirkt keine Änderung mehr. In zwei weiteren Versuchsreihen wurde der Einfluß der mechanischen Belastung verschiedener Materialien auf deren photokatalytische Aktivität untersucht. Mit S19, 600°C (=S7) wurde der Einfluß des Kugelmahlens geprüft. Die Materialcharakteristika sowie die Effizienzen des DCA-Abbaus sind in Tab.3.3-5 zusammengestellt. Durch das Kugelmahlen verringert sich die Partikelgröße, während sich Kristallmodifikation, BET-Oberfläche und Kristallitgröße praktisch nicht ändern. Mit zunehmender Dauer des Kugelmahlens nimmt die Photoneneffizienz ab; durch 4h Kugelmahlen verringert sich die Katalysatoraktivität um 27%, nach 7d nimmt ζ sogar um einen Faktor 2,4 ab. Mit UV100 und P25 wurde der Einfluß von Ultraschall (in Suspension, vor dem Abbauexperiment) auf die Katalysatoraktivität untersucht, die Photoneneffizienzen sind in Tab.3.3-6 eingetragen. Der Einsatz von Ultraschall ist gebräuchlich, um Agglomerate zu

TiO ₂ Materialien	Kristall- modifikation	BET [m ² /g]	Kristallit- größe [nm]	Agglomerat- größe [µm]	ζ [%]
S19 600°C, ungemahlen	Anatas	85	7,2	10	4,4
S19 600°C, 4h kugelgem.	Anatas	93	8,2	7,6	3,2
S19 600°C, 7d kugelgem.	Anatas	90	7,9	3,5	1,8

Tab.3.3-5: Abbau von DCA mit S19 600°C: Einfluß der Dauer des Kugelmahlens auf die Katalysatoraktivität (Versuchsbedingungen s. Abb.3.3-5)

	ζ [%]
UV100 nach Ultraschall	25,0
UV100 ohne Ultraschall	24,5
P25 nach Ultraschall	8,2
P25 ohne Ultraschall	10,5

Tab.3.3-6: Abbau von DCA mit Hombikat UV100 und Degussa P25: Einfluß einer Ultraschallbehandlung (10min) vor dem Abbauxperiment ($c(\text{DCA})^{\circ}=1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, pH3, kontinuierlicher O₂-Strom, $I\approx 0,1\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$)

zerschlagen und somit die Partikelgröße von Feststoffen zu verringern, so daß der für Titandioxid auch durch schnelles, kontinuierliches Rühren nicht vollständig zu vermeidende Sedimentationsprozeß zumindest verringert werden kann. Wie Tab.3.3-6 zeigt, hat die Ultraschallbehandlung nahezu keinen Einfluß auf die Katalysatoraktivität.

3.3.4 Einfluß der Porentextur des Photokatalysators

Bei den Materialien der Fa. Sachtleben handelt es sich um poröse Materialien, was die sehr großen BET-Oberflächen von UV100, S17, S18 und S19 erklärt. Bedingt durch den anderen Herstellungsprozeß hat P25 dagegen keine Poren [Hir96, Tah96]. UV100 und S19 besitzen Mikroporen mit $d_p < 2\text{nm}$, es lassen sich aber auch Materialien mit Mesoporen ($2\text{nm} < d_p < 50\text{nm}$) oder Makroporen mit $d_p > 50\text{nm}$ und sogar $> 200\text{nm}$ synthetisieren. Bei dem von Tahiri et al. [Tah96] für UV100 angegebenen Wert von $d_p \approx 5,6\text{nm}$ handelt es sich um einen Meßfehler [Hir96]. Es erschien möglich, daß die geringe Effizienz des 4-CP-Abbaus im Vergleich zum DCA-Abbau mit UV100 (s. Tab.3.3.1) dadurch bedingt ist, daß ein Teil der Poren für 4-CP als Modellsubstanz zu eng sind. Die Oberfläche in diesen Poren steht dann effektiv nicht zur Verfügung oder es kommt zu einer Behinderung der Diffusion in den Poren. Bei der Photokatalyse ist vermutlich die äußere Oberfläche entscheidend, da das Licht kleine Halbleiterteilchen wie jene von UV100 zwar vollständig durchstrahlen kann, die Intensität aber mit zunehmender Eindringtiefe stark abnimmt (vgl. Kapitel 4.2.1 und 4.3.1); dennoch war ein derartiger Einfluß a priori nicht auszuschließen. Für 4-CP läßt sich durch die Addition von Bindungslängen eine Moleküllänge (Cl bis OH) und -breite von $\approx 0,7$ bzw. $0,23\text{nm}$ abschätzen, für DCA ergeben sich entsprechend Werte von $\approx 0,4$ und $0,24\text{nm}$. Demnach ist 4-CP ein um ca. einen Faktor 2 längeres Molekül, die Breite stimmt hingegen etwa mit der von DCA überein. Dabei ist aber zu bedenken, daß Moleküle und insbesondere Ionen in wässriger Lösung noch von einer relativ festen Hydrathülle umgeben sind. Diese ist bei den DCA-Anionen sicherlich deutlich größer als bei den 4-CP-Molekülen, so daß sich die effektiven Größen vermutlich nur wenig unterscheiden. Möglicherweise ist ein hydratisiertes DCA-Anion sogar etwas größer als ein 4-CP-Molekül. Vergleicht man die ermittelten Molekülgrößen mit der Porengröße von UV100 ($d_p < 2\text{nm}$), so erscheint insbesondere unter Berücksichtigung der Hydrathülle

	Porengröße d_p [nm]	BET [m ² /g]	Kristallit- größe [nm]	Agglomerat- größe [μm]	$\zeta(\text{Cl}^-)$ [%]	$\zeta(4\text{-CP})$ [%]	$\zeta(\text{TOC})$ [%]
UV100 (A)	<2	300	5	1	0,54	0,64	0,62
S47 (A)	<2	300	3	10	0,35	0,40	0,28
S48 (A)	≈10	50	15	10	0,56	0,78	0,31
S49 (A)	≈30	20	30	10	0,56	0,78	0,20
S50 (A)	>100	2	500	10	0,026	0,038	0,018

Tab.3.3-7: Einfluß der Porentextur des Katalysators: Materialcharakteristika (A=Anatas) und Photoneneffizienzen des 4-CP-Abbaus ($c(4\text{-CP})^\circ=1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}3$, $I\approx 0,36\text{mE/min}$, kont. O_2 , $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=150\text{ml}$)

eine Behinderung der Diffusion oder Nichtzugänglichkeit der Poren durchaus möglich. Wie Tab.3.3-7 zeigt, wurden neben UV100 als Referenz vier Materialien mit Porengrößen von $d_p < 2\text{nm}$ bis $>100\text{nm}$ eingesetzt. Bei diesen Materialien stimmen zwar Kristallmodifikation und Agglomeratgröße überein, Kristallitgröße und BET-Oberfläche unterscheiden sich hingegen ebenfalls um bis zu zwei Größenordnungen. Damit ist die isolierte Betrachtung des Einflusses der Porengröße nicht möglich. Für den 4-CP-Abbau selbst wurde die höchste Effizienz mit den beiden Materialien mittlerer Porengröße, S48 und S49, erzielt. Allerdings war der Abbau nur zu Beginn schneller als mit UV100, nach 4h war der Umsatz mit diesem größer. Bezüglich der Chloridfreisetzung ist die Effizienz bei den drei Materialien etwa gleich, für den TOC-Abbau dagegen mit UV100 am deutlich größten. Bei dem mikroporösen S47 mit seiner großen BET-Oberfläche sind die Effizienzen etwas geringer als bei UV100, S48 und S49, die des TOC-Abbaus ist aber etwa gleich wie bei letzteren. Somit ist die Porentextur von S48 und S49 offenbar nur für den 4-CP-Abbau selbst günstig. S50, das Material mit den größten Poren und der geringsten BET-Oberfläche ist am deutlich inaktivsten; alle drei Effizienzen sind um eine Zehnerpotenz geringer als bei den übrigen Materialien. Weiterhin läßt sich feststellen, daß bei S48 und S49 eine besonders große Diskrepanz zwischen 4-CP- und TOC-Abbau besteht. Dies weist darauf hin, daß bei diesen beiden Materialien ein Großteil des 4-CP lediglich in andere organische Substanzen umgesetzt wird. Wie Tab.3.3-8 zeigt, bilden sich bei S48 und S49 in der Tat Intermediate in hoher Zahl und Konzentration. Deren Gesamtkonzentration ist um etwa eine Zehnerpotenz größer als bei UV100 oder S47. Bei S48 und S49 sind die Hauptintermediate HQ und 4-CC, aber auch HHQ, (BQ,) THB und Phenol werden in

	HHQ [μM]	HQ [μM]	HBQ [μM]	BQ [μM]	THB [μM]	Phenol [μM]	4-CC [μM]	Σ (Int.) [μM]
UV100	-	2,1	-	45,3	-	-	-	47,4
S47	2,3	2,7	23,2	-	-	-	-	28,2
S48	24,7	78,0	-	-	24,8	34,8	115	277,3
S49	63,5	94,6	-	62,7	46,5	17,3	226	510,6
S50	10,1	-	45,5	-	2,1	-	16,6	74,3

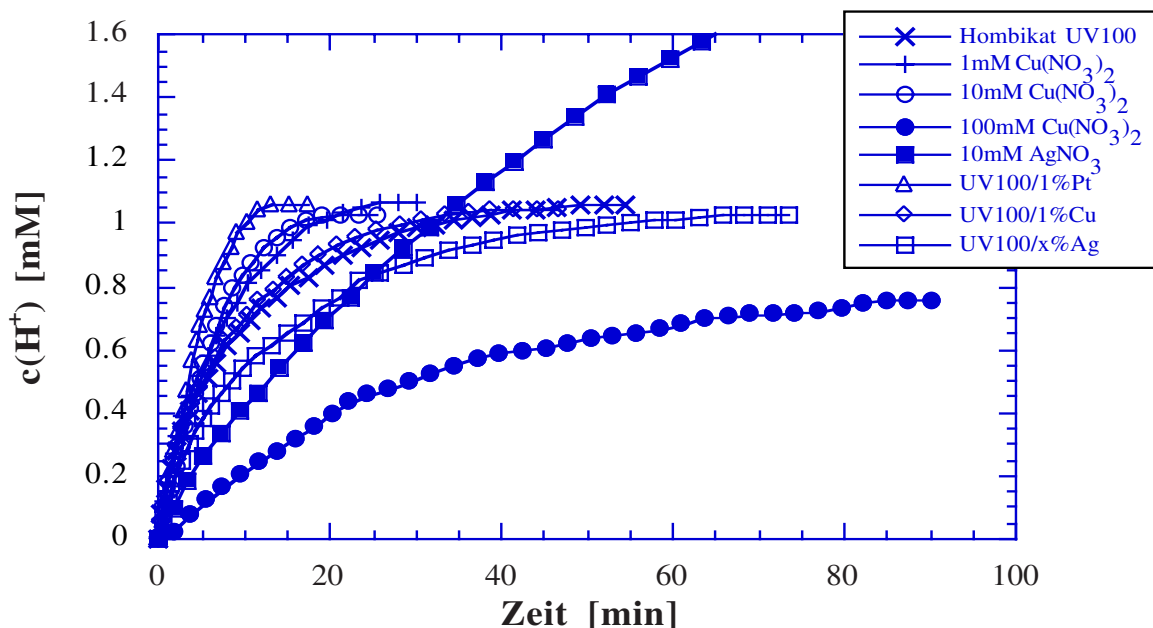
Tab.3.3-8: Abbau von 4-CP, Einfluß der Porentextur des Katalysators: Maximale Intermediat-Konzentrationen (bei fehlender Referenzsubstanz Berechnung der Intermediatkonzentration mit Kalibriergerade von HQ, für HBQ von BQ; Versuchsbed. s. Tab.3.3-7)

vergleichsweise hoher Konzentration gebildet. Mit S47 und UV100 wurden dagegen lediglich HHQ, HQ und HBQ als Hauptintermediat bzw. HQ und BQ, aber keine chlorierten Intermediate und Dimere detektiert. Unter Berücksichtigung des geringen Umsatzes sind die Intermediat-Konzentrationen auch bei S50 recht hoch. HBQ hier ist vor 4-CC und HHQ das Hauptintermediat, zudem wurde etwas THB wurde detektiert.

3.3.5 Einfluß der Metallabscheidung auf Katalysatoroberflächen

Eine besonders elegante Methode zur Erhöhung der Katalysatoraktivität ist das Aufbringen kleiner Metallinseln auf der Katalysatoroberfläche. Insbesondere Platin ist als exzellenter Katalysator für reduktive Prozesse, z.B. $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$, bekannt. Daher kann nach der Optimierung der Versuchsparameter wie pH-Wert und Katalysatorkonzentration eine weitere Erhöhung der Effizienz dadurch gelingen, daß der reduktive Teilprozess des Abbaus durch das Metall katalysiert wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluß von Platin, Kupfer und Silber auf den Abbau von DCA und 4-CP untersucht. Die Platinierung wurde separat vor den Abbaueversuchen durch Photoplatinierung durchgeführt (s. Kapitel 2.7), die Zugabe von Cu und Ag erfolgte dagegen zumeist in Form der Nitrate zu Beginn der Abbaueexperimente. Wie die Ergebnisse dieses Kapitels belegen und sich auch der Literatur entnehmen läßt [Kra78a, Rei79, Her90, Pra93, Fos93, Oht93, Mem94] findet dabei eine in situ Metallisierung des Titandioxids statt.

In Abb.3.3-6 sind einige DCA-Abbaukurven in Form der Protonenfreisetzung dargestellt. Die Zugabe von 1 oder 10mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und insbesondere eine Platinierung führt zu einer starken Beschleunigung des DCA-Abbaus, während 100mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und 10mM AgNO_3 inhibierend wirken; bei letzterem kommt es interessanterweise zu einer zusätzlichen Protonenfreisetzung. Insbesondere mit dem platinieren Katalysator, weniger stark aber auch bei der Zugabe von Kupfernitrat ergab eine halblogarithmische Auftragung keine gute Regressionsgerade, d.h die Reaktionsordnung ändert sich von 1. nach eher 0. Ordnung, so daß bei der Ermittlung der Photoneneffizienz die direkte Bestimmung der Anfangsabbaurate mit Gl.1.2-21 und -22 gegenüber Gl.1.2-18 und -19 stärker gewichtet wurde (vgl. Kapitel 3.4.2). Wie Tab.3.3-9 zeigt, errechneten sich für die Platinierung und 1 oder 10mM Kupfernitrat um einen Faktor 2 bzw. 1,5 höhere Photoneneffizienzen, mit AgNO_3 und 100mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ hingegen um 3,8 bzw. 2,1 geringere Werte als mit gewöhnlichem UV100 ohne Zusatz. Bei den beiden weiteren in Abb.3.3-6 eingetragenen Abbaukurven handelt es sich um Experimente mit einem entsprechend der Platinierung "kupferisierten" UV100 bzw. dem wiederverwendeten, mehrmals gewaschenen Katalysator des Experiments mit AgNO_3 -Zugabe. Wie man auch Tab.3.3-9 entnehmen kann, bleibt bei letzterem eine Deaktivierung bestehen. Mit dem "kupferisierten" UV100 sowie dem wiederverwendeten (gewaschenen) Katalysator des Experiments mit Zugabe von 10mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ wurden entsprechend deutlich höhere Photoneneffizienzen erzielt als mit gewöhnlichem UV100. Dies belegt, daß Kupfer und Silber entsprechend Platin tatsächlich als feinverteiltes Metall auf der TiO_2 -Oberfläche abgeschieden werden. Im Falle von Silber färbte sich der Katalysator wie bei einer Platinierung grau, beim Abbau von 4-CP schied sich sogar auf der Reaktorwand eine schwarze Silberschicht ab. Für Kupfer wurde dagegen keine derartigen Beobachtungen gemacht. Dieses ist aber anders als Ag und Pt in feinverteilter Form nicht schwarz, so daß eine Verfärbung des Katalysators



Tab.3.3-6: Einfluß einer Photometallisierung von Hombikat UV100 bzw. der Zugabe von Cu^{2+} oder Ag^+ (in situ Metallisierung) auf den DCA-Abbau: Protonenfreisetzung

Material	Zugabe	ζ [%]
UV100	1mM CuO	21
UV100	10mM CuO	21
UV100	1mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	26
UV100	10mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	26
UV100	100mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	4,5
UV100	10mM AgNO_3	$\leq 8,0$
P25	10mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	5,0

Material	Metallisierung	ζ [%]
UV100	-	17
UV100	1wt% Pt	33
UV100 ^a	x%Cu	23
UV100	1wt%Cu	21
UV100 ^b	x%Ag	12
P25	-	4,0
P25	1wt%Pt	9,0

Tab.3.3-9: Einfluß einer Photometallisierung von Titandioxid (Hombikat UV100, Degussa P25) bzw. der Zugabe von Cu^{2+} oder Ag^+ auf den DCA-Abbau: Photoneneffizienzen ($c(\text{DCA})^\circ=1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}3$, $I=0,36\text{-}0,65\text{mE/min}$, kontinuierlicher O_2 -Strom, $\lambda > 320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$). a,b: Katalysator wiederverwendet nach Experiment mit $10\text{mM Cu}(\text{NO}_3)_2$ bzw. $10\text{mM Ag}(\text{NO}_3)$ und Waschen mit H_2O

vermutlich erst bei deutlich höherer Konzentration erkennbar ist.

Auch mit Kupferoxid anstelle von Kupfernitrat läßt sich der DCA-Abbau beschleunigen, die Photoneneffizienz ist aber etwas geringer als bei jenem. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich CuO in Wasser zwar auflöst, allerdings relativ langsam, so daß zunächst weniger Kupfer verfügbar ist als bei $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Interessant ist weiterhin die Tatsache, daß sowohl bei CuO als auch bei $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mit $c=1\text{mM}$ der Abbau zu Beginn etwas schneller als mit der jeweils zehnfachen Konzentration ist, mit dieser wird aber der "vollständige Abbau" deutlich schneller erreicht. Obwohl sich aus der Anfangssteigung und einer Auftragung nach einer Kinetik 1. Ordnung insgesamt jeweils gleiche Photoneneffizienzen für 1 und 10mM errechnen, ist der Abbau mit der jeweils höheren Konzentration letztendlich noch etwas effizienter.

Um zu überprüfen, ob die Aktivierung des Katalysators durch Platin oder Kupfer spezi-

fisch für den DCA-Abbau oder den Katalysator UV100 ist, oder sich auf andere Systeme übertragen läßt, wurden weitere Abbauprobungen mit platinieren Katalysatoren sowie der Zugabe von Kupfernitrat und zwar für die Kombinationen DCA/P25 und 4-CP/UV100 durchgeführt. Zumindest für die Zugabe von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ besteht außerdem eine pH-Abhängigkeit: bei pH11 hatte dieses keine katalytische, sondern vielmehr eine inhibierende Wirkung auf den DCA-Abbau (s. Tab.3.4-32, Insert). Die Ergebnisse des DCA-Abbaus mit P25 sind ebenfalls in Tab.3.3-9 eingetragen. Sowohl die Zugabe von Kupfernitrat, als auch die Platinierung von P25 bewirken eine Erhöhung der Photoneneffizienz, und zwar um einen Faktor 1,25 bzw. 2,25. Demnach ist die Beschleunigung des DCA-Abbaus durch Zugabe von Kupferionen oder eine Platinierung nicht katalysatorspezifisch. Zum DCA-Abbau mit metallisiertem TiO_2 erschien noch die Untersuchung des Einflusses des Platingehaltes sowie die Aufnahme einer Lichtintensitätsabhängigkeit mit platinieren TiO_2 als besonders interessante Aufgabenstellungen; letzteres wird in Kapitel 3.4.4 behandelt. Auch der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf den Abbau von DCA mit platinieren UV100 wurde in zwei Experimenten untersucht (s. Abb.3.4-23). Zum Einfluß der Platin-Konzentration wurden fünf Experimente mit Pt-Gehalten von 0,1% bis 1% bzw. ohne Pt durchgeführt. Auf ein weiteres, geplantes Abbauprobung mit einer Pt-Konzentration von 2% wurde verzichtet, da sich bei diesem bei der Photoplatinierung ein Teil des Platins in Form eines grauen Belags auf der Innenwandung des Reaktors abschied, so daß eine Quantifizierung der Platinierung des Katalysators nicht möglich war. Der Erfolg der Platinierung ließ sich leicht durch die Graufärbung des Katalysators erkennen, welcher mit zunehmendem Pt-Gehalt immer dunkler wurde. Wie Abb.3.3-7 zeigt, erfolgt mit allen Platin-Konzentrationen eine starke Beschleunigung des DCA-Abbaus. Bereits der geringste Pt-Gehalt von 0,1% bewirkte nahezu eine Verdoppelung der Photoneneffizienz gegenüber gewöhnlichem UV100. Durch eine Erhöhung des Platingehaltes auf 0,5% ließ sich die Effizienz des DCA-

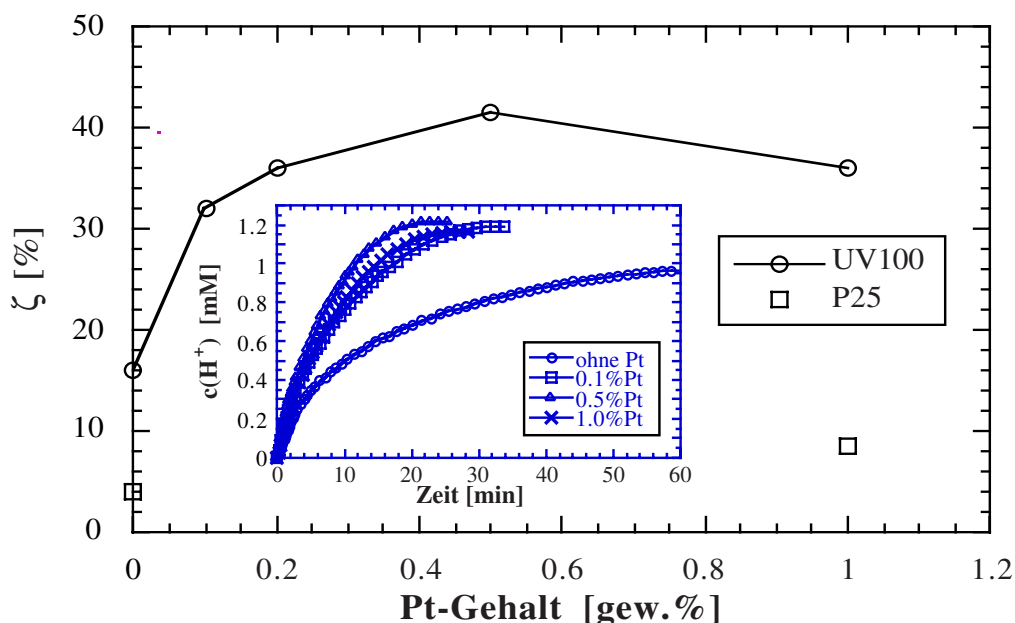


Abb.3.3-7: Abbau von DCA mit photoplatinieren Titandioxid, Einfluß des Platingehaltes: Photoneneffizienzen; Insert: Protonenfreisetzung mit UV100 ($c(\text{DCA})^0=1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, pH3, $I=0,36\text{mE/min}$, kontinuierlich O_2 , $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$)

Abbaus auf 42% steigern, während mit 1% Pt die Effizienz wieder etwas geringer ist. In Abb.3.3-8 ist der 4-CP-Abbau mit platinierterem und gewöhnlichem UV100 in Form des 4-CP- und TOC-Abbaus dargestellt, das Insert zeigt den TOC-Abbau der Versuche mit Zugabe von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Der Einfluß von AgNO_3 auf den 4-CP-Abbau wurde im Rahmen der Zugabe weiterer Oxidationsmittel untersucht (s. Kapitel 3.4.5), als die man Ag^+ und Cu^{2+} ebenso auffassen kann wie als Kationen (s. Kapitel 3.4.6). Die Abbaukurven von UV100, UV100/Pt sowie UV100+10mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ unterscheiden sich nur geringfügig, auch dem etwas langsameren Abbau mit 1mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ kommt wohl keine Bedeutung zu. Dagegen erfolgt bei Zugabe von 66mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ eine deutliche Inhibierung. Wie Tab.3.3-10 zeigt, führt somit beim Abbau von 4-CP im Gegensatz zu DCA weder eine Platinierung noch die Zugabe von Kupferionen zu einer Erhöhung der Photoneneffizienz. Interessant ist auch die Tatsache, daß bei den drei Experimenten mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Zugabe bei den HPLC-Messungen jeweils eine um etwa 50% zu niedrige 4-CP-Konzentration ermittelt wurde, was die Auswertung dieser Messungen erschwerte. Da die

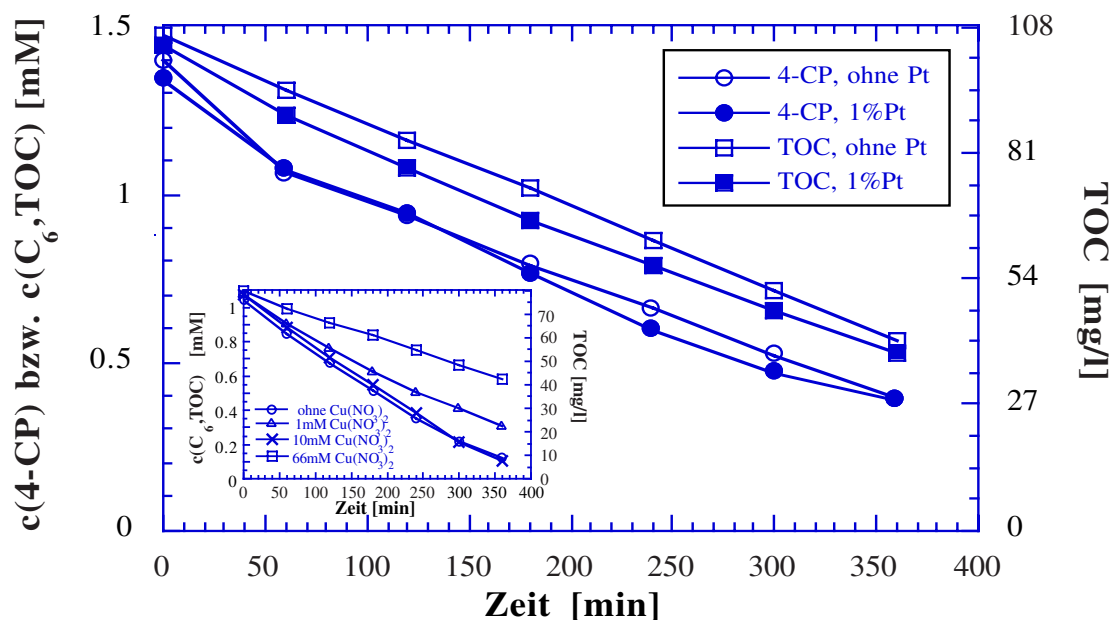


Abb.3.3-8: Abbau von 4-CP mit UV100, Einfluß einer Photoplatinierung und (Insert) der Zugabe von Kupfernitrat: 4-CP- und TOC-Abbau (Versuchsbedingungen s. Tab.3.3-10)

	$\zeta(\text{Cl}^-)$ [%]	$\zeta(4\text{-CP})$ [%]	$\zeta(\text{TOC})$ [%]	HQ [μM]	BQ [μM]	$\Sigma(\text{Int.})$ [μM]
UV100 alleine	0,47	0,67	0,65	7,4	54,0	61,4
UV100 / 1gew.%Pt	0,47	0,67	0,64	-	57,8	57,8
UV100 + 1mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,41	(0,39)*	0,51	-	30,0	30,0
UV100 + 10mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,49	(0,38)*	0,64	16,3	-	16,3
UV100 + 66mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,12	(0,4)*	0,34	-	-	-

Tab.3.3-10: Abbau von 4-CP mit Hombikat UV100, Einfluß einer Photoplatinierung sowie der Zugabe von Kupfernitrat: Photoneneffizienzen ($c(4\text{-CP})^0=1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}3$, $I\approx 0,4\text{mE/min}$, kont. O_2 -Strom, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=150\text{ml}$)
*: Cu^{2+} wirkt sich störend auf die 4-CP-Messungen im HPLC aus

Zugabe von KNO_3 die HPLC-Messungen nicht beeinflusst, wirken sich offenbar die Cu^{2+} -Ionen störend aus, möglich wäre z.B. eine Komplexbildung mit den 4-CP-Molekülen.

Tab.3.3-10 zeigt auch die maximalen Konzentrationen der Intermediate. Die beiden einzigen Zwischenprodukte, die in den fünf Experimenten gefunden wurden, sind Hydrochinon (HQ) und Benzochinon (BQ). Deren Gesamtkonzentration ist mit maximal 6% der 4-CP-Anfangskonzentration jeweils nur gering. Zusammen wurden HQ und BQ allerdings nur bei dem Vergleichsexperiment detektiert und zwar in einem Konzentrationsverhältnis von etwa 7:1 zugunsten von BQ. Bei den übrigen Experimenten wurde allenfalls eine der beiden Substanzen gefunden und zwar BQ mit dem platinieren Katalysator und mit 1mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, während mit 10mM nur HQ und mit 66mM kein Intermediat detektiert wurde. Nicht völlig ausgeschlossen werden kann aber die Bildung von Spuren von HBQ, da dieses von den kurz vorher bzw. nachher eluierten HQ und BQ bei ungünstigen Konzentrationsverhältnissen leicht überdeckt werden kann. Die Summe der Konzentrationen von HQ und BQ ist bei dem Vergleichsexperiment etwa gleich der Konzentration des einzigen Produkts BQ mit dem platinieren Katalysator, auch bei einer Auftragung der Konzentration als Funktion der Reaktionszeit. Demnach bewirkt die Platinierung, daß das beim Abbau des 4-CP entstehende HQ quantitativ zu BQ oxidiert wird. Die Kupferionen scheinen dagegen eine Mineralisierung von HQ und BQ zu begünstigen.

3.3.6 Aktivität fixierter Photokatalysatoren

Der größte Teil der Experimente der vorliegenden Arbeit wurde mit suspendiertem TiO_2 durchgeführt. Bei einem technischen Einsatz eines Suspensionsreaktors stellt sich aber das Problem, daß der Katalysator im Anschluß an die Wasserreinigung wieder abgetrennt werden muß. Dies ist bei den verwendeten feinteiligen Materialien nicht ganz unproblematisch, so daß eine Fixierung des Katalysators günstig erscheint. Bei einem immobilisierten Katalysator muß aber gewährleistet sein, daß die Schicht eine ausreichende Stabilität und Aktivität aufweist. In Kapitel 3.2.6 wurde gezeigt, daß sich UV100 wie P25 als eine recht gut haftende, hinreichend dicke Schicht auf Glasplatten auftragen läßt. Aus der Arbeit von Bockelmann [Boc94] ist bekannt, daß die P25-Schichten eine recht hohe Haltbarkeit und Aktivität besitzen. Durch diese Arbeit stand zudem mit dem Dünnfilm-Festbett-Reaktor (TFFBR, s. Abb.2.9-1) ein einsatzbereiter Reaktor zur Verfügung. In diesem wurden im Durchfluß-Betrieb drei DCA-Abbauversuche mit UV100 und zwei Vergleichsexperimente mit einer mit P25 beschichteten Platte durchgeführt. Im Unterschied zu den Batch-Experimenten wurde mit $c(\text{DCA})^0=4,8\text{mM}$ bei pH4,5 gearbeitet. Die Änderung des pH-Wertes liegt darin begründet, daß bei zu niedrigem oder zu hohem pH-Wert die Gefahr einer Ablösung der Schicht besteht; diese Gefahr schien beim DCA-Abbau bei pH3, bedingt durch die bei diesem Reaktor fehlende Kompensation der Protonenfreisetzung, gegeben. Der Grund für die geänderte Ausgangskonzentration ist, daß nach Angaben von Bockelmann mit $c(\text{DCA})^0=1\text{mM}$ bereits bei einem Durchlauf ein Umsatz von etwa 80% erfolgt. Da es sich bei dem TFFBR im Durchflußbetrieb um einen kontinuierlichen Strömungsreaktor handelt, bei dem nach einer gewissen Anlaufzeit die Ablaufkonzentration zeitlich konstant ist, muß diese hinreichend hoch sein. Anderenfalls läßt sich keine exakte Photoneneffizienz angeben, da die Abbaurate hier nicht aus der Steigung einer kontinuierlichen Meßkurve, sondern lediglich aus der Differenz der

Ausgangs- und Endkonzentration bestimmt wird. Für die hier eingesetzte TOC-Messung bedeutet dies, daß eine Ablaufkonzentration von 0,2mM DCA nicht unterschritten werden sollte. Da mit UV100 ein noch etwas schnellerer Abbau als mit P25 erwartet wurde, erschien eine Anfangskonzentration von etwa 5mM DCA als optimal.

In Tab.3.3-11 sind Lichtintensität, verbliebene DCA-Konzentration, Umsatz und Photoneffizienz der fünf Experimente zusammengefaßt. Da sich der stationäre Zustand nach Angaben von Bockelmann nach 5- bis 10 Minuten einstellt, wurde jeweils eine Messung nach 6 und 10min vorgenommen. In dieser Versuchsreihe wurde auch der Einfluß der Lichtintensität auf den DCA-Abbau im TFFBR untersucht, indem mit P25 und UV100 zunächst jeweils ein Abbaubersuch mit voller sowie halber Intensität durchgeführt wurde. Die volle Lichtintensität wurde mit einem Pyranometer zu $10\text{mW}/\text{cm}^2$ bestimmt, mit der Hälfte der Lampen wurde $5\text{mW}/\text{cm}^2$ gemessen. Diese Werte wurden mit Gl.1.2-28, -33 und $\lambda_m=355\text{nm}$ in absolute Lichtintensitäten von $I_{\text{Abs}}=208$ bzw. $104\mu\text{Einstein}/\text{s}$ umgerechnet. Die Abbauraten $\Delta n/\Delta t$, der Umsatz und die Photoneffizienzen wurden mit Gl.1.2-24, -25 bzw. -34 berechnet. Wie Tab.3.3-11 zeigt, hat sich der stationäre Zustand nach 6min nahezu eingestellt. Die größte Umsatz wurde im ersten Experiment mit UV100 erreicht. Mit P25 verblieb bei gleicher oder maximaler Lichtintensität fast die dreifache bzw. doppelte DCA-Konzentration. Im zweiten und dritten Experiment mit UV100 und $I=I_{\text{max}}$ bzw. $I=I_{\text{max}}/2$ waren die Restkonzentrationen bereits deutlich höher, beim letzten Meßpunkt war der Abbau nur noch geringfügig besser als mit P25 bei voller Lichtintensität. Entsprechend sind auch die Photoneffizienzen mit UV100 stets größer als mit P25 und zwar um einen Faktor 1,1 bis 1,5 bei gleicher Lichtintensität; mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt der Unterschied ab. Betrachtet man nun den Einfluß der Erniedrigung der Lichtintensität um 50%, so findet man bei P25 eine Verringerung des Umsatzes um lediglich 13,9%, d.h. die Photoneffizienz erhöht sich um einen Faktor 1,73. Bei UV100 erhöht sich die Effizienz ebenfalls mit abnehmender Lichtintensität und zwar um einen Faktor 1,8 bis 2,2, der Umsatz nimmt hingegen von der ersten Messung des ersten Experimentes bis zum zweiten Wert des dritten Experimentes kontinuierlich, um insgesamt 19,3%, ab, ohne daß ein Einfluß der Lichtintensität erkennbar ist. Es ist offensichtlich, daß bei der Hombikat-Platte ein Aktivitätsverlust eintritt. Dieser ist aber nicht durch eine Deaktivierung des Katalysators selbst, sondern durch dessen Ablösen von der Platte während der Abbaubersuche bedingt. Die von dieser Platte aufgefangene

	I [mW/cm ²]	c(DCA) _E [mM] 6min / 10min	Umsatz 6min / 10min	ζ [%] 6min / 10min
P25, 1.	100	1,46 / 1,51	69,6 / 68,5	1,26 / 1,24
P25, 2.	50	1,92 / 1,97	60,0 / 59,0	2,17 / 2,14
UV100, 1.	50	0,64 / 0,83	86,7 / 82,7	3,15 / 3,01
UV100, 2.	100	0,86 / 1,19	82,1 / 75,2	1,49 / 1,37
UV100, 3.	50	1,28 / 1,44	73,3 / 70,0	2,66 / 2,54

Tab.3.3-11: Abbau von DCA im Dünnfilm-Festbett-Reaktor im Durchflußbetrieb mit fixiertem UV100 und P25 bei maximaler und halber Lichtintensität : Verbliebene DCA-Konzentration, Umsatz und Photoneffizienz
(Beschichtungstechnik A; $c(\text{DCA})^\circ=4,8\text{mM}$, $\text{pH}4,5$, $T\approx 293\text{K}$, $V^\circ=47\text{ml}/\text{min}$)

Lösung war stets milchig trüb, außerdem wurde die zunächst dicke TiO₂-Schicht auf der Glasplatte immer dünner und damit durchsichtiger. Das Katalysatormaterial wurde also von dem Flüssigkeitsfilm nach und nach abgetragen und durch das Vorhandensein von immer weniger Katalysatormaterial nahm die zunächst hohe Aktivität der beschichteten Platte relativ rasch ab. Die UV100-Platte wurde für keine weiteren Abbauprobversuche eingesetzt, stattdessen wurde zunächst versucht, die Haftung der Schicht zu verbessern.

Wie in Kapitel 2.8 und 3.2.6 beschrieben, gelang dies durch eine Änderung der Beschichtungsmethode. Es wurde nur noch ein geringer anfänglicher Aktivitätsverlust festgestellt, so daß die Platten für die im folgenden sowie in Kapitel 3.5.4 aufgezeigten recht langen Versuchsreihen eingesetzt werden konnten. Wie Tab.3.3.-12 zeigt, konnten mit dem TFFBR im wiederholten Durchflußbetrieb bei fünf Laborabwässern die organischen Schadstoffe nahezu quantitativ abgebaut werden. Es handelte sich dabei um zwei Abwässer, mit einem Volumen von 2l, die jeweils ausschließlich mit DCA bzw. 4-CP und dessen Abbauprodukten als organische Schadstoffe belastet waren, sowie drei Abwassersammelbehälter mit V=30l, die neben DCA noch geringe bzw. (DCA2) größere Mengen anderer organischer Substanzen, vermutlich Deponiesickerwasser enthielten. In allen Abwässern befand sich Chlorid in millimolarer Konzentration, in DCA2 wurde außerdem Sulfat nachgewiesen. Im Durchflußbetrieb des Reaktors hat das Volumen des Vorratsbehälters gewöhnlich keinen Einfluß auf die Abbaurate. Eine Abhängigkeit ergab sich aber dadurch, daß im Laufe des Abbaus bis zu 80% des Flüssigkeitsvolumens verdampfte; es handelte sich dabei aber im wesentlichen um Wasser, insbesondere DCA ist sehr wenig flüchtig. Somit wurde tatsächlich ein noch stärkerer Abbau erzielt, als es die Ergebnisse wiedergeben. Bei 4-CP und DCA2 waren aufgrund der deutlich geringeren Abbaugeschwindigkeit bzw. der um einen Faktor 2 höheren Ausgangskonzentration mehr Durchläufe nötig, um den TOC auf wenige ppm zu reduzieren. In Tab.3.3-12 sind auch die aus der Anfangssteigung bzw. unter Annahme einer Kinetik 1. Ordnung ermittelten Photoneffizienzen zusammengestellt. Beides gelang zumeist mit relativ guten Regressionsgeraden. Mit Ausnahme des 4-CP-Abbaus stimmen die beiden Werte jeweils recht gut überein. Die höchsten Effizienzen wurden für DCA0 und DCA1 ermittelt; bei DCA2 und DCA3 war ζ nur etwa halb so groß und bei 4-CP sogar um eine Zehnerpotenz geringer.

	DCA0	4-CP	DCA1	DCA2	DCA3
TOC° [mg/l]	111,1	76,7	121,2	198,3	92,2
TOC _E [mg/l]	2,1	1,1	2,4	8,3	2,6
Umsatz [%]	98,1	98,6	98,0	95,8	97,1
Anzahl	8	16	6	19	9
$\zeta_{\text{Anf.}}$ [%]	0,60	0,046	0,71	0,27	0,37
ζ_{In} [%]	0,71	0,071	0,71	0,31	0,49

Tab.3.3-12: Abbau von DCA- und 4-CP-Laborabwässern im Dünnfilm-Festbett-Reaktor im mehrmaligen Durchflußbetrieb mit fixiertem UV100 bzw. (DCA3) P25: TOC zu Beginn und am Ende, Umsatz, Anzahl der Durchläufe sowie Photoneffizienzen, bestimmt aus der Anfangssteigung und nach einer Kinetik 1. Ordnung (Beschichtungstechnik B; V=30l bzw. (DCA0, 4-CP) 2l, pH≈3, T≈293K, V^{*}=30ml/min, I=100mW/cm²)

3.4 Einfluß der Versuchsbedingungen auf den Abbau der Modellsubstanzen

Dichloressigsäure (DCA), Chloroform und 4-Chlorphenol (4-CP)

3.4.1 Katalysatorkonzentration

Bei der Reinigung eines gegebenen Wassers in einem Suspensionsreaktor ist die Katalysatorkonzentration sicherlich einer der Versuchsparameter die es als erstes zu optimieren gilt. Wie die folgenden Ergebnisse noch zeigen werden, kann die Katalysatorkonzentration einen starken Einfluß auf die Effizienz des Abbaus haben; dennoch existieren dazu nur wenige Publikationen [Mat86, AIS91, Sur93, Ser96a+b, Wel96]. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß der Katalysatorkonzentration für Chloroform und 4-CP für jeweils zwei Katalysatoren, besonders detailliert aber für DCA untersucht. In Abb.3.4-1 ist der zeitliche Verlauf des DCA-Abbaus mit UV100 und P25 unter Standardbedingungen für verschiedene Katalysatorkonzentrationen in Form der Protonenfreisetzung dargestellt. Während sich für UV100 ein starker Anstieg der Abbaugeschwindigkeit von der niedrigsten bis zur höchsten Konzentration ergibt, besteht bei P25 in diesem Konzentrationsbereich keine Abhängigkeit. In Abb.3.4-2 sind die Photoneneffizienzen dieser und anderer DCA-Abbauexperimente als Funktion der Katalysatorkonzentration aufgetragen; das Insert zeigt noch einmal den Konzentrationsbereich von 0 bis 6g/l in vergrößerter Form. Für P25 ergibt sich Abb.3.4-1 folgend ein Plateau zwischen 0,5 und 10g/l, gleiches gilt für S7 in einem Konzentrationsbereich von 1 bis 5g/l. Dabei wurden Effizienzen von etwa 4 bzw. 3% erzielt, mit einer anderen Produktionscharge von S7 ergaben sich wie mit P25 4% (s. Tab.3.3-1). Mit 1g/l UV100 wurden 6,2% erreicht. Bei diesem und den beiden anderen hochoberflächigen Anatasen S16 und S18 ergab sich ein Anstieg der Photoneneffizienz bis zur jeweils höchsten eingesetzten TiO₂-Konzentration (20, 5 bzw. 10g/l). Dabei scheint sich für $c > 20\text{g/l}$ zwar die Annäherung an ein Plateau anzudeuten, denkbar ist aber auch, daß entsprechend einer Wurzelfunktion kein Grenzwert existiert.

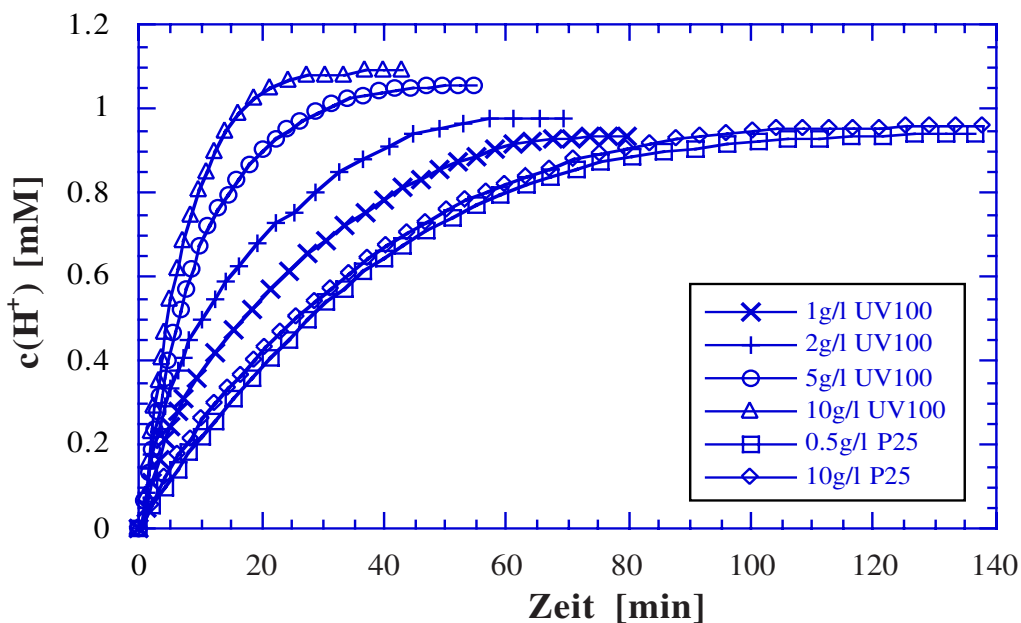


Abb.3.4-1: Abbau von DCA mit Hombikat UV100 und Degussa P25, Variation der Katalysatorkonzentration: Protonenfreisetzung ($c(\text{DCA})^0=1\text{mM}$, $\text{pH}3$, $I\approx 0,7\text{mE/min}$, kontinuierlicher O_2 -Strom, $\lambda > 320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$)

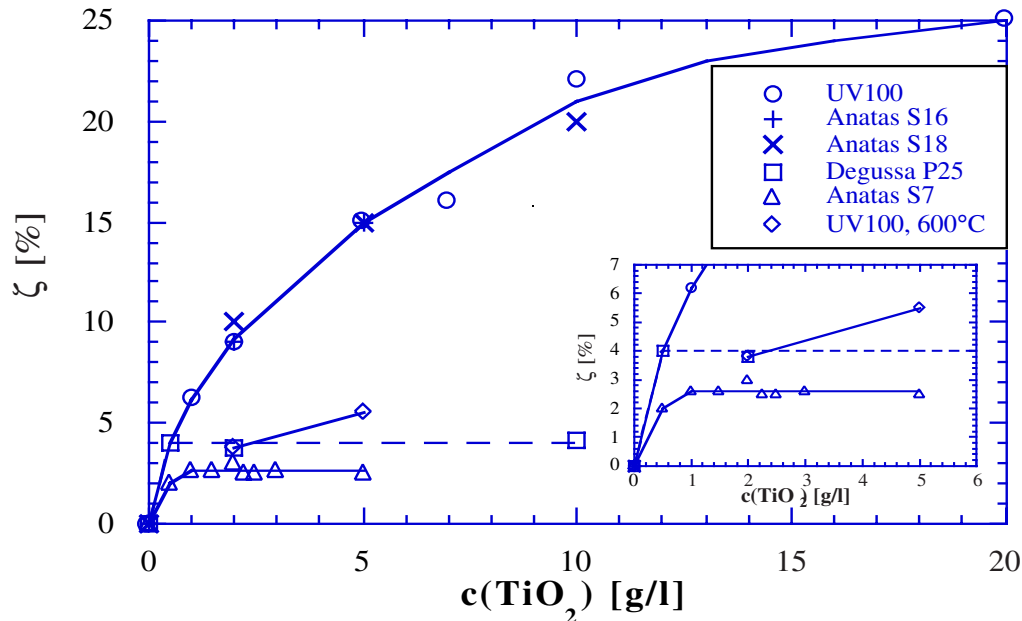


Abb.3.4-2: Abbau von DCA mit verschiedenen Katalysatormaterialien, Variation der Katalysatorkonzentration: Photoneneffizienzen (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-1)

In Abb.3.4-3 sind die Photoneneffizienzen des Chloroform-Abbaus mit UV100 und P25, jeweils bestimmt aus Protonen- und Chloridmessungen, als Funktion der Katalysatorkonzentration dargestellt. Da lediglich überprüft werden sollte, ob entsprechend DCA auch für Chloroform ein Arbeiten bei hoher Katalysatorkonzentration (5g/l) günstig ist, wurden nur jeweils zwei verschiedene Konzentrationen eingesetzt. Wie bei DCA erfolgt mit UV100 ein starker Anstieg der Effizienz mit zunehmender Konzentration, während mit P25 offenbar wiederum ein Plateau in diesem Konzentrationsbereich erreicht wird, allerdings oberhalb von 0,5g/l, vermutlich bei etwa 1 bis 2g/l. Eine genauere Aussage ist

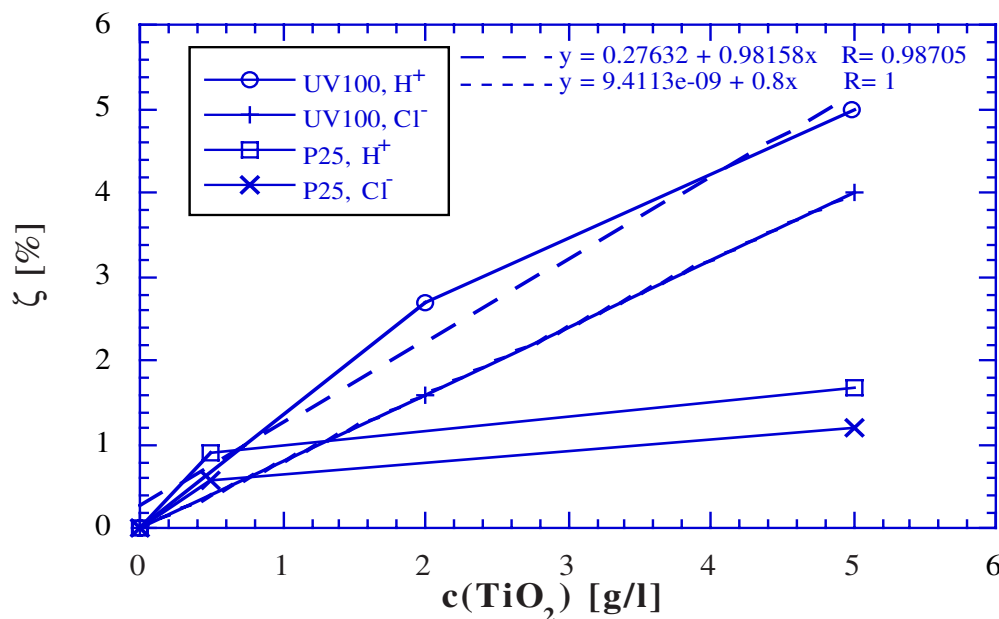


Abb.3.4-3: Abbau von Chloroform mit Hombikat UV100 und Degussa P25, Variation der Katalysatorkonzentration: Photoneneffizienzen ($c(\text{CHCl}_3)=0,82\text{mM}$, $I=0,16\text{mE}/\text{min}$, pH11, anfänglich O_2 -gesättigt, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=150\text{ml}$)

aufgrund zu weniger Meßpunkte nicht möglich. Bereits mit 2g/l UV100 wird eine höhere Effizienz erzielt als mit 5g/l P25. Mit UV100 scheint ein linearer Zusammenhang zwischen der Effizienz und der Katalysatorkonzentration zu bestehen, auch wenn die Kurve der pH-Stat-Messungen eine leichte Krümmung aufweist.

In Abb.3.4-4 sind die aus 4-CP- und TOC-Messungen ermittelten Photoneneffizienzen des 4-CP-Abbaus mit UV100 und P25 aufgetragen. Mit beiden Katalysatoren erfolgt ein starker Anstieg von ζ bis zu einer Konzentration von 5g/l, dieser ist bei UV100 von 0,5 auf 5g/l aber deutlich steiler. Trotzdem ist bei 4-CP im Gegensatz zu DCA und Chloroform die Effizienz mit P25 bei allen TiO_2 -Konzentrationen größer als jene von UV100. Bei einer Erhöhung der Konzentration von 5 auf 10g/l ergibt sich für P25 ein weiterer, leichter Anstieg der Effizienz, während diese mit UV100 gleich bleibt bzw. sogar etwas abnimmt; letzteres ist vermutlich lediglich eine Meßungenauigkeit. Wie Tab.3.4-1 zeigt, hat die Katalysatorkonzentration auch einen Einfluß auf die Intermediat-Bildung. Zwar ändert sich nicht deren Art, ihre Konzentrationen nehmen aber mit zunehmender Konzentration ab. Die Gesamtkonzentration verringert sich mit P25 von 0,5 nach 10g/l um mehr als eine Zehnerpotenz, mit UV100 von 2 nach 10g/l lediglich um einen Faktor zwei. Die geringste Intermediatkonzentration wurde aber bei der kleinsten UV100-Konzentration gefunden. Dies ist auf den geringen Umsatz bei diesem Experiment zurückzuführen. Zur Erzielung möglichst hoher Photoneneffizienzen und Minimierung der Intermediate ist es somit sinnvoll, die Abbauversuche bei hoher Katalysatorkonzentration ($\geq 5\text{g/l}$) durchzuführen. Dies gilt abgesehen vom DCA-Abbau mit P25 und S7 für alle drei Modellschadstoffe und die mit diesen untersuchten Katalysatoren. Da der stärkste Anstieg der Effizienz bis $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$ erfolgt, eine höhere Konzentration für eine praktische Anwendung ohnehin zu hoch erschien und außerdem zu einem sehr leichten Blockieren des Rührers im 150ml-Reaktor führte, wurde bei den folgenden Abbau-Experimenten soweit nicht anders angegeben mit einer Katalysatorkonzentration von 5g/l gearbeitet.

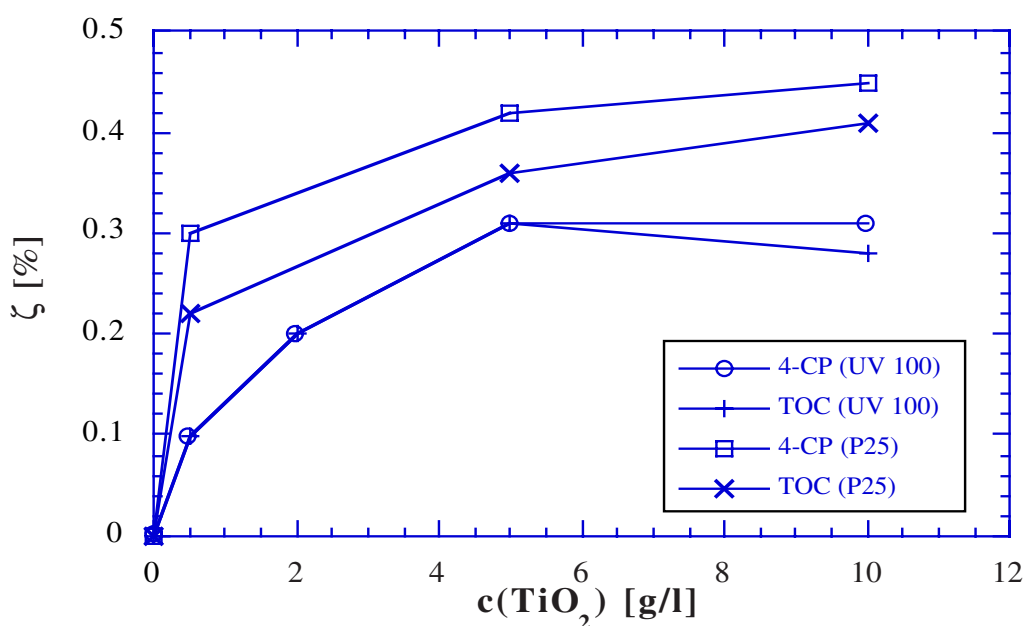


Abb.3.4-4: Abbau von 4-CP mit Hombikat UV100 und Degussa P25, Variation der Katalysatorkonzentration: Photoneneffizienzen ($c(4\text{-CP})^0=1\text{mM}$, $I\approx 1,0\text{mE/min}$, $\text{pH}3$, kontinuierlicher O_2 -Strom, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=150\text{ml}$)

	HHQ [μM]	HQ [μM]	BQ [μM]	THB [μM]	Phenol [μM]	4-CC [μM]	Σ (int.) [μM]
0,5g/l UV100	-	3,4	15,6	1,6	-	-	20,6
2g/l UV100	-	1,8	40,4	0,5	-	-	42,7
5g/l UV100	-	3,3	42,5	-	-	-	45,8
10g/l UV100	-	2,4	18,8	-	-	-	21,2
0,5g/l P25	13,4	43,1	136	34,3	5,3	105	332
5g/l P25	7,6	16,8	15,3	7,8	5,9	29,6	83,0
10g/l P25	-	3,5	-	1,2	1,1	2,0	7,8

Tab. 3.4-1: Abbau von 4-CP mit Hombikat UV100 und P25, Variation der Katalysatorkonzentration: Maximale Intermediat-Konzentrationen (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-4; bei fehlender Referenzsubstanz Berechnung mit Kalibriergerade von HQ)

3.4.2 Substratkonzentration

Die Substratkonzentration, d.h. die Anfangskonzentration der organischen Schadstoffe, ist ein weiterer sehr wichtiger Versuchsparameter, obwohl die Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe bei einem realen Wasser vorgegeben sind und lediglich insgesamt durch Verdünnen oder Aufkonzentrieren geändert werden können, was nur in wenigen Fällen sinnvoll ist (vgl. Tab.3.5-3). Insbesondere für das Verständnis der kinetischen Gesetzmäßigkeiten ist eine Betrachtung des Einflusses der Substratkonzentration aber unerlässlich, weshalb dies in zahlreichen photokatalytischen Arbeiten untersucht wurde und vermutlich sogar der bestuntersuchte Versuchsparameter ist (vgl. Kapitel 4.3.2).

Der Einfluß der Schadstoffkonzentration wurde für DCA, Chloroform und 4-CP detailliert untersucht. In Abb.3.4-5 ist der zeitliche Verlauf des DCA-Abbaus mit unterschiedlichen DCA-Anfangskonzentrationen und UV100 als Photokatalysator bei Standardversuchsbedingungen dargestellt. In allen Fällen gelingt bei hinreichend langer Bestrahlung

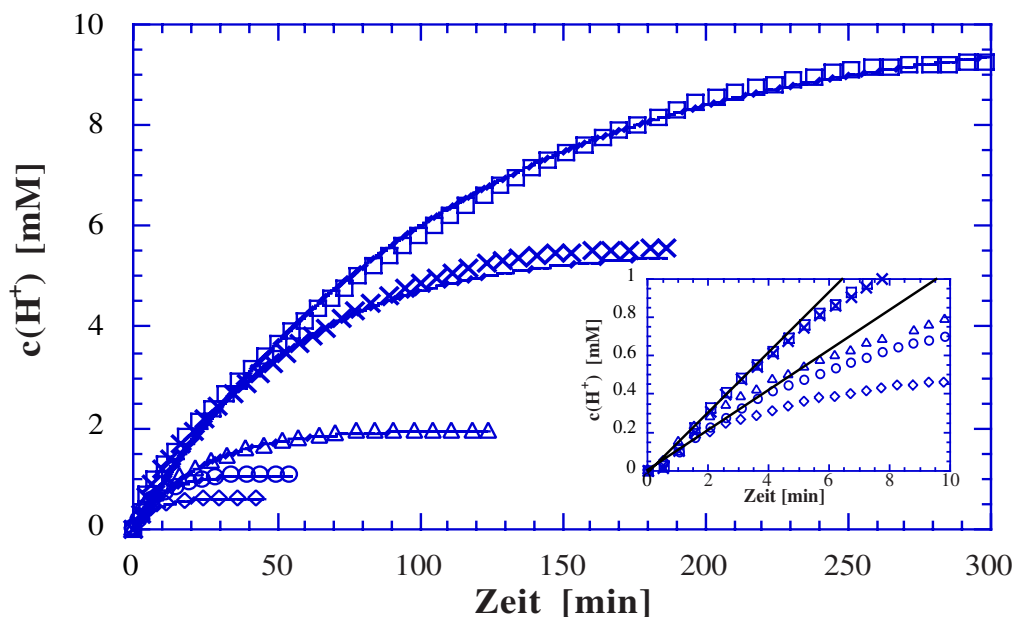


Abb.3.4-5: Abbau von DCA mit Hombikat UV100, Variation der DCA-Anfangskonzentration: Protonenfreisetzung (Insert: vergrößerter Anfangsbereich) ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}3$, kontinuierlicher O_2 -Strom, $I \approx 0,7\text{mE/min}$, $\lambda > 320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$)

ein nahezu vollständiger Abbau, wie das Erreichen des jeweiligen Grenzwertes belegt. Im Insert ist der vergrößerte Anfangsbereich aufgetragen. Wie die hier für 1mM und 5,5mM eingezeichneten Tangenten zeigen, nimmt die Anfangsabbaurate bis zu einer Konzentration von 5,5mM zu. Auch in der Hauptabbildung läßt sich erkennen, daß die Kurven der beiden höchsten Konzentrationen zu Beginn nahezu deckungsgleich verlaufen. Demnach ist zu vermuten, daß sich der Abbau kleiner DCA-Konzentrationen ($\leq 2\text{mM}$) durch eine Kinetik 1. Ordnung beschreiben läßt, während für $c(\text{DCA}) > 2\text{mM}$ eine Kinetik 0. Ordnung gelten sollte (vgl. Kapitel 1.2.3). Letzterem widerspricht aber die Krümmung der Meßkurven, obwohl diese vermutlich teilweise auf die Inhibierung durch das beim Abbau freigesetzte Chlorid bedingt ist (vgl. Kapitel 3.4.6 und 3.4.7). Die in Abb.3.4-5 eingezeichneten Kurvenlinien wurden mit einer Kinetik 1. Ordnung (Gl.1.2-19), d.h. $c(\text{H}^+) = c(\text{H}^+)_{\text{E}} - e^{-k't} * c(\text{H}^+)_{\text{E}}$, mit den jeweils entsprechend Abb.3.4-6 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Man erkennt, daß sich die Meßpunkte für $c(\text{DCA}) \leq 2\text{mM}$ sehr gut durch die Kurven beschreiben lassen, für 5,5 und 10mM DCA gelingt dies aber ebenfalls noch recht gut. In der halblogarithmischen Auftragung (Abb.3.4-6) ergibt sich für $c(\text{DCA})^{\circ} = 1\text{mM}$ eine Gerade über nahezu den gesamten Konzentrationsbereich, für $c(\text{DCA})^{\circ} = 5.5\text{mM}$ aber zumindest bis zu einem Abbau von 75% Abbau (70min) ebenfalls. Trägt man die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung als Funktion der DCA-Konzentration auf (Abb.3.4-7), so ergibt sich ausgehend von $c(\text{DCA})^{\circ} = 0.6\text{mM}$ eine Abnahme von k' mit zunehmender Konzentration. Wie man Abb.3.4-7 ebenfalls entnehmen kann, erhält man für die aus diesen Werten mit Gl.1.2-31 errechneten Photoneneffizienzen hingegen ein Plateau für $c(\text{DCA})^{\circ} \geq 1\text{mM}$. Dies belegt, daß die für diese Abbildung zugrunde gelegte Kinetik 1. Ordnung über den gesamten Konzentrationsbereich nicht gegeben ist. Eine solche Auswertung ist nur für $c(\text{DCA})^{\circ} < 2\text{mM}$ sinnvoll; bei höheren Konzentrationen muß die Abbaurate trotz der guten Beschreibbarkeit durch eine Kinetik 1. Ordnung direkt aus der Abbaukurve bestimmt

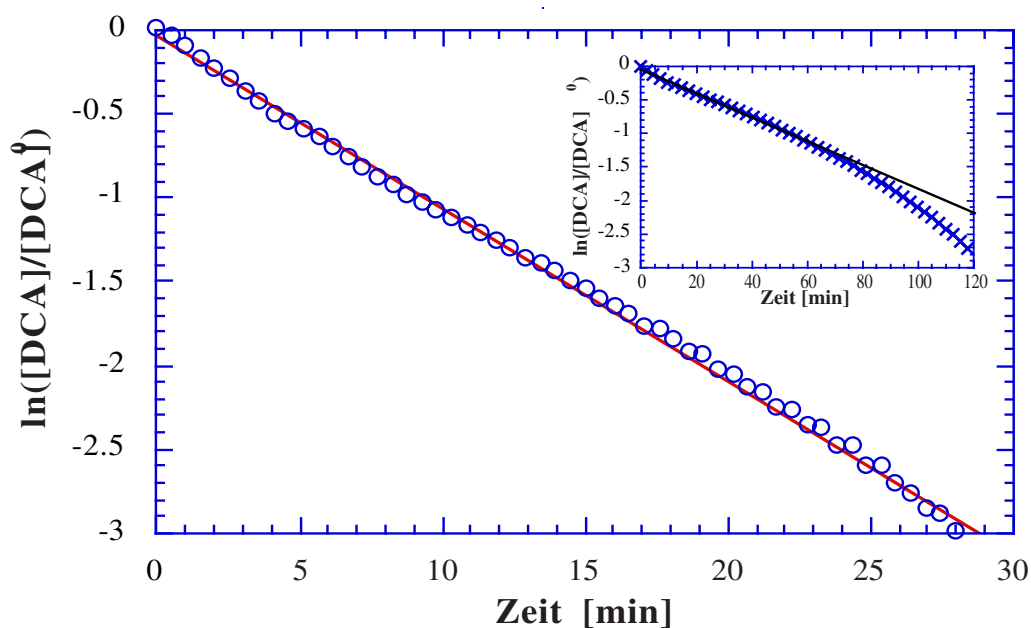


Abb.3.4-6: Abbau von 1mM bzw. (Insert) 5mM DCA mit UV100, Variation der DCA-Anfangskonzentration: Halblogarithmische Auftragung (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-5)

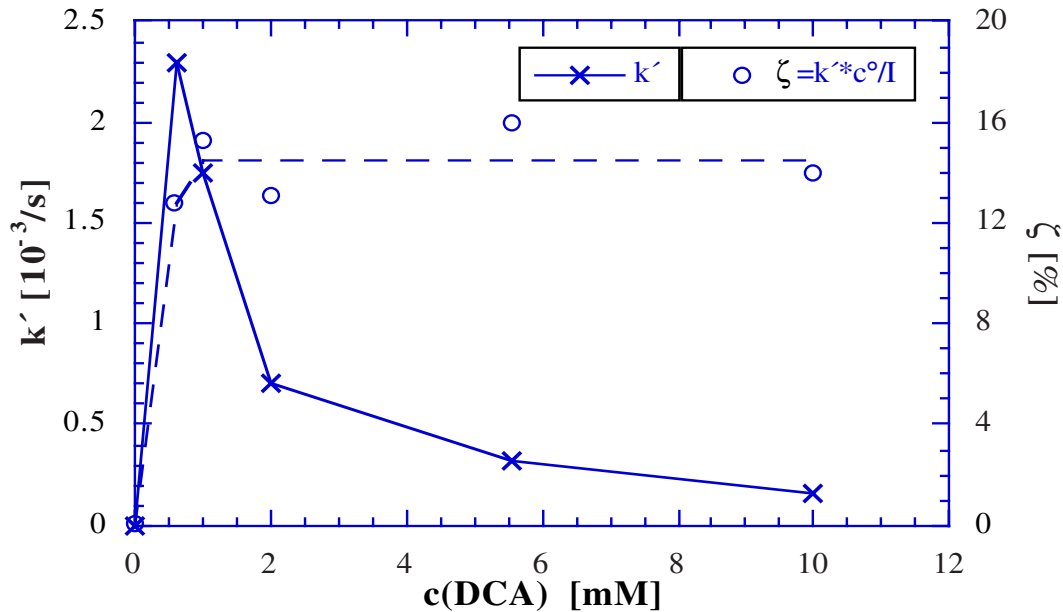


Abb.3.4-7: Abbau von DCA mit Hombikat UV100, Variation der DCA-Anfangskonzentration: Geschwindigkeitskonstanten und Photoneneffizienzen bestimmt durch einen kinetischen Ansatz 1. Ordnung (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-5)

werden. Dies ist aufgrund der Krümmung der Kurven aber schwierig.

Abb.3.4-8 zeigt die Photoneneffizienz als Funktion der DCA-Konzentration, berechnet aus den Anfangsabbauraten, für verschiedene Konzentrations- und Zeitintervalle. Man erkennt, daß die Effizienz bis zu einer Konzentration von 5,5mM recht stark ansteigt. Aufgrund der Krümmung der Abbaukurven sinkt die Photoneneffizienz mit zunehmendem Konzentrations- oder Zeitintervall. Für $c(\text{DCA}) > 5,5\text{mM}$ scheint ein Plateau zu bestehen, andererseits erfolgt bei 24mM DCA wieder ein leichter Anstieg von ζ . Bei 1mM DCA stimmt die aus der Anfangssteigung von 0 bis 0,4mM (200s) und die aus der halblogarithmischen Auftragung ermittelte Photoneneffizienz etwa überein. Um nunmehr zu

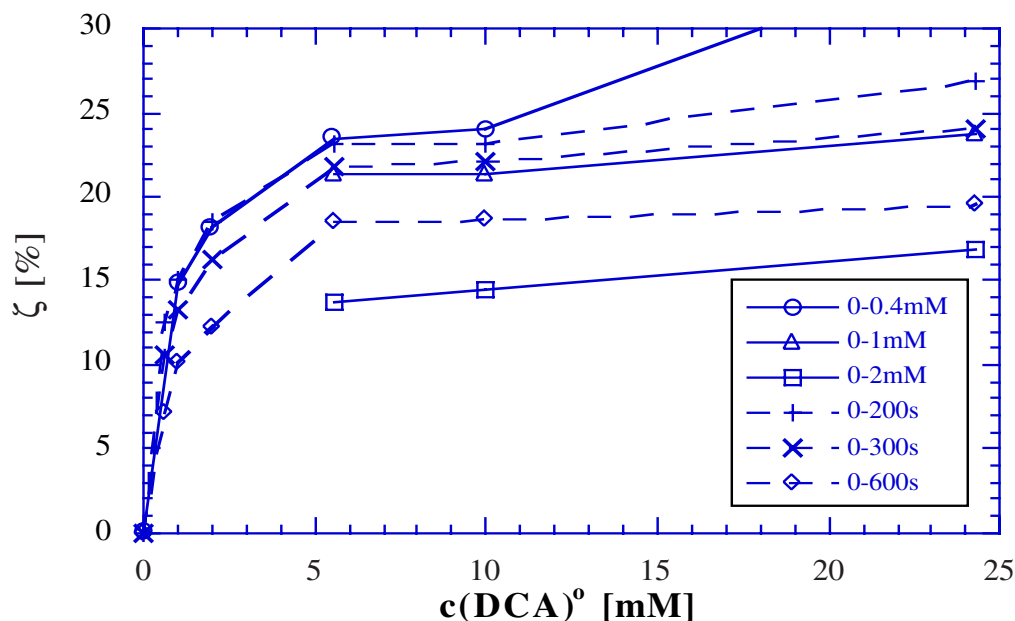


Abb.3.4-8: Abbau von DCA mit UV100, Variation der DCA-Anfangskonzentration: Photoneneffizienzen für verschiedene Konzentrations- und Zeitintervalle (Versuchsbed. s. Abb.3.4-5)

einem abschließenden Ergebnis zu gelangen, gilt es für die Konzentrationen $>2\text{mM}$ einen geeigneten Konzentrations- bzw. Zeitbereich für die Ermittlung der Anfangsabbauraten festzulegen; es wurde ein Zeitbereich von 5min gewählt. Hier erfolgt mit $c(\text{DCA})^{\circ}=5$ bis 24mM bereits ein signifikanter Abbau von $0,72$ bzw. $0,92\text{mM}$ DCA, andererseits ist die Zeitspanne und die Krümmung der Kurve noch relativ gering. Für $c(\text{DCA})^{\circ}<2\text{mM}$ wurden die Effizienzen mit einer Kinetik 1. Ordnung bestimmt. Bei dem Experiment mit $c=2\text{mM}$, wurde der Mittelwert zwischen den beiden Photoneneffizienzen gebildet. Die abschließenden Photoneneffizienzen des DCA-Abbaus mit UV100 sind in Abb.3.4-11 zusammen mit den Ergebnissen des Chloroform- und 4-CP-Abbaus dargestellt.

In Abb.3.4-9 ist der zeitliche Verlauf des Chloroform-Abbaus in Form der Protonen- und Chloridfreisetzung für verschiedene CHCl_3 -Anfangskonzentrationen aufgetragen, im Insert ist der Anfangsbereich vergrößert dargestellt. Die Kurven verlaufen zu Beginn jeweils linear, eine halblogarithmische Auftragung ergab dagegen auch für die geringsten CHCl_3 -Konzentrationen keine akzeptablen Regressionsgeraden. Daher wurden die Photoneneffizienzen direkt aus den Abbaukurven ermittelt. Eine Kinetik 0. Ordnung ist aber zumindest für $c(\text{CHCl}_3)^{\circ}<8,2\text{mM}$ nicht gegeben, da die Abbaurate in diesem Konzentrationsbereich mit zunehmender CHCl_3 -Konzentration noch ansteigt.

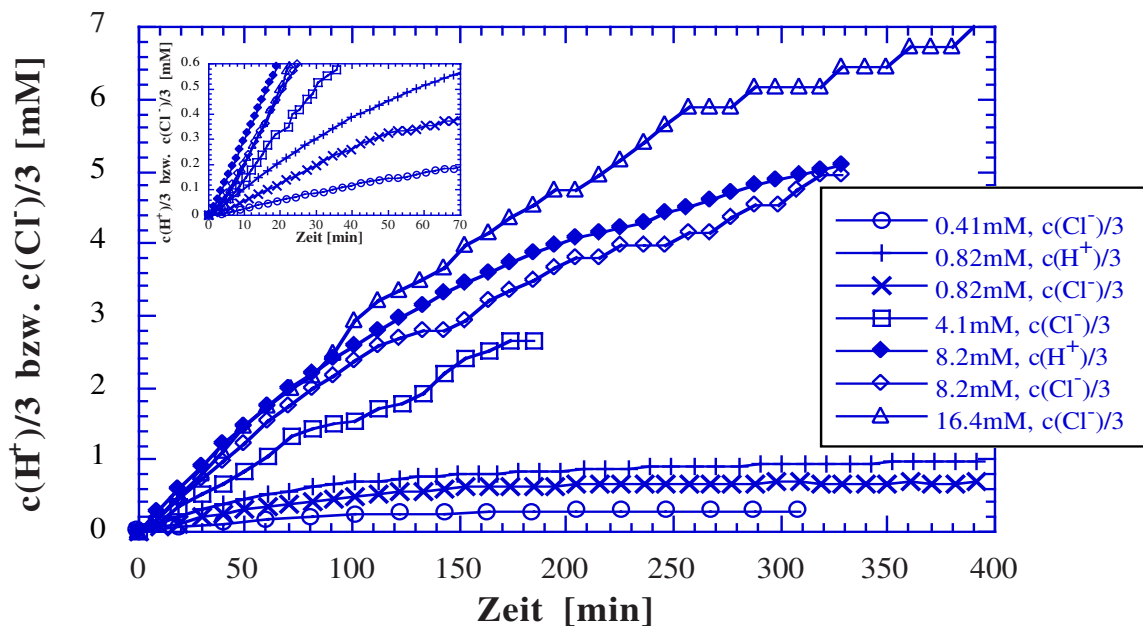


Abb.3.4-9: Abbau von Chloroform mit Hombikat UV 100, Variation der CHCl_3 -Anfangskonzentration: Protonen- und Chloridfreisetzung ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}11$, anfänglich O_2 -gesättigte Lösung, $I\approx 0,16\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=150\text{ml}$)

In Abb.3.4-10 ist der 4-CP-Abbau mit UV100 bei verschiedenen 4-CP-Anfangskonzentrationen in Form der Chloridfreisetzung aufgetragen. Wiederum ist ein Anstieg der Abbau-geschwindigkeit mit zunehmender Substrat-Konzentration zu beobachten, hier allerdings lediglich bis zu einer Konzentration von 1mM . Die Kurven mit $c^{\circ}\geq 1\text{mM}$ sind über einen großen Konzentrationsbereich recht linear, so daß die Anfangsabbauraten unmittelbar nach einer Kinetik 0. Ordnung bestimmt werden konnten.

Auf eine Darstellung der Intermediate des 4-CP-Abbaus wird in diesem Abschnitt verzichtet, da die 4-CP-Anfangskonzentration lediglich die Konzentrationen, nicht aber die

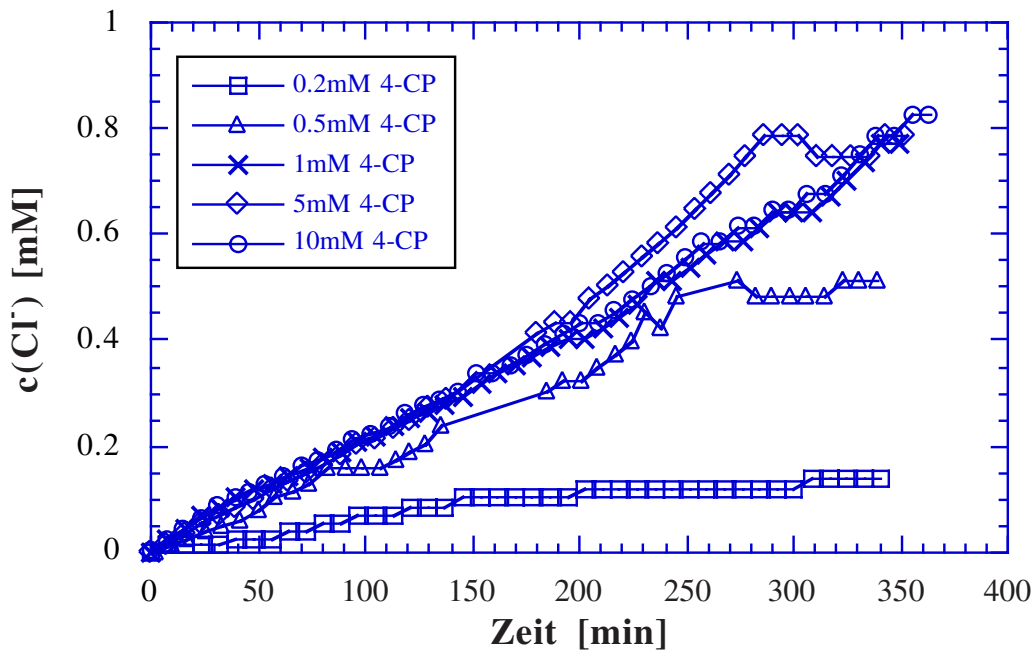


Abb.3.4-10: Abbau von 4-CP mit Hombikat UV100, Variation der 4-CP-Anfangskonzentration: Zeitlicher Verlauf der Chloridfreisetzung ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, pH3, kontinuierlicher O_2 -Strom, $I=0,4\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=150\text{ml}$)

Art der Abbauprodukte beeinflusst. Auch ein Vergleich von ersterem ist aufgrund der z.T. deutlich unterschiedlichen Umsätze letztendlich ohne große Aussagekraft. Die einzigen detektierten Intermediate sind hier HQ, BQ und z.T. geringe Mengen HBQ; deren Konzentration steigt offenbar mit zunehmender Photoneneffizienz. Bei $c(4\text{-CP})^0=1, 5$ und 10mM betrug die Gesamtkonzentration ca. $50, 100$ bzw. $70\mu\text{M}$, während mit $0,2$ und $0,5\text{mM}$ 4-CP keine Intermediate detektiert wurden.

In Abb.3.4-11 sind die Photoneneffizienzen des Abbaus von DCA, Chloroform und 4-CP

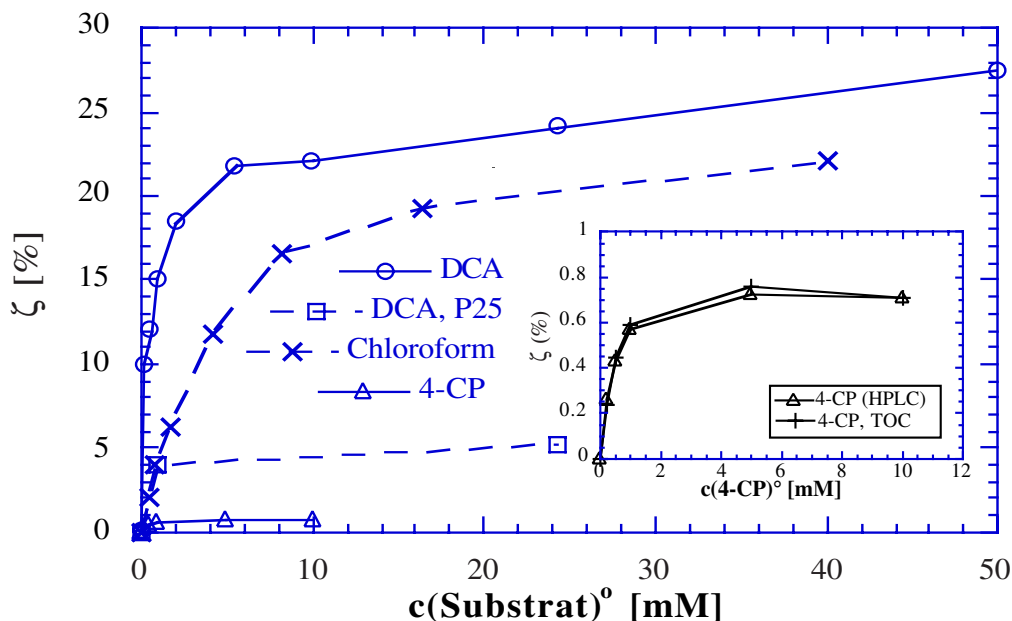


Abb.3.4-11: Abbau von DCA, Chloroform und 4-CP mit UV100 sowie DCA mit P25, Variation der Substrat-Konzentration: Photoneneffizienzen; Inset: Effizienzen des 4-CP-Abbaus aus 4-CP- und TOC-Messungen; (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-5, -9 und -10)

bestimmt aus Protonen- oder Chloridfreisetzung bzw. 4-CP- und TOC-Abbau als Funktion der Substrat-Konzentration aufgetragen. Die Effizienz steigt jeweils bei geringer Konzentration deutlich an und nähert sich bei größerer Konzentration einem Plateau an. Dieses wird bei 5,5, 10 bzw. 1mM näherungsweise erreicht. Insbesondere bei DCA und Chloroform erfolgt aber auch bei höherer Konzentration noch ein weiterer leichter Anstieg der Effizienz. Mit diesen beiden Modellsubstanzen werden bei hoher Konzentration Effizienzen von mehr als 20% erreicht. Bei geringeren Konzentrationen ist der DCA-Abbau aber deutlich effizienter. Beim 4-CP-Abbau sind die Effizienzen signifikant geringer als jene von DCA oder Chloroform, insbesondere bei hoher Substratkonzentration. Die gute Übereinstimmung von 4-CP- und TOC-Abbau zeigt, daß bei diesen Bedingungen auch beim Abbau von 4-CP Intermediate nur in geringer Menge gebildet werden. Die Photoneneffizienz des DCA-Abbaus mit P25 ist mit 1 und 24mM DCA um einen Faktor vier bzw. fünf geringer als mit UV100. Somit ist UV100 insbesondere für den Abbau aliphatischer CKW als gut geeigneter Katalysator. Die weiteren Abbauversuche wurden soweit nicht anders angegeben mit einer Substratkonzentration von $\approx 1\text{mM}$ durchgeführt.

3.4.3 pH-Wert der Lösung

Der pH-Wert ist für Untersuchungen im wäßrigen Reaktionsmedium ein sehr wichtiger Parameter, da er die Säure-Base-Gleichgewichte in der Lösung und auf angrenzenden Festkörperoberflächen beeinflusst. Organische Substanzen mit Säure-Base-Eigenschaften liegen je nach pH-Wert in protonierter oder deprotonierter Form vor, welche sich bezüglich ihrer chemischen Reaktivität und Absorptionseigenschaften stark unterscheiden können (vgl. Abb.3.1-2). Auch anorganische Oxide besitzen aufgrund ihrer Oberflächenhydroxylgruppen ausgeprägte Säure-Base-Eigenschaften (vgl. Kapitel 1.3.3), so daß der pH-Wert einer angrenzenden wäßrigen Phase die Beschaffenheit der Oberfläche stark beeinflusst. Somit ist bei der Photokatalyse mit Titandioxid ein starker Einfluß des pH-Wertes zu erwarten, der vom Substrat und dem Katalysator abhängen sollte.

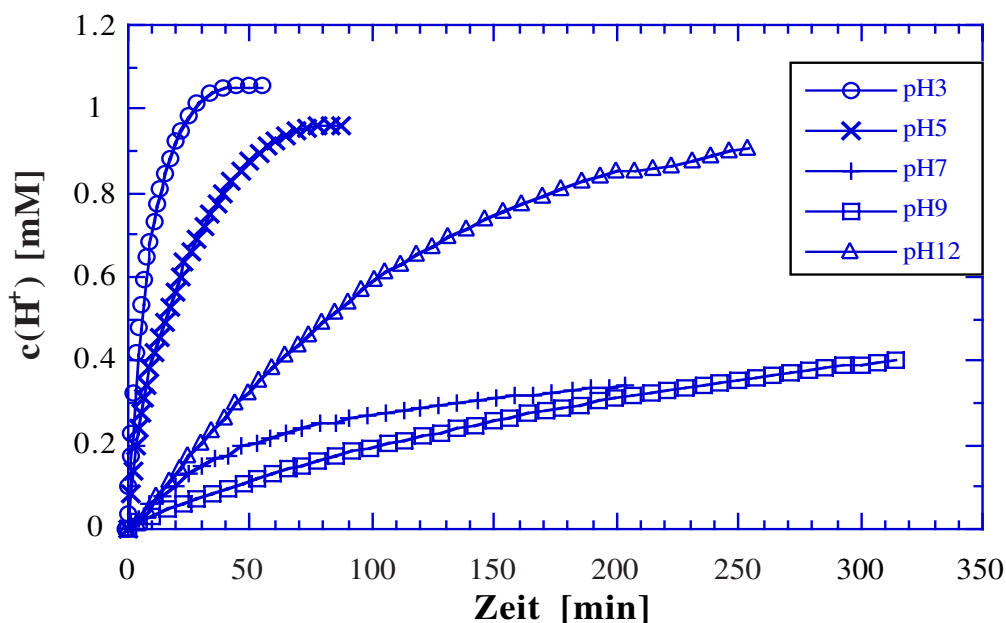


Abb.3.4-12: Abbau von DCA ($c^\circ=1\text{mM}$), mit Hombikat UV100, Variation des pH-Wertes: Zeitlicher Verlauf der Protonenentwicklung (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-13)

Zur Optimierung des pH-Wertes wurde dessen Einfluß auf den photokatalytischen Abbau aller drei Modellsubstanzen detailliert untersucht. Abb.3.4-12 zeigt die Protonenfreisetzung des DCA-Abbaus unter Standardversuchsbedingungen bei verschiedenen pH-Werten. Die Abbaugeschwindigkeit nimmt zwischen pH3 und pH9 mit steigendem pH-Wert stark ab, bei pH12 erfolgt der Abbau hingegen wieder deutlich schneller als bei pH9 oder pH7. Wie Abb.3.4-13, zeigt, erfolgt der DCA-Abbau im Sauren mit hoher Effizienz mit einem Optimum um pH3. Bei $\text{pH} \geq 7$ ist die Effizienz um mehr als eine Größenordnung kleiner, bei pH11 besteht ein Minimum mit $\zeta = 0,25\%$. Somit ist die Effizienz des DCA-Abbaus sehr stark pH-abhängig. In Abb.3.4-13 sind außerdem die Ergebnisse von drei weiteren Versuchsreihen mit P25 als Katalysator bzw. mit UV100 oder Anatas S18 bei einer höheren Lichtintensität eingezeichnet. Qualitativ ergibt sich in allen Fällen das gleiche Ergebnis: Die Photoneneffizienz nimmt mit zunehmendem pH-Wert stark ab, bei pH12 erfolgt hingegen wieder ein Anstieg. Letzteres ist mit UV100 und S18 stärker ausgeprägt als mit P25. Auch die Abnahme der Effizienz von pH3 nach pH7 ist bei P25 mit einem Faktor 7,3 am geringsten. Bei pH7 wurde mit UV100 und P25 eine etwa gleiche Effizienz von 0,5% erzielt, bei allen übrigen pH-Werten ist ζ dagegen mit UV100 signifikant größer (Faktor 3,9, 4,2 bzw. 1,4). Mit S18 ist die pH-Abhängigkeit wie bei UV100 sehr ausgeprägt, die Effizienzen bei pH3 und pH7 unterscheiden sich um einen Faktor 23. Im Gegensatz zum Katalysatormaterial hat die Lichtintensität nur einen geringen Einfluß auf das Ausmaß der pH-Abhängigkeit. Die Verdreifachung der Intensität bewirkt bei pH3 und pH7 eine Abnahme der Photoneneffizienz um etwa die Hälfte.

Das Insert von Abb.3.4-13 zeigt die Ergebnisse weiterer Experimente mit UV100 und P25, bei denen anstelle von 1mM eine DCA-Ausgangskonzentration von 24mM eingesetzt wurde. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von Hilgendorff [Hil96a] mit $I \approx 0,6 \text{ mE/min}$ sowie die Versuchsreihe mit UV100 und 1mM DCA bei $I \approx 0,7 \text{ mE/min}$ eingetragen. Der qualitative Verlauf der Kurven entspricht dem von Abb.3.4-14. Die Messung mit P25

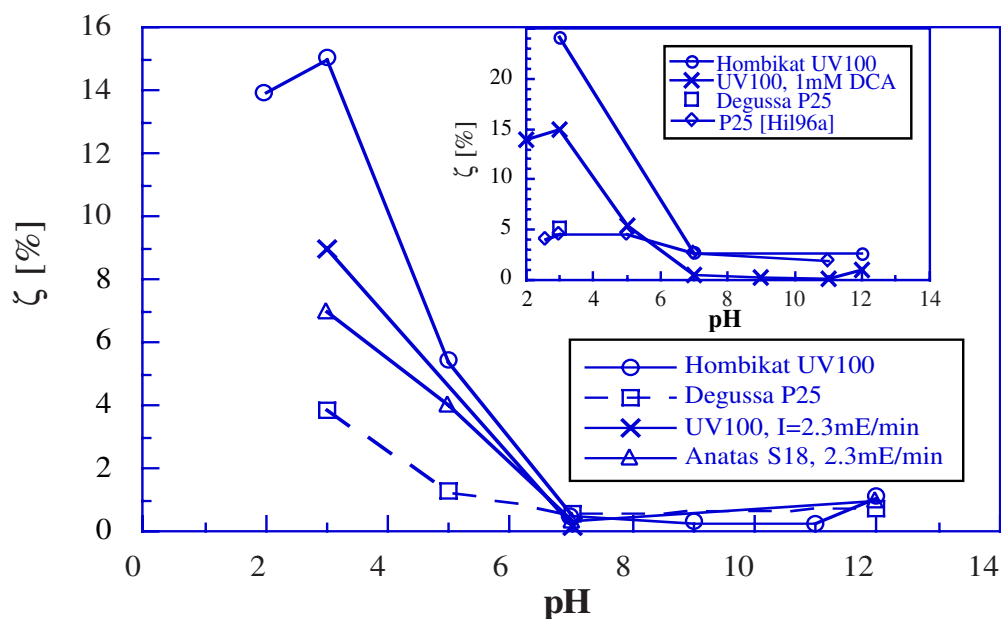


Abb.3.4-13: Abbau von DCA mit UV100, P25 und S18, Variation des pH-Wertes bei $c(\text{DCA})^0=1$ bzw. (Insert) 24mM: Photoneneffizienzen ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, kontinuierlicher O_2 -Strom, $I \approx 0,7$ bzw. [Hil96a] $0,6 \text{ mE/min}$, $\lambda > 320 \text{ nm}$, 10 mM KNO_3 , $T=293 \text{ K}$, $V_R=50 \text{ ml}$)

stimmt gut mit den Resultaten von Hilgendorff überein; dies belegt die gute Vergleichbarkeit aller Versuchsreihen. Auffällig ist die geringe pH-Abhängigkeit der Effizienz bei P25 mit einem Plateau im sauren Medium mit $\zeta=4,0$ bis $4,5\%$; mit steigendem pH-Wert sinkt die Photoneneffizienz lediglich um bis zu einen Faktor 2,4. Auch bei UV100 ist die pH-Abhängigkeit mit der höheren DCA-Konzentration deutlich weniger ausgeprägt, die Abweichung beträgt lediglich bis zu einem Faktor 9,3 anstelle von 60. Zwar werden mit 24mM DCA über den gesamten pH-Bereich höhere Photoneneffizienzen erzielt als mit 1mM , bei pH3 und pH12 verdoppelt sich die Effizienz aber lediglich, während sie bei pH7 um einen Faktor 5,6 steigt. Entsprechend den Ergebnissen mit 1mM DCA ist die Photoneneffizienz mit P25 auch bei 24mM DCA bei pH3 um einen Faktor 4,6 geringer als mit UV100, während sie bei pH7 wiederum nahezu identisch sind.

Das Insert von Abb.3.4-14 zeigt den zeitlichen Verlauf des Chloroform-Abbaus bei pH3, 7 und 11 in Form der Protonen- und Chloridfreisetzung. Auch der Abbau von CHCl_3 ist stark pH-abhängig; im Gegensatz zu DCA steigt die Rate aber mit zunehmendem pH-Wert. Die Abbaukurven weisen alle einen linearen Anfangsbereich auf, d.h. der Chloroform-Abbau gehorcht unter den gegebenen Versuchsbedingungen im gesamten untersuchten pH-Bereich formal einer Kinetik 0. Ordnung. Während H^+ - und Cl^- -Messung bei pH3 und pH7, insbesondere die für die Auswertung entscheidende Steigung der Kurven, jeweils gut übereinstimmen, unterscheiden sich die Kurven bei pH11 deutlich. Diese Abweichung erklärt sich daraus, daß die Meßgenauigkeit der pH-Stat-Methode mit steigendem pH-Wert aufgrund der zunehmenden Lösung des gebildeten Carbonats trotz einer stets durchgeführten Korrekturrechnung sinkt (s. Kapitel 2.3.2). Zudem wird auch die Chloridmessung durch eine hohe OH^- -Konzentration ($\text{pH}>11$) gestört.

In Abb.3.4-14 sind die Photoneneffizienzen des Chloroform-Abbaus als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Die Effizienz steigt mit zunehmendem pH-Wert stark an. Von pH3 nach pH11 erfolgt eine Zunahme um eine Zehnerpotenz, d.h. die pH-Abhängigkeit ist bei

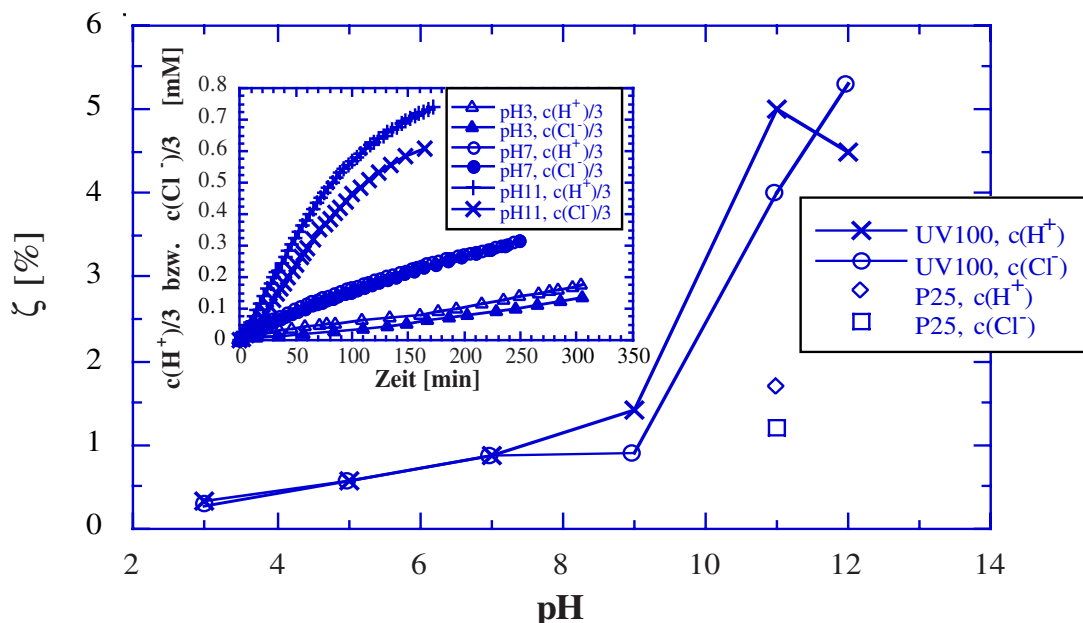


Abb.3.4-14: Abbau von Chloroform mit UV100 und P25, Variation des pH-Wertes: Photoneneffizienzen; Insert: Abbaukurven mit UV100 ($c(\text{CHCl}_3)^0=0,82\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, anfänglich O_2 -gesättigt, $I=0,16\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=150\text{ml}$)

Chloroform ähnlich ausgeprägt wie bei DCA. Am stärksten ist der Anstieg von pH9 nach pH11 mit einem Faktor 4. Mit der pH-Stat-Technik wurde ein Optimum bei pH11 ermittelt, nach der Chloridmessung ist dagegen die Effizienz bei pH12 am höchsten. Mit P25 als Katalysator ist die Photoneneffizienz bei pH11 gegenüber UV100 entsprechend dem DCA-Abbau um einen Faktor 3 geringer. Die weiteren CHCl_3 -Abbauversuche wurden bei pH11 durchgeführt, da sich Chloroform bei noch höherem pH-Wert durch Abspaltung von HCl zum Dichlorcarben zersetzen kann. Zudem erscheint pH12 für eine praktische Anwendung zu hoch und die Meßgenauigkeit zu gering.

In Abb.3.4-15 ist der zeitliche Verlauf des 4-CP-Abbaus mit UV100 bei pH3, 7 und 11 in Form des 4-CP- und TOC-Abbaus dargestellt. Der 4-CP-Abbau selbst erfolgt bei pH3 nur wenig schneller als bei pH7 oder 11. Der TOC-Abbau ist bei pH3 fast ebenso rasch, bei pH7 und pH11 dagegen signifikant langsamer, d.h. hier besteht eine deutliche Abweichung zwischen 4-CP- und TOC-Abbau. In Abb.3.4-16 sind die Photoneneffizienzen des 4-CP-Abbaus mit UV100 sowie P25 als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Mit UV100 besteht für den 4-CP-Abbau selbst nur eine geringe pH-Abhängigkeit, mit einem Minimum um pH5 und den höchsten Effizienzen bei pH2, 3 und 12; die maximale Abweichung ist ein Faktor 2. Die Effizienz des TOC-Abbaus sinkt dagegen kontinuierlich mit zunehmendem pH-Wert, hier bestehen Unterschiede von bis zu einem Faktor 6. Damit stimmen 4-CP- und TOC-Abbau im Säuren gut überein, bei höherem pH-Wert ergibt sich dagegen eine deutliche Diskrepanz, welche von pH7 nach pH12 von einem Faktor 1,9 auf 7,5 ansteigt. Dies läßt auf die Bildung hoher Intermediat-Konzentrationen bei $\text{pH} \geq 7$ schließen. Mit P25 sind die Effizienzen stets höher als jene mit UV100 bei gleichem pH-Wert, wobei die Diskrepanz bei den 4-CP-Messungen jeweils deutlich größer ist als bei den TOC-Messungen. Die stärkste Abweichung besteht bei pH7 mit einem Faktor 3,2 bzw. 2,7, die geringste bei pH3 (TOC: Faktor 14) bzw. pH9 (4-CP: 1,04). Im übrigen ergeben sich mit P25 ähnliche Aussagen wie mit UV100. Auffallend ist aber das Maximum des 4-CP-Abbaus bei pH7, ferner besteht für 4-CP- und TOC-Abbau ein Minimum um pH9, d.h. bei höherem pH-Wert steigt die Effizienz wieder an. Auch mit P25 nimmt die

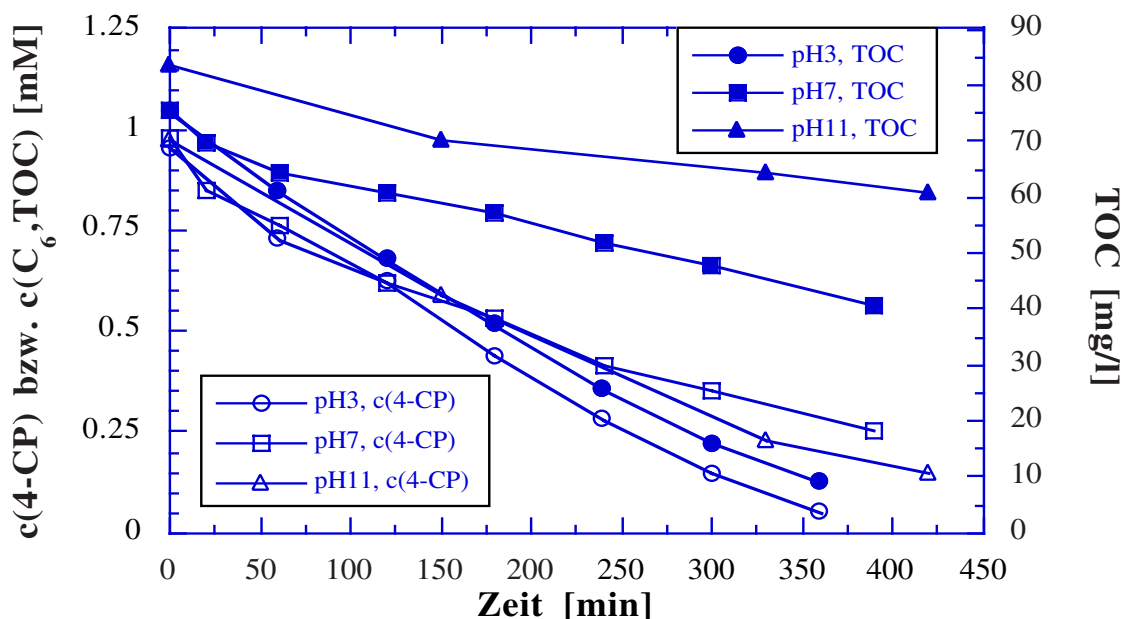


Abb.3.4-15: Abbau von 4-CP mit UV100, Variation des pH-Wertes: 4-CP- und TOC-Abbau (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-16)

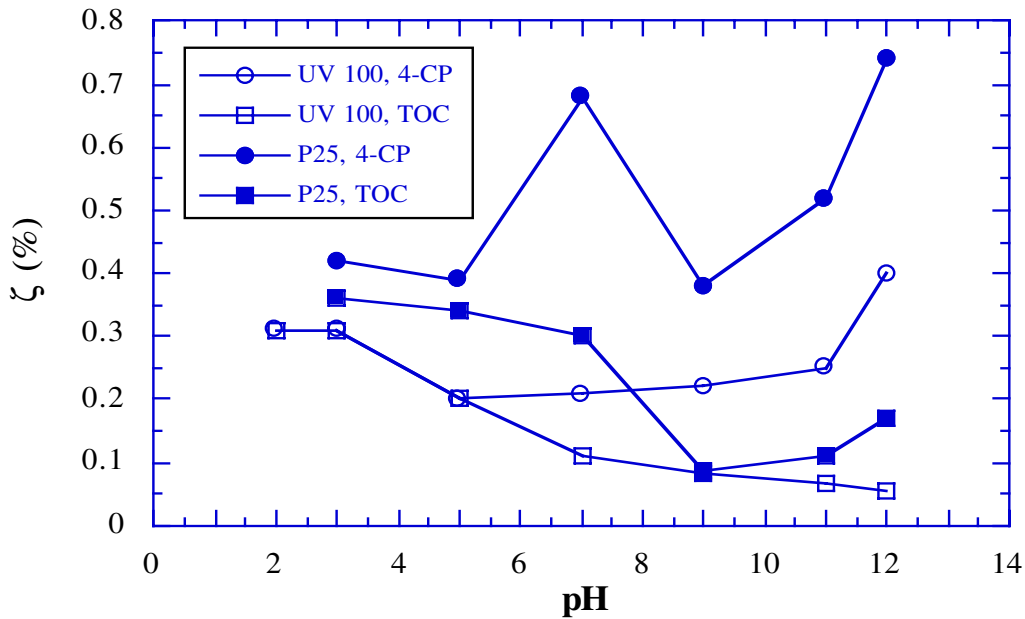


Abb.3.4-16: Abbau von 4-CP mit UV100 und P25, Variation des pH-Wertes: Photoneneffizienzen ($c(4\text{-CP})^{\circ}=1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, kontinuierlicher O_2 -Strom, $I \approx 1,0\text{mE/min}$, $\lambda > 320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=150\text{ml}$)

Diskrepanz zwischen 4-CP- und TOC-Abbau mit steigendem pH-Wert stark zu; bei pH9 bis 12 besteht ein Unterschied von einem Faktor 4,5, auch bei pH3 und 5 ist aber eine Abweichung von einem Faktor 1,2 gegeben. Damit ist die Diskrepanz bei P25 mit Ausnahme von pH12 stets größer als mit UV100 bei gleichem pH-Wert, d.h. mit P25 werden offenbar größere Mengen von Intermediaten gebildet als mit UV100.

Vor der in dieser Arbeit gewöhnlich verwendeten Darstellung der maximalen Intermediat-Konzentrationen soll an dieser Stelle zunächst der zeitliche Verlauf der Konzentrationen am Beispiel zweier Abbauversuche aufgezeigt werden. Derartige Auftragungen sind zwar exakter, müssen aber für jedes Experiment separat gemacht werden und sind daher zu Vergleichszwecken letztendlich zu aufwendig. In Abb.3.4-17 sind die zeitlichen Verläufe der Intermediatkonzentrationen beim 4-CP-Abbau mit UV100 bei pH9 dargestellt. Bei diesem Experiment wurde von allen 4-CP-Abbauversuchen mit UV100 die höchste Anzahl und Konzentration von Intermediaten gefunden. Es wurden neun Substanzen detektiert, von denen HBQ und BQ gefolgt von HHQ, HQ, CDHB und THB (vgl. Abb.3.1-6) in der höchsten Konzentration auftraten. Die vier ersteren erreichten ihr Konzentrationsmaximum nach mehr als 6h Bestrahlung, die beiden Biphenyle durchlaufen ihres hingegen um 120min, d.h. sie werden relativ rasch wieder abgebaut. 4-CC, Phenol und HPBQ wurden nur in geringer Menge ($<0,02\text{mM}$) detektiert. Das Insert in Abb.3.4-17 zeigt die Intermediatbildung mit UV100 bei pH3; bei diesen Versuchsbedingungen werden eine besonders geringe Anzahl und Konzentration von Intermediaten gebildet, es konnten lediglich HQ und BQ detektiert werden. Die BQ-Konzentration liegt für $t > 0$ um mehr als eine Größenordnung über der von HQ. Beide Konzentrationen steigen nahezu kontinuierlich mit zunehmender Bestrahlungszeit an, und erreichen den Maximalwert bei dem letzten Meßpunkt, d.h. das Maximum ist offenbar noch nicht erreicht. Demnach werden HQ und BQ offenbar schwieriger abgebaut als 4-CP. Die höchste Intermediat-Gesamtkonzentration (bei $t=300\text{min}$) beträgt dabei aber weniger als 5% der 4-CP-

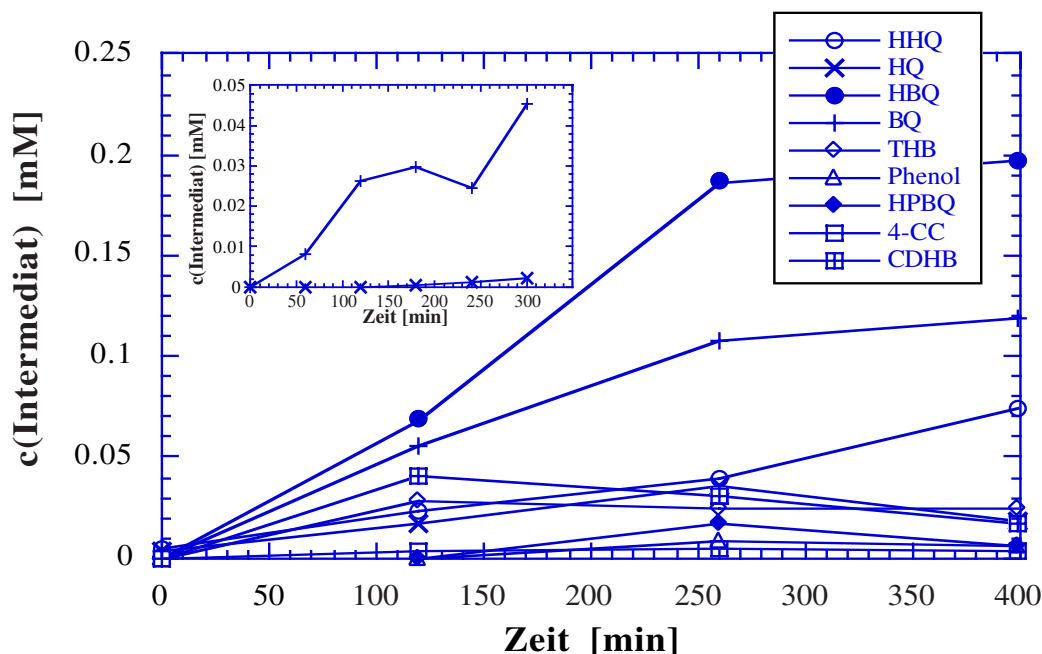


Abb.3.4-17: Abbau von 4-CP mit Hombikat UV100 bei pH9 bzw. (Insert) pH3: Zeitlicher Verlauf der Intermediat-Konzentrationen (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-16) (bei fehlender Referenzsubstanz Berechnung mit Kalibriergerade von HQ, für HBQ von BQ)

Anfangskonzentration, entsprechend 6% des 4-CP-Umsatzes (85%) zu diesem Zeitpunkt. Somit sind die Intermediatkonzentrationen vernachlässigbar und 4-CP- und TOC-Abbau unterscheiden sich bei diesem pH-Wert kaum (vgl. Abb.3.4-16).

In Abb.3.4-18 sind schließlich die maximalen Konzentrationen der Intermediate des 4-CP-Abbaus mit UV100 bzw. P25 als Photokatalysator dargestellt. Die maximale Gesamtkonzentration steigt in beiden Fällen mit zunehmendem pH-Wert um mehr als eine Zehnerpotenz an. Dabei ist die Gesamtkonzentration mit P25 stets höher als mit UV100 bei gleichem pH-Wert, zumeist um etwa einen Faktor 1,7. Die größten Werte treten jeweils bei pH9 und pH12 auf. Dabei ist zu beachten, daß die maximalen Konzentrationen der Intermediate nicht simultan auftreten müssen, so daß die tatsächlichen Gesamtkonzentrationen geringer sind. So beträgt z.B. die Summe der Intermediatkonzentrationen mit UV100 bei pH9 bei $t=120$, 260 und 400 min $0,40$, $0,42$ bzw. $0,44$ mM (vgl. Abb.3.4-17); die Umsätze lassen sich aus den 4-CP- und TOC-Messungen zu $0,33$, $0,66$ und $0,78$ (4-CP) bzw. $0,11$, $0,22$ und $0,31$ (TOC) bestimmen. Bei $t=120$ min überschreiten die Summe von TOC-Abbau und Intermediat-Konzentrationen die abgebaute 4-CP-Konzentration deutlich. Offenbar ist hier die Abschätzung der Intermediat-Konzentrationen mit der HPLC-Kalibrierung von HQ nur unzureichend gelungen. Bei $t=260$ und 400 min ergibt sich dagegen jeweils eine gute Korrelation. Dabei haben die Intermediate einen Anteil von 65 bzw. 58% am Abbau, d.h. bei pH9 wird der größte Teil des 4-CP zunächst in andere, isolierbare organische Substanzen umgesetzt, welche dann weiter abgebaut werden können.

Betrachtet man die Intermediate in Abb.3.4-18 im einzelnen, so läßt sich erkennen, daß mit UV100 bei pH3 und pH2 lediglich HQ und BQ detektiert wurden. Bei pH5 bis pH12 wurden hingegen 5 bis 9 Intermediate gefunden, wobei pH5 eine Zwischenstellung einnimmt; neben HQ und BQ wurden lediglich Spuren von THB, 4-CC und CDHB detektiert. Bei pH7 bis pH12 wurden stets HHQ, HQ, HBQ, BQ, THB und CDHB (bei pH11 kein HQ) gefunden, wobei der Konzentrationsanteil der vier ersteren zusammen zwischen 82 und 92% beträgt. Außerdem wurden noch Phenol (pH9 und 11, $c=0,009$ bzw.

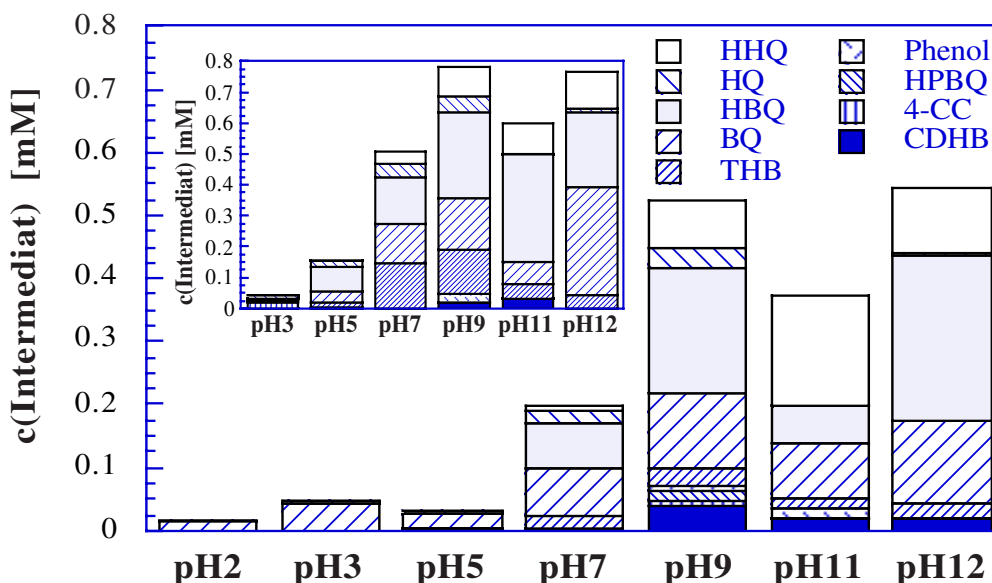


Abb.3.4-18: Abbau von 4-CP mit UV100 bzw. (Insert) P25, Variation des pH-Wertes: Maximale Intermediat-Konzentrationen (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-16) (bei fehlender Referenzsubstanz wurde die Kalibriergerade von HQ, für HBQ von BQ, verwendet)

0,016mM) sowie Spuren von 4-CC (pH7 und 9, $c < 0,05\text{mM}$) und HPBQ (pH9) detektiert. Mit P25 wurden bereits bei pH3 sieben Intermediate, abgesehen von 4-CC und HQ aber nur in geringer Menge gefunden (vgl. Abb.4.1-5). Es handelt sich dabei um HHQ, HQ, HBQ, BQ und THB, die auch bei den übrigen pH-Werten detektiert wurden (HQ nicht bei pH11), sowie Phenol und 4-CC, die nur noch bei pH5 und pH9 bzw. pH12 auftraten. Bei pH9 und pH11 wurde außerdem noch CDHB ($c = 0,018$ bzw. $0,032$) gefunden. THB wird mit P25 in deutlich höherer Konzentration gebildet (bis zu $0,15\text{mM}$) als mit UV100.

3.4.4 Lichtintensität und -wellenlänge ("normale" und platinerte Katalysatoren)

Die Lichtintensität unterscheidet sich insofern von allen anderen Versuchsparametern, als diese nicht nur die Abbaurate beeinflusst, sondern zusätzlich direkt in die Photonen-effizienz eingeht (s. Gl.1.2-31). Daher ergibt die Auftragung der Abbaurate als Funktion der Lichtintensität ein anderes Bild als jene der Photonen-effizienzen. Während die Rate mit zunehmendem Photonenfluß gewöhnlich steigt, nimmt die Effizienz dabei zumeist ab, da sich mit steigendem Photonenfluß der Anteil der Rekombination erhöht. Wie Abb.3.4-19 zeigt, weisen auch die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse mit allen drei Modellsubstanzen diesen Gang auf. Da die Lichtintensität jeweils über mehrere Größenordnungen variiert wurde, ist diese sowie die Abbaurate in logarithmischer Form aufgetragen um eine anschauliche Darstellung zu ermöglichen. Man erkennt, daß die Effizienz und Rate des DCA-Abbaus bei jeder Lichtintensität deutlich höher ist, als die von Chloroform; bei der geringsten Intensität wurden Photonen-effizienzen von 17 bzw. 60% erzielt. Am deutlich langsamsten und wenigsten effizient ist aber der 4-CP-Abbau mit $\zeta \leq 4,1\%$. Das Verhältnis der Photonen-effizienzen der drei Substanzen beträgt bei $I = 0,16$ und $0,006\text{mE}/\text{min}$ $28,6/5,1/1$ bzw. $10,7/2,4/1$, d.h. die Unterschiede bezüglich ζ sinken mit abnehmender Intensität. Wie Abb.3.4-19 weiter zeigt, läßt sich die Photonen-effizienz insbesondere für DCA gut in der Form

$$\zeta = a + b \cdot \log(I) \quad (3.4-1)$$

DCA:	$\log(\Delta c/\Delta t) = 1.73 + 0.79 \cdot \log(I)$	$R=0.9810$;	$\zeta = 12.84 - 14.03 \cdot \log(I)$	$R=0.9954$
Chloroform:	$\log(\Delta c/\Delta t) = 1.59 + 0.84 \cdot \log(I)$	$R=0.9939$;	$\zeta = 1.34 - 4.02 \cdot \log(I)$	$R=0.9443$
4-CP:	$\log(\Delta c/\Delta t) = 0.531 + 0.534 \cdot \log(I)$	$R=0.9883$;	$\zeta^a = 0.332 - 0.638 \cdot \log(I)$	$R=0.9982$

(a: ohne $I=0.006 \text{ mE/min}$)

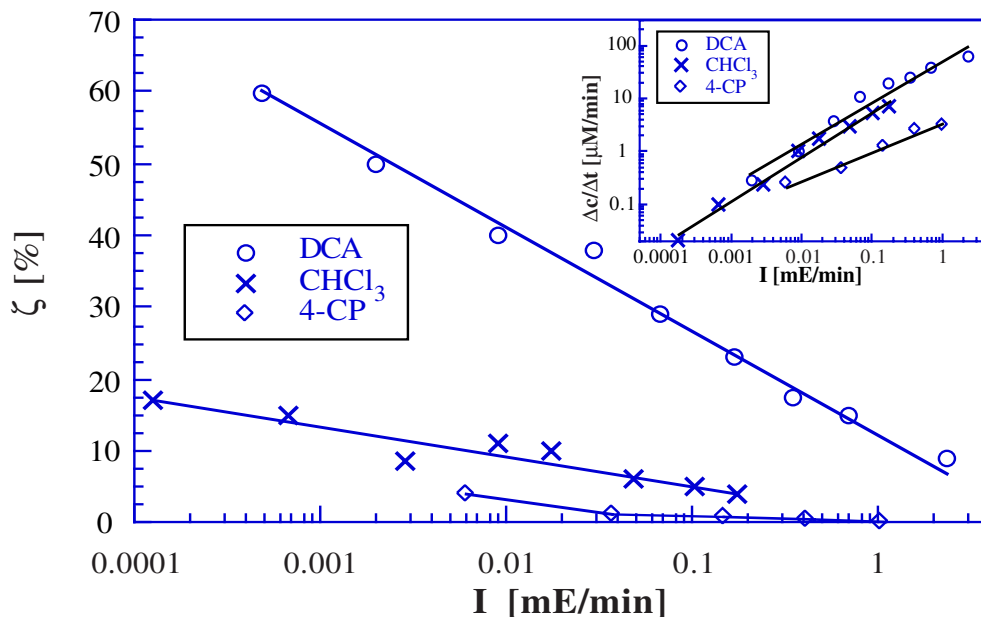


Abb.3.4-19: Abbau von DCA, Chloroform und 4-CP mit Hombikat UV100: Photoneneffizienzen als Funktion der Lichtintensität, halblogarithmische Auftragung ($c(\text{TiO}_2)=5 \text{ g/l}$, $c(\text{Substrat}) \approx 1 \text{ mM}$, $\lambda > 320 \text{ nm}$, 10 mM KNO_3 , $T=293 \text{ K}$, $V_R=150$, bzw. (DCA) 50 ml ; DCA, 4-CP: $\text{pH}3$, kont. O_2 ; CHCl_3 : $\text{pH}11$, anfänglich O_2 -gesättigt)

als Funktion der Intensität beschreiben. Wie die Gleichungen oberhalb der Graphik verdeutlichen, nimmt die Steigung der Regressionsgeraden in der Reihenfolge DCA, Chloroform, 4-CP ab, was bestätigt, daß sich die Effizienzen mit zunehmender Lichtintensität immer stärker unterscheiden. Bei Chloroform ist der Regressionskoeffizient aber nicht sonderlich gut und bei 4-CP wird der Meßpunkt mit der geringsten Intensität so nicht erfaßt. Ein derartiger Zusammenhang wurde zudem in der Literatur bislang weder beschrieben, noch existiert hierfür ein Modell. Wie das Insert in Abb.3.4-19 zeigt, lassen sich die Abbauraten aller drei Substanzen ebenfalls gut durch eine Potenzfunktion

$$\Delta c/\Delta t = a + b \cdot I^n \quad (3.4-2)$$

beschreiben. Der Potenzansatz ist auch zur Beschreibung der Kinetik chemischer Reaktionen gebräuchlich und stellt wohl auch hier den geeigneteren Ansatz dar (vgl. Kapitel 4.2.3). Mit der Randbedingung $a=0$ läßt sich Gl.3.4-2 linearisieren:

$$\log(\Delta c/\Delta t) = \log b + n \cdot \log(I) \quad (3.4-3)$$

Somit lassen sich aus der doppelt logarithmischen Auftragung von $\Delta c/\Delta t$ gegen I die Konstanten b und n bestimmen. Wichtig ist vor allem der Exponent n , welcher für DCA und Chloroform zu etwa $0,8$ und für 4-CP zu ca. $0,5$ ermittelt wurde, d.h. im letzten Fall liegt annähernd eine Quadratwurzelfunktion vor. Auf die Darstellung der beim 4-CP-Abbau gefundenen Intermediate und deren Konzentrationen wird in diesem Kapitel verzichtet, da die Lichtintensität lediglich die Bildungsrate der Intermediate beeinflusst.

