

Kombinierter biologisch-photokatalytischer Abbau von umweltrelevanten Stickstoffverbindungen zur Reinigung von landwirtschaftlichen Abwässern mit bewachsenen Pflanzenfiltern und TiO₂/UV

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund genehmigte Dissertation zum Erlangen des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Vorgelegt von:

Dipl.-Chem. Thorsten Ebbinghaus

aus Dortmund

Referent: Prof. Dr. José A.C. Broekaert

Korreferent: Prof. Dr. Herbert Jacobs

Tag der mündlichen Prüfung: 26.4.2002

Universität Dortmund

2002

Aus: „*Stopping by Woods on a Snowy Evening*”

The woods are lovely, dark and deep.

But I have promises to keep,

And miles to go before I sleep,

And miles to go before I sleep.

von Robert Frost

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1998 bis Februar 2001 im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert durchgeführt, dem ich für die Themenstellung und Betreuung danke.

Herrn Prof. Dr. H. Jacobs danke ich an dieser Stelle für die zusätzliche Betreuung und die Übernahme des Korreferates.

Für die Förderung der durchgeführten Untersuchungen im Rahmen des Projektverbundes AG Solar, danke ich dem Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen.

Für die Zusammenarbeit in Bezug auf den biologischen Teil dieser Arbeit danke ich Herrn Dr. W. Halicki vom Instytut Inzynierii Srodowiska in Zielona Gora, Polen und Herrn Prof. Dr. B. Ralle, Universität Dortmund, der diesen Kontakt hergestellt und koordiniert hat. Ebenso danke ich Herrn Dr. K. Vogelsang und Herrn Dipl.-Chem. L. Wimbert für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Festkörperchemie. Weiterhin danke ich Herrn Dr. J. Ortner und seinen Mitarbeitern am Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt, DLR, in Köln-Porz/Wahn, für die Unterstützung bei den Scale-Up Versuchen, Herrn Dr. K. Bester vom Institut für Umweltforschung, INFU, und Herrn Dr. Schulz für die Durchführung von GC-MS bzw. GC-FID Untersuchungen an verschiedenen Substraten.

Ich danke Frau Dipl.-Chem. M. Linker, Herrn Dipl.-Chem. L. Wimbert, Herrn Dr. L. Füchtjohann und Herrn Dr. U. Engel für die Durchsicht der schriftlichen Arbeit.

Weiterhin danke ich allen MitarbeiterInnen der Arbeitskreise von Prof. Jacobs, Prof. Keller und Prof. Broekaert, die durch Rat und Tat zum Gelingen dieser Arbeit und zu einer freundlichen Arbeitsumgebung beigetragen haben, insbesondere gilt mein Dank hier Frau B. Van den Bergh.

Abschließend danke ich meiner Familie, ebenso wie Frau M. Linker, die mir durch ihr persönliches Engagement und Verständnis den Abschluß dieser Arbeit ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Aufgabenstellung	8
1.2	Der Stickstoffkreislauf	9
1.3	Behandlung von stickstoffhaltigen Abwässern	11
1.4	Heterogene Photokatalyse mit TiO ₂ als Halbleiter	13
1.4.1	Eigenschaften von TiO ₂ als Photokatalysator	16
1.4.2	Photokatalytischer Abbau von umweltrelevanten Verbindungen unter Einsatz von TiO ₂	18
1.4.3	Güteziffern bei der heterogenen Photokatalyse mit Halbleitern	19
1.4.4	Kinetische Modelle bei photokatalytischen Abbaureaktionen	23
1.5	Naturnahe Verfahren zur biologischen Vorbehandlung von Abwässern	24
2	Photokatalytischer Abbau von unterschiedlichen Substraten unter Einsatz von reinem und dotierten TiO₂	26
2.1	Analytischer Teil	26
2.1.1	Ionenchromatographie	26
2.1.2	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	26
2.1.3	Gaschromatographie	27
2.2	Bestrahlungsversuche	32
2.2.1	Aufbau der Bestrahlungsapparaturen	32
2.2.1.1	Batchreaktor	33
2.2.1.2	Schleifenreaktor	34
2.2.1.3	Apparaturen bei dem DLR, Köln	35
2.2.1.3.1	Parabolrinnenreaktor (PROPHIS)	36
2.2.1.3.2	Flachbettreaktor (DSSR)	37
2.2.1.3.3	CPC-Reaktor	37
2.2.2	Abbauversuche	37
2.2.2.1	Abbau von (C ₂ H ₅) ₂ NH unter Einsatz von Nb-dotiertem TiO ₂ -Pulver	37
2.2.2.2	Abbau von Modellsubstanzen und Abwasserproben	43
2.2.2.2.1	Abbau von Phenol	44
2.2.2.2.2	Abbau von Pirimicarb	44

2.2.2.2.3	Abbau von Gülle mit und ohne biologischer Vorbehandlung	46
2.2.2.3	Scale Up Versuche	48
3	Bilanzierung der kombinierten Abwasserbehandlungsanlage	50
3.1	Aufbau der Anlage	50
3.1.1	Beschreibung des biologischen Systems	50
3.1.2	Beschreibung der photochemischen Stufe	52
3.1.2.1	Beschreibung der Bestrahlungszelle	53
3.1.2.2	Beschreibung des CPC-Reaktors	55
3.2	Betrieb der Anlage	56
3.2.1	Bewuchs des Pflanzenfilters und des Teichs	56
3.2.2	Zulauf des Abwassers	57
3.2.3	Dosierung von TiO_2 zur photochemischen Stufe	58
3.2.4	Bestimmung der Abwasser- und Bodenparameter	60
3.2.4.1	Probennahme	60
3.2.4.2	Bestimmungsmethoden Abwasser	61
3.2.4.2.1	Bestimmung von gelöstem Ammoniumstickstoff mit Hilfe des Reagenziensatzes „Spektroquant 14752“ [203, 204]	61
3.2.4.2.2	Bestimmung von gelöstem Nitratstickstoff mit Hilfe des Reagenziensatzes „Spektroquant 14773“ [203, 204]	62
3.2.4.2.3	Bestimmung von gelöstem Nitritstickstoff mit Hilfe des Reagenziensatzes „Spektroquant 14776“ [203, 204]	62
3.2.4.2.4	Bestimmung von Gesamtstickstoff mit Hilfe des Reagenziensatzes „Crack Set 20“ bzw. „MN 83“ [203, 204]	62
3.2.4.2.5	Bestimmung des Sauerstoffgehalts [203, 204]	62
3.2.4.2.6	Bestimmung von organischem und anorganischem Kohlenstoff [203, 204]	63
3.2.4.2.7	Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs mit Hilfe des Reagenziensatzes „MN 26“ und „MN 29“ [203, 204]	64
3.2.4.2.8	Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs nach dem Prinzip der „Verdünnungs-“ bzw. „Eigenbedarfsmessung“ [203, 204]	64
3.2.4.2.9	Bestimmung der Konzentration an suspendiertem TiO_2 (P25)	66
3.2.4.3	Bestimmung der Bodenparameter	67

3.2.4.3.1	Bestimmung von Trockenmasse, Haftwasser und Glühverlust [203, 204]	67
3.2.4.3.2	Siebanalyse [203]	67
3.2.4.3.3	Bestimmung des CSB für den Boden [203]	68
3.2.4.3.4	Bestimmung der Bodenbiomasse	68
3.3	Bilanzierung der Anlage	69
3.3.1	Abbau der oxidierbaren Substanz - CSB	70
3.3.1.1	Pflanzenfilter	70
3.3.1.2	Pflanzenteich	74
3.3.1.3	CPC-Reaktor	75
3.3.2	Abbau der organischen Substanz - DOC, TOC	78
3.3.2.1	Pflanzenfilter	78
3.3.2.2	Pflanzenteich	81
3.3.2.3	CPC-Reaktor	83
3.3.3	Abbau der biologisch abbaubaren Substanz - BSB	84
3.3.3.1	Pflanzenfilter	85
3.3.3.2	Pflanzenteich	87
3.3.3.3	CPC-Reaktor	88
3.3.4	Gesamtstickstoff	90
3.3.4.1	Pflanzenfilter	90
3.3.4.2	Pflanzenteich	94
3.3.4.3	CPC-Reaktor	96
3.3.5	Nitrifikation von Ammoniumstickstoff	97
3.3.5.1	Pflanzenfilter	97
3.3.5.2	Pflanzenteich	100
3.3.5.3	CPC-Reaktor	102
3.3.6	Denitrifikation von Nitratstickstoff	106
3.3.6.1	Pflanzenfilter	107
3.3.6.2	Pflanzenteich	109
3.3.7	Weitere Untersuchungen	111
3.3.7.1	Blindversuche im CPC-Reaktor	111
3.3.7.2	Konzentration an TiO ₂ im CPC-Reaktor	112
3.3.7.3	pH des Abwassers in der photochemischen Stufe	113

3.3.7.4	Abbau von Pirimicarb in der photochemischen Stufe	114
3.3.7.5	Zurückschneiden der Pflanzen	115
4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	116
4.1	Analytische Fragestellungen	116
4.2	Photokatalytische Abbauversuche	117
4.3	Aufbau, Betrieb und Bilanzierung einer Modellkläranlage	117
5	Ausblick	120
6	Anhang	121
6.1	Verwendete Geräte	121
6.2	Chemikalien	123
6.3	Dokumentation der Meßwerte für die Modellkläranlage	125
7	Literaturverzeichnis	131

Abkürzungs- und Akronymverzeichnis

anorg.	anorganisch
AOP	„Advanced Oxidation Process“ - Oxidation mittels OH [•] -Radikalen bei Raumtemperatur
ber.	berechnet
BSB ₅	B iologischer S auerstoff b edarf in fünf Tagen
CPC	„Compound P arabolic C ollector“ - Zusammengesetzter Parabolkollektor
CSB	C hemischer S auerstoff b edarf
DIC	„ D issolved I norganic C arbon“ - gelöster anorganischer Kohlenstoff
DNFB	2,4-Dinitrofluorbenzol
DOC	„ D issolved O rganic C arbon“ - gelöster organischer Kohlenstoff
DSSR	„ D ouble S kin S heet R eaktor“ - Doppelstegplattenreaktor
FQE	Formale Quanteneffizienz
GC	Gaschromatographie
gem.	gemessen
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IC	Ionenchromatographie
nördl.	nördlich
org.	organisch
PN(D)	Phosphor-Stickstoff (Detektor)
PROPHIS	„ P arabolic trough-facility for o rganic p hotochemical synthesis in sunlight“ - Durchflußparabolrinnenreaktor für die organische Synthese mit Sonnenlicht
RSD	„relative standard deviation“ - Relative Standardabweichung
RT	Raumtemperatur
sog.	sogenannt(en)
TC	„ T otal C arbon“ - Gesamtkohlenstoff
THF	Tetrahydrofuran
TIC	„ T otal I norganic C arbon“ - gesamter anorganischer Kohlenstoff
TOC	„ T otal O rganic C arbon“ - gesamter organischer Kohlenstoff
TRIS	Tri-(hydroxymethyl)-aminomethan
UV	Ultraviolett

Definitionen

Um die Orientierung im Text zu erleichtern erfolgt an dieser Stelle eine Kurzdefinition der verwendeten Begriffe und Parameter. Dies soll als Nachschlageindex dienen, eine exakte Definition findet sich im jeweiligen Kapitel.

Anfangsreaktionsrate	theoretischer Wert für die maximal erreichbare Reaktionsrate im System TiO ₂ /UV bei unendlicher Substrat- und TiO ₂ -Konzentration in einer definierten Bestrahlungszelle
Anfangsreaktoreffizienz	Aus der Anfangsreaktionsrate berechnete Güteziffer für eine gegebene Bestrahlungszelle
relative photonische Effizienz	Verhältnis der Anfangsreaktionsrate eines Substrates oder eines Katalysators zu der Anfangsreaktionsrate eines Bezugssubstrates oder eines Bezugskatalysators
Formale Quanteneffizienz	Verhältnis der Anfangsreaktionsrate zur eingestrahlenen Menge an Photonen bei Minimierung / Vernachlässigung der Streuverluste in der gegebenen Bestrahlungszelle
Abbau der Gesamtfracht	Verhältnis der Gesamtfracht im Zulauf und im Ablauf bezogen auf den Betriebszeitraum
mittlere Abbaurate für die Fracht	Verhältnis der gemittelten Fracht als Produkt von Konzentration und Volumenstrom pro Zeiteinheit im Zulauf und im Ablauf
mittlere Abbaurate für die Konzentration an einer Substanz	Verhältnis der gemittelten Konzentration im Zulauf und im Ablauf
organische Substanz:	Masse an Kohlenstoff, ausgedrückt durch den TOC bzw. DOC
oxidierbare Substanz:	Gesamtmasse an oxidierbaren Wasserinhaltsstoffen, ausgedrückt durch den CSB

1 Einleitung

Weltweit werden nur ca. 5 % aller Abwässer geklärt und aufgrund des antropogenen Eintrags von Verunreinigungen in unsere Oberflächen- und Grundwässer sind diese heutzutage weit entfernt von einem wünschenswerten Zustand. Vielerorts verkommen wertvolle Wasserressourcen zu Kloaken, die andererseits als Trinkwasser genutzt werden. Bereits jetzt lebt 1/3 der Weltbevölkerung ohne Zugang zu sauberem Trinkwasser. Eine wesentliche Rolle dabei wird den Stickstoffverbindungen zu Teil, die zur Eutrophierung von Gewässern führen können. In den Industrienationen geben nicht die Belastung mit Fäkalien Anlaß zur Sorge, sondern auch Rückstände von schwer abbaubaren Chemikalien, darunter Pestizide, Medikamente oder Kunststoffzusätze [1], [2].

Insgesamt steht heute eine breite Palette von leistungsfähigen Verfahren zur Abwasserbehandlung zur Verfügung. Man unterteilt diese in physikalische, biologische und chemische Verfahren. Die Verfahren können einzeln oder in Kombination angewendet an fast jedes Abwasserproblem angepaßt werden. In den Ländern der dritten Welt sind Kläranlagen nach westlichem Standard aber schlichtweg zu teuer. Aber auch in der „ersten Welt“ wird nicht jedes Abwasser, z.B. aufgrund fehlender Untersuchungsmethoden und normativer Grenzwerte, adäquat behandelt.

Bei physikalischen Verfahren werden in der Regel nur die Abwasserinhaltsstoffe abgetrennt und anschließend weiter behandelt oder entsorgt. Biologische Verfahren arbeiten meist in einem eng begrenzten Bereich für bestimmte Schadstoffe und Konzentrationen. Chemische Verfahren müssen genau gesteuert werden und sind wegen des Aufwandes und des Verbrauchs an z.B. Oxidationsmitteln wie O_3 oder H_2O_2 oft teuer.

Eine interessante Alternative zu oxidativ-chemischen Abbaumethoden für Abwasserinhaltsstoffe durch Zusatz von Oxidationsmitteln könnte der Einsatz von Halbleitern als Photokatalysatoren sein. Hierbei wird durch Strahlung in Verbindung mit O_2 eine vollständige Oxidation von nahezu allen organischen Abwasserinhaltsstoffen möglich. Der Nachteil dieser Verfahren liegt in der geringen Nutzung der einfallenden Strahlung. Die Quanteneffizienzen einer photokatalytischen Oxidation mit TiO_2 unter Nutzung von UV-Strahlung (TiO_2/UV) liegen in der Größenordnung von 1 %. Damit ist der Einsatz dieser Verfahren auf geringe Abwassermengen mit einer niedrigen Konzentration an Schadstoffen begrenzt. Durch eine geeignete Kombination mit anderen Verfahren zur Abwasserbehandlung könnte dieser Nachteil jedoch umgangen werden.

1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen von vorangegangenen Vorhaben [3-5] konnte bereits der Abbau von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ [6, 7], von Alkyl- und Alkanolaminen [7-9] sowie von aromatischen und heterocyclischen Stickstoffverbindungen [8, 10] durch Bestrahlung mit UV-Strahlung ($\lambda < 400 \text{ nm}$) unter Verwendung von TiO_2 als Photokatalysator realisiert werden. Hierbei wurden leistungsfähige Verfahren zur Bestimmung einer Vielzahl von Substraten und Zwischenprodukten entwickelt [6-8, 11, 12]. Weiterhin wurden Versuche zum Scale-Up [7, 8, 13] und zu Verfahrenskombinationen [10] durchgeführt, die dann mit anderen Verfahren verglichen wurden [14]. In Zusammenarbeit mit anderen Gruppen wurden verschiedene Photokatalysatoren hergestellt und hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivität untersucht [15].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dotierte TiO_2 -Pulver hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit beim photokatalytischen Abbau von stickstoffhaltigen Abwasserinhaltsstoffen erprobt. Hierzu mußte ein System von photokatalytischen Güteziffern eingeführt werden, die nicht nur einen projektinternen, sondern einen allgemeinen Vergleich der erhaltenen Abbauergebnisse mit denen anderer Forschergruppen ermöglicht. Zur Bestimmung der Güteziffern mußten analytische Verfahren erarbeitet werden, mit denen ein entsprechend hohes Probenaufkommen bewältigt werden kann. Als weitere analytische Fragestellung sollten Zwischenprodukte, die beim Abbau von organischen Stickstoffverbindungen gefunden werden, identifiziert und bestimmt werden.

Um die Leistungsfähigkeit des photokatalytischen Abbaus von stickstoffhaltigen Abwasserinhaltsstoffen mittels TiO_2/UV aufzuzeigen, soll eine Modellkläranlage zur Reinigung von Abwässern aufgebaut werden. Als Modellabwasser wurde dabei Gülle gewählt, da diese stark mit organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen belastet ist und im Agrarsektor zu einer zu Belastung von Böden und Grundwasser führen kann. In der Kläranlage waren eine biologische Stufe und eine photochemischen Stufe zur Eliminierung der Schadstofffracht vorgesehen. Geplant war eine Vorreinigung des Abwassers in der biologischen Stufe und anschließend sollen die biologisch schwer abbaubaren Verbindungen in der photochemischen Stufe abgebaut werden. Dabei sollen beide Stufen hinsichtlich des Abbaus von organischer und stickstoffhaltiger Fracht optimal aufeinander abgestimmt werden.

1.2 Der Stickstoffkreislauf

Da die Bilanzierung der Stickstofffracht in der geplanten Modellkläranlage eine wesentliche Rolle spielt, sollen an dieser Stelle die relevanten Prozesse und Produkte im Stickstoffkreislaufes aufgezeigt werden. Hierzu werden einige ausgewählte Aspekte besprochen, so daß die Prozesse unabhängig vom Ort (Boden, Wasser, Luft) und dem Einfluß durch den Menschen darauf beschrieben werden. Ein allgemeines Fließbild des Stickstoffkreislaufs wird in Abb. 1.-1 dargestellt [16].

Die geschätzte Masse an Stickstoff auf der Erde beträgt ca. $1,97 \cdot 10^{19}$ t, von denen 99 % als N_2 den Hauptbestandteil der Luft bilden. Der Rest liegt als organisch oder anorganisch gebundener Stickstoff vor, z.B. als NO_3^- . Stickstoff ist für alle Lebensformen essentiell. In elementarer Form ist er jedoch nur für wenige Lebensformen verwertbar [17, 18]. Damit stellte bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts die Konzentration des Stickstoffs im Boden den limitierenden Faktor bei der Pflanzenkultivierung dar.

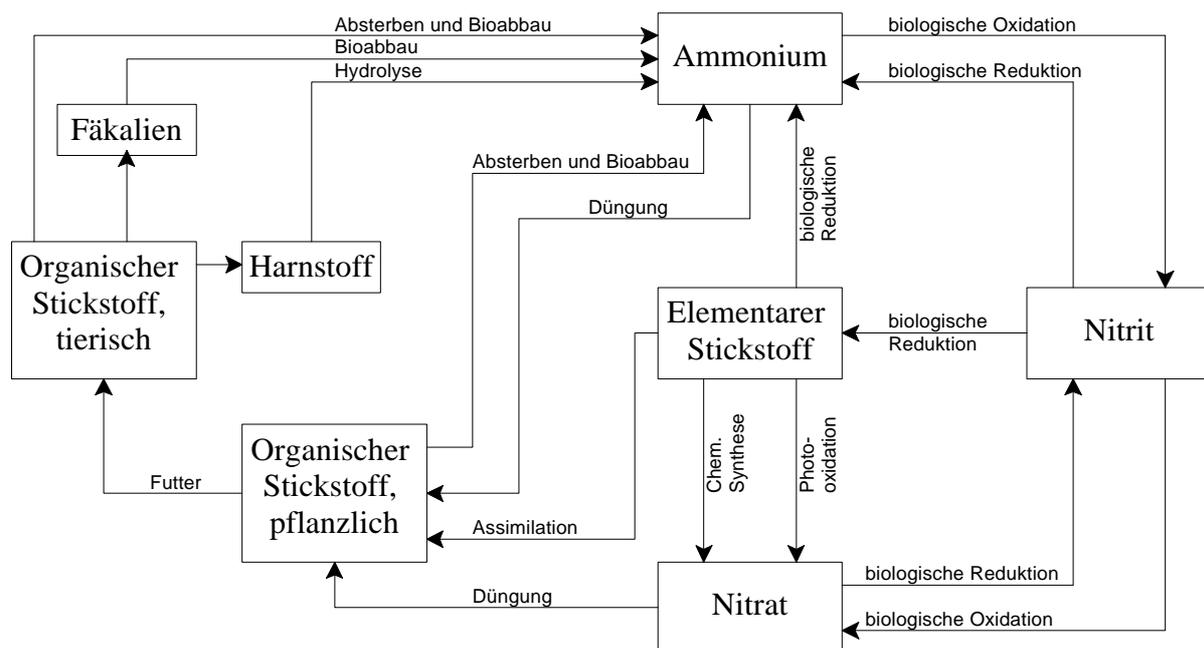


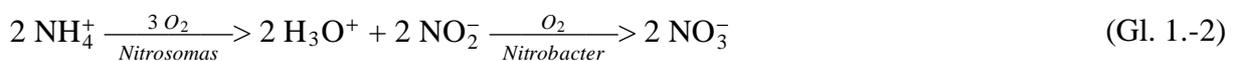
Abb. 1.-1: Der Stickstoffkreislauf (nach Pasik [16])

Die Assimilation von N_2 erfolgt durch einige Bodenbakterien (z.B. Azotobacter, Cyanobakter, Rhizobium), die N_2 in NH_3/NH_4^+ umwandeln können. Dieser steht dann den Pflanzen zum Aufbau von Biomasse zur Verfügung. Über die Nahrungskette gelangt der Stickstoff in den tierischen Organismus und wird nach dessen Verwertung ausgeschieden oder es erfolgt, analog dem pflanzlichen Stickstoff, ein biologischer Abbau nach dem Absterben des Organismus.

Dieser Prozess wird als Ammonifikation bezeichnet und ist exemplarisch für Harnstoff in Gl. 1.-1 wiedergegeben [19, 20]:



$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ kann als Dünger verwendet werden, allerdings ist die direkte Aufnahme aus manchen Böden gehemmt und $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ kann als Zellgift wirken [21]. Daher decken viele höhere Pflanzen ihren Stickstoffbedarf durch NO_3^- und reduzieren dies in der Zelle zu $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. In sauerstoffreichen Böden oder Gewässern kann NO_3^- als Produkt einer zweistufigen Oxidation von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ durch Bakterien der Gattung Nitrosomas und Nitrobacter mit NO_2^- als Zwischenstufe entstehen. Die Reaktionsgleichung dieser Nitrifikation ist in Gl. 1.-2 wiedergegeben:



In feuchten, sauerstoffarmen Böden oder stickstoffreichen, sauerstoffarmen Gewässern kann es dagegen zu einer Nitratatmung, der sogenannten Denitrifikation, kommen. Hierbei entstehen N_2 und N_2O , so daß es zu einer Verringerung des Stickstoffs im betrachteten Ökosystem kommt. Dies macht man sich z.B. bei der biologischen Abwasserbehandlung zunutze, um eine Stickstoffeliminierung zu erreichen. Voraussetzung ist ein verminderter Sauerstoffgehalt sowie das Vorhandensein von (organischen) Wasserstoffdonatoren. Für kommunale Klärwerke wird daher ein Verhältnis von 4:1 von BSB_5 zu NO_3^- angestrebt [22]. Die Reaktionsgleichung ist für die Denitrifikation in den Gl. 1.-3 bis 1.-6 wiedergegeben:



Weitere natürliche Reaktionswege im Stickstoffkreislauf sind z.B. die blitzinduzierte Bildung von NO_2 aus N_2 , die letztendlich zu NO_3^- führt. Diese spielen z.B. bei atmosphärischen Prozessen eine Rolle [23].

Ein wesentlicher Eingriff in den Stickstoffkreislauf erfolgte während des 1. Weltkrieges mit der Einführung des Haber-Bosch Verfahrens zur Synthese von NH_3 aus N_2 . Dies ermöglichte nicht nur eine industrielle Ackerwirtschaft, sondern erlaubte auch eine entsprechende Viehzucht

[24]. Ebenso führte die industrielle Entwicklung der letzten 150 Jahre u. a. infolge der Verwendung von fossilen Brennstoffen zu einer Erhöhung des Ausstosses von Stickoxiden [25], die letztendlich in den empfindlichen Stickstoffkreislauf eingreifen. Die Folge ist ein direkter oder indirekter Eintrag von Stickstoffverbindungen in Gewässer, Boden und Luft [28-31], die letztendlich auch zu einer Belastung von Oberflächen-, Trink- und Grundwasser führen können [27, 32]. Zwar kann ein Großteil des Stickstoffeintrags auf landwirtschaftliche Aktivitäten zurückgeführt werden [26, 27], eine solch einseitige „Verursacherbetrachtung“ trägt jedoch nicht den tatsächlichen Gegebenheiten Rechnung [24].

1.3 Behandlung von stickstoffhaltigen Abwässern

In der Bundesrepublik Deutschland gelten seit dem 01.01.1992 folgende Grenzwerte für den Ablauf von kommunalen Kläranlagen ab 5.000 Einwohner [22, 33]:

$$\text{NH}_4^+\text{-N} \leq 10 \text{ mg/L} \quad \text{und} \quad \text{N}_{\text{ges.}} \leq 18 \text{ mg/L}$$

Für Kleinkläranlagen wird dagegen nur eine Elimination der organischen Abwasserinhaltsstoffe gefordert [22, 33]:

$$\text{CSB} \leq 150 \text{ mg/L} \quad \text{und} \quad \text{BSB}_5 \leq 40 \text{ mg/L}$$

Aufgrund von unterschiedlichen Anforderungen innerhalb der EU muß man jedoch davon ausgehen, daß eine einheitliche EG-Richtlinie in Kraft treten wird, die sich unter Umständen an den strengen Maßstäben anderer EU-Partner hinsichtlich der Restschadstofffracht orientieren könnte [33].

Zur weitgehenden Entfernung von Stickstoff und organischer Belastung aus Abwässern werden auf kommunaler Ebene biologische Verfahren eingesetzt. In den alten Bundesländern sind ca. 90 % aller Haushalte an eine zentrale Abwasseraufbereitung angebunden. Diese Zentralisierung hat jedoch zur Folge, daß einige Flüsse fast nur noch geklärte Abwässer führen. So besteht z.B. die Leine oberhalb von Hannover bei mittlerem Niedrigwasser bereits zu 70 % aus geklärten Haus- und Industrieabwässern [34, 35]. Daher wird immer wieder gefordert, naturnahe oder technische Verfahren in dezentralen Kleinkläranlagen einzusetzen [36-40].

In der Regel erfolgt die Stickstoffeliminierung aus Abwässern mittels biologischer Verfahren. Diese machen von den beschriebenen Nitrifikations- und Denitrifikationsprozessen Gebrauch. Um eine entsprechende Abwasserreinigung zu gewährleisten, werden beide Verfahren

gekoppelt eingesetzt, allerdings gelingt dies nur bei einer räumlichen oder zeitlichen Trennung der Prozesse. Je nach Verfahrensweise erfolgt dann zunächst eine Nitrifikation und danach eine Denitrifikation oder umgekehrt.

Erfolgt zuerst eine Nitrifikation, so fehlen dem Abwasser Wasserstoffdonatoren für die nachgeschaltete Denitrifikation gemäß Gl. 1.-3 bis 1.-6. Daher wird ein Teil des Abwasserzulaufs nicht der Nitrifikation zugeführt, sondern direkt in das Denitrifikationsbecken hineingeleitet. Das darin enthaltene NH_4^+ gelangt folglich ungeklärt in den Vorfluter.

Erfolgt zuerst eine Denitrifikation, so fehlt dem Abwasser im Zulauf NO_3^- . Dieses wird der Denitrifikationsstufe aus dem Ablauf der nachgeschalteten Nitrifikation zugeführt. Der Wirkungsgrad hängt vom Verhältnis Zulauf / Rücklauf ab, das bei einer schwankenden Stickstofffracht (z.B. bei starkem Regen) nicht immer optimal gehalten werden kann. Damit gelangt ein Teil des NO_3^- unbehandelt in den Vorfluter.

Neben diesen sogenannten Belebtschlammverfahren werden weitere biologisch-technische Verfahren, die von z.B. Tropfkörperanlagen oder Festbettreaktoren Gebrauch machen, und naturnahe Verfahren, wie z.B. Pflanzenkläranlagen und Abwasserteiche, eingesetzt. Solche Kleinkläranlagen sind in einigen Bundesländern als Alternative zur zentralen Abwasserbehandlung zugelassen, wenn bestimmte Voraussetzungen erfüllt werden [40-42]. Eine Übersicht über die Art und Anwendung von weiteren Verfahren zur Abwasserbehandlung, wie z.B. Umkehrosmose, „Air-Stripping“, Elektrolyse oder Nassoxidation ist in Ref. [43] wiedergegeben.

Im Gegensatz dazu erfolgt bei den sogenannten „Advanced Oxidation Processes“ (AOP's) die Oxidation von Abwasserinhaltsstoffen durch OH^\bullet -Radikale bei Raumtemperatur [44]. Hierzu gehören z.B. das Ultrox-, das Peroxone- oder das Fenton- bzw. das Photo-Fenton-Verfahren, die z.T. bereits industriell eingesetzt werden [45-49], ebenso wie die Abwasserbehandlung durch UV-Bestrahlung unter Einsatz von TiO_2 . Mit den AOP's kann eine vollständige Mineralisierung von Schadstoffen zu CO_2 und Mineralsäure erreicht werden. Das breite Interesse an diesen AOP's ergibt sich aus dem hohen Oxidationspotential des OH^\bullet -Radikals im Vergleich zu dem der Normalwasserstoffelektrode:



Ein Nachteil von vielen dieser AOP's ist, daß nach der Durchführung einer Abwasserreinigung die Rückstände der eingesetzten Chemikalien entfernt werden müssen. Zwar ist dies auch bei solchen AOP's notwendig, bei denen Halbleiter als Photokatalysatoren zur Erzeugung der

OH[•]-Radikale eingesetzt werden. Jedoch handelt es sich hierbei um wasserunlösliche Feststoffe, die abgetrennt oder immobilisiert werden können. Daher wird intensiv an einer Nutzung der UV-Bestrahlung unter Einsatz von TiO₂ als Photokatalysator zur Behandlung von unterschiedlichen Abwässern gearbeitet [14, 50-60].

1.4 Heterogene Photokatalyse mit TiO₂ als Halbleiter

Unter Photokatalyse mit Halbleiterpartikeln versteht man eine „Halbleiter-sensibilisierte Photo-reaktion“, für die bei Abwesenheit von Strahlung und Halbleiter die freie Reaktionsenergie $\Delta G^0 < 0$ ist. Diese Definition schließt z.B. Oxidationsreaktionen ein, nicht jedoch die Spaltung von Wasser, die ebenfalls unter dem Einfluß von TiO₂ bei UV-Bestrahlung realisiert werden kann [61]. Im Einklang mit dieser Definition wird TiO₂ im folgenden als Photokatalysator bezeichnet. Eine Übersicht über den Stand der Forschung über den Einsatz von TiO₂ als Photokatalysator wird in den aktuellen Reviews [61-78] wiedergegeben.

Bei der heterogenen Photokatalyse mit Halbleiterpartikeln versucht man, durch Strahlung freie Ladungsträger im Halbleiter zu erzeugen und diese auf geeignete Donoren (D) und Akzeptoren (A) zu übertragen. Dieser Vorgang wird in Abb. 1.-2 schematisch wiedergegeben.

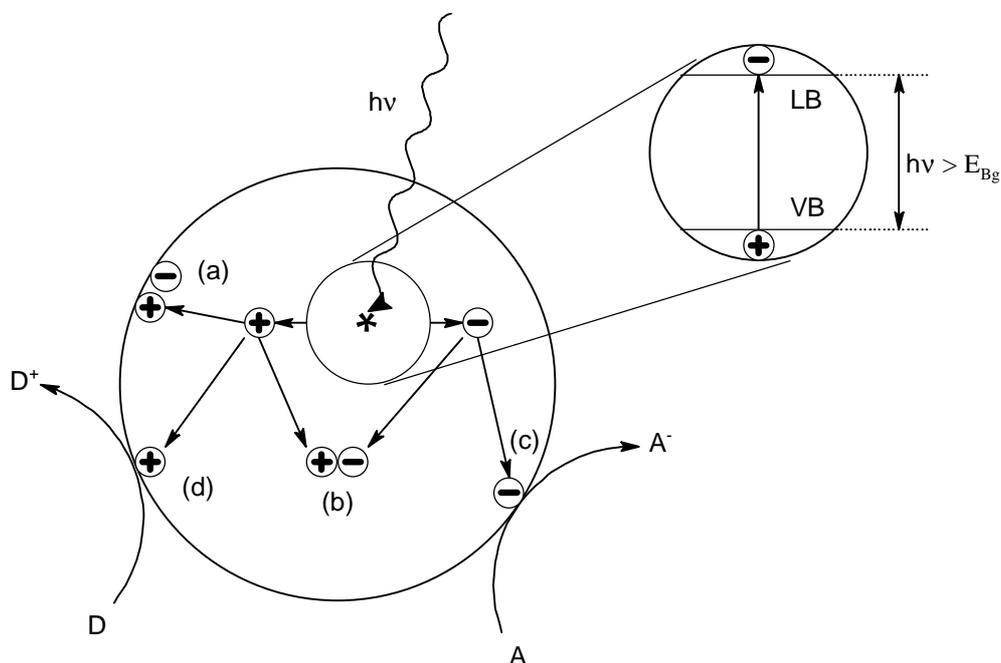


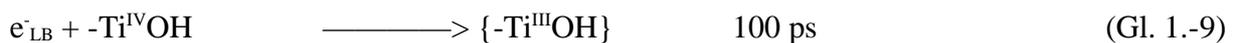
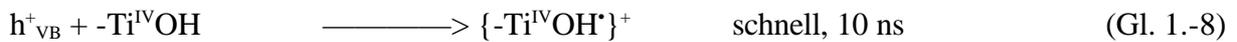
Abb. 1.-2: Prozesse in einem Halbleiterpartikel mit einer Bandlücke E_{BG} nach elektronischer Anregung. Ladungsträgerrekombination an der Oberfläche (a) und im Partikel (b), sowie Ladungsträgerübertragungsreaktionen an Akzeptoren (c) und Donoren (d) [61]

Wenn Strahlung mit $E(\lambda) \geq \Delta E_{\text{Bg}}$ auf einen Halbleiterpartikel trifft, kann ein Elektron e^- vom Valenzband VB in das Leitungsband LB promoviert werden. Zurück bleibt eine Lücke im Valenzband, die als „Defektelektron“, h^+ , bezeichnet wird. Die grundlegenden Prozesse bei der Bestrahlung von TiO_2 wurden von Turchis und Ollis beschrieben [79] und für sogenannte „Quantum-Sized“ TiO_2 -Partikel, d.h. für Cluster mit weniger als ca. 2000 Atome, von Martin [69, 80, 81] mittels „Laser-Flash-Photolyse“ untersucht. Dabei konnten zeitaufgelöst folgende Prozesse festgestellt werden:

1. Generierung der Ladungsträger:



2. Abfangen („trapping“) der Ladungsträger:



3. Ladungsträgerrekombination:



4. „Phasenübergreifender“ Ladungstransfer:



Dabei ist -TiOH hydratisiertes, oberflächengebundenes TiO_2 , e^-_{LB} ein Elektron im Leitungsband, e^-_{Tr} ein „gebundenes“ Elektron im Leitungsband, h^+_{VB} ein Defektelektron im Valenzband, A ein Akzeptor, D ein Donor, $\{\text{-Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^+\}^+$ ein „oberflächengebundenes“ Defektelektron und $\{\text{-Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$ ein „oberflächengebundenes“ Elektron aus dem Leitungsband.

Die Quanteneffizienz des Photokatalysators selbst wird letztendlich durch den „phasenübergreifenden“ Ladungstransfer begrenzt, der auf zwei kritischen Prozessen beruht: Zum einen konkurriert das „Abfangen“ der Ladungsträger mit einer schnellen Rekombination und anschließend konkurriert die Rekombination „abgefangener“ Ladungsträger mit dem phasenübergreifenden Ladungstransfer. Edge konnte eine Verschiebung und Abschwächung einer

Mikrowellenresonanzfrequenz bei verschiedenen TiO_2 -Pulvern in einem Hohlraum mit und ohne UV-Bestrahlung in Relation zu der Anzahl der freien und gebundenen Ladungsträger setzen [82, 83]. Die zeitaufgelöste Messung zeigt, daß es zu einer raschen Besetzung der verfügbaren $-\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ Plätze kommt. Sind diese aufgefüllt, so entsteht ein Gleichgewicht zwischen der Erzeugung und der Rekombination freier Ladungsträger. Um die Quanteneffizienz eines Photokatalysators zu erhöhen, muss entweder die Lebensdauer der erzeugten Ladungsträger oder die Geschwindigkeit des phasenübergreifenden Ladungstransfers erhöht werden [69].

Für Gl. 1.-13 muß das Potentialniveau des Donors über dem Niveau des Valenzbandes von TiO_2 liegen, während für Gl. 1.-14 das Potentialniveau des Akzeptors unterhalb dem Niveau des Leitungsbandes liegen muß. In Abb. 1.-3 werden die Lagen der Bandlücken einiger Halbleiter sowie die Energieniveaus bei einigen Redoxpaaren dargestellt.

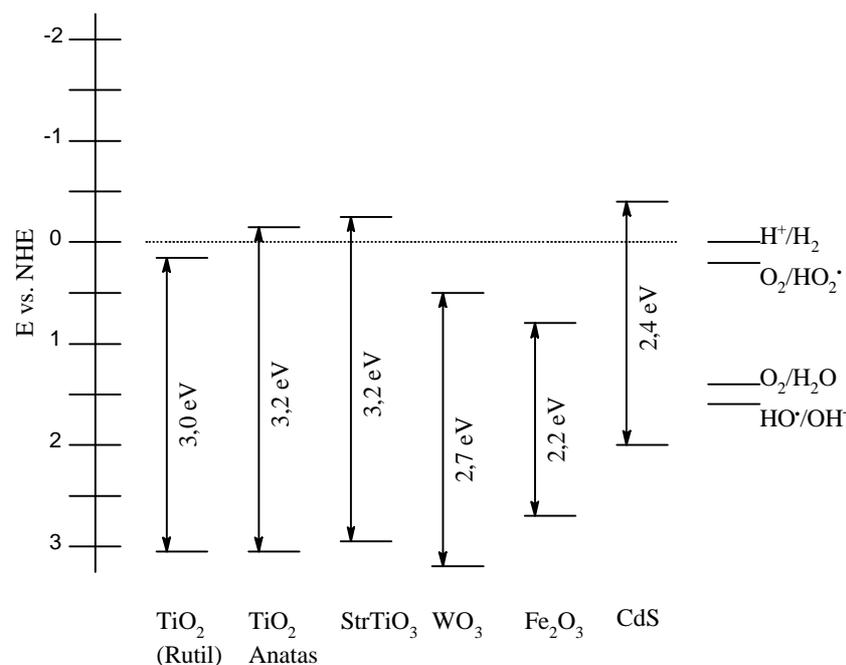


Abb. 1.-3: Lage der Valenz- und Leitungsbander verschiedener Halbleiter im Vergleich zu den Energieniveaus ausgewählter Redoxpaare bei $\text{pH} = 0$ [61]

TiO_2 wird bei Spuren von Feuchtigkeit nahezu vollständig „hydroxyliert“. Dieser Prozess wird in Abb. 1.-4 für die (001)-Ebene von Anatas dargestellt [79, 84]. Abhängig von den freiliegenden Kristallebenen bei Anatas erwartet man eine theoretische Oberflächenbedeckung von 5-15 $\text{OH}^- / \text{nm}^2$, die mit der praktisch gefundenen Oberflächenbedeckung von 7-10 $\text{OH}^- / \text{nm}^2$ gut übereinstimmt [79]. Dabei entstehen jeweils zwei Oberflächenhydroxylgruppen pro absorbierten Wassermolekül, die infolge ihres amphoteren Charakters je nach pH -Wert der Lösung

protoniert oder deprotoniert werden können. Der pH-Wert, an dem genau so viele protonierte wie deprotonierte Oberflächenhydroxylgruppen vorliegen wird isoelektrischer Punkt der Oberfläche (pH_{zpc}) genannt und liegt für TiO_2 bei ca 3,5 bis 6,7 [69, 85, 86]. Bei einem $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ ist die photokatalytische Aktivität für anionische Donoren und Akzeptoren höher, während bei einem $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ die photokatalytische Aktivität für kationische Donoren und Akzeptoren höher ist.

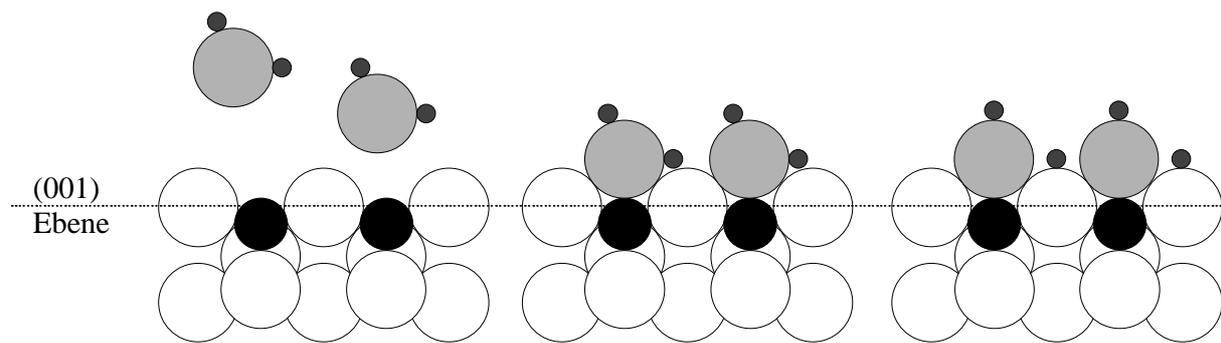
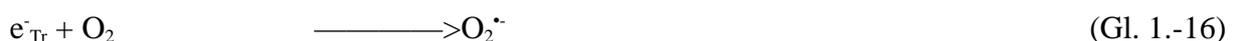


Abb. 1.-4: Hydroxylierung der (001)-Ebene von Anatas durch Feuchtigkeit: Ti- (●) und O-Ion (F) im TiO_2 Gitter, Proton (•) und Sauerstoff (●) aus H_2O [79]

Grundsätzlich ist eine direkte Oxidation von organischen Verbindungen als Donor möglich, jedoch nimmt man in mit O_2 gesättigten, wässrigen Lösungen an, daß H_2O der Donor und O_2 der Akzeptor ist, so daß reaktive Spezies, wie HO^\bullet , HO_2^\bullet , HO_2^- und H_2O_2 entstehen. Ollis konnte zeigen, daß die Anwesenheit von OH^\bullet -Radikalen einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktion hat [79].



Die Prozesse verlaufen parallel und werden von verschiedenen Reaktionsparametern, wie dem pH-Wert, der Art und Konzentration des Photokatalysators sowie der Art und Konzentration des Substrates beeinflusst.

1.4.1 *Eigenschaften von TiO_2 als Photokatalysator*

TiO_2 kommt in drei Modifikationen vor, nämlich Anatas (tetragonal), Rutil (tetragonal) und Brookit (rhombisch), von denen Rutil die thermodynamisch stabilste ist. Technisch wird TiO_2 durch Aufschluß von Ilmenit mit Schwefelsäure, anschließender Hydrolyse zu $\text{TiO}(\text{OH})_2$ und Calcinierung oder durch Gasphasenpyrolyse von TiCl_4 hergestellt [17]. TiO_2 wird hauptsächlich als Weißpigment für Farben, aber auch bei der Kosmetik- und Medikamentenherstellung und zur Herstellung von optischen Gläsern und keramischen Überzügen verwendet.

Die photokatalytische Aktivität von TiO_2 hängt im wesentlichen von seiner Phasenzusammensetzung, seiner Partikelgröße, seiner spezifischen Oberfläche und seiner Porosität ab [87, 88]. Die Energiedifferenz E_{BG} zwischen dem Leitungs- und dem Valenzband beträgt ca. 3,0 eV bei Rutil und ca. 3,2 eV bei Anatas. Hieraus ergibt sich, daß die Wellenlänge der Strahlung, die zur Anregung des Halbleiters benötigt wird, kleiner als ca. 400 nm sein muß. In der Literatur wird Anatas eine höhere photokatalytische Aktivität als Rutil zugeschrieben [82, 83, 89, 90]. Das Leitungsband von Anatas liegt ausreichend hoch, um mit den gebildeten e^- das auf der Oberfläche absorbierte O_2 zu reduzieren. Dadurch werden bei dem in Gl. 1.-16 angegebenen „Rekombinationsgleichgewicht“ e_{Tr}^- entfernt und es entstehen reaktive Intermediate, so daß die photokatalytische Aktivität erhöht wird [91].

Mischphasen können als gekoppelte Photokatalysatoren angesehen werden, bei denen man ein komplexes System gekoppelter Zonen mit verschobenen Bandlücken hat. Bei solchen Systemen kann die Rekombination der gebundenen Ladungsträger verlangsamt werden, die damit eine erhöhte Lebensdauer haben [82, 83]. Ein Beispiel hierfür ist das P25 der Fa. Degussa, das trotz eines Anatasanteils von 70 % zu den aktivsten Photokatalysatoren gehört.

Ein wesentliches Problem bei der Anwendung von UV-Strahlung unter Einsatz von TiO_2 als Photokatalysator ist noch immer die geringe Effizienz [62]. Die Quantenffizienzen des Systems sind dabei von einer Größenordnung von $< 10 \%$. Weiterhin hat beim Einsatz der Sonne als Bestrahlungsquelle nur ca. 5 % der verfügbaren Strahlung eine Wellenlänge im relevanten Bereich unterhalb von 400 nm. Zur Steigerung der Effizienz können verschiedene Strategien verfolgt werden, um den Ladungsträgertransfer zu steigern bzw. die Rekombination zu unterbinden. Hierzu gehört das sogenannte „Sensitizing“ mit diversen Farbstoffen, die Kopplung mit anderen Halbleiterphasen, die Beschichtung mit Edelmetallen und die Dotierung mit Nebengruppenelementen. In dieser Arbeit vorangegangenen Untersuchungen [7-9] wurden die beiden letztgenannten Wege zur Erhöhung der photokatalytischen Aktivität von TiO_2 verfolgt. In der Literatur wird die Dotierung von TiO_2 mit verschiedenen Elementen [92-103], insbesondere mit Fe [104-108] beschrieben. Dabei versucht man, die Rekombination der Ladungsträger gemäß der Gl. 1.-12 zu verlangsamen, indem im TiO_2 Gitter Fehlstellen erzeugt werden. Im Fall von Fe beschreibt Grätzel [68, 109] den Einfluß auf das in Gl. 1.-12 wiedergegeben Gleichgewicht als:



Weiterhin kann als Folge einer Dotierung die Absorptionskante verschoben werden. Allerdings kann es dabei nicht nur zu einer Änderung der Strahlungsabsorption, sondern auch zu einer Veränderung der Lage der Bandlücke kommen (siehe 1.-3). Bei einer Verschiebung zu niedrigeren Energien reicht dann das Reduktionspotential nicht mehr aus, um z.B. e^- auf O_2 zu übertragen.

Die Konzentration des Dotierungselementes kann auch die eigene Löslichkeit im Kristallgitter von TiO_2 übersteigen [110]. Dabei kann es nicht nur zu einer Dotierung, sondern auch zu einer Bildung von Mischphasen kommen. So wird z.B. bei einer Dotierung von TiO_2 mit V oder Nb ein sogenanntes „surface spreading“, also eine Oberflächenbedeckung von TiO_2 mit V_2O_5 bzw. Nb_2O_5 , gefunden [111]. Ebenso können infolge einer Dotierung z.B. mit Mo oder V weitere Energieniveaus innerhalb der Bandlücke eingefügt werden. Diese wirken dann als Rekombinationszentren, so daß die Lebensdauer der erzeugten Ladungsträger verkürzt wird [104]. Der Einfluß einer Dotierung auf die Rekombination, die Übertragung, die Lage und die Größe der Bandlücke ist in all diesen Fällen unterschiedlich und wird z.T. widersprüchlich beurteilt. Dieses gilt auch für die verschiedenen Herstellungsmethoden, die z.B. die Löslichkeit des Dotierungselementes in der TiO_2 -Matrix und die Phasenzusammensetzung beeinflussen [106, 112-116].

1.4.2 Photokatalytischer Abbau von umweltrelevanten Verbindungen unter Einsatz von TiO_2

Anfang der dreißiger Jahre wurde bereits über das Ausbleichen von Farben auf Basis von TiO_2 unter Sonneneinstrahlung berichtet [117], welches erst in den fünfziger Jahren u.a. von Jacobsen systematisch untersucht wurde [118]. Grundlegende Arbeiten über den Abbau von organischen Verbindungen wurden von Bard [119] durchgeführt. Die Bedeutung von TiO_2 bei der Mineralisierung von organischen Verbindungen wurde von Ollis bereits 1983 in seinen Arbeiten zum Abbau von Halogenalkanen erkannt [120, 121]. In den darauffolgenden Jahren wurde der Abbau einer Vielzahl von umweltrelevanten Verbindungen mit TiO_2 beschrieben. Heute konzentriert sich die Forschung auf einfache organische Verbindungen [122-126], Phenole [127-134], halogenierte Kohlenwasserstoffe [135-147], Pflanzenschutzmittel [147-153], Östrogene [154], Schwefelverbindungen [155-158], Farbstoffe [159-161] und Polymere [162, 163]. Eine klare Trennung der Verbindungsklassen voneinander ist nicht immer möglich, da z.B. viele halogenierte Verbindungen das Grundgerüst einiger Pestizide darstellen und als Modellsubstanzen dienen.