In Abb.3.4-20 sind die Photoneneffizienzen des Chloroform-Abbaus mit einer Anfangs-

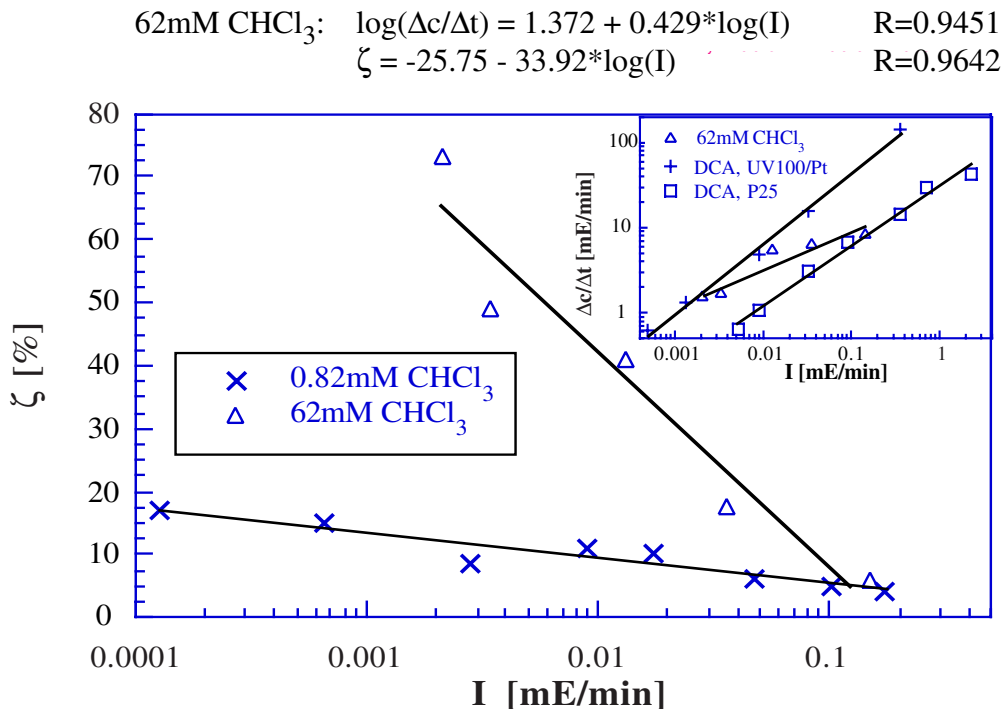


Abb.3.4-20: Abbau von Chloroform mit UV100: Photoneneffizienzen als Funktion der Lichtintensität (halblogarithmische Auftragung), Einfluß der CHCl₃-Anfangskonzentration ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, pH11, anf. O₂-gesättigt, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO₃, T=293K, V_R=150ml)

konzentration von 1 bzw. 62mM dargestellt. Die zweite Versuchsreihe mit CHCl₃ wurde durchgeführt um zu ermitteln, warum Bahnemann et al. [Bah91a] für den Chloroform-Abbau bei niedriger Lichtintensität deutlich höhere Photoneneffizienzen von etwa 80% erzielten. Obwohl sich deren Versuchsbedingungen auch bezüglich des Katalysators und weiterer Parameter unterscheiden (0,5g/l, P25, pH7,2, 1mM Phosphat, kontinuierlich O₂-gesättigt) wurde vermutet, daß die höhere Effizienz auf die größere Substratkonzentration zurückzuführen ist. In der Tat wurde mit abnehmender Lichtintensität ein deutlich steilerer Anstieg der Photoneneffizienz als mit 1mM CHCl₃ ermittelt. Somit ergab sich bei geringer Intensität ein Unterschied von einem Faktor 4, als höchster Wert wurde $\zeta=73\%$ erzielt. Bei hoher Intensität hat die Chloroform-Konzentration indes nur einen geringen Einfluß auf die Effizienz. Wie das Insert in Abb.3.4-20 zeigt, ergibt auch die doppelt logarithmische Auftragung der Abbauraten gegen die Intensität mit 62mM CHCl₃ annähernd eine Gerade, der Exponent n ist hier etwas kleiner als 0,5.

Mit DCA als Modellsubstanz wurden ebenfalls weitere Experimente zum Einfluß der Lichtintensität durchgeführt und zwar je eine Versuchsreihe mit P25 und platinierterm UV100 als Photokatalysator. Dabei sollte der Einfluß des Katalysatormaterials und der DCA-Anfangskonzentration im Vergleich zu der Versuchsreihe mit UV100 sowie den Ergebnissen von Bahnemann et al. [Bah94b] untersucht werden. Im Fall des platinierterm UV100 sollte festgestellt werden, ob sich die bereits bei hoher Lichtintensität erzielten großen Photoneneffizienzen durch eine Verringerung der Intensität noch weiter, womöglich bis auf 100% steigern lassen. Wie die ebenfalls in das Insert von Abb.3.4-20 eingetragenen Raten zeigen, ist wiederum eine Beschreibung durch einen Potenzansatz möglich, für den Exponent gilt $n=0,71$ bzw. 0,81. Die Effizienz des DCA-Abbaus mit P25 läßt sich andererseits erneut mit Gl.3.4-1 gut beschreiben, wie man Abb.3.4-21 entnehmen kann.

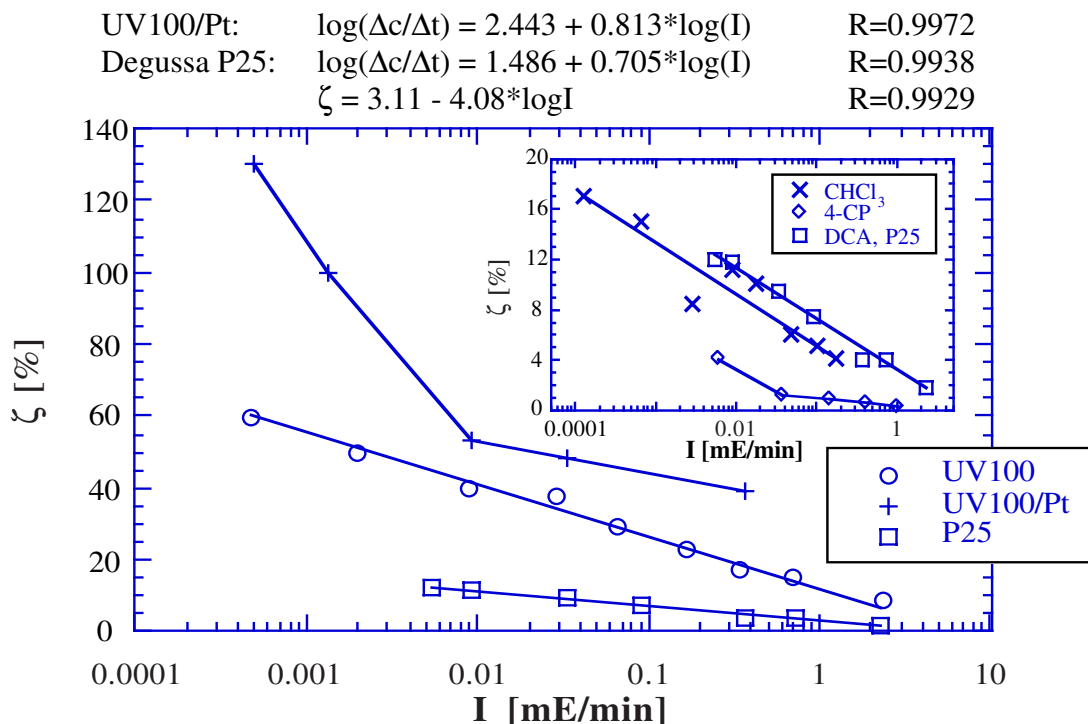


Abb.3.4-21: Abbau von DCA mit verschiedenen Katalysatoren als Funktion der Lichtintensität, Einfluß einer Platinierung des Katalysators (0,5%Pt, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $c(\text{DCA})^\circ=1\text{mM}$, pH3, $\lambda>320\text{nm}$, kontinuierlich O_2 , 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$ $V_R=50\text{ml}$)

Während die Effizienz mit P25 bei jeder, insbesondere aber bei großer Lichtintensität geringer ist als jene von UV100 (Faktor 3,6 bis 5), liegen die Werte des platinieren UV100 stets oberhalb der des gewöhnlichen UV100. Für $I>9,1\mu\text{E}/\text{min}$ ist die Steigung von UV100/Pt ebenfalls geringer als jene von UV100; bei geringerer Intensität steigt die Kurve aber stark an und bei den beiden geringsten Lichtintensitäten werden sehr hohe Photoneneffizienzen von ca. 100 bzw. 130% erreicht. Somit gelingt durch die Platinierung eine Verdoppelung der Effizienz des DCA-Abbaus. Im Insert von Abb.3.4-21 sind noch einmal die drei Kurven mit den geringsten Photoneneffizienzen vergrößert dargestellt. Bei 4-CP sind die Photoneneffizienzen am niedrigsten, auffallend ist dabei der starke Anstieg bei der geringsten Lichtintensität. Interessant ist auch, daß die Kurve von Chloroform nahezu parallel und nur wenig unterhalb der von DCA/P25 verläuft.

In Abb.3.4-22 sind die Photoneneffizienzen des DCA-Abbaus mit den drei besonders aktiven Materialien UV100, P25 und Anatas S18 erneut als Funktion der Lichtintensität dargestellt. In diesem Fall war aber das Ziel der Untersuchung der Einfluß der Lichtwellenlänge sowie ein Vergleich zwischen poly- und monochromatischer Bestrahlung für die drei Materialien. Außerdem sollten mit der monochromatischen Bestrahlung genauere Photoneneffizienzen bestimmt werden. Aufgrund der Lichtstreuung am TiO_2 lassen sich aber auch derart keine exakten Quantenausbeuten bestimmen (vgl. Kapitel 1.2.4).

Wie Abb.3.4-22 zeigt, verringerte sich die Lichtintensität durch den 365FS10-50-Bandpaß-Filter gegenüber polychromatischer Bestrahlung mit der HBO500W-Lampe von 2,3 auf $0,31\text{mE}/\text{min}$. Entsprechend der polychromatischen Belichtung ist der DCA-Abbau auch bei $\lambda=365\text{nm}$ mit UV100 deutlich schneller als mit P25, mit Anatas S18 ist der Abbau derart ebenfalls langsamer als mit UV100. Das Verhältnis der Effizienzen von UV100, S18 und P25 beträgt 7,0/4,5/1. Im Vergleich zur polychromatischen

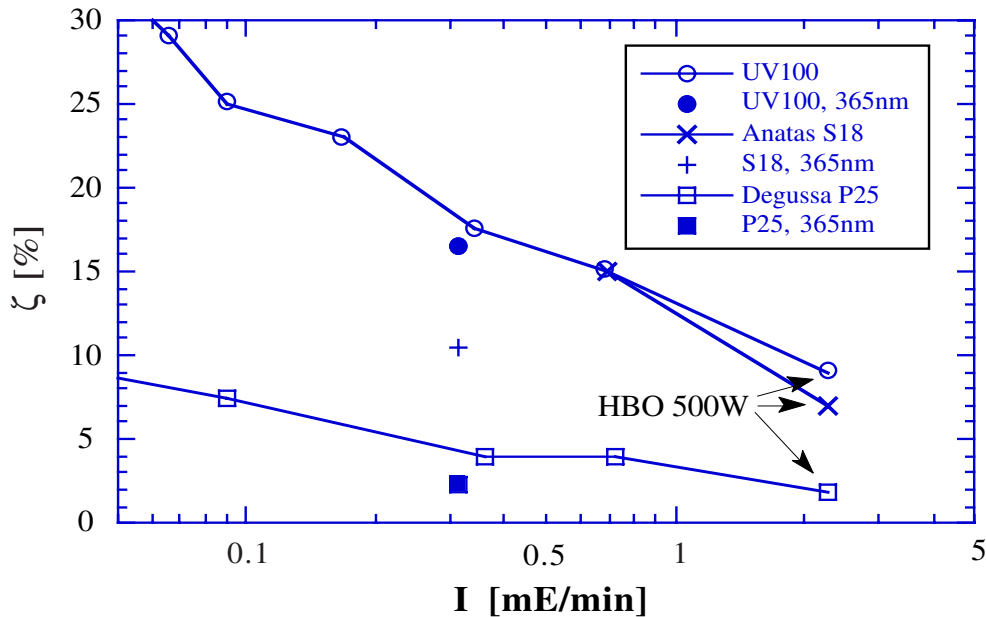


Abb.3.4-22: Abbau von DCA mit Hombikat UV100 mit poly- und monochromatischem Licht, Einfluß der Lichtwellenlänge: Photoneneffizienzen (Versuchsbed. s. Abb.3.4-21)

Belichtung mit der HBO500W-Lampe erhöht sich die Photoneneffizienz mit $\lambda=365\text{nm}$ für alle drei Materialien, was auf die Lichtintensitätsabhängigkeit der Effizienz zurückzuführen ist. Bei gleicher Intensität wird dagegen nur mit UV100 die Photoneneffizienz der polychromatischen Bestrahlung erreicht. Bei P25 und offenbar auch bei S18 ist die Effizienz mit monochromatischer Belichtung dagegen nur etwa halb so groß wie mit polychromatischer Bestrahlung.

3.4.5 Art und Konzentration von Oxidations- und Reduktionsmitteln

Beim Abbau organischer Schadstoffe handelt es sich gewöhnlich um Oxidationsprozesse, eine Ausnahme bildet z.B. Tetrachlorkohlenstoff. Daher ist das Vorhandensein eines geeigneten Oxidationsmittels in hinreichend hoher Konzentration ein entscheidender Faktor für das Gelingen des Abbaus. Die Photokatalyse bietet gegenüber anderen chemischen Naßoxidationsverfahren den Vorteil, daß Sauerstoff als alleiniges Oxidationsmittel, sogar in Form von Luft, ausreichend ist. Daher wurde zunächst der Einfluß der O_2 -Konzentration auf den Abbau von DCA und 4-CP untersucht. Das Einstellen verschiedener, exakter Sauerstoffkonzentrationen ist experimentell schwierig, so daß jeweils maximal vier Meßpunkte aufgenommen wurden, was aber aussagekräftig genug erscheint: mit kontinuierlichem O_2 -Strom, anfänglich O_2 -gesättigter Lösung, anfänglich luftgesättigter Lösung und kontinuierlichem N_2 -Strom. Abb.3.4-23 zeigt den zeitlichen Verlauf des DCA-Abbaus bei diesen Versuchsbedingungen mit unbehandeltem UV100 sowie zwei weitere Experimente mit platinisiertem UV100. Der schnellste Abbau erfolgt mit platinisiertem UV100 im kontinuierlichen Sauerstoffstrom gefolgt von gewöhnlichem UV100 unter gleichen Bedingungen oder anfänglich sauerstoffgesättigt. Diese beiden Kurven unterscheiden sich im letzten Teilbereich der Kurve deutlich, dies ist aber durch den unterschiedlichen Gleichgewichtswert bedingt; die Zeit zu dessen Erreichen ist indes etwa gleich, was letztendlich entscheidend ist. Mit anfänglich luftgesättigter Lösung verläuft

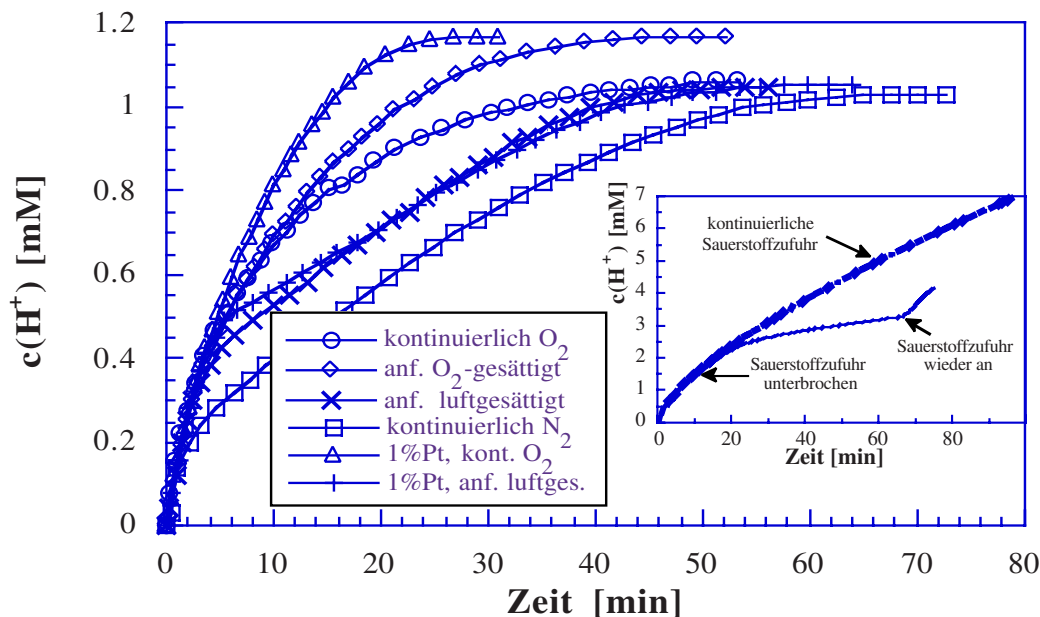


Abb.3.4-23: Abbau von DCA mit UV100 bzw. platinierterem UV100 (1%Pt), Einfluß der Sauerstoff-Konzentration bei $c(\text{DCA})^0 = 1\text{mM}$ bzw. (Insert) 24mM : Protonenfreisetzung ($c(\text{TiO}_2) = 5\text{g/l}$, $\text{pH}3$, $I = 0,36\text{--}0,76\text{mE/min}$, $\lambda > 320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T = 293\text{K}$, $V_R = 50\text{ml}$)

der Abbau deutlich langsamer, allerdings nur bezogen auf den gesamten Abbau; zu Beginn erfolgt hingegen eine ebenso schnelle Umsetzung wie mit reinem Sauerstoff. Mit gewöhnlichem UV100 knickt die Kurve bei $0,3\text{mM}$, d.h. genau der Konzentration einer luftgesättigten Lösung [Lan82], ab, während dies mit platinierterem UV100 erst bei $0,42\text{mM}$ erfolgt; bei weitergehendem Abbau verlaufen die Kurven aber fast deckungsgleich und linear bis zu etwa $0,95\text{mM}$. Am langsamsten ist der Abbau unter Stickstoffatmosphäre; auch hier entspricht die Abbaurate zu Beginn der im O_2 -Strom, allerdings nur bis zu einer H^+ -Konzentration von $0,14\text{mM}$. Bei höherer Konzentration verläuft die Abbaukurve relativ linear und annähernd parallel zu der der anfänglich luftgesättigten Lösung. Nach gut 1h ist auch hier keine Protonenfreisetzung mehr zu beobachten und es ist offenbar ein quantitativer Abbau der DCA erfolgt. Dies verwundert, da in Abwesenheit jeglicher Oxidationsmittel eigentlich ein Stagnieren des Abbaus zu erwarten ist.

Wie das Insert von Abb.3.4-23 zeigt, ist bei einer DCA-Anfangskonzentration von 24mM anders als mit 1mM eine anfängliche Sättigung der Lösung mit Sauerstoff nicht mehr ausreichend um die gesamte Schadstoffmenge rasch abzubauen. Unterbricht man die Sauerstoffzufuhr, so flacht die Abbaukurve nach kurzer Zeit, sobald die $1,2\text{mM O}_2$, welche eine O_2 -gesättigte Lösung enthält [Lan82], weitestgehend verbraucht sind, entsprechend einer Luft- oder N_2 -gesättigten Lösung stark ab. Durch eine erneute Sauerstoffzufuhr läßt sich aber die alte Reaktionsgeschwindigkeit in kurzer Zeit wiederherstellen.

Für die Experimente mit luftgesättigter Lösung und Stickstoffbegasung läßt sich somit keine einheitliche Abbaurate für den gesamten Kurvenverlauf ermitteln. Die Berechnung der Effizienz ist aber nur bei definierten Bedingungen, d.h. nur aus der Anfangsabbaurate physikalisch sinnvoll. Diese ist indes bis zu einem Abbau von $0,14\text{mM DCA}$ und bis zu der durch N_2 -Begasung erreichbaren Verringerung der O_2 -Konzentration unabhängig von dieser. Daher wurde hier auf einen Vergleich der Photoneneffizienzen verzichtet.

In Abb.3.4-24 ist der zeitliche Verlauf des 4-CP-Abbaus im kontinuierlichen O_2 - oder N_2 -

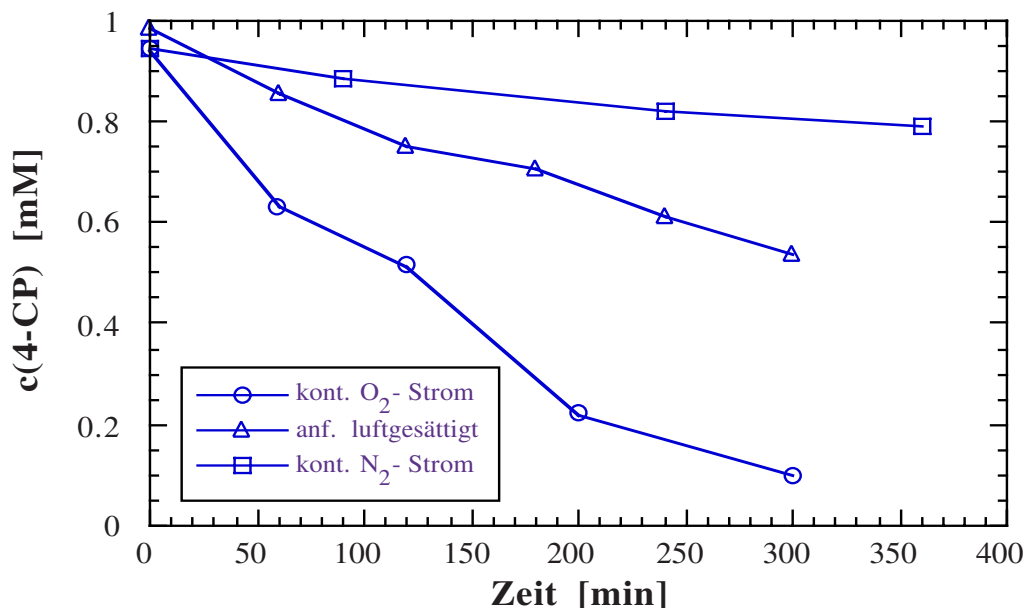


Abb.3.4-24: Abbau von 4-CP, Einfluß der Sauerstoff-Konzentration: 4-CP-Abbau ($c(4\text{-CP})^0=1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}3$, kont. O_2 , $I\approx 1\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=150\text{ml}$)

	$\zeta(\text{Cl}^-)$ [%]	$\zeta(4\text{-CP})$ [%]	$\zeta(\text{TOC})$ [%]	U(4-CP) 360min	U(TOC) 360min	HQ [μM]	BQ [μM]	Phenol [μM]
kont. O_2 -Strom	0,29	0,31	0,31	89,8	83,6	5,0	54,2	-
anf. luftgesättigt	0,12	0,15	n.b.	45,5	n.b.	12,0	2,9	3,3
kont. N_2 -Strom	0,042	0,042	0,036	16,1	12,5	24,7	8,7	8,1

Tab.3.4-2: Abbau von 4-CP, Einfluß der Sauerstoff-Konzentration: Photoneneffizienzen und maximale Intermediat-Konzentrationen (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-24)

Strom bzw. in anfänglich luftgesättigter Lösung dargestellt. Anders als bei DCA ist die Abbaurate mit N_2 von Beginn an deutlich geringer als mit Luft und diese wiederum kleiner als mit O_2 . Der Kurvenverlauf ist jeweils relativ linear. Tab.3.4-2 zeigt die Photoneneffizienzen der drei Experimente bestimmt aus Chlorid-, 4-CP- und TOC-Messungen, die Umsätze nach 360min Belichtung sowie die maximalen Intermediat-Konzentrationen. Während die drei Werte bei Begasung mit reinem Sauerstoff recht gut übereinstimmen, wurde mit Stickstoff für den TOC-Abbau ein etwas geringerer Wert ermittelt, d.h. hier ist der Anteil der Intermediat-Bildung am Abbau größer. Vergleicht man die Effizienzen der drei Experimente, so findet man eine Abnahme in der Reihenfolge O_2 , Luft, N_2 im mittleren Verhältnis von 7,6/3,3/1. Bezüglich der Intermediate zeigt Tab.3.4-2, daß mit Sauerstoff nur HQ und BQ detektiert wurden, wobei BQ mit einem Anteil von 93% das Hauptintermediat darstellt. Bei einer Verringerung der Sauerstoffkonzentration, d.h. stärker reduktiven Bedingungen, bildet sich hingegen bevorzugt HQ und außerdem Phenol (vgl. Abb.4.1-10 und -11) in recht hoher Konzentration. Die Summe der maximalen Intermediat-Konzentrationen sinkt in der Reihenfolge O_2 , N_2 , Luft, ist hier aber nicht angegeben, da aufgrund der stark unterschiedlichen Umsätze eine Vergleichbarkeit nicht gegeben ist. Während mit O_2 beim Abbruch der Bestrahlung, nach 360min, ein Abbau von fast 90% erzielt ist, gelingt in der gleichen Zeit mit Luft noch nicht einmal eine Umsetzung von

50%, mit N_2 ist nach 360min sogar noch über 80% der Ausgangskonzentration vorhanden. Zu diesem Zeitpunkt ist im Falle von O_2 das Maximum der HQ- und BQ-Konzentration bereits durchlaufen, während mit N_2 oder anfänglich luftgesättigter Lösung noch kein Ende des Anstiegs der Intermediat-Konzentrationen erkennbar ist.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Effizienz photokatalytischer Abbaureaktionen zu erhöhen, kann es u.U. sinnvoll sein, andere Oxidationsmittel zusätzlich oder anstelle von Sauerstoff einzusetzen. Mit DCA wurden bereits mit gewöhnlichem UV100 hohe Photoneneffizienzen erzielt und mit der Platinierung eine elegante Methode zur weiteren Erhöhung der Effizienz gefunden. Daher wurde für DCA lediglich der Einfluß des nach Sauerstoff am häufigsten eingesetzten und nächstpreisgünstigen Oxidationsmittels, Wasserstoffperoxid, untersucht. Abb.3.4-25 zeigt den zeitlichen Verlauf des DCA-Abbaus mit drei verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen und einem Vergleichsexperiment in Form der Protonenfreisetzung. Man erkennt, daß Wasserstoffperoxid einen inhibierenden Effekt auf den DCA-Abbau hat, welcher mit steigender H_2O_2 -Konzentration zunimmt. Auffällig ist die Induktionsperiode mit 10mM H_2O_2 , welche mit kontinuierlich oder anfänglich O_2 -gesättigter Lösung gleichermaßen gefunden wurde. Nach einer sehr geringen Anfangsabbaurate wird die Reaktion zunächst mit zunehmender Reaktionszeit immer schneller, nach einer guten Stunde wird aber ein Geschwindigkeitsmaximum erreicht. Wie bei den anderen Experimenten nimmt die Abbaurate schließlich aufgrund der sinkenden DCA-Konzentration wieder ab und konvergiert gegen den Grenzwert von knapp 1mM. Für die Photoneneffizienzen errechnen sich für 0,1 und 1mM H_2O_2 Werte von 13 bzw. 10% gegenüber 15% ohne Zugabe. Mit 10mM H_2O_2 ergibt sich selbst aus der maximalen Steigung des mittleren Kurventeils lediglich eine Effizienz von $\zeta=2,2\%$.

Im Vergleich zu DCA ist der Abbau von 4-CP langsam und eine Platinierung des Katalysators oder die Zugabe von Cu^{2+} -Ionen bewirkt keine Erhöhung der Effizienz. Daher wurde für diese Modellsubstanz der Einfluß verschiedener Oxidations- und Reduktions-

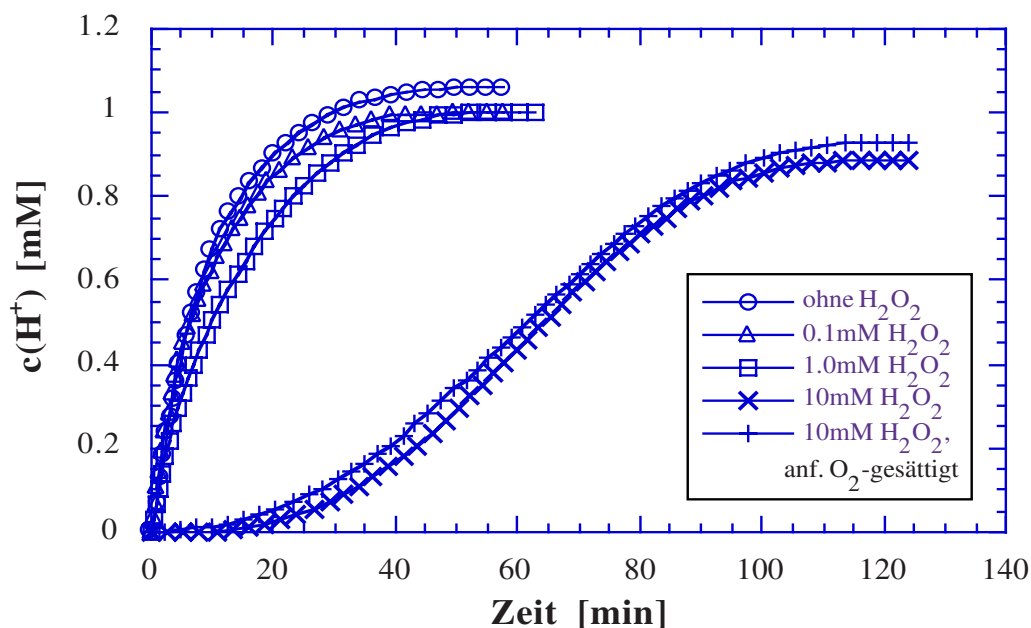


Abb.3.4-25: Abbau von DCA mit UV100, Einfluß von Wasserstoffperoxid und dessen Konzentration: Protonenfreisetzung ($c(TiO_2)=5g/l$, $c(DCA)^0=1mM$, $pH3$, kontinuierlicher O_2 -Strom, $I=0,65mE/min$, $\lambda>320nm$, $10mM KNO_3$, $T=293K$, $V_R=50ml$)

mittel untersucht, mit dem Ziel eine Möglichkeit zu finden, die Geschwindigkeit des photokatalytischen 4-CP-Abbaus zu erhöhen und den Grund für die geringe Effizienz zu verstehen. Da es sich bei Cu^{2+} ebenfalls um ein Oxidationsmittel handelt, wurde zunächst der Einfluß von Reduktionsmitteln untersucht. Dieses erschien insofern erfolgversprechend, als es sich bei 4-CP bereits um ein relativ komplexes Molekül handelt, bei dessen Abbau zusätzlich zu der Reduktion des Oxidationsmittels andere reduktive Teilschritte stattfinden können. Sofern einer von diesen geschwindigkeitsbestimmend ist, könnten stärker reduktive Versuchsbedingungen, d.h. die Verringerung der Sauerstoffkonzentration und die Zugabe von Reduktionsmitteln günstig sein, obwohl es sich beim 4-CP-Abbau insgesamt um einen Oxidationsprozeß handelt. Daher wurden sechs Experimente mit kontinuierlichem O_2 - bzw. N_2 -Strom durchgeführt, bei denen 0,1M t-Butanol (=2-Methyl-2-propanol), 2-Propanol bzw. kein Reduktionsmittel zugegeben wurde. Abb.3.4-26 zeigt den zeitlichen Verlauf des Abbaus in Form der Chloridfreisetzung. Während bei den drei Experimenten mit kontinuierlicher O_2 -Zufuhr der Abbau mit etwa gleicher Rate erfolgt, ist die Reaktion mit N_2 , insbesondere mit Alkohol-Zusatz signifikant langsamer. In Tab.3.4-3 sind die Photoneneffizienzen berechnet aus den Chlorid-, 4-CP- und TOC-Messungen angegeben; TOC-Messungen zur Bestimmung des Abbaus von 4-CP und seinen Intermediaten waren aufgrund der hohen Alkohol-Konzentrationen nur für die beiden Experimente ohne Alkohol-Zugabe möglich. Entsprechend Abb.3.4-26 weichen die Effizienzen der Chloridfreisetzung der drei Experimente mit O_2 nur wenig ($\pm 15\%$) voneinander ab, wobei der höchste Wert mit 2-Methyl-2-propanol erzielt wurde. Bei den 4-CP-Werten ist hingegen die Effizienz ohne Alkohol-Zugabe um fast 30% höher. Dieser Wert wird in Kenntnis der geringen Intermediatkonzentration durch die TOC-Messung bestätigt. Somit sinkt die Photoneneffizienz in der Reihenfolge ohne Alkohol > 0,1M 2-Methyl-2-propanol > 0,1M 2-Propanol, allerdings nicht sonderlich stark. Mit N_2

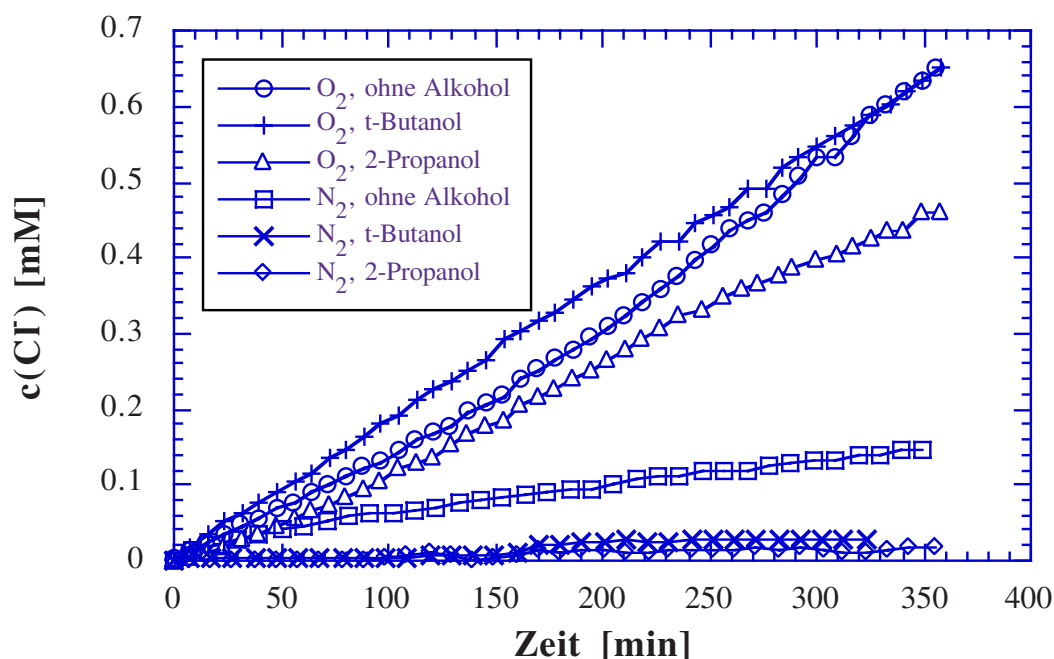


Abb.3.4-26: Abbau von 4-CP mit UV100, Einfluß der Zugabe von Alkohol ($c=0,1\text{M}$) als Elektronendonator bei kontinuierlichem O_2 - bzw. N_2 -Strom: Chloridfreisetzung ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $c(4\text{-CP})^\circ=1\text{mM}$, $\text{pH}3$, $I\approx 0,4\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=150\text{ml}$)

	$\zeta(\text{Cl}^-)$ [%]	$\zeta(4\text{-CP})$ [%]	$\zeta(\text{TOC})$ [%]	HQ [μM]	BQ [μM]	Phenol [μM]	Σ (Int.) [μM]
O₂, ohne Alkohol	0,42	0,57	0,59	3,3	41,7	-	45,0
O₂, t-Butanol	0,45	0,45	-	8,7	40,3	-	49,0
O₂, 2-Propanol	0,35	0,43	-	9,4	-	-	9,4
N₂, ohne Alkohol	0,042	0,042	0,036	24,7	8,7	8,1	41,5
N₂, t-Butanol	0,020	<0,02	-	17,9	-	-	17,9
N₂, 2-Propanol	0,012	<0,02	-	29,0	-	-	29,0

Tab.3.4-3: Abbau von 4-CP mit UV100, Einfluß der Zugabe von Alkohol: Photoneneffizienzen und maximale Intermediat-Konzentrationen (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-26)

anstelle von O₂ ist die Photoneneffizienz um eine Zehnerpotenz geringer, nimmt aber in der gleichen Reihenfolge ab. Bezogen auf die Chlorid-Messungen sinkt ζ durch die Zugabe von 2-Methyl-2-propanol- oder 2-Propanol um einen Faktor 2,1 bzw. 3,5. Aus den 4-CP-Messungen der Experimente mit N₂ und Alkohol wurden keine Photoneneffizienzen ermittelt. Die Konzentrationsänderung war jeweils geringer als 0,05mM und somit kaum größer als die Meßgenauigkeiten mit dem HPLC-Gerät. In Tab.3.4-3 sind auch die maximalen Intermediat-Konzentrationen eingetragen; aufgrund der z.T. stark unterschiedlichen Umsätze ist ein quantitativer Vergleich aber nur jeweils zwischen den drei Experimenten mit O₂ bzw. N₂ möglich. Während im Stickstoffstrom bei Alkohol-Zugabe BQ und Phenol nicht mehr detektiert wurden, bewirkten die Alkohole im Sauerstoffstrom eine Erhöhung der HQ-Konzentration. Die Konzentration von BQ verringert sich bei Zugabe von 2-Methyl-2-propanol mit O₂ nur geringfügig, mit 2-Propanol wurde wiederum kein BQ detektiert. Es läßt feststellen, daß die Zugabe von Reduktionsmitteln offenbar keine geeignete Methode ist, um die Effizienz des 4-CP-Abbaus zu erhöhen.

Um den Einfluß von Oxidationsmitteln auf den 4-CP-Abbau zu untersuchen, wurden fünf Abbauversuche mit Silbernitrat, Wasserstoffperoxid, Peroxodisulfat, Bromat sowie ein Vergleichsexperiment ohne Zugabe durchgeführt. In allen Fällen wurde die Lösung kontinuierlich mit Sauerstoff begast. Da die Untersuchung des Einflusses von Silbernitrat in diesem Zusammenhang erfolgte, wurde dies hier als Oxidationsmittel eingestuft, obwohl entsprechend DCA auch eine Zuordnung zu metallisierten Katalysatoren oder Kationenzugabe (Kapitel 3.3.5 bzw. 3.4.6) möglich gewesen wäre. Abb.3.4-27 zeigt den zeitlichen Verlauf des TOC-Abbaus der Experimente. Mit Bromat und Silbernitrat ergab sich im Gegensatz zu den übrigen Experimenten eine deutliche Abweichung zwischen TOC- und 4-CP-Abbau, so daß die Kurve des 4-CP-Abbaus für diese beiden Versuche ebenfalls eingezeichnet wurde. Bei Bromat ist der unterschiedliche Kurvenverlauf durch einen langsameren TOC-Abbau bedingt, dies deutet auf die Bildung hoher Intermediat-Konzentrationen hin. Im Falle von Silbernitrat besteht hingegen bereits bei der Nullprobe eine deutliche Differenz; das Phänomen, daß die aus den HPLC-Messungen bestimmten 4-CP-Konzentrationen unerwartet niedrig sind, wurde bereits bei der Zugabe von Kupfernitrat beobachtet (s. Kapitel 3.3.5). Die TOC-Abbaukurven der Experimente mit AgNO₃ und H₂O₂ besitzen einen etwas höheren Ausgangswert aber nahezu die gleiche Steigung wie jene der Abbauversuche mit Persulfat oder ohne Zugabe. Letzteres gilt aber

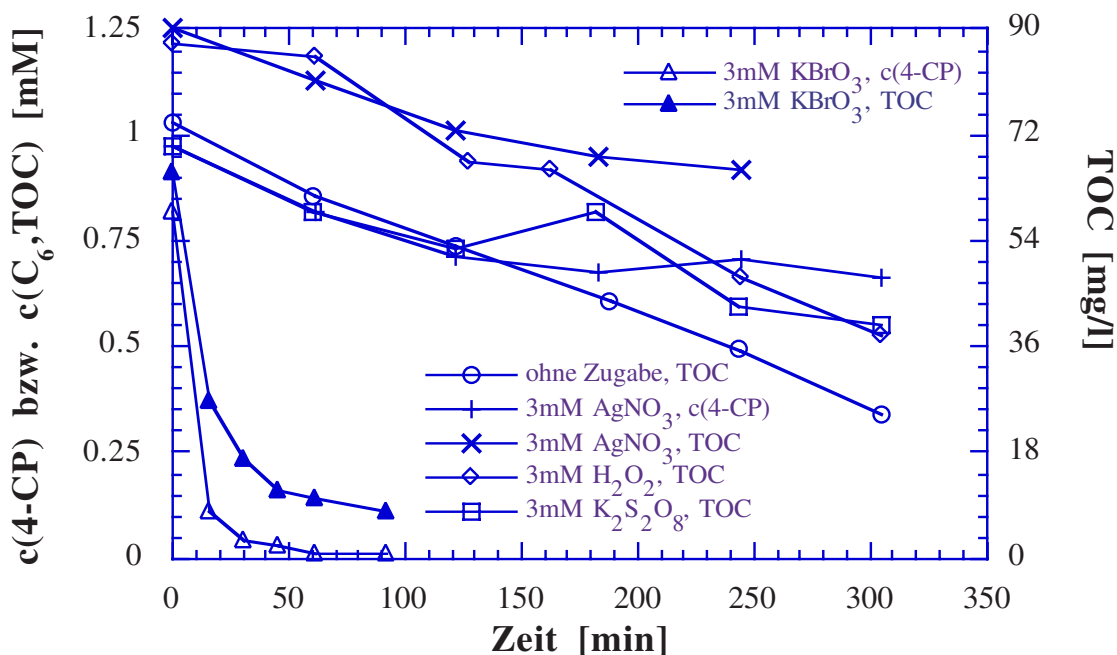


Abb.3.4-27: Abbau von 4-CP mit Hombikat UV100, Einfluß zusätzlicher Oxidationsmittel: 4-CP und TOC-Abbau ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}3$, kontinuierlicher O_2 -Strom, $I\approx 0,36\text{mE/min}$, $\lambda > 320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=150\text{ml}$)

nur für $t < 120\text{min}$; bei einer längeren Bestrahlungsdauer bleibt die Steigung der Experimente ohne Zugabe sowie mit H_2O_2 bis 300min etwa gleich, während in Anwesenheit von Silbernitrat oder Persulfat eine deutliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten ist. Im Fall von AgNO_3 wurde im Verlaufe der Bestrahlung die Abscheidung von elementarem Silber in Form eines schwarzen Belages auf der Innenwandung des Reaktors, insbesondere auf dem Bestrahlungsfenster, beobachtet. Somit ist die Abnahme der Abbaurate in diesem Fall durch eine Verringerung der effektiven Lichtintensität im Reaktor bedingt, während bei Peroxodisulfat offenbar eine echte Inhibierung vorliegt. Das interessanteste Experiment ist aber jenes mit Zugabe von KBrO_3 - der Abbau erfolgt hier weitaus schneller als bei allen übrigen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten 4-CP-Experimenten. Nach 1h Bestrahlung (gewöhnlich der erste Meßpunkt eines 4-CP-Abbauversuches) war der Abbau bereits soweit fortgeschritten, daß eine quantitative Auswertung der Meßdaten, nicht mehr möglich war. Daher wurde ein zweiter, identischer Abbauversuch mit KBrO_3 -Zugabe durchgeführt, bei dem im Abstand von 15min Proben gezogen wurden, dieser ist in Abb.3.4-27 eingetragen. Um sicherzustellen, daß es sich wirklich um einen photokatalytischen Abbau und nicht um eine homogene Reaktion mit Bromat handelt, wurde die Lösung zunächst für 3h ohne TiO_2 bestrahlt. Wie Abb.3.4-28 zeigt, erfolgt ohne Photokatalysator nur ein relativ langsamer 4-CP- und insbesondere TOC-Abbau, einhergehend mit einer ebenfalls recht langsamen Halogenid- und Protonenentwicklung. Erst bei der TiO_2 -Zugabe setzt der sehr rasche 4-CP- und TOC-Abbau ein, verbunden mit einer ebenfalls sehr schnellen OH^- - und Chloridfreisetzung, die aber keine quantitativen Rückschlüsse auf den 4-CP-Abbau zulassen. Die Hydroxidionen werden offenbar bei der Reduktion des Bromats freigesetzt (Gl.4.3-44) und dominieren über die Protonenfreisetzung beim 4-CP-Abbau. Die Chloridelektrode erfaßt andererseits auch Bromidionen, zu denen Bromat letztendlich reduziert wird (Gl.4.3-49), da AgBr noch

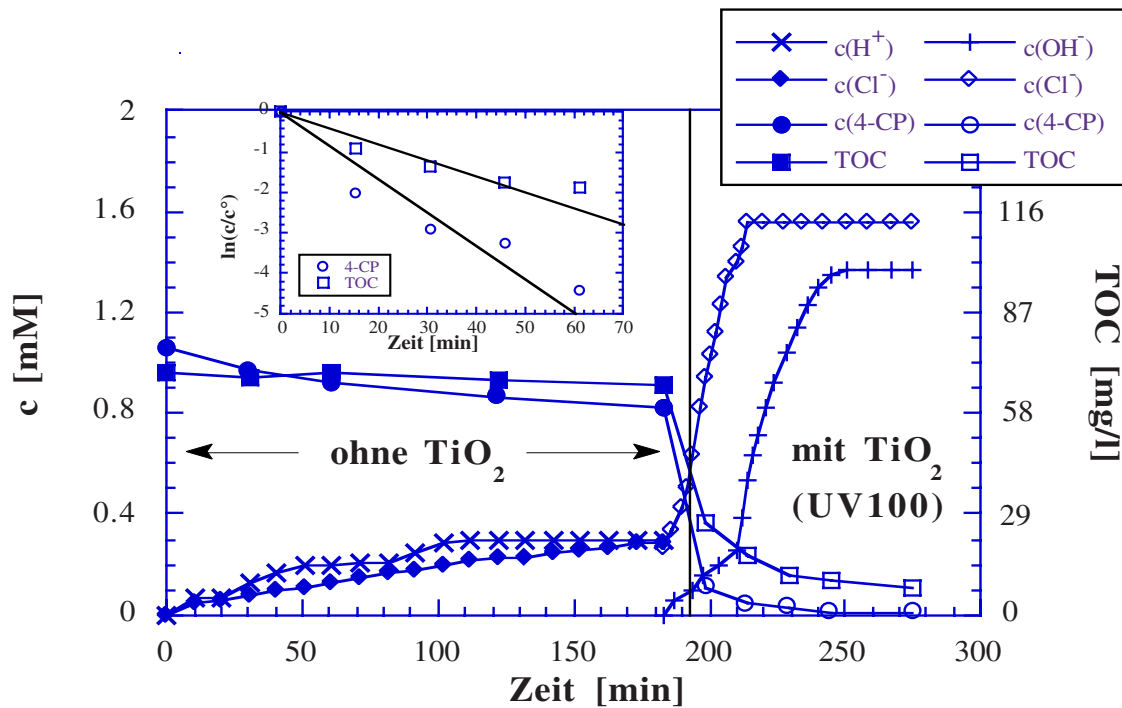


Abb.3.4-28: Abbau von 4-CP, Einfluß von Bromat: Protonen- bzw. Hydroxid- und Chloridfreisetzung sowie 4-CP- und TOC-Abbau; Insert: Auftragung des photokatalytischen Abbaus nach einer Kinetik 1. Ordnung (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-27)

schwerer löslich ist als AgCl. Durch zwei Dunkeladsorptionsmessungen ohne bzw. mit 3mM KBrO₃ unter Versuchsbedingungen (5g/l UV100, 1mM 4-CP, pH3) wurde sichergestellt, daß die Abnahme der 4-CP-Konzentration nicht lediglich durch eine erhöhte Adsorption bedingt ist. Nach 24h Equilibrieren auf einem Schütteltisch wurden für beide Lösungen, die Nullprobe sowie ein Blindexperiment mit 3mM KBrO₃ ohne TiO₂ im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche TOC-Werte gemessen. Somit wird 4-CP weder mit noch ohne Kaliumbromat merklich auf UV100 Titandioxid adsorbiert.

Im Insert von Abb.3.4-28 ist der 4-CP- und TOC-Abbau bei Zugabe von Bromat in halb-logarithmischer Form aufgetragen. Man erkennt in beiden Fällen einen annähernd linearen Verlauf der Meßpunkte. Somit ist entsprechend dem DCA-Abbau eine gute Beschreibung durch die für die Auftragung angenommene Kinetik 1. Ordnung möglich.

	$\zeta(\text{Cl}^-)$ [%]	$\zeta(4\text{-CP})$ [%]	$\zeta(\text{TOC})$ [%]
ohne Zugabe	0,55	0,62	0,61
3mM AgNO ₃	-	0,58 ^a / 0,26	0,56 ^a / 0,39
3mM H ₂ O ₂	0,58	0,71	0,64
3mM K ₂ S ₂ O ₈	0,53 ^a / 0,27	0,62 ^a / 0,50	0,56 ^a / 0,30
3mM KBrO ₃	-	12 ^b / 19 ^c	8,9 ^b / 10,1 ^c
BrO ₃ ⁻ -Photolyse	-	0,35	0,072

In Tab.3.4-4 sind die Photoneneffizienzen der fünf Experimente zusammengefaßt. Da im Falle von AgNO₃ und K₂S₂O₈ eine Abnahme der Abbaurate mit zunehmender Reaktionszeit erfolgte, wurden für diese beiden Experimente jeweils zwei Effizienzen bestimmt: eine zu Beginn des Abbaus, bis 60min und eine zweite für den

Tab.3.4-4: Abbau von 4-CP, Einfluß zusätzlicher Oxidationsmittel: Photoneneffizienzen
Berechnung aus Abbauraten von 0 bis 300min; a: Zusätzlicher Wert von 0 bis 60min;
b: von 0 bis 30min; c: mit Kinetik 1. Ordnung (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-27)

gesamten Bestrahlungszeitraum von ca. 300min. Der zweite Wert ist zumeist um etwa einen Faktor 2 kleiner als der erste. Bei den Experimenten mit AgNO_3 sowie KBrO_3 konnte keine Effizienz für die Chloridfreisetzung ermittelt werden, da schwerlösliches AgCl ausfällt bzw. das freigesetzte Bromid die Messung mit der Chloridelektrode stört. Bei den einzelnen Experimenten findet man in den meisten Fällen trotz wiederum etwas geringerer Effizienzen der Chloridfreisetzung eine recht gute Übereinstimmung zwischen den zwei bzw. drei Messungen. Die Effizienzen des 4-CP-Abbaus sind lediglich um bis zu 10% höher als die der TOC-Messungen; dies deutet darauf hin, daß Intermediate nur in geringer Mengen gebildet werden. Beim photokatalytischen Abbau mit Bromat findet man indes einen um 26% langsameren TOC-Abbau, bei der Bromat-Photolyse ist die Effizienz des TOC-Abbaus sogar eine halbe Zehnerpotenz geringer als die der 4-CP-Umsetzung. In diesen beiden Fällen werden offenbar merkliche Intermediat-Konzentrationen gebildet, insbesondere bei der Bromat-Photolyse erfolgt im wesentlichen lediglich eine Umsetzung von 4-CP in andere organische Substanzen. Die ebenfalls recht großen Unterschiede bei den jeweils zweiten Werten der Experimente mit AgNO_3 und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sind hingegen auf Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Steigungen der gekrümmten Kurven zurückzuführen. Vergleicht man die verschiedenen Abbauversuche, so findet man für die Experimente mit AgNO_3 , H_2O_2 und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sowie für das Vergleichsexperiment etwa gleiche Anfangsphotonen-effizienzen. Beim photokatalytischen Abbau mit KBrO_3 sind die Effizienzen hingegen um mehr als eine Zehnerpotenz höher. Bei der Bromat-Photolyse ist der 4-CP-Abbau selbst um lediglich 40% langsamer, die Effizienz des TOC-Abbaus aber um fast eine Größenordnung geringer.

In Abb.3.4-29 sind die maximalen Konzentrationen der Intermediate aufgetragen, welche für die nicht erhältlichen und unbekanntnen Substanzen wiederum mit der HPLC-Kali-

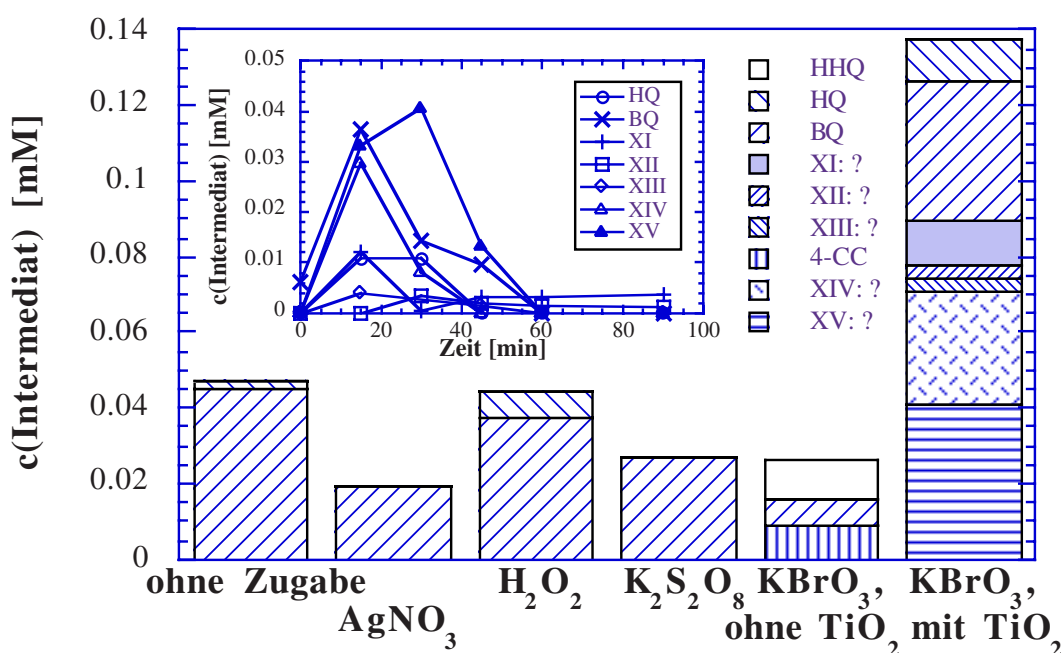


Abb.3.4-29: Abbau von 4-CP mit Hombikat UV100, Einfluß der Zugabe von Oxidationsmitteln: Maximale Intermediat-Konzentrationen; Insert: Zeitlicher Verlauf der Intermediat-Konzentrationen mit KBrO_3 und TiO_2 (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-27; bei fehlender Referenzsubstanz Berechnung mit Kalibriergerade von HQ, für HBQ von BQ)

brierung von HQ abgeschätzt wurden. Bei Zugabe von H_2O_2 wurden wie bei dem Vergleichsexperiment lediglich HQ und BQ gefunden. Mit AgNO_3 und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konnte hingegen nur BQ detektiert werden; diese Oxidationsmittel wirken somit stärker oxidierend als H_2O_2 und bewirken offenbar eine nahezu quantitative Umsetzung von HQ zu BQ. Bei der Photolyse mit KBrO_3 wurden BQ, 4-CC und HHQ sowie Spuren des chlorierten Biphenyls CDHB gefunden. Beim photokatalytischen Abbau mit KBrO_3 wurden HQ und BQ, aber zudem fünf weitere, unbekannte Intermediate detektiert (Retentionszeiten: s. Tab.4.3-9). Bei diesem Experiment ist die Summe der maximalen Intermediat-Konzentrationen deutlich höher als bei den übrigen Abbauversuchen. Dieser Vergleich ist aufgrund der stark unterschiedlichen Umsätze aber mit Vorsicht zu betrachten. Wie das Insert von Abb.3.4-29 zeigt, werden die bei Zugabe von Bromat und TiO_2 gebildeten Intermediate rasch wieder abgebaut. Bei den anderen Experimenten sind dagegen aufgrund der geringeren Abbaurate selbst bei der jeweils letzten Probe die Maximalkonzentrationen der Intermediate in fast allen Fällen noch nicht erreicht. Bedingt durch die vorangegangene Bromat-Photolyse enthält die Nullprobe BQ, HHQ, 4-CC und Spuren von CDHB. Durch die Katalysatorzugabe und erneute Belichtung sind die drei letzteren bereits beim ersten Meßpunkt, nach 15min, wieder verschwunden. Die Konzentration von BQ steigt indes stark an und erreicht wie HQ und drei der fünf weiteren, unbekannt Intermediate um 15min das Konzentrationsmaximum, die Substanzen XII und XV hingegen um 30min. Dabei ist die maximale Konzentration von BQ, XIV und XV am höchsten. Nach weiteren 15min Bestrahlung sind HQ und XIV nicht mehr nachweisbar, bei 60min lassen sich auch BQ, XIII und XV nicht mehr detektieren. Lediglich die Substanzen XI und XII wurde auch nach 90min Bestrahlung noch in geringer Menge gefunden. Auch ohne Belichtung sind die fünf neuen Zwischenprodukte nur zum Teil stabil; die 30min-Probe wurde nach drei Tagen noch einmal vermessen: Neben HQ und BQ wurden nur noch XII und XV detektiert, HQ sowie XII aber in deutlich höherer und XV in signifikant geringerer Menge als zuvor. Demnach werden die Substanzen XIV und XV bereits im Dunkeln zu HQ, XII und, wie die Bilanzlücke zeigt, zu CO_2 oder aliphatischen Substanzen umgesetzt.

3.4.6 Art und Konzentration anorganischer Anionen, Kationen und Oxide

In Grund- und Abwässern sind stets eine Vielzahl organischer und anorganischer Stoffe gelöst, suspendiert oder emulgiert. In Abhängigkeit von ihrer Art und Konzentration können diese Substanzen den Abbau der zu beseitigenden Schadstoffe stark beeinflussen. Dies gilt sicherlich auch für die Photokatalyse; dennoch liegen insbesondere zum Einfluß anorganischer Ionen bislang nur sehr wenige Untersuchungen vor. Die wichtigsten anorganischen Ionen in natürlichen Wässern sind Chlorid-, Carbonat-, Sulfat- und Nitrat-Anionen sowie Natrium-, Magnesium- und Calcium-Kationen. In recht hoher Konzentration findet man meist auch Phosphat-, Fluorid- und Nitrit-Anionen sowie Kalium- und Eisen-Kationen. Nitrit besitzt dabei eine besonders hohe Umweltrelevanz (vgl. Tab.3.1-7). Im Unterschied zu den meisten anderen Publikationen zur Photokatalyse wurde in den Experimenten der vorliegenden Arbeit 10mM Kaliumnitrat ($\triangleq 620\text{mg/l}$) als Leitsalz zugegeben. Dies entspricht etwa dem fünfzehnfachen der gewöhnlich in einem Grundwasser gefundenen Nitrat-Konzentration und dem dreifachen der Summe der Menge der anorganischen Salze; in Abwässern können die Konzentrationen der Wasser-

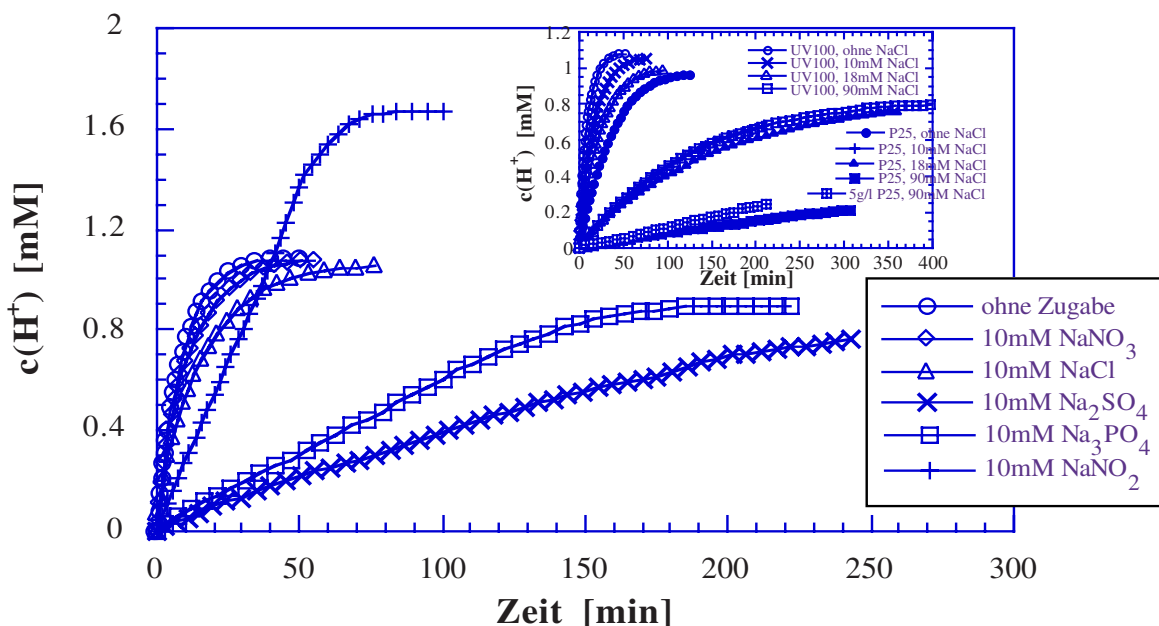


Abb.3.4-30: Abbau von DCA mit UV100 und (Insert) P25; Einfluß verschiedener anorganischer Anionen bzw. (Insert) verschiedener Chloridkonzentrationen, bei pH3: Protonenfreisetzung (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-31)

inhaltsstoffe dagegen deutlich höher sein (vgl. Tab.3.1-8). Somit simulieren die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit Modellsubstanzen die Reinigung von mit jeweils einem organischen Schadstoff belasteten Wässern bei recht hohem Salzgehalt.

In Abb.3.4-30 ist der zeitliche Verlauf des DCA-Abbaus mit UV100 und pH3 bei Zugabe der fünf wichtigsten Anionen in Form von jeweils 10mM ihrer Natriumsalze dargestellt. Der Einfluß von Carbonat läßt sich bei diesem pH-Wert kaum untersuchen, da jenes im sauren Medium rasch als CO_2 entweicht. Man erkennt, daß der schnellste Abbau ohne Salzzugabe erfolgt. Mit Nitrat und Chlorid ist der Abbau etwas bzw. bereits recht deutlich langsamer, während Sulfat und Phosphat eine sehr starke Inhibierung bewirken. Eine Sonderstellung nimmt Nitrit ein; bei diesem erfolgte eine zusätzliche Protonenentwicklung, dennoch ist die H^+ -Freisetzungsrates noch geringer als bei Zugabe von Chlorid. Das Insert von Abb.3.4-30 zeigt die Protonenfreisetzung beim Abbau von DCA mit UV100 sowie P25 mit optimaler Katalysatorkonzentration (5 bzw. 0,5g/l, vgl. Abb.3.4-2) bei pH3 und Zugabe verschiedener NaCl -Konzentrationen. Der Einfluß von Chlorid ist besonders wichtig, da dieses beim CKW-Abbau freigesetzt wird. Na^+ hat unter diesen Bedingungen keinen Einfluß (vgl. Abb.3.4-32). Mit beiden Katalysatoren nimmt die Abbaurate mit zunehmender Chloridkonzentration stark ab. Dabei ist der Abbau mit UV100 selbst in Anwesenheit von 18mM NaCl noch schneller als mit P25 ohne Zugabe, gleiches gilt für 90 bzw. 18mM NaCl . Dieses könnte man auf die unterschiedliche Katalysatorkonzentration zurückführen; wie der zusätzliche Abbauversuch mit 5g/l P25 zeigt, ist der DCA-Abbau mit P25 aber auch bei gleicher TiO_2 - und Chlorid-Konzentration deutlich langsamer als mit UV100 und lediglich um einen Faktor 1.4 schneller als mit 0,5g/l P25.

Im Insert von Abb.3.4-31 ist der zeitliche Verlauf des DCA-Abbaus mit UV100 bei pH3 in Gegenwart unterschiedlicher Sulfat-Konzentrationen dargestellt. Auch hier erkennt man eine starke Abnahme der Abbaurate mit zunehmender Salz-Konzentration, wobei die Inhibierung von Sulfat deutlich stärker ist als jene von Chlorid in gleicher Konzentration.

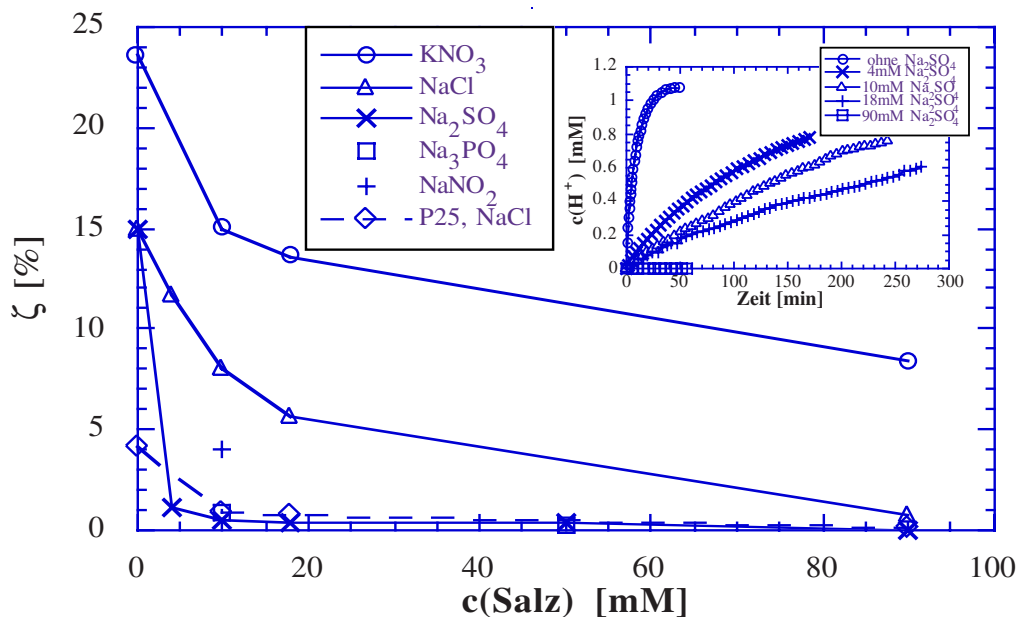


Abb.3.4-31: Abbau von DCA mit UV100, Einfluß anorganischer Anionen bei pH3: Photonen-effizienzen; Insert: Protonenfreisetzung bei Zugabe verschiedener Sulfat-Mengen: ($c(\text{DCA})^{\circ}=1\text{mM}$, $c(\text{UV100})=5\text{g/l}$, $c(\text{P25})=0,5\text{g/l}$, kontinuierlicher O_2 -Strom, $I=0,60$ bis $0,80\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$)

Bei Zugabe von 4mM ist der Abbau nahezu ebenso langsam wie in Anwesenheit von 90mM Chlorid; mit $90\text{mM Na}_2\text{SO}_4$ konnte kein Abbau mehr festgestellt werden.

In Abb.3.4-31 sind die Photoneneffizienzen bei Zugabe der verschiedenen Anionen als Funktion der Salzkonzentration dargestellt. Für Nitrat besteht ein von den übrigen Meßreihen abweichender Nullpunkt, da mit den anderen Anionen zusätzlich 10mM KNO_3 als Leitsalz zugegeben wurde. Bei Nitrat ist die Inhibierung am geringsten, von 10 nach 90mM KNO_3 nimmt die Photoneneffizienz lediglich um knapp 50% ab; eine signifikante Abnahme von ζ erfolgt aber mit 10mM KNO_3 gegenüber dem Experiment ohne Leitsalz. Bei Chlorid ist die Inhibierung deutlich stärker; mit UV100 verringert sich ζ bereits bei einer Konzentration von 10mM um fast einen Faktor 2 , mit P25 um mehr als einen Faktor 4 ; 90mM NaCl bewirken sogar eine Abnahme um einen Faktor 20 bzw. 30 . Am deutlich stärksten ist die Inhibierung durch Sulfat und Phosphat; bereits Konzentrationen von 4 bzw. 10mM bewirken eine Verringerung der Effizienz um mehr als eine Zehnerpotenz. Während bei Phosphat ζ von 10 nach 50mM erneut um einen Faktor 3 absinkt, ändert sich die Photoneneffizienz bei Sulfat in diesem Konzentrationsbereich nur wenig, andererseits wurde mit 90mM Sulfat kein Abbau mehr festgestellt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß anorganischer Kationen und Oxide, zusätzlich zu 10mM Leitsalz, auf den DCA-Abbau bei pH3, untersucht. Wie Abb.3.4-32 zeigt, bewirkt die Zugabe von Cu^{2+} eine signifikante Erhöhung der Effizienz, während Ag^+ und Pb^{2+} inhibierend wirken. Die Ergebnisse in Kap.3.3.5 haben gezeigt, daß Kupfer und Silber auf der Katalysatoroberfläche als Metalle abgeschieden werden. Mit Kupfernitrat ist die Effizienz noch höher als mit Kupferoxid. Auch mit Aluminiumoxid scheint die Effizienz etwas größer zu sein als ohne Zugabe, während die Werte mit Eisen-, Zinn- und Zinkoxid sowie NH_4^+ , Na^+ und Ca^{2+} etwa gleich bzw. nur wenig geringer sind. Die vorangegangenen Ergebnisse der Anionen- und Kationenzugabe weisen auf einen

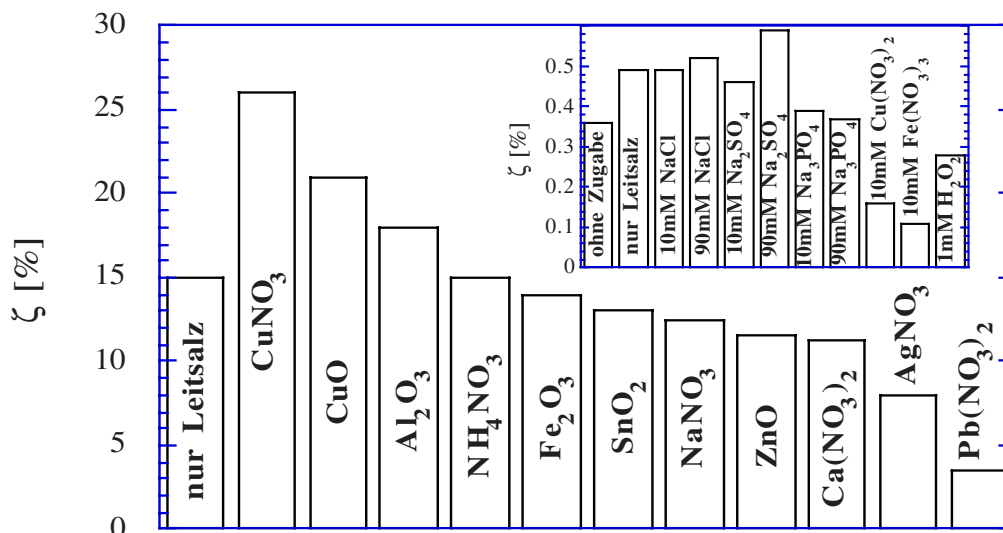


Abb.3.4-32: Abbau von DCA mit UV100, Einfluß von Kationen und Oxiden bei pH3 bzw. (Insert) anorganischer Ionen (und H_2O_2) bei pH11: Photoneneffizienzen ($c(\text{DCA})^\circ=1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $c(\text{Salz bzw. Oxid})=10\text{mM}$, kontinuierlicher O_2 -Strom, $I\approx 0,7$ bzw. $0,51\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$)

Zusammenhang zwischen Oberflächen- und Ionenladung hin. Aus diesem Grund wurde noch eine weitere Versuchsreihe mit DCA bei pH11 durchgeführt. Wie das Insert von Abb.3.4-32 zeigt, haben bei diesem pH-Wert Nitrat, Chlorid und Sulfat in Form ihrer Natriumsalze bei Konzentrationen von 10 oder 90mM keinen Einfluß auf die Effizienz. Lediglich ohne Leitsalz sowie mit Phosphat ergaben sich etwas geringere Werte. Dagegen führte die Zugabe von 10mM Kupfer(II)- oder Eisen(III)-nitrat sowie 1mM H_2O_2 bei diesem pH-Wert zu einer deutlichen Abnahme der Photoneneffizienz.

Mit Chloroform und 4-CP wurde der Einfluß der Zugabe anorganischer Salze nicht systematisch untersucht. In beiden Fällen wurde aber ein Experiment ohne Leitsalz unter den jeweiligen Standardbedingungen durchgeführt. Wie Tab.3.4-5 zeigt, ist der Chloroform-Abbau bei pH11 ohne KNO_3 um etwa einen Faktor 2 langsamer als mit, was qualitativ dem Ergebnis von DCA bei pH11 entspricht. Die Effizienz des 4-CP-Abbaus bei pH3 ändert sich hingegen durch Zugabe von KNO_3 nicht. Dabei ist aber zu bedenken, daß bei 4-CP zur Einstellung von pH3 relativ große Säuremengen hinzugegeben werden müssen, da 4-CP eine deutlich schwächere Säure als DCA ist. Dazu wurde Salpetersäure verwendet, da Nitrat nach den Ergebnissen des DCA-Abbaus einen besonders geringen Einfluß hat. Somit liegt in jedem Fall eine gewisse Nitratkonzentration in der Lösung vor.

	$\zeta(\text{CHCl}_3, \text{H}^+)$ [%]	$\zeta(\text{CHCl}_3, \text{Cl}^-)$ [%]	$\zeta(4\text{-CP})$ [%]	$\zeta(4\text{-CP}, \text{Cl}^-)$ [%]
UV100, ohne KNO_3	2,8	2,1	0,29	0,28
UV100, 10mM KNO_3	5,0	4,0	0,27	0,29

Tab.3.4-5: Abbau von Chloroform und 4-CP mit UV100 mit und ohne Leitsalz ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\lambda>320\text{nm}$, $T=293\text{K}$, $V_R=150\text{ml}$; 4-CP: $c^\circ=1\text{mM}$, pH3, $I\approx 1\text{mE/min}$, kont. O_2 -Strom; Chloroform: $c(\text{CHCl}_3)^\circ=0,82\text{mM}$, pH11, $I\approx 0,16\text{mE/min}$, anfänglich O_2 -gesättigt)

3.4.7 Langzeitaktivität und Reaktivierung von Photokatalysatoren

Bei den bislang durchgeführten Experimenten wurde entsprechend anderen Arbeiten der Photokatalysator nur für einen einzigen Abbauersuch eingesetzt und im Anschluß verworfen. Diese Vorgehensweise ist sinnvoll um den Einfluß der Versuchsparameter zu untersuchen, indes ist auch eine wichtige Fragestellung, wie sich die Aktivität des Katalysators verhält, wenn dieser mehrmals zum Abbau eingesetzt wird. Dazu kann die Suspension nach dem weitestgehenden Abbau des Substrats beibehalten werden und der Schadstoff erneut mit einer μl -Spritze hinzugegeben werden. Dabei verbleibt beim CKW-Abbau das freigesetzte Chlorid in der Lösung. Eine andere Möglichkeit ist den Katalysator abzutrennen, zu waschen und in einer frischen Lösung zu suspendieren.

Abb.3.4-33 zeigt den zeitlichen Verlauf des DCA-Abbaus nach beiden Vorgehensweisen für einige ausgewählte Experimente. Man erkennt, daß beim neun- bzw. sechsmaligen Abbau mit UV100 oder P25 unter Beibehalten der Suspension mit jedem weiteren Abbauersuch eine Abnahme der Abbaurate eintritt. Bei P25 ist zusätzlich die Abbaukurve eines Versuches mit Zugabe von 10mM NaCl eingetragen. Diese verläuft praktisch deckungsgleich mit der des fünften Experimentes des mehrmaligen Abbaus mit P25, bei dem zu Beginn ebenfalls etwa 10mM Chlorid vorliegen. In einem sechsten Experiment wurde der Katalysator (P25) noch einmal gewaschen in frischer Suspension eingesetzt. Der Abbau war in diesem Fall lediglich wieder so schnell wie bei dem zweiten Experiment mit P25. Beim mehrmaligen DCA-Abbau mit UV100 in frischer Lösung wurde hingegen in sechs Experimenten keine Veränderung der Katalysatoraktivität festgestellt.

In Abb.3.4-34 sind die Photoneneffizienzen der drei Versuchsreihen dargestellt. Zum Vergleich sind außerdem die Werte der Experimente mit Zugabe von Chlorid für UV100 und P25 eingetragen. Man erkennt, daß die Effizienzen beim mehrmaligen Abbau unter Beibehaltung der Suspension jeweils abnehmen. Dabei verringert sich ζ bei UV100 vom

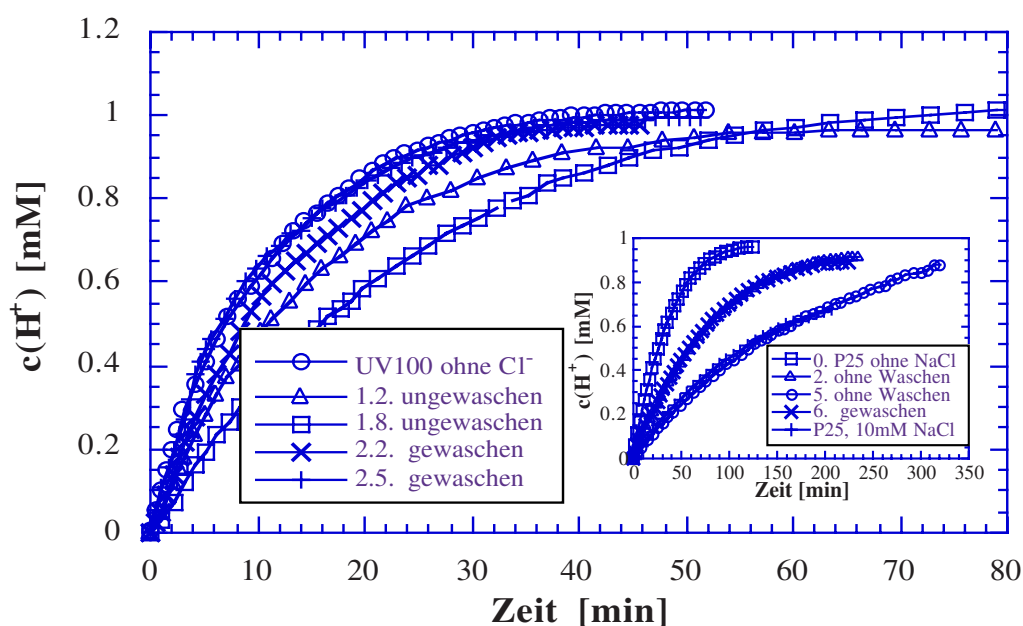


Abb.3.4-33: Mehrmaliger DCA-Abbau mit dem selben Katalysator; UV100, Protonenfreisetzung; 1. Versuchsreihe: Beibehaltene Suspension; UV100, 2.: Frische Lösung und gewaschener Katalysator; Insert: P25; ($c(\text{DCA})^{\circ}=1\text{mM}$, 5g/l UV100 bzw. $0,5\text{g/l}$ P25, $\text{pH}3$, kontinuierlich O_2 , $I=0,63\text{-}0,8\text{mE}/\text{min}$, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$)

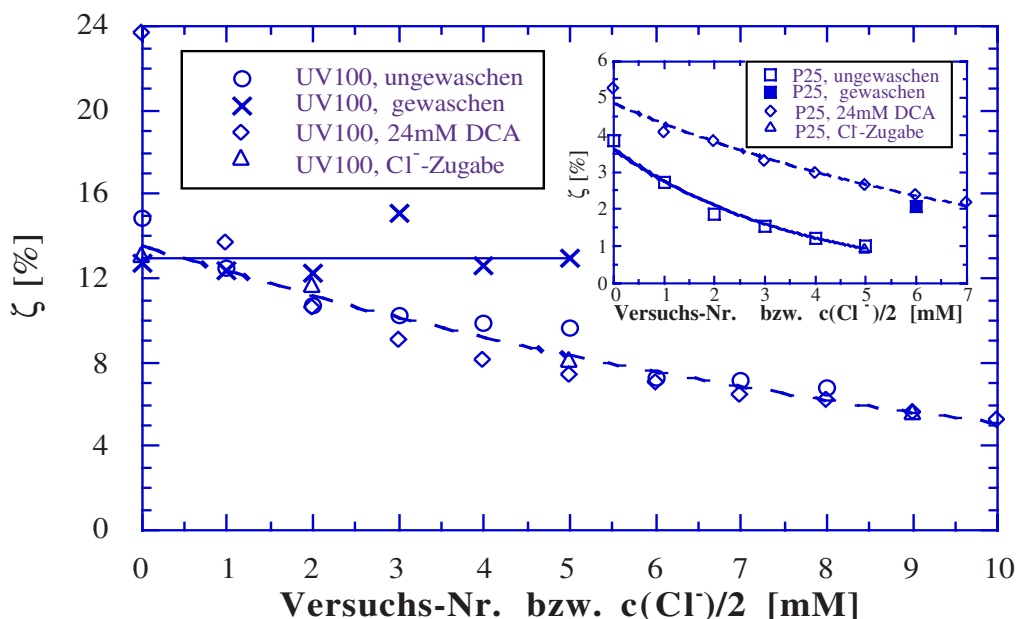


Abb.3.4-34: Mehrmaliger DCA-Abbau mit dem selben Katalysator (UV100, Insert: P25) in beibehaltener Suspension sowie frischer Lösung mit gewaschenem Katalysator: Photoneneffizienzen im Vergleich zum Abbau von 24mM DCA sowie 1mM DCA bei Chlorid-Zugabe (Versuchsbedingungen s. Abb.3.4-33)

0. zum 8. Experiment um etwa einen Faktor 2 und bei P25 vom 0. zum 5. Versuch um einen Faktor 4, d.h. bei P25 ist die Abnahme deutlich stärker als bei UV100. Die Effizienzen der Experimente mit Chlorid-Zugabe stimmen bei beiden Katalysatoren gut mit denen des mehrmaligen Abbaus mit gleicher anfänglicher Chlorid-Konzentration überein. Mit zwischenzeitlich gewaschenem UV100 konnte in sechs Experimenten keine Abnahme der Effizienz festgestellt werden. Der höchste und der niedrigste Wert wurden sogar gerade bei den beiden mittleren Experimente erzielt; damit zeigt sich an dieser Stelle recht anschaulich, daß bei den photokatalytischen Abbauexperimenten dieser Arbeit relative Abweichungen von $\pm 20\%$ möglich sind. Mit gewaschenem P25 wurde dagegen nur die Hälfte der ursprünglichen Photoneneffizienz wieder erreicht.

In Abb.3.4-34 sind außerdem die Effizienzen jeweils eines Experiment mit UV100 bzw. P25 und $c(\text{DCA})^0 = 24\text{mM}$, zerlegt in Abschnitte von 1mM abgebauter DCA, eingetragen. Dieses läßt sich so ebenfalls als mehrmaliger Abbau von 1mM DCA unter Beibehaltung der Suspension betrachten. Dabei ändert sich aber die "DCA-Anfangskonzentration" von einem Kurvenabschnitt zum nächsten. Die Photoneneffizienzen stimmen für UV100 dennoch recht gut mit denen des mehrmaligen Abbaus in beibehaltener Suspension und der Versuche mit Chlorid-Zugabe überein. Die Punkte dieser drei Versuchsreihen lassen sich somit durch eine gemeinsame Kurve gut beschreiben. Dies gilt allerdings nicht für den Nullpunkt des Experimentes mit 24mM DCA; bei diesem ist die Effizienz deutlich höher. Dadurch nimmt ζ bei 24mM DCA durch die Anwesenheit von 2mM Chlorid um einen Faktor 1,73 ab, bei 1mM DCA hingegen lediglich um ca. 10%. Bei P25 ist die Effizienz mit 24mM DCA dagegen bei allen Chloridkonzentrationen höher als beim mehrmaligen Abbau oder der Zugabe von Cl^- mit 1mM DCA. Zudem ist die Abnahme mit steigender Chloridkonzentration geringer: Von 0 bis 10mM Cl^- sinkt die Effizienz mit 24mM DCA und P25 um etwa die Hälfte, mit 1mM DCA dagegen auf ein Viertel. Bei UV100 nimmt ζ

in diesem Intervall mit 24 oder 1mM DCA um einen Faktor 3,2 bzw. 1,7 ab. Vergleicht man die Effizienzen von UV100 und P25 so findet man mit UV100 stets deutlich größere Werte. Mit 1mM DCA steigt der Faktor mit zunehmender Chloridkonzentration von 3,5 auf 10; bei 24mM DCA findet man ohne Chlorid einen Wert von 4,5 und für $c(\text{Cl}^-) > 2\text{mM}$ einen nahezu konstanten Faktor von 2,8.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Langzeitaktivität von platinierterm UV100 untersucht; dazu wurde ein platinierter zwischenzeitlich gewaschener Katalysator dreimal zum Abbau von 1mM DCA in frischer Lösung eingesetzt. Experimente mit beibehaltener Suspension wurden nicht durchgeführt, da hier speziell die Aktivität des modifizierten Katalysators unter günstigen Bedingungen, nicht aber die Inhibierung durch Chlorid von Interesse war. Wie Abb.3.4-35 zeigt, ist der zeitliche Verlauf der Protonenfreisetzung bei allen drei Experimenten im Konzentrationsbereich von 0 bis 0,8mM nahezu deckungsgleich, aber deutlich schneller als mit gewöhnlichem UV100. Ein Unterschied ergibt sich lediglich im oberen Kurvenbereich, bedingt durch einen etwas unterschiedlichen Protonenendwert. Dieser ist bei dem ersten Experiment am höchsten und daher möglicherweise durch die Oxidation auf der Katalysatoroberfläche vorhandener Verunreinigungen bedingt. Aufgrund des recht linearen Verlaufes der Kurven mit dem platinierterm UV100 wurden die Abbauraten dieser drei Experimente aber ohnehin direkt aus der Anfangssteigung ermittelt, so daß der unterschiedliche Grenzwert nicht ins Gewicht fällt; mit gewöhnlichem UV100 erfolgte die Bestimmung hingegen unter Annahme einer Kinetik 1. Ordnung. Die Photoneneffizienzen betragen somit bedingt durch die relativ geringe Lichtintensität jeweils 43% bzw. 25%.

Neben der Langzeitaktivität des Katalysators ist eine weitere wichtige Fragestellung ob und wie sich ein deaktivierter Katalysator wieder regenerieren läßt. Die Ergebnisse in Kapitel 3.4.6 zeigen, daß die Zugabe von Chlorid, insbesondere aber Sulfat oder Phosphat zu einer starken Abnahme der Katalysatoraktivität führt. Durch den mehrmaligen

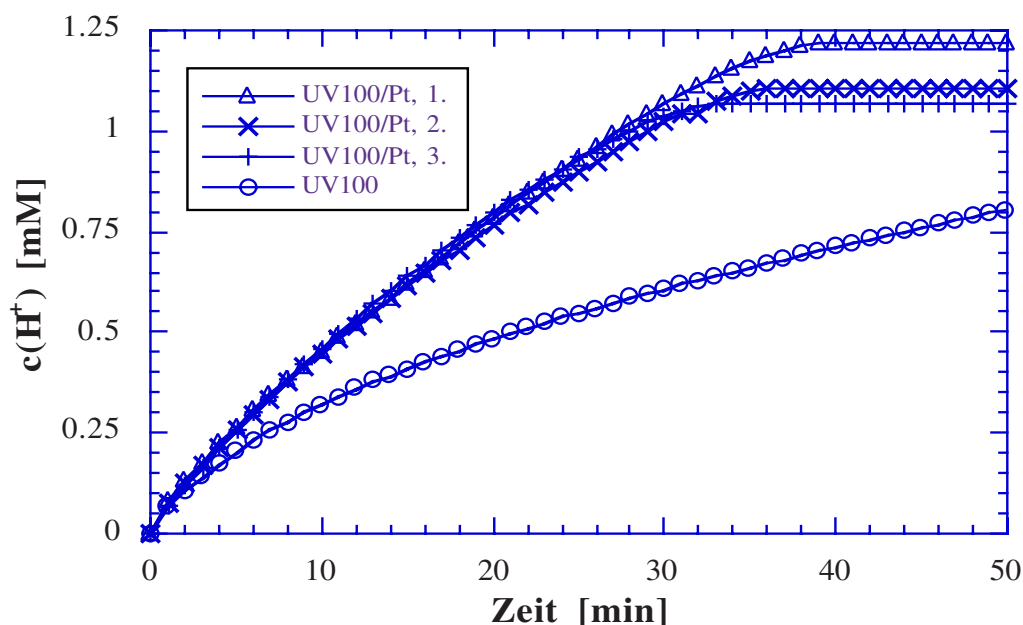


Abb.3.4-35: Mehrmaliger DCA-Abbau mit dem selben, platinierterm, gewaschenen Katalysator (UV100) in frischer Lösung: Protonenfreisetzung ($c(\text{DCA})^0 = 1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2) = 5\text{g/l}$, pH3, kontinuierlicher O_2 -Strom, $I = 0,1\text{mE/min}$, $\lambda > 320\text{nm}$, $T = 293\text{K}$, $V_R = 50\text{ml}$)

DCA-Abbau in frischer Suspension wurde bereits gezeigt, daß die Inhibierung durch Chlorid wieder aufgehoben werden kann. Um zu untersuchen, ob auch nach der Zugabe von Sulfat und Phosphat eine Reaktivierung des Katalysators gelingt, wurden zwei Versuchsreihen mit jeweils drei Experimenten sowie ein Vergleichsexperiment durchgeführt. Im jeweils ersten Versuch wurde 1mM DCA in Gegenwart von 50mM ($\approx 5000\text{mg/l}$) Sulfat bzw. Phosphat abgebaut. Die Salz-Konzentration wurde dabei im Vergleich zu Grundwässern sehr hoch gewählt, um ungünstige Bedingungen, entsprechend einem hochbelasteten Abwasser zu simulieren (vgl. Tab. 3.1-7 und -8). Beim jeweils zweiten Experiment wurde der Katalysator nach dreimaligem Waschen mit Wasser und beim dritten nach Waschen mit verdünnter Lauge (0,1M NaOH) und anschließend mit Wasser wiederverwendet. Wie der zeitliche Verlauf der Protonenfreisetzung in Abb.3.4-36 zeigt, nimmt die Abbaurate nach der Zugabe von Phosphat bzw. Sulfat stark ab. Durch das Waschen des Katalysators mit Wasser gelingt zwar eine deutliche Erhöhung der Abbaurate, die ursprüngliche Katalysatoraktivität wird aber erst nach dem Waschen mit 0,1M NaOH wieder erreicht. Die in Tab.3.4-6 eingetragenen Photoneneffizienzen verdeutlichen diese Aussagen noch einmal: Die Zugabe von 50mM Sulfat bzw. Phosphat bewirkt eine Abnahme die Effizienz um einen Faktor 33 bzw. 50. Durch das Waschen mit Wasser

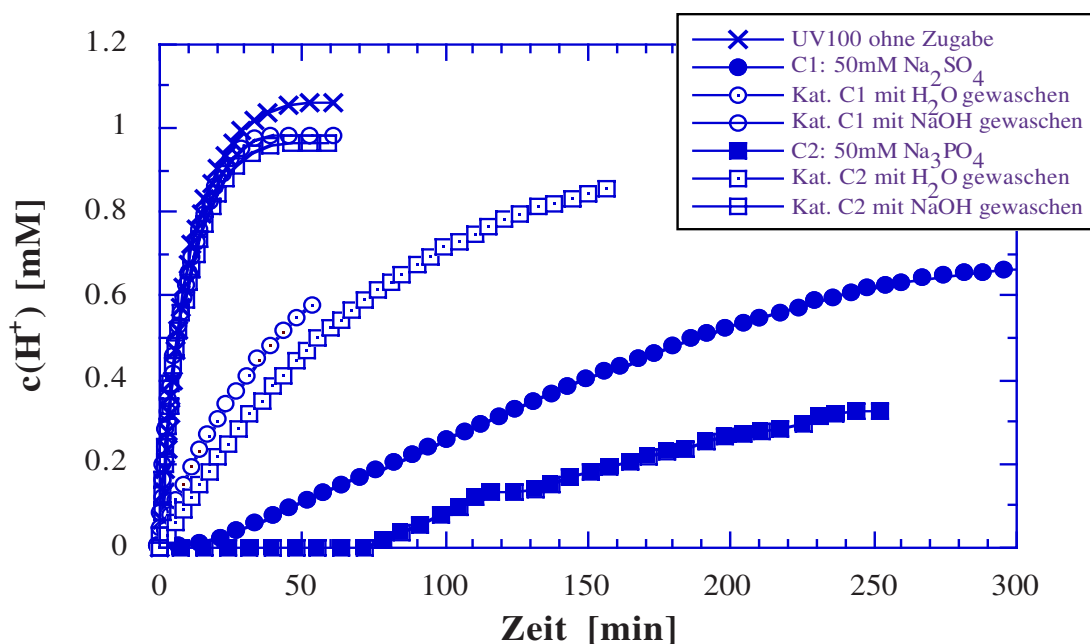


Abb.3.4-36: Mehrmaliger DCA-Abbau mit dem selben Katalysator (UV100), Reaktivierung nach Sulfat- oder Phosphatzugabe: Protonenfreisetzung ($c(\text{DCA})^{\circ}=1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}3$, kont. O_2 , $I=0,65\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$, $0,1\text{M NaOH}$)

	A: 0mM $\text{SO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	B: 10mM $\text{SO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	C: 50mM $\text{SO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	Katalysator C mit H_2O gewaschen	Katalysator C mit NaOH gewaschen
Sulfat	15,0	0,56	0,45	2,3	17,0
Phosphat	15,0	0,92	0,30	1,5	17,0

Tab.3.4-6: Mehrmaliger Abbau von DCA mit dem selben Katalysator (UV100), Reaktivierung nach Sulfat- oder Phosphatzugabe: Photoneneffizienzen [%] (Versuchsbed. s. Abb.3.4-36)

erhöht sich ζ wieder um einen Faktor 5, d.h. der größere Anteil der Inhibierung bleibt jeweils bestehen. Die Photoneneffizienzen sind jedoch bereits um einen Faktor 4,1 bzw. 1,6 größer als die bei Zugabe von 10mM Sulfat bzw. Phosphat. Durch Waschen mit verdünnter Lauge läßt sich die volle Katalysatoraktivität wiederherstellen; die Effizienz ist sogar etwas höher als die ursprüngliche. Obwohl die TiO_2 -Oberfläche möglicherweise durch die Behandlung mit Lauge verändert wird, ist diese Abweichung vermutlich lediglich eine Folge der etwas unterschiedlichen Lichtintensität oder von Meßungenauigkeiten.

3.4.8 Reaktionstemperatur

Da man bei der photokatalytischen Wasserreinigung an das wäßrige Medium gebunden ist, kann man die Reaktionstemperatur bei Normaldruck nur in dem relativ kleinen Intervall von $0 < T < 100^\circ\text{C}$ variieren, anderenfalls erfolgt ein Übergang zur Gasphasenphotokatalyse. Höhere Temperaturen unter Beibehaltung einer flüssigen, wäßrigen Phase sind indes durch eine gleichzeitige Druckerhöhung möglich. Die am ISFH vorhandenen Reaktoren sind allerdings für erhöhte Drücke nicht ausgelegt. Es wurden jeweils vier Abbauersuche mit UV100 und Anatas S18 mit DCA als Modellsubstanz bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Photoneneffizienzen dieser Experimente sind in Abb.3.4-37 als Funktion der Reaktionstemperatur dargestellt. Mit beiden Katalysatoren steigt die Photoneneffizienz mit zunehmender Temperatur an. Während mit UV100 lediglich eine Zunahme von 31% beobachtet wurde, erfolgte mit S18 eine Erhöhung der Effizienz um einen Faktor 2,6 von 10 nach 60°C . Anders betrachtet sind bei den niedrigeren Temperaturen die Photoneneffizienzen mit UV100 höher als mit S18, bei 40°C sind die Werte etwa gleich, bei der höchsten untersuchten Temperatur ist hingegen die Effizienz mit S18 höher. Somit ist die Effizienz des photokatalytischen Abbaus auch durch die Temperatur zu beeinflussen, zudem läßt sich mit der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie bestimmen; dies wird aber in Kapitel 4.3.9 gezeigt.

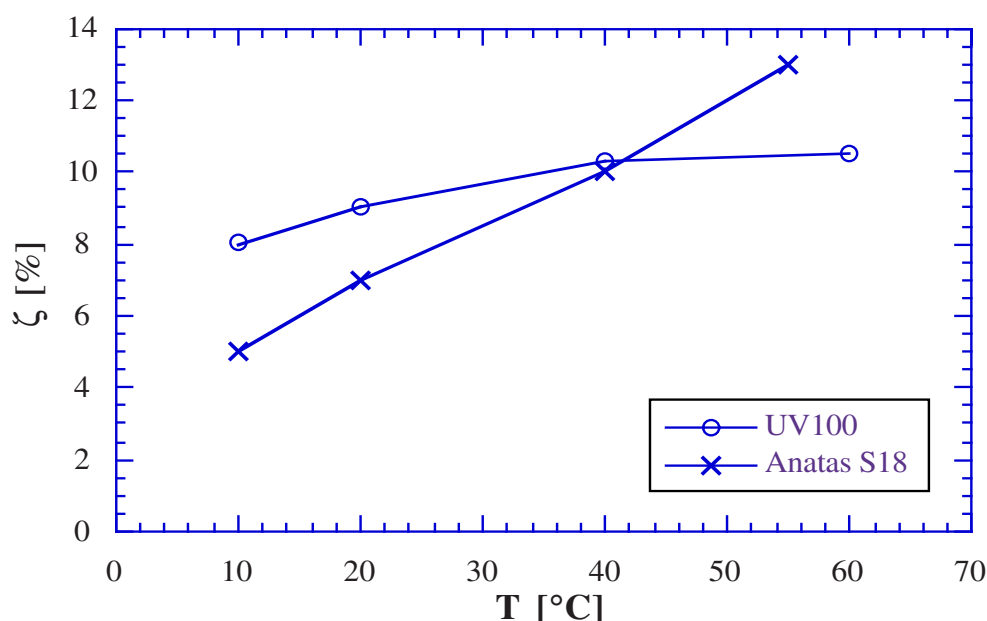


Abb.3.4-37: Abbau von DCA mit Hombikat UV100 und Anatas S18, Variation der Reaktionstemperatur: Photoneneffizienzen ($c(\text{DCA})^0=1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}3$, kontinuierlicher O_2 -Strom, $I \approx 2,3\text{mE/min}$, $\lambda > 320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $V_R=50\text{ml}$)

3.5 Photokatalytische Reinigung von Schadstoffgemischen und realen Wässern

3.5.1 Phenol, 4-Chlorphenol (4-CP) und 2,4,6-Trichlorphenol (TCP) als Inhaltsstoffe

Die Untersuchung des Abbaus von einzelnen Modellsubstanzen ist eine gute Methode, um Katalysatoraktivitäten zu vergleichen und den Einfluß der Versuchsparameter zu ermitteln. In der Praxis findet man aber stets Substanzgemische, so daß es sinnvoll erschien, zum Abschluß dieser Arbeit den Abbau von Schadstoffgemischen und realen Wässern zu untersuchen. In der ersten Versuchsreihe sollte festgestellt werden, inwieweit sich durch die Anwesenheit anderer organischer Substrate in etwa gleicher Konzentration die Photoneneffizienz ändert. Zu diesem Zweck wurden 4-CP, Phenol und 2,4,6-TCP zunächst einzeln und dann als ternäre äquimolare Mischung bei sich entsprechenden Versuchsbedingungen abgebaut. Damit konnte gleichzeitig untersucht werden, wie sich ein unterschiedlicher Chlorierungsgrad auf die Abbaurate von Phenolen auswirkt. Tab.3.5-1 zeigt die Photoneneffizienzen der vier Experimente. Für den Abbau der Einzelsubstanzen sinkt ζ unabhängig von der betrachteten Meßmethode in der Reihenfolge 4-CP > Phenol > 2,4,6-TCP. Der Phenol-Abbau ist etwa um einen Faktor 1,5 bis 1,8, der von 2,4,6-TCP um einen Faktor 3,6 bis 4,3 langsamer als der 4-CP-Abbau. Für jeweils eine Substanz unterscheiden sich die Effizienzen auch hier relativ wenig, d.h. Zwischenprodukte werden nur in geringer Menge gebildet. In der Tat wurde mit 2,4,6-TCP lediglich ein Intermediat in geringer Konzentration detektiert, nach dessen Retentionszeit von 9min könnte es sich um 2-Chlorhydroxybenzochinon handeln. Beim Abbau von Phenol wurden wie beim 4-CP-Abbau HQ und BQ als einzige Intermediate mit $c_{\max}=16$ bzw. $34\mu\text{M}$ gefunden (vgl. Tab.3.3-2). Die Retentionszeit von Phenol und 2,4,6-TCP betrug bei den gewählten HPLC-Bedingungen (vgl. Tab.3.1-4) 6,1min bzw. 66min.

In Abb.3.5-1 sind die Abbaukurven der Einzelsubstanzen und des TOC bei der Reinigung des ternären Gemisches dargestellt. Die Anfangskonzentrationen sind doch etwas unterschiedlich, dennoch erfolgt der Abbau jeweils mit nahezu gleicher Geschwindigkeit. Dies ist zum einen auf das Vorliegen einer Kinetik 0. Ordnung zurückzuführen, zum anderen scheinen sich die drei Abbaureaktionen aber derart gegenseitig zu inhibieren, daß keine von ihnen bevorzugt abläuft. Wie Tab.3.5-1 zeigt, unterscheiden sich die Photoneneffizienzen der drei Substanzen im Gemisch nur wenig, sind aber um einen Faktor 2 bzw. 3 geringer als die des einzelnen Abbaus von Phenol oder 4-CP. Die Effizienz des Abbaus von TCP alleine ist hingegen sogar etwas geringer, gleiches gilt für den TOC-Abbau des Gemisches im Vergleich zur Summe der einzelnen Effizienzen. Letzteres ist teilweise

	Phenol	4-CP	2,4,6-TCP	Gemisch
Cl ⁻	-	0,55	0,11	0,20
TOC	0,34	0,62	0,17	0,4
Phenol	0,41	-	-	0,23
4-CP	-	0,61	-	0,18
2,4,6-TCP	-	-	0,16	0,21

durch die Intermediatbildung bedingt, während ersteres vermutlich allein aus Meßungenauigkeiten resultiert. Die Effizienz der Chloridfreisetzung stimmt bei dem Gemisch ebenfalls gut mit denen der einzelnen Substanzen überein. Dieser Wert muß aufgrund des Verhält-

Tab.3.5-1: Photoneneffizienzen [%] des Abbaus von Phenol, 4-CP und 2,4,6-TCP alleine und im äquimolaren Gemisch mit Hombikat UV100 ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $c(\text{Schadstoff})$ = jeweils 1mM , $\text{pH}3$, $I=0,4\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, kont. O_2 , 10mM KNO_3 , $V_R=150\text{ml}$, $T=293\text{K}$)

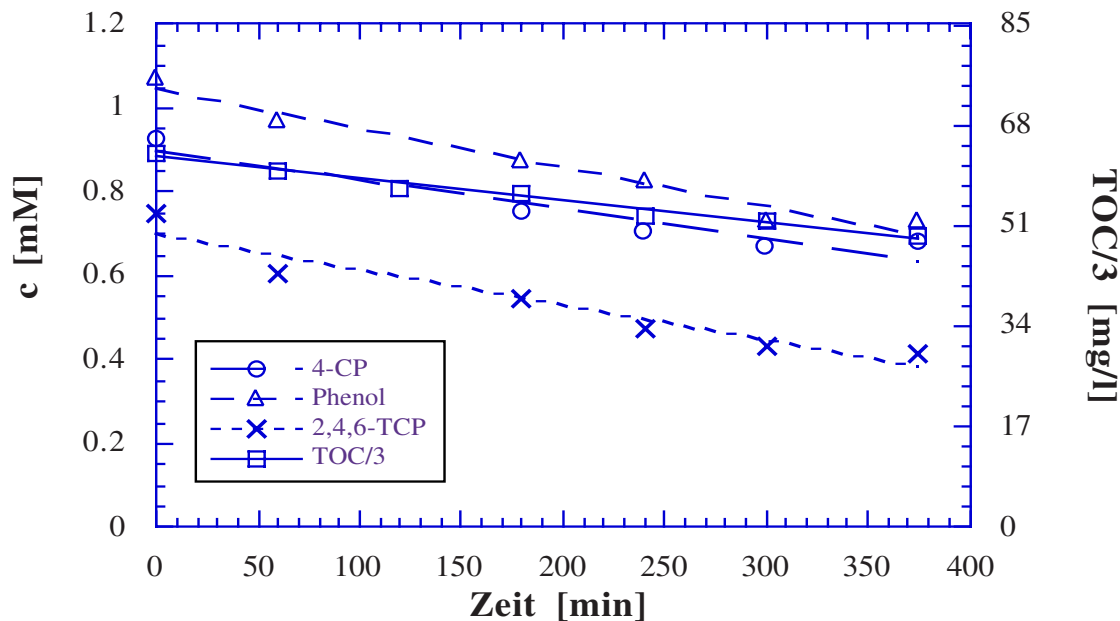


Abb.3.5-1: HPLC- und TOC-Messungen beim Abbau einer ternären Mischung von Phenol, 4-CP und 2,4,6-TCP, mit Hombikat UV100 (Versuchsbedingungen s. Tab.3.5-1)

nisses der Effizienzen der drei Substanzen sowie deren Chlorierungsgrad mit einem Faktor 3/4 multipliziert werden und ist dann etwas geringer als die anderen Werte.

3.5.2 Trichlorethylen (TCE) und Perchlorethylen (PCE) als Inhaltsstoffe

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für Wasserreinigungsverfahren ist die Aufarbeitung organisch belasteter Grundwässer. Obwohl theoretisch eine quantitative Entfernung der Toxine anzustreben ist, wird in der Praxis aus Kostengründen die zumeist ohnehin geringe Menge der Toxine lediglich so weit zu reduziert, daß die zulässigen Höchstkonzentrationen für die Wasserversorgung eingehalten werden; bereits dies stellt hohe Anforderungen an das Verfahren und die Analytik. Häufig gefundene CKW sind Trichlorethylen (TCE) und Perchlorethylen (PCE) (vgl. Kapitel 1.4, 2.3 und 1.5). Für die Untersuchung des photokatalytischen Abbaus von TCE und PCE im Spurenbereich war der Einsatz von Grundwasser A vorgesehen. Deren Konzentrationen erwiesen sich aber als deutlich geringer als angegeben. Anstelle von $c(\text{TCE})=36,1\mu\text{g/l}$ und $c(\text{PCE})=39,4\mu\text{g/l}$ wurden lediglich Werte von $91,2$ bzw. $23,5\text{ng/l}$ gemessen (vgl. Tab.3.1-7). Aus dem Probenkanister war offensichtlich der Großteil der beiden CKW bereits entwichen, d.h. die Einhaltung der für die Wasserversorgung zulässigen Höchstkonzentration von $10\mu\text{g/l}$ gelang unfreiwillig durch Strippen. Daher war dieses Wasser für Abbauprobversuche nicht mehr geeignet, so daß ein künstliches Wasser, mit TCE und PCE in etwa gleicher Konzentration wie für Wasser A angegeben, angesetzt wurde. Abb.3.5-2 zeigt den zeitlichen Verlauf des damit durchgeführten simultanen TCE- und PCE-Abbaus mit 5g/l Hombikat UV100 als Photokatalysator. Der Wert links vom Nullpunkt gibt jeweils die Konzentration in der Nullprobe ohne TiO_2 , bestimmt durch eine Vergleichsmessung, wieder. Beide Substanzen werden offenbar nur in geringer Menge an UV100 adsorbiert. Die Ausgangskonzentrationen unterschieden sich aufgrund der geringeren Löslichkeit von PCE sowie der Vorgehensweise beim Ansetzen der Lösung (vgl. Kapitel 1.5 und 2.2) mit $c^{\circ}\approx 100$ bzw. $20\mu\text{g/l}$ ($\approx 0,76$

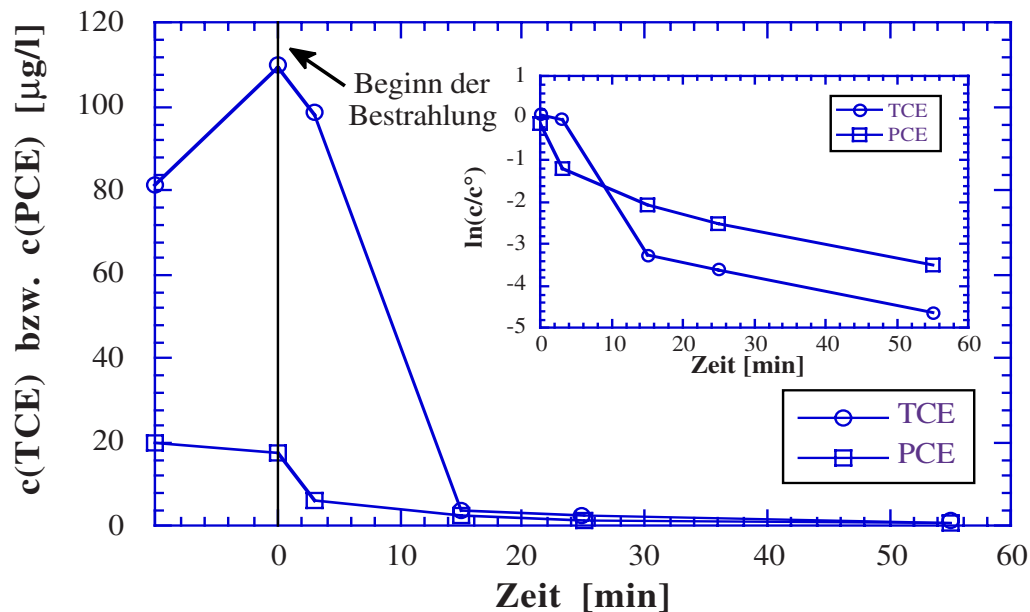


Abb.3.5-2: Simultaner Abbau von TCE und PCE in Spurenkonzentrationen mit 5g/l UV100 ($\text{pH} \approx 7$, $I=0,3\text{mE}/\text{min}$, $\lambda > 320\text{nm}$, anfänglich O_2 -gesättigt, $V_R=150\text{ml}$, $T=293\text{K}$)

und $0,12\mu\text{M}$) um etwa einen Faktor 5. Mit dem Beginn der Bestrahlung erfolgt ein rascher Abbau der beiden Schadstoffe. Bereits nach 15min ist die zulässige Höchstkonzentration von $10\mu\text{g}/\text{l}$ mit $c(\text{TCE})=3,8\mu\text{g}/\text{l}$ und $c(\text{PCE})=2,6\mu\text{g}/\text{l}$ bei einem Umsatz von 96 bzw. 87% deutlich unterschritten. Nach 55min Bestrahlung wird für beide Einzelstoffe mit $c=0,97$ bzw. $0,61\mu\text{g}/\text{l}$ auch der CKW-Richtwert von $1\mu\text{g}/\text{l}$ eingehalten. Die Halbwertszeiten betragen 9,5 bzw. 2min. Im Insert von Abb.3.5-2 sind die Ergebnisse noch einmal in halb-logarithmischer Form aufgetragen. Während sich für $t \geq 15\text{min}$ entsprechend einer Kinetik 1. Ordnung eine Gerade ergibt, verläuft der Abbau zu Beginn offenbar noch schneller. Somit ist eine Beschreibung der Konzentrationsänderungen in dieser Form nur für Teilbereiche möglich, daher wurden die Abbauraten direkt aus der Anfangssteigung der Auftragung $c(t)$ bestimmt. Es wurden Werte von 7 bzw. $2\mu\text{g}/\text{l}/\text{min}$ (≈ 53 und $12\text{nM}/\text{min}$) ermittelt, daraus errechnen sich Photoneneffizienzen von $18 \cdot 10^{-3}\%$ bzw. $4 \cdot 10^{-3}\%$.

3.5.3 Atrazin-belastete Grundwässer

Häufig handelt es sich bei der organischen Belastung von Grundwässern um Pestizide, für die besonders niedrige Höchstkonzentrationen im Trinkwasser festgelegt sind. Ein wichtiges und recht häufig gefundenes Herbizid ist Atrazin (vgl. Kapitel 1.4 und 1.5). Der Atrazin-Abbau wurde mittels zweier Atrazin-belasteter Grundwässer untersucht, deren Eigenschaften in Tab.3.1-7 zusammengefaßt sind. Zunächst wurde ein Abbauersuch mit Wasser B und Hombikat UV100 als Katalysator durchgeführt. In Abb.3.5-3 ist der zeitliche Verlauf des Atrazin-Abbaus dargestellt, das Insert zeigt die dabei erfolgte Chloridfreisetzung und pH-Änderung. Bei diesem Experiment wurde im Gegensatz zu den folgenden Abbau-Versuchen ohne Bandkantenfilter aber mit kontinuierlichem O_2 -Strom, d.h. mit maximaler O_2 -Konzentration und Lichtintensität, gearbeitet, um einen möglichst raschen Abbau zu erzielen. Dabei wurde der 150ml-Reaktor verwendet, um die Chloridfreisetzung simultan verfolgen zu können und der natürliche

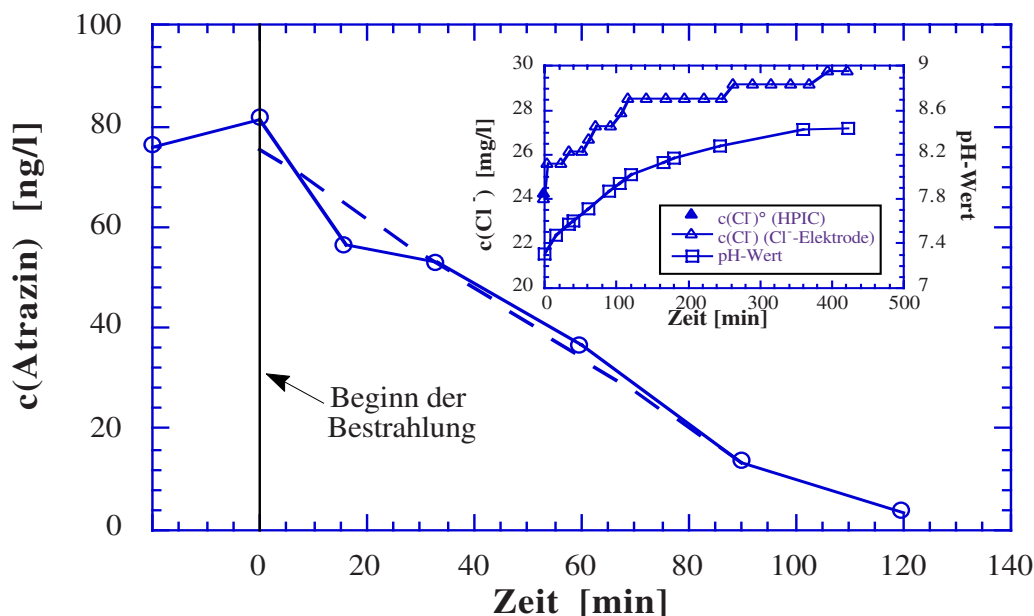


Abb.3.5-3: Photokatalytische Reinigung von Grundwasser B mit Hombikat UV100:
 $(c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}, \text{pH}^\circ=7,3, I\approx 0,4\text{mE/min}, \text{kont. O}_2, V_R=150\text{ml}, T=293\text{K})$

pH-Wert belassen. Entsprechend der vorangegangenen und den beiden folgenden Abbildungen stellt der Wert links vom Nullpunkt die Messung vor der TiO_2 -Zugabe dar. Atrazin wird unter diesen Versuchsbedingungen offenbar ebenfalls nur in geringer Menge adsorbiert. Die hier ermittelte Atrazin-Anfangskonzentration ist doppelt so hoch wie der in Tab.3.1-7 angegebene Wert, aber dennoch geringer als die zulässige Höchstkonzentration. Mit der Bestrahlung setzt der Atrazin-Abbau ein, welcher interessanterweise linear verläuft, obwohl bei einer so kleinen Schadstoffkonzentration eher eine Kinetik 1. Ordnung zu erwarten ist. In 2h gelingt ein nahezu quantitativer Abbau des Atrazins auf $3,6\text{ng/l}$ ($\approx 16,7\text{pM}$), was einem Umsatz $>95\%$ entspricht. Die Abbaurate beträgt $0,69\text{ng/l/min}$ ($\approx 3,2\text{pM/min}$), woraus sich eine Photoneneffizienz von $0,8 \cdot 10^{-6}\%$ errechnet, die Halbwertszeit beträgt 55min. Wie das Insert von Abb.3.5-3 zeigt, erfolgte innerhalb der ersten 2h der Bestrahlung, weniger stark auch darüber hinaus, eine Chloridfreisetzung von insgesamt $\Delta c(\text{Cl}^-) = 5,8\text{mg/l}$ ($\approx 160\mu\text{M}$); der pH-Wert stieg dabei von 7,27 auf 8,02 und schließlich 8,44. Diese Änderungen lassen sich nicht auf den Atrazin-Abbau zurückführen. Die Konzentration des freigesetzten Chlorids ist um fünf Zehnerpotenzen größer als die des abgebauten Atrazins, so daß erstere im wesentlichen aus dem Abbau anderer chlorierter Substanzen resultieren muß, die offenbar in deutlich höherer Konzentration in dem Grundwasser vorhanden sind als Atrazin. Vermutlich ist dadurch auch der lineare Verlauf des Atrazin-Abbaus bedingt. Demnach ist die Messung der Chloridfreisetzung und damit auch der pH-Änderung keine geeignete analytische Methode, um den Abbau von Spuren organischer Toxine in realen Wässern zu verfolgen. Daher wurde auf die Chloridmessung im weiteren verzichtet und der pH-Wert lediglich kontrolliert.