Im Gegensatz dazu ist der Abbau von stickstoffhaltigen Verbindungen mit dem konkreten Ziel einer Stickstoffmineralisierung bisher wenig systematisch untersucht. Bereits 1963 prüfte Moore die Stabilität von Nylon 66 gegen Oxidationsmittel, darunter auch die UV-Bestrahlung unter Einsatz von TiO_2 [164]. Ziel dieser und ähnlicher Untersuchungen [165] war jedoch die Verminderung der photokatalytischen Aktivität von TiO_2 .

Das Ziel einer oxidativen Detoxifizierung wurde analog zu Arbeiten mit anderen Oxidationsmitteln wie z.B. $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ [166] ab Mitte der achtziger Jahre verfolgt. In ersten Arbeiten wurde über den Abbau von Pflanzenschutzmitteln [167], Nitroaromaten [168-170], Azofarbstoffen [171] sowie von aliphatischen und aromatischen Stickstoffverbindungen [172-173] berichtet. Weiterhin konnte von Frank der Abbau von CN^- mit TiO_2 als Photokatalysator realisiert werden [174]. In 1992 wurde für diese und ähnliche Verwendungen zum Einsatz von Anatas als Photokatalysator zur Reinigung von belasteten Abwässern ein Patent angemeldet [175].

Zur Zeit gewinnt der Abbau von stickstoffhaltigen Verbindungen mehr und mehr an Bedeutung. Neben der aktuellen Bearbeitung der genannten Themengebiete [176-183] liegen die Schwerpunkte der Forschung u.a. in der Kombination mit anderen AOP's [10, 184-187], der Nutzung von solarer UV-Strahlung [13, 62, 188, 189] und der Behandlung von heterogen zusammengesetzten Abwässern [55, 59, 189]. Weiterhin wird die Kopplung mit anderen Verfahren zur Abwasserbehandlung untersucht [56, 190].

1.4.3 Güteeffizienzen bei der heterogenen Photokatalyse mit Halbleitern

Für eine photochemische Reaktion in einer homogenen Phase wird die Quantenausbeute (Φ) für monochromatische Strahlung gemäß Gl. 1.-18 eindeutig definiert. Wird dagegen eine polychromatische Bestrahlungsquelle verwendet, so muß die Abhängigkeit der Reaktion von der Wellenlänge im betrachteten Wellenlängenbereich gemäß Gl. 1.-19 berücksichtigt werden.

$$\Phi_{\lambda} = \frac{\text{Anzahl der Ereignisse}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}} \quad (\text{Gl. 1.-18})$$

$$\Phi_{poly} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R_{0,\lambda} \Phi(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R_{0,\lambda} d\lambda} \quad (\text{Gl. 1.-19})$$

$R_{0,\lambda}$ ist der einfallende Photonenfluß und Gl. 1.-19 gilt nur, wenn mehr als 99 % der einfallenden Photonen absorbiert werden. Der einfallende Photonenfluß $R_{0,\lambda}$ kann z.B. aktinometrisch mittels einer Reaktion bekannter Quantenausbeute bestimmt werden [191]. Ist das einfallende Strahlungsspektrum unbekannt, so wird anstelle der Quantenausbeute Φ oft die „Quanteneffizienz (η)“ gemäß Gl. 1.-20 verwendet [192].

$$\eta = \frac{\text{Anzahl der Ereignisse (/Zeit)}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen im Wellenlängenbereich } \lambda_1 \text{ und } \lambda_2 \text{ (/Zeit)}} \quad (\text{Gl. 1.-20})$$

Nur wenn Φ_λ im untersuchten Wellenlängenbereich unabhängig von der Wellenlänge ist, gilt $\eta = \Phi_\lambda$.

Die oben beschriebenen Güteziffern können für die heterogene Photokatalyse kaum angewendet werden, da der einfallende Photonenfluß $R_{0,\lambda}$ in einer Halbleitersuspension unvollständig absorbiert wird. Die Ursache hierfür ist vor allem der Strahlungsverlust infolge von Streustrahlung innerhalb der Suspension und auch infolge von Fremdabsorption.

Wegen der Vielzahl der Arbeitsgruppen, die auf dem Gebiet der heterogenen Photokatalyse arbeiten und der damit verbundenen, hohen Anzahl von experimentellen Aufbauten, (polychromatischen) Bestrahlungsquellen, Halbleitern und Substraten, kommt es zu einer uneinheitlichen Definition von Güteziffern, die die Ausnutzung von Strahlung beschreiben sollen [193].

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit sind die am häufigsten verwendeten Güteziffern in Tab. 1.-1 zusammengestellt. In der Literatur werden die verwendeten Güteziffern z.T. nicht definiert und es kommt zu unterschiedlichen Bezeichnungen für die gleichen Güteziffern. In der vorliegenden Arbeit wird die Güteziffer „relative Photoneneffizienz“ verwendet. Diese orientiert sich an einem Vorschlag zur Vereinheitlichung von photochemischen Güteziffern, die von der IUPAC Kommission für Photochemie verfaßt wurde [193-196].

Die Quantenausbeute Φ aus Gl. 1.-23 ist analog wie in Gl. 1.-18 definiert und teilweise wird der Begriff Quanteneffizienz mit dem Symbol η in der Literatur verwendet. Um bei der Bestimmung der Quantenausbeute die oben beschriebenen Probleme der Streuung bzw. Reflektion von Strahlung zu umgehen, ist jedoch ein hoher apparativer und experimenteller Aufwand erforderlich [194].

Tab. 1.-1: Gütezißern für den photokatalytischen Abbau mit Photohalbleitern

Gütezißer	Lit.	Definition	
Elektrische Energie pro Masse (EE/M)	[197]	Elektrische Energie, die benötigt wird, um 1 kg Schadstoff abzubauen	
Elektrische Energie pro Größenordnung (EE/O)	[197]	Elektrische Energie, die benötigt wird, um die Schadstoffkonzentration um 90 % zu verringern	
„Energetische“ Abbau-effizienz (EED)	[198]	Abgebaute Menge an Kohlenstoff in mg pro verbrauchte Energie, umgerechnet in kWh	
Photoneneffizienz (ξ)	[199]	$\xi = \frac{\text{Reaktionsrate}}{\text{Intensität monochromatischer Strahlung}}$	(Gl. 1.-21)
relative Photoneneffizienz (ξ_{rel})	[195]	$\xi_{rel} = \frac{\xi_{\text{Substrat \vee Photokatalysator}}}{\xi_{\text{Referenzsubstrat \vee Referenzphotokatalysator}}}$	(Gl. 1.-22)
Quantenausbeute (Φ), auch Quanteneffizienz (η)	[193]	$\Phi_{\lambda} = \frac{\text{Reagierte Mol Substrat}}{\text{Mol der absorbierten Photonen}}$	(Gl. 1.-23)
formale Quanteneffizienz (FQE)	[200]	$\text{FQE} = \frac{\text{Reaktionsrate}}{\text{einfallende Strahlungsintensität}}$	(Gl. 1.-24)

Aufgrund der einfachen Handhabung hat sich die nach Gl. 1.-24 definiert „Formale Quanteneffizienz“ (FQE) in der Praxis bewährt. Sie basiert auf der Photoneneffizienz ξ (s.u.) und für polychromatische Strahlung ist $\xi \geq \text{FQE}$, während für monochromatische Strahlung $\xi = \text{FQE}$ gilt. Damit stellt die FQE einen unteren Grenzwert für die Photoneneffizienz dar. Für die Anwendung dieser Definition müssen die Strahlungsverluste aus dem Reaktor minimiert werden. Oft erfolgt dies durch Aufbringen eines Aluminiumspiegels oder das Umhüllen des Reaktors mit Aluminiumfolie [62, 200]. Jedoch können durch diese Vorgehensweise nicht alle Photonen „im Reaktor gehalten“ werden, da z.B. eine „Strahlungseinlaßöffnung“ oder Bohrungen für die Probenentnahme erforderlich sind [62].

Eine gebräuchliche Kenngröße ist die Photoneneffizienz (ξ), und aus Gl. 1.-21 und Gl. 1.-23 folgt auch, daß $\Phi_{\lambda} \geq \xi$ ist, da hierbei nur die einfallende Strahlungsintensität berücksichtigt wird. Der gestreute bzw. reflektierte Strahlungsanteil ist wellenlängenabhängig und kann in einer TiO_2 -Suspension zwischen 20-80 % der einfallenden Strahlung ausmachen. Weiterhin werden in der Praxis polychromatische Bestrahlungsquellen eingesetzt, daher wird die

Verwendung der Güteziffer „Photoneneffizienz“ nicht empfohlen [193]. Für die nach Gl. 1.-21 definierte Photoneneffizienz gilt analog zu Kap. 1.4.4:

$$\xi = \frac{\xi_{lim} C[X]}{\xi_{lim} + C[X]} = \frac{R_{In}}{R_{0,\lambda}} \quad (\text{Gl. 1.-25})$$

dabei ist R_{In} die Anfangsreaktionsrate, ξ_{lim} die Grenzphotoneneffizienz bei hoher Katalysator- und Substratkonzentration, C eine Konstante und $[X]$ die Konzentration des Substrates bei konstanter Konzentration des Katalysators bzw. die Konzentration des Katalysators bei konstanter Konzentration des Substrates.

Definiert man die Photoneneffizienz eines Substrates bzw. Katalysators relativ zu einem Bezugssubstrat bzw. zu einem Bezugskatalysator, so kann bei bekannter Quantenausbeute der Bezugssubstanz bzw. des Bezugskatalysators die tatsächliche Quantenausbeute gemäß Gl. 1.-26 berechnet werden:

$$\Phi (\text{Substanz} \vee \text{Katalysator}) = \Phi (\text{Bezug}) \cdot \xi_{rel} (\text{Substanz} \vee \text{Katalysator}) \quad (\text{Gl. 1.-26})$$

Dabei wird ξ_{rel} gemäß Gl. 1.-22 definiert und es folgt aus Gl. 1.-21 bzw. Gl. 1.-25:

$$\xi_{rel} = \frac{\frac{R_{In} (\text{Substrat} \vee \text{Katalysator})}{R_{0,\lambda}}}{\frac{R_{In} (\text{Bezug})}{R_{0,\lambda}}} = \frac{R_{In} (\text{Substrat} \vee \text{Katalysator})}{R_{In} (\text{Bezug})} \quad (\text{Gl. 1.-27})$$

Die Anfangsreaktionsrate ist für einen Photokatalysator bzw. für ein Substrat und die Bezugssubstanz bzw. den Bezugskatalysator experimentell leicht zugänglich und diese müssen unter identischen Bedingungen bestimmt werden. Ein Vorteil der relativen Photoneneffizienz ist, daß die tatsächliche Quantenausbeute berechnet werden kann, wenn diejenige der Bezugssubstanz bzw. des Bezugskatalysators bekannt ist. Weiterhin ist die relative Photoneneffizienz unabhängig von der verwendeten Bestrahlungsquelle und der Reaktorauslegung, so daß die Ergebnisse, die mit verschiedenen experimentellen Aufbauten erhalten werden, verglichen werden können. Ebenso können polychromatische Strahlungsquellen eingesetzt werden, obwohl die Photoneneffizienz streng genommen nur für monochromatische Strahlung definiert ist.

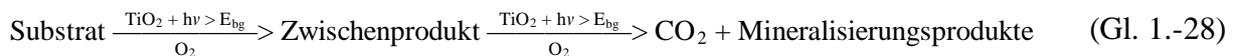
In der vorliegenden Arbeit wird zur Charakterisierung der eingesetzten TiO_2 -Katalysatoren und der Abbauprozesse sowohl die Formale Quanteneffizienz als auch die relative Photoneneffizienz verwendet. In beiden Fällen wird die Anfangsreaktionsrate bestimmt und es wird dann auf den eingefallenen Strahlenfluß bei der FQE bzw. auf die Anfangsreaktionsrate eines Vergleichsversuchs bezogen. Als Referenzsubstanz für den Abbau von aromatischen,

organischen Verbindungen wird Phenol und für den Abbau von aliphatischen, organischen Verbindungen wird Ameisensäure vorgeschlagen. Für organische aromatische oder aliphatische Stickstoffverbindungen wurde dagegen keine Referenzsubstanz vorgeschlagen. Als Referenzkatalysator für TiO₂-Suspensionen soll das P25 der Fa. Degussa dienen [193]. In der vorliegenden Arbeit werden die Abbauprobe ausschließlich auf Phenol und P25 als Referenzen bezogen.

Für die Bilanzierung der photochemischen Stufe in der im Rahmen der vorliegenden Arbeit betriebenen Modellkläranlage ist die Bestimmung einer entsprechenden Gütezahl schwierig, da ein Massenfluß durch den Reaktor erfolgt [61]. Daher wird zusätzlich die Anfangsreaktoreffizienz (siehe Kap. 3.3.1.3) und in der Zusammenfassung der Wert für EED bzw. EE/M angegeben. Dieser dient vor allem zur Abschätzung des möglichen Einsparpotentials an elektrischer Energie bei solarem Betrieb der photochemischen Stufe.

1.4.4 Kinetische Modelle bei photokatalytischen Abbaureaktionen

Für den ersten Teilschritt des allgemeinen Abbaus eines organischen Substrates mit TiO₂/UV gilt nach Gl. 1.-28 in den meisten Fällen eine Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung.



Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu jedem Zeitpunkt der Konzentration des Substrates proportional:

$$-\frac{dc_{In}}{dt} = k \cdot c_{In} \quad (\text{Gl. 1.-29})$$

c_{In} ist die Anfangskonzentration und k die Geschwindigkeitskonstante.

Allerdings ist die Quantenausbeute Φ_λ (siehe Gl. 1.-18 bzw. 1.-23) nur für Reaktionen nullter Ordnung streng definiert [193]. Dieses Problem wird bei der Bestimmung von Quantenausbeuten im homogenen System umgangen, indem eine photochemisch angetriebene Reaktion beobachtet wird, bis sie maximal zu etwa 10% abgeschlossen ist. Bei dem Abbau von umweltrelevanten Verbindungen mit TiO₂/UV wird in der Regel eine vollständige Mineralisierung angestrebt. Während eines Bestrahlungsversuchs ändert sich zusätzlich die Zusammensetzung der Lösung infolge der Bildung von sekundären Abbauprodukten, die ihrerseits weiter abgebaut werden. Um den Abbau eines Substrates mit TiO₂/UV zu charakterisieren, muß daher die Anfangsgeschwindigkeit bestimmt werden. Diese kann in den meisten Fällen mit dem Langmuir-Hinshelwood-Modell errechnet werden [79]:

$$R_{In} = -\frac{dc_{In}}{dt} = \frac{k_r K c_{In}}{1 + K c_{In}} \quad (\text{Gl. 1.-30})$$

Dabei ist R_{In} die gemessene Anfangsreaktionsrate des abgebauten Substrates bei der Anfangskonzentration c_{In} , K die Absorptionsgleichgewichtskonstante und k_r die Grenzreaktionsrate bei maximaler Bedeckung. Letztere ist ein Maß für die maximal erreichbare photonische Effizienz ξ_{lim} aus Gl. 1.-25. Die Anfangsreaktionsrate bei einem Abbauersuch kann aus einer Auftragung der Konzentration c gegen die Zeit t bestimmt werden, während sich die Konstanten k_r und K aus der linearisierten Form von Gl. 1.-30 ergeben. Der Verlauf der Reaktionsrate nach Gl. 1.-30 bzw. Gl. 1.-31 wird in Abb. 1.-5 a und b graphisch wiedergegeben.

$$\frac{1}{R_{In}} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K} \cdot \frac{1}{c_{In}} \quad (\text{Gl. 1.-31})$$

Die Gl. 1.-31 kann analog zu Gl. 1.-25 für unterschiedliche Anfangskonzentrationen an Substrat und unterschiedliche Katalysatorkonzentrationen verwendet werden. Dazu muß c_{In} durch die Katalysatorkonzentration $[\text{TiO}_2]$ ersetzt werden und die Konstante k_r ist dann ein Maß für die Grenzreaktionsrate bei unendlicher Substrat- bzw. Katalysatorkonzentration. Dabei muß die Konzentration des nicht untersuchten Parameters im flachen Teil der Kurve, der durch Vorversuche zu ermitteln ist, mit $R_{In} \geq 0,95 \cdot R_{In, lim}$ liegen. In der vorliegenden Arbeit werden die photochemischen Güteziffern aus der Grenzreaktionsrate ermittelt.

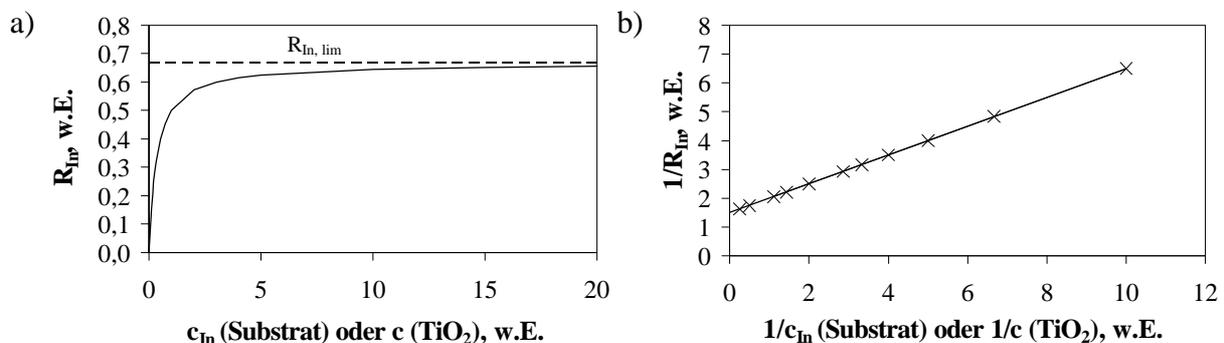


Abb. 1.-5: a) Idealisierte Reaktionsrate beim photokatalytischen Abbau mit Halbleitern; b) Bestimmung von K und k_r aus einer Auftragung von $1/R_{In}$ gegen $1/c_{In}$

1.5 Naturnahe Verfahren zur biologischen Vorbehandlung von Abwässern

Derzeitig wird der Einsatz vertikal durchströmter Pflanzenfilter als alternative Methode zur weitergehenden Abwasserbehandlung erprobt [201, 202]. Diese Untersuchungen zeigen, daß eine hohe Abbauleistung in Bezug auf die zugeführte Abwasserfracht z.B. für N, P und C (als CSB, BSB₅ oder TOC) möglich ist. Die einzelnen Abwasserparameter können, in Abhängigkeit

von der Flächenbelastung, soweit reduziert werden, daß eine photokatalytische Nachbehandlung mit TiO_2 als Photokatalysator möglich wird. In Kombination mit einem Denitrifikationsteich kann dann sogar eine weitgehende Stickstoff- und Phosphorelimination realisiert werden [201].

Der Vorteil solcher naturnahen Anlagen liegt vor allem in ihrem geringen Energiebedarf und in dem niedrigen technischen Aufwand. Weiterhin lassen sich solche Anlagen optimal in die ökologische Umgebung eingliedern. Die Nachteile sind aber der hohe Flächenbedarf sowie die erhebliche Abhängigkeit der Abbauleistung von den Jahreszeiten.

Derzeit liegen Ergebnisse einzelner Untersuchungen vor, bei denen ein biologisch vorbehandeltes Abwasser mit solarer UV-Strahlung und TiO_2 gereinigt werden konnte [190]. Für eine mögliche Verfahrenskombination mit kontinuierlicher Behandlung fehlen sowohl auf der Seite der vertikalen Pflanzenfilter als auch auf der Seite der Photokatalyse entsprechende Ergebnisse.

2 Photokatalytischer Abbau von unterschiedlichen Substraten unter Einsatz von reinem und dotierten TiO₂

2.1 Analytischer Teil

Für die Bestimmung der Konzentrationen von Substraten und Reaktionsprodukten stand eine Palette leistungsfähiger Methoden zur Verfügung, die unverändert eingesetzt werden konnten. Bei den spektralphotometrischen Methoden handelt es sich um Standardmethoden zur Bestimmung der entsprechenden Analyten in Wasser, Abwasser und Schlamm [203, 204]. Diese werden vor allem bei der Bilanzierung der Modellkläranlage eingesetzt und sind in Kap. 3.2.4 beschrieben. An dieser Stelle werden die unverändert verwendeten Analysemethoden besprochen und es folgt eine Beschreibung von neu entwickelten Verfahren bzw. optimierten Methoden.

2.1.1 Ionenchromatographie

Die Anionen NO₂⁻, NO₃⁻ und Kationen NH₄⁺, CH₃NH₃⁺, C₂H₅NH₃⁺, (C₂H₅)₂NH₂⁺ wurden mit Hilfe der ionenchromatographischen Trennung und Leitfähigkeitsdetektion bestimmt. Die entsprechenden Verfahren für die genannten Anionen [205] bzw. Kationen [206] wurden durch Bonsen [7] und Klare [8] für die vorhandenen IC Apparatur optimiert und validiert. Die verwendete Apparatur, die Säulen und die Eluenten sind im Anhang beschrieben.

2.1.2 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Zur Bestimmung von Phenol in wässrigen Proben wurden verschiedene Methoden eingesetzt [207-209]. Das durch Baldwin [207] beschriebene Verfahren konnte unverändert eingesetzt werden, da eine nahezu identische HPLC-Apparatur zur Verfügung stand. Da die Trennung der relevanten Phenole bereits nach 10 min abgeschlossen ist, konnte auf die Verwendung eines Gradienten, wie es in Ref. [207] beschrieben wurde, verzichtet werden. Weiterhin waren in der vorhandenen Apparatur zwei Pumpen und ein Aktivmischer integriert, so daß der beschriebene Eluent A (CH₃CN, 0,2 mol/L NaH₂PO₄ in destilliertem Wasser, 100 % CH₃COOH - 40:60:1) geteilt werden konnte. Anstelle des Eluenten A wurden dazu der Eluent A' (CH₃CN) und der Eluent B (0,2 mol/L NaH₂PO₄ in dest. Wasser, 100 % CH₃COOH - 60:1) im Verhältnis 40:61 verwendet. Dieses hat den Vorteil, daß nur ein geringer Vorrat an

Eluenten bereitgehalten werden muß. Die verwendete Apparatur, die Säulen und die Eluenten sind im Anhang beschrieben.

Die Nachweisgrenze des verwendeten Verfahrens wurde mit Hilfe von zehn Standardlösungen mit einer Konzentrationen von 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,8, 1, 2, 4, 8, 10 mg/L an Phenol ermittelt. Jede Standardlösung wurde 10 mal analysiert und es ergab sich nach dem 3σ Kriterium eine Nachweisgrenze von 30 µg/L bei einer relativen Verfahrensstandardabweichung von 2,2 %. Dies ist um den Faktor 6 niedriger, als von Baldwin beschrieben und reicht aus, um den photochemischen Abbau von Phenol bis zu einer unteren Grenze von 0,1 % der relevanten Ausgangskonzentration zu verfolgen.

2.1.3 Gaschromatographie

Die vorhandene gaschromatographische Apparatur ist zusammen mit der verwendeten Säule und den Gasen im Anhang beschrieben. Diese wurde in einer vorhergehenden Arbeit [12] für die Bestimmung von Stickstoffverbindungen optimiert. Für die Bestimmung des Pflanzenschutzmittels Pirimicarb sind verschiedene Verfahren erarbeitet worden [210, 211], die von Klare an die vorhandene Apparatur angepaßt wurden [8]. Im Rahmen von Vorprojekten wurde $(C_2H_5)_2NH$ als Standardsubstrat bei der Bestimmung der photochemischen Güteziffern verwendet [7, 8]. Das hohe Probenaufkommen bei den photochemischen Abbauversuchen macht die Entwicklung einer schnellen und leistungsfähigen Methode zur Bestimmung von $(C_2H_5)_2NH$ notwendig.

Für eine schnelle Bestimmung von $(C_2H_5)_2NH$ in den Reaktionslösungen und Abwasserproben ist es notwendig, ein robustes Verfahren zu entwickeln, das die Ionenchromatographie ergänzen sollte. Die gaschromatographische Trennung und Detektion von verzweigten und unverzweigten Alkylaminen wurde u.a. von Kutawa [212-216] beschrieben. Für eine schnelle Bestimmung bietet sich eine Derivatisierung von $(C_2H_5)_2NH$ bei gleichzeitiger Extraktion an.

Zur Bestimmung von Aminen mittels Gaschromatographie ist eine Derivatisierung z.B. mit Chlorformat, Säurechloriden, Pentafluorbenzaldehyd oder mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (DNFB) erforderlich [216-219]. Damit wird die Polarität des Amins gesenkt und so eine gaschromatographische Trennung erleichtert. DNFB ist wasserunlöslich, verhältnismäßig hydrolysestabil und verfügt über zwei Nitrogruppen, so daß zusätzlich Stickstoff in das Addukt eingebracht wird. Hierdurch kann bei einer Verwendung des PN-Detektors die Empfindlichkeit der Methode gesteigert werden [220]. Eine allgemeine Arbeitsvorschrift und der

Reaktionsmechanismus sind z.B. in Ref. [221] beschrieben worden. Die entsprechende Reaktionsgleichung ist in Gl. 2.-1 angegeben:



In einem ersten Schritt sollte die Eignung der Reaktion zur Bestimmung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ untersucht werden. Dazu wurden zwölf Standardlösungen von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ mit Konzentrationen von $0, 3 \cdot 10^{-6}, 5 \cdot 10^{-6}, 1 \cdot 10^{-5}, 3 \cdot 10^{-5}, 5 \cdot 10^{-5}, 8 \cdot 10^{-5}, 1 \cdot 10^{-4}, 3 \cdot 10^{-4}, 5 \cdot 10^{-4}, 8 \cdot 10^{-4}, 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L in Wasser hergestellt. In einem verschraubbaren, druckfesten Reagenzbehälter wurden 500 μL Standardlösung mit 50 μL einer 1 mol/L LiOH alkalisiert und mit 1 mL einer Lösung von 2 g/L DNFB in Toluol versetzt. Der Reagenzbehälter wurde verschraubt, einige Sekunden mit Ultraschall emulgiert und für 10 min auf 100 °C im Heizblock erwärmt. Anschließend wurde die Lösung nochmals mit Ultraschall emulgiert. Beim Abkühlen auf RT trennte sich die Emulsion und von der Toluolphase wurde ein Aliquot entnommen, um die Konzentration des entstandenen N,N-Diethyl-2,4-Dinitroanilin mittels GC zu bestimmen.

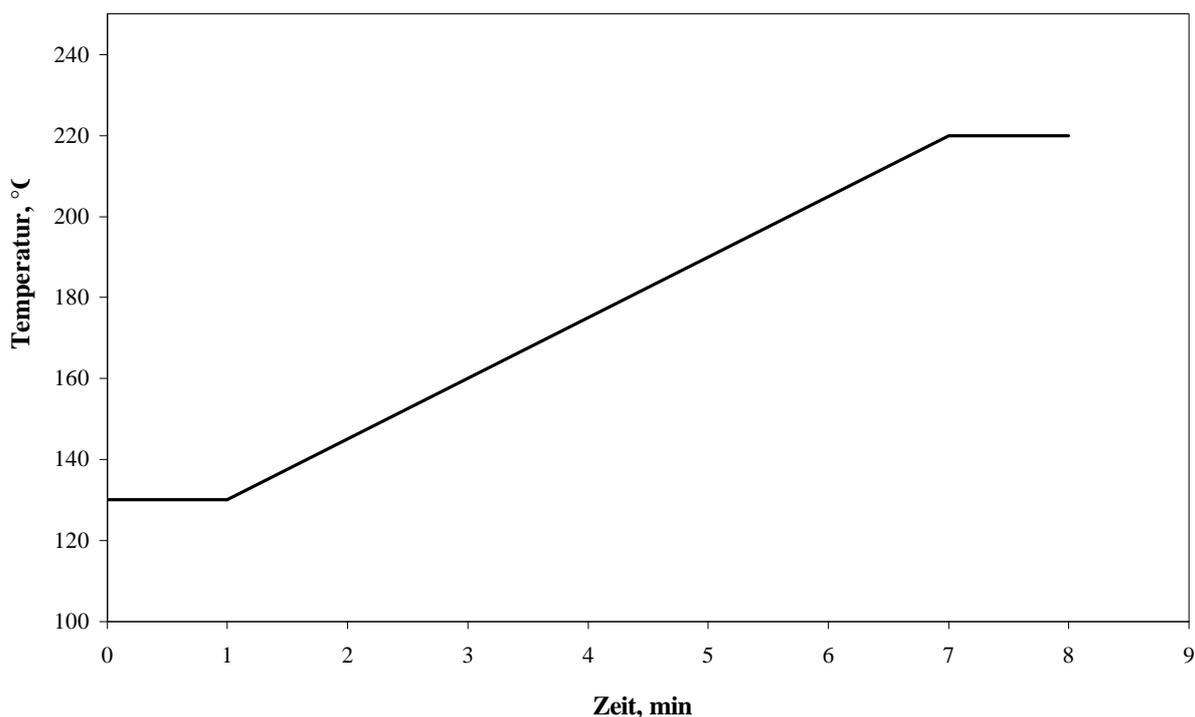


Abb. 2.-1: Temperaturprogramm bei der Bestimmung von Pirimicarb und N,N-Diethyl-2,4-Dinitroanilin

Es wurden die in Ref. [8, 12] beschriebenen Parameter für die GC verwendet. Um jedoch eine schnellere Elution der Analyten zu erhalten wurde, das Temperaturprogramm, das in Ref. [8, 12] beschrieben wurde, im unteren Temperaturbereich abgeändert. Das neue Programm wird

in Abb. 2.-1 dargestellt und entspricht dem zur Bestimmung von Pirimicarb. Im Vergleich zu dem Programm in Ref. [210, 220] hat es eine höhere Anfangstemperatur und es ist eine Ausheizzeit von einer Minute bei 220 °C vorgesehen.

Die Temperatur wird zwischen 130 °C und 220 °C mit einem Temperaturgradienten 15 °C/min geändert und es wird mit einer Verzögerung von 1 min gearbeitet. Hierdurch konnte ebenfalls eine schnellere Bestimmung von Pirimicarb erzielt werden, da keine Substanzen mit ähnlicher Retentionszeit in den Probenlösungen vorlagen. Für eine Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L an $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ wird das Chromatogramm in Abb. 2.-2 dargestellt. Der Peak bei 1,96 min stammt von nicht reagiertem DNFB und der Peak bei 5,30 min konnte N,N-Diethyl-2,4-Dinitroanilin zugeordnet werden.

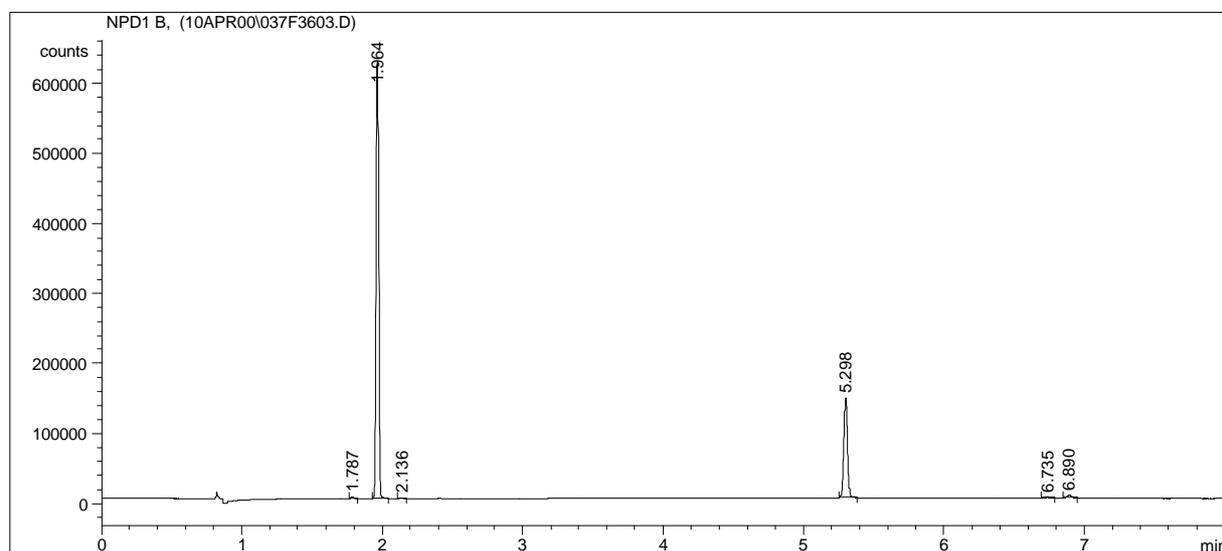


Abb. 2.-2: Chromatogramm für $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ in Wasser nach Derivatisierung mit DNFB

Im Rahmen eines weiteren Teilschrittes sollte geprüft werden, welchen Einfluß die Reaktionsbedingungen Temperatur, Zeit, Ultraschall, Konzentration von DNFB und die Konzentration von LiOH haben. Hierzu wurden Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die genannten Parameter systematisch variiert wurden. Die variierten und konstanten Parameter sind in Tab. 2.-1 wiedergegeben. Für jeden Parametersatz wurde die Nachweisgrenze nach dem 3σ Kriterium [223] und wie in DIN 32645 beschrieben wurde [224] mit zehn Einzelmessungen für jede der o.a. Standardlösungen bestimmt. Ein weiteres Kriterium zur Beurteilung der erhaltenen Kalibriergeraden ist die relative Verfahrensstandardabweichung. Um eine Volumenkorrektur zu vermeiden, wurde das Volumenverhältnis der Standardlösung zur Extraktionslösung (DNFB in Toluol) nicht variiert.

Tab. 2.-1: Optimierungsbedingungen bei der Derivatisierung von $(C_2H_5)_2NH$ mit DNFB

Versuch	Konstant	Variiert
Temperatur	$t = 20 \text{ min}$, $c_{DNFB} = 1 \text{ g/L}$; $c_{LiOH} = 1 \text{ mol/L}$, $V_{LiOH} = 50 \mu\text{L}$	$T = 70, 90, 150 \text{ }^\circ\text{C}$
Zeit	$T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{DNFB} = 1 \text{ g/L}$, $c_{LiOH} = 1 \text{ mol/L}$, $V_{LiOH} = 50 \mu\text{L}$	$t = 5, 10, 20 \text{ min}$
Zeit	$T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{DNFB} = 1 \text{ g/L}$, $c_{LiOH} = 1 \text{ mol/L}$, $V_{LiOH} = 50 \mu\text{L}$	$t = 5, 10, 20 \text{ min}$
Zeit	$T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{DNFB} = 2 \text{ g/L}$, $c_{LiOH} = 1 \text{ mol/L}$, $V_{LiOH} = 50 \text{ mol/L}$	$t = 5, 10, 20 \text{ min}$
c_{DNFB}	$T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$, $c_{LiOH} = 0,1 \text{ mol/L}$, $V_{LiOH} = 50 \mu\text{L}$	$c_{DNFB} = 1, 2, 4 \text{ g/L}$
c_{LiOH}	$T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$, $c_{DNFB} = 1 \text{ g/L}$, $V_{LiOH} = 50 \mu\text{L}$	$c_{LiOH} = 0,1, 0,5, 1,0, 1,5 \text{ mol/L}$
V_{LiOH}	$T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$, $c_{DNFB} = 1 \text{ g/L}$, $c_{LiOH} = 1 \text{ mol/L}$	$V_{LiOH} = 10, 25, 40, 50 \mu\text{L}$
Ultraschall (10 sec.)	$T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$, $c_{DNFB} = 1 \text{ g/L}$, $c_{LiOH} = 0,1 \text{ mol/L}$, $V_{LiOH} = 50 \mu\text{L}$	während bzw. nach Erwärmen (ja/nein)

Bei den Versuchen konnte kein Einfluß der Reaktionsdauer und -temperatur auf die Nachweisgrenze festgestellt werden, die erhaltenen Werte sind innerhalb der Meßungenauigkeit gleich. Dies bestätigt die Vermutung, daß sowohl die Reaktion als auch die Extraktion schnell und vollständig ablaufen. Auch konnte festgestellt werden, daß die Konzentration von DNFB keinen Einfluß auf die Nachweisgrenze hat, was vermutlich auf den Überschuß an DNFB zurückzuführen ist. Bereits bei einer Konzentration von 1 g/L an DNFB liegt das molare Verhältnis von DNFB zu $(C_2H_5)_2NH$ im höchst konzentrierten Standard ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) bei 10:1. Es stellte sich heraus, daß die Konzentration bzw. das Volumen der Base und der Einsatz von Ultraschall einen großen Einfluß bei der Analyse haben. Die Kalibrierkurven sind für verschiedene Volumen an zugesetzter LiOH-Lösung in Abb. 2.-3 wiedergegeben. Das Ergebnis zeigt, daß für die Reaktion / Extraktion eine Konzentration von wenigstens 0,08 mol/L an OH^- vorliegen muß. Dies wurde ebenfalls festgestellt, wenn nicht das Volumen der LiOH-Lösung, sondern deren Konzentration variiert wird.

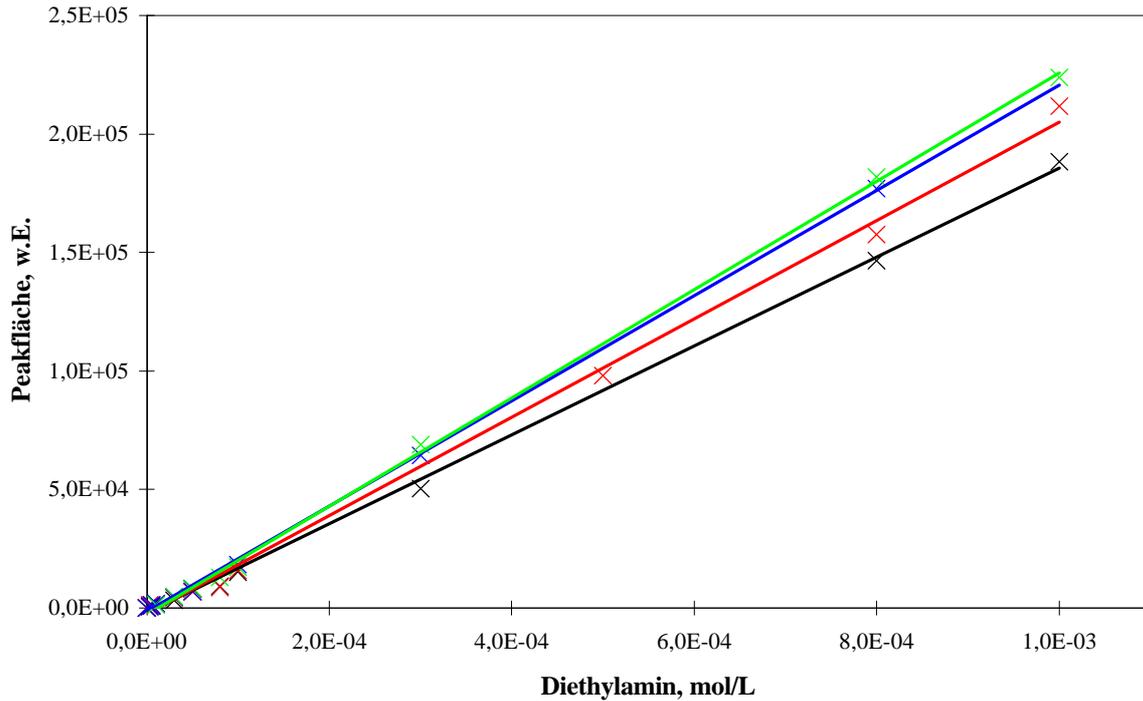


Abb. 2.-3: Kalibrierkurven bei der Derivatisierung und Extraktion von $(C_2H_5)_2NH$ mit DNFB bei einem Volumen von 10 μL (×), 25 μL (×), 40 μL (×), 50 μL (×) einer Lösung mit 1 mol/L an LiOH

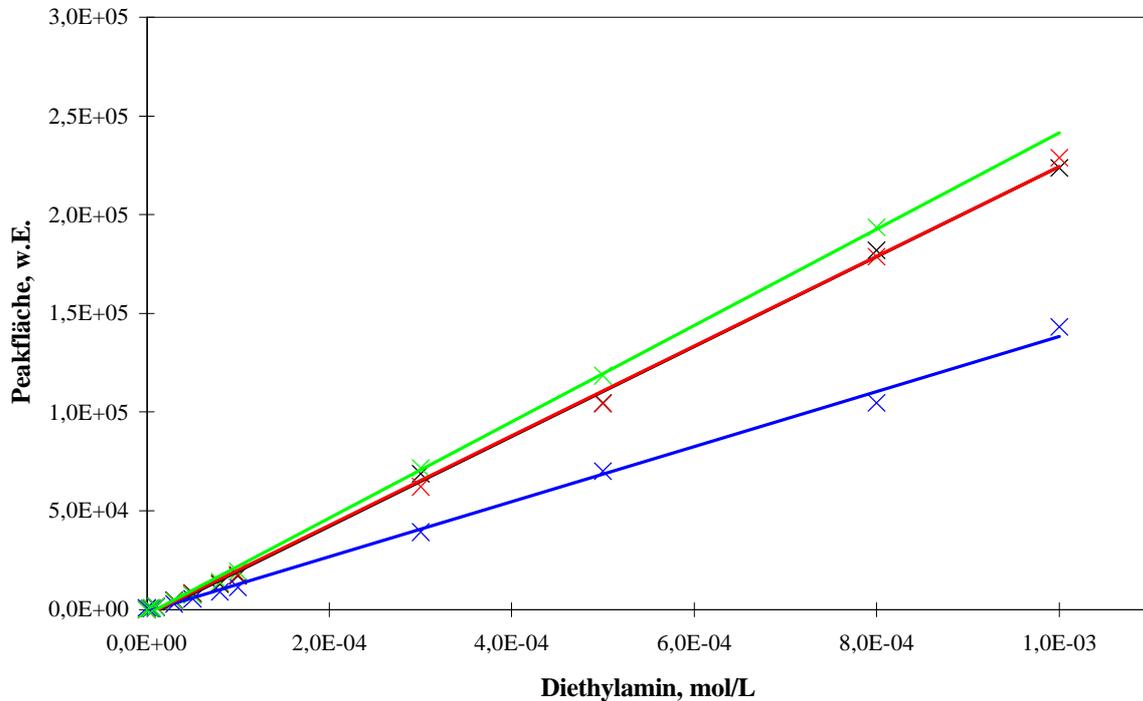


Abb. 2.-4: Kalibrierkurven bei der Derivatisierung und Extraktion von $(C_2H_5)_2NH$ mit DNFB im Falle des Einsatzes von Ultraschall während und nach (×), während (×), nach (×) der Reaktionszeit und ohne Einsatz von Ultraschall (×)

Die Kalibrierkurven bei den Untersuchungen zum Einfluß von Ultraschall auf die Reaktion / Extraktion sind in Abb. 2.-4 dargestellt. Die Empfindlichkeit des Verfahrens kann durch den Einsatz von Ultraschall erhöht werden. Dabei ist es unerheblich, ob die Anwendung von Ultraschall während oder nach der Reaktionszeit erfolgt, die Güteziffern werden dadurch kaum beeinflusst. Auch dies ist ein Indiz dafür, daß die Reaktion schnell und vollständig abläuft und lediglich die Extraktion verbessert wird. Damit kann rückgeschlossen werden, daß die Bestimmung weitgehend bei den optimierten Bedingungen durchgeführt wurde. Die Konzentration von DNFB in Toluol kann jedoch von 2 g/L auf 1 g/L herabgesetzt werden.

Bei diesen optimierten Bedingungen wurde die Nachweisgrenze von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ in wässrigen Lösungen bestimmt, diese liegt nach dem 3σ Kriterium bei 1,0 $\mu\text{g/L}$ mit einer relativen Verfahrensstandardabweichung von 3,9 %. Die absolute Nachweisgrenze liegt gemäß der Berechnungsvorschrift von Sevcik bei $3,4 \cdot 10^{-13}$ g/s bezogen auf $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ [224]. Zum Vergleich der Verfahren wurde eine Probe aus einem Abbaueversuch mittels IC (siehe Kap. 2.1.1) und mittels GC analysiert. Es wurde mit der IC eine Konzentration von $0,39 \pm 0,01$ mmol/L an $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und mit der GC eine Konzentration von $0,38 \pm 0,02$ mmol/L an $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ bestimmt. Diese Werten unterscheiden sich nach einem Mittelwert-t-Test nicht signifikant und die Wiederfindungsrate beträgt 97 % in Bezug auf den mittels IC bestimmten Wert. Mit Hilfe dieses Verfahrens der GC können Abbaueversuche bis zu einer Grenze von 10 % der Ausgangskonzentration verfolgt werden. Mit Hilfe der GC konnte zwar nicht die Bestimmungsgrenze der IC [8] erreicht werden, das Verfahren reichte jedoch zur Bestimmung der Anfangsreaktionsrate aus. Der wesentliche Vorteil des Verfahrens mit der GC liegt in der Automatisierbarkeit mittels des vorhandenen Autosamplers.

2.2 Bestrahlungsversuche

2.2.1 *Aufbau der Bestrahlungsapparaturen*

Im folgenden Kapitel werden die für die Abbaueversuche verwendeten Bestrahlungsapparaturen und Bestrahlungsquellen beschrieben. Die photochemische Abbaustufe in der Modellkläranlage wird ausführlich in Kap. 3.1.2.1 beschrieben. Der grundsätzliche Unterschied zwischen Batchreaktoren und Schleifenreaktoren ist der Massenfluß, der im Schleifenreaktor erfolgt. Obwohl auch hier bereits über aktinometrische Messungen berichtet wurde, um den einfallenden Photonenfluß zu bestimmen, ist dieses System zur Bestimmung der FQE nicht geeignet [61].

Bei den Abbauprobungen wurden die Proben mit einer PE Spritze aus den Reaktoren bzw. Vorratsgefäßen entnommen und mittels einem Membranfilter (0,2 µm) von den suspendierten TiO₂-Partikeln befreit. Alle Abbauprobungen wurden bei einer konstanten Temperatur von T = 25°C durchgeführt und der pH-Wert der Versuchslösung wurde mit Hilfe von 0,1 mol/L an LiOH und 0,1 mol/L an HCl eingestellt bzw. konstant gehalten. Zur ordnungsgemäßen Durchlüftung der Versuchslösungen und zur Homogenisierung der TiO₂-Suspension wurde im Reaktor bzw. im Vorratsgefäß kräftig gerührt.

2.2.1.1 Batchreaktor

In Abb. 2.-5 ist der Aufbau der Bestrahlungsapparatur lateral (links) und der verwendete Dreihalskolben frontal (rechts) dargestellt. Im Aufbau befinden sich ein Lampengehäuse mit Lüfter (1), in dem eine 150 W Xenon-Kurzbogenlampe (2) sowie ein Aluminiumspiegel (3) installiert ist.

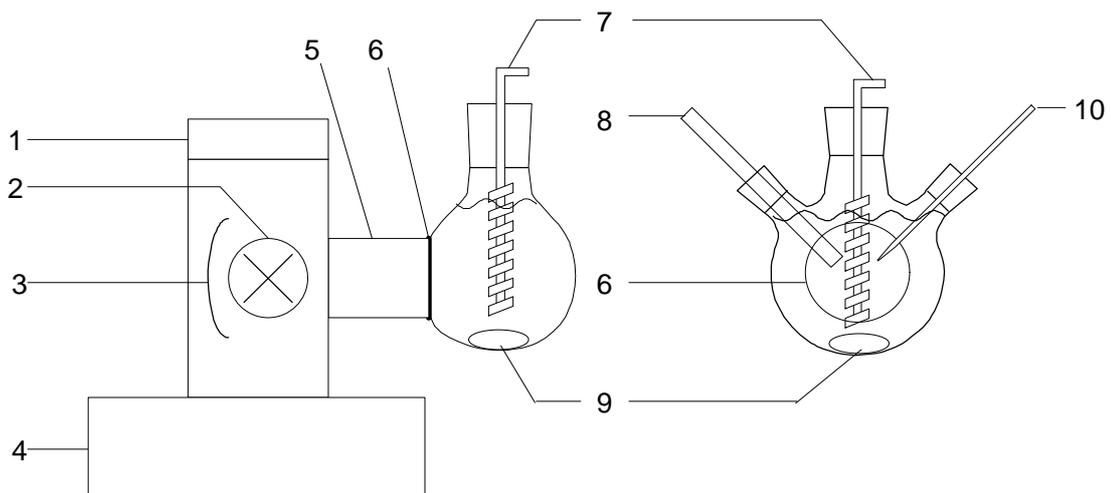


Abb. 2.-5: Versuchsaufbau für Abbauprobungen im Batchreaktor

Die Spannungsversorgung erfolgt über einen externen Transformator (4) und im Strahlengang befindet sich ein wassergekühlter Infrarotfilter sowie ein optisches Linsensystem (5). Die Strahlung gelangt durch ein Quarzfenster (6, Ø = 40 mm) in den Reaktor, der zur Minimierung von Strahlungsverlusten mit Aluminiumfolie umwickelt ist. Das Reaktorvolumen beträgt 250 mL und wird über einen Kühlfinger (7) thermostatisiert. Die Versuchslösung kann magnetisch gerührt (9) werden, der pH-Wert der Versuchslösung wird mit Hilfe einer Elektrode (8) kontinuierlich gemessen und durch eine Glaskapillare (10) können bei Bedarf Gase eingeblasen werden. Die spektrale Charakteristik der verwendeten Xenon-Kurzbogenlampe ist in Abb. 2.-6 wiedergegeben. Für die verwendete Kurzbogenlampe wurde die Strahlungsdosis

aktinometrisch bestimmt und sie beträgt $0,59 \cdot 10^{19} \text{ hv s}^{-1}$ [8]. Mit diesem Reaktor wurde die FQE und die relative photonische Effizienz der eingesetzten Photokatalysatoren (siehe Kap. 2.2.2.1) bestimmt.

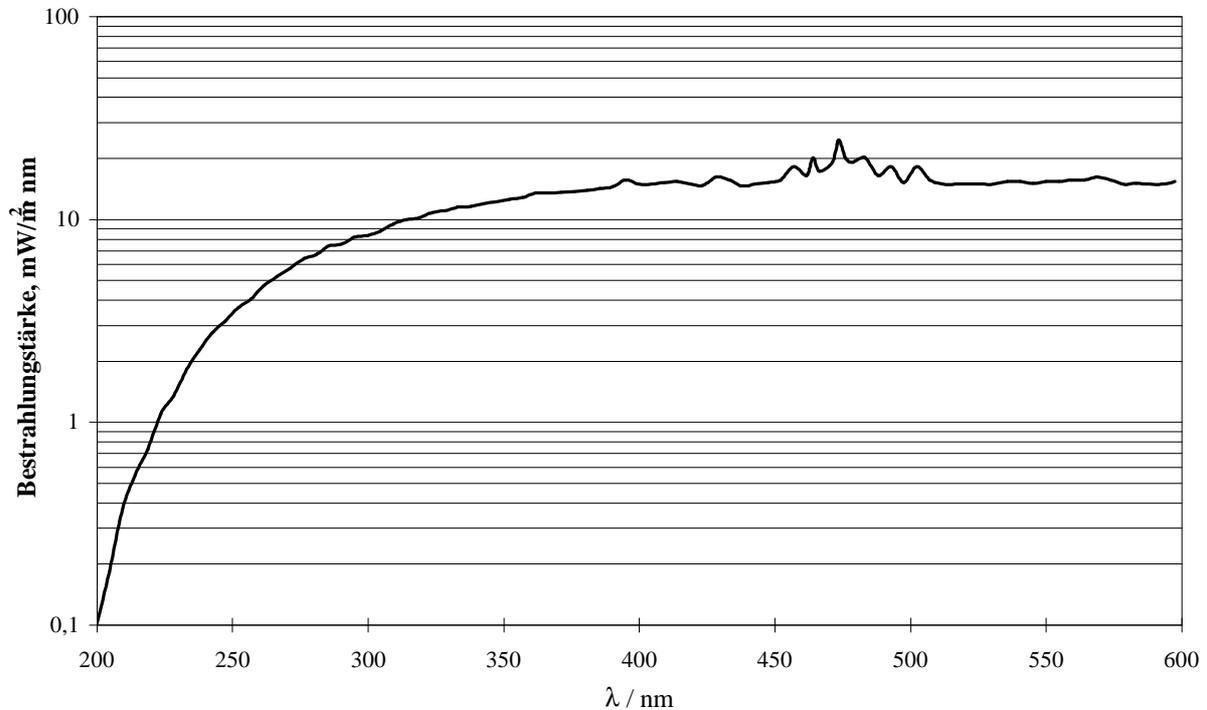


Abb. 2.-6: Emissionsspektrum der eingesetzten Xenon-Kurzbogenlampe XBO 150 W OFR

2.2.1.2 Schleifenreaktor

Der Versuchsaufbau für Abbauprobieren mit dem Schleifenreaktor ist in Abb. 2.-7 dargestellt. Der Schleifenreaktor (6) besteht aus einem gebogenen Quarzrohr ($V = 11,7 \text{ mL}$, $l = 285 \text{ cm}$, $\varnothing_1 = 2,2 \text{ mm}$) und befindet sich in einem gekapselten Gehäuse (8) in dem der 1100 W Xenonstrahler (7) angebracht ist. Als Vorratsgefäß dient ein 50 mL Dreihalskolben (1) mit pH-Elektrode (2), Kühlfinger (3) und Magnetrührer (4). Die Reaktorschleife ist über PTFE-Schläuche ($\varnothing_1 = 0,8$) mit dem Vorratsgefäß verbunden und zur Förderung der Reaktionslösung wird eine pulsationsarme peristaltische Pumpe bei einem Volumenfluß von 4 mL/min verwendet.

Das Emissionsspektrum der verwendeten Xenon-Bogenlampe ist im Spektralbereich $\lambda < 400 \text{ nm}$ dem Solarspektrum ähnlich und ist in Abb. 2.-8 dargestellt. Das System eignet sich für Vergleichsversuche sowie zur Bestimmung von Reaktionsraten unabhängig vom Photonenfluß. In diesem System wurden die in Kap. 2.2.2.2 beschriebenen Abbauprobieren durchgeführt. Für die Abbauprobieren mit flüchtigen Verbindungen konnte der Vorratsbehälter mit Septen

luftdicht verschlossen und über ein Quecksilbermanometer an einen sauerstoffgefüllten Glasballon angeschlossen werden. Durch Niveauregulierung konnte so der Gesamtdruck im System konstant gehalten und ausreichend Sauerstoff nachgeliefert werden.

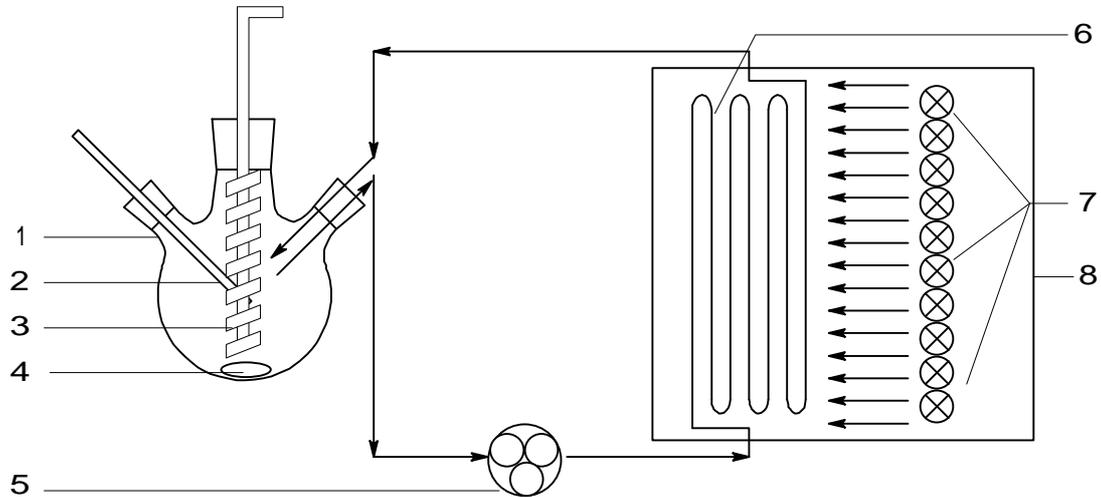


Abb. 2.-7: Versuchsaufbau für Abbauversuche im Schleifenreaktor

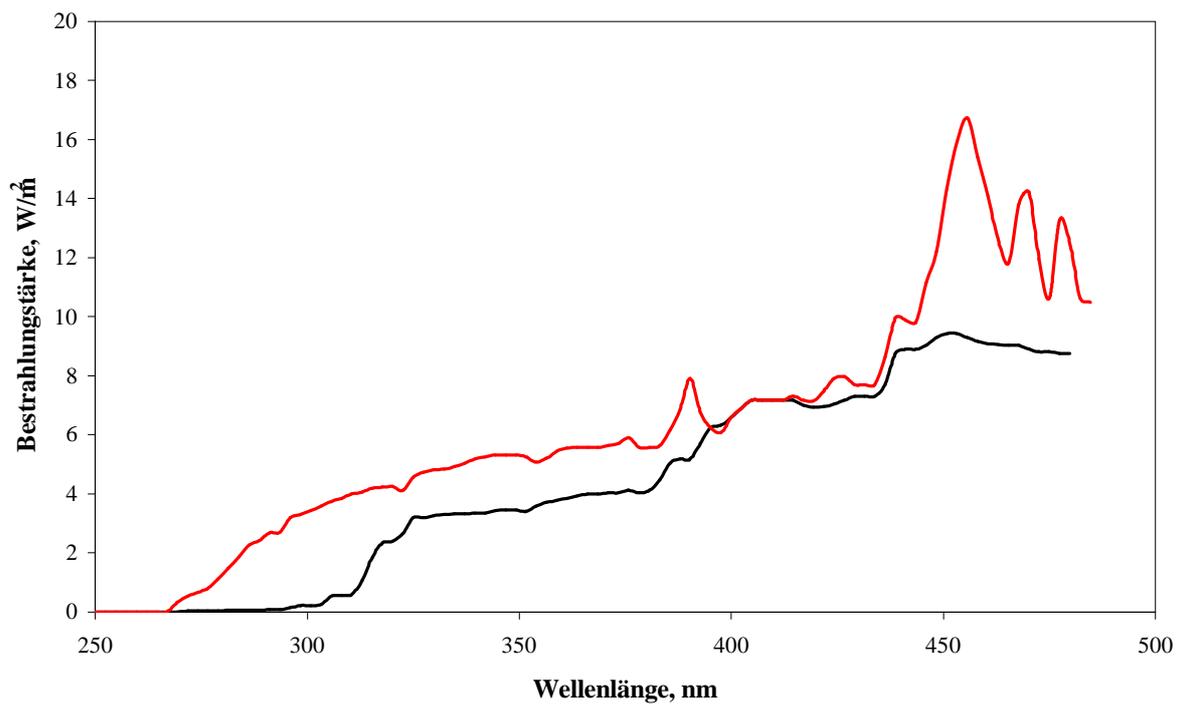


Abb. 2.-8: Emissionsspektrum der verwendeten Xenon-Bogenlampe XBO 1100 W (—) und Sonnenspektrum (—)

2.2.1.3 Apparaturen bei dem DLR, Köln

Die für die Scale-Up Versuche verwendeten Reaktoren PROPHIS, DSSR und CPC sind vom Prinzip her vergrößerte Schleifenreaktorsysteme wie sie in Abb. 2.-7 dargestellt werden, daher werden im folgenden Kapitel lediglich die Maßstäbe und Besonderheiten der einzelnen

Systeme beschrieben. Eine Ansicht aller drei Reaktoren ist in Abb. 2.-9 dargestellt. Alle Systeme verfügen über eine Durchflußmeßstelle mit Drosselventil.

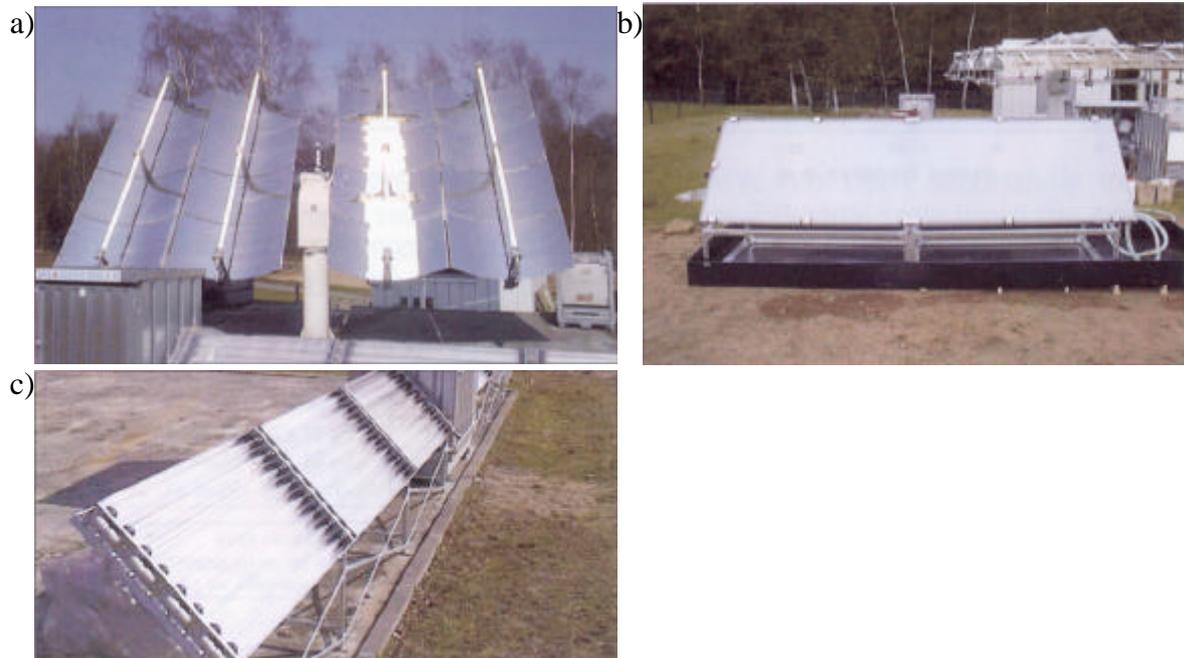


Abb. 2.-9: Aufnahmen der Reaktoren bei dem DLR Köln: a) PROPHIS Parabolrinnenreaktor, b) DSSR Flachbettreaktor, c) CPC-Reaktor

Für die in Kap. 2.2.2.3 beschriebenen Abbauversuche wurde eine einheitliche Bestrahlungsfläche von 3 m^2 und ein Arbeitsvolumen von 60 L bei einem Durchfluß von 800 L/h gewählt. Die Konzentration an TiO_2 (P25) betrug bei allen Versuchen $0,02 \text{ Gew.-%}$ und es wurde mit einer Anfangskonzentration von $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ an Pirimicarb ($0,05 \text{ g/L}$, $\text{TOC} = 27,7 \text{ mg/L}$) bzw. mit einer Vorlage von $0,5 \text{ L}$ Gülle auf 60 L gearbeitet. Alle Proben wurden nach der Entnahme gekühlt und während des Transports von Köln nach Dortmund vor Strahlung geschützt transportiert.

2.2.1.3.1 Parabolrinnenreaktor (PROPHIS)

Bei dem Reaktor der PROPHIS Anlage handelt es sich um vier Borosilikatglasrohre, die je im Fokus eines Parabolspiegels angebracht sind. Jeder Parabolspiegel besteht aus acht Elementen zu je 1 m^2 , die in zwei Spalten und vier Zeilen angeordnet sind und bildet zusammen mit dem Reaktorrohr eine Parabolrinne. Der gesamte Reaktor wird zweiachsig der Sonne nachgeführt und die Reaktionslösung kann über einen Plattenwärmetauscher temperiert werden, der hinter dem Reaktor angeschlossen ist. So wird gewährleistet, daß die Vorlage nicht mit erwärmter Reaktionslösung vermischt wird. Der Vorlagebehälter hat ein Volumen von 70 L , während das Volumen eines Glasrohres 8 L beträgt. Für die Versuche wurde eine Parabolrinne verwendet

und fünf Spiegelelemente mit schwarzer Folie verklebt, um die gleiche Bestrahlungsfläche wie bei den Versuchen mit dem CPC-Reaktor und dem Flachbettreaktor zu erhalten. Das bestrahlte Reaktorvolumen beträgt dabei 6 L.

2.2.1.3.2 Flachbettreaktor (DSSR)

Der Flachbettreaktor besteht aus einer 3 m² Plexiglas® Doppelstegplatte mit einem Abstand von 1,5 cm, so daß das Reaktorvolumen 45 L beträgt. Zusammen mit dem Vorlagebehälter und den Rohrleitungen ergibt sich ein Gesamtvolumen von 65 L. Der nicht konzentrierende Reaktor ist mit der Breitseite von Ost nach West aufgestellt und mit einer Inklination von 50 °C nach Süd ausgerichtet. Es erfolgte keine Temperierung bei diesem Aufbau.

2.2.1.3.3 CPC-Reaktor

Der CPC-Reaktor bei dem DLR besteht aus drei einzelnen CPC-Elementen mit einer Kollektorfläche von je 1 m², wie er in Kap. 3.1.2.2 detailliert beschrieben wird. Die Reaktoren sind ebenfalls mit der Breitseite von Ost nach West aufgestellt und mit einer Inklination von 50 °C nach Süd ausgerichtet. Das Reaktorvolumen beträgt 24 L bei einem Gesamtvolumen von 65 l inkl. Vorlagebehälter und Rohrleitungen.

2.2.2 *Abbauversuche*

2.2.2.1 *Abbau von (C₂H₅)₂NH unter Einsatz von Nb-dotiertem TiO₂-Pulver*

Der Abbau von (C₂H₅)₂NH unter Einsatz von reinem und dotiertem TiO₂ wurde von Klare [8] und Bosen [7] auf Grundlage der in Ref. [73, 195] beschriebenen Vorgehensweise eingehend untersucht. Dabei wurde ein Mechanismus für den Abbau vorgeschlagen und die Abhängigkeit der Abbauraten von der Anfangskonzentration an (C₂H₅)₂NH und vom pH Wert beschrieben. Ein Schwerpunkt der Arbeiten war die Untersuchung „p-dotierter“ TiO₂-Pulver, während nur wenige Versuche mit „n-dotierten“ TiO₂-Pulver beschrieben wurden. Ziel dieser Untersuchung ist es, die Befunde aus Versuchen unter Einsatz von V-dotierten TiO₂-Pulvern mit Ergebnisse mit Nb-dotierten TiO₂-Pulvern zu ergänzen [8]. Hierbei sollte auch für die n-Dotierung sowohl der Einfluß der Dotierungselementkonzentration als auch der Einfluß der Brenntemperatur bei der Katalysatorherstellung untersucht werden.

Für alle Versuche wurden dieselben Bedingungen wie in Ref. [7, 8] ($c_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, pH = 10) eingehalten. Bei diesen Arbeiten wurde die Anfangsreaktionsrate beim Abbau von (C₂H₅)₂NH unter Einsatz von P25 als Referenzkatalysator untersucht, diese beträgt

$1,47 \cdot 10^{-6}$ mol/L·s. Die Bestimmung der maximalen Anfangsreaktionsrate erfolgte, wie es in Kap. 1.4.4 beschrieben wurde. In den Diagrammen werden die Ergebnisse der Abbauversuche unter Einsatz einer Konzentration von 2 g/L an TiO_2 wiedergegeben. Hierdurch wird sichergestellt, daß die gemessene Reaktionsrate wenigstens 97 % der theoretischen Grenzreaktionsrate beträgt. Zur Vereinfachung wird die relative photonische Effizienz (siehe Gl. 1.-27) hier mit dem Faktor 100 % multipliziert. Der so erhaltene Wert gibt dann den Bruchteil der Reaktionsrate gegenüber der mit P25 erhaltenen Reaktionsrate wieder. Jeder Versuch wurde zweimal durchgeführt und die Suspension wurde 20 min ohne Bestrahlung gerührt, um eine vollständige Einstellung des Absorptionsgleichgewichts zu ermöglichen. In den Diagrammen wurde zur besseren Übersicht auf die Angabe der Blindversuche ohne UV-Bestrahlung verzichtet, innerhalb der Fehlergrenze konnte hierbei auch nach 180 min kein Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ festgestellt werden. Der Einfluß von UV-Strahlung ohne Zusatz von TiO_2 wurde bereits von Klare [8] bestimmt und auch hier wurde festgestellt, daß er nie den Wert ± 3 % überschreitet. Ebenso wird auf die Angabe von Fehlerbalken verzichtet, weil der größte relative Fehler auf die Bestimmung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ zurückgeht und maximal ± 4 % ist.

Für die Untersuchungen wurden Brenntemperaturen von 400 °C, 450 °C, 500 °C und 600 °C und Dotierungskonzentrationen von 0,5 mol-%, 1 mol-%, 2 mol-% und 3 mol-% gewählt. Die Photokatalysatoren wurden von Vogelsang hergestellt und im Hinblick auf ihre physikalischen Eigenschaften beschrieben. In Tab. 2.-2 sind die physikalischen Daten der verwendeten Nb-dotierten TiO_2 -Pulver zusammengefaßt [15]. Die Untersuchungen zeigen, daß in das TiO_2 Gitter Nb^{5+} eingebaut wird. Es wurde festgestellt, daß Nb einen stabilisierenden Einfluß auf die Anatasphase hat und die BET Oberfläche erhöht. Beide Effekte werden jedoch mit zunehmender Brenntemperatur geringer. Weiterhin ist der Wendepunkt der diffusen Reflektion bei hohen Brenntemperaturen zu größeren Wellenlängen verschoben. Dieser Effekt ist bei einer geringen Konzentration an Nb am stärksten ausgeprägt. Nb_2O_5 neigt analog zu V_2O_5 zu einem sog. „surface spreading“, also einer Anreicherung von Nb_2O_5 auf der TiO_2 -Oberfläche [111]. Diese konnte von Vogelsang bei den verwendeten Katalysatoren qualitativ nachgewiesen werden [15].

Bei Abbauversuchen von CCl_4 und Cl_2CHCOOH mit sog. „quantum sized“ TiO_2 -Pulvern wurde eine Verminderung der Abbauraten infolge einer Dotierung mit Nb nachgewiesen [95, 96, 225]. Auch konnte eine Verminderung der Abbauraten bei erhöhter Brenntemperatur festgestellt werden. Die Ergebnisse der Abbauversuche sind in den Abb. 2.-10 bis 2.-13

dargestellt. Zum Vergleich ist der Konzentrationsverlauf beim Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ unter Einsatz eines undotierten, bei 500°C gebrannten TiO_2 -Pulvers dargestellt [8].

Tab. 2.-2: Physikalische Daten der verwendeten Nb-dotierten TiO_2 -Pulver [15]

Katalysator		Phasenzusammensetzung	Oberfläche S_{BET} , m^2/g	Wendepunkt der Reflektion λ_{R}, nm
Nb, mol-%	T_{B} , $^\circ\text{C}$			
0,5	400	Anatas	72	380
0,5	500	Anatas	48,7	387
0,5	600	Anatas + Rutil (2:1)	5,7	411
1	400	Anatas	70,2	381
1	450	Anatas	61,1	383
1	500	Anatas	55,9	383
1	600	Anatas + Rutil (10:1)	40,8	389
2	400	Anatas	84,2	382
2	500	Anatas	66,1	380
2	600	Anatas + Rutil (10:1)	45,2	385
3	400	Anatas	100,9	384
3	500	Anatas	68	383
3	600	Anatas + Rutil (10:1)	50,8	387

Aus den Abbauversuchen geht hervor, daß durch die Dotierung mit Nb die photokatalytische Aktivität gegenüber einem nicht dotierten TiO_2 -Pulver deutlich herabgesetzt wird. Dabei werden bei zunehmender Dotierungskonzentrationen die Abbauraten geringer. Dieser Effekt nimmt mit höherer Brenntemperatur zu, gleichzeitig überlagern sich die Abbaukurven zunehmend. Bei einer Brenntemperatur von 600°C gehen die Abbauraten bei allen Dotierungskonzentration gegen Null und sie sind kaum noch von denen der Blindversuche zu unterscheiden. Aufgrund der geringen Abbauraten wird auf die Angabe von Zwischenprodukten verzichtet und eine Mineralisierung konnte innerhalb der Meßgenauigkeit nicht festgestellt werden. Die

höchsten Abbauraten wurden für ein mit 0,5 mol-% Nb dotiertes TiO_2 -Pulver und eine Brenntemperatur von 450 °C gefunden, wobei der Abbau nach 180 min nur 16 % betrug.

Die Abnahme der Abbauraten ist wahrscheinlich auf eine Abschirmung der TiO_2 Oberfläche durch Nb_2O_5 zurückzuführen und diese nimmt mit höherer Dotierung mit Nb entsprechend zu. Bickley fand bei mit Fe-dotierten TiO_2 -Pulvern ein ähnliches Verhalten und führte dieses auf sogenannte „Anderson-Zustände“ zurück [103], durch die es zu einer verstärkten Rekombination von Ladungsträgern auf der Katalysatoroberfläche kommt. Diese haben eine veränderte Bandlücke infolge eines Kontaktpotentials zwischen Fe_2O_3 und TiO_2 . Dies ist auch bei Nb_2O_5 vorstellbar, da es beim Sol-Gel Prozeß als Monolage auf TiO_2 abgeschieden werden kann (s.o.). Die Abnahmen der Reaktionsraten, worüber in Ref. [96] berichtet wird, können auf eine Abnahme der BET-Oberfläche und eine Verringerung des Anatas-Anteils bei höherer Brenntemperatur zurückgeführt werden. Auch bei der vorliegenden Untersuchung wurde eine Abnahme der BET-Oberfläche bei höheren Brenntemperaturen und parallel dazu verringerte Abbauraten festgestellt.

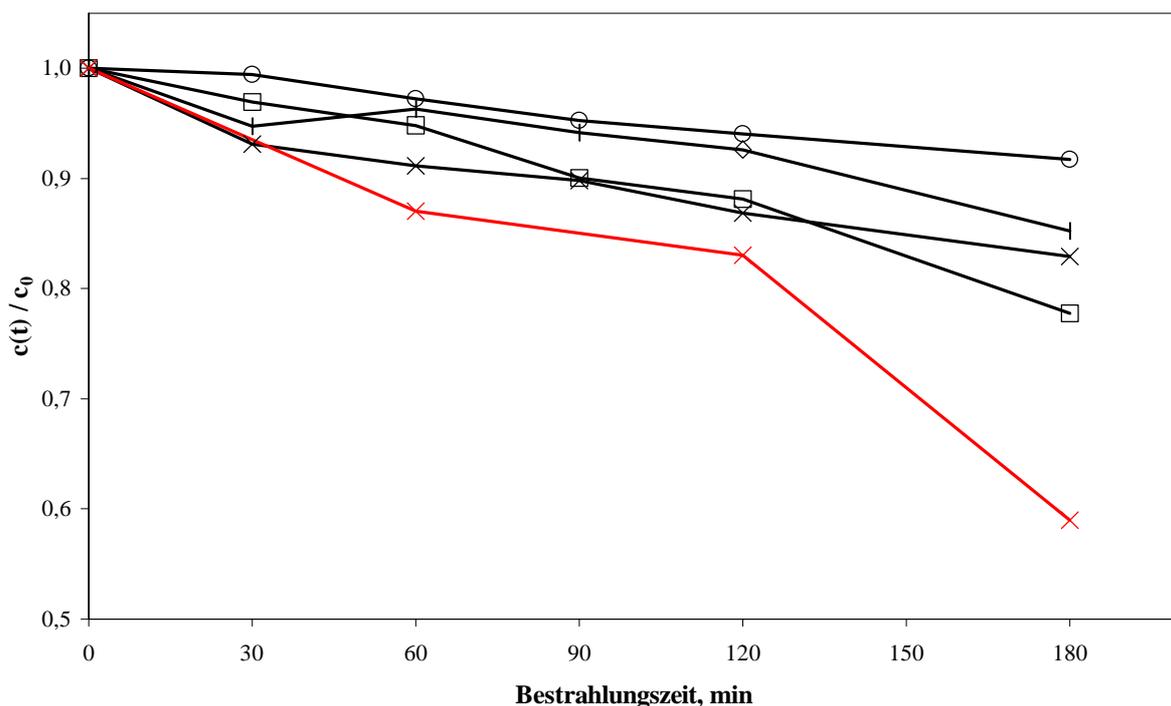


Abb. 2.-10: Konzentrationsverlauf für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ beim photokatalytischen Abbau unter Einsatz von mit Nb-dotierten TiO_2 -Pulvern (Brenntemperatur 400 °C): ohne Dotierung (x), mit 0,5 mol-% (x), 1 mol-% (◻), mit 2 mol-% (◇) und mit 3 mol-% (◻) an Nb.

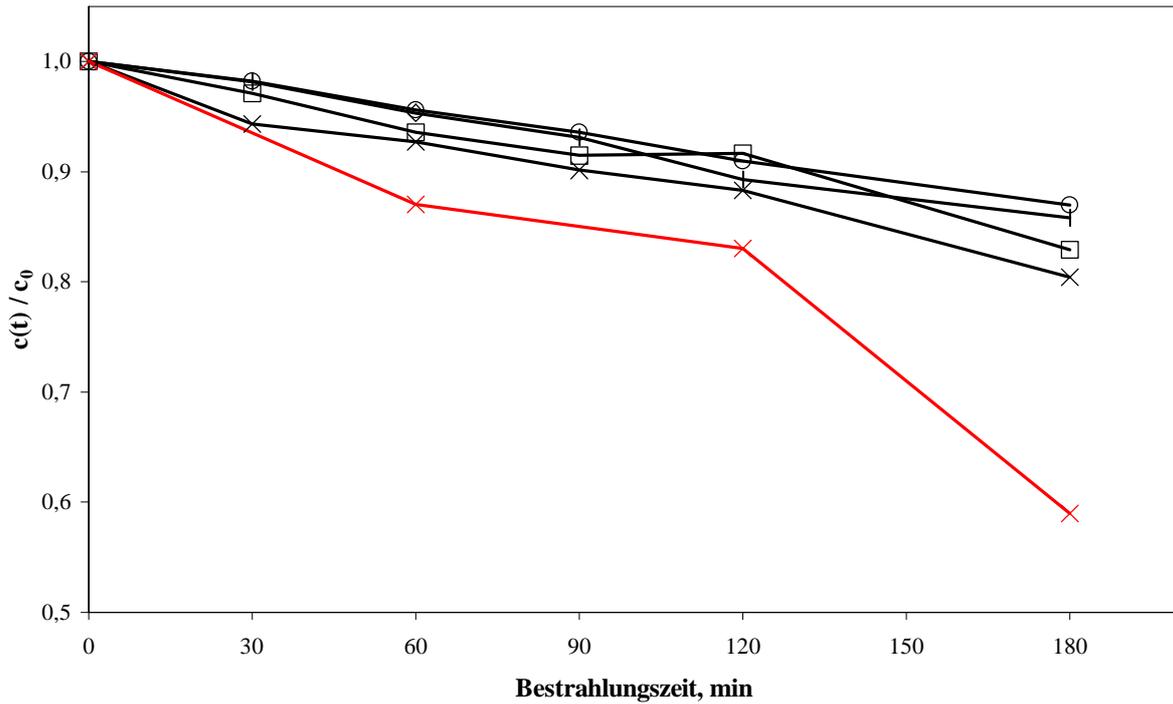


Abb. 2.-11: Konzentrationsverlauf für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ beim photokatalytischen Abbau unter Einsatz von mit Nb-dotierten TiO_2 -Pulvern (Brenntemperatur 450 °C): ohne Dotierung (x), mit 0,5 mol-% (x), 1 mol-% (□), mit 2 mol-% (◇) und mit 3 mol-% (⊠) an Nb.

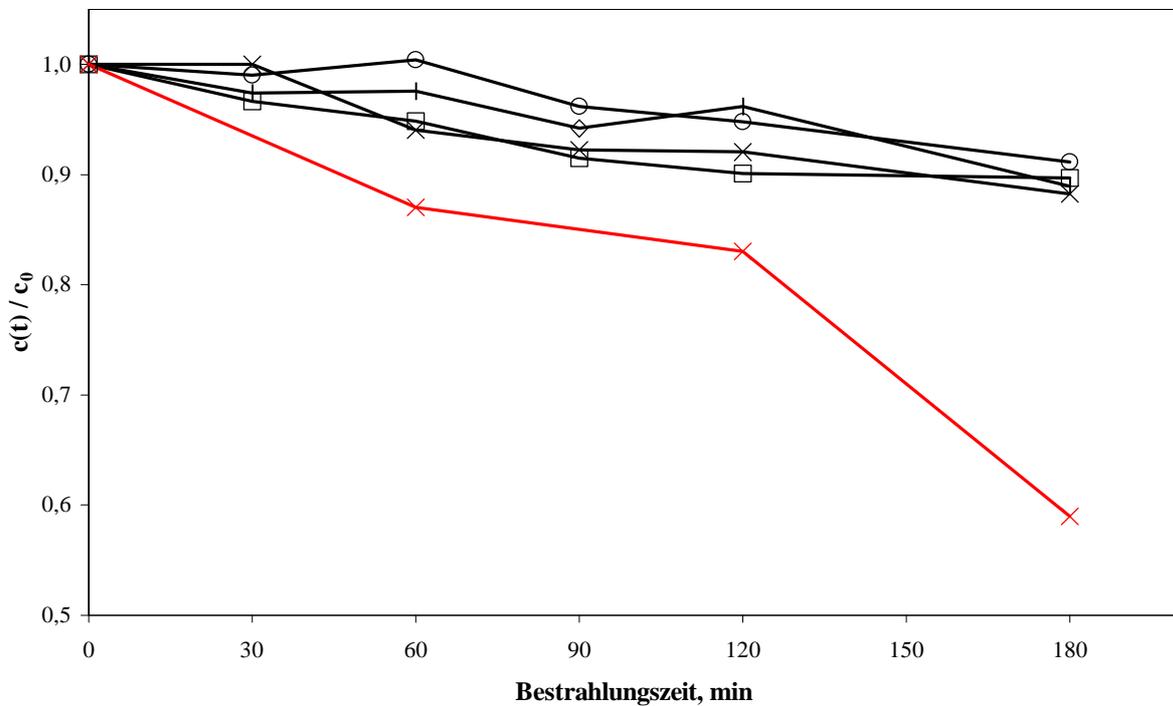


Abb. 2.-12: Konzentrationsverlauf für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ beim photokatalytischen Abbau unter Einsatz von mit Nb-dotierten TiO_2 -Pulvern (Brenntemperatur 500 °C): ohne Dotierung (x), mit 0,5 mol-% (x), 1 mol-% (□), mit 2 mol-% (◇) und mit 3 mol-% (⊠) an Nb.

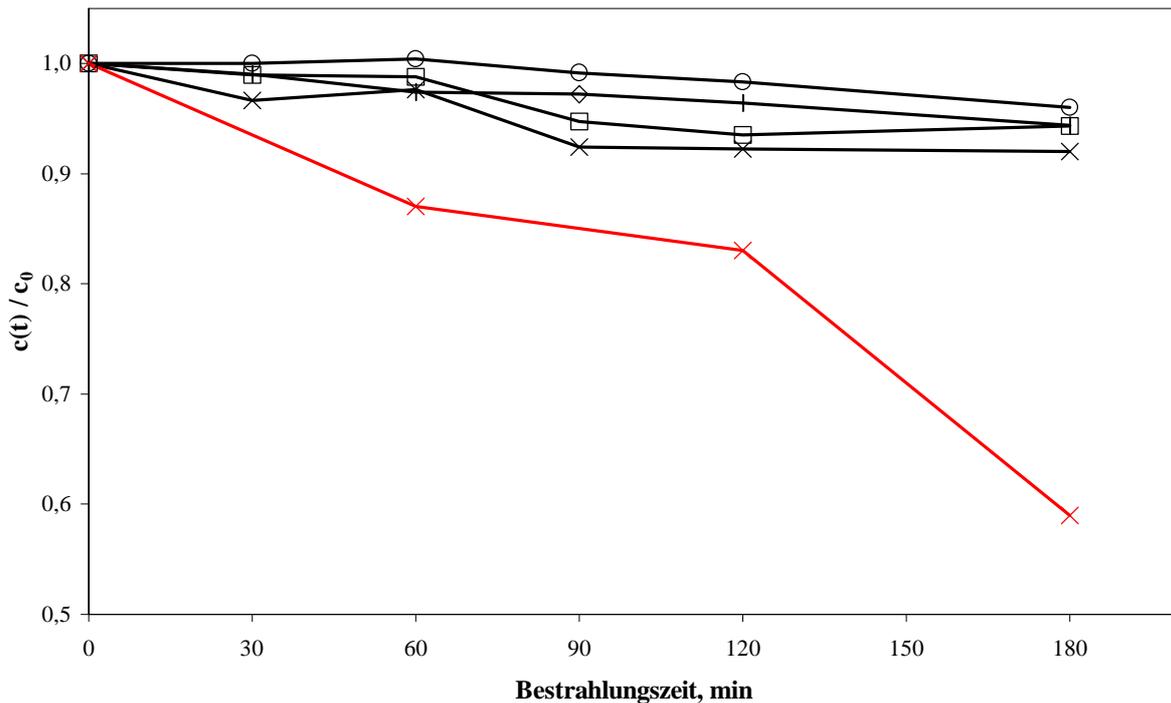


Abb. 2.-13: Konzentrationsverlauf für $(C_2H_5)_2NH$ beim photokatalytischen Abbau unter Einsatz von mit Nb-dotierten TiO_2 -Pulvern (Brenntemperatur $600\text{ }^\circ C$): ohne Dotierung (x), mit 0,5 mol-% (x), 1 mol-% (⊖), mit 2 mol-% (⊕) und mit 3 mol-% (⊗) an Nb.

Allerdings wirkt Nb stabilisierend auf die Anatasphase, so daß selbst bei einer Brenntemperatur von $600\text{ }^\circ C$ ein Überschuß an Anatas vorliegt. Die formale Quanteneffizienzen (FQE) sind für den Abbau von $(C_2H_5)_2NH$ in Abb. 2.-14 dargestellt und die relativen photonischen Effizienzen sind in Tab. 2.-3 wiedergegeben.

Tab. 2.-3: Relative photonische Effizienzen beim Abbau von $(C_2H_5)_2NH$ unter Einsatz von mit Nb-dotierten TiO_2 -Pulvern im Bezug auf P25 als Referenzkatalysator ($\cdot 100\%$)

Nb, mol-%	Brenntemperatur, $^\circ C$			
	400	450	500	600
0,5	0,54	0,83	0,43	0,27
1	0,84	0,58	0,35	0,23
2	0,46	0,5	0,43	0,18
3	0,29	0,47	0,35	0,14

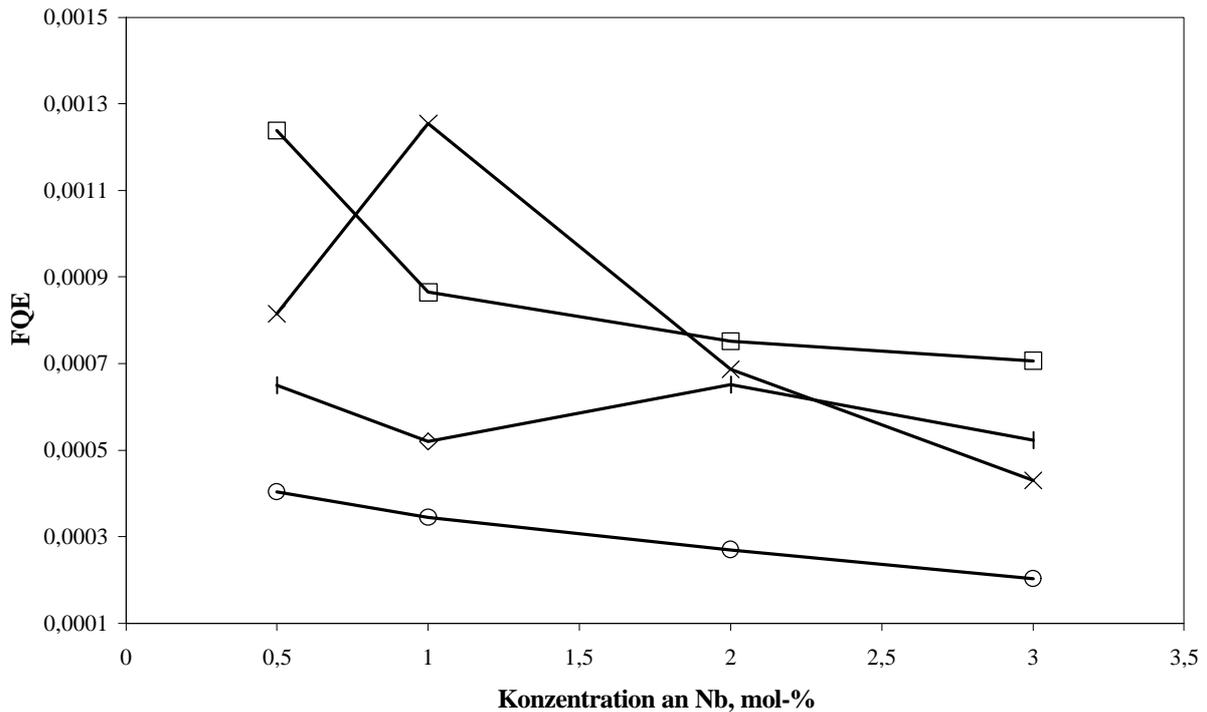


Abb. 2.-14: Formale Quanteneffizienz für den Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ unter Einsatz von mit Nb-dotierten TiO_2 -Pulvern bei einer Brenntemperatur von 400 °C (x), 450 °C (E), 500 °C (D) und 600 °C (F)

Die gefundenen formalen Quanteneffizienzen und die relativen photonischen Effizienzen weisen auf die Abnahme der Abbauraten hin. Im Vergleich zu den Werten beim niedrigeren homologen V liegen die formalen Quanteneffizienzen in der gleichen Größenordnung, nur für zwei Katalysatoren (0,5 mol-% an Nb, $T_B = 400$ °C und 1 mol-% an Nb, $T_B = 450$ °C) konnte eine Zunahme der Anfangsreaktionsrate gefunden werden, so daß dann die formale Quanteneffizienz höher ist. Die zugehörige Anfangsreaktionsrate liegt in der gleichen Größenordnung wie die bei einem nicht dotierten TiO_2 , hierfür beträgt die formale Quanteneffizienz 0,0010 [226].

2.2.2.2 Abbau von Modellsubstanzen und Abwasserproben

Für den verwendeten Reaktor wurde die Konzentration an TiO_2 bereits von Klare und Bosen optimiert und sie beträgt 0,2 g/L. Damit sind die Voraussetzungen für die Anwendung von Gl. 1.-31 erfüllt. Der optimierte pH-Wert für die nachfolgend beschriebenen Abbauversuche von der verwendeten, organischen Stickstoffverbindungen beträgt 10 und wird, soweit nicht anders angegeben bei allen weiter beschriebenen Versuchen verwendet [7, 8].

2.2.2.2.1 Abbau von Phenol

Der Abbau von Phenol wurde hinsichtlich der Zwischenprodukte, der Mechanismen und der kinetischen Modelle bereits eingehend untersucht [127-134]. An dieser Stelle soll die maximale Anfangsreaktionsrate beim Abbau von Phenol bei pH = 10 mit P25 als Referenz verwendet werden.

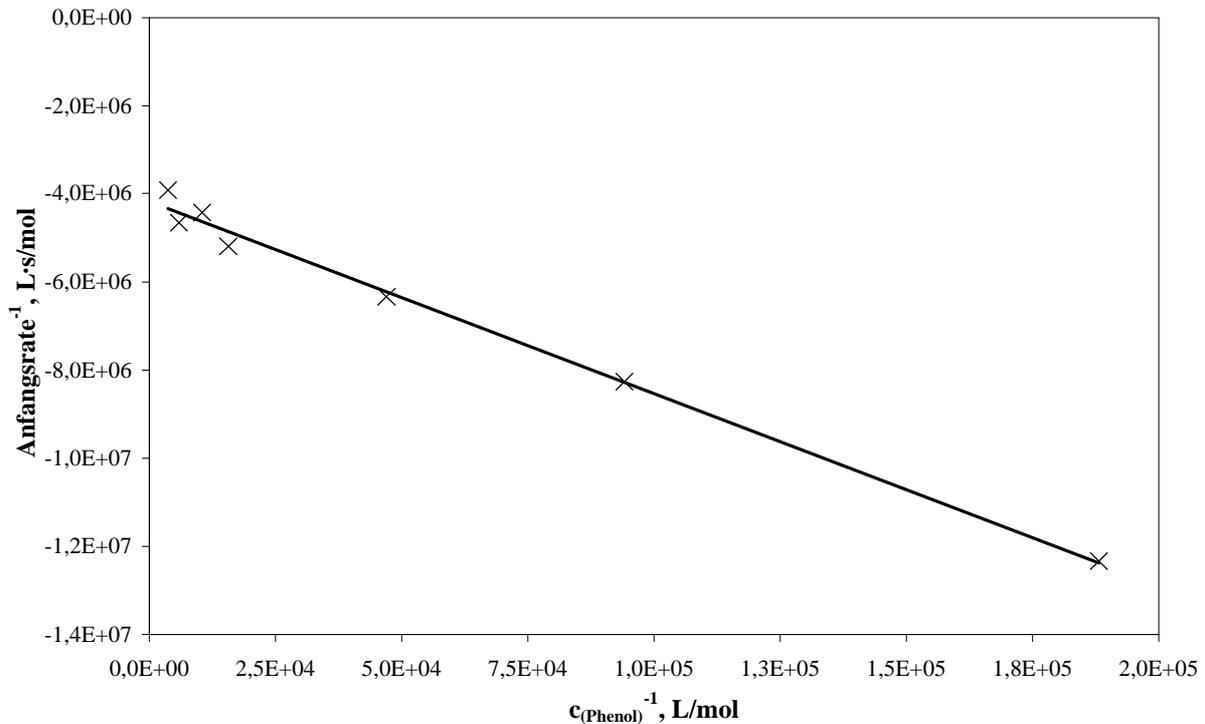


Abb. 2.-15: Einfluß der reziproken Anfangskonzentration auf die reziproke Anfangsreaktionsrate beim Abbau von Phenol unter Einsatz von P25 als Photokatalysator

Dazu wurden der Konzentrationsverlauf für Lösungen von Phenol mit Anfangskonzentrationen von 0,5, 1, 2, 5, 10, 15 und 25 mg/L beobachtet und die Anfangsreaktionsraten bestimmt. Die Auftragung von $1/r_0$ über $1/c_0$ ist in Abb. 2.-15 dargestellt und aus dem Achsenabschnitt kann die maximale Anfangsreaktionsrate bei unendlicher Substratkonzentration ermittelt werden. Hieraus ergibt sich die maximale Anfangsreaktionsrate $|r_0^{\max}| = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}\cdot\text{min}$.

2.2.2.2.2 Abbau von Pirimicarb

Der Abbau von Pirimicarb wurde bereits durch Klare untersucht [8]. Das Ziel weiterer Untersuchungen hier ist es, die Reaktionsraten zu bestimmen und die gefundenen Zwischenprodukte zu identifizieren.

Hierzu wurden Abbauversuche mit Startkonzentrationen an Pirimicarb von 0,5, 1, 2,5 und 5 mmol/L durchgeführt und die Anfangsreaktionsraten bestimmt. In Abb. 2.-16 wird $1/r_0$ gegen

$1/c_0$ aufgetragen und hieraus ergibt sich eine maximale Anfangsreaktionsrate von $|r_0^{\max}| = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{min}$. Daraus folgt, daß die relative photonische Effizienz beim Abbau von Pirimicarb unter den gegebenen Bedingungen 1,2 ist. Pirimicarb wird also unter basischen Bedingungen schneller abgebaut als Phenol.

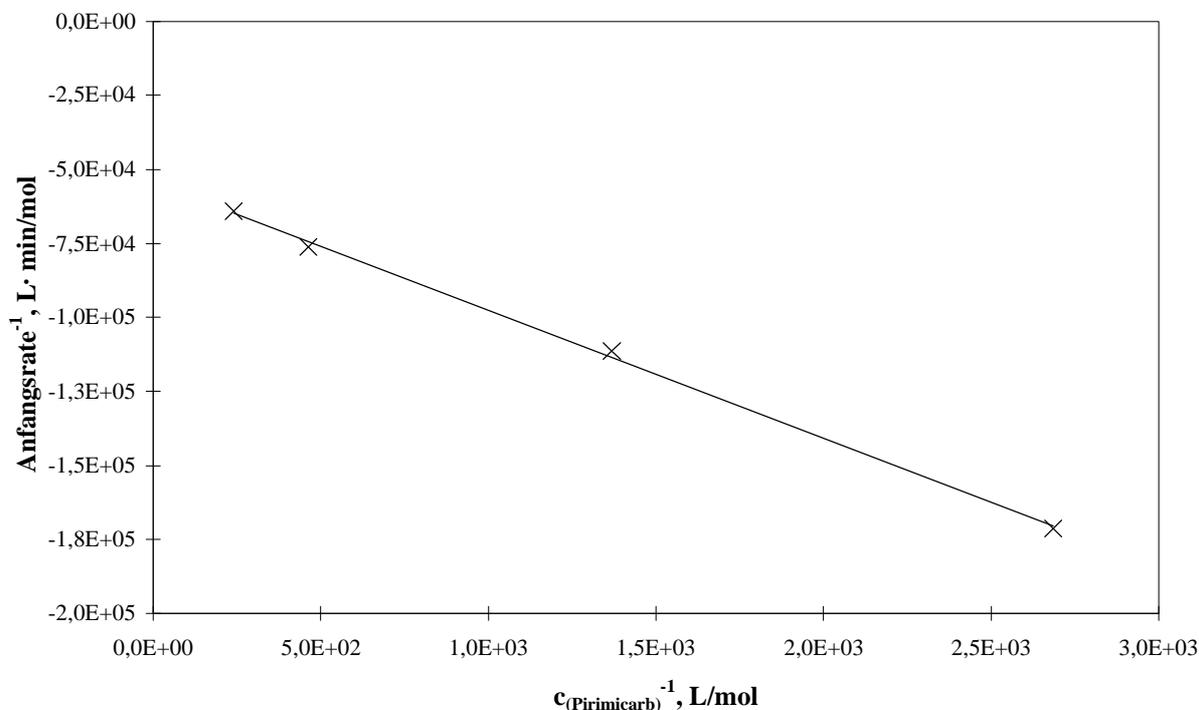


Abb. 2.-16: Einfluß der reziproken Anfangskonzentration auf die reziproke Anfangsreaktionsrate beim Abbau von Pirimicarb unter Einsatz von P25 als Photokatalysator

Die bei den Abbauversuchen erhaltenen Proben wurden am Institut für Umweltforschung, INFU, der Universität Dortmund mit Hilfe der GC-MS untersucht. Hierbei konnte eines der beiden von Klare [8] erwähnten Zwischenprodukte, die beim Abbau von Pirimicarb entstehen, nachgewiesen werden. Eine exakte Zuordnung zu den gefundenen Retentionszeiten war jedoch, aufgrund von Änderungen bei den chromatographischen Bedingungen nicht möglich.

Die Struktur von Pirimicarb (1) ist zusammen mit den gefundenen Produkten (2, 3) in Abb. 2.-17 dargestellt. Der vermutete Reaktionsweg orientiert sich an dem von Klare [9] für den Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ vorgeschlagenen Mechanismus.