Um die photokatalytische Aktivität verschiedener Titandioxide bezüglich des Atrazin-Abbaus zu vergleichen, wurde Wasser C verwendet, welches eine deutlich höhere Atrazin-Belastung aufweist als Wasser B. Das Ziel der Untersuchung war es, den

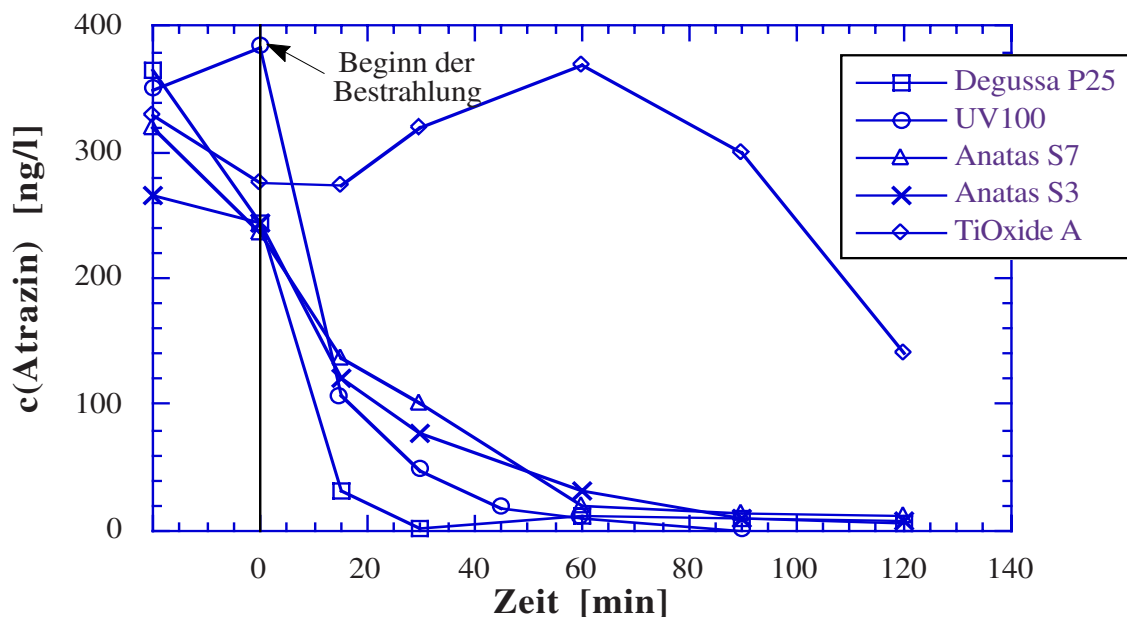


Abb.3.5-4: Reinigung von Grundwasser C mit verschiedenen Katalysatoren: Atrazin-Abbau ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}^\circ\approx 7,6$, $I=0,9\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, anf. luftgesättigt, $V_R=50\text{ml}$, $T=293\text{K}$)

für diesen Zweck aktivsten Katalysator zu ermitteln, um ihn in einer photokatalytischen Pilot-Anlage der Fa. Delta UV einzusetzen. Da es sich dabei um einen Suspensionsreaktor handelt, wurden unter dem Aspekt der leichteren Abtrennbarkeit insbesondere grobkörnige Materialien ($\geq 10\mu\text{m}$) untersucht. In Abb.3.5-4 und -5 ist der zeitliche Verlauf des Atrazin-Abbaus mit verschiedenen Grund- sowie getemperten Materialien aufgetragen. S7 (=S19, 600°C) ist dabei als Referenz in beide Diagramme aufgenommen. Mit Ausnahme des Wertes von S53, welcher offenbar ein Meßfehler ist, wurde die Atrazin-Ausgangskonzentration zu 265 bis 365ng/l ermittelt, was einer Abweichung von $\pm 15\%$ vom Mittelwert ($315\text{ng/l}\approx 1,46\text{nM}$) entspricht. Diese Konzentration liegt zwischen denen für das Wasser angegebenen Werten von 440 bzw. 180ng/l für Atrazin (s. Tab.3.1-7). Wie Abb.3.5-4 und -5 zeigen, erfolgt der schnellste Atrazin-Abbau mit den beiden feinteiligen Materialien, UV100 und P25. Auch mit den anderen Sachtleben-Katalysatoren gelingt aber eine rasche Umsetzung. Lediglich mit TiOxide A ist die Abbaurate signifikant geringer, mit Ausnahme des letzten Meßpunkt ist sogar keine Konzentrationsabnahme erkennbar. Das Tempern von S19 und S53 bewirkt offenbar eine leichte Erhöhung der Katalysatoraktivität.

Bei den Abbaupersonen mit Wasser C erfolgte ein geringer Anstieg des pH-Wertes mit $\text{pH}^\circ=7,21$ bis $8,22$ und $\text{pH}_E=7,69$ bis $8,38$, im Falle von TiOxide erfolgte nahezu keine Änderung. Dies belegt die geringe Photoaktivität von letzterem und weist ferner auf eine geringere CKW-Konzentration als in Wasser B hin. Aufgrund der starken Krümmung der Abbaukurven wurden die Meßpunkte einiger Materialien noch einmal in halb-logarithmischer Form aufgetragen. Wie das Insert von Abb.3.5-5 zeigt, gelingt mit Ausnahme von Degussa P25 und TiOxide A eine gute Beschreibung durch eine Kinetik 1. Ordnung. Daher wurden die Abbauraten mit den Sachtleben Materialien aus dieser Auftragung, die von P25 und TiOxide A dagegen direkt aus der Anfangssteigung ermittelt. In Tab.3.5-2 sind die Material-Charakteristika in der Reihenfolge steigender

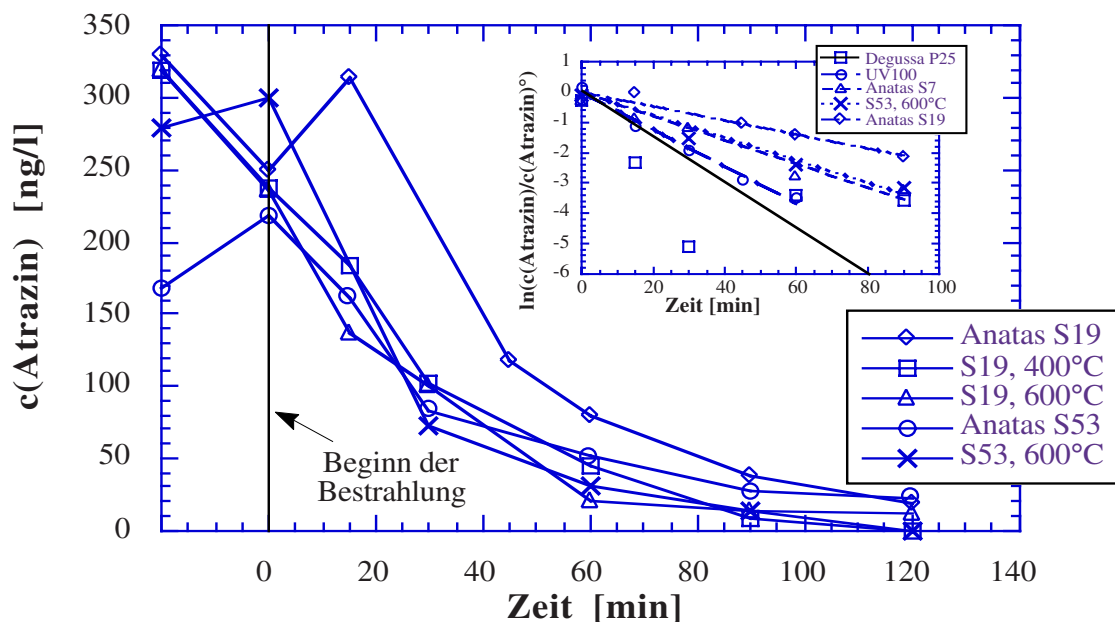


Abb.3.5-5: Reinigung von Grundwasser C mit unbehandelten und getemperten Materialien: Atrazin-Abbau; Insert: Auftragung nach Kinetik 1. Ordnung (Versuchsbed. s. Abb.3.5-4)

TiO ₂ -Materialien	BET [m ² /g]	Kristallitgröße [nm]	Agglomeratgröße [µm]	(Δc/Δt) [°] [ppt/min]	ζ [10 ⁻⁶ %]	t _{1/2} [min]
P25	50	20	0,14	23,3	11,8	6,0
UV100	300	5	1	19,3	10,0	11,2
Anatas S19	309	2,5	10	7,3	3,8	29,9
S19, 400°C	174	3,7	10	12,2	6,3	18,0
S19, 600°C (S7)	85	7,2	10	12,4	6,4	17,6
Anatas S3	102	12,2	11	12,6	6,5	17,3
Anatas S53	300	3	40	9,5	4,9	23,1
S53, 600°C	60	10	40	11,8	6,1	18,5
TiOxide A	n.b.	n.b.	n.b.	<1,5	<0,8	110
UV100*	300	5	1	0,69	0,8	55

Tab.3.5-2: Reinigung der Grundwässer B bzw. (*) C mit verschiedenen Titandioxiden: Material-Charakteristika sowie Abbauraten, Effizienzen und Abbaueiten des Atrazin-Abbaus

Agglomeratgröße, sowie die Anfangsabbauraten, Photoneneffizienzen und Halbwertszeiten des Atrazin-Abbaus zusammengestellt. Die höchste Abbaurate und Effizienz und somit die geringste Halbwertszeit findet sich bei P25 gefolgt von UV100. Die Effizienz mit S11 sowie getempertem S19 und S53 ist demgegenüber um knapp einen Faktor 2 geringer, die von ungetempertem S19 und S53 ist noch etwas kleiner. Das mit Abstand inaktivste der hier untersuchten Materialien ist TiOxide A. Bei diesem konnte eine Abbaurate lediglich aufgrund des niedrigeren letzten Meßpunktes ermittelt werden, was eigentlich nicht relevant ist. Eine Gerade durch diesen Punkt und den Nullpunkt ergibt die in Tab.3.5-2 angegebenen Werte.

3.5.4 Deponiesickerwasser

Der zweite wichtige Zielmarkt der Wasseraufarbeitung ist die Reinigung von Abwässern. Bei deren Behandlung ist das Ziel die Konzentrationen der organischen Toxine soweit zu verringern, daß eine Einleitung in ein Gewässer möglich wird. Dies muß nicht unbedingt alleine durch die chemische Naßoxidation erfolgen; u.U. ist es effizienter und preisgünstiger diese mit einer oder mehreren biologischen Reinigungsstufen zu kombinieren und lediglich die biologische Abbaubarkeit durch eine chemische Anoxidation zu erhöhen (vgl. Kapitel 1.4 und 4.4.2). Für diese Anwendung wurde die Reinigung eines Deponiesickerwassers von der Hausmülldeponie Goslar untersucht (vgl. Tab.3.1-8). Als Reaktor wurde der Dünnfilm-Festbett-Reaktor (TFFBR) eingesetzt, wodurch die in Batch-Versuchen beobachtete Problematik der starken Adsorption des Sickerwassers (s. Abb.3.1-11 und 3.2-12) umgangen wurde. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden verschiedene Einflußgrößen untersucht, von denen hier aber nur der Einfluß der Ausgangskonzentration und des pH-Wertes aufgezeigt werden sollen. Die weiteren Ergebnisse, beinhaltend den Einfluß der Lichtintensität und von Oxidationsmitteln, sowie Experimente im Kreislaufbetrieb des TFFBR werden im Detail von Bekbölet et al. [Bek96] beschrieben.

In Tab.3.5-3 sind die Ergebnisse der TOC-, CSB- und BSB₅-Messungen für verschiedene Verdünnungen des Sickerwassers aufgezeigt. Eine Verdünnung des Wassers erscheint a priori lediglich für die Untersuchung der Reaktionskinetik, nicht aber für eine Anwendung sinnvoll, da eine Verringerung der Substrat-Konzentration gewöhnlich zu einer Abnahme der Abbaurate führt. Im vorliegenden Fall läßt sich die Rate indes durch eine gezielte Verdünnung erhöhen. Nach den TOC-Messungen liegt das Optimum bei einer Verdünnung von etwa 1:2, nach der CSB-Abnahme um 1:1,5. Der Abbau ist hierbei um etwa einen Faktor 2 größer als bei geringerer oder stärkerer Verdünnung. Das Maximum des Abbaus um TOC°=213mg/l konnte durch die Aufnahme von Absorptionsspektren bestätigt werden. Betrachtet man die relative Konzentrationsabnahme, so findet man den größten TOC-Abbau bei der stärksten Verdünnung (1:5), während die CSB-Abnahme ebenfalls bei einer Verdünnung von 1:1,5 am größten ist. Die biologische Abbaubarkeit erhöht sich dagegen bei dem unverdünnten Sickerwasser am stärksten. Für die Photoneffizienzen wurden mit Gl.2.3-11, 1.2-24, -28, -33, -34 und $\lambda_m=355\text{nm}$ Werte von 0,3 bis 1,0% errechnet. Dabei wurde angenommen, daß die mittlere molare Masse der Schad-

	unverdünnt	1:1,5	1:2	1:3	1:5
TOC° [mg/l]	274	213	161	90,4	62,3
ΔTOC [mg/l]	20,2	35,3	59,0	28,5	26,8
$\Delta\text{TOC}/\text{TOC}^\circ$ [%]	7,4	16,6	36,8	31,6	43,1
CSB° [mg/l]	750	500	375	250	150
ΔCSB [mg/l]	191	265	139	-	57
$\Delta\text{CSB}/\text{CSB}^\circ$ [%]	25,4	53,1	37,1	-	38,2
BSB ₅ [mg/l]	23,3	18,4	0	10,4	10,1
$\zeta(\text{TOC})$ [%]	0,34	0,59	0,98	0,48	0,45

Tab.3.5-3: Photokatalytische Reinigung von Deponiesickerwasser im Dünnfilm-Festbett-Reaktor (TFFBR), Einfluß der Anfangskonzentration: (pH3, $V^\circ=1,5\text{l/h}$, $I=100\text{W/m}^2$)

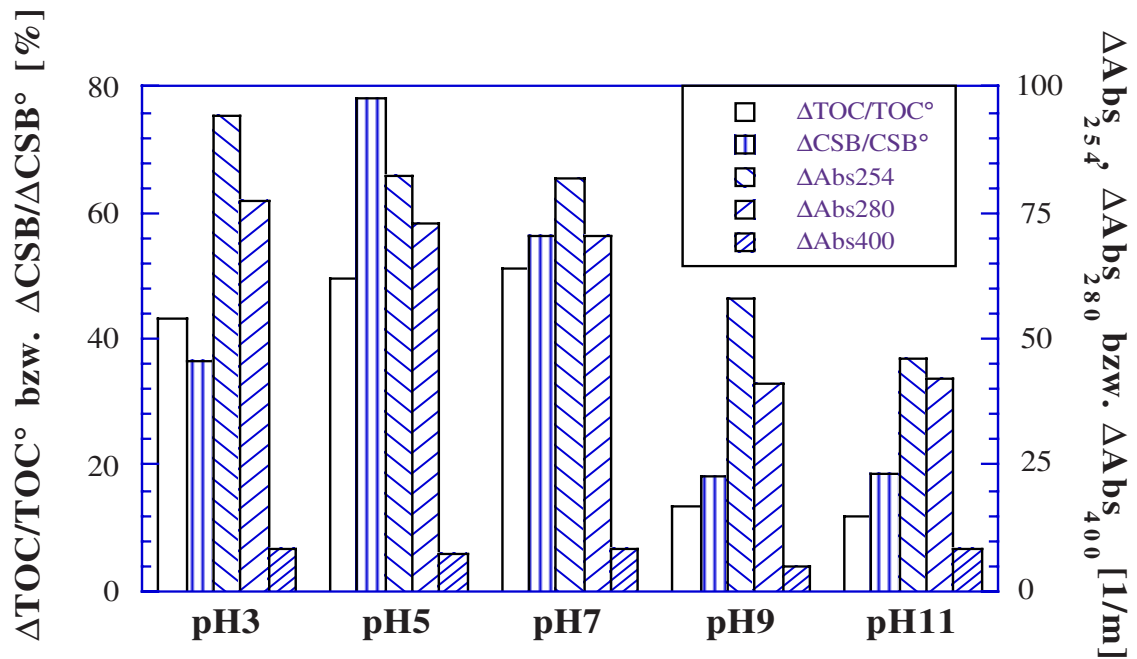


Abb.3.5-6: Photokatalytische Reinigung von Deponiesickerwasser im Dünnfilm-Festbett-Reaktor (TFFBR), Einfluß des pH-Wertes (Verdünnung: 1:5, $V^\bullet=1,5\text{l/h}$, $I=100\text{W/m}^2$)

stoff-Moleküle 100g/mol beträgt und ein Photon pro Kohlenstoffatom benötigt wird.

In Abb.3.5-6 ist der Abbau des Sickerwassers bei verschiedenen pH-Werten, in Form der Ergebnisse der TOC-, CSB- und Absorptionsmessungen dargestellt. Im Alkalischen ist der Abbau deutlich geringer als bei $\text{pH} \leq 7$, für den TOC- und CSB-Abbau findet sich ein Unterschied von einem Faktor ≥ 2 , bei der Absorption ist die Abweichung geringer. Der größte Abbau erfolgt offenbar um pH5. Bezüglich des CSB ist das Maximum besonders ausgeprägt, während sich bei den TOC- bzw. Absorptionsmessungen bei pH7 oder pH3 ein etwas höherer Wert ergibt. Die BSB-Entwicklung war nicht signifikant, der Maximalwert betrug 10,1mg/l bei pH3.

4. Diskussion

4.1 Art des Katalysatormaterials und der Schadstoffe

4.1.1 Photokatalytische Aktivität verschiedener Titandioxide

Wie bereits in Kapitel 1.2.2 angesprochen, konnte in verschiedenen Arbeiten gezeigt werden, daß die Aktivität von Titandioxid in seiner Anatas-Modifikation zumeist sehr viel höher ist als die von anderen Halbleitern und auch als die von Rutil. In Abb.4.1-1 ist der von Pelizzetti et al. sowie Mills et al. [Pel93a, Mil94] gefundene zeitliche Verlauf des Atrazin- und 4-CP-Abbaus mit verschiedenen Metalloxiden bzw. Titandioxiden dargestellt. Man erkennt, daß mit P25 oder reinem Anatas die Halbwertszeit für beide Modellsubstanzen lediglich einige Minuten, mit Halbleitern wie Zinn- und Eisenoxid, Rutil oder ohne Photokatalysator hingegen mehrere Stunden beträgt.

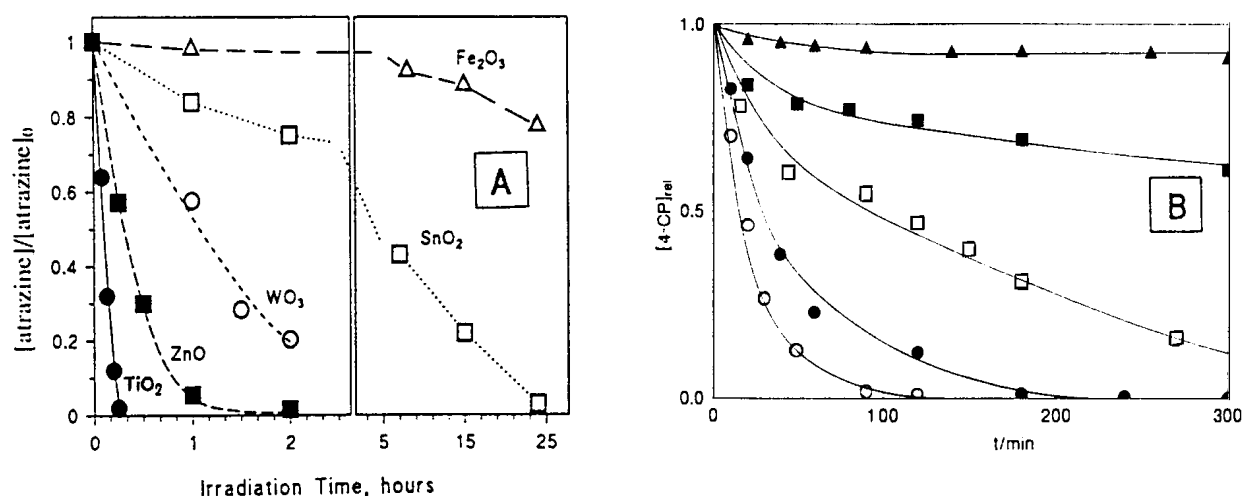


Abb.4.1-1: (A) Abbau von Atrazin mit verschiedenen Metalloxiden ($c^\circ=25\text{mg/l}$, $c(\text{P25}, \text{Fe}_2\text{O}_3)=0,5\text{ g/l}$, $c(\text{ZnO}, \text{WO}_3, \text{SnO}_2)=1\text{g/l}$, $\text{pH}^\circ\approx 4$, $I\approx 6,5\text{mW/cm}^2$, $\lambda>340\text{nm}$, $V_R=5\text{ml}$ [Pel93a]) (B) Abbau von 4-CP mit verschiedenen Titandioxiden ($c^\circ=0,62\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=1\text{g/l}$, $\text{pH}^\circ=2$, $6\times 8\text{W}$ Schwarzlicht UVA Lampen mit $\lambda_{\text{max}}=355\text{-}360\text{nm}$, $V_R=100\text{ml}$) \blacktriangle : ohne TiO_2 , \blacksquare : Tioxide CLDD 7080 Rutil, \square : Von Mills et al. aus Titantetraisopropoxid synthetisiertes TiO_2 (89% Anatas, 11% Rutil), \bullet : P25, \circ : Tioxide A-HR Anatas [Mil94]

Indes scheint keine Arbeit zu existieren, in der die Aktivität einer größeren Zahl von Titandioxiden verglichen wird. Sclafani et al. [Scl90+96] zeigten lediglich, daß die Aktivität von Tioxide 1601/1 Anatas höher ist als die von 1601/2 Rutil sowie daß jene von P25 noch höher ist. Serpone et al. [Ser96a+b] fanden durch Abbauversuche mit sechs Anatasen, ebenfalls mit Phenol als Modellsubstanz, daß sich die Photoaktivität auch bei Materialien gleicher Modifikation stark unterscheiden kann. Demnach sind generelle Aussagen über die Aktivität von Anatas oder Rutil mit Vorsicht zu betrachten. In der vorliegenden Arbeit konnte durch Abbauversuche mit verschiedenen Anatasen und Rutilen gezeigt werden, daß die Aktivität von Anatas offenbar tatsächlich stets höher ist als die von Rutil, trotz der großen Aktivitätsunterschiede, welche sich auch für Materialien gleicher Modifikation ergeben können. Bei einem solchen Aktivitätsvergleich haben aber die Versuchsbedingungen, insbesondere das gewählte Substrat und die Katalysatorkonzentration einen großen Einfluß. Daher wurden Experimente mit mehreren Modellsubstanzen durchgeführt, für die Katalysator- und Sauerstoffkonzentration sowie pH-Wert optimiert wurden. Die Konzentration von Substrat

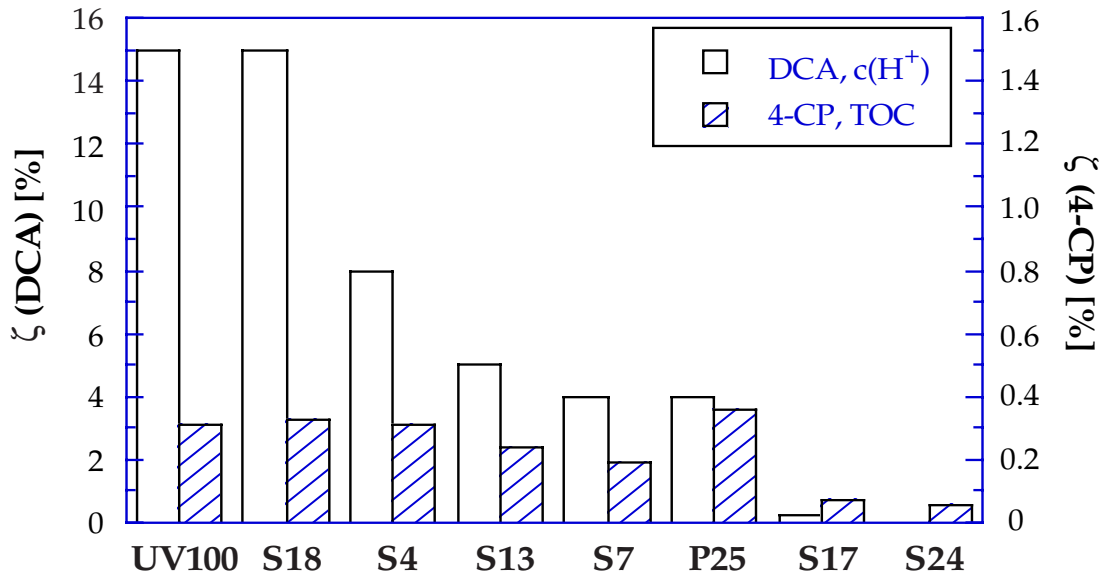


Abb.4.1-2: Abbau von DCA und 4-CP mit verschiedenen Titandioxiden: Photoneneffizienzen (Versuchsbedingungen s. Tab.4.1-1)

und Leitsalz sowie Lichtintensität, Reaktorvolumen und Temperatur wurden dagegen festgelegt, ggf. wurde ein Versuchsparameter variiert. Mit der ausgewählten Schadstoff- und Salzkonzentration von 1 bzw. 10mM entsprechen die Abbauexperimente der Reinigung von mit jeweils einem organischen Schadstoff belasteten Abwasser, die Konzentrationen in belasteten Grundwässern sind meist deutlich geringer (vgl. Tab.3.1-7 und -8).

In Abb.4.1-2 sind die beim Abbau von DCA und 4-CP erzielten Photoneneffizienzen mit den acht wichtigsten Materialien, welche sich auch Tab.3.3-1 entnehmen lassen, graphisch dargestellt. Die Effizienzen des DCA-Abbaus sind stets deutlich größer als die des 4-CP-Abbaus. Bei den für DCA aktivsten Katalysatoren besteht eine Diskrepanz von einem Faktor 50, bei den inaktiven Materialien dagegen nur ein geringer Unterschied. Somit sind die von Serpone et al. [Ser93a, Ser96a+b] vorgeschlagenen relativen Photoneneffizienzen (vgl. Kapitel 1.2.4) für DCA und 4-CP sehr unterschiedlich. Da mit UV100 und S18 beim Abbau von DCA und Chloroform für 4-CP dagegen mit P25 die höchste Effizienz erzielt wurde, ist sogar die Aktivitätsreihenfolge substratabhängig. Die Aktivität des Anatases S17 und des Rutils S24 ist aber offenbar in jedem Fall gering.

Für eine Anwendung, speziell für die Reaktorauslegung ist neben der Effizienz des Prozesses auch wichtig zu wissen, welche Verweilzeiten erforderlich sind, um die zulässigen Höchstkonzentrationen zu erreichen. In Tab.4.1-1 sind die Halbwertszeiten für den Abbau von $\approx 1\text{mM}$ DCA, Chloroform und 4-CP mit den verschiedenen Materialien bei den jeweiligen Standardbedingungen gegenübergestellt. Für DCA sind zusätzlich die Zeiten für den Abbau von $c^\circ/4$ und $3 \cdot c^\circ/4$ sowie das Stagnieren der Protonenentwicklung angegeben. Der Abbau von $0,5\text{mM}$ DCA gelingt mit UV100, S18 und P25 nach wenigen Minuten bzw. $\approx 1/2\text{h}$ und selbst für den "vollständigen Abbau" von 1mM DCA benötigt man nur ca. 40min bzw. $\approx 2\text{h}$. Mit S17 oder S24 sind bereits zum Abbau von $0,25\text{mM}$ DCA mehr als 2 bzw. 16h erforderlich. Die Halbwertszeiten des Chloroform- und insbesondere des 4-CP-Abbaus sind deutlich größer als die von DCA. Dies gilt für 4-CP um so mehr, wenn man noch die höhere Lichtintensität berücksichtigt, während sich der Unterschied

TiO ₂	DCA, t _{1/4}	DCA, t _{1/2}	DCA, t _{3/4}	DCA, t _E	CHCl ₃ , t _{1/2}	4-CP, t _{1/2}
Hombikat UV100	2,5	6,0	13,5	42,3	75	182
Anatas S18	1,7	5,0	12,2	36,0	110	157
Anatas S4	5,0	12,3	25,5	65,0	-	167
UV100 600°C (S13)	9,3	21,5	40,1	112	-	202
S19 600°C (S7)	8,8	23,9	48,0	123	-	281
Degussa P25	10,9	35,5	46,1	127	260	145
Anatas S2	39,0	79,5	124	276	-	-
Anatas S17	>140	-	-	-	-	>800
Rutil S24	>1000	-	-	-	-	>1000

Tab.4.1-1: Abbau von DCA, Chloroform und 4-CP mit verschiedenen Titandioxiden: Abbauzeiten (1/4, 1/2 bzw. 3/4 der Ausgangskonzentration abgebaut; t_E: Ende der Protonenfreisetzung, >99% Abbau [min]) (c(Substrat)°≈1mM, c(TiO₂)=5g/l, λ>320nm, 10mM KNO₃, T=293K, I≈0,7, 1,0 bzw. 0,16mE/min; DCA, 4-CP: pH3, kontinuierlich O₂; Chloroform: pH11, anfänglich O₂-gesättigte Lösung; V_R=150 bzw. (DCA) 50ml)

von Chloroform zu DCA verringert. Beim Chloroform-Abbau sind die Halbwertszeiten mit UV100 und S18 um einen Faktor 3,5 bzw. 2,4 geringer als mit P25, d.h. die Diskrepanz ist geringer als bei DCA. Beim 4-CP-Abbau unterscheidet sich t_{1/2} mit UV100 bis P25 lediglich um einen Faktor 1,08 bis 1,94. Es ergeben sich somit entsprechende Aussagen wie bei der Betrachtung der Photoneneffizienzen. Die Halbwertszeiten des Abbaus von DCA und 4-CP für jeweils einen Katalysator weichen bei UV100 bis S7 besonders stark voneinander ab. Bei diesen Materialien wird sogar t_E bei DCA noch deutlich eher erreicht als t_{1/2} bei 4-CP. Die Halbwertszeiten für den Abbau von DCA und auch 4-CP sind mit den aktiven Anatas-Katalysatoren UV100, S18, S4, S13, S7 und P25 signifikant geringer als bei den inaktiven Materialien S17 und S24. Beim DCA-Abbau mit UV100 bzw. S24 unterscheidet sich t_{1/2} sogar um drei Größenordnungen.

Unter Berücksichtigung von Tab.3.3-1 läßt sich somit feststellen, daß Rutil die geringste photokatalytische Aktivität besitzen und auch Anatase mit kleiner BET-Oberfläche und großer Teilchengröße sowie S17 - das Material mit der größten BET-Oberfläche - relativ inaktiv sind. Dies zeigt, daß die Anatas-Modifikation und eine hohe BET-Oberfläche notwendig aber nicht hinreichend für eine hohe photokatalytische Aktivität sind. Neben der Größe der Oberfläche ist auch deren chemische Beschaffenheit, d.h. die Dichte der OH-Gruppen, sowie die Festkörpereigenschaften, d.h. die Art und Konzentration von Verunreinigungen und Gitterfehlern sowie die optischen Eigenschaften des Halbleiters entscheidend. Eine hohe Effizienz läßt sich nur dann erreichen, wenn der Verlust der Ladungsträger durch Rekombination im Inneren und auf der Oberfläche des Halbleiters möglichst gering ist. Im einzelnen sind folgende Schritte entscheidend, um eine geringe Rekombination und damit hohe Effizienz zu erzielen (vgl. Gl. 1.2-2 bis -5):

- gute Lichtabsorption und hohe Effizienz der Bildung der Elektron/Loch-Paare
- schneller Transfer der Ladungsträger (e⁻/h⁺) zur Oberfläche
- hinreichend gute Adsorption der organischen Substrate und des Oxidationsmittels
- schneller Ladungstransfer (von e⁻/h⁺) zu den Substraten sowie zum Oxidationsmittel
- schneller Weiterabbau der Primärradikale bis hin zum CO₂

Bei den inaktiven Materialien ist aufgrund der spezifischen Festkörper- und Oberflächeneigenschaften mindestens einer dieser Schritte gehemmt.

Nach Aussage von Bickley et al. [Bic91] läßt sich die höhere Aktivität von Anatas gegenüber Rutil auf zwei Gründe zurückführen: Anatas hat ein um etwa 0,1eV höheres Fermi-Niveau und eine größere Anzahl von Oberflächenhydroxylgruppen als Rutil. Nach Flaig-Baumann et al. [Fla70] ist die auf die Oberfläche bezogene Dichte der OH-Gruppen für verschiedene Titandioxide beider Modifikationen aber zumeist gleich (vgl. Kapitel 1.3.3). Die höhere Aktivität von Anatas ist offenbar aber auch dadurch bedingt, daß dieses die organischen Substrate und Sauerstoff, insbesondere nach dessen Reduktion zu O_2^- oder O^- , besser adsorbiert als Rutil; auch die Effizienz der Bildung von Elektron/Loch-Paaren scheint bei letzterem geringer zu sein [Boo75b, Mun79, Tun92, Scl96]. So werden Substanzen wie Benzoe- oder Salicylsäure auf Anatas deutlich besser adsorbiert als auf Rutil-Oberflächen [Tun92]. Boonstra und Mutsaers [Boo75b] stellten fest, daß Anatas etwa doppelt so viele Sauerstoffmoleküle pro OH-Gruppe adsorbiert wie Rutil. Auch ist die Aktivität von Rutil höher, wenn dieses noch einen gewissen Anatasgehalt aufweist [Tan93]. Die ungünstigen Oberflächeneigenschaften von Rutil werden zudem dadurch belegt, daß bei diesem durch die Zugabe von H_2O_2 oder Ag^+ eine deutlich stärkere Erhöhung der Effizienz gelang als bei Anatas [Scl90]. Auch dies zeigt, daß die Adsorption von O_2 bei Rutil unzureichend bzw. der Anteil der Oberflächenrekombination hoch ist. H_2O_2 oder Ag^+ bewirken eine Verringerung von dieser, indem sie den Elektronentransfer verbessern. Dies zeigt zudem, daß vor dem Einsatz zusätzlicher Oxidationsmittel zunächst der Katalysator selbst optimiert werden sollte. Die höhere Lichtabsorption von Rutilen gegenüber Anatasen (s. Kapitel 3.2.2) ist dagegen nicht entscheidend oder kann zumindest durch eine erhöhte Katalysatorkonzentration kompensiert werden. Eher hat noch das etwas höhere Oxidationspotential von Anatas gegenüber Rutil ($\approx 3,2$ bzw. $3,0eV$) einen Einfluß auf die photokatalytische Aktivität.

Aus den Untersuchungen dieser Arbeit lassen sich keine Rückschlüsse auf die genauen Gründe für die unterschiedliche photokatalytische Aktivität der eingesetzten Materialien ziehen. Martin et al. [Mar94] untersuchten indes die acht wichtigsten Titandioxide dieser Arbeit durch zeitaufgelöste Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen (TRMC). Es konnte gezeigt werden, daß die Aktivität eines Photokatalysators durch zwei kritische Prozesse bestimmt wird: Das Trappen der Ladungsträger sowie den interfacialen Ladungstransfer, welche in Konkurrenz zu der Rekombination der freien bzw. getrappten Ladungsträger stehen. Wie Abb.4.1-3 zeigt, ist Hombikat UV100 (S21) in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit der aktivste Katalysator, gefolgt von P25, S18, S7 und S13, während S17 und S24 nur geringe photokatalytische Aktivität besitzen. Nach Abb.4.1-3A ist die hohe Photoaktivität von UV100 durch einen besonders raschen interfacialen Elektronen-Transfer, d.h. gute Oberflächeneigenschaften bedingt. Demgegenüber ist die hohe Aktivität von P25 auf eine langsame Rekombination der freien Ladungsträger, d.h. gute Festkörpereigenschaften zurückzuführen. Der jeweils zweite Prozeß erfolgt für UV100 und P25 nur mittelmäßig gut, für S18 und S7 gilt dies für beide Prozesse. Das Material mit der längsten Lebensdauer der Ladungsträger ist S13, dessen Aktivität ist aber aufgrund des schlechten interfacialen Elektronen-Transfers geringer als jene von UV100 (S21). Bei S17 ist das Umgekehrte noch stärker ausgeprägt der Fall, während das

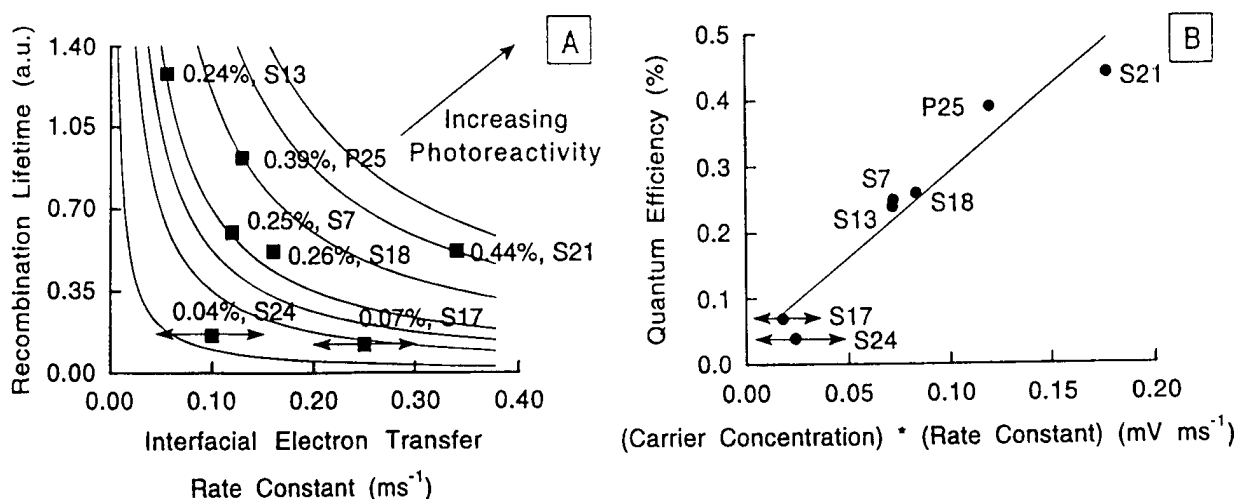


Abb.4.1-3: (A) Höhenliniendiagramm der Photoneneffizienz des Chloroform-Abbaus als Funktion der Rekombinations-Lebensdauer und der Geschwindigkeitskonstante des interfacialen Elektronen-Transfers. (B) Linearisiertes Höhenliniendiagramm ($c(\text{TiO}_2)=0,5\text{g/l}$, $\text{pH}4-6$, $c(\text{CHCl}_3)^\circ=3.2\text{mM}$, $I\approx 214\mu\text{E/min}$, $\lambda=320\pm 5\text{nm}$, anfänglich luftgesättigt) [Mar94]

Rutil S24 bezüglich beider Prozesse, d.h. Oberflächen- und Festkörpereigenschaften, ungünstig ist. Demnach sollte eine Kombination der Oberflächeneigenschaften von UV100 und der Festkörpereigenschaften von S13 einen nahezu idealen Photokatalysator ergeben. Dies ist besonders interessant, da es sich bei S13 um bei 600°C getempertes UV100 handelt, so daß eine solche Kombination durch Tempern bei einer geeigneten Temperatur sogar möglich erscheint. Auch bei einer mittleren Tempertemperatur gelang aber keine signifikante Erhöhung der Photoneneffizienz des DCA-Abbaus gegenüber gewöhnlichem UV100 (vgl. Abb.3.3-5).

Bickley et al. [Bic91] führen die hohe Aktivität von Degussa P25 ebenfalls auf günstige Festkörpereigenschaften zurück. Bei P25 liegt neben Rutil (25%) und Anatas (75%) auch amorphes TiO_2 in geringer Menge vor. Die drei Phasen existieren als einzelne Teilchen aber auch als eng zusammenliegende Einheiten; Rutil befindet sich offenbar bevorzugt an der Oberfläche. Die Lage der Fermi-Niveaus reiner Anatas- und Rutil-Phasen legt nahe, daß sich beim Kontakt der beiden Phasen eine Raumladungszone ausbildet, welche die Diffusion der Löcher vom Anatas zum Rutil, d.h. zur Oberfläche begünstigt; die Elektronen diffundieren hingegen unter dem Einfluß der Raumladungszone bevorzugt ins Innere des Halbleiters (ins Anatas), werden letztendlich aber auch über die Oberfläche zum O_2 transferiert. Somit erfolgt eine besonders effektive Ladungstrennung der Elektron-/Loch-Paare. Bei S17 weist hingegen dessen rasche Sedimentation auch bei $\text{pH}3$ und die geringe Signalstärke bei den IEP-Messungen mit dem im Vergleich zu UV100, P25 und S18 niedrigen IEP-Wert auf eine geringe Zahl von Oberflächen-Hydroxylgruppen hin (s. Tab.3.2.2). Dies steht im Gegensatz zur Aussage von Martin et al., wonach die geringe Aktivität von S17 auf dessen ungünstige Festkörpereigenschaften zurückzuführen ist.

Wie Abb.4.1-3B zeigt, stimmt die Reihenfolge der Photoneneffizienzen des Chloroform-Abbaus, welcher von Martin et al. als Modellreaktion ausgewählt wurde, genau mit jener der TRMC-Messungen überein. Dabei ist die Effizienz von UV100, dem hier aktivsten Material, um 12,8% höher als die von P25, um knapp einen Faktor 2 als die von S18, S7 und S13 und sogar um einen Faktor 6,2 bzw. 11 größer als die von S17 und S24. Dies ent-

spricht qualitativ etwa den Ergebnissen dieser Arbeit, aber selbst mit Chloroform, d.h. der gleichen Modellschubstanz, wurde mit UV100 > S18 > P25 eine andere Aktivitätsreihenfolge gefunden. Während entsprechend Martin et al. mit S18 eine um einen Faktor 1,5 kleinere Effizienz erzielt wurde, ist ζ mit P25 sogar um einen Faktor 3,3 geringer als mit UV100. Diese Diskrepanz ist auf die unterschiedlichen Versuchsbedingungen zurückzuführen. Neben dem pH-Wert und der Chloroform-Konzentration dürfte vor allem die höhere Katalysatorkonzentration von 5g/l entscheidend sein. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist bei der von Martin et al. verwendeten Konzentration von 0,5g/l mit P25 bereits das Optimum erreicht, während man bei UV100 noch weit davon entfernt ist (vgl. Abb.3.4-2). Aufgrund der Optimierung von Katalysatorkonzentration und pH-Wert sind zudem die absoluten Werte der Effizienzen in der vorliegenden Arbeit höher.

In neueren Arbeiten von Serpone et al. [Tah96, Ser96a+b] wurde durch Abbauprobungen mit Phenol ebenfalls die photokatalytische Aktivität verschiedener Titandioxide verglichen und dabei ein ganz anderes Ergebnis erlangt. Für P25 wurde eine um einen Faktor 4 höhere Effizienz als für UV100 errechnet, mit Anatasen der Firmen TiOxide, Sargent-Welch und Fluka wurden noch einmal um einen Faktor 2 höhere Werte ermittelt. Dieses Ergebnis ist aber aus mehreren Gründen mit Vorsicht zu betrachten: Die errechneten Kurven treffen die Meßpunkte, vor allem die Ausgangskonzentration und die letzten Punkte unzureichend, so daß sich für P25 eine zu hohe und für UV100 eine zu geringe Abbaurate ergibt. Es wurde eine recht große Bilanzlücke zwischen Phenol- und TOC-Abbau gefunden, was auf die Bildung unbekannter Intermediate zurückzuführen wird. Dabei wurden lediglich HQ und Catechol gefunden, ein Versuch auch BQ zu detektieren, welches beim Abbau von Phenol und 4-CP häufig das Hauptintermediat ist [Aug88b, AIS91, Koc91b, Oud92], wurde offenbar nicht unternommen. Mit Ausnahme von P25 wurde jeweils nur ein einziges Abbauprobung durchgeföhrt, d.h. dem Einfluß der Versuchsbedingungen wurde keine Beachtung geschenkt. Insbesondere wurde mit einer für P25 optimierten Katalysatorkonzentration von 2g/l gearbeitet; bei UV100 ist man bei dieser Konzentration aber noch deutlich vom Optimum entfernt (s. Abb.3.4-2). Schließlich wurden noch Quantenausbeuten errechnet und zwar jeweils mit der für P25 bestimmten Lichtabsorption, obwohl sich die Absorption bei verschiedenen Titandioxiden sehr stark unterscheiden kann. So wurde in der vorliegenden Arbeit und von Cabrera et al. [Cab96] gezeigt, daß gerade UV100 ein besonders geringes Lichtabsorptionsvermögen besitzt (s. Tab.3.2-1 und 4.2-2). Damit sind die von Serpone et al. [Ser96b] angegebenen Quantenausbeuten nur für P25 sinnvoll. Für Phenol, 2-CP, 3-CP, 4-CP und 2,4-DCP wurden recht hohe Werte von etwa 12% und für Dimethylphenole von 18 bis 33% ermittelt. Die Photoneffizienz ist aber deutlich geringer, da diese die untere Grenze der Quantenausbeute darstellt (s. Kapitel 1.2.4). Auch diese Diskussion zeigt, daß ein Vergleich von Katalysatoraktivitäten nur für die untersuchte Modellschubstanz gültig ist und daß es zudem essenziell ist, auch die weiteren Versuchsbedingungen zu beachten. Detaillierte Untersuchungen zur photokatalytischen Wasserreinigung mit UV100 sind bislang nur von Lindner et al. [Lin94+95+96, Bek96, The96], welche den neuen Katalysator gemeinsam mit der Fa. Sachtleben entwickelten, publiziert worden. Inzwischen ist UV100 aber kommerziell erhältlich, so daß neben den bereits erwähnten Arbeiten einige weitere Publikationen mit Untersuchungen mit diesem Katalysator erschienen sind [Vor95, Nos96a+b].

4.1.2 Photokatalytischer Abbau verschiedener Substrate

In Abb.4.1-4 sind die Photoneneffizienzen des Abbaus von DCA, 4-CP, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff mit UV100 und P25 unter jeweils optimierten Versuchsbedingungen dargestellt. Die Werte nehmen in dieser Reihenfolge im Verhältnis von 48,4/12,9/1/1,13 für UV100 und 11,1/3,33/1/0,39 für P25 ab. Somit können die Aliphaten Chloroform und vor allem DCA photokatalytisch sehr effizient abgebaut werden, während der Abbau von 4-CP und CCl_4 schwieriger ist. Mit UV100 ist die Substratabhängigkeit der Effizienz noch ausgeprägter als mit P25. Für alle drei aliphatischen Substanzen werden mit UV100 deutlich höhere Effizienzen (Faktor 2,5 bis 3,75) erzielt, während P25 für den Abbau von 4-CP eine etwas höhere Aktivität (Faktor 1,16) besitzt. Beim 4-CP-Abbau sind außerdem die Art, Zahl und Konzentration der Intermediate zu berücksichtigen. Wie die Darstellung der relativen Anteile der Zwischenprodukte (Abb.4.1-5) zeigt, werden beim 4-CP-Abbau mit UV100 lediglich HQ und BQ, mit P25 hingegen eine deutlich größere Zahl von Intermediaten gebildet, darunter auch das noch chlorierte 4-CC und das Biphenyl THB (s. Abb.3.1-6). Somit ist UV100 bezüglich der Selektivität der Umsetzung und der Vermeidung toxischer Abbauprodukte, was neben der Photoneneffizienz ein entscheidendes Kriterium für die Eignung eines Photokatalysators ist, auch beim 4-CP-Abbau das günstigere Material. Die Effizienzen mit P25 scheinen beim Abbau von Aromaten generell etwas höher zu sein als mit UV100, wie Untersuchungen mit Phenol [Tah96, Ser96a+b] und Atrazin (s. Tab.3.5-2) zeigen. Somit läßt sich feststellen, daß das hochoberflächige Anatas UV100 (alternativ auch S18) für den Abbau von Aliphaten offenbar ein besonders aktiver Katalysator ist, während sich mit dem Anatas/Rutil-Mischpigment P25 beim Abbau aromatischer Substanzen höhere Effizienzen erzielen lassen. Mit den ermittelten Photoneneffizienzen sollte ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Arbeiten möglich sein. In der Praxis gelingt dies aber nur selten. Häufig werden nur Abbauraten, nicht aber die exakten Versuchsbedingungen, insbesondere nicht die Licht-

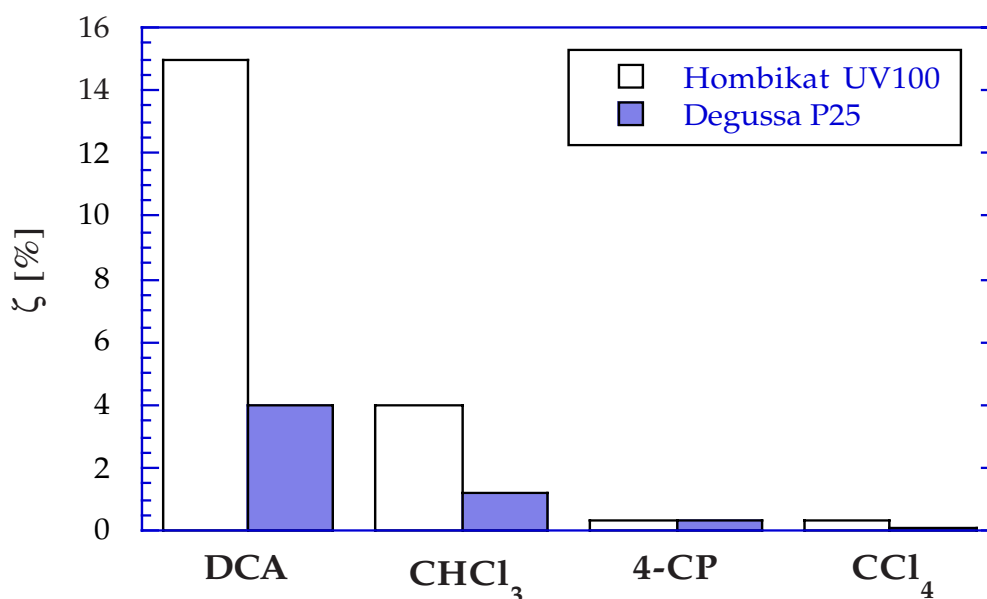


Abb.4.1-4: Abbau verschiedener Modellsubstanzen mit Hombikat UV100 und P25: Photoneneffizienzen unter optimierten Versuchsbedingungen ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $c(\text{Substrat})^\circ\approx 1\text{mM}$, $I=0,16-1,0\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$ $V_R=150$ bzw. (DCA) 50ml ; DCA, 4-CP: pH3, kont. O_2 ; CHCl_3 , CCl_4 : pH11, anfangs O_2 - bzw. Luft-gesättigt

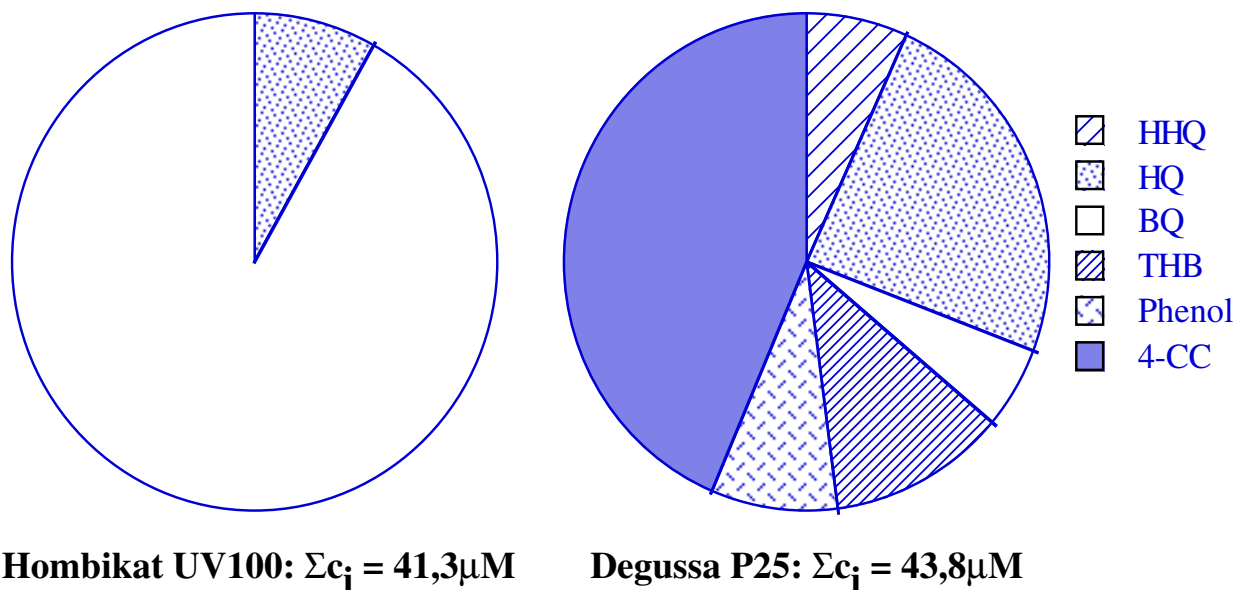


Abb.4.1-5: Abbau von 4-CP mit Hombikat UV100 und Degussa P25: Relative maximale Intermediat-Konzentrationen (Versuchsbedingungen s. Abb.4.1-4)

intensität angegeben, so daß sich keine Effizienzen ermitteln lassen. Dann ist ein Vergleich der Ergebnisse, welcher aufgrund der unterschiedlichen Versuchsbedingungen ohnehin schwierig ist, gänzlich unmöglich. In einigen Arbeiten wurde aber die Abbaurate verschiedener Substanzen gezielt verglichen, indem jeweils ein Abbauversuch unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt wurde. Dies ist ein legitimer Ansatz, welcher aber insofern problematisch ist, als die Bedingungen willkürlich gewählt werden und somit für einige der Stoffe annähernd optimal, für andere hingegen ungünstig sein können; so sind insbesondere die pH- und Konzentrationsabhängigkeiten substratspezifisch. Daher erscheint ein Vergleich bei jeweils optimalen Bedingungen aussagekräftiger.

Ollis et al. [Oll84+85] verglichen den Abbau verschiedener Aliphaten mit jeweils mehreren Anfangskonzentrationen ($c^0=10\text{-}200\text{mg/l}$), Fisher TiO_2 (95% Anatas, $\text{BET}=7\text{m}^2/\text{g}$), $c(\text{TiO}_2)=1\text{g/l}$, $V_R=635\text{ml}$ und sieben 15W Schwarzlicht-Fluoreszenzlampen: Sie fanden folgende Reihenfolge der Abbaurate: $\text{DCAD} \gg \text{TCE} > \text{PCE} > \text{DCA} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 \approx \text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} \approx \text{MCA} > \text{CCl}_4 > \text{TCA}$. Demnach wird das Aldehyd (DCAD) am deutlich schnellsten abgebaut, gefolgt von den Ethenen (TCE und PCE) und deren Hauptintermediat DCA. Die Alkane und MCA werden langsamer umgesetzt, am schwersten abbaubar sind CCl_4 und TCA, bei letzterem konnte hier sogar kein Abbau festgestellt werden. Bei den Alkanen und Alkenen sinkt die Rate mit zunehmender Chlorierung.

Hisanaga et al. [His90] untersuchten den Abbau zwölf chlorierter aliphatischer CKW und gleichzeitig den Einfluß einer Platinierung sowie der Zugabe von H_2O_2 (vgl. Tab.4.3-3) mit Katayama Chemical LTD TiO_2 (Rutil, $\text{BET}=2,7\text{m}^2/\text{g}$, $d=1,3\mu\text{m}$), $c(\text{TiO}_2)=2,8\text{g/l}$, $c(\text{CKW})^0=0,1\text{mM}$, $V_R=25\text{ml}$ und einer 500W Hg-Lampe. Sie fanden für zehn der Substanzen etwa gleiche Halbwertszeiten von $t_{1/2}=48\text{-}97\text{min}$. Am schnellsten wurden die Olefine PCE und 1,2-DCE abgebaut, d.h. die Addition eines $\bullet\text{OH}$ -Radikals erfolgt leichter als die Abstraktion eines H-Atoms. TCE und Chloroform wurden aber nur wenig langsamer umgesetzt ($t_{1/2}=63$ bzw. 65min). Bei den Alkanen sinkt die Abbaurate mit zunehmender Chlorierung. Der deutlich langsamste Abbau erfolgte bei 1,1,1-Trichlorethan (1-TCEa)

und insbesondere CCl_4 , bei denen ein oxidativer Angriff nicht bzw. nur an einem C-Atom möglich ist, mit $t_{1/2}=125$ bzw. 480min.

Mao et al. [Mao91] fanden hingegen beim Abbau chlorierter Ethane mit P25 ($c=1,25\text{g/l}$), $c(\text{CKW})=3\text{mM}$, $\text{pH}6$, anfänglich luftgesättigter Lösung, $V_R=8\text{ml}$ und Bestrahlung mit einer Osram XBO-450W Lampe bei $\lambda>295\text{nm}$ keine Abhängigkeit der Rate vom Chlorierungsgrad; der langsamste Abbau erfolgte mit 1,1,1- und 1,1,2-TCEa, Hexachlorethan war aber nicht Bestandteil der Untersuchung. Neben CO_2 , HCl und z.T. Ameisensäure wurde die Bildung jeweils einer oder zweier chlorierter Essigsäuren beobachtet. Diese und das Aldehyd TCAD werden als Edukte langsamer abgebaut als die Ethane: 1-TCEa > DCA > MCA > TCAD > Acetat >> TCA mit $k=3,1, 2,7, 1,9, 1,4, 0,62$ bzw. $<0,1 \cdot 10^{-3}/\text{s}$. Dies erklärt den hohen Anteil der Essigsäuren an den Abbauprodukten von 30-44% MCA bzw. DCA und sogar 70% TCA aus Pentachlorethan beim photokatalytischen und entsprechend auch beim strahlenchemischen Abbau der Ethane (s. Tab.1.4-3) [Mao91].

Chemseddine und Boehm [Che90] bestätigen die Reihenfolge der Abbauraten der Essigsäuren und auch den um eine Zehnerpotenz langsameren Abbau von TCA im Vergleich zu den übrigen Essigsäuren. Dies gilt aber nur unter O_2 -Atmosphäre; mit N_2 oder N_2O wird TCA sogar am schnellsten abgebaut (s. Tab.4.3-4).

Die recht detaillierten Untersuchungen von Ollis und insbesondere Hisanaga et al. scheinen dadurch eingeschränkt zu sein, daß das verwendete Titandioxid aufgrund seiner geringen BET-Oberfläche und seiner Rutilstruktur [His90] jeweils vergleichsweise inaktiv sein sollte. In einer neueren Arbeit konnte aber gezeigt werden, daß das Titandioxid der Fa. Katayama zumindest für den TCE-Abbau eine nahezu ebenso hohe Aktivität besitzt wie Degussa P25 [Tan93]. Weiterhin wurde dem pH-Wert der Lösung in diesen Arbeiten offenbar keine Beachtung geschenkt, was häufig der Fall ist, obwohl dieser eine der wichtigsten Einflußgrößen ist (s. Kapitel 3.4.3 und 4.3.3).

Es läßt sich feststellen, daß DCA und Chloroform keineswegs besonders leicht abbaubare Substanzen sind, wie die Ergebnisse dieser Arbeit zu zeigen scheinen. Die hohe Photoneffizienz wird erst nach der Optimierung der Versuchsbedingungen, insbesondere des pH-Wertes erzielt. Anderenfalls kann die Abbaurate von DCA und Chloroform geringer als die der chlorierten Ethane und Ethene sein, lediglich CCl_4 und TCA werden aufgrund ihrer Inertheit gegenüber $\cdot\text{OH}$ -Radikalen noch deutlich langsamer abgebaut. Die bei der photokatalytischen und homogenen Oxidation von Alkanen zumeist gefundene Abnahme der Rate mit zunehmender Chlorierung steht im Gegensatz dazu, daß die für die Spaltung einer C-H-Bindung notwendige Energie mit steigender Zahl von Chlorsubstituenden sinkt. Bei den Essigsäuren ist dies hingegen eine mögliche Erklärung für den Anstieg der photokatalytischen Abbaurate von Acetat zu DCA; in homogener Lösung wurde für die Rate MCA > DCA > Acetat gefunden (s. Tab.1.4-2) [Che90, Mao91].

Sabin et al. [Sab92a] verglichen den photokatalytischen Edukt-Abbau 23 verschiedener aliphatischer und aromatischer Substanzen. Wie Tab.4.1-2 zeigt, sinkt nach dieser Untersuchung die Abbaurate in der Reihenfolge Aromaten > Olefine > chlorierte Alkane, was im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit steht. Die Anzahl der Chloratome hat nach dieser Untersuchung nahezu keinen Einfluß auf die Abbaurate der chlorierten Ethene, während sie bei den Alkanen mit zunehmender Halogenierung abnimmt; bei den perhalogenierten Alkanen wurde innerhalb einer Bestrahlungszeit von 5h kein

Substrat	k [$10^{-3}/s$]
Pentachlorphenol	5,5 ^a
EDTA	4,6 ^a
1,2-Dichlorbenzol	3,5
Bis-(2chloroethyl)ether	3,2
DDT	2,8 ^a
Benzol	2,4
TCE	2,3
Chlorbenzol	2,1
1,2-DCE	2,0
PCE	2,0

Substrat	k [$10^{-3}/s$]
1,2-Dichlorpropan	2,0
Dichlormethan	1,9
1,1,2,2-Tetrachlorethan	1,5
Lindan	1,2 ^a
CF ₂ HCCL ₂ H	0,67
Chloroform	0,6
CF ₂ ClCCl ₂ H	0,48
Brombenzol	0,3
Bromoform	0,04
CCl ₄ , CFCl ₃ , CF ₃ CCl ₃	≈ 0

Tab.4.1-2: Abbau verschiedener organischer Substrate unter Standardbedingungen (1g/l P25, c(Substrat)^o=1mM, pH4,5-6,6, Osram XBO 450W, $\lambda > 320\text{nm}$, $V_R=2\text{ml}$) [Sab92a]
a: $V_R=30\text{ml}$, k auf Standardbedingungen umgerechnet

Abbau festgestellt. Weiterhin werden bromierte Substanzen deutlich langsamer abgebaut als ihre chlorierten Analoga. Ollis et al. [Oll85] kamen indes beim Vergleich des Abbaus von Dichlormethan, Chloroform und Dichlorethan mit den entsprechenden bromierten Stoffen genau zum umgekehrten Ergebnis. Die umgerechneten Werte in Tab.4.1-2 lassen sich aufgrund der stark unterschiedlichen volumenbezogenen Lichtintensität nur näherungsweise mit den übrigen vergleichen, zumal über die Art der Korrektur keine genauen Angaben gemacht werden. Dennoch läßt sich feststellen, daß auch Pentachlorphenol, DDT und Lindan, welche eine besonders hohe Umweltrelevanz besitzen (s. Kapitel 1.4 und 1.5) photokatalytisch gut abbaubar sind.

Matthews [Mat86] verglich den Abbau 21 verschiedener, vorwiegend aromatischer Substanzen bei gleichen Versuchsbedingungen durch Messung der CO₂-Freisetzung. Eine solche Verfolgung der Mineralisierung ist aussagekräftiger als die alleinige Messung des Edukt-Abbaus, insbesondere wenn die Bildung signifikanter Intermediatkonzentrationen

Substrat	r [$\mu\text{M}/\text{min}$]
2,4-DCP	8,6
2,4,6-TCP	8,05
Benzoessäure	7,78
1,2 Dichlorbenzol	7,64
Hydrochinon	7,24
2-Naphtol	6,65
Resorcin	6,49
Chloroform	6,31
Anilin	6,26
Catechol	5,47

Substrat	r [$\mu\text{M}/\text{min}$]
TCE	5,83
4-CP	5,66
3-CP	5,41
Chlorbenzol	5,31 / 8,92 ^a
2-CP	4,76
Phenol	3,83 / 6,90 ^a
Nitrobenzol	3,51
Benzol	3,25 / 8,10 ^a
Dichlorethan	2,83 / 5,38 ^a
Ethylendiamin	2,35

Tab.4.1-3: CO₂-Freisetzung beim Abbau verschiedener organischer Substrate (0,5g/l P25, c(KW)^o=1mM, pH=2,8-3,1, 100W Hg-Lampe, $V_R=400\text{ml}$) a: pH=4,0-4,4 [Mat86]

zu erwarten ist. Wie Tab.4.1-3 zeigt, werden auch nach dieser Arbeit Aromaten eher schneller abgebaut als Aliphaten. So sind Ethylendiamin und Dichlorethan die beiden am langsamsten abgebauten Substanzen. Deren Abbaurate ist um bis zu einem Faktor 3,7 geringer als die der Aromaten, die Rate von Chloroform und TCE ist dagegen durchschnittlich. Elektronendonorsubstituenden am aromatischen Ring führen offenbar zu einer Erhöhung der Abbaurate. So wird Hydrochinon im Gegensatz zu den im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnissen [The96] schneller abgebaut als 4-CP oder Phenol und bei den Benzolen und Phenolen steigt die Abbaurate mit zunehmender Chlorierung. Für o-, m- und p-Hydroxy- und Chlorphenole erfolgt ein geringer Anstieg von bis zu 32% in dieser Reihenfolge. Pichat et al. [Pic93a] bestätigen diesen Gang der Abbauraten für die Chlorphenole mit $CP < DCP \approx TCP$ und $o < m < p$. Die Gründe für diese Abfolge werden im Rahmen des Abbaus von Schadstoffgemischen (s. Kapitel 4.4.2) diskutiert. Wie vier weitere bei $pH \approx 4$ durchgeführte Messungen zeigen (s. Tab.4.1-3), kann bereits die Variation eines einzigen Versuchsparameters die Absolutwerte und Reihenfolge der Abbauraten stark ändern. Dies belegt, daß ein Vergleich unter jeweils optimierten Versuchsbedingungen günstiger ist, als bei genau gleichen, willkürlich gewählten Bedingungen.

In neueren Untersuchungen fand Matthews [Mat92a], daß sich die Abbauraten acht verschiedener aliphatischer und aromatischer Alkohole und Carbonsäuren sowie Nitrobenzol nur geringfügig unterscheiden. Lediglich Ameisensäure wird signifikant schneller umgesetzt. In dieser Publikation werden indes die Konzentrationen und Raten in mg/l bzw. $mg/(l \cdot min)$ angegeben, was zu dem Problem der "Gleichheit" der Konzentration führt. Unterscheiden sich zwei Substanzen deutlich bezüglich der molaren Masse, so ergeben sich bei der Umrechnung massebezogener in molare Konzentrationen oder Abbauraten signifikante Unterschiede. Wie Tab.4-1-4 zeigt, ist dies bei Aromaten und kurzkettigen aliphatischen Verbindungen oder Substanzen, bei denen sich die Anzahl der Halogenatome deutlich unterscheidet, der Fall. So sind die massebezogenen Raten von Methanol, Ethanol und Essigsäure mit $c^0 = 1mg/l$ die geringsten aller Substanzen, während die molaren Werte höher als die der Aromaten sind. Im Mittel ergibt sich unter Berücksichtigung beider Anfangskonzentrationen die in Tab.4.1-4 angegebene Reihenfolge für die

Substrat	r [mg/(l*min)] ^a	r [µM/min] ^a	r [mg/(l*min)] ^b	r [µM/min] ^b
Ameisensäure	0,74	16,1	16,6	360
Methanol	0,42	13,0	6,44	201
Ethanol	0,38	7,1	5,87	127
Essigsäure	0,38	6,3	8,17	136
Phenol	0,48	5,1	5,63	59,8
Salicylsäure	0,59	4,3	6,79	49,1
4-CP	0,48	3,7	7,21	56,1
Benzoessäure	0,62	5,1	6,58	53,9
2-CP	0,43	3,3	6,96	54,1
Nitrobenzol	0,45	3,6	6,05	49,1

Tab.4.1-4: CO₂-Freisetzung beim Abbau verschiedener organischer Substrate mit 1g/l P25 $c(\text{Substrat})^0 = 1mg/l$ (a) bzw. 50mg/l (b), 100W Hg-Lampe, $V_R = 500ml$ [Mat92a]

molaren Raten. Somit werden nach den molaren Abbauraten die Aliphaten deutlich schneller abgebaut als die Aromaten, genauer gesagt sinkt die Abbaurate mit der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül: $C1 > C2 > C6 \approx C7$. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den beiden zuletzt zitierten Arbeiten, aber im Einklang mit der vorliegenden Arbeit.

Konzentrationsangaben in mg/l (ppm) sind in der Praxis weit verbreitet, für den Abbau organischer Substanzen aber unglücklich, da hierbei nur die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül entscheidend für die Stöchiometrie ist. Daher sind Angaben in mg/l TOC oder molare Konzentrationen und Abbauraten günstiger; um Photoneneffizienzen zu berechnen ist in jedem Fall eine Umrechnung in letztere notwendig.

Pelizzetti et al. [Pel85] konnten zeigen, daß sich chlorierte Benzole, Phenole und auch besonders toxische Substanzen wie DDT, 2,4,5-T, chlorierte Biphenyle und Dioxine photokatalytisch recht gut abbauen lassen. Die angegebenen Halbwertszeiten von 10-90min bei $I \approx 3,3 \cdot 10^{-5}$ Einstein/min lassen sich aufgrund der stark unterschiedlichen Substratkonzentrationen (0,2-45mg/l) nicht vergleichen, da die kinetischen Gesetzmäßigkeiten der Abbaureaktionen unbekannt sind. Berechnet man die molaren Abbauraten, so kommt man zu einer ganz anderen Reihenfolge, die aus dem selben Grund wenig aussagekräftig ist.

In Tab.4.1-5 sind Photoneneffizienzen aus verschiedenen Arbeiten zusammengestellt. Es wurde jeweils nur die höchste Effizienz und zumeist noch ein Vergleichswert berücksichtigt. Entsprechend der vorliegenden Arbeit sind auch nach diesen Ergebnissen die Effizienzen mit DCA und CHCl_3 meist höher als die mit 4-CP, Phenol oder CCl_4 . Indes lassen sich auch bei diesen Substanzen unter bestimmten Bedingungen, insbesondere durch eine starke Verringerung der Lichtintensität oder die Zugabe eines geeigneten Oxidations- oder Reduktionsmittels hohe ζ -Werte erreichen. In einigen wenigen weiteren Arbeiten wurden auch für andere Substrate Photoneneffizienzen bestimmt. Beim Abbau

Substanz	ζ [%]	Versuchsbedingungen	Referenz
DCA	2,5 / 11,4	24mM, 0,5g/l P25, pH4/5, O_2 , 3,6/ \leq 0,06mE/min, 10mM KNO_3	[Boc94]
DCA	4,2 / 13,3	0,9mM, 5g/l P25 bzw. 7,5g/l UV100, pH3, O_2 , $I \approx 25 \mu\text{E}/\text{min}$	[Wel96]
CHCl_3	2,5 / 10,5	1 / 62mM, 0,5g/l P25, pH7, Luft, 0,25mE/min, 10mM PO_4^{3-}	[Kor91]
CHCl_3	<1 bis 85	62mM, 0,5g/l P25, pH8, O_2 , 10^{-6} bis 0,1mE/min, 10mM PO_4^{3-}	[Bah91a]
CHCl_3	0,16 / 2,38	3,2mM, 0,5g/l Anatas-Kolloid (+0,5%Fe) pH11, 0,128mE/min	[Cho94]
4-CP	1,0	0,155mM, 2g/l P25, pH3-6, 50mW/cm ²	[AIS91]
4-CP	0,9 / 16,3	\approx 2mM, 2g/l P25, pH ^o =5,0-6,6, Luft, $I=117$ bzw. 0,94 $\mu\text{E}/\text{min}$	[Cun94b]
4-CP	1,7 / 4,0	\approx 2mM, 2g/l P25, pH ^o =5,0-6,6, 117 $\mu\text{E}/\text{min}$, O_2 bzw. Luft+ Ag^+	[Cun94b]
4-CP	0,3 / 4,6	0,1mM, 1g/l P25, O_2 bzw. 0,1M KBrO_3 , 2,1mEinstein/min	[Mar95]
4-CP	0,65 / 1,1	0,1mM, 0,5g/l bzw. fixiertes P25, pH5,5, 10 $\mu\text{Einstein}/\text{min}$	[Pei95]
Phenol	1/10,6/11,8	1mM, 2,5g/l reduziertes Anatas pH3,5, $\lambda=400, 370$ bzw. 340nm	[Oka85]
Phenol	0,6	0,1mM, 1g/l P25, 58,2 $\mu\text{E}/\text{min}$	[Mat92c]
CCl_4	0,25/1,6/4,8	1mM, 0,5g/l P25, pH11, Luft, Argon bzw. Luft + 0,7M MeOH	[Hil96b]
CCl_4	0,1 / 7,6	5,1mM, 0,5g/l P25, pH11, Luft (+ 0,1M MeOH), 0,21mE/min	[Cho95]
CCl_4	<0,08 / 1,74	5,1mM, 0,5g/l Anatas-Kolloid (+0,5%Fe) pH2,8, 0,128mE/min	[Cho94]

Tab.4.1-5: Photoneneffizienzen des photokatalytischen Abbaus aus verschiedenen Publikationen

	DCA	Chloroform	4-CP / TOC
pH3	15	0,33	0,31 / 0,31
pH7	0,48	0,88	0,21 / 0,11
pH11	0,25	5,0	0,25 / 0,067
optimiert	15	5,0	0,31 / 0,31

Tab.4.1-6: Photoneneffizienzen [%] des Abbaus von DCA, Chloroform und 4-CP mit UV100 bei verschiedenen pH-Werten sowie optimierten Bedingungen (s. Abb.4.1-4)

von Nitroaromaten wurden mit $c^{\circ}=0,1\text{mM}$, 1g/l P25, anfänglicher Luftsättigung, dem günstigsten pH-Wert und $I=0,6\text{mE/min}$ Werte von 0,05, 0,23 bzw. 0,7% für 1,3,5-Trinitrobenzol, 2,4,6-Trinitrotoluol und Nitrobenzol erzielt [Dil95]. Für 10mg/l TCE, Toluol, Methylethylketon oder 21mg/l Salicylsäure wurden mit 1g/l Aldrich Anatas/ 1% Pt und $I=0,193\text{mE/min}$ für den TOC-Abbau Effizienzen von 2,9, 1,3, 0,6 bzw. 0,8% und für den solaren TCE-Abbau von 9,4% errechnet [Sur93]. Mit $0,1\text{M}$ Essigsäure und $0,1\text{g/l}$ P25 wurde für $I<1,2\mu\text{E/s}$ eine konstante Effizienz von 6% erzielt [Bid91]. Beim Abbau von Metylenblau ergab sich mit $c^{\circ}=26,7\mu\text{M}$ und 80mg/l Aldrich Anatas eine Effizienz von 5,6% [Val93]. Auch aus Tab.4.1-2 lassen sich die Photoneneffizienzen abschätzen, da die gleiche Lampe und Lichtwellenlänge wie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Da das Reaktorvolumen um einen Faktor 25 geringer ist, dürfte die Lichtintensität im Reaktor etwa $0,24\text{mE/min}$ betragen haben, so daß sich z.B. für TCE $\zeta\approx 1\%$ errechnet.

Sehr hohe Photoneneffizienzen lassen sich auch bei der Gasphasenphotokatalyse erzielen. So wurden beim Abbau von TCE Werte von 4-17% gegenüber 1% in wässriger Phase gefunden [And93]. Beim Abbau fluorierter Aliphaten ergaben sich entsprechend Werte von bis zu 14% [Oht90]. Nimlos et al. [Nim93b] erzielten sogar Photoneneffizienzen von 50 bis 80% beim Abbau von TCE und PCE in der Gasphase mit TiO_2 . Diese hohen Werte sind vermutlich auf in der Gasphase mögliche homogene Kettenabbaureaktionen durch Chlorradikale zurückzuführen [Son96b]. Für DCAC und nichtchlorierte Alkene und Alkohole wurden Effizienzen von einigen Prozent erzielt [Nim93b].

Somit läßt sich aus den Literaturdaten keine generelle Aussage ableiten, ob Aliphaten oder eher Aromaten photokatalytisch besser abgebaut werden. Die ermittelten relativen Verhältnisse der Abbauraten verschiedener Substanzen sind in dem meisten Fällen offenbar nur für die speziellen Randbedingungen gültig und gestatten keine allgemeingültige Aussage. Dies ist dadurch bedingt, daß die Versuchsbedingungen nicht nur genau definiert, sondern auch deren Einfluß bedacht werden muß. Insbesondere der Einfluß des pH-Wertes ist stark Substrat-abhängig. Dies verdeutlicht noch einmal Tab.4.1-6, in der einige Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zur pH-Abhängigkeit des photokatalytischen Abbaus zusammengefaßt sind. Die Effizienz des TOC-Abbaus von 4-CP und insbesondere des DCA-Abbaus nimmt mit steigendem pH-Wert ab und bei Chloroform deutlich zu, während der Edukt-Abbau von 4-CP nur wenig pH-abhängig ist. Daher findet man bei übereinstimmendem pH-Wert von pH3, 7 oder 11 ganz unterschiedliche Verhältnisse der Photoneneffizienzen. Während bei pH3 die Effizienz des DCA-Abbaus um mehr als eine Zehnerpotenz größer ist als die der beiden anderen Substanzen, gilt bei pH11 das gleiche für Chloroform gegenüber DCA und 4-CP. Bei pH7 unterscheiden sich die Effizienzen lediglich um einen Faktor 2 bzw. 4. Daher erscheint es am aussagekräftigsten, die jeweils höchste Photoneneffizienz, d.h. den Abbau unter optimierten Bedingungen zu vergleichen, wie es in der vorliegenden Arbeit getan wurde.

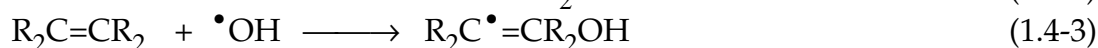
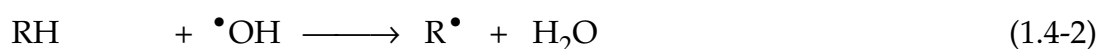
4.1.3 Abbaumechanismen der verschiedenen Substrate

Um den Grund für die unterschiedlichen Photoneneffizienzen beim Abbau der Modell-schadstoffe mit den verschiedenen Katalysatoren sowie das Zustandekommen der Inter-mediate und die hierfür entscheidenden Einflüsse zu verstehen, erscheint es wichtig die Abbaumechanismen der Substrate zu betrachten. In der vorliegenden Arbeit wurden lediglich im Fall von 4-CP gezielt die Einzelprodukte detektiert, während beim Abbau von DCA und Chloroform, bei denen die Bildung stabiler Intermediate gewöhnlich nicht zu erwarten ist, meist nur die Protonen- und Chloridfreisetzung verfolgt wurde. Wie in Kapitel 4.2 und 4.3 noch diskutiert wird, sind die Abbaumechanismen entscheidend für die Erklärung verschiedener Einflüsse, insbesondere der Platinierung, Lichtintensität und Zugabe von Oxidationsmitteln und werden daher hier vorweggestellt.

Wie die qualitative Übereinstimmung z.B. der Abbauprodukte chlorierter Ethane nahe-legt [Mao91], erfolgt der photokatalytische Abbau organischer Substanzen offenbar im wesentlichen entsprechend der homogenen Reaktion durch $\bullet\text{OH}$ -Radikale, allerdings nicht durch freie, sondern durch oberflächengebundene Spezies. Obwohl die Oxidation der Schadstoffe auch direkt durch die Valenzbandl cher erfolgen kann, wurden starke Hinweise gefunden, daß diese gewöhnlich zunächst als oberflächengebundene Hydroxylradikale getrappt werden [Wol93, Ser93b]:

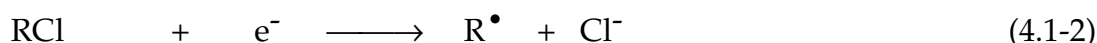


Anders als in homogener Phase spielen freie $\bullet\text{OH}$ -Radikale wohl allenfalls eine unterge-ordnete Rolle [Ser93b]. Während bei ungesättigten Aliphaten die primäre Reaktion gewöhnlich in der Abstraktion eines H-Atomes besteht, erfolgt bei Olefinen und Aroma-ten bevorzugt die Addition an eine Doppelbindung. Die Abstraktion eines vinyli-schen Protons ist zwar ebenfalls möglich, die Addition an die Doppelbindung  berwieg-t aber zumindest in homogener Lösung aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis 9:1 [Sak84, Che90, Bah91b, Mao91+93, Son91+95, Mat92a, Gla93].



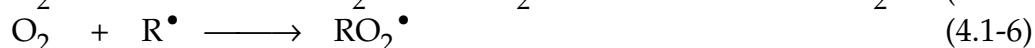
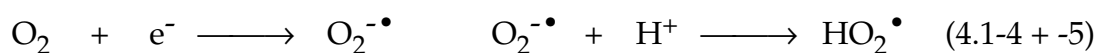
Als weitere Primärreaktionen sind die Addition von $\text{H}\bullet$ - oder $\text{Cl}\bullet$ -Atomen an Doppel-bindungen möglich [Son96a, Pic96]. Diese können sich durch photoinduzierte homolyti-sche Spaltung von C-Cl-, C-H- oder O-H-Bindungen der CKW- bzw. Wassermoleküle bil-den. Das Auftreten derartiger Prozesse ist für die direkte Photolyse und andere homoge-ne Radikalreaktionen bekannt und wurde z.B. in frühen Arbeiten der Arbeitsgruppe Ollis auch als Reaktionsmechanismus für den photokatalytischen Abbau halogenierter Ethane und Ethene postuliert [Pru83b, Oll84, Ngu84]; inzwischen wird ein derartiger Mechanismus aber für die Photokatalyse, insbesondere in wäßriger Phase, ausgeschlos-sen [Mao91, Gla93]. Stattdessen kann aber entsprechend der Reaktion mit hydratisierten Elektronen [Kha95] eine reduktive Dehalogenierung, d.h. die Abspaltung eines Haloge-nidanions im Anschluß an die Addition eines Leitungsbandelektrons erfolgen. Eine wei-tere mögliche Primärreaktion speziell beim photokatalytischen Abbau von Carbonsäuren ist die sogenannte Photo-Kolbe-Decarboxylierung, d.h. die Abspaltung von CO_2 nach der Oxidation der Carboxylatgruppe durch ein Valenzbandloch [Kra77+78b, Yon83, Sak84,

Che90, Mao91+93, Ser93b, Gla93, Ken93, Son95, Cho95, Hil96a+b].



Diese Reaktionen sind von besonderer Bedeutung für Substanzen wie CCl_4 , C_2Cl_6 , TCA oder Oxalat, welche aufgrund des Fehlens von Doppelbindungen und H-Atomen nahezu inert gegenüber OH^\bullet -Radikalen sind. Daher können diese Substanzen im Gegensatz zur homogenen Naßoxidation (Ozon/ H_2O_2 /UV) durch die Photokatalyse abgebaut werden. Daher besitzt das Gelingen des Abbau von CCl_4 , z.B. mit UV100, einen hohen Stellenwert. Auch bei Halothan (CF_3CHClBr) oder Trinitrotoluol (TNT) ist ein photokatalytischer Abbau unter reduktiven Bedingungen vorteilhaft, um zu vermeiden, daß lediglich eine Oxidation zu Trifluoressigsäure bzw. Trinitrobenzol (TNB) erfolgt, welche rein oxidativ nur sehr langsam abgebaut werden. Andere chlorierte Alkane und Carbonsäuren wie Chloroform und DCA reagieren mit $\bullet\text{OH}$ -Radikalen in homogener Lösung ebenfalls recht langsam (s. Tab.1.4-2). Bei deren photokatalytischem Abbau können Reaktion 4.1-2 und -3 zumindest als Nebenreaktion auftreten. Insbesondere beim Abbau unter reduktiven Bedingungen, d.h. geringer Konzentration von Oxidationsmitteln und hoher Konzentration von Reduktionsmitteln kann der reduktive Primärangriff sogar der Hauptabbauweg sein [Che90, Mao91+93, Son95, Cho95, Hil96a+b, Bah87+91b, Dil95].

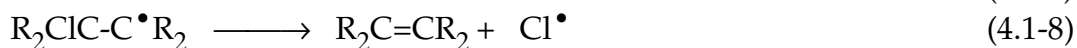
Da es sich bei photokatalytischen Prozessen um Redoxreaktionen handelt, ist neben der Oxidation der Schadstoffe auch der Elektronentransfer entscheidend; erfolgt dieser nicht, so kommt auch die Oxidation zum Erliegen. Aus dem gewöhnlich als Oxidationsmittel eingesetzten Sauerstoff bilden sich durch Addition der Leitungsbandelektronen Superoxidradikalanionen ($\text{O}_2^{\bullet-}$), die protoniert werden. Sauerstoff besitzt zudem eine entscheidende Bedeutung als Reaktionspartner für die Weiterreaktion der Radikale [Bah91b].



Wie u.a. durch Photoleitfähigkeits- und ESR-Messungen gezeigt werden konnte, bilden sich bei der Reduktion von O_2 neben $\text{O}_2^{\bullet-}$ auch $\text{O}^{\bullet-}$, $\text{O}_3^{\bullet-}$ und H_2O_2 ; H^\bullet - und $\bullet\text{OH}$ -Radikale konnten ebenfalls nachgewiesen werden [Mu89, Kor89, Anp91, Cai92]. Die Superoxidradikale können insbesondere bei Gasphasenreaktionen wie $\bullet\text{OH}$ -Radikale durch Abstraktion eines Protons oder Addition an eine Doppelbindung zum Schadstoffabbau beitragen. Damit sind entsprechende aber auch weitere Abbauewege möglich [Son91, Pic96]. HO_2^\bullet kann auch in homogener Lösung durch Reaktion von hydratisierten Elektronen mit O_2 gebildet werden und sogar bei rein oxidativen Bedingungen durch Abstraktion eines H-Atoms aus H_2O_2 durch ein $\bullet\text{OH}$ -Radikal oder durch Addition eines H^\bullet -Radikals an O_2 . Superoxidradikale sind aber nur wenig reaktiv und reagieren insbesondere in (homogener) wäßriger Lösung nicht mit HKW [Sch95, Mao91]. Daher wird auf derartige Reaktionen im Folgenden nicht weiter eingegangen. Dennoch scheint den Superoxidradikalen entscheidende Bedeutung bei der Photokatalyse zuzukommen, da diese offenbar an der Weiterreaktion der beim Abbau der Schadstoffe gebildeten Peroxylradikale beteiligt sind [Hel95, Sch95]. Dies soll aber anhand von Abb.4.1-7 diskutiert werden.

Für die Weiterreaktion der bei den Primärreaktionen gebildeten Radikalen bestehen

neben der Addition von O_2 noch weitere Möglichkeiten. So kann ein H-Atom aus einem anderen Molekül abstrahiert oder ggf. ein Chlor- oder sogar H-Atom abgespalten werden; auch eine Kombination zweier Radikale oder eine Umlagerung ist möglich.



Mit Gl.4.1-7 bis -9 können sich somit, begünstigt durch eine geringe O_2 -Konzentration in der Lösung, organische Abbauprodukte bilden, z.B. DCA aus PCE sowie $CHCl_3$, C_2Cl_6 und PCE aus CCl_4 . Bei Aromaten ist die Rückbildung des aromatischen Ringes, z.B. mit Gl.4.1-8, energetisch besonders günstig. Durch einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus, d.h. eine Substitution, entstehen daher Hydroxyaromaten [Kra77+78b, Yon83, Sak84, Mao91+92+93, Gla93, Ken93, Son91+95+96a, AIS91, Oli90+93, Mil94, Cho95, Pic96].

Abb.4.1-6 zeigt das Abbauschema von Chloroform. Der Hauptabbaumechanismus ist gewöhnlich die oxidative Abstraktion des H-Atoms durch ein Oberflächen-Hydroxylradikal zum Trichlormethylradikal (a). Dieses addiert Sauerstoff zum Peroxylradikal, welches zu Phosgen reagiert; jenes hydrolysiert in Wasser sehr rasch zu CO_2 . Auch der reduktive Primärangriff (b) ist sicherlich von Bedeutung, vermutlich nicht nur unter reduktiven Bedingungen. So ist in homogener Phase die Reaktion von $CHCl_3$ mit e^- sogar deutlich schneller als mit $^\bullet OH$ -Radikalen: ($k=3 \cdot 10^{10}$ bzw. $5 \cdot 10^6 / (Ms)$ [Ken93]). Das durch die Abspaltung eines Chloridanions gebildete Dichlormethylradikal addiert ebenfalls Sauerstoff und dann ein Superoxidradikal, wodurch sich wiederum Phosgen bildet. Somit wird Chloroform auch auf diesem Reaktionsweg praktisch unmittelbar zu CO_2 umgesetzt, ohne daß sich stabile Intermediate bilden. Bei dem ebenfalls möglichen Russel-Mechanismus entsteht hingegen neben Phosgen Ameisensäure als Intermediat.

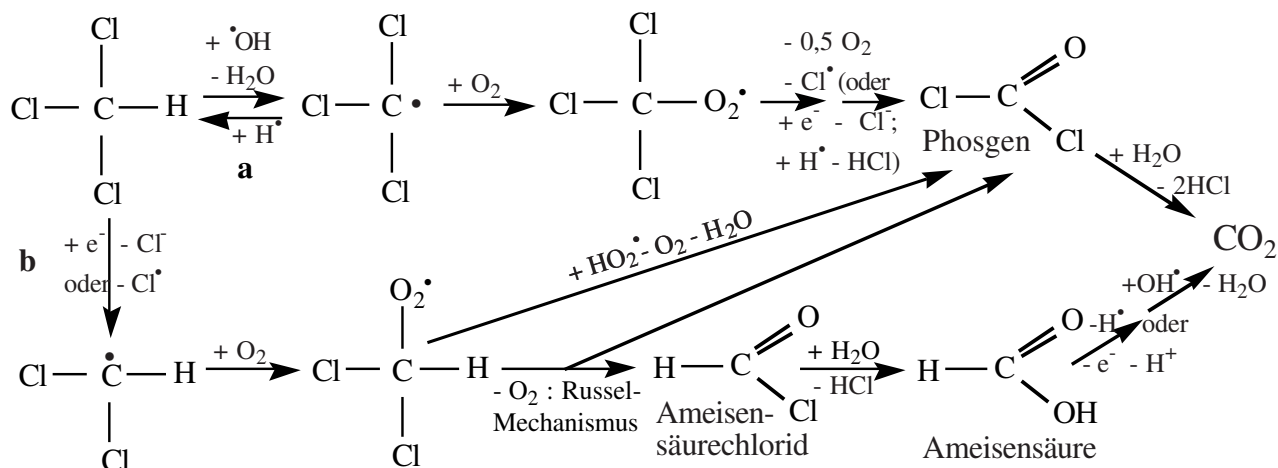
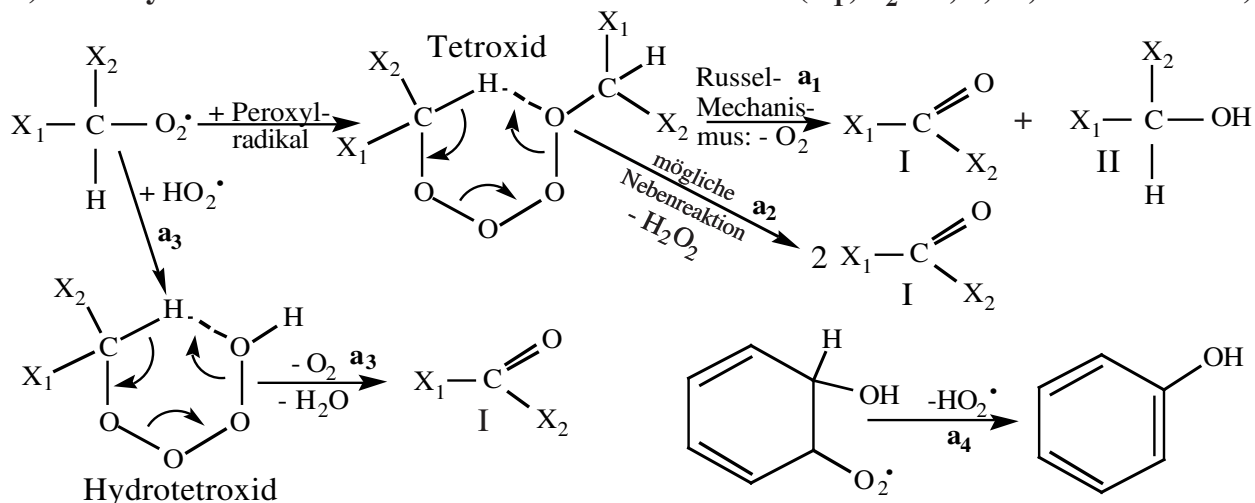
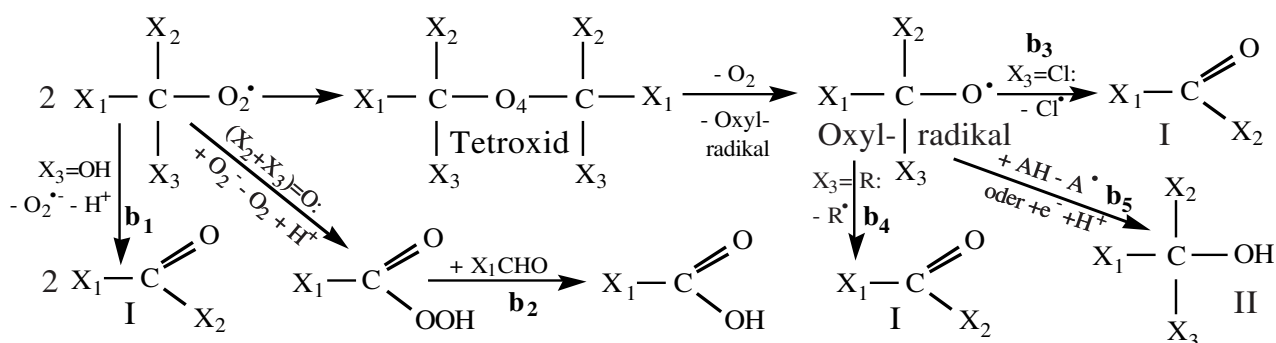


Abb.4.1-6: Mechanismen des photokatalytischen Chloroform-Abbaus [Kor91, Mao91, Son91]

In Abb.4.1-7 sind die Abbaumechanismen von Peroxylradikalen dargestellt. Wie zumindest in homogener Phase gezeigt werden konnte, erfolgt die Weiterreaktion in der Regel dadurch, daß zwei dieser Spezies zu einem sehr kurzlebigen Tetroxid kombinieren. Bei Vorhandensein eines C_1 -H-Atoms läuft bevorzugt der sogenannte Russel-Mechanismus (a_1) ab, bei dem sich in einer cyclischen Reaktion ein Carbonyl- und ein Alkohol-Molekül

a) Peroxyradikale mit abstrahierbarem H-Atom ($X_1, X_2 = H, R, Cl, OH$ bzw. $=O$):

b) Weitere mögliche Abbaumechanismen ($X_1, X_2, X_3 = H, R, Cl, OH$ bzw. $=O$):


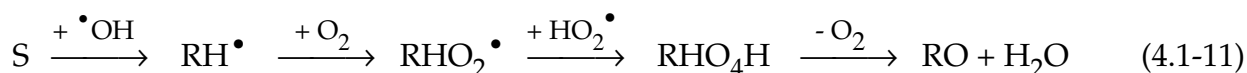
I: Aldehyd, Keton, Carbonsäurechlorid^a, Carbonsäure, Phosgen^b oder Kohlensäure

II: substituierter Alkohol^c, Carbonsäure; Nach Hydrolyse: a,c: Carbonsäure;

b,c: CO₂; c: Aldehyd, Keton (c: in Abhängigkeit von den Substituenten)

Abb.4.1-7: Mechanismen der Zersetzung von Peroxyradikalen [Son91+95, Mao91, Hel91, Sch95]

bilden; als Nebenreaktion ist die Abspaltung von H₂O₂ unter Bildung von zwei gleichen Carbonylmolekülen möglich (a₂) [Son91+95, Mao91]. Nach anderen, neueren Arbeiten [Hel95, Sch95] erfolgt die Umsetzung von Peroxyradikalen speziell bei der Photokatalyse durch Addition eines Superoxidradikals entsprechend dem Russel-Mechanismus, sofern ein α-H-Atom vorhanden ist (a₃); anstelle des Alkohols wird Wasser freigesetzt. Somit kann sich beim photokatalytischen Abbau folgender Reaktionsweg ergeben:



Bei Cyclohexadienylperoxyradikalen mit C₂-H-Atom ist die 1,2-Eliminierung von HO₂[•] unter Rückbildung der Aromatizität ein wichtiger Reaktionsweg (a₄). Peroxyradikale mit einer OH- bzw. Oxogruppe am C₁-Atom reagieren in ebenfalls monomolekularen Reaktionen gleichfalls durch HO₂[•]-Eliminierung bzw. über die Peroxosäure als Intermediat zum entsprechenden Aldehyd bzw. zur Carbonsäure (b₁, b₂). Die drei letztgenannten Reaktionswege spielen beim Abbau von Aromaten, Aldehyden bzw. Olefinen eine

wichtige Rolle [Son91+96a]. Sind die genannten Reaktionswege nicht möglich, so kann ein Tetroxid lediglich unter Ausstoß von Sauerstoff in zwei Oxy-Radikale zerfallen. Diese können sich durch die Abspaltung eines Radikals, d.h. eines organischen Restes R^\bullet oder eines Halogenatoms, z.B. Cl^\bullet , stabilisieren (b_3, b_4). Möglich ist auch die Abstraktion eines H-Atoms aus einem geeigneten anderen Molekül bzw. die zum gleichen Produkt führende Addition eines (Leitungsband-)Elektrons und eines Protons (b_2). Mit X_1 und $X_2=Cl$ oder OH kann man die Abspaltung von R^\bullet auch umgekehrt als Photo-Kolbe-Decarboxylierung auffassen. Produkte, die α -Halogenatome tragen, werden in wässriger Lösung sehr schnell hydrolysiert. Aus aliphatischen HKW entstehen daher insbesondere halogenierte Aldehyde und Carbonsäuren als Intermediate, während aus aromatischen Substanzen Hydroxyaromaten gebildet werden und schließlich die Ringöffnung erfolgt. Wie Abb.4.1-8 zeigt, ist der Abbau von Dichloressigsäure (DCA) bereits deutlich komplexer als der von Chloroform; neben der Abstraktion des α -H-Atoms (a) und dem reduktiven Primärangriff (b) ist auch die Photo-Kolbe-Reaktion (c) möglich. Bei letzterem bildet sich wie beim reduktiven Chloroform-Abbau das Dichlormethylradikal, welches entsprechend weiterreagiert. Das durch H-Abstraktion gebildete Primärradikal addiert Sauerstoff zum Peroxylradikal, welches aufgrund eines fehlenden weiteren H-Atoms zum Oxyradikal reagieren sollte. Dieses kann sich durch Abspaltung eines Chloratoms oder Abstraktion eines H-Atoms zum Oxalat stabilisieren, am wahrscheinlichsten ist aber eine Decarboxylierung zum Carboxylatradikal. Dieses besitzt ein Redoxpotential von $E^\circ=-2,0V$ [Hen80] und sollte daher leicht unter Abgabe eines Elektrons ins Leitungsband des Halbleiters zu CO_2 oxidiert werden. Ein solches "current-doubling" ist z.B. beim photokataly-

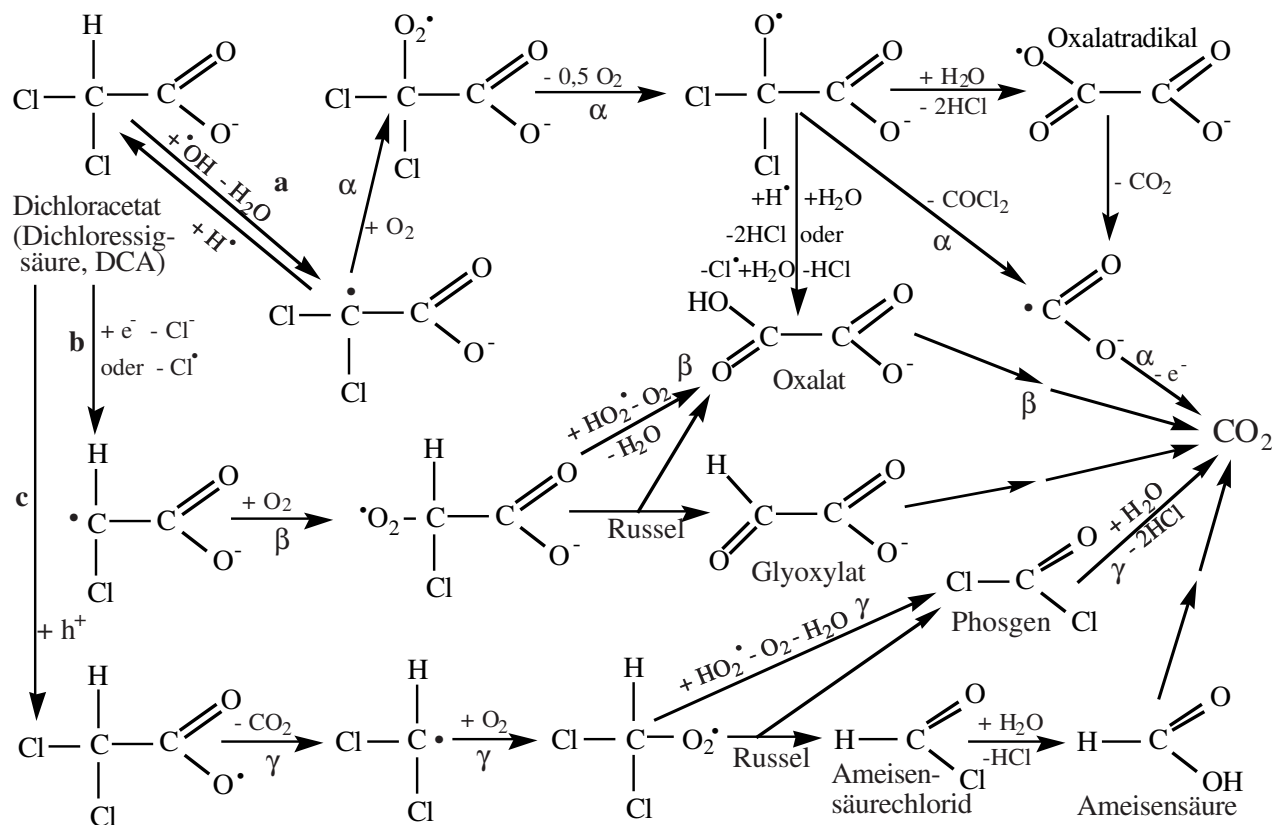


Abb.4.1-8: Mechanismen des photokatalytischen DCA-Abbaus: Primäre oxidative H-Abstraktion (a), reduktiver Primärangriff (b) und Photokolbe-Mechanismus (c) [Che91, Son91+96b]

tischen Abbau von Alkoholen bekannt [Mic93, Mem94, Hel95, Son96b]. Somit führen die beiden oxidativen Abbauewege auch bei DCA zu einer unmittelbaren Umsetzung zum CO_2 . Beim Abbau mit einem reduktiven Primärangriff (β) sollten sich hingegen Oxalat und evtl. Glyoxylat bilden. Beim DCA-Abbau wird allenfalls Oxalat in Spuren gefunden [Mao91], was belegt, daß der oxidative Abbau (α oder γ) der Hauptabbaueweg ist.

Der Photo-Kolbe-Mechanismus kann ein wichtiger Abbaueweg sein, wie die Bildung von Methan und Ethan beim Acetat-Abbau unter Sauerstoffausschluß belegt. Andererseits konnte gezeigt werden, daß sich in O_2 -gesättigter Lösung Glyoxylat und Glycolat bilden, was zeigt, daß die H-Abstraktion die Hauptprimärreaktion ist [Kra77+78b, Yon83, Sak84, Bah91b, Wol93]. Nach den Ergebnissen von Chemseddine und Boehm (Abbauversuche und ESR-Messungen) ist auch beim DCA-Abbau in O_2 -gesättigter Lösung die H-Abstraktion die Hauptprimärreaktion [Che90]. In einer neueren Arbeit wurden indes mit Laser-Flash-Untersuchungen an kolloidalem TiO_2 Hinweise gefunden, daß der DCA-Abbau doch im wesentlichen durch die Photo-Kolbe-Reaktion erfolgt [Hil96a]. Nosaka et al. [Nos96a+b] stellten beim Acetat-Abbau fest, daß je nach dem verwendeten Katalysator bevorzugt die H-Abstraktion oder der Photo-Kolbe-Mechanismus abläuft. Dabei begünstigt eine Platinierung ersteres, während nach einem Tempern, vermutlich wegen der Verringerung der Zahl der Oberflächenhydroxylgruppen, letzteres bevorzugt ist. Somit erscheint es insbesondere für DCA nicht unwahrscheinlich, daß dessen Abbaumechanismus ebenfalls vom Katalysatormaterial abhängig ist. In der vorliegenden Arbeit wurden bei Abbauversuchen mit platinisiertem UV100 in O_2 -gesättigter Lösung bei pH3 durch Variation der Lichtintensität Hinweise gefunden, daß zumindest unter diesen Versuchsbedingungen die H-Abstraktion die Hauptprimärreaktion ist (s. Kapitel 4.2.3 und 4.3.4).

In Abb.4.1-9 sind die möglichen Abbaumechanismen von Trichlorethen (TCE) dargestellt. Der Abbau von TCE wurde in der vorliegenden Arbeit lediglich im Rahmen der Reinigung von belasteten Grundwässern durch die Verfolgung des Edukt-Abbaus untersucht. Dessen Abbaumechanismus ist aber von besonderem Interesse, da dieses eine besonders häufig in Grundwässern gefundene Substanz ist, bei deren Abbau sich gerade DCA als Hauptintermediat bildet; zudem nimmt der Abbaumechanismus der Olefine eine Zwischenstellung zwischen dem der gesättigten Aliphaten und dem der Aromaten ein. Das Abbauschema wurde auf der Grundlage verschiedener Arbeiten der Photokatalyse und Strahlenchemie [Gla93, Ken93, Pie84, Son91+95, Mao91+92] erstellt. Obwohl auf die detaillierte Darstellung der Reaktionen der Peroxylradikale verzichtet wurde und außerdem nur die vermutlich wichtigsten Reaktionswege berücksichtigt wurden, zeigt sich, daß bereits der Abbau eines so einfachen Moleküls wie TCE sehr komplex ist. Der vermutete Hauptabbaueweg unter stark und schwach oxidativen sowie reduktiven Bedingungen ist mit α , γ bzw. β gekennzeichnet, es ist aber wahrscheinlich, daß auch andere Abbaupfade als Nebenreaktionen ablaufen. Die Addition von H^\bullet - oder Cl^\bullet -Radikalen, welche zu den links oben angegebenen Produkten führt, spielt aber bei der Photokatalyse anders als bei homogenen Radikalreaktionen allenfalls eine untergeordnete Rolle.

Bei TCE ist als Primärreaktion die Addition eines Hydroxylradikals oder eines Leitungsbandelektrons an die Doppelbindung sowie die Abstraktion eines H-Atoms möglich. Unter oxidativen Bedingungen ist die Hauptprimärreaktion sicherlich wie in homogener Lösung die Addition eines $^\bullet\text{OH}$ -Radikals. Aufgrund der Asymmetrie des TCE-Moleküls

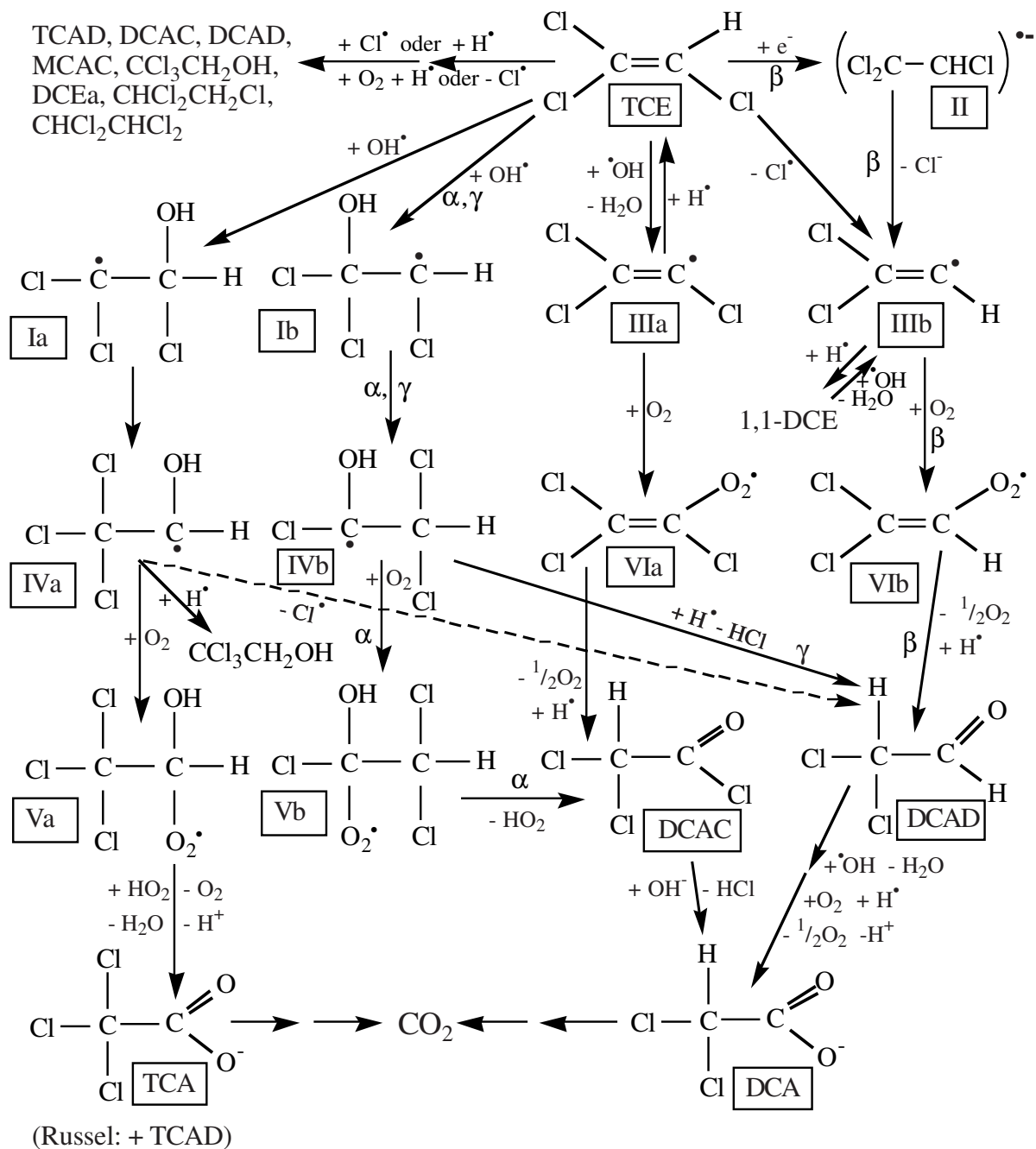


Abb.4.1-9: Mechanismen des TCE-Abbaus [Gla93, Ken93, Pie84, Son91+95, Mao91+92]

können sich dabei zwei verschiedene Radikale bilden. Für deren Weiterreaktion bestehen vier Möglichkeiten: Die Addition von Sauerstoff, die Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus einem anderen Molekül, die Abspaltung eines Chlorradikals oder eine Umlagerung. Die O_2 -Addition ist eine sehr schnelle, in homogener Lösung oftmals nahezu diffusionskontrollierte Reaktion ($k \approx 2 \cdot 10^9 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$) und zumindest für Aliphaten irreversibel; intramolekulare Reaktionen sind erfahrungsgemäß aber noch schneller [Son95+96a, Mao91+92+93]. Daher ist anzunehmen, daß zunächst eine Umlagerung zu IVa oder IVb erfolgt und dann die Addition von O_2 , sofern dieses in hinreichend hoher Konzentration vorhanden ist. Durch Addition von HO_2^\bullet und Zerfall des Hydrotetroxids bildet sich dann TCA bzw. durch Eliminierung von HO_2^\bullet DCAC, welches in Wasser sehr rasch zu DCA hydrolysiert. Die direkte Addition von O_2 oder H^\bullet an Ia oder Ib stellen ebenso wie die

Abspaltung von Cl^\bullet allenfalls Nebenreaktionen dar. Diese könnten zu Glyoxylat, Oxalat, Formiat, MCAC und DCAD führen, von denen aber nur DCAD detektiert werden konnte [Gla93]. Dieses kann sich aber auch auf anderem Wege bilden und zwar bei geringer O_2 -Konzentration aus IVa oder IVb oder durch einen reduktiven Primärangriff.

Nach der für Radikal-Reaktionen gültigen Anti-Markownikow-Regel sollte bei der Addition von $\bullet\text{OH}$ -Radikalen bevorzugt Ia und damit TCA entstehen. Dieses wird trotz seiner schweren Abbaubarkeit aber nur in Spuren, DCA hingegen in recht großer Menge gefunden [Gla93, Ken93]. Das Auftreten von DCAC als Hauptintermediat bei der Gasphasenphotokatalyse [Hol93, Nim93a+b] belegt, daß DCA im wesentlichen durch einen oxidativen Primärangriff entsteht. Sofern nicht doch das H-Atom (zu IIIa) abstrahiert wird, erfolgt der Abbau offenbar im wesentlichen über das Markownikow-Produkt (Ib). Diese Regioselektivität läßt sich dadurch erklären, daß IVb ein stabileres Radikal ist als IVa, insbesondere, wenn man anstelle von Ia und Ib ein verbrücktes Produkt, analog einem Bromoniumion annimmt [Mao93]. Der Abbau von DCA wurde bereits in Abb.4.1-8 aufgezeigt. In Ermangelung eines H-Atomes wird TCA vermutlich im wesentlichen durch die Photo-Kolbe-Reaktion abgebaut, aufgrund seiner negativen Ladung ist die Addition eines Elektrons erschwert, was auch für DCA und andere starke Säuren gilt [Mao91].

Die Addition von e^- führt bei TCE zum relativ stabilen Radikalanion II, welches in ein Chloridanion und Radikal IIIb dissoziiert [Kös71], was formal der direkten Abspaltung eines Cl-Atoms entspricht. Aus IIIb bildet sich durch Addition von O_2 DCAD, welches wie andere Aldehyde leicht zur Carbonsäure, d.h. DCA, oxidiert wird, indem das Carbonyl-H-Atom von einem $\bullet\text{OH}$ -Radikal abstrahiert wird und über die Peroxosäure die Säure entsteht (s. Ab.4.1-7, b₂). Bei Sauerstoffmangel kann sich 1,1-DCE bilden. Wie die Addition von $\bullet\text{OH}$ kann auch die reduktive Abspaltung eines Chloratoms am anderen Kohlenstoffatom erfolgen. Es sollte sich dann anstelle von DCAD MCA bilden. Dieses wird aber lediglich bei der reduktiven Photolyse von TCE mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, d.h. mit hydratisierten Elektronen, nicht aber bei der Photokatalyse gefunden [Gla93, Ken93].

Die beim Abbau von TCE in verschiedenen Arbeiten gefundenen Intermediate bestätigen die Richtigkeit der aufgestellten Reaktionsmechanismen in Abb.4.1-9. So wurden beim photokatalytischen Abbau von TCE in wäßriger Phase neben DCA auch DCAD sowie Spuren von TCAD und TCA gefunden [Pru83b, Gla93, Ken93]. Bei N_2 -Begasung anstelle von O_2 , d.h. stärker reduktiven Bedingungen, nahm die TCE-Abbaurrate stark ab, die Konzentration von DCA und DCAD dagegen deutlich zu (vgl. Kapitel 4.3.5). Während die Erhöhung der DCAD-Konzentration mit Abb.4.1-9 unmittelbar einsichtig ist, erklärt sich die erhöhte Menge des auf oxidativem Wege gebildeten DCA damit, daß dieses auch das Hauptabbauprodukt von DCAD ist. So wurde DCA beim photokatalytischen DCAD-Abbau als einziges Intermediat detektiert [Gla93, Ken93].

Auch beim Abbau von PCE bildet sich DCA, neben TCA, in recht hoher Konzentration und zudem Spuren von Oxalat. In diesem Fall ist DCA allerdings das reduktive und TCA das oxidative Abbauprodukt. Dies wird dadurch belegt, daß bei Zugabe der $\bullet\text{OH}$ -Radikal-Fänger Ameisensäure oder Carbonat die DCA-Konzentration stark anstieg, während die von TCA abnahm [Gla93, Ken93].





Beim photokatalytischen Abbau von TCE in trockener Gasphase werden neben CO_2 und HCl auch CO , Cl_2 , Phosgen und DCAC gebildet; auch Spuren von Chloroform sowie verschiedener Chloroxide und Trichlorethylenepoxid wurden detektiert. In Gegenwart von Wasser hydrolysieren Phosgen und DCAC zu CO_2 und DCA. Für den PCE-Abbau gilt entsprechendes, wobei TCAC und CCl_4 anstelle von DCAC bzw. Chloroform entstehen [Hol93, Kut93, Nim93a+b]. Kohlenmonoxid wurde hingegen nicht detektiert, was darauf hindeutet, daß dieses durch eine 1,1-Eliminierung von HCl oder HR gebildet wird. Die zusätzlichen Abbauprodukte zeigen, daß in der Gasphase noch weitere Abbauprodukte möglich sind, an denen offenbar Chlorradikale beteiligt sind. Dies wird auch dadurch belegt, daß sich beim Abbau der Dichlorethene ebenfalls DCAC bildet [Nim93a]. Die Hauptabbauprodukte sind indes ein weiterer Beleg für die Richtigkeit der postulierten Reaktionsmechanismen. Der Abbau von TCE und PCE in der Gasphase durch $\bullet\text{OH}$ -Radikale ergibt etwa die gleichen Produkte wie in wäßriger Lösung; in zeitaufgelösten Messungen wurden DCAD und $\text{Cl}\bullet$ bzw. TCAD, DCAC, Cl^- , $\text{Cl}\bullet$, $\bullet\text{CHCl}_2$ und Phosgen gefunden [Kir90]. Beim Abbau von TCE und PCE durch $\bullet\text{OH}$ -Radikale in wäßriger Lösung wurden neben Cl^- , H^+ , CO_2 , CO , H_2O_2 , auch Ameisensäure und DCA sowie geringe Mengen MCA und Glyoxylsäure bzw. TCA und Spuren von DCA detektiert [Son95]. Somit läßt sich feststellen, daß DCA eine Schlüsselrolle beim Abbau von TCE zukommt. TCE wird offenbar zunächst zu DCA umgesetzt, welches dann weiterabgebaut wird. Damit sind für die Mineralisierung von TCE zwei Photonen notwendig, für Chloroform und DCA dagegen nur eines. Da DCA zumindest unter den Versuchsbedingungen von Glaze et al. (pH7-8) deutlich langsamer abgebaut wird als TCE - "selbst bei einem Chloralken-Abbau >90% scheint die Konzentration der chlorierten Carbonsäuren noch nicht abzunehmen" - [Gla93, Ken93] kann die Bildung von DCA und TCA ein Problem darstellen. DCA und TCA sind zudem die wichtigsten Intermediate beim Abbau von PCE und einigen chlorierten Ethanen (vgl. Tab.1.4-3) [Mao91+93]; auch beim naßoxidativen Abbau komplexerer CKW können kurzkettige Carbonsäuren als relativ unspezifische und schwer oxidierbare Abbauprodukte gebildet werden [Ste93].

In Abb.4-1-10 sind die wahrscheinlichen Mechanismen des photokatalytischen 4-CP-Abbaus dargestellt. Da in der vorliegenden Arbeit eine detaillierte Zwischenproduktanalytik zum 4-CP-Abbau durchgeführt wurde und unter bestimmten Versuchsbedingungen zahlreiche Intermediate gefunden wurden (vgl. Abb.3.4-18 und -29 sowie Tab.3.1-6, 3.3-2 und 3.3-8), erschien es sehr wichtig, deren Bildung zu verstehen. Zudem zeigen die Ergebnisse des 4-CP-Abbaus in Gegenwart von Bromat, daß die Weiterreaktion des Peroxylradikals IIb beim 4-CP-Abbau offenbar der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (vgl. Kapitel 4.3.6). Entsprechend den Olefinen ist die Hauptprimärreaktion sicherlich die Addition eines $\bullet\text{OH}$ -Radikals an eine der Doppelbindungen des aromatischen Ringes. Die Bindung erfolgt aufgrund des o- und p-dirigierenden Einflusses der OH-Gruppe von 4-CP in einer dieser beiden, nicht aber in der m-Position; aus sterischen Gründen wird vermutlich insbesondere Radikal Ib gebildet. Die Folgereaktion ist die Addition von O_2 , sofern dieses in hinreichender Konzentration vorhanden ist, zum Peroxylradikal IIa bzw. IIb. Anderenfalls kann sich durch Abspaltung eines H- oder Cl-Atoms 4-CC bzw. HQ

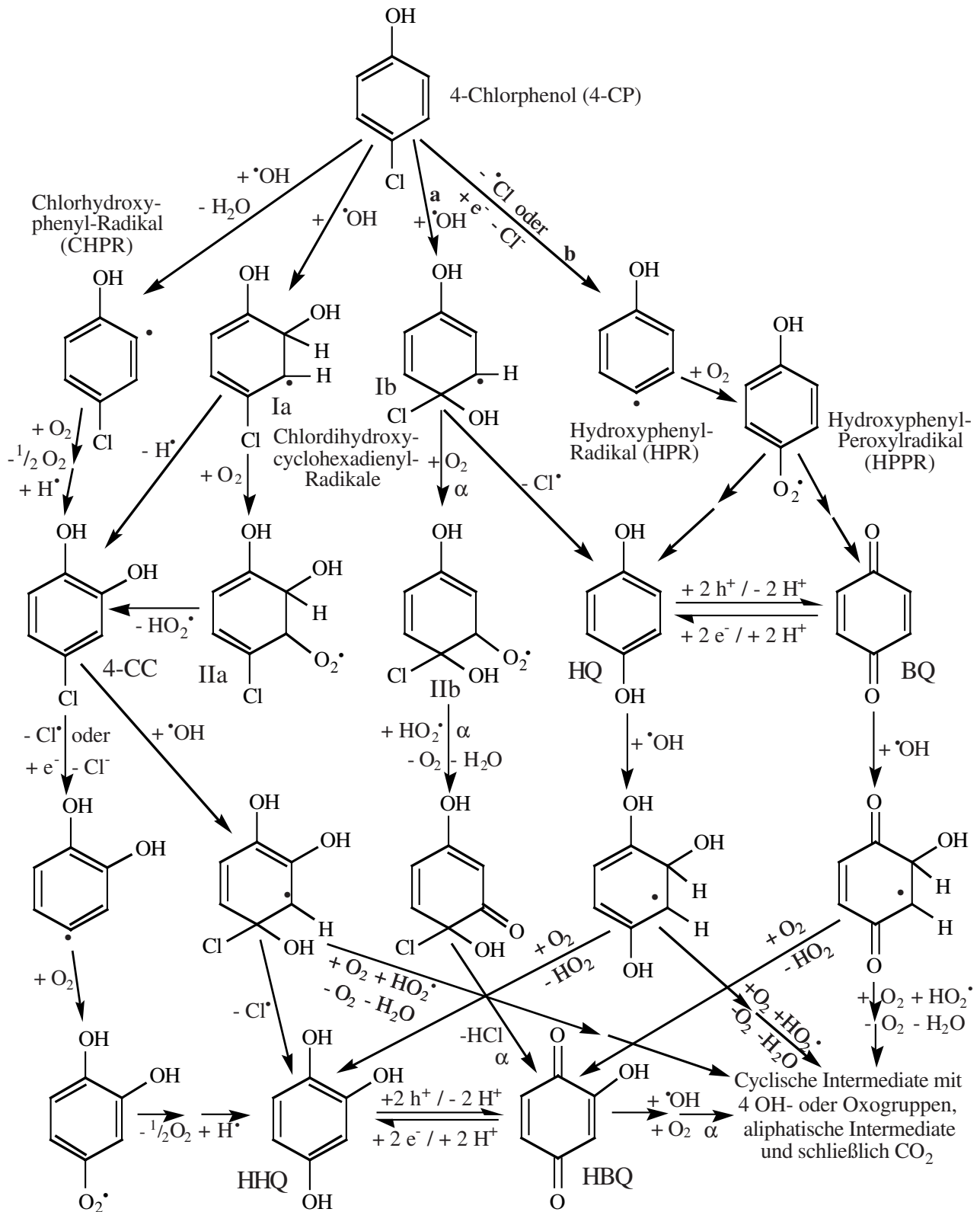


Abb.4.1-10: Abbaumechanismen von 4-CP [AIS91, Pan93, Son91, Mil94, Mar95, Lip91a+b]

bilden. Auch die Eliminierung von $\text{HO}_2\cdot$ aus IIa ergibt 4-CC. HQ steht im Gleichgewicht mit BQ, welches somit ebenfalls entsteht. Aus dem Chlordihydroxycyclohexadienyl-Peroxyradikal IIb bildet sich nach dem von Heller [Hel95] vorgeschlagenen Mechanismus durch Addition eines Superoxidradikals und Eliminierung von O_2 , H_2O und HCl 4-Hydroxy-1,2-chinon, welches zum stabileren HBQ isomerisiert. Die Weiteroxidation

führt zur Ringöffnung und damit zu aliphatischen Produkten und schließlich zum CO_2 . Der Abbau der drei stabilen Primärintermediate HQ, BQ und 4-CC ergibt ebenfalls HBQ bzw. das mit diesem im Gleichgewicht stehenden HHQ, sofern im Anschluß an die Addition eines $\cdot\text{OH}$ -Radikals die Abspaltung eines Cl- bzw. H-Atoms (als $\text{HO}_2\cdot$) erfolgt. 4-CC kann auch durch Addition von e^- und O_2 zu HHQ reagieren. Die Aufnahme von O_2 oder $\text{HO}_2\cdot$ nach der $\cdot\text{OH}$ -Addition führt hingegen bei allen drei Molekülen (HQ, BQ und 4-CC) zur Bildung von cyclischen Intermediaten mit vier OH- bzw. Oxogruppen. Solche Substanzen sind nicht isolierbar und zerfallen rasch, so daß sich offenkettige aliphatische Intermediate und schließlich CO_2 bildet. Die Ringöffnung kann aber auch unmittelbar nach der Primärreaktion aus den Radikalen Ib oder IIb erfolgen, indem sich ein O_2 -verbrücktes Phenylradikal oder ein Epoxid bildet, welche sich unter Fragmentierung bzw. Öffnung des Ringes zu aliphatischen Substanzen zersetzen [Son91, Hof95].

Als weitere Primärreaktionen sind die Abstraktion eines vinylichen Protons und die reduktive Abspaltung eines Chloridanions zum Hydroxyphenyl-Radikal (HPR) möglich. Ersteres sollte ebenfalls in o-Position erfolgen und damit zum 4-CC führen, ist aber wohl nur eine Nebenreaktion [Son95]. Letzteres entspricht formal der photolytisch gut möglichen Abspaltung eines Chloratoms und ist vor allem unter reduktiven Bedingungen von Bedeutung; nach der Addition von O_2 bilden sich wiederum HQ und BQ.

Wie Abb.4.1-11 zeigt, bestehen für die Weiterreaktion des HPR zusätzliche Möglichkeiten, welche durch eine geringe Sauerstoffkonzentration begünstigt werden. Während die Abstraktion eines H-Atoms zum Phenol führt, ergibt die Kombination zweier Radikale bzw. die Addition des HPR an ein Aromatenmolekül Dimere. Dabei kann CDHB zu THB umgesetzt werden, welches entsprechend HQ und BQ mit HPBQ im Gleichgewicht steht. Während bei der 4-CP-Photolyse alle vier Dimere gebildet werden [Oud92], wird DHB bei der Photokatalyse nicht und THB, HPBQ sowie das toxische CDHB nur bei bestimmten Versuchsbedingungen gefunden. Neben dem Katalysator und dessen Konzentration sowie Oxidations- und Reduktionsmitteln hat insbesondere der pH-Wert einen starken Einfluß auf die Art und Konzentration der Intermediate (s. Tab.3.3-2 und Abb.3.4-18).

Mit UV100 und S18 erfolgt der 4-CP-Abbau offenbar mit besonders hoher Selektivität, vermutlich über Reaktionsweg a/ α bei rascher Zersetzung des im Sauren vergleichsweise instabilen HBQ. Die geringen Mengen von HQ und BQ ($\Sigma c < 5\%$ bzw. 7%, bezogen auf $c(4\text{-CP})^\circ$ und $U(300\text{min})$) zeigen, daß deren Bildung in einer Nebenreaktion erfolgt, zumal ihr Abbau ($c(\text{HQ}+\text{BQ})$ und TOC) bei diesen Versuchsbedingungen um einen Faktor 2 langsamer ist als der von 4-CP [The96]. Aus dem gefundenen HQ/BQ-Konzentrationsverhältnis von $\approx 9:1$ läßt sich schließen, daß die hochoberflächigen Anatase besonders stark oxidierend wirken. Bei Anatasen mit geringerer BET-Oberfläche sowie dem Mischpigment P25 und dem Rutil S24 ist die Selektivität offensichtlich weniger ausgeprägt. Dies gilt sowohl für die Regioselektivität als auch für den Abbaumechanismus, wie die Detektion des Oxidationsproduktes 4-CC neben den auf reduktivem oder radikalischem Wege gebildeten Phenol und THB zeigen. Die um einen Faktor ≥ 4 höhere Konzentration von HQ gegenüber BQ belegt den stärker reduzierenden Charakter von S13, S7 und P25. Mit besonders geringer Selektivität erfolgt der 4-CP-Abbau durch S48 und S49 und bei einer Erhöhung des pH-Wertes auf $\text{pH} \geq 7$. Die hohen Konzentrationen der verschiedenen Intermediate (s. Tab.3.3-8 und Abb.3.4-18) zeigen zudem, daß bei diesen Versuchsbedin-

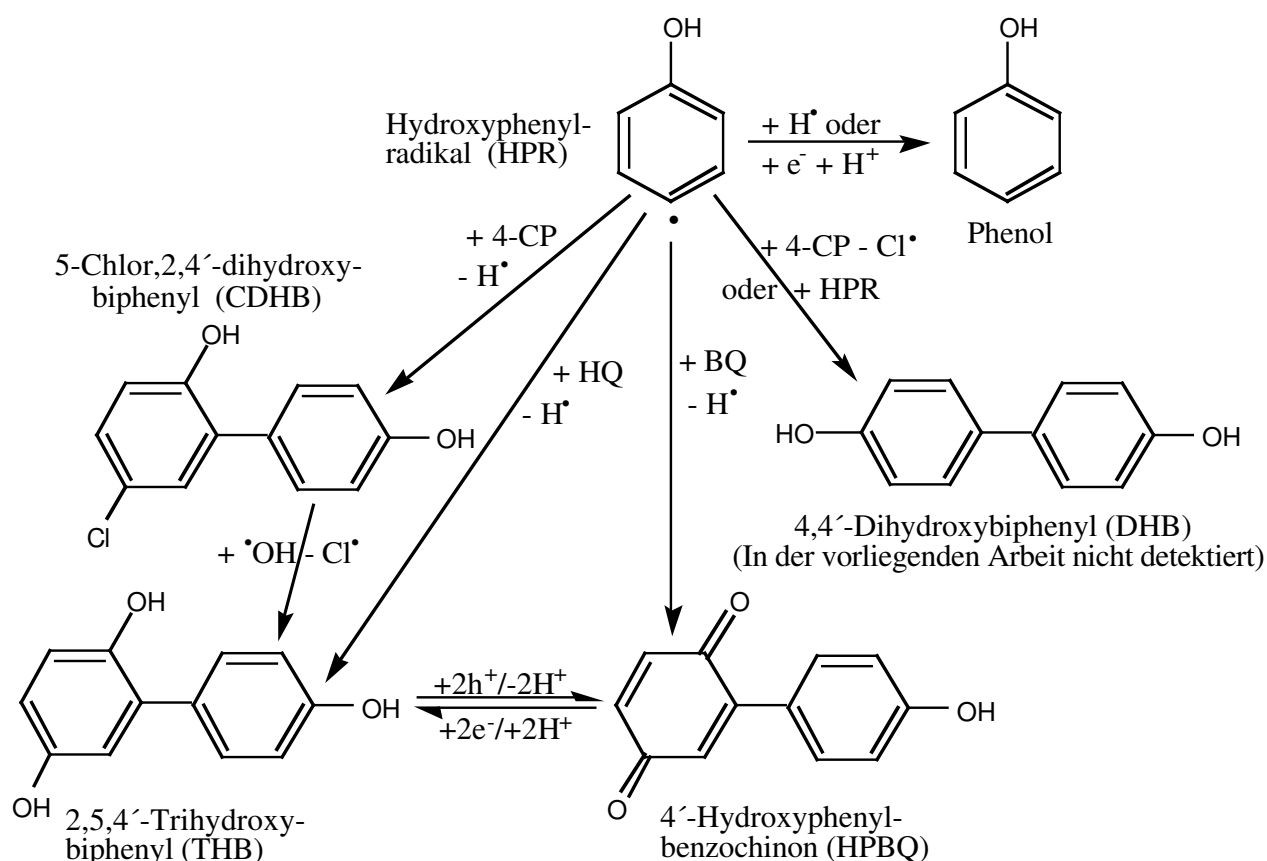
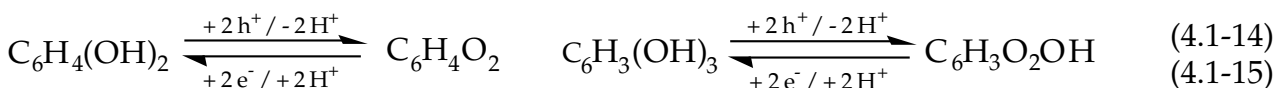


Abb.4.1-11: Bildung weiterer Intermediate aus dem Hydroxyphenylradikal (HPR)

gungen der Weiterabbau der Intermediate nur schlecht gelingt. So ist offenbar insbesondere die Stabilität von HHQ und HBQ bei $\text{pH} \geq 7$ deutlich größer als im Säuren und deren hohe Konzentration zeigt, daß mindestens einer der Reaktionswege, die zu ihrer Bildung führen, z.B. α , von großer Bedeutung ist. Somit wurde die Bildung aller in Abb.3.1-6 aufgezeigten 4-CP-Intermediate erklärt, auch der Entstehungsweg der in Abb.3.1-7 dargestellten Substanzen läßt sich mit den gezeigten Reaktionsmechanismen leicht verstehen. Es läßt sich feststellen, daß die Hydroxyaromaten HQ, 4-CC und HHQ sowie die zugehörigen Chinone BQ und HBQ eine Schlüsselrolle beim oxidativen Abbau von 4-CP einnehmen. Für eine Vielzahl anderer aromatischer Substanzen gilt sicherlich entsprechendes. Die mit α bzw. α gekennzeichnete Primärreaktion und der folgende Reaktionsweg stellt dabei vermutlich den Hauptabaumechanismus von 4-CP dar. Auf diesem Wege erfolgt außerdem die weitestgehende Oxidation aller aufgezeigten Reaktionswege mit einem Photon (+4), wobei nicht nur eine OH-Gruppe eingeführt wird, sondern gleich drei Kohlenstoffatome oxidiert werden. HBQ und HQ sind die Aromaten mit der höchsten Anzahl von OH- oder Oxo-Gruppen, die gefunden werden; bereits diese zersetzen sich sogar im Dunkeln relativ leicht, Produkte mit vier oder mehr OH-Gruppen sind nicht mehr isolierbar. Vermutlich erfolgt stattdessen die Öffnung des Ringes, so daß über Substanzen wie 3-Hydroxymukonaldehyd (CHOCHCOHCHCHO) oder -säure letztendlich der Abbau zum CO_2 stattfindet. Der Abbau der C_6 -Verbindungen ist durch Eliminierung von CO_2 zu C_5 -Molekülen, oder Fragmentierungsreaktionen in C_2 - und C_4 -Bausteine denkbar. Dabei kann es sich auch um kurzlebige Intermediate handeln, die auf der Katalysatoroberfläche rasch zu CO_2 oxidiert werden. Sowohl beim photokatalytischen

Abbau als auch bei der homogenen Oxidation konnten C_4^- , C_3^- , C_2^- und C_1^- -Moleküle, z.B. Butan, Maleinsäure, Methylglyoxal, Oxalat, Acetat, Glyoxal, Formaldehyd und Ameisensäure, nachgewiesen werden [Izu81, Ban85, Pan93, Mai94, Pic93a,b+96].

Andere Arbeiten bestätigten, daß HQ und BQ sowie 4-CC die wichtigsten Intermediate des photokatalytischen 4-CP-Abbaus sind [ALS91, ALE89, Mill93c, Sta94]. Daneben wird über die Bildung weiterer Intermediate vor allem bei der 4-CP-Photolyse berichtet [Oud92, Lip91b, Dur92+93]. Beim photokatalytischen Abbau von Phenol werden entsprechend HQ und Catechol gebildet, auch HHQ, HBQ und Pyrogallol wurden detektiert [Oka85, Aug88b]. Bei der Umsetzung von 2,4-DCP wurde neben Chlorhydrochinon sogar 4-CP gefunden [Ser94]. Beim Abbau weiterer aromatischer Substrate - Chlor- und Fluorphenole und -benzole, 2,4-D, Cresole und Pyridin bilden sich die entsprechenden substituierten Derivate [Seh89, Oli90+93, Min91, Mai94, Pic93a,b+96]. Bezüglich des 4-CP-Abbaumechanismus herrscht weitestgehendes Einvernehmen, daß die Hauptprimärreaktion die Addition eines $\bullet\text{OH}$ -Radikals ist. Indes erscheint z.B. bei Phenol auch die Bildung des Phenoxyradikals ($\text{Ph-O}\bullet$) möglich [Ser93b]; Richard [Ric93] schlägt vor, daß beim Abbau von 4-Hydroxybenzylalkohol 3,4-Dihydroxybenzylalkohol durch Addition von $\bullet\text{OH}$, HQ dagegen durch direkte Oxidation mit h^+ gebildet wird. Entsprechend der vorliegenden Arbeit postulieren Mills et al. [Mil93c], daß sich in drei parallelen Reaktionswegen HQ, 4-CC und ein instabiles, nicht näher spezifiziertes Intermediat bilden. Martin et al. [Mar95, Hof95] schlagen vor, daß es sich hierbei um Iib (s. Abb.4.1-10) oder das entsprechende Epoxid handelt, welches unter Ringöffnung, Decarboxylierung und Dechlorierung rasch abgebaut wird. Martin et al. stimmen mit der vorliegenden Arbeit überein, daß dieses der Hauptabbaupfad ist, der Reaktionsweg über HQ ist dagegen nicht relevant für eine kinetische Beschreibung [Mar95]. Dennoch ist nicht auszuschließen, daß die Bildung von HQ und BQ sowie HHQ und HBQ ein Grund für die geringe Effizienz des 4-CP-Abbaus ist. Es handelt sich bei diesen um reversible Redoxsysteme,



d.h. durch die Hin- und Rückreaktion können Elektron/Loch-Paare verbraucht werden, ohne daß ein Abbau stattfindet (Gl.4.1-14 und -15) [The96]. Die geringe Intermediat-Konzentration zeigt aber, daß dieses nicht der Hauptgrund ist, zumal sich bei Abbaupfaden mit HQ und BQ zwar das Gleichgewicht zwischen HQ und BQ vergleichsweise rasch einstellt ($t < 1\text{h}$), der TOC-Abbau aber deutlich langsamer ist als bei 4-CP. Sogar bei dem relativ instabilen HHQ ist die TOC-Abbaurrate offenbar geringer als bei 4-CP. Eine genaue Aussage ist aufgrund der starken HHQ-Adsorption ($\geq 50\%$) aber nicht möglich.

Für die Mineralisierung eines 4-CP-Moleküls, z.B. mit Abbaupfad α , sind mindestens zwei Photonen notwendig. Dennoch wurden auch die Effizienzen des 4-CP-Abbaus unter der Annahme berechnet, daß für die Umsetzung eines 4-CP-Moleküls nur ein Photon benötigt wird, was für den Edukt-Abbau sinnvoll ist. Da 4-CP- und TOC-Abbau häufig sehr gut übereinstimmen, wurde die Effizienz von letzterem entsprechend bestimmt. Somit sind die für den 4-CP-Abbau berechneten Photoneneffizienzen die unteren Grenzwerte, insbesondere die Quantenausbeuten, welche sich mit der absorbierten anstelle der

eingestrahlt Lichtintensität errechnen (s. Kapitel 1.2.4) sind sicherlich deutlich höher. Es läßt sich schließlich feststellen, daß sich die Abbaumechanismen der verschiedenen Substanzen z.T. stark unterscheiden, gemeinsam ist aber allen Fällen bei denen ein oxidativer Abbau erfolgt, d.h. mit Ausnahme von CCl_4 , daß die Leitungsbandelektronen durch Sauerstoff oder ein anderes Oxidationsmittel abgeführt werden müssen (Gl.4.1-4). Ist die Sauerstoffreduktion der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß, so sollte die Photoneneffizienz unabhängig von der Art der Modellsubstanz sein; gleiches gilt, wenn die Prozesse im Halbleiter, d.h. die Diffusion, das Trappen oder die Rekombination der Ladungsträger allein limitierend sind. Wie Abb.4.1-4 zeigt, ist die Photoneneffizienz aber substanzabhängig, d.h. allenfalls bei DCA, der am schnellsten abgebauten Substanz, kann ein solcher Prozeß entscheidend sein. Somit ist zumindest bei Chloroform und 4-CP ein Schritt der aufgezeigten Abbaumechanismen limitierend. Es ist anzunehmen, daß entsprechend der homogenen Reaktion die Addition eines $\cdot\text{OH}$ -Radikals und auch die Abstraktion eines Protons sowie die anschließende Addition von O_2 schnell erfolgt, während die Peroxylradikale relativ langlebig sind [Son91,93+95]. Bei 4-CP könnte hier der Grund für die geringere Effizienz liegen, zumal bei den aus aromatischen Substanzen gebildeten Hydroxycyclohexadienyl-Peroxylradikalen die O_2 -Addition reversibel ist [Son96a]. Bei DCA und Chloroform erfolgt die Weiterreaktion offenbar schneller. Die hier vorgestellten Abbaumechanismen sind von großer Wichtigkeit für die Deutung einiger Versuchsergebnisse und werden im Zusammenhang mit den Untersuchungen zum Einfluß von Oxidationsmitteln, einer Platinierung und der Lichtintensität noch einmal aufgegriffen.

4.2 Festkörpereigenschaften der Photokatalysatoren

4.2.1 Einfluß von Verunreinigungen im TiO_2 , Kristallit- und Agglomeratgröße

Die Prozesse im Inneren des Halbleiters, d.h. die Lichtabsorption, die Effizienz der Ladungsträger-Bildung und der Ladungstransfer zur Oberfläche können die Effizienz eines photokatalytischen Prozesses limitieren. Dann kann diese erhöht werden, indem die Festkörpereigenschaften verbessert, d.h. die Rekombination im Inneren des Halbleiters verringert wird. Die Rekombination findet insbesondere an Gitterfehlstellen statt [Aug88a], so daß die Aktivität eines Katalysators u.U. durch das Ausheilen von Gitterfehlern und die Entfernung von Verunreinigungen erhöht werden kann. Dies gelingt durch Tempern bei hinreichend hoher Temperatur. Dabei erfolgt aber auch eine Veränderung der Katalysatoroberfläche, was nach den Ergebnissen dieser Arbeit meist entscheidend für die Katalysatoraktivität ist (s. Kapitel 1.3.2, 1.3.3 und 3.3.3). Der Einfluß des Temperns wird daher in Kapitel 4.3.1 diskutiert. Im Fall von TiO_2 ist auch von großer Bedeutung, welche Kristallstruktur - Rutil oder Anatas - vorliegt. Die stark unterschiedliche Aktivität der beiden Modifikationen, welche sich bezüglich ihrer Oberfläche ebenfalls unterscheiden, wurde bereits in Kapitel 4.1.1 diskutiert. Auch das gezielte Einführen von Fremdionen in den Halbleiter kann den Transport der Ladungsträger beschleunigen und deren Rekombination verringern, so daß sich u.U. die Katalysatoraktivität erhöht. Photoelektrochemische Untersuchungen zu dotiertem TiO_2 liegen bereits seit längerer Zeit vor [Aug77, Sal80], demgegenüber wurde die photokatalytische Aktivität solcher Materialien erst in neuerer Zeit untersucht. Während sich z.B. eine Dotierung mit Niob für die Wasserspaltung als günstig erwies, wurde durch Nb(V) oder Cr(III) eine Abnahme der photokatalytischen

Aktivität gefunden, aber eine Aktivitätszunahme durch Reduktion mit H_2 [Sab92b, ALS91, Bah94a, Oka85]. Der unterschiedliche Einfluß einer Dotierung bei der Photosynthese oder Photokatalyse ist thermodynamisch bedingt (vgl. Kapitel 1.2.1). Zudem ist bereits bei verschiedenen photokatalytischen Reaktionen die Wirkung einer Modifizierung des Katalysators vom Substrat und dessen Abbaumechanismus abhängig (s. Kapitel 4.1.3).

In Kapitel 3.3.2 wurde mit modifizierten Hombikat-Katalysatoren gezeigt, daß die Aktivität von TiO_2 mit abnehmendem Sulfatgehalt und zunehmender Konzentration von Eisen und Natrium steigt. Die Aktivitätsunterschiede sind aber nur gering, lediglich mit Hombikat Mod 5 ist die Effizienz des DCA-Abbaus deutlich kleiner, was auf die geringere Kationen-Konzentration zurückzuführen ist (s. Tab.3.3-3). Auch bei einigen der Grundmaterialien wurde der Gehalt von Sulfat, Phosphat, Eisen und Natrium bestimmt. Diese Meßdaten sind zusammen mit den weiteren Materialeigenschaften und den Effizienzen des DCA-Abbaus in Tab.4.2-1 zusammengefaßt. Bei S19 und S19' handelt es sich lediglich um zwei unterschiedlichen Produktionschargen des gleichen Materials, die Photoneffizienz ist mit S19' aber fast einen Faktor 5 geringer als mit S19. Die beiden Materialien unterscheiden sich in ihrer BET-Oberfläche, Kristallit- und Agglomeratgröße nur wenig, der Sulfatgehalt ist aber bei S19' um einen Faktor 50 größer und die Na-Konzentration um 5,6 kleiner. Dies, insbesondere die sehr hohe Sulfat-Konzentration, ist offenbar der Grund für die deutlich geringere Aktivität von S19' und bestätigt somit die mit den Hombikat-Materialien gefundenen Aussagen. Auch die etwas höhere Effizienz mit UV100 S21 gegenüber S1 ist vermutlich durch den geringeren Gehalt von Sulfat und die höhere Eisen-Menge bedingt. Nach S19' besitzt UV100 den höchsten Sulfatgehalt, S19 dagegen die höchste Konzentration von Fe^{3+} und Na^+ . Nach den obigen Aussagen sollte somit S19 das aktivere Material sein, gerade das Umgekehrte ist aber der Fall. Dies zeigt, daß hier andere Materialeigenschaften entscheidend ist. So könnte z.B die größere Partikelgröße von S19 zur geringeren Effizienz beitragen. Die Photoneffizienz des DCA- und auch des 4-CP-Abbaus ist mit S18 und UV100 trotz deren unterschiedlichen Gehalt von Na^+ , Fe^{3+} und SO_4^{2-} nahezu gleich. Somit haben auch in diesem Fall die Konzentrationsdifferenzen und sogar die weiteren Unterschiede bezüglich der Morphologie keinen wesentlichen Einfluß auf die Katalysatoraktivität. Eine mögliche genaue Kompensation der verschiedenen Einflußgrößen ist unwahrscheinlich. Andererseits ergab sich beim

TiO ₂ Materialien	BET [m ² /g]	Kristallitgröße [nm]	Agglomeratgröße [µm]	SO ₄ ²⁻ [%]	P ₂ O ₅ ³⁻ [%]	Na ⁺ [mg/l]	Fe ³⁺ [mg/l]	ζ [%]
UV100 (S1)	310	5,0	1,0	0,50	0,33	34	12	13,4
UV 100 (S21)	278	5,0	1,39	0,23	0,36	43	36	15,4
Anatas S19	309	2,5	10,0	0,07	0,28	5500	123	3,0
Anatas S19'	269	1,9	10,3	3,53	0,32	984	134	0,66
Anatas S18	226	4,8	0,11	0,08	0,34	77	30	15
P25	50	20	0,14	< 0,05	n.b.	600	6,0	4,0

Tab.4.2-1: Einfluß von Verunreinigungen bzw. Dotierungen im TiO₂: Materialcharakteristika [Sac93, Bic91] und Photoneneffizienzen des DCA-Abbaus ($c(DCA)^0=1mM$, $5g/l TiO_2$ pH3, $I=0,78mE/min$, kont. O₂-Strom, $\lambda>320nm$, $10mM KNO_3$, $T=293K$, $V_R=50ml$)

Chloroform-Abbau mit UV100 eine höhere Photoneneffizienz als mit S18 und P25, was Martin et al. [Mar94] bestätigen (s. Tab.3.3-1 und Abb.4.1-3B). Da P25 nach dem Chlorid-, die Sachtleben-Materialien dagegen nach dem Sulfatverfahren hergestellt werden (s. Kapitel 1.3.1), enthält dieses praktisch kein Sulfat, aber Spuren von Chlorid (<0,3%) [Deg84]. Aufgrund des anderen Herstellungsprozesses unterscheidet sich die Morphologie von P25 von denen der anderen Materialien besonders stark, so daß sich auch hier nur feststellen läßt, daß zumindest für den Abbau der aliphatischen Substanzen der höhere Sulfatgehalt von UV100 nicht entscheidend ist. Wie von Martin et al. [Mar94] gezeigt, ist die hohe Aktivität von UV100 offenbar auf den raschen Ladungstransfer, d.h. günstige Oberflächeneigenschaften, jene von P25 dagegen auf eine langsame Rekombination der freien Ladungsträger, d.h. gute Festkörpereigenschaften, zurückzuführen (s. Abb.4.1-3A). Letzteres scheint für den 4-CP-Abbau entscheidend zu sein, wie die höhere Effizienz von P25 gegenüber UV100 für diese Modellsubstanz nahelegt. Die geringere Rekombination bei P25 könnte durch die geringere Sulfat-Konzentration, aber auch dadurch zustande kommen, daß P25 bei seiner Herstellung für kurze Zeit einer Temperatur von etwa 1000°C ausgesetzt wird, was zum Ausheilen von Gitterfehlern führen sollte. Gute Festkörpereigenschaften des Katalysators sollten sich dann günstig auswirken, wenn die Abbaurate so groß ist, daß der Transport der Ladungsträger an die Oberfläche des Halbleiters geschwindigkeitsbestimmend wird. Offenbar ist dieser aber in jedem Fall schnell gegenüber dem Schadstoffabbau auf der Katalysatoroberfläche, so daß umgekehrt gerade bei dem schnellen DCA-Abbau die ungünstigeren Festkörpereigenschaften von UV100 kompensiert werden können, indem die Ladungsträger auf der Oberfläche schnell verbraucht werden und damit der Anteil der Rekombination sinkt. Bei 4-CP kommt es dagegen aufgrund der geringeren Abbaurate zu einer erhöhten Rekombination, dem P25 mit seinen besseren Festkörpereigenschaften stärker als UV100 entgegenwirken kann.

Da erst eine hohe Sulfat-Konzentration im Halbleiter (>0,5%) zu einer signifikanten Inhibierung führt, wie der Vergleich der Effizienzen von S19 und S19' sowie S21 und S1 zeigt, kommt diese offenbar nicht allein dadurch zustande, daß die Fremdionen als Rekombinationszentren dienen; dies sollte bereits bei geringerer Konzentration eintreten. Vermutlich ist die Inhibierung im wesentlichen auf die Sulfationen zurückzuführen, die sich an der Oberfläche befinden. Der stark inhibierende Effekt bereits geringer Sulfatmengen und die Beständigkeit eines Teils der adsorbierten Sulfationen gegenüber einem Waschen mit neutralem Wasser bei diesen Versuchsbedingungen (pH3, etc.) wird in Kapitel 3.4.6, 3.4.7 und 4.3.7 gezeigt bzw. diskutiert. Da der Ionenradius von Sulfat um ein mehrfaches größer ist als der von O^{2-} , kann Sulfat vermutlich sogar gar nicht in das TiO_2 -Gitter eingebaut werden und ist auch für einen Zwischengitterplatz zu groß. Demnach befindet es sich sogar ausschließlich zwischen den Kristalliten und auf der Oberfläche der Agglomerate. Die Kristallite sind bei den feinteiligen Materialien ohnehin nur von geringer Größe; so läßt sich z.B. für UV100 mit dessen Kristallit-Durchmesser von 5nm und einer Ti-O Bindungslänge von $\approx 2\text{\AA}$ abschätzen, daß ein Kristallit etwa 1700 Ti-Atome enthält (12 in jede der drei Raumrichtungen, d.h. $12 \cdot 12 \cdot 12$), von denen sich ca. 50% ($6 \cdot A = 6 \cdot 12 \cdot 12 = 864$) an der Oberfläche des Kristallits befinden. Auch damit läßt sich verstehen, warum das Sulfat "im TiO_2 " erst bei einem Anteil von >0,5% zu einer deutlichen Inhibierung führt, das einer TiO_2 -Suspension zugegebene Sulfat dagegen bereits in einer Konzentration von

wenigen mM: So läßt sich aus den Kristallit- und Agglomerat-Größen z.B. für UV100 berechnen, daß ein Agglomerat etwa $8 \cdot 10^6$ ($(R_{\text{Aggl}}/R_{\text{Krist}})^3 = 200^3$) Kristallite enthält; daraus ergibt sich, daß die Oberfläche eines Agglomerats um etwa einen Faktor 50 kleiner ist, als die Summe seiner Kristallit-Oberflächen (mit Kugelfläche von jeweils $A = 4 \cdot \pi \cdot R^2$; Aufsummierung von Quaderflächen ergibt Faktor 200). Somit befindet sich nur etwa 1/50 (bzw. 1/200) des Sulfats "im TiO_2 " auf der Oberfläche der Agglomerate und kann wie der Suspension zugegebene Sulfat-Ionen den Schadstoff-Abbau inhibieren.

Diese Überlegungen führen zu einem weiteren interessanten Punkt, nämlich der Frage, inwieweit die Kristallite im Inneren der Agglomerate am Schadstoff-Abbau beteiligt sind. Dazu ist es wichtig zu wissen, wie groß die Lichtintensität dort ist. Die Intensität nimmt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gl.1.3-1) mit zunehmender Eindringtiefe des Lichtes l ab. Dabei wird die Strecke, nach der die eingestrahlte Intensität auf $1/e$ abgenommen hat als kritische Eindringtiefe l_{krit} bezeichnet. Im Falle von TiO_2 ist neben der Absorption auch die Streuung des Lichtes zu berücksichtigen, welche mit $\epsilon = \kappa + \sigma$ (Gl.1.3-2) in den Extinktionskoeffizienten ϵ und damit in den Proportionalitätsfaktor α eingehen.

$$I = I^\circ \cdot e^{-\alpha \cdot c \cdot l} \quad \text{mit} \quad \epsilon = \alpha / \ln(10) \quad (1.3-1)$$

$$l_{\text{krit}} = 1/\alpha = 1/(\ln(10) \cdot (\kappa(\lambda) + \sigma(\lambda))) \quad (4.2-1)$$

Nach den Untersuchungen von Cabrera et al. [Cab96] beträgt der Absorptionskoeffizient κ von UV100 z.B. bei 355nm 929/cm und bei 315nm 4376/cm und der Streukoeffizient σ 25460/cm bzw. 21408/cm (s. Tab.4.2-2). Damit errechnet sich für l_{krit} ein Wert von jeweils $\approx 0,17 \mu\text{m}$. Dies entspricht 1/6 des Agglomeratdurchmessers von UV100 und dem 34-fachen des Kristallitdurchmessers. Somit werden weiter innen liegende Kristallite noch von Licht mit recht hoher Intensität erreicht, im Zentrum eines Agglomerats ist die Lichtintensität aber bereits um mehr als eine Zehnerpotenz geringer als an der Oberfläche.

Damit stellt sich die Frage, ob die in einem Kristallit gebildeten Ladungsträger auf ein benachbartes Teilchen übergehen können. Nach den Untersuchungen von Hodes sowie Liu und Kamat [Hod92, Liu93] an nanokristallinen Halbleiter-Filmen (CdSe und TiO_2/CdSe) sollte ein solcher Ladungstransfer zwischen den Kristalliten zumindest für die Elektronen gelingen, die Löcher wurden hierbei rasch abgeführt. Die hohen Photoneneffizienzen die in der vorliegenden Arbeit erzielt wurden, legen nahe, daß auch ein Lochtransfer zwischen benachbarten Kristalliten erfolgt. Im Fall von UV100 und den anderen Sacht-leben-Materialien können auch die Kristallite im Inneren der Agglomerate durch deren Poren von den Substratmolekülen und dem Oxidationsmittel erreicht werden. P25 besitzt dagegen keine Poren [Hir96, Tah96], so daß dies hier nicht möglich ist. Somit sollte zumindest mit diesem Material nur eine geringe Photoneneffizienz ($< 1\%$) möglich sein, wenn der Abbau allein durch das in den Kristalliten an der Oberfläche absorbierte Licht erfolgt. Mit DCA wurden indes mit P25 Effizienzen von 4%, bei geringerer Lichtintensität oder einer Platinierung des Katalysators sogar mehr als doppelt so hohe Werte erzielt. Dies zeigt, daß ein Elektronen- und Lochtransfer zwischen den Kristalliten stattfindet.

Entsprechend den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit erzielte Bockelmann [Boc94] mit Eisen-haltigem TiO_2 höhere DCA-Abbauraten als mit dem reinen Anatas. Indes untersuchte er Mischoxide mit einem Fe-Gehalt von 0,1 bis 50Atom% und fand eine Erhöhung der Effizienz bis zu einem Faktor 4, wobei bei pH2,6 und pH11,3 das Optimum des

Eisengehaltes zu 0,25 bzw. 2,5% ermittelt wurde. Außerdem wurde eine Verschiebung des Absorptionsspektrums der Kolloide mit zunehmendem Eisengehalt zu höheren Wellenlängen beobachtet. In der vorliegenden Arbeit wurde hingegen keine Änderung der Reflektionsspektren durch die Dotierung festgestellt (s. Abb.3.2-4); dazu war die Eisen-Konzentration zu gering. Ti/Fe-Mischoxide sind somit aufgrund ihrer Fähigkeit auch sichtbares Licht zu absorbieren für die solare Photokatalyse besonders geeignet. Anders als reines TiO₂ sind sie aber in wässriger Lösung unter Belichtung nicht stabil, da Eisenionen in Lösung gehen und somit keine geeigneten Photokatalysatoren [Boc94].

Besonders detailliert wurde der Einfluß einer Dotierung auf die photokatalytische Aktivität von TiO₂ durch Choi et al. [Cho94] untersucht. Es wurden 21 verschiedene Metallkationen eingesetzt, insbesondere solche, deren Ionenradius etwa dem von Ti^{IV} (R=0,75Å) entspricht. Mit Ausnahme von Li^I, Mg^{II}, Zn^{II} und Zr^{IV} mit R=0,86-0,90Å betrug der Ionenradius 0,75±8Å, so daß eine Substitution der Titanatome im TiO₂-Gitter erfolgen sollte. Während sich für Zr^{IV}, Co^{III} und Zn^{II} sowie die Hauptgruppenelemente kein Einfluß ergab, wurde mit den anderen Übergangsmetallen, insbesondere Fe^{III}, Mo^V, Ru^{III}, Os^{III}, Re^V, V^{IV} und Rh^{III}, eine Erhöhung der Katalysatoraktivität gefunden, wobei als optimale Konzentration 0,5 bzw. für Mo 0,1Atom% ermittelt wurde. Wie Abb.4.2-1 zeigt, konnte der CHCl₃- und CCl₄-Abbau durch Dotierung mit diesen Metallionen um z.T. mehr als eine Zehnerpotenz beschleunigt werden, wobei mit Eisen in beiden Fällen die höchste Effizienz erzielt wurde. Die Tatsache, daß sowohl für das nur auf reaktivem Wege abbaubare CCl₄, als auch für die Chloroform-Oxidation (s. Gl.4.1-2 und Abb.4.1-6) eine Effizienz-Erhöhung erzielt wurde, zeigt, daß durch die Dotierung die Rekombination der Ladungsträger verringert wird, vermutlich indem diese besser getrappt werden [Mos87]. Somit stehen sowohl Löcher als auch Elektronen in erhöhter Konzentration zur

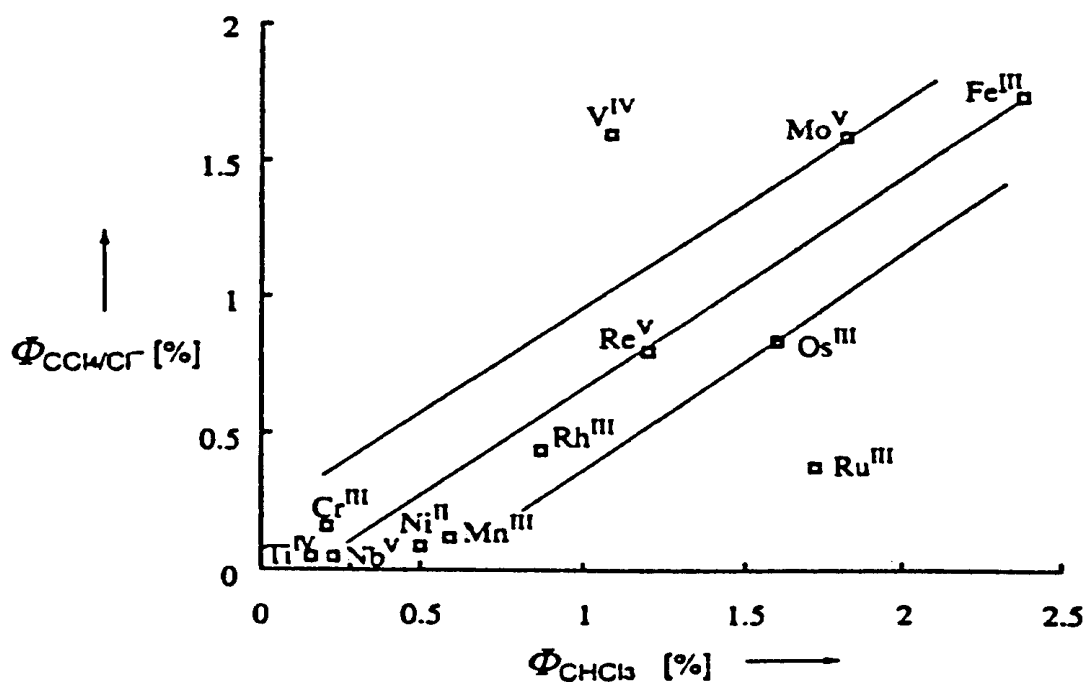


Abb.4.2-1: Photoneneffizienzen des Chloroform- und CCl₄-Abbaus mit dotierten TiO₂-Kolloiden (Linien sind nur Orientierungshilfen; c(TiO₂)=0,5g/l, c(O₂)=0,2mM, I=128μE/(l*min), V_R=35ml; CHCl₃: c°=3,15mM, pH11; CHCl₄: c°=5,1mM, 0,1M CH₃OH, pH2,8 [Cho94])

Verfügung und damit gelingt unabhängig vom Reaktionsmechanismus eine Erhöhung der Photoneneffizienz. Interessanterweise haben alle Metallionen mit abgeschlossener Elektronenschale - Li^{I} , Mg^{II} , Al^{III} , Zn^{II} , Ga^{III} , Zr^{IV} , Nb^{V} , Sn^{IV} , Sb^{V} und Ta^{V} - nur einen geringen Einfluß, während die Kationen mit d^5 - (Fe^{III} , Ru^{III} , Os^{III}) und d^1 -Konfiguration (V^{IV} und Mo^{V}) die Photoaktivität des Titandioxids stark erhöhen. Letztere sind offenbar besonders gute Traps, indem sie ein Elektron sowohl aufnehmen als auch abgeben können. In weiteren Untersuchungen konnten Hoffmann et al. zeigen, daß sich die Lebensdauer der Elektronen im TiO_2 durch Dotierung mit Fe^{III} , V^{IV} , Mo^{V} oder Ru^{III} von $<200\mu\text{s}$ auf 50ms erhöht, möglicherweise verringert sich aber dadurch das Redoxpotential. Wie durch eine detailliertere Untersuchung mit Vanadium als Dotierstoff gezeigt werden konnte, ist der Einfluß einer Dotierung indes sehr komplex [Hof95].

4.2.2 Einfluß der Katalysatorkonzentration

Die Katalysatorkonzentration ist nach dem Katalysator selbst der nächste Versuchsparameter den es zu optimieren gilt. Bei gewöhnlichen heterogenen Verfahren bewirkt eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration im wesentlichen eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche. Bei der Photokatalyse ändert sich dagegen auch die Lichtabsorption. So kann sich der Anteil des vom Photokatalysator absorbierten Lichtes erhöhen, während die Lichtverluste durch Streuung und Reflektion, sowie homogene Photoreaktionen abnehmen. Außerdem sinkt die mittlere Konzentration der erzeugten Ladungsträger pro Titandioxidteilchen und Zeitintervall. Diese von den optischen Festkörpereigenschaften des Katalysators abhängigen Einflüsse sind offenbar zumindest für UV100 und andere Anatas-Materialien entscheidend für die Effizienz der Abbauprozesse und sollen daher an dieser Stelle diskutiert werden. Wie in Kapitel 3.4.1 gezeigt, wurde für den DCA-Abbau mit UV100, S18, S16 und bei 600°C getemperten UV100 auch bei hoher Katalysatorkonzentration ($\geq 5\text{g/l}$) nicht wie erwartet ein Plateau, sondern ein weiterer Anstieg der Photoneneffizienz gefunden. Die gekrümmte Kurve $\zeta(c(\text{TiO}_2))$ wurde mit einer Wurzelfunktion verglichen, mit welcher sich häufig die Lichtintensitätsabhängigkeit photokatalytischer Abbauraten gut beschreiben läßt [Oka85, Kor91, Bah91a+94b, AIS91] (vgl. Kapitel 4.2.3). Es erschien daher naheliegend auch $\zeta(c(\text{TiO}_2))$ als eine Quadratwurzelfunktion darzustellen. Abb.4.2-2 zeigt eine solche Auftragung für den DCA-Abbau mit den vier genannten Materialien. Interessanterweise erhält man in der Tat für UV100, S16 und S18 eine Gerade mit einer sehr guten Regression, lediglich der Punkt bei 20g/l liegt etwas unterhalb, d.h. bei $c(\text{TiO}_2) > 10\text{g/l}$ scheint eine Annäherung an ein Plateau zu erfolgen. Auch für UV100 600°C ist die Photoneneffizienz offenbar proportional zu $c(\text{TiO}_2)^{0,5}$, wobei diese Gerade eine geringere Steigung aufweist. Wie Abb.4.2-3 zeigt, findet man bei einer entsprechenden Auftragung für den 4-CP-Abbau mit UV100 im Bereich von 0,5 bis 5g/l ebenfalls eine Gerade. Mit P25 besteht dagegen mit keiner der drei Modellsubstanzen ein solcher Zusammenhang und entsprechend auch beim DCA-Abbau mit S7 nicht. Obwohl beim Abbau von Chloroform mit UV100 keine Wurzelabhängigkeit, sondern vielmehr ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen ζ und $c(\text{TiO}_2)$ gefunden wurde (s. Abb.3.4.3), zeigen diese Ergebnisse, daß die Wurzelabhängigkeit der Photoneneffizienz von der Katalysatorkonzentration spezifisch für die hochoberflächigen Anatase ist. Beim 4-CP-Abbau ist des weiteren die Intermediat-Bildung zu beachten. Deren sinkende

UV100, S16, S18:	$\zeta = 6.62 * (c(\text{TiO}_2))^{0.5}$	R=0.99953
UV100, 600°C:	$\zeta = 2.52 * (c(\text{TiO}_2))^{0.5}$	R=0.99767

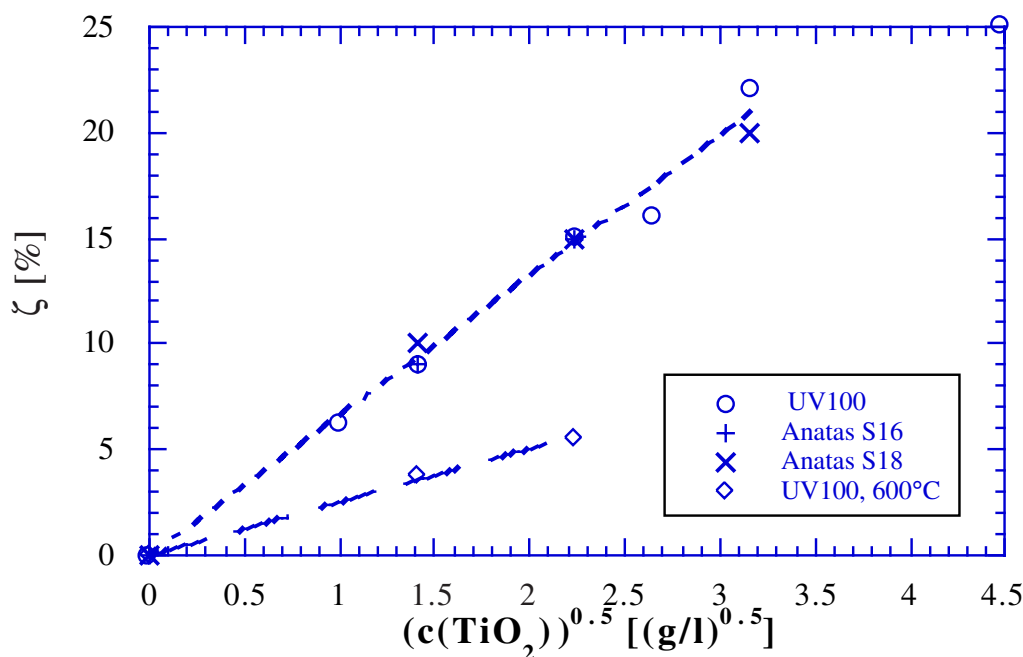


Abb.4.2-2: Abbau von DCA mit verschiedenen Materialien, Photoneneffizienzen als Funktion der Quadratwurzel der Katalysatorkonzentration ($c(\text{DCA})^{\circ}=1\text{mM}$, $I\approx 0,7\text{mE}/\text{min}$, pH3, kontinuierlicher O_2 -Strom, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$)

Konzentration mit zunehmender Katalysatorkonzentration ist vermutlich auf den abnehmenden Anteil von Photolysereaktionen und eine erhöhte Adsorption zurückzuführen. Die Katalysatorkonzentrationsabhängigkeit sollte auch stark von der Reaktorkonfiguration beeinflusst werden. Dennoch ermittelten van Well et al. und Al-Sayyed et al. [Wel96, ALS91] in Abbauexperimenten mit den selben Substraten und Photokatalysatoren in anderen Reaktoren etwa gleiche Werte für die optimale Katalysatorkonzentration. Beim DCA-Abbau mit UV100 in einem durchströmten Plexiglas-Steppplattenreaktor mit $c(\text{DCA})^{\circ}\approx 1\text{mM}$, pH3, $V_R=14,4\text{l}$, $V_{\text{ges}}=25\text{l}$, $V^{\bullet}=0,49\text{m}/\text{s}$, $\tau=87\text{s}$, $A=0,79\text{m}^2$, $I=19\text{--}28\mu\text{M}/\text{min}$ aber ohne Begasung ergab sich ein Anstieg der Photoneneffizienz von 1 bis $7,5\text{g}/\text{l}$, mit $10\text{g}/\text{l}$ war ζ um 26% geringer. Bei P25 wurden mit 1 und $2,5\text{g}/\text{l}$ etwa gleiche Effizienzen gefunden, mit $5\text{g}/\text{l}$ dagegen ein um 60% höherer Wert. Beim 4-CP-Abbau mit P25 in einem 90ml -Batchreaktor wurde mit $c(4\text{-CP})^{\circ}=0,155\text{mM}$, einer 125W Hg-Lampe ($I=50\text{W}/\text{cm}^2$) und $\lambda>340\text{nm}$ in luftgesättigter Lösung ein Anstieg von $0,25$ bis $5\text{g}/\text{l}$ beobachtet, dann scheint ein Plateau erreicht. Trägt man die in den beiden Arbeiten [Wel96, ALS91] erzielten Effizienzen in der Form $\zeta(c(\text{TiO}_2)^{0,5})$ auf, so scheint sich für den DCA-Abbau mit UV100 wiederum eine Quadratwurzelabhängigkeit zu ergeben; eine genaue Aussage ist aber aufgrund der starken Streuung und geringen Anzahl der Meßpunkte nicht möglich. Insbesondere beim 4-CP-Abbau mit P25 liegt hingegen wiederum kein derartiger Zusammenhang vor.

In weiteren Arbeiten wurden recht unterschiedliche Ergebnisse zum Einfluß der Katalysatorkonzentration auf den photokatalytischen Abbau gefunden. Beim solaren Abbau von 50 oder $100\text{mg}/\text{l}$ TCE mit Fisher Anatas ($\text{BET}=7\text{m}^2/\text{g}$) und $V_R=1,6\text{l}$ ergab sich ein Plateau der Abbaurate für $c(\text{TiO}_2)\geq 3\text{g}/\text{l}$ [Ahm84]. Mit 1mM Chlorbenzol, P25, einer

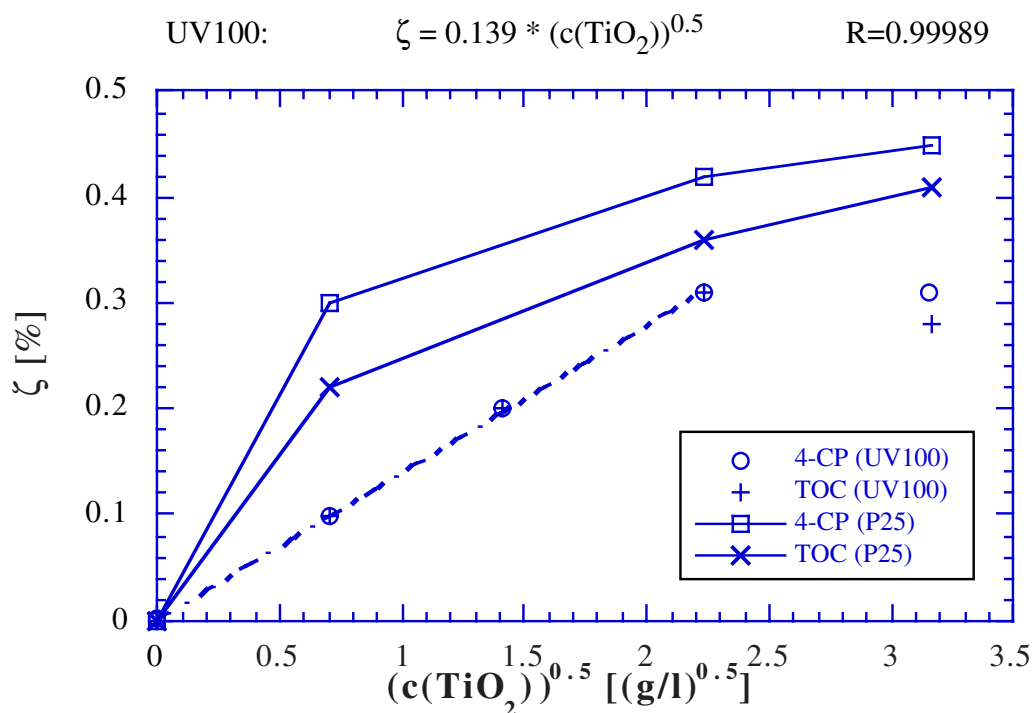


Abb.4.2-3: Abbau von 4-CP mit UV100 und P25, Photoneneffizienzen als Funktion der Quadratwurzel der Katalysatorkonzentration: $(c(4\text{-CP}))^{\circ}=1\text{mM}$, $I\approx 1,0\text{mE}/\text{min}$, pH3, kontinuierlicher O_2 -Strom, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=150\text{ml}$

100W Hg-Lampe, $V_R=400\text{ml}$ und natürlichem pH-Wert wurde ein Plateau bei 0,125 bis 0,5g/l beobachtet. Bei einer weiteren Erhöhung der Katalysatorkonzentration auf 0,75g/l nahm die Abbaurate indes noch einmal stark zu; bis 1,25g/l, der höchsten eingesetzten Konzentration, wurde dagegen nur noch ein sehr geringer weiterer Anstieg gefunden [Mat86]. Beim Abbau von 80mg/l Phenol mit P25 bei pH3 mit O_2 , $V_R=2\text{l}$ und einer 500W Hg-Lampe ($I=44,7\text{W}$) ergab sich ein Optimum bei $c(\text{TiO}_2)\approx 1\text{g}/\text{l}$ und mit 0,2mM Fluorphenol, P25, pH3, anfänglich luftgesättigt, $V_R=5\text{ml}$ und einer 1500W Xe-Lampe ($I\approx 60\text{mW}/\text{cm}^2$) ein Plateau bei $c(\text{TiO}_2)>2\text{g}/\text{l}$ [Aug88b, Min91]. Mit 0,25mM 4-CP, P25, pH6, $V_R=0,8\text{l}$ und $I=111\mu\text{E}/\text{min}$ wurde bereits ein Plateau bei $c(\text{TiO}_2)\geq 0,5\text{g}/\text{l}$ gefunden, mit 26,7 μM Methylenblau, Aldrich TiO_2 , $V_R=4,5\text{ml}$, $I=1,74\cdot 10^{-11}\text{Einstein}/\text{Count}$ und $\lambda=360\text{nm}$ sogar schon bei $c(\text{TiO}_2)\geq 0,06\text{g}/\text{l}$ [Sta94, Val93]. Das Erreichen eines Plateaus bei einer solch geringen TiO_2 -Konzentration kann dadurch bedingt sein, daß der Reaktordurchmesser und damit die optische Weglänge größer ist als in der vorliegenden, sowie den anderen zitierten Arbeiten. Zu diesen für den Einfluß der Katalysatorkonzentration wesentlichen Größen werden aber häufig nur unzureichende Angaben gemacht. Im Fall von Methylenblau als Substrat wird zudem die Eindringtiefe des Lichts durch dessen starke Absorption deutlich verringert. Suri et al. [Sur93] zeigten, daß das Optimum der Katalysatorkonzentration auch von der Konzentration des Substrats abhängt, während dessen Art keine Rolle zu spielen scheint. So ergab sich beim Abbau von Toluol mit 0,1 bis 2g/l Aldrich $\text{TiO}_2/1\%\text{Pt}$ und $I=193\mu\text{E}/\text{min}$ für $c(\text{Toluol})^{\circ}=0,1\text{mg}/\text{l}$ die höchste Abbaurate mit 0,1g/l TiO_2 . Bei 1 und 10mg/l Toluol war dagegen 1g/l TiO_2 das Optimum. Bei einer weiteren Erhöhung nahm die Abbaurate deutlich ab. Für TCE und Methylethylketon ergaben sich die gleichen Optima für die verschiedenen Substrat- und Katalysatorkonzentrationen wie bei Toluol.

Der Einfluß der Substratkonzentration auf die Katalysatorkonzentrationsabhängigkeit läßt sich dadurch verstehen, daß mit zunehmender TiO_2 -Konzentration die Zahl von Katalysatorpartikeln, auf denen kein Substratmolekül adsorbiert ist, zunimmt. Absorbiert ein solches Partikel ein Photon, so ist dieses für die Abbaureaktion verloren. Dieser Effekt wirkt sich insbesondere dann makroskopisch aus, wenn die Konzentration und Adsorption eines Schadstoffes sowie die Teilchengröße des Katalysators gering sind. Dies erklärt, daß bei niedriger Substratkonzentration das Optimum bereits bei geringer Katalysatorkonzentration erreicht wird und die Effizienz mit zunehmender TiO_2 -Konzentration wieder abnehmen kann. Letzteres kann aber auch allein dadurch bedingt sein, daß mit steigender Katalysatorkonzentration die Eindringtiefe des Lichtes abnimmt. Bei geringer Katalysatorkonzentration steigt die Abbaurate zunächst an, bis kein Licht mehr in Vorwärtsrichtung den Reaktor verläßt, d.h. bis dessen Eindringtiefe dem Durchmesser des Reaktors entspricht. Bei einer noch höheren Konzentration, wenn die Eindringtiefe des Lichtes den Radius des Reaktors unterschreitet, sollte die Effizienz dann wieder abnehmen, da dann ein Teil der Lösung zu einem Totvolumen wird, sofern keine ideale Vermischung gelingt. Damit erklärt sich auch der Einfluß des verwendeten Reaktors und des Katalysators. Wie Abb.3.2-1 und Tab.3.2-1 zeigen, können sich selbst verschiedene Anatas-Materialien stark in ihrem Absorptionsverhalten unterscheiden. So besitzt UV100 ein deutlich geringes Absorptionsvermögen als P25, welches von allen in dieser Arbeit untersuchten Materialien nur von Anatas S17 noch unterboten wird. Die Blauverschiebung des Absorptionsspektrums von UV100 gegenüber P25 läßt sich mit dessen kleineren Kristalliten, d.h. durch Quantisierungseffekte (s. Kapitel 1.3.2), erklären. Andererseits bestehen die Anatase S18 und S19 aus noch kleineren Kristalliten und absorbieren dennoch stärker. Auch Cabrera et al. [Cab96] ermittelten für UV100 ein im Vergleich zu anderen Anatasen geringes Absorptionsvermögen, während für P25 bei $\lambda < 340\text{nm}$ die deutlich stärkste Absorption gemessen wurde (s. Tab.4.2-2). Dies erklärt, daß beim DCA-Abbau mit P25 bei einer niedrigeren Konzentration das Optimum erreicht wird als mit UV100. Die Absorptionskoeffizienten unterscheiden sich aber nicht um einen Faktor 10, wie das Verhältnis $0,5\text{g/l P25} / 5\text{g/l UV100}$ erwarten ließe, sondern lediglich um etwa einen Faktor 2,2 bis 2,8. Berechnet man die Eindringtiefe des Lichtes im Reaktor bei 355nm mit Gl.4.2-1 für UV100 und

	UV100	P25	Aldrich	Fluka
$\kappa^*(295\text{nm})$	4588	12849	4962	4938
$\kappa^*(315\text{nm})$	4376	11620	5267	5065
$\kappa^*(335\text{nm})$	3170	7075	5411	5172
$\kappa^*(355\text{nm})$	929	2380	3693	3560
$\kappa^*(375\text{nm})$	0	0	115	888
$\sigma^*(315\text{nm})$	21408	57520	30610	11942
$\sigma^*(355\text{nm})$	25460	56979	35699	14926
$\sigma^*(375\text{nm})$	26278	51305	40654	17757

Tab.4.2-2: Absorptions- und Streuungskoeffizienten κ^* bzw. σ^* [cm^2/g] verschiedener Anatase [Cab96]

P25 mit $c(\text{TiO}_2)=5$ bzw. $0,5\text{g/l}$ unter Berücksichtigung der Lichtabsorption und -streuung, so ergibt sich $l_{\text{krit}}=0,0033\text{cm}$ bzw. $0,0146\text{cm}$. Beide Werte sind signifikant geringer als der Reaktorradius von $2,3\text{cm}$, was im wesentlichen auf die starke Streuung des Lichtes am TiO_2 zurückzuführen ist. Ohne diese ergäben sich Werte von $0,093$ bzw. $0,365\text{cm}$ für 5g/l UV100 und $0,5\text{g/l P25}$. Der zweite

dieser beiden Wert kommt dem Reaktorradius noch am nächsten. Wie Tab.4.2-2 zeigt, ist die Lichtstreuung bei P25 um bis zu einen Faktor 2,7 größer als bei UV100, bei beiden Materialien im Gegensatz zur Absorption relativ wenig abhängig von der Lichtwellenlänge und damit mit zunehmender Wellenlänge signifikant größer als jene.

Somit ist bei der TiO₂-Photokatalyse neben der Absorption auch die Streuung des Lichtes von entscheidender Bedeutung. Die reflektierten Photonen können vermutlich, begünstigt durch eine hohe Katalysatorkonzentration, doch noch im Reaktor absorbiert werden und damit zum Abbau beitragen [Sch91a]. Daher ist die effektive Eindringtiefe des Lichtes in Form von gestreuten Photonen sicherlich signifikant größer als $l_{\text{krit}}=0,0033\text{cm}$ bzw. $0,0146\text{cm}$. Dabei sollte aber insbesondere für P25 mit seinem großen Streukoeffizienten eine hohe TiO₂-Konzentration günstig sein, was aber gerade nicht der Fall ist. Demnach ist die verbesserte Absorption des gestreuten Lichtes nicht der alleinige Grund für die weitere Erhöhung der Photoneneffizienz bei hoher Katalysatorkonzentration.

Der starke Einfluß der TiO₂-Konzentration auf die auch von der Lichtwellenlänge abhängige Absorption und die Streuung wird durch die Ergebnisse von Matthews und McEvoy [Mat92b] belegt. Beim Abbau von 50µM Salicylsäure mit P25, $V^{\bullet}=300\text{ml}/\text{min}$ und einer 100W Schwarzlicht-Lampe wurde das Optimum der TiO₂-Konzentration mit $\lambda=254\text{nm}$ bei 0,4g/l, mit $\lambda=350\text{nm}$ dagegen erst bei 2g/l erreicht.

Mit steigender Katalysatorkonzentration nimmt die mittlere Konzentration der erzeugten Ladungsträger pro Titandioxidteilchen oder anders betrachtet die zeitliche Dichte der Generierung in einem Partikel ab. Somit kann wie bei einer Verringerung der Lichtintensität der Anteil der Rekombination reduziert und damit die Effizienz des Abbaus erhöht werden. Dies ist eine weitere Erklärung für den Anstieg von ζ bis zu TiO₂-Konzentrationen von 5g/l und darüber hinaus sowie für die Wurzelabhängigkeit $\zeta=\zeta(c(\text{TiO}_2)^{0,5})$. Eine solche ergibt sich dann, wenn ein Prozeß 2. Ordnung, wie bei der Rekombination gegeben, zurückgedrängt wird [Mem94]. Aufgrund ihrer großen BET-Oberfläche ist insbesondere bei UV100 und S18 auch bei hoher TiO₂-Konzentration nur eine geringe Zahl von Partikeln vorhanden, auf denen kein Substratmolekül adsorbiert ist. Die Zahl der im Mittel auf einem Katalysatorpartikel adsorbierten Schadstoffmoleküle läßt sich für DCA/UV100 aus den Adsorptionmessungen berechnen (s. Abb.3.2-9). Bei pH3 ergibt sich mit $n(\text{DCA})_{\infty,\text{m}}=0,125\text{mmol}/\text{g}$, $\rho=3,9\text{g}/\text{cm}^3$, $d_{\text{Aggl}}=2R=1\mu\text{m}$, d.h. $V_{\text{Aggl}}=0,52\mu\text{m}^3$ (mit $V=4/3\pi R^3$) und

$$n(\text{DCA})_{\infty,\text{Aggl}} = n(\text{DCA})_{\infty,\text{m}} * V_{\text{Aggl}} * N_{\text{A}} / \rho \quad (4.2-2)$$

für die Zahl der auf einem Agglomerat adsorbierten DCA-Moleküle: $n(\text{DCA})_{\infty,\text{Aggl}}=10^7$. Bei UV100 enthält ein Agglomerat $\approx 8*10^6$ Kristallite (s. Kapitel 4.2.1), so daß sich für ein Kristallit $n(\text{DCA})_{\infty,\text{Krist}}=1,3$ errechnet. Es befinden sich aber nur ca. 3% ($6*200^2/200^3$) der Kristallite an der Oberfläche des Agglomerats, womit sich der Wert von 1,3 auf 43 erhöht. Bedenkt man, daß bei UV100 durch die Poren auch innen liegende Kristallite erreicht werden können, so erscheint ein mittlerer Wert von $n\approx 10$ als realistisch. Somit erfolgt auch bei hoher TiO₂-Konzentration keine Abnahme der Effizienz aufgrund von Teilchen, auf denen kein Substrat-Molekül adsorbiert ist, sofern wie hier der Fall Adsorptionskonstante und Substrat-Konzentration hinreichend hoch sind. Dagegen können dadurch unzureichende Festkörpereigenschaften, wie sie für UV100 und S18 gegenüber P25 gegeben

sind (s. Abb.4.1-3A), d.h. ein hoher Anteil der Rekombination im Photokatalysator sowie ein geringer Absorptions- und hoher Streukoeffizient kompensiert werden.

In jüngerer Zeit ist auch von Serpone [Ser96a], der sich intensiv mit der Bestimmung von Photoneneffizienzen beschäftigt hat (vgl. Kapitel 1.2.4), der Einfluß der Katalysatorkonzentration untersucht worden. Obwohl in jener Arbeit auch die Aktivität verschiedener Titandioxide verglichen wird, bei denen sich diese Abhängigkeit, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt, stark unterscheiden kann, wurden derartige Messungen nur für P25 durchgeführt. Mit 0,2 bis 2g/l P25, $c(\text{Substrat})^{\circ}=20\text{mg/l}$, pH3, $I=190\text{mW/cm}^2$, $\lambda>300\text{nm}$ und $V_R=50\text{ml}$ wurde beim Abbau von Phenol, 4-CP, 2-Methylphenol und 2,4-Dimethylphenol für 0,2 bis 0,5g/l kein Einfluß der TiO_2 -Konzentration gefunden. Für $c>0,5\text{g/l}$ erfolgte aber wieder ein Anstieg, so daß mit der größten Konzentration von 2g/l jeweils der höchste Wert erzielt wurde; lediglich bei 2-Methylphenol war die Rate mit 1g/l noch geringfügig höher. Entsprechend Suri et al. ist der qualitative Verlauf der Katalysatorkonzentrationsabhängigkeit somit unabhängig von der Modellsubstanz; die von Serpone vorgeschlagenen relativen, auf den Phenol-Abbau bezogenen Photoneneffizienzen sind für die drei übrigen Modellsubstanzen sogar unabhängig von der TiO_2 -Konzentration.

In einer noch aktuelleren Arbeit [Ser96b] fand Serpone bei anderen Versuchsbedingungen (P25, pH2,7, 1000W Hg/Xe-Lampe, $\lambda=365\pm 10\text{nm}$) einen Anstieg der Rate des Phenol-Abbaus von 0,1 bis 2g/l; bei einer Erhöhung auf 4g/l ergab sich dagegen eine starke Abnahme der Rate. In dieser Arbeit wurde auch die Lichtabsorption von P25 für $c(\text{TiO}_2)=0,02$ bis 0,1g/l bestimmt, indem aus einer P25-Suspension nach einer Ultraschallung die kolloidalen Teilchen abgetrennt und bei pH2 vermessen wurde. Unter Annahme der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes (Gl.1.3-1) wurden daraus mit Hilfe der Meßwerte bei 365nm die Quantenausbeuten aus den Abbauxperimenten bestimmt. Es ergab sich eine Abnahme von Φ mit zunehmender Katalysatorkonzentration. Demnach ist eine kleine TiO_2 -Konzentration besonders günstig, was im Gegensatz zu allen bisherigen Erkenntnissen zum Einfluß der Katalysatorkonzentration steht. Es wird sich noch zeigen müssen, ob die von Serpone ermittelten Quantenausbeuten sinnvoll sind und einer Überprüfung standhalten. Für eine Anwendung der Photokatalyse ist aber ohnehin der auf die eingestrahlte Lichtintensität bezogene Wirkungsgrad, d.h. die Photoneneffizienz entscheidend und diese gilt es zu optimieren.

4.2.3 Einfluß der Intensität des eingestrahlten Lichtes

Wie bei der Konzentration des Photokatalysators wird der Einfluß der Lichtintensität (und -wellenlänge) im wesentlichen durch die Festkörpereigenschaften des Katalysators bestimmt. Auch ein Einfluß auf die Reaktionslösung und Katalysatoroberfläche besteht aber, da die Belichtung die Adsorptionsgleichgewichte beeinflusst. Zudem ist als Nebenreaktion die Photolyse gelöster und adsorbierter organischer Moleküle möglich. Inwieweit solche Prozesse stattfinden, hängt unmittelbar von den Absorptionseigenschaften und der Konzentration der Substrate sowie des Katalysators ab (vgl. Kapitel 3.1.1). Wie in Kapitel 3.4.4 gezeigt, steigt die Abbaurate mit zunehmender Lichtintensität, während die Photoneneffizienz abnimmt. Interessant ist nun die Frage, wie der mathematische Zusammenhang zwischen den Größen aussieht. Dieser kann verschiedener Art sein: Bei sehr niedriger Lichtintensität ist diese geschwindigkeitsbestimmend und der Anteil der

Rekombination gering, so daß eine lineare Beziehung zwischen Abbaurrate und Intensität besteht ($r \sim I$). Demgegenüber läßt sich der Bereich mittlerer Lichtintensität häufig gut durch eine Quadratwurzelfunktion beschreiben ($r \sim I^{0,5}$). Eine solche Abhängigkeit setzt bei Halbleiterelektroden einen Prozeß voraus, bei dem zwei Photonen kurz nacheinander absorbiert werden; denkbar ist z.B. die Kombination zweier $\bullet\text{OH}$ -Radikale zu Wasserstoffperoxid [Mem88, Kor91]. Bei Halbleiterteilchen kann eine solche Abhängigkeit auch durch einen Einphotonenprozeß bedingt sein, welcher in Konkurrenz zum Schadstoffabbau steht, wie die Rekombination von e^-_{cb} und h^+_{vb} . Deren Anteil steigt mit zunehmender Lichtintensität. Bei sehr hoher Intensität, wenn der Stofftransport zu den Halbleiterteilchen geschwindigkeitsbestimmend ist, wird die Rate schließlich unabhängig von der Photonenkonzentration ($r = \text{konst.}$), da nun alle zusätzlichen Photonen durch Rekombination verloren gehen [Bah91a+94a, Oll91]. Für die Photoneneffizienz folgt daraus mit Gl.1.2-31 für niedrige, mittlere und hohe Lichtintensität: $\zeta = \text{konst.}$, $\zeta \sim I^{-0,5}$ bzw. $\zeta \sim 1/I$. Bei der doppelt logarithmischen Auftragung der Abbaurrate gegen die Intensität ergaben sich für 4-CP und 62mM CHCl_3 Geraden mit einer Steigung von $\approx 0,5$, d.h. die Abhängigkeit läßt sich mit $\Delta c/\Delta t = b \cdot I^{0,5}$ beschreiben (s. Abb.3.4-19 bis -21). Trägt man die Abbauraten gegen die Quadratwurzel der Intensität auf (Abb.4.2-4 und -5), so erhält man indes in beiden Fällen keine Gerade für den gesamten Intensitätsbereich. Für 4-CP läßt sich aber der mittlere Teil der Kurve mit sehr guter Regression durch eine Wurzelfunktion in der Form $\Delta c/\Delta t = a + b \cdot I^{0,5}$ beschreiben, gleiches gilt für 0,82mM Chloroform mit $c > 0,0028 \text{ mE/min}$, nicht aber für 62mM CHCl_3 . Durch den Achsenabschnitt ist eine Linearisierung entsprechend Gl.3.4-3 nicht möglich, so daß sich aus der doppelt logarithmischen Auftragung $n \neq 0,5$ ergibt (s. Inserts und Gleichungen in Abb.3.4-19 und -20). Die Regressions-

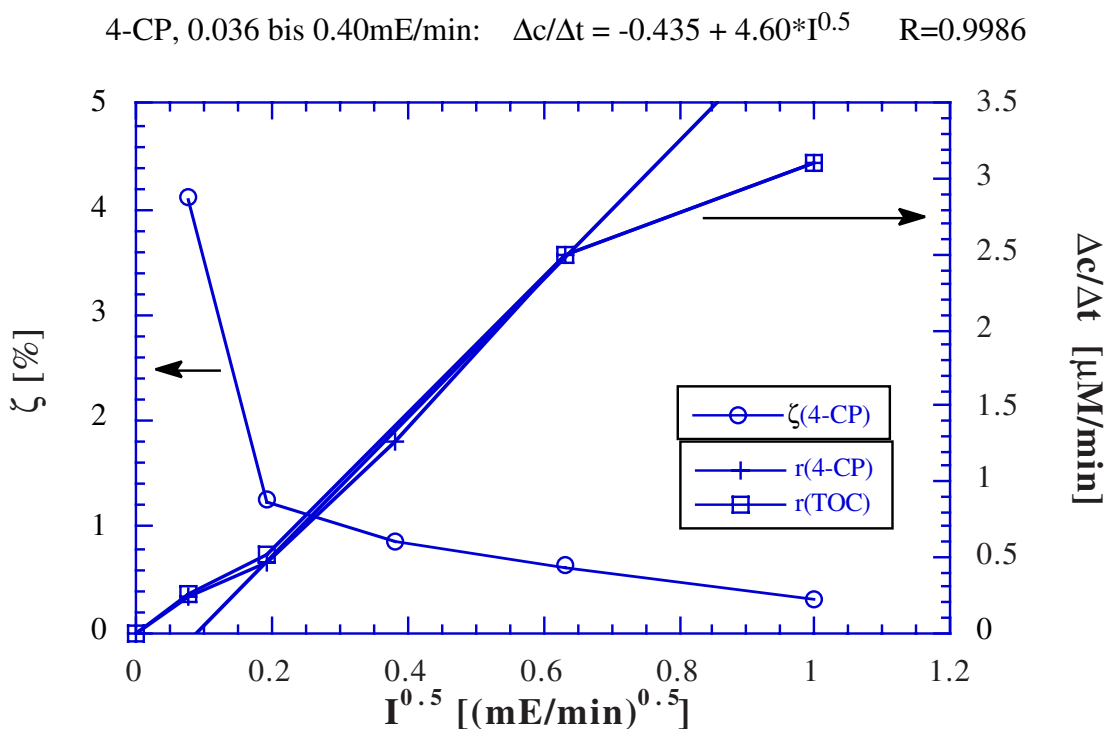


Abb.4.2-4: Abbau von 4-CP mit Hombikat UV100: Abbauraten und Photoneneffizienzen als Funktion der Quadratwurzel der Lichtintensität: ($c(4\text{-CP})^0 = 1 \text{ mM}$, $c(\text{TiO}_2) = 5 \text{ g/l}$, pH3, kontinuierlicher O_2 -Strom, $\lambda > 320 \text{ nm}$, 10 mM KNO_3 , $T = 293 \text{ K}$, $V_R = 150 \text{ ml}$)

0,82mM CHCl₃: 0 bis 0.017mE/min: $\Delta c/\Delta t = 103 \cdot I$ $R=0.9978$
 0.0028 bis 0.17mE/min: $\Delta c/\Delta t = -0.811 + 18.67 \cdot I^{0.5}$ $R=0.9976$

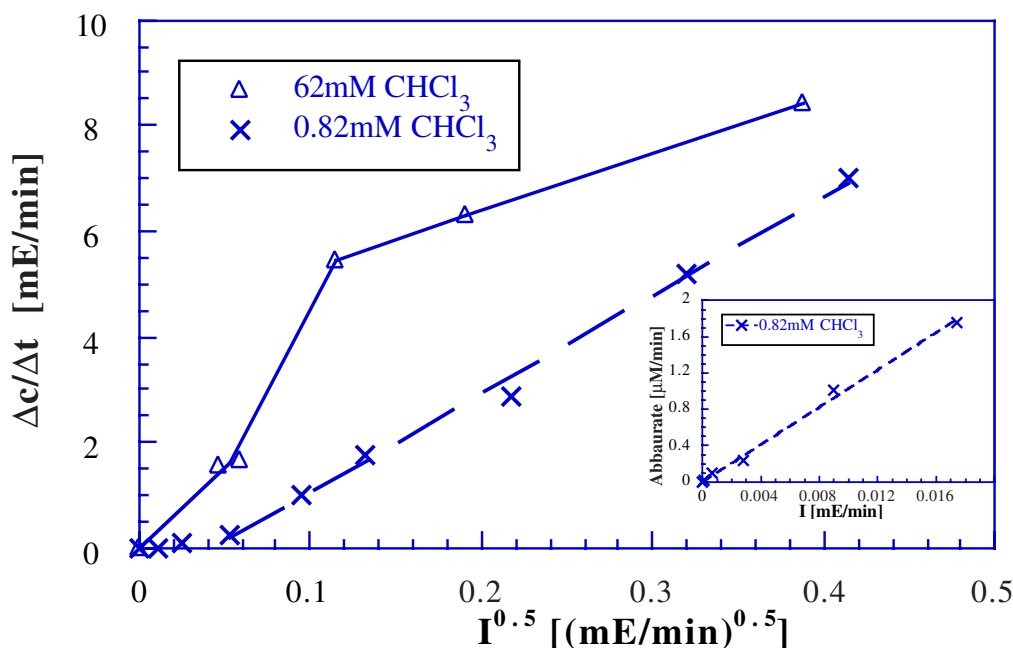


Abb.4.2-5: Abbau von Chloroform mit UV100, Abbauraten als Funktion der Quadratwurzel der Lichtintensität bzw. (Insert) als Funktion der Lichtintensität für kleine Intensitäten ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}11$, anf. O_2 -gesättigt, $\lambda>320\text{nm}$, $T=293\text{K}$, 10mM KNO_3 , $V_R=150\text{ml}$)

geraden in Abb.4.2-4 und -5 haben jeweils einen deutlichen, negativen Achsenabschnitt und die Werte mit niedriger Lichtintensität werden nicht erfaßt. Daher ist fragwürdig, ob tatsächlich eine Wurzelfunktion vorliegt, zumal sich der Zusammenhang zwischen Abbauraten und Lichtintensität sicherlich auch durch andere mathematische Funktionen beschreiben läßt. Andererseits folgen die für 0,82mM Chloroform bei sehr geringen Intensitäten bestimmten Raten einer Nullpunktgeraden (s. Abb.4.2-5, Insert), was mit dem theoretischen Modell übereinstimmt und die Achsenabschnitte der Wurzelfunktionen erklärt. Auch bei 4-CP weicht der Wert der geringsten Lichtintensität durch seine gegenüber der Wurzelfunktion höhere Abbauraten und damit größere Effizienz ab; bei der höchsten Lichtintensität ist die Rate dagegen geringer, d.h. es deutet sich eine Konvergenz an. Für die Photoneneffizienz ergibt die Auftragung gegen $I^{0.5}$ jeweils eine abfallende Kurve. Auch für den DCA-Abbau wurde geprüft, ob sich Teilbereiche der Kurven durch eine Gerade oder eine Quadratwurzelfunktion beschreiben lassen. Wie Abb.4.2-6 zeigt, gelingt letzteres für UV100 und P25 bei hohen Intensitäten wiederum recht gut, für UV100/Pt dagegen nicht. Bei allen drei Materialien findet man bei geringer Lichtintensität Nullpunktgeraden, obwohl die Photoneneffizienz noch nicht konstant ist, d.h. die Beziehung $\Delta c/\Delta t=b \cdot I$ gilt nur näherungsweise. Wie man Abb.4.2-7 aufgrund der großen Intensitätsunterschiede nur schwer entnehmen kann, aber durch den Regressionskoeffizienten belegt wird, läßt sich bei UV100/Pt sogar der gesamte Intensitätsbereich durch eine Gerade beschreiben, die aber nicht durch den Nullpunkt geht. Für P25, nicht aber für gewöhnliches UV100, gelingt dies ebenfalls, die Regression ist aber deutlich schlechter und das Verhältnis des Achsenabschnittes zur Steigung größer als bei UV100/Pt und auch als bei der Wurzelfunktion für P25. Dies zeigt, daß eine Beschreibung ein und des

UV100, 0 bis 0.029mE/min:	$\Delta c/\Delta t = 382 \cdot I$	R=0.9994
UV100, 0.009 bis 0.096mE/min:	$\Delta c/\Delta t = -5.29 + 94.9 \cdot I^{0.5}$	R=0.9999
UV100, 0.096 bis 2.28mE/min:	$\Delta c/\Delta t = -24.7 + 152 \cdot I^{0.5}$	R=0.9994
P25, 0.0053 bis 0.36mE/min:	$\Delta c/\Delta t = -0.144 + 2.63 \cdot I^{0.5}$	R=0.9997

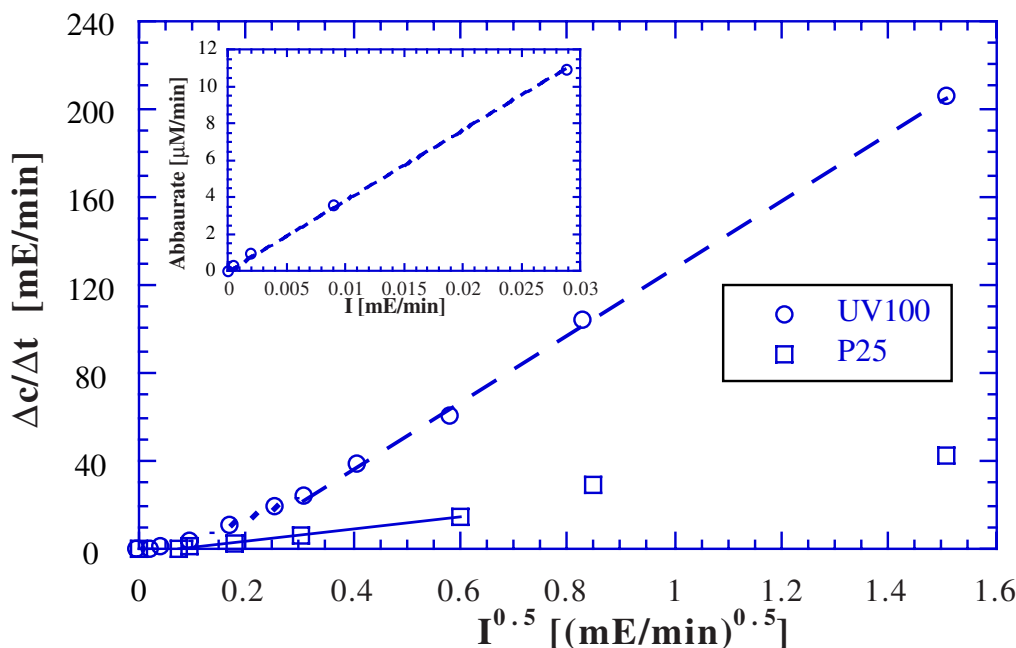


Abb.4.2-6: Abbau von DCA mit UV100 und P25: Abbauraten als Funktion der Quadratwurzel der Lichtintensität bzw. (Insert) als Funktion der Lichtintensität für kleine I ($c(\text{DCA})^{\circ} = 1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2) = 5\text{g/l}$, pH3, kont. O_2 , $\lambda > 320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T = 293\text{K}$, $V_R = 50\text{ml}$)

selben Intensitätsbereiches durch verschiedene mathematische Gleichungen gelingen kann, d.h. die gute Regression ist nur ein Hinweis auf die Gültigkeit des Modells.

Somit ist in den meisten der in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen zum Einfluß der Lichtintensität die Abbaurrate bei niedriger Intensität proportional zu dieser, während bei höherer Intensität eine Beschreibung durch eine Quadratwurzelfunktion möglich ist. Dies entspricht dem Modell von Ollis [Oll91]; eine konstante Photoneneffizienz oder Abbaurrate für sehr kleine bzw. große Intensitäten wurde dagegen nicht beobachtet. Beim Abbau von Phenol, Chloroform, 2-CP, 3-CP, 4-CP sowie DCA und sogar für PCE, Chlorbenzol und 1-Trichlorethan in einem ternären Gemisch wurde ebenfalls ein Ansteigen der Abbaurrate mit der Quadratwurzel der Lichtintensität ermittelt [Oka85, Oli90, Kor91, Bah91a, AIS91, Bah94b, Boc94, Kos93]. Bahnemann et al. [Bah94b] fanden beim DCA-Abbau ($c^{\circ} = 24\text{mM}$) mit $0,5\text{g/l}$ P25 indes nur bei pH5 für $I \leq 62\mu\text{E/s}$ eine Wurzelabhängigkeit; bei pH2,7, 7 und 11 wurde dagegen ein lineares Ansteigen der Abbaurrate mit der Intensität beobachtet, was bei dem hohen Photonенfluß überraschend ist. Bei einer genauen Auswertung der Messungen wurde auch bei pH5 ein linearer Bereich gefunden, allerdings nur bei sehr geringerer Lichtintensität ($I \leq 2\mu\text{E/s}$); daher besitzt die ermittelte Wurzelfunktion ebenfalls einen negativen Achsenabschnitt [Boc94]. Choi et al. [Cho96] konnten die Intensitätsabhängigkeit der CCl_4 -Abbaurrate mit $c^{\circ} = 5,1\text{mM}$ und $0,5\text{g/l}$ P25 im Bereich von $0,05$ bis 5mE/min mit $r = r(I^n)$ beschreiben, wobei die Kurve in Bereiche eingeteilt werden kann, für die näherungsweise gilt: $n = 2, 1, 0,5$ bzw. $< 0,5$. Serra et al. [Ser94] konnten den Umsatz beim Abbau von $0,1\text{mM}$ 2,4-DCP mit 2g/l P25 bei $\text{pH}^{\circ} = 5,6$; mit $U = U(I^{0,5})$ beschreiben. Beim Abbau von $0,155$ oder $0,62\text{mM}$ 2-CP, 3-CP sowie 4-CP

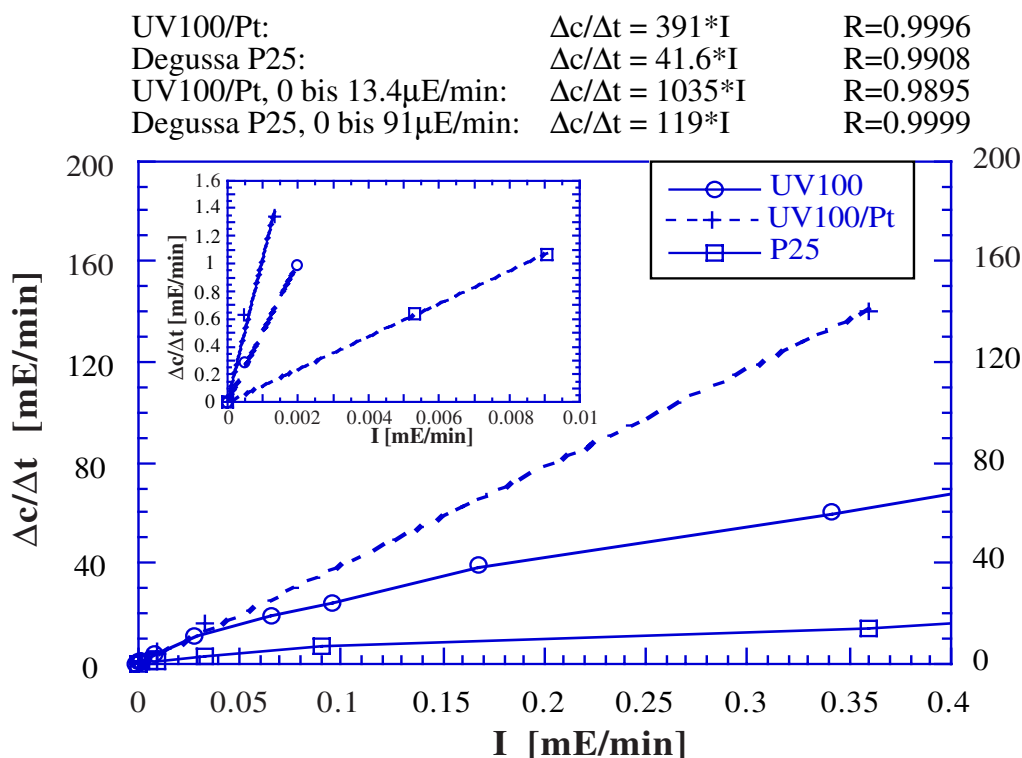


Abb.4.2-7: Abbau von DCA mit verschiedenen Katalysatoren als Funktion der Lichtintensität, Einfluß einer Platinierung des Katalysators (0,5%Pt): Lineare Auftragung; Insert: Vergrößerter Anfangsbereich (Versuchsbedingungen s. Abb.4.2-6)

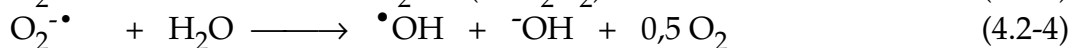
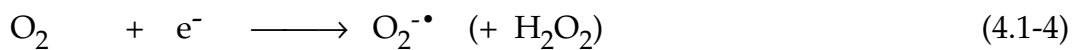
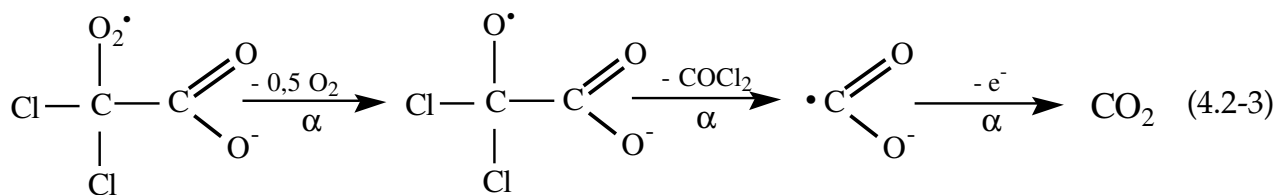
mit 2g/l P25 wurde bei kleiner Intensität ebenfalls einen linearer Anstieg der Abbaurrate mit der Intensität beobachtet; bei 4-CP läßt sich bei der Auftragung von $\Delta c/\Delta t$ gegen $I^{0,5}$ wiederum ein negativer Achsenabschnitt erkennen [Oli90, AIS91]. Beim Abbau von 0,1M Essigsäure mit 0,1g/l P25 wurde für $I < 1,2 \mu\text{E}/\text{s}$ ebenfalls ein linearer Anstieg der Rate mit zunehmender Lichtintensität, d.h. $\zeta = \text{konst.} = 6\%$ gefunden [Bid91]. Auch Okamoto et al. [Oka85] fanden bei geringer Lichtintensität, eine Proportionalität zwischen dieser und der Rate des Phenol-Abbaus ($c^{\circ} = 1\text{mM}$) mit 2,5g/l reduziertem Anatas bei pH3,5. Diese Beobachtungen bestätigen noch einmal die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

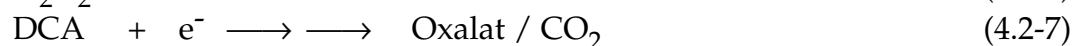
Die bei kleinen Lichtintensitäten erreichbare Photoneneffizienz wird offenbar vor allem durch den Katalysator und das Substrat sowie deren Konzentration und den pH-Wert bestimmt (vgl. Kapitel. 3.3.1, 3.4.2 und 3.4.3). Im Fall von DCA und Chlorform wurden mit UV100 bzw. UV100 und P25 [Bah91a] Effizienzen von annähernd 100% erreicht, d.h. die Festkörpereigenschaften beider Materialien sind hinreichend günstig, um die Rekombination bei niedriger Lichtintensität nahezu vollständig unterdrücken zu können. Mit 4-CP wurde dagegen nur eine Effizienz von maximal 4,1% erreicht (s. Abb.4.2-4). Aufgrund der geringen Abbaurrate waren bei 4-CP aber auch nur Messungen bis zu einer Lichtintensität von $6 \mu\text{E}/\text{min}$ möglich, bei DCA oder Chloroform war die geringste Intensität um etwa eine Zehnerpotenz kleiner. Im Fall von Chloroform wurden aber nur bei $\text{pH} > 7$ [Bah91a] und mit $c(\text{CHCl}_3)^{\circ} = 62\text{mM}$ hohe Photoneneffizienzen ($> 50\%$) erzielt; bei $\text{pH} 3,8$ ergab sich selbst mit $I \approx 0,12 \text{mE}/\text{min}$ nur eine Effizienz von $\approx 7\%$ [Bah91a] und mit $0,82\text{mM}$ CHCl_3 von 17%. Der Grund für dieses Verhalten ist vermutlich die sehr schwache Adsorption von Chloroform, welche im sauren Medium und bei kleiner CHCl_3 -Konzentration besonders gering ist. Durch den Abbau der wenigen adsorbierten Moleküle

kommt es offenbar zu einer so starken Verarmung der Chloroform-Moleküle auf der Oberfläche, daß ein Teil der Löcher keines mehr findet, mit dem es reagieren kann und schließlich durch Rekombination mit den Leitungsbandelektronen verloren geht.

Beim DCA-Abbau mit P25 wurde mit $c^{\circ}=1\text{mM}$ maximal eine Effizienz von 12% erzielt (s. Abb.3.4-21), auch mit 24mM DCA konnte kein höherer Wert erreicht werden [Boc94]. Eine zu geringe Adsorption sollte hier keine Rolle spielen, zumal jeweils der optimale pH-Wert von pH3 bzw. pH5 - nach Bockelmann der günstigste pH-Wert für kleine Intensitäten - gewählt wurde. In diesem Fall ist die geringe Effizienz offenbar durch den Katalysator selbst bedingt. Da die Ergebnisse des CHCl_3 -Abbaus zeigen, daß die Festkörpereigenschaften von P25 hinreichend gut sind und sogar besser sein sollen, als die von UV100 (vgl. Kapitel 4.1.1), ist zu vermuten, daß bei P25 die Reaktionen auf der Oberfläche nicht mit gleicher Effizienz erfolgen wie bei UV100. Dies könnte durch einen anderen Abbaumechanismus - primäre H-Abstraktion oder Photokolbe-Reaktion - bedingt sein.

Die Ergebnisse mit platinierterem und gewöhnlichem UV100 belegen, daß die Oberflächeneigenschaften des Katalysators entscheidend für die Lichtintensitätsabhängigkeit zumindest des DCA-Abbaus sind. Durch die Platinierung erfolgen bestimmte Oberflächenreaktionen - vermutlich die O_2 -Reduktion (s. Kapitel 4.3.4) - offenbar besonders rasch, so daß der Anteil der Rekombination abnimmt. Die mit UV100/Pt erzielten Photoneneffizienzen werden mit gewöhnlichem UV100 erst bei einer um mehr als eine Zehnerpotenz geringeren Intensität und mit P25 gar nicht erreicht. Bei der geringsten Lichtintensität wurde mit UV100/Pt sogar eine Effizienz von mehr als 100% ermittelt (s. Abb.3.4-21). Obwohl die Ungenauigkeit der Effizienz mit abnehmender Lichtintensität zunimmt und eine Abweichung von 30% noch möglich sein könnte, erscheint ein solcher Fehler zu groß. In der Tat sind Photoneneffizienzen $>100\%$ möglich. Während eine radikalische Kettenreaktion, wie sie in der Gasphase möglich ist, in wässriger Phase wohl ausgeschlossen werden kann [Son96b], ist beim photokatalytischen Abbau von Alkoholen auch in der wässrigen Phase ein sogenanntes "current doubling" möglich [Mic93, Mem94, Hel95]. Dabei wird nach der Abstraktion eines H-Atoms ein Elektron in das Leitungsband abgegeben bzw. Ti^{IV} zu Ti^{III} reduziert, so daß die maximale Effizienz 200% beträgt. Ein solcher Vorgang ist, wie in Abb.4.1-8 aufgezeigt, auch für den Abbau von DCA möglich, sofern die Abstraktion des H-Atom es die Primärreaktion ist. In Gl.4.2-3 ist diese Reaktionsfolge ausgehend von dem Peroxylradikal, welches sich durch H-Abstraktion und Addition von O_2 aus DCA bildet, noch einmal dargestellt. Das zusätzlich gebildete Elektron kann den Abbau eines weiteren DCA-Moleküls induzieren, indem es mit Gl.4.1-4 und Gl.4.2-4, -5 oder -6 zusätzliche $\bullet\text{OH}$ -Radikale bildet oder dieses selbst reduktiv angreift (Gl. 4.2-7).





Demnach ist zumindest unter diesen Versuchsbedingungen die H-Abstraktion die Hauptprimärreaktion, worauf auch die Untersuchungen von Chemseddine und Boehm [Che90] hinweisen. In anderen Arbeiten [Hil96a, Nos96a+b] wurden dagegen Hinweise gefunden, daß DCA nach dem Photo-Kolbe-Mechanismus abgebaut wird bzw. daß eine Platinierung des Katalysators diesen Mechanismus beim Abbau von Acetat begünstigt. Zudem ist zu bedenken, daß die Reaktionen 4.2-5, -6 und -7 auch mit gewöhnlichen Leitungsbandelektronen möglich sind [Ser93b, Hil96a], aber meist nur geringe Bedeutung haben. Möglicherweise erfolgt der Ladungstransfer, solange die nach Gl.4.2-3 freigesetzten Elektronen noch von den Leitungsbandelektronen unterscheidbar sind, d.h. durch direkte Reaktion anstelle der Injektion in den Halbleiter. Es erscheint wichtig weitere Untersuchungen zur Klärung dieser Punkte durchzuführen.

Es läßt sich feststellen, daß die Festkörper- und Oberflächeneigenschaften der eingesetzten Katalysatoren hinreichend gut sind, um bei geringer Lichtintensität Photoneneffizienzen von fast 100% zu erzielen. Für eine praktische Anwendung ist aus Betriebs- und Kostengründen aber auch eine möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute, d.h. große Abbauraten wichtig, was eine hohe Lichtintensität erfordert. Somit ist vermutlich eine mittlere Lichtintensität optimal, welche eine kurze Verweilzeit bei relativ hohem Wirkungsgrad gestattet. Vor der Wahl der Intensität sollte indes wie in der vorliegenden Arbeit der Katalysator und die Versuchsbedingungen wie der pH-Wert optimiert werden. Mit dem platinieren UV100 ist selbst bei hoher Intensität ein effizienter Abbau möglich.

Ein interessante, besonders preisgünstige Anwendungsmöglichkeit ist die solare Photokatalyse, welche in Kapitel 4.4.1 und 4.4.4 noch eingehender diskutiert wird. Die Intensität des UV-Anteils der Solarstrahlung beträgt auf der Erdoberfläche typischerweise 20 bis 30W/m² [Bah94c], was sich mit Gl.1.2-28 und -8 in $I_A=60$ bis $90 \cdot \mu\text{Einstein}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ und für den verwendeten Batch-Reaktor mit $A=7\text{cm}^2$ und $V_R=50\text{ml}$ in $I=0,5$ bis $0,76\mu\text{E}/\text{min}$ umrechnen läßt. Die solare Lichtintensität entspricht somit den Batch-Experimenten mit geringer Lichtintensität (vgl. Abb.4.2-7). Bei Verwendung einer größeren Bestrahlungsfläche gegenüber dem Reaktorvolumen ist indes auch eine um mehrere Zehnerpotenzen größere volumenbezogene Lichtintensität möglich (vgl. Tab. 4.4-1).

4.2.4 Einfluß der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes

Die Lichtwellenlänge ist von entscheidender Bedeutung für die Photokatalyse, da der Halbleiter nur Licht absorbieren kann, welches eine gleiche oder höhere Energie als dessen Bandlückenenergie besitzt. Zudem hat die Lichtwellenlänge auch einen Einfluß auf als Nebenreaktionen mögliche direkte Photoreaktionen gelöster und adsorbierter Substrate. Dennoch wurde der Einfluß der Lichtwellenlänge bislang nur in wenigen Arbeiten systematisch untersucht. Ein Grund hierfür ist vermutlich, daß sich bei einer Variation der Lichtwellenlänge auch die Intensität ändert, so daß deren Einfluß ebenfalls berücksichtigt werden muß. So ist nach Aussage von Matthews und McEvoy [Mat92b] der Abbau von Phenol oder Salicylsäure bei 254nm deutlich effizienter als bei 350nm. In dieser Arbeit werden allerdings nur Abbauraten, nicht aber die Photoneneffi-

zienen oder Lichtintensitäten angegeben, so daß fragwürdig ist, ob sich diese Werte überhaupt vergleichen lassen. Okamoto et al. [Oka85] umgingen dieses Problem, indem sie bei geringer Lichtintensität, in einem Bereich, in dem die Abaurate proportional zur Intensität ist, arbeiteten. Für den Phenol-Abbau ($c^{\circ}=1\text{mM}$) mit 2,5g/l reduziertem Anatas bei pH3,5 wurde zwischen 340 und 370nm eine nahezu konstante Photoneneffizienz von $\zeta=11,8$ bzw. 10,6% ermittelt. Bei höherer Wellenlänge nimmt die Effizienz aber stark ab; bei 400nm beträgt sie noch 1% bei 430nm war kein Abbau mehr meßbar. Mao et al. [Mao91] erzielten beim Abbau von 1,1,1-Trichlorethan ($c^{\circ}=1\text{mM}$) mit 1,25g/l P25 ganz ähnliche Ergebnisse, indem sie anstelle der Abaurate lediglich die Konzentration des gebildeten MCA bestimmten. Bei 350 bis 365nm ist die Konzentration praktisch gleich, bei höherer Wellenlänge nimmt sie dagegen stark ab. Bei $\lambda \geq 400\text{nm}$ ist der Wert um mehr als eine Zehnerpotenz geringer als bei $\lambda \leq 380\text{nm}$. Beim Abbau von 26,7 μM Methylenblau mit 50mg/l Aldrich Anatas wurde eine Abnahme der Photoneneffizienz von 320 bis 380nm um etwa die Hälfte beobachtet [Val93].

Diese Ergebnisse bestätigen die Reflexionsspektren der vorliegenden Arbeit sowie die Messungen von Cabrera et al. [Cab96] (s. Tab.4.2-2), nach denen bei Anatasen einschließlich P25 oberhalb von 400nm keine merkliche Absorption mehr erfolgt. Nach den ermittelten Absorptionskanten von 387 bis 405nm für die Anatase und 417 bis 436nm für die Rutil (s. Tab.3.2-1) sollte der Schadstoffabbau mit den Rutilen besonders rasch erfolgen, tatsächlich sind jene aber die inaktivsten Materialien (s. Tab.3.3-1). Dies zeigt, daß die Absorptionseigenschaften eines Materials allein nicht entscheidend für dessen photokatalytische Aktivität sind. Das gegenüber den anderen Materialien ungünstige Absorptionsspektrum von Anatas S17 (s. Abb.3.2-1) steht dagegen in Einklang mit dessen geringer Aktivität und der Aussage von Martin et al. [Mar94], daß dies auf die schlechten Festkörpereigenschaften dieses Materials zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 4.1.1). Das Material mit der zweitgeringsten Lichtabsorption ist UV100. Wie Abb.3.2-1 zeigt, verschiebt sich die Absorption in der Reihenfolge Anatas S17, UV100, Anatas S18 \approx P25, Rutil S24 in den längerwelligen Bereich, bei 365nm beträgt das Verhältnis der Absorption 0,63/1/1,7/1,6/2,4. Um so mehr erstaunt es, daß gerade mit UV100 bei der monochromatischen Bestrahlung bei 365nm, fast die gleiche Photoneneffizienz wie bei polychromatischer Bestrahlung erreicht wird und zudem eine höhere Effizienz als mit P25 und S18 (s. Abb.3.4-22). Der geringe Absorptionskoeffizient kann aber dadurch kompensiert werden, daß die optische Weglänge hinreichend gering ist, was in einem gegebenen Reaktor bei hoher Katalysatorkonzentration der Fall ist. Offensichtlich ist diese Kompensation mit 5g/l bei UV100 groß genug, daß die ungünstigere Absorption kaum noch ins Gewicht fällt und vielmehr andere Eigenschaften des Katalysators die Photoneneffizienz bestimmen. Dennoch ist nicht auszuschließen, daß die schlechtere Lichtabsorption ein Grund für die beim 4-CP-Abbau gefundene geringere Effizienz mit UV100 gegenüber P25 ist, da bei deren Berechnung eine unterschiedliche Lichtabsorption nicht berücksichtigt wird. In jedem Fall zeigt dies noch einmal, daß ein Grund dafür, daß mit UV100 das Optimum der Photoneneffizienz erst bei hoher Katalysatorkonzentration erreicht wird, seine ungünstigen Absorptionseigenschaften sind (vgl. Kapitel 4.2.2).

4.3 Oberflächeneigenschaften der Photokatalysatoren

4.3.1 Einfluß von Tempern, mechanischer Belastung und Porentextur

Auch durch eine Optimierung der Oberflächeneigenschaften des Katalysators kann es gelingen den Anteil der Rekombination zu verringern und damit die Effizienz eines photokatalytischen Prozesses zu erhöhen. Voraussetzung ist, daß ein Oberflächenprozess wie die Adsorption, der Ladungstransfer von der Oberfläche zu den Substratmolekülen oder zum Oxidationsmittel oder ein folgender Teilschritt der Abbaureaktion limitierend ist.

Die Modifizierung der Oberfläche kann separat vor Beginn des Schadstoffabbaus durchgeführt werden. Wie Abb.3.3-5 zeigt, gelingt es bei S19 durch Tempern bei 400°C oder 600°C die Aktivität zu erhöhen, bei höherer Temperatur erfolgt dagegen eine starke Abnahme der Photoneneffizienz. Bei UV100 und S18 nimmt die Aktivität bereits bei $T \approx 400^\circ\text{C}$ deutlich ab. Auch durch Kugelmahlen, Ultraschall oder eine Veränderung der Porentextur gelang keine Verbesserung der Katalysatoraktivität (s. Tab.3.3-5, -6 und -7).

Beim Tempern eines Metalloxids ändern sich sowohl dessen Festkörper- als auch Oberflächeneigenschaften. Das Ausheilen von Gitterfehlern und die Entfernung von Verunreinigungen, welche als Rekombinationszentren fungieren können, sollte eine Erhöhung der Katalysatoraktivität bewirken. Dies ist aber lediglich bei S19 der Fall, d.h. die Änderung dieser Größen ist zumindest für UV100 und S18 nicht entscheidend. Die Tatsache, daß sich deren Aktivität bis $T \approx 300^\circ\text{C}$ nicht ändert, ist darauf zurückzuführen, daß bis zu dieser Temperatur lediglich adsorbiertes Wasser entweicht. Dabei handelt es sich um einen reversiblen Prozeß, d.h. durch die Luftfeuchtigkeit sowie beim Ansetzen der Suspension erfolgt die neuerliche Adsorption von Wassermolekülen. Bei $T > 300^\circ\text{C}$ setzt das Kristallwachstum und die Abspaltung von Oberflächenhydroxylgruppen ein, welche Titandioxid gewöhnlich in großer Zahl besitzt (vgl. Abb.3.2-5 und -6). Diese Prozesse sind nicht bzw. nur zu einem geringen Teil reversibel. Das Ausmaß der Änderungen, steigt mit zunehmender Temperatur, d.h. die Zahl der OH-Gruppen, die BET-Oberfläche und die Zahl von Gitterfehlstellen wird immer geringer, während die Kristallitgröße steigt (vgl. Tab.3.3-4); schließlich entweichen auch Verunreinigungen wie Sulfat. Die Oberflächenhydroxylgruppen besitzen eine entscheidende Bedeutung für das Trappen der Ladungsträger, insbesondere der Löcher und deren Übertragung auf die Substratmoleküle. Zudem verschlechtert sich mit sinkender Zahl der OH-Gruppen die Adsorption von Sauerstoff und zumindest polarer Substratmoleküle wie DCA oder 4-CP (s. Kapitel 1.3.3). Dadurch erklärt sich die fortwährende Abnahme der Katalysatoraktivität von UV100 und S18 für $T > 300^\circ\text{C}$. Bei S19 scheint sich die Veränderung der Oberfläche dagegen erst für $T > 600^\circ\text{C}$ signifikant auf die Photoneneffizienz auszuwirken. Das Optimum um 400°C ist auf eine Verbesserung der Festkörpereigenschaften zurückzuführen. Das durch Tempern bei 1000°C erhaltene Rutil besitzt aufgrund seiner Kristallstruktur und Oberflächeneigenschaften keine meßbare photokatalytische Aktivität mehr (vgl. Kapitel 4.1.1).

Das Ausmaß des Verlustes von Oberflächenhydroxylgruppen ist bereits bei vergleichsweise niedriger Tempertemperatur sehr hoch. Bei P25 sinkt die Anzahl der Hydroxylgruppen durch Tempern bei 250 oder 300°C um 28% bzw. 50%, bei 350°C bereits um einen Faktor 3,2 und bei 400°C sogar um fast zwei Zehnerpotenzen [Mun79]. Der Wert bei 300°C von 4,2 OH-Gruppen/nm² entspricht dem von Hermann et al. [Her70] und gibt somit die Zahl echter OH-Gruppen ohne adsorbiertes Wasser an. Bei 350°C getempertes

P25 läßt sich noch vollständig rehydrieren, mit bei 400°C getempertem P25 gelingt dies nur noch zu einem geringen Teil [Mun79]. Der Gewichtsverlust durch das Calcinieren beträgt für UV100 und P25 bei 850°C 9% bzw. <2% [Sac94, Deg84]. Boonstra und Mutsaers [Boo75b] ermittelten bereits bei 300°C eine Abnahme der Hydroxylgruppen um einen Faktor 4,5 für Rutil und sogar 10 für Anatas; diese Werte erscheinen aber sehr hoch. Wie Abb.4.3-1 zeigt, wurde mit P25 beim 4-CP-Abbau ein sehr ähnlicher Einfluß des Temporns wie für S19 bei DCA gefunden [Mil93]: Von 25 bis 600°C ist die Abbaurate nahezu konstant, der höchste Wert wurde bei 400°C erzielt. Bei $T > 600^\circ\text{C}$ wurde bedingt durch das Zusammensintern der Kristallite eine starke Abnahme der BET-Oberfläche beobachtet (vgl. Tab.3.3-4), wodurch eine deutliche Abnahme der Katalysatoraktivität erfolgt; bei 800°C sind die BET-Oberfläche und Abbaurate bereits um einen Faktor 5 bzw. 10 abgesunken. Die Übereinstimmung der Ergebnisse von S19 und P25 sowie die Abweichung jener von UV100 und S18 zeigt, daß der Einfluß des Temporns auf die Aktivität von TiO_2 von dessen Art, d.h seinen Herstellungsbedingungen abhängig ist; andererseits sind selbst bei unterschiedlichen Herstellungsverfahren auch nur geringe Diskrepanzen möglich. Tanaka et al. [Tan93] ermittelten bei aus $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ oder Titantetraisopropoxid synthetisiertem TiO_2 ein deutliches Ansteigen der Kristallitgröße bei $T > 400^\circ\text{C}$ und ein Aktivitätsmaximum für den Abbau von TCE mit $c(\text{TiO}_2) = 3\text{g/l}$ bei knapp bzw. gut 500°C (s. Abb.4.3-1A). Bei aus TiCl_4 hergestelltem TiO_2 erfolgte anders als bei P25 [Mil93] bereits bei 300°C ein starker Anstieg der Kristallitgröße, dennoch wurde das Maximum des TCE-Abbaus erst bei $600\text{-}700^\circ\text{C}$ erreicht. Oberhalb des Optiums ergab sich aber auch in jener Arbeit in allen Fällen ein starkes Absinken der Rate. Somit steigt die Abbaurate mit zunehmender Kristallitgröße und bei aus $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ oder Titantetraisopropoxid synthetisiertem Titandioxid setzt die Abnahme der Katalysatoraktivität bei niedrigerer Temperatur ein als bei aus TiCl_4 hergestelltem TiO_2 . Dies trifft auch für UV100 und S18 sowie P25 zu, während S19 sich eher wie ein aus TiCl_4 synthetisiertes Titandioxid verhält.

Die qualitative Übereinstimmung der Ergebnisse des DCA-Abbaus mit getempertem S19 und des 4-CP-Abbaus mit getemperten P25 legt nahe, daß der Einfluß des Temporns auf die Katalysatoraktivität nicht von der Modellsubstanz abhängig ist. Tanaka et al. [Tan93] zeigten indes, daß diese zumindest für den Bereich $T < 600^\circ\text{C}$ durchaus einen Einfluß haben kann. Für das aus Titantetraisopropoxid synthetisierte TiO_2 wurde mit PCE und Benzol als weiteren unpolaren Substanzen wiederum eine Proportionalität zwischen Abbaurate und Kristallitgröße bis 500°C gefunden (s. Abb.4.3-1C). Dagegen ist die Rate bei gut wasserlöslichen Substanzen wie MCA, Phenol oder Benzoesäure nur wenig abhängig von der Calcinierungstemperatur. Die Autoren führen diesen Unterschied darauf zurück, daß die polaren Substanzen an den Oberflächenhydroxylgruppen und deutlich stärker gebunden werden. Diese These konnte dadurch belegt werden, daß sich beim Abbau von MCA mit dem aus $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ synthetisiertem Material ein Maximum bei $500\text{-}600^\circ\text{C}$ ergab (s. Abb.4.3-1B). Sulfat entweicht in diesem Temperaturbereich und verringert wie Phosphat oder ein hoher pH-Wert die Adsorption von MCA. Bei Zugabe von Phosphat zur Suspension oder der Wahl von pH10,4 anstelle des natürlichen pH-Wertes ergab sich neben einer deutlich niedrigeren Effizienz ebenfalls ein Optimum bei $500\text{-}600^\circ\text{C}$.

Die Phasenumwandlung von Anatas in Rutil wurde von Mills et al. und Tanaka et al. [Mil93, Tan93] für $T > 700^\circ\text{C}$ bzw. $600\text{-}800^\circ\text{C}$ beobachtet. Dies liegt unterhalb des Wertes

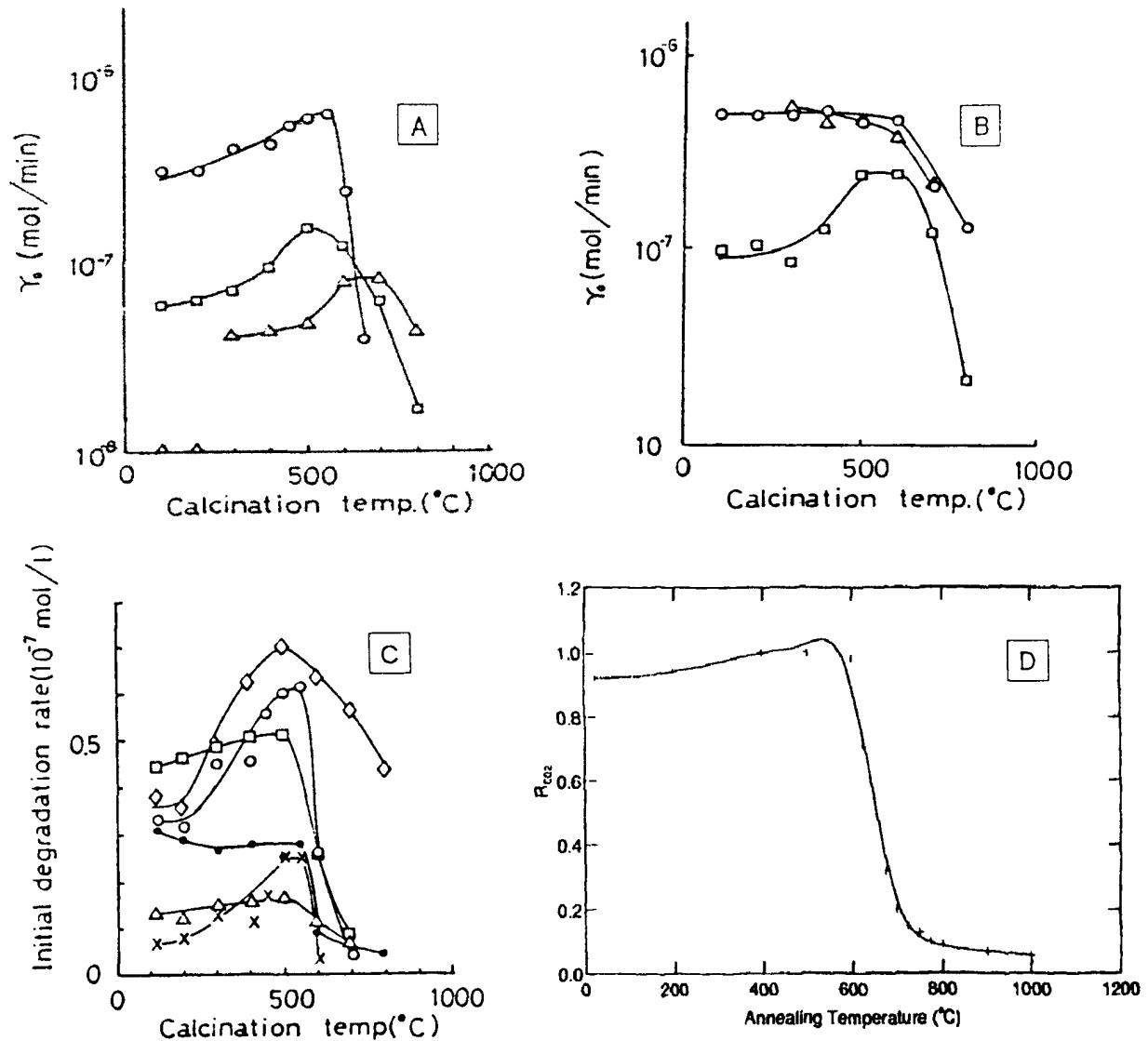


Abb.4.3-1: Einfluß des Temperns auf die Katalysatoraktivität, Abbauraten als Funktion der Tempertemperatur: Abbau von TCE (A) und MCA (B) mit aus verschiedenen Titansalzen synthetisiertem TiO_2 , \circ : $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, \triangle : TiCl_4 , \square : $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$; Abbau verschiedener CKW (C), \diamond : C_6H_6 , \circ : C_2HCl_3 , \square : CH_2BrCOOH , \bullet : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, \times : C_2Cl_4 , \triangle : $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; ($c(\text{TiO}_2)=3\text{g/l}$, $c(\text{CKW})^\circ\approx 0,2\text{mM}$, nicht eingestellter pH-Wert) [Tan93]; Abbau von 4-CP (D) ($c^\circ=1\text{mM}$, $0,5\text{g/l}$ P25, pH2, kontinuierlich O_2) [Mil93a]

von $>800^\circ\text{C}$ S19 und insbesondere unter dem reinen Titandoxids von 1070°C , läßt sich aber durch einen hohen Verunreinigungsgehalt erklären. Die von Tunesi et al. [Tun91] ermittelte Temperatur für die Phasenumwandlung von $\approx 500^\circ\text{C}$ ist dagegen sehr niedrig. Die Zerkleinerung der Agglomerate durch Ultraschall hat nahezu keinen Einfluß auf die Effizienz des DCA-Abbaus mit UV100 und P25 (s. Tab.3.3-5), obwohl sich selbst bei intensivem Rühren das Sedimentieren eines Teils des Titandioxids nicht verhindern läßt. Offenbar ist der Anteil der kleineren Sekundärteilchen so hoch, daß sich diese Verringerung der aktiven Katalysatorkonzentration nur geringfügig auswirkt. Wie eigene Experimente sowie Untersuchungen an der TU Clausthal [Cut95] ergaben, sind die Suspensionen der feinteiligen Materialien UV100, P25 und S18 bei geeignetem pH-Wert in der Tat trotz des Niederschlags sehr stabil. Im alkalischen und insbesondere sauren Medium

(pH11 bzw. pH3) sind die Suspensionen auch nach mehreren Tagen oder sogar Wochen ohne Rühren noch stark getrübt, während bei pH5 bis pH9, d.h. im Bereich des ZPC (vgl. Tab.3.2-2), eine weitestgehende Sedimentation (>80%) in wenigen Minuten erfolgt. Dieses rasche Ausfallen ist auf die Bildung neuer, größerer Agglomerate zurückzuführen und kann bei einer Anwendung der Photokatalyse im Suspensionsreaktor zum Abtrennen des Katalysators genutzt werden [Cut95]. Die gröberen Materialien und auch Anatas S17 sedimentieren auch bei pH3 relativ rasch, d.h. selbst bei Zugabe einer großen Katalysatormenge ist die suspendierte und damit verfügbare TiO_2 -Konzentration vermutlich relativ gering. Dies könnte ein weiterer Grund für die geringeren Photoneneffizienzen mit diesen Materialien sein, d.h. Ultraschall könnte hier eine positive Wirkung haben.