Analog zum Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ tritt zunächst eine Abstraktion eines H^\bullet -Radikals durch ein OH^\bullet -Radikal auf, wobei es zur Bildung von Produkt (1a) kommt. Infolge einer anschließenden Radikalrekombination ist dann die Bildung von Produkt (1b) wahrscheinlich. Im weiteren Verlauf kann es dann nicht zu einer spontanen Abspaltung von (Form-) Aldehyd, wie in Ref.

[5] vorgeschlagen, kommen, da sonst die die Bildung von Produkt (2) nicht möglich ist. Vielmehr scheint hier ein wiederholter Angriff / Rekombination durch OH^\bullet -Radikale mit anschließender Hydrolyse des entstandenen Diols zu Produkt (2) stattzufinden. Das Zwischenprodukt (2) wurde allerdings nur in Spuren gefunden, was auf eine rasche Umwandlung in Produkt (3) durch erneute H^\bullet -Radikalabstraktion und Rekombination mit anschließender Decarboxylierung schließen läßt. Allerdings kann Produkt (2) keines der von Klare gefundenen Zwischenprodukte sein, da dort beide Produkte eine hohe stationäre Konzentration aufweisen. Dies trifft nur für Produkt (3) zu, das auch nach einer Bestrahlungszeit von 180 min in geringer Konzentration in der Reaktionsmischung zu finden ist.

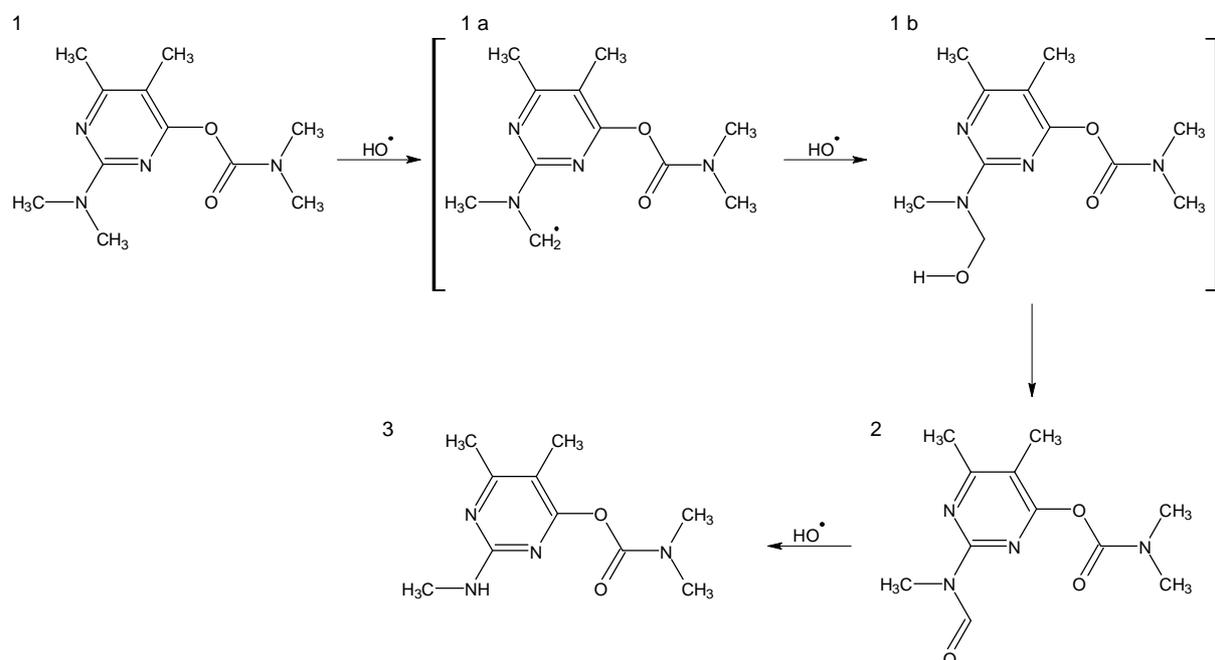


Abb. 2.-17: Gefundene (2, 3) und vermutete Zwischenprodukte (1 a, b) beim photokatalytischen Abbau von Pirimicarb (1)

2.2.2.2.3 Abbau von Gülle mit und ohne biologischer Vorbehandlung

Bei den Versuchen mit realen Abwässern wie Gülle und Deponiesickerwasser wurden die Schwebstoffe durch Filtrieren aus den Lösungen entfernt. Anschließend wurde die Gülle verdünnt bis der TOC etwa 50 mg/L betrug. Die Deponiesickerwässer wurden verdünnt bis ihr TOC etwa 200 mg/L betrug. Bei der Einstellung des pH-Wertes durch Zugabe von HCl bzw. LiOH kam es jedoch wiederholt zu Ausfällungen von organischen und anorganischen Verbindungen. Daher wurden alle in diesem Kapitel beschriebenen Bestrahlungsversuche ohne weiterer Einstellung des pH-Wertes durchgeführt.

Beim Abbau von Gülle konnten durch Kombination mit anderen Abwasserbehandlungsverfahren beträchtliche Erfolge erzielt werden [8]. Darüber hinaus galt es zu klären, ob die biologische Vorbehandlung einen Einfluß auf die photokatalytische Abbaubarkeit mittels TiO_2/UV hat. Da es sich bei der Gülle auf der einen Seite um ein heterogen zusammengesetztes Abwasser handelt, liegt diese Vermutung nahe, jedoch kann das System TiO_2/UV qualitativ als „nicht diskriminierend“ angesehen werden. Auf der anderen Seite besteht jedoch die Möglichkeit, das unterschiedliche Substrate in der Reaktionsmischung unterschiedlich schnell abgebaut werden. Wenn die Reaktion jedoch hauptsächlich durch freie oder TiO_2 -Oberflächengebundene OH-Radikale erfolgt, so sollte dies bei Abwässern wie z.B. Gülle kaum einen Einfluß haben.

Für die Versuche wurden die Proben 1-3 aus der Modelkläranlage (siehe Kap. 3.1.1 Abb. 3.-1, Pos. (1-3)) entnommen und unter den beschriebenen Bedingungen mittels TiO_2/UV abgebaut. Die Verläufe des TOC-Wertes sind für die Versuche in Abb. 2.-18 dargestellt. Gleichzeitig wurde der CSB-Wert zu Beginn und nach Ende des Versuchs bestimmt, mit dem Zweck, die „Gesamtoxidation“ zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.-4 wiedergegeben. Den Ergebnissen ist zu entnehmen, daß bei den Blindversuchen weder eine Mineralisierung noch eine nennenswerte Oxidation zu verzeichnen ist. Weiterhin wird im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Unterschied beim Abbau der verschiedenen vorbehandelten Gülleproben gefunden. Durch Umrechnung der TOC Abnahme nach 420 min für Probe 1 auf den verbrauchten Sauerstoff ergab sich eine theoretische Verminderung an CSB um 18 mg/L. Dem steht eine gefundene Verminderung des CSB um 31 mg/L gegenüber, so daß rückgeschlossen werden kann, daß die Oxidation bereits weiter fortgeschritten ist, als die Mineralisierung. Ähnliche Verhältnisse werden auch für Proben 2 und 3 gefunden, was die Hypothese eines nicht diskriminierenden Abbaus unterstützt.

Tab. 2.-4: CSB-Wert von biologisch vorbehandelter Gülle nach dem photokatalytischen Abbau im Vergleich zum Blindversuch in mg/L und in %

	Probe 1 TiO_2	Probe 1 UV	Probe 1 TiO_2/UV	Probe 2 TiO_2/UV	Probe 3 TiO_2/UV
$\text{CSB}_{\text{Start}}$, mg/L	104	107	92	98	105
CSB_{Ende} , mg/L	102	102	61	59	71
rel. CSB-Abnahme, %	2	5	34	40	32

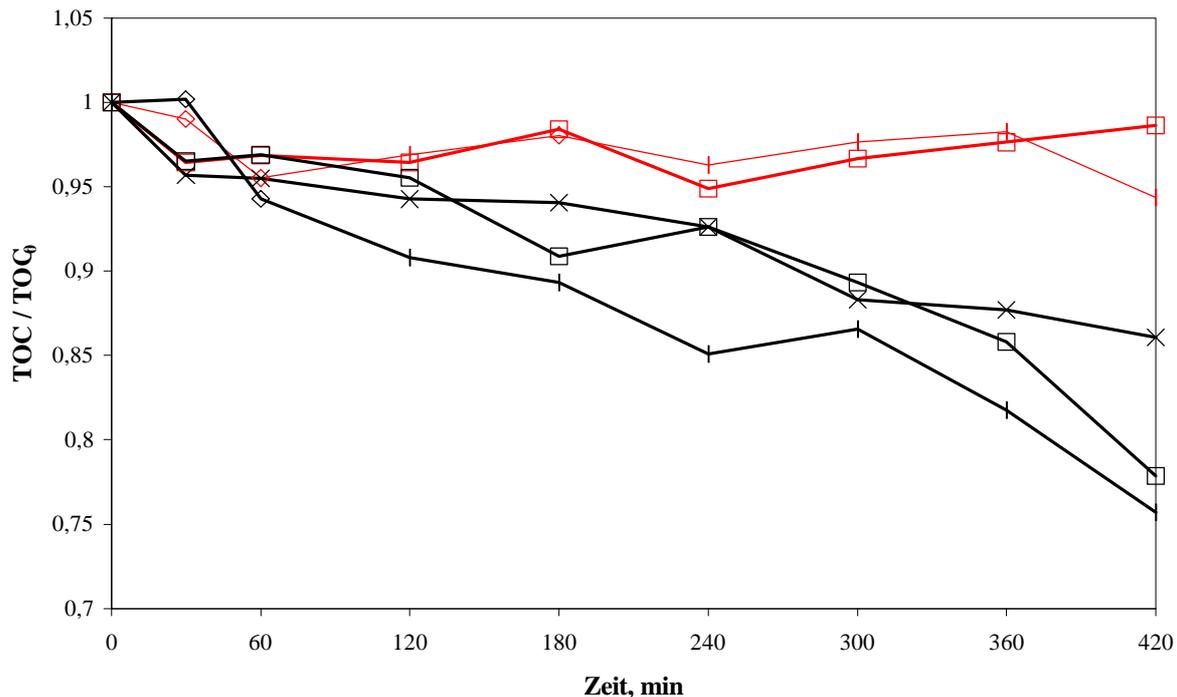


Abb. 2.-18: Verlauf des TOC-Wertes beim photokatalytischen Abbau von Gülleproben aus der Modelkläranlage: Probe aus Behälter (1) mit TiO_2 (⊕), mit UV (⊖) und mit TiO_2/UV (×), Probe aus Behälter 2 mit TiO_2/UV (⊖) und Probe aus Behälter 3 mit TiO_2/UV (⊖)

Damit hat die photokatalytische Nachbehandlung von biologisch vorbehandelten Abwässern zwei Vorteile: zum einen ist die Konzentration an Abwasserinhaltsstoffen wesentlich geringer, und zum anderen gelangen Substanzen in das photochemische System, die in einer biologischen Stufe unvollständig oder gar nicht abgebaut werden.

2.2.2.3 Scale Up Versuche

Im Rahmen der Arbeit sollten die mit den Laboraufbauten erhaltenen Ergebnisse bei der Mineralisierung von Gülle mit den Ergebnissen von verschiedenen Technikumsreaktoren verglichen werden. Hierzu wurde Rohgülle (Probe 1), wie in Kap. 2.2.2.2.3 beschrieben, vorbereitet und am 24.8.00 in den drei Solarreaktoren des DLR, Köln, photokatalytisch mittels TiO_2/UV abgebaut. Der Verlauf der Anzahl der eingestrahlteten Photonen ab dem Versuchsstart (10³⁰ Uhr) ist in Abb. 2.-19 a und der Verlauf des TOC-Wertes ist in Abb. 2.-19 b dargestellt. Es ist zu bemerken, daß der Versuchstag überdurchschnittlich sonnig und ohne Wolkendurchzug war. Dies kann auch aus Abb. 2.-19 a entnommen werden, der Verlauf der Kurve ist stetig ansteigend und es sind keine wesentlichen Sprünge im Kurvenverlauf zu erkennen.

Aus den Ergebnissen in Abb. 2.-19 wird deutlich, daß bei allen drei Reaktoren innerhalb von 6 h kaum eine Mineralisierung erzielt werden konnte. Innerhalb der ersten 45 min nach der

Zugabe der Gülle kommt es wegen der Rückvermischung durch Restlösung im Reaktor zu einer Verdünnung. Nach ca. 60 min beginnt dann der TOC-Wert wieder anzusteigen, bis nach ca. 4 Stunden wieder der Anfangswert vorliegt. Dies könnte zumindest beim CPC- und beim DSSR Reaktor mit einer thermischen Desorption von organischen Verbindungen von der TiO_2 -Oberfläche erklärt werden. Beide Reaktoren verfügen im Gegensatz zur PROPHIS Anlage nicht über eine Kühlung, so daß sich die Reaktionslösung kontinuierlich erwärmt. Gegen Ende des Versuches wurden Temperaturen von 51 °C bzw. 53 °C in der Reaktionslösung gemessen. Ein ähnlicher Effekt konnte auch bei den Experimenten im Laboraufbau beobachtet werden. Dieser Effekt ist im Laboraufbau bereits nach ca. 120 min abgeschlossen [8]. Hier aber wurde am Ende des Versuchs kein niedrigerer TOC-Wert im Vergleich zu dem Startwert gefunden. Um dieses Ergebnis zu überprüfen, sind entsprechende Langzeitversuche mit einer kontinuierlichen Bestrahlung von mehr als 12 h oder der Einsatz von Kühlaggregaten notwendig.

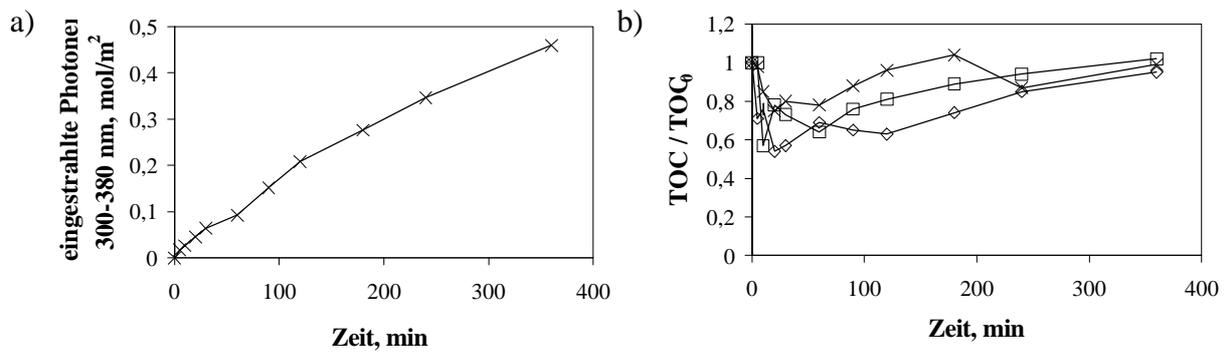


Abb. 2.-19: a) Verlauf der Anzahl der eingestrahlen Photonen zwischen 300-380 nm; b) Verlauf der TOC-Konzentration beim Abbau von Gülle in der CPC- (×), DSSR- (⊕) und im PROPHIS- (⊕) Reaktor bei dem DLR, Köln

3 Bilanzierung der kombinierten Abwasserbehandlungsanlage

Aus den in Kap. 2 beschriebenen Ergebnissen der Labor- und der „Scale-Up“-Versuche geht hervor, daß eine Behandlung von Gülle mit TiO_2/UV allein keine befriedigende Abwasserreinigung ermöglicht. Ebenso ist es nicht möglich, einzelne Abwasserinhaltsstoffe der komplexen Gülle spezifisch abzubauen oder zu mineralisieren. Die Kombination mit einem biologischen Verfahren könnte zu einer deutlichen Leistungssteigerung führen. Hierzu bietet sich der Einsatz von Tropfkörperanlagen, Belebungsbecken oder naturnahen Verfahren an. Die beiden erstgenannten Verfahren erfordern eine differenzierte Betriebsteuerung, so daß der apparative Aufwand und damit die Investitionskosten hoch sind. Naturnahe Verfahren zeichnen sich vor allem durch eine einfache Betriebsführung und gute Abbauleistungen aus. Sie bieten die Möglichkeit zur Dezentralisierung und können optimal in die vorhandenen Flurlandschaft eingegliedert werden [201]. Nachteile von bewachsenen Bodenfiltern sind jedoch die jahreszeitliche Abhängigkeit der Abbauleistung und der Platzbedarf.

3.1 Aufbau der Anlage

Im Folgenden soll der Aufbau und die Bilanzierung einer kombinierten biologisch-photochemischen Anlage im Dauerbetrieb vorgestellt werden. Die Anlage besteht aus einem vertikalen, bewachsenen Bodenfilter, einem Denitrifikationsteich und einem Photoreaktor. Die Hauptaufgabe des bewachsenen Bodenfilters ist die Ammonifikation von organisch gebundenem Stickstoff, die Oxidation der organischen Substanz sowie die Oxidation von Ammoniumstickstoff. Im Denitrifikationsteich soll die Reduktion von oxidierten Stickstoffverbindungen erfolgen, während die im Abwasser verbleibenden, biologisch schwer abbaubaren Verbindungen im Photoreaktor mineralisiert werden sollen.

3.1.1 Beschreibung des biologischen Systems

Der Aufbau des biologischen Teils der Anlage, wie sie im Sommer 1999 im Betrieb genommen wurde, ist in Abb. 3.-1 wiedergegeben. Die Anlage ist in einem Gewächshaus aufgebaut und besitzt keine mechanische Vorreinigung. Das Abwasser wird mittels Pumpen (4) über ein Beregnungssystem (6) aus dem Mischkontainer (1) auf den bewachsenen Bodenfilter gepumpt. Der Bodenfilter ist in einem würfelförmigen Plexiglasbehälter (Kantenlänge 0,7 m) mit einer Oberfläche von $0,49 \text{ m}^2$ und einer Höhe von 60 cm aufgeschichtet. Er ist mit Wasserschwaden (5) vom Typ „Glyzeria Maxima“ bewachsen und hat drei Schichten. Die

oberste Schicht ist bis zu 10 cm dick und besteht aus Gartenkompost (8). Dieser dient sowohl der Verbesserung der Lebensbedingungen von Bodentieren als auch der Erhöhung der Adsorptionskapazität für das Abwasser. Darunter befindet sich eine Sandschicht (9) mit einer Dicke von etwa 30-35 cm. Die Korngrößenverteilung des eingesetzten Materials wurde mittels Siebanalyse bestimmt und ist in Abb. 3.-2 wiedergegeben. Hieraus ergeben sich folgende Bodenparameter für die Sandschicht: $d_{10} = 0,05 \text{ mm}$, $d_{60} = 0,12 \text{ mm}$, kf-Wert = $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$, Unförmigkeitsgrad = 2,4.

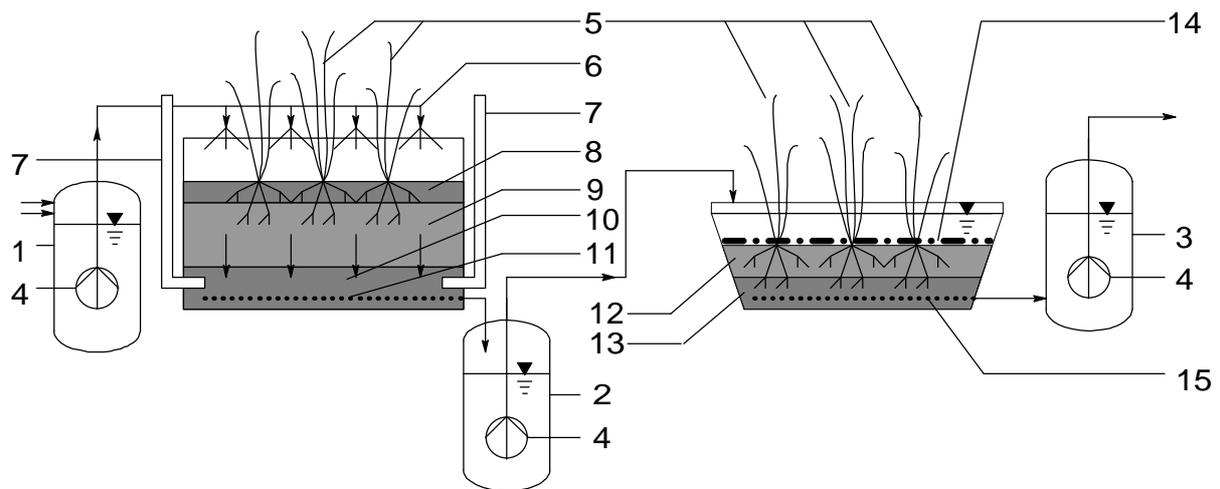


Abb. 3.-1: Aufbau der biologischen Stufe

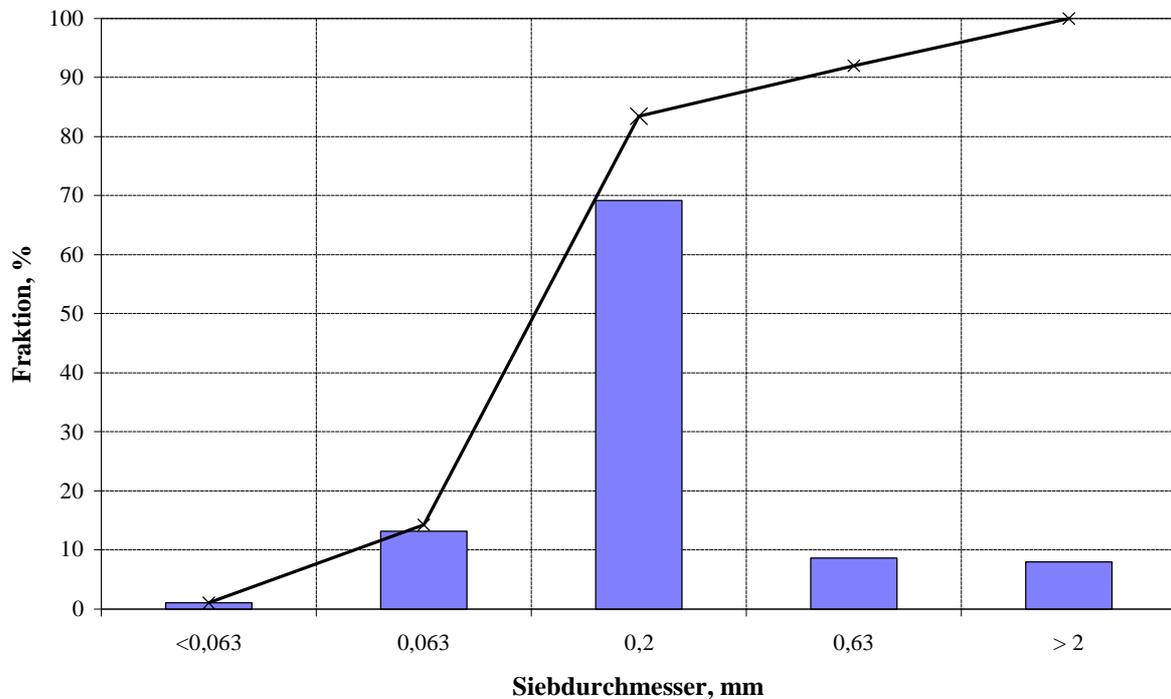


Abb. 3.-2: Kornverteilung der Sandschicht im Pflanzenfilter als Anteil (■) und Summe (×)

Unter dem Sand befindet sich eine ca. 15-20 cm dicke Grobkiesschicht (10) mit einer Korngröße von ca. 2 - 5 mm, die über vier Belüftungsrohre (7) mit der Atmosphäre verbunden ist. Dies soll einen zusätzlichen Sauerstoffzutritt von unten ermöglichen. In dieser Schicht ist ein Drainagerohr (11) eingebettet, durch das das Abwasser nach Passage aller Schichten in einen Sammelcontainer (2) gelangt.

Von hier aus wird das Abwasser mittels einer Pumpe (4) in den Denitrifikationsteich geleitet. Dieser wurde in einer nierenförmigen Teichwanne eingerichtet und hat eine Oberfläche von 0,63 m². Die Höhe der Teichwanne beträgt ca. 50 cm und verjüngt sich über drei Stufen nach unten zu einer Standfläche von ca. 0,17 m². Bei einer mittleren Füllhöhe von 40 cm beträgt das Füllvolumen des Teichs ca. 0,145 m³. In dem Teich liegt ebenfalls ein Drainagerohr (15), das in einer Grobkiesschicht (13) mit einer Höhe von ca. 20-25 cm eingebettet ist. Darüber befindet sich eine Sandschicht (12) mit einer Dicke von ca. 5 cm, ein aufliegender Sedimentations-schlammereich (14) und die eigentliche Wasserzone. Der Teich ist ebenfalls mit Wasserschwaden (5) vom Typ „Glyceria Maxima“ bepflanzt. Diese sollen nach dem Absterben oder Umknicken den denitrifizierenden Bakterien als Kohlenstoffquelle dienen. Durch das Drainagerohr (15) gelangt das behandelte Rohabwasser in den Sammelbehälter (3) und wird von dort aus in die photochemische Stufe gefördert.

3.1.2 Beschreibung der photochemischen Stufe

Als Reaktor der photochemischen Stufe wurde ein CPC-Kollektor mit einem Reaktorvolumen von 6 L gewählt. Der Aufbau der photochemischen Stufe wird in Abb. 3.-3 wiedergegeben.

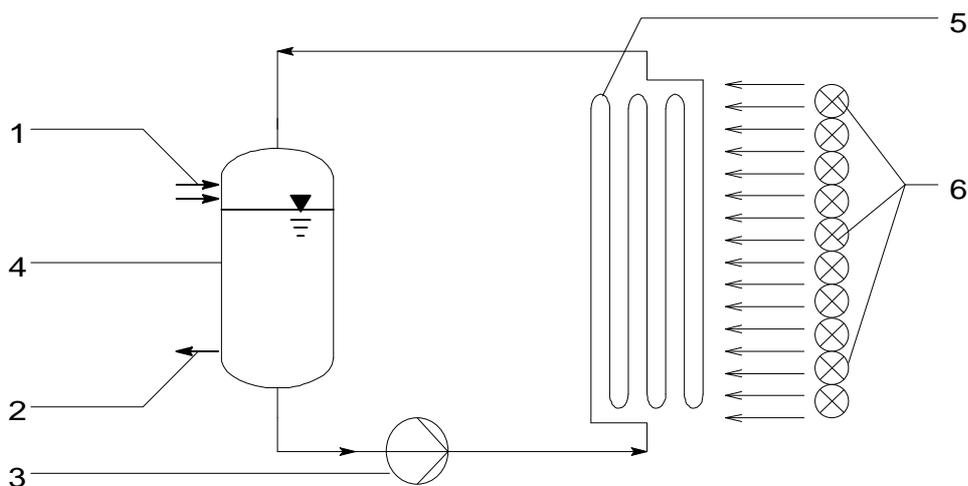


Abb. 3.-3: Aufbau der photochemischen Stufe

Der Zulauf (1) aus dem biologischen System in den Sammelcontainer (4) erfolgt über eine Pumpe (siehe oben) und TiO_2 wird als Pulver manuell zudosiert. Das Abwasser wird mittels einer Pumpe (3) durch den CPC-Reaktor (5) zurück in den Sammelcontainer (4) gefördert. Das Gesamtvolumen des Reaktorsystems bei vollständiger Füllung inklusive des Containers, der Rohrleitungen und des CPC-Reaktors beträgt insgesamt 55 L. Der Reaktor wird kontinuierlich oder intervallweise von einer Bestrahlungsquelle (6) mit UV-Strahlung mit einer Wellenlänge unterhalb von 450 nm bestrahlt.

3.1.2.1 Beschreibung der Bestrahlungszelle

Die Bestrahlungszelle besteht aus sechs einzelnen UV-Leuchtkörpern mit einer Nennleistung von je 100 W. Die von den Leuchtkörpern einschließlich des Reflektors abgegebene UV-Strahlungsleistung ($\lambda \leq 400$ nm) liegt laut Hersteller bei 27 % der Lampennennleistung und beträgt damit 162 W. Das Spektrum der von den verwendeten UV-Leuchtkörpern emittierten Strahlung ist in Abb. 3.-4 a und das Transmissionsspektrum der im CPC-Reaktor eingesetzten Duranglasröhren ist in Abb. 3.-4 b wiedergegeben. Die Gesamtstromaufnahme wurde mittels eines Drehstrommessgerätes bestimmt und beträgt 0,651 kW.

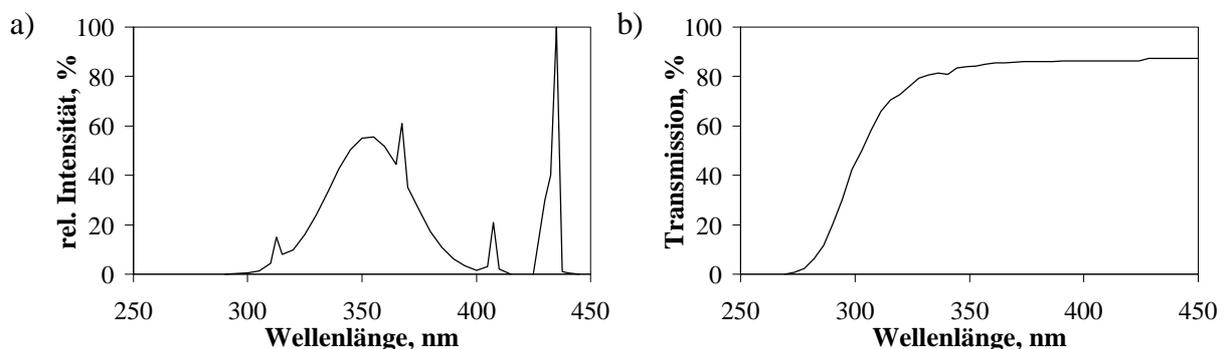


Abb. 3.-4: a) Spektrum der von den verwendeten UV-Röhren emittierten Strahlung; b) Transmission der Reaktorröhren im CPC-Reaktor

Aus den Ergebnissen in Abb. 3.-4 a und b wird deutlich, daß der Hauptteil der emittierten Strahlung im UV-A Bereich zwischen 315 und 400 nm liegt, während die verwendeten Reaktorröhren oberhalb der Absorptionskante von etwa 300 nm transparent sind.

Aus der Anzahl der Photonen, die bei einer Wellenlänge λ pro Zeiteinheit emittiert werden, ihrer Energie und der wellenlängenabhängigen Transmission kann die in den Reaktor einkoppelbare Leistung P_{\max} berechnet werden. Da nur die relative Intensität für die Lampe bekannt ist, und im Bereich unterhalb von 400 nm etwa 162 W Strahlungsleistung abgegeben wird, kann dieser Wert nur näherungsweise bestimmt werden. Die Intensität der Strahlungsquelle ist

proportional zur Anzahl der emittierten Photonen pro Zeit und die Gesamtsumme der Energie aller Photonen über alle Wellenlängen ergibt die Gesamtleistung:

$$P_{\text{ges}} = \int_{\lambda=0}^{400} \frac{n(\lambda)}{t} E(\lambda) d\lambda \quad (\text{Gl. 3.-1})$$

$E(\lambda)$ ist die Energie der Photonen und $n(\lambda)$ die Anzahl der Photonen bei der Wellenlänge λ . Die Energie der Photonen bei einer bestimmten Wellenlänge kann mittels des Planck'schen Wirkungsquantum berechnet werden.

Verwendet man statt $n(\lambda)/t$ die relative Intensität und legt um jede Wellenlänge ein Intervall $\Delta\lambda$, so kann für jedes Intervall eine Zahl $n_x(\lambda)$ berechnet werden, die der Anzahl der in diesem Intervall emittierten Photonen proportional ist. Normiert man das Produkt aus $E(\lambda)$ und $n_x(\lambda)$ im Intervall $\Delta\lambda$ auf 162 W und faßt die Transmission als Wahrscheinlichkeit für ein Photon auf, das Reaktorglas zu durchdringen, so gilt:

$$P_{\text{ges}} = \sum_{\lambda=0}^{400} n_x(\lambda) E(\lambda) \Delta\lambda = 162 \text{ W} \quad \text{und} \quad P_{\text{max}} = \sum_{\lambda=0}^{400} n_x(\lambda) E(\lambda) T(\lambda) \Delta\lambda \quad (\text{Gl. 3.-2 a, b})$$

Durch Wahl einer Bandbreite von 5 nm ergibt sich daraus eine maximal einkoppelbare Leistung von $P_{\text{max}}=134$ W, dies entspricht 82,7 % der von der Lampe im UV-Bereich abgegebenen Strahlungsleistung.

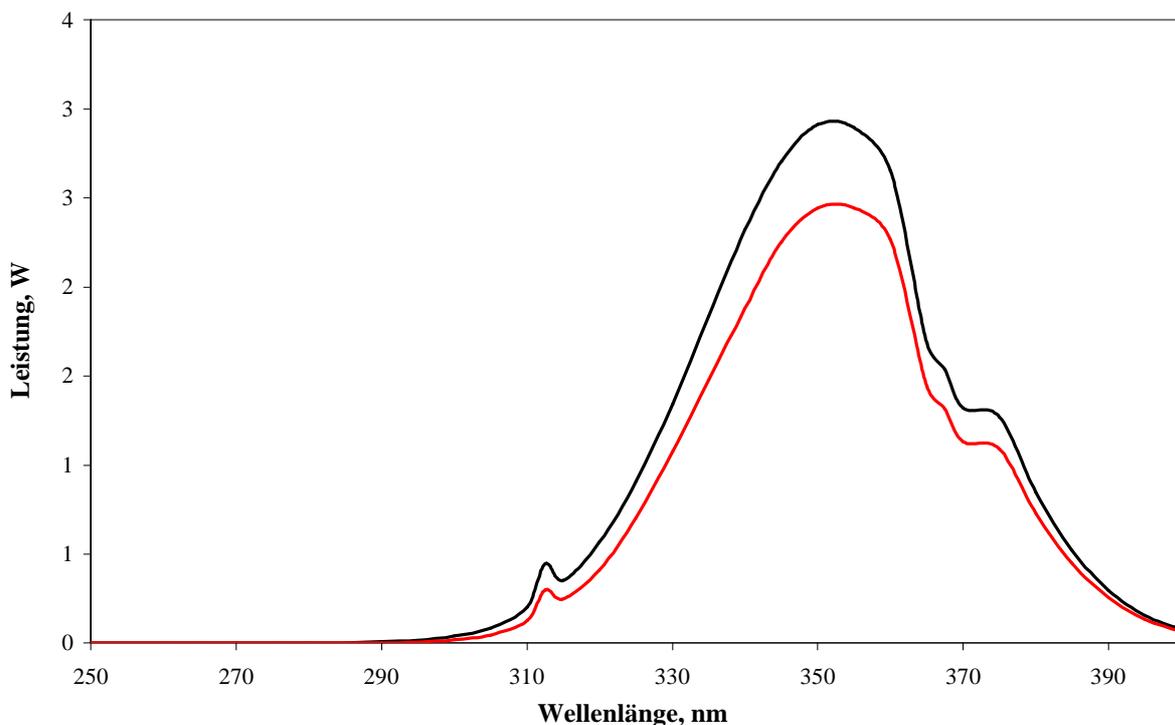


Abb. 3.-5: Lampenemission (—) und maximal einkoppelbare Leistung (—)

Die abgegebene sowie die maximal einkoppelbare UV-Strahlungsleistung werden in Abb. 3.-5 wiedergegeben. Verluste durch die am Reaktor vorbeigeführte Strahlung, z.B. infolge von Streuung oder Reflektion, bleiben bei dieser Rechnung unberücksichtigt. Auffällig ist die deutliche Abnahme des bei ca. 370 nm vorhandenen, lokalen Maximums in der tatsächlichen Emissionsleistung gegenüber der relativen Intensität (siehe Abb. 3.-4 a). Dies ist insbesondere auf die gewählte spektrale Bandbreite, aber auch auf die bei höheren Wellenlängen geringere Photonenenergie zurückzuführen.

3.1.2.2 Beschreibung des CPC-Reaktors

Der verwendete CPC-Reaktor hat eine Aperturfläche von 1 m^2 und besteht aus 8 Glasröhren, die innerhalb von W-förmigen Aluminiumspiegeln angeordnet sind. Die Reflektorflächen sind dabei parabolisch gebogen, wodurch eine optimale Ausnutzung von diffuser Streustrahlung gewährleistet wird. Das Einstrahlprofil von zwei verschieden positionierten Strahlungsquellen ist in Abb. 3.-6 wiedergegeben. Aus der Geometrie der Reaktoren wird deutlich, daß alle Photonen, die auf die Spiegelfläche treffen, in die Richtung der Reaktorröhren reflektiert werden. Dadurch kann auf die Installation einer teuren Reaktornachführung, wie sie beim Einsatz von solarer Strahlung in konzentrierenden Systemen notwendig ist, verzichtet werden. Es ist lediglich eine Ausrichtung entsprechend der geographischen Lage (Dortmund: ca. $51,5^\circ$ nördlicher Breite) notwendig.

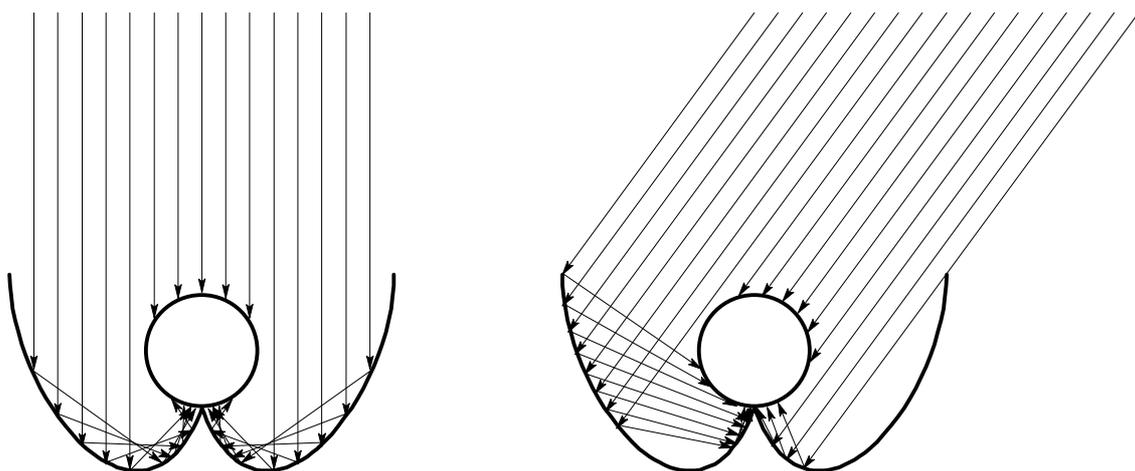


Abb. 3.-6: Strahlungsprofile in einem CPC-Reaktor

Die verwendeten Reaktorröhren haben einen Durchmesser von 2,9 cm und sind 1,4 m lang. Hiermit kann ein Anteil von etwa 8 % der einfallenden Strahlung direkt genutzt werden. Das eingesetzte Glas ist 1,5 mm dick und im UV-A Bereich transparent. Dies ist laut Herstellerangabe auf den Verzicht von eisenhaltigen Silikaten zurückzuführen. Die Absorptionskante

wurde graphisch aus dem Transmissionsspektrum bestimmt und liegt bei 300 ± 4 nm (siehe Abb. 3.-4 b). Damit wird, unabhängig vom eingesetzten Typ von TiO_2 , die im Sonnenspektrum vorhandene UV-B Strahlung (280-315 nm) kaum ausgenutzt.

3.2 Betrieb der Anlage

3.2.1 *Bewuchs des Pflanzenfilters und des Teichs*

Nach der ersten Bepflanzung entwickelte sich der Bewuchs zunächst nur langsam und mußte mehrfach erneuert werden. Eine vollständige Entwicklung der Wasserschwaden „*Glyceria Maxima*“ einschließlich der zugehörigen Durchwurzelung wurde erst zum Jahreswechsel 1999/2000 erreicht. Fremdbewuchs, z.B. durch nitrophile Nesselgewächse wie „*Urtica dioica*“, wurden regelmäßig aus dem Bodenfilter entfernt. Neben den Wasserschwaden wurden zur Beschattung der Wasseroberfläche Wasserlinsen („*Lemna minor*“) in den Teich eingesetzt. Ebenso wurde im Teich ein Bewuchs mit Gräsern, hauptsächlich „*Anthoxanthum oderatum*“, geduldet. Die Aufnahmen in Abb. 3.-7 a und b zeigen die Entwicklung der Pflanzen nach einem Zeitraum von 6 Monaten nach dem Aufbau des Systems. Zu dieser Zeit waren sowohl im Pflanzenfilter, als auch im Dentirifikationsteich, die Wasserschwaden die vorherrschende Spezies (siehe Abb. 3.-7 b).

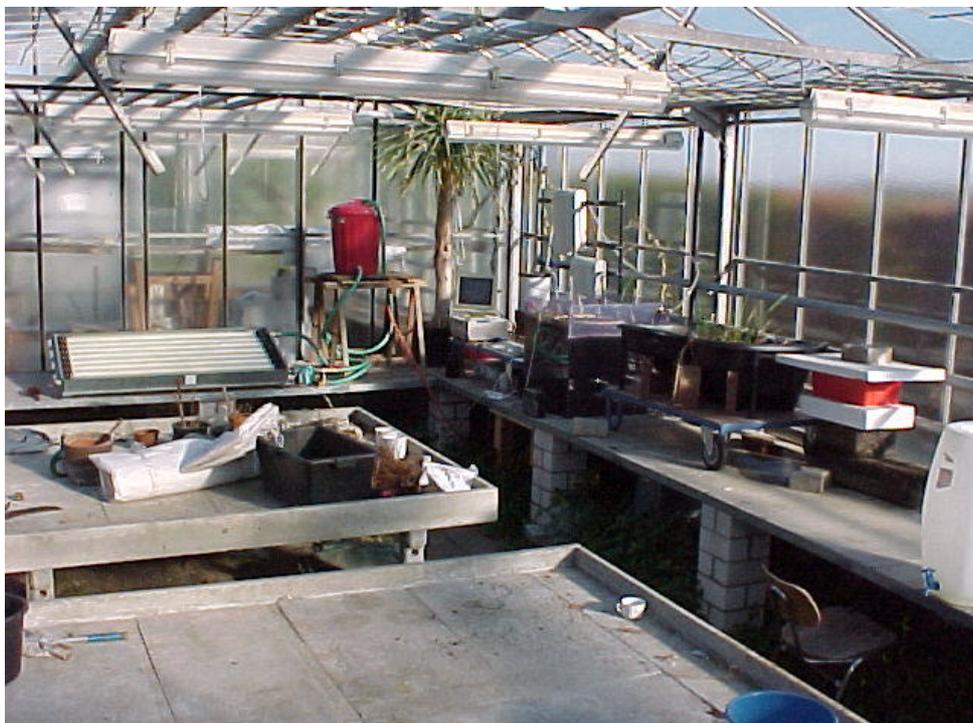


Abb. 3.-7 a: Aufbau der Anlage im August 1999



Abb. 3.-7 b: Bewuchs der Anlage im Februar 2000

3.2.2 *Zulauf des Abwassers*

Im Zeitraum von September 1999 bis Januar 2000 wurde die Anlage mit einem synthetischen Abwasser versorgt. Das Abwasser wurde mit Hilfe von Leitungswasser einmal pro Woche in einem 60 L Container zubereitet; dazu wurden pro Liter 3,3 g Zucker, 1,7 g Harnstoff und 0,01 mL eines Kompostsickerwassers dem Leitungswasser zugegeben. Ab Februar 2001 wurde anstelle des synthetischen Abwassers eine verdünnte Hühnergülle (5 L Gülle auf 60 L Wasser) verwendet. Lediglich im Mai 2000 wurde alternativ eine Trockengülle eingesetzt. Die sich ergebenden, abweichenden Ergebnisse für die Bilanzierung werden in den entsprechenden Abschnitten diskutiert.

Eine für die Untersuchungen wünschenswerte, gleichmäßige Belastung mit Abwasserinhaltsstoffen war aufgrund der stark schwankenden Zusammensetzung der realen Gülle-Chargen kaum möglich. Auch variierte die Konsistenz der Rohgülle, wodurch bei den verwendeten Pumpen die Förderung beeinflusst wird. Eine relativ gleichmäßige Dosierung konnte beim Einsatz des synthetischen Abwassers von September 1999 bis Januar 2000 gewährleistet werden.

Das Abwasser wird rechnergesteuert um 0 Uhr, 8 Uhr und 16 Uhr mit Wasser im Container (siehe Abb. 3.-1) gemischt und über den bewachsenen Bodenfilter verteilt. Dabei ist eine

konstante hydraulische Belastung von 18 L Wasser pro Tag vorgegeben, dies entspricht einer Wassersäule von 37 mm/Tag. Beim Betrieb mit Gülle traten zum Teil Verstopfungen in der Dosierpumpe auf, so daß nicht immer eine konstante Konzentration an Abwasserinhaltsstoffen gewährleistet werden konnte. Dies entspricht jedoch dem Betrieb einer normalen Kläranlage, bei der die eintreffende Schadstoffkonzentration z.B. von der Niederschlagsmenge abhängen. Der Wasserverlust durch Aufnahme, Transpiration oder Verdunstung etc. liegt bei etwa 5-6 L/Tag und ist auf die ganzjährig hohe Temperatur im Gewächshaus (ca 20-25 °C) zurückzuführen.

Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurde ein Zulauf von ca. 12 L/Tag Abwasser zum Pflanzenteich erhalten. Die Zudosierung des Abwassers erfolgte jeweils mit einem Zeitversatz von vier Stunden zur Dosierung zum Bodenfilter. Der Wasserverlust im Teichsystem betrug etwa 3-4 L/Tag. Um ein Überlaufen des Teichs zu verhindern, wurde die Dosierung der insgesamt 8-9 L/Tag an Abwasser in die photochemische Stufe jeweils 15 min vor dem Zulauf zum Pflanzenteich um 3.35 Uhr, 11.45 Uhr und 19.45 Uhr durchgeführt. Die photochemische Stufe wurde zweimal pro Woche bis auf ein betriebsnotwendiges Restvolumen von ca. 15-20 L entleert. Der Wasserverlust in der photochemischen Stufe ist dabei vernachlässigbar.

3.2.3 Dosierung von TiO_2 zur photochemischen Stufe

Die Reaktionsrate für die Oxidation von organischen Abwasserinhaltsstoffen unter Einsatz von TiO_2 nimmt umgekehrt mit der Konzentration an TiO_2 zu und nähert sich asymptotisch einem Maximalwert (siehe Kap. 1.4.4). Dieser ist von verschiedenen Reaktionsparametern abhängig, wie z.B. vom pH-Wert, dem eingesetzten TiO_2 , der Reaktorgeometrie, der Bestrahlungsquelle und dem abgebauten Substrat. Bezogen auf die Konzentration an TiO_2 (hier P25) kann für den verwendeten CPC-Reaktor angenommen werden, daß 95 % der maximalen Reaktionsrate erreicht werden, wenn die Konzentration an TiO_2 im Abwasser mindestens 0,2 g/L beträgt [8, 13, 226]. Zum Vergleich liegt diese Konzentration für den im Labor verwendeten Rohrreaktor bei 0,5 g/L. Die oben beschriebene Zudosierung von jeweils 2,7-3 L Abwasser im 8 h Rhythmus macht es demnach notwendig, zeitgleich etwa 0,6 g an pulverförmigen TiO_2 zuzugeben. Da eine geeignete Dosiereinheit nicht verfügbar war, wird zu einer bestimmten Zeit eine entsprechend große Menge an pulverförmigen TiO_2 zugegeben, wobei die daraus resultierende Konzentration an suspendiertem TiO_2 mit zunehmenden Abwasservolumen immer geringer wird. Die erreichte Minimalkonzentration an TiO_2 vor der erneuten Zugabe sollte dabei nicht unter 0,2 g/L fallen. Dieser Wert wird für die Berechnung der Zugabemenge und des

Zugabezeitpunktes auf 0,5 g/L erhöht, um einen ausreichenden Sicherheitsspielraum aufrecht zu erhalten. Bei allen Berechnungen wird davon ausgegangen, daß zunächst eine entsprechende Abwassermenge aus dem Solarreaktor abgelassen, und dann eine, dem Verlust äquivalenten Menge an TiO_2 wieder zugegeben wird. In der Abb. 3.-8 sind Modellierungen für den Verlauf der Konzentration an TiO_2 im Photoreaktor wiedergegeben, wenn die Zugabe im 8 h-Rhythmus, täglich sowie zweimal wöchentlich erfolgt.