Durch Kugelmahlen erfolgte eine Aktivitätsabnahme von Anatas S7, was sicherlich nicht auf die Verringerung der Partikelgröße zurückzuführen ist (s. Tab.3.3-6). Es ist zu vermuten, daß das Kugelmahlen zu lokalen Erhitzungen auf der Katalysatoroberfläche führt, wodurch ein Teil der aktiven Hydroxylgruppen abgespalten wird. Demnach ist die Wirkung des Kugelmahlens die gleiche wie ein Tempern bei $T > 300^\circ\text{C}$.

Bei der naßchemischen Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren ist es möglich die Porentextur, d.h. die Oberflächenstruktur, gezielt einzustellen. Somit läßt sich deren Einfluß auf die Katalysatoraktivität getrennt von den Festkörpereigenschaften untersuchen. Allerdings werden zugleich die Poren-, BET- und Kristallitgröße geändert, so daß diese Einflüsse im Einzelnen nicht zugänglich sind. Aus der Tatsache, daß der Abbau von 4-CP mit UV100 und S47 vergleichsweise rasch erfolgt, könnte man schlußfolgern, daß die Diffusion der 4-CP-Moleküle auch in den Mikroporen nicht gehindert ist. Andererseits ist bei diesen Katalysatoren auch die äußere Oberfläche größer als bei den Materialien mit größeren Poren, so daß der schnellere 4-CP-Abbau mit S48 und S49 im Vergleich zu S47 doch auf eine Hinderung der Diffusion hindeutet. Sofern eine solche eintritt, hat dies aber nur einen geringen Einfluß auf die Größe der Photoneneffizienz. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 diskutiert, nimmt die Lichtintensität in den Agglomeraten aufgrund der Absorption und Reflektion an den Grenzflächen der Poren und der Kristallite mit zunehmender Eindringtiefe deutlich ab. Daher kann die Oberfläche weit im Inneren der Agglomerate ohnehin nur in geringem Maß genutzt werden, auch wenn man den möglichen Transport der Ladungsträger an die Oberfläche berücksichtigt.

Obwohl Porengröße und BET-Oberfläche allein nicht entscheidend für die Photoneneffizienz sind, zeigen die Ergebnisse zum Einfluß der Porentextur in Übereinstimmung zu den Untersuchungen mit verschiedenen Titandioxiden (vgl. Kapitel 3.3.1 und 4.1.1), daß eine große Oberfläche günstig für einen Photokatalysator ist. Dies gilt insbesondere für den TOC-Abbau. Die geringe Effizienz mit dem makroporösen Material S50 ($d_p > 100\text{nm}$) ist sicherlich durch dessen geringe BET-Oberfläche von $2\text{m}^2/\text{g}$ bedingt. Der 4-CP-Abbau selbst erfolgt auch mit den mesoporösen Materialien S48 und S49 ($d_p \approx 10$ bzw. $\approx 30\text{nm}$) trotz ihrer mit 50 bzw. $20\text{m}^2/\text{g}$ vergleichsweise geringen BET-Oberfläche relativ rasch. Dennoch sind diese aufgrund des langsamen TOC-Abbaus und der hohen Intermediat-Konzentration für die photokatalytische Wasserreinigung kaum geeignet. Andererseits sind sie für eine Identifikation der Intermediate besonders günstig, was für die GC/MS-Untersuchung genutzt wurde (s. Kapitel 3.1.3). Der starke Einfluß der Porentextur auf die Art und Konzentrationen der Intermediate und somit die unterschiedliche Effizienz von

4-CP- und TOC-Abbau ist unklar. Offenbar führt die Veränderung der Oberflächenstruktur dazu, daß andere Reaktionswege an Bedeutung gewinnen (vgl. Kapitel 4.1.3). Vermutlich sind auch die chemischen Eigenschaften der Oberflächen verschieden. In jedem Fall ist UV100 im Vergleich zu den vier anderen Titandioxiden unter Betrachtung des TOC-Abbaus und der Vermeidung von Intermediaten der geeignetste Photokatalysator. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit fanden Farin et al. [Far89] bei der Hydrierung von Propen eine Zunahme der photokatalytische Aktivität mit sinkender Kristallitgröße, d.h. mit steigender BET-Oberfläche. Der Zusammenhang zwischen Photoneffizienz und Kristallitgröße oder BET-Oberfläche konnte durch einen Potenzansatz (Δ Gl.3.4-2 mit $a=0$) beschrieben werden. Bei den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zum Einfluß des Temporns und der Porentextur besteht kein derartiger Zusammenhang; bei einer Auftragung von $\log(\zeta)$ gegen $\log(\text{BET})$ ergeben sich keine Geraden.

4.3.2 Einfluß der Substrat-Konzentration

Wie in Kapitel 3.4.2 gezeigt wurde, nimmt die Abbaurate photokatalytischer Reaktionen bei geringer Substrat-Konzentration mit deren Erhöhung zu; dieser Bereich läßt sich häufig durch eine Kinetik 1. Ordnung beschreiben. Bei hinreichend hoher Substrat-Konzentration wird die Abbaurate dagegen nahezu unabhängig von dieser und nähert sich einer Kinetik 0. Ordnung an. Ein solches Verhalten wurde auch in anderen Arbeiten gefunden. Ollis et al. [Hsi83, Oll84+ 85] setzten beim Abbau von DCA, Chloroform und anderen aliphatischen CKW Konzentrationen bis etwa 1,2mM ein und konnten damit kein Plateau erreichen (vgl. Tab.4.3-1). Bockelmann [Boc94] fand beim Abbau von DCA im Batch-Reaktor mit 0,5g/l P25, pH4, kontinuierlicher O_2 -Begasung, $I=3,6\text{mE}/\text{min}$ und 10mM KNO_3 in diesem Konzentrationsbereich ebenfalls einen Anstieg, für $c(\text{DCA})^\circ \geq 6\text{mM}$ dagegen eine konstante Effizienz von 2,5%. Im Dünnfilm-Festbett-Reaktor wurde mit fixiertem P25, pH3, 5mM NaCl und künstlicher Beleuchtung ein Anstieg bis zu einem Optimum bei $\approx 20\text{mM}$ DCA ermittelt (vgl. Kapitel 4.4.1) [Boc94]. Beim Abbau von Chloroform mit 0,5g/l P25, pH7, $I=0,25\text{mE}/\text{min}$ und 10mM PO_4^{3-} in anfänglich luftgesättigter Lösung wurde sogar ein Anstieg bis zur höchsten Konzentration von 62mM mit $\zeta=10,2\%$ beobachtet [Kor91]. Beim 4-CP-Abbau wurde ein Plateau bereits bei $c \geq 0,2$ bzw. 0,62mM gefunden (vgl. Tab.4.3-1) [AlE89, AlS91]. In zwei weiteren Arbeiten ergab sich mit 0,5g/l P25, pH3, einer 100W Hg-Lampe und $V_R=400\text{ml}$ ein Anstieg der Abbaurate von $c(4\text{-CP})^\circ=10\mu\text{M}$ bis 250 μM bzw. eine Kinetik 0. Ordnung für $c(4\text{CP})^\circ > 23\mu\text{M}$ mit 2g/l P25, $\text{pH}^\circ=5,0-6,6$ und $I=117\mu\text{E}/\text{min}$ in luftgesättigter Lösung [Mat86, Cun94b].

Diese Resultate bestätigen trotz der Abweichungen aufgrund der z.T. stark unterschiedlichen Versuchsbedingungen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, nach denen sich bei hinreichend hoher Substrat-Konzentration die Effizienz kaum noch ändert. Bei DCA, Chloroform und 4-CP war dies mit $c(\text{CKW})^\circ \geq 5, 40$ bzw. 1mM der Fall (s. Abb.3.4-11). Der hohe Wert für Chloroform könnte sich durch dessen schwache Adsorption erklären lassen. Andererseits wurde für das ebenfalls unpolare und somit schlecht adsorbierende Chlorbenzol eine Konvergenz bereits für etwa 0,5mM ermittelt, während mit dem polaren Phenol bei 3mM bzw. 10mM die Abbaurate noch ansteigt [Mat86, Aug88b, Mat92b]. Der Übergang von einer Kinetik 1. nach 0. Ordnung legt die Vermutung nahe, daß hier die Kinetik einer Zerfallsreaktion $dc_p/dt = k \cdot \theta_s$ (Gl.1.2-12) vorliegt [Oll91]. Insbesondere

in den frühen photokatalytischen Arbeiten von Ollis et al. [Hsi83, Oli84+85] aber auch in einigen neueren Arbeiten [AlE88+89, Oli90, AlS91, Mat92c, Bel92, Ser94] findet man eine solche Auswertung. Dabei wird die Langmuir-Isotherme (Gl.1.2-16) für den Bedeckungsgrad eingesetzt und aus dieser Gleichung bzw. der reziproken Form

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = k * \frac{K_L * c_\infty}{1 + K_L * c_\infty} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\Delta c / \Delta t} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k * K_L} * \frac{1}{c_\infty} \quad (4.3-1)$$

durch Auftragung von $1/(\Delta c / \Delta t)$ gegen $1/c^\circ$ die Geschwindigkeitskonstante k und die Adsorptionskonstante K_L bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß sich der photokatalytische Abbau chlorierter Methane, Ethane, Ethene, Essigsäuren, Benzole und Phenole sowie Benzol und Phenol mit Gl.4.3-1 gut beschreiben läßt. Pruden und Ollis [Pru90] konnten zudem durch Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit $\bullet\text{OH}$ -Radikalen gegen das Produkt $k * K_L$ zeigen, daß für einige der Substanzen ein Zusammenhang zwischen diesen Größen zu bestehen scheint. Chloroform weicht aber z.B. um mehr als eine Zehnerpotenz von der gefundenen Gerade ab.

In anderen Arbeiten wurde der Einfluß der Substrat-Konzentration auf die Abbauraten weiterer Substanzen wie Essigsäure, CCl_4 , 2-Fluorphenol, Salicylsäure und m-Cresol untersucht [Kra78b, Yon83, Bid91+92, Cho96, Hil96b, Mat87a, Sab92, Min91, Ter91]. Auf diese soll aber nicht weiter eingegangen werden, da der Einfluß der Substrat-Konzentration auf die Rate in hohem Maße von dem Substrat selbst bestimmt wird.

Wie Abb.4.3-2 zeigt, erhält man bei einer Auftragung der Ergebnisse des DCA- und 4-CP-Abbaus entsprechend Gl.4.3-1 ebenfalls Geraden mit guter Regression. Lediglich der Meßpunkt mit der geringsten DCA-Konzentration liegt nicht auf der Geraden. Dies zieht die Gültigkeit der Gleichung in Zweifel, da diese für den gesamten Konzentrationsbereich gelten sollte. Auch der Chloroform-Abbau läßt sich mit Gl.4.3-1 beschreiben.

In Tab.4.3-1 sind die ermittelten Konstanten im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Arbeiten mit den Versuchsbedingungen der Abbauexperimente zusammengestellt. Bei den Messungen dieser Arbeit stimmt die Adsorptionskonstante K_L für DCA und 4-CP etwa überein, während der Wert von Chloroform um fast eine Zehnerpotenz geringer ist. Dies entspricht qualitativ den in Kapitel 1.3.3 und 3.2.5 getroffenen Aussagen, nach denen DCA und 4-CP aufgrund der Ladung bzw. des aromatischen Ringes, insbesondere aber da die Moleküle an den Oberflächen-OH-Gruppen chemisorbiert werden können (s. Abb.1.3-3), stärker adsorbieren als Chloroform, welches lediglich physisorbiert wird. Dennoch ist auch die Adsorption von DCA und 4-CP vergleichsweise schwach, z.B. gegenüber Oxalat oder Hydroxybenzoesäuren [Hil96a, Cun94b]. Die aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k für DCA, 4-CP und CHCl_3 verhalten sich wie 50/12/1 und stimmen jeweils recht gut mit den beobachteten maximalen Abbauraten überein. Dies bestätigt, daß die Rate bei hinreichend hoher Substrat-Konzentration unabhängig von dieser ist. Für die maximalen Photoneneffizienzen errechnen sich Werte von 27,5, 22,1 bzw. 0,3%, d.h. aufgrund der unterschiedlichen Lichtintensität beträgt dieses Verhältnis 92/74/1. Gegenüber dem Vergleich der drei Modells-substanzen in Tab.3.3-1 ist die Effizienz des 4-CP-Abbaus relativ zu DCA und Chloroform noch geringer und jene von CHCl_3 auch gegenüber DCA höher, da bei 4-CP die Effizienz für $c(\text{Substrat}) > 1\text{mM}$ am wenigsten und bei Chloroform am stärksten ansteigt.

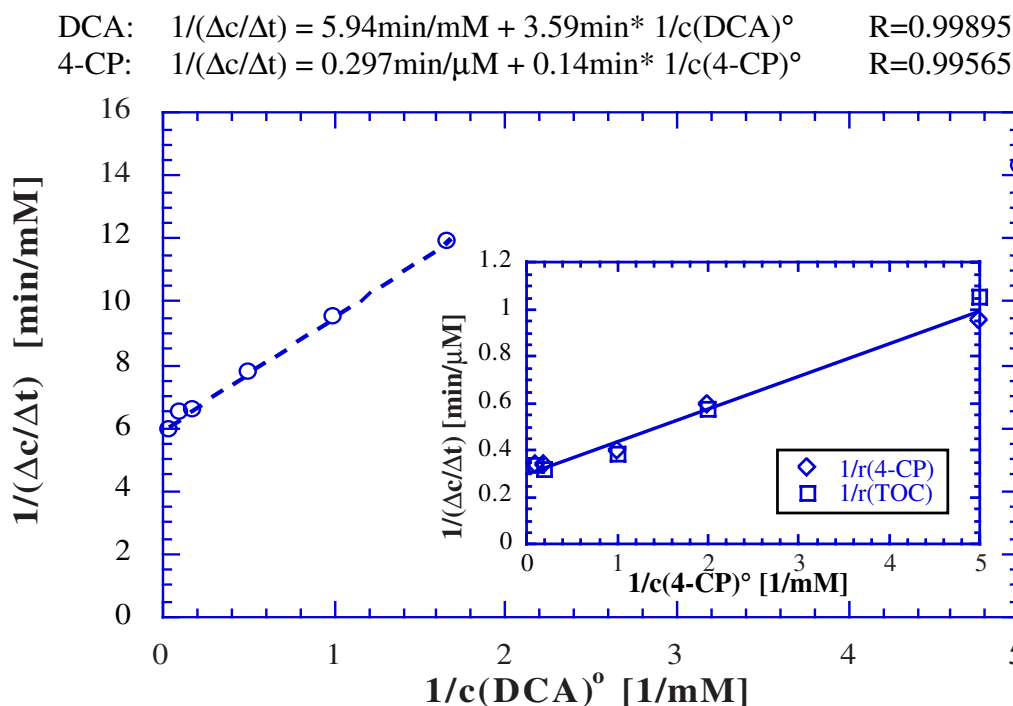


Abb.4.3-2: Abbau von DCA und (Insert) 4-CP mit UV100, Variation der Anfangskonzentration: Auftragung nach Langmuir-Hinshelwood ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}3$, $I \approx 0,7$, bzw. $1,0 \text{mE/min}$, $\lambda > 320 \text{nm}$, kontinuierlicher O_2 -Strom, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50$ bzw. 150ml)

Wie Tab.4.3-1 weiter zeigt, stimmen die Ergebnisse mit denen anderer Arbeiten nur für Chloroform gut überein, während bei DCA und 4-CP die aus der Langmuir-Hinshelwood-Auftragung ermittelten Konstanten z.T. um eine Zehnerpotenz abweichen. Dies ist dadurch bedingt, daß sich die Werte aufgrund der unterschiedlichen Versuchsbedingungen nur schlecht vergleichen lassen. Andererseits sollte zumindest die Adsorptionskonstante etwa gleich sein, sofern der Katalysator und seine Konzentration, der pH-Wert und der untersuchte Konzentrationsbereich des Substrats nicht zu unterschiedlich sind; die Lichtintensität sollte K_L dann beeinflussen, wenn Photosorption und Dunkelsorption unterschiedlich sind. Die gute Übereinstimmung der Konstanten bei Chloroform ist

	DCA ^a	DCA ^b	CHCl_3^a	CHCl_3^b	4-CP ^a	4-CP ^c	4-CP ^d
r_{max} [$\mu\text{M}/\text{min}$]	169	20,0	31,8	12,0	3,0	0,10	1,0
k [$\mu\text{M}/\text{min}$]	168	66,4	40,6	36,9	3,37	0,10	1,2
K_L [$1/\text{mM}$]	1,65	0,36	0,215	0,36	2,12	16,6	19,0
$c(\text{CKW})^\circ$ [mM]	0,2-50	0,08-1,2	0,4-40	0,16-0,8	0,2-10	0,039-0,93	0,015-0,5
Katalysator	UV100	Fisher	UV100	Fisher	UV100	P25	P25
$c(\text{TiO}_2)$ [g/l]	5,0	0,1	5,0	0,1	5,0	2,0	fixiert
pH	3,0	n.b.	11,0	n.b.	3,0	natürlich	5,8
I [mE/min]	0,7	n.b.	0,16	n.b.	1,0	s.u.	n.b.

Tab.4.3-1: Maximale Photoneneffizienzen und Abbauraten sowie Geschwindigkeits- und Adsorptionskonstanten, bestimmt nach einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz
 a: Ergebnisse der vorliegenden Arbeit; b: [Oll84], Fisher Anatas, $\text{BET}=7\text{m}^2/\text{g}$,
 c: [ALS91], $I=50\text{mW}/\text{cm}^2$, d: [AIE89]; n.b.=nicht bekannt

vermutlich dadurch bedingt, daß bei diesem die Adsorption in jedem Fall gering ist. Die unterschiedlichen Versuchsbedingungen scheinen sich hier gerade zu kompensieren. Die hohen Regressionskoeffizienten scheinen die Gültigkeit von Gl.4.3-1 für den photokatalytischen Abbau organischer Substanzen zu belegen. Wie aber bereits die Auswertung der Experimente mit verschiedener DCA-Anfangskonzentration gezeigt hat, ist eine gute Regressionsgerade noch kein Beweis für die Richtigkeit einer Gleichung (s. Kapitel 3.4.2). Gl.4.3-1 läßt sich dadurch überprüfen, daß man die Adsorptionskonstante durch Adsorptionsmessungen am Titandioxid im Dunkeln bestimmt und mit der des photokatalytischen Abbaus vergleicht. Bei den Adsorptionsmessungen von DCA an UV100 wurde indes im gleichen Konzentrationsbereich, bezogen auf $c(\text{DCA})^0/c(\text{TiO}_2)$, keine Konvergenz gefunden. Anstelle des Langmuir-Modells gelang eine gute Beschreibung durch die Henry-Isotherme (Gl.1.2-14), welche eingesetzt in Gl.1.2-12 eine Kinetik pseudo 1. Ordnung ergibt und bei pH3 insbesondere durch die Freundlich-Isotherme (Gl.1.2-15). Setzt man diese in Gl.1.2-12 ein, so ergibt sich:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = k * K_{F1} * c_{\infty}^{1/K_{F2}} \quad \text{bzw.} \quad \log \frac{\Delta c}{\Delta t} = \log k + \log K_{F1} + \frac{1}{K_{F2}} * \log c_{\infty} \quad (4.3-2)$$

Somit läßt sich durch die doppelt logarithmische Auftragung der Abbaurates gegen die Substrat-Konzentration K_{F2} und mit $k=r_{\text{max}}=0,169\text{mM}/\text{min}$ auch K_{F1} bestimmen. Wie Abb.4.3-3 zeigt, ergibt auch diese Auftragung zumindest von 0,2 bis 5mM, d.h. bis $\Delta c/\Delta t \approx \text{konst.}$, für den DCA-Abbau eine gute Regressionsgerade, aus der die Freundlich-Konstanten zu $K_{F1}=0,61\text{mM}^{-0,249}$ und $K_{F2}=4,02$ bestimmt wurden. Diese Werte korrelieren nicht mit denen der Dunkeladsorptionsmessung bei pH3 von $K_{F1}=0,0252\text{mmol}/\text{g} * (1/\text{mmol})^{0,73}$, d.h. $0,504\text{mM}^{0,27}$ mit $c(\text{TiO}_2)=20\text{g}/\text{l}$ und $K_{F2}=1,37$ (s. Tab.3.2-3).

Eine andere Möglichkeit die Werte des DCA-Abbaus mit denen der Adsorptionsmessungen zu vergleichen, besteht darin, diese in relativer Form bezogen auf die maximale Abbaurates bzw. auf den Wert einer Monolage, d.h. jeweils in Form eines Bedeckungs-

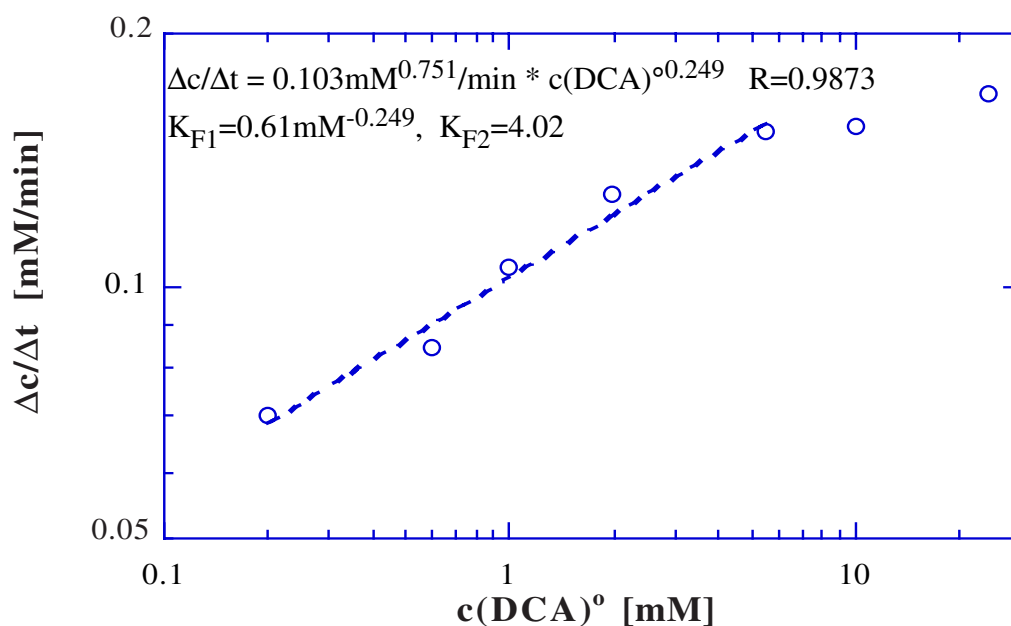


Abb.4.3-3: Abbau von DCA, Variation der DCA-Anfangskonzentration: Auftragung nach Langmuir-Hinshelwood mit der Freundlich-Isotherme (Versuchsbedingungen s. Abb.4.3-2)

grades, darzustellen. Abb.4.3-4 zeigt die Ergebnisse des DCA-Abbaus sowie der DCA-Adsorption in einer solchen Auftragung. Dabei wurde für eine Monolage ein Wert von 1,25mmol/g eingesetzt, welcher der Dichte der Oberflächenhydroxylgruppen von UV100 entspricht, an denen DCA adsorbiert werden sollte (vgl. Kapitel 1.3.3), da nach dem Freundlich-Modell keine Konvergenz erfolgt. Man erkennt auch nach dieser Auftragung, daß Dunkeladsorption und Abbaurate von DCA nicht korrelieren.

Hilgendorff [Hil96a] ermittelte für den DCA-Abbau mit P25 bei pH4 in einer Auftragung entsprechend Abb.4.3-4 näherungsweise eine Übereinstimmung zwischen der relativen Abbaurate und dem Bedeckungsgrad. Dagegen fanden Cunningham et al. [Cun90+94a,b] entsprechend den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit für verschiedene Substrate keine Korrelation zwischen den Adsorptionskoeffizienten der Dunkeladsorption und jenen der Abbauraten. Wie Abb.4.3-5A-D zeigt, unterscheiden sich die Kurven der Adsorption und des Abbaus von 4-CP, Salicylsäure und 3-Chlor-4-hydroxybenzoesäure jeweils deutlich, die beiden K_L -Werte differieren für eine Substanz um bis zu zwei Größenordnungen. Die Adsorption von 4-CP, 3-CP, 2-CP und auch von 4-CP bei Zugabe von 3mM Silbernitrat läßt sich durch eine gemeinsame Isotherme beschreiben (B). Deren Verlauf unterscheidet sich bereits qualitativ von der Auftragung der Abbaurate gegen die 4-CP-Konzentration. Die Form dieser Kurve ist zudem in starker Weise von der Lichtintensität abhängig (A). Während bei niedriger und mittlerer Intensität die Rate mit steigender 4-CP-Konzentration bis zu einem Grenzwert zunimmt, ist die Abbaurate bei hoher Lichtintensität unabhängig von der 4-CP-Konzentration. Diese weist darauf hin, daß es sich bei den erhaltenen Kurven der Abbaurate als Funktion der Substratkonzentration nicht um Adsorptionsisothermen handelt. Die Stärke der Adsorption der Chlorphenole entspricht etwa der von DCA bei pH7 im gleichen Konzentrationsbereich; der natürliche pH-Wert von 4-CP beträgt nach eigenen Messungen $\text{pH} \approx 6$. Für die Henry-Konstante läßt sich ein Wert von $K_H = 0,00331/\text{g}$ gegenüber $0,00491/\text{g}$ ermitteln (vgl. Tab.3.2-3). Die Adsorptionsisotherme erinnert an eine BET-Isotherme, jedoch ist bei dem

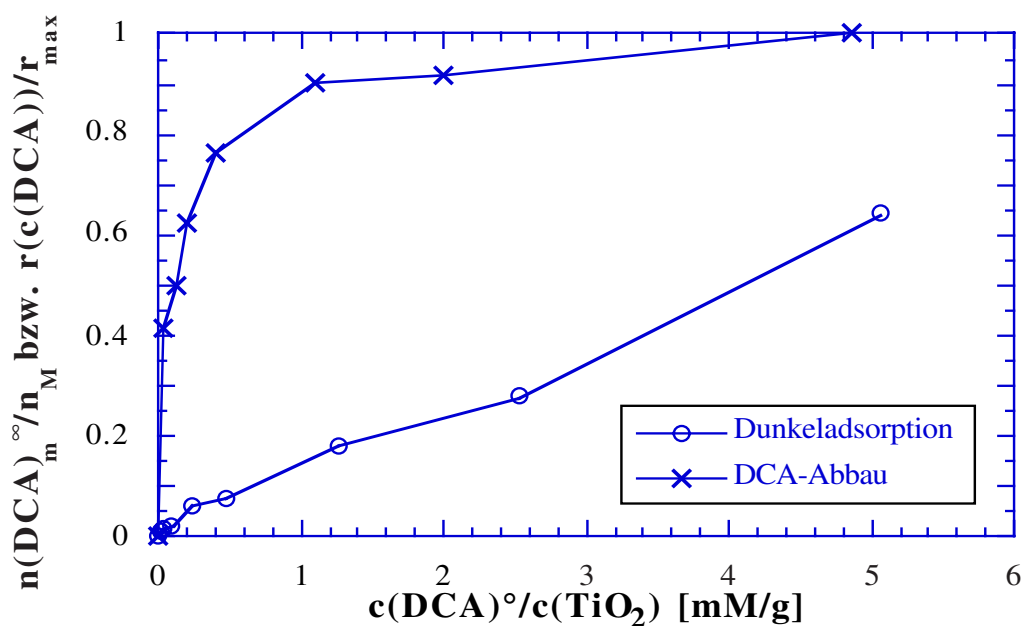


Abb.4.3-4: Vergleich des relativen DCA-Abbaus mit der Dunkeladsorption mit UV100 bei pH3

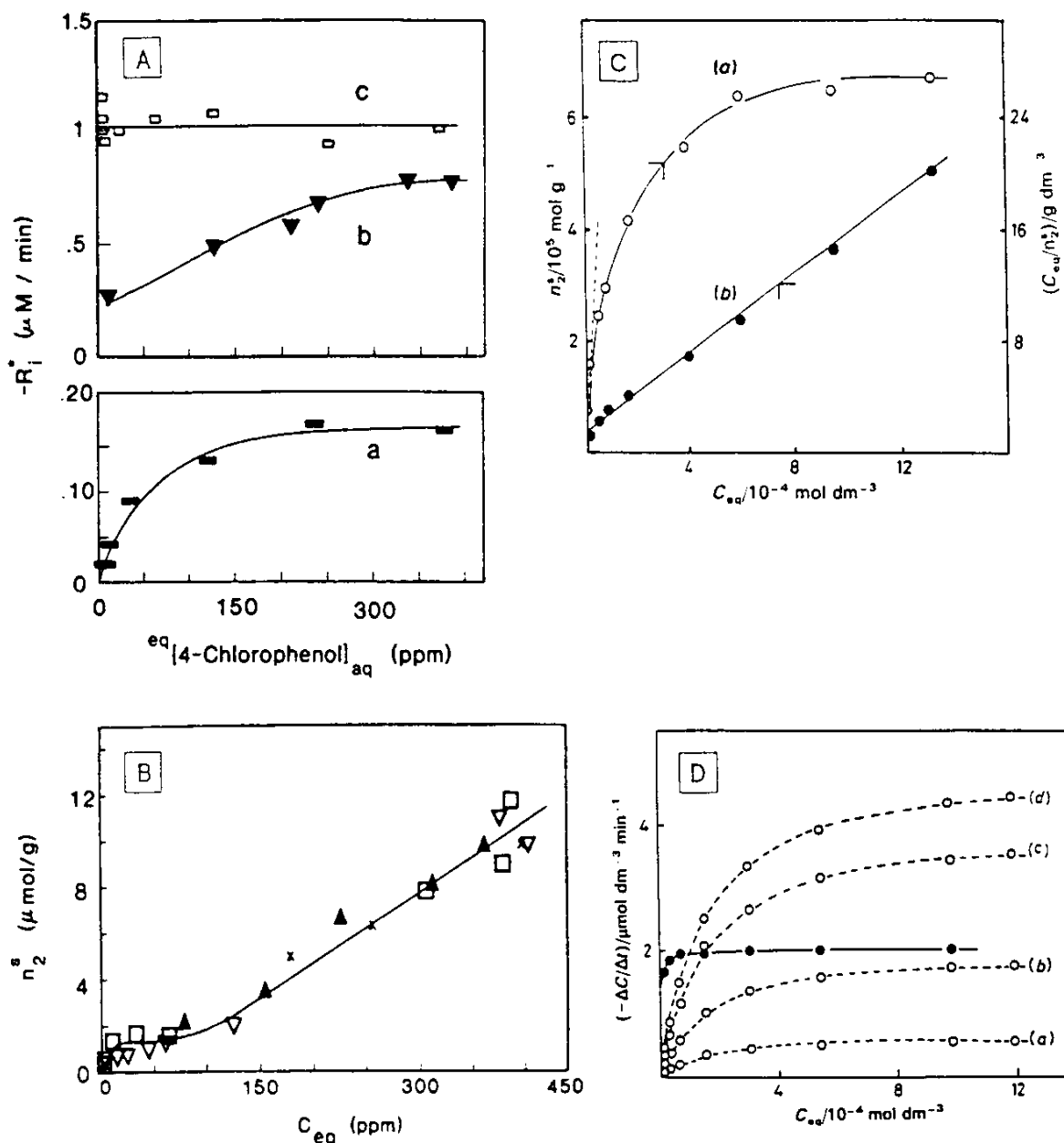


Abb.4.3-5: Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit des photokatalytischen Abbaus von 4-CP (A, B), Salicylsäure (C) und 3-Chlor-4-hydroxybenzoesäure (D) mit deren Dunkeladsorption (2g/l P25, natürlicher pH-Wert, Adsorption mit 10g/l P25); A: $\lambda=365\pm 10\text{nm}$, (a-c) $I=0,94, 31$ bzw. $116\mu\text{E/s}$; B: \square : 2-CP, \times : 3-CP, ∇ : 4-CP, \blacktriangle : 4-CP+3mM AgNO_3 ; C,D: \circ : Adsorption, \bullet : Rate; D: (a-d) $k=0,65, 1,0, 1,44$ bzw. $2,0$ [Cun90+94b]

Plateau, das offenbar bei etwa $1,5\mu\text{mol}/\text{g}$ vorliegt, der nach der Dichte der OH-Gruppen zu erwartende Wert für eine Monolage von $\approx 210\mu\text{mol}/\text{g}$ für P25 noch nicht annähernd erreicht. Wie Abb.4.3-5C zeigt, ist auch bei Salicylsäure der Sättigungswert mit $70\mu\text{mol}/\text{g}$ geringer als $210\mu\text{mol}/\text{g}$, für weitere Benzoesäurederivate gilt entsprechendes [Cun90]. Diese Beobachtungen lassen sich so interpretieren, daß die jeweiligen organischen Moleküle zusammen mit einer deutlich größeren Anzahl von Wassermolekülen eine Monolage bilden. Dabei liegt die Adsorptionsisotherme (C) der aromatischen Säuren oberhalb der Kurve der Abbaurates, was im Gegensatz zu den Ergebnissen des DCA-Abbaus dieser Arbeit steht (s. Abb.4.3-4). Dies ist vermutlich dadurch bedingt, daß DCA schneller abge-

baut aber schlechter adsorbiert wird als Salicylsäure und 3-Chlor-4-hydroxybenzoesäure. Die starke Adsorption solcher Substanzen und Catecholen auf der TiO_2 -Oberfläche ist bekannt und erklärt sich aus der Bildung sehr stabiler, bidentaler Komplexe (vgl. Kapitel 1.3.3). Dabei kommt es nach Aussage von Moser et al. zu einer deutlichen Beschleunigung des interfacialen Elektronentransfers auf der TiO_2 -Oberfläche, zudem verschiebt sich das UV/Vis Spektrum in den sichtbaren Bereich [Mos91, Tun92].

Abb.4.3-4D zeigt schließlich als weitere Vergleichsmöglichkeit die Vorausberechnung der Abbauraten aus der Adsorptionsisotherme am Beispiel von 3-Chlor-4-hydroxybenzoesäure. Auch diese Auftragung zeigt, daß Abbaurate und Adsorption nicht korrelieren.

Es läßt sich feststellen, daß ein einfaches Langmuir-Hinshelwood-Konzept offenbar nur für eine qualitative Beschreibung des photokatalytischen Abbaus organischer Substrate geeignet ist. Dies zeigt insbesondere die fehlende Korrelation der aus den Abbauraten und Dunkeladsorptionsmessungen bestimmten Adsorptionskonstanten. Das Ergebnis von Hilgendorff [Hil96a] scheint eine Ausnahme darzustellen. Auch die aus den Abbauexperimenten verschiedener Arbeiten und sogar bereits bei unterschiedlicher Lichtintensität bestimmten K_L -Werte sind signifikant unterschiedlich, was der Gültigkeit von Gl.4.3-1 widerspricht. Zudem sollten, wenn allein die Substrat-Adsorption entscheidend ist, stark adsorbierende Moleküle wie Salicylsäure mit besonders hoher Rate abgebaut werden. Indes wird z.B. DCA (bei pH3), welche in deutlich geringerer Menge adsorbiert wird, erheblich schneller abgebaut. Dies zeigt, daß neben der Adsorption weitere Prozesse entscheidend sind (s. Kapitel 4.1.1).

Somit sind die aus den Abbauraten bestimmten K_L -Werte keine echten Adsorptionskonstanten. Damit besitzen auch die k -Werte keine Bedeutung, zumal sich diese für verschiedene Substanzen ohnehin nur vergleichen lassen, wenn K_L etwa übereinstimmt. Beim Vergleich der aus den Abbauraten bestimmten Adsorptionskonstanten mit denen der Dunkeladsorptionsmessungen ist indes zu bedenken, daß die Sorption durch die Belichtung stark beeinflußt werden kann. Dies ist bekanntermaßen bei Sauerstoff der Fall (vgl. Kapitel 1.3.3); bei diesem erfolgt eine Photoadsorption, indem O_2 durch die Leitungsbandelektronen zu $\text{O}_2^{-\bullet}$ reduziert wird:



Auch bei organischen Substanzen ist es denkbar, daß sich die Adsorption durch die Belichtung stark ändert. Allerdings sind die gefundenen Diskrepanzen der aus Adsorption und Abbaurate ermittelten K_L -Werte mit bis zu zwei Zehnerpotenzen sehr groß. In jedem Fall sollte dazu aber ebenfalls eine chemische Reaktion erfolgen. Indes sind keine Untersuchungen zur Photosorption organischer Substanzen bekannt. Dies ist dadurch bedingt, daß eine Sorptions-Messung nur dann möglich ist, wenn keine Abbaureaktion erfolgt oder diese zumindest langsam gegenüber der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes ist. Es wäre von hohem Interesse eine solche Untersuchung durchzuführen. Als eine geeignete Substanz hierfür erscheint Cyanursäure, welche die einzige bekannte organische Substanz ist, die photokatalytisch nicht abgebaut werden kann (vgl. Kapitel 4.4.3). Da bei einer Untersuchung mit nur einer Substanz die Gefahr besteht, daß diese gerade nicht repräsentativ ist, könnten ergänzend Photosorptionsmessungen z.B. mit Sulfat als allerdings anorganischem Molekül durchgeführt werden.

Als Grund für die Limitierung der Abbaurrate ist bei einer sehr schnellen Abbaureaktion auch eine Verarmung von Substratmolekülen auf der Katalysatoroberfläche möglich. Für den Abbau aller drei Modellsubstanzen wurde insbesondere mit UV100 als Photokatalysator beobachtet, daß die Protonenfreisetzung zu Beginn der Bestrahlung besonders rasch ist (s. Abb.3.1-4, 3.1-5 und 3.4-9). Da die Chloridfreisetzung zunächst langsamer erfolgt, ist zu vermuten, daß dieser Effekt dadurch bedingt ist, daß die Bestrahlung die Adsorptions- und Säure/Base-Gleichgewichte zwischen Katalysatoroberfläche und Lösung so beeinflusst, daß eine zusätzliche Protonenfreisetzung erfolgt. Insbesondere beim DCA-Abbau wurde indes in einigen Experimenten auch bei der Messung der Chloridkonzentration zu Beginn der Bestrahlung ein schnellerer Abbau gefunden, als es der für den weiteren Abbau gefundenen Kinetik 1. Ordnung entspricht. Um zu überprüfen, ob hier die Abnahme der Abbaurrate durch eine Verringerung der Konzentration adsorbierter Substratmoleküle bedingt ist, wurde ein Abbauexperiment durchgeführt, bei dem im Wechsel 2min bestrahlt und 5min im Dunkeln gewartet wurde. Wie Abb.4.3-6 zeigt, ergab sich bei Aussparen der Dunkelperioden eine fast identische Abbaukurve wie bei einem Vergleichsexperiment, zu Beginn war der Abbau sogar etwas langsamer. Demnach sind Diffusion und Adsorption der Substrat- und Sauerstoffmoleküle zur bzw. auf der Oberfläche gegenüber der Reaktion so schnell, daß sich das System stets im Adsorptionsgleichgewicht befindet. Der schnellere Abbau zu Beginn könnte durch eine Photodesorption von DCA bedingt sein, in jedem Fall ist der Effekt aber nicht sonderlich ausgeprägt. Mit Hilfe der Smoluchowski-Gleichung, die sich aus dem Fickschen Gesetz ableiten läßt, kann die maximal mögliche, diffusionskontrollierte Rate berechnet werden:

$$k_S = 4 \cdot \pi \cdot R \cdot D \cdot N_A \quad (4.3-3)$$

Dabei gilt: $R=R_1+R_2$; R_{DCA} kann man aber wegen seiner geringen Größe ($\approx 0,16\text{nm}$, s. Kapitel 3.3.4) vernachlässigen. Mit dem Agglomeratradius von UV100 ($R=0,5\mu\text{m}$) und einem in wäßriger Lösung typischen Diffusionskoeffizienten von $D=10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ ergibt

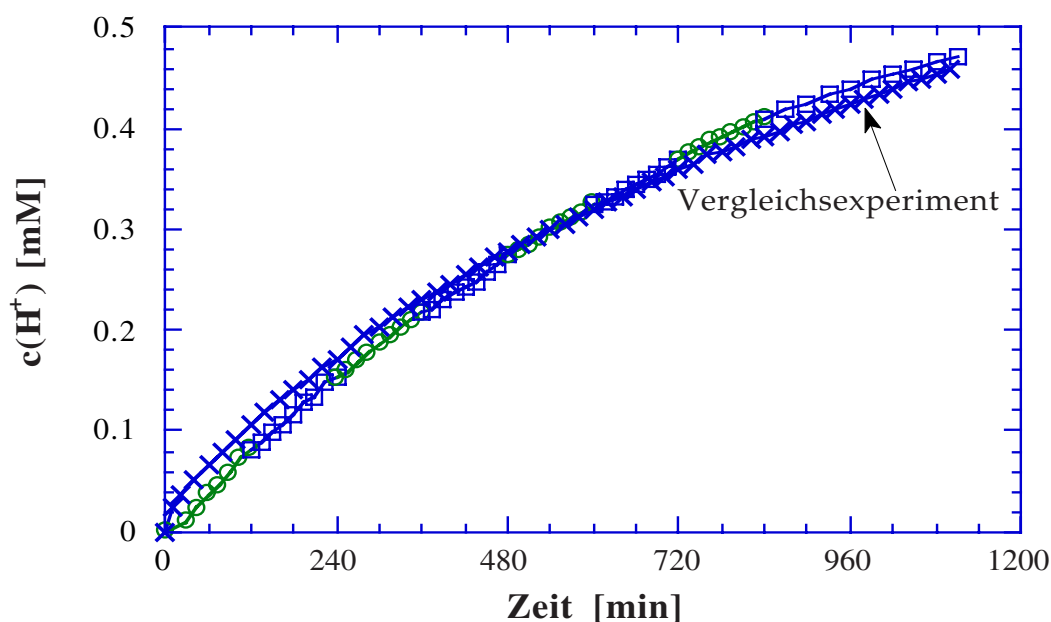


Abb.4.3-6: Intervallabbau von DCA mit UV100 ((DCA) $^{\circ}$ =1mM, $c(\text{TiO}_2)$ =5g/l, $I=0,1\text{mE}/\text{min}$, $\lambda>320\text{nm}$, pH3, kontinuierlicher O_2 -Strom, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$)

sich eine Geschwindigkeitskonstante $k_S=3,8 \cdot 10^{12}/(M \cdot s)$. Dieser Wert ist sogar deutlich größer als jener der Reaktion von DCA mit einem $\cdot OH$ -Radikal in homogener Lösung von $k=2,75 \cdot 10^7/(M \cdot s)$ [Mao91]. Mit $(\Delta c/\Delta t)_S=k_S \cdot c_1 \cdot c_2$ und $c(\text{DCA})^\circ=1\text{mM}$ sowie $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$ ergibt sich für die Abbaurate $(\Delta c/\Delta t)_S=16\text{mM/s}$. Dabei berechnet sich die molare TiO_2 -Konzentration mit $c_{\text{Aggl}}=c(\text{TiO}_2)/(m_{\text{Aggl}} \cdot N_A)$ und $m_{\text{Aggl}}=\rho \cdot V_{\text{Aggl}}$, $V_{\text{Aggl}}=4/3\pi R^3$ sowie $\rho=3,9\text{g/cm}^3$, d.h. $m_{\text{Aggl}}=2,0 \cdot 10^{-12}\text{g}$, zu $c_{\text{Aggl}}=4,2 \cdot 10^{-12}\text{mol/l}$.

Wenn man anstelle des Agglomeratradius den Kristallradius von 2,5nm einsetzt, ist k_S mit $1,9 \cdot 10^{10}/(M \cdot s)$ immer noch sehr groß und die Abbaurate mit $(\Delta c/\Delta t)_S=6,2 \cdot 10^5\text{mM/s}$ sogar deutlich größer (mit $m_{\text{Krist}}=2,6 \cdot 10^{-19}\text{g}$ und $c_{\text{Krist}}=3,3 \cdot 10^{-5}\text{mol/l}$) als der obige Wert. Die Bruttoabbaurate beträgt selbst beim schnellen DCA-Abbau mit $c^\circ=1\text{mM}$, 5g/l UV100, pH3, kont. O_2 und $I \approx 0,7\text{mE/min}$ nur $(\Delta c/\Delta t)=1,75\mu\text{M/s}$ (s. Abb.3.4-7). Damit errechnet sich für die zweite Damköhler-Kennzahl, welche den Quotienten aus Reaktions- und Stofftransportgeschwindigkeit wiedergibt: $Da_{II}=1,1 \cdot 10^{-4}$ bzw. $2,8 \cdot 10^{-9}$ (mit $(\Delta c/\Delta t)_S=16$ oder $6,2 \cdot 10^5\text{mM/s}$). Somit liegt eindeutig keine Diffusionskontrolle vor. Eine solche kann aber auftreten, wenn der Teilchenradius hinreichend groß ist. Für $Da_{II}=1$ errechnet sich mit $k_S \cdot 1\text{mM} \cdot 5\text{g/l}/(m_{\text{Aggl}} \cdot N_A)=1,75\mu\text{M/s}$ ein Wert von $R=47\mu\text{m}$. Demnach kann eine diffusionskontrollierte Rate in Suspension mit einem sehr grobkörnigen Katalysator oder wie z.B. von Bockelmann [Boc94] beobachtet, mit fixiertem TiO_2 , sehr wohl eintreten.

Sczechowski et al. [Sce93] fanden, daß sich bei einer Intervallbestrahlung mit sehr viel kürzeren Cyclen - 72ms Belichtung und 1,45s im Dunkeln - die Photoneneffizienz des Abbaus von Ameisensäure tatsächlich deutlich erhöhen läßt. Vermutlich gelingt dies, da die Ladungstransferrate von der Oberfläche zu den Substratmolekülen bei der Photokatalyse sicherlich ebenfalls deutlich größer ist als die makroskopische Abbaurate.

Um schließlich zu einem funktionierenden Modell für die Beschreibung des Einflusses der Substrat-Konzentration auf die Effizienz des photokatalytischen Abbaus zu gelangen erscheint es sinnvoll, noch einmal das Langmuir-Hinshelwood-Konzept aufzugreifen. Dieses ist in der einfachen Form von Gl.4.3-1 für die quantitative Beschreibung photokatalytischer Prozesse nicht geeignet, was dadurch bedingt ist, daß jene aufgrund der Bestrahlung deutlich komplexer und von mehr Einflußgrößen abhängig sind, als gewöhnliche heterogene Reaktionen. Das Konzept kann aber, wie in verschiedenen Arbeiten vorgeschlagen [Aug88b, Mat92c, Ser93b, Bah94a], erweitert werden. Neben der Art und Konzentration anderer Wasserinhaltsstoffe und dem oder den Oxidationsmittel(n) sind insbesondere die für die Lichtabsorption sowie Bildung, Transport, Reaktion und Rekombination der Ladungsträger entscheidenden Größen zu berücksichtigen. Dieses läßt sich als zusätzlicher Term zusammenfassen: $\Gamma = f(I, \lambda, \text{Katalysator}, c(\text{Kat.}), \text{pH}, \Sigma c_i)$. Dabei ist Σc_i die Konzentration anderer Substrate, Intermediate oder anorganischer Substanzen einschließlich des Lösungsmittels Wasser. Deren Konkurrenzadsorption, welche den Abbau des Substrats inhibieren kann, läßt sich durch eine Erweiterung des Nenners der Langmuir-Isotherme erfassen. Sofern die Adsorption von Sauerstoff ebenfalls einen Einfluß hat, muß dieses durch einen weiteren Term entsprechend Gl.1.2-10 berücksichtigt werden. Somit läßt sich schließlich allgemein formulieren:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{k \cdot K_L \cdot c_\infty \cdot \Gamma}{1 + K_L \cdot c_\infty + \Sigma K_i c_i} * \frac{K_{L, \text{O}_2} \cdot c(\text{O}_2)_\infty}{1 + K_{L, \text{O}_2} \cdot c(\text{O}_2)_\infty + \Sigma K_i c_i} \quad (4.3-4)$$

Mit Gl.4.3-4 sollte sich die Kinetik photokatalytischer Reaktionen gut beschreiben lassen. Dazu ist es aber notwendig, den Term Γ genauer zu definieren, z.B. wie es von Bahne- mann et al. [Bah94a] vorgeschlagen wurde. Da zudem auch die Geschwindigkeits- und Adsorptionskonstanten von den Versuchsbedingungen abhängig sind: $k=f(T, p)$, $K_i=f(\text{Katalysator}, \text{pH}, T, p, I, \lambda)$, ist Gl.4.3-4 in der Praxis nur zu gebrauchen, wenn es gelingt, diese durch bestimmte Randbedingungen zu vereinfachen. Dazu erscheint es notwendig neue Modelle für die Photokatalyse zu entwickeln. Dennoch läßt sich mit Gl.4.3-4 verstehen, daß die an eine Adsorptionsisotherme erinnernde Abhängigkeit der Abbaurate von der Substratkonzentration nicht zwingenderweise durch die Adsorption bedingt ist. Denkbar ist, daß bei hinreichend hoher Substratkonzentration ein anderer Versuchsparameter geschwindigkeitsbestimmend wird, wie die Sauerstoffkonzentration oder eine andere Größe, welche die Zahl der für den Abbau zur Verfügung stehenden Ladungsträger begrenzt. So konnten Bahne- mann et al. [Bah93a] mit einem kinetischen Modell zeigen, daß entsprechend der Adsorption auch die Lichtintensität und Rekombination die Abbaurate limitieren können. Gl.4.3-4 erklärt zudem, daß die insbesondere für den DCA- Abbau bei pH3 bestehende Schwierigkeit der Auswertung nach einer Kinetik 0. oder 1. Ordnung dadurch bedingt ist, daß sich eine Überlagerung anderer Konzentrationsabhän- gigkeiten, in diesem Fall offenbar vor allen Dingen von Chlorid, ergibt.

Für eine Anwendung der Photokatalyse sind auch die Verweil- und Abbauzeiten wich- tig. Im Gegensatz zur Photoneneffizienz sind diese gerade bei hoher Substrat-Konzentra- tion stark abhängig von jener. Bei einer Kinetik 0. Ordnung besteht eine Proportionalität zwischen den beiden Größen, d.h. bei einer Konzentrationserhöhung steigt die erforderliche Verweilzeit in gleichem Maße. Dagegen sind die Abbauzeiten bei einer Kinetik 1. Ordnung unabhängig von der Substrat-Konzentration; es gilt z.B. $t_{1/2}=\ln 2/k$.

Abb.4.3-7 zeigt die Abbauzeiten mit UV100 und P25 als Funktion der DCA-Anfangskonzentration. Da eine Kinetik 1. Ordnung nur für $c(\text{DCA})^0 < 2\text{mM}$ näherungsweise gilt (vgl.

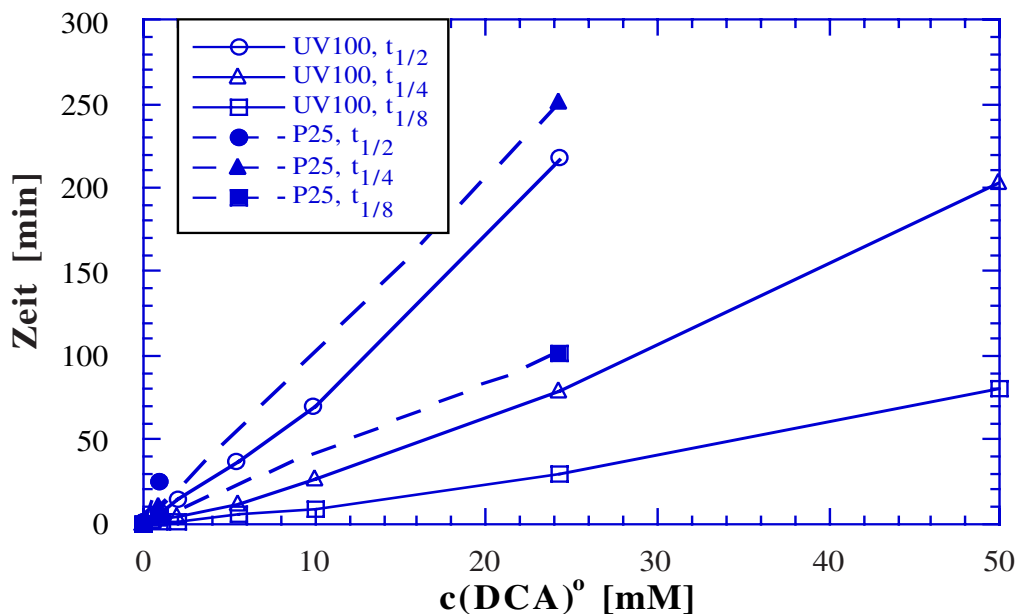


Abb.4.3-7: Abbau von DCA mit UV100 und P25, Variation der DCA-Anfangskonzentration: Abbauzeiten ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}3$, $I\approx 0,7\text{mE/min}$, $\lambda > 320\text{nm}$, kontinuierlicher O_2 -Strom, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$)

Kapitel 3.4.2), steigt t_x mit zunehmender DCA-Konzentration deutlich an. Während die Halbwertszeit mit UV100 und $c(\text{DCA})^\circ = 1\text{mM}$ nur wenige Minuten beträgt, wird mit 10mM im gleichen Zeitintervall nur $c^\circ/4$ abgebaut. Für den Abbau von $c^\circ/2$ ist in diesem Fall bereits mehr als 1h notwendig, was etwa der benötigten Zeit für den Abbau von $c^\circ/4$ mit 24mM DCA und $c^\circ/8$ mit 50mM DCA entspricht. Mit P25 beträgt die Halbwertszeit für $c(\text{DCA})^\circ = 1\text{mM}$ etwa 25min und $t_{1/4}$ für 24mM ca. 4h. Demnach sind die Abbauzeiten mit P25 entsprechend der um einen Faktor 4 geringeren Photoneneffizienz (s. Abb.3.4-11) etwa viermal größer als jene mit UV100 bei gleichen Bedingungen. Es läßt sich feststellen, daß es für eine Anwendung der Photokatalyse entscheidend ist, tatsächlich den aktivsten Katalysator einzusetzen; anderenfalls kann sich leicht die Notwendigkeit ergeben, die Verweilzeit und damit die Betriebskosten deutlich zu erhöhen.

4.3.3 Einfluß des pH-Wertes der Lösung

Wie in Kapitel 3.4.3 gezeigt, kann der pH-Wert die Effizienz des Abbauprozesses und die Art und Konzentration der gebildeten Intermediate stark beeinflussen. Dabei besteht eine gleichzeitige Abhängigkeit vom Katalysator und der Substratkonzentration. So ist die pH-Abhängigkeit mit UV100 stärker ausgeprägt als mit P25 und mit 1mM DCA deutlicher als mit 24mM. Wie Abb.4.3-8, in der die Photoneneffizienzen des Abbaus von DCA, Chloroform und 4-CP als Funktion des pH-Wertes dargestellt sind, zeigt, wird die pH-Abhängigkeit der Effizienz aber vor allem durch die Art des Substrats bestimmt. Der DCA-Abbau ist bei pH3 am effizientesten, während ein neutrales oder alkalisches Reaktionsmedium ungünstig ist. Für CHCl_3 ist umgekehrt pH11 besonders geeignet und die Effizienz im sauren Medium gering. Beim 4-CP-Abbau ist die pH-Abhängigkeit deutlich weniger ausgeprägt. Bezüglich des TOC-Abbaus ist pH3 wie bei DCA am günstigsten, lediglich der Abbau von 4-CP selbst erfolgt bei pH12 und mit P25 auch bei pH7 noch schneller. Da ein rascher TOC-Abbau bei gleichzeitiger Minimierung der Intermediat-Konzentrationen als entscheidend anzusehen ist, erscheint für eine praktische Anwendung der photokatalytischen Wasserreinigung mit Inhaltsstoffen wie DCA und 4-CP pH3 und für Chloroform pH11 besonders günstig. Obwohl insbesondere der Chloroform-Abbau bei pH12 noch schneller ist als bei pH11, ist ein solcher pH-Wert ebenso wie $\text{pH} < 3$ für eine technische Anwendung wenig geeignet, da dies erhöhte Anforderungen an das Reaktormaterial stellt und größere Mengen Säure und Lauge zur Einstellung des pH-Wertes und der nachfolgenden Neutralisation erfordert und somit kostenintensiver ist. Durch inhibierende Ionen kann sich das Optimum des pH-Wertes aber verschieben; so ist die Inhibierung durch Anionen im Sauren besonders stark, so daß dann z.B. für DCA anstelle von pH3 ein etwas höherer pH-Wert wohl günstiger ist (s. Kapitel 4.3.7).

In anderen Arbeiten wurden für den Abbau von DCA und Chloroform qualitativ gleiche, wenn auch nicht ganz so ausgeprägte pH-Abhängigkeiten wie in Abb.4.3-8, gefunden. Beim Abbau von 24mM DCA mit 0,5g/l P25 und $I = 3,6\text{mE}/\text{min}$ wurde von pH2,6 bis pH11 eine Abweichung von bis zu einem Faktor 2,4 mit einem Maximum bei $\text{pH} \approx 3$ ermittelt. Mit $I = 0,6\text{mE}/\text{min}$ ergab sich dagegen bei pH5 eine fast ebenso hohe Rate wie bei pH3 und bei der geringsten Intensität (0,3mE/min) sogar ein Optimum bei pH5. Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, daß bei pH5 eine Quadratwurzelabhängigkeit der Abbaurate von der Lichtintensität beobachtet wurde, bei den übrigen pH-Werten dagegen ein linearer Zusammenhang [Bah94b, Hil96a]. Beim Chloroform-Abbau ergab sich

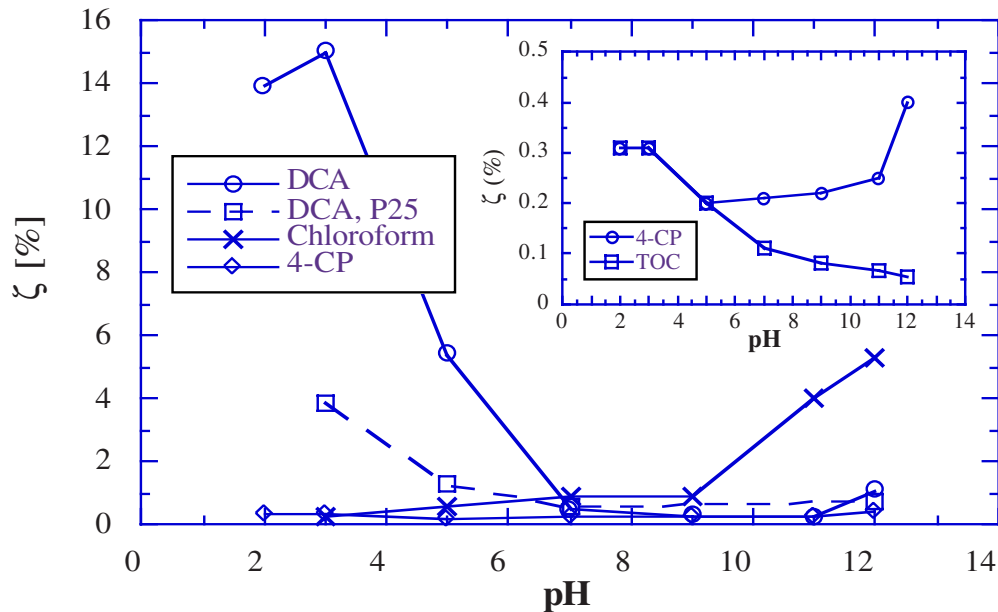
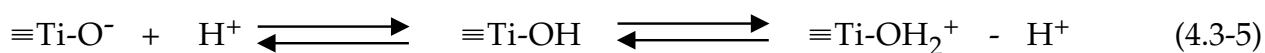


Abb.4.3-8: Abbau von DCA, Chloroform und 4-CP mit UV100: Photoneneffizienzen als Funktion des pH-Wertes; Insert: Effizienzen des 4-CP-Abbaus mit UV100 ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $c(\text{Substrat})\approx 1\text{mM}$, $I=0,16-1,0\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=150$ bzw. (DCA) 50ml ; DCA, 4-CP: $\text{pH}3$, kont. O_2 ; CHCl_3 : $\text{pH}11$, anfangs O_2 -gesättigt)

mit $0,5\text{g/l}$ P25, 62mM CHCl_3 , O_2 -gesättigter Lösung, $I=0,25\text{mE/min}$, 1mM CO_3^{2-} und 5mM Cl^- entsprechend den Ergebnissen dieser Arbeit ein Anstieg der Abbaurates von $\text{pH}2$ bis $\text{pH}11$ um etwa eine Zehnerpotenz. Ohne Chlorid-Zugabe wurde dagegen ein Maximum bei $\text{pH}9$ und eine weniger ausgeprägte pH-Abhängigkeit (\geq Faktor 2,2) gefunden [Kor91]. Auch mit $I=1,2\mu\text{E/min}$ und 1mM PO_4^{3-} ergab sich ein Anstieg der Rate mit zunehmendem pH-Wert und zwar von $\text{pH}3,8$ bis $\text{pH}8$ um eine Zehnerpotenz [Bah91a]. Zum 4-CP-Abbau fehlen bislang detaillierte Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit über einen größeren pH-Bereich und mit konstantgehaltenem pH-Wert, obwohl 4-CP eine der am häufigsten eingesetzten Modellsubstanzen ist. Mit $0,5\text{mM}$ 4-CP und 2g/l P25 war der 4-CP-Abbau bei $\text{pH}12$ schneller als bei $\text{pH}4,5$. Mit $0,1\text{mM}$ 4-CP und $0,5\text{g/l}$ P25 wurde eine Abnahme der Rate in der Reihenfolge $\text{pH}^\circ=2,9, 3,8, 8,0$ beobachtet. Mit $0,155\text{mM}$ und 2g/l P25 wurde dagegen zwischen $\text{pH}^\circ=3,4$ und $6,0$ kein Einfluß des pH-Wertes auf Abbaurates, Adsorption sowie Art und Zahl der Intermediate festgestellt. Der Abbau von $0,2\mu\text{M}$ 4-CP mit fixiertem P25 war bei $\text{pH}^\circ=5,8$ etwas schneller als bei $\text{pH}^\circ=2,5$ [Bar84, Mat86, AlE89, Als91]. Hofstadler et al. [Hof94] fanden mit fixiertem TiO_2 und $c^\circ=1\text{mM}$, daß nur der 4-CP-Abbau selbst bei $\text{pH}3$ schneller ist als bei $\text{pH}5,8$, die Rate des TOC-Abbaus ist dagegen etwa gleich; bei $\text{pH}11$ erwies sich der 4-CP-Abbau als um einen Faktor 3,5 langsamer als bei $\text{pH}3$ und es konnte kein TOC-Abbau festgestellt werden. Auch bei der γ -Radiolyse wurde ein schnellerer 4-CP-Abbau im Sauren ($\text{pH}3$ und $\text{pH}6$) als im Alkalischen ($\text{pH}9$) beobachtet [Sta94]. Eine detailliertere Untersuchung liegt zum Abbau von 3-CP vor. Mit $c(3\text{-CP})^\circ=0,155\text{mM}$, $2,5\text{g/l}$ P25, $I=19,2\mu\text{E/min}$, $\lambda\geq 340\text{nm}$ wurde ein lokales Maximum bei $\text{pH}^\circ=5$ gefunden; bei $\text{pH}2$ oder 3 ist die Abbaurates um einen Faktor 2 geringer, bei $\text{pH}>9$ steigt die Abbaurates stark an [Oli90]. Die pH-Abhängigkeit des Abbaus anderer Phenole ist z.T. häufiger untersucht und der von 4-CP recht ähnlich. Für 4-CP, Phenol, 2-Methylphenol und 2,4-Dimethylphenol

wurde mit $c^{\circ}=20\text{mg/l}$ und 2g/l P25 ein Anstieg der Rate von pH3 bis pH6 um einen Faktor 1,5 bis 3,0 gefunden. Lediglich mit Phenol selbst ergab sich ein Maximum bei pH5 [Ser96a]. Matthews and McEvoy [Mat92c] fanden entsprechend mit $0,1\text{g/l}$ P25 und $c^{\circ}=9$ bis $90\mu\text{M}$ Phenol eine Abnahme der Abbaurate in der Reihenfolge pH5,5, pH8,5, pH3,5. Dagegen ermittelten Okamoto et al. [Oka85] ein ausgeprägtes Maximum bei pH3,5 mit $c(\text{Phenol})^{\circ}=1\text{mM}$ und $2,5\text{g/l}$ Anatas der Fa. Wako Pure Chemical Co. und Augugliaro et al. [Aug88b] mit 80mg/l Phenol und 1g/l TiO_2 der Fa. BDH ein lokales Maximum bei $\text{pH}\approx 3$; ferner ergab sich bei $\text{pH}>12,5$ ein starker Anstieg der Abbaurate. Ohne Katalysator wurde eine signifikante Zunahme der Rate von pH7 bis pH12 beobachtet. Demgegenüber wurde mit ZnO für pH5,9 bis 11,7 kein Einfluß des pH-Wertes festgestellt [Aug88b]. Beim Abbau von 1mM 2,4-DCP mit 2g/l P25 ergab sich ebenfalls nur eine geringe pH-Abhängigkeit von $\text{pH}^{\circ}=2$ bis 11,5, mit einem schwachen Maximum bei $\text{pH}^{\circ}=9$ bis 11 [Ser94]. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Abbaurate von Phenolen selbst bei deutlich geringerer Substratkonzentration als 1mM nur wenig pH-abhängig ist. Der genaue Verlauf und die evtl. Lage eines Maximums sind aber Substrat- und Katalysator-spezifisch.

Die pH-Abhängigkeit photokatalytischer Reaktionen läßt sich durch zwei Ansätze erklären; zum einen durch die veränderte Adsorption der Substratmoleküle, zum anderen durch das elektrochemische Verhalten des Halbleiters, d.h. die Änderung der effektiven Redoxpotentiale mit dem pH-Wert. Außerdem beeinflusst der pH-Wert die Lichtabsorption und -reflektion. Erstere nimmt mit steigendem pH-Wert etwas ab, letztere dagegen zu [Sch91a]. Die Adsorption der Substrate ist vom pH-Wert abhängig, da dieser die Säure-Base-Gleichgewichte in der Lösung und auf der Katalysatoroberfläche beeinflusst:



Bedingt durch den pH_{ZPC} von TiO_2 von ≈ 6 , z.B. 5,7 für UV100 (vgl. Tab.3.2-2), sind bei $\text{pH}<5,7$ mehr $\equiv\text{Ti-OH}_2^+$ -, bei $\text{pH}>5,7$ dagegen mehr $\equiv\text{Ti-O}^-$ -Gruppen auf der Katalysatoroberfläche vorhanden. Sofern die Lösung nicht sehr stark sauer oder alkalisch ist, überwiegen aber in jedem Fall die ungeladenen OH-Gruppen. DCA liegt aufgrund seines pK_s -Wertes von 1,48 im relevanten pH-Bereich ($\text{pH}>2$) quantitativ als Anion vor, 4-CP, welches entsprechend Gl.4.3-6 ebenfalls dissoziieren kann, dagegen erst für $\text{pH}>10$ ($\text{pK}_s\approx 9,3$) [Lid93]. Der schwachen Adsorption nach zu urteilen, werden DCA und 4-CP entsprechend Gl.4.3-7 gebunden. Eine spezifische Adsorption (Gl.4.3-8) erscheint aber auch möglich; es wurden sogar Hinweise gefunden, daß DCA bidental adsorbiert werden kann (s. Abb. 1.3-3C) [Hil96a]. Chloroform wird dagegen über sein positiv polarisiertes H-Atom bevorzugt an negativ geladenen Oberflächengruppen gebunden.

Somit ändert sich die Adsorption des Substrats mit dem pH-Wert in Abhängigkeit vom pK_s -Wert der Substanz und dem pH_{ZPC} des Katalysators. Auch die Adsorption anderer

Substrate, des Oxidationsmittels, der Intermediate und anorganischer Verbindungen ist pH-abhängig. Die Konkurrenzadsorption solcher Substanzen kann eine Verringerung der Adsorption des Substrats und damit von dessen Abbaurate bewirken, insbesondere wenn die Substanzen ebenfalls mit den Ladungsträgern reagieren (vgl. Kapitel 4.3.7). Zudem beeinflusst der pH-Wert auch die Art der Adsorption. So erfolgt bei einer stark geladenen Oberfläche eher eine Chemisorption, vor allem, wenn es sich beim Adsorptiv um entgegengesetzt geladene Ionen handelt. Neutrale Moleküle und eine wenig geladene Oberfläche begünstigen dagegen eine Physisorption, während die Adsorption bei gleicher Ladung von Adsorptiv und Adsorbens besonders gering sein sollte (s. Gl.4.3-7, -8 und -9 sowie Kapitel 1.3.3). Ferner kann eine Änderung der Ladung der Substratmoleküle oder der Katalysatoroberfläche sogar zu einer Änderung des Abbaumechanismus führen, da sich die chemische Reaktivität und Absorptionseigenschaften protonierter und deprotonierter sowie freier, physisorbierter und chemisorbierter Moleküle stark unterscheiden können (vgl. Abb.3.1-2).

Nach der elektrochemischen Betrachtung verschieben sich die Bandkanten, Nernstsches Verhalten vorausgesetzt, entsprechend Gl. 1.2-1 mit zunehmendem pH-Wert um 59mV pro pH-Einheit (bei T=20°C) zu negativeren Potentialen. Dadurch sinkt die Oxidationskraft der Löcher, die Reduktionskraft der Leitungsbandelektronen steigt dagegen.

$$E = E^{\circ} - 0.059V \cdot \text{pH} \quad (4.3-10)$$

Somit sollte die Abbaurate mit steigendem pH-Wert abnehmen, wenn die Oxidation limitierend ist bzw. zunehmen wenn ein reduktiver Teilschritt entscheidend ist, sofern dem nicht die pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials des Substratmoleküls entgegenwirkt [Bah91a]. Bei 4-CP wurde zumindest für den TOC-Abbau eine Abnahme der Rate von pH3 bis pH9 mit P25 bzw. bis pH12 mit UV100 gefunden (s. Abb.3.4-16). Da bei 4-CP die Rate offenbar durch die Oxidation limitiert wird (s. Kapitel 4.3.6) korreliert dies mit dem elektrochemischen Modell. Bei DCA sinkt indes die Abbaurate mit steigendem pH-Wert, obwohl die Ergebnisse dieser Arbeit darauf hinweisen, daß bei DCA die Sauerstoffreduktion geschwindigkeitsbestimmend ist (s. Kapitel 4.3.4). Daher läßt sich hier lediglich der Anstieg der Effizienz von pH11 nach pH12 mit dem elektrochemischen Modell erklären. Ein solcher Anstieg wurde auch beim Abbau von 4-CP sowie in anderen Arbeiten für Phenol bei pH>12,5 sowie 3-CP bei pH>9 beobachtet [Aug88b, Oli90]. Die Autoren erklären diesen Anstieg indes durch eine erhöhte Bildung von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen aufgrund der zunehmenden Konzentration von OH^- -Ionen auf der Katalysatoroberfläche.

Der Hauptgrund für die pH-Abhängigkeit der Effizienz des Abbaus ist aber offensichtlich die Adsorption der Substratmoleküle, obwohl ein Langmuir-Hinshelwood-Ansatz erst mit Gl.4.3-4, nicht aber in Form von Gl.4.3-1 für eine quantitative Beschreibung geeignet ist. Für DCA konnte gezeigt werden, daß auch die Adsorption stark pH-abhängig und wie die Photoneneffizienz bei pH3 deutlich größer ist als bei höherem pH-Wert (s. Abb.3.2-9). Die stärkere Adsorption von DCA im sauren Medium ist dadurch zu verstehen, daß die DCA-Anionen auf einer positiv geladenen Oberfläche am stärksten gebunden werden, vermutlich dann mit Gl.4.3-8 anstelle von 4.3-7. Bei Chloroform läßt sich die höhere Abbaurate im Alkalischen entsprechend dadurch erklären, daß die Adsorption über das partiell positiv geladene Wasserstoffatom eines CHCl_3 -Moleküls erfolgt (s.

Gl.4.3-9), was durch eine negativ geladene Katalysatoroberfläche, d.h. $\text{pH} > 7$ begünstigt wird. Die Verringerung der pH-Abhängigkeit der Effizienz mit zunehmender Substratkonzentration läßt sich ebenfalls durch die Adsorption erklären. Bei günstigem pH-Wert ist bereits bei relativ niedriger Konzentration die Zahl adsorbierter Substrat-Moleküle hinreichend hoch und hat damit nur noch einen geringen Einfluß auf die Rate. Demgegenüber wird die Effizienz bei ungünstigem pH-Wert noch durch die Menge der Adsorbate limitiert. Wie die Untersuchungen zum Einfluß der Substratkonzentration gezeigt haben, ist mit 1mM 4-CP die maximale Effizienz nahezu erreicht, während mit DCA und insbesondere Chloroform bei pH3 bzw. pH11 und $c^{\circ} > 1\text{mM}$ noch ein Anstieg der Effizienz erfolgt (s. Abb.3.4-11). Die unterschiedliche pH-Abhängigkeit des Abbaus für verschiedene Katalysatoren ist vermutlich durch deren unterschiedliche Adsorptionseigenschaften bedingt. Ein Einfluß des pH-Wertes könnte sich auch dadurch ergeben, daß es bei $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{ZPC}}$ zur Bildung größerer Agglomerate und damit zu einer Verringerung der Katalysatorkonzentration aufgrund der stärkeren Sedimentation kommt. Zudem könnte auch die zunehmende Lösung des beim Abbau gebildeten Carbonats mit steigendem pH-Wert zu einer Inhibierung führen. Mit keiner der drei Modellsubstanzen wurde aber ein Minimum der Effizienz bei $\text{pH} \approx 7$ und lediglich beim DCA-Abbau bei pH7 eine besonders starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Reaktionszeit gefunden. Somit ist ein Einfluß einer zunehmenden Sedimentation nicht und einer Inhibierung durch Carbonat allenfalls in einem Fall erkennbar. Das Fehlen einer Inhibierung durch Carbonat für $\text{pH} > 7$ erklärt sich daraus, daß dessen Adsorption entsprechend anderen Anionen wie Chlorid mit steigendem pH-Wert abnimmt (vgl. Kapitel 4.3.7).

Der entscheidende Einfluß der Adsorption der Substratmoleküle auf die Effizienz des Abbaus wird von Kormann et al. [Kor91] bestätigt. Beim Abbau von TCA und Chlorethylammonium, welche im sauren bzw. alkalischen am besten adsorbiert werden, ergab sich entsprechend DCA bzw. Chloroform eine starke pH-Abhängigkeit des Abbaus. Mit $c^{\circ} = 10\text{mM}$, $0,5\text{g/l P25}$, $0,25\text{mM O}_2$ und $I = 0,25\text{mE/min}$ wurde für TCA von pH1,4 bis pH5 eine Abnahme der Rate um eine Zehnerpotenz ermittelt, bei pH6,1 war der Abbau noch etwas langsamer als bei pH8,1 und pH10. Mit Chlorethylammonium erfolgte der schnellste Abbau bei $\text{pH} \geq 8$, bei pH3 dagegen nahezu keine Reaktion mehr.

Nach dem Adsorptionsmodell sollte der pH-Wert insbesondere bei Substanzen mit geringer Polarität und kleinem Dipolmoment nur wenig Einfluß auf die Effizienz des Abbaus besitzen. Bei Nitroaromaten ist die pH-Abhängigkeit in der Tat nur schwach ausgeprägt und zudem uneinheitlich. Mit 1g/l P25 , $c^{\circ} = 0,1\text{mM}$, $I \approx 3\mu\text{mol/min}$ und $V_{\text{R}} = 5\text{ml}$ wurde für TNT, TNB und Nitrobenzol der schnellste Abbau bei pH7 bis 11, pH3 bis 5 bzw. pH5 und 10 ermittelt [Dil95]. Bei Tetrachlorkohlenstoff findet man dagegen entsprechend Chloroform einen deutlich schnelleren Abbau bei pH11 oder 12 gegenüber $\text{pH} < 11$. Mit $0,5\text{g/l P25}$, $5,1$ bzw. 1mM CCl_4 , $I \approx 0,21$ bzw. $0,33\text{mE/min}$ und luftgesättigter Lösung wurde ein solches Verhalten ohne Zusatz und auch in Gegenwart von $0,1$ oder $0,7\text{M}$ Methanol, Ethanol, 2-Propanol oder 2-Methyl-2-propanol gefunden [Cho95+96, Hil96b]. Bei Zugabe von 1mM Acetat ergab sich dagegen ein Optimum bei pH6,2. In diesem Fall bestimmt offenbar die pH-Abhängigkeit des Abbaus und der Adsorption von Acetat auch die des CCl_4 -Abbaus. Der Anstieg der CCl_4 -Abbaurate mit zunehmendem pH-Wert läßt sich dagegen mit dem elektrochemischen Modell erklären, da in diesem Fall der redukti-

ve Primärangriff geschwindigkeitsbestimmend ist; erst bei $\text{pH} > 8$ sollte die Reduktionskraft der Leitungsbandelektronen ausreichen, um CCl_4 zu reduzieren [Hil96b]:



Auch bei der Reinigung realer Wässer kann die Effizienz stark pH-abhängig sein. Bei einem Deponiesickerwasser mit $\text{TOC}^\circ = 320 \text{ mg/l}$, 1 g/l P25 , kontinuierlicher O_2 -Begasung, $1,5 \text{ g/l H}_2\text{O}_2$, $V_R = 1,4 \text{ l}$ und $I_{\text{Abs}} = 50 \text{ W}$ wurde eine deutliche Abnahme der Abbaurate von pH3 nach pH11 gefunden [Boc94]. In der vorliegenden Arbeit konnte für dieses Sickerwasser gezeigt werden, daß auch hier die pH-Abhängigkeit der Effizienz im wesentlichen auf die Adsorption zurückzuführen ist (s. Abb.3.5-6, Abb.3.2-12 und Kapitel 4.4.2).

Zum 4-CP-Abbau fehlt bislang in der Literatur eine detaillierte Untersuchung auch bezüglich des Einflusses des pH-Wertes auf die Intermediat-Bildung. Wie Abb.3.4-18 zeigt, wurden mit UV100 bei $\text{pH} \leq 3$ lediglich HQ und BQ in geringer Konzentration detektiert, mit P25 sowie bei höherem pH-Wert dagegen 5 bis 9 Intermediate. Neben HQ und BQ sind dabei HHQ und HBQ die Hauptintermediate, wobei BQ und HBQ, d.h. die Chinonform, meist in höherer Konzentration vorliegt als das entsprechende Hydrochinon HQ bzw. HHQ. Bei $\text{pH} > 5$ wurde auch THB, insbesondere mit P25, sowie CDHB in recht hoher Konzentration gefunden (vgl. Abb.3.1-6), während 4-CC, in anderen Untersuchungen das wichtigste Intermediat [Mil93c, Sta94], ebenso wie Phenol nur in geringer Menge nachgewiesen wurde. Die pH-Abhängigkeit der Intermediatbildung ist auf zwei Gründe zurückzuführen: Das Gewicht der verschiedenen Reaktionswege ändert sich mit dem pH-Wert und die Abbaurate der Intermediate sowie generell ihre Stabilität in wässriger Lösung ist vom pH-Wert abhängig. Zudem ist zu berücksichtigen, daß 1,2-Dihydroxyaromaten wie HHQ und 4-CC besonders stark adsorbiert werden (vgl. Kapitel 1.3.3). So ergaben eigene Messungen mit 1 mM HHQ und 5 g/l UV100 bei pH3 und pH11 eine Adsorption von etwa 70 bzw. 50%, d.h. dessen Gesamtkonzentration ist um einen Faktor 3 bzw. 2 höher, als diejenige der Lösung. HHQ und HBQ scheinen sich in saurer Lösung ohnehin relativ rasch zu zersetzen, wie HPLC-Messungen zeigten. Dennoch ergab sich mit HQ, BQ und HHQ auch bei pH3 ein langsamerer TOC-Abbau als mit 4-CP [The96], während Matthews [Mat86] bei ähnlichen Bedingungen mit HQ eine höhere Abbaurate fand als mit 4-CP (s. Tab.4.1-3). Somit ist die geringe Intermediat-Konzentration bei pH3 darauf zurückzuführen, daß der 4-CP-Abbau im wesentlichen über einen Mechanismus verläuft, bei dem sich keine stabilen aromatischen Intermediate bilden (s. Abb.4.1-10, α).

Eine Erhöhung des pH-Wertes bewirkt offensichtlich, daß Reaktionswege an Bedeutung gewinnen, bei denen HQ und BQ entstehen (s. Abb.4.1-10); die erhöhte Konzentration von HHQ und HBQ kann allein durch deren größere Stabilität bei $\text{pH} > 5$ bedingt sein. Auch die Bildung der Dimere THB und CDHB ist im Neutralen und Alkalischen begünstigt. Da sich diese aus dem Hydroxyphenylradikal bilden sollten (s. Abb.4.1-11), welches durch homolytische Spaltung der C-Cl-Bindung von 4-CP entsteht, was photolytisch relativ leicht erfolgt, ist zu vermuten, daß eine Erhöhung des pH-Wertes auch den Anteil der direkten Photolyse von 4-CP erhöht. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung von Augugliaro et al. [Aug88b], daß die Abbaurate der Photolyse von Phenol von pH7 nach pH12 stark ansteigt. Eine Änderung des Reaktionsmechanismus ist insbesondere dann wahrscheinlich, wenn sich die Ladung des Substrats ändert, was bei 4-CP für

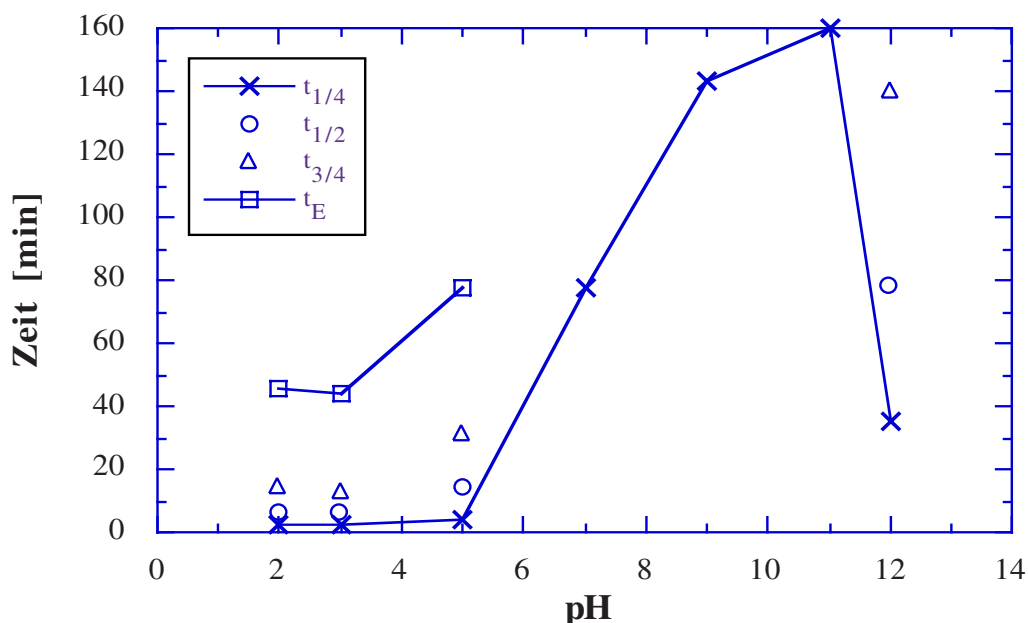


Abb.4.3-9: DCA-Abbau mit UV100, Variation des pH-Wertes: Abbauzeiten (Versuchsbed. s. Abb.4.3-8)

pH \approx pK_S \approx 9,3 der Fall ist. In analogen Fällen reagieren z.B. Phenoxylradikale in homogener Phase nicht mit O₂, wohl aber Phenoxyl-Radikalanionen [Son96a].

Auch beim Abbau anderer Substrate wurde eine Abhängigkeit der Intermediat-Bildung vom pH-Wert gefunden. Die Rate des TCE-Abbaus ist mit 1g/l P25 und c^o \approx 0,2mM bei pH4 geringer als bei pH7 und es bilden sich DCAD und insbesondere DCA in höherer Konzentration; TCAD konnte dagegen nur bei pH7 detektiert werden [Gla93]. Da die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit belegen, daß DCA photokatalytisch am schnellsten im Sauren abgebaut wird, zeigt dies, daß der pH-Wert den Reaktionsmechanismus des TCE-Abbaus beeinflusst. Ein saurer pH-Wert begünstigt offenbar besonders einen Abbauweg, bei dem sich DCA bildet (vgl. Abb.4.1-9). Auch die Bildung von MCA beim Abbau von 1,1,1-Trichlorethan ist pH-abhängig. Mit 1,25g/l P25 und c^o=1mM wurde die geringste MCA-Konzentration bei pH6-9 gefunden. Mao et al. [Mao92] führen dies auf den pH_{ZPC} von TiO₂ zurück, andererseits wird vermutlich auch in diesem Fall der Abbaumechanismus beeinflusst, da MCA wie DCA im Sauren am schnellsten abgebaut werden sollte.

Um noch einmal zu verdeutlichen, wie wichtig das Einstellen des optimalen pH-Wertes ist, um einen möglichst raschen Abbau zu erzielen, sind in Abb.4.3-9 die für den Abbau von 0,25, 0,5, 0,75 und >0,99mM DCA, mit c(DCA)^o=1mM, erforderlichen Zeiten als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Man erkennt eine sehr starke pH-Abhängigkeit der Abbauzeiten. Während bei pH2 und pH3 die Halbwertszeit bereits nach etwa 6min erreicht wird und nach 45min keine Protonenfreisetzung mehr beobachtet werden kann, wird bei pH7, pH9 und pH11 innerhalb des Bestrahlungszeitraumes von 300min die Halbwertszeit nicht erreicht. Bei diesen pH-Werten benötigt man bereits zum Abbau von c^o/4 mehr als 1h bzw. 2h, d.h. einen Faktor 31-64 länger als bei pH3; selbst t_E wird bei pH3 noch in einer 1,8 bis 3,6mal kürzeren Zeit erreicht als t_{1/4} bei pH7-9. Bei einer Erhöhung des pH Wertes von pH11 auf pH12 sinken die Abbauzeiten wieder stark ab, erreichen aber nicht annähernd die im sauren Medium. Diese Ergebnisse zeigen, daß mit der Photokatalyse bei Einstellen des optimalen pH-Wertes ein sehr effizienter Schadstoffabbau gelingen kann. Bei einem ungünstigen pH-Wert kann der Abbau dagegen sehr langsam sein.

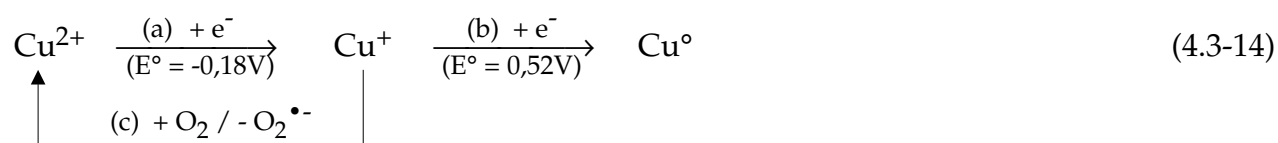
4.3.4 Oberflächenaktivierte Photokatalysatoren, Einfluß von Cu, Ag und Pt

Eine besonders elegante Methode zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften eines Katalysators besteht in dem Aufbringen kleiner Metallpartikel. Derart kann die Katalysatoraktivität nach der erfolgten Optimierung der gewöhnlichen Versuchsbedingungen wie Katalysatorkonzentration und pH-Wert u.U. noch weiter erhöht werden. Das Aufbringen kann als separate Prozedur mit einem geeigneten Reduktionsmittel oder als in situ Metallisierung durch Zugabe der Metallsalze zu Beginn der Abbaureaktion erfolgen. Es findet eine Abscheidung des Metalls auf der Katalysatoroberfläche statt, wenn dessen Potential positiver ist als das der Reduktion von H^+ zu H_2 ($E^\circ=0V$) und in Anwesenheit von Sauerstoff, als jenes von $O_2/O_2^{\bullet-}$ ($E=-0,33V$ bei pH3 [Bah97]). Die Abscheidung gelingt mit Pt, Au, Ag, Hg und Cu [Kra78a, Rei79, Her90, Ser91, Pra93, Fos93, Oht93, Mem94]:



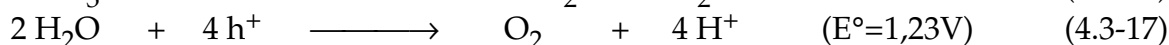
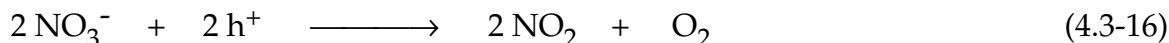
Bei der in-situ Metallisierung kann diese Reduktion zudem die von O_2 zu O_2^- ersetzen. So konnten z.B. Scalfani et al. [Scf90] zeigen, daß der Abbau von Phenol mit $c^\circ=0,1g/l$, $1g/l$ TiOxide 1601/1 Anatas ($BET=14m^2/g$), $pH^\circ\approx 3$ und einer 1000W Hg-Lampe bei Zugabe von Ag^+ ($c=8,5g/l$) mit He-Begasung ebenso rasch erfolgt, wie mit O_2 als einzigem Oxidationsmittel. Mit TiOxide 1601/2 Rutil ($BET=20m^2/g$) ist die Abbaurate mit Ag^+ sogar deutlich größer als mit O_2 und fast ebenso hoch wie mit Anatas. Demnach erfolgt durch die Silberionen eine bessere Abführung der Elektronen, so daß sich der Anteil der Oberflächenrekombination, welcher bei Rutil offenbar die Abbaurate limitiert, verringert. Prairie et al. [Pra93] ermittelten dagegen für den Abbau von Salicylsäure mit $c^\circ=30mg/l$, $1g/l$ Anatas der Fa. Tioxide Tilcom HACS ($BET=270m^2/g$), pH6 und N_2 -Begasung mit $Ag(I)$ und $Hg(II)$ eine etwas geringere Abbaurate als mit O_2 ; mit $Pt(IV)$ und $Au(III)$ war die Reaktion dagegen deutlich schneller, während mit $Cu(II)$, $Cd(II)$ und $Ni(II)$ nahezu kein Abbau erfolgte. Somit können $Ag(I)$, $Hg(II)$, $Pt(IV)$ und $Au(III)$ O_2 in seiner Funktion als Oxidationsmittel ersetzen, nicht aber $Cu(II)$, $Cd(II)$ oder $Ni(II)$. Bei den vier Edelmetallen gelang aufgrund der Potentiale von $E^\circ(PtCl_6^{2-}/Pt^\circ)=1,47V$, $E^\circ(AuCl_4^-/Au^\circ)=1,0V$, $E^\circ(Ag^+/Ag^\circ)=0,8V$ bzw. $E^\circ(HgCl_4^{2-}/Hg^\circ)=0,46V$ mit $I=38,7mW/cm^2$, $V_R=300ml$ und 40min Bestrahlung eine Abscheidung von $>90\%$. Chromat (VI) wird entsprechend zu $Cr(III)$ reduziert und läßt sich so zu 84% als $Cr(OH)_3$ ausfällen; dabei ist die Photoneffizienz mit 85% sehr hoch. Bei Anwesenheit von O_2 verringert sich aber bei Ag und Pt die abgeschiedene Menge auf 85 bzw. 58%. $Cu(II)$ wird dagegen mit und ohne O_2 lediglich zu 17% abgeschieden, bei $Cd(II)$ und $Ni(II)$ gelingt keine Abscheidung. Wie beim photokatalytischen Abbau ist es sinnvoll auch die Versuchsbedingungen für die Metallabscheidung zu optimieren. So steigt bei der $Cr(VI)$ -Reduktion die Abscheidungsrate von pH6 bis pH1, als Reduktionsmittel sind Essigsäure, Ethanol, Methanol, Ameisensäure und Formaldehyd wenig, Salicylsäure, Zitronensäure oder EDTA dagegen gut geeignet; bei 300mg/l Salicylsäure besteht ein Optimum [Pra93]. Kim et al. [Kim95] ermittelten, daß sich der aktivste Photokatalysator bei einer Durchführung der Photoplatinierung bei $pH\approx 4$ und 6h Bestrahlung (mit $I=0,1mE/min$) erhalten läßt; dabei erwies sich Methanol als besseres Oxidationsmittel als Ethanol oder Ameisensäure und $c(MeOH)=0,5mM$ als günstiger als 1 oder 2M. Zudem konnte gezeigt werden, daß sich mit der Photoplatinierung (s. Kapitel 2.8) im Vergleich zu anderen Platinierungsmethoden besonders aktive

Photokatalysatoren synthetisieren lassen. So wurden mit im Dunkeln in alkoholischer Lösung durch H_2 -Reduktion platinierter UV100 und P25 zumindest beim DCA-Abbau deutlich geringere Photoneneffizienzen erzielt als mit den photoplatinierten Materialien. Serpone et al. [Ser91] konnten Au, Ag und Cu aus ihren Cyanokomplexen, welche in galvanischen Bädern vorliegen und auch für die Metallgewinnung genutzt werden, mit 2g/l P25, pH0,8 und 17% Methanol zu 78, 21 bzw. 26% abscheiden; dabei wird CN^- photokatalytisch zu CNO^- oxidiert. Auch die Abscheidung von Rh, Pd, Pt, Hg, Cr sowie Pb, in Form von Pb^0 und PbO_2 , gelingt, jene von Zn und Ni dagegen nicht. In einer anderen Arbeit konnte Kupfer bis zu 87% abgeschieden werden [Rei79]; Foster et al. [Fos93] erzielten unter N_2 -Atmosphäre bei pH3,6 mit P25 sogar eine nahezu quantitative Abscheidung. Diese erfolgte aber offenbar in Form von Cu^0 und $Cu(I)$, welches sich zudem bei Ausschalten des Lichtes durch Sauerstoff quantitativ wieder oxidieren und in Lösung bringen ließ. Diese Reaktionsfolge entspricht etwa dem Wacker-Prozess, bei dem Ethen mit Pd^{2+} zu Acetaldehyd oxidiert, Pd^0 mit Cu^{2+} zurück oxidiert und das dabei gebildete Cu^+ mit O_2 wieder zu Cu^{2+} oxidiert wird. Betrachtet man die Standardelektrodenpotentiale von $E^0(Cu^{2+}/Cu)=0,34V$ und $E^0(Cu^+/Cu)=0,52V$, d.h. $E^0(Cu^{2+}/Cu^+)=-0,18V$, so sollte eine Reduktion zum Cu^0 erfolgen. Somit ist die Wirkung einer Zugabe von Cu^{2+} recht komplex und bedarf noch einer intensiveren Diskussion. Zunächst sind aber noch einmal die Redoxreaktionen von Pt, Cu und Ag zusammengefaßt [Röm79, Pra93]:



Wie Gl.4.3-15 zeigt, kann Ag^+ auch zu Ag^{2+} oxidiert werden. Diese Reaktion erfolgt trotz des stark positiven Potentials mit Hydroxylradikalen [Asm78] und sollte daher auch photokatalytisch gelingen, da das Oxidationspotential der Löcher von TiO_2 mit $E \approx 3,0V$ jenes der $\bullet OH$ -Radikale von 2,8V noch übertrifft. Die Reduktion von Ag zu Ag^0 erfolgt dagegen unter den Versuchsbedingungen nicht so leicht, wie das hohe Standard-Elektrodenpotential zu zeigen scheint. Dieses gilt nur in Anwesenheit von Silbermetall, fehlt eine solche Phase, so ist das Potential mit $E=-1,8V$ sogar stark negativ. Zudem ist das Reduktionspotential der Leitungsbandelektronen von TiO_2 mit $E \approx -0,1V$ nur gering. Somit könnte die Oxidation von Ag^+ zu Ag^{2+} in Konkurrenz zur DCA-Oxidation für die Inhibierung der Abbaureaktion verantwortlich sein. Indes wurde die Abscheidung von metallischem Silber auf der Reaktorwand und als Graufärbung des Katalysators beobachtet und die Katalysatordeaktivierung blieb zumindest teilweise bei einem erneuten Einsatz auch ohne Ag^+ -Ionen bestehen. Zudem erklärt die Oxidation von Ag^+ nicht die zusätzliche Protonenfreisetzung (s. Abb.3.3-6), d.h. es findet offenbar eine andere Konkurrenzreaktion zum DCA-Abbau statt. In der Lösung sind neben Ag^+ als weitere Ionen oder Moleküle nur H_2O , O_2 , Na^+ , NO_3^- sowie durch Bestrahlung gebildetes Cl^- und u.U.

H₂O₂ vorhanden. Da O₂ und Na⁺ unter diesen Bedingungen nicht weiter oxidiert werden können, sind lediglich folgende oxidative Prozesse denkbar:



Da bei Reaktion 4.3-16 und -19 keine Protonen gebildet werden, erfolgt offenbar als weiterer Prozeß die Oxidation von Wasser, d.h. von O²⁻ zu O₂ oder H₂O₂. Da die inhibierende Wirkung von Wasserstoffperoxid auf den DCA-Abbau nachgewiesen werden konnte (vgl. Tab.4.3-5), läßt sich schlußfolgern, daß das auf der Katalysatoroberfläche abgesehene Silber Reaktion 4.3-18 und damit die Bildung von H₂O₂ katalysiert. Dieses kann durch die Löcher zu O₂ oxidiert werden und inhibiert somit den DCA-Abbau.

Oosawa und Grätzel sowie Ohtani et al. [Oos84, Oht90+93] bestätigen, daß Ag⁺ auf der Oberfläche von TiO₂ als Ag⁰ abgeschieden und dabei Sauerstoff freigesetzt wird. Beim Abbau von Hexafluorpropen in der Gasphase mit Anatas der Fa. Merck wurde ebenfalls eine starke Inhibierung bei Zugabe von Ag⁺ gefunden. Bei einer Abscheidung von Ag⁰ vor dem Abbau war die Inhibierung auch hier weniger ausgeprägt [Oht90].

Cunningham and Sedlák [Cun94b] berichten dagegen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Phenol-Abbaus von Sclafani et al. (s.o.) über einen positiven Effekt von Ag⁺ auf den 4-CP-Abbau mit 2g/l P25, c(4-CP)⁰=16-393mg/l, pH⁰=5,5-6,6 in luftgesättigter Lösung. Mit I=117µE/min stieg die Abbaurate durch Zugabe von 3mM Ag⁺ um einen Faktor 4,4, auch bei Begasung mit reinem O₂ gelang aber bereits eine Verdoppelung. Bei geringerer Lichtintensität (0,94µE/min) erhöhte sich die Rate bei Ag⁺-Zugabe dagegen nur um einen Faktor 1,24. Offenbar ersetzt Ag⁺ O₂ in effektiver Weise in dessen Funktion als Elektronenakzeptor, wodurch sich die Rekombination verringert; bei geringerer Lichtintensität ist deren Anteil ohnehin geringer. Dies belegen auch die deutlich höheren Photoneneffizienzen von 16,3 und 20,2% ohne bzw. mit Ag⁺ bei 0,94µE/min und 0,9, 1,7 sowie 4,0% mit Luft, O₂ bzw. Luft und Ag⁺ bei 117µE/min [Cun94b]. Ag⁺ beeinflusst die Adsorption von 4-CP nicht (s. Abb.4.3-4); es besteht aber eine Korrelation zwischen der Zunahme der Ag⁺-Adsorption und der 4-CP-Abbaurate mit steigender Ag⁺-Konzentration. Auch dies weist auf eine verbesserte Abführung der Elektronen durch Ag⁺ hin.

Die unterschiedliche Wirkung von Ag⁺ ist vor allem auf die Modellsubstanz und den für ihren Abbau geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zurückzuführen. Während bei DCA die Abbaurate durch die Inhibierung der Oxidation abnimmt, ist die Effizienz des 4-CP-Abbaus ohnehin geringer als jene von DCA, selbst in Gegenwart von 10mM Ag⁺ oder H₂O₂. Der fehlende Einfluß von Ag⁺ auf die anfängliche Abbaurate der 4-CP-Experimente der vorliegenden Arbeit mit UV100 trotz der hohen Lichtintensität (0,36mE/min) zeigt, daß hier eine hinreichende Optimierung der Oberflächeneigenschaften gelungen ist. Die deutliche Abnahme der Abbaurate mit fortschreitender Bestrahlung erklärt sich durch die beobachtete Abscheidung von Silber auf dem Bestrahlungsfenster und die dadurch verursachte Verringerung der effektiven Lichtintensität im Reaktor. Bei den Experimenten von Cunningham und Sedlák scheint dagegen die Abführung der Elektronen die Effizienz zu limitieren. Dies ist vermutlich zum einen durch die fehlende Optimie-

rung der Versuchsbedingungen, insbesondere der O_2 -Konzentration, zum anderen durch die nach Aussage von Martin et al. [Mar94] im Vergleich zu UV100 ungünstigeren Oberflächeneigenschaften von P25 bedingt (vgl. Abb.4.1-3).

Ein für die Anwendung der Photokatalyse besonders bedeutsames Ergebnis ist die starke Erhöhung der Effizienz des DCA-Abbaus durch eine Platinierung des Katalysators (s. Abb.3.3-7). Besonders hohe Effizienzen wurden mit platinierterem UV100 bei geringer Lichtintensität erzielt (s. Abb.3.4-21 und Kapitel 4.2.3). Für die Reaktorauslegung sind die benötigten Verweilzeiten eine entscheidende Größe. Daher sind in Tab.4.3-2 die Abbauzeiten mit 1mM DCA, verschiedenen Platin-Konzentrationen und hoher Lichtintensität zusammengestellt. Man erkennt, daß sich z.B. 0,5mM DCA, eine für die Trinkwasserreinigung hohe Konzentration (vgl. Tab.3.1-7), in wenigen Minuten abbauen läßt. Wie beim Vergleich der Photoneneffizienzen liegt das Optimum um 0,5% Pt. Mit unbehandeltem UV100 ist der Abbau zunächst ($t_{1/4}$) um einen Faktor 1,5 langsamer, $t_{1/2}$ ist dagegen bereits doppelt so groß und t_E sogar um nahezu einen Faktor 4 größer als mit 0,5% Pt. Demnach sind die Aktivitätsunterschiede zwischen platinierterem und gewöhnlichem UV100 bei kleinen DCA-Konzentrationen noch stärker als es die Photoneneffizienzen in Abb.3.3-7 wiedergeben. Dies deckt sich mit der Beobachtung, daß die Abbaukurve mit platinierterem UV100 über einen weiten Bereich nur wenig gekrümmt ist und eher einer Kinetik 0. denn 1. Ordnung gehorcht. Somit sind platiniertere Katalysatoren besonders geeignet um Spurenkonzentrationen (von DCA) abzubauen. Diese Aussage wird dadurch gestützt, daß in zwei weiteren Experimenten mit höherer DCA-Konzentration ein geringerer Unterschied als bei 1mM DCA gefunden wurde. Mit 24mM DCA ist die Effizienz mit platinierterem UV100 je nach dem betrachteten Intervall nur um einen Faktor 1,3 bis 2,0 größer als mit gewöhnlichem UV100, lediglich zu Beginn ergibt sich eine noch etwas höhere Differenz. Für eine technische Anwendung ist neben einer Maximierung der Effizienz auch der hohe Platin-Preis zu berücksichtigen, so daß eine Pt-Konzentration etwas unterhalb des Optimums, möglicherweise von 0,1% Pt das ökonomische Optimum darstellt. Bei einer hinreichend langen Standzeit ist der Einsatz eines platinierteren Katalysators aber in jedem Fall preisgünstiger als zusätzliche Oxidationsmittel. Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, ob sich die Effizienz nicht durch Aufbringen weiterer Stoffe noch einmal erhöhen läßt. Kim et al. [Kim95] ermittelten im Gegensatz zu den Ergebnissen in Tab.4.3-2 bei etwa gleichen Bedingungen aber mit $I=0,1\text{mE}/\text{min}$ ein Optimum bei 2%Pt für den DCA-Abbau. Durch Abscheidung von WO_3 oder MoO_3 konnte die Effizienz des DCA-Abbau dagegen nicht erhöht werden. Auch bei einer Photoreduktion oder Tempern bei 300°C nahm die Katalysatoraktivität mit zunehmender MoO_3 - oder WO_3 -Konzentration ab. Bei platinierterem UV100

Pt-Gehalt [%]	$t_{1/4}$	$t_{1/2}$	$t_{3/4}$	t_E
0	2,9	10,1	24,7	80,0
0,1	2,1	6,4	11,4	30,8
0,2	2,1	5,9	11,8	26,0
0,5	1,9	5,1	10,0	22,5
1	2,2	6,0	13,5	25,5

bei 2%Pt für den DCA-Abbau. Durch Abscheidung von WO_3 oder MoO_3 konnte die Effizienz des DCA-Abbau dagegen nicht erhöht werden. Auch bei einer Photoreduktion oder Tempern bei 300°C nahm die Katalysatoraktivität mit zunehmender MoO_3 - oder WO_3 -Konzentration ab. Bei platinierterem UV100

Tab.4.3-2: Abbau von DCA mit photoplatinierterem Titandioxid, Einfluß des Platingehaltes:

Abbauzeiten ($1/4$, $1/2$ bzw. $3/4$ der DCA-Anfangskonzentration abgebaut; t_E : keine Protonenfreisetzung mehr meßbar, >99% Abbau [min] ($c(\text{DCA})^\circ=1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}3$, $I=0,36\text{mE}/\text{min}$, kontinuierlich O_2 , $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$)

konnte indes die Effizienz durch Abscheidung von 1 oder 2%WO₃ von 43% auf 55% bzw. 50% erhöht werden. Mit 1 oder 2% MoO₃ war die Aktivität dagegen etwas geringer als mit TiO₂/Pt. Diese Untersuchungen sind es sicherlich wert noch vertieft zu werden.

In anderen Arbeiten wurde insbesondere beim Abbau aliphatischer Substanzen ebenfalls häufig eine deutliche Beschleunigung des Abbaus durch eine Platinierung beobachtet. So fanden Kraeutler und Bard [Kra78b] beim Abbau von Acetat mit $c^{\circ}=5\text{M}$, 13,3g/l Anatas der Fa. Matheson, Coleman and Bell (BET=1-10m²/g) bzw. Rutil (Anatas bei 110°C getempert) mit und ohne O₂ einen Anstieg der CO₂-Bildungsrate in der Reihenfolge Anatas/Pt, Anatas, Rutil/Pt, Rutil. Durch Reduzierung des TiO₂ mit H₂ bei 650°C konnte eine zusätzliche Erhöhung der Katalysatoraktivität erreicht werden. Weitere Arbeiten von Bard et al. [Izu81, Yon83] wurden daher mit platinierter Anatas durchgeführt.

Hisanaga et al. [His90] untersuchten den Einfluß einer Platinierung auf den Abbau verschiedener chlorierter Alkane und Alkene. Wie Tab.4.3-3 zeigt, erhöhte sich bei neun der zwölf Substanzen die Effizienz des Abbaus. Die ebenfalls mögliche Beschleunigung durch Zugabe von H₂O₂ wird in Kapitel 4.3.5 diskutiert. Bei 1,2-DCE bewirkte die Platinierung die größte Erhöhung der Effizienz, lediglich bei PCE, 1,1,1-Trichlorethan (1-TCEa) und Tetrachlorkohlenstoff erfolgte keine Steigerung. Dies ist insofern bemerkenswert, als gerade 1-TCEa und insbesondere CCl₄ besonders langsam abgebaut werden (z.B. Faktor 2 bzw. 7,6 langsamer als TCE), bestätigt aber andererseits die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit: Eine Platinierung des Katalysators führt nur im Falle der rasch abgebauten DCA zu einer Erhöhung der Photoneneffizienz, während bei 4-CP mit seiner ohnehin geringen Abbaurate keine Änderung eintritt. Hilgendorff et al. [Hil96b] erzielten beim Abbau von CCl₄ mit $c^{\circ}=0,3$ bis 1mM, 0,5g/l P25, $I \approx 0,36\text{mE}/\text{min}$, pH11 und luftgesättigter Lösung ebenfalls keine Erhöhung der Effizienz durch eine Platinierung.

	TiO ₂	TiO ₂ / Pt	TiO ₂ + H ₂ O ₂
Dichlormethan	80	47 (1,7)	40 (2,0)
Chloroform	65	54 (1,2)	61 (1,0)
Tetrachlorkohlenstoff	480	480	480
1,1-Dichlorethan	97	47 (2,1)	31 (3,1)
1,2-Dichlorethan	53	31 (1,7)	20 (2,7)
1,1,1-Trichlorethan	125	150 (0,8)	140 (0,9)
1,1,2-Trichlorethan	68	53 (1,3)	37 (1,8)
1,1,1,2-Tetrachlorethan	69	60 (1,2)	45 (1,5)
1,1,2,2-Tetrachlorethan	55	46 (1,2)	44 (1,3)
1,2-DCE	51	17 (3,0)	2 (25,5)
TCE	63	38 (1,7)	7 (9,0)
PCE	48	56 (0,9)	16 (3,0)

Auch die Abbaurate polychlorierter Biphenyle ließ sich so nicht erhöhen [Pel88]; beim Abbau von 4-CP mit $c^{\circ}=0,62\text{mM}$, 2g/l P25, natürlichem pH-Wert und 0,5% Pt sowie bei der Oxidation von Cyclohexan bewirkte die Platinierung sogar eine Inhibierung [Als91, Mu89]. Die Platinierung erfolgte bei den beiden letztgenannten Arbeiten durch eine Imprägnierung mit H₂PtCl₆ und Reduktion mit H₂, was nach

Tab.4.3-3: Abbau verschiedener CKW mit gewöhnlichem und platinierter TiO₂ sowie bei Zugabe von H₂O₂: Halbwertszeiten [min] (Faktor der Effizienzerhöhung) (Katayama Chemical LTD TiO₂ (Rutil, BET=2,7m²/g, $d_A=1,3\mu\text{m}$), $c(\text{TiO}_2)=2,8\text{g}/\text{l}$, 1,75 Gew.-% Pt, $c(\text{CKW})^{\circ}=0,5\text{mM}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2)=1\text{mM}$) [His90]

den Ergebnissen von Kim et al. [Kim95] vermutlich der Grund für die geringe Aktivität der platinieren Katalysatoren ist. Indes führen Al-Sayyed et al. die Inhibierung auf die beobachtete Bildung größerer Agglomerate und eine evtl. Verringerung der Adsorption von O_2 zurück. Bei der Umsetzung von Cyclohexan wurde neben der Abnahme der Abbaurate von 0 bis 10% Pt auch ein Anstieg des Anteils von Cyclohexanol gegenüber Cyclohexanon beobachtet, d.h. anders als beim 4-CP-Abbau begünstigt die Platinierung hier die Bildung des weniger stark oxidierten Intermediats (vgl. Tab.3.3-10).

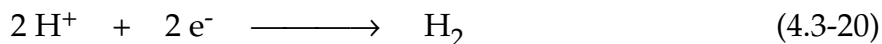
Suri et al. [Sur93] erzielten beim Abbau von TCE, Methylethylketon, Toluol ($pH^{\circ} \approx 7$) und Salicylsäure ($pH^{\circ} \approx 4$) mit $c^{\circ} = 10$ bis $18,5 \text{ mg/l}$ und $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g/l}$ eine Erhöhung der Rate durch eine Platinierung von Aldrich TiO_2 ($\text{BET} = 9,6 \text{ m}^2/\text{g}$). Mit 0 bis 10%Pt wurde jeweils ein Optimum bei 1%Pt ermittelt. Bei TCE und Toluol verringerte sich die für einen Umsatz von 90% benötigte Zeit durch die Platinierung um einen Faktor 4,8 bzw. 2,5. Mit Aldrich TiO_2/Pt war die Effizienz jeweils höher als mit P25 und einem sol-gel TiO_2 , mit und ohne Pt. Bei 2,4-DCP wurde dagegen mit 1%Pt sol-gel TiO_2 die höchste Rate erzielt. Andere Arbeiten [Ken93, Pra93] bestätigen die starke Erhöhung der Rate beim Abbau von TCE und Salicylsäure mit platinierem Aldrich Anatas, $c^{\circ} = 0,9 \text{ mM}$, 1 g/l TiO_2 und $pH 7$ in luftgesättigter Lösung bzw. einer in-situ Platinierung mit $1 \text{ g/l Anatas Tioxide Tilcom HACS}$, $c^{\circ} = 30 \text{ mg/l}$, $pH 6$ und N_2 -Begasung. Mit unbehandeltem P25 wurde aber ein noch schnellerer TCE-Abbau beobachtet. Die beim Abbau gebildeten Mengen von DCA und DCAD pro umgesetzter TCE-Konzentration waren dagegen mit allen drei Katalysatoren und auch mit ZnO gleich. Auch beim Abbau von 30 mmol Acetat , Acetamid, Acetonitril, Benzoesäure oder Benzotrinitril mit $0,3 \text{ g Anatas}$, $pH 1$, einer 450 W Hg-Lampe und N_2 -Begasung wurde durch eine Platinierung eine deutliche Erhöhung der CO_2 -Freisetzungsrates (Faktor 3,2 bis 6) erzielt [Par91]. 1 mg/l DDT wurde mit 2 g/l P25/5\%Pt bei $pH 3$ und $I = 30 \text{ mEinstein/min}$ schneller abgebaut als mit gewöhnlichem P25 [Bor89].

Es läßt sich feststellen, daß bei einer Vielzahl chlorierter Alkane, Alkene und Carbonsäuren und auch Toluol, 2,4-DCP und Methylethylketon eine signifikante Erhöhung der Effizienz des Abbaus durch eine Platinierung gelingt. Entsprechend den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zum Abbau von DCA mit UV100 und P25, erfolgt auch bei TCE, Salicylsäure und Acetat trotz verschiedener Katalysatoren und weiterer z.T. großer Unterschiede bezüglich der Versuchsbedingungen, stets eine Erhöhung der Effizienz, bei 4-CP und CCl_4 dagegen jeweils nicht. Demnach wird der Einfluß der Platinierung nahezu allein durch die Art des Substrats bestimmt.

Eine wesentliche Wirkung der Platinierung besteht darin, daß dieses in effektiver Weise die Elektronen speichert, wodurch sich die Lebensdauer der Löcher erhöht [Bah84, Hil96a]. Damit kann die Ausbeute des oxidativen Prozesses erhöht werden. Tafalla und Salvador [Taf87] fanden bei der Messung der Sauerstoffreduktion an nackten und platinieren $n\text{-TiO}_2$ Elektroden, daß der Haupteffekt von Platin die Verringerung der Überspannung der Sauerstoffreduktion ist. Nach Aussage von Mu et al. [Mu89] bewirkt die Platinierung sogar in hohem Maße die Dissoziation von O_2 zu O-Atomen, welche eine höhere Elektronenaffinität als O_2 besitzen und somit leicht zu O^- reduziert werden. Demnach ist die katalytische Wirkung des Platins offenbar auf eine Beschleunigung der Sauerstoffreduktion zurückzuführen, welche für Substanzen, bei denen dies geschwindigkeitsbestimmend ist, d.h. besonders schnell abgebaute Substanzen wie DCA, eine

makroskopische Erhöhung der Abbaurate bewirkt. Dieses wird dadurch bestätigt, daß die Platinierung gerade bei den besonders langsam abgebauten Substanzen 4-CP, CCl_4 und 1,1,1-Trichlorethan keinen Einfluß hat.

Platin ist auch ein exzellenter Katalysator für die Reduktion von H^+ zu H_2 , was u.a. ebenfalls auf die geringe Überspannung (hier von H_2 an Pt) zurückgeführt wird. Platiniertes TiO_2 ist sogar ein besonders geeigneter Photokatalysator für den reduktiven Prozess der Wasserspaltung [Bah84, Anp91, Par91, Tab95]. Daher ist zu vermuten, daß auch beim Abbau organischer Schadstoffe mit platinierterem TiO_2 eine Reduktion von Wasser zu Wasserstoff stattfindet:



Ob diese Reaktion tatsächlich abläuft, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht überprüft werden. Indes zeigt die Tatsache, daß der DCA-Abbau in anfänglich luftgesättigter Lösung auch mit einem platinierterem Katalysator nur zu Beginn der Reaktion mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt wie mit reinem Sauerstoff (s. Abb.3.4-23), daß die Hauptreaktion die Sauerstoffreduktion ist. Ein Abknicken der Kurve aufgrund einer starken Verarmung der Lösung an O_2 erfolgt in luftgesättigter Lösung ($c(\text{O}_2)=0,3\text{mM}$) mit UV100/Pt aber erst nach einem Abbau von etwa $0,42\text{mM}$ DCA, mit UV100 dagegen bereits bei $\approx 0,3\text{mM}$. Dies könnte durch die Entwicklung von H_2 neben O_2 mit dem platinierterem Katalysator bedingt sein, möglich ist aber auch, daß Platin eine Art Sauerstoffspeicher darstellt, indem es dessen Adsorption verbessert.

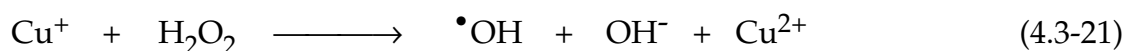
Die verbesserte Abführung der Elektronen durch die O_2 - oder H^+ -Reduktion führt auch zu einer Verringerung der Rekombination und dadurch zu einer erhöhten Konzentration von Löchern. Daher könnte der entscheidende Effekt einer Platinierung auch, wie von Hisanaga et al. [His90] postuliert, eine Erhöhung der Anzahl der OH^\bullet -Radikale, entsprechend der Zugabe starker Oxidationsmittel, sein. Dieses Modell wird dadurch gestützt, daß in jener Arbeit mit dem platinierterem Katalysator die Bildung von Chlorat (ClO_3^-) beobachtet wurde. Zudem wurde auch durch H_2O_2 eine Beschleunigung des Abbaus erzielt (s. Tab.4.3-3). Bei diesem ist aber ebenfalls nicht klar, ob die Erhöhung der Abbaurate durch eine schnellere Abführung der Elektronen oder durch die damit verbundene Verringerung der Rekombination und damit erhöhte Löcher-Konzentration bedingt ist.

Ein Hinweis auf die Wirkungsweise der Platinierung läßt sich auch aus der Zwischenproduktanalytik des 4-CP-Abbaus gewinnen. Während eine Platinierung zwar keinen Einfluß auf die Effizienz des 4-CP- oder TOC-Abbaus hat, wird das beim Abbau gebildete HQ offenbar quantitativ zu BQ oxidiert (s. Tab.3.3-10). Obwohl es auch denkbar erscheint, daß das Platin direkt die Oxidation von HQ zu BQ katalysiert, ist dies ein weiterer Hinweis darauf, daß durch die Platinierung eine besonders rasche Abführung der Leitungsbandelektronen durch Reaktion mit O_2 oder H^+ erfolgt, welche offenbar deutlich schneller ist als die Reaktion von BQ mit e_{cb}^- zu HQ. Da beim 4-CP-Abbau der reduktive Prozess aber nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, ändert sich die Abbaurate nicht. Für Cu sollte entsprechendes gelten, indes wurde zwar mit 1mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ nur BQ gefunden, mit 10mM wurde dagegen ausschließlich eine geringe Menge HQ und mit 66mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ keines der beiden Intermediate detektiert. Anders als die Platinierung beschleunigt die Zugabe von Cu^{2+} -Ionen offenbar die Weiteroxidation von HQ und BQ,

zu Kohlendioxid als stabilem Endprodukt, vermutlich über nichtcyclische Intermediate; die 4-CP- und TOC-Abbauraten ändern sich aber ebenfalls nicht.

Nach den Überlegungen von Gerischer und Heller [Ger91] ist eine hinreichend hohe Rate der O₂-Reduktion wesentlich für eine hohe Photoneneffizienz beim Abbau organischer Substanzen und kann nur erreicht werden, wenn katalytische Zentren auf der TiO₂-Oberfläche beteiligt sind. Somit erscheint die Beschleunigung des kathodischen Prozesses als limitierender Schritt als schlüssigere Erklärung für die Wirkung einer Platinierung. Dies gilt insbesondere für den Abbau von DCA, wie die hohe Effizienz und die inhibierende Wirkung von H₂O₂ nahelegen. Da sich die Abbaumechanismen von chlorierten Alkanen, Alkenen und Carbonsäuren deutlich unterscheiden (vgl. Abb.4.1-6, -8 und -9) kann der limitierende Schritt durchaus unterschiedlich sein. Bei 4-CP scheint dagegen weder die Reduktion durch die Elektronen noch die Oxidation durch die Löcher, sondern vielmehr ein Folgeschritt der 4-CP-Abbaureaktion (vgl. Abb.4.1-10) limitierend zu sein. Dies wird aber in Kapitel 4.3.6 diskutiert.

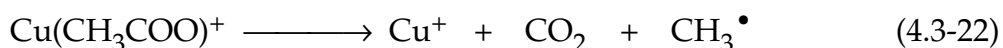
Die katalytische Wirkung von auf der TiO₂-Oberfläche abgeschiedenem Cu besteht vermutlich wie bei Pt in einer verbesserten Abführung der Leitungsbandelektronen durch O₂, was wiederum beim DCA-Abbau zu einer Erhöhung der Effizienz führt, bei 4-CP dagegen nicht (s. Tab.3.3-9 und 3.3-10). Das Stattfinden einer Abscheidung von Cu⁰ mit einer damit verbundenen Erhöhung der Katalysatoraktivität wird durch die im Vergleich zu gewöhnlichem UV100 erhöhte Photoneneffizienz bei einer Wiederverwendung des Katalysators in frischer DCA-Lösung ohne Cu²⁺-Zusatz, sowie bei einer Behandlung des Katalysators mit Cu(NO₃)₂ entsprechend einer Photoplatinierung belegt. Indes wurde die Photoneneffizienz der Experimente mit Zugabe von 1 oder 10mM Cu(NO₃)₂ nicht ganz erreicht. Demnach ist die Kupferabscheidung offenbar in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeit von Foster et al. [Fos93] im Gegensatz zur Platinierung reversibel (vgl. Abb.3.4-35) oder Kupferionen sind ebenfalls an der Erhöhung der Effizienz beteiligt. Die von Foster et al. beschriebenen violetten Cu(I)-TiO₂-Komplexe (mit N₂) wurden aber nicht beobachtet. Da der Abbau von z.B. Phenol oder Salicylsäure mit Cu²⁺/N₂ deutlich langsamer ist als mit O₂ [Oka85, Pra93], ist Cu²⁺ offensichtlich ein schlechterer Elektronenakzeptor als O₂. In Anwesenheit beider Spezies könnte aber durch das beschriebene Cu²⁺/Cu⁺/O₂-Redoxsystem (Gl.4.3-14a+c) eine bessere Abführung der Elektronen gelingen. Die Fähigkeit von Cu²⁺ als Elektronenakzeptor zu fungieren zeigt sich darin, daß dieses bei der Methanoxidation zu einem Verschwinden des current doubling führt [Mem94]. Möglich erscheint auch die Bildung zusätzlicher •OH-Radikale entsprechend der Fenton Reaktion (vgl. Kapitel 1.4) [Oka85]:



Die Abnahme der Effizienz des DCA- und 4-CP-Abbaus bei c(Cu(NO₃)₂) ≥ 66mM läßt sich mit der Inhibierung durch Nitrat erklären (vgl. Abb.3.4-31). Andererseits ist bei hoher Cu²⁺-Konzentration eine Kurzschlußreaktion zu erwarten, bei der Cu²⁺ durch die Elektronen zu Cu⁺ oder Cu⁰ reduziert und dieses durch die Löcher wieder oxidiert wird. So können die Ladungsträger in Konkurrenz zu der Abbaureaktion allein durch das reversible Cu-Redoxsystem verbraucht werden, wie es auch für das Redoxpaar HQ/BQ und HHQ/HBQ als ein möglicher Grund für die geringe Rate des 4-CP-Abbaus erfolgen

kann. Die bei pH11 gefundene Inhibierung bei Zugabe von 10mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (s. Abb.3.4-32, Insert) ist dagegen vermutlich im wesentlichen dadurch bedingt, daß Cu^{2+} -Ionen im alkalischen recht stark adsorbiert werden und dadurch den DCA-Abbau behindern.

Okamoto et al. [Oka85] beobachteten beim Phenol-Abbau mit $c^\circ=1\text{mM}$, 6,25g/l Anatas der Fa. Wako Pure Chemical Co., pH3,5 und O_2 ebenfalls eine Erhöhung der Abbaurate durch die Zugabe von Cu^{2+} . Mit $c=0,1\text{mM}$ gelang eine Beschleunigung um einen Faktor 2, bei höherer Konzentration ergab sich auch hier eine Inhibierung. Wei et al. [Wei90] fanden für den Abbau von Phenol mit $c^\circ=1\text{g/l}$, 2,5g/l Anatas der Fa. Merck und $\text{pH}^\circ=4$ ebenfalls eine Inhibierung durch Cu^{2+} für $c(\text{Cu}^{2+})>5\text{mM}$. Indes konnte durch gleichzeitige Zugabe von 0,3g/l H_2O_2 die Rate stark erhöht werden. Auch beim Abbau von Toluol und Chlorbenzol ($c^\circ\leq 2$ bzw. 0,4mM) ergab sich eine Erhöhung der Effizienz durch Zugabe von Cu^{2+} [But93]. Für Toluol mit 2g/l Aldrich TiO_2 , $c(\text{Cu}^{2+})>0,01\text{mM}$ und pH3 wurde eine Steigerung um einen Faktor 1,9 ermittelt. Bei höherer Cu^{2+} -Konzentration oder größerem pH-Wert nahm die Rate wieder ab. Beim Abbau von Ameisen-, Essig- und Propionsäure ergab sich mit Cu^{2+} ebenfalls eine deutliche höhere Effizienz [Bid91+92], z.B. mit $c(\text{Acetat}^\circ)=0,1\text{M}$ und 0,1g/l P25 um einen Faktor 3. Dabei wurde bei Zugabe von $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ein Optimum bei $c(\text{Cu}^{2+})=2\text{mM}$, mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dagegen ein Plateau für $c(\text{Cu}^{2+})\geq 3\text{mM}$ gefunden. Als optimaler pH-Wert wurde pH3,2, ohne Cu^{2+} hingegen ein Anstieg der Rate von pH1 bis 5 ermittelt. Bei Propionsäure ergab sich entsprechend mit 2,5mM Cu^{2+} ein Maximum bei pH3. Diese Abhängigkeiten konnten durch eine Modellrechnung ausgehend von der Langmuir-Isotherme und dem Komplexeleichgewicht von Kupferacetat beschrieben werden. Offenbar erfolgt eine Inhibierung durch den ungeladenen Diacetato-Komplex $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, während der Monoacetato-Komplex $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ auf der Katalysatoroberfläche entsprechend der homogenen Umsetzung von Ferricarboxylatkomplexen (vgl. Kapitel 1.4, Fenton Reagens) abgebaut werden kann:

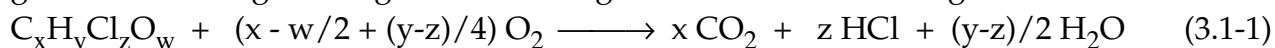


Entsprechend erscheint auch bei DCA die Bildung und der Abbau eines solchen Komplexes als weiterer Abbaumechanismus möglich. Das dabei gebildete Cu^+ kann durch O_2 oder h^+ wieder zu Cu^{2+} oxidiert werden.

Es läßt sich somit feststellen, daß sich Edelmetalle und Halbedelmetalle photoreduktiv auf der TiO_2 -Oberfläche abscheiden lassen. Während Cu- und Pt-Cluster die Sauerstoffreduktion und damit auch den DCA-Abbau beschleunigen, katalysiert Ag offenbar die Oxidation von Wasser zu H_2O_2 , was den DCA-Abbau inhibiert. Bei der in situ Zugabe kann Ag^+ aber auch den Abbau von Schadstoffen durch einen verbesserten Elektronentransfer beschleunigen. Cu^{2+} -Ionen können die Abbaurate zusätzlich erhöhen, indem sie entsprechend der Wacker-Reaktion, dem Fenton-Prozess oder als Kupfer-Carboxylatkomplexe in den Abbau eingreifen.

4.3.5 Einfluß von Sauerstoff und Reduktionsmitteln

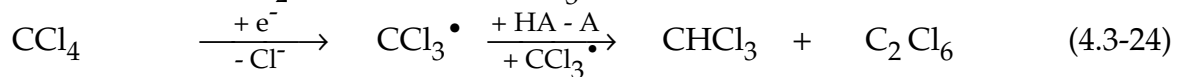
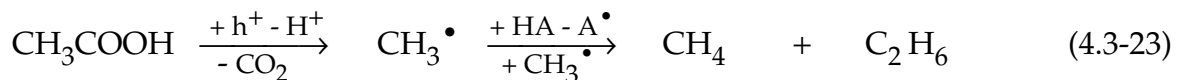
Wie die allgemeine Reaktionsgleichung für den Abbau von CKW belegt, ist die Anwesenheit von Sauerstoff oder eines anderen Oxidationsmittels gewöhnlich bereits aufgrund der Bruttogleichung Voraussetzung für eine Mineralisierung:



Zudem besitzt Sauerstoff eine entscheidende Bedeutung als Elektronenakzeptor und Reaktionspartner für den Abbau. Beide Reaktionen sind in homogener Phase sehr schnell: $k(e^-) = 1,9 \cdot 10^{10} / (M \cdot s)$; $k(R^\bullet) \approx 2 \cdot 10^9 / (M \cdot s)$ [Son91+96a]. Die Reduktion von O_2 durch auf der TiO_2 -Oberfläche getrappte Elektronen ist mit $k = 7,6 \cdot 10^7 / (M \cdot s)$ deutlich langsamer [Bah97], aber gewöhnlich immer noch signifikant schneller als die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit photokatalytischer Reaktionen. So beträgt selbst die Rate des schnellen DCA-Abbaus mit $c^\circ = 1 \text{ mM}$, 5g/l UV100, pH3, O_2 und $I \approx 0,7 \text{ mE/min}$ lediglich $1,75 \mu\text{M/s}$.



Bei weitestgehendem Ausschluß von O_2 erfolgt zumeist nur ein sehr langsamer Abbau, wie in zahlreichen Arbeiten, z.B. für den Abbau von Acetat, DCA, MCA, Chloroform, 1-TCEa, TCE, PCE, Phenol und 4-CP [Kra78b, Bid91, Che90, Wel96, Kor91, Bah91b, Mao91, Gla93, Ken93, Aug88b, Sci90, Mat92b, Cun94b] gezeigt werden konnte. Nur bei wenigen Substanzen wie TCA und CCl_4 wirkt sich auch die Abwesenheit von Sauerstoff nicht negativ auf die Abbaurate aus [Che90, Cho95, Hil96b]. Bei einer sehr geringen O_2 -Konzentration bilden sich anstelle von CO_2 im wesentlichen Dimere und andere organische Produkte durch Kombination oder H-Abstraktion der Radikale. So wurde z.B. beim Abbau von Acetat und CCl_4 die Bildung von Methan und Ethan sowie H_2 bzw. Chloroform, Hexachlorethan und PCE beobachtet [Kra78b, Yon82, Bid91, Cho95, Hil96b]:



Beim Abbau von Aromaten können entsprechend Phenyl- oder Biphenyl-derivate entstehen. So bilden sich beim Abbau von 4-CP in homogener Reaktion neben verschiedenen monocyclischen Intermediaten Phenol sowie die Biphenyle THB, HPBQ und DHB über das Hydroxyphenyl-Radikal ([Oud92], s. Abb.4.1-11).

Durch Photolumineszenz-Messungen konnte gezeigt werden, daß die Zugabe von O_2 zu einer positiven Bandverbiegung des Halbleiters führt und daher der durch H_2O verursachten negativen Bandverbiegung und damit der Erhöhung des Anteils der Rekombination entgegen wirkt. Photoleitfähigkeits- und ESR-Messungen belegen, daß sich bei der Reduktion von O_2 neben $O_2^{\bullet -}$ auch $O^{\bullet -}$ und $O_3^{\bullet -}$ -Radikalanionen bilden. H_2O_2 sowie H^\bullet - und $^\bullet OH$ -Radikale wurden ebenfalls nachgewiesen [Mu89, Kor89, Anp91, Cai92].

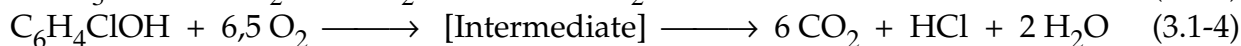
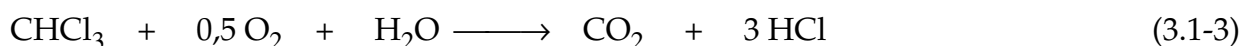
Wie Abb.3.4-23 zeigt, besteht beim Abbau von DCA aber über einen weiten Bereich kein Einfluß der O_2 -Konzentration auf die Abbaurate. Wie sich der Bruttoreaktionsgleichung



entnehmen läßt, benötigt man für die Mineralisierung von 1mM DCA 1mM O_2 . Die Sauerstoffkonzentration einer O_2 - oder Luft-gesättigten Lösung beträgt 1,2 bzw. 0,3mM [Lan82], d.h. für die Mineralisierung von 1mM DCA ist eine anfängliche O_2 -Sättigung der Lösung ausreichend. Der Abbau von 1mM DCA mit einer anfänglich O_2 -gesättigten Lösung erfolgt genau so schnell wie im kontinuierlichen O_2 -Strom und sogar mit einer

anfänglich Luft- oder N₂-gesättigten Lösung ist die Anfangsabbaurate bis zu einem DCA-Abbau von 0,3 bzw. 0,14mM ebenso hoch (s. Abb.3.4-23). Somit hat die Sauerstoffkonzentration für c(O₂)>0,1mM keinen Einfluß auf die Effizienz des DCA-Abbaus. Zudem zeigt dies, daß es nicht gelingt O₂ quantitativ mit N₂ auszutreiben, vermutlich ist dafür die O₂-Adsorption auf der TiO₂-Oberfläche zu stark. Die deutlich geringere Abbaurate mit anfänglich luftgesättigter Lösung bzw. N₂-Begasung nach dem Abbau von 0,3 bzw. 0,14mM DCA zeigt, daß bei einer starken Verarmung der Lösung an O₂ dessen Konzentration limitierend wird. Auch beim Abbau von Chloroform und Essigsäure wurde ein Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Abbaurate erst bei sehr kleiner O₂-Konzentration gefunden. Mit 62mM CHCl₃ und 0,5g/l P25 bzw. 0,1M Acetat und 0,1g/l P25 ergab sich für c(O₂)>0,02 bzw. 0,1mM, mit Essigsäure auch in Gegenwart von 1,2mM Cu²⁺, keine Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration [Kor91, Bah91a, Bid91].

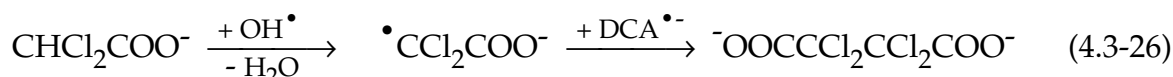
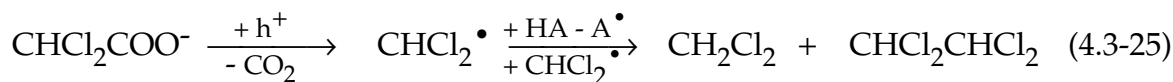
Bei 4-CP hat dagegen die Sauerstoffkonzentration auch für c(O₂)>0,1mM einen starken Einfluß auf die Effizienz, wie die deutliche Abnahme bereits der Anfangsabbaurate in der Reihenfolge O₂, Luft, N₂ belegt (s. Abb.3.4-24). Wie auch von Cunningham et al. [Cun94b] mit c°=38-400mg/l, 2g/l P25 und natürlichem pH-Wert ermittelt, ist der 4-CP-Abbau bei kontinuierlicher O₂-Zufuhr um etwa einen Faktor 2 schneller als mit anfänglich luftgesättigter Lösung. Beim Phenol-Abbau wurde ebenfalls ein Anstieg der Rate mit O₂ gegenüber Luft gefunden; mit c°=0,05 oder 0,1mM, 1g/l P25 und natürlichem pH-Wert ergab sich eine Zunahme um 6 bzw. 17% [Mat92b]. Augugliaro et al. [Aug88b] konnten mit c°=80mg/l, 1g/l Anatas der Fa. BDH und pH3 im Detail zeigen, daß die Abbaurate von Phenol bis zu einem Partialdruck p(O₂)≈0,6atm stark ansteigt, dann aber unabhängig von diesem wird. Ein Grund dafür, daß bei den beiden Aromaten im Gegensatz zu den drei aliphatischen Substanzen auch bei hoher O₂-Konzentration ein Einfluß von dieser auf die Abbaurate vorliegt, ist vermutlich, daß für die Umsetzung eines 4-CP- oder Phenol-Moleküls 6,5 bzw. 7 O₂-Moleküle, bei Chloroform, DCA oder Acetat dagegen nur 0,5, 1 bzw. 2 Äquivalente notwendig sind.



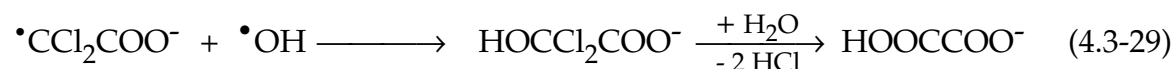
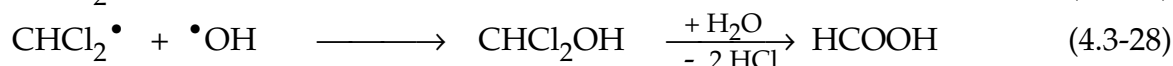
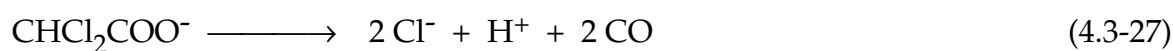
Andererseits hat die Diskussion im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, daß bei 4-CP ein anderer Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist als bei DCA und Chloroform. Dieser könnte im Gegensatz zu den bei DCA und CHCl₃ limitierenden Reaktionen von der O₂-Konzentration abhängig sein. Obwohl bei geringer O₂-Konzentration auch beim 4-CP-Abbau eine erhöhte Intermediat-Bildung erfolgen sollte, wurde beim photokatalytischen 4-CP-Abbau selbst bei N₂-Begasung neben HQ und BQ lediglich Phenol detektiert (s. Tab.3.4-2). Während sich die steigende Konzentration von HQ und Phenol bei gleichzeitiger Abnahme von c(BQ) mit sinkender O₂-Konzentration durch die stärker reduktiven Bedingungen erklärt, ist das fehlende Auftreten weiterer Intermediate überraschend. Die Tatsache, daß mit N₂-Begasung die höchste BQ-Konzentration bei dem ersten Meßpunkt gefunden wurde, belegt zudem das Verbleiben von Sauerstoff in der Suspension trotz des kontinuierlichen N₂-Stromes. Im Gegensatz zur Photokatalyse wurde bei der 4-CP-Photolyse in Übereinstimmung mit Oudjehani et al. [Oud92] sogar im O₂-Strom eine Vielzahl von Intermediaten, auch Biphenyle, gefunden (s. Tab.3.1-6). Dies weist darauf

hin, daß mit der heterogenen Photokatalyse die Bildung toxischer Intermediate offenbar besser minimiert und kontrolliert werden kann als bei einer homogenen Naßoxidation.

DCA besitzt als Modellsubstanz gerade den Vorteil, daß sich keine langlebigen Intermediate bilden. Dennoch ist bei Ausschluß von O₂ auch bei DCA die Bildung organischer Produkte entsprechend Gl.4.3-23 zu erwarten. Dabei sollte sich je nachdem, ob die Photo-Kolbe-Reaktion oder die H-Abstraktion als Primärreaktion stattfindet (vgl. Abb.4.1-8), Dichlormethan und 1,1,2,2-Tetrachlorethan bzw. 2,2,3,3-Tetrachlorbutandisäure bilden:

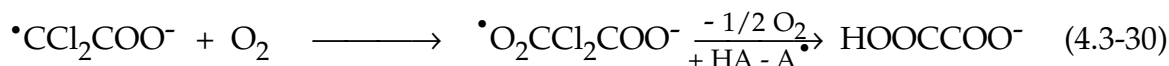


Bei beiden Reaktionen findet aber keine Chloridfreisetzung statt, indes wurde sogar bei N₂-Begasung eine quantitative Protonenfreisetzung von 1mM, d.h. eine vollständige Dechlorierung beobachtet (s. Abb.3.4-23). Bei der anfänglich luftgesättigten Lösung läßt sich der langsamere nahezu linear verlaufende Abbau von 0,3 bis 0,9mM, als eine Limitierung durch den Lösungsvorgang von O₂ aus der Gasphase in die Suspension verstehen. Für diese Erklärung sprechen die Sauerstoffmessungen beim DCA-Abbau (s. Abb.3.1.4) und die Tatsache, daß beim Abbau von Chloroform mit c°=62mM, 0,5g/l P25, pH7, 1mM PO₄³⁻ und anfänglich luftgesättigter Lösung ein entsprechender Kurvenverlauf gefunden wurde [Bah91a]: Bis zum Abbau von 0,5mM CHCl₃ erfolgte eine ebenso rasche Mineralisierung wie mit O₂; dann nahm die Abbaurate stark ab und es folgte ein nahezu linearer Verlauf der Freisetzung von Carbonat und H⁺. Ein Widerspruch zu einer Limitierung durch die Lösung von O₂ ist indes, daß bei kontinuierlicher N₂-Begasung nach dem raschen anfänglichen DCA-Abbau ebenfalls eine weitere Umsetzung, mit gleicher Rate wie mit Luft, gefunden wurde (s. Abb.3.4-23). Demnach wird der Sauerstoff hier in anderer Weise, etwa durch die Oxidation von Wasser zu O₂ oder H₂O₂ (Gl.4.3-17 und -18), zur Verfügung gestellt oder es erfolgt ein Abbau ohne Beteiligung von O₂. Denkbar erscheint eine Umsetzung von DCA zu CO oder eine Kombination des beim DCA-Abbau gebildeten Radikals mit einem •OH-Radikal zu Ameisen- bzw. Oxalsäure:



Für Chloroform läßt sich entsprechend Gl.4.3-27 die Bildung von CO formulieren, die Kombination von •CCl₃ mit •OH führt dagegen zu CO₂. Die Freisetzung von CO neben oder anstelle von CO₂ ist z.B. für die Naßoxidation chlorierter Ethene mit Ozon oder •OH-Radikalen bekannt [Son95]. Auch das Stattfinden von Reaktion 4.3-28 oder -29 erscheint aber möglich, wobei die Abwesenheit von O₂ die irreversible Photo-Kolbe-Reaktion begünstigen sollte, da das DCA^{•-}-Radikal seinerseits wieder durch Abstraktion eines H-Atoms zu DCA zurückreagieren kann. Dennoch wurde beim Abbau von DCA und TCA als einziges Intermediat Oxalat in Spuren detektiert, bei MCA konnte dagegen außerdem Formaldehyd und Glyoxylat nachgewiesen werden [Mao91, Che90]. Oxalat

kann anstelle von Gl.4.3-29 auch nach der Addition von O₂ an das Radikal entstehen:



In jedem Fall bildet sich Oxalat in einer Nebenreaktion des DCA-Abbaus nach der primären H-Abstraktion oder einem reduktiven Primärangriff. Dies weist wie die Ergebnisse zur Lichtintensitätsabhängigkeit des DCA-Abbaus mit platinierterm UV100 darauf hin, daß die H-Abstraktion die Hauptprimärreaktion des DCA-Abbaus und somit Weg α in Abb.4.1-8 der Hauptabbauweg ist. Eine weitergehende Untersuchung des DCA-Abbaus unter Sauerstoffausschluß mit einer detaillierten Zwischenproduktanalytik erscheint als interessante Aufgabenstellung zur Klärung des DCA-Abbaumechanismus, konnte aber im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr untersucht werden.

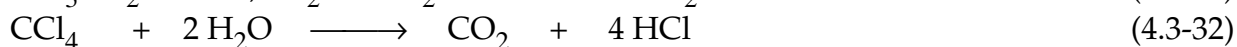
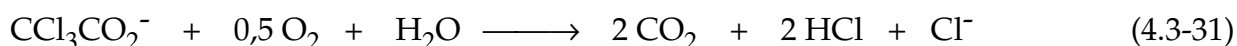
Chemseddine und Boehm [Che90] ermittelten für den Abbau von DCA sowie MCA und Acetat mit $c^\circ=1\text{mM}$, 1g/l P25 und nichteingestelltem pH-Wert eine Abnahme der CO₂- und Chlorid-Freisetzungsrates um mehr als eine Zehnerpotenz, wenn anstelle von O₂ mit N₂ oder N₂O begast wurde (s. Tab.4.3-4). N₂O ist somit als Oxidationsmittel zumindest für den photokatalytischen DCA-Abbau nicht geeignet. Entsprechend der vorliegenden Arbeit wurde mit N₂ und auch N₂O ein nahezu linearer Verlauf des Abbaus mit einer erhöhten Anfangsabbaurate gefunden. Letzteres ist aber deutlich weniger ausgeprägt als bei den Ergebnissen dieser Arbeit. Offenbar verbleibt mit N₂-Begasung bei UV100 durch dessen sechsmal größere Oberfläche eine deutlich größere Menge O₂ auf der Oberfläche

	r mit O ₂ [$\mu\text{mol/h}$]	r, N ₂ O [$\mu\text{mol/h}$]	r mit N ₂ [$\mu\text{mol/h}$]
Acetat	177	-	2,6
MCA	259	6,3	3,8
DCA	259	14,8	8,1
TCA	11,0	8,0	12,4

Tab.4.3-4: Abbau von Essig- und Chloressigsäuren: CO₂-Freisetzungsrates bei O₂-, N₂O- und N₂-Atmosphäre ($c^\circ=1\text{mM}$, 1g/l P25) [Che90]

als bei P25. Auch nach 24h Bestrahlung war noch kein Stagnieren des Abbaus erkennbar, was ebenfalls darauf hinweist, daß ein Abbau auch ohne O₂, z.B. mit Gl.4.3-25, -26, oder -27 oder mit auf der TiO₂-Oberfläche gebildetem O₂ oder H₂O₂ (Gl.4.3-17 und -18) erfolgt. Bei TCA hat die O₂-Konzentration dagegen keinen Einfluß; dieses wird unter N₂ sogar am schnellsten abgebaut, während die Abbaurate mit O₂ um mehr als eine Größenordnung geringer ist als die von DCA, MCA und Acetat. Das völlige Fehlen einer

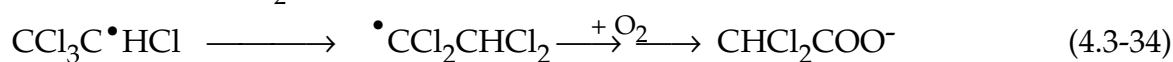
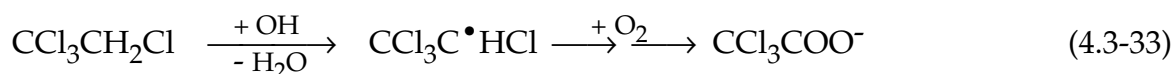
Abhängigkeit der TCA-Abbaurate von der O₂-Konzentration ist nach der Bruttoreaktionsgleichung (Gl.4.3-31) nicht zu erwarten. Möglicherweise findet entsprechend Gl.4.3-27 eine Mineralisierung zu CO und CO₂ statt, vermutlich durch einen Photo-Kolbe-Mechanismus (vgl. Abb.4.1-8 und Gl.4.3-25). CCl₄ ist dagegen eine der wenigen Substanzen, bei denen auch formal kein Einfluß von O₂ auf den Abbau besteht.



Bei CCl₄ hat O₂ sogar einen inhibierenden Effekt, da dieser in Konkurrenz zu CCl₄ mit den Elektronen reagiert (Gl.4.1-4). So wurde mit $c^\circ=1\text{mM}$, 0,5g/l P25, pH11 und $I \approx 0,3\text{mE}/\text{min}$ unter Argon-Atmosphäre ein um einen Faktor 6 schnellerer Abbau erzielt als in

einer anfänglich luftgesättigten Lösung [Hil96b]. Bei Zugabe von 0,1M 2-Propanol oder 2-Methyl-2-propanol als Reduktionsmittel und pH2,7 oder pH12,4 war der Abbau mit N₂ zumeist etwas schneller als mit O₂ [Cho95]. Andererseits erfolgt die Mineralisierung von CCl₄ entsprechend anderen Substraten durch Addition von O₂ an das Trichlormethylradikal. Bei Ausschluß von Sauerstoff bilden sich dagegen mit Gl.4.3-24 CHCl₃ und C₂Cl₆. Zudem kann ein Abbau auch durch eine Zweielektronenreduktion zum Dichlorcarben erfolgen [Cho95+96]. Somit lassen sich auch TCA und CCl₄ photokatalytisch abbauen, CCl₄ unter reduktiven Bedingungen sogar recht gut, während sie gegenüber einer homogenen Oxidation mit •OH-Radikalen praktisch inert sind [Mao91, Son96b].

Ein wichtiger Aspekt ist auch der Einfluß der O₂-Konzentration auf die Bildung chlorierter Essigsäuren beim Abbau der als Grundchemikalien und Lösungsmittel bedeutsamen chlorierten Ethane und Ethene. Beim Abbau von 1,1,1- oder 1,1,2-Trichlorethan mit c°=3mM und 1,25g/l P25 wurde ein starker Anstieg der MCA-Konzentration bis 0,4mM O₂, gefolgt von einer Abnahme bei höherer O₂-Konzentration, beobachtet. Beim Abbau von 1,1,1,2-Tetrachlorethan oder TCAD erfolgte dagegen eine Abnahme der DCA-Konzentration mit steigender O₂-Konzentration bei gleichzeitiger Zunahme der TCA-Konzentration [Mao91+92+93]. Der Grund für diese Abhängigkeit ist neben der geringen Abbaurate von MCA, DCA und TCA bei weitestgehendem Ausschluß von O₂, dessen Einfluß auf den Reaktionsmechanismus. So begünstigt eine hohe O₂-Konzentration die direkte Addition von O₂ an das Primärradikal, wodurch sich aus 1,1,1,2-Tetrachlorethan TCA bildet, während für die Reaktion zu DCA zunächst eine Umlagerung erfolgt:



Beim Abbau von TCE wurde mit c°≈0,2mM, 1g/l P25, pH7 und einer N₂-Atmosphäre anstelle einer anfänglichen Luftsättigung eine Abnahme der Abbaurate um 30% gefunden; gleichzeitig stieg die gebildete DCA- und DCAD-Konzentration bei einem TCE-Abbau von 50% von 2,1 auf ,.6% bzw. 0,77 auf 7,7% [Gla93, Ken93]. Bei Zugabe von 3mM Ameisensäure unter N₂-Atmosphäre, d.h. noch stärker reduktiven Bedingungen, nahm die Abbaurate um eine Zehnerpotenz ab, hohe DCA- und DCAD-Konzentrationen wurden nur noch zu Beginn, TCA und TCAD nicht mehr gefunden. Bei Zugabe von Methanol oder SCN⁻ in einem 91-fachen Überschuß konnte kein Abbau mehr festgestellt werden. Die erhöhte DCAD-Konzentration erklärt sich dadurch, daß dieses durch einen reduktiven Primärangriff gebildet wird (vgl. Abb.4.1-9). DCA entsteht zwar auf oxidativem Wege, ist aber andererseits auch das Abbauprodukt von DCAD, so daß sich die DCA-Konzentration ebenfalls erhöht. Beim Abbau von PCE begünstigen entsprechend reduktive Bedingungen die Bildung von DCA zu Ungunsten von TCA. So wurde bei Zugabe von 0,1mM Ameisensäure oder Carbonat mit c(PCE)°≈0,02mM neben einer Abnahme der PCE-Abbaurate eine Erhöhung der DCA-Konzentration von 7,8 auf 11 bzw. 27% und eine Verringerung der TCA-Konzentration von 0,55 auf jeweils 0,2% bei einem PCE-Abbau von 50% gefunden. Mit Methanol oder Tetranitromethan und c(PCE)°≈0,17mM ergab sich eine so starke Abnahme der Abbaurate (Faktor 2 bzw. 8), daß die Konzentration von DCA und TCA von 14% auf 10% bzw. ≈0 sowie von 1,3% auf <0,1% bei einem PCE-

Abbau von 10%, abnahm [Gla93, Ken93].

Diese Ergebnisse zeigen, daß Reduktionsmittel den Abbau von TCE und PCE stark inhibieren. Dies gilt auch für die Oxidation anderer organischer Substanzen. So wurde beim Abbau von Chloroform mit $c^{\circ}=62\text{mM}$, $0,5\text{g/l}$ P25, pH7 und anfänglich luftgesättigter Lösung bei Zugabe von 2mM Ethanol eine Abnahme der Effizienz um mehr als 50% gefunden [Kor91]. Die Zugabe von $0,2\text{M}$ 2-Methyl-2-propanol führte beim Abbau von $0,14\text{mM}$ MCA mit 1g/l P25 unter N_2O -Atmosphäre ebenfalls zu einer deutlichen Abnahme der Abbaurate [Che90]. Auch die Bildung von MCA beim Abbau von 1-TCEa mit $c^{\circ}=1\text{mM}$ und $1,25\text{g/l}$ P25 in anfänglich luftgesättigter Lösung wird durch die Zugabe von Methanol inhibiert, wie eine Abnahme der MCA-Konzentration mit steigender Methanol-Konzentration (von 0 bis $2,5\text{mM}$) zeigte [Mao91]. Der Grund für die Inhibierung ist, daß es sich beim Abbau organischer Substanzen gewöhnlich um einen Oxidationsprozeß handelt, so daß die Oxidation eines Reduktionsmittels eine Konkurrenzreaktion darstellt. Diese führt zu einer Abnahme der Konzentration der Löcher und damit zu einer Verringerung der Abbaurate. Lediglich in Ausnahmefällen, wenn ein reduktiver Reaktionsschritt entscheidend ist, führt die Zugabe eines Reduktionsmittels zu einem Anstieg der Rate. Dies ist bei CCl_4 bedingt durch die Notwendigkeit eines reduktiven Primärangriffs der Fall. Mit $0,5\text{g/l}$ P25, $5,1$ bzw. 1mM CCl_4 , $I \approx 0,21$ bzw. $0,33\text{mE/min}$ und luftgesättigter Lösung konnte die Effizienz durch Zugabe von Alkoholen oder Carbonsäuren um bis zu zwei Größenordnungen erhöht werden. Für Methanol wurde bei pH2,8 im Bereich von $0,05$ - 1M ein Optimum bei $c^{\circ}(\text{MeOH}) = 0,1\text{M}$ ermittelt, für Acetat mit $0,05$ - 8mM bei pH2,8 und pH6 ein Maximum bei 8mM bzw. 1mM . Von den Alkoholen gelang bei pH2,8 mit $0,1\text{M}$ 2-Propanol die stärkste Erhöhung der Effizienz und bei pH11 mit $0,1\text{M}$ Methanol [Cho95] bzw. $0,7\text{M}$ 2-Propanol [Hil96b] (Faktor 73, 77 bzw. 6). Bei den Carbonsäuren wurde die höchste Steigerung mit 2mM Fluoracetat bei pH6 (Faktor 111) erzielt. Zudem konnte gezeigt werden, daß die CCl_4 -Abbaurate mit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion freier $\bullet\text{OH}$ -Radikale mit der jeweiligen Carbonsäure korreliert, d.h. die Abbaurate der Carbonsäure bestimmt offenbar auch die des CCl_4 -Abbaus [Cho95].

Auch für TNT ist ein Abbau unter reduktiven Bedingungen günstig, da anderenfalls häufig nur eine Oxidation zu TNB erfolgt, welches nur sehr langsam abgebaut wird [Dil95]. Im übrigen kann man die Zugabe von Reduktionsmitteln auch als Abbau eines Gemisches mehrerer Komponenten auffassen, was in Kapitel 4.4.2 diskutiert wird.

Wie Tab.3.4-3 zeigt, gelang beim 4-CP-Abbau durch die Zugabe von Reduktionsmitteln keine Erhöhung der Effizienz. Offenbar wird 4-CP-Abbau auf oxidativem Weg abgebaut, zumindest ist aber kein reduktiver Teilschritt limitierend. Die starke Abnahme der Abbaurate bei Begasung mit N_2 anstelle von O_2 zeigt, daß Sauerstoff in seiner Funktion als Elektronenakzeptor und Reaktionspartner (s. Gl.4.1-4 und -6) essentiell für den Abbau von 4-CP ist. Die weitere Abnahme der Effizienz bei Zugabe von Alkohol mit N_2 ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß durch die hohe Konzentration des Reduktionsmittels die für den 4-CP-Abbau zur Verfügung stehende Konzentration der Löcher so gering wird, daß diese geschwindigkeitsbestimmend wird. Am interessantesten ist aber die Tatsache, daß die Zugabe von Alkohol in Gegenwart von O_2 trotz der gegenüber 4-CP um zwei Zehnerpotenzen höheren Konzentration dessen Abbaurate nur wenig beeinflusst. Mögliche Erklärungen für dieses Verhalten sind, daß 4-CP andere Adsorptionsplätze

besetzt als die Alkohole, daß seine Adsorption um mindestens drei Größenordnungen besser ist oder daß der Abbau von 4-CP, speziell der Ladungstransfer auf der Katalysatoroberfläche um mehr als einen Faktor 1000 schneller ist. Die wahrscheinlichste Erklärung ist indes, daß die Konzentration langlebiger Löcher in Anwesenheit von Sauerstoff sehr hoch und daher nicht limitierend für den 4-CP-Abbau ist. Dies bedeutet, daß Sauerstoff in seiner Funktion als Elektronenakzeptor die Rekombination so weit vermindert, daß auch dann noch eine hinreichend hohe Löcher-Konzentration für den Abbau von 4-CP verbleibt, wenn ein Großteil mit Alkohol-Molekülen reagiert. Da auch die Reduktion nicht limitierend ist, kann somit der Anstieg der 4-CP-Abbaurrate mit zunehmender O_2 -Konzentration nicht durch einen verbesserten Elektronen-Transfer bedingt sein. Demnach scheint die Addition von O_2 an das Primärradikal (s. Abb.4.1-10, Ib) bzw., da diese Reaktion zumindest in homogener Phase sehr schnell und bei den aus Aromaten gebildeten Cyclohexadienylradikalen zudem reversibel ist [Son91+96a], die Weiterreaktion des Peroxylradikals (Iib) der limitierende Schritt beim 4-CP-Abbau zu sein. Dieser und damit die makroskopische Abbaurrate könnte durch ein geeignetes Oxidationsmittel, welches Sauerstoff in dieser Funktion ersetzen kann, beschleunigt werden.

Aus der Zwischenproduktanalytik der Experimente mit Alkohol-Zugabe lassen sich keine wesentlichen Erkenntnisse gewinnen. Es zeigt sich lediglich, daß durch die stärker reduktiven Bedingungen erwartungsgemäß die Konzentration von HQ steigt, die von BQ dagegen abnimmt (s. Tab.3.4-3). Die fehlende Detektion von BQ mit 2-Propanol und O_2 sowie die jeweils geringere Effizienz mit 2-Propanol und O_2 bzw. N_2 im Vergleich zu den Experimenten mit 2-Methyl-2-propanol, zeigt in Übereinstimmung mit den CCl_4 -Abbauergebnissen [Hil96b, Cho95], daß 2-Propanol der effektivere Elektronendonator ist.

Im Gegensatz zu den gerade diskutierten Ergebnissen fanden Cunningham und Sedlak [Cun94b] beim Abbau von 4-CP mit $c^\circ=0,8\text{mM}$, 2g/l P25, $\text{pH}\approx 6$, $I=31\mu\text{E}/\text{min}$, $\lambda=365\text{nm}$, und anfänglich luftgesättigter Lösung einen deutlich inhibierenden Effekt von 2-Propanol bereits in einer Konzentration von $\leq 0,66\text{mM}$. Die deutlich stärker als 2-Propanol und 4-CP adsorbierende 3-Chlor-4-Hydroxybenzoesäure hatte bei gleicher Menge nur einen geringen Einfluß auf die 4-CP-Abbaurrate, was die Autoren nicht erklären konnten. Auch die Abweichung von den Ergebnissen dieser Arbeit sind nicht verständlich; die unterschiedlichen Versuchsbedingungen erklären eine derart anderes Ergebnis nicht.

Es läßt sich somit feststellen, daß Sauerstoff in seiner Eigenschaft als Elektronenakzeptor und Reaktionspartner, abgesehen von Spezialfällen wie CCl_4 und TCA, essentiell für den Abbau organischer Schadstoffe ist. Eine zu geringe O_2 -Konzentration führt ebenso wie die Zugabe von Reduktionsmitteln zu einer starken Abnahme der Abbaurrate und anstelle von CO_2 bilden sich hohe Konzentrationen organischer Abbauprodukte, z.B. DCA beim Abbau von TCE und PCE.

4.3.6 Einfluß zusätzlicher Oxidationsmittel

Der Zusatz starker Oxidationsmittel zur Reinigung organisch belasteter Wässer ist eine gebräuchliche Methode und sogar Voraussetzung für die homogenen Naßoxidationsverfahren. Für den photokatalytischen Abbau ist indes molekularer Sauerstoff (O_2), sogar in Form von Luft, als alleiniges Oxidationsmittel ausreichend. Dieser ist das am leichtesten verfügbare, billigste und ungiftigste aller Oxidationsmittel. Dennoch ist im Einzelfall zu

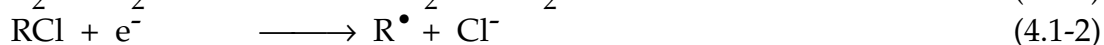
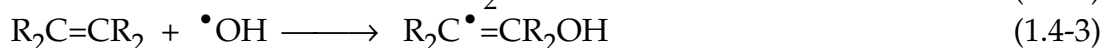
prüfen, ob nach der Optimierung von pH-Wert, Katalysatorkonzentration und weiterer Versuchsparameter durch ein zusätzliches Oxidationsmittel nicht eine hinreichend große Erhöhung der Effizienz gelingt, um dessen Einsatz trotz der anfallenden Mehrkosten und einer evtl. Umweltrelevanz günstig erscheinen zu lassen. Bei einer Trinkwasseraufarbeitung sind zudem die zulässigen Höchstkonzentrationen für die Zugabe von Oxidationsmitteln und deren Konzentration nach der Behandlung zu beachten (s. Tab.1.4-1).

Nach O_2 ist Wasserstoffperoxid das am häufigsten verwendete und preisgünstigste Oxidationsmittel, so daß dessen Einsatz am naheliegendsten ist. In einigen Fällen, z.B. bei Phenol und verschiedenen chlorierten Aliphaten, gelang durch die Zugabe von H_2O_2 in der Tat eine deutliche Erhöhung der Abbaurate. Bei Chloroform, CCl_4 , TNT oder Atrazin wurde aber z.B. kein Einfluß oder sogar eine Inhibierung gefunden. Dabei scheint vor allem die Art des Schadstoffes und die H_2O_2 -Konzentration entscheidend für dessen Wirkung zu sein. Das Optimum der H_2O_2 -Konzentration liegt zumeist oberhalb der stöchiometrischen Menge, häufig um einen Faktor 10 höher als die Substrat-Konzentration [Tan89, His90, Aug90, Che90, Pel91, AIE93, Dil96].

Wie Tab.4.3-3 zeigt, gelang beim Abbau chlorierter Alkane und Alkene durch Zugabe von H_2O_2 wie bei einer Platinierung in den meisten Fällen eine deutliche Erhöhung der Abbaurate, die jene aber insbesondere bei den Olefinen deutlich übertraf [His90]. Auch mit H_2O_2 erfolgte gerade bei den beiden am langsamsten abgebauten Substanzen, CCl_4 und 1-TCEa, sowie Chloroform, keine Erhöhung der Effizienz. Dies zeigt, daß die Zugabe von H_2O_2 in besonders effektiver Weise die Addition von $\bullet OH$ -Radikalen an olefinische Doppelbindungen (Gl.1.4-3) beschleunigt, während die H-Abstraktion (Gl.1.4-2) nur etwas besser erfolgt als bei einer Platinierung. Somit ist die Wirkung einer Platinierung und der Zugabe von H_2O_2 ähnlich, aber nicht identisch. Dies erklärt sich damit, daß bei der Reduktion von H_2O_2 durch die Leitungsbandelektronen $\bullet OH$ -Radikale gebildet werden (Gl.4.3-35). Dadurch kann Wasserstoffperoxid die Oxidation auch dann beschleunigen, wenn dieses die Elektronen-Transferrate und damit die Konzentration der Löcher gegenüber O_2 nicht erhöht. Durch die photolytische Spaltung von H_2O_2 können sich zudem weitere $\bullet OH$ -Radikale bilden (Gl.4.3-36).



Auf den CCl_4 -Abbau hat die $\bullet OH$ -Konzentration aber keinen Einfluß, da dieses durch einen reduktiven Primärangriff (Gl.4.1-2) abgebaut wird. Der fehlende Einfluß von H_2O_2 auf den Abbau von Chloroform und 1-TCEa weist darauf hin, daß auch bei diesen der reduktive Primärangriff ein wichtiger Reaktionsweg ist (vgl. Abb.4.1-6 und -9). Offenbar ist auch bei Chloroform und 1-TCEa ein oxidativer Angriff aufgrund des Vorhandenseins lediglich eines H-Atomes bzw. der vollständigen Halogenierung eines der beiden Kohlenstoffatome relativ schwierig. In homogener Lösung ist die Reaktion von Chloroform mit hydratisierten Elektronen sogar deutlich schneller als jene mit $\bullet OH$ -Radikalen ($k=3 \cdot 10^{10}$ bzw. $5 \cdot 10^6 / (M \cdot s)$ [Ken93]). Bei der Photokatalyse kann das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten eines Substrates mit e^-_{cb} gegenüber $\bullet OH_S$ bzw. h^+_{vb} aber ein ganz anderes sein. Zudem sind die absoluten Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstanten vermutlich meist deutlich kleiner als die in homogener Lösung.



Auch wenn durch die Zugabe von H_2O_2 anstelle von O_2 eine Erhöhung der Abbaurate erfolgt, ist der Abbau mit beiden Oxidationsmitteln meist noch schneller. Dies gilt auch für den homogenen Schadstoffabbau, der mit O_2 alleine gewöhnlich gar nicht gelingt. Beim Abbau von Phenol mit $c^\circ=0,21-7,15\text{mM}$, 1g/l Anatas der Fa. BDH ($\text{BET}=10,5\text{m}^2/\text{g}$), $c(\text{H}_2\text{O}_2)=1,2-23,2\text{mM}$, $\text{pH}3$ und $\lambda>290\text{nm}$ wurde mit H_2O_2 und He-Begasung eine um etwa 30% höhere Rate als mit O_2 erzielt; mit O_2 und H_2O_2 war die Rate indes nochmals um einen Faktor 3 größer. Als optimale H_2O_2 -Konzentration wurde $c>6\text{mM}$ für $c(\text{Phenol})^\circ=1\text{mM}$ ermittelt [Aug90]. Beim 4-CP-Abbau mit auf Glasfasern fixiertem TiO_2 , $c^\circ=1\text{mM}$ und $\text{pH}5,8$ wurde durch 50mM H_2O_2 eine Erhöhung der 4-CP- nicht aber der TOC-Abbaurrate erzielt [Hof94]. Auch bei der Reinigung eines Deponiesickerwassers in einem Suspensionsreaktor mit $\text{CSB}^\circ=900\text{mg/l}$, $\text{TOC}^\circ\approx 320\text{mg/l}$, 1g/l P25, $\text{pH}\approx 5$, UV-Licht mit $\lambda>300\text{nm}$ und $c(\text{H}_2\text{O}_2)=1,5\text{g/l}$ wurde eine Zunahme der Abbaurate in der Reihenfolge H_2O_2 , TiO_2/O_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ beobachtet. Mit O_3/UV war die Abbaurate ebenfalls geringer als mit TiO_2/O_2 . Wasserstoffperoxid wurde photokatalytisch, nicht aber in homogener Lösung, ebenfalls rasch abgebaut [Boc94, Wei94]. Bekbölet et al. fanden dagegen beim Abbau des gleichen Sickerwassers im TFFBR mit fixiertem UV100 bei $\text{pH}3$ keinen Einfluß und bei $\text{pH}7$ sogar einen inhibierenden Effekt von $0,5$ und 1mM H_2O_2 [Bek96]. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß H_2O_2 kein gleichwertiger Ersatz für O_2 , vermutlich insbesondere als Reaktionspartner und weniger als Elektronenakzeptor (s. Gl.4.1-4, 4.1-6 und 4.3-35), ist. Sclafani et al. postulieren dagegen, daß O_2 mit durch Licht angeregtem H_2O_2 vom Triplett- in den Singulett-Zustand überführt wird.

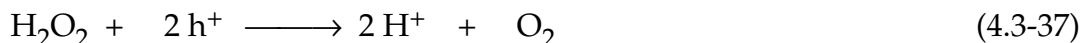
Der Einfluß von Wasserstoffperoxid auf die Abbaurate ist auch von der Art des Titandioxids abhängig. Sowohl beim Abbau von TCE als auch mit Phenol bewirkte die Zugabe von H_2O_2 bei Rutil eine deutlich stärkere Erhöhung der Rate als bei Anatas. Sclafani et al. [Scl90] fanden beim Abbau von $0,1\text{g/l}$ Phenol mit 1g/l TiOxide 1601/1 Anatas ($\text{BET}=14\text{m}^2/\text{g}$), $\text{pH}^\circ\approx 3$, $\lambda>300\text{nm}$, $0,8\text{g/l}$ H_2O_2 und He-Begasung eine etwa gleiche Rate wie mit O_2 . Mit TiOxide 1601/2 Rutil ($\text{BET}=20\text{m}^2/\text{g}$)/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{He}$ ist der Abbau dagegen deutlich schneller als mit Rutil/ O_2 und nur noch wenig langsamer als mit Anatas/ O_2 . Die höchste Abbaurate wurde aber jeweils mit O_2 und H_2O_2 erzielt, der photolytische Abbau war demgegenüber deutlich langsamer. Tanaka et al. [Tan93] ermittelten mit $0,5\text{mM}$ TCE und 5mM H_2O_2 , daß der optimale Anatas-Gehalt 15% beträgt. Zudem fanden sie einen Anstieg des Optimums der H_2O_2 -Konzentration mit zunehmender Calciniertemperatur. Bis 500°C war $c(\text{H}_2\text{O}_2)\leq 0,1\text{mM}$ am günstigsten, die höchste Rate wurde mit $T=600-800^\circ\text{C}$ und $c(\text{H}_2\text{O}_2)\approx 10\text{mM}$ erzielt. Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß es sinnvoll ist vor der Zugabe teurer zusätzlicher Oxidationsmittel den Katalysator selbst zu optimieren. Wie die Ergebnisse bei der Zugabe von Ag^+ weist dies zudem darauf hin, daß die geringe Aktivität von Rutil durch ungünstige Oberflächeneigenschaften bedingt ist. Möglicherweise ist die Adsorption von O_2 auf der Rutil-Oberfläche schlecht und somit der Anteil der Oberflächenrekombination hoch. Die Zugabe von H_2O_2 oder Ag^+ bewirkt eine Verringerung der Rekombination, indem der Elektronentransfer verbessert wird.

Anders als in den bislang diskutierten Fällen wurde in der vorliegenden Arbeit beim Abbau von DCA eine Inhibierung durch die Zugabe von H_2O_2 gefunden, welche mit dessen Konzentration zunahm (s. Abb.3.4-25). Mit 10mM H_2O_2 ergab sich eine Kurve mit einer Induktionsperiode; selbst bei Verwendung der maximalen Steigung des mittleren Kurventeils ist die Photoneneffizienz bei diesem Experiment um einen Faktor 7 und jene mit Zugabe von 0,1 und 1mM H_2O_2 um 13 bzw. 33% geringer als ohne Zugabe. In Tab.4.3-4 sind die Effizienzen und Abbauzeiten der Experimente zusammengefaßt. Die Abbauzeiten nehmen mit steigender H_2O_2 -Konzentration zu; insbesondere $t_{1/2}$ und $t_{1/4}$ sind mit 10mM am deutlich größten und zudem mit 0,1mM H_2O_2 noch geringer als ohne Zugabe. Die t_E -Werte unterscheiden sich aber überraschend wenig. Offenbar erhöht Wasserstoffperoxid in geringer Konzentration die DCA-Abbaurrate etwas. Für 10mM H_2O_2 ergibt sich aufgrund der anfänglichen Inhibierung ein ungewöhnliches Verhältnis der Abbauzeiten von $t_E/t_{3/4}/t_{1/2}/t_{1/4}=2,57/1,85/1,43/1$. Während bei einem linearen Verlauf Quotienten von jeweils 2:1 auftreten, findet man bei den anderen Experimenten, bedingt durch die näherungsweise Gültigkeit einer Kinetik 1. Ordnung, ein Verhältnis von $t_{(n+1)/4}/t_{n/4}>2$, z.B. bei dem Vergleichsexperiment von 17/4,9/2,3/1.

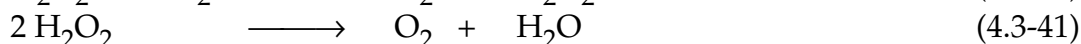
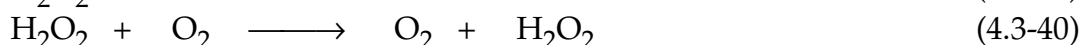
$c(\text{H}_2\text{O}_2)$	ζ [%]	$t_{1/4}$ [min]	$t_{1/2}$ [min]	$t_{3/4}$ [min]	t_E [min]
0	15	2,9	6,8	14,3	49,3
0,1mM	13	2,5	6,4	14,6	51,5
1,0mM	10	3,6	10,0	20,4	54,7
10mM	$\zeta_{\max}=2,2$	44,7	60,3	76,3	115

Tab.4.3-5: Abbau von DCA mit Hombikat UV100, Einfluß von Wasserstoffperoxid und dessen Konzentration: Photoneneffizienzen und Abbauzeiten ($c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $c(\text{DCA})^\circ=1\text{mM}$ pH3, kont. O_2 -Strom, $I\approx 0,65\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50\text{ml}$)

Der Grund für die Inhibierung durch Wasserstoffperoxid ist, daß es sich bei diesem um eine redoxamphotere Spezies handelt, welche nicht nur mit Gl.4.3-35 reduziert, sondern auch in Konkurrenz zum Schadstoffabbau oxidiert werden kann:



Als reduktiver Teilprozeß kommt die Reduktion von Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid in Frage. Formuliert man dieses jeweils als Zweielektronen-Prozeß, so ergeben sich mit Gl.4.3-37 zwei mögliche Bruttoreaktionsgleichungen für den Abbau von H_2O_2 .



Die Abnahme der Inhibierung mit zunehmender Reaktionszeit bei Zugabe von 10mM H_2O_2 zeigt, daß dieses abgebaut wird. Somit erfolgt zumindest bei hoher Wasserstoffperoxid-Konzentration auch die Reduktion durch H_2O_2 , d.h. es findet mit Gl.4.3-41 eine Kurzschlußreaktion statt, bei der die Löcher und Elektronen durch die Umsetzung von Wasserstoffperoxid verbraucht werden. Andere Arbeiten [Aug90, Jen91] bestätigen, daß

H₂O₂ photokatalytisch unter Freisetzung von O₂ in effizienter Weise abgebaut wird. Der Abbau erfolgte mit c(H₂O₂)^o=3-7mM, 1g/l Anatas der Fa. BDH (BET=10,5m²/g), λ>290nm und pH3 mit und ohne O₂. Die Rate war etwas geringer als die der homogenen H₂O₂-Zersetzung, bei Zusatz von 1mM Phenol dagegen höher, d.h. die Reduktion von H₂O₂ erfolgt photokatalytisch schneller als dessen Oxidation. Mit P25 bei pH0 war die Abbaurate auch ohne Reduktionsmittel größer als in homogener Lösung.

Denkbar erscheint auch, daß H₂O₂ lediglich die Adsorption von DCA oder O₂ behindert und die Elektronen-Transferrate mit H₂O₂ geringer ist als mit O₂. Die vorangegangenen Überlegungen zeigen indes, daß dies allenfalls ein sekundärer Grund für die Inhibierung ist. Da eine Inhibierung durch H₂O₂ beim DCA-Abbau bei pH3 und pH11 (s. Abb.3.4-32) gefunden wurde, wird dessen Einfluß im wesentlichen durch die Modellsubstanz und deren Abbaumechanismus nicht aber durch den pH-Wert bestimmt.

Bockelmann [Boc94] fand beim solaren DCA-Abbau mit c^o=0,2mM, 25mg/l P25 und pH3 in einem Parabolrinnereaktor praktisch keinen Einfluß von 0,07mM H₂O₂. Auch im TTFBR (vgl. Kapitel 2.9, und 3.3.6) änderte sich die Photoneneffizienz bei Zugabe von 0,2 und 1mM H₂O₂ beim Abbau von 1 bzw. 5mM DCA nicht. Mit 2,5mM DCA verringerte sich die Effizienz dagegen bei Zugabe von 0,5mM H₂O₂ etwas. Dies entspricht den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nach denen ein inhibierender Effekt von DCA in merklicher Weise erst für c(H₂O₂)>1mM bzw. c(DCA)/c(H₂O₂)≥1 auftritt.

Beim Abbau von 0,2mM MCA mit 0,57g/l P25 wurde ebenfalls ein inhibierender Effekt von Wasserstoffperoxid gefunden; mit N₂ und H₂O₂ war der Abbau genauso schnell wie mit O₂ und H₂O₂, aber deutlich langsamer als nur mit O₂. Allerdings war die eingesetzte H₂O₂-Konzentration mit 190mM sehr hoch [Che90]. Beim Abbau von 0,1mM 2,4,6-Tri-nitrotoluol (TNT) mit 1g/l P25, I=2,6µE/min und λ>320nm wurde bereits mit 0,1 oder 1mM H₂O₂ eine Inhibierung beobachtet. Bei pH3 bis pH10 erfolgte eine Abnahme der Rate um bis zu einem Faktor 2 und lediglich bei pH11 ein geringer Anstieg. Beim Abbau von TNB unter gleichen Bedingungen hatte H₂O₂ einen leicht inhibierenden oder keinen Einfluß. Ohne TiO₂ steigt die Rate dagegen durch H₂O₂-Zugabe, aber lediglich bei pH7 und 1mM H₂O₂ wurde für TNT die photokatalytische Abbaurate erreicht, bei TNB gelang nur bei pH3 und 0,1 oder 1mM H₂O₂ ein Abbau [Dil96].

Wie in Kapitel 3.4.5 gezeigt, kann die Effizienz des 4-CP-Abbaus durch Zugabe von Bromat stark beschleunigt werden, während mit H₂O₂, K₂S₂O₈ oder Ag⁺ keine Erhöhung der Abbaurate gelang. In Tab.4.3-6 sind die aus diesen Experimenten bestimmten

	t _{1/4} [min] 4-CP / TOC	t _{1/2} [min] 4-CP / TOC	t _{3/4} [min] 4-CP / TOC
ohne Zugabe	107 / 103	208 / 234	>300
3mM AgNO ₃	114 / 209	>300	>300
3mM H ₂ O ₂	127 / 163	230 / 270	>300
3mM K ₂ S ₂ O ₈	86 / 125	240 / >300	>300
3mM KBrO ₃	4,4 / 6,5	8,0 / 12,9	13,2 / 31,9

Abbauzeiten zusammengestellt, um zu verdeutlichen, wie stark sich die für den Abbau einer definierten Konzentration benötigte Zeit durch den Zusatz von Bromat herabsetzen läßt. Gegenüber dem Vergleichsexperiment sind die Abbauzeiten um etwa einen

Tab.4.3-6: Abbau von 4-CP, Einfluß zusätzlicher Oxidationsmittel: Abbauzeiten (c(TiO₂)=5g/l, c^o=1mM, pH3, kont. O₂, I≈0,36mE/min, λ>320nm, 10mM KNO₃, T=293K, V_R=150ml)

Faktor 20 geringer. Bei diesem und den weiteren Experimenten konnte $t_{3/4}$ aufgrund der geringen Abbauraten im Bestrahlungszeitraum von 5h nicht bestimmt werden. Für den Abbau eines Viertels der Ausgangskonzentration benötigt man ca. 2h, für die Hälfte etwa 4h. Dies bestätigt die näherungsweise Gültigkeit einer Kinetik 0. Ordnung bei dieser 4-CP-Konzentration (vgl. Kapitel 3.4.2 und Abb.3.4-28, Insert). Mit AgNO_3 und bei der TOC-Messung mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konnte wegen der Abnahme der Abbauraten $t_{1/2}$, beim photo-lytischen 4-CP-Abbau auch in Gegenwart von Bromat nicht einmal $t_{1/4}$ bestimmt werden. Die Zugabe von Bromat mit TiO_2 bewirkt eine Verringerung von $t_{1/4}$ und sogar $t_{1/2}$ auf wenige Minuten und selbst der TOC-Abbau von $3 \cdot c^\circ/4$ gelingt noch in ca. 1/2h. Anders betrachtet erfolgt mit Bromat bereits innerhalb von 15min ein 4-CP- und TOC-Umsatz von 87 bzw. 60% und in 1h von 99 bzw. 85%, während nur mit TiO_2 und O_2 oder den anderen Oxidationsmitteln in 1h Reaktionszeit bestenfalls ein Umsatz von 20% gelingt. Wie Tab.4.3-7 zeigt, werden beim 4-CP-Abbau mit Bromat etwa die gleichen Photoneffizienzen und Abbaureiten wie beim DCA-Abbau unter optimierten Bedingungen erreicht. Demnach läßt sich die 4-CP-Abbauraten durch die Zugabe von Bromat offenbar soweit erhöhen, daß die Sauerstoffreduktion geschwindigkeitsbestimmend wird. Somit sollte sich der 4-CP-Abbau mit Bromat durch eine Platinierung des Katalysators ebenfalls beschleunigen lassen. Es wäre interessant dies noch einmal experimentell zu überprüfen.

	ζ [%]	$t_{1/4}$ [min]	$t_{1/2}$ [min]	$t_{3/4}$ [min]
DCA	17,5	4,8	10,9	23,2
4-CP + KBrO_3 (4-CP / TOC)	19 / 10,1	4,4 / 6,5	8,0 / 12,9	13,2 / 31,9

Tab.4.3-7: Abbau von DCA sowie 4-CP in Gegenwart von 3mM Bromat: Photoneffizienzen, bestimmt nach einer Kinetik 1.Ordnung und Abbaureiten ($c^\circ=1\text{mM}$, 5g/l UV100, pH3, kont. O_2 , $I=0,35\text{mE/min}$, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_R=50$ bzw. 150ml)

In anderen Arbeiten konnte die Abbauraten verschiedener CKW durch den Zusatz starker Oxidationsmittel ebenfalls signifikant erhöht werden. Wie Tab.4.3-8 zeigt, gelang Martin et al. [Mar95] durch Zugabe von Bromat, aber auch Periodat oder Chlorit anstelle von O_2 , entsprechend der vorliegenden Arbeit eine Beschleunigung des 4-CP-Abbaus um einen Faktor 16. Mit Chlorat ist der Abbau dagegen um eine Zehnerpotenz langsamer, ohne Oxidationsmittel erfolgt kein meßbarer Abbau. In Anwesenheit von Sauerstoff wirkt Chlorat inhibierend; durch 1 und 100mM ClO_3^- nimmt die Effizienz um einen Faktor 4,3 bzw. 6 ab. Bei Bromat hat die Sauerstoffkonzentration hingegen nahezu keinen Einfluß. Mit zunehmender Bromat-Konzentration steigt die Effizienz dagegen an; mit 1 und 10mM BrO_3^- wurden Effizienzen von 1 bzw. 2,2% ermittelt.

Wie Tab.4.3-8 weiter zeigt, konnten Al-Ekabi et al. [AlE93] den Abbau vier verschiedener CKW durch Zugabe von Oxidationsmitteln deutlich beschleunigen. Mit H_2O_2 gelang dies aber nur für 2,4-DCP, während bei TCE und 1,1,2-Trichlorethan (2-TCEa) kein Einfluß bzw. eine Inhibierung ermittelt wurde. Peroxodisulfat erhöhte die Abbauraten aller vier Substrate um etwa einen Faktor 1,5 und Oxon (Peroxomonosulfat, $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) sogar um einen Faktor 2,8 bis 3,9. Oxon erwies sich somit in dieser Studie als das effizienteste Oxidationsmittel, dessen Wirkung nur durch Bromat beim Abbau von TCE nahezu erreicht und bei 2,4-DCP sogar noch übertroffen wurde.

Oxidationsmittel	2-TCEa r [ppm/min]	TCE r [ppm/min]	2,4-DCP r [ppm/min]	Chlorbenzol r [ppm/min]	Oxidationsmittel	4-CP ζ [%]
ohne Zugabe	5,1	7,7	11,0	18,7	KClO ₃	0,03
H ₂ O ₂	2,9	7,6	20,2	23,2	O ₂	0,30
K ₂ S ₂ O ₈	8,6	11,5	16,8	27,1	KBrO ₃	4,60
KBrO ₃	7,9	20,1	41,3	28,2	KIO ₄	4,80
Oxon	20,0	25,9	38,4	53,2	KClO ₂	4,80

Tab.4.3-8: Abbau verschiedener CKW, Einfluß zusätzlicher Oxidationsmittel: Abbauraten bzw. Photoneneffizienzen (Fixiertes Anatas, Durchflußbetrieb, $V^{\bullet}=3\text{l/min}$, $c(\text{CKW})^{\circ}=40$ bzw. (TCE) $\approx 20\text{ppm}$, $c(\text{Ox})=2,8\text{mM}$) [AlE93]; (1g/l P25, $c(4\text{-CP})^{\circ}=0,1\text{mM}$, N₂-gesättigt, $c(\text{Ox})=100$ bzw. (KIO₄) 18mM sowie 1atm O₂, I=2,1mE/min, $\lambda>340\text{nm}$) [Mar95]

Beim Abbau von 2-TCEa und Chlorbenzol gelang durch Zusatz von Bromat eine etwa gleich starke Beschleunigung wie mit Peroxodisulfat. Bei weiteren Experimenten mit anderen Substratkonzentrationen oder einem Abbau im Kreislaufbetrieb des Reaktors ergaben sich für die selbe Modellsubstanz jeweils qualitativ gleiche Ergebnisse; die Erhöhung der Abbaurate war in einigen Fällen aber sogar noch deutlich größer. Durch eine Kombination der Oxidationsmittel konnte der Abbau von 2,4-DCP noch geringfügig beschleunigt werden. Die höchste Abbaurate wurde mit Bromat + Oxon (+ Peroxodisulfat) erzielt; bei Zugabe von H₂O₂ zusätzlich zu einem oder mehreren der anderen Oxidationsmittel nahm die erhöhte Abbaurate indes wieder stark ab. Dies bestätigt noch einmal, daß H₂O₂ aufgrund seiner Redoxamphoterie den Schadstoffabbau auch inhibieren kann. Für den Abbau von 2,4-DCP konnte gezeigt werden, daß durch die Zugabe von Oxon eine deutliche Erhöhung der Substrat- und TOC-Abbaurate erfolgt.

Die fehlende Beschleunigung des Abbaus von 2-TCEa und TCE durch Zugabe von H₂O₂ steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Hisanaga et al. [His90] (vgl. Tab.4.3-3). Auch die Erhöhung der Abbaurate von 2,4-DCP durch H₂O₂ oder K₂S₂O₈ entspricht nicht den Ergebnissen des 4-CP-Abbaus der vorliegenden Arbeit. Bei 4-CP und 2,4-DCP handelt es sich um ähnliche Substanzen, deren Abhängigkeiten sich nur wenig unterscheiden sollten. Die Zugabe von Bromat bewirkte dagegen jeweils eine Erhöhung der Effizienz. Die Diskrepanzen sind sicherlich durch die unterschiedlichen Versuchsbedingungen bedingt. Im ersten Fall sind sie auf den Katalysator zurückzuführen; in diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, daß sich die Zugabe von H₂O₂ bei Rutil, wie von Hisanaga et al. [His90] verwendet, besonders positiv auswirkt. Im Fall von 4-CP und 2,4-DCP ist der genaue Grund für die Abweichung vermutlich, daß Al-Ekabi et al. [AlE93] die Reaktionslösung nicht mit Sauerstoff sättigten. Bereits die Diskussion im Zusammenhang mit der Zugabe von AgNO₃ hat gezeigt, daß die von Cunningham und Sedlak [Cun94b] gefundene Erhöhung der Photoneneffizienz des 4-CP-Abbaus zum großen Teil lediglich auf eine zu geringe O₂-Konzentration zurückzuführen ist. Diese Diskussion zeigt, daß sich Aussagen zumeist nur für bestimmte Versuchsbedingungen treffen lassen, so daß diese stets genau angegeben werden müssen. Zudem wird deutlich, daß es vor dem Versuch die Effizienz durch die Zugabe starker Oxidationsmittel zu erhöhen, sinnvoll ist, zunächst die gewöhnlichen Versuchsbedingungen, insbesondere den Katalysator selbst zu optimieren.

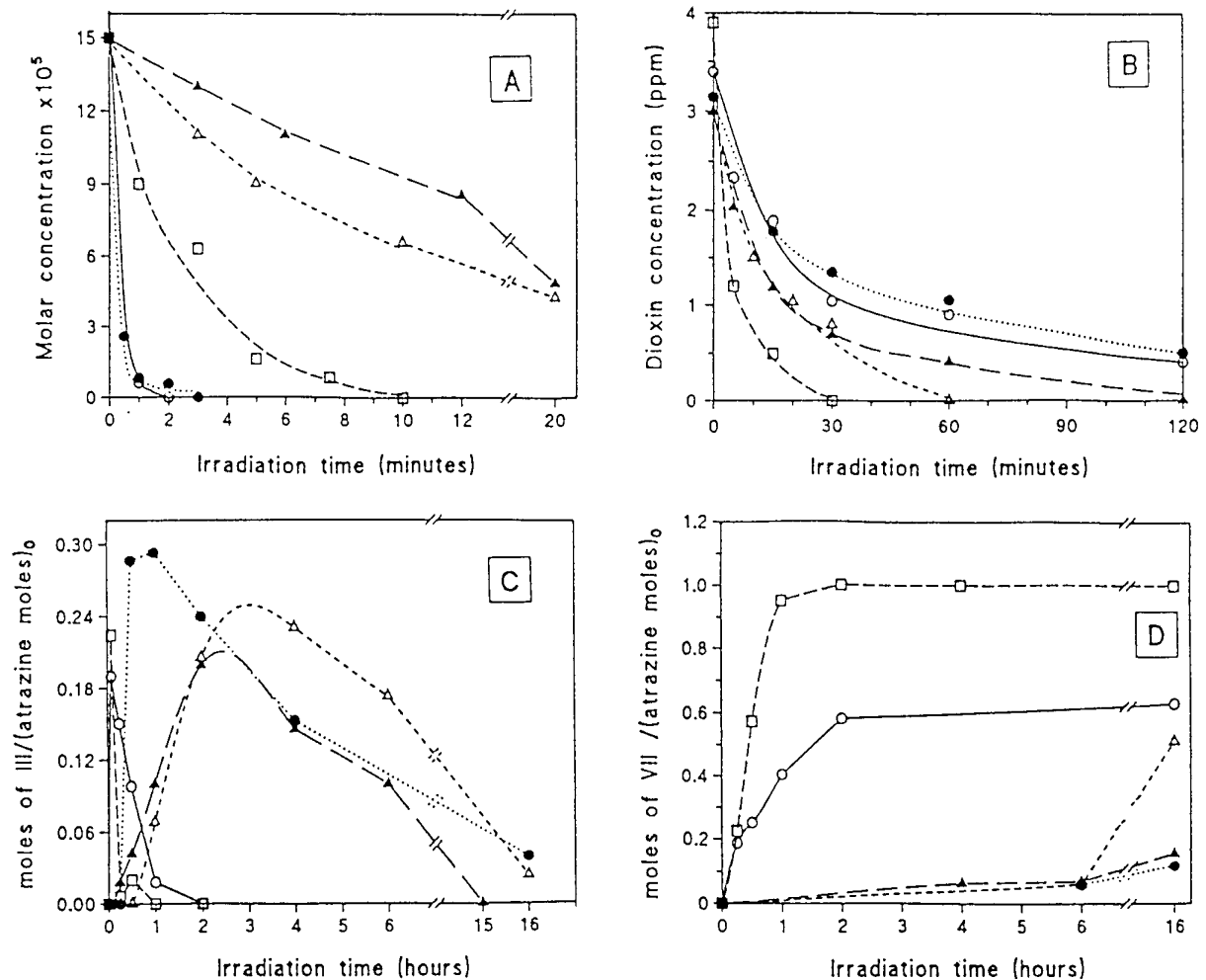
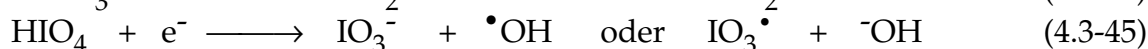
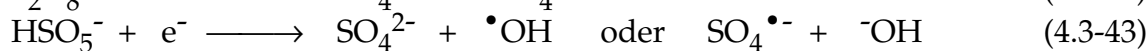
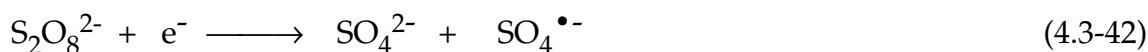


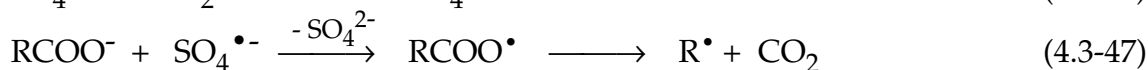
Abb.4.3-10: Abbau verschiedener CKW mit 0,5g/l P25 und $\lambda > 340\text{nm}$; Einfluß zusätzlicher Oxidationsmittel: A: 0,15mM 2-CP; \circ : 100mM IO_4^- , \bullet : 10mM IO_4^- , \square : 100mM IO_4^- ohne TiO_2 , \triangle : nur TiO_2 , \blacktriangle : 10mM IO_4^- ohne TiO_2 ; B: 15,6 μM 2,7-Dichlordibenzodioxin, $c(\text{Ox})=100\text{mM}$; \circ : nur TiO_2 , \blacktriangle : H_2O_2 , \bullet : ClO_3^- , \triangle : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, \square : IO_4^- ; C+D: 0,12mM Atrazin, $c(\text{Ox})=10\text{mM}$; \blacktriangle : nur TiO_2 , \bullet : H_2O_2 , \triangle : ClO_3^- , \circ : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, \square : IO_4^- ; C: Bildung und Abbau von Ammelin; D: Cyanursäure-Bildung [Pel91]

Auch beim Abbau von PCE mit $c^\circ=0,02\text{mM}$, 1g/l P25, pH8 und anfänglich luftgesättigter Lösung gelang durch Zugabe von Periodat ein deutlicher Anstieg der Rate (Faktor 30). Als Intermediat wurde nur noch TCA in Spuren, DCA dagegen nicht mehr gefunden [Gla93]. Dies erklärt sich dadurch, daß beim Abbau von PCE TCA und DCA entsprechend DCA und DCAD beim TCE-Abbau auf oxidativem bzw. reduktivem Wege gebildet werden (vgl. Abb.4.1-9 sowie Gl.4.1-12 und -13). Beim Abbau von 0,15mM 2-CP mit 0,5g/l P25 und O_2 -Begasung bewirkte die Zugabe von 10mM $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ eine deutliche Erhöhung der Rate [Pel91]. Mit Persulfat und N_2 war der Abbau ebenso schnell, mit 100mM $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ noch rascher. Der schnellste Abbau gelang indes mit 10 oder 100mM IO_4^- und TiO_2 (s. Abb.4.3-10A). Bei 15,6 μM 2,7-Dichlordibenzodioxin zeigten Oxidationsmittel mit $c=10\text{mM}$ nur eine geringe Wirkung, mit 100mM $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ und insbesondere IO_4^- gelang aber ebenfalls eine deutliche Erhöhung der Abbaurates; H_2O_2 und Chlorat hatten dagegen einen geringen positiven bzw. inhibierenden Effekt (s. Abb.4.3-10B). Auch beim

Abbau von Atrazin mit $c^\circ=0,12\text{mM}$ und $0,5\text{g/l}$ P25 wirkten 10mM H_2O_2 oder Perchlorat leicht inhibierend, während mit Persulfat oder Periodat eine starke Beschleunigung erfolgte. Eine Zugabe in stöchiometrischer Menge ($0,1\text{mM}$) bewirkte lediglich eine leichte Zunahme (IO_4^-) bzw. sogar Abnahme ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) der Rate. Erst mit 1mM Periodat oder 10mM Persulfat erhöhte sich die Rate um mehr als eine Zehnerpotenz [Pel91]. Bei Atrazin ist eine Zwischenproduktanalytik wichtig, da sich recht stabile Intermediate bilden und letztendlich nur ein Abbau bis zur Cyanursäure erfolgt (vgl. Abb.3.1-8 und 4.4-2). Ammelin kommt dabei als Folgeprodukt der drei primären Intermediate HA, DEA und DIA ebenfalls besondere Bedeutung zu. Wie Abb.4.3-10C+D zeigt, beeinflussen H_2O_2 und Chlorat auch die Intermediat-Bildung relativ wenig. Dagegen bewirken Periodat und Persulfat eine starke Beschleunigung des Abbaus der Intermediate. Mit dem nahezu quantitativen Atrazin-Abbau innerhalb von 2min erreichen DEDIA, Ammelin und Ammelid in wenigen Minuten ihr Konzentrationsmaximum und sind nach 30-120min wieder verschwunden. Lediglich Ammelid verbleibt auch mit IO_4^- und $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ zu 10-20%. Mit dem Intermediat-Abbau bildet sich Cyanursäure in hoher Konzentration. Eine quantitative Umsetzung zu dieser gelingt erst mit $c(\text{Ox})=100\text{mM}$, d.h., einer um 10^3 höheren Konzentration als die des Atrazins in 0,5h ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) bzw. 3,5h (IO_4^-). Cyanursäure ist auch in Anwesenheit der Oxidationsmittel inert gegenüber einer Oxidation zu CO_2 [Pel91]. Auch beim solaren Abbau von PCP und der Reinigung realer Abwässer im TFFBR oder Parabolrinnenreaktor gelang es die Abbaurate durch die Zugabe einiger mM H_2O_2 und insbesondere Peroxodisulfat deutlich zu erhöhen [Bla94a+b, Boc94] (vgl. Kapitel 4.4.2). Wie läßt sich nun die Wirkungsweise der Oxidationsmittel verstehen? Wie bereits für Cu^{2+} , Ag^+ (s. Kapitel 4.3.4) und H_2O_2 erläutert, können auch Peroxodisulfat, Oxon, Bromat oder Periodat Sauerstoff in seiner Funktion als Elektronenakzeptor ersetzen:



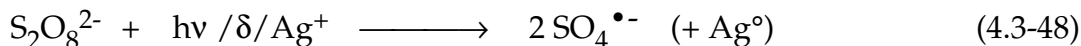
Durch die Beschleunigung des Elektronentransfers verringert sich die Rekombination der Ladungsträger, so daß mehr Löcher für die Oxidation der Substrate zur Verfügung stehen. Mit Gl.4.3-42 bis -45 bilden sich zudem zusätzliche $\bullet\text{OH}$ - sowie Sulfat-Radikale. Letztere können weitere $\bullet\text{OH}$ -Radikale bilden (Gl.4.3-46), aber auch direkt mit Substrat-Molekülen reagieren; so ist z.B. bei Carbonsäuren mit Gl.4.3-47 eine Kolbe-Decarboxylierung möglich. Somit kann die Oxidation auch direkt beschleunigt werden, wobei sogar eine Änderung des Reaktionsmechanismus möglich ist. Entsprechend Gl.4.3-46 und -47 sind vermutlich auch Reaktionen mit IO_3^\bullet und BrO_2^\bullet anstelle von $\text{SO}_4^{\bullet-}$ möglich.



Gl.4.3-42, -46 und -47 erklären auch die beim 4-CP-Abbau mit Zugabe von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ beobachtete Inhibierung mit fortschreitender Reaktion. Peroxodisulfat wird zu Sulfat reduziert, welches offenbar den 4-CP-Abbau inhibiert. Die stark inhibierende Wirkung von

Sulfat im sauren Medium konnte für den DCA-Abbau bei pH3 belegt werden (s. Abb.3.4-31) und wurde auch für andere Substrate beobachtet [Abd90].

Entsprechend H_2O_2 kann auch Peroxodisulfat homolytisch in zwei Sulfat-Radikale gespalten werden, indem es photochemisch, thermisch oder chemisch angeregt wird:



In der Tat gelingt mit Peroxodisulfat auch in homogener Lösung ein recht schneller Abbau organischer Schadstoffe, wie Pelizzetti et al. [Pel91] mit 0,15mM 2-CP bzw. 0,12mM Atrazin und 100mM $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ zeigen konnten. Mit $T=60^\circ\text{C}$ und insbesondere bei Zugabe von 1mM Ag^+ erfolgte auch im Dunkeln ohne TiO_2 ein rascher Abbau. Bekbölet et al. [Bek96] beobachteten sogar bei Raumtemperatur mit 0,5mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ohne weiteren Zusatz bei einem Sickerwasser eine CSB-Abnahme um etwa 1/3. Auch mit HSO_5^- und MnO_4^- erfolgt eine rasche Dunkeloxidation (von 4-CP), mit IO_4^- und ClO_2^- dagegen nicht [Mar95]. Wie Abb.4.3-10A zeigt, gelingt mit Periodat aber ein rascher photoinduzierter Abbau von 2-CP, insbesondere bei hoher IO_4^- -Konzentration. Bei 4-CP, $\lambda > 340\text{nm}$ und 18 bzw. 100mM IO_4^- bzw. ClO_2^- wurden mit $\zeta=0,9$ bzw. 2,2% lediglich um einen Faktor 5 bzw. 2 geringere Effizienzen als beim photokatalytischen 4-CP-Abbau gefunden. Bromat läßt sich dagegen ebenso wie O_2 nur in geringem Maß photolytisch anregen ($\zeta(4\text{-P})=0,03$ bzw. $\approx 0\%$) [Mar95]. Somit sind beim photokatalytischen Abbau unter Zugabe starker Oxidationsmittel homogene Reaktionen zu berücksichtigen. Mit Bromat kann indes sogar die Photolyse vernachlässigt werden, selbst wenn man den starken Filtereffekt suspendierten Titandioxids außer acht läßt. Dies entspricht den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit (s. Abb.3.4-28).

Die Tatsache, daß bei Zugabe von Persulfat, Bromat, Periodat oder Chlorit der Abbau mit und ohne O_2 mit gleicher Rate erfolgt [Pel91, Mar95], zeigt, daß sie diesen auch in seiner Funktionen als Reaktionspartner in sehr effizienter Weise ersetzen können. Wie die Diskussion der weiteren Ergebnisse dieser Arbeit, insbesondere im Zusammenhang mit der Platinierung gezeigt haben, scheint beim Abbau von 4-CP gerade dieser Schritt limitierend zu sein, d.h. hier liegt offenbar die entscheidende Wirkung von Bromat. In Abb.4.3-11 ist die Bildung und Weiterreaktion des beim 4-CP-Abbau wohl wichtigsten Peroxylradikals (vgl. Abb.4.1-10) noch einmal dargestellt. Die Addition eines $\bullet\text{OH}$ -Radikals in para-Position zu der OH-Gruppe eines 4-CP-Moleküls unter Bildung von Ib ist in homogener Phase mit großer Sicherheit die Hauptprimärreaktion und mit $k=7,6 \cdot 10^9 / (\text{M} \cdot \text{s})$ nahezu diffusionskontrolliert [Bux88, Son95]. Die monomolekulare Weiterreaktion von IVb zu HBQ ist sicherlich ebenfalls rasch und nicht limitierend. Auch die Addition von O_2 an organische Radikale ist, zumindest in homogener Reaktion, sehr schnell ($k \approx 2 \cdot 10^9 / (\text{M} \cdot \text{s})$). Bei den aus Aromaten gebildeten Hydroxycyclohexadienyl-Radikalen (IIb) ist die Reaktion zudem reversibel [Son96a]. Somit ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des 4-CP-Abbaus offenbar die Weiterreaktion des Peroxylradikals IIb, d.h. die Addition von HO_2^\bullet , da das Tetroxid IIIb eine sehr kurzlebige Spezies ist [Son95]. Die Wirkungsweise des Bromats ist somit vermutlich, daß dieses anstelle von O_2 oder HO_2^\bullet an Radikal Ib bzw. IIb addiert wird. In Abb.4.3-12 ist die erste Möglichkeit dargestellt, die zum Bromatester IIc führt, welcher zu Bromit und Oxyradikal IIIc zerfällt. Bei einer vorherigen O_2 -Addition würde sich zunächst $\text{ROOOBr}^\bullet \text{O}_2^-$ bilden, welches aber eben-

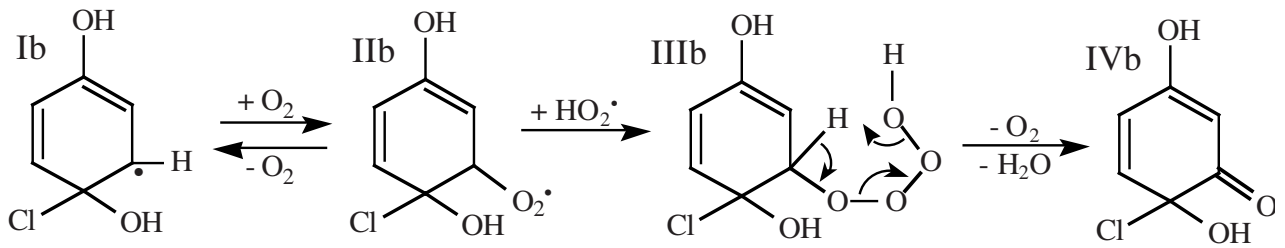
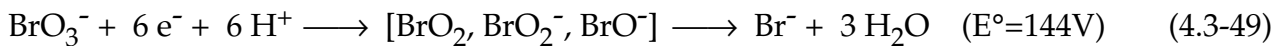


Abb.4.3-11: Vermutete geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsfolge des 4-CP-Abbaus

falls zu Bromit und IIIc aber zusätzlich O_2 zerfallen sollte. Möglich erscheint auch, daß nicht Bromat selber die agierende Spezies ist, sondern BrO_2^\bullet , BrO_2^- oder BrO^- . Diese bilden sich durch die Reduktion von Bromat als Intermediate und werden schließlich weiter zu Bromid reduziert oder disproportionieren zu Bromat und Bromid:



In jedem Fall ist die Reaktionsfolge mit Bromat deutlich schneller als jene mit O_2 . Da sich die eingesetzten Konzentrationen von 1,2mM O_2 und 3mM BrO_3^- nicht sehr stark unterscheiden, ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit Bromat signifikant größer. Für das Oxyradikal IIIc bestehen vier Möglichkeiten der Weiterreaktion: Die Abstraktion eines H-Atoms (a), was nach Abspaltung von HCl oder H_2O zu HHQ bzw. 4-Chlorresorcin führt; die auch in anderen Arbeiten [Son91, Hof95] beschriebene bzw. speziell für den 4-CP-Abbau vorgeschlagene Bildung eines Epoxids durch Abspaltung eines Chlor- oder $\bullet OH$ -Radikals (b); die Spaltung des aromatischen Ringes (c), was direkt zu aliphatischen

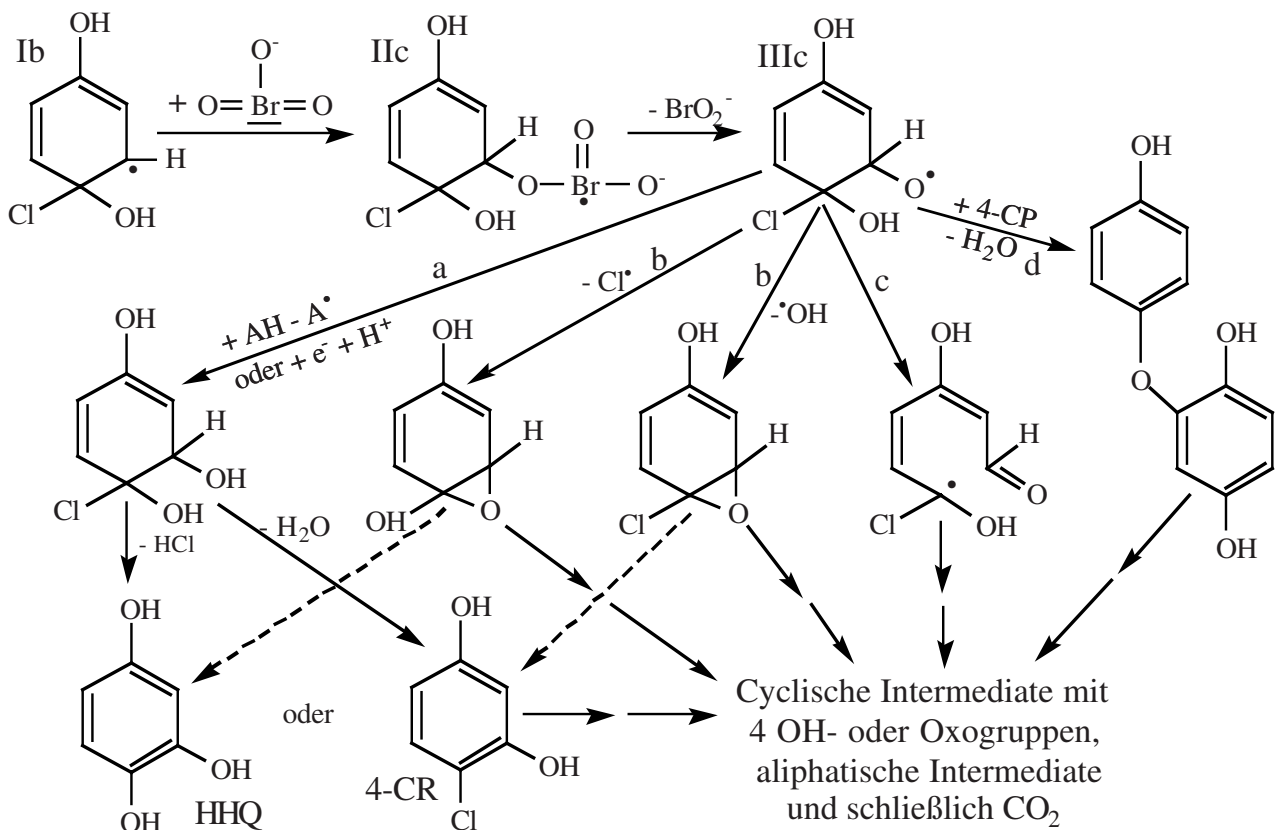


Abb.4.3-12: Vermutete Mechanismen des 4-CP-Abbaus in Gegenwart von Bromat

Intermediaten und schließlich CO_2 führt; die Addition an ein 4-CP-Molekül, wodurch sich nach Abspaltung von H_2O 2,5,4'-Trihydroxybiphenylether ergibt (d). Auch die Bildung von 4'-Hydroxychinonphenylether und eines chlorierten Biphenylethers erscheint auf diesem Wege möglich. Die beiden Epoxide können dagegen zu HHQ bzw. 4-CR isomerisieren und werden schließlich wie die anderen Intermediate mineralisiert.

Die simultane Bildung von fünf in dieser Arbeit nicht identifizierten Intermediaten neben HQ und BQ durch die Zugabe von Bromat belegt, daß sich der Abbaumechanismus von 4-CP ändert. Weiterhin zeigt dies, daß der Abbau mit Bromat über mehrere Wege abläuft, möglicherweise jeweils ausgehend von IIIc; die hohe Reaktivität von Oxyradikalen ist bekannt, so daß Parallelreaktionen auch zu erwarten sind. Die Richtigkeit des postulierten Abbaumechanismus ließe sich durch eine Identifizierung der Intermediate mittels GC/MS überprüfen oder widerlegen. Dies war in der vorliegenden Arbeit nicht mehr möglich. Es läßt sich aber durch einen Vergleich der Retentionszeiten mit denen bekannter Intermediate feststellen, daß zumindest diesbezüglich der aufgestellte Mechanismus eher bestätigt wird. Wie Tab.4.3-9 zeigt, werden drei der Intermediate schnell, kurz nach THB, Phenol bzw. HPBQ eluiert, die beiden anderen dagegen zwischen 4-CC und 4-CP. Bei den Substanzen XI und XIII könnte es sich um den THB und HPBQ entsprechenden Diphenylether bzw. das zugehörige Chinon handeln. XII und XV lassen sich der Retentionszeit nach dem hydroxylierten bzw. chlorierten Epoxid und XIV 4-Chlorresorcin zuordnen. Die Konzentrationen, in denen die Intermediate auftreten (s. Abb.3.4-29), zeigen, daß das eingesetzte 4-CP zu etwa 90% ohne Bildung aromatischer Intermediate abgebaut wird. Dies weist darauf hin, daß der Abbau hauptsächlich über Weg c oder b, eine rasche Zersetzung des oder der Epoxide vorausgesetzt, abläuft. Aus der vergleichsweise hohen Konzentration von BQ, XIV und XV, deren vollständigem Abbau innerhalb von 60min bei einer gewissen Stabilität von XI und XII gegenüber der Photo-

Substanz (pH9)	Retentionszeit [min]	Substanz (pH3, Bromat)	Retentionszeit [min]
HHQ (I)	2,9	-	-
HQ (III)	3,2	HQ (III)	3,2
HBQ (IV)	3,7	-	-
BQ (V)	4,1	BQ (V)	4,1
THB (VI)	5,0	XI	4,5
Phenol (VII)	6,1	XII	5,5
HPBQ (VIII)	7,5	XIII	6,5
4-CC (IX)	8,9	XIV	10,9
-	-	XV	12,8
4-CP	15,1	4-CP	15,1
CDHB (X)	25,4	-	-

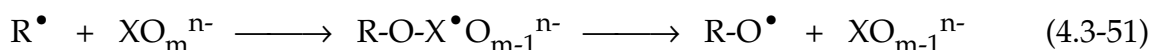
tokatalyse, sowie der beobachteten Dunkelreaktion von XIV und XV zu HQ, XII und CO_2 lassen sich keine weiteren Schlüsse ziehen.

Während die Zuordnung der vermuteten Intermediate zu den gefundenen HPLC-Peaks nicht eindeutig ist, läßt sich klar feststellen, daß kein CDHB entsprechender Peak gefunden wurde. Demnach bilden sich chlorierte Biphenyle oder Biphenylether sowie

Tab.4.3-9: Vergleich der HPLC-Retentionszeiten der Intermediate des 4-CP-Abbaus mit UV100 bei pH9 sowie pH3 in Anwesenheit von Bromat (Output-Range am Detektor: 0,1, Eluens: Wasser (+ 1Vol.% konz. Essigsäure) / Methanol / Acetonitril = 60 / 30 / 10, Flußrate: 1ml/min, Betriebsdruck: 1450-1500psi, UV/VIS-Detektor mit $\lambda=280$ nm)

mehrfach halogenierte Substanzen auch bei Zusatz von Bromat allenfalls in Spuren. Bei der homogenen Photolyse von 4-CP konnten dagegen Di-, Tri- und Tetraphenyle, in Anwesenheit von Halogenidionen auch mehrfach halogenierte Produkte nachgewiesen werden [Oud92, Dur94].

Es ist interessant, daß auch in anderen Arbeiten gerade mit den Oxidationsmitteln eine besonders starke Erhöhung der Abbaurate gelang, die wie Bromat relativ leicht unter Abspaltung eines Sauerstoffatoms reduziert werden können, nämlich Periodat, Chlorat und Oxon [Pel91, AIE93, Gla93, Mar95]. Mit diesen läßt entsprechend Abb.4.3-12 mit X=I, Cl bzw. S ein Abbaumechanismus über einen Ester zu einem Oxyradikal formulieren:



Ein solcher Mechanismus könnte auch in anderen Fällen der Grund für eine Erhöhung der Effizienz sein. Es ist aber zu bedenken, daß bei unterschiedlichen Substraten verschiedene Reaktionsschritte limitierend sein können, so daß je nach Substrat auch der verbesserte Elektronentransfer die entscheidende Wirkung eines Oxidationsmittels sein kann. So beträgt das Einelektronenpotential für die Reduktion von Sauerstoff bei pH3 $-0,33V$ und jenes von Bromat $1,15V$ [Bah97, Mar95]. Demnach bewirkt Bromat eine deutliche Verbesserung des Elektronentransfers. Zudem sollte TiO_2 , für das gewöhnlich ein Potential der Leitungsbandelektronen von $-0,1V$ angegeben wird, anders als hydratisierte Elektronen ($E=-2,87V$), nur schwer in der Lage sein O_2 zu reduzieren, in der Praxis gelingt dies aber recht gut. Dies zeigt, daß die in homogener Lösung bestimmten Redoxpotentiale für die heterogene Photokatalyse nur bedingt zu gebrauchen sind [Bah97].

Beim photolytischen 4-CP-Abbau bewirkt Bromat nicht nur eine Erhöhung der Rate, sondern verhindert offenbar zudem die Bildung von Biphenylen. Diese entstehen gerade bei der Photolyse durch die homolytische Spaltung der C-Cl-Bindung zum Hydroxyphenylradikal besonders leicht (s. Tab.3.1-6 und Abb.4.3-11). Dies ist ein weiterer Hinweis, daß Bromat wie in Abb.4.3-12 aufgezeigt anstelle von O_2 an das Primärradikal addiert wird und dieses der Hauptgrund für die Erhöhung der Abbaurate ist.

Es läßt sich feststellen, daß mit $KBrO_3$ als Additiv in einem lediglich dreifachen Überschuß - vermutlich ist auch eine geringere Menge ausreichend - eine Möglichkeit gefunden wurde, die Effizienz des photokatalytischen 4-CP-Abbaus signifikant zu erhöhen. Im Gegensatz zu der Steigerung von ζ mit abnehmender Lichtintensität geht dies hier mit einer höheren Abbaurate einher, was für eine praktische Anwendung entscheidend ist. Für eine solche müßte aber noch genau geklärt werden, welche Intermediate sich bei Zugabe von Bromat bilden, da neben einer möglichst hohen Effizienz des Abbauprozesses auch die Vermeidung der Bildung toxischer Intermediate ein entscheidendes Kriterium für eine erfolgreiche Wasserreinigung ist. Ein weiteres Problem ist, daß Bromat selber als umweltrelevant einzustufen ist [Gun94], so daß es zumindest für die Trinkwasseraufarbeitung wohl nicht geeignet ist. Durch die Photokatalyse wird Bromat zu Bromid abgebaut, photolytisch dagegen nicht (vgl. Abb.3.4-28, H^+ und Cl^-). Bromat, Haloforme und halogenierte Essigsäuren bilden sich sogar vielmehr bei der homogenen naßchemischen Abwasserbehandlung in Anwesenheit von Halogenidionen. Ein generelles Problem bei der Zugabe salzartiger Oxidationsmittel ist zudem, daß diese letztendlich zu einer unerwünschten Aufzählung des Wassers führen [Gun94, Ire93].

4.3.7 Inhibierung durch anorganische Ionen

Reale Grund- und Abwässer enthalten stets eine Vielzahl von Stoffen in stark unterschiedlicher Konzentration. Es handelt sich dabei sowohl um organische als auch anorganische Substanzen, welche beide den Schadstoff-Abbau stark beeinflussen können. Für die homogene Naßoxidation ist bekannt, daß Carbonat und Chlorid den Abbau stark inhibieren können, indem sie in Konkurrenz zu den organischen Substraten mit den $\cdot\text{OH}$ -Radikalen reagieren [Ste93, Pic93a, Wei94, Saf95]. Andererseits kann bei heterogenen katalytischen Prozessen eine Blockierung der Katalysatoroberfläche mit Fremdstoffen einen starken Aktivitätsverlust bewirken. Somit ist auch bei der Photokatalyse ein Einfluß von Fremdionen zu erwarten. Dennoch wurde der Einfluß anorganischer Ionen auf die Photokatalyse bislang kaum systematisch untersucht. Die meisten Ergebnisse liegen zum Einfluß von Chlorid vor, vermutlich weil diesem als Abbauprodukt der CKW eine besondere Bedeutung zukommt. Entsprechend werden organische Verbindungen, welche Schwefel-, Phosphor- oder Stickstoffatome enthalten, durch die Photokatalyse oder homogene Naßoxidation zu CO_2 und H_2SO_4 , H_3PO_4 bzw. HNO_3 und NH_3 mineralisiert [Pel90, Har87, Bah94a, Wei94, Dil95]. Während z.B. organischen Aminen, Nitroverbindungen oder N-substituierten Aromaten eine recht große Bedeutung zukommt, sind phosphor- oder -sulfurorganische Verbindungen toxikologisch relevant, aber selten.

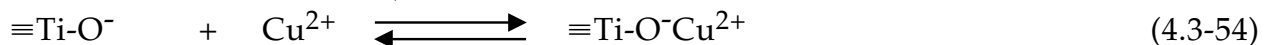
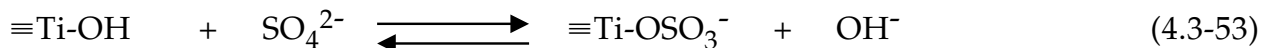
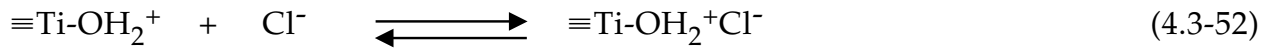
Beim Abbau von Pentachlorphenol mit $c^\circ=45\mu\text{M}$, 2g/l P25 und pH3 hatte die Zugabe von 1mM Cl^- keinen Einfluß [Bar85]. Auch beim Abbau von 80mg/l Phenol mit 1g/l Anatas der Fa. BDH änderte sich die Rate durch den Zusatz von 1M NaCl bei pH13,6 oder 0,25M Na_2SO_4 bei pH3 nur geringfügig. Dagegen wurde mit 1M NaCl bei pH3, eingestellt mit HCl oder Na_2SO_4 , eine Abnahme der Rate um einen Faktor 6 bzw. 11,5 festgestellt [Aug88b]. Beim Abbau von TCE, PCE und DCA mit $c^\circ=46, 70$ bzw. 67mg/l, 1g/l Fisher Anatas ($\text{BET}=7\text{m}^2/\text{g}$) und nichteingestelltem pH-Wert wurde bei Zugabe von 20 bis 126mg/l Chlorid eine Abnahme der Rate um einen Faktor 1,1 bis 2 beobachtet [Pru83, Oll84]; Carbonat hatte dagegen keinen Einfluß auf den TCE-Abbau. Der mögliche Einfluß von Carbonat wird indes im Rahmen der pH-Abhängigkeit der Reinigung des Sickerwassers in Kapitel 4.4.2 diskutiert. Für den DCA-Abbau konnte dieser Einfluß zumindest bei optimalem pH-Wert (pH3) nicht untersucht werden, da Carbonat im sauren Medium rasch als CO_2 entweicht.

Wie in Abb.3.4-31 gezeigt, führt die Zugabe von 10 bis 90mM Nitrat oder Chlorid bei pH3 zu einer leichten bzw. deutlichen Abnahme der DCA-Abbaurates. Sulfat und Phosphat inhibieren bereits in geringer Konzentration (4 oder 10mM) in starker Weise. Auch 10mM Pb^{2+} bei pH3 sowie 10mM Cu^{2+} oder Fe^{3+} bei pH11 haben einen inhibierenden Effekt; die weiteren bei pH3 zugesetzten Kationen und Oxide sowie Anionen in Form ihrer Natriumsalze bei pH11 haben dagegen mit $c=10\text{mM}$ bzw. 10 oder 90mM nahezu keinen Einfluß (s. Abb.3.4-32). In Tab.4.3-10 sind die Effizienzen zuzüglich der Abbauezeiten der wichtigsten Experimente noch einmal zusammengefaßt. Man erkennt, daß die Photoneneffizienz bei Zugabe von 10 oder 90mM Nitrat sowie 10mM Chlorid lediglich um bis zu 50% sinkt. Mit 90mM Chlorid sowie 10mM Phosphat oder Sulfat nimmt ζ dagegen entsprechend einer pH-Änderung von pH3 nach pH11 um mehr als eine Zehnerpotenz ab. Die Abbauezeiten steigen in gleichem Maße.

Die z.T. sehr starke Abnahme der Photoneneffizienz bei Zugabe anorganischer Ionen läßt

sich durch zwei Effekte erklären: Eine sterische und eine kinetische Inhibierung.

Bereits die Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit des photokatalytischen Abbaus haben gezeigt, daß ein Zusammenhang zwischen der Größe der Photoneneffizienz und der adsorbierten Substratmenge besteht. Entsprechend der Einstellung eines ungünstigen pH-Wertes läßt sich eine Verringerung der Adsorption des Substrats auch durch die Zugabe anderer Adsorbate erreichen. Wie in Kapitel 1.3.3 erläutert, werden bestimmte Ionen wie Fluorid, Sulfat, Phosphat, Li^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} oder Cu^{2+} spezifisch auf der TiO_2 -Oberfläche gebunden, Chlorid, Nitrat, Na^+ oder K^+ dagegen nicht, wie folgende Beispiele zeigen:



Für Kationen ist die spezifische und physikalische Adsorption, wie Gl.4.3-54 für Cu^{2+} zeigt, formal identisch. Zweiwertige Ionen können bidental und damit besonders fest gebunden werden (s. Abb.1.3.3B+C). Eine starke Adsorption erfolgt für Anionen aber nur bei $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ und für Kationen bei $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$, d.h. wenn Ionen- und Oberflächenladung entgegengesetzt sind. Zudem wird der pH_{ZPC} eines Oxids von den Ionen beeinflusst (vgl. Tab.3.2-2).

Wie die Adsorptionsmessungen mit DCA gezeigt haben, führt die Zugabe von 10mM KNO_3 oder NaCl bei pH3, insbesondere aber von 10mM Na_2SO_4 oder Na_3PO_4 zu einer Abnahme der DCA-Adsorption. Bei pH7 und pH11 ist die DCA-Adsorption ohnehin schwach und die Salz-Zugabe scheint diese nicht zu beeinflussen (s. Abb.3.2-9 und -10). Letzteres ist darauf zurückzuführen, daß entsprechend DCA auch die Adsorption anderer Anionen mit steigendem pH-Wert deutlich abnimmt, da sich aufgrund der

zunehmenden negativen Ladung der Oberfläche die Abstoßung der Anionen verstärkt [Fla70]. Der Gang der DCA-Adsorption entspricht genau dem der Photoneneffizienzen des DCA-Abbaus (s. Tab.4.3-10): Bei pH3 nimmt die Adsorption von DCA und die Effizienz von dessen Abbau durch

	$t_{1/4}$ [min]	$t_{1/2}$ [min]	ζ [%]
ohne Zugabe	2,0	4,5	23,6
nur Leitsalz	2,6	6,0	15,0
10mM NaNO_3	2,6	6,7	12,5
90mM KNO_3	5,0	12,0	8,4
10mM NaCl	3,5	9,8	8,1
90mM NaCl	36	90	0,75
10mM Na_3PO_4	35	74	0,92
10mM Na_2SO_4	50	120	0,56
10mM $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	6,9	24,6	3,5
ohne Zugabe ^a	125	-	0,36
nur Leitsalz ^a	100	220	0,49
10mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ^a	300	-	0,16

	ζ / ζ^*	$n_{\infty, \text{m}} / n_{\infty, \text{m}}^*$
ohne Zugabe	1,57	1,64 / 1,04
nur Leitsalz	1	1
10mM NaCl	0,54	0,84 / 0,87
10mM Na_3PO_4	0,061	0,32 / 0,53
10mM Na_2SO_4	0,037	0,2 / 0,2

Tab.4.3-10: Abbau von DCA mit UV100 bei Zugabe verschiedener Anionen: Photoneneffizienzen und Abbauzeiten; rechter Teil: Vergleich von relativer Photoneneffizienz und relativer Adsorption, *=Experiment nur mit Leitsalz ($c(\text{DCA})^0=1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, pH3 bzw. (a) pH11, kont. O_2 , $I \approx 0,6-0,8\text{mE/min}$, $\lambda > 320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $T=293\text{K}$, $V_{\text{R}}=50\text{ml}$)

Nitrat nur relativ wenig ab, durch Chlorid bereits deutlich und am stärksten durch Sulfat und Phosphat.

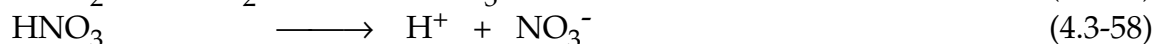
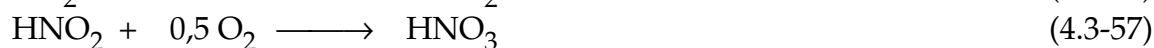
Im rechten Teil der Tabelle sind die auf das Standard-Experiment bezogene Photoneneffizienz und adsorbierte Stoffmenge mit $c(\text{DCA})/c(\text{TiO}_2)=0,2$ bzw. $0,2$ und 1mmol/g gegenübergestellt. Die Werte bestätigen den qualitativen Zusammenhang zwischen Adsorption und Effizienz. Man erkennt, daß die Abnahme der Photoneneffizienz insbesondere bei Zugabe von Sulfat oder Phosphat deutlich stärker ist als die der Adsorption. Ein definierter mathematischer Zusammenhang zwischen Effizienz und Adsorption läßt sich den Werten nicht entnehmen. Um die Abhängigkeit genauer zu verstehen, erscheint es wichtig zu wissen, inwieweit die Katalysatoroberfläche von den Ionen bedeckt wird. Die Zahl der basischen Oberflächenhydroxylgruppen beträgt für UV100 ca. $1,25\text{mmol/g}$ (vgl. Kapitel 1.3.3). Mit $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$ errechnet sich daraus eine Konzentration von $c(\equiv\text{OH})=6,25\text{mM}$. Die adsorbierte Ionen-Konzentration läßt sich mit dem für DCA mit 20g/l UV100 bei pH3 ermittelten Adsorptionsgrad von $15,5\%$, d.h. $\gamma_{\text{H}}\approx 4,4\%$ für 5g/l , abschätzen (s. Gl.3.2-1). Es ist bekannt, daß Sulfat und Phosphat stark, Chlorid und Nitrat dagegen wie DCA nur schwach adsorbiert werden [Fla70]. Nimmt man an, daß die Stärke der Chlorid-Adsorption der von DCA entspricht, so ergibt sich mit $c(\text{Cl}^-)=10$ bzw. 90mM für UV100 $c(\text{Cl}^-)_{\text{ads}}=0,44$ bzw. $4,0\text{mM}$. Demnach ist bei pH3 mit 5g/l UV100 und 90mM Cl^- $2/3$ und mit 10mM etwa 7% der TiO_2 -Oberfläche mit Chloridionen bedeckt. Dies erklärt die starke Abnahme der Effizienz von 10 nach 90mM Chlorid. Bei Sulfat erfolgt aber bereits mit 4mM eine starke Inhibierung. Nimmt man hier einen Adsorptionsgrad von 50% bei pH3 an, so errechnet sich mit 5g/l UV100 $c(\text{SO}_4^{2-})_{\text{ads}}=2,0$, d.h. schon mit 4mM ist ein Großteil der Oberfläche durch Sulfat-Ionen blockiert. Dies erklärt die starke Inhibierung bereits kleiner Mengen Sulfat- oder Phosphat. Es wäre interessant, diese Überlegungen durch Adsorptionsmessungen der Anionen an TiO_2 zu überprüfen. Interessant ist auch wie sich eine unterschiedliche Katalysatorkonzentration bei Anionen-Zugabe auswirkt. Bei P25 ist die isolierte Betrachtung der Adsorption besonders gut möglich, da bei diesem die Photoneneffizienz für $c(\text{TiO}_2)\geq 0,5\text{g/l}$ ohne Zugabe konstant ist (s. Abb.3.4-2). Daher muß anders als bei UV100 der Einfluß der TiO_2 -Konzentration auf die Lichtabsorption nicht berücksichtigt werden. Für 5g/l P25 lassen sich entsprechend UV100 unter Berücksichtigung der um einen Faktor 6 kleineren Oberfläche Werte von $c(\equiv\text{OH})=1,04\text{mM}$ und mit $c(\text{Cl}^-)=10$ oder 90mM von $c(\text{Cl}^-)_{\text{ads}}=0,066$ bzw. $0,59\text{mM}$ errechnen. Für $0,5\text{g/l}$ P25 sollten die Konzentrationen jeweils etwa um eine Zehnerpotenz kleiner sein, d.h. der Anteil der freien Adsorptionsplätze ändert sich nicht, aber die absolute Konzentration steigt bei Erhöhung der Katalysatorkonzentration. Ersteres ist offensichtlich entscheidend, denn eine Erhöhung von $c(\text{P25})=0,5\text{g/l}$ auf 5g/l bewirkte zwar im Gegensatz zu den Experimenten ohne Zugabe eine Erhöhung der Effizienz, aber lediglich um einen Faktor $1,4$. Dagegen ergibt eine Verringerung der Chloridkonzentration auch eine Zunahme der relativen Zahl der freien Adsorptionsplätze und mit 10mM Cl^- wurde eine um einen Faktor $6,7$ höhere Effizienz gefunden als mit 90mM Cl^- . Der Grund für dieses Verhalten ist, daß bei der Photokatalyse die Größe der verfügbaren Oberfläche allein nicht entscheidend ist, sondern auch die Konzentration der Ladungsträger. Deren mittlere Konzentration pro Katalysatorteilchen und Zeiteinheit nimmt mit zunehmender TiO_2 -Konzentration bei gleichbleibender Beleuchtungsstärke aber ab, so daß die Erhö-

hung der Oberfläche nur einen geringen Einfluß hat.

Auch bei pH11 besteht eine Korrelation zwischen Adsorption und Effizienz bei Anionen-Zugabe, wie der jeweils fehlende Einfluß der Anionen in Konzentrationen von 10 oder 90mM nahelegt (s. Abb.3.4-32, Insert). Lediglich Phosphat scheint in geringem Maße zu inhibieren, auch bei dem Experiment ohne Leitsalz wurde aber eine geringere Effizienz gefunden. Dies stellt möglicherweise nur eine Meßungenauigkeit dar, andererseits war auch der Chloroformabbau bei pH11 mit 10mM KNO₃ schneller als ohne (s. Tab.3.4-5). Somit ist bei pH11 offenbar eine gewisse Salzkonzentration günstig, bei pH3 dagegen eine sehr saubere Oberfläche besonders vorteilhaft, wie die deutliche Abnahme von ζ bereits durch Zugabe des Leitsalzes bei pH3 zeigt. Kationen wie Cu²⁺ und Fe³⁺ haben mit c=10mM bei pH11 einen inhibierenden Einfluß, was sich ebenfalls durch deren starke, vermutlich spezifische Adsorption im sauren Medium erklären läßt. Die reduktive Metallabscheidung von Cu²⁺ ist bei pH11 offenbar nur von sekundärer Bedeutung. Die Inhibierung ist vermutlich nicht allein durch die Konkurrenzadsorption bedingt. So können Chlorid, Nitrit und sogar Sulfat und Phosphat aufgrund des hohen Redoxpotentials der Löcher (E°≈3,0V) in Konkurrenz zum DCA-Abbau oxidiert werden:



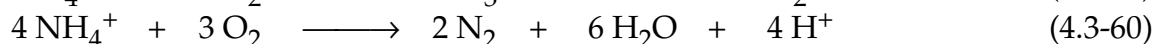
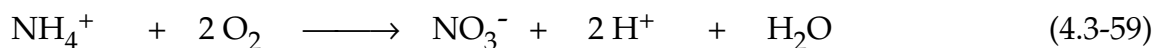
Die Reaktion von Chlorid mit \bullet OH-Radikalen ist zumindest in homogener Lösung mit $k=4,3 \cdot 10^9 / (M \cdot s)$ ebenso schnell wie die von 4-CP, TCE oder Atrazin ($k=7,6, 4,2$ bzw. $2,1 \cdot 10^9 / (M \cdot s)$). DCA und Chloroform reagieren mit $k=2,75$ bzw. $0,5 \cdot 10^7 / (M \cdot s)$ deutlich langsamer. Demgegenüber ist die Oxidation von Phosphat zum Phosphatradikal wegen der geringen Rate von $k=2 \cdot 10^4 / (M \cdot s)$ ohne Bedeutung [Bux88, Son96a, RCD92, Mao91]. Die aus Chlorid gebildeten Chlorradikale können zu Chlormolekülen kombinieren oder selber einen Abbau organischer Substanzen induzieren. Das Sulfatradikal ist ein noch stärkeres Oxidationsmittel und wird sicherlich rasch wieder reduziert. Nitrit kann dagegen photokatalytisch quantitativ zu Nitrat oxidiert werden [Hor85, Mil93b]. Die mögliche Oxidation der Anionen ist ein weiterer Grund für deren inhibierende Wirkung, erklärt aber nicht die bei Zugabe von Nitrit beobachtete zusätzliche Protonenentwicklung (s. Abb.3.4-30). Bedenkt man indes, daß es sich bei Nitrit um das Anion einer schwachen Säure mit $pK_S=3,37$ handelt, so stellt man fest, daß dieses bei pH3 größtenteils als protonierte Salpetrige Säure vorliegt. Wird ein solches Molekül oxidiert, so entsteht Salpetersäure, die als starke Säure ($pK<0$) sofort in ein Proton und ein Nitrat-Anion dissoziiert.



Diese Reaktionsfolge erklärt die zusätzliche Protonenfreisetzung. Der Mechanismus der photokatalytischen Nitrit-Oxidation besteht vermutlich in der Addition von O₂ im Anschluß an Reaktion 4.3-55, mit HNO₂ als Aⁿ⁻, gefolgt von der Weiterreaktion des Peroxylradikals entsprechend Abb.4.1-7b zu Produkt II und schließlich Gl.4.3-58.

Ähnlich wie Nitrit kann auch Ammonium oxidiert werden. Dabei sind aber verschiedene Oxidationsprodukte und zwar N₂, NO, NO₂⁻, NO₂, NO₃⁻ denkbar. Für die Bildung der beiden stabilsten Produkte lassen sich folgende Reaktionsgleichungen formulieren,

wobei nach Aussage von Broekaert [Bro93] Nitrat vor N_2 das Hauptprodukt ist.



Eine zusätzliche Protonenentwicklung wurde indes nur bei pH11, nicht aber bei pH3 beobachtet. Anders als bei Zugabe von Ag^+ oder Nitrit bei pH3 war die H^+ -Bildungsrate sogar größer als bei pH11 ohne Zugabe. Demnach ist der Abbau von NH_4^+ bei pH11 schneller als der von DCA, während bei pH3 nahezu keine NH_4^+ -Umsetzung erfolgt. Dies läßt sich wiederum, entsprechend DCA und Chloroform, leicht durch die pH-Abhängigkeit der Adsorption erklären. Ammonium wird aufgrund seiner positiven Ladung im alkalischen sicherlich deutlich stärker adsorbiert als im sauren Medium.