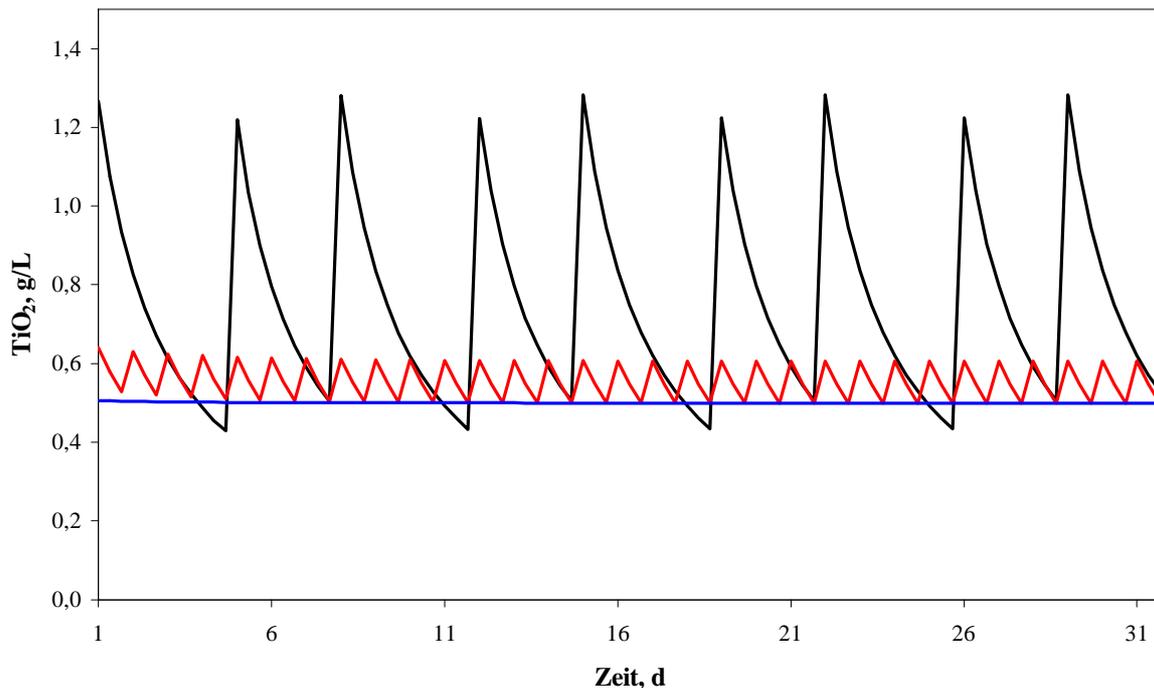


Abb. 3.-8: Berechnete Konzentration an suspendiertem TiO_2 im CPC-Reaktor bei einer Zugabe von pulverförmigen TiO_2 alle 8 h (—), täglich (—) und zweimal wöchentlich (—)

In allen Fällen wird von einem mittleren Füllvolumen von 28 L ausgegangen, das sich ergibt, wenn Montags und Donnerstags, parallel zur Probennahme 36 bzw. 27 L Abwasser aus dem Solarbehälter abgelassen werden. An beiden Tagen werden anschließend jeweils 13 g an TiO_2 zugegeben. Für den Fall einer täglichen Zudosierung werden jeweils 8-9 L Abwasser abgelassen und 4 g an TiO_2 zugesetzt. Im letzten Fall erfolgt eine Zudosierung von 1,5 g an TiO_2 im 8 h Rhythmus nachdem 2,7-3 L Abwasser abgelassen wurden. Aus Abb. 3.-8 wird deutlich, daß die letzte Variante eine sehr konstante Konzentration an TiO_2 im Abwasser liefert, während in den beiden anderen Fällen die Konzentration mehr oder minder stark variiert. Im ersten Fall wird sogar die Minimalkonzentration von 0,5 g/L unterschritten. Ein Vergleich der verschiedenen Möglichkeiten zur Zudosierung des TiO_2 ist in Tab. 3.-1 dargestellt. Hieraus wird deutlich, daß den beschriebenen Nachteilen der zweimal wöchentlichen Dosierung ein

geringerer Verbrauch an TiO₂, eine höhere, mittlere Konzentration und eine deutlich einfachere Handhabung gegenübersteht. Die hohen Schwankungen können akzeptiert werden, da eine höhere Konzentration an TiO₂ die Reaktionsrate kaum beeinflusst und die oben angegebene Mindestkonzentration von 0,2 g/L nicht, bzw. die von 0,5 g/L nur gelegentlich für maximal 8 h pro Woche unterschritten wird. Eine Zudosierung „zweimal wöchentlich“ wurde daher für den Betrieb der photochemischen Stufe eingesetzt. Das verwendete Verfahren zum Monitoring der Konzentration an TiO₂ sowie die Untersuchung der tatsächlichen vorliegenden Konzentrationen im CPC-Reaktor werden im Kap. 3.2.4.2.9 bzw. Kap. 3.3.7.2 beschrieben.

Tab. 3.-1: Parameter bei verschiedenen Arten der Zudosierung von TiO₂

	2 x wöchentliche Dosierung	tägliche Dosierung	8 h Dosierung
Startmasse TiO ₂	19 g	16 g	14 g
mittlere Konzentration	0,8 g/L	0,56 g/L	0,501 g/L
Standardabweichung	0,3 g/L	0,04 g/L	0,001 g/L
Gesamter Verbrauch an TiO ₂ (30 Tage)	123 g	136 g	152 g

3.2.4 Bestimmung der Abwasser- und Bodenparameter

3.2.4.1 Probennahme

Zweimal pro Woche (Montags und Donnerstags) erfolgte die reguläre Probennahme. Weitere Proben wurden bei Bedarf entnommen. Aus den Behältern (1)-(3) (siehe Abb. 3.-1) und dem Behälter (1) (siehe Abb. 3.-3) wurden um 8.05 Uhr direkt nach der Zulaufdosierung jeweils 500 mL entnommen. Die Probe 1 ist eine mittlere Zulaufstichprobe über 24 h, die Probe 2 entspricht dem Ablauf des Bodenfilters und dem Zulauf zum Denitrifikationsteich. Die Verweilzeit des Abwassers beträgt etwa 24 h, so daß diese Probe als eine Tagesmischprobe betrachtet werden kann. Die Probe 3 wurde als Ablauf vom Teich und als Zulauf zum CPC-Reaktor entnommen. Die Probe 4 wurde während der Entleerung des Solarbehälters (siehe oben) entnommen. Die Proben wurden sofort nach der Entnahme im Labor analysiert, eine Konservierung erfolgte nur bei Bedarf durch Tiefkühlung bei -18°C. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes, des pH-Wertes und des biologischen Sauerstoffbedarfs wurde jedoch in jedem Falle sofort durchgeführt.

Proben des im Pflanzenfilter eingesetzten Bodenmaterials wurden während des Aufbaus der Anlage und nach einer einjährigen Betriebszeit im September 2000 entnommen. Die zweite Probennahme erfolgte mit Hilfe eines Kernbohrprobennehmers, so daß es möglich war, ein Tiefenprofil zu erstellen. Insgesamt wurden fünf Proben im gleichmäßigen Abstand entlang der Diagonalen aus dem Pflanzenfilter entnommen und die zusammengehörigen Schichten wurden vereinigt. Wurzelteile und Bodentiere wurden manuell aussortiert und Partikel mit einem Durchmesser von mehr als 2 mm entfernt. Die Bestimmung der Bodenbiomasse und der Bodenfeuchte erfolgte sofort, für die weiteren Untersuchungen wurden die Proben zur Konservierung luftgetrocknet und anschließend bei -18°C gelagert.

3.2.4.2 *Bestimmungsmethoden Abwasser*

Um Interferenzen bei den spektralphotometrischen Verfahren, die z.B. durch Streuung an ungelösten Partikeln im Abwasser verursacht werden können, zu vermeiden, wurden die Abwasserproben membranfiltriert (Typ SFCA, $0,45\ \mu\text{m}$). Gelegentlich war eine Vorfiltration mit Glasfaserfiltern notwendig. Diese Prozedur wurde, soweit nicht anders beschrieben, bei der Bestimmung aller Parameter verwendet, die in der jeweiligen Überschrift durch den Zusatz „gelöst“ gekennzeichnet sind. Die Abwasserproben wurden entsprechend des Meßbereichs verdünnt. Das Spektralphotometer „Multilab P5“ verfügt für die verwendeten Reagenziensätze über vorprogrammierte Kalibrierungen, eine Neukalibrierung ist daher nur bei Lampenersatz notwendig.

3.2.4.2.1 Bestimmung von gelöstem Ammoniumstickstoff mit Hilfe des Reagenziensatzes „Spektroquant 14752“ [203, 204]

Ammonium reagiert bei $\text{pH} = 13$ mit Hypochlorit zu Monochloramin, das dann mit Thymol ein Indophenol bildet. Die Reaktion wird durch Nitroprussid-Natrium katalysiert und das blaue Indophenol kann bei 690 nm spektralphotometrisch bestimmt werden. Die Abwasserprobe wird durch Zugabe einer Lösung von NaOH alkalisch gemacht und anschließend mit Natriumhypochlorit versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 min wird das Nitroprussid-Natrium zusammen mit dem Thymol in alkoholischer Lösung zugetropft. Die Bildung des Indophenols ist nach weiteren 10 min abgeschlossen und die Extinktion kann gegen eine gleich behandelte Blindprobe gemessen werden.

3.2.4.2.2 Bestimmung von gelöstem Nitratstickstoff mit Hilfe des Reagenziensatzes „Spektroquant 14773“ [203, 204]

Der Nitratstickstoff wurde nach Reaktion mit 2,6-Dimethylphenol als roter Farbstoff bei 520 nm spektralphotometrisch bestimmt. Dazu wird 2,6-Dimethylphenol in konzentrierter H₂SO₄ gelöst und zu der Abwasserprobe gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 10 min wird die Extinktion der Probe gegen eine gleich behandelte Blindprobe gemessen.

3.2.4.2.3 Bestimmung von gelöstem Nitritstickstoff mit Hilfe des Reagenziensatzes „Spektroquant 14776“ [203, 204]

Nitrit bildet im sauren Milieu mit Sulfanilsäure und N-[Naphthyl-(1)]-ethyl-diammoniumdichlorid (NNEDDC) einen rotvioletten Farbstoff, der mit Hilfe der Absorptionsbande bei 540 nm spektralphotometrisch bestimmt werden kann. Die Abwasserprobe wird mit den beiden Reagenzien versetzt und nach einer Reaktionszeit von 10 min kann die Extinktion der Probe gegen eine gleich behandelte Blindprobe gemessen werden.

3.2.4.2.4 Bestimmung von Gesamtstickstoff mit Hilfe des Reagenziensatzes „Crack Set 20“ bzw. „MN 83“ [203, 204]

Der Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes erfolgt durch oxidativen Aufschluß des organisch gebundenen Stickstoffs nach Koroleff als Nitratstickstoff (siehe oben). Für den Aufschluß werden der Abwasserprobe etwa 20 mg an Natriumhypochlorit zugegeben. Bei höheren CSB-Werten (> 300 mg/L) in der eingesetzten Probe wird die Oxidationsmittelmenge entsprechend erhöht; dies ist nach Verdünnung der Abwasserprobe zur Meßbereichsanpassung nur selten notwendig. Die Lösung wird anschließend 60 min bei 100°C im Thermoblock aufgeschlossen und das überschüssige Oxidationsmittel nach Abkühlen auf RT durch Zugabe von 5 mg Natriumsulfit zerstört. Der Nitratstickstoff kann anschließend ohne weitere Vorbehandlung in dieser Lösung bestimmt werden (siehe Kap. 3.2.4.2.2).

3.2.4.2.5 Bestimmung des Sauerstoffgehalts [203, 204]

Der Sauerstoffgehalt der Proben und der biologische Sauerstoffbedarf (nur Verbrauchsmessung) wurde amperometrisch mit Hilfe einer sauerstoffselektiven Elektrode bestimmt. Dabei schirmt eine sauerstoffdurchlässige Membran die Arbeitselektrode und die Bezugselektrode gegen die Lösung im Außenraum ab und das Potential der Arbeitselektrode ist vom Sauerstoffpartialdruck in der umgebenden Lösung abhängig. Eine Kalibrierung erfolgt vor jeder Messung unter Verwendung einer Temperaturkompensation in wasserdampfgesättigter Luft.

3.2.4.2.6 Bestimmung von organischem und anorganischem Kohlenstoff [203, 204]

Der Gesamtkohlenstoffgehalt im Abwasser wird nach Verbrennung der Probe in einem Sauerstoffstrom bei 850 °C auf einem Pt-Katalysator mittels der Infrarotabsorption des entstehenden CO₂ bestimmt. Der anorganische Kohlenstoff wird als CO₂ unter Verwendung eines sauren Katalysators bei 160 °C ausgetrieben und ebenfalls infrarotspektrometrisch bestimmt. Mit Hilfe des verwendeten TC/TIC Analysator der Fa. Dimatec können beide Messungen parallel durchgeführt werden. Dabei werden die gemessenen Absorptionen über einen Zeitraum von 10 min integriert.

Die Kalibrierung bei den Absorptionsmessungen wurde gemäß DIN 31648 mittels einer Stammlösung an KHC₈H₄O₄, Na₂CO₃ und NaHCO₃ in Wasser durchgeführt. Die Kalibrierung ist in der Regel bis zum Austausch des Katalysatormaterials in den Reaktoren über mehrere Monate stabil. Zur Überprüfung der Kalibrierungen wurde regelmäßig frisch angesetzte Standardlösung mit bekannter Konzentration (TC = 400 mg/L, TIC = 100 mg/L) analysiert. Die Qualitätsregelkarte für das Jahr 2000 ist in Abb. 3.-9 dargestellt. Für den σ -Wert, der den Warn- und den Kontrollbereich bestimmt, wird die relative Verfahrensstandardabweichung über die Kalibrierkurve von 1 % (bei Kanal 1: 0,52 % und bei Kanal 2: 0,76 %) zugrunde gelegt.

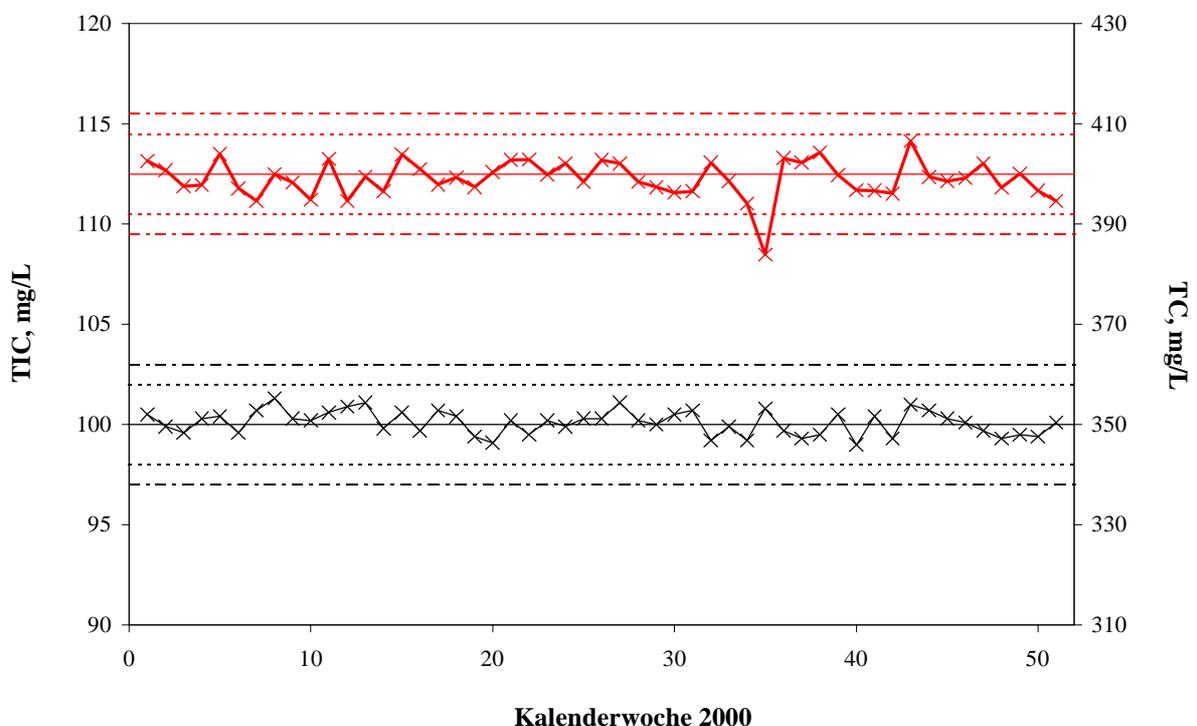


Abb. 3.-9: QS-Regelkarte für Dimatoc 100 mit dem Kanal 1 (TIC ×) und Kanal 2 (TC, ×)

Deutlich zu erkennen ist der Wert für den Kanal 2 (TC), der in der KW 35 außerhalb des Kontrollbereichs liegt. Darauf wurden beide Reaktoren ausgetauscht. Gut sichtbar ist, daß es für den Kanal 1 zwei Bereiche mit sieben aufeinander folgenden Werten oberhalb dem Mittelwert (KW 8-13) und sieben aufeinanderfolgende, fallende Werte (KW 42-50) gibt. Letzteres konnte mit einer Leckage im Gassystem in Verbindung gebracht werden. Infolge dieser internen Qualitätskontrolle wurde zweimal ein Katalysator austausch mit der dazugehörigen Reaktorkalibrierung (Januar 2000 und August 2000) durchgeführt.

Der TOC wird aus der Differenz des gesamten und des anorganischen Kohlenstoffs berechnet. Um die Vergiftung des Katalysators durch die Gülle möglichst gering zu halten, wurden die Proben vor der Analyse durch hydrophile Membranen, Typ SFCA 0,45 µm, filtriert. Dabei werden ungelöste Bestandteile entfernt und man erhält den DOC bzw. DIC, also den gesamten gelösten organischen und gelösten anorganischen Kohlenstoff. Beide Verfahren werden in der DIN EN 1484 Vorschrift (1997) beschrieben.

3.2.4.2.7 Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs mit Hilfe des Reagenziensatzes „MN 26“ und „MN 29“ [203, 204]

Der CSB wurde nach einem silberkatalysierten Aufschluß mit $K_2Cr_2O_7$ in konzentrierter Schwefelsäure bestimmt. Dazu wurde ein, an die DIN 38409 Teil 41 angelehntes Verfahren zur Bestimmung des CSB in hochbelasteten Abwässern eingesetzt. Das Prinzip dieses Verfahrens ist eine spektralphotometrische Bestimmung der Zunahme der Konzentration von Cr^{3+} (MN 26) bzw. die Abnahme der Konzentration von Cr^{6+} (MN 29) beim Aufschluß. Es wurden im Handel erhältliche Rundküvetten verwendet, da so der Bedarf an umweltschädlichen Reagenzien niedrig gehalten werden kann. Unlösliche Partikel wurden durch zweistündige Sedimentation aus der Rohprobe entfernt. 2 mL des überstehenden Abwassers wurden dann zu 2,5 mL einer Lösung von $HgSO_4$, Ag_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ in konzentrierter H_2SO_4 gegeben und zwei Stunden bei 145°C im Thermoblock aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen konnte der CSB direkt bestimmt werden.

3.2.4.2.8 Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs nach dem Prinzip der „Verdünnungs-“ bzw. „Eigenbedarfsmessung“ [203, 204]

Zur Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs wurden in dieser Arbeit zwei Verfahren eingesetzt. Das erste Verfahren ist als Verdünnungsmessung bekannt und beruht auf der Bestimmung der Sauerstoffzehrung in einem abgeschlossenen System. Dazu wird das

Abwasser, entsprechend dem erwarteten BSB_5 -Wert ($BSB_5^{erw.} \approx 1/2$ CSB), mit einer sauerstoffgesättigten Nährsalzlösung verdünnt und 250 mL dieser Lösung fünf Tage unter Luftabschluß bei einer Temperatur von 20°C im Dunkeln gelagert. Aus der Differenz des Sauerstoffgehaltes vor und nach diesem Vorgang, dem Verdünnungsfaktor und dem Sauerstoffverbrauch einer gleichbehandelten Blindlösung wird dann der BSB_5 errechnet. Die Verdünnung soll so eingestellt werden, daß nach Abschluß der Messung 2 mg/L Sauerstoff verbraucht wurden und noch ein Restsauerstoffgehalt von 2 mg/L im Abwasser vorliegt.

Der unerwünschte Sauerstoffverbrauch infolge der Nitrifikation kann durch Zugabe von 1 mL einer Lösung an 10 mg/L Allylthioharnstoff in Wasser verhindert werden. Als Nährlösung wurde eine Lösung von 0,425 g KH_2PO_4 , 0,088 g NaOH, 0,002 g $(NH_4)_2SO_4$, 0,0225 g $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, 0,0275 g $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$ und 0,15 mg $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ in 1 L Wasser eingesetzt. 10 L dieser Lösung wurden mit 0,1 mL Gülle verkeimt und bis zum Gebrauch mehrere Tage im Dunkeln mittels einer Aquariumpumpe belüftet. Bei diesem Verfahren wird die Verdünnung toxischer Substanzen, ebenso wie die Inhibierung der Sauerstoffzehrung durch gebildetes CO_2 nicht berücksichtigt. Ebenso ist bei hohen BSB -Werten eine Sauerstoffzufuhr nicht möglich. Um diesem Fall zu vermeiden, wurden in der Praxis Parallelansätze mit verschiedenen Verdünnungen analysiert.

Das zweite Verfahren, das als Eigenbedarfsmessung bekannt ist, beruht auf der Aufnahme von Sauerstoff aus einem abgeschlossenen Gasraum. Dazu wird ein definiertes Volumen an Abwasser, dessen Menge vom erwarteten BSB abhängig ist, in eine Flasche gegeben und die Lösung mit einigen Tropfen Allylthioharnstofflösung versetzt. In den Flaschenhals wird ein Gummiköcher mit 2-3 NaOH-Plätzchen eingehängt und die Flasche wird mit einem Druckmesskopf (OxiTop®) verschlossen. Die Flasche wird, analog zum obigen Verfahren, fünf Tage im Dunkeln bei 20°C aufbewahrt. Während der Messung wird in der Lösung Sauerstoff verbraucht, und die Lösung steht mit dem Gasraum im Gleichgewicht. Das gebildete CO_2 wird als $NaHCO_3$ gebunden, so daß ein Unterdruck entsteht, der von dem Druckmesskopf registriert wird. Aus dem eingesetzten Volumen an Abwasser kann dann aus der Druckdifferenz auf den BSB_5 geschlossen werden. Bei diesem Verfahren werden die o.a. Nachteile eliminiert, da unverdünntes Abwasser eingesetzt und entstehendes CO_2 gebunden wird. Allerdings ist auch bei diesem Verfahren das Arbeiten mit Parallelansätzen notwendig, um Meßbereichsüberschreitungen zu vermeiden.

3.2.4.2.9 Bestimmung der Konzentration an suspendiertem TiO_2 (P25)

Für das Monitoring der photochemischen Stufe ist die Entwicklung eines Verfahrens erforderlich, mit dem es möglich ist, die Konzentration an suspendiertem TiO_2 im Abwasser schnell und einfach zu bestimmen. Die zu erwartenden Konzentrationen an TiO_2 liegen im Bereich von zwischen 0 bis 2 g/L. Hierzu bietet sich die Turbidimetrie an, die auf der Streuung von Strahlung an festen Partikeln beruht. Bekannt ist eine Methode zur Bestimmung der Trübung von Gewässerproben gemäß DIN 38402. Hierbei wird von einer Mischung aus Hydrazinsulfat und Hexamethylentetramin als Referenz für eine „Standardtrübung“ Gebrauch gemacht [204]. Im vorliegenden Fall kann TiO_2 selbst zur Erstellung von Lösungen mit einer definierten Trübung verwendet werden. Durch die Verwendung des Abwassers als Lösungsmittel werden Interferenzen, insbesondere infolge von Eigenfärbung, weitgehend vermieden. Infolge der Anwesenheit von Fremdpartikeln kann es jedoch zu Überbefunden kommen. Daher kann das Verfahren, wie im vorliegenden Fall, nur für ein „vorgereinigtes“ Abwasser angewendet werden.

Bei der Bestimmung der Konzentration an TiO_2 wurden Standardsuspensionen an TiO_2 in dem entsprechenden Abwasser angesetzt und die Extinktion der Suspension gegen die einer membranfiltrierten Suspension ($0,45 \mu\text{m}$) bei 620 nm gemessen. Jede Küvette wurde vor der eigentlichen Messung 60 s mit Ultraschall behandelt, um Gasblasen zu entfernen und um das Auftreten von Ablagerungen von TiO_2 zu minimieren. In Abb. 3.-10 a sind der Korrelationskoeffizient und die relative Verfahrensstandardabweichung (RSD) als Funktion des Meßbereichs dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die relative Standardabweichung niedrig bleibt, solange eine Konzentration von 0,15 g/L an TiO_2 nicht überschritten wird. Ab hier wird auch das Linearitätskriterium ($R > 0,999$) nicht mehr erfüllt. Die Änderung der Extinktion mit der Konzentration und die Ausgleichsgerade für den linearen Bereich sind in Abb. 3.-10 b wiedergegeben. Für die weiteren Messungen wurde der Meßbereich zwischen 0 und 0,150 g/L TiO_2 festgelegt. Die Nachweisgrenze beträgt 2 mg/L an TiO_2 bei einer Empfindlichkeit von 8,37 L/g und einer relativen Standardabweichung von 0,6 %. Das Verfahren hat somit eine hohe Präzision und ist nach Verdünnung der Abwasserprobe (1:10) optimal für den zu erwartenden Konzentrationsbereich in den bei dieser Arbeit anfallenden Probenlösungen angepaßt. Die Konzentrationen an TiO_2 in einer Abwasserprobe aus der photochemischen Stufe, die mittels externer Kalibrierung und Standardaddition erhalten wurden, weichen um einen Faktor von 1,0012 (1,2 %) voneinander ab. Das vorgestellte Verfahren wurde im Weiteren für die Bestimmung von suspendierten TiO_2 in der photochemischen Stufe verwendet.

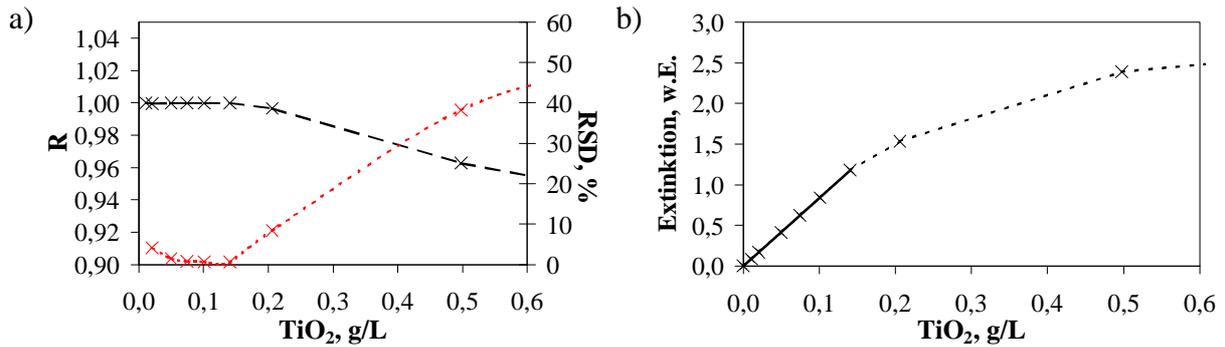


Abb. 3.-10: a) Korrelationskoeffizient R (x) und RSD (x) als Funktion des Meßbereichs, b) Zunahme der Extinktion mit der Konzentration an TiO₂ (mit linearem Bereich bis 0,15 g/L)

3.2.4.3 Bestimmung der Bodenparameter

3.2.4.3.1 Bestimmung von Trockenmasse, Haftwasser und Glühverlust [203, 204]

Die Bestimmung der Feuchteparameter und des Glühverlustes des Bodens wurde nach der Arbeitsvorschrift DIN 38402 durchgeführt. Durch Ausheizen des Bodens bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C kann die Trockenmasse des Bodens bestimmt werden. Für den Bezug der Bodenparameter auf die eingesetzte Bodentrockenmasse muß die relative Bodenfeuchte berechnet werden als

$$\frac{m_w - m_D}{m_w} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 3.-3})$$

m_D ist die Trockenmasse und m_w die Masse des feucht eingewogenen Bodens.

Der Haftwassergehalt gibt Auskunft über die Menge des in anorganischen Strukturen eingelagerten Kristallwassers und wird durch Erhitzen des trockenen Bodens auf 180°C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Einen Aufschluß über den Anteil der insgesamt vorhandenen Kohlenstoffverbindungen erhält man durch die Veraschung des Bodens bei 600°C bis zur Gewichtskonstanz. Die Angaben für das Haftwasser und die organischen Bodeninhaltsstoffe sind analog zu Gl. 3.-3.

3.2.4.3.2 Siebanalyse [203]

Die Korngrößenverteilung des eingesetzten Sandes wurde mittels eines Siebsatzes (2 mm, 0,63 mm, 0,2 mm, 0,063 mm) bestimmt (siehe Kap. 3.1.1). Dazu wurden ca. 20 g an luftgetrocknetem Sand über Nacht in 25 mL einer Lösung an 100 g Na₄P₂O₇ in 1 L Wasser verquollen und nach Zugabe von 200 mL Wasser während 1 h geschüttelt. Die Suspension wurde durch den Siebsatz gegeben und mit viel Wasser nachgespült. Die einzelnen Siebe wurden dann

bei 105°C getrocknet und die Auswaage der Fraktion erfolgte nach Erreichen der Gewichtskonstanz.

3.2.4.3.3 Bestimmung des CSB für den Boden [203]

Bei der Bestimmung des CSB werden die organischen Bestandteile des Bodens mit $K_2Cr_2O_7$ oxidiert und nicht verbrauchtes $Cr_2O_7^{2-}$ zurücktitriert. Hieraus kann auf den chemischen Sauerstoffbedarf der Probe geschlossen werden.

Dazu wurden etwa 2 g (ca. 0,5 g bei Kompostproben) in einen 250 mL Meßkolben eingewogen und mit 40 mL konzentrierter H_2SO_4 und 25 mL einer Lösung von 0,33 mol/L an $K_2Cr_2O_7$ versetzt. Die Mischung wurde bei 120°C 3 h im Trockenschrank erwärmt und während dieser Zeit wurde gelegentlich geschwenkt. Nach Abkühlen der Probe wurde auf 250 mL aufgefüllt und nach Absetzen der Schwebstoffe ein Aliquot (10 mL) der überstehenden Lösung mit einer Lösung von 0,1 mol/L an $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ gegen Ferroin als Indikator titriert.

3.2.4.3.4 Bestimmung der Bodenbiomasse

Das hierzu eingesetzte Verfahren nach Jörgensen [228] beruht auf der Lysis von Bakterienmembranen durch eine Begasung des Bodens mit Chloroform. Hierdurch werden Zellbestandteile einer sauren Extraktion zugänglich gemacht. Zur Bestimmung der Bodenbiomasse wurden zwei Aliquote gebildet, von denen eines direkt und das andere nach einer Begasung extrahiert wurden. Der Feuchteanteil des zu untersuchenden Bodens sollte nicht unter 40 % liegen und die Probennahme darf nicht länger als fünf Stunden zurückliegen. Zur Bestimmung des tatsächlichen Extraktionsvolumens muß die Bodenfeuchte bekannt sein (siehe Kap. 3.2.4.3.1). Weiterhin muß unstabiliertes (ethanolfreies) Chloroform eingesetzt werden. Der Anteil an Biomasse pro Gramm Boden kann dann aus der Differenz des TOC der begasten und der unbegasten Probe berechnet werden als:

$$\frac{\frac{TOC_{Ex}^F \cdot V_{Ex}^F}{m_D^F} - \frac{TOC_{Ex}^{UF} \cdot V_{Ex}^{UF}}{m_D^{UF}}}{0,45} \text{ [mg/g]} \quad (\text{Gl. 3.-4})$$

$$\text{mit } V_{Ex} = \frac{(m_W - m_D)}{\rho} + 100 \text{ [mL]} \quad (\text{Gl. 3.-5})$$

dabei ist TOC_{Ex} die Konzentration an organischen Kohlenstoff im Extrakt des begasten (F) und des unbegasten (UF) Bodens, ρ die Dichte von Wasser und V_{Ex} das gesamte

Extraktionsvolumen als Summe aus Bodenwasser und zugesetztem Extraktionsmittel. Als Korrekturfaktor für eine unvollständige Extraktion wird allgemein 0,45 angenommen [228].

Zur Bestimmung des Anteils an Biomasse wurden etwa 50 g Trockenmasseäquivalente der Bodenprobe mit 100 mL einer Lösung von 0,5 mol/L an K_2SO_4 extrahiert und der TOC der Extrakte bestimmt (siehe Kap. 3.2.4.2.6). Die Extraktion kann am Besten mit Hilfe einer Schüttelmaschine (40 min bei 200 min^{-1}) durchgeführt werden und die Extrakte wurden vor der TOC Bestimmung filtriert (Whatman 202). Die Begasung eines Aliquotes wurde in einem Exsikkator durchgeführt; darin befand sich die Bodenprobe, ein Becherglas mit 25 mL Chloroform und ein Becherglas mit 0,5 g Natronkalk. Der Exsikkator wurde bis zum Sieden des Chloroforms evakuiert, nach weiteren 2 min verschlossen und im Dunkeln gelagert. Die Begasung war nach 24 h abgeschlossen und überschüssiges Chloroform konnte dann entnommen werden. Anschließend wurde der Exsikkator wiederholt evakuiert und belüftet, bis kein Chloroformgeruch mehr wahrnehmbar war.

3.3 Bilanzierung der Anlage

Für die Bilanzierung der kombinierten Abwasserbehandlungsanlage wurden die untersuchten Abwasserparameter bestimmt und für jede Stufe getrennt betrachtet. Bei der Bilanzierung wird im folgenden für jeden Parameter zwischen dem Abbau der Konzentration und dem Abbau der Fracht unterschieden. Im Gegensatz zum Abbau der Konzentration berücksichtigt der Abbau der Fracht den Wasserverlust in der betrachteten Stufe und erlaubt Rückschlüsse auf die abgebaute Gesamtmasse an Abwasserinhaltsstoffen. Daraus ergibt sich eine Abbaurate für die Konzentration, die die Änderung der Konzentration zwischen Zu- und Ablauf beschreibt und eine Abbaurate für die Fracht, die den „Stoffstrom“ erfaßt. Die Frachtwerte müssen auf die Fläche des Pflanzenfilters, das Volumen des Teichs bzw. die Fläche des CPC-Reaktors und auf den jeweiligen Volumenstrom bezogen werden. Die Umrechnung führt zu unterschiedlichen Werten für den Ablauf der einen und den Zulauf der folgenden Stufe, die in den Bilanzdiagrammen dargestellt werden. Die transportierten Stoffströme bleiben jedoch immer erhalten.

Im Folgenden werden die Monatsmittelwerte, die Gesamtsumme im Betriebszeitraum und der daraus errechnete Jahresmittelwert angegeben; abweichende Zeiträume sind entsprechend gekennzeichnet. Da die Berechnung einer „mittleren Abbaurate (der Fracht bzw. der Konzentration)“ mathematisch nicht korrekt ist, werden die angegebenen Werte aus den Mittelwerten

von Zu- und Ablauf der jeweiligen Stufe über den gesamten Zeitraum errechnet; eine Standardabweichung kann hierzu aber nicht angegeben werden.

3.3.1 *Abbau der oxidierbaren Substanz - CSB*

Der CSB ist die Masse Sauerstoff, die für die Oxidation der Abwasserinhaltsstoffe in einem gegebenen Abwasservolumen benötigt wird und ist eine wichtige Beurteilungsgröße für die Effizienz der Modellkläranlage. 1 kg an CSB entspricht z.B. 940 g an bioverwertbarer Saccharose; daher wird der Begriff „oxidierbare Substanz“ im Folgenden als Synonym zum CSB verwendet. Mit dem CSB werden bis auf wenige Ausnahmen alle organischen Verbindungen und einige anorganische Ionen (z.B. NO_2^- , S^{2-} und Fe^{2+}) erfaßt, nicht enthalten ist $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. Im CSB sind auch Substanzen mit berücksichtigt, die biologisch kaum oder nicht abbaubar sind. Die biologische Abbaubarkeit kann im einfachsten Fall mit dem Verhältnis von BSB_5 zu CSB angegeben werden. Zusammen mit der Konzentration an Ammoniumverbindungen kann somit ein Sauerstoffbedarf und die Sauerstoffdeckung berechnet werden. Von einer Sauerstoffunterversorgung können Bakterienstämme unterschiedlich stark betroffen werden. So kann z.B. eine Überversorgung mit Nährstoffen bei gleichbleibender CSB-Abbauleistung eine geringere Stickstoffeliminierung hervorrufen.

3.3.1.1 *Pflanzenfilter*

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Abwasser ist als fäkal belastetes Abwasser zu charakterisieren, es nimmt eine Stellung zwischen einem landwirtschaftlichen und einem häuslichen Abwasser ein. Es fehlen die dem Haushaltsabwasser typischen Inhaltstoffe wie Reinigungsmittel und Detergenzien; die mittlere Belastung an CSB liegt jedoch über dem für häusliche Abwässer typischen Wert von ca. 600 mg/L [229]. Die Mittelwerte für den CSB im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden für den Pflanzenfilter in Tab. A.-1 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-11 dargestellt. Auffällig ist der hohe Wert der mittleren Abbaurate der Konzentration von 87 %, der auf einen gut funktionierenden, biologischen Abbau schließen läßt.

Beim Einsatz des synthetischen Abwassers in der Periode zwischen September 1999 und Januar 2000 ist die Konzentration im Ablauf unabhängig von der Flächenbelastung. Eine höhere Belastung mit oxidierbarer Substanz führt nicht, wie erwartet, zu einem „Durchfließen“ des Abwassers und damit zu einer geringeren Abbaurate, sondern die Abbauraten für die Fracht bleiben unverändert hoch. Wie es aus den Daten in Abb. 3.-12 a hervorgeht, steigt die

mittlere Abbaurate für die Fracht in diesem Zeitraum, von 94 % (September 1999 - November 1999) auf 98 % (Dezember 1999 - Januar 2000) an. Unterstützt wird dieser Befund noch durch die Ergebnisse bei einer erhöhten Dosierung zum Jahreswechsel 1999/2000. Trotz der deutlich erhöhten Fracht bleibt die Konzentration im Ablauf nahezu konstant, während die insgesamt abgebaute Menge an oxidierbarer Substanz sogar zunimmt. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist die hohe biologische Abbaubarkeit des synthetischen Abwassers. Insbesondere der Zucker ist eine gut zugängliche Energiequelle für die Bakterien und wird somit in der Regel schnell und vollständig abgebaut. Dieser Befund läßt vermuten, daß die Fracht im Zulauf bei synthetischen Abwasser noch gesteigert werden kann.

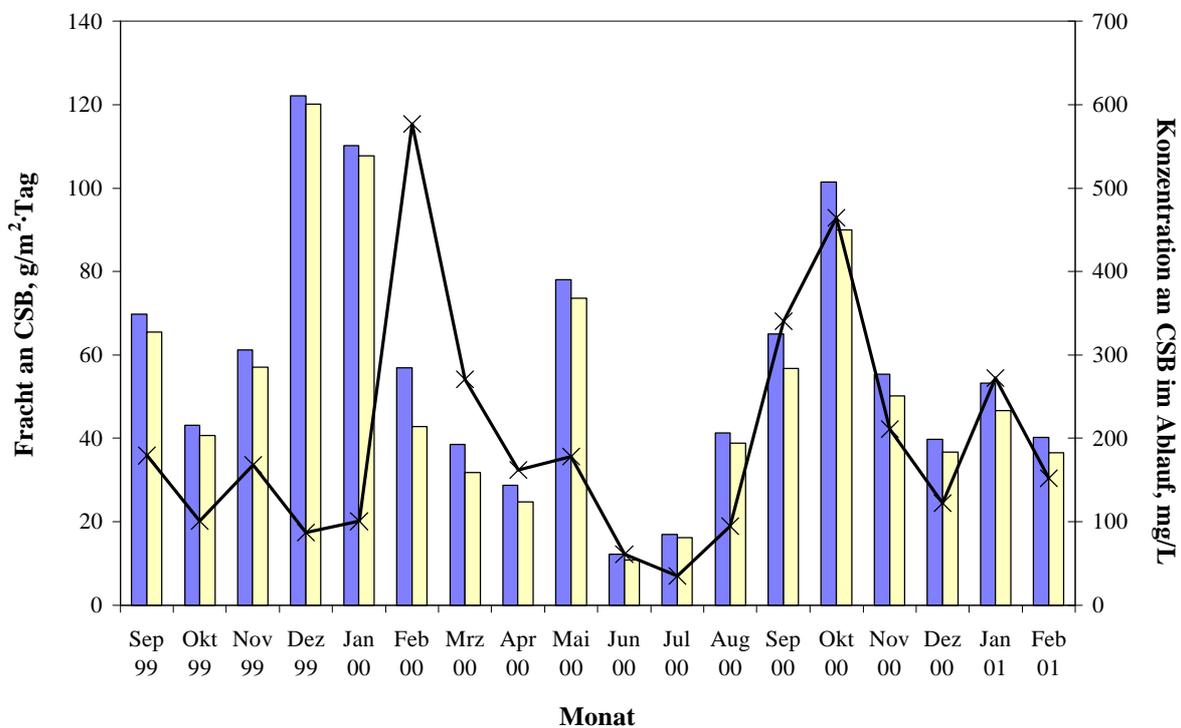


Abb. 3.-11: Bilanz für den CSB im Pflanzenfilter mit der zugeführten Fracht an CSB (■), der davon abgebaute Anteil an CSB (■) und der Konzentration an CSB im Ablauf (×: rechte Achse)

Für den Einsatz von Gülle ab Februar 2000 wird der Einfluß der Fracht im Zulauf auf die Konzentration im Ablauf aus Abb. 3.-11 deutlich. Der funktionale Zusammenhang wird für diesen Zeitraum in Abb. 3.-12 b (ohne Mai 2000) wiedergegeben. Trotz der Streuung der Meßwerte kann auf eine lineare Abhängigkeit der Konzentration im Ablauf von der Flächenbelastung rückgeschlossen werden, während die Abbaurate für die Fracht konstant bleibt. Der Zusammenhang ist nach der Umstellung ab April 00 besonders stark ausgeprägt und weicht

lediglich im Mai 2000 vom Trend ab. Beides kann jedoch wegen der starken Streuung der Meßwerte um die Ausgleichsgeraden nicht ohne weiteres behauptet werden.

Unmittelbar nach der Umstellung von synthetischem Abwasser auf Gülle erfolgt zunächst eine Anpassung der Bakterien an das neue Abwasser. So sind die Abbauraten für die Fracht von Februar 2000 bis April 2000 deutlich geringer als im folgenden Zeitraum und sie unterliegen beim Einsatz von Gülle deutlichen Schwankungen. Sie steigen in dieser Zeit von 75 % auf einen Mittelwert von 91 % (siehe Abb. 3.-12 a), erreichen jedoch nicht mehr den Wert, der beim Einsatz von synthetischen Abwasser gefunden wird. Die Abbauraten für die Fracht erwies sich während der Untersuchungen als nahezu unabhängig von der Fracht im Zulauf, und es stellte sich heraus, daß der Mittelwert von der Art des verwendeten Abwassers abhängt. Aus der konstant hohen Abbauraten für die Fracht und dem Zusammenhang zwischen Konzentration im Ablauf und Fracht im Zulauf kann auf eine normale Auslastung des Pflanzenfilters beim Betrieb mit Gülle geschlossen werden. Aufgrund von Lieferproblemen mußte im Mai 2000 eine andere Gülle eingesetzt werden, die gut im Pflanzenfilter abgebaut wird. Zeitlich liegt diese Änderung noch in der Umstellungsphase vom synthetischem Abwasser auf Gülle und sie überdeckt das Ausklingen der Umstellung zum Teil.

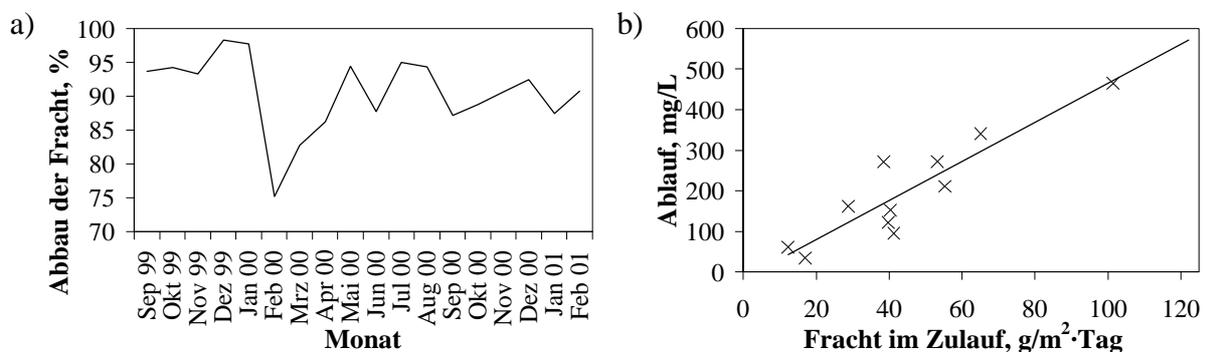


Abb. 3.-12: a) Abbauraten für die Fracht an CSB im Pflanzenfilter; b) Abhängigkeit der Konzentration an CSB im Ablauf von der Fracht an CSB im Zulauf

Im untersuchten Zeitraum wurden dem Pflanzenfilter 15,5 kg (Jahresmittel 10,3 kg) an oxidierbarer Substanz zugeführt und 1,30 kg (Jahresmittel 0,87 kg) mit dem Ablauf abgeführt, daraus resultiert eine Abbauraten für die Gesamtfracht an oxidierbarer Substanz von 92 %. Vernachlässigt man die Umwandlung in (Pflanzen-) Biomasse und das Ausgasen flüchtiger Verbindungen, so kann mit Hilfe der Bodenparameter eine exaktere Bilanzierung vorgenommen werden. Hierfür wurden nur die Ergebnisse aus der Periode zwischen September 1999 und September 2000 berücksichtigt. Der Verlauf des CSB für den Boden und der Verlauf des Anteils an Biomasse im Boden sind im Tiefenprofil in Abb. 3.-13 wiedergegeben.

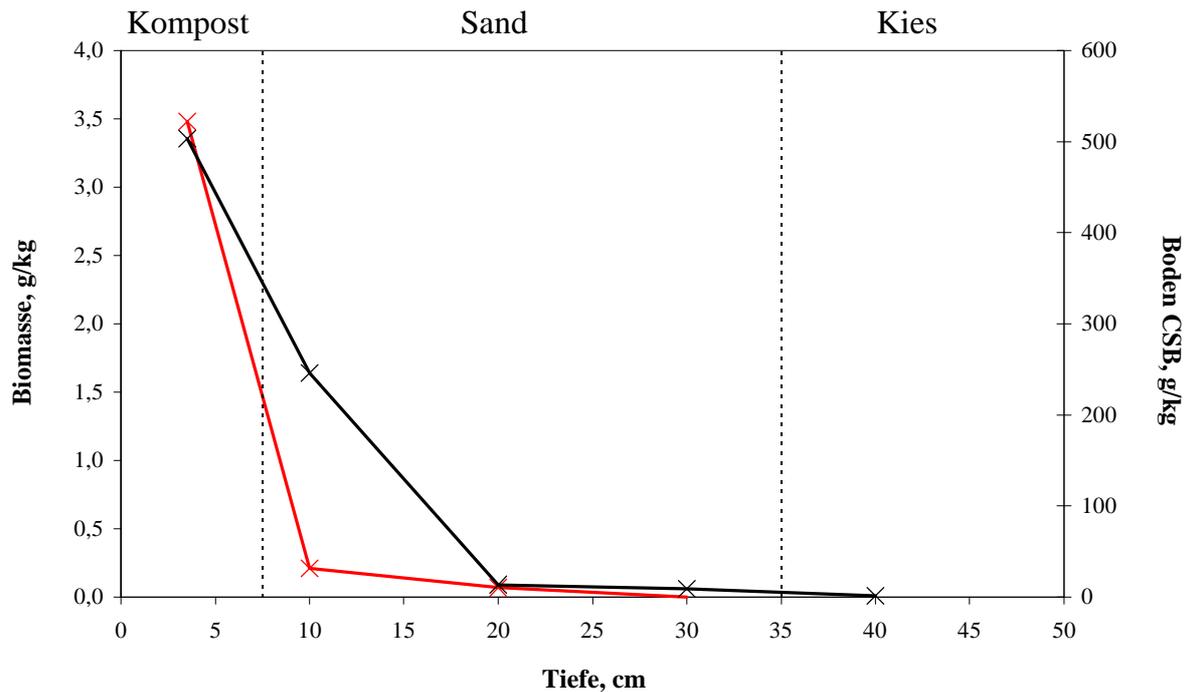


Abb. 3.-13: Tiefenprofil für den CSB (×) und die Biomasse (×) im Boden des Pflanzenfilters

Aus dem Tiefenprofil wird deutlich, daß sich die Biomasse im wesentlichen nur in der Kompostschicht befindet und ihr Anteil mit zunehmender Tiefe rasch abnimmt. Dies führt zu der Vermutung, daß die gewünschte Belüftung „von unten“ durch die Belüftungsrohre (siehe Abb. 3.-1) nicht oder nur bedingt zu einer Verbesserung der Sauerstoffversorgung führt. Der Befund unterstützt jedoch die Annahme, daß durch die Anwesenheit der Kompostschicht die Lebensbedingungen für Bodentiere und Bakterien deutlich verbessert werden. Insgesamt nimmt der Anteil der Biomasse an der oxidierbaren Substanz im Boden mit zunehmender Tiefe schnell ab. Dieser Befund weist auf die Funktion der Sandschicht als Adsorptionsschicht hin, in der nur bedingt ein biologischer Abbau stattfindet.

Der Boden-CSB für den frisch eingesetzten Sand lag unterhalb der Bestimmungsgrenze der verwendeten Methode; die Gesamtsumme des CSB im Boden unter Berücksichtigung aller Schichten beträgt 1,55 kg. Im Zeitraum von September 1999 bis September 2000 wurden dem Pflanzenfilter 11,1 kg oxidierbare Substanz zugeführt und 0,9 kg mit dem Ausfluß ausgetragen. Somit konnte eine Abbaurrate für die Gesamtfracht an oxidierbarer Substanz bei einem mehr als einjährigen Betrieb von 78 % erreicht werden.

3.3.1.2 Pflanzenteich

Die Mittelwerte für den CSB im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden für den Pflanzenteich in Tab. A.-1 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-14 dargestellt. Es stellte sich heraus, daß der Abbau von oxidierbarer Substanz geringer ist als im Pflanzenfilter. Die mittlere Abbaurrate für die Konzentration lag bei nur 35 % und die Konzentration im Ablauf zeigte bereits ab Dezember 1999 eine Abhängigkeit von der zugeführten Fracht im Zulauf. Dieses „Durchfließen“ des Abwassers insbesondere bei einer hohen Fracht im Zulauf zeigt, daß der Pflanzenfilter an seiner Belastungsgrenze arbeitet.