Die recht starke Inhibierung von $Pb(NO_3)_2$ läßt sich ebenfalls durch einen oxidativen Konkurrenzprozeß zum DCA-Abbau erklären:



Möglich ist aber auch, daß Plumbat-Komplexe entsprechend Sulfat und Phosphat die TiO_2 -Oberfläche blockieren. Tetraethylblei ist als ausgesprochenes Katalysatorgift für Autoabgas-Katalysatoren bekannt. Nach Angaben von Serpone [Ser91] erfolgt eine Abscheidung als PbO_2 und Pb° . Die inhibierende bzw. katalytische Wirkung von Ag^+ und Cu^{2+} auf den DCA-Abbau wurde bereits im Zusammenhang mit der Platinierung durch eine reduktive Metallabscheidung erklärt. Mit Kupfernitrat ist die Effizienz noch etwas höher als mit Kupferoxid, vermutlich deswegen, daß sich letzteres wie auch ZnO nur langsam auflöst. Die übrigen Kationen und Oxide liegen bereits in ihrer höchst-oxidierten Form vor, eine Reduktion ist aufgrund der Redoxpotentiale, insbesondere in Anwesenheit von O_2 , nicht zu erwarten. Die leichte Abnahme der Photoneneffizienz bei Zugabe von SnO_2 , $NaNO_3$, ZnO oder $Ca(NO_3)_2$ ist auf die schwach inhibierende Wirkung von Nitrat bzw. den Lichtfiltereffekt der Oxide zurückzuführen. Mit den in Wasser nahezu unlöslichen Oxiden Fe_2O_3 oder Al_2O_3 ist die Effizienz etwa gleich bzw. sogar größer als ohne Zugabe; letzteres ist vermutlich nur eine Meßungenauigkeit. Dies bestätigt die Ergebnisse des Einflusses der Katalysatorkonzentration, nach denen eine Verringerung der Eindringtiefe des Lichtes durch eine erhöhte TiO_2 -Konzentration zu keiner meßbaren Abnahme der Photoneneffizienz führt.

In anderen Arbeiten wurde bei Zugabe verschiedener Kationen insbesondere in Abhängigkeit von deren Art und Konzentration sowie dem pH-Wert eine Zunahme, Abnahme oder keine Änderung der Effizienz gefunden. Beim Abbau von 61mM $CHCl_3$ mit 0,5g/l P25 und pH7 sank die Rate bei Zugabe von 1mM Co^{2+} , 0,5mM Zn^{2+} oder 0,2mM Al^{3+} um 50, 60 bzw. 70% [Kor91]. 500mg/l Mg^{2+} hatte keinen Einfluß auf den 4-CP-Abbau mit $c^\circ=0-400$ mg/l, 2g/l P25 und $pH^\circ \approx 6$ [Cun94b]. Beim Abbau von Salicylsäure mit $c^\circ=30$ mg/l, 1g/l Anatas (TiO_2 Tilcom HACS), pH6 und N_2 -Begasung erhöhte sich die Rate bei Zugabe von Ni(II), Cd(II) oder Cu(II) ebenfalls nicht, mit $Ag(I)$, $Hg(II)$, O_2 , $Pt(IV)$ und $Au(III)$ wurde dagegen ein starker Anstieg in dieser Reihenfolge beobachtet [Pra93]. Butler und Davis [But93] untersuchten den Einfluß verschiedener Kationen auf den Toluol-Abbau mit $c^\circ=0,5$ mM und 2g/l Aldrich TiO_2 sogar bei mehreren pH-Werten. Durch Zugabe von 0,01mM Cu^{2+} , Fe^{3+} oder Mn^{2+} konnte der Abbau bei pH3, dem optimalen

pH-Wert, um einen Faktor 1,9, 1,6 bzw. 1,2 beschleunigt werden; bei pH7 war die Rate jeweils etwa einen Faktor 1,4 größer als ohne Zugabe, bei pH5 dagegen nur mit Cu^{2+} . Eine höhere Ionen-Konzentration führte zu einer Abnahme der Rate. Mit Cu^{2+} konnte die Abbaurate für $c(\text{Toluol})^{\circ}=0$ bis 2mM erhöht werden, mit Fe^{3+} dagegen nur für $<0,9\text{mM}$. Der Oxidationsgrad von Cu und Fe hatte ebenso wie die Zugabe von Zn(II) oder Ni(II) bei pH3 bis 7 keinen Einfluß auf die Abbaurate. Fe^{2+} konnte nicht nachgewiesen werden. Die Adsorption der Metalle war in allen Fällen gering. Die Erhöhung der Effizienz scheint mit der Größe des Standardredoxpotentials zu korrelieren. Auch der Abbau von 0,4mM Chlorbenzol konnte bei pH3 durch 0,01mM Cu^{2+} beschleunigt werden [But93].

Entsprechend dem Abbau von DCA inhibiert Sulfat offenbar auch den 4-CP-Abbau bei pH3, wie die Abnahme der Rate bei Zugabe von Peroxodisulfat mit zunehmender Reaktionszeit nahelegt. Das Sulfat bildet sich dabei durch die Reduktion von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Gl.4.3-42). Auch in anderen Arbeiten wurden Hinweise auf einen inhibierenden Effekt von Sulfat gefunden; lediglich Auguliaro et al. [Aug88b] beobachteten beim Abbau von 80mg/l Phenol mit 1g/l Anatas der Fa. BDH bei pH3 nur eine geringe Abnahme der Rate bei Zugabe von 0,25M Na_2SO_4 . Matthews [Mat86] fand beim Abbau von Benzol, Phenol, Chlorbenzol und Dichlorethan bei einer Verringerung des pH-Wertes von pH4 auf pH3 jeweils etwa eine Abnahme der Abbaurate um 50% (s. Tab.4.1-3). Er führte dies nicht unmittelbar auf den pH-Wert, sondern darauf zurück, daß der pH-Wert mit Schwefelsäure eingestellt wurde. Entsprechend beobachteten auch Koster et al. eine um 50% kleinere Abbaurate beim Abbau eines Dreikomponentengemisches von 1-TCEa, PCE und Chlorbenzol mit $c^{\circ}\approx 0,1\text{mM}$ und 0,5g/l P25, wenn anstelle von pH11 pH2,4 mit H_2SO_4 eingestellt wurde. Dagegen konnte in vier Versuchen mit unterschiedlicher Salzzusammensetzung bei pH5 bis 7 kein Einfluß von 68mg/l Na^+ , 32mg/l Ca^{2+} , 0,5mg/l Fe^{3+} , 10mg/l NO_3^- , 100mg/l Cl^- und 100mg/l HCO_3^- festgestellt werden [Kos93].

Die wohl detaillierteste Untersuchung zum Einfluß anorganischer Anionen auf den photokatalytischen Schadstoffabbau wurde von Abdullah et al. [Abd90] durchgeführt. Mit 5mg/l Salicylsäure, Anilin und Ethanol als Einzelmodellsubstanzen, fixiertem P25, $c(\text{Anion})\leq 100\text{mM}$ und pH4,1, eingestellt mit HClO_4 , wurde bei Zugabe von Nitrat und Perchlorat nur eine geringe Abnahme der Abbaurate beobachtet. Demgegenüber hatten Chlorid, Phosphat und Sulfat einen deutlich inhibierenden Effekt. Phosphat und Sulfat führten bereits in einer Konzentration von wenigen mM zu einer Abnahme der Abbaurate um 20 bis 70%; bei einer Erhöhung der Anionen-Konzentration sank die Rate aber nur noch geringfügig. Chlorid wirkte bei geringer Konzentration weniger inhibierend, bei höherer dagegen ähnlich stark. So war beim Abbau von Ethanol die Abbaurate mit 100mM Chlorid am geringsten, sonst wirkte Phosphat am stärksten inhibierend. Die Inhibierung durch Cl^- konnte durch einen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz beschrieben werden, die von Phosphat oder Sulfat dagegen nicht. Beim Abbau von CHCl_3 mit $c^{\circ}=61\text{mM}$, 0,5g/l P25, O_2 -gesättigter Lösung, $I=0,25\text{mE}/\text{min}$, pH4 und $c(\text{Anion})=5$ oder 1mM wurde ebenfalls eine Inhibierung durch Chlorid und Phosphat gefunden, während Fluorid und Perchlorat nahezu keinen Einfluß hatten. Mit steigendem pH-Wert nahm die Inhibierung durch Chlorid ab; bei pH3 war die Abnahme der Abbaurate mit einem Faktor 2,4 am größten, bei pH9 mit 1,2 am geringsten. Mit 1mM Phosphat sank die Rate um 25%, bei pH7 hatten dagegen selbst 10mM Phosphat keinen Einfluß [Kor91]. Auch beim

Abbau von MCA bei nichteingestelltem pH-Wert, d.h. im sauren Medium, wurde eine Inhibierung durch Phosphat beobachtet [Tan93]. Beim Abbau von 0,155mM 3-CP bei pH8 wurde kein Einfluß von $\leq 0,1\text{M Cl}^-$, SO_4^{2-} , NO_3^- oder HCO_3^- gefunden, bei pH4,6 hatten Cl^- und SO_4^{2-} dagegen einen inhibierenden Effekt [Oli91+93b].

Diese Ergebnisse zeigen, daß der Einfluß anorganischer Salze im wesentlichen von deren Art und Konzentration sowie dem pH-Wert und weniger von der Modellsubstanz abhängig ist. Die Zunahme von Adsorption und Inhibierung korreliert mit sinkendem pH-Wert bei Anionen bzw. steigendem bei Kationen. Neben der Konkurrenzadsorption der Ionen zum Substrat, d.h. dem geometrischen Effekt, ist bei oxidierbaren Ionen sicherlich auch die Konkurrenzoxidation adsorbierter Ionen als kinetische Inhibierung gegeben.

Mit einer Inhibierung um bis zu einem Faktor 3 sind die Raten auch in Gegenwart von Chlorid, Sulfat oder Phosphat noch hoch genug, um einen Abbau in akzeptabler Zeit zu erreichen [Abd90]. In der vorliegenden Arbeit bewirkten Sulfat oder Phosphat mit $c \geq 4\text{mM}$ sowie Chlorid $\geq 90\text{mM}$ indes eine Effizienz-Abnahme um eine Zehnerpotenz. Ein Grund für diese starke Inhibierung ist vermutlich, daß die Anionen genau die Adsorptionsplätze von DCA besetzen, während neutrale Moleküle eher an anderen Stellen adsorbiert werden. Zudem ist die Adsorption der Anionen bei pH3 noch stärker als bei pH4,1 und die Effizienz des optimierten DCA-Abbaus besonders hoch. Bei einer Inhibierung um eine Zehnerpotenz kann es sinnvoll sein, die Ionen-Konzentration vor der photokatalytischen Behandlung zu vermindern, z.B. durch eine Fällung. Auch eine bloße pH-Änderung kann aber bereits ausreichend sein, wobei die pH-Abhängigkeit der Adsorption der inhibierenden Substanzen und die des photokatalytischen Substrat-Abbaus bedacht werden muß. So liegt z.B. das Optimum des DCA-Abbaus in Gegenwart inhibierender Anionen sicherlich oberhalb von pH3. Es wäre interessant dies experimentell zu überprüfen. In jedem Fall sollte bei einer Anwendung der Photokatalyse neben dem pH-Wert auch die Konzentration der stark inhibierenden Ionen kontrolliert werden.

4.3.8 Langzeitaktivität und Reaktivierung von Photokatalysatoren

Bei katalytischen Verfahren sind die Langzeitaktivität, Stabilität und Selektivität des Katalysators entscheidende Anforderungen für eine technische Realisierung. Nur wenn die beiden ersteren über einen längeren Zeitraum gegeben sind, ist eine Anwendung unter Betriebs- und Kostengesichtspunkten interessant. Während die hohe Stabilität von TiO_2 gegenüber einem Auflösen in wäßriger Lösung über einen weiten pH-Bereich bekannt ist [Bah94a], existieren nur wenige Untersuchungen zur Langzeitaktivität von Photokatalysatoren. Bezüglich der Selektivität erscheint es für eine breite Anwendbarkeit, d.h. um möglichst viele verschiedene Schadstoffe abzubauen zu können, vorteilhaft, wenn diese gering ist. Andererseits führt dies dazu, daß neben den relevanten Toxinen auch andere Wasserinhaltsstoffe wie die natürlichen Huminstoffe oxidiert werden, so daß der Abbau der Schadstoffe u.U. nur mit geringer Rate und Effizienz gelingt. Demnach ist eine hohe Selektivität günstig. In der Praxis hat sich gezeigt, daß mit der Photokatalyse nahezu alle organischen Substanzen mineralisiert werden können [Bah93a, Hof95, Bla96]. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, können die Effizienzen indes sehr unterschiedlich sein.

Wie Abb.3.4-33 und -34 zeigen, sinkt die Effizienz beim mehrmaligen Abbau von 1mM DCA unter Beibehaltung der Suspension. Bei dieser Versuchsführung verbleibt das beim

Abbau freigesetzte Chlorid vollständig in der Lösung. Die Übereinstimmung der Effizienzen bei Chlorid-Zugabe mit denen des mehrmaligen Abbaus mit gleicher anfänglicher Cl^- -Konzentration belegt, daß die Inhibierung alleine auf die freigesetzten Chloridionen zurückzuführen ist. Der Vergleich mit dem Experiment mit 24mM DCA zeigt im Fall von UV100, daß die Inhibierung für $c(\text{DCA}) > 1\text{mM}$ noch stärker ist. Anders betrachtet hat die DCA-Anfangskonzentration in Anwesenheit von Chlorid mit $c(\text{Cl}^-) > 2\text{mM}$ im Konzentrationsbereich von 1 bis 24mM DCA nahezu keinen Einfluß auf die Photonen-effizienz; ohne Chlorid erfolgt dagegen noch eine leichte Erhöhung der Effizienz für $c(\text{DCA}) > 1\text{mM}$ (s. Abb.3.4-11). Die näherungsweise Gültigkeit einer Kinetik 0. Ordnung wird durch den recht linearen Verlauf der Teilabschnitte von je 1mM des Experimentes mit 24mM DCA und $c(\text{Cl}^-) \geq 2\text{mM}$ bestätigt; in einem so kleinen Intervall macht sich auch die Krümmung der Kurve durch die Chlorid-Inhibierung nur wenig bemerkbar. Bei P25 scheint dagegen die Inhibierung durch Chlorid bei 1mM DCA stärker zu sein als bei 24mM und die Effizienz ist auch in Anwesenheit von Chlorid mit 24mM jeweils höher als mit 1mM DCA. Diese Aussagen stehen im Gegensatz zu den mit UV100 getroffenen, was verwunderlich ist. In jedem Fall ist die Photoneneffizienz mit UV100 stets deutlich größer (Faktor $\geq 2,8$) als mit P25 bei entsprechenden Versuchsbedingungen.

Auch die konstante Effizienz beim mehrmaligen DCA-Abbau mit UV100 und platinier-tem UV100 in frischer Lösung (s. Abb.3.4-34 und -35) belegt, daß die Inhibierung in beibehaltener Suspension alleine durch die Chloridfreisetzung bedingt ist. Zudem zeigt dies, daß zumindest in einem kurzen Reaktionszyclus kein Aktivitätsverlust der Katalysatoren erfolgt. Ein wesentlicher Verlust des Katalysatormaterials beim Waschen scheint ebenso wenig zu erfolgen wie eine Ablösung des abgeschiedenen Platins. Die nur etwa halb so große Effizienz mit gewaschenem P25 gegenüber dem Ausgangsexperiment könnte bedeuten, daß hier eine Deaktivierung des Katalysators bestehen bleibt; möglich ist aber auch, daß die Abnahme lediglich daraus resultiert, daß bei den Wasch- und Zentrifugationsprozessen besonders viel Titandioxid verloren gegangen ist.

Auch beim Abbau von 0,155mM 4-CP mit 2g/l P25 bei $\text{pH} \approx 6$ wurde eine langsame Abnahme der Rate bei zehnmaliger Wiederverwendung des Katalysators gefunden [AIS91]. Da hierbei die Suspension beibehalten wurde, ist die Abnahme wohl auf die zunehmende Chlorid-Konzentration zurückzuführen, die Autoren vermuten zudem einen Verlust von Katalysatormaterial beim Waschen. Dagegen konnte beim solaren Abbau von 50mg/l TCE oder Chloroform mit 3g/l Fisher Anatas ($\text{BET} = 7\text{m}^2/\text{g}$) und mehrmaligem Wiederverwenden des gewaschenen Katalysators in mehreren Tagen keine Abnahme der Katalysatoraktivität festgestellt werden [Ahm84]. Auch beim 4- bzw. 13-maligen Abbau von 20mg/l Phenol sowie 25mg/l Atrazin mit 2,9g/l im Labor synthetisiertem Sol-Gel-Anatas wurde mit zwischenzeitlichem Waschen des Katalysators eine gleichbleibende Abbaurate beobachtet [Pel93b]. Bei fixiertem P25 erfolgte nach der Zugabe von 50mM Chlorid eine Abnahme der Abbaurate von Ethanol um etwa 36%; durch Waschen des Katalysators mit Wasser konnte die ursprüngliche Aktivität aber wiederhergestellt werden [Abd90]. Somit erfolgt offenbar bei verschiedenen TiO_2 -Katalysatoren kein wesentlicher Aktivitätsverlust, sofern die beim CKW-Abbau gebildeten Chloridionen entfernt werden; dabei haben die Art der Modellschubstanz und die weiteren Versuchsbedingungen offenbar nur einen geringen Einfluß. Dies gilt auch für die Gasphasenphotokatalyse:

So wurde beim Abbau von TCE und PCE mit fixiertem TiO_2 oder TiO_2 -Pellets in der Gasphase keine Aktivitätsabnahme des Photokatalysators beobachtet [Kut93, Hol93]. Eine Deaktivierung des Katalysators insbesondere durch Chloridionen und schwerflüchtige organische Abbauprodukte kann aber ein Problem darstellen, da diese bei gewöhnlicher Temperatur im Gegensatz zum Abbau im flüssigen Medium kaum in die Gasphase übertreten können [Lar93]. Auch Stickstoffatome, welche vermutlich bei der Reduktion von NO entstehen, können zu einer Vergiftung des Photokatalysators führen; das Titan-dioxid läßt sich aber durch Zusatz von Ammoniak wieder reaktivieren [Sch94a].

Während sich ein von adsorbierten Chloridionen deaktivierter Katalysator durch Waschen mit neutralem Wasser vollständig regenerieren läßt, gelingt damit nach der Zugabe von Sulfat oder Phosphat nur eine teilweise Wiederherstellung der Katalysatoraktivität (s. Tab.3.4-6). Die Abnahme der Rate um einen Faktor 33 bzw. 50 durch Zugabe von 50mM läßt sich so nur zu einem Faktor 5 wieder rückgängig machen, d.h. der größere Teil der Inhibierung bleibt bestehen. Dennoch ist die Effizienz bereits deutlich höher als bei den Experimenten mit Zugabe von 10mM Sulfat oder Phosphat. Dies zeigt, daß es durch das Waschen mit Wasser gelingt den größten Teil der auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Anionen zu entfernen. Die verbleibenden Fremdionen sind aber offenbar besonders fest auf der Oberfläche gebunden, d.h. chemisorbiert und für den größeren Teil der Inhibierung verantwortlich. Jene lassen sich erst mit verdünnter Lauge (0,1M NaOH), d.h. einen Überschuß von Hydroxidionen, wieder gegen Hydroxylgruppen austauschen. Somit kann die volle Katalysatoraktivität wiederhergestellt werden, d.h. auch die Adsorption von Sulfat und Phosphat sind vollständig reversibel. Der Aufwand für die Reaktivierung des Katalysators ist aber deutlich größer als bei Chlorid.

Die sehr feste Bindung von Phosphat- und Sulfat-Ionen auf der TiO_2 -Oberfläche wurde auch mit suspendiertem und fixiertem P25 beobachtet. Durch Waschen mit Wasser konnte ebenfalls nur ein Teil der Ionen entfernt werden, mit 0,1M NaHCO_3 oder NaOH gelang dagegen selbst nach Zugabe von 0,1M Phosphat oder Sulfat die volle Wiederherstellung der Katalysatoraktivität [Fal70, Abd90].

Auch wenn die untersuchten Reaktionscyclen recht kurz sind, läßt sich schlußfolgern, daß UV100 und platinisiertes UV100 wie andere Titandioxide eine hohe Langzeitaktivität besitzen und somit als Katalysator für eine Anwendung der Photokatalyse geeignet sind. Adsorbierte Chloridionen können toleriert werden, wenn ihre Konzentration nicht zu hoch ist. Diese gehen bereits bei einer anschließenden Reinigung eines weniger Chloridhaltigen Wassers größtenteils wieder in Lösung. Dagegen erscheint vor der Reinigung eines stark Sulfat- oder Phosphat-haltigen Wassers bei $\text{pH} < 7$ die Abtrennung dieser Ionen empfehlenswert. Anderenfalls muß der Katalysator nach einer gewissen Betriebszeit durch Waschen mit Lauge regeneriert werden. Möglich ist auch eine pH-Anhebung während des Betriebs. Dazu ist aber zu prüfen, ob dies nicht bedingt durch die Art der Substrate oder eine Inhibierung durch Kationen zu einer Abnahme der Effizienz führt.

4.3.9 Einfluß der Reaktionstemperatur

Chemische Reaktionen sind vom Druck und der Temperatur abhängig, da diese Größen einen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts haben. Bei der Oxidation organischer Substanzen handelt es sich um exotherme Prozesse, so daß eine Temperaturerhöhung eine

Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken sollte. Tatsächlich erfolgt eine solche Umsetzung bei erhöhter Temperatur aber leichter, da für die Reaktion der kinetisch stabilen organischen Substanzen zunächst eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß. Dies erklärt die Zunahme der DCA-Abbaurrate mit steigender Reaktionstemperatur (s. Abb.3.4-37). Die Aktivierungsenergie E_A läßt sich mit der Arrhenius-Gleichung

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT} \quad \text{oder} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.3-62)$$

durch Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante gegen den Kehrwert der Temperatur ermitteln. Wie Abb.4.3-13 zeigt, findet man für den DCA-Abbau mit S18 eine recht gute Regressionsgerade, während mit UV100 eine deutliche Krümmung erkennbar ist. Trotzdem wurde für beide Materialien unter Annahme der Gültigkeit von Gl.4.3-62 die Steigung der Kurve und aus dieser die Aktivierungsenergie bestimmt. Für S18 ergab sich ein Wert von $E_A=15,9\text{kJ/mol}$, was gut mit den von Bahnemann et al. [Bah94b] mit $0,5\text{g/l}$ P25, 24mM DCA, pH5, 10mM KNO_3 und $I=0,09$ bzw. $0,27\text{mE/min}$ gefundenen Werten von $E_A=13,6$ und $18,8\text{kJ/mol}$ übereinstimmt. Der für UV100 erhaltene Wert von $E_A=4,3\text{kJ/mol}$ ist dagegen um fast einen Faktor 4 geringer. Obwohl die Aktivierungsenergie nach Gl.4.3-62 unabhängig von den Versuchsparametern sein sollte, scheint ein Einfluß der Lichtintensität und des Photokatalysators auf den ermittelten E_A -Wert zu bestehen, d.h. die Arrhenius-Gleichung ist hier nur bedingt anwendbar.

Dennoch stimmen die mit S18 und P25 für den DCA-Abbau erhaltenen Aktivierungsenergien recht gut mit den für andere Modellsubstanzen ermittelten Werten überein. So wurden für den Abbau von 1mM Phenol mit $6,25\text{g/l}$ Anatas der Fa. Wako Pure Chemical Co., $0,05\text{mM}$ Salicylsäure mit $0,15\text{g}$ P25 sowie $0,1$ bis 1mM 2,4-DCP mit 2g/l P25, pH5 und $I=23\mu\text{E/min}$ Werte von $E_A=10, 11$ bzw. $13,6\text{kJ/mol}$ ermittelt [Oka85, Mat87a, Ser94]. Beim Abbau von $0,155\text{mM}$ 4-CP mit 2g/l P25 ergab sich nur ein geringer Einfluß der Temperatur mit $E_A=5,5\text{kJ/mol}$, d.h. ein nahezu gleicher Wert wie für DCA/UV100 [Als91]. Mit 1mM 4-CP und im Labor synthetisiertem, fixiertem TiO_2 wurde bei pH5,8 eine Zunahme der Rate von $T=11,7^\circ\text{C}$ nach $56,7^\circ\text{C}$ um fast einen Faktor 4 und somit $E_A=20,6\text{kJ/mol}$ gefunden [Hof94]. Auch mit 2g/l P25, $c^\circ=20\text{mg/l}$ und pH3 wurde für 4-CP sowie 2-Methylphenol und 2,4-Dimethylphenol ein Anstieg der Abbaurrate mit zunehmender Temperatur ermittelt, während für eine Mischung von PCE, Chlorbenzol und 1-TCEa im Bereich von 20 bis 50°C keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit der Rate gefunden wurde [Ser96a, Kos93]. Beim Abbau von Chloroform mit $c^\circ=62\text{mM}$, $0,5\text{g/l}$ P25, 1mM PO_4^{3-} und pH6,3 wurde dagegen eine Verringerung von ζ mit zunehmender Reaktionstemperatur beobachtet. Diese Abnahme war bei $I=3\mu\text{E/min}$ deutlich ausgeprägter als bei $0,3\text{mE/min}$ und könnte auf einen komplexen Reaktionsmechanismus zurückzuführen sein [Bah91a]. Hier besteht eine qualitative Übereinstimmung mit der Tatsache, daß sich die Bandlücke von TiO_2 mit steigender Temperatur um ca. 1meV/K verringert [Lan82], d.h. die Oxidations- und Reduktionskraft der Löcher bzw. Elektronen nimmt ab. Dieser Effekt ist indes zu gering um hier als Erklärung dienen zu können. Somit besitzt Anatas S18 offenbar bei erhöhter Temperatur eine höhere Aktivität als UV100, zumindest für den DCA-Abbau unter den angegebenen Versuchsbedingungen; der Grund hierfür ist unklar.

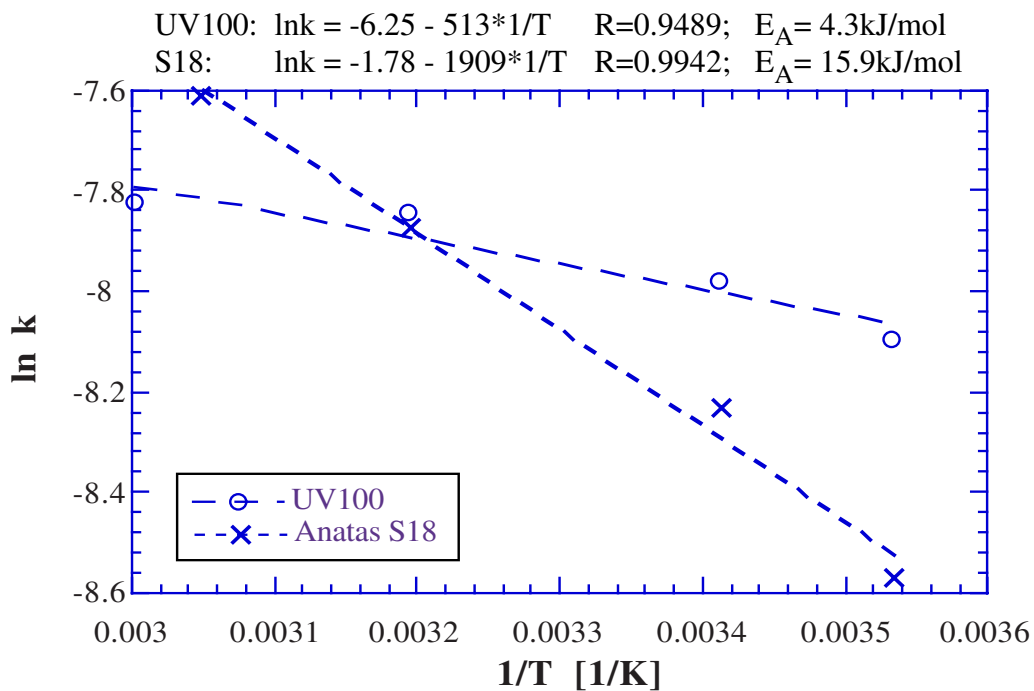


Abb.4.3-13: Abbau von DCA mit UV100 und Anatas S18, Variation der Reaktionstemperatur: Auftragung nach der Arrhenius-Gleichung ($c(\text{DCA})^0=1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, $\text{pH}3$, kontinuierlicher O_2 -Strom, $I \approx 0,7\text{mE/min}$, $\lambda > 320\text{nm}$, 10mM KNO_3 , $V_R=50\text{ml}$)

Für eine Anwendung der Photokatalyse erscheint eine Temperatur- wie eine Druck-erhöhung nur dann sinnvoll, wenn dadurch eine signifikante Erhöhung der Effizienz erfolgt und gleichzeitig die Kosten für den zusätzlichen Energieaufwand und die u.U. erhöhten Anforderungen an das Reaktormaterial gering sind. Andererseits ist die Kenntnis des Temperatureinflusses auf die Rate des Schadstoffabbaus vorteilhaft um zu entscheiden, ob es sinnvoll ist, der Aufheizung des Wassers aufgrund der Absorption des IR-Anteils des eingestrahlichten Lichtes durch Kühlung entgegenzuwirken.

4.4 Anwendung der Photokatalyse

Nach der Optimierung der Festkörper- und Oberflächeneigenschaften der Photokatalysatoren durch Abbauprobieren mit Modellschadstoffen stellt sich schließlich die Frage nach der Anwendung der Photokatalyse. Dazu sind letztendlich vier Punkte wichtig:

- Welches sind die Zielmärkte, d.h. was für konkrete Problemstellungen gilt es zu lösen
- Inwieweit lassen sich die Ergebnisse der Laborversuche auf reale Wässer übertragen; wie gelingt auch bei diesen eine Optimierung bei minimalem Aufwand
- Wie sollte ein Reaktor aussehen, damit der Abbau mit möglichst hoher Effizienz erfolgt
- Wie ist die Effizienz der Photokatalyse, d.h. die Kosten für eine Wasserreinigung im Vergleich zu anderen Verfahren

Die beiden wichtigen Zielmärkte sind die Reinigung von Grundwässern für die Trinkwasserversorgung sowie von Abwässern mit dem Ziel die Schadstoffkonzentration so weit zu verringern, daß ein Einleiten zulässig wird (vgl. Kapitel 1.1, 1.4 und 1.5). Um die Eignung der Photokatalyse hierfür und die Übertragbarkeit der Ergebnisse der Laborversuche zu prüfen, wurden Experimente mit Schadstoffgemischen und realen Grund- und Abwässern durchgeführt (s. Kapitel 3.5). Nach der Diskussion dieser Resultate wird die Photokatalyse schließlich mit anderen Wassereinigungsverfahren verglichen. Zunächst sollen aber die für einen Photoreaktor entscheidenden Einflußgrößen aufgezeigt werden.

4.4.1 Einfluß der Art, Geometrie und Betriebsweise des Photoreaktors

Bei der technischen Anwendung eines chemischen Verfahrens ist die Konzeption und Konstruktion eines geeigneten Reaktors und dessen Optimierung mit Hilfe von Experimenten entscheidend für die Effizienz des Prozesses. Bei der heterogenen Katalyse gilt es eine möglichst große Katalysator-Oberfläche für die Reaktion verfügbar zu machen; wichtig ist aber auch, daß sich der Katalysator nach der Reaktion leicht wieder abtrennen läßt. Bei der Photokatalyse ist zudem entscheidend, daß das Licht gut in den Reaktor gebracht und dort vom Katalysator absorbiert wird. Die Katalysatoroberfläche nimmt mit sinkender Teilchengröße zu, so daß mit feinteiligen Materialien häufig die höchsten Effizienzen erzielt werden (s. Tab.3.3-1). Bei diesen ist indes die Abtrennung besonders schwierig, d.h. der Austrag aus einem kontinuierlich betriebenen Reaktor hoch. Um die Abtrennung zu erleichtern, ist die Verwendung größerer Materialien vorteilhaft. Beim Einsatz von Pellets oder einer Fixierung des Katalysators wird, sofern die Stabilität hinreichend groß ist, das Problem und damit ein zusätzlicher Kostenfaktor sogar gänzlich vermieden. Mit zunehmender Partikelgröße oder durch eine Fixierung verringert sich aber die zugängliche Oberfläche, so daß die Aktivität des Katalysators zumindest bezogen auf seine Masse häufig abnimmt. Diese Überlegungen gelten für die Photokatalyse ebenso wie für andere heterogen katalytische Prozesse in der Gas- oder flüssigen Phase.

Bei der Konstruktion eines photokatalytischen Reaktors ist zudem zu berücksichtigen, ob dieser solar oder mit künstlicher Beleuchtung betrieben werden soll. Entsprechend dem solaren Betrieb können Lampen oberhalb des Reaktors angeordnet werden, möglich ist aber auch, diese um ihn herum oder in seinem Inneren zu plazieren, zudem kann der Einsatz von Reflektoren günstig sein [Pum95]. Um einen Photoreaktor theoretisch zu konzipieren ist es wichtig die Lichtverteilung und -absorption im Reaktor zu kennen. Dabei muß auch die Lichtstreuung am TiO_2 berücksichtigt werden. Cabrera et al. [Cab94+96] konnten dazu ein Modell entwickeln (s. Gl.1.3-4) und mit einem neuartigen Suspensionsreaktor die Absorption pro Zeit und Volumen während der photokatalytischen Umsetzung von TCE bestimmen. Für solche Berechnungen ist es auch die Kenntnis der Absorptions- und Streukoeffizienten des Photokatalysators notwendig; diese wurden von Cabrera et al. für UV100, P25 und weitere Anatase ebenfalls bestimmt (s. Tab.4.2-2). Damit besteht die Möglichkeit photokatalytische Reaktoren bezüglich der Lichtverteilung und -absorption im Reaktor zu optimieren, andererseits ist die Berechnung mit Gl.1.3-4 mit einem sehr hohen Rechenaufwand verbunden.

Für den Betrieb eines **Suspensionsreaktors** ist neben der Lichtintensität auch die Katalysatorkonzentration ein wichtiger Parameter, beide sind eng mit dem Volumen des Reaktors verknüpft. In Abb.4.4-1 ist der zeitliche Verlauf des DCA-Abbaus im 50ml-Reaktor bei Variation von $c(\text{TiO}_2)$ und I sowie im 150ml-Reaktor dargestellt; Tab.4.4-1 gibt die auf das Reaktorvolumen bzw. die Frontfläche bezogene und die absolute Lichtintensität (I , I_A , I_{Abs}), die Abbauraten $\Delta c/\Delta t$ und $\Delta n/\Delta t$ sowie die Photoneneffizienz ζ wieder. Wie die gute Übereinstimmung der Abbaukurven der Experimente mit $I=0,17\text{mE}/\text{min}$ sowie $V_R=150\text{ml}$ zeigt, hat eine Vergrößerung des Reaktorvolumens den gleichen Effekt auf die Abbaurate $\Delta c/\Delta t$ und damit auf die Effizienz ζ wie eine Verringerung der eingestrahelten Lichtintensität, die zur gleichen volumenbezogenen Lichtintensität führt. Somit ist diese der entscheidende Parameter für Größe der Photoneneffizienz. Die Rate $\Delta n/\Delta t$ ist dage-

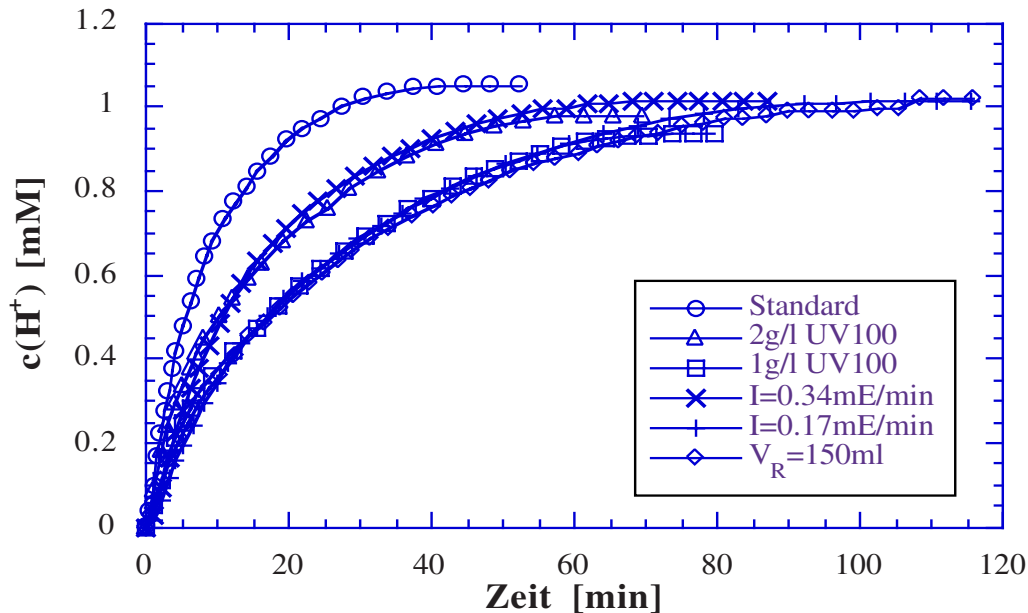


Abb.4.4-1: Abbau von DCA mit UV100, Einfluß von Reaktorvolumen, Lichtintensität und Katalysatorkonzentration: Protonenfreisetzung (Versuchsbedingungen s. Tab.4.4-1)

	I [mE/min]	I_A [$\mu\text{mol}/$ ($\text{min}\cdot\text{cm}^2$)]	I_{Abs} [$\mu\text{mol}/\text{min}$]	$\Delta c/\Delta t$ [$\mu\text{M}/\text{min}$]	$\Delta n/\Delta t$ [$\mu\text{mol}/\text{min}$]	ζ [%]
Batch, Standard	0,69	3,45	34,5	104	5,20	15
Batch, 1g/l UV100	0,69	3,45	34,5	43	2,14	6,2
Batch, 0,17mE/min	0,168	0,85	8,5	39	1,93	23
Batch, $V_R=150\text{ml}$	0,174	2,61	26,1	38 / 33*	5,7 / 5,0*	22 / 19*
TFFBR	89	0,89	6240	2670	0,187	$\approx 3,0$

Tab.4.4-1: Vergleich der Lichtintensitäten, Abbauraten und Photoneneffizienzen beim Abbau von DCA mit UV100 im Batch-Reaktor bei unterschiedlicher Katalysatorkonzentration, Lichtintensität bzw. Reaktorvolumen sowie mit dem TFFBR; *: Chlorid-Messung (50ml-Batch-Reaktor: $c(\text{DCA})^\circ=1\text{mM}$, $c(\text{TiO}_2)=5\text{g/l}$, pH3, kontinuierlicher O_2 -Strom, $\lambda>320\text{nm}$, 10mM KNO_3 ; TFFBR: $c(\text{DCA})^\circ=4,8\text{mM}$, pH4,5, $T\approx 293\text{K}$, $V^\bullet=47\text{ml}/\text{min}$)

gen unabhängig vom Reaktorvolumen und damit ergibt sich für diese bei etwa gleicher absoluter (eingestrahelter) Lichtintensität I_{Abs} eine recht gute Übereinstimmung. Dies zeigen die Werte des Standardexperimentes ($V_R=50\text{ml}$) und jene des Abbaueversuchs im 150ml-Reaktor. Die Tatsache, daß das bestrahlte Volumen bei beiden Reaktoren gleich ist und somit 2/3 des Reaktorvolumens des 150ml-Reaktors nicht direkt belichtet werden, scheint sich nur wenig auszuwirken. Demnach finden auch im nicht bestrahlten Reaktorvolumen Abbaureaktionen statt, d.h. die Reaktanden oder Photonen werden durch Konvektion und Diffusion bzw. Reflektion und Streuung in diese Bereiche transportiert. Dennoch sollte aufgrund der Zunahme der Effizienz mit abnehmender Lichtintensität (vgl. Abb.3.4-19) ein Reaktor für eine technische Anwendung so konzipiert sein, daß das bestrahlte Volumen möglichst groß, d.h. die lokale Lichtintensität gering ist.

Bei einer Herabsetzung der Konzentration von UV100 um einen Faktor 2,5 oder 5 nimmt

die Abbaurate in gleichem Maße ab wie bei einer Verringerung der eingestrahnten, volumenbezogenen Lichtintensität auf $I^{\circ}/2$ bzw. $I^{\circ}/4$. Dies zeigt noch einmal, daß die zunehmende Effizienz bei UV100 mit steigender Katalysatorkonzentration für $c(\text{TiO}_2) > 0,5 \text{ g/l}$ vermutlich auf eine Erhöhung der Lichtabsorption zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 4.2.2). Somit sollte die Quantenausbeute (Gl.1.2-27) bei den Experimenten mit $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g/l}$ und $I = 0,17 \text{ mE/min}$ gleich sein; die Photoneneffizienz ist indes unterschiedlich, da bei dieser nicht die absorbierte, sondern die eingestrahlte Lichtintensität zugrunde gelegt wird (s. Gl.1.2-31). Obwohl bei der Betrachtung photoinduzierter Prozesse die Quantenausbeute entscheidend ist, ist für die Anwendung der Photokatalyse oder Photolyse die Photoneneffizienz als Wirkungsgrad der UV-Strahlung die wichtigere Größe. Multipliziert man diese noch mit dem Wirkungsgrad der Lampe η_L , so erhält man den Gesamtwirkungsgrad η , der für die Energiekosten der Belichtung entscheidend ist:

$$\eta = \eta_L * \zeta \quad (4.4-1)$$

Eine zu geringe Katalysatorkonzentration bewirkt somit unmittelbar eine Verringerung von η und damit eine Erhöhung der Kosten. Daher ist die Optimierung der Katalysatorkonzentration in einem Suspensionsreaktor von entscheidender Wichtigkeit.

In Tab.4.4-1 sind außerdem die Werte des DCA-Abbaus im TFFBR eingetragen. Wie bereits in Kapitel 1.2.4 erläutert, sind im Batch-Reaktor die volumenbezogenen Größen I und $\Delta c/\Delta t$ entscheidend, im Festbett-Reaktor wird dagegen nur die flächenbezogene und absolute Lichtintensität I_A und I_{Abs} sowie die Rate $\Delta n/\Delta t$ benötigt. Zum Vergleich wurden die Werte aber jeweils mit dem Durchmesser des Bestrahlungsfensters von ca. 3,2cm bzw. einer Rieselfilmdicke von 0,1mm umgerechnet. Während die flächenbezogenen Intensitäten recht gut übereinstimmen, sind die volumenbezogenen und absoluten Werte beim TFFBR um zwei bis drei Zehnerpotenzen größer. Dementsprechend ist auch die volumenbezogene Abbaurate im TFFBR deutlich höher, aber nur um ein bis zwei Größenordnungen, während $\Delta n/\Delta t$ um eine Zehnerpotenz kleiner ist. Damit ergibt sich im TFFBR eine um einen Faktor 5 bis 7,7 kleinere Photoneneffizienz als im Batch-Reaktor, was der letztendlich entscheidende und aussagekräftigste Vergleich ist. Die geringere Effizienz könnte eine Folge der Verringerung der Katalysatoroberfläche durch die Fixierung sein. Möglich ist aber auch, daß die Unterschiede bezüglich Aufbau und Lichtquelle der beiden Reaktoren, d.h. die stark unterschiedliche Intensitätsverteilung im Reaktionsraum zu der Diskrepanz führt. Wie die Variation der Lichtintensität beim TFFBR gezeigt hat (s. Tab. 3.3-11), befindet man sich mit dem TFFBR offenbar in einem so hohen Intensitätsbereich, daß die Abbaurate praktisch unabhängig von I ist. Dies korreliert mit der Tatsache, daß die volumenbezogene Intensität I , die nach der vorangegangenen Diskussion zu Tab.4.4-1 entscheidend für die Größe der Effizienz ist, im TFFBR deutlich größer ist als im Batch-Reaktor, während I_A von etwa gleicher Größe ist. Somit ist die hohe volumenbezogene Lichtintensität ein wesentlicher Grund für die geringere Effizienz des DCA-Abbaus im TFFBR.

Die erzielte Effizienz von 3% ist aber ohnehin ein recht hoher Wert, z.B. im Vergleich zu inaktiveren Katalysatoren oder zum 4-CP-Abbau auch im Batch-Reaktor (s. Tab.3.3-1). Es läßt sich feststellen, daß es gelungen ist, Hombikat UV100 unter Beibehaltung einer hohen Katalysatoraktivität zu fixieren. Wie im Batch-Reaktor ist die Effizienz des DCA-

Abbaus mit UV100 deutlich höher als mit P25 (s. Tab.3.3-1 und -11). Bei dieser Versuchsreihe im TFFBR, war indes die Stabilität der UV100-Schicht noch unzureichend, diese konnte aber durch eine geänderte Vorbehandlung der Platte vor der Fixierung deutlich verbessert werden (vgl. Kapitel 3.2.6). Bei der Reinigung von DCA- und 4-CP-Laborabwässern konnte bei mit UV100 beschichteten Platten im Betrieb über mehrere Wochen kein wesentlicher Aktivitätsverlust festgestellt werden (s. Tab.3.3-12). Diese Abwässer enthielten neben Chlorid z.T. auch Sulfat und andere organische Inhaltsstoffe, so daß es sich letztendlich bereits um reale Abwässer handelte. Daher konnte zugleich, quasi als Vorversuche zur Reinigung des Sickerwassers, gezeigt werden, daß sich mit UV100 im TFFBR auch reale Abwässer mit einem Volumen von etwa 30l effizient reinigen lassen. Das formale Vorliegen einer Kinetik 1. Ordnung bei den DCA-haltigen Abwässern und der um eine Zehnerpotenz langsamere Abbau des 4-CP-Laborabwassers stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Batch-Experimente mit DCA- bzw. 4-CP-Modellabwässern (vgl. Abb.3.4-6 und -11). Die Photoneneffizienzen in Tab.3.3-12 sind aber deutlich niedriger, auch im Vergleich zur Reinigung eines DCA-Modellabwassers im TFFBR (vgl. Tab.3.3-11). Diese Diskrepanz ist auf die aus den Batch-Experimenten bekannte Inhibierung durch Chlorid zurückzuführen (s. Abb.3.4-31). Zudem wurde für die Laborabwässer stets die maximale Lichtintensität eingesetzt, um möglichst hohe Abbauraten zu erzielen, eine Optimierung der Effizienz stand hier nicht im Vordergrund. Die besonders geringe Abbaurate des Abwassers DCA2 ist sicherlich durch die Inhibierung des nachgewiesenen Sulfats verursacht. Die unterschiedlichen Effizienzen der drei anderen mit DCA belasteten Abwässer sind möglicherweise ebenfalls abwasserbedingt, andererseits war die Rate aber gerade beim Abbau mit der P25-Platte am geringsten.

Auch in **anderen Arbeiten** gelang die **Fixierung von TiO_2** recht gut; mit dem immobilisierten Katalysator erfolgte ein effizienter Abbau organischer Schadstoffe im Durchfluß- und Kreislaufbetrieb bei verschiedenen Volumenströmen. Das Aufbringen des Katalysators erfolgte durch Tauchen in eine TiO_2 -Suspension [Mat87b, Boc94, Wei94, Pei95] bzw. methanolische Tetrapropylorthotitanat-Lösung und anschließende Hydrolyse mit 50% Luftfeuchtigkeit [Hof94], gefolgt vom Trocknen und evtl. Calcinieren der Schicht bei $T \leq 600^\circ\text{C}$ oder durch Verdampfen des Wassers einer TiO_2 -Suspension [Mat87a,b+92c, AIE88+89]. Möglich sind auch Sprays, Rakeln oder ein Sol-Gel-Prozess [ISF95, Naz90]. Als Träger wurde eine Glasplatte [Boc94, Wei94], eine Glasspirale [Mat87a,b, AIE88+89], Glasfasern [Mat87b, Hof94, Pei95], Glasperlen ($d=3\text{mm}$) [AIE88] oder Sand [Mat92c] verwendet. Die Perlen und Fasern wurden in einen Reaktor gefüllt, die Spiralen oder Platten dagegen unmittelbar belichtet. Die chemische Beschaffenheit der Glas-Oberfläche ist der von TiO_2 sehr ähnlich, so daß die Haftung recht gut ist.

Mit fixierten P25 konnten Phenol, 4,CP, Salicylsäure und weitere Phenolderivate mit jeweils $c^\circ=1$ bis $100\mu\text{M}$ und $V_R=500\text{ml}$ rasch, mit etwa gleicher Rate abgebaut werden [Mat87a,b]. Bei 2,4-DCP und 2,4,5-TCP war der Abbau langsamer als bei Phenol und 4-CP mit $c^\circ=13$ bis $194\mu\text{M}$ und $V_R=250\text{ml}$, im Gemisch mit 4-CP bei jeweils $c^\circ=63\mu\text{M}$ waren die drei Raten dagegen gleich [AIE88+89]. 90mM Phenol wurden in einer P25-Suspension bei gleicher Belichtung um einen Faktor 2,6 schneller umgesetzt als mit auf Sand fixiertem P25 [Mat92c]. Mit der um eine Leuchstoffröhre gewickelten Spirale gelang ein rascherer Abbau von $50\mu\text{M}$ Salicylsäure, insbesondere mit solarer Beleuchtung durch

eine Parabolrinne, als mit dem Glasgeflecht. Dabei wurde ein Anstieg der Rate mit zunehmendem TiO_2 -Gehalt auf der Spirale ($c(\text{P25})_{\text{max}}=125\text{mg}$) beobachtet [Mat87b]. Hofstadler et al. [Hof94] erzielten mit fixiertem TiO_2 und $c^\circ=1\text{mM}$, $\text{pH}5,8$ sowie $V_R=2\text{l}$ einen um den Faktor 1,6 bzw. 2,8 schnelleren 4-CP- und TOC-Abbau als mit einer Suspension von 2g/l P25. Peill und Hoffmann [Pei95] fanden mit fixiertem P25 und $0,1\text{mM}$ 4-CP, $\text{pH}^\circ=5,5$, $I=10,8\mu\text{mol}/\text{min}$ sowie $V_R=190\text{ml}$ ebenfalls eine höhere Effizienz als im Suspensionsreaktor bei entsprechenden Bedingungen (bis zu 1,1% bzw. 0,65%). Zudem wurde ein Anstieg der Lichtabsorption und Photoneneffizienz bis zum höchsten Sol- TiO_2 -Gehalt von 17%, d.h. einer TiO_2 -Schichtdicke von $7\mu\text{m}$, beobachtet. Im TFFBR mit fixiertem P25 konnte ein DCA-Modellabwasser mit $c^\circ=1$ bis 50mM sowie Abwässer aus einer Kunstharzfabrik, Deponiesickerwasser und Emulsionsspaltabwasser mit CSB° und TOC° bis zu 1000 bzw. 430mg/l gereinigt werden [Boc94, Wei94].

Auch mit TiO_2 immobilisiert in einer Polymer- oder Keramikmembran lassen sich organische Schadstoffe abbauen, wie für DCA, 3-Chlorsalicylsäure sowie TCE, PCE und MCA gezeigt werden konnte [Kok93, Sab92b, Bel92]. Membranen bieten den Vorteil, daß sich oxidativer und reduktiver Prozess trennen lassen, d.h. es ist z.B. eine Kombination von Schadstoffabbau und Wasserstoffproduktion denkbar. Das Problem ist, daß man für Monokornmembranen mechanisch besonders stabile Partikel benötigt, d.h. Einkristalle. Diese konnten in hinreichender Größe bislang nur für das photokatalytisch inaktivere Rutil synthetisiert werden, erst in jüngerer Zeit wird über die gelungene Synthese auch größerer Anatas-Einkristalle berichtet [Gra95].

Ein interessanter Vorschlag ist auch die Kombination von Adsorption und photokatalytischem Abbau. Mit TiO_2 als Photokatalysator aufgebracht auf Silikagel als Adsorbens konnte eine effizienter Abbau von z.B. Phenol, 4-CP oder Salicylsäure erreicht werden [Mat88]. Bei einer hinreichend starken Adsorption ist es sogar denkbar, die photokatalytische Regenerierung des Adsorbens in einem separaten Prozeßschritt durchzuführen. Mit diesem Ansatz ist auch durch adsorptive Wasserreinigung eine tatsächliche Entsorgung von Schadstoffen möglich.

Somit sind Reaktoren mit fixiertem TiO_2 für eine Anwendung der Photokatalyse geeignet. Dennoch kann der Einsatz eines **Suspensionsreaktors** günstiger sein. Obwohl die Effizienz mit fixiertem TiO_2 gleich und sogar höher sein kann als in Suspension [Hof94, Pei95], ist die größere Oberfläche kleiner suspendierter Partikel gewöhnlich von Vorteil. Dies scheinen zumindest Tab.4.4-1 und die Ergebnisse von Mathews [Mat92c] zu bestätigen. Van Well et al. [Wel96] konnte für den Abbau von 1mM DCA sowie die Reinigung eines mit Nitroaromaten belasteten Grundwassers mit 5g/l UV100 oder P25 zeigen, daß auch im halbtechnischen Maßstab ($V_R=30\text{l}$) ein effizienter Abbau im Suspensionsreaktor möglich ist. Auch zahlreiche andere organische Substanzen konnten in Suspension vom Labor- bis hin zum technischen Maßstab mit recht hoher Effizienz abgebaut werden [Bah94a, Hof95, Bla96, Bla94a,b]. Zudem konnte im halbtechnischen Maßstab gezeigt werden, daß sogar bei feinteiligen Materialien wie P25 und UV100 eine weitestgehende Abtrennung des Titandioxids aus einer Suspension durch Ultrafiltration oder Sedimentation gelingt [Cut95]. Somit ist ein Suspensionsreaktor auch unter Berücksichtigung der nachfolgenden Katalysatorabtrennung für eine Anwendung der Photokatalyse geeignet. Bei der Konstruktion des Reaktors ist es auch wichtig sicherzustellen, daß die Lösung

stets ausreichend **Sauerstoff** enthält. Anderenfalls kann die Abbaurate stark abnehmen oder die Reaktion sogar stagnieren (s. Kapitel 4.3.5). Insbesondere bei Rohrreaktoren und hoher Verweilzeit ist die Gefahr eines Sauerstoffmangels groß. Die Batch-Experimente dieser Arbeit haben gezeigt, daß beim Abbau von DCA die Sauerstoffkonzentration erst bei $c(\text{O}_2) < 0,1 \text{ mM}$ einen Einfluß auf die Abbaurate hat (s. Abb.3.4-23). Dennoch fanden Van Well et al. [Wei96] beim DCA-Abbau in einem Stegplattenreaktor mit $c^\circ \approx 1 \text{ mM}$, $\text{pH}3$, $V_R = 25 \text{ l}$, $v = 0,49 \text{ m/s}$, $\tau = 87 \text{ s}$, $I \approx 25 \mu\text{M/min}$ und 5 g/l P25 oder $7,5 \text{ g/l UV100}$ eine Erhöhung der Abbaurate um einen Faktor 1,14 bzw. 2,5 bei anfänglicher Sättigung mit reinem Sauerstoff anstelle von Luft. In dem von Bockelmann [Boc94] eingesetzten Parabolrinnenreaktor kommt es offenbar sogar mit anfänglicher Sauerstoff-Begasung zu einer Verarmung der Lösung an O_2 . Somit ist bei der photokatalytischen Reinigung eines Wassers eine Begasung mit reinem Sauerstoff zu Beginn, u.U. auch an weiteren Stellen des Reaktors sinnvoll. Die dadurch bewirkte Erhöhung der Abbaurate rentiert sich sicherlich trotz des zusätzlichen Kostenaufwandes. Die O_2 -Konzentration ist aber nur bei einem geschlossenen Reaktor zu beachten. Beim TFFBR kann aufgrund seiner offenen Bauweise Sauerstoff in hinreichender Menge aus der Luft in die Lösung diffundieren. Andererseits können Wasser und organische Substanzen in beträchtlicher Menge verdampfen, so daß der TFFBR in seiner derzeitigen Form für die Reinigung von Wässern, welche leichtflüchtige Schadstoffe enthalten, nicht geeignet ist. Daher erscheint es sinnvoll den TFFBR ebenfalls zu verschließen. Dadurch ergibt sich aber die Notwendigkeit auch die Gasphase zu reinigen, was ebenfalls durch die Photokatalyse erfolgen kann. Bei der Konstruktion eines Reaktors sind noch eine Vielzahl weiterer Dinge zu berücksichtigen, wie die Strömungsverhältnisse, evtl. auftretende Transportprobleme oder die Wärmeabführung. Eine Diskussion darüber würde aber hier zu weit führen; der Einfluß dieser Größen wurde z.B. von Bockelmann und Weichgrebe [Boc94, Wei94] untersucht.

Ein besonderes Anwendungsgebiet ist die **solare Photokatalyse**. Da nur 5% des die Erde erreichenden Sonnenlichtes von Titandioxid absorbiert werden können, werden zur Reinigung größerer Wassermengen entsprechend der Photovoltaik recht große Flächen benötigt; zudem ist ein kontinuierlicher Betrieb nur tagsüber möglich. Andererseits trägt bei einer UV-aktivierten Wasserreinigung der Lampenstrom wesentlich zu den Betriebskosten bei, und bei der homogenen NaO -Oxidation ist mit Ausnahme des Fenton-Reagens keine solare Anregung möglich. Daher ist die solare Photokatalyse eine interessante und preisgünstige Alternative zu anderen Wasserreinigungsverfahren. Bei der Konzeption eines solaren Reaktors muß neben der Festlegung auf einen Suspensions- oder Festbett-Reaktor auch entschieden werden, ob das Licht wie im Parabolrinnen-Reaktor konzentriert oder aber wie beim TFFBR direkt genutzt werden soll. Im Labormaßstab ($V_R = 20 \text{ ml}$) konnte gezeigt werden, daß sich 4-CP und PCP mit $c^\circ = 0,2$ bzw. $0,04 \text{ mM}$, 2 g/l P25 und $\text{pH}4,5$ bzw. 3 in 3h bzw. 1h nahezu quantitativ solar abbauen lassen [Bar84+85]. Auch Chloroform und TCE wurden mit $c^\circ = 50 \text{ mg/l}$, $V_R = 1,6 \text{ l}$ und $3 \text{ g/l Fisher Anatas}$ ($\text{BET} = 7 \text{ m}^2/\text{g}$) in wenigen Stunden vollständig abgebaut; mit 1 g/l platinierterem Aldrich Anatas und $V_R = 1 \text{ l}$ gelang ein quantitativer Abbau von 10 mg/l TCE sogar in 6min [Ahm84, Sur93]. Mit 1 mM 4-CP, $100 \mu\text{M}$ Phenol oder $50 \mu\text{M}$ Salicylsäure, $V_R = 0,4 \text{ l}$ bzw. $0,5 \text{ l}$ und $0,5$ oder 1 g/l P25 bzw. fixiertem P25 war der Abbau mit einem Parabolrinnenreaktor oder direktem Sonnenlicht schneller als bei Bestrahlung mit einer 100 W Hg-Lampe bzw.

20W Schwarzlicht Leuchtstoffröhre; für Phenol erfolgte z.B. ein Abbau von 90% in weniger als 1h [Mat86+87b+92c]. Auch die weitestgehende solare Reinigung eines mit zahlreichen KW und CKW belasteten Grundwassers gelang im Labormaßstab mit $V_R=1l$ und Fisher Anatas durch die Photokatalyse aber ebenso mit dem Fenton Reagens [Mus92].

Im halbtechnischen und technischen Maßstab konnte gezeigt werden, daß Suspensions- und Festbett-Reaktoren für die solare photokatalytische Reinigung größerer Wassermengen geeignet sind. Beim Abbau von DCA mit $c^0=1mM$, 7,5g/l UV100, pH3, $V_R=25l$ und anfänglicher O_2 -Sättigung in einem Plexiglas-Stegplattenreaktor wurde ein quantitativer und ebenso rascher Abbau wie mit 16 40W Leuchtstoffröhren erzielt [Wel96]. In einem Parabolrinnenreaktor konnten DCA, und Acetat, bei Zugabe von 1 bzw. 7mM Peroxodisulfat auch PCP und ein reales Abwasser aus einer Kunstharzfabrik mit 0,1 oder 0,25g/l P25 und O_2 -Injektion solar rasch abgebaut werden [Boc94, Bla94a]. Bockelmann konnte mit DCA und dem Abwasser bei $c^0=1$ bis 5mM bzw. $TOC^0 \approx 65mg/l$ und Variation von V^0 zeigen, daß der solare Abbau bei Übereinstimmung der von ihm definierten Reaktorkennzahl im TFFBR mit fixiertem P25 effizienter ist als im Parabolrinnenreaktor. Die Gründe für die Diskrepanz sind vermutlich, daß im Parabolrinnenreaktor im hinteren Teil ein Sauerstoffmangel auftritt, daß der TFFBR auch das diffuse Sonnenlicht nutzen kann, daß bei der Konzentration des Lichtes ein Teil der Strahlung verloren geht und daß auch aus Laborexperimenten bekannt ist, daß die Effizienz mit steigender Lichtintensität abnimmt, d.h. eine Konzentration des Lichtes ist für die Photokatalyse ungünstig [Boc94]. Bei der solaren Reinigung eines Abwassers aus der pharmazeutischen Industrie mit $TOC^0 \approx 66mg/l$, (unverdünnt: $TOC^0 \approx 6,6g/l$) wurde dagegen im Parabolrinnenreaktor eine deutlich höhere Abbaurate als im TFFBR gefunden [Bla94b]. Der Abbau erfolgte mit P25 und UV100 bei 0,2g/l im Parabolrinnenreaktor sowie im TFFBR bei gleichen Versuchsbedingungen zumeist mit etwa gleicher Rate; die deutlich höchste Rate im TFFBR wurde indes mit UV100 und 9mM $K_2S_2O_8$ erzielt, obwohl insbesondere mit UV100 das Optimum der TiO_2 -Konzentration noch nicht erreicht ist (vgl. Abb.3.4-2).

Es läßt sich feststellen, daß die Photokatalyse geeignet ist, um mit organischen Toxinen belastete Wässer im technischen Maßstab zu reinigen. Welches Reaktorkonzept - Suspensions- oder Festbett-Reaktor; solarer Betrieb oder künstliche Beleuchtung - dazu am günstigsten ist, läßt sich pauschal wohl nicht festlegen. Dies ist vermutlich von der konkreten Problemstellung, d.h. der Art und Konzentration der Wasserinhaltsstoffe und der anfallenden Wassermenge, abhängig. Es gilt das ökonomische Optimum zu finden zwischen einer möglichst großen Effizienz, d.h. einem hohen Wirkungsgrad und einer geringen Verweilzeit, sowie einer apparativ einfachen und schnellen Katalysatorabtrennung. Auch wenn ein Reaktor möglichst universell mit hoher Effizienz einsetzbar sein sollte, gilt es im konkreten Fall zu prüfen, wie gut der Abbau mit unterschiedlichen Katalysatoren unter Berücksichtigung der Partikelgröße erfolgt. Danach ist zu entscheiden, welcher Katalysator und Reaktortyp hier am geeignetsten ist.

4.4.2 Reinigung von Schadstoffgemischen und realen Abwässern

Einer der beiden wichtigen Zielmärkte der photokatalytischen Wasserreinigung ist die Entgiftung von Abwässern. Es handelt sich dabei zumeist um Gemische von Schadstoffen in bis zu millimolarer Konzentration. Die Art und Konzentration der Inhaltsstoffe

und damit auch eine erzielte Abbauleistung ist spezifisch für das jeweilige Abwasser. Wie in Abb.3.5-1 gezeigt, wurden bei einem **ternären Gemisch von je 1mM 4-CP, Phenol und 2,4,6-TCP** alle drei Substrate mit etwa gleicher Effizienz abgebaut. Dabei nahm die Rate gegenüber dem einzelnen Abbau bei 4-CP und Phenol um einen Faktor 3,4 bzw. 1,8 ab, nicht aber bei 2,4,6-TCP (s. Tab.3.5-1). Die Summe der drei Effizienzen im Gemisch ist gleich der des alleinigen 4-CP-Abbaus. Andererseits scheint die am langsamsten abgebaute Komponente, 2,4,6-TCP, die Abbauraten aller drei Substanzen zu bestimmen. Die Inhibierung des 4-CP- und Phenol-Abbaus läßt sich wie bereits in Kapitel 4.3.5 und 4.3.7 diskutiert durch eine Konkurrenzadsorption verstehen. Der geringe Einfluß der Zugabe aliphatischer Alkohole im 100-fachen Überschuß hat gezeigt, daß die Konzentration der Löcher nicht limitierend für den 4-CP-Abbau ist (s. Tab.3.4-3). Offenbar besetzen die drei Phenole anders als die aliphatischen Alkohole die gleichen Adsorptionsplätze oder werden besser adsorbiert. So könnte bei den Phenolen begünstigt durch ihre pK_S -Werte von 6,0 bis 10,0 eine Chemisorption entsprechend Abb.1.3-3A erfolgen. Möglich ist auch, daß der Lochtransfer zu den Phenolen etwa gleich schnell, zu den aliphatischen Alkoholen dagegen signifikant langsamer sind.

Al-Ekabi et al. [AlE88+89] fanden beim Abbau einzelner Substanzen eine Abnahme der Rate in der Reihenfolge Phenol > 4-CP > 2,4-DCP \approx 2,4,5-TCP im Verhältnis von 7,5/5,5/1. Bei einem äquimolaren Gemisch von 4-CP, 2,4-DCP und 2,4,5-TCP mit jeweils $c^\circ=63\mu\text{M}$, fixiertem P25 und $\text{pH}\approx 5.7$ war der Abbau aller drei Komponenten ebenfalls gleich schnell. Auch hierbei war die 4-CP-Abbaurrate um einen Faktor 3 kleiner als die des einzelnen 4-CP-Abbaus, d.h. die Summe der Raten im Gemisch entspricht wiederum der Rate des alleinigen 4-CP-Abbaus. Demnach scheinen diese Abhängigkeiten generell für Gemische chlorierter Phenole zu gelten. Andererseits beobachteten D'Olivera et al. [Oli90] beim Abbau von 2-CP, 3-CP und 4-CP mit 2,5g/l P25 bei $\text{pH}^\circ\approx 4,6$ umgekehrt einen gleich schnellen einzelnen Abbau mit $c^\circ=20\text{mg/l}$, im Gemisch mit jeweils 10mg/l dagegen eine Abnahme der Rate in der Reihenfolge 2-CP, 4-CP, 3-CP im Verhältnis 1,65/1,41/1. Gegenüber dem einzelnen Abbau war die Rate um einen Faktor 1,5, 2,4 bzw. 1,8 kleiner, die Gesamtabbaurrate dagegen um einen Faktor 1,6 größer.

Turchi und Ollis [Tur89] fanden mit binären PCE/Benzol-Mischungen unterschiedlicher Konzentration ($c^\circ=24\text{-}400\mu\text{M}$) mit 1g/l P25, daß der Abbau des ohnehin schneller abgebauten Benzols nicht beeinflußt, der PCE-Abbau von Benzol dagegen inhibiert wird. Entsprechend wurde auch bei binären und ternären Mischungen von PCE, Chlorbenzol und 1-TCEa mit $c^\circ=35\text{-}500\text{mM}$ und $\approx 0,2\text{g/l}$ P25 festgestellt, daß sich die Abbaurate von Chlorbenzol nicht ändert, während der PCE-Abbau durch Chlorbenzol und der 1-TCEa-Abbau sogar durch die beiden anderen Substrate inhibiert wird. Beim Einkomponenten-Abbau nahm die Rate in der Reihenfolge PCE > CB > 1-TCEa ab [Kos93]. Bei einem Gemisch von neun aliphatischen Substanzen mit jeweils $c^\circ=100\mu\text{M}$ und $\approx 0,2\text{g/l}$ P25 wurde beobachtet, daß 1,3-Dichlorpropan, TCE und PCE simultan und quantitativ abgebaut werden, während die Konzentrationen der Alkane zunächst nahezu unverändert bleibt. Nach dem Abbau der Alkene wurden die Dichloralkane 1,2-Dichlorpropan, 1,2-DCEa und DCM umgesetzt; erst wenn auch diese nahezu vollständig verschwunden sind, werden schließlich Chloroform und 1-TCEa zusammen mineralisiert [Kos93]. Nach diesen Arbeiten wird somit anders als bei dem Gemisch von 4-CP, Phenol und 2,4,6-TCP gefunden,

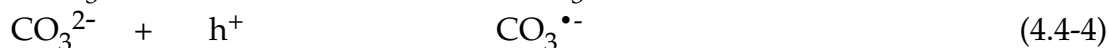
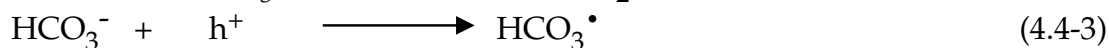
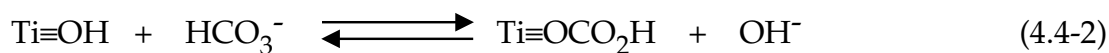
daß vor allem der Abbau der Substanzen inhibiert wird, die ohnehin langsam abgebaut werden. Ein solcher Effekt kann dazu führen, daß vor dem Abbau der relevanten Toxine zunächst andere Substanzen in recht hoher Konzentration aufoxidiert werden müssen. Diese Problematik ist bei der chemischen Wasser- und Gasphasen-Reinigung aber generell gegeben und läßt sich nur dadurch beheben, daß die Selektivität des Abbaus erhöht wird. Dies könnte durch einen geeigneten Katalysator gelingen, andererseits ist der unspezifische Abbau von Schadstoffen aber gerade günstig für eine breite Anwendbarkeit. Bezüglich des Einflusses der Zahl der Chloratome am Phenolring lassen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nicht erkennen, ob eine zunehmende Zahl eher zu einer Zu- oder Abnahme der Effizienz führt, da gerade 4-CP am schnellsten abgebaut wird. Nach Aussage von D'Olivera et al. [Oli93] sinkt die Abbaurate der Mono-, Di- und Trichlorphenole vielmehr mit abnehmender Elektronendichte im Ring. Daher läßt sich der Gang der Effizienz gut durch die Hammett-Koeffizienten beschreiben, welche die Elektronendichte im Ring unter Berücksichtigung der Art, Anzahl und Position der Substituenten wiedergeben. Die geringsten Abbauraten wurden bei 2-CP, 3-CP, 2,4,6-TCP und 4-CP mit einem Verhältnis von 1/1/1,25/1,5 gefunden. Die Dichlorphenole, 2,4,5-TCP und 3,4,5-TCP wurden um bis zu einem Faktor 3 schneller umgesetzt [Oli93]. Al-Ekabi et al. [AlE88] fanden indes mit $c^{\circ}=13$ bis $153\mu\text{M}$ und fixiertem P25, daß 2,4-DCP und 2,4,5-TCP um einen Faktor 5,5 langsamer abgebaut werden als 4-CP. Serpone et al. [Ser96a] ermittelten mit $c^{\circ}=0,2\text{mM}$ und 2g/l P25, für Phenol, 2-CP, 3-CP, 4-CP und 2,4-DCP ein Verhältnis der Abbauraten von 1/1,2/1/1,2/1. Methyl- und Dimethylphenole wurden dagegen um bis zu einen Faktor 2,8 schneller abgebaut. Somit besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Abbaurate und Hammett-Koeffizient nur bei bestimmten Bedingungen.

Die Anwendbarkeit der Photokatalyse für hochbelastete Abwässer wurde am Beispiel der **Reinigung eines Deponiesickerwassers im TFFBR** untersucht. Durch die Verdünnung des Abwassers konnte die Abbaurate erhöht werden; es wurde ein Optimum des TOC- und CSB-Abbaus bei einer Verdünnung um 1:2 bzw. 1:1,5 ermittelt (s. Tab.3.5-3). Dieses erscheint ungewöhnlich, da die Abbaurate mit abnehmender Substrat-Konzentration sinken oder allenfalls, sofern eine Kinetik 0. Ordnung vorliegt, gleich bleiben sollte. Die Verdünnung bewirkt aber auch eine Verringerung der Ionen-Konzentration; speziell der Chlorid- und Sulfatgehalt des Wassers ist sehr hoch (s. Tab.3.1-8). Der inhibierende Effekt dieser Anionen konnte in der vorliegenden Arbeit für den Abbau von DCA bei gleichem pH-Wert belegt werden (s. Abb.3.4-31) und ist auch für den Abbau anderer aliphatischer und aromatischer Substanzen für $\text{pH}<\text{pH}_{\text{ZPC}}$ bekannt [Abd90, Pic93a]. Somit wird die Abbaurate bei Verdünnung des Abwassers durch die Verringerung der Substrat- und Ionen-Konzentration in umgekehrter Weise beeinflusst, was zu dem beobachteten Optimum führt. Weichgrebe [Wei94] beobachtete mit dem gleichen Sickerwasser und pH-Wert eine stetige Zunahme der Rate mit steigendem CSB. Die Konzentrationsabhängigkeit konnte durch eine Kinetik 1. Ordnung beschrieben werden [Boc94, Wei94]. Diese Experimente wurden aber mit P25 im Suspensions-Reaktor durchgeführt, was vermutlich der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse ist.

Bei Variation des pH-Wertes wurde eine maximale TOC-Abbaurrate bei pH5 gefunden; die Abnahme des CSB und der Absorption war dagegen bei pH7 bzw. pH3 am größten. Bei $\text{pH}>7$ war die Abbaurate deutlich geringer (s. Abb.3.5-6). Dies steht etwa in Einklang mit den Resultaten von Bockelmann und Weichgrebe [Boc94, Wei94], welche mit suspen-

diertem P25 pH3 als Optimum für die Reinigung des Sickerwassers ermittelten. Die gefundene pH-Abhängigkeit entspricht andererseits den Ergebnissen der Adsorptionsuntersuchungen (s. Abb.3.2-12), nach denen die Adsorption der organischen Inhaltsstoffe bei pH5 am stärksten und im alkalischen Medium besonders schwach ist. Somit läßt sich die Abnahme der Abbaurate mit steigendem pH-Wert und das Optimum bei pH5 entsprechend dem Abbau von DCA und Chloroform (s. Abb.4.3-8) auf die pH-Abhängigkeit der Substrat-Adsorption zurückführen. Auch mit dem elektrochemischen Modell läßt sich indes die pH-Abhängigkeit erklären. Die relativ geringe Effizienz des Schadstoffabbaus weist darauf hin, daß der Oxidationsprozess geschwindigkeitsbestimmend ist, d.h. die Abbaurate sollte wie beobachtet mit steigendem pH-Wert abnehmen [Bah91a].

Im Falle des Sickerwassers ist ein weiterer möglicher Grund für die gefundene pH-Abhängigkeit eine Inhibierung durch Carbonat. Der inhibierende Effect von CO_3^{2-} und HCO_3^- ist für die homogene Naßoxidation mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen bekannt [Pic93a, Wei94]. Carbonat stellt einen Sonderfall der anorganischen Anionen dar, da es aufgrund seiner pK_S -Werte von 6,3 und 10,2 (s. Gl.2.3-3) nur bei $\text{pH}>7$ in hoher Konzentration im Wasser verbleibt. Bei pH3 entweicht es dagegen in einem offenen Reaktor wie dem TFFBR rasch quantitativ als CO_2 . So wurde bereits bei den TOC-Messungen der Ausgangslösung bei pH9 und 11 ein IC von 57,1 bzw. 77,9mg/l, bei pH3, 5 and 7 dagegen lediglich 8,8, 3,8 und 4,8mg/l gefunden. Daher hat in einem realen Wasser vorhandenes oder beim Schadstoffabbau freigesetztes Carbonat im Gegensatz zu der besonders starken Inhibierung anderer Anionen im sauren Medium gerade keinen Einfluß. Der inhibierende Effekt von Carbonat ist entsprechend Chlorid dadurch bedingt, daß dieses in Konkurrenz zu den Substrat-Molekülen adsorbiert und oxidiert werden kann:



Carbonat sollte nach Gl.4.4-2 gebunden werden, da nach Flaig-Baumann et al. [Fla70] die Anionen schwacher Säuren spezifisch adsorbiert werden. Die Stärke der kinetischen Inhibierung ist auch dadurch pH-abhängig, daß das bei $\text{pH}>10,2$ im wesentlichen vorliegende Carbonat, zumindest in homogener Lösung deutlich schneller mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen reagiert als Hydrogencarbonat ($k=3,9\cdot 10^8/(\text{M}\cdot\text{s})$ bzw. $8,5\cdot 10^6/(\text{M}\cdot\text{s})$) [Son96a]. Kenneke et al. [Ken93] fanden beim Abbau von TCE und PCE mit $c^\circ \approx 18\mu\text{M}$, 1g/l P25 und pH7 bzw. 8 bei Zugabe von 1,2 bis 4,9mM Carbonat eine Abnahme der Rate um einen Faktor 1,6 bis 3. Dabei stieg zudem die Konzentration des auf reduktivem Wege gebildeten Intermediats DCAD bzw. DCA (vgl. Abb.4.1-9 und Gl.4.1-13), während die des oxidativen Produkts DCA bzw. TCA (Gl.4.1-12) auf nahezu 0 zurückging. Auch durch Zugabe von 5,3 bis 14mg/l natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe nahm die PCE-Abbaurate ab (Faktor 1,4 bis 6,4); die TCA-Konzentration verringerte sich wiederum, die DCA-Konzentration nahm dagegen um etwa einen Faktor 3 zu. Diese Ergebnisse zeigen, daß Carbonat und natürliche organische Substanzen auch den photokatalytischen Schadstoffabbau inhibieren können. Die Zwischenprodukanalytik belegt, daß die Inhibierung zumindest teilweise durch deren Konkurrenzoxidation bedingt ist. Beim Abbau von 0,155mM 3-CP

bei pH8 oder eines Gemisches von 1-TCEa, PCE und Chlorbenzol mit $c^{\circ} \approx 0,1 \text{ mM}$, $0,5 \text{ g/l}$ P25 und pH5-7 wurde dagegen kein Einfluß von HCO_3^- festgestellt [Kos93, Oli93b].

Betrachtet man die für DCA und weitere Substanzen [Abd90] im Sauren nicht aber bei $\text{pH} > 7$ gefundene Inhibierung durch Chlorid, Sulfat und Phosphat (s. Kapitel 4.3.7) im Vergleich zur pH-Abhängigkeit des Sickerwasser-Abbaus, so erscheint es überraschend, daß die Rate trotz der sehr hohen Konzentration von Chlorid und Sulfat im Sickerwasser gerade im sauren am höchsten ist. Offensichtlich ist die Inhibierung durch die Anionen im sauren Medium nicht entscheidend. Möglicherweise ist dies aber der Grund dafür, daß ein Optimum um pH5 gefunden wurde und nicht wie den anderen Einflüssen nach zu erwarten eine kontinuierliche Abnahme der Rate mit steigendem pH-Wert.

Wie ein Vergleich von Tab.3.5-3 mit Tab.3.1-8 zeigt, war der Abbau erst ausreichend für eine Einhaltung der für Sickerwässer vorgeschlagenen Grenzwerte, wenn das Wasser um mindestens einen Faktor 3 verdünnt wurde, was für eine Anwendung nicht zulässig ist. Indes wurden diese Experimente im Durchflußbetrieb durchgeführt, d.h. die Verweilzeit war zu kurz. Durch Versuche im Kreislaufbetrieb konnte gezeigt werden, daß sich die geforderten Werte bei einer hinreichend langen Verweilzeit mit der Photokatalyse auch mit unverdünntem Sickerwasser erreichen lassen [Bek96]. Bei der Reinigung des Sickerwassers in einem Suspensionsreaktor mit P25 wurde zudem eine Erhöhung des BSB_5 auf etwa 80 mg/l gefunden [Wei94, Boc94]. In einem solchen Fall erscheint es günstig, die Photokatalyse mit einer biologischen Nachreinigung zu kombinieren.

Die für die Reinigung des Sickerwassers ermittelten Photoneneffizienzen von 0,3 bis 1,0% sind um eine Zehnerpotenz kleiner als die des DCA- oder Chloroform-Abbaus im Batch-Reaktor unter optimierten Bedingungen, entsprechen aber denen eines 4-CP-Modellabwassers (s. Tab.3.3-1). Gegenüber anderen Experimenten im TFFBR sind die Effizienzen etwas geringer als die des DCA-Modellabwassers aber etwa gleich bzw. sogar höher als die der DCA- und 4-CP-Laborabwässer (s. Tab.3.3-11 und -12). Durch eine Verringerung der Lichtintensität konnte die Effizienz der Sickerwasser-Reinigung noch erhöht werden. Dies gelang dagegen nicht durch die Zugabe von H_2O_2 oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($0,5$ und 1 mM) als zusätzliche Oxidationsmittel. Mit H_2O_2 wurde sogar wie beim DCA-Abbau eine Inhibierung (s. Abb.3.4-25) und bei $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ eine Dunkelreaktion beobachtet [Bek96]. Somit konnte gezeigt werden, daß sich auch hochbelastete Abwässer photokatalytisch mit Hombikat UV100 reinigen lassen. Bedenkt man, daß die bei der naßchemischen Reinigung realer Abwässer erzielten Effizienzen zumeist deutlich geringer sind als bei Modellabwässern, vermutlich u.a. wegen der Anwesenheit inhibierender Ionen, so sind die für das Sickerwasser erzielten Effizienzen von knapp 1% als recht hoch anzusehen.

In anderen Arbeiten konnte ebenfalls gezeigt werden, daß die Photokatalyse das Potential zur Reinigung von realen Abwässern besitzt. So konnten Lee et al. [Lee96] bei einem Abwasser aus der Farbindustrie mit 5 g/l UV100, P25, NiO oder ZnO einen CSB von 1680 mg/l um mehr als die Hälfte reduzieren. Bei einer Platinierung oder Palladierung ($0,2$ und $0,5\%$) von ZnO war der Abbau noch schneller. Auch die Reinigung von Abwässern aus einer Gerberei und einer Zellstoff-Fabrik sowie eines Emulsionsspaltabwassers (s. Abb.4.4-3) gelang für TOC- und CSB-Belastungen von bis zu 2 g/l mit 1 g/l P25 im Batch-Reaktor bzw. fixiertem P25 im TFFBR und künstlicher Belichtung recht gut [Tin93, Wei94]. Bei Abwässern der pharmazeutischen Industrie sowie aus einer Kunstharzfabrik

gelang ebenfalls ein weitestgehender Abbau der organische Schadstoffe, sogar bei solarem Betrieb des TFFBR oder eines Parabolrinnenreaktors mit P25 und UV100 ($c=0,2\text{g/l}$). Die wesentlichen Inhaltsstoffe waren dabei Aminosäuren, Alkohole und Phenole bzw. Phenol, BTX, aliphatische Alkohole und Carbonsäuren. Die TOC-Belastung betrug etwa 6600 bzw. 600mg/l, die Wässer wurden aber auf 30 bis 400mg/l verdünnt. Durch einige mM H_2O_2 und insbesondere Peroxodisulfat konnte die Abbaurate in beiden Fällen erhöht werden [Bla94a,b, Boc94]. Obwohl somit die photokatalytische Reinigung realer Abwässer recht gut gelingt, ist im Einzelfall zu prüfen, ob die Photokatalyse im Vergleich zu anderen Verfahren bestehen kann. Dies soll in Kapitel 4.4.4 diskutiert werden.

4.4.3 Reinigung von Grundwässern, Abbau von Spurenkonzentrationen

Das zweite wichtige Anwendungsgebiet für Wasserreinigungsverfahren ist die Grundwassersanierung. Insbesondere bei Grundwässern, die als Trinkwasser genutzt werden, sollte das Ziel eine quantitative Entfernung der Toxine sein. In der Praxis wird aus Kostengründen gewöhnlich aber lediglich angestrebt, die ohnehin geringen Konzentrationen der Toxine so weit zu reduzieren, daß die jeweils zulässige Höchstkonzentration für die Wasserversorgung eingehalten wird. Da diesbezüglich, insbesondere für Pestizide, recht niedrige Grenzwerte festgelegt sind (s. Tab.1.4-1) stellt bereits dies hohe Anforderungen an das Reinigungsverfahren sowie die Analytik (vgl. Kapitel 2.3). Wegen ihres recht häufigen Vorkommens in Grundwässern, bedingt durch ihre Bedeutung als Lösungs- und Reinigungsmittel bzw. Pflanzenschutzmittel (vgl. Kapitel 1.5), wurde die **Reinigung TCE- und PCE- sowie Atrazin-haltiger Wässer** untersucht.

Wie Abb.3.5-2, -3 und -4 zeigen, läßt sich die Konzentration durch die Photokatalyse jeweils bis unter die für die Wasserversorgung zulässige Höchstkonzentration verringern. Dies gelang innerhalb von 15 oder 30min und somit relativ schnell. Entsprechend konnten auch Pelizzetti et al. [Pel90] zeigen, daß sich $2\mu\text{g/l}$ Atrazin photokatalytisch in 10min quantitativ, bis unter die Nachweisgrenze ($\approx 20\text{ng/l}$, mit GC/NPD nach Festphasenextraktion) entfernen lassen. Die Photoneneffizienzen sind indes mit $\zeta=18$ und $4\cdot 10^{-3}\%$ für TCE und PCE sowie $\zeta\leq 1,18\cdot 10^{-5}\%$ für Atrazin sehr niedrig. Gegenüber der Reinigung der DCA- und 4-CP-Modellabwässer sind die Werte um mehrere Zehnerpotenzen geringer. Der wesentliche Grund für die geringe Effizienz ist sicherlich die sehr niedrige Substratkonzentration von $0,76\mu\text{M}$, $0,12\mu\text{M}$ bzw. $1,46\text{nM}$ von TCE, PCE und Atrazin. Wie in Kapitel 4.3.2 gezeigt, besteht bei geringer Substratkonzentration ein direkter Zusammenhang zwischen dieser und der Photoneneffizienz, auch wenn sich dieser durch ein einfaches Langmuir-Hinshelwood-Konzept nur qualitativ beschreiben läßt. Betrachtet man das Verhältnis der Anfangskonzentrationen und Effizienzen des Abbaus von DCA, Chloroform, 4-CP, TCE, PCE und Atrazin mit UV100 von $6,8\cdot 10^5/5,6\cdot 10^5/6,8\cdot 10^5/520/82/1$ bzw. $1,5\cdot 10^6/4\cdot 10^5/6\cdot 10^4/1800/400/1$, so findet man eine recht gute Korrelation. Dies zeigt, daß bei sehr großen Konzentrationsunterschieden der Einfluß der anderen Parameter wie pH-Wert, Lichtintensität und sogar die Art der Modellsubstanz nur zweitrangig für die Photoneneffizienz ist.

Der Einfluß der Substratkonzentration wird durch die beim Abbau von TCE und PCE sowie Atrazin in den meisten Fällen gefundene Kinetik 1. Ordnung bestätigt. Der lineare Kurvenverlauf beim Atrazin-Abbau mit Wasser B und die geringere Effizienz gegenüber

Wasser C zeigt, daß neben der Substrat-Konzentration durchaus noch weitere Größen, wie die Inhibierung durch andere Wasserinhaltsstoffe einen Einfluß haben. Wie die unerwartet große Menge freigesetzten Chlorids und die starke pH-Änderung zeigt, ist die Inhibierung offenbar durch andere CKW bedingt, deren Konzentration die des Atrazins um mehrere Größenordnungen übersteigt. Vermutlich werden noch weitere organische und anorganische Substanzen in Konkurrenz zu Atrazin adsorbiert und oxidiert.

Auch ein Vergleich mit anderen Arbeiten zeigt, daß die geringen Effizienzen keineswegs charakteristisch für den photokatalytischen Abbau von TCE, PCE oder Atrazin sind, sondern vielmehr für den naßchemischen Abbau von Spurenkonzentrationen. Verschiedene Publikationen belegen, daß der Abbau von TCE und PCE [Gla93, Ken93, His90, Sab92, Pru83b, Ol84] sowie Atrazin [Pel90+91+93] durch die Photokatalyse recht gut gelingt. So wurden beim Abbau von TCE und PCE mit $c^{\circ}=0,23, 0,17$ bzw. jeweils 1mM Raten von 1,9 und 0,69mM/min [Gla93] bzw. 0,14 und 0,12mM/min [Sab92] gegenüber 0,9 und 0,2nM/s mit $c^{\circ}=0,76$ und 0,12 μ M in dieser Arbeit, erzielt. Pelizzetti et al. [Pel90] fanden mit $c(\text{Atrazin})^{\circ}=9,3\text{nM}$ und 115 μ M Abbauraten von etwa 2,3nM/min bzw. 16 μ M/min gegenüber 0,09nM/min mit $c^{\circ}=1,46\text{nM}$ in der vorliegenden Arbeit. Die deutlich geringere Rate auch im Vergleich zu $c^{\circ}=9,3\text{nM}$ ist vermutlich durch zwei Gründe bedingt: Zum einen durch die höhere Lichtintensität im Reaktor (1500W Lampe, $V_R=5\text{ml}$) in der Arbeit von Pelizzetti et al., zum anderen wurde ein Modellabwasser, hier aber reales Grundwasser gereinigt, bei dem sicherlich eine Inhibierung durch andere Wasserinhaltsstoffe erfolgt. Gegenüber den anderen angegebenen Werten des TCE-, PCE- und Atrazin-Abbaus sind die Konzentrationsunterschiede dagegen so groß, daß die weiteren unterschiedlichen Versuchsbedingungen in erster Näherung vernachlässigt werden können.

Der starke Einfluß der Substrat-Konzentration läßt sich dadurch verstehen, daß mit deren Verringerung die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photon ein Halbleiterteilchen trifft, an dem ein Substratmolekül adsorbiert ist, abnimmt. Entsprechend wird auch bei der homogenen Naßoxidation der Abbau mit sinkender Schadstoffkonzentration immer schwieriger. Daher erscheint eine geringe Effizienz beim Abbau von Spurenkonzentrationen sogar nahezu unvermeidlich. Im Falle der Photokatalyse könnte eine Verbesserung der Schadstoffadsorption eine Erhöhung der Effizienz des Abbaus bewirken. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung erscheinen von großem Interesse für die Optimierung der Photokatalyse speziell zum Abbau von Spurenkonzentrationen.

Bezüglich der **Aktivität verschiedener Materialien** bestätigen die Experimente mit Atrazin-belastetem Grundwasser die Ergebnisse des Abbaus der Modellsubstanzen. Der schnellste Abbau erfolgte mit den beiden feinteiligen Materialien, UV100 und P25; die Effizienz mit den anderen Materialien war mit Ausnahme von TiOxide A um etwa die Hälfte kleiner (s. Tab.3.5-2). Beim 4-CP-Abbau war die Effizienz mit S19 600°C(=S7) ebenfalls etwa halb so groß wie mit UV100 oder P25. DCA wurde dagegen mit S7 und P25 etwa gleich schnell, mit UV100 dagegen mit einer fast viermal höheren Effizienz abgebaut (s. Tab.3.3-1). In Übereinstimmung mit der geringen Effizienz des DCA-Abbaus mit einigen weiteren TiO₂-Materialien zeigt der langsame Atrazin-Abbau mit TiOxide A, daß einige Titandioxide nur eine geringe Photoaktivität besitzen. Die Gründe für die unterschiedliche Aktivität verschiedener Titandioxide werden insbesondere in Kapitel 4.1.1 eingehend diskutiert. Auch der Einfluß des Tempers auf die Photoneneffizienz stimmt

für den Abbau von Atrazin und DCA mit dem gleichem Material überein. In beiden Fällen bewirkte ein Tempern von S19 bei 400 oder 600°C, bei Atrazin auch von dessen grobkörnigerem Derivat S53, eine Erhöhung der Aktivität (s. Abb.3.3-5 und Tab.3.5-2). Offenbar ist hier die Verbesserung der Festkörpereigenschaften durch das Ausheilen von Gitterfehlern und damit die Verringerung der Rekombination im Inneren entscheidend gegenüber dem Oberflächen-Verlust durch das Tempern (vgl. Kapitel 4.3.1).

Betrachtet man die Eignung für den technischen Einsatz im Suspensionsreaktor, so läßt sich feststellen, daß bei den beiden aktivsten Materialien P25 und UV100 die Katalysator-Abtrennung aufgrund der geringen Partikelgröße besonders schwierig ist. Bei S3, S19 oder S53 gelingt dies mit den um ein bis zwei Zehnerpotenzen größeren Partikeln sicherlich deutlich leichter. Ist die Photoneneffizienz, wie beim 4-CP- oder Atrazin-Abbau festgestellt, lediglich um einen Faktor 2 geringer, die Abtrennung aber deutlich einfacher und preisgünstiger, so könnte S53 600°C als besonders grobkörniges aber dennoch recht aktives Material letztendlich der geeignetste Katalysator für einen Suspensionsreaktor sein. Eine Alternative ist aber natürlich eine Fixierung, wofür P25 oder UV100 mit seiner großen Oberfläche am günstigsten erscheinen.

Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zum Abbau von 4-CP belegen, ist beim naßchemischen Abbau organischer Substanzen nicht nur die Effizienz des Substrat-Abbaus, sondern auch die Betrachtung der dabei gebildeten **Intermediate** wichtig für die Gesamteffizienz des Prozesses. Bei Abwässern handelt es sich zumeist ohnehin um komplexe und recht hoch konzentrierte Schadstoffgemische, die nur soweit gereinigt werden, daß ein Einleiten zulässig wird; durch die Einleitung erfolgt zudem eine starke Verdünnung. Daher ist es bei der Reinigung von Abwässern ausreichend Summenparameter zu messen und die Bildung besonders toxischer Substanzen wie chlorierter Dioxine, Furane und Biphenyle auszuschließen. Bei belasteten Grundwässern sind dagegen häufig nur bestimmte Toxine in geringer Konzentration vorhanden (vgl. Tab.3.1-7). Insbesondere bei einer Verwendung für die Wasserversorgung muß sichergestellt werden, daß mit dem Substrat-Abbau auch eine Mineralisierung oder zumindest die Umsetzung zu unbedenklichen organischen Substanzen erfolgt. So entstehen beim **Abbau von TCE und PCE** DCA und DCAD sowie Spuren von TCA und TCAD (s. Abb.4.1-9) bzw. DCA und TCA als Intermediate [Gla93, Ken93, Pru83b]. Bei der Gasphasenphotokatalyse oder -photolyse konnten zudem DCAC, TCAC, COCl_2 , CO, Cl_2 und Spuren von CHCl_3 bzw. CCl_4 nachgewiesen werden [Hol93, Nim93a,b, Kut93]. Beim **Abbau von Atrazin** (s. Abb.3.1-8) bilden sich zunächst Desalkyl- und Hydroxytriazine und schließlich Cyanursäure [Pel90+91+93a,b].

Somit ist es wichtig, auch die Konzentrationen der **Zwischenprodukte** zu verfolgen. Dies war bei den Grundwässern A, B und C wegen der geringen Substrat-Konzentration aber nicht möglich, so daß lediglich der Edukt-Abbau durch GC/ECD- bzw. Elisa-Messungen verfolgt wurde. Wie in Kapitel 2.3 erläutert, wird die Konzentration von Carbonsäuren und Hydroxytriazinen wegen ihrer hohen Wasseraffinität und geringen UV-Aktivität (s. Abb.3.1-1 und -9) gewöhnlich durch Ionenchromatographie bestimmt. Deren Empfindlichkeit ist für die vorliegende Problemstellung aber zu gering. Allenfalls könnten sich die Abbauprodukte nach einer Aufkonzentration (Festphasenextraktion) mittels GC/MS mit einer wasserresistenten Säule oder nach einer Derivatisierung erfassen lassen.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß der Abbau von DCA und auch

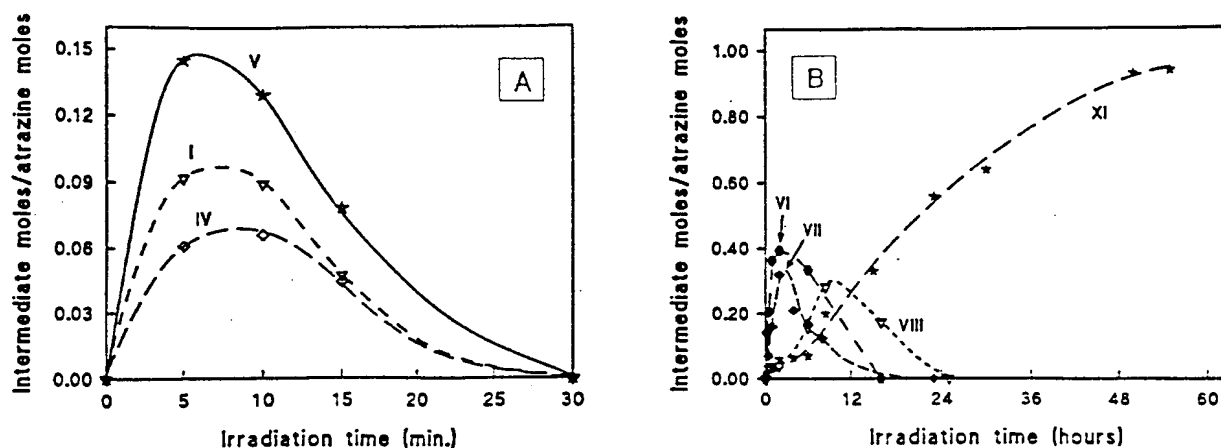


Abb.4.4-2: Abbau und Intermediat-Bildung bei der Umsetzung von Atrazin (A) (vgl. Abb.3.1-8) I=HA, IV=DEA, V=DIA, VI=DEDIA, VII=Ammelin, VIII=Ammelid, XI=Cyanursäure (0,5g/l P25, $c(\text{Atrazin})^{\circ}=116\mu\text{M}$, $I=58\mu\text{mol}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$, $\lambda>340\text{nm}$, $V_{\text{R}}=5\text{ml}$) [Pel90]

CHCl_3 durch die Photokatalyse mit hoher Effizienz erfolgt. Andere Publikationen belegen, daß sich DCA, DCAD, MCA und TCAD recht gut abbauen lassen; auch bei TCA sowie CCl_4 erfolgt im Gegensatz zur homogenen Reaktion mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen ein Abbau, der aber relativ langsam ist [Che90, Mao91+92, Gla93, Ol84, Cho95, Hil96b].

Das Gelingen des Abbaus von Atrazin bis hin zur Cyanursäure wurde von Pelizzetti et al. [Pel90+91+93a,b] unter Beweis gestellt. Wie Abb.4.4-2 zeigt, wird nicht nur Atrazin in etwa 15min sondern auch die Primärintermediate HA, DEA und DIA rasch quantitativ abgebaut. Die Folgeprodukte DEDIA, Ammelin und Ammelid sind dagegen recht stabil, so daß zunächst eine quantitative Umsetzung des Atrazins zu diesen drei Intermediaten und einer geringen Menge Cyanursäure erfolgt. Für jene wird erst nach 2d eine Ausbeute von 90% erreicht. Eine deutlich raschere quantitative Bildung von Cyanursäure kann durch den Zusatz von Periodat oder Peroxodisulfat erreicht werden (s. Abb.4.3-10).

Aus diesen Ergebnissen läßt sich schlußfolgern, daß auch bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit ein Abbau des Atrazins bis zur Cyanursäure nur teilweise gelingt. Die meisten Atrazin-Moleküle werden aber vermutlich zumindest zu DEDIA, Ammelin und Ammelid umgesetzt, d.h. es erfolgt zu einem Großteil eine Dechlorierung und damit eine deutliche Verringerung der Toxizität. Diese Überlegungen zeigen, daß wenn bei einer Wasserreinigung keine Zwischenproduktanalytik durchgeführt wird oder werden kann, zumindest in Laborversuchen die Mineralisierung und Bildung von Intermediaten überprüft werden sollte. Solche grundsätzlichen Untersuchungen liegen für die Photokatalyse in recht großer Zahl vor, fehlen aber weitestgehend für die bereits in Pilotanlagen eingesetzten homogenen Naßoxidationsverfahren mit H_2O_2 , Ozon und UV-Licht [Son95].

In einer anderen Arbeit zum photokatalytischen Abbau von Atrazin wurden durch GC/MS-Messungen noch Spuren weiterer Intermediate detektiert [Yue93]. Es handelt sich dabei um die Hydroderivate von Atrazin, IIa und DEA (vgl. Abb.3.1-8); weiterhin wurden noch drei bzw. vier zusätzliche Produkte gefunden, bei denen die Ethylgruppe lediglich zu CH_3 oder CHO abgebaut wurde, bzw. eine anoxidierte Seitenkette das Chloratom am Ring substituiert hat. Indes fanden sich trotz einer geeigneten Spurenanalytik in keiner der Arbeiten zum photokatalytischen Atrazin-Abbau Hinweise auf die Bildung von Bitriazinen und anderen besonders toxischen Substanzen. Auch die ebenfalls

denkbare Oxidation der Amino- zu Nitrogruppen wurde nicht beobachtet.

Wie läßt sich nun der rasche Abbau von Atrazin, HA, DEA und DIA, aber die recht hohe Stabilität von DEDIA, Ammelin und Ammelid und die Inertheit von Cyanursäure gegenüber einem weiteren Abbau erklären? Wie Abb.4.4-3 zeigt, ist die Primärreaktion beim Abbau von Atrazin die Abstraktion eines H-Atoms von einer der Seitenketten durch ein $\bullet\text{OH}$ -Radikal oder die Abspaltung des Chloratoms als Radikal oder Anion. Beide Prozesse und auch die Folgereaktionen erfolgen offenbar schnell, so daß HA, DEA und DIA ebenfalls rasch umgesetzt werden; damit bildet sich jeweils Ammelin. Die relativ hohe Stabilität auch von DEDIA zeigt indes, daß die Abspaltung des Chloratoms nicht so leicht erfolgt wie die Seitenkettenoxidation. Bei dieser sollten zudem zunächst IIIa bzw. IIa entstehen, aus welchem sich durch die Abspaltung von Aceton DIA bzw. nach dem Angriff mindestens eines weiteren $\bullet\text{OH}$ -Radikals (Amide sind in Wasser recht stabil) DEA bildet. Der Abbau von Ammelin zu Ammelid und schließlich Cyanursäure muß nach einem ganz anderen Mechanismus erfolgen. Denkbar ist ein oxidativer oder reduktiver Primärangriff, nach dem Nitrat- oder Ammonium- und evtl. Nitriten freigesetzt werden. Diese sind aber photokatalytisch ineinander umwandelbar. NO_3^- und NH_4^+ werden beim photokatalytischen Abbau von Atrazin und anderen stickstoffhaltigen Molekülen meist beide in relevanter Konzentration gebildet, so daß aus ihrer Freisetzung keine Rückschlüsse gezogen werden können [Low91, Hor85, Mil93]. In jedem Fall erfolgt die Substitution der Amino- durch Hydroxylgruppen nur langsam. Somit läuft die Oxidation von Atrazin zur Cyanursäure offenbar in fünf voneinander unabhängigen Reaktionsschritten ab, so daß für diesen Prozeß mindestens fünf Photonen benötigt werden. Auch bei Atrazin wurde indes die Photoneneffizienz wie bei den anderen Substanzen unter Bezug auf den Substrat-Abbau mit einem Photon berechnet.

Die Stabilität von Cyanursäure gegenüber der Photokatalyse und homogenen Naßoxidationsverfahren [Ada92, Mat92, Min92] ist durch den sehr stabilen 1,3,5-Triazinring bedingt, bei dem durch die drei elektronenziehenden Stickstoffsubstituenten die π -Elektronen besonders gut delokalisiert sind. Daher ist der Angriff von Elektrophilen, z.B. $\bullet\text{OH}$ -Radikalen, schwierig. Beim photokatalytischen Abbau von Pyridin, d.h. einem N-Atom im Ring, gelingt noch eine vollständige Mineralisierung. Wie die detektierten Intermediate 2-Hydroxypyridin und die Azaanaloge von 3-Hydroxymukonaldehyd und Pentendial nahelegen, erfolgt die Ringöffnung vermutlich wie beim 4-CP-Abbau (s. Abb.4.1-10) nach der Einführung der dritten OH- oder Oxogruppe am Ring [Pic93a]. An einem Triazin-Ring sind aber nur drei H-Atome vorhanden, welche sich durch OH-Gruppen ersetzen lassen, was zur Cyanursäure führt. Diese ist wegen des elektronenarmen Triazin-Ringes erheblich stabiler als HHQ. Erfolgt dennoch die Addition eines $\bullet\text{OH}$ -Radikals an eine der Doppelbindungen, so ist die Wiederabspaltung des $\bullet\text{OH}$ -Radikals, d.h. die Rückbildung der Aromatizität, energetisch am günstigsten. Da am Ring kein Wasserstoffatom mehr vorhanden ist, kann Cyanursäure oxidativ nicht abgebaut werden. Auch gegenüber einem reduktiven Angriff (Addition von e^-) ist der Triazinring stabil. Bei einem Gedankenexperiment, andere Moleküle zu finden, die ebenfalls photokatalytisch nicht, d.h. weder oxidativ noch reduktiv, abbaubar sind, kommt man zu dem Schluß, daß Cyanursäure ein ideal-stabiles Molekül und damit der Atrazin-Abbau ein interessanter Sonderfall ist. Die Persistenz ist jedoch nicht so problematisch, wie es zunächst erscheint.

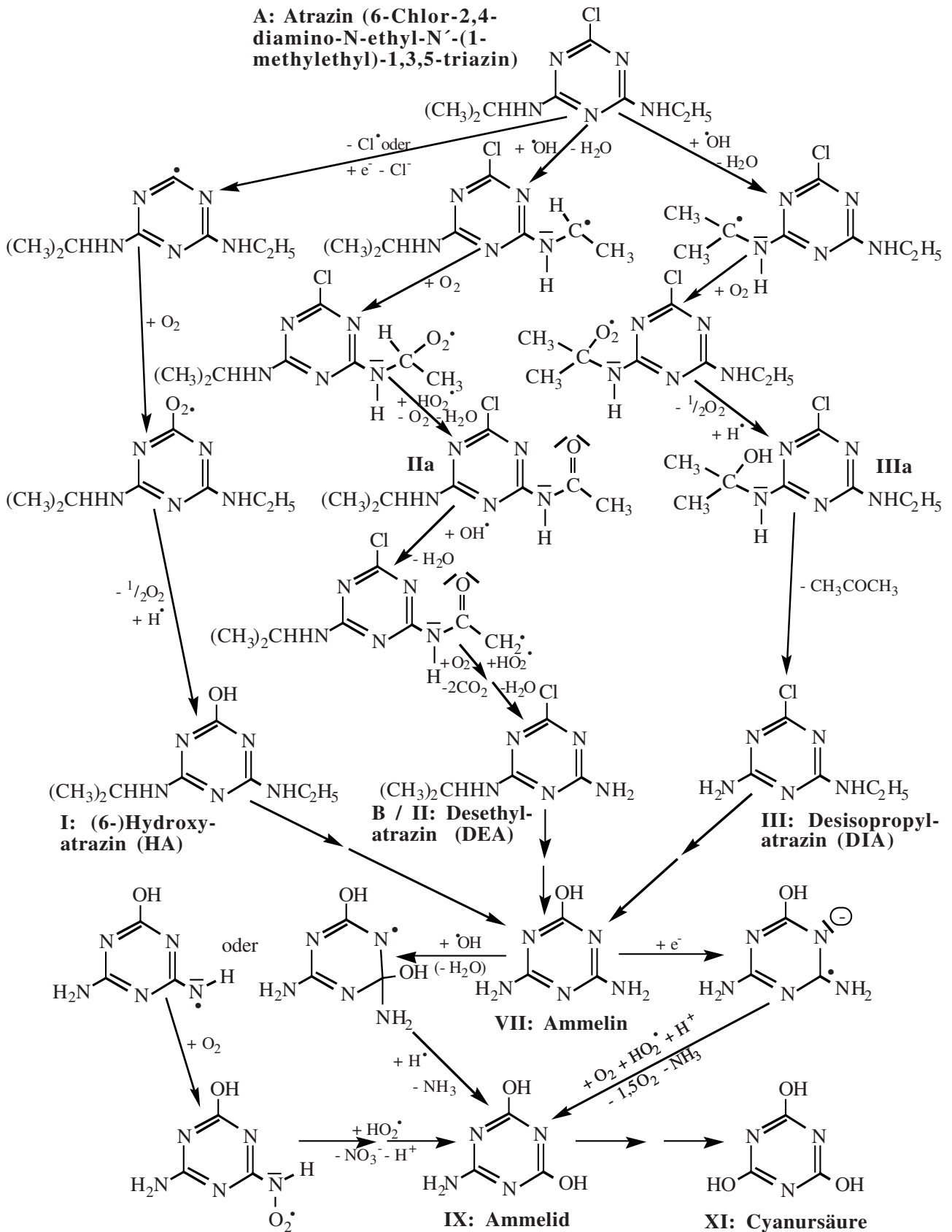


Abb.4.4-3: Mechanismen des Atrazin-Abbaus

Die für die Toxizität des Atrazins im wesentlichen verantwortlichen Amino- und Chlorsubstituenden wurden entfernt und damit die Giftigkeit um mehrere Größenordnungen verringert. Cyanursäure ist sogar biologisch abbaubar [Pel90].

Beim Abbau anderer Triazin-Herbizide erfolgt ebenfalls nur ein Abbau bis zur Cyanursäure, die Intermediate entsprechen denen des Atrazin-Abbaus [Pel90]. Pestizide mit einem anderen strukturellen Aufbau wie DDT, Lindan, Pentachlorphenol, 2,4-D, Permethrin, Diuron sowie phosphororganische Verbindungen und auch chlorierte Biphenyle und Dioxine lassen sich dagegen photokatalytisch vollständig mineralisieren, auch in Spurenkonzentrationen [Bor89, Sab92, Pel85, Pic93b, Hid92, Aug93, Har87]. Das Gelingen einer vollständigen Mineralisierung durch die Photokatalyse konnte in zahlreichen Arbeiten für die verschiedensten KW und CKW gezeigt werden [His90, Kor91, Mao91, Mat86+92, Gla93, Oli93, Cho95]. Substanzen, die Cyanursäure bezüglich seiner Stabilität recht nahe kommen, sind TCA und CCl_4 (s. Kapitel 4.3.5) sowie Trinitrobenzol (TNB). Entsprechend dem Atrazin-Abbau wird Trinitrotoluol (TNT) rein oxidativ lediglich rasch zu TNB umgesetzt. Der Einfluß von Nitrogruppen an einem aromatischen Ring entspricht dem von Stickstoffatomen im Ring, d.h. TNB ist ein sehr elektronenarmes Molekül, welches sich oxidativ nur schwer angreifen läßt. Im Gegensatz zu Cyanursäure ist eine Oxidation aber möglich, indem ein H-Atom durch eine OH-Gruppe substituiert wird. Eine Reduktion von TNB und TNT zu den Aminoaromaten erfolgt dagegen relativ leicht. Dies ist vermutlich der Grund, daß sich beide Substanzen photokatalytisch vergleichsweise gut abbauen lassen, wie z.B. anhand der Reinigung eines mit Nitroaromaten belasteten Grundwassers gezeigt werden konnte [Dil95, Wel96]. Diese Aussagen stehen in Einklang mit den Beobachtungen von D'Oliveira et al. [Oli93], nach denen die Abbauraten der Mono-, Di- und Trichlorphenole durch den Hammett-Koeffizienten bestimmt wird.

Auch bei einem mit zahlreichen Schadstoffen belasteten **Grundwasser** konnte mit Fisher TiO_2 und H_2O_2 als Oxidationsmittel gezeigt werden, daß mit der Photokatalyse eine effiziente Reinigung gelingt. Die weitaus meisten Substanzen und zwar jeweils $\approx 2\text{mg/l}$ PCE, TCE und 1,2-DCEa, 3-75 $\mu\text{g/l}$ 1-TCEa, 2-TCEa, CCl_4 , Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Trichlorbenzol und Bromalkylbenzole sowie 43 $\mu\text{g/l}$ Atrazin, 640 $\mu\text{g/l}$ Alachlor, 115 $\mu\text{g/l}$ Bromacil und andere Herbizide mit $c \leq 23\mu\text{g/l}$ konnten solar nahezu vollständig abgebaut werden. Toluol, Dichlorbenzol und Hexadecansäure ($c=7-16\mu\text{g/l}$) wurden erst bei Zusatz von Fe^{3+} unter die Nachweisgrenze abgebaut. Lediglich Tetradecansäure, Octadecansäure, Diethylphthalat und Dioctylphthalat ($c=0,5-4\mu\text{g/l}$) wurden nur schlecht umgesetzt [Mus92]. Wie von Selzer et al. [Sel96] gezeigt werden konnte, läßt sich mit der Photokatalyse auch **ultrareines Wasser** herstellen, wie es z.B. für die Computerindustrie benötigt wird. Bei einem mit Aceton, Isopropanol, Methanol und Tensiden belasteten Wasser konnte der TOC von 6,2 mg/l auf 13 $\mu\text{g/l}$ reduziert werden. Dabei wurde auf Silicagel fixiertes Aldrich Anatas mit 1%Pt als Festbett-Katalysator verwendet. Mit deionisiertem Wasser gelang eine effiziente Reinigung über einen Zeitraum von zwei Monaten.

Es läßt sich feststellen, daß durch die Photokatalyse der relativ unspezifische Abbau der verschiedensten organischen Substanzen, auch besonders toxischer Stoffe gelingt. Lediglich im Fall von Triazin-Herbiziden erfolgt keine vollständige Mineralisierung, sondern nur ein Abbau bis zur Cyanursäure. Selbst Spurenkonzentrationen können photokatalytisch noch gut abgebaut werden, so daß sich die zulässigen Höchstkonzentrationen für die Wasserversorgung z.B. für TCE, PCE und Atrazin unterschreiten lassen. Auch für die Herstellung von ultrareinem Wasser erscheint die Photokatalyse besonders geeignet.

4.4.4 Potential der Photokatalyse im Vergleich zu anderen Wasserreinigungsverfahren

Für eine Anwendung der Photokatalyse ist entscheidend, daß eine hohe Reinigungsleistung bei geringen Prozeßkosten, auch gegenüber anderen Verfahren, erbracht wird. Daher sollte eine **Optimierung des Abbauprozesses im konkreten Anwendungsfall** erfolgen. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, ist neben der Art und Konzentration des Katalysators insbesondere wichtig, daß pH-Wert und Lichtintensität für die abzubauenen Schadstoffe günstig sind. Je nach der Art der Substanzen kann zudem eine Platinierung des Katalysators, die Zugabe eines weiteren Oxidationsmittels und evtl. sogar die Abtrennung anorganischer Ionen vorteilhaft sein. Zur Erzielung hoher Abbauraten erscheint es generell günstig, Anatas-Katalysatoren wie Hombikat UV100 oder P25 mit einer BET-Oberfläche $\geq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einer Konzentration $\geq 5 \text{ g/l}$ oder in fixierter Form zu verwenden. Für Wässer, welche im wesentlichen aliphatische CKW enthalten, ist UV100 besonders geeignet. Da die Abbaurate in den meisten Fällen mit steigender Temperatur zunimmt, ist eine Abführung der Reaktions- und Bestrahlungswärme offenbar nur in Ausnahmefällen, wie bei stark Chloroform-haltigen Wässern, sinnvoll. Bei den anderen genannten Einflußgrößen ist es dagegen wichtig, diese speziell für das zu reinigende Wasser zu optimieren; die günstigste Lichtintensität ist, wie bereits in Kapitel 4.4.1 gezeigt, auch in starkem Maß von der Wassermenge sowie der Art und Dimensionierung des Reaktors abhängig. Die Optimierung der Versuchsbedingungen sollte für eine Anwendung mit minimalem Aufwand erfolgen; möglich ist z.B. eine statistische Versuchsplanung nach Taguchi. Weichgrebe [Wei94] schlägt vor zunächst durch Vorversuche mit dem zu reinigenden Wasser, ausgehend von einer Ozonung, das geeignetste Verfahren auszuwählen und erst dann die Optimierung gefolgt von der Anlagenprojektierung und Kostenaufstellung mit einer Pilotanlage durchzuführen.

Um die Effizienz verschiedener Verfahren zu vergleichen, ist es notwendig, die Reinigungsleistung und Kosten unter jeweils optimalen Bedingungen für einen konkreten Fall experimentell zu ermitteln und gegenüberzustellen. Dabei müssen die Energiekosten für die Bestrahlung, die Aufwendungen für die zugesetzten Oxidationsmittel, die weiteren Betriebskosten und die Investitionskosten berücksichtigt werden. Neben der Abbaurate ist auch entscheidend, inwieweit eine Mineralisierung gelingt und ob sich toxische Intermediate bilden. Für die Photokatalyse und andere chemische Verfahren lassen sich bereits die Abbauraten vergleichen. Selbst zu einem solchen **Vergleich der Reinigungsleistung verschiedener Naßoxidationsverfahren** existieren aber nur wenige Arbeiten. Aus diesen lassen sich zudem häufig keine verwertbaren Aussagen ableiten, da die Versuchsbedingungen oft so gewählt wurden, daß diese nur für ein Verfahren günstig sind. So wurden 20 mg/l Atrazin oder Simazin sowie $1,2 \text{ mM}$ Phenol bei $\lambda > 290 \text{ nm}$ photokatalytisch mit $0,25$ bzw. 1 g/l P25 deutlich schneller abgebaut als mit 55 mg/l bzw. 16 mM $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ [Man89, Aug90]. In diesem Wellenlängenbereich wird H_2O_2 photolytisch nur schlecht spalten (Gl.1.4-10), so daß der homogene Abbau vermutlich im wesentlichen durch direkte Photolyse der Substrate erfolgt. Viele aromatische Substanzen wie Chlorphenole oder Atrazin absorbieren noch Licht mit $\lambda > 290 \text{ nm}$ in merklichem Maße, so daß ein recht effizienter photolytischer Abbau gelingt, zumeist aber lediglich zu organischen Abbauprodukten (vgl. Kapitel 3.1.1, 3.1.4, 3.1.5 und 1.4, Photolyse). Auch der Vergleich der homogenen Naßoxidation mit dem photokatalytischen Abbau mit einem inaktiven

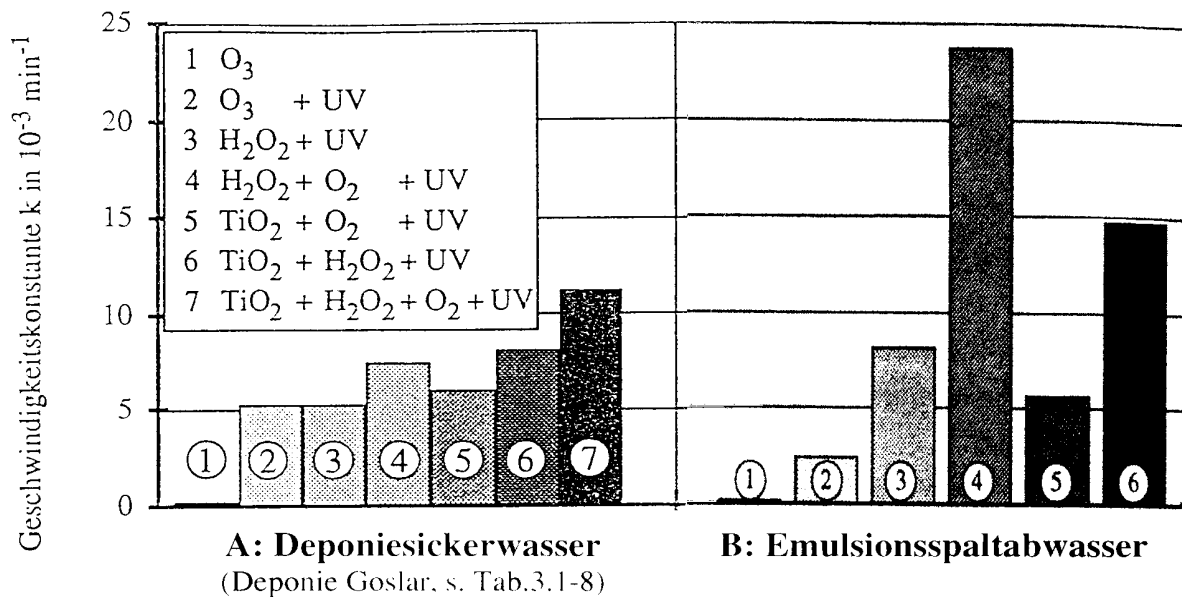


Abb.4.4-3: Reinigung realer Abwässer mit jeweils $CSB^{\circ} \approx 1200 \text{ mg/l}$ und $TOC^{\circ} \approx 400 \text{ mg/l}$ bei pH3 bzw. pH7 durch homogene Naßoxidation und heterogene Photokatalyse; $m^{\bullet}(\text{O}_2)/V_R = 20 \text{ kg/m}^3\text{h}$; 1,2,3,4: $I(\text{UVC}) = 50 \text{ kW/m}^3$, $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{CSB}) = 2,12$ (A) bzw. 0,85, $m^{\bullet}(\text{O}_3)/V_R = 180$ bzw. $130 \text{ g/m}^3\text{h}$; 5,6,7: $I_{\text{UVA}} = 21$ (A) bzw. 32 kW/m^3 (B), $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ kg/m}^3$, $m(\text{H}_2\text{O}_2)/m(\text{CSB}) = 0,6$ bzw. 2,12 [Wei94+95]

Katalysator oder bei jeweils 254nm [Bau93, Sul95] - für die Photokatalyse unnötig energiereiches Licht und somit ein überflüssiger Kostenfaktor - ist sicherlich ungeeignet. Weichgrebe [Wei94+95] verglich die Wasserreinigung durch die heterogene Photokatalyse mit dem homogenen Abbau durch Ozon oder $\bullet\text{OH}$ -Radikale unter Einsatz von Licht jeweils geeigneter Wellenlänge. Wie Abb.4.4-3 zeigt, konnten zwei reale Abwässer mit der Photokatalyse recht gut gereinigt werden. Dabei erwies sich die Zugabe von H_2O_2 als zusätzlichem Oxidationsmittel als günstig. Bereits mit $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ war der Abbau schneller als mit O_3/UV ; mit Ozon im Dunkeln erfolgte nur ein geringer Abbau. Von den homogenen Verfahren war die Reaktion mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ am schnellsten, insbesondere bei zusätzlicher Begasung mit O_2 . Damit war der Abbau beim Emulsionsspaltabwasser sogar schneller als mit der Photokatalyse. Hierbei wurde allerdings die für die Reinigung des Deponiesickerwassers beste Kombination, $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, nicht eingesetzt. Berücksichtigt man die unterschiedliche Lichtintensität, so zeigt sich, daß auch bei dem Spaltabwasser die Kombination $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ effizienter ist als $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2/\text{UV}$. Zudem ist UVC-Licht deutlich energiereicher und teurer in der Erzeugung als UVA-Bestrahlung. Die Photokatalyse ist demnach zumindest in den vorliegenden Fällen das geeignetste chemisch-oxidative Verfahren. Der Einsatz von Wasserstoffperoxid zusätzlich zu Sauerstoff erscheint hier sinnvoll, da dadurch der Prozess beschleunigt und somit die Energiekosten für die UV-Bestrahlung verringert werden können. Diese Aussagen lassen sich aber nur bedingt übertragen, da der Abbauerfolg maßgeblich von den Wasserinhaltsstoffen bestimmt wird. Es sind somit weitere experimentelle Vergleiche notwendig; liegen schließlich Meßdaten in ausreichender Menge vor, so lassen sich die Reinigungsleistungen verschiedener Verfahren für definierte Wässer auch theoretisch abschätzen. Für den Erfolg einer chemischen Wasserreinigung ist neben der Effizienz des Substrat-

und TOC-Abbaus auch die **Vermeidung toxischer Abbauprodukte** ein entscheidendes Kriterium. Bislang wird aber auf die Identifikation bzw. den Ausschluß toxischer Intermediate selbst bei der praktischen Anwendung wenig Wert gelegt. Bei der homogenen Naßoxidation können Produkte wie TCA, DCA (vgl. Tab.1.4-3), TNB, DEA oder Cyanursäure entstehen, die auch durch $\bullet\text{OH}$ -Radikale nur schwer oder nicht weiteroxidiert werden. Bei rein reduktiven Verfahren erfolgt häufig nur eine teilweise Dehalogenierung und Dimerisierungen der HKW. Die Abbauprodukte können sogar toxischer und besser wasserlöslich sein als die Edukte. Sogar bei der Adsorption an Aktivkohle ist die Bildung von Toxinen möglich; so können sich aus Phenolen Polyphenylether bilden [Vid93]. Am günstigsten sind Verfahren, bei denen Oxidationen und Reduktionen möglich sind, d.h. die Photokatalyse, die Photo-Fenton Reaktion oder die γ -Radiolyse (s. Kapitel 1.4).

Bei der Ozonung eines Anilin-haltigen Wassers wurde die Bildung zahlreicher z.T. sehr toxischer Intermediate beobachtet. Bromid wird durch Ozon, insbesondere mit UV oder H_2O_2 , zum umweltrelevanten Bromat oxidiert. Durch homogene Photolyse bei $\lambda < 300\text{nm}$ wird Nitrat zu Nitrit umgesetzt; bei der Photolyse chlorierter Phenole wurden neben zahlreichen weiteren Intermediaten chlorierte Bi-, Tri- und Tetraphenyle sowie chlorierte Diphenylether, Dibenzodioxine und -furane detektiert [Cha91a,b, Gun94, Gah94, Pel85, Oud92, Vol94]. Die Bildung solcher Toxine muß auch in Spuren ausgeschlossen werden. Der Einsatz von Chlor, Ozon oder radikalischer Prozesse (UV-Photolyse, $\bullet\text{OH}$ -Radikale) führt zudem zur HKW-Neubildung, indem aus HKW oder Halogenidanionen Halogenate (Bromat) oder Halogenradikale gebildet werden, welche mit organischen Substanzen reagieren. Neben halogenierten Essigsäuren entstehen insbesondere Haloforme; gerade deren Gehalt muß aber nach der EG-Trinkwasserverordnung "soweit als irgendetmöglich verringert werden" [Häf89, Küm90, Zit94, Gun94]. Nach Aussage von Ireland [Ire93] bilden sich bei der Desinfektion von Wasser sogar mit allen gängigen Oxidationsmitteln (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 , KMnO_4 , NH_2Cl sowie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) eine große Vielfalt organischer Abbauprodukte. Es handelt sich dabei um Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren (C_1 bis C_9) wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton und Hexanon. Diese Substanzen sind z.T. recht toxisch und stellen zudem Nährstoffe für Mikroorganismen, d.h. auch für Krankheitserreger dar. Um eine solche Wiederverkeimung zu verhindern, wird chemischen Wasseraufarbeitungsanlagen häufig ein Aktivkohlefilter nachgeschaltet. Auch eine abschließende Sicherheitschlorung ist gebräuchlich [Küm90]. Um den Geschmack von Trinkwasser nicht zu beeinträchtigen, wird häufig aber nur eine geringe Menge Cl_2 zugesetzt; dies bewirkt nach den Ergebnissen von Ireland aber gerade eine Wiederverkeimung. Für eine Desinfektion mit der Photokatalyse fehlen bislang entsprechende Untersuchungen. Möglicherweise bilden sich die organischen Abbauprodukte mit Sauerstoff als alleinigem Oxidationsmittel in geringerem Maße [Ire93].

Bei der Photokatalyse ist die homolytische Spaltung von C-Halogen-Bindungen allenfalls eine unbedeutende Nebenreaktion, so daß eine HKW-Neubildung in geringerem Maße auftreten sollte. Entsprechend der homogenen Oxidation erfolgt der Abbau vermutlich im wesentlichen durch $\bullet\text{OH}$ -Radikale, aber oberflächengebundene Spezies (Gl.1.4-2 und -3; vgl. Kapitel 4.1.3). Auch die direkte Oxidation durch h^+_{vb} sowie die Addition von e^-_{cb} sind indes als Primärreaktion möglich (Gl.4.1-2 und -3), wodurch auch Substanzen wie TCA und CCl_4 abgebaut werden können. Das Halogenatom wird in allen Fällen, evtl.

nach einer Hydrolyse, als Anion freigesetzt. Auch die Bildung von Nitrit ist bei der Photokatalyse weit weniger problematisch als bei der homogenen UV-aktivierten Oxidation, da die Nitrat-Photolyse erst bei $\lambda < 300\text{nm}$ erfolgt. Nitrit wird sogar photokatalytisch mit hoher Effizienz zu Nitrat umgesetzt [Hor85, Mil93b]. Beim photokatalytischen Abbau organischer Substrate bilden sich ebenfalls organische Intermediate, die aber mit Ausnahme von Cyanursäure auch wieder abgebaut werden [Mao91, Gla93, Oka85, AlS91, Mil93c, Oli93, Min91, Dil95, Pel90+93a, Yue93]. Besonders toxische Substanzen wie Bipyridine, chlorierte Biphenyle und evtl. Diphenylether wurden indes nur in sehr wenigen Arbeiten detektiert (Abbau von Pyridin bzw. 1,2,4-Trichlorbenzol) und verschwinden bei fortgesetzter Bestrahlung ebenfalls wieder [Mai94, Pel93c]. Für DCA als wichtigem Abbauprodukt chlorierter Ethane, Ethene und vermutlich auch komplexerer chlorierter Substrate - auch bei der homogenen Naßoxidation von Sickerwässern wurde die Bildung schwer oxidierbarer kurzkettiger Carbonsäuren beobachtet [Ste93] - wurde in der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß durch die Photokatalyse ein effizienter Abbau gelingt. Bei 4-CP kann bereits die Bildung von Intermediaten durch geeignete Versuchsbedingungen - günstiger pH-Wert, hohe Katalysator- und Sauerstoffkonzentration - weitestgehend vermieden werden (s. Abb.3.4-18); chlorierte Biphenyle wurden dann nicht mehr detektiert. Diese und weitere Intermediate in hoher Konzentration werden aber bei der 4-CP-Photolyse, insbesondere bei Zulassen kurzweiligen Lichtes, gebildet (s. Tab.3.1-6).

Es läßt sich feststellen, daß bei der heterogenen Photokatalyse die Bildung organischer Abbauprodukte offenbar weniger problematisch ist, als bei den homogenen Verfahren. Vermutlich ist die Selektivität des Abbaus der Substratmoleküle zum CO_2 auf der Katalysatoroberfläche größer als in homogener Lösung. Es ist bekannt, daß sich die Produktbildung bei homogenen Radikalreaktionen nur schwer kontrollieren läßt, weshalb solche Prozesse zur Synthese organischer Chemikalien kaum Anwendung finden. Andererseits führt die Mineralisierung organischer Substrate letztendlich in jedem Fall zum CO_2 , es sei denn es bilden sich refraktäre Intermediate.

Die **Kosten einer Wasserreinigung** werden im wesentlichen durch das Reinigungsverfahren sowie die Menge des zu reinigenden Wassers und die Art und Konzentration seiner Inhaltsstoffe bestimmt. Unterschiede ergeben sich insbesondere zwischen der Reinigung gering belasteter Grundwässer und der hochbelasteter Abwässer. Die Investitionskosten werden gewöhnlich unter Annahme einer Standzeit von z.B. fünf Jahren in die Betriebskosten eingerechnet. Bei einer chemischen Reinigung können niedrige Betriebskosten durch eine hohe Abbaurate unter möglichst guter Ausnutzung der Verbrauchsmittel, d.h. der Oxidationsmittel, UV-Strahlung und weiteren benötigten Energie, erzielt werden. Dies verdeutlicht die Wichtigkeit der Prozeßoptimierung, d.h. des Katalysators, des Reaktors, der UV-Strahler, speziell deren Wirkungsgrad und Lichtausbeute im nutzbaren Wellenlängenbereich und der weiteren Versuchsbedingungen.

Für die Grundwasser-Reinigung mit UV/ H_2O_2 werden folgende Betriebskosten angegeben: PCE, TCE und DCE mit $\Sigma c = 2,5\text{mg/l}$; $0,5\text{DM/m}^3$ [Tra93]; $1,42$ bzw. $0,3\mu\text{g/l}$ Atrazin und $\leq 1,0$ bzw. $0,6\mu\text{g/l}$ DEA mit $V^{\bullet} = 360$ oder $11,4\text{m}^3/\text{h}$; $0,23$ bzw. $0,1-0,23\text{DM/m}^3$ [Gre93, Pet91]. Die Investitionskosten betragen $1,4\text{Mio.}$ bzw. $0,2\text{Mio. DM}$. Die Summe von $0,23\text{DM}$ soll die Verbrauchskosten von H_2O_2 und Strom ($0,5\text{kWh/m}^3$), die Wartung sowie die Abschreibung der Anlage ($1,4\text{Mio. DM}$) über einen Zeitraum von zehn Jahren

beeinhalten. Für die Elektronenstrahl-Gasphasenreinigung leichtflüchtiger CKW wie TCE, PCE, DCE und 1-TCEa mit $c(\text{KW})=10$ bis $20\text{mg}/\text{m}^3$ nach dem Strippen aus einem Grundwasser wurden Kosten von $0,33$ bzw. $0,30\text{DM}/\text{m}^3$ errechnet [Pra95, Son95], die zumindest im zweiten Fall ebenfalls die Abschreibung der Anlagekosten beinhalten.

Um den Preis für eine photokatalytische Wasserreinigung zu errechnen, müssen zunächst die Stromkosten für die Bestrahlung ermittelt werden, was ein wesentlicher Kostenfaktor ist. Wie in Kapitel 1.2.4 beschrieben, existieren hierfür verschiedene Ansätze. Zur Erzeugung von 1mol Photonen mit $\lambda=355\text{nm}$ benötigt man eine Energie von $93,7\text{Wh}$ (Gl.1.2-8; $1\text{J}=3,6\cdot 10^6\text{kWh}$), was bei einem Strompreis von $23\text{Pf}/\text{kWh}$ zu Kosten von $2,15\text{Pf}/(\text{mol Photonen})$ führt. Bei 254nm ergeben sich entsprechend $131\text{Wh}/\text{mol}$ und $3,01\text{Pf}/\text{mol}$, d.h. die für die homogene Photolyse von H_2O_2 oder O_3 benötigten UVC-Photonen sind um etwa 40% teurer als die UVA-Photonen für die Photokatalyse. Die elektrische Energie kann in der Praxis aber nur zu einem geringen Teil für chemische Reaktionen genutzt werden, da für den Wirkungsgrad (Gl.4.4-1) zumeist gilt: $\eta \ll 1$. Obwohl bei der Photokatalyse Photoneneffizienzen von fast 100% möglich sind (s. Abb.3.3-7 und 3.4-19 bis -21 sowie Kapitel 4.2.3) haben die Untersuchungen an realen Wässern gezeigt, daß man sich u.U. mit Effizienzen von $\zeta \approx 1\%$ begnügen muß. Der Lampenwirkungsgrad beträgt bei den energetisch besonders günstigen Hg-Niederdruckstrahlern $\eta_{\text{L}}=40\%$ [Ste93]. Damit ergibt sich für den Abbau von 1mol Substratmolekülen mit einem Photon pro umgesetztem Molekül ein Preis von $5,38\text{DM}$ bei 355nm bzw. $7,53\text{DM}$ bei 254nm .

Für den Abbau von $2,5\text{mg}/\text{l}$ CKW [Tra93] ($\triangleq 19\mu\text{M}$ TCE oder DCA) errechnet sich mit $\eta=0,4\%$ eine benötigte Photonenkonzentration von $4,75\text{mM}$, ein Energieeintrag von $0,445$ bzw. $0,622\text{kWh}/\text{m}^3$ und Betriebskosten von $10,2$ bzw. $14,3\text{Pf}/\text{m}^3$ bei 355nm und 254nm . Nach den von Greunig [Gre93] angegebenen Werten von $0,5\text{kWh}/\text{m}^3$ und $23\text{Pf}/\text{m}^3$ als Energieeintrag bzw. Gesamtkosten für die Reinigung eines mit $1,42\mu\text{g}/\text{l}$ Atrazin und $\leq 1\mu\text{g}/\text{l}$ DEA belasteten Wassers mit UV/ H_2O_2 beträgt der Anteil der weiteren Betriebskosten einschließlich der Abschreibung der Investitionskosten ca. 50% . Bei der Photokatalyse sollten die weiteren Betriebskosten geringer sein, da mit TiO_2 ein preisgünstiger Katalysator zur Verfügung steht und die bei der homogenen Naßoxidation notwendige permanente Zugabe großer Mengen H_2O_2 oder O_3 nicht erforderlich ist. Damit entfällt auch die Entfernung von überschüssigem H_2O_2 und O_3 nach der Behandlung. Der Katalysator muß aber tatsächlich eine hohe Langzeitaktivität besitzen, so daß eine Regenerierung oder ein Austausch erst nach längerem Betrieb notwendig ist. Wichtig ist zudem, daß eine kostengünstige Abtrennung des Katalysators oder eine Fixierung gut gelingt.

Entscheidend ob die Kosten der Photokatalyse wirklich niedriger sind als bei der homogenen UV-Oxidation, dürfte aber die Gesamteffizienz des Abbaus sein, d.h. das Produkt aus Lampenwirkungsgrad und Photoneneffizienz (Gl.4.4-1) sollte größer sein. Insbesondere bei geringer Substrat-Konzentration sollten mit der Photokatalyse als katalytischem Prozeß höhere Photoneneffizienzen möglich sein. Die absoluten Kosten sind indes bei beiden Verfahren stark von der Art und Konzentration der Wasserinhaltsstoffe abhängig. Für die Reinigung schwach belasteter Grundwässer sollte die Photokatalyse somit bei einem Energieeintrag $< 0,5\text{kWh}/\text{m}^3$ preisgünstiger sein als die homogene UV-aktivierte Oxidation, d.h. bei den untersuchten Wässern mit $c(\text{TCE})^{\circ}=100\mu\text{g}/\text{l}$ bzw. $c(\text{Atrazin})^{\circ}=315\text{ng}/\text{l}$ (s. Kapitel 3.5.2 und 3.5.3) sind Photoneneffizienzen von $4\cdot 10^{-2}\%$ bzw. $10^{-4}\%$

notwendig. Dies wurde mit $1,8 \cdot 10^{-2}\%$ bzw. $10^{-5}\%$ aber nicht erreicht, d.h. hier ist noch eine Prozeßoptimierung notwendig, wie sie für den Abbau der Modellschadstoffe DCA, Chloroform und 4-CP durchgeführt wurde. Andererseits erscheint die Kostenabschätzung von Greunig [Gre93] entsprechend der zu positiven Darstellung der Abbauleistung und der unzureichenden Zwischenproduktanalytik sehr optimistisch.

Die Kostenabschätzungen werden von Selzer et al. [Sel96] etwa bestätigt. Für die photokatalytische Reinigung eines mit Aceton, Methanol und Isopropanol belasteten Wassers von $\text{TOC}^\circ \approx 800 \mu\text{g/l}$ auf $< 5 \mu\text{g/l}$ wurden Kosten von 0,76 bis $1,52 \text{DM/m}^3$ errechnet. Dabei wurde ein Energieeintrag von $4,18 \text{kWh/m}^3$, ein Strompreis von 12 Pf/kWh und ein Anteil der Energiekosten von $1/3$ zugrunde gelegt. Die höheren Kosten im Vergleich zu den obigen Werten resultieren aus dem größeren Ansatz für den Energieeintrag. Dies zeigt, daß eine Reduzierung der UV-Strahlung die Prozeßkosten wesentlich verringert.

Für die photokatalytische Reinigung des Sickerwassers (s. Kapitel 3.5.4) errechnen sich mit dem gleichen Ansatz wie auf der vorangegangenen Seite, mit $\text{TOC}^\circ = 300 \text{mg/l}$ ($\text{CSB}^\circ = 750 \text{mg/l}$) einer mittleren molaren Schadstoffmasse von 100g/mol , d.h. $c^\circ = 3 \text{mM}$, $\eta_{\text{L}} = 40\%$, $\zeta = 0,5\%$ und $\lambda = 355 \text{nm}$ ein Energieeintrag von $140,6 \text{kWh/m}^3$ und Energiekosten von $3,20 \text{DM/m}^3$. Die Kosten sind somit um eine Zehnerpotenz größer als für die Reinigung eines Grundwassers. Dies trifft auch für die Behandlung hochbelasteter Abwässer mit anderen Verfahren zu, gilt aber nur bezogen auf die Abwassermenge. In Bezug auf die Schadstoffkonzentration, z.B. $\text{DM}/(\text{kg CSB})$, sind die Kosten zur Reinigung eines schwach belasteten Wassers sogar besonders hoch, da die Effizienz des Abbaus mit sinkender Substratkonzentration gewöhnlich deutlich abnimmt. Andererseits ist die Effizienz des Schadstoffabbaus zumeist auch bei hochbelasteten Abwässern relativ gering, da andere Wasserinhaltsstoffe ebenfalls in hoher Konzentration vorliegen und daher den Abbau stark inhibieren können. Für die Praxis sind aber die auf die Wassermenge bezogenen Kosten entscheidend. Bei Abwässern mit $\text{CSB} > 2000 \text{mg/l}$ empfiehlt sich zur Kostenreduzierung anstelle einer rein chemischen Oxidation eine Kombination mit einer biologischen Behandlung als Vorreinigung, sofern so ein signifikanter Abbau gelingt und als Endstufe, evtl. sogar in mehrmaliger Abfolge [Ste93, Wei95, Tin93]. Bei noch stärker belasteten Abwässern ($\text{CSB}^\circ = 5$ bis 100g/l) ist schließlich eine thermische Naßoxidation effizienter als eine chemische Naßoxidation. Zur Reinigung eines Sickerwassers mit dem Loprox-Verfahren bei $V^\bullet = 25 \text{m}^3/\text{h}$, $T = 160^\circ\text{C}$ und $p = 10 \text{bar}$ wurden bei Investitionskosten von 9 Mio DM Betriebskosten von $12,23 \text{DM/m}^3$ ermittelt. Diese setzen sich wie folgt zusammen [Hol95]: Abschreibung der Anlage ($4,50 \text{DM/m}^3$), Instandhaltung ($1,80 \text{DM/m}^3$), Dampferzeugung (18bar, $1,40 \text{DM/m}^3$), Strom ($0,80 \text{DM/m}^3$), Fe^{2+} ($0,50 \text{DM/m}^3$), O_2 ($0,83 \text{DM/m}^3$), H_2SO_4 ($0,07 \text{DM/m}^3$), NaOH ($0,20 \text{DM/m}^3$), Kühlwasser ($0,08 \text{DM/m}^3$). Dazu kommen noch die Kosten der nachfolgenden biologischen Kläranlage.

Bei der adsorptiven Wasserreinigung werden die Gesamtkosten im wesentlichen von den Kosten für die Neubeschaffung und Entsorgung der Aktivkohle bzw. deren Regenerierung sowie ihrer Beladbarkeit mit den Wasserinhaltsstoffen bestimmt [Küm90, VCI88]. Bei geringer Schadstofffracht ist die Standzeit der Adsorber besonders hoch. Daher ist die Adsorption zur Reinigung gering belasteter Wässer preisgünstiger als eine chemische Oxidation. Ollis [Oll88] errechnete für die Entfernung von $50 \mu\text{g/l}$ PCB aus einem Wasser mit Aktivkohle 0,44 bis $1,75 \text{DM/m}^3$, mit O_3/UV 0,71 bis $2,90 \text{DM/m}^3$ und mit TiO_2/UV

0,45 bis 2,20DM/m³. Der photokatalytische Abbau ist demnach bei einer großen Reinigungsanlage nur unwesentlich teurer als die Adsorption mit Aktivkohle, deren Entsorgungskosten noch nicht berücksichtigt sind. Aufgrund der Energiekosten für die Ozonerzeugung ist die Behandlung mit Ozon/UV am teuersten. Inzwischen ist aber der Preis für Aktivkohle von 6,00DM/kg im Jahre 1990 auf 2,50 bis 3,70DM/kg (1995) gesunken. Daher soll selbst die Reinigung eines Deponiesickerwassers mit CSB°=3g/l durch Adsorption preisgünstiger sein als durch chemische Oxidation [Mey95]. Die Betriebs- und Investitionskosten sind mit 30 bzw. 40DM/m³ sowie 3 bzw. 4,3Mio. DM angegeben. Die für einen chemischen Abbau aufgeführten Betriebskosten sind indes selbst im Vergleich zum Loprox-Verfahren sehr hoch, zudem ist der Autor des Artikels offenbar am Vertrieb der Aktivkohle-Systeme beteiligt. Daher ist höchst zweifelhaft, ob die Adsorption für hochbelastete Wässer wirklich das geeignetste Reinigungsverfahren ist. Zur Entgiftung gering belasteter Wässer ist sie aber sicherlich z.Z. die preisgünstigste Methode. Die Kosten für eine adsorptive Wasserreinigung könnten indes in naher Zukunft aufgrund steigender Entsorgungskosten stark zunehmen. Bislang wird die beladene Aktivkohle häufig einfach auf einer Mülldeponie eingelagert. Dort besteht aber die Gefahr, daß die Schadstoffe wieder ausgewaschen werden und somit das Sickerwasser oder sogar den Boden und das Grundwasser erneut belasten. Zumindest in Deutschland sind die Kosten für eine Deponierung bereits in den letzten Jahren deutlich gestiegen, da ein Mangel an Lagerkapazitäten in wenigen Jahren abzusehen ist, so daß eine Verringerung des Müllvolumens angestrebt wird. Nach dem Vermeidungsgebot des Abfallgesetzes ist die Entstehung von Abfällen oder Rückständen ohnehin zu vermeiden, sofern dies möglich ist - eine chemische Oxidation kann rückstandsfrei erfolgen [Wei95].

Bei der Regenerierung von Aktivkohle besteht die Gefahr, daß sich Spuren hochgiftiger Substanzen wie polychlorierte Dioxine, Furane oder Biphenyle bilden. Obwohl dies sogar aus gewöhnlichen Kohlenwasserstoffen (KW) und adsorbiertem Chlorid erfolgen kann, wird mit CKW beladene Aktivkohle daher nicht zur Regenerierung angenommen [Sha83, Env95]. Mittelfristig wird vermutlich allein die Hochtemperaturverbrennung zur Entsorgung von Aktivkohle genutzt werden, dieses Verfahren ist indes selbst umstritten. Damit gelingt aber auch mit der Adsorption letztendlich ein Abbau der Schadstoffe. Es ist zu prüfen, ob und inwieweit dann noch ein Preisvorteil der adsorptiven Wasserreinigung gegenüber einer unmittelbaren chemischen Oxidation besteht.

Eine in jedem Fall preisgünstige Alternative zur adsorptiven Wasserreinigung ist die solare Photokatalyse. Die Kostenabschätzungen haben gezeigt, daß selbst bei gering belasteten Wässern der Lampenstrom etwa zur Hälfte der Gesamtkosten beiträgt. Die Anschaffung der Lampen ist ein weiterer wesentlicher Kostenfaktor. Bei stärker belasteten Wässern ist der Kostenanteil sicherlich noch erheblich größer, da dann leistungsstärkere Strahler notwendig sind, um eine Vergrößerung der Verweilzeit und damit des Reaktors soweit als möglich zu vermeiden. Wie das Beispiel des TFFBR zeigt, läßt sich ein photokatalytischer Reaktor bei geringen Investitionskosten realisieren. Beim solarem Betrieb des in dieser Arbeit genutzten kleinen Prototyps entfallen neben den Anschaffungskosten für die 16 UV-Röhren Stromkosten in Höhe von 15Pf/h. In der Praxis stellt sich allerdings die Frage, ob die Ersparnis den Nachteil aufwiegt, daß ein kontinuierlicher solarer Betrieb nur stundenweise möglich ist. Da die Lichtintensität und damit die Abbau-

leistung auch stark von der Jahreszeit und momentanen Wetterlage abhängt, sind große Sammelbehälter erforderlich, was ebenfalls nicht unerhebliche Kosten verursacht.

Durch die Photokatalyse, die homogene Oxidation mit H_2O_2 , O_3 und/oder UV sowie die Adsorption an Aktivkohle lassen sich verschiedenartige organische Schadstoffe relativ unspezifisch entfernen, d.h. der Vorteil einer breiten Anwendbarkeit ist jeweils gegeben. Andere organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe, z.B. natürliche Huminstoffe, Chlorid und Carbonat, werden aber ebenfalls oxidiert bzw. adsorbiert und können daher die Entfernung der Toxine stark behindern, was sich aber kaum vermeiden läßt. Einige biorefraktäre Substanzen lassen sich durch Adsorption oder homogene Naßoxidation nur unzureichend entfernen (s. Kapitel 1.4), sind aber photokatalytisch recht gut abbaubar. Im folgenden sind die Problemstoffe der anderen Verfahren zusammengefaßt, um aufzuzeigen, für welche Wässer eine photokatalytische Reinigung besonders günstig ist.

Interessante Anwendungen / Zielmärkte der photokatalytischen Wasserreinigung:

- Grund- und Abwässer, die mit bioresistenten organischen Substanzen wie HKW, Pestiziden, Nitroaromaten oder anderen Toxinen mit $\text{TOC} < 1 \text{g/l}$ belastet sind
- Organische Substanzen, die sich durch Adsorption nur unzureichend entfernen lassen: kurzkettige aliphatische und polare Substanzen, d.h. halogenierte Methane, Ethane, Ethene und Essigsäuren wie CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , 1-TCEa, TCE, PCE, DCA, TCA
- Organische Substanzen mit denen eine beladene Aktivkohle nicht zur Regenerierung zurückgenommen wird [Env95], da die Gefahr der Bildung polychlorierter Dibenzodioxine besteht (—→ Entsorgung als Sondermüll notwendig): HKW, insbesondere solche, die sich thermisch nicht desorbieren lassen, z.B. PAK, Pestizide wie Atrazin
- Organische Stoffe, die durch homogene Naßoxidation (O_3 , H_2O_2 und/oder UV), d.h. rein oxidativ sowie direkte Photolyse bei $\lambda > 250 \text{nm}$ nur schlecht abgebaut werden: aliphatische HKW wie CHCl_3 , CCl_4 , 1-TCEa, PCE, TCA, DCA sowie DEA, Nitroaromaten
- Die recht gute photokatalytische Abbaubarkeit organischer Substanzen, u.a. chlorierter Aliphaten wurde in dieser und in anderen Arbeiten [Oll84, Mat86+92, Tan90, Che90, Mao91, Kor91, Bah91a+94b, Sab92, Gla93, Cho95, Hil96b] gezeigt (s. Kapitel 4.1.2)

Die Photokatalyse ist somit gut geeignet um mit HKW, Pestiziden, Nitroaromaten und anderen Toxinen belastete Grund- und Abwässer zu reinigen. Besonders günstig erscheint ein Einsatz zum Abbau aliphatischer HKW wie CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , 1-TCEa, TCE oder PCE; die beim Abbau chlorierter Ethane und Ethene gebildeten chlorierten Essigsäuren werden photokatalytisch ebenfalls gut abgebaut.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Photokatalyse sind:

- Die Oxidation von Nitrit und Ammonium zu Nitrat oder N_2 , sowie Cyanid zu Cyanat
- Die reduktive Abscheidung von Edelmetallen und die Reduktion von CrO_4^{2-} zu Cr^{3+}
- Die Herstellung von hochreinem Wasser ($\text{TOC} < 5 \mu\text{g/l}$), z.B. für die Computerindustrie oder den Laborbedarf
- Die Reinigung organisch belasteter Abgase sowie von Raumluft und Glasscheiben
- Die Synthese von Feinchemikalien
- Die Desinfektion - insbesondere die solare Photokatalyse erscheint als preisgünstige Möglichkeit das Trinkwasserproblem in tropischen und subtropischen Ländern zu lösen

5. Zusammenfassung

Die Belastung von Grund- und Abwässern mit chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW), insbesondere mehrfach chlorierten Spezies, stellt ein Problem dar, da sich diese mit einer herkömmlichen biologischen Reinigung praktisch nicht abbauen lassen. In der vorliegenden Arbeit wurde die photokatalytische Wasserreinigung mit verschiedenen TiO_2 -Materialien anhand des Abbaus von Modellschadstoffen und der Reinigung realer Grund- und Abwässer untersucht, mit dem Ziel die Festkörper- und Oberflächeneigenschaften des Photokatalysators zu optimieren. Als Modellschadstoffe wurden Dichloressigsäure (DCA), Chloroform und 4-Chlorphenol (4-CP) ausgewählt, um sicherzustellen, daß der Abbau für verschiedenartige CKW gelingt. Diese Verbindungen erschienen aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften und praktischen Relevanz als besonders geeignete Modellsubstanzen. Bei den eingesetzten realen Wässern handelte es sich um mit den Lösemitteln Tri- und Perchlorethen sowie dem Herbizid Atrazin belastete Grundwässer und ein Deponiesickerwasser. Die Modellschadstoffe und realen Wässer wurden durch die Aufnahme von Absorptionsspektren charakterisiert. Für DCA und 4-CP wurde die Bruttoreaktionsgleichung bestätigt und der photolytische Abbau überprüft. Die Intermediate des 4-CP-Abbaus konnten zum größten Teil sicher identifiziert werden.

Die Katalysatoren, insbesondere Hombikat UV100, das am häufigsten eingesetzte TiO_2 , wurden durch verschiedene chemisch-physikalische Meßmethoden charakterisiert.

Abbauversuche mit industriellen Grundmaterialien zeigten, daß sich die photokatalytische Aktivität verschiedener Titandioxide um mehrere Größenordnungen unterscheiden kann. Für den Abbau der aliphatischen CKW erwiesen sich Anatase mit großer BET-Oberflächen wie UV100 oder S18 als die aktivsten Materialien. Beim 4-CP-Abbau wurde dagegen mit dem Anatas/Rutil-Mischpigment P25 eine etwas höhere Photoneneffizienz erzielt. Mit P25 wurde aber eine größere Zahl von Intermediaten als mit UV100 gebildet. Anatase mit geringer BET-Oberfläche und insbesondere Rutil sind deutlich inaktiver. Dennoch sind die Anatas-Modifikation und eine große Oberfläche nur notwendige aber nicht hinreichende Kriterien für eine hohe photokatalytische Aktivität. Auch die chemische Beschaffenheit der Oberfläche wie die Dichte der OH-Gruppen und die Festkörpereigenschaften, d.h. die Art und Konzentration von Verunreinigungen und Gitterfehlern sowie die optischen Eigenschaften des Halbleiters sind entscheidend. Eine hohe Effizienz läßt sich nur dann erreichen, wenn der Verlust der Ladungsträger durch Rekombination im Inneren und auf der Oberfläche des Halbleiters gering ist.

Unter jeweils optimierten Bedingungen wird DCA deutlich schneller abgebaut als CHCl_3 und insbesondere 4-CP und CCl_4 . Demnach erfolgt der photokatalytische Abbau aliphatischer CKW schneller als der von Aromaten. Bei jeweils gleichen Bedingungen ist insbesondere je nach dem gewählten pH-Wert eine ganz andere Reihenfolge möglich. Daher ist ein Vergleich unter willkürlich gewählten Bedingungen von geringer Aussagekraft.

Es wurden Mechanismen für den Abbau der Modellschadstoffe aufgestellt. Damit gelang es die unterschiedlichen Effizienzen und die Bildung der 4-CP-Intermediate zu verstehen. Mit den Ergebnissen zum Einfluß der Versuchsparameter wurde gezeigt, welches die Hauptabbauwege und die limitierenden Schritte sind.

Durch Tempern gelang nur bei einem Katalysator eine Erhöhung der Aktivität, was sich durch eine Verbesserung der Festkörpereigenschaften, d.h. eine Verringerung der

Rekombination im Inneren der Halbleiterteilchen erklärt. Bei einer hinreichend hohen Tempertemperatur erfolgte in allen Fällen eine deutliche Aktivitätsabnahme, was auf die Verringerung der Oberfläche und den Verlust von Oberflächenhydroxylgruppen zurückzuführen ist. Durch Zerkleinerung der Agglomerate mit Ultraschall bzw. durch Kugelmahlen oder eine Veränderung der Porentextur konnte die photokatalytische Aktivität nicht verbessert werden. Auch durch Modifizierung des Fremdionengehalts wurde keine wesentliche Erhöhung der Katalysatoraktivität erreicht.

In einigen Fällen wurde bei hinreichend hoher Katalysatorkonzentration eine konstante Photoneneffizienz gefunden. Insbesondere mit UV100 und anderen hochoberflächigen Anatasen ergab sich dagegen selbst bei sehr hoher TiO_2 -Konzentration ein weiterer Anstieg der Effizienz. Offenbar erfolgt hier eine Verbesserung der Lichtabsorption oder die Rekombination nimmt aufgrund der geringeren Ladungsträgerdichte ab. Entsprechend wurden bei geringer Lichtintensität Effizienzen von fast 100% erzielt, d.h. die Rekombination läßt sich nahezu vollständig unterdrücken. Bei platinisiertem UV100 erfolgt offenbar ein "Current Doubling". Es wurde gezeigt, daß der photokatalytische Abbau auch mit langwelligem UV-Licht ($\lambda=365\text{nm}$) mit hoher Effizienz gelingt.

Der Abbau der Substrate konnte in Abhängigkeit von ihrer Konzentration und den weiteren Versuchsbedingungen formal durch eine Kinetik 0. oder 1. Ordnung und damit qualitativ mit einem einfachen Langmuir-Hinshelwood-Konzept beschrieben werden. Es besteht aber keine quantitative Korrelation zwischen Adsorption im Dunkeln und photokatalytischem Abbau. Dazu ist eine Erweiterung des Konzepts um die anderen Einflußgrößen, welche die Zahl der nutzbaren Ladungsträger begrenzen, notwendig.

Die pH-Abhängigkeit der Effizienz wird im wesentlichen vom Substrat bestimmt und läßt sich auf die pH-Abhängigkeit von dessen Adsorption zurückführen. Dies konnte durch Adsorptionsmessungen bestätigt werden. So wird DCA im Sauren und CHCl_3 im Alkalischen am deutlich schnellsten abgebaut. Der 4-CP-Abbau wird vom pH-Wert weniger stark beeinflusst; der TOC-Abbau ist aber im Sauren am schnellsten und bei $\text{pH} \geq 7$ werden wie bei der 4-CP-Photolyse eine große Zahl und Konzentration von Intermediaten gebildet. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der pH-Wert das Gewicht der verschiedenen Reaktionswege und die Stabilität der Intermediate beeinflusst. Beim Abbau von DCA wurde eine Zunahme der Rate mit steigender Reaktionstemperatur beobachtet.

Durch eine Photoplatinierung des Katalysators oder die Zugabe von Cu^{2+} -Ionen konnte die Photoneneffizienz des DCA-Abbaus deutlich erhöht werden, während Ag^+ einen inhibierenden Effekt hat. Die Effizienz des 4-CP-Abbaus wurde dagegen nicht beeinflusst. Pt^{4+} , Cu^{2+} und Ag^+ werden jeweils als Metall auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden. Cu und Pt katalysieren vermutlich durch eine Verringerung der Überspannung die Sauerstoff-Reduktion, was beim DCA-Abbau der limitierende Schritt ist. Die Effizienz-Erhöhung ist daher spezifisch für das Substrat, aber nicht für den Katalysator. Ag^0 katalysiert die Oxidation von H_2O zu H_2O_2 , welches den DCA-Abbau inhibiert.

Sauerstoff hat für den Schadstoff-Abbau eine entscheidende Bedeutung als Elektronenakzeptor und Reaktionspartner. Bei DCA und CHCl_3 besteht aber erst bei geringer O_2 -Konzentration ein Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Abbaurate. Bei Ausschluß von O_2 nimmt die Effizienz indes deutlich ab und es können sich Intermediate bilden. Der 4-CP-Abbau läßt sich dagegen durch Begasung mit reinem Sauerstoff und insbesondere

durch Zugabe von Bromat beschleunigen. Bei 4-CP ist der Abbau des Peroxylradikals limitierend für die Gesamtreaktion und Bromat kann Sauerstoff als Elektronenakzeptor und Reaktionspartner in effizienter Weise ersetzen. H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder Ag^+ sowie Alkohol im 100-fachen Überschuß haben keinen wesentlichen Einfluß auf den 4-CP-Abbau.

Im Sauren wurde eine starke Inhibierung des DCA-Abbaus durch Chlorid und insbesondere Sulfat und Phosphat und im Alkalischen durch Cu^{2+} und Fe^{3+} beobachtet. Durch pH-abhängige Adsorptionsmessungen in Gegenwart der Anionen konnte gezeigt werden, daß eine Korrelation zwischen Adsorption und Abbaurate besteht.

Es wurde gezeigt, daß TiO_2 eine hohe Langzeitaktivität besitzt. Beim mehrmaligen DCA-Abbau mit dem selben Katalysator erfolgt eine Aktivitätsabnahme nur dann, wenn das freigesetzte Chlorid in der Lösung verbleibt. Die adsorbierten Cl^- -Ionen konnten durch Waschen mit neutralem Wasser quantitativ entfernt werden. Auch beim mehrmaligem DCA-Abbau in frischer Lösung mit platinierterm UV100 ergab sich eine konstante Photoneffizienz. Nach der Zugabe von Sulfat oder Phosphat konnte die volle Katalysatoraktivität erst durch Waschen mit verdünnter Lauge wiederhergestellt werden.

Durch Abbauversuche im Dünnfilm-Festbett-Reaktor (TFFBR) wurde gezeigt, daß die photokatalytische Wasserreinigung auch im Festbett-Reaktor gut gelingt. UV100 konnte unter Beibehaltung einer hohen Aktivität in einer stabilen Schicht fixiert werden. Dennoch könnte ein Suspensions-Reaktor für eine Anwendung günstiger sein, sofern die Abtrennung des Katalysators gut gelingt. Vermutlich muß im konkreten Anwendungsfall entschieden werden, welcher Reaktortyp am günstigsten ist und ob die Belichtung mit UV-Lampen oder solar erfolgt. In jedem Fall ist die Optimierung der Versuchsbedingungen wichtig um eine hohe Abbauleistung bei geringen Prozeßkosten zu erreichen.

Es wurde gezeigt, daß sich mit der Photokatalyse auch Schadstoffgemische, Grundwasser und hochbelastete Abwässer reinigen lassen. Im TFFBR mit fixiertem UV100 wurden für ein Deponiesickerwasser Optima der Effizienz bezüglich Verdünnung und pH-Wert ermittelt. Spurenkonzentrationen von Tri- und Perchlorethen sowie Atrazin konnten im Batch-Reaktor unter die für die Trinkwasserversorgung zulässige Höchstkonzentration abgebaut werden. Atrazin wird lediglich zur ungiftigen Cyanursäure umgesetzt, welche ein ideal-stabiles Molekül gegenüber einem oxidativen und reduktiven Abbau ist.

Die Kosten einer photokatalytischen Wasserreinigung wurden für Grundwässer und hochbelastete Abwässer abgeschätzt. Die Photokatalyse kann preisgünstiger und effizienter sein als andere Wasserreinigungsverfahren, insbesondere bei solarer Belichtung.

Durch die Photokatalyse gelingt der relativ unspezifische Abbau verschiedener organischer Substanzen. Besonders vielversprechend erscheint die Reinigung von mit kurz-kettigen aliphatischen CKW belasteten Wässern. Diese lassen sich biologisch und auch durch Adsorption oder homogene Naßoxidation nur schwer entfernen.

6. Literatur

- [Abd90] Abdullah, M., Low, K.C. and Matthews R.W.; Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic Carbon over Illuminated Titanium Dioxide; *J. Phys. Chem.*, 94, 1990, 6820-6825
- [Ace91] Aced, G. und Möckel, H.J; *Liquidchromatographie*; VCH, Weinheim 1991
- [Ada92] Adams, C.D. and Randtke, S.J.; Ozonation Byproducts of Atrazine in Synthetic and Natural Waters; *Environ. Sci. Technol.*, Vol.26, No.11, 1992
- [Ahm84] Ahmed, S., Ollis, D.F.; Solar Photoassisted Catalytic Decomposition of the Chlorinated Hydrocarbons Trichloroethylene and Trichloromethane; *Solar Energy* 32, 5, 1984, 597
- [AlE88] Al-Ekabi, H. and Serpone, N.; Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂ Supported on a Glass Matrix; *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 5726-5731
- [AlE89] Al-Ekabi, H., Serpone, N., Pelizzetti, E., Minero, C., Fox, M.A., Draper, R.B.; Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 2. TiO₂-Mediated Degradation of 4-Chlorophenol Alone and in a Three-Component Mixture of 4-Chlorophenol, 2,4-Dichlorophenol and 2,4,5-Trichlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media; *Langmuir* 1989, 5, 250
- [AlE93] Al-Ekabi, H., Butters, B., Delany, D., Ireland, J., Lewis, N., Powell, T., Story, J.; TiO₂ Advanced Photo-Oxidation Technology: Effect of Electron Acceptors; Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 321-335
Eds.: Ollis D.F. and Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier Science Publishers B.V.
- [AlS91] Al-Sayyed, G., Oliveira, J.-C. and Pichat, P.; Semiconductor-Sensitized Photodegradation of 4-Chlorophenol in Water; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 58 (1991) 99-114
- [Alv93] Alvarez-Cohen, L., McCarty, P.L. and Roberts, P.V.; Sorption of Trichloroethylene onto a Zeolithe Accompanied by Methanotrophic Biotransformation; *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 2141-2148
- [And92] Andreux, F.G., Portal, J.M., Schiavon, M., Bertin, G.; The Binding of Atrazine and its Dealkylated Derivates to Humic-Like Polymers Derived from Catechol; *The Science of the Total Environment*, 117/118 (1992) 207-217; Elsevier Science Publishers B.V.
- [And93] Anderson, M.A., Yamazaki-Nishida, S. and Cervera-March, S.; Photodegradation of Trichloroethylene in the Gas Phase Using TiO₂ Porous Ceramic Membrane; Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 405-420
Eds.: Ollis D.F. and Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier Science Publishers B.V.
- [Anp91] Anpo, M., Chiba, K., Tomonari, M., Coluccia, S., Che, M. and Fox, M.A.; Photocatalysis on Native and Platinum-Loaded TiO₂ and ZnO Catalysts - Origin of Different Reactivities on Wet and Dry Metal Oxides; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64, 543-551 (1991)
- [Arm96] Armon, R., Laot, N., Narkis, N. and Neeman, I.; Photocatalytic Inactivation of Different Bacteria and Bacteriophages in Drinking Water at Different TiO₂ Concentrations and with or without Exposure to O₂; *The Second International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Cincinnati, USA, Oct. 1996, 49
- [Asm78] Asmus, K.-D., Bonifacic, M., Toffel, P.;
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 74, 1978, 1820-1826
- [Aug77] Augustynski J., Hinden, J. and Stalder, C.; *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1063
- [Aug88a] Augustynski J.; Aspects of Photo-Electrochemical and Surface Behaviour of Titanium(IV) Oxide; *Structure and Bonding*, 1988, 69, 1-61
- [Aug88b] Augugliaro, V., Palmisano, L., Sclafani, A., Minero, C. and Pelizzetti, E.; Photocatalytic Degradation of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide Dispersions; *Toxicol. Environ. Chem.*, Vol.16, 89-109, 1988
- [Aug90] Augugliaro, V., Davi, E., Palmisano, L., Schiavello, M. and Sclafani, A.; Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion; *Applied Catalysis*, 65 (1990) 101-116
- [Aug93] Augugliaro, V., Marci, G., Palmisano, L., Pramauro, E. and Bianco-Prevot, A.; Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Monuron over Anatas Titanium Dioxide Powder; *Res. Chem. Intermed.* 19, No.9, 1993, 839-853
- [Aus95] Austrian Energy & Environment SGP /Waagner-Biro GmbH; ADOX-Verfahren: Oxida-

- tiver Abbau von Pestiziden und CKW; Informationsbroschüre, Austria, Wien, 1995
- [Bac91] Bachmann, T., Vermes, I., Heitz, E.; Abbau umweltbelastender halogener Kohlenwasserstoffe durch Metalle; Dechema-Monographien Band 124, VCH 1991, S. 221-239
- [Bad95] Persönliche Mitteilung der Fa. Baden Italiana an Dr. D. Bahnemann, 1995
- [Bah84] Bahnemann, D., Henglein, A. and Spanhel, L.; Detection of Colloidal TiO₂-Catalysed Photoreactions; Faraday Discuss. Soc., 1984, 78, 151-163
- [Bah87] Bahnemann, D.W., Mönig, J. and Chapman, R.; Efficient Photocatalysis of the Irreversible One-Electron and Two-Electron Reduction of Halothane on Platinized Colloidal Titanium Dioxide in Aqueous Suspension; J. Phys. Chem. 1987, 91, 3782-3788
- [Bah91a] Bahnemann, D.W., Bockelmann, D., Goslich, R.; Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions; Solar Energy Materials 24, 1991, 564-583
- [Bah91b] Bahnemann, D.W.; Mechanisms of Organic Transformations on Semiconductor Particles; Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 251-276 Eds.: Pelizzetti, E. and Schiavello, M.; 1991, Kluwer Academic Publishers
- [Bah93a] Bahnemann, D.W., Bockelmann, D., Goslich, R., Hilgendorff, M. and Weichgrebe, D.; Photocatalytic detoxification: Novel catalysts, mechanisms and solar applications; Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air; Eds.: Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 771 (1993)
- [Bah93b] Bahnemann, D.W.; Ultrasmall Metal Oxide Particles: Preparation, Photophysical Characterization, and Photocatalytic Properties; Israel J. Chem., Vol.33, 1993, 115-136
- [Bah94a] Bahnemann, D., Cunningham, J., Fox, M.A., Pelizzetti, E., Pichat, P. and Serpone, N.; Photocatalytic Treatment of Waters. Aquatic and Surface Photochemistry, Chapter 21; Eds.: Helz, G.R., Zepp, R.G. and Crosby, D.G. Lewis Publishers (1994)
- [Bah94b] Bahnemann, D., Bockelmann, D., Goslich, R., Hilgendorff, M.; Photocatalytic Detoxification of Polluted Aquifers: Novel Catalysts and Solar Applications; Aquatic and Surface Photochemistry, Chap. 21; Eds.: Helz, G.R., Zepp, R.G., Crosby, D.G. Lewis Publ. (1994)
- [Bah94c] Bahnemann, D.; Solare Abwasserentgiftung; Nachr. Chem. Tech. Lab. 42, 1994, 378-388
- [Bah97] Bahnemann, D.W., Hilgendorff, M., Memming, R.; Charge Carrier Dynamics at TiO₂ Particles: Reactivity of Free and Trapped Holes; J. Phys. Chem. B 1997, 101, 4265-4275
- [Ban85] Bandow, H., Washida, N. and Akimoto, H.; Ring-Cleavage Reactions of Aromatic Hydrocarbons Studied by FT-IR Spectroscopy: I. Photooxidation of Toluene and Benzene in the NO_x-Air System; Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 2531-2540 (1985)
- [Bar84] Barbeni, M., Pramauro, E., Pelizzetti, E., Borgarello, E., Grätzel, M. and Serpone, N.; Photodegradation of 4-Chlorophenol Catalyzed by Titanium Dioxide Particles; Nouveau J. Chimie, 8, 1984, 547-550
- [Bar85] Barbeni, M., Pramauro, E., Pelizzetti, E., Borgarello, E., Serpone, N.; Photodegradation of Pentachlorophenol Catalyzed by Semiconductor Materials; Chemosphere, Vol.14, No.2, 195-208, 1985
- [Bau93] Bauer, R. (TU Wien); Mitteilung beim Workshop "Solare Chemie", Köln, 1993
- [Bau95] Baur, K.G.; Druckoxidation mit HNO₃ als Oxidationsmittel; 2. Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung, Clausthal, 1995
- [Bek96] Bekbölet, M., Lindner, M., Weichgrebe, D., Bahnemann, D.W.; Photocatalytic Detoxification with the Thin-Film Fixed-Bed Reactor (TFFBR): Clean-Up of Highly Polluted Land-fill Effluents Using a Novel TiO₂-Photocatalyst; Solar Energy 56, No.5, 455-469, 1996
- [Bel92] Bellobono, I.R., Bonardi, M., Castellano, L., Selli, E. and Righetto, L.; Degradation of some Chloro-Aliphatic Water Contaminants by Photocatalytic Membranes Immobilizing Titanium Dioxide; J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 67 (1992), 109-115
- [BGC85] Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie (BG Chemie), Merkblatt M 040 Chlorkohlenwasserstoffe: Dichlormethan, Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen; Jedermann-Verlag Dr. Otto Pfeffer OHG, Heidelberg, 3/85
- [Bic91] Bickley, R.I., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J.S., Palmisano, L. and Tilley, R.J.D.; A Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts; J. Solid State Chem. 92, 178-190 (1991)
- [Bid91] Bideau, M., Claudel, B., Faure, L. and Kazouan, H.; The Photo-Oxidation of Acetic

- Acid by Oxygen in the Presence of Titanium Dioxide and Dissolved Copper Ions; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 61 (1991), 269-280
- [Bid92] Bideau, M., Claudel, B., Faure, L. and Kazouan, H.; The Photo-Oxidation of Propionic Acid by Oxygen in the Presence of Titanium Dioxide and Dissolved Copper Ions; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 67 (1992), 337-348
- [Bla88] Blake, N.R. and Griffin G.L.; Selectivity Control during the Photoassisted Oxidation of 1-Butanol on Titanium Dioxide; *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 5697-5701
- [Bla94a] Blanco, J. and Malato, S.; Solar Photocatalytic Mineralization of Real Hazardous Waste Water at the Pre-Industrial Level; ASME International Solar Energy Conference, San Francisco, California, March 27-30, 1994
- [Bla94b] Blanco, J. and Malato, S.; Effective Industrial Waste Water Treatment by Solar Photocatalysis; Application to Fine Chemicals Spanish Company; 7th International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies; Moscow, Russia, Sept. 26-30, 1994
- [Bla96] Blake, D.M.; Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air; Update Number 2; 1996
National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado
- [Boc94] Bockelmann, D.; Solare Reinigung verschmutzter Wässer mittels Photokatalyse; Dissertation, TU Clausthal, Germany, 1994
- [Bol92] Bolton, J.R., Cater, S.R. and Safarzadeh-Amiri, A.; Rayox[®]-R "The Use of Reduction Reactions in the Photodegradation of Organic Pollutants in Waste Streams"; American Chemical Society Annual Conference, San Francisco, April 6, 1992
- [Boo75a] Boonstra, A.H. and Mutsaers, C.A.H.A.; Photohydrogenation of Ethyne and Ethene on the Surface of Titanium Dioxide; *J. Phys. Chem.*, Vol.79, No. 19, 1975, S. 2025-2027
- [Boo75b] Boonstra, A.H. and Mutsaers, C.A.H.A.; Relation between the Photoadsorption of Oxygen and the Number of Hydroxyl Groups on a Titanium Dioxide Surface; *J. Phys. Chem.*, Vol.79, No. 16, 1975, S.1694-1698
- [Bor89] Borello, R., Minero, C., Pramauro, E., Pelizzetti, E., Serpone, N. and Hidaka, H.; Photocatalytic Degradation of DDT Mediated in Aqueous Semiconductor Slurries by Simulated Sunlight; *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol.8, 1989, 997-1002
- [Bra88] Braun, A.M.; New Trends and Applications of Photocatalysis and Photoelectrochemistry for Environment Problems; *Photocatalysis and Environment, Trends and Applications*; Schiavello, M.; NATO ASI Series C, Vol. 237, Kluwer Acad. Publ., 1988, 601-624
- [Bro93] Broekaert, J.A.C., Universität Dortmund; Solare photokatalytische Mineralisierung von Wasserinhaltsstoffen (Abbau von Ammonium); Workshop "Solare Chemie", Köln, 1993
- [BUA93] BUA-Stoffbericht 95: Trichlorethen; GdCH, 1993, 31
- [BUA95] BUA-Stoffbericht 156: 1,1,1-Trichlorethan, GdCH, 1995, 35
- [But93] Butler E.C. and Davis, A.P.; Photocatalytic Oxidation in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: The Influence of Dissolved Transition Metals; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 70 (1993) 273-283
- [Bux88] Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. and Ross, A.B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 1988
- [Cab94] Cabrera, M.I., Alfano, O.M. and Cassano, A.E.; Novel Reactor for Photocatalytic Kinetic Studies; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 3031-3042
- [Cab96] Cabrera, M.I., Alfano, O.M. and Cassano, A.E.; Parameters for Photocatalytic Reactor Design: Adsorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Suspensions; International Conference: Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, Goslar, Germany, May 12-15, 1996
- [Cai92] Cai, R., Hashimoto, K., Fujishima, A.; Conversion of Photogenerated Superoxide Anion into Hydrogen Peroxide in TiO₂ Suspension System; *J. Electroanal. Chem.* 326, 1992, 345
- [Car76] Carey, J.H., Lawrence, J., Tosine, H.M. ; Photodechlorination of PCB's in the Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspensions; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 16, 1976, 697
- [Cha91a] Chan, W.F. and Larson, R.A.; Formation of Mutagens from the Aqueous Reactions of Ozon and Anilines; *Wat. Res.* Vol. 25, No. 12, 1991, 1529-1538
- [Cha91b] Chan, W.F. and Larson, R.A.; Mechanisms and Products of Ozonolysis of Aniline in

- Aqueous Solution Containing Nitrite Ion; *Wat. Res.* Vol. 25, No. 12, 1991, 1539-1544
- [Che90] Chemseddine, A. and Boehm, H.P.; A Study of the Primary Step in the Photochemical Degradation of Acetic Acid and Chloroacetic Acids on a TiO₂ Photocatalyst; *Journal of Molecular Catalysis*, 60, (1990) 295-311
- [Che95] *Chemische Rundschau, Analytisches Forum der HP: Vorstoß über die Grenzen 3.2.1995*, 12
- [Cho94] Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M.R.; Einflüsse von Dotierungs-Metall-Ionen auf die photokatalytische Reaktivität von TiO₂-Quantenteilchen; *Angew. Chem.* 1994, Nr.10, 106
- [Cho95] Choi, W. and Hoffmann, M.R.; Photoreductive Mechanism of CCl₄ Degradation on TiO₂ Particles and Effects of Electron Donors; *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1995, 1646-1654
- [Cho96] Choi, W. and Hoffmann, M.R.; Kinetics and Mechanism of CCl₄ Photoreductive Degradation on TiO₂: The Role of Trichloromethyl Radical and Dichlorocarbene; *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 2161-2169
- [Cun88] Cunningham, K.M., Goldberg, M.C. and Weiner, E.R.; Mechanisms for Aqueous Photolysis of Adsorbed Benzoate, Oxalate and Succinate on Iron Oxyhydroxide (Goethite) Surfaces; *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, No. 9, 1988
- [Cun90] Cunningham, J. and Al-Sayyed, G.; Factors Influencing Efficiencies of TiO₂-Sensitized Photodegradation. Part 1. -Substituted Benzoic Acids: Discrepancies with Dark-Adsorption Parameters; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990, 86 (23), 3935-3941
- [Cun94a] Cunningham, J., Al-Sayyed, G., Srijaranai, S. and Debaugé, Y.; Adsorption of Model Pollutants onto TiO₂ Particles in Relation to Photoremediation of Contaminated Water; *Aquatic and Surface Photochemistry*, Chapter 22; Eds.: Helz, G.R., Zepp, R.G. and Crosby, D.G. Lewis Publishers (1994)
- [Cun94b] Cunningham, J. and Sedlak, P.; Interrelationships between Pollutant, Concentration, Extent of Adsorption, TiO₂-Sensitized Removal, Photon Flux and Levels of Electron or Hole Trapping Additives. 1. Aqueous Monochlorophenol-TiO₂ (P25) Suspensions ; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 77 (1994) 255-263
- [Cut95] Cutec-Institut GmbH, Fa. Röhm GmbH und ISFH; Abschlußbericht: Entwicklung eines Reaktors zur photokatalytischen Abwasserbehandlung; Clausthal, 31.07.1995
- [Dav91] Davis A.P and Hao, O.J.; Reactor Dynamics in the Evaluation of Photocatalytic Oxidation Kinetics; *J. Catal.* 131, 285-288 (1991)
- [Deg84] Degussa AG; Hochdisperse Metalloxide nach dem AEROSIL-Verfahren; *Schriftenreihe Pigmente Nr.56*, 1984
- [Del95a] Delta UV Entkeimungstechnik; Informationsbroschüre; Leopoldshöhe, Deutschland 1995
- [Del95b] Delta UV Entkeimungstechnik; Analysenergebnisse der Grundwässer A, B und C
- [Dil95] Dillert, R., Brandt, M., Fornefett, I., Siebers, U. und Bahnemann, D.; Photocatalytic Degradation of Trinitrotoluene and other Nitroaromatic Compounds; *Chemosphere*, Vol.30, No.12, 2333-2341, 1995
- [Dil96] Dillert, R., Fornefett, I., Siebers, U. und Bahnemann, D.; Photocatalytic Degradation of Trinitrotoluene and Trinitrobenzene: Influence of Hydrogen Peroxide; *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 94 (1996) 231-236
- [Don93] Dong, C.D. and Huang, C.P; A Comparative Study on the Direct Photolysis and TiO₂-Mediated Photodegradation of 2-Chlorophenol in Aqueous Solutions; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 701-706; Eds.: Ollis D.F. and Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier Science Publishers B.V.
- [Dur92] Durand A.P.Y., Brattan, D., Brown, R.G.; Mechanism of the Primary Photoreaction in the Aqueous Photochemistry of 4-Chlorophenol; *Chemosphere*, Vol.25, 6, 1992, 783-792
- [Dur93] Durand A.P.Y., Brown, R.G.; Photoreactions of 4-Chlorophenol in Aerated and Deaerated Aqueous Solution: Use of LC-MS for Photoproduct Identification; *Chemosphere*, 1993
- [Env95] Persönliche Gespräche mit Aktivkohle-Herstellern und -Entsorgern auf der Envitec-Messe in Düsseldorf, 1995
- [Far89] Farin, D., Kiwi, J. and Avnir, D.; Size Effects in Photoprocesses on Dispersed Catalysts; *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 5851-5854
- [Fau93] Faust, B.C., Zepp, R.G.; Photochemistry of Aqueous Iron(III)-Polycarboxylate Complexes: Roles of Atmospheric and Surface Waters; *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 2517-2522

- [Fla70] Flaig-Baumann, R., Hermann, M. und Boehm, H.P.; Über die Chemie der Oberfläche des Titandioxids. IV; Reaktionen der basischen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche; Z. Anorg. Chem., 372, 1970, S. 296-307
- [Fos93] Foster, N.S., Brown, G.N., Noble, R.D. and Koval, C.A.; Use of TiO₂ Photocatalysis in the Treatment of Spent Electroless Copper Plating Baths Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 365-373; Eds.: Ollis D.F. and Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier
- [Fuj72] Fujishima, A. und Honda, K. Nature, 1972, 238, 37
- [Fuj93] Fujishima, A., Cai, R., Hashimoto, K., Sakai, H. and Kubota, Y.; Biochemical Application of TiO₂-Photocatalysts; Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 1993; Eds.: Ollis D.F. and Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier Science Publishers B.V.
- [Gah94] Gahr, A. and Niessner, R.; Drinking Water Treatment with Ozone in Combination with UV-Radiation: Removal of Pesticides and By-Product Formation
- [Ger79] Gerischer, H.; Solar Photoelectrolysis with Semiconductor Electrodes; Top. Appl. Phys. 31 (1979), 115-169
- [Ger91] Gerischer, H. and Heller, A.; The Role of Oxygen in Photooxidation of Organic Molecules on Semiconductor Particles; J. Phys. Chem. 1991, 95, 5261-5267
- [Gil95] Gillham, R.W., O'Hannesin, S.F. and Vogan, J.A.; Passive in situ Technology for Remediation of Contaminated Groundwater: Dechlorination of Organic Contaminants by Zero-Valent Metal; World'95, World Environ. Congress; London, Ontario, Canada, 1995, 48
- [Gla93] Glaze, W.H., Kenneke, J.F. and Ferry, J.L.; Chlorinated Byproducts from the TiO₂-Mediated Photodegradation of Trichloroethylenand Tetrachloroethylene in Water; Environ. Sci. Technol. 1993, 27, 177-184
- [Gra95] Graetzel, M; Photocatalytic and Electrocatalytic Properties of Nanocrystalline Semiconductor Films; Europa Cat-II Conference, Sept. 3-8, 1995, Maastricht, Netherlands
- [Gre93] Greunig, H.-J.; Atrazinabbau durch UV-Oxidation; Wasser- / Abwassertechnik, WLB Wasser Luft Boden, 11-12, 1993
- [Gun94] von Gunten, U. and Hoigné, J.; Bromate Formation during Ozonation of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions; Environ. Sci. Technol. 1994, 28, 1234-1242
- [Häf89] Häfner, M.; Wasser ist kein Naturprodukt mehr; Natur 10/89
- [Har87] Harada, K., Hisanaga, T. and Tanaka, K.; Photocatalytic Degradation of Organophosphorous Compounds in Semiconductor Suspension; New J. Chem, Vol.11, No.8-9, 1987
- [Hat56] Hatchard C.G. and Parker, C.A.; A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer; Proc. Roy. Soc. A 1956, 235, 518-536
- [HAZ95a] Hannoversche Allgemeine Zeitung, 10. Oktober 1995; Belastetes Grundwasser / Umweltdezernent Hans Mönninghoff stoppt Sanierung in der Südstadt: "Die Kosten stehen in keinem Verhältnis"
- [HAZ95b] Hannoversche Allgemeine Zeitung, 14. Oktober 1995; Sargnägel für Problemstoffe. Chemie - Eisen entgiftet Böden
- [HAZ95c] Hannoversche Allgemeine Zeitung, 3. Dezember 1995; Bahn verzichtet auf Diuron. "Mähen" und anderes Mittel ersetzen das Pflanzengift
- [HAZ96a] Hannoversche Allgemeine Zeitung, 6. Januar 1996; Neues System für Pestizidnachweis
- [HAZ96b] Hannoversche Allgemeine Zeitung, 24. Januar 1996; Südstadt / Kertess: Grundwasser wird wieder gereinigt
- [HAZ96c] Hannoversche Allgemeine Zeitung, 22. März 1996; Wedemark / Sanierung muß erst einmal der Landkreis bezahlen. Grundwasser auf Firmengelände verseucht
- [HAZ97] Hannoversche Allgemeine Zeitung, 30. April 1997; Stichwort Trichloräthylen
- [Hel81] Heller, H.G. and Langan, J.R.; A New Reusable Chemical Actinometer; EPA Newsletter, October 1981, 71-73
- [Hel95] Heller A.; Chemistry and Applications of Photocatalytic Oxidation of Thin Organic Films; Acc. Chem. Res. 1995, 28, 503-508
- [Hen80] Henglein, A.; Energetics of Reactions of O⁻_{aq} and of O⁻-Transfer Reactions between Radicals; Radiat. Phys. Chem. 15, 1980, 151-158
- [Her70] Hermann, M., Kaluza, U., Boehm, H.P.; Über die Chemie der Oberfläche des Titandioxids

- Austausch von Hydroxidionen gegen Fluoridionen; *Z. Anorg. Chem.*, 372, 1970, 308-313
- [Her86] Herbert, P., Charbonnier, P., Rivolta, L., Servais, M., Van Mensch, F. and Campbell, I.; The Occurrence of Chlorinated Solvents in the Environment; Workshop of the European Chemical Industry Federation (CEFIC); *Chemistry and Industry*, 15.12.1986, 861-869
- [Her90] Herrmann, J.M. and Mansot, J.-L.; Analytical TEM Study of the Selective Photocatalytic Deposition of Platinum on Titania-Silica Mixtures and Silica-Supported Titania; *J. Catal.* 121, 340-348 (1990)
- [Hid92] Hidaka, H., Nohara, K., Zhao, J., Serpone, N. and Pelizzetti, E.; Photo-Oxidative Degradation of the Pesticide Permethrin Catalysed by Irradiated TiO_2 Semiconductor Slurries in Aqueous Media; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 64, 1992, 247-254
- [Hil96a] Hilgendorff, M.; Untersuchungen zur Bedeutung der Adsorption in der Photokatalyse; Dissertation, Universität Hannover, 1996
- [Hil96b] Hilgendorff, M., Hilgendorff, M. and Bahnemann, D.W.; Mechanisms of Photocatalysis: The Reductive Degradation of Tetrachloromethane in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions; *J. ACT*, 1996
- [Hir96] Hirthe, B., Sachtleben Chemie; persönliche Mitteilung, 1996
- [His90] Hisanaga, T., Harada, K. and Tanaka, K.; Photocatalytic Degradation of Organochlorine Compounds in Suspended TiO_2 ; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 54 (1990) 113-118
- [Ho94] Ho, M.J.; A Study on the TiO_2 Thin Film Formation by Sol-Gel-Processing; Master Thesis; Yonsei University, Dept. of Chem. Eng. Grad. School, Korea, 1994
- [Hod93] Hodes, G.; Size-Quantized Nanocrystalline Semiconductor Films; *Israel J. Chem.* 33, 1993, 95-106
- [Höc95] Höchmer, R.H. and Hoffmann, M.R.; Sonochemical Degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene in Aqueous Solution at Different Ultrasonic Frequencies; World '95; World Environmental Congress; London, Ontario, Canada, 1995, 301
- [Hof94] Hofstadler, K., Bauer, R., Novalic, S. and Heisler, G.; New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO_2 Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol; *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 670-674
- [Hof95] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi W. and Bahnemann, D.W.; Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis; *Chem. Rev.* 95, 69-96, 1995
- [Hof96] Hoffmann, M.R.; Electrohydraulic Discharge Treatment of Water and Wastewater; Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, International Conference, Goslar, Germany, May 12-15, 1996
- [Hol93] Holden, W., Marcellino, A., Valic, D., Weedon, A.C.; Titanium Dioxide Mediated Photochemical Destruction of Trichloroethylene Vapours in Air; Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Eds.: Ollis D.F. and Al-Ekabi, H., Elsevier, 1993, 393
- [Hol95] Holzer, K.; Behandlung von Problemabwässern mit dem Bayer-Loprox[®]-Verfahren; 2. Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung, Clausthal, 1995
- [Hor85] Hori, Y., Nakatsu, A. and Suzuki, S.; Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of NO_2^- in Aqueous Suspension of Various Semiconductor Powders; The Chemical Society of Japan, *Chemistry Letters*. 1429-1432, 1985
- [Hsi83] Hsiao, C.-Y., Lee, C.-L. and Ollis, D.F.; Heterogeneous Photocatalysis: Degradation of Dilute Solutions of Dichloromethane (CH_2Cl_2), Chloroform (CHCl_3) and Carbon Tetrachloride (CCl_4) with Illuminated TiO_2 Photocatalyst; *J. Catal.* 82, 418-423 (1983)
- [Hül94] Hülster, A., Müller, J.F. and Marschner, H.; Soil-Plant Transfer of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans to Vegetables of the Cucumber Family (Cucurbitaceae); *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 1110
- [Ire93] Ireland, J.C.; Microbiological Issues Related to Drinking Water Disinfection Chemistry: Opportunities for Further TiO_2 Research; Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 557; Eds.: Ollis D.F., Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier Science Publishers
- [ISF95] Laborversuche am ISFH zur Fixierung von P25 und UV100 auf Glasplatten durch Sprays und Rakeln sowie Abscheidung von Sol/Gel- TiO_2 Schichten, 1995
- [Izu81] Izumi, I., Fan, F.-R.F. and Bard, A.J.; Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Benzoic Acid and Adipic Acid on Platinized TiO_2 -Powder. The Photo-Kolbe Decarb-

- oxylative Route to the Breakdown of the Benzene Ring and to the Production of Butane; *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, 218-223
- [Jen91] Jenny, B. and Pichat, P.; Determination of the Actual Photocatalytic Rate of H_2O_2 Decomposition over Suspended TiO_2 . Fitting to the Langmuir-Hinshelwood Form; *Langmuir* 1991, 7, 947-954
- [Jut94] Jutka, C., Krüchel, F. und Hesse, D.; Einflußgrößen auf die Photoaktivierung von heterogenen Komplexkatalysatoren; *Chem. Ing. Tech.* 66 (1994) Nr.7, 953-956
- [Kam89] Kamioka, H., Suzuki, M., Tamiya, E. and Karube, I.; DNA Cleavage Using Semiconductor-Photocatalysts; *J. Mol. Catal.*, 54 (1989) 1-8
- [Ken93] Kenneke, J.F., Ferry, J.L. and Glaze, W.H.; The TiO_2 -Mediated Degradation of Chloroalkenes in Water; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 179-191; Eds.: Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier Science Publishers B.V.
- [Ker90] Kermer, K.; Physikalisch-chemische Verfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammbehandlung und Wertstoffrückgewinnung, Teil 1+2, Verfahrensgrundlagen; Teil 2 S.25-31
- [Kha95] Khaikin, G.I., Alfassi, Z.B., Neta, P.; Inter- and Intramolecular Redox Reactions of Substituted Phenylperoxyl Radicals in Aqueous Solutions; *J. Phys. Chem.* 99, 1995, 16722
- [Kim95] Kim, Y.C., Shul, Y.G., Lee, T.K., Lindner, M. and Bahnemann, D.; Preparation of Metal Supported TiO_2 Photocatalysts Reduced by UV-Light for the Decomposition of Dichloroacetic Acid; *Europa Cat-II Conference, Maastricht, Netherlands Sept. 3-8 1995*, 568
- [Kir90] Kirchner, K., Helf, D., Ott, P. and Vogt, S.; The Reaction of OH Radicals with 1,1-di-, tri- and tetrachloroethylene; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 94, (1990), 77-83
- [Koc89] Koch; *Hydro'Geo'Chemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1989, 248
- [Kös71] Köster, R. und Asmus, K.D.; *Z. Naturforsch.* 26, 1971, 1108-1116
- [Kok93] Kokorin, A., Lindner, M., Goslich, R. und Bahnemann, D.; Synthese und Untersuchungen zur Struktur und photokatalytischen Aktivität von CdS- und TiO_2 -Einkristall-Membranen; unveröffentlichte Ergebnisse, 1993
- [Kor89] Kormann, C., Bahnemann, D.W. and Hoffmann, M.R.; Environmental Photochemistry: Is Iron Oxide (Hematite) an Active Photocatalyst? A Comparative Study: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO, TiO_2 ; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 48 (1989) 161-169
- [Kor91] Kormann, C., Bahnemann, D.W., Hoffmann, M.R.; Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO_2 suspensions; *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 494-500
- [Kos92] Kosmulski, M. and Matijevic, E.; Zeta Potential of Anatase (TiO_2) in Mixed Solvents; *Colloids and Surfaces*, 64 (1992) 57-65
- [Kos93] Koster, T.P.M., Assink, J.W., Slaager, J.M., van der Veen, C.; Photocatalytic Oxidation of Multi-Component Organochlorine Mixtures in Water; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 613-618; Eds.: Ollis D.F. and Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier
- [Kra77] Kraeutler, B. and Bard, A.J.; Photoelectrosynthesis of Ethane from Acetate Ion at an n-Type TiO_2 -Electrode; The Photo-Kolbe Reaction; *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977), 7729
- [Kra78a] Kraeutler, B. and Bard, A.J.; Heterogeneous Photocatalytic Preparation of Supported Catalysts. Photodeposition of Platinum on TiO_2 Powder and Other Substrates; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4317-4318 (1978)
- [Kra78b] Kraeutler, B. and Bard, A.J.; Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Saturated Carboxylic Acids on TiO_2 -Powder. Decarboxylative route to Alkanes; *J. Am. Chem. Soc.* 100, 5985-5992 (1978)
- [Küm90] Kümmel, R. und Worch, E.; Adsorption aus wäßrigen Lösungen, S. 100-104, 113-116, 160-164, 229-247; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990
- [Kuh93] Kuhler, R.J., Santo, G.A., Caudill, T.R., Betterton, E.A. and Arnold, R.G.; Photoreductive Dehalogenation of Bromoform with Titanium Dioxide-Cobalt Macrocycle Catalysts; *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 2104-2111
- [Kut93] Kutsuna, S., Yutaka, E., Nakamura, K. and Ibusuki, T.; Heterogeneous Photochemical Reactions between Volatile Chlorinated Hydrocarbons (Trichloroethylene and Tetrachloroethylene) and Titanium Dioxide; *Atmospheric Environment* 27A, No.4, 1993, 599-604
- [Laa95] De Laat, J. and Dore, M.; Oxidation of Phenyl-Ureas and Acetamides by $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$: Rate

- Constants for the Reaction of Ozone and Hydroxyl Radicals with these Herbicides; World '95; World Environmental Congress; London, Ontario, Canada, 1995, 178
- [Lai94] Laird, D.A., Yen, P.Y., Koskinen, W.C., Steinheimer, T.R. and Dowdy, R.H.; Sorption of Atrazine on Soil Clay Components; *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 1054-1061
- [Lan82] Landolt-Börnstein; Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: Semiconductors; Bd. III/17f, Kap.9.15.2.1.1, New York, 1982
- [Lar93] Larson, S.A. and Falconer, J.L.; Characterization of TiO₂ Used in Liquid-Phase and Gas-Phase Photooxidation of Trichloroethylene; Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 473-479; Eds.: Ollis, D.F., Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier Science Publishers
- [Lee96] Lee, T.K., Kim, D.H., Jeon, M.S., Kim, K.N.; Photocatalytic Treatment of Real Wastewater with Pt-doped ZnO and Pd-doped ZnO; Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, International Conference, Goslar, Germany; May 12-15, 1996.
- [Lei84] Leibnitz und Struppe; Handbuch der Gaschromatographie (3. Auflage); Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1984
- [Lid93] Lide, D.R. (Editor); Handbook of Chemistry and Physics; 73rd Edition, CRC Press, Boca Raton, 1993
- [Lin94] Lindner, M., Bahnemann, D.W., Hirthe, B. und Griebler, W.-D.; Neue Katalysatoren zur photokatalytischen Abwasserreinigung; wlb Wasser, Luft und Boden 11-12, 1994, 38-44
- [Lin95] Lindner, M., Bahnemann, D.W., Hirthe, B. and Griebler, W.-D.; Solar Water Detoxification: Novel TiO₂ Powders as Highly Active Photocatalysts; International Solar Energy Conference, Hawaii, March 19-24, 1995. *Solar Engineering*; Eds.: Stine, W.B., Tanaka, T. and Claridge, D.E. Book No. H0932A, 399-408 sowie *ASME Journal of Solar Energy Engineering*, 1997
- [Lin96] Lindner, M., Theurich, J. and Bahnemann, D.W.; Photocatalytic Degradation of Organic Compounds: Accelerating the Process Efficiency; Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, International Conference, Goslar, Germany, May 12-15, 1996 sowie *Wat. Sci. and Tech.* Vol.35, 4, 1997, 79-86
- [Lip91a] Lipczynska-Kochany and Bolton, J.R.; Flash Photolysis/HPLC Method for Studying the Sequence of Photochemical Reactions: Applications to 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Solution; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 58 (1991) 315-322
- [Lip91b] Lipczynska-Kochany, E., Kochany and J., Bolton, J.R.; Electron Paramagnetic Resonance Spin Trapping Detection of Short-Lived Radical Intermediates in the Direct Photolysis of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Solution; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 62 (1991) 229-240
- [Liu93] Liu, D. and Kamat, V.; Photoelectrochemical Behavior of Thin CdSe and Coupled TiO₂/CdSe Semiconductor Films; *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 10769-10773
- [Log95] Logemann, F.P.; Die oxidative Behandlung von Deponiesickerwasser mit Ozon / UV-Licht und dem "Ozon-Festbettkatalysator-Verfahren"; *UTA 3/95*, 200-204
- [Log96] Logemann, F.P.; Water Treatment with a Fixed Bed Catalytic Oxidation Process; Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, International Conference, Goslar, Germany, May 12-15, 1996
- [Low91] Low, G., McEvoy, S. and Matthews, 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
- [Mai94] Maillard-Dupuy, C., Guillard, C., Courbon, H. and Pichat, P.; Kinetics and Products of the TiO₂ Photocatalytic Degradation of Pyridine in Water; *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 2176-2183
- [Man89] Mansour, M., Hustert, K., Moza, P.N. und Kettrup, A.; Photochemischer Abbau von chlorierten aromatischen Verbindungen durch Sauerstoffspezies in aquatischen Systemen; *VDI Berichte Nr. 745*, 1989
- [Man96] Mantzavinos, D., Hellenbrand, R. Livingston, A.G. and Metcalfe, I.S.; Reaction Mechanisms and Kinetics of Chemical Pretreatment of Bioresistant Organic Molecules by Wet Air Oxidation; Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, International Conference, Goslar, Germany, May 12-15, 1996

- [Mao91] Mao, Y., Schöneich, C. and 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 Chemistry Study; *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 10080-10089
- [Mao92] Mao, Y., Schöneich, C. and Asmus, K.-D.; Influence of TiO₂ Surface on 1,2-Chlorine Shift in β -Chlorine Substituted Radicals as Studied by Radiation Chemistry and Photocatalysis; *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 8522-8529
- [Mao93] Mao, Y., Schöneich, C. and Asmus, K.-D.; Radical Mediated Degradation Mechanisms of Halogenated Organic Compounds as Studied by Photocatalysis at TiO₂ and Radiation Chemistry; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 49-65; Eds.: Ollis D.F. and Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier Science Publishers B.V.
- [Mar94] Martin, S.T., Herrmann, H., Choi, W. and Hoffmann, M.R.; Time-resolved Microwave Conductivity. Part 1. - TiO₂ Photoreactivity and Size Quantization; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, 90 (21), 3315-3322
- [Mar95] Martin, S.T., Lee, A.T and Hoffmann, M.R.; Chemical Mechanism of Inorganic Oxidants in the TiO₂/UV Process: Increased Rates of Degradation of Chlorinated Hydrocarbons; *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 2567-2573
- [Mat86] Matthews, R.M.; Photo-Oxidation of Organic Material in Aqueous Suspension of Titanium Dioxide; *Wat. Res.*, Vol.20, No.5, 1986, 569-578
- [Mat87a] Matthews, R.M.; Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide; *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 3328-3333
- [Mat87b] Matthews, R.M.; Solar-Electric Water Purification Using Photocatalytic Oxidation with TiO₂ as a Stationary Phase; *Solar Energy* 38, No.6, 1987, 405-413
- [Mat88] Matthews, R.W.; An Adsorption Water Purifier with in situ Photocatalytic Regeneration; *J. Catal.* 113, 549-555 (1988)
- [Mat91] Matthews, R.M.; Photocatalytic Oxidation and Destruction of Organic Pollutants in Water; *Wastewater Management and Treatment, WM&E*, November 1991
- [Mat92a] Matthews, R.M.; Photocatalytic Oxidation of Organic Contaminants in Water: An Aid to Environmental Preservation; *Pure & Appl. Chem.*, Vol.64, No.9, 1285-1290, 1992
- [Mat92b] Matthews, R.W. and McEvoy, S.R.; A Comparison of 254 nm and 350 nm Excitation of TiO₂ in Simple Photocatalytic Reactors; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 66 (1992) 355-366
- [Mat92c] Matthews, R.W. and McEvoy, S.R.; Photocatalytic Degradation of Phenol in the Presence of near-UV Illuminated Titanium Dioxide; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 64 (1992) 231-246
- [McL65] McLintock I.S. and Ritchie, M.; Reactions on Titanium Dioxide; Photo-Adsorption and Oxidation of Ethylene and Propylene; *Trans Faraday Soc.* 1965, 61, 1007-1016
- [Mei90] Meissner, D., Reineke, R. und Memming, R.; Photoelektrochemische Solarenergienutzung; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 38 (1990) Nr.12
- [Mee93] Meerkamp van Embden, I.; Chemie mit Chlor. Pauschalausstieg wenig hilfreich; *Jahrbuch Chemiewirtschaft 1992/93*, 79-83
- [Mem88] Memming, R.; Photoelectrochemical Solar Energy Conversion; *Top. Cur. Chem.*, 143, 1988, 81-112
- [Mem94] Memming, R.; Photoinduced Charge Transfer Processes at Semiconductor Electrodes and Particles; *Top. Cur. Chem.*, 169, 1994, 106-181
- [Met92] Metrohm AG, CH-9101 Herisau; Ionenselektive Elektroden (ISE)
- [Mey88] Meyer, V.R.; Praxis der Hochleistungschromatographie; Moritz Diesterweg Verlag, Frankfurt a.M., 5. Aufl. (1988), S.5, 118-128 und 188-190
- [Mey95] Meyer-Jens, T.; Hochbelastete Abwässer reinigen. Biologische Vorbehandlung mit nachgeschalteter Aktivkohle-Adsorption; *CAV 10/95*
- [Mic93] Micic, O.I., Zhang, Y., Cromack, K.R., Trifunac, A.D. and Thurnauer, M.C.; Photoinduced Hole Transfer from TiO₂ to Methanol Molecules in Aqueous Solution Studied by Electron Paramagnetic Resonance; *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 13284-13288
- [Mil93a] Mills, A. and Morris, S.; Photomineralisation of 4-Chlorophenol Sensitised by Titanium Dioxide: A Study of the Effect of Annealing the Photocatalyst at Different Temperatures; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 71 (1993) 285-289

- [Mil93b] Milis, A. and Domènech X.; Phototassisted Oxidation of Nitrite to Nitrate over Different Semiconducting Oxides; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72 (1993) 55-59
- [Mil93c] Mills, A., Morris, S., Davies, R.; Photomineralisation of 4-Chlorophenol Sensitised by Titanium Dioxide: A Study of the Intermediates; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 70 (1993) 183
- [Mil94] Mills, A. and Sawunyama, P.; Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol Mediated by TiO_2 : A Comparative Study of the Activity of Laboratory Made and Commercial TiO_2 Samples; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 84 (1994) 305-309
- [Min91] Minero, C., Aliberti, C., Pelizzetti, E., Terzian, R. and Serpone, N.; Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 6. AM1 Simulated Sunlight Photodegradation over Titania in Aqueous Media: A First Case of Fluorinated Aromatics and Identification of Intermediates; *Langmuir* 1991, 7, 928-936
- [Min92] Minero, C., Pramauro, E., Pelizzetti, E., Dolci, M. and Marchesini, A.; Photosensitized Transformations of Atrazine under Simulated Sunlight in Aqueous Humic Acid Solution; *Chemosphere*, Vol.24, No.11, 1597-1606, 1992
- [Moo93] Moody, J.A.A. and Goolsby, D.A.; Spatial Variability of Triazine Herbicides in the Lower Mississippi River; *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 2120-2126
- [Mor95] Moralejo, C.; Full-Scale UV/Hydrogen Peroxide Treatment of Organics in Groundwater at the Gloucester Landfill Treatment Facility; *World '95, World Environmental Congress*, London, Ontario, Canada, 1995, 253
- [Mos87] Moser, J., Grätzel, M. and Gallay, R.; Inhibition of Electron-Hole Recombination in Substitutionally Doped Colloidal Semiconductor Crystallites; *Helv. Chim. Acta* 70 (1987), 1596-1604
- [Mos91] Moser, J., Punchedewa, s., Infelta, P. and Grätzel, M.; Surface Complexation of Colloidal Semiconductors Strongly Enhances Interfacial Electron-Transfer Rates; *Langmuir* (1991), 7, 3012-3018
- [Mu89] Mu, W., Herrmann, J.-M. and Pichat, P.; Room Temperature Photocatalytic Oxidation of Liquid Cyclohexane into Cyclohexanone over Neat and Modified TiO_2 ; *Catalysis Letters* 3 (1989) 73-84
- [Mül97] Müller, B.R., Majoni, S., Memming, R. and Meissner, D.; Particle Size and Surface Chemistry in Photoelectrochemical Reactions at Semiconductor Particles; *J. Phys. Chem. B*, 101, 1997, 2501-2507
- [Mun79] Munuera, G., Rives-Arnau, V. and Saucedo, A.; Photo-Adsorption and Photo-Desorption of Oxygen on Highly Hydroxylated TiO_2 Surfaces; *J.C.S. Faraday* 1, 75, 1979
- [Mun89] Munz, C. und Boller, M.; Optimierung der schichtweise aufwärtsdurchströmten Aktivkohlefiltration (LUCA) zur Entfernung chlorierter Kohlenwasserstoffe; *Gaz - Eaux - Eaux usées*, 69e année 1989 no.9
- [Mun90] Munuera, G., Espinós, J.P., Fernández, A., Malet, P. and Gonzalez-Elipé, A.R.; TiO_2 Corrosion during Water Photocleavage using Rh/TiO_2 Suspensions; *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1990, 86 (20), 3441-3445
- [Mus92] Muszkat, L., Halman, M., Raucher, D., Bir., L.; Solar Photodegradation of Xenobiotic Contaminants in Polluted Water; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 65 (1992) 409-417
- [Nag89] Nagao, M. and Suda, Y.; Adsorption of Benzene, Toluene and Chlorobenzene on Titanium Dioxide; *Langmuir* 1989, 5, 42-47
- [Naz90] Nazeeruddin, M.K., Liska, P., Moser, J., Vlachopoulos, N. and Grätzel, M.; Conversion of Light into Electricity with Trinuclear Ruthenium Complexes Adsorbed on Textured TiO_2 Films; *Helvetica Chimica Acta - Vol.73* (1990), 1788-1803
- [Naz93] Nazeeruddin, M.K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N. and Grätzel, M.; Conversion of Light to Electricity by *cis*- X_2 Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , I^- , CN^- , and SCN^-) on Nanocrystalline TiO_2 Electrodes; *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6382
- [NCT95] *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 43 (1995), Nr.6, Notizen
- [Ner88] Nerger, M. und Mergler-Völkl, R.; Biologischer Abbau von leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen in Grund- und Abwasser. *Z. Wasser- Abwasser-Forsch.* 21, 16-19 (1988)
- [Ngu84] Nguyen, T. and Ollis, D.F.; Complete Heterogeneously Photocatalyzed Transformation

- of 1,1- and 1,2-Dibromethane to CO₂ and HBr; *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 3386-3388
- [Nim93a] Nimlos, M.R., Jacoby, W.A., Blake, D.M., Milne, T.A.; Detection of Intermediates from the Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene; Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 387-392; Eds.: Ollis D.F., Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier
- [Nim93b] Nimlos, M.R., Jacoby, W.A., Blake, D.M., Milne, T.A.; Direct Mass Spectrometric Studies of the Destruction of Hazardous Wastes. 2. Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene over TiO₂: Products and Mechanisms; *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 732-740
- [Nos96a] Nosaka, Y., Koenuma, K., Ushida, K. and Kira, K.; Reaction Mechanism of the Decomposition of Acetic Acid on Illuminated TiO₂ Powder Studied by Means of in situ Electron Spin Resonance Measurements; *Langmuir* 1996, 12, 736-738
- [Nos96b] Nosaka, Y., Komatsu, K., Koenuma, K., Fukuyama, H.; Observations of Unstable Intermediates in TiO₂ Photocatalysis; The Second International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Cincinnati, USA, Oct. 26-29, 1996, 72
- [Oht90] Ohtani, B., Ueda, Y., Nishimoto, S., Kayiga, T. and Hachisuka, H.; Photocatalytic Oxidative Decomposition of Fluoroalkenes by Titanium Dioxide; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1990
- [Oht93] Ohtani, B. and Nishimoto, S.; Effect of Surface Adsorptions of Aliphatic Alcohols and Silver Ion on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Suspended in Aqueous Solutions; *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 920-926
- [Oka85] Okamoto, K.J., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Tanaka, M. and Itaya, A.; Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂-Powder; *Bull. Chem Soc. Jpn.*, 1985, 58, 2015-2022 and 2023-2028
- [Oli90] D'Oliveira, J.-C., Al-Sayyed, G. and Pichat, P.; Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspensions; *Environ. Sci. Technol* 24 (1990), 990-996
- [Oli91] D'Oliveira, J.-C., Maillard, C., Guillard, C., Al-Sayyed, G. and Pichat, P.; Decontamination of Aromatics-Containing Water by Heterogeneous Photocatalysis; Proceedings International Conference on Innovation, Industrial Progress and Environment, M.C.I., Paris, 1991, 421
- [Oli93a] D'Oliveira, J.-C., Minero, C., Pelizzetti, E. and Pichat, P.; Photodegradation of Dichlorophenols and Trichlorophenols in TiO₂ Aqueous Suspensions: Kinetic Effects of the Position of the Cl Atoms and Identification of the Intermediates; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 72 (1993), 261-267
- [Oli93b] D'Oliveira, J.-C., Guillard, C., Maillard, C. and Pichat, P.; Photocatalytic Destructions of Hazardous Chlorine or Nitrogen Containing Aromatics in Water; *J. Environ. Sci. Health A: Toxic Hazardous Substance Control*, A28, 941, 1993
- [Oll84] Ollis, D.F., Hsiao, C.-Y., Budiman, L. and Lee, C.-L.; Heterogeneous Photoassisted Catalysis: Conversion of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids and Chlorobenzenes; *J. Catal.* 88, 89-96 (1984)
- [Oll85] Ollis, D.F.; Contaminant Degradation in Water; *Environ. Sci. Technol.* Vol.19, No.6, 1985
- [Oll88] Ollis, D.F.; Process Economics For Water Purification: A Comparative Assesment NATO ASI Series C, Vol. 237, 1988, 663-680; Ed.: Schiavello, M.; Kluwer Academic Publishing, Dordrecht
- [Oll91] Ollis, D.F.; Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions; Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy; Eds.: Pelizzetti, E. and Schiavello, M.; Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, 593 (1991)
- [Ono88] Onoda, K., Watanabe, J., Nakagawa, Y. and Izumi, I.; Photocatalytic Bactericidal Effect of Powdered TiO₂ on Streptococcus Mutans; *Denki Kagaku*, 56, No.12 (1988), 1108
- [Oos84] Oosawa, Y. and Grätzel, M.; Enhancement of Photocatalytic Oxygen Evolution in Aqueous TiO₂ Suspensions by Removal of Surface-OH Groups; *J. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1629-1630
- [Opp94] Oppenländer, T. und Baum, G.; Ein modularer Excimer-Durchflußreaktor zur Reinigung belasteter Abwässer durch Vakuum-UV/UV-Doppelbestrahlung ohne Oxidationsmittelzusatz; *Chem. Ing.-Tech.* 66 (1994) Nr.11, S. 1523-1527
- [Osr94] Informationsbroschüren zu Osram Xenon- und Quecksilberdampf-Kurzbogenlampen, 1994

- [Ott85] Ottaviani, M.F., Ceresa, E.M. and Visca M.; Cation Adsorption at the TiO₂-Water Interface; *J. Col. Interf. Sci.*, Vol. 108, No. 1, Nov. 1985
- [Oud92] Oudjehani, K. and Boule, P.; Photoreactivity of 4-Chlorophenol in Aqueous Solution; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 68 (1992) 363-373
- [Pan93] Pan, X.-M., Schuchmann, M.N. and von Sonntag, C.; Oxidation of Benzene by the OH Radical. A Product and Pulse Radiolysis Study in Oxygenated Aqueous Solution; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1993
- [Par91] Park, K.H. and Kim, J.H.; Photocatalytic Decompositions of Carboxylic Acid Derivates by Semiconductors; *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 12, No. 4, 1991
- [Paz95] Paz, Y. and Heller, A.; Photocatalytic Self-Cleaning Glasses for Automotive Windshields; World '95, World Environmental Congress, London, Ontario, Canada, 1995, 231
- [Peh93] Pehkonen, S.O., Siefert, R., Erel, Y., Webb, S. and Hoffmann, M.R.; Photoreduction of Iron Oxyhydroxides in the Presence of Important Atmospheric Organic Compounds; *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 2056-2062
- [Pei95] Peill, N.J. and Hoffmann, M.R.; Development and Optimization of a TiO₂-Coated Fiber-Optic Cable Reactor: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol; *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 2974-2981
- [Pel85] Pelizzetti, E., Barbeni, M., Pramauro, E., Serpone, N., Borgarello, E., Jamieson, A. and Hidaka, H.; Sunlight Photodegradation of Haloaromatic Pollutants Catalyzed by Semiconductor Particulate Materials. *Chim. Ind. (Milan)* 67, 623-625, 1985
- [Pel88] Pelizzetti, E.; *Chemosphere*, 1988, 17, 1751-1754
- [Pel90] Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Pramauro, E., Zerbini, O. and Tosato, M.; Photocatalytic Degradation of Atrazine and Other s-Triazine Herbicides; *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 1559-1565
- [Pel91] Pelizzetti, E., Carlin, V., Minero, C. and Grätzel, M.; Enhancement of the Rate of Photocatalytic Degradation on TiO₂ of 2-Chlorophenol, 2,7-Dichlorodibenzodioxin and Atrazine by Inorganic Oxidizing Species; *New. J. Chem.*, 1991, 15, 351-359
- [Pel93a] Pelizzetti, E., Minero, C. and Carlin, V.; Photoinduced Degradation of Atrazine Over Different Metal Oxides; *New. J. Chem.*, 1993, 17, 315-319
- [Pel93b] Pelizzetti, E., Minero, C., Borgarello, E., Tinucci, L. and Serpone, N.; Photocatalytic Activity and Selectivity of Titania Colloids and Particles Prepared by the Sol-Gel Technique: Photooxidation of Phenol and Atrazine; *Langmuir*, 1993, 9, 2995-3001
- [Pel93c] Pelizzetti, E., Minero, C., Sega, M. and Vincenti, M.; Formation and Disappearance of Biphenyl Derivates in the Photocatalytic Transformation of 1,2,4-Trichlorobenzene on Titanium Dioxide; Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 291-300; Eds.: Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier Science Publishers B.V.
- [Per92] Peral, J. and Ollis, D.F.; Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification: Acetone, 12-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde and m-Xylene Oxidation; *J. Catal.* 36, 554 (1992)
- [Per95] Perkow, W. und Ploss, H.; Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel; Verlag Paul Parey, 1995
- [Pet91] Pettinger, K.-H., Wimmer, B. und Wabner, D; Atrazinentfernung aus Trinkwasser durch UV-aktiviertes Wasserstoffperoxid; *gwf Wasser Abwasser*, 132, 1991, Nr. 10
- [Pet96] Petrier C. and Francony, A.; Incidence of Wave-Frequency on the Reaction Rates During Ultrasonic Waste-Water Treatment; Oxidation Technologies for Water and Waste-Water Treatment, International Conference, Goslar, Germany, May 12-15, 1996
- [Pic93a] Pichat, P., Guillard, C., Maillard, C., Amalric, L., D'Oliveira, J.-C.; Photocatalytic Destruction of Water Aromatic Pollutants: Intermediates; Properties - Degradability Correlation; Effects of Inorganic Ions and TiO₂ Surface Area; Comparison with H₂O₂ Processes; Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air; Eds.: Ollis D.F. and Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier Science Publishers B.V., 207-223
- [Pic93b] Pichat, P., D'Oliveira, J.-C., Maffre, J.-F. and Mas, D.; Destruction of 2,4-Dichlorophenoxyethanoic Acid (2,4-D) in Water by TiO₂-UV, H₂O₂-UV or direct Photolysis; Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air; Eds.: Ollis D.F. and

- Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier Science Publishers B.V., 683-688
- [Pic96] Pichat, P.; Photocatalytic Degradation of Aromatic and Alicyclic Pollutants in Water: By-Products, Pathways and Mechanisms; Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, International Conference, Goslar, Germany, May 12-15, 1996
- [Pie84] Piesiak, A., Schuchmann, M.N., Zegota, H. and von Sonntag, C.; β -Hydroxyethylperoxyl Radicals: A Study of the γ -Radiolysis and Pulse Radiolysis of Ethylene in Oxygenated Aqueous Solutions; *Z. naturforsch.* 39b, 1262-1267 (1984)
- [Pig95] Pignatello, J. and Huston, P.; Degradation of Halogenated Aliphatic Hydrocarbons in Water by the Photo-Assisted Fenton Reaction; World '95, World Environmental Congress, London, Ontario, Canada, 1995; S. 241
- [Pou96] Poulouis, J., Lindner, M. und Bahnemann, D.; Abbau von Dichloressigsäure mit Ferrioxalat/H₂O₂/UV; Unveröffentlichte Ergebnisse, Interner Abschlußbericht 1996
- [Pra93] Prairie, M.R., Evans, L.R., Stange, B.M. and Martinez, S.L.; An Investigation of TiO₂ Photocatalysis for the Treatment of Water Contaminated with Metals and Organic Chemicals; *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 1776-1782
- [Pra95] Prager, L., Mehnert, R., Sobottka, A., Paur, H.-R., Baumann, W. and Mätzing, H.; Electron Beam Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Air: Results of a Field Study; World '95, World Environ. Congress, London, Ontario, Canada, 1995, 280
- [Pru83a] Pruden A.L. and Ollis, D.F.; Degradation of Chloroform by Photoassisted Heterogeneous Catalysis in Dilute Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide; *Environ. Sci. Technol.* 1983, 17, 628-631
- [Pru83b] Pruden A.L. and Ollis, D.F.; Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water; *J. Catal.*, 82, 1983, 404-417
- [Pum95] Puma, G.L. and Yue, P.L.; Operation of a Pilot Plant Faling Film Photoreactor; World '95, World Environmental Congress, London, Ontario, Canada, 1995, 350
- [Rau94] Rauscher M., Weil, L. und Nießner, R.; Dispersion von Pflanzenschutzmitteln in einem Modell-Grundwasserleiter; *Vom Wasser*, 82. Band, 1994, 379-392
- [RCD92] Radiation Chemistry Data Center (RCDC), Bibliographic Database; Rate Constants for \bullet OH in Aqueous Solution; Radiation Laboratory, University of Notre Dame, IN, 46556
- [Rei79] Reiche, H., Dunn, W.W. and Bard, A.J.; Heterogeneous Photocatalytic and Photosynthetic Deposition of Copper on TiO₂ and WO₃ Powders; *J. Phys. Chem.*, 83, 1979, 2248-2251
- [Ric93] Richard, C., Regioselectivity of Oxidation by Positive Holes (h⁺) in Photocatalytic Aqueous Transformations; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72, 1993, 179-182
- [Rie95a] Telefonische Mitteilungen der Firmen Riedel-de Haën und Suppelco zur Atrazin-Löslichkeit
- [Rie95b] Riedel-de Haën; Triazin-Elisa; Informationsbroschüre; Enzymimmunoassay zum Nachweis von Atrazin, Propazin, Sebuthylazin, Simazin, Terbuthylazin und Trietazin, 1995
- [Rob95] Roblee, D.C., Merlo, P.J., Jensen, J.N.; Sonolysis of Trichloroethene and Hexachlorobutadiene; World '95, World Environmental Congress, London, Ontario, Canada, 1995, 188
- [Röm79] Römpps Chemie-Lexikon; Neumüller O.A.; Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart, 8. Aufl., 1979-1988
- [Rup93] Ruppert, G., Bauer, R., Heisler, G.; The Photo-Fenton-Reaction - an Effective Photochemical Wastewater Treatment Process; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 73 (1993) 75-78
- [Sab92a] Sabin, F., Türk, T. and Vogler, A.; Photooxidation of Organic Compounds in the Presence of Titanium Dioxid: Determination of the Efficiency; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 63 (1992) 99-106
- [Sab92b] Sabate, J., Anderson, M.A., Kikkawa, H., Xu, Q., Cervera-March, S. and Hill Jr., C.G.; Nature and Properties of Pure and Nb-Doped TiO₂ Ceramic Membranes Affecting the Photocatalytic Degradation of 3-Chlorosalicylic Acid as a Model Compound of Halogenated Organic Compounds; *J. Catal.*, 134, 365, 1992
- [Sac93] Sachtleben Chemie GmbH; Kenndaten der Sachtleben Titandioxid-Materialien
- [Sac94] Sachtleben Chemie GmbH; Hombikat UV100 Informationsbroschüre
- [Saf95] Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R., Cater, S.R.; Ferrioxalate-Mediated Photodegradation of Organic Pollutants in Contaminated Waters; Solarchem Environmental Systems, 1995
- [Sak84] Sakata, T., Kawai, T. and Hashimoto, K.; Heterogeneous Photocatalytic Reactions of

- Organic Acids and Water. New Reaction Paths besides the Photo-Kolbe Reaction; *J. Phys. Chem.* 88, 1984, 2344-2350
- [Sal80] Salvador, P.; The Influence of Niobium Doping on the Efficiency of n-TiO₂ Electrode in Water Photoelectrolysis; *Solar Energy materials* 2 (1980) 413-421
- [Sch84] Schuchmann, M.N., Zegota, H. and von Sonntag, C.; Acetate Peroxyl Radicals, $\bullet\text{O}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$: A Study on the γ -Radiolysis and Pulse Radiolysis of Acetate in Oxygenated Aqueous Solutions; *Z. Naturforsch.* 40b, 215-221, (1985)
- [Sch87] Schomburg, G.; *Gaschromatographie. Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik*; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1987 (2. Auflage)
- [Sch91a] Schiavello, M., Augugliaro, V.; Palmisano, L.; An Experimental Method for the Determination of the Photon Flow Reflected and Absorbed by Aqueous Dispersions Containing Polycrystalline Solids in Heterogeneous Photocatalysis; *J. Catal.* 127, 1991, 332-341
- [Sch91b] Schmal, D., van Duin, P.J. und de Jong, A.M.; Electrochemical Dehalogenation of Toxic Organic Compounds in Industrial Waste Water; *Dechema-Monographien* Band 124 - VCH Verlagsgesellschaft, 1991, 241-247
- [Sch94a] Schaper, K. und Hesse, D.; Das Problem der Katalysatordeaktivierung bei der photokatalytischen Rauchgasreinigung; *Chem.-Ing.-Tech.* 66 (1994) Nr.1, 86-89
- [Sch94b] Schottler S.P., Eisenreich, S.J. and Capel, P.D.; Atrazine, Alachlor and Cyanazine in a Large Agricultural River System; *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 1079-1089
- [Sch95] Schwitzgebel, J., Ekerdt, J.G., Gerischer, H. and Heller, A.; Role of Oxygen Molecule and of the Photogenerated Electron in TiO₂-Photocatalyzed Air Oxidation Reactions; *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 5633-5638
- [Sch96] Schänzer, W.; Doping. *Biochemische Analytik*; *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 44 (1996) Nr.10, 971-976
- [ScI90] Sclafani, A., Palmisano, L. and Davi, E.; Photocatalytic Degradation of Phenol by TiO₂ Aqueous Dispersion: Rutile and Anatase Activity; *New. J. Chem.*, 1990, 14, 265-268
- [ScI96] Sclafani, A. and Hermann, J.M.; Comparison of the Photoelectric and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phase and in Aqueous Solutions; *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 13655-13661
- [Scz93] Szechowski, J.G., Koval, C.A. and Nobel, R.D.; Evidence of Critical Illumination and Dark Recovery Times for Increasing the Photoefficiency of Aqueous Heterogeneous Photocatalysis; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 74 (1993), 273-278
- [Seh89] Sehili, T., Boule, P. and Lemaire, J.; Photocatalysed Transformation of Chloroaromatic Derivates on Zinc Oxide II: Dichlorobenzenes; III: Chlorophenols; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 50 (1989), 103-116 and 117-127
- [Sel92] Sell, M.; *Katalytische Verfahren in der Trinkwasser- und Abwasserreinigung UTA 6/92*
- [Sel96] Selzer, V.H., Crittenden, J.C., Burns, R.A., Hand, D.W.; Development of Ultrapure Water Recirculating Systems for the Computer Chip Industry Utilizing A Fixed-Bed Heterogeneous Photocatalytic Oxidation Process; *The Second Internat. Conf. on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Cincinnati, USA, Oct. 26-29, 1996, 49-50
- [Ser91] Serpone, N., Lawless, D., Terzian, R., Minero, C. and Pelizzetti, E.; Heterogeneous Photocatalysis: Photochemical Conversion of Inorganic Substances in the Environment: Hydrogen Sulfide, Cyanides, and Metals; *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, 451-475; Eds.: Pelizzetti, E. and Schiavello, M.
- [Ser93a] Serpone, N., Terzian, R., Lawless, D., Kennepohl, P. and Sauvé, G.; On the Usage of Turnover Numbers and Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 73 (1993), 11-16
- [Ser93b] Sepone, N., Pelizzetti, E., Hidaka, H.; Identifying Primary Events and the Nature of Intermediates formed during the Photocatalyzed Oxidation of Organics mediated by Irradiated Semiconductors; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 225-249; Eds.: Ollis D.F. and Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier Science Publishers B.V.
- [Ser94] Serra, F., Trillas, M., Garcia, J. and Domenèch, X.; Titanium Dioxide Photocatalyzed Oxidation of 2,4-Dichlorophenol; *J. Environ. Sci. Health*, A29 (7), 1409-1421 (1994)
- [Ser96a] Serpone, N., Sauvé, G., Koch, R., Tahiri, H., Pichat, P., Piccini, P., Pelizzetti, E. and

- Hidaka, H.; Standardization Protocol of Process Efficiencies and Activation Parameters in Heterogeneous Photocatalysis: Relative Photonic Efficiencies; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 94 (1996), 191-203
- [Ser96b] Serpone, N.; Relative Photonic Efficiencies and Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis; submitted to various journals & newsletters, 1996
- [Sha83] Shaub, W.M. and Tsang, W.; *Environ. Sci. Technol.* 1983, 17, 712-730
- [Shi90] Manual des TOC-5000 der Fa. Shimadzu
- [Sie91] Sievers, W., Schweighart, P. und Mersmann, A.; Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichte. Meßtechnik und Rechenmodelle; *Forschungsjournal Verfahrenstechnik* Nr. 3, 1991
- [Sim95] Simonich, S.L. and Hites, R.A.; Global Distribution of Persistent Organochlorine Compounds; *Science*, Vol.269, 1995, 1851-1854
- [Son91] von Sonntag, C. and Schuchmann, H.-P.; The Elucidation of Peroxyl Radical Reactions in Aqueous Solution with the Help of Radiation-Chemical Methods; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 1229-1253
- [Son95] von Sonntag, C.; Chemische Grundlagen der Oxidationsverfahren und neuere Erkenntnisse bei der Bildung von Zwischenprodukten; 2. Fachtagung NaBoxidative Abwasserbehandlung, Clausthal, 1995
- [Son96a] von Sonntag, C., Dowideit, P., Fang, X., Mertens, R., Pan, X., Schuchmann, M.N. und Schuchmann, H.-P.; The Fate of Peroxyl Radicals in Aqueous Solution; Tagungsbeitrag und Vortrag, Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, International Conference, Goslar, Germany, May 12-15, 1996
- [Son96b] von Sonntag, C.; Persönliche Mitteilungen, Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, International Conference, Goslar, Germany, May 12-15, 1996
- [Sta94] Stafford, U., Gray, K.A. and Kamat, P.V.; Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants: Halophenols and Related Model Compounds; *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 6343
- [Ste85] Steiert, J.G. and Crawford, R.L.; Microbial Degradation of Chlorinated Phenols *Trends in Biotechnology*, Vol.3, No. 12, 1985
- [Ste91] Steele, D.F.; Electrochemistry and Waste Disposal; *Chemistry in Britain*, Oct. 1991, 915
- [Ste93] Steensen, M.; Chemische NaBoxidation zur weitergehenden Sickerwasserreinigung; *Korrespondenz Abwasser* 3/93, 308-316
- [Ste96] Steensen, M.; Chemical Oxidation for the Treatment of Leachate-Process: Comparison and Results from Full-Scale Plants; Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, International Conference, Goslar, Germany, May 12-15, 1996
- [Str73] Strehlow, W.H. and Cook, E.L.; Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.2, No.1, 1973
- [Stu81] Stumm, W., Morgan, J.J.; *Aquatic Chemistry*; J. Wiley & Sons. New York, 1981, 611-640
- [Stu90] Stumm, W. (ed.); *Aquatic Surface Chemistry*; J. Wiley & Sons. New York, 1990, 96-98
- [Sul95] Sulidis, A.T., Boyes, A.P., Raymahasay, S. and Winterbottom, J.M.; Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Aqueous Organic Pollutants in a Cocurrent Downflow Bubble Column Contactor (CDC); Europa Cat-II, International Conference, Maastricht, Netherlands, Sept. 3-8, 1995, 545
- [Sun93] Sun, Y. and Pignatello, J.J.; Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 304-310
- [Sun95] Sunder, M. und Hempel, D.-C.; Oxidation der grundwasserrelevanten Schadstoffe Tri- und Perchloräthylen mit Ozon und Wasserstoffperoxid in einem Rohrreaktor; 2. Fachtagung NaBoxidative Abwasserbehandlung, Clausthal, 1995 (Poster)
- [Sur93] Suri, R.P.S., Liu, J.L., Hand, D.W., Crittenden, J.C. Perram, D.L., Mullins, M.E.; Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water; *Water Environ. Res.* 65, 665 (1993)
- [Tab95] Tabata, S., Nishida, H., Masaki, Y., Tabata, K.; Stoichiometric Photocatalytic Decomposition of Pure Water in Aqueous Suspensions of Pt-TiO₂: Effect of Irradiation Direction; Europa Cat-II, International Conference, Maastricht, Netherlands, Sept. 3-8, 1995
- [Taf87] Tafalla, D. and Salvador, P.; Mechanisms of Charge Transfer at the Semiconductor-Electrolyte Interface: Oxygen Electroreduction of Naked and Platinized n-TiO₂-Electrodes;

- Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91, 475-479 (1987)
- [Tah96] Tahiri, H., Serpone, N. and van Mao, R.L.; Application of Concept of Relative Photonic Efficiencies and Surface Characterization of a New Titania Photocatalyst Designed for Environmental Remediation; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 93 (1996), 199-203
- [Tan89] Tanaka, K., Hisanaga, T. and Harada, K.; Photocatalytic Degradation of Organohalide Compounds in Semiconductor Suspension with Added Hydrogen Peroxide; *New J. Chem*, 1989, 13, 5
- [Tan93] Tanaka, K., Hisanaga, T. and Rivera, A.P.; Effect of Crystal Form of TiO_2 on the Photocatalytic Degradation of Pollutants; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 169-179; Eds.: Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier Science Publishers
- [Tat83] Tatsumi, K., Shiotani, M. and Freed, J.H.; Molecular Orbital Study of O_2^- Adsorbed on Titanium Ions on Oxide Supports; *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 3425-3429
- [Ter91] Terzian, R., Serpone, N., Minero, C. and Pelizzetti, E.; Photocatalyzed Mineralisation of Cresols in Aqueous Media with Irradiated Titania; *J. Catal.* 128, 1991, 352-365
- [The96] Theurich, J., Lindner, M. und Bahnemann, D.W.; Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study; *Langmuir* 12, No. 26, 1996, 6368-6376
- [Thi93] Thiemann, W. und Bandemer, T.; Kombination von UV-Bestrahlung und Wasserstoffperoxid-Zusatz zur Beseitigung organischer Substanzen aus Rohwasser; *DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr.107*, Eschborn 1988
- [Tin93] Tinucci, L., Borgarello, E., Minero, C. and Pelizzetti, E.; Treatment of Industrial Wastewaters by Photocatalytic Oxidation on TiO_2 ; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 585-594; Eds.: Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier
- [Tra93] Trageser, M. und Seikel, K.; *Abbau industrieller Schadstoffe (in Abwasser)*, Kapitel 4.4: UV-aktivierte Oxidation von Problemstoffen; Verlag TÜV Rheinland, 1993
- [Tun91] Tunesi, S. and Anderson, M.A.; Influence of Chemisorption on the Photodecomposition of Salicylic Acid and Related Compounds Using Suspended TiO_2 Ceramic Membranes; *J. Phys. Chem.*, 95, 3399, 1991
- [Tun92] Tunesi, S. and Anderson, M.A.; Surface Effects in Photochemistry: An in Situ Cylindrical Internal Reflection-Fourier Transform Infrared Investigation of the Effect of Ring Substituents on Chemisorption onto TiO_2 Ceramic Membranes; *Langmuir*, 8, (1992), 487-595
- [Tur89] Turchi C.S. and Ollis, D.F.; Mixed Reactand Photocatalysis: Intermediates and Mutual Rate Inhibition; *J. Catal.* 119, 483-496 (1989)
- [Tur90] Turchi C.S. and Ollis, D.F.; Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack; *J. Catal.* 122, 278-192 (1990)
- [Ulm73] *Ulmans Encyclopädie der technischen Chemie*, Band 2, Wirth, H.; *Verfahrenstechnik I (Grundoperationen)*, Adsorption; Verlag Chemie, Weinheim, 4. Aufl., 1973, 600-619
- [Ulm76] *Ulmans Encyclopädie der technischen Chemie*, Band 12, Kühle, E.; *Pflanzenschutzmittel, Herbizide*; Verlag Chemie, Weinheim / Bergstr., 4. Auflage, 1976, 597-615
- [Val93] Valladares, J.E. and Bolton, J.R.; A Method for the Determination of Quantum Yields in Heterogeneous Systems; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 111-120; Eds.: Ollis D.F. and Al-Ekabi, H.; 1993, Elsevier Science Publishers B.V.
- [VCI88] VCI (Verband der Chemischen Industrie e.V.); *Verfahrensberichte zur Abwasserbehandlung 3. Bericht: "Adsorptive Abwasserreinigung"*; VCI, Postfach 111943, Frankfurt, März 1988
- [VDI93] *VDI nachrichten*, Nr.8, 19.11.1993, S.24; *Abbaukünstler auf Bewährung*
- [VDI95] *VDI nachrichten*, Nr.46, 24.2.1995, S.8; *CKW-Kreislauf mit großen Lücken*
- [VDI96a] *VDI nachrichten*, Nr.2, 12.1.1996, S.14; *Fenster reinigt sich selbst*
- [VDI96b] *VDI nachrichten*, Nr.7, 16.2.1996, S.20; *Wohin mit Schlämmen aus der Trinkwasseraufbereitung?*
- [Vid93] Vidic, R.D., Suidan, M.T. and Brenner, R.C.; Oxidative Coupling of Phenols on Activated Carbon: Impact on Adsorption Equilibrium; *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 2079-2085
- [Vir95] Virth, T., Bunte, G., Eisenreich, N., Krause, H. und Schweppe, R.; *Überkritische Abwasserbehandlung*; 2. Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung, Clausthal, 1995
- [Vol91] Volke, K.; Ein Isothermenschema. Adsorptionsisothermen, Klassifizierung und Überblick; *Tenside Surf. Det.* 28 (1991,) 1

- [Vol94] Vollmuth, S., Zajc, A. and Niessner, R.; Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans during the Photolysis of Pentachlorophenol-Containing Water; *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28,1145-1149
- [Vor95] Vorontsov, A.V., Barannic, G.B., Savinov, E.N., Parmon, V.N.; Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds by Air on TiO₂ Deposited on a Honeycomb Support; World'95, World Environmental Congress; London, Ontario, Canada, 1995, 371
- [Wag96] Wagler, P., Heller, B., Ortner, J., Funken, K.-H., Oehme, G.; Solare photokatalytische Co-cyclisierung von Acetylen und Nitrilen in Wasser; *Chem. Ing. Tech.* (68), 1996, 823-826
- [Web77] Weber, J.R.; *Environ. Sci. Technol.* 1977, 11, 756
- [Wei83] Weiß, J., Dionex GmbH, Weiterstadt, Einführung in die Ionenchromatographie Teil 1-4; *Chemie für Labor und Betrieb*, CLB-Heft 7,8,11/1983 und 2/1984
- [Wei90] Wei, T.-Y., Wang, Y.-Y. und Wan C.-C.; Photocatalytic Oxidation of Phenol in the Presence of Hydrogen Peroxide and Titanium Dioxide Powders; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 55 (1990), 115-126
- [Wei94] Weichgrebe, D.; Beitrag zur chemisch-oxidativen Abwasserbehandlung; Dissertation, TU Clausthal, 1994, Cuvillier Verlag Göttingen
- [Wei95] Weichgrebe, D. und Vogelpohl, A.; Strategie zur Auswahl geeigneter Oxidationsverfahren; 2. Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung, Clausthal, 1995
- [Wei96] Van Well, M., Dillert, R.H.G., Bahnemann, D.W., Benz, V.W. und Müller, M.A.; A Novel Non-Concentrating Reactor for Solar Water Detoxification; *Solar Eng.*, Eds.: Davidson, J.H. and Chavez, J.; Book No. HO1046-1996
- [Wol93] Wolff, K.; Mechanistische Untersuchungen zum Oxidationsprozess an der belichteten Titandioxid / Wasser Grenzfläche; Dissertation, Universität Hannover, 1993
- [Woo89] Woods, S.L., Ferguson, J.F. and Benjamin, M.M.; Characterization of Chlorophenol and Chloromethoxybenzene Biodegradation during Anaerobic Treatment; *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23
- [Yes83] Yesodharan, E. and Grätzel, M.; Photodecomposition of Liquid Water with TiO₂-Supported Noble Metal Clusters; *Helvetica Chimica Acta*, 66, Fasc.7, 1983, 2145-2153
- [Yon83] Yoneyama, H., Takao, Y., Tamura, H. and Bard, A.J.; Factors Influencing Product Distribution in Photocatalytic Decomposition of Aqueous Acetic Acid on Platinized TiO₂; *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 1417-1422
- [Yue93] Yue, P. and Allen, D.; Photocatalytic Degradation of Atrazine; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 607-611; Eds.: Ollis D. and Al-Ekabi H.; 1993, Elsevier Science Publishers B.V.
- [Zep92] Zepp, R.G., Faust, B.C. and Hoigne, J.; Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron (II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction; *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 313-319
- [Zit94] Zitzelsberger, W., Schröder, F., Dahme, H., Gößl, T., Jedlitschka, J. und Preußner, J.; *Das neue Wasserrecht für die betriebliche Praxis*; WEKA Fachverlag für technische Führungskräfte GmbH, Augsburg, 1994

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Martin Lindner
Geburtsdatum: 20.02.1967
Geburtsort: Karlsruhe
Vater: Dr. Ludwig Lindner, Chemiker
Mutter: Dr. Ursula Lindner, Ärztin
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

Schulausbildung:

Sept. 1973 - Juli 1977: Grundschule Harkortschule in Marl, Westfalen
Sept. 1977 - Juni 1986: Albert-Schweitzer-Gymnasium in Marl
Juni 1986: Abiturprüfung

Bundeswehr:

Juli 1986 - Sept. 1986: Grundausbildung in Budel, Niederlande
Sept. 1986 - Sept. 1987: Kraftfahrer in Osnabrück

Studium:

Okt. 1987 - Nov. 1992: Chemiestudium an der Universität Hannover
Sept. 1989: Vordiplomprüfung
April 1992: Diplomprüfung
April 1992 - Nov. 1992: Diplomarbeit "Adsorption und Diffusion von großen organischen Molekülen in porösen Trägern aus flüssiger Phase" am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover

Dissertation:

März 1993 - Mai 1997: Wissenschaftlicher Mitarbeiter / Doktorand am Institut für Solarenergieforschung GmbH (ISFH) in Hannover. Betreuung der Doktorarbeit durch Prof. Dr. D. Hesse vom Institut für Technische Chemie der Universität Hannover und Dr. D. Bahnemann vom ISFH