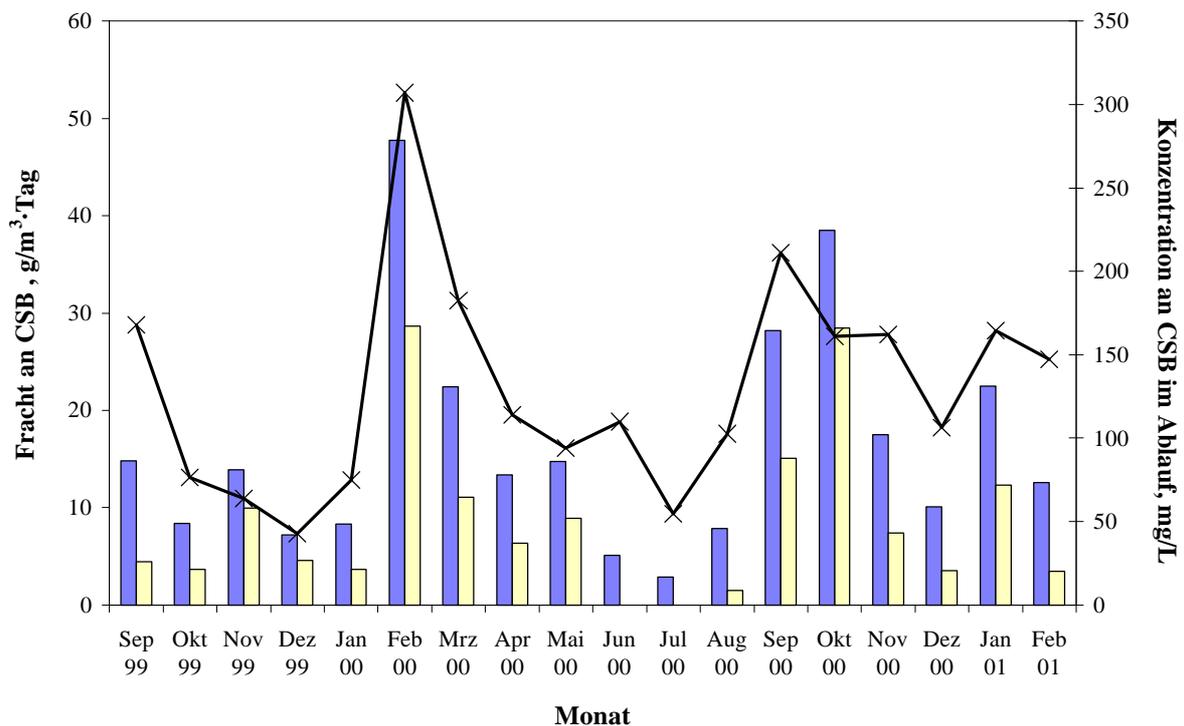


Abb. 3.-14: Bilanz für den CSB im Pflanzenteich mit der zugeführten Fracht an CSB (■), der davon abgebaute Anteil an CSB (■) und der Konzentration an CSB im Ablauf (×: rechte Achse)

Andererseits wirkt der Teich als Puffersystem und er stabilisiert die Konzentration im Ablauf. Dies wird insbesondere in den Monaten Juni 2000 bis August 2000 deutlich, hier lag die Konzentration im Zulauf sogar unter den Ablaufwerten. Die relative Standardabweichung der Konzentration im Zulauf betrug 72 %, die der Konzentration im Ablauf bei 50 %. Diese Verminderung weist ebenfalls darauf hin, daß der Teich schwankende Konzentrationen glätten kann. Gestützt wird dieser Befund durch einen Vergleich des Teichvolumens (145 L) und der täglich zudosierten Abwassermenge (12 L/Tag). Unter der Annahme, daß keine Rückvermischung auftritt, beträgt die Verweilzeit des Abwasser im Teich mindestens zwölf Tage.

Es stellte sich heraus, daß der Pflanzenteich gegen die Umstellung auf Gülle unempfindlicher war. Der Abbau der Fracht sank sogar im Umstellungsmonat Februar 2000 nicht, sondern lag mit 60 % über dem Gesamtabbau der Fracht von 51 % (s.u.). Zu erkennen ist die stark erhöhte Fracht im Zulauf in Abb. 3.-14, die auf einen geringeren Abbau im Pflanzenfilter zurückzuführen ist. Auch die Verwendung einer anderen Gülle im Mai 2000 hatte keinen Einfluß auf die Abbauleistung des Pflanzenteichs. Die Ursache für beide Befunde könnte in dem Primärabbau im Pflanzenfilter liegen. Nach dessen Passage ist das Abwasser mit sekundären Stoffwechselprodukten angereichert und in seiner Zusammensetzung wesentlich homogener, als vor dem Pflanzenfilter; zugleich sollte die biologische Abbaubarkeit sinken (siehe Kap. 3.3.3).

Der Abbau der Fracht an zugeführter oxidierbarer Substanz im Pflanzenteich lag deutlich unter dem des Pflanzenfilters. Insgesamt wurden dem Pflanzenteich 1,30 kg (Jahresmittel 0,87 kg) an oxidierbaren Substanzen zugeführt von denen 0,64 kg (Jahresmittel 0,43 kg) mit dem Auslauf abgeführt wurden. Der Abbau der Gesamtfracht im Pflanzenteich lag damit bei 51 % der zugeführten Masse an oxidierbarer Substanz.

3.3.1.3 *CPC-Reaktor*

Die Mittelwerte für den CSB im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden für den CPC-Reaktor in Tab. A.-1 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-15 dargestellt. Aufgrund von Wartungsarbeiten liegen für Oktober 2000 keine Daten für den CPC-Reaktor vor. Für den CPC-Reaktor wurde die Bestrahlungszelle zwischen Mai 2000 und Juli 2000 mit Hilfe einer Zeitschaltuhr für jeweils 8 h pro Tag eingeschaltet, ab August 2000 erfolgte ein 24 h Dauerbetrieb. Das Ein- und Ausschalten der Bestrahlungszelle erfolgte direkt nach der Zudosierung von Abwasser zur photochemischen Stufe, so daß der Photoabbau immer während genau eines Dosierungszykluses erfolgte. Aufgrund der gleich großen Zu- und Ablaufströme sind die Abbauraten für die Fracht genau so groß wie die Abbauraten für die Konzentration und sie können direkt der Tab. A.-1 entnommen werden. Mit dem Wechsel der Betriebsweise steigt die mittlere Abbaurate für die Fracht von 34 % auf 57 % an. Auch beim CPC-Reaktor wurde eine Abhängigkeit der Konzentration im Ablauf von der Fracht im Zulauf festgestellt, sie ist jedoch weniger stark ausgeprägt als bei der biologischen Stufe.

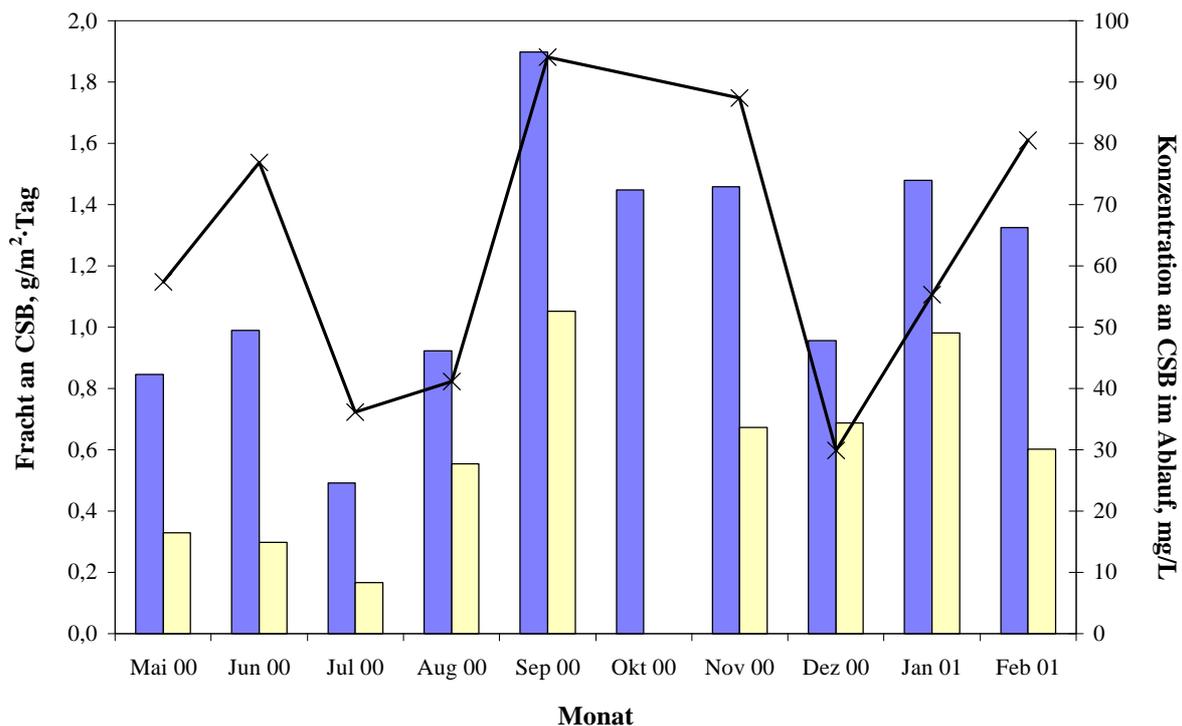


Abb. 3.-15: Bilanz für den CSB im CPC-Reaktor mit der zugeführten Fracht an CSB (■), der davon abgebaute Anteil an CSB (■) und der Konzentration an CSB im Ablauf (×: rechte Achse)

Im Gegensatz zum Pflanzenfilter und zum Pflanzenteich stellt der CPC-Reaktor keine Senke für oxidierbare Substanz dar, das System kann direkt über die Konzentration im Zu- und Ablauf bilanziert werden. Im CPC-Reaktor wurden von den zugeführten 0,31 kg (Jahresmittel 0,42 kg) an oxidierbaren Substanzen von insgesamt 0,16 kg (Jahresmittel 0,22 kg) abgebaut, die Abbaurate für die Gesamtfracht liegt damit bei 52 %. Der Abbau der Gesamtfracht, der Stromverbrauch sowie die mittleren Kosten sind für die unterschiedlichen Betriebsmodi in Tab. 3.-2 wiedergegeben. Da die Strompreise für Großabnehmer zwischen 9-15 Pf/kWh liegen [230], wurde in der folgenden Kostenberechnung ein Strompreis von 12 Pf/kWh zu Grunde gelegt. Weiterhin wurde der Oktober 2000 wurde nicht berücksichtigt.

Tab. 3.-2: Kostenvergleich für den Abbau der Fracht an CSB im CPC-Reaktor

Monat	Zufuhr, g	Abfuhr, g	Abbau, g	Stromverbrauch, kWh	Kosten, DM / g
Mai 2000 - Juli 2000	71	47	24	480	2,41
August 2000 bis Februar 2001	242	105	137	2.828	2,47
Gesamtzeitraum	313	151	162	3.308	2,45

Betrachtet man die Werte für Zu- und Ablauf aus Tab. A.-1 als Anfangs- und Endkonzentration, so kann entsprechend der bekannten Reaktionsordnung (1. Ordnung) die maximale Anfangsreaktionsrate näherungsweise angegeben werden. Da die Reaktionsrate eine Funktion der Anfangskonzentration ist, gilt die Näherung nur, wenn sowohl die Konzentration im Zulauf als auch die Konzentration im Ablauf im „konzentrationsunabhängigen Bereich“ (siehe Kap. 1.4.4) liegen.

Für den Zeitraum zwischen Mai 2000 und Juli 2000 betrug die mittlere Bestrahlungsdauer zwischen dem Ablassen des Abwassers 28 h, für die Monate von August 2000 bis Februar 2001 betrug sie 84 h. Aus dem Volumen der Suspension V_S , der bestrahlten Reaktorfläche A_R und der Strahlungsintensität im UV-Bereich I_{UV} kann die Reaktoreffizienz η nach Gl. 3.-6 berechnet werden [56].

$$\eta = \frac{V_S dc}{A_R d(\int I_{UV} dt)} \quad (\text{Gl. 3.-6})$$

Kann die Emission der Bestrahlungsquelle, wie im vorliegenden Fall, als zeitunabhängig betrachtet werden, so geht das Integral in Gl. 3.-6 bei $t \rightarrow 0$ gegen $dc/dt = r_0$, also der Anfangsreaktionsrate, so daß eine Anfangsreaktoreffizienz η_0 angegeben werden kann. Bei $V_S = 28 \text{ L}$, $A_R = 1 \text{ m}^2$ und $I_{UV} \leq 134 \text{ W/m}^2$ (siehe Kap. 3.1.2.1) werden die in Tab. 3.-3 angegebenen Werte für r_0 und η_0 erhalten.

Tab. 3.-3: Anfangsraten und Anfangseffizienzen für den Abbau des CSB im CPC-Reaktor

Monat	r_0 , mg/L·h	η_0^{min} , mg/W·h	Monat	r_0 , mg/L·h	η_0^{min} , mg/W·h
Mai 2000	1,68	0,35	Dezember 2000	1,59	0,33
Juni 2000	1,4	0,29	Januar 2001	2,13	0,44
Juli 2000	0,83	0,17	Februar 2001	1,04	0,22
August 2000	1,13	0,23	Mittelwert	1,45	0,3
September 2000	2,03	0,42	Standardabw.	0,45	0,09
November 2000	1,2	0,25	Median	1,4	0,29

Trotz der unterschiedlichen Bestrahlungsdauer konnte keine signifikante Änderung der Anfangsreaktionsrate und der Anfangsreaktoreffizienz festgestellt werden. Die höheren

Abbauraten für die Fracht für die Monate ab August 2000 sind also wahrscheinlich auf den Dauerbetrieb zurückzuführen. Die Werte sind nur unwesentlich geringer als die, die für den Abbau des CSB bei der Bestrahlung eines biologisch behandelten Prozessabwassers gefunden wurden [56]. Die Unterschiede von einem Faktor 2-5 gehen auf den Einsatz unterschiedlicher Reaktortypen (CPC, DSSR) und insbesondere auf die verwendete Bestrahlungsquelle zurück, da die Strahlungsintensität die Anfangseffizienz erheblich beeinflusst: Bei geringeren Intensitäten werden höhere Effizienzen gefunden, d. h. bei einer niedrigeren Intensität werden prozentual mehr Photonen für die chemische Reaktion genutzt [232].

3.3.2 *Abbau der organischen Substanz - DOC, TOC*

Der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) sowie der Anteil an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) geben Aufschluß über die tatsächliche organische Belastung des Abwassers. Mit Hilfe einer Bilanzierung des TOC kann die Obergrenze einer Mineralisierung der organischen Fracht aus dem Abwasser beschrieben werden, jedoch kann nicht zwischen Akkumulation, Ausgasung und Mineralisierung unterschieden werden.

In der vorliegenden Untersuchung wurde zwischen September 1999 und Januar 2000 der Verlauf des TOC der Abwasserproben bestimmt. Ab dem Einsatz von Gülle ab Februar 2000 erhöhte sich jedoch die Konzentration an ungelösten Partikeln (organische und anorganische Schwebstoffe, Bakterien) in den Proben. Um die Reaktorkammer und das Katalysatormaterial im verwendeten TOC-Analysator nicht zu beschädigen bzw. zu vergiften, wurde ab Februar 2000 eine Filtration der Abwasserproben durchgeführt. Für die Gülle liegen daher nur DOC-Werte vor, während zu Kontrollzwecken der TOC-Wert von einigen Proben gelegentlich bestimmt wurde. Hierbei fällt auf, daß für die Probennahmestellen 2, 3 und 4 der TOC-Wert, unabhängig vom eingesetzten Abwasser, mit dem DOC-Wert übereinstimmt. Lediglich beim Zulauf zum Pflanzenfilter (Probennahmestelle 1) wird beim Betrieb mit Gülle ein Verhältnis des TOC zu DOC von 1,9 bis 2,8 (Mittel 2,2) erhalten. Das Verhältnis von TOC zu DOC für das synthetische Abwasser beträgt hier 1,0. In den folgenden Tabellen wird für alle Abwasserproben der DOC-Wert angegeben, der TOC wird hilfsweise nur für Vergleiche berechnet.

3.3.2.1 *Pflanzenfilter*

Die Mittelwerte für den DOC im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden für den Pflanzenfilter in Tab. A.-2 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-16 dargestellt. Für den gesamten Betriebszeitraum wird mit 83 % ein

sehr hoher Wert für die mittlere Abbaurrate der Konzentration erhalten. Dieser liegt für den Betrieb mit dem synthetischen Abwasser bei 93 % und fällt beim Abbau der Gülle im Zulauf auf 82 % ab. Auffällig ist die deutlich höhere Fracht im Zulauf im Dezember 1999, im Januar 2000 und im Mai 2000 (Betrieb mit „Ersatzgülle“). Hier ist jedoch auch der absolute Abbau höher, wodurch die Abbauraten für die Fracht konstant bleiben. Diese Befunde stützten die Vermutung, daß der Pflanzenfilter für den Betrieb mit synthetischem Abwasser unterhalb seiner Auslastung betrieben wird und stärker belastet werden kann.

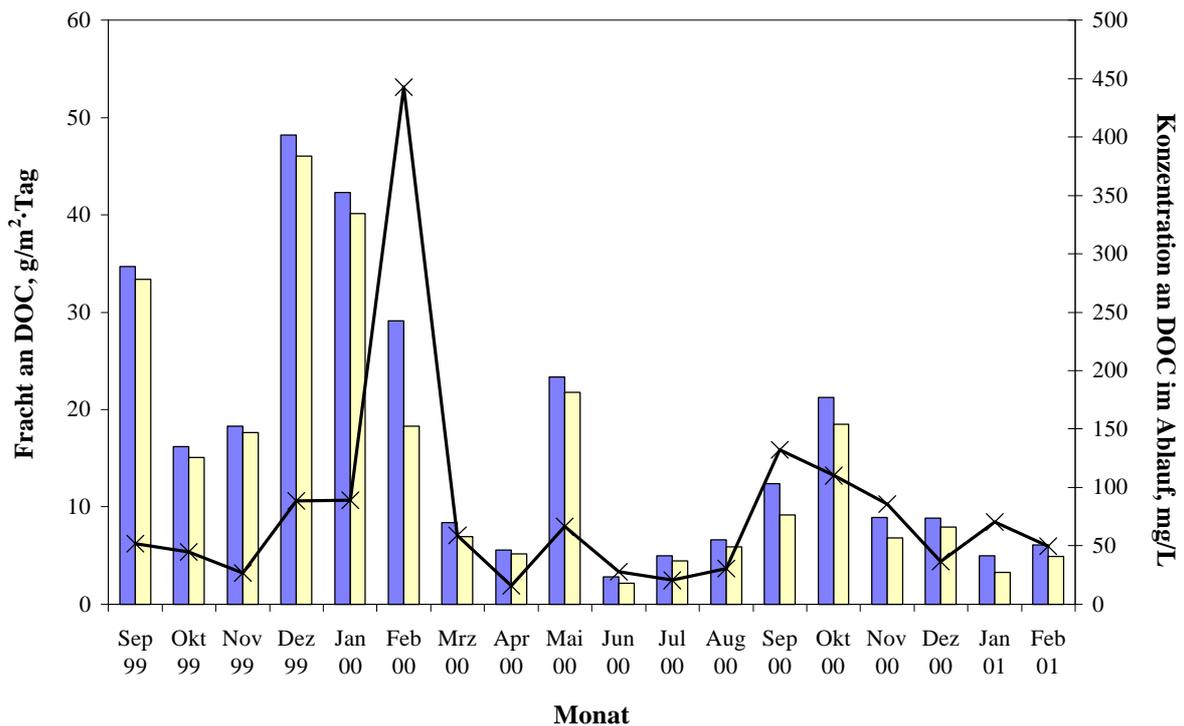


Abb. 3.-16: Bilanz für den DOC im Pflanzenfilter mit der zugeführten Fracht an DOC (■), der davon abgebaute Anteil an DOC (■) und der Konzentration an DOC im Ablauf (×: rechte Achse)

In Abb. 3.-17 a werden die Abbauraten für die Fracht über den gesamten Betriebszeitraum dargestellt. Sie betragen für das synthetische Abwasser im Mittel 95 % und für den Betrieb mit Gülle 81 %. Es wurde festgestellt, daß die Fracht im Zulauf keinen merklichen Einfluß auf die Abbauraten für die Fracht hatte. Nur bei sehr geringen Flächenbelastungen sank auch die Abbaurrate für die Fracht, letztere hängt demnach nur von der Art des verwendeten Abwassers ab. Weiterhin waren die Schwankungen der Abbaurrate für die Fracht bei der Verwendung von synthetischem Abwasser geringer als bei Gülle; beide Befunde können auf die gut abbaubaren Inhaltsstoffe im synthetischen Abwasser zurückgeführt werden.

In Abb. 3.-17 b wird der Verlauf der Konzentration im Ablauf als Funktion der Fracht im Zulauf dargestellt, und im ganzen Betriebszeitraum konnte keine Abhängigkeit von der Fracht im Zulauf festgestellt werden. Die Konzentration im Ablauf war im Vergleich zur oxidierbaren Substanz konstant (Ausnahme Mai 2000) und es trat keine Änderung in der Abbaurrate bei der höheren Dosierung zum Jahreswechsel 1999/2000 auf. Dies deutet auf eine Unterbelastung des Pflanzenfilters mit organischer Substanz hin. Die Umstellung von synthetischem Abwasser auf Gülle verlief offenbar schneller als beim Abbau der oxidierbaren Substanz, denn bereits nach vier Wochen wichen die Abbauraten für die Fracht (siehe Abb. 3.-17 a) und die Konzentration im Ablauf nicht mehr signifikant von den Werten der nachfolgenden Monate ab. Da sich die Abwässer in ihrer Zusammensetzung wesentlich unterschieden, muß die Ursache hierfür in der Anpassung der Bakterienstämme zu suchen sein. Da der CSB die organischen Verbindungen weitestgehend einschließt, wurde der Abbau der organischen Substanz offensichtlich durch die vorhandenen Stämme fortgesetzt. Gleichzeitig erfolgte eine Umstellung, die einen „Teilbereich“ innerhalb der oxidierbaren Substanz stärker betrifft. Dazu könnte z.B. der Abbau von organischen Stickstoffverbindungen gehören (siehe Kap. 3.3.4 ff). Für diese verlief die Umstellung von synthetischem Abwasser auf Gülle offensichtlich langsam und diese entsprach etwa der Geschwindigkeit, die bei der Umstellung für die oxidierbare Substanz gefunden wurde.

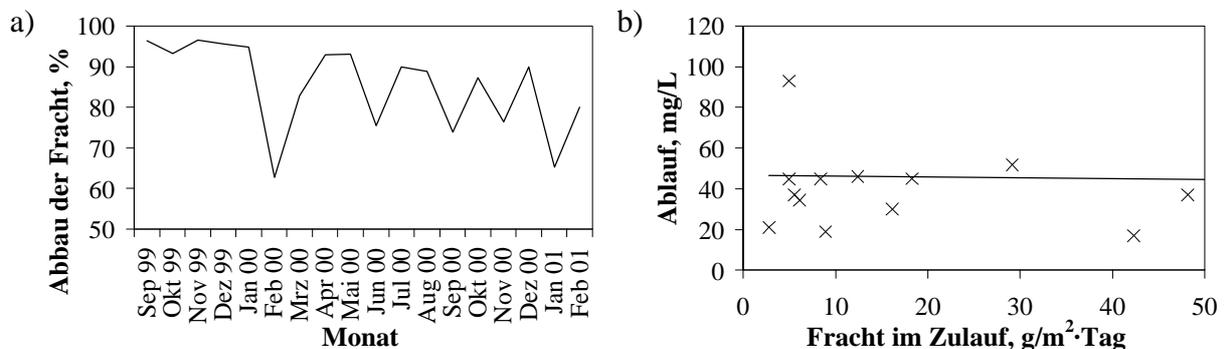


Abb. 3.-17: a) Abbauraten für die Fracht an DOC im Pflanzenfilter; b) Abhängigkeit der Konzentration an DOC im Ablauf von der Fracht an DOC im Zulauf

Der Bedarf an Sauerstoff, um die zugeführte Masse an Kohlenstoff vollständig in CO₂ umzuwandeln, betrug 12,1 kg. Dies entspricht einem Anteil von 78 % an der zugeführten Masse an CSB (siehe oben). Insgesamt wurden dem Pflanzenfilter im Betriebszeitraum 4,5 kg (Jahresmittel 3,0 kg) an gelöstem Kohlenstoff zugeführt, von dem 0,52 kg (Jahresmittel 0,35 kg) mit dem Ablauf abgeführt wurden. Daraus ergibt sich eine Gesamtabbaurrate von 88,5 %.

3.3.2.2 Pflanzenteich

Die Mittelwerte für den DOC im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden für den Pflanzenteich in Tab. A.-2 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-18 dargestellt. Ein Abbau der organischen Fracht erfolgte nur bedingt, häufig waren die Konzentrationen im Ablauf höher als im Zulauf. Die erhaltenen Abbauraten für die Konzentration weisen auf einen nur geringen Abbau hin, sie liegen im Mittel bei 15,8 % und sie sind damit deutlich geringer als beim Abbau der oxidierbaren Substanz. Für die Monate zwischen Juni 2000 und August 2000 liegt der Abbau der Fracht sogar unter Null, so daß die Abbauraten für die Fracht in diesen Monaten negativ waren. Es erfolgte also eine Zunahme der organischen Wasserinhaltsstoffe im Pflanzenteich. Diese Beobachtung kann für den gleichen Zeitraum auch beim Abbau des CSB (siehe Kap. 3.3.1.2) gemacht werden, die „Frachtzunahme“ ist dort jedoch weniger ausgeprägt.

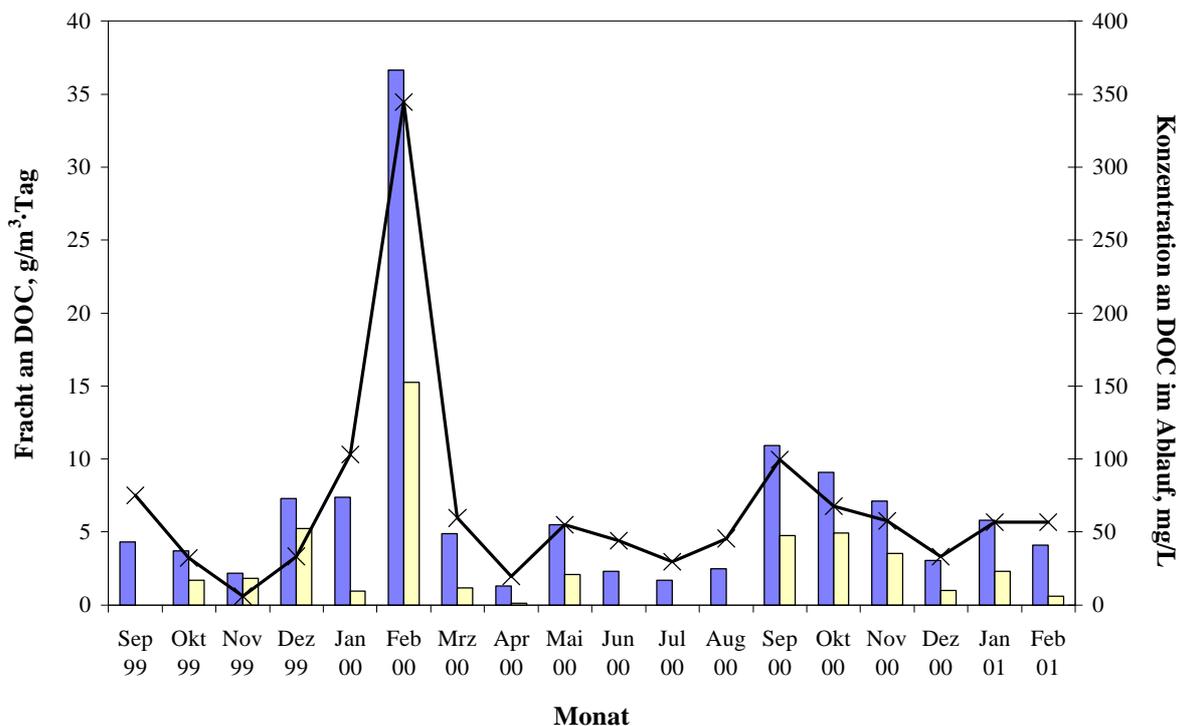


Abb. 3.-18: Bilanz für den DOC im Pflanzenteich mit der zugeführten Fracht an DOC (■), der davon abgebaute Anteil an DOC (□) und der Konzentration an DOC im Ablauf (×: rechte Achse)

Die hohe Fracht im Zulauf im Februar 2000 ist das Ergebnis des geringeren Abbaus im Pflanzenfilter; die Abbaurate für die Fracht war in diesem Monat mit 42 % nahezu unverändert gegenüber der Abbaurate für die Gesamtfracht von 37 % (s.u.). Die Umstellung auf Gülle

verlief bei dem Abbau der organischen Substanz ähnlich konstant wie beim Abbau der insgesamt oxidierbaren Substanz.

Der Verlauf für die Konzentration an DOC im Pflanzenteich dürfte jedoch im wesentlichen auf die Pufferwirkung des Pflanzenteichs zurückzuführen sein. Besonders deutlich wird die Pufferwirkung durch die Abhängigkeit der Konzentration im Ablauf von der Fracht im Zulauf für den Betrieb mit Gülle (ohne Februar 00) aufgezeigt. Sie geht bereits aus Abb. 3.-18 hervor und ist wesentlich stärker ausgeprägt als z.B. bei der Frachtbilanz für den Pflanzenteich im Falle des Abbaus des CSB (siehe Abb. 3.-14). Diese Abhängigkeit wird in Abb. 3.-19 als eine für Puffersysteme typische Kurve (hier als polynomische Anpassung 3. Ordnung) wiedergegeben. Die größte Pufferwirkung hatte der Pflanzenteich demnach bei einer Fracht im Zulauf von ca. $6 \text{ g/m}^3 \cdot \text{Tag}$.

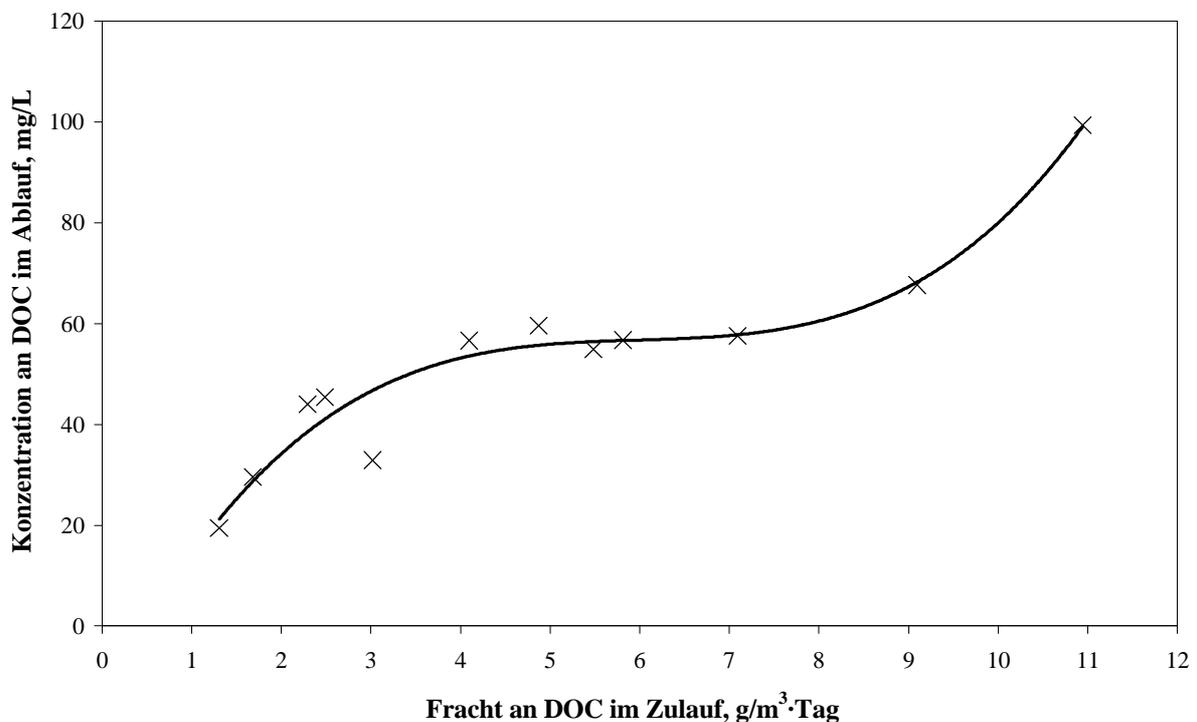


Abb. 3.-19: Puffernde Wirkung des Pflanzenteichs: Abhängigkeit der Konzentration an DOC im Ablauf von der Fracht an DOC im Zulauf

Dem Pflanzenteich wurden im Betriebszeitraum $0,52 \text{ kg}$ (Jahresmittel $0,35 \text{ kg}$) an gelöstem organischen Kohlenstoff zugeführt, von dem $0,33 \text{ kg}$ (Jahresmittel $0,22 \text{ kg}$) abgeführt wurden, damit betrug die Abbaurate für die Gesamtfracht 37% . Die berechnete Masse an Sauerstoff, die für die vollständige Oxidation der zugeführten Fracht an DOC benötigt wurde, betrug somit $1,39 \text{ kg}$ und war 7% höher als die Fracht an CSB im Zulauf (siehe oben). Für den Ablauf betrug dieser Mehrbefund 11% , dies deutet auf eine nahezu vollständige Oxidation der

anorganischen Substanzen bereits im Pflanzenfilter hin, während die Abweichung mit der unvollständigen Erfassung der Wasserinhaltsstoffe bei der Bestimmung des CSB erklärt werden könnte (siehe Kap. 3.3.1).

3.3.2.3 CPC-Reaktor

Die Mittelwerte für den DOC im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden für den CPC-Reaktor in Tab. A.-2 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-20 dargestellt.

Infolge des Wechsels der täglichen Bestrahlungsdauer erhöhte sich die Abbaurrate der Fracht- bzw. der Konzentration von 30 % auf 55 %. Diese mittleren Raten, wie auch die Einzelwerte, entsprachen weitgehend den Daten, die für den Abbau des CSB gefunden wurden, so daß sich beide Bilanzen lediglich in den Absolutbeträgen der Konzentration im Zu - und Ablauf unterscheiden. Hierfür spricht auch die Überlagerung der Bilanzierungsdiagramme in Abb. 3.-20 und 3.-15 sowie die Übereinstimmung der Reaktoreffizienzen (s.u.). Aufgrund dieser Ähnlichkeit kann davon ausgegangen werden, daß in der photochemischen Stufe keine wesentliche Diskriminierung beim Abbau von verschiedenen Verbindungen stattfindet.

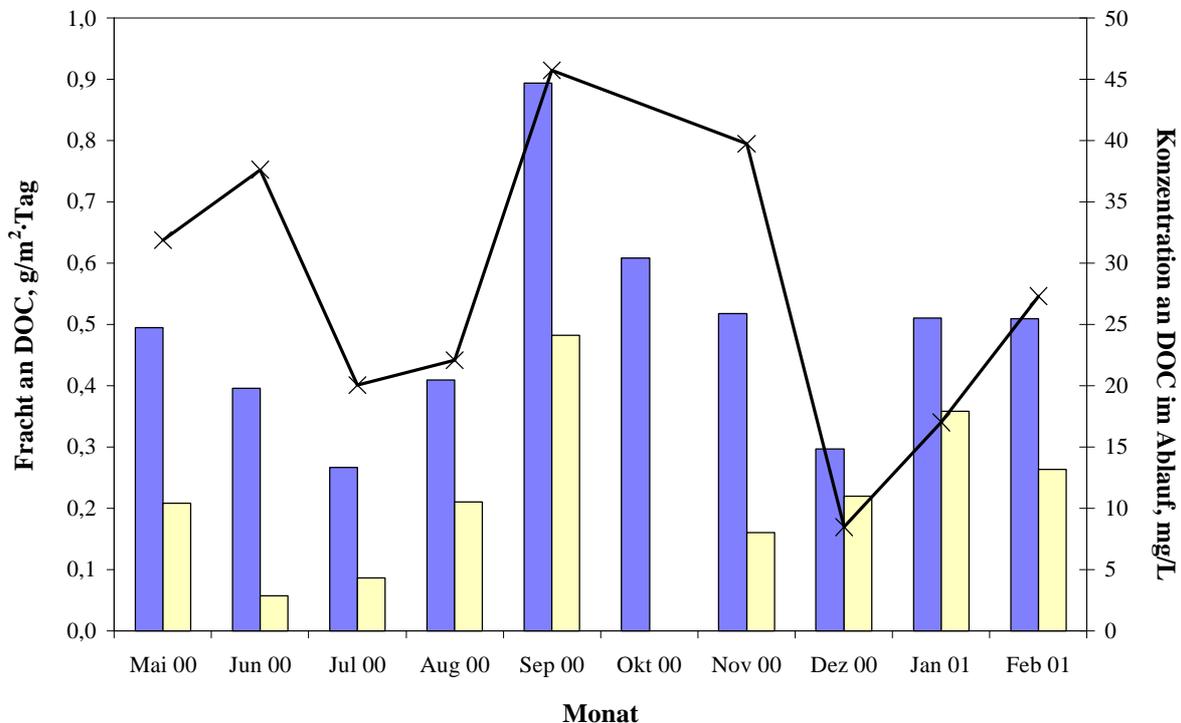


Abb. 3.-20: Bilanz für den DOC im CPC-Reaktor mit der zugeführten Fracht an DOC (■), der davon abgebaute Anteil an DOC (□) und der Konzentration an DOC im Ablauf (×: rechte Achse)

Gemäß Gl. 3.-6 werden für den Abbau des DOC im CPC-Reaktor die in Tab. 3.-4 angegebenen Reaktoreffizienzen erhalten. Analog zu Kap. 3.3.1.3 werden hier Raten in der gleichen Größenordnung, wie die von Dillert et al [56] gefundenen, erhalten.

Rechnet man die Konzentrationen an DOC auf den dafür verbrauchten Sauerstoff um, so ergeben sich daraus Reaktionsraten, die denen für den Abbau des CSB entsprechen (aus dem DOC berechnete, mittlere Reaktionsraten für den Sauerstoffverbrauch: $r_0=1,51$ mg/L·h; $\eta_0^{\min} = 0,31$ mg/W·h, siehe Tab. 3.-3). Insgesamt wurden dem CPC-Reaktor 130 g (Jahresmittel 174 g) an organischem Kohlenstoff zugeführt, von dem 68 g (Jahresmittel 91 g) mit dem Auslauf abgeführt wurden, somit betrug die Abbaurrate für die Gesamtfracht 48 %.

Tab. 3.-4: Anfangsraten und Anfangseffizienzen für den Abbau des DOC im CPC-Reaktor

Monat	r_0 , mg/L·h	η_0^{\min} , mg/W·h	Monat	r_0 , mg/L·h	η_0^{\min} , mg/W·h
Mai 2000	1,06	0,22	Dezember 2000	0,51	0,11
Juni 2000	0,23	0,05	Januar 2001	0,82	0,17
Juli 2000	0,43	0,09	Februar 2001	0,51	0,11
August 2000	0,38	0,08	Mittelwert	0,57	0,12
September 2000	0,9	0,19	Standardabweichung	0,29	0,06
November 2000	0,26	0,05	Median	0,51	0,1

3.3.3 *Abbau der biologisch abbaubaren Substanz - BSB*

Die wichtigste Bemessensgrundlage bei dem Bau einer kommunalen Kläranlage ist der biologische Sauerstoffbedarf eines definierten Abwasservolumens in fünf Tagen, der BSB₅. Dabei wird der sogenannte Einwohnergleichwert (EWG) zugrunde gelegt. Der EWG ist die Menge an Abwasserinhaltsstoffen, die ein Einwohner pro Tag verursacht und für dessen biologischen Abbau genau 60 g Sauerstoff verbraucht werden. Dabei wird von einem Abwasservolumen von 150 bis 200 L pro Tag und Einwohner ausgegangen [229]. Aus diesen Angaben kann auf einen BSB₅ von etwa 300 bis 400 mg/L bei einem kommunalen Abwasser rückgeschlossen werden. Der tatsächliche Wert dürfte aber aufgrund von Verdünnungen (z.B. durch Niederschläge) geringer sein.

In der vorliegenden Untersuchung wird zur Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit von Abwässern das Verhältnis von BSB₅ zum CSB verwendet [232]. Ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen wurde für viele Abwässer untersucht, jedoch konnte keine einheitliche Abhängigkeit der beiden Größen voneinander gefunden werden. Der ½ CSB ist jedoch für kommunale Abwässer eine gute Annäherung für den zu erwartenden BSB₅. Die Ursache für diese Schwierigkeiten liegt u.a. in der bakterioziden Wirkung von Substanzen, die den Abbau von biologisch leicht abbaubaren Verbindungen erheblich beeinflussen können. In der Richtlinie OECD 405 wird z.B. die Hemmung der Sauerstoffzehrung von Bakterien beim Abbau einer Nährlösung genutzt, um die biozide Wirkung von Substanzen auf die Bakterien zu bestimmen [233].

Es wurden bereits verschiedene Methoden zur Bestimmung des BSB₅ eingesetzt, die ausführlich im Kap. 3.2.4.2.8 beschrieben wurden. Eine kontinuierliche Messung des BSB₅ wurde ab Juli 2000 mittels der Verdünnungsmethode durchgeführt, eine Eigenbedarfsmessung wurde zusätzlich ab Dezember 2000 eingesetzt. An dieser Stelle soll daraufhin gewiesen werden, daß die beiden verwendeten Methoden keine vergleichbaren Ergebnisse liefern. Auch deckt das vorliegende Datenmaterial einen Bereich von nur acht Monaten ab, so daß der Einfluß von Jahreszeiten auf die biologische Stufe hiermit nicht erfaßt werden kann.

3.3.3.1 Pflanzenfilter

Die Mittelwerte für den BSB₅ im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden für den Pflanzenfilter in Tab. A.-3 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-21 dargestellt. Die Konzentration des BSB₅ liegt mit einem Wert von 420 mg/L über dem eines durchschnittlich belasteten, kommunalen Abwassers. Mit Ausnahme des Wertes für den Oktober 2000 stellten sich die Konzentrationen für den Zulauf als stabil heraus und sie unterliegen nur geringen Schwankungen.

Aus der Tab. A.-3 geht die sehr hohe Abbauleistung des Pflanzenfilters im Bezug auf die Konzentration an BSB₅ von wenigstens 74 % hervor, während die mittlere Abbaurrate für die Fracht bei 92 % (s.u.) liegt. Die Abbauraten im Pflanzenteich übertreffen die Werte für den Abbau der organischen Substanz (DOC) und liegen in der gleichen Größenordnung wie die Werte für die gesamt oxidierbare Substanz (siehe Kap. 3.3.1.1). Ebenso wie beim Abbau des DOC wurde keine Abhängigkeit der Konzentration im Ablauf von der Fracht im Zulauf festgestellt, was ebenfalls auf eine Unterbelastung des Pflanzenfilters für den Abbau des BSB₅

hindeutet. Dieser Vermutung wird durch die gleichbleibend hohen Abbauraten für die Fracht und für die Konzentration unterstützt.

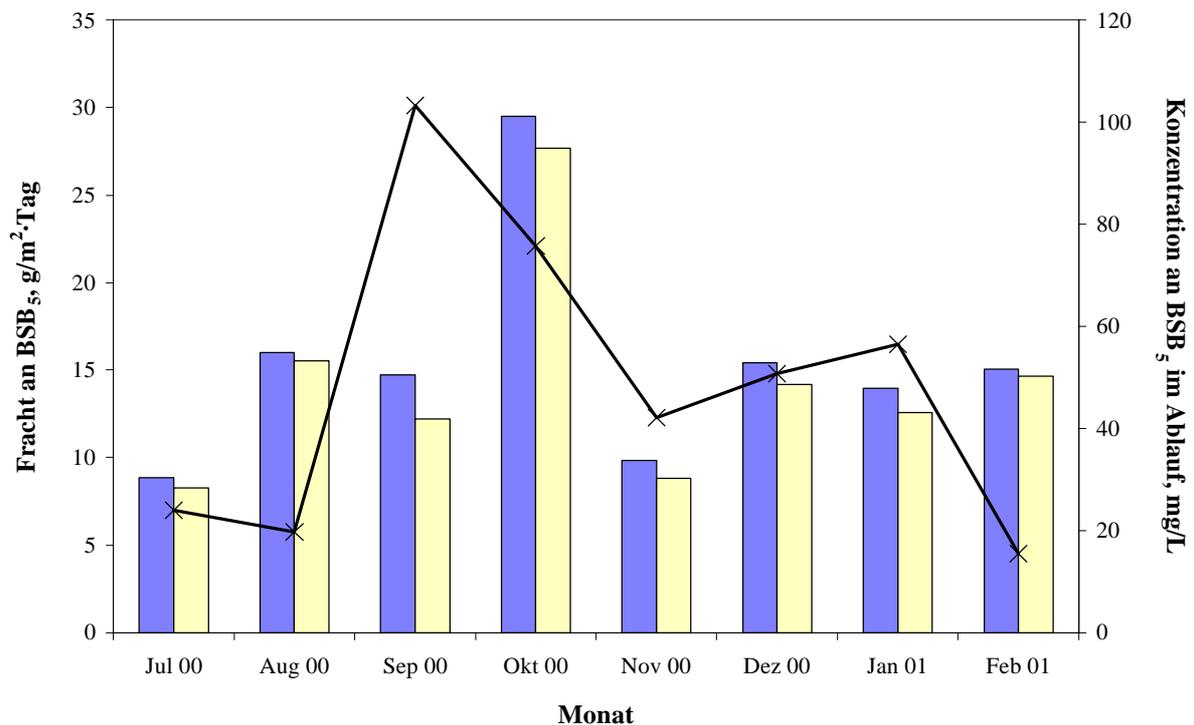


Abb. 3.-21: Bilanz für den BSB₅ im Pflanzenfilter mit der zugeführten Fracht an BSB₅ (■), der davon abgebaute Anteil an BSB₅ (□) und der Konzentration an BSB₅ im Ablauf (×: rechte Achse)

Rechnet man die Werte des biologischen Sauerstoffverbrauchs auf die damit oxidierte Masse an Kohlenstoff um, so beträgt der Anteil des BSB₅ am DOC im Zulauf 35 % und er sinkt auf 23 % im Ablauf. Hieraus läßt sich auf eine Anreicherung von biologisch schwerer abbaubaren Kohlenstoffverbindungen im Ablauf schließen. Die mittlere biologische Abbaubarkeit, die durch das Verhältnis von BSB₅ zu CSB wiedergegeben wird, lag für den Zulauf des Pflanzenfilters im Jahresmittel bei 27 % und für den Ablauf bei 25 %. Somit kann nicht auf eine Anreicherung von biologisch schwerer abbaubaren Verbindungen im Ablauf des Pflanzenfilters geschlossen werden.

Die Verminderung des jährlich zugeführten biologischen Sauerstoffbedarfs von 2,77 kg auf 0,21 kg betrug im Mittel 2,56 kg (92 %). Da bei der Bestimmung des BSB₅ der Abbau von Stickstoffverbindungen mit Allylthioharnstoff gehemmt wurde, können diese Daten näherungsweise vollständig auf oxidierten Kohlenstoff umgerechnet werden. Daraus ergibt sich im Jahresmittel eine Masse von 1,04 kg an oxidiertem Kohlenstoff für den Zulauf, die um 0,96 kg auf 0,08 kg im Ablauf reduziert wurde. Der erwartete Einwohnergleichwert (Bezugsgröße

CSB) des Pflanzenfilters beträgt 0,22 und lag damit über dem gefundenen EWG von 0,12. Aus den BSB₅ Werten, die sich aus der „Eigenbedarfsmessung“ ergeben, folgt jedoch ein EWG von 0,25, der sehr gut mit dem erwarteten Wert übereinstimmt. Die Ursache hierfür liegt in den genannten Unterschieden bei der BSB₅-Bestimmung. Im vorliegenden Fall konnte auf einen noch höheren EWG des Pflanzenfilters geschlossen werden, da der Pflanzenfilter zu keiner Zeit ausgelastet schien (siehe oben). Der gefundene EWG erlaubt es damit, unter Berücksichtigung der Fläche des Pflanzenfilters (0,49 m²), eine untere Grenze von >2 m²/Einwohner für die Auslegung einer entsprechenden Anlage festzulegen. Dies entspricht den üblichen Werten für naturnahe Pflanzenkläranlagen [41].

3.3.3.2 Pflanzenteich

Die Mittelwerte für den BSB₅ im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden für den Pflanzenteich in Tab. A.-3 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-22 dargestellt.

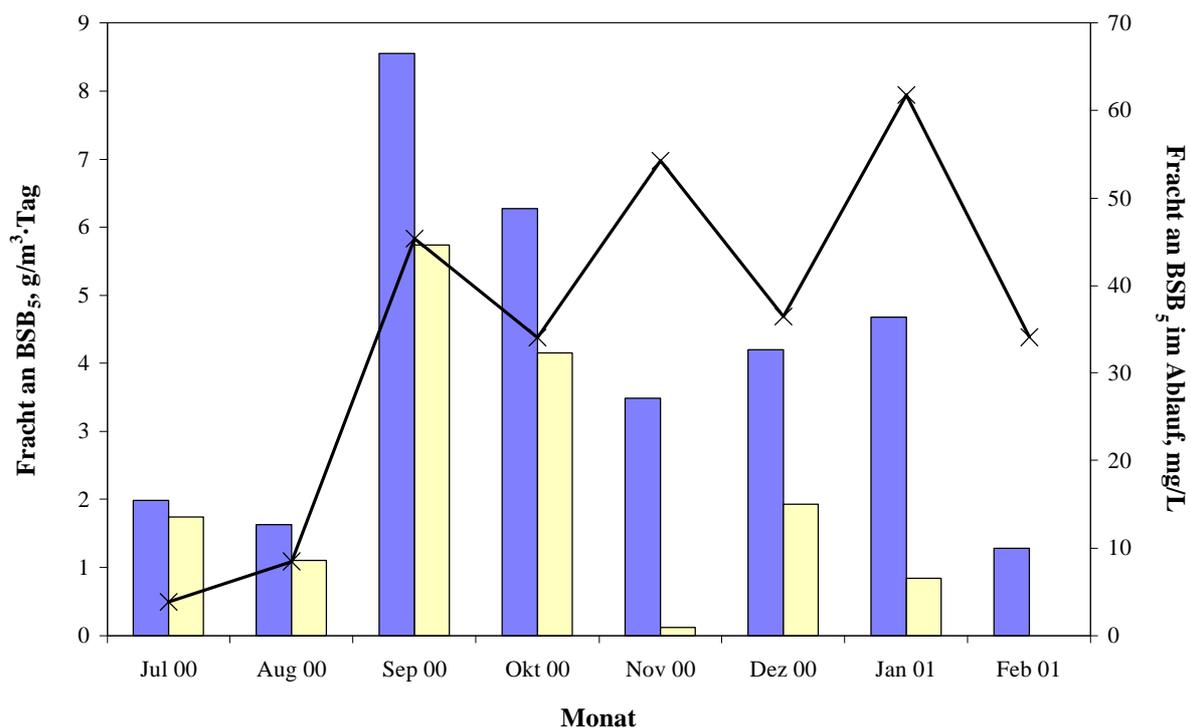


Abb. 3.-22: Bilanz für den BSB₅ im Pflanzenteich mit der zugeführten Fracht an BSB₅ (■), der davon abgebaute Anteil an BSB₅ (□) und der Konzentration an BSB₅ im Ablauf (×: rechte Achse)

Wie es bereits für den Vergleich von Pflanzenfilter und Pflanzenteich beim Abbau der oxidierbaren bzw. der organischen Substanz gefunden wurde, sinkt auch hier die Abbaurate der Konzentration im Vergleich zum Pflanzenfilter deutlich ab. Die mittleren Abbauraten für die

Konzentration von 28 % und die mittleren Abbauraten für die Fracht von 47 % liegen in der Größenordnung der Werte, die für den Abbau der gesamt oxidierbaren Substanz (siehe Kap. 3.3.1.2) gefunden wurden. Diese unterscheiden sich deutlich von den Werten, die sich aus dem Abbau der organischen Substanz ergeben.

Für den BSB₅ konnte eine Abhängigkeit der Konzentration im Ablauf von der Fracht im Zulauf beobachtet werden. So stieg z.B. im September 2000 die Konzentration im Ablauf mit der Fracht im Zulauf an, während eine Reaktion auf die verringerte Fracht im Zulauf im Februar 2001 ausblieb, bzw. verzögert auftrat. Im Gegensatz zum Abbau der gesamt oxidierbaren Substanz und der organischen Substanz kann hier auf keine Pufferwirkung geschlossen werden, obwohl zum Jahreswechsel 2000 / 2001 die niedrigen Konzentration im Zulauf abgepuffert wurden.

Der insgesamt zugeführte BSB₅ betrug im Meßzeitraum (ab Juli 2001) 142 g (Jahresmittel 213 g), von denen 66 g (Jahresmittel 99 g) abgebaut wurden (58 %). Die im Pflanzenteich abgebaute Masse an biologisch abbaubaren Substanzen entspricht einem Anteil von 4,3 % des Gesamtabbaus in der biologischen Stufe. Analoge Werte wurden für den Abbau der gesamt oxidierbaren Substanz (4,5 %) sowie der organischen Substanz (4,7 %) gefunden. Überraschender Weise blieb die biologische Abbaubarkeit in der biologischen Stufe unverändert und sie lag im Mittel bei 26 % (Zulauf Filter: 27 %, Zulauf Teich: 25 %, Ablauf Teich: 27 %). Es existiert zwar ein empirischer Zusammenhang zwischen dem CSB und dem BSB₅, jedoch sollte die biologische Abbaubarkeit durch den bevorzugten Abbau einfacher Verbindungen abnehmen. Der gefundene Effekt läßt daher auf einen "nicht diskriminierenden" Abbau der verschiedenen Inhaltsstoffe schließen. Dies wäre jedoch nur möglich, wenn das Abwasser homogen zusammengesetzt ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß es sich bei der Gülle einerseits um Stoffwechselprodukte handelt und andererseits die Gülle vor der Verwendung in einer Art „Gärbehälter“ gelagert wurde, der regelmäßig aufgebläht vorgefunden wurde.

3.3.3.3 *CPC-Reaktor*

Die Mittelwerte für den BSB₅ im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden für den Pflanzenteich in Tab. A.-3 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-23 dargestellt. Wie bereits für die Abbau der gesamt oxidierbaren und der organischen Substanz gefunden, gibt es auch hier einen Zusammenhang zwischen der Fracht im Zulauf und der Konzentration im Ablauf, wobei die mittlere Abbaurate für die

Konzentration bei 54 % lag. Dies entspricht den Werten, die für den Abbau der gesamt oxidierbaren Substanz sowie für den organischen Kohlenstoff gefunden wurden.

Die Anfangsreaktionsraten für den Abbau des BSB₅ sind in Tab. 3.-5 wiedergeben. Die Forderung nach hohen Konzentrationen für den Zu- bzw. Ablauf (siehe Kap. 3.3.1.3) wurde dabei nicht erfüllt, so daß der Mittelwert nicht der maximalen Anfangsreaktionsrate entspricht. Diese könnte aus einer Auftragung von $1/r_0$ über $1/c_0$ ermittelt werden, jedoch wurde der Konzentrationsbereich zwischen 10 und 30 mg/L BSB₅ im Zulauf nicht abgedeckt, so daß auch dies verfälscht sein könnte.

Wie bei der biologischen Stufe nahm die biologische Abbaubarkeit der Abwasserinhaltsstoffe aber nicht ab und sie betrug 26 % im Ablauf des CPC-Reaktors. Wie erwartet konnte das System TiO₂/UV nicht zwischen biologisch leicht und schwer abbaubaren Verbindungen "unterscheiden".

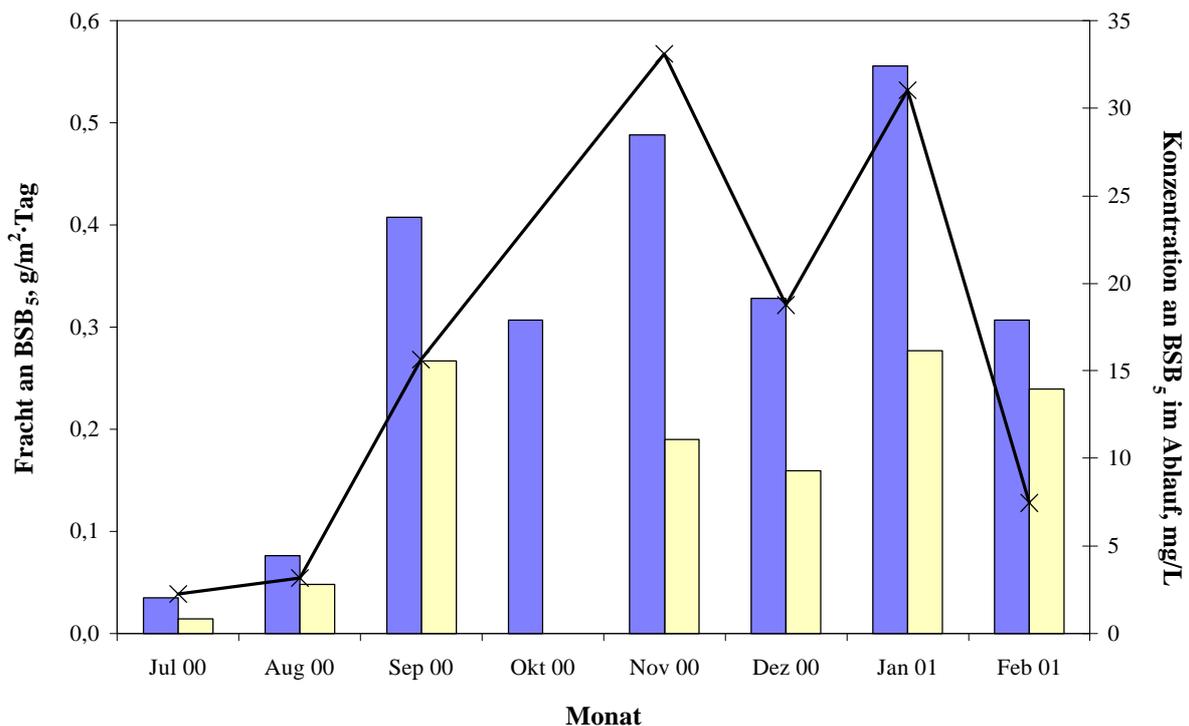


Abb. 3.-23: Bilanz für den BSB₅ im CPC-Reaktor mit der zugeführten Fracht an BSB₅ (■), der davon abgebaute Anteil an BSB₅ (□) und der Konzentration an BSB₅ im Ablauf (×: rechte Achse)

Tab. 3.-5: Anfangsraten und Anfangseffizienzen für den Abbau des DOC im CPC-Reaktor

Monat	r_0 , mg/L·h	η_0^{\min} , mg/W·h	Monat	r_0 , mg/L·h	η_0^{\min} , mg/W·h
Juli 2000	0,10	0,02	Januar 2001	0,51	0,11
August 2000	0,12	0,02	Februar 2001	0,59	0,12
September 2000	0,55	0,11	Mittelwert	0,32	0,07
November 2000	0,32	0,07	Standardabweichung	0,20	0,04
Dezember 2000	0,29	0,06	Median	0,32	0,07

3.3.4 Gesamtstickstoff

Mittels der Bilanzierung des Gesamtstickstoffs im Abwasser kann die Stickstoffeliminierung der Modellkläranlage beschrieben werden. Der Gesamtabbau von Stickstoffverbindungen wird anschließend in den nitrifizierenden und denitrifizierenden Abbau eingeteilt, der sich aus der Umwandlung von organischen Stickstoffverbindungen und Ammoniumverbindungen einerseits und der Reduktion von Nitrit- und Nitratstickstoff andererseits zusammensetzt. Dabei ist eine grundsätzliche Aufteilung dieser beiden Abbauschritte auf den Pflanzenfilter als aeroben Bereich und den Pflanzenteich als anaeroben Bereich der biologischen Stufe zu erwarten. Die Stickstoffbilanz sollte demnach im Pflanzenfilter ausgeglichen sein, da hier nur eine Änderung der Oxidationsstufe erfolgt, während die eigentliche Stickstoffelimination im Pflanzenteich stattfindet. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß durch TiO_2/UV keine Komproportionierung von Stickstoffverbindungen zu N_2 abläuft [8]. Analog zum Pflanzenfilter sollte demnach keine oder nur eine geringe Stickstoffelimination in der photochemischen Stufe erwartet werden.

3.3.4.1 Pflanzenfilter

Die Mittelwerte für den Gesamtstickstoff im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden für den Pflanzenfilter in Tab. A.-4 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-24 dargestellt.

Bei dem Betrieb mit der synthetischen Nährlösung konnte für die Konzentration im Ablauf zu Beginn der Untersuchungen eine tendenzielle Abhängigkeit von der Fracht im Zulauf festgestellt werden. Für den Betrieb mit Gülle ist die Konzentration an Gesamtstickstoff im Ablauf

nahezu konstant und es konnte nur eine geringe Abhängigkeit von der Fracht im Zulauf festgestellt werden.

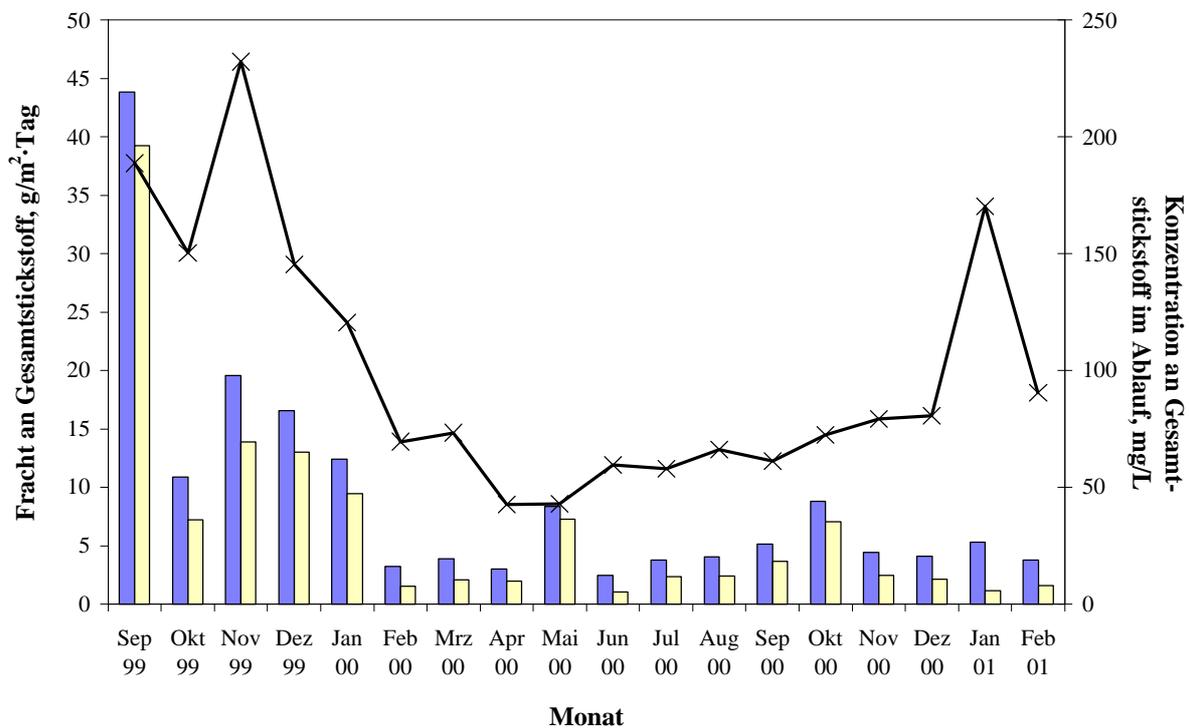


Abb. 3.-24: Bilanz für den Gesamtstickstoff im Pflanzenfilter mit der zugeführten Fracht an Gesamtstickstoff (■), der davon abgebaute Anteil an Gesamtstickstoff (□) und der Konzentration an Gesamtstickstoff im Ablauf (×: rechte Achse)

So konnte rückgeschlossen werden, daß das System beim Betrieb mit dem synthetischen Abwasser ausgelastet war, obwohl der enthaltene Harnstoff leicht abbaubar sein sollte. Für diesen Befund spricht auch die sehr hohe Fracht an Gesamtstickstoff im Zulauf. Beim Betrieb mit Gülle ergab sich eher eine Unterbelastung des Pflanzenfilters, jedoch ist sowohl die Fracht an Gesamtstickstoff im Zulauf als auch die Konzentration im Ablauf zu konstant, um dieses Verhalten sicher beurteilen zu können. Analog zu den bisher gefundenen Ergebnissen für den CSB, DOC und BSB_5 sollte der Pflanzenfilter auch im Bezug auf den Gesamtstickstoff als ausgelastet angesehen werden.

Die Abbaurate für die Gesamtfracht an Gesamtstickstoff ist mit 73 % unerwartet hoch und liegt deutlich über den Werten, wie sie in der Regel für bewachsene Pflanzenfilter gefunden werden [201]. Die Akkumulation von Stickstoff erfolgt im Boden analog zu der von organischen Substanzen (siehe Kap. 3.3.1.1) und kann auf einen Wert von $800 \text{ g N}/(\text{m}^2\cdot\text{Jahr})$ geschätzt werden [20]. Dementsprechend könnte im Pflanzenfilter neben der Nitrifikation (siehe Kap. 3.3.5.1 unten) bereits eine Denitrifikation erfolgen, wobei für beide Prozesse

optimierte Bedingungen vorgelegen haben können. Für eine anaerobe Denitrifikation ist die Abwesenheit von Sauerstoff und die Anwesenheit von abbaubaren, organischen Verbindungen (Wasserstoffdonoren) sowie von oxidierten Stickstoffspezies erforderlich. Die Stickstoffelimination kann nur dann ablaufen, wenn eine entsprechende organische Belastung vorliegt. Diese beiden Bedingungen sind im Pflanzenfilter vor allem in der Sandschicht des Pflanzenfilters vorstellbar:

a) Aus den Werten des CSB und der Biomasse im Boden (siehe Abb. 3.-13) wird jedoch deutlich, daß die Gesamtmasse an oxidierbaren Verbindungen in der Sandschicht gering ist und nur 15-20 % der gefundenen Biomasse in dieser Zone vorliegt. Damit kann ausgeschlossen werden, daß die Stickstoffelimination in der Sandschicht auftritt. Diese muß also bereits in der Kompostschicht erfolgen. Dagegen spricht, daß die Kompostschicht mit ihrer lockeren Schüttung eine gute Sauerstoffdiffusion ermöglicht. Andererseits könnte es aufgrund der sehr gut ablaufenden Nitrifikation in einzelnen Bereichen der Kompostschicht zu einer heterogenen Sauerstoffverteilung gekommen sein. Die Überlegung wird durch die gefundene „Krümelstruktur“ der Kompostschicht verstärkt. Diese ermöglicht die Ausbildung von „Krümeln“ mit einer guten Sauerstoffversorgung im Randbereich und einem sauerstoffarmen Bereich im Inneren als sogenannten ökologischen Nischen, so daß anaerobe und aerobe Prozesse zwar räumlich getrennt, jedoch eng benachbart ablaufen können.

b) Die Eliminierung von Stickstoff hängt sowohl von der Fracht an Stickstoff als auch von der organischen Belastung ab. In Abb. 3.-25 wird die Abbaurate für die Fracht in Abhängigkeit vom Verhältnis der Fracht an DOC zur Fracht an Gesamtstickstoff dargestellt. Aus der Abb. 3.-25 geht hervor, daß der Stickstoffabbau mit einem hohen Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff ansteigt. Die Streuung der Werte ist jedoch zu groß, um eine Zuordnungsvorschrift zu bestimmen. Die Kurve scheint sich asymptotisch an einen Maximalwert anzunähern. Dabei ist die Art des verwendeten Abwassers offensichtlich nicht ausschlaggebend und lediglich der Wert für den Umstellungsmonat Februar 2000 wich deutlich von der Kurve ab (Koordinatenlage {9,0 / 47}, nicht im Diagramm enthalten). Aus den Ergebnissen in Abb. 3.-25 folgt, daß ein Abbau an Gesamtstickstoff um mehr als 70 % nur dann erfolgt, wenn das Verhältnis der Fracht an DOC zur Fracht an Gesamtstickstoff größer als ca. 2 ist. Dies ist der Fall für das mittlere Verhältnis der Konzentration an DOC zur Konzentration an Gesamtstickstoff ($\bar{x} = 2,0$; $\sigma = 0,7$).

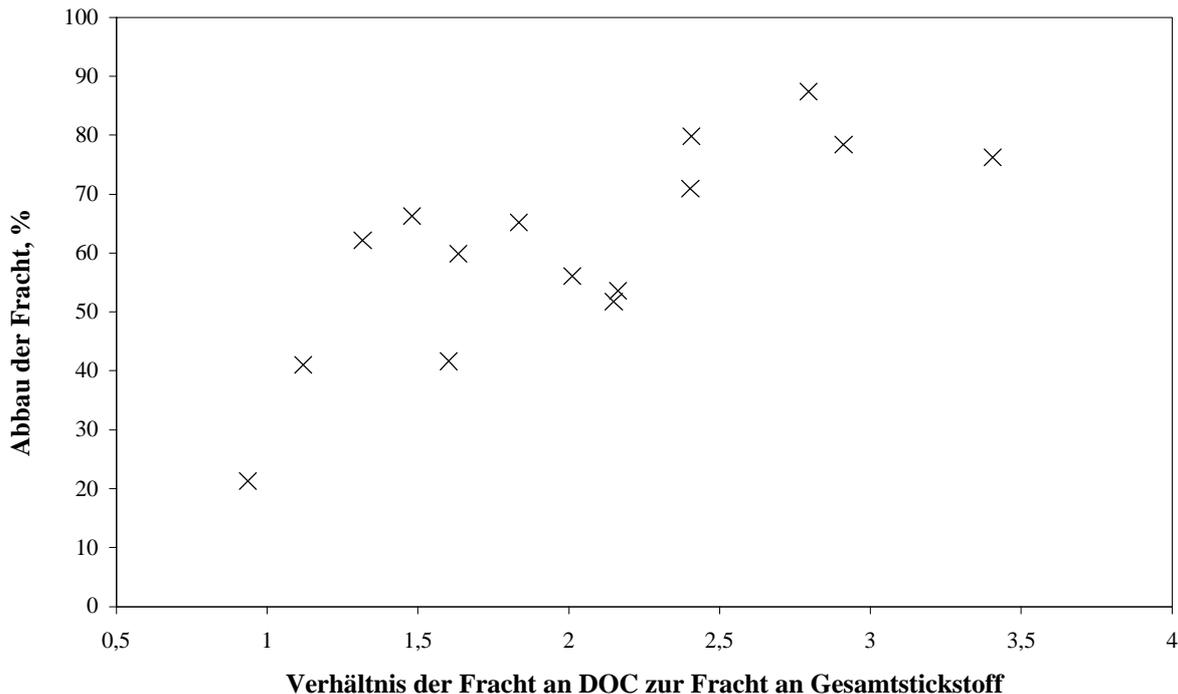


Abb. 3.-25: Abhängigkeit der Abbauraten für die Fracht an Gesamtstickstoff von dem Verhältnis der Fracht an DOC zur Fracht an Gesamtstickstoff

Die Abbauraten für die Fracht an Gesamtstickstoff werden in Abb. 3.-26 a dargestellt und sie nehmen mit zunehmender Betriebsdauer kontinuierlich ab. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich vor allem in dem sinkendem Verhältnis der Fracht an DOC zur Fracht an Gesamtstickstoff. Dieses Verhältnis nimmt ebenfalls ab und führt somit zu entsprechend geringeren Abbauraten für die Fracht. Eine Verringerung der Abbauraten für die Fracht konnte bei der Umstellung von synthetischem Abwasser auf Gülle im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht gefunden werden. Es wurde jedoch festgestellt, daß die Abbauraten für die Fracht an Gesamtstickstoff über 4 Monate nach der Umstellung kontinuierlich ansteigen. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für den Abbau der oxidierbaren und z.T. auch für die organische Substanz gefunden. Dies deutet darauf hin, daß eine Anpassung der Bakterienstämme erfolgt. Die Dauer von 4 Monaten entspricht etwa der Umstellungsdauer für die gesamt oxidierbare Substanz und ist länger als es für die organische Substanz der Fall ist. Dies bestätigt die Vermutung, daß eine Umstellung der Bakterienstämme in erster Linie im Bereich des Stickstoffabbaus erfolgt. Die Verwendung einer „Ersatzgülle“ im Mai 2000 bereitete jedoch keine Probleme.

Im Gegensatz zur Konzentration im Ablauf erwies sich die Abbaurate für die Fracht von der zugeführten Fracht an Stickstoff abhängig, wie es in Abb. 3.-26 b dargestellt ist. Der Kurvenverlauf nähert sich ebenfalls einem Maximalwert an, der bei etwa 80 % liegt und eine

Abbauraten für Stickstoff von mehr als 70 % wird nur dann gefunden, wenn die Fracht im Zulauf mindestens 8 g/m²·Tag beträgt. Zugleich muß auch die organische Fracht mehr als 16 g/m²·Tag betragen (siehe oben), beide Bedingungen sind im Jahresmittel erfüllt (Gesamtstickstoff: 9,1 g/m²·Tag; DOC: 16,8 g/m²·Tag).

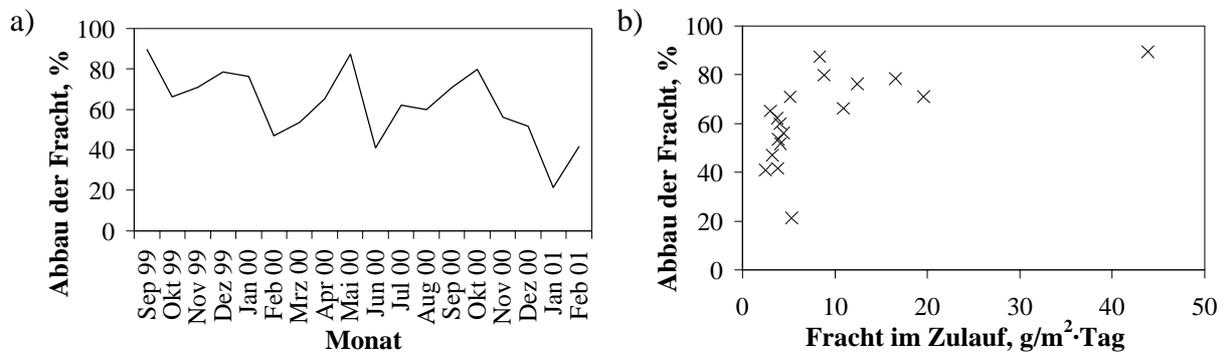


Abb. 3.-26: a) Abbauraten für die Fracht an Gesamtstickstoff im Pflanzenfilter; b) Abhängigkeit der Abbauraten für die Fracht an Gesamtstickstoff von der Fracht im Zulauf

Insgesamt wurden dem Pflanzenfilter im Betriebszeitraum 2,44 kg (Jahresmittel 1,63 kg) Stickstoff zugeführt, von denen 0,66 kg (Jahresmittel 0,44 kg) mit dem Ablauf abgeführt wurden. Damit ergibt sich eine Abbauraten für die Gesamtfracht von 73 %, die noch um den Anteil der Humifizierung zu bereinigen ist. Die Fracht im Zulauf ist auf die Fläche von 0,49 m² zu beziehen und muß dann um 800 g/m²·Jahr korrigiert werden, so daß die jährliche Gesamteliminierung an Stickstoff im Pflanzenteich unerwartet hoch ist und 49 % beträgt.

3.3.4.2 Pflanzenteich

Die Mittelwerte für den Gesamtstickstoff im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden für den Pflanzenteich in Tab. A.-4 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-27 dargestellt. Die Abbauraten für die Konzentration liegen im Mittel bei nur 23 %, während die Konzentration an Gesamtstickstoff im Ablauf schon beim Betrieb mit dem synthetischen Abwasser proportional zu der Fracht im Zulauf ist. Dies läßt eindeutig auf eine Überlastung des Pflanzenteichs mit Stickstoff schließen, da es zu einem kontinuierlich ungefilterten Durchlauf kommt. Da auch die Abbauraten für die Fracht nicht konstant ist und zwischen 20 und 69 % schwankt, konnte nicht auf eine Pufferwirkung des Teichs rückgeschlossen werden. Die Konzentration im Ablauf ist zwar für einige Monate größer als im Zulauf, es findet jedoch immer ein Abbau der Fracht statt, der Pufferbereich scheint damit überschritten zu sein.

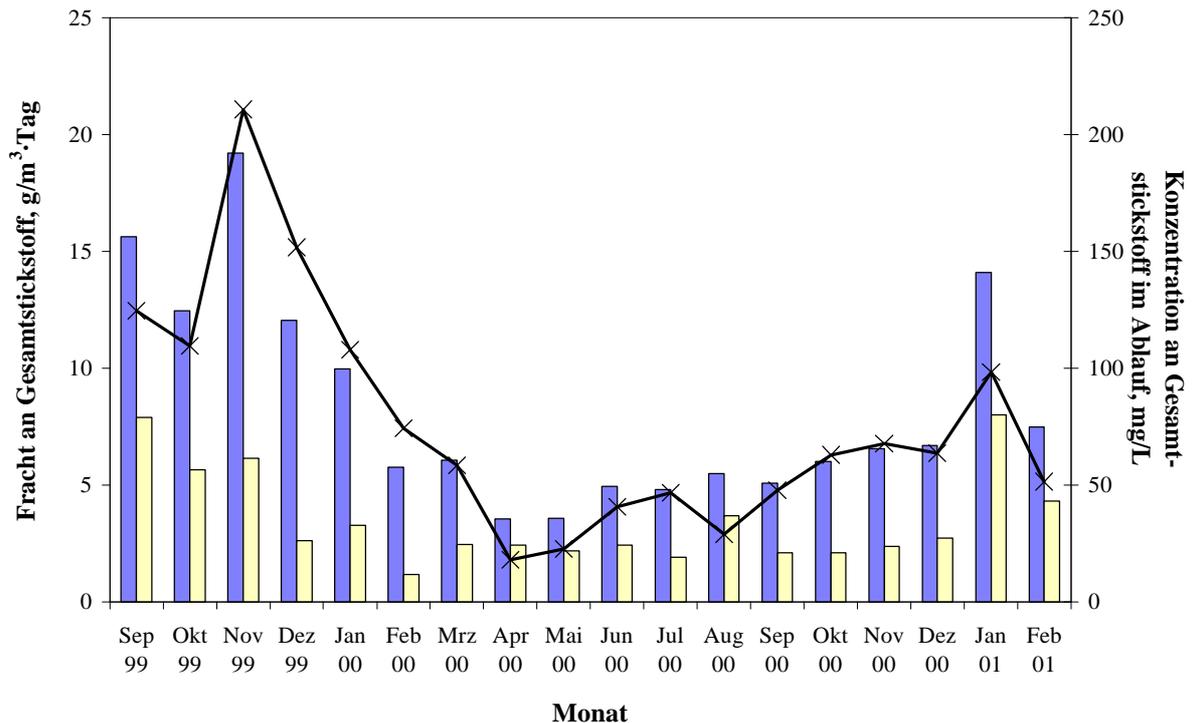


Abb. 3.-27: Bilanz für den Gesamtstickstoff im Pflanzenteich mit der zugeführten Fracht an Gesamtstickstoff (■), der davon abgebaute Anteil an Gesamtstickstoff (■) und der Konzentration an Gesamtstickstoff im Ablauf (×: rechte Achse)

Sowohl nach der Umstellung auf Gülle im Februar 2000 als auch für die Verwendung der Ersatzgülle im Mai 2000 könnte keine Änderung beim Zulauf oder bei der Abbaurrate festgestellt werden, es setzte sich der jeweils vorhandene Trend fort. Dies ist im wesentlichen auf den überdurchschnittlich guten Stickstoffabbau im Pflanzenfilter zurückzuführen, durch den bereits ein Primärabbau erfolgt.

Insgesamt stellte sich die Stickstoffelimination im Pflanzenteich als wesentlich geringer heraus, als erwartet. Folgt man der Argumentation für die gute Denitrifikation im Pflanzenfilter, so ergibt sich der Schluß, daß im Pflanzenteich zu wenig organischer Kohlenstoff vorlag, um eine Stickstoffelimination zu ermöglichen. Das mittlere Verhältnis der Fracht an organischem Kohlenstoff zur Fracht an Gesamtstickstoff im Zulauf des Pflanzenteichs betrug nur 0,8 und war damit deutlich unter dem Verhältnis, das im Pflanzenfilter für einen Abbau von mehr als 70 % benötigt wird. Somit ist der geringe Stickstoffabbau im Pflanzenteich insbesondere auf den gut ablaufenden Abbau der organischen Fracht im Pflanzenfilter zurückzuführen, so daß die organische Fracht im Zulauf des Pflanzenteichs zu gering war, um eine ausreichende Denitrifikation zu gewährleisten. Ein weiterer Punkt ist, daß die Denitrifikation bereits zum großen Teil im Pflanzenfilter erfolgte, da hier eigentlich keine Stickstoffeliminierung erwartet

wurde. Dem Pflanzenteich wurde im Betriebszeitraum eine Masse von 0,66 kg (Jahresmittel 0,44 kg) Stickstoff zugeführt, von denen 0,38 kg (Jahresmittel 0,250 kg) mit dem Ablauf ausgetragen wurden. Damit ergibt sich eine Gesamtstickstoffeliminierung von 42 % im Pflanzenteich.

3.3.4.3 CPC-Reaktor

Die Mittelwerte für den Gesamtstickstoff im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden in Tab. A.-4 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-28 dargestellt.

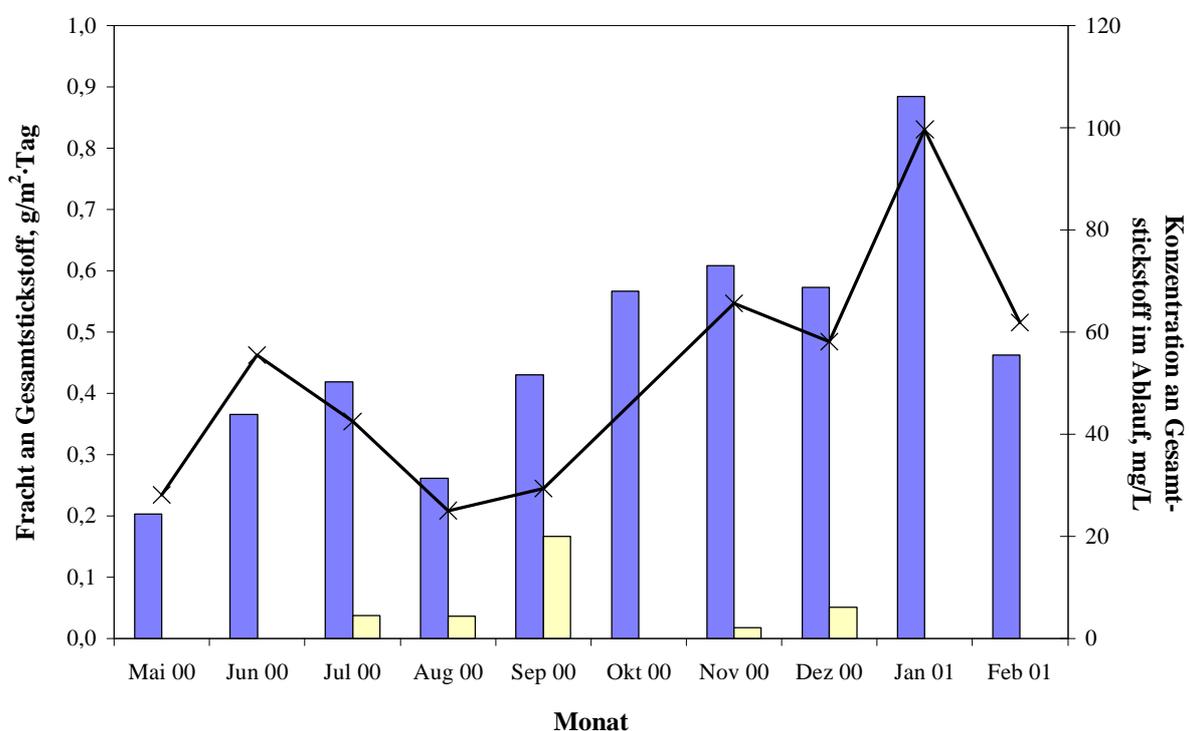


Abb. 3.-28: Bilanz für den Gesamtstickstoff im CPC-Reaktor mit der zugeführten Fracht an Gesamtstickstoff (■), der davon abgebaute Anteil an Gesamtstickstoff (■) und der Konzentration an Gesamtstickstoff im Ablauf (×: rechte Achse)

Die Konzentration an Gesamtstickstoff im Ablauf folgt parallel der Fracht im Zulauf, sowohl die Abbauraten für die Fracht als auch für die Konzentration sind gering und schwanken um Null. In der Abb. 3.-28 sind lediglich einige Monate zu erkennen, in denen ein Abbau der Fracht auftritt. Damit kann angenommen werden, daß ein ungefilterter Durchlauf der Fracht an Stickstoff stattfindet, im CPC Reaktor erfolgt demnach keine Stickstoffeliminierung. Dies entspricht den Erwartungen, da der CPC-Reaktor lediglich eine Oxidation der Stickstoffspezies bewirkt und somit nur zu einem Wechsel der Oxidationsstufe führen kann. Die Fracht an Gesamtstickstoff im Zulauf betrug im Jahresmittel 171 g und sie unterscheidet sich im Rahmen

der Meßgenauigkeit nicht von der Fracht im Ablauf mit 170 g an Gesamtstickstoff. Die Schwankungen im Zu- und Ablauf bzw. in den Abbauraten sind auf den Zeitversatz bei der Bilanzierung zurückzuführen, die sich über den gesamten Betriebszeitraum herausmitteln. Dies erübrigt die Angabe von Reaktoreffizienzen.

3.3.5 Nitrifikation von Ammoniumstickstoff

Neben der Oxidation von Ammonium zu Nitrat tritt parallel dazu eine Umwandlung von organischem Stickstoff in Ammonium auf. Diese Ammonifikation tritt vor allem in der biologischen Stufe auf und erhöht die gemessene Belastung an Ammoniumstickstoff in einer Abbaustufe, dabei wird zwischen organischem und anorganischem Stickstoff unterschieden:

$$N_{NH_4^+-N}^{Zulauf\ ber.} = N_{NH_4^+-N}^{Zulauf, gem.} + N_{N_{org}}^{Zulauf} - N_{N_{org}}^{Ablauf} \quad (\text{Gl. 3.-7})$$

$$\text{mit } N_{org} = N_{ges} - N_{anorg} \quad (\text{Gl. 3.-8})$$

$$\text{und } N_{anorg} = N_{NO_3^- - N} + N_{NO_2^- - N} + N_{NH_4^+ - N} \quad (\text{Gl. 3.-9})$$

Zur Vereinfachung wird im folgenden Kapitel die mittlere Konzentration im Zulauf an Ammoniumstickstoff aus der Gesamtfracht berechnet, während die Werte für den tatsächlichen Zulauf an Ammoniumstickstoff im Anhang in Tab. A.-5 wiedergegeben werden. Für die biologische Stufe beträgt der Anteil von Ammoniumstickstoff aus organischen Verbindungen etwa 25 %. Für einige Monate ist die Ammonifikation höher als die Nitrifikation, so daß die berechnete Fracht an Ammoniumstickstoff im Ablauf gegenüber der im Zulauf ansteigt.

3.3.5.1 Pflanzenfilter

Die berechneten Mittelwerte für den Ammoniumstickstoff im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden für den Pflanzenfilter in Tab. 3.-6 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-29 dargestellt.

Die Fracht im Zulauf war für den Betrieb mit Gülle sehr konstant, lediglich im Mai 2000 und im Oktober 2000 wurden deutliche Abweichungen festgestellt. Im Gegensatz dazu waren die Schwankungen bei der Dosierung von synthetischem Abwasser sehr hoch und sie wichen insbesondere im Startmonat September 1999 von der durchschnittlichen Fracht im Zulauf ab. Die Abbauraten für die Konzentration an Ammoniumstickstoff waren mit 73 % fast so hoch wie diejenigen, die beim Abbau der gesamt oxidierbaren Substanz gefunden wurden, sie schwanken jedoch sehr stark und fielen im Dezember 2000 bis auf 21 % ab. Auf den ersten

Blick scheint die Konzentration an Ammoniumstickstoff im Ablauf von der Jahreszeit abzuhängen, da in den Sommermonaten fast kein Ammoniumstickstoff im Ablauf gefunden wurde. Dieser Trend wurde jedoch beim Jahreswechsel 2000/2001 unterbrochen, auch hier nahm die Konzentration an Ammoniumstickstoff im Ablauf stark ab.

Tab. 3.-6: Konzentration an Ammoniumstickstoff (Zulauf berechnet) und Abbauraten für die Konzentration an Ammoniumstickstoff im Pflanzenfilter

Monat	Zulauf, mg/L	Ablauf, mg/L	Abbau, %	Monat	Zulauf, mg/L	Ablauf, mg/L	Abbau, %
September 1999	1.171	86	92,6	August 2000	100,4	7,9	92,2
Oktober 1999	288	85	70,4	September 2000	118,4	32,6	72,5
November 1999	505	107	78,9	Oktober 2000	232,4	64,2	72,4
Dezember 1999	465	102	78,1	November 2000	122,3	72,0	41,1
Januar 2000	286	79	72,3	Dezember 2000	118,3	94,0	20,5
Februar 2000	66	35	46,8	Januar 2001	120,7	36,9	69,4
März 2000	105	48	54,3	Februar 2001	99,0	3,5	96,4
April 2000	65	<1	98,4	Mittelwert	235	49	79,1
Mai 2000	238	15	93,7	Standardabweichung	262	37	
Juni 2000	41	13	68,3				
Juli 2000	88	<1	99,8	Median	120	43	72,4

Der Verlauf der Abbauraten für die Fracht an Ammoniumstickstoff wird für den Betriebszeitraum in Abb. 3.-30 dargestellt und die Abbauraten für die Fracht an Ammoniumstickstoff waren während des gesamten Betriebs nahezu konstant. Selbst bei der Umstellung auf Gülle war die Abbaurate für die Fracht nur wenig geringer, als in den vorhergehenden, bzw. nachfolgenden Monaten. Dieser Zustand dauerte ca. 6 bis 7 Wochen an, und dieses belegt, daß die Umstellung sowohl der heterotrophen, als auch der autotrophen Bakterien in dieser Zeit erfolgte. Die Verringerung der Abbauraten für die Fracht fiel jedoch wesentlich schwächer aus als diejenige zwischen Oktober 2000 und Januar 2001, die Ursache hierfür wird in Kap. 3.3.7 beschrieben.

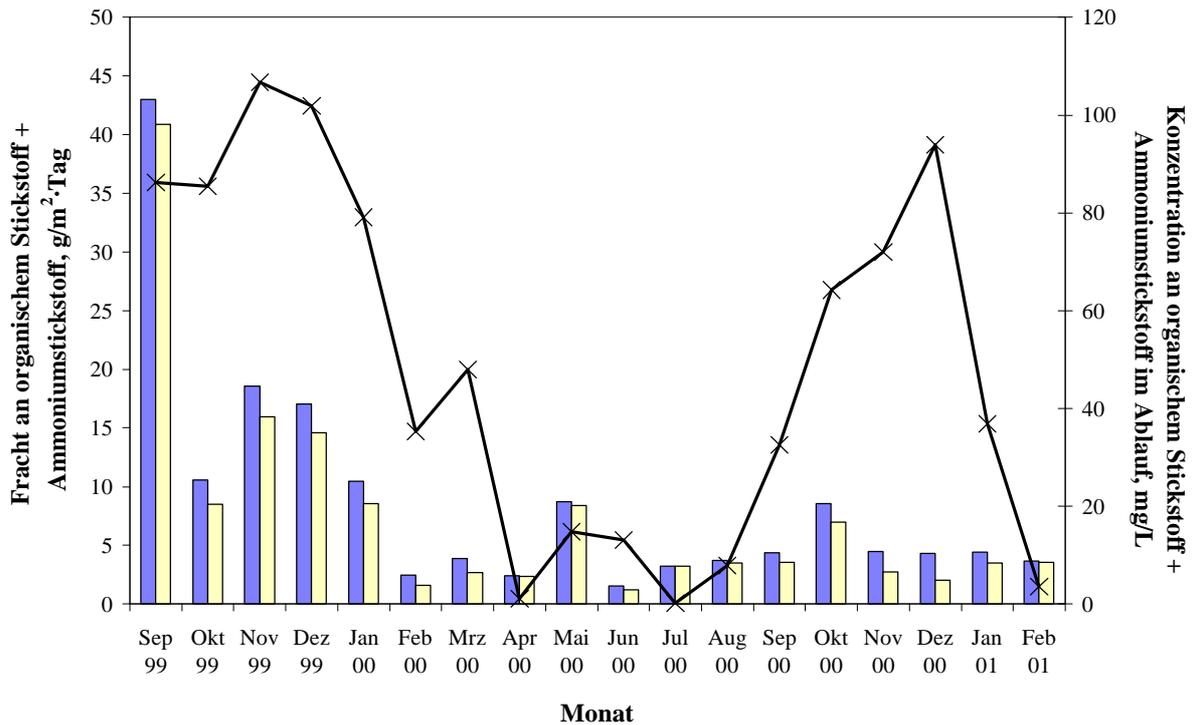


Abb. 3.-29: Bilanz für den Ammoniumstickstoff im Pflanzenfilter mit der zugeführten Fracht an Ammoniumstickstoff (■), der davon abgebaute Anteil an Ammoniumstickstoff (□) und der Konzentration an Ammoniumstickstoff im Ablauf (×: rechte Achse)

In Abb. 3.-30 b wird die Abbaurrate für die Fracht an Ammoniumstickstoff über die Fracht im Zulauf dargestellt. Obwohl bei kleinen Flächenbelastungen unter 5 g/m²·Tag die niedrigsten Abbauraten für die Fracht gefunden werden, liegen in diesem Bereich hohe Abbauraten für die Fracht an Ammoniumstickstoff von bis über 95 % vor. Die Abbaurrate für die Fracht ist also im betrachteten Bereich weitgehend unabhängig von der Fracht an Ammoniumstickstoff im Zulauf, jedoch kann mit niedriger Fracht an Ammoniumstickstoff im Zulauf ein geringerer Abbau der Fracht erfolgen.

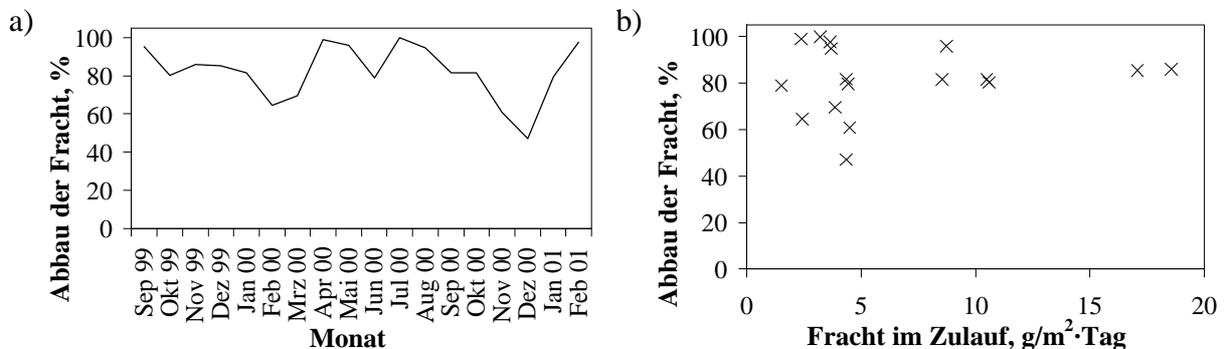


Abb. 3.-30: a) Abbauraten für die Fracht an Ammoniumstickstoff im Pflanzenfilter; b) Abhängigkeit der Abbauraten für die Fracht an Ammoniumstickstoff von der Fracht im Zulauf

Dem Pflanzenfilter wurden im gesamten Betriebszeitraum 2,32 kg (Jahresmittel 1,45 kg) Ammoniumstickstoff zugeführt, von denen 0,32 kg (Jahresmittel 0,22 kg) mit dem Ablauf abgeführt wurden, damit beträgt die Nitrifikationsleistung 86 %. Eine Einzelbetrachtung ergibt Abbauraten für die Gesamtfracht an Stickstoff von 78 % für Ammonium und von 86 % für organische Stickstoffverbindungen.

3.3.5.2 Pflanzenteich

Die berechneten Mittelwerte für den Ammoniumstickstoff im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden für den Pflanzenteich in Tab. 3.-7 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-31 dargestellt.

Tab. 3.-7: Konzentration an Ammoniumstickstoff (Zulauf berechnet) und Abbauraten für die Konzentration an Ammoniumstickstoff im Pflanzenteich

Monat	Zulauf, Ablauf, Abbau,			Monat	Zulauf, Ablauf, Abbau,		
	mg/L	mg/L	%		mg/L	mg/L	%
September 1999	103	66	36,1	August 2000	6,9	0,3	96,3
Oktober 1999	91	58	36,0	September 2000	29,8	6,3	78,8
November 1999	139	105	24,2	Oktober 2000	64,1	52,6	18,0
Dezember 1999	111	108	2,6	November 2000	68,8	65,6	4,7
Januar 2000	95	76	19,5	Dezember 2000	85,4	70,2	17,9
Februar 2000	44	32	29,1	Januar 2001	59,8	57,5	3,8
März 2000	55	42	22,9	Februar 2001	1,5	15,6	-
April 2000	14	2	86,7	Mittelwert	56	43	23,9
Mai 2000	23	6	75,2	Standardabweichung	41	36	
Juni 2000	21	8	62,6	Median	57	47	26,7
Juli 2000	1	0	91,7				

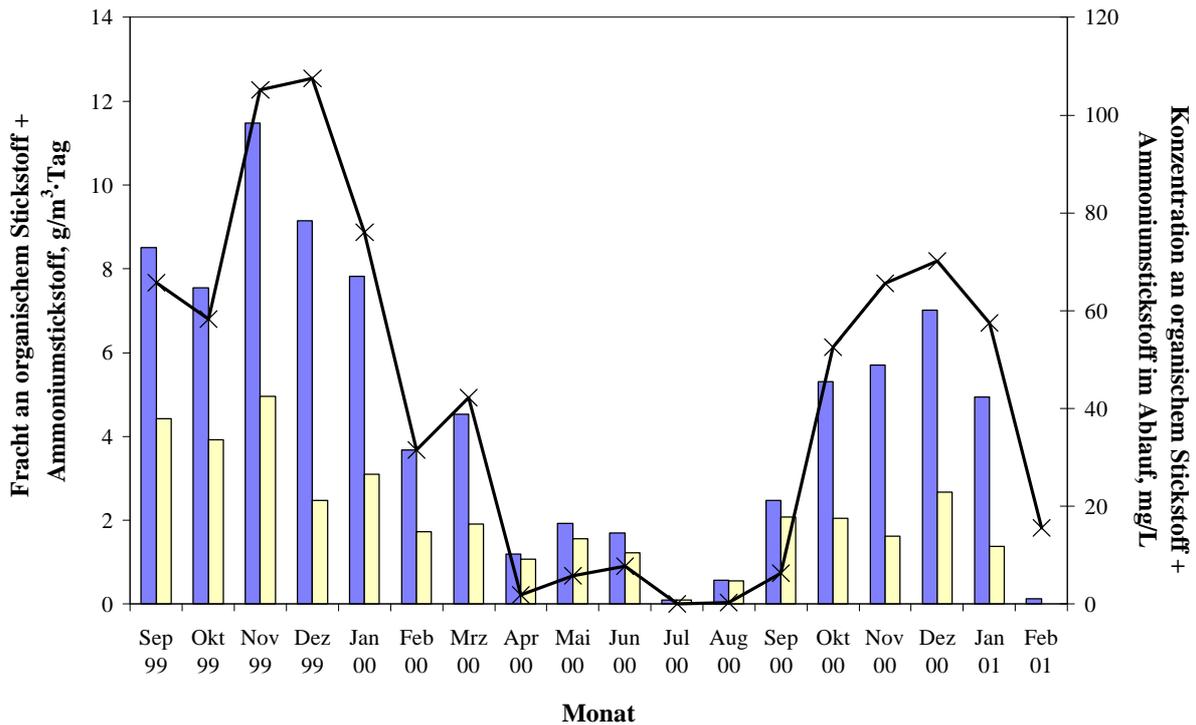


Abb. 3.-31: Bilanz für den Ammoniumstickstoff im Pflanzenfilter mit der zugeführten Fracht an Ammoniumstickstoff (■), der davon abgebaute Anteil an Ammoniumstickstoff (■) und der Konzentration an Ammoniumstickstoff im Ablauf (×: rechte Achse)

Die mittlere Abbaurate für die Konzentration an zugeführtem Ammoniumstickstoff ist mit 24 % eher niedrig und entspricht im wesentlichen den Werten, die bereits für die anderen Parameter für den Pflanzenteich gefunden wurden. Im Diagramm für die Bilanzierung fällt der parallele Verlauf der Fracht an Ammoniumstickstoff im Zulauf und der Konzentration im Ablauf auf. Hieraus ergibt sich, daß ein Teil der zugeführten Fracht an Ammoniumstickstoff nicht abgebaut wird, sondern rasch mit dem Ablauf ausgeschieden wird. Auffällig ist, daß es beim Pflanzenteich, anders als es für den Abbau der organischen Substanz gefunden wurde, keine Pufferwirkung beim Abbau von Ammoniumverbindungen gab, sondern daß die Konzentration an Ammoniumstickstoff im Ablauf proportional mit der Fracht im Zulauf anstieg.

Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für den Pflanzenfilter beim Abbau der oxidierbaren Substanz mit Gülle als Abwasser gefunden. Dort lagen die Abbauraten für die Fracht jedoch höher, während hier die Abbauraten für die Fracht mit zunehmender Fracht im Zulauf nicht konstant bleiben, sondern abfallen. Es ist lediglich ein Trend für den Verlauf dieser Größen zu erkennen, eine Zuordnungsvorschrift kann aufgrund der starken Streuung der Meßwerte nicht bestimmt werden. Der Verlauf der Konzentration an Ammoniumstickstoff im Ablauf und der Abbau der Fracht ist in Abhängigkeit von der Fracht im Zulauf in Abb. 3.-32 dargestellt und

die vorliegenden Daten erlauben es nicht zu unterscheiden, ob möglicherweise ein Pufferbereich erreicht oder verlassen wird. Für die Auslegung einer entsprechenden Anlage ist es damit sicherer zu sagen, daß der Pflanzenteich mit Ammoniumstickstoff überlastet ist.

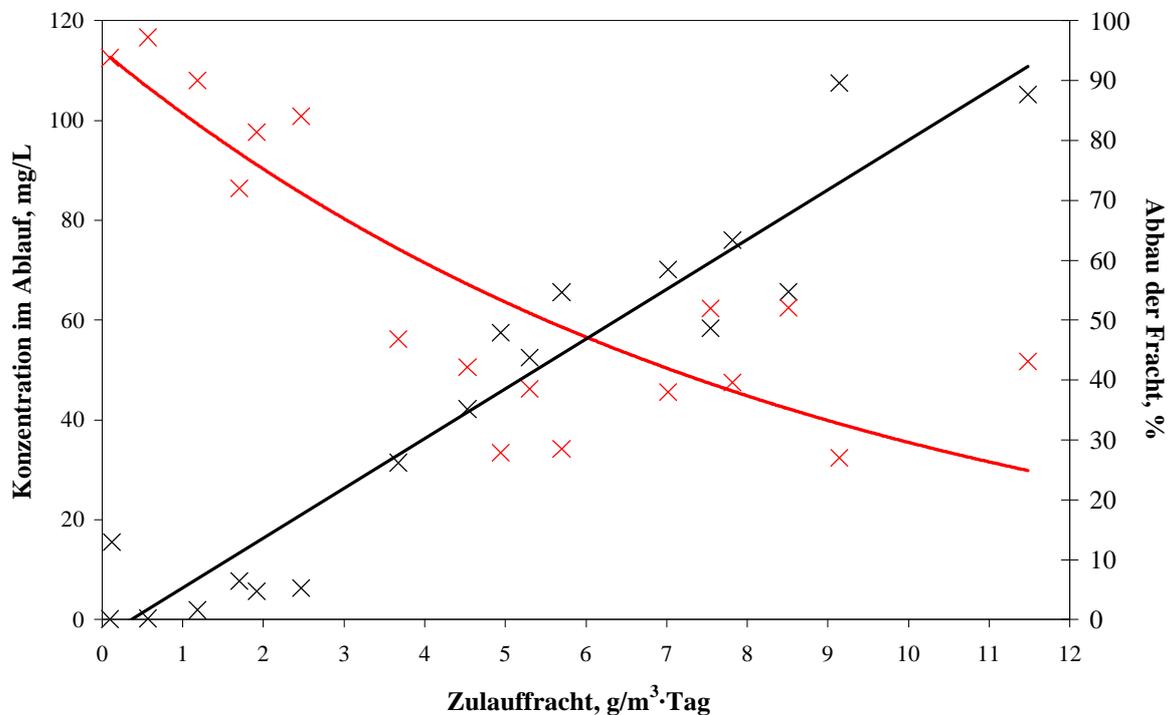


Abb. 3.-32: Konzentration an Ammoniumstickstoff im Ablauf (×) und Abbaurrate für die Fracht (×: rechte Achse) im Pflanzenteich als Funktion der Fracht im Zulauf

Insgesamt wurde dem Pflanzenteich eine Fracht von 371 g (Jahresmittel 248 g) an Ammoniumverbindungen zugeführt, von denen 212 g (Jahresmittel 141 g) mit dem Ablauf abgeführt wurden, damit ergibt sich eine Abbaurrate für die Gesamtfracht von 43 %. Die Abbaurrate für die Gesamtfracht an Ammoniumstickstoff selbst betrug dabei 35 % und die für organischen Stickstoff lag bei 33 %.

3.3.5.3 CPC-Reaktor

Der CPC-Reaktor nimmt hinsichtlich der Stickstoffbilanzierung eine Sonderstellung ein. Wie bereits in Kap. 3.3.4.3 beschrieben, tritt im CPC-Reaktor keine Stickstoffeliminierung, sondern lediglich eine Oxidation von Ammonium zu Nitrit/Nitrat auf. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Stickstoffumwandlung zusammen mit dem Ammoniumabbau beschrieben.

Die berechneten Mittelwerte für den Ammoniumstickstoff im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden für den CPC-Reaktor in Tab. 3.-8 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-33 dargestellt. Für den CPC-Reaktor

wurde keine einheitliche Fracht im Zulauf gefunden und insbesondere für den Zeitraum zwischen Mai 2000 und August 2000 war die Fracht an Ammoniumstickstoff im Zulauf wesentlich geringer als im nachfolgenden Betriebszeitraum. Dennoch wurden auch in dieser Zeit sehr hohe Abbauraten für die Fracht bis hin zu 96 % erreicht, die mittlere Abbaurate für die Gesamtfracht lag dagegen nur bei 38 % für eine Bestrahlungsdauer von 8 h/Tag. Mit dem Wechsel des Betriebsmodus nahmen die Abbauraten für die Fracht an Ammoniumstickstoff im Mittel auf 67 % zu.

Tab. 3.-8: Konzentration an Ammoniumstickstoff (Zulauf berechnet) und Abbauraten für die Konzentration an Ammoniumstickstoff im CPC-Reaktor

Monat	Zulauf, mg/L	Ablauf, mg/L	Abbau, %	Monat	Zulauf, mg/L	Ablauf, mg/L	Abbau, %
Mai 2000	6	3	49,1	Dezember 2000	64	9	87
Juni 2000	12	11	8,5	Januar 2001	44	12	72,0
Juli 2000	5	0,2	96,0	Februar 2001	14	0,1	99,1
August 2000	5	0,1	98,5	Mittelwert	30	7	75,9
September 2000	26	0,4	98,5	Standardab- weichung	26	10	
Oktober 2000	60						
November 2000	63	29	54,0	Median	20	3	87

Die Konzentration an Ammoniumstickstoff im Ablauf lag nur im November 2000 über 15 mg/L, und es erfolgte im Sommer 2000 eine fast vollständige Nitrifikation, so daß die mittlere Konzentration an Ammonium unter der Nachweisgrenze der verwendeten Bestimmungsmethode lag.

Die nach Gl. 3.-6 berechneten Reaktoreffizienzen sind zusammen mit den Anfangsreaktionsraten in Tab. 3.-9 wiedergegeben. Die relative Standardabweichung der Anfangsreaktionsrate beträgt 84 %, so daß die Werte für die Konzentration an Ammoniumstickstoff im Zu- bzw. Ablauf, analog zum Abbau des BSB₅ (siehe Kap. 3.3.3.3), nicht in einem Bereich liegen, der es ermöglicht, die maximale Reaktionsrate zu bestimmen. Auch war die Streuung der Werte zu groß, um aus der Auftragung der $1/r_0$ über $1/c_0$ die maximale Anfangsreaktionsrate bestimmen

zu können. Es konnte lediglich für die Anfangsreaktionsrate festgestellt werden, daß sie mit zunehmender Startkonzentration einem Maximalwert entgegen strebt.

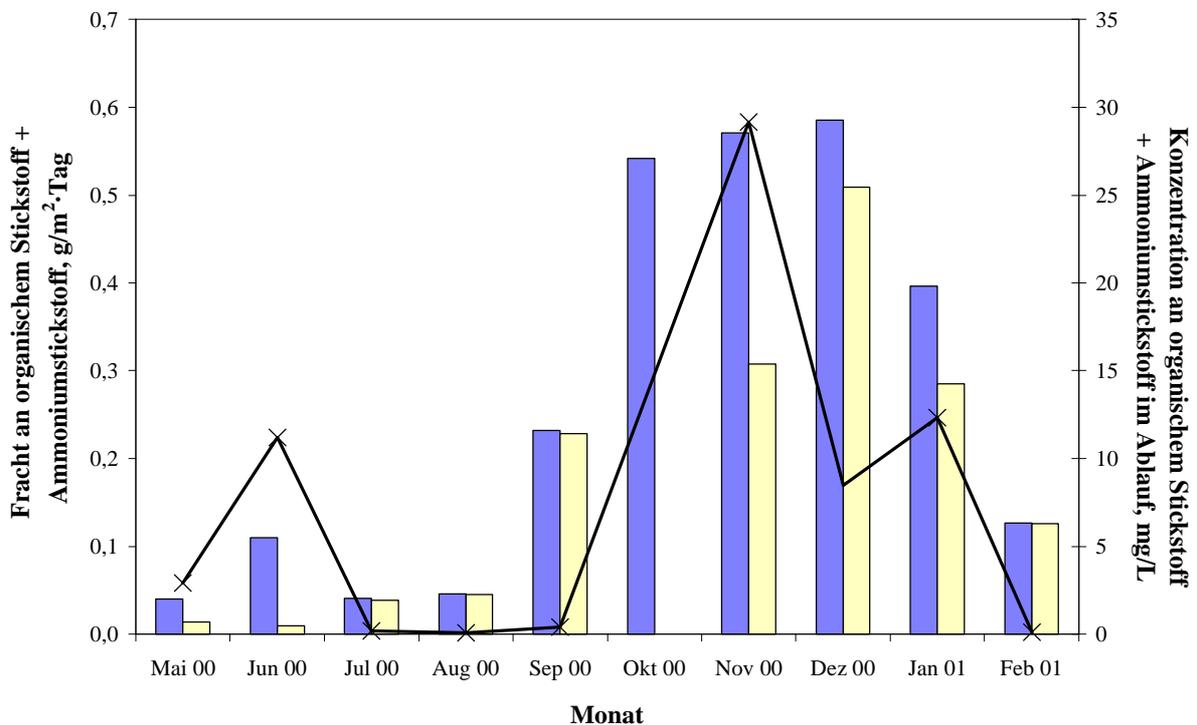


Abb. 3.-33: Bilanz für den Ammoniumstickstoff im CPC-Reaktor mit der zugeführten Fracht an Ammoniumstickstoff (■), der davon abgebaute Anteil an Ammoniumstickstoff (□) und der Konzentration an Ammoniumstickstoff im Ablauf (×: rechte Achse)

Tab. 3.-9: Anfangsraten und Anfangseffizienzen für den Abbau des Ammoniumstickstoffs im CPC-Reaktor

Monat	r_0 , mg/L·h	η_0^{\min} , mg/W·h	Monat	r_0 , mg/L·h	η_0^{\min} , mg/W·h
Mai 2000	0,14	0,02	Dezember 2000	1,55	0,32
Juni 2000	0,04	0,01	Januar 2001	0,67	0,14
Juli 2000	0,52	0,11	Februar 2001	0,8	0,17
August 2000	0,25	0,05	Mittelwert	0,65	0,13
September 2000	1,28	0,26	Standardabweichung	0,51	0,1
November 2000	0,59	0,12	Median	0,59	0,12

Die Umwandlung des zugeführten Ammoniumstickstoffs wird in Abb. 3.-34 dargestellt. Lediglich im September 2000 trat ein signifikanter Stickstoffabbau auf, während bei allen übrigen Monaten die Bilanz für den Gesamtstickstoff ausgeglichen war.

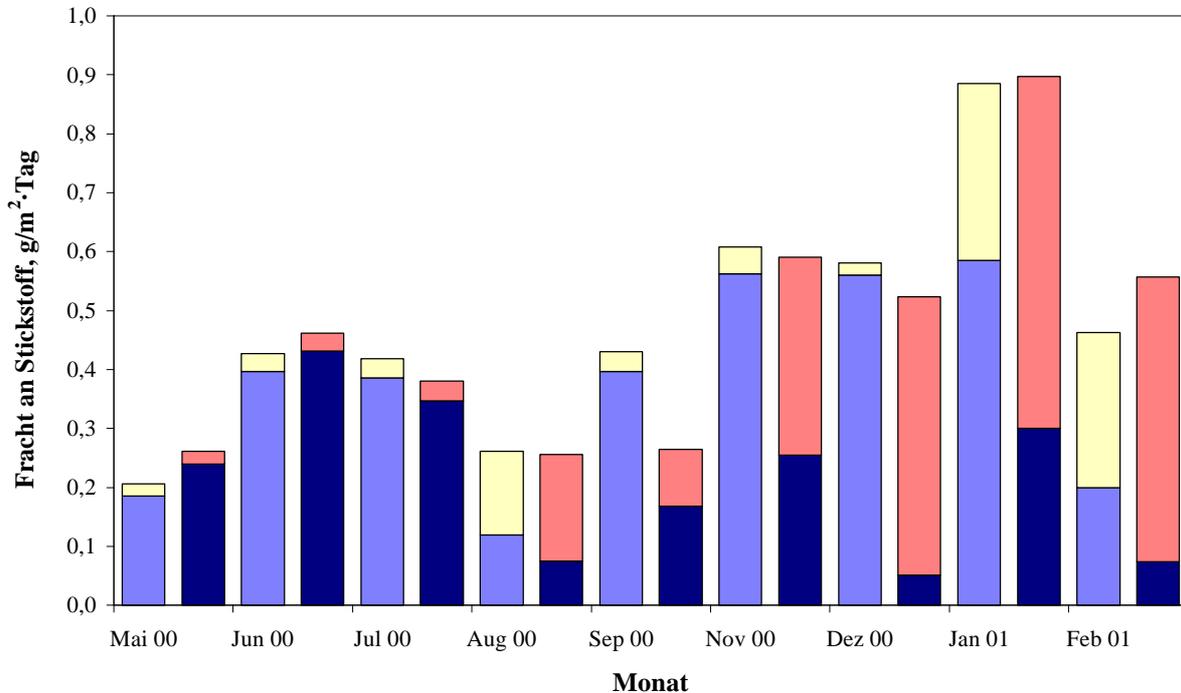


Abb. 3.-34: Umwandlung von Stickstoff im CPC-Reaktor als zugeführte Fracht an Ammoniumstickstoff (■) und Nitratstickstoff (■) gegenüber der abgeführten Fracht an Ammoniumstickstoff (■) und Nitratstickstoff (■)

Erst nach einer Änderung der Bestrahlungsdauer im August 2000 konnte eine Umwandlung des zugeführten Ammoniumstickstoff in Nitratstickstoff festgestellt werden. Davor wurde keine Oxidation von Ammoniumstickstoff bzw. von organischen Stickstoffverbindungen im CPC-Reaktor festgestellt. Da jedoch zeitgleich eine Verringerung der oxidierbaren bzw. der organischen Substanz erfolgte, muß aus diesem Befund auf eine bevorzugte Oxidation von Kohlenstoffverbindungen gegenüber Ammonium bzw. organischen Stickstoffverbindungen rückgeschlossen werden. Letztere können also erst dann ablaufen, wenn innerhalb der Bestrahlungszeit die Konzentration an organischen Verbindungen infolge eines oxidativen Abbaus ausreichend gesunken ist.

Die nach Gl. 3.-7 berechnete Summe von 65 g (Jahresmittel 87 g) an zugeführtem Ammoniumstickstoff sank im Ablauf auf 18 g (Jahresmittel 24 g), was einen Abbau der Gesamtfracht an Ammoniumstickstoff von 72 % ergibt. Dies läßt sich in den Abbau von Ammonium selbst und in den Abbau von organischen Stickstoffverbindungen aufschlüsseln: Die Zufuhr an

Ammoniumstickstoff (nur $\text{NH}_4^+\text{-N}$) betrug im Betriebszeitraum 63 g (Jahresmittel 84 g) von denen 17 g (Jahresmittel 24 g) mit dem Ablauf ausgetragen werden, die Abbaurrate für die Gesamtfracht für Ammonium lag damit bei 73 %. Dieses Ergebnis zeigt schon vorab, daß der Anteil an abgebautem Stickstoff aus organischen Verbindungen gering ist und maximal 2 g beträgt.

Die Zufuhr an Ammoniumstickstoff aus organischen Verbindungen lag bei 41 g (Jahresmittel 56 g) und die Fracht im Ablauf bei 41 g (Jahresmittel 55 g). Hier ist die Abbaurrate für die Gesamtfracht an Ammoniumstickstoff aus organischen Verbindungen nur rund 2 %. Da die Stickstoffbilanz im CPC-Reaktor ausgeglichen ist (siehe Kap. 3.3.4.3), erfolgt im CPC-Reaktor nur der oxidative Abbau von Ammonium selbst, während organische Stickstoffverbindungen den Reaktor nahezu ungehindert passieren.

3.3.6 *Denitrifikation von Nitratstickstoff*

Bei der Konzeptionierung des Versuchsaufbaus war eine räumliche Trennung der Nitrifikation im Pflanzenfilter und der Denitrifikation im Pflanzenteich geplant, eine weitere Oxidation von (organischen) Stickstoffverbindungen sollte im CPC-Reaktor erfolgen. Aus den vorhergehenden Kapiteln wird deutlich, daß bereits im Pflanzenfilter eine weitgehende Denitrifikation erfolgt, während im CPC-Reaktor nur eine Oxidation von Ammonium stattfindet.

Der Nitratstickstoff stellt somit eine Zwischenstufe beim komplexen Abbau (siehe Kap. 1.1) der Stickstoffverbindungen dar. Geht man davon aus, daß der freigesetzte Stickstoff zumindest temporär als Nitratstickstoff vorgelegen hat, so kann für jede Abbaustufe, analog wie beim Ammoniumstickstoff, eine theoretische Fracht im Zulauf errechnet werden, die den insgesamt zugeführten Nitratstickstoff angibt:

$$N_{\text{NO}_3^- \text{-N}}^{\text{Zulauf ber.}} = N_{\text{NO}_3^- \text{-N}}^{\text{Zulauf gem.}} + \left(N_{\text{NH}_4^+ \text{-N}}^{\text{Zulauf, ber.}} - N_{\text{NH}_4^+ \text{-N}}^{\text{Ablauf}} \right) - N_{\text{Akk.}} \quad (\text{Gl. 3.-10})$$

Beim akkumulierten Stickstoff $N_{\text{Akk.}}$ und bei NO_3^- wird nicht zwischen Nitrit- und Nitratstickstoff unterschieden. Praktisch kann mit der berechneten Fracht an zugeführtem und abgebautem Nitratstickstoff auch der Gesamtstickstoff bilanziert werden. Anders als beim Ammoniumstickstoff ist beim Nitratstickstoff die berechnete Konzentration an Nitratstickstoff im Zulauf deutlich größer als die tatsächlich gemessene Konzentration, letztere wird im Anhang in Tab. A.-6 wiedergegeben.

3.3.6.1 Pflanzenfilter

Für den Pflanzenfilter ist die Akkumulation bekannt und sie beträgt im Monatsmittel $2,2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{Tag}$, während der Zulauf an Nitratstickstoff vernachlässigbar gering ist. Die berechneten Mittelwerte für den Nitratstickstoff im Zu- und Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden in Tab. 3.-10 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-35 dargestellt. Hieraus geht hervor, daß der zugeführte bzw. entstandene Nitratstickstoff während des gesamten Betriebs nahezu vollständig abgebaut werden kann.

Tab. 3.-10: Konzentration an Nitratstickstoff (Zulauf berechnet) und Abbauraten für die Konzentration an Nitratstickstoff im Pflanzenfilter

Monat	Zulauf, mg/L	Ablauf, mg/L	Abbau, %	Monat	Zulauf, mg/L	Ablauf, mg/L	Abbau, %
September 1999	1.085	70	93,5	August 2000	69	49	28,3
Oktober 1999	202	53	73,7	September 2000	72	3	95,8
November 1999	404	84	79,3	Oktober 2000	163	3	98,4
Dezember 1999	367	27	92,7	November 2000	46	13	72,3
Januar 2000	206	3	98,3	Dezember 2000	29	2	93,8
Februar 2000	17	3	83,3	Januar 2001	71	105	-48,2
März 2000	45	4	92,2	Februar 2001	69	84	-21,5
April 2000	35	17	51,0	Mittelwert	175	31	82
Mai 2000	200	5	97,5	Standardab- weichung	255	34	
Juni 2000	8	12	-43,5	Median	70	15	81,3
Juli 2000	60	30	50,2				

Am Anfang der Untersuchungen, in den Monaten Juni 2000 bis August 2000 und von Januar 2001 bis Februar 2001 scheint die Denitrifikationsleistung nachzulassen. Diese Feststellung wird durch die entsprechend hohe Konzentration im Ablauf während dieser Zeit gestützt. Da die erhöhten Konzentrationen im Ablauf beim Versuchsbeginn auf die Einfahrphase zurückzuführen sind, kann hieraus aber nicht auf eine jahreszeitliche Abhängigkeit geschlossen werden.

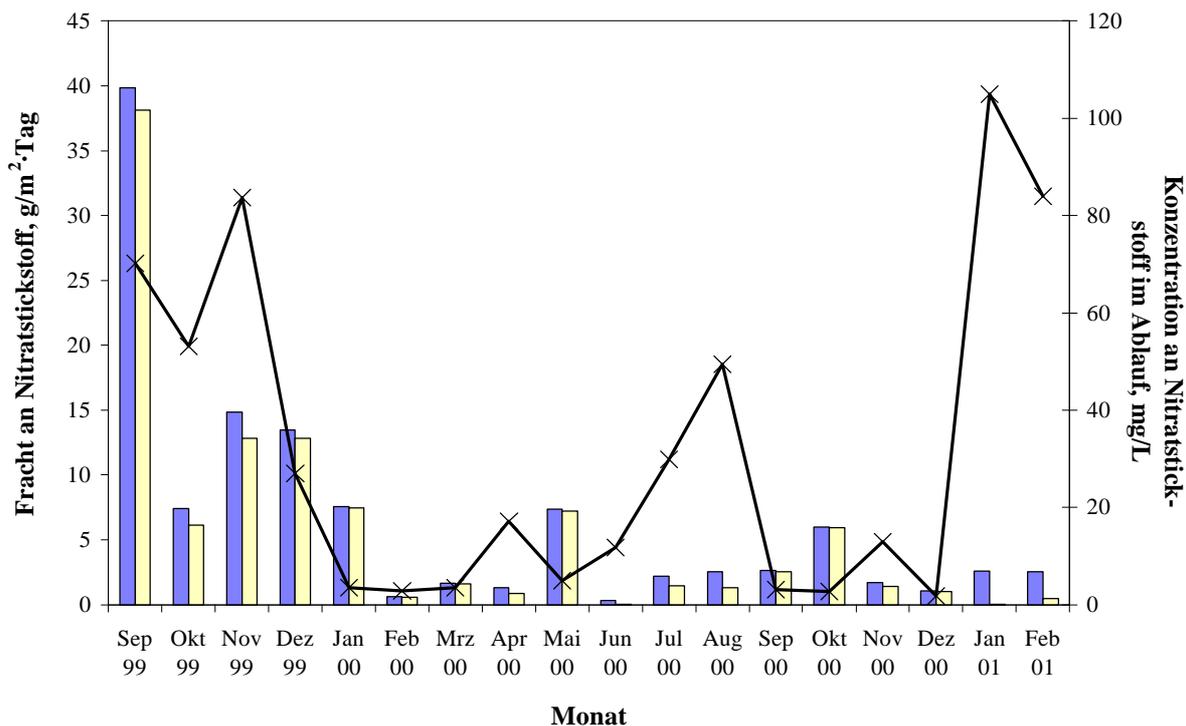


Abb. 3.-35: Bilanz für den Nitratstickstoff im Pflanzenfilter mit der zugeführten Fracht an Nitratstickstoff (■), der davon abgebaute Anteil an Nitratstickstoff (■) und der Konzentration an Nitratstickstoff im Ablauf (x: rechte Achse)

Die mittleren Abbauraten für die Fracht an Nitratstickstoff sind für den Betriebszeitraum in Abb. 3.-36 a dargestellt und ihre Werte bestätigen, daß keine jahreszeitliche Abhängigkeit vorliegt. Hieraus geht ebenfalls hervor, daß beim Wechsel von synthetischem Abwasser auf Gülle die Denitrifikation nicht abnimmt, sondern konstant hohe Abbauraten für die Fracht erzielt werden. Da die denitrifizierenden Bakterien nicht vom primären Stoffstrom abhängen, ist für diese keine Anpassung an das veränderte Abwasser erforderlich. Jedoch waren die Schwankungen in der Denitrifikationsleistung beim Betrieb mit Gülle deutlich höher. Auch kommt es, wie oben beschrieben, zu einem Einbruch der Denitrifikation im Juni 2000 und Januar 2001, was eventuell auf eine zu geringe Fracht an Nitratstickstoff im Zulauf zurückgeführt werden kann.

Die Abhängigkeit der Abbaurate für die Fracht an Nitratstickstoff von der Fracht im Zulauf ist in Abb. 3.-36 b dargestellt. Hier ist erkennbar, daß eine minimale Fracht an Nitratstickstoff im Zulauf von ca 3 g/m²·Tag erforderlich ist, um einen Abbau der Fracht von mehr als 80 % zu erreichen. Damit läßt sich der Einbruch der Abbaurate für die Fracht an Nitratstickstoff für die genannten Monate erklären, hier liegt die Fracht im Zulauf jeweils unter 2,5 g/m²·Tag. Auch

für die Monate Februar 2000 bis April 2000 ist die Fracht im Zulauf gering, jedoch fallen die Abbauraten für die Fracht hier nicht deutlich ab.

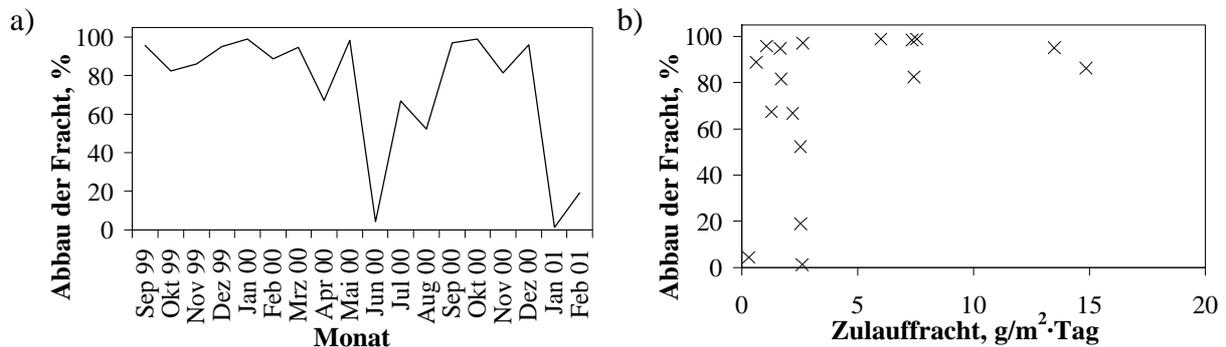


Abb. 3.-36: a) Abbauraten für die Fracht an Nitratstickstoff im Pflanzenfilter; b) Abhängigkeit der Abbauraten für die Fracht an Nitratstickstoff von der Fracht im Zulauf

Insgesamt wurden dem Pflanzenfilter 1,72 kg an Nitratstickstoff (Jahresmittel 1,15 kg) zugeführt, von denen 0,21 kg (Jahresmittel 0,14 kg) mit dem Ablauf abgeführt wurden. Die Abbauraten für die Gesamtfracht an Nitratstickstoff liegt damit bei 88 % des berechneten Nitratstickstoffs.

3.3.6.2 Pflanzenteich

Für den Pflanzenteich ist die Akkumulation nicht bekannt und der Nitratgehalt im Zulauf macht einen Anteil von ca. 57 % am insgesamt zugeführten Nitratstickstoff aus. Mangels der Kenntnis einer Akkumulation ist die Bilanzierung der Denitrifikation nicht exakt, sie gibt aber wie schon in vorhergehenden Kapiteln eine Obergrenze an. Praktisch dürfte der Wert für die Akkumulation in der gleichen Größenordnung liegen wie beim Pflanzenfilter. Die berechneten Mittelwerte für den Nitratstickstoff im Zu- und im Ablauf sowie die resultierenden Abbauraten werden in Tab. 3.-11 wiedergegeben; die Frachtbilanz und die Konzentration im Ablauf werden in Abb. 3.-37 dargestellt.

Auffällig bei der Bilanzierung ist die sehr konstante Konzentration im Ablauf, die nicht vom verwendeten Abwasser abhängt, sondern parallel mit der Fracht im Zulauf verläuft. Dies ist insbesondere auf die sehr gute Löslichkeit von Nitrat in Wasser zurückzuführen, so daß hier keine Pufferwirkung vorliegt. Ebenso sinkt die Abbauraten für die Fracht langsam mit zunehmender Flächenbelastung ab, so daß der Pflanzenteich an seiner Belastungsgrenze arbeitete. Um Abbauraten für die Fracht zu erreichen, die mehr als 80 % betragen, ist eine Obergrenze für die Volumenbelastung an Nitratstickstoff von ca. 4 g/m³·Tag gegeben.

Insgesamt wurden dem Pflanzenteich 363 g (Jahresmittel 242 g) an Nitratstickstoff zugeführt, von denen 85 g (Jahresmittel 57 g) mit dem Ablauf abgeführt wurden. Damit lag die Abbaurrate für die Gesamtfracht an Nitratstickstoff bei 77 % in Bezug auf die theoretisch zugeführte Fracht an Nitratstickstoff.

Tab. 3.-11: Konzentration an Nitratstickstoff (Zulauf berechnet) und Abbauraten für die Konzentration an Nitratstickstoff im Pflanzenteich

Monat	Zulauf, Ablauf, Abbau,			Monat	Zulauf, Ablauf, Abbau,		
	mg/L	mg/L	%		mg/L	mg/L	%
September 1999	124	38	69,5	August 2000	56	16	72,0
Oktober 1999	100	45	55,1	September 2000	28	4	86,6
November 1999	143	96	33,1	Oktober 2000	27	3	89,9
Dezember 1999	57	24	57,5	November 2000	32	5	84,3
Januar 2000	41	2	95,9	Dezember 2000	34	2	93,4
Februar 2000	24	3	89,3	Januar 2001	122	33	72,6
März 2000	27	2	93,9	Februar 2001	74	29	60,4
April 2000	30	1	95,7	Mittelwert	55	17	68,7
Mai 2000	24	2	90,2	Standardab- weichung	40	24	
Juni 2000	27	3	87,6				
Juli 2000	26	4	85,8	Median	33	4	86,2

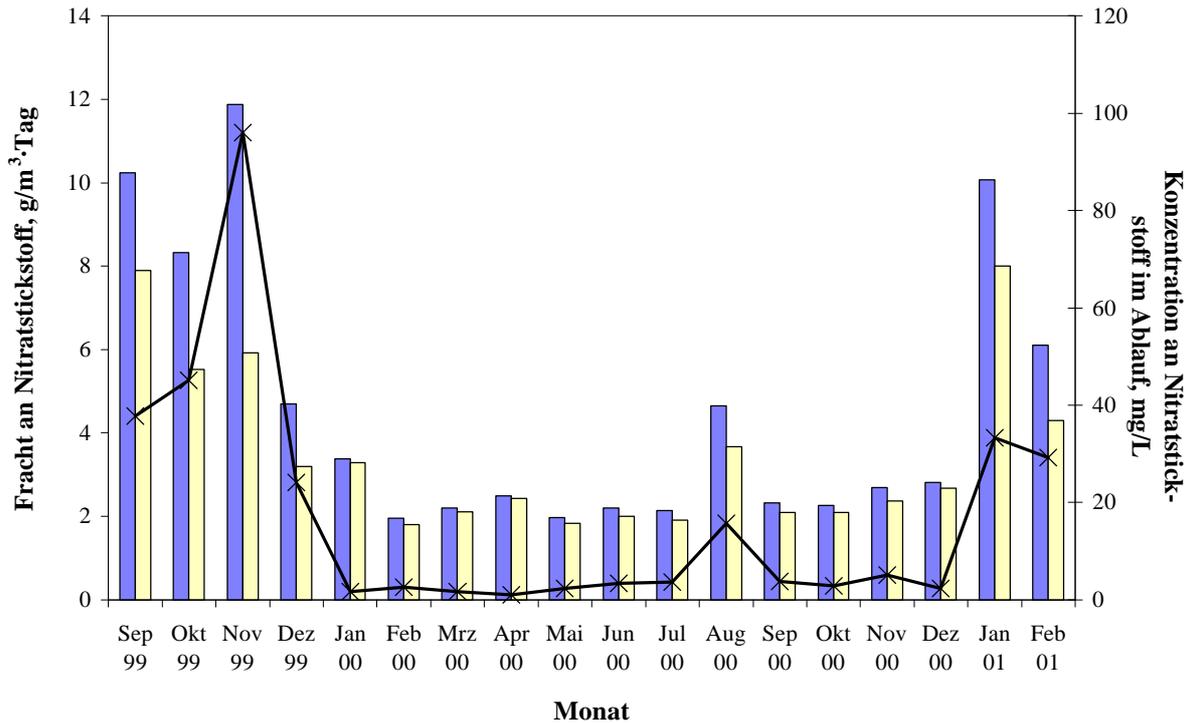


Abb. 3.-37: Bilanz für den Nitratstickstoff im Pflanzenteich mit der zugeführten Fracht an Nitratstickstoff (■), der davon abgebaute Anteil an Nitratstickstoff (■) und der Konzentration an Nitratstickstoff im Ablauf (×: rechte Achse)

3.3.7 Weitere Untersuchungen

3.3.7.1 Blindversuche im CPC-Reaktor

Der photochemische Abbau von organischen Verbindungen durch UV-Bestrahlung ist bekannt und auch bei ausgeschalteter Bestrahlungsquelle können unter der Wirkung einer Reststrahlung im Gewächshaus die photochemischen Prozesse im System TiO_2/UV ablaufen. Zusätzlich können die Abwasserinhaltsstoffe vom suspendierten TiO_2 adsorbiert werden, so daß nach der Filtration immer ein Minderbefund an Abwasserinhaltsstoffen auftritt. Daher wurden in den Monaten von Januar 2000 bis April 2000 Blindversuche im CPC Reaktor durchgeführt, um den Einfluß von TiO_2 ohne Anwesenheit einer UV-Bestrahlung bzw. einer UV-Bestrahlung ohne Anwesenheit eines Photokatalysators zu bestimmen.

Die Bilanzierung erfolgte für jeweils zwei Monate und bei keinem Versuch konnten Ergebnisse erhalten werden, die im Rahmen der Meßgenauigkeit auf einen Abbau schließen lassen. Die Konzentrationen nach einer Behandlung werden für die einzelnen Parameter in Tab. 3.-12 wiedergegeben. Aus diesen Werten ist zu entnehmen, daß weder mit UV noch mit TiO_2 allein ein Abbau erfolgt. Eine Ausnahme bildet die Nitrifikation von Ammoniumstickstoff, bei UV-Bestrahlung liegt ein Abbau von 8,4 % vor, während der Abbau mit TiO_2 noch 6,1 %

2.) Zwischen Dezember 2000 und Januar 2001 wurde die Konzentration an TiO_2 auf 2,5 g/L erhöht, um festzustellen, ob diese erhöhte Konzentration einen Einfluß auf die Abbauleistung des CPC-Reaktors hat. Auch hier konnte keine Änderung in der Abbaurate gefunden werden. Dieses Ergebnis stimmt mit der Vorhersage, daß bei Werten über 0,5 g/L die Konzentration an TiO_2 keinen Einfluß auf die Abbauraten hat, überein.

3.) Ab dem 15.1.01 wurde kein TiO_2 mehr zugegeben, so daß ab dann eine Ausklingkurve entsteht, die als Stufensignal aufgefaßt werden kann. Das gefundene Strömungsprofil entsprach dem eines realen Rührkessels und es stellte sich heraus, daß die mittlere Verweilzeit für TiO_2 14 ± 2 Tage betrug. Dies entspricht der Vorhersage, der theoretischen Betrachtung aus Kap. 3.2.3, wenn die Experimente ohne Zugabe von TiO_2 weitergeführt werden.

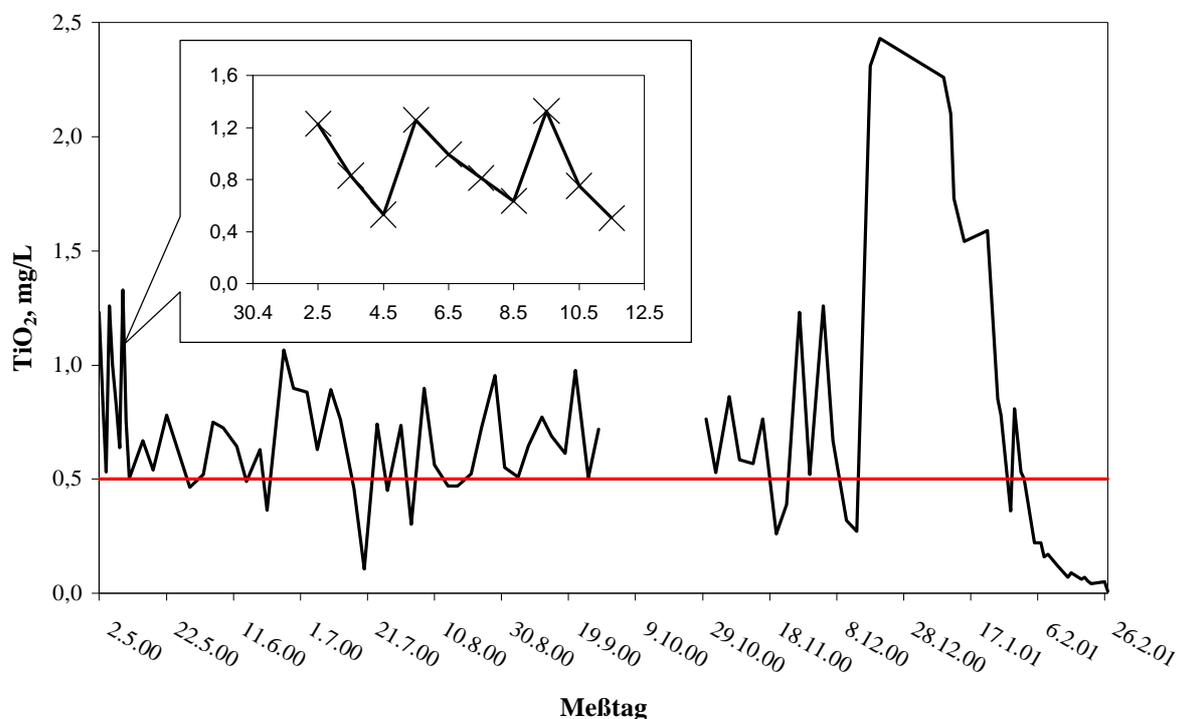


Abb. 3.-38: Endkonzentration an TiO_2 im CPC-Reaktor am Probennahmetag vor der Neubefüllung

3.3.7.3 *pH des Abwassers in der photochemischen Stufe*

Der pH ist ein wichtiger Parameter beim photokatalytischen Abbau von Wasserinhaltsstoffen mit TiO_2/UV . Für die photochemische Abbaustufe war keine Regelung des pH vorgesehen, es erfolgte lediglich eine regelmäßige Erfassung des pH parallel zu den anderen Abwasserparametern. Aufgrund der starken Schwankungen in den Schadstoffkonzentrationen und Abwasserzusammensetzung war es nicht möglich, einen Zusammenhang zwischen der Abbauleistung und

dem pH herzustellen. Weiterhin ist es mathematisch nicht sinnvoll, einen mittleren Wert für den pH anzugeben. Sämtliche pH-Werte für die photochemische Stufe liegen in einem Bereich von 6,3 bis 9,1, der Median beträgt 8,1.

3.3.7.4 Abbau von Pirimicarb in der photochemischen Stufe

Am 1.7.2000 wurde der Pflanzenfilter mit 5 L einer Lösung von 0,5 g/L des Pflanzenschutzmittels Pirimicarb in Wasser besprüht. Dies entspricht einer zehnfach höheren Zugabe als beim normalen Gebrauch. Der Verlauf der Konzentration an Pirimicarb im Zu- und Ablauf des CPC-Reaktors (Probennahmestelle 3 und 4) wurde mittels GC bestimmt (siehe Kap. 2.1.3) und ist in Abb. 3.-39 dargestellt. Man erkennt deutlich, daß beide Konzentrationen parallel verlaufen, was auf eine gute Durchmischung der Reaktionslösung im CPC-Reaktor hindeutet.

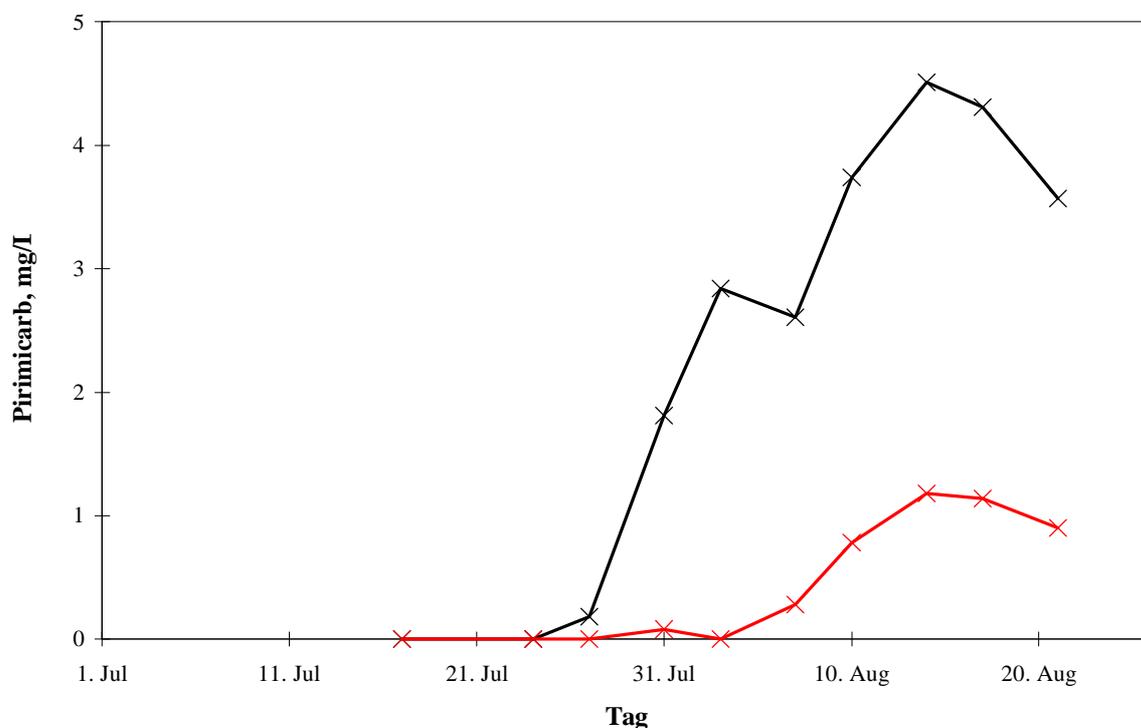


Abb. 3.-39: Verlauf der Konzentration an Pirimicarb im CPC-Reaktor im Zu- (x) und Ablauf (x)

Die Zeit bis zum Auftreten von Pirimicarb im Ablauf des Pflanzenteichs beträgt 24 Tage. Dieser Zeitraum kann als minimale die Verweilzeit des Abwassers in der biologischen Stufe aufgefaßt werden. Für die Konzentration wurde ein Maximum nach ca. 45 Tagen festgestellt. Beim CPC-Reaktor wurden zwischen dem 1.7.2000 und dem 27.8.2000 insgesamt 1507 mg Pirimicarb im Zulauf und 276 mg im Ablauf wiedergefunden, damit lag der Abbau der Gesamtfracht an Pirimicarb bei 81 %. Geht man davon aus, daß die insgesamt eingebrachten 2500 mg

an Pirimicarb in den Boden des Pflanzenfilters gelangten, so kann der biologische Abbau bei maximal 40 % gelegen haben. Aufgrund der Absorption der Substanz im Boden bzw. der Haftung an den Pflanzen wurde dieser Wert wahrscheinlich deutlich unterschritten. Im selben Zeitraum betrug die Abbaurate für die Fracht an DOC 47 %. Dies zeigt, daß ein Abbau von biologisch schwer abbaubaren Verbindungen im Ablauf der biologischen Stufe möglich ist.

3.3.7.5 *Zurückschneiden der Pflanzen*

Im Oktober 2000 wurden die hochgewachsenen Pflanzen im Pflanzenfilter und im Pflanzenteich zurückgeschnitten, um zu verhindern, daß die Anlage überwuchert wird. Dabei wurden Pflanzenstengel mit einer Resthöhe von ca. 50 cm zurückgelassen. Es stellte sich heraus, daß dieser Eingriff keinen Einfluß auf die Abbauleistungen für die einzelnen Parameter hatte. Lediglich der Abbau des BSB₅ im Pflanzenteich scheint deutlich niedriger zu sein, als in den Vor- bzw. Folgemonaten. Dies ist jedoch ein Einzelergebnis, insgesamt aber schien die biologische Stufe äußerst stabil gegenüber äußeren Einflüssen zu sein.

4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

4.1 Analytische Fragestellungen

Zur Bestimmung der Güteziffern beim photokatalytischen Abbau mit unterschiedlichen Photokatalysatoren mußten die Konzentrationen der verwendeten Substrate verfolgt werden. Hierzu wurde ein Verfahren zur Bestimmung von sekundären Aminen nach Derivatisierung mit Dinitrofluorbenzol und GC entwickelt. Dieses wurde für die Proben aus Bestrahlungsversuchen im Falle von Diethylamin optimiert. Die erhaltene Nachweisgrenze beträgt 1,0 µg/L, die relative Verfahrensstandardabweichung beträgt 3,9 % und die Wiederfindungsrate beträgt, bezogen auf einen Vergleich mit der IC aus Ref. [8], 95 %.

Das Verfahren zur Bestimmung von Phenol nach Baldwin [207] wurde für die verwendete HPLC-Apparatur angepaßt und bei den Abbauprobungen zum Monitoring eingesetzt. Die Nachweisgrenze für die Bestimmung von Phenol beträgt 30 µg/L und die relative Verfahrensstandardabweichung 2,2 %.

Zum Monitoring der Konzentration an suspendierten TiO₂ vom Typ P25 wurde eine turbidimetrische Methode entwickelt. Diese ist einfach und hat eine sehr hohe Präzision. Die relative Verfahrensstandardabweichung liegt bei 0,6 % und die Nachweisgrenze bei 2 mg/L. Der Unterschied in den Analyseergebnissen bei einer externen Kalibrierung gegenüber einer Standardaddition beträgt 1,2 %.

In Ref. [8] wurde erwähnt, daß es beim photokatalytischen Abbau des Pestizides Pirimicarb zwei Zwischenprodukte gibt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Abbauprodukte von Pirimicarb mit Hilfe der GC-MS bestimmt und es konnte eines der beiden Zwischenprodukte identifiziert werden. Zusätzlich wurde ein weiteres Zwischenprodukt gefunden und identifiziert. Aus dem Auftreten der Zwischenprodukte konnte auf einen Angriff von OH[•]-Radikalen an die Dimethylamingruppe beim Abbau, analog dem in Ref. [9] vorgeschlagenen Mechanismus, geschlossen werden. Aus dem Vorhandensein des zusätzlichen Zwischenproduktes kann jedoch geschlossen werden, daß beim photokatalytischen Abbau von Pirimicarb an der vorhandenen Dimethylamingruppe die in Ref. [9] vorgeschlagene Abspaltung von Aldehyden aus sekundären Aminen nicht auftritt.

4.2 Photokatalytische Abbauversuche

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Vorgehensweise zum Vergleich von photokatalytischen Güteziffern entwickelt. Dabei wurde der von der IUPAC vorgeschlagene Formalismus der relativen photonischen Effizienz verwendet [193]. Für die beim photokatalytischen Abbau verwendeten Apparaturen wurden die Güteziffern der vorgeschlagenen Abbauversuche mit P25 als Referenzkatalysator und mit Phenol als Referenzsubstrat bestimmt. Anschließend konnten dann die formalen Quanteneffizienzen und die relativen photonischen Effizienzen für 16 mit Nb dotierten TiO₂ Photokatalysatoren bestimmt werden. Es konnte festgesellt werden, daß die photokatalytische Aktivität durch die Dotierung mit Nb abnimmt und in etwa mit der von mit Fe bzw. V dotierten Photokatalysatoren vergleichbar ist. Für die mit Nb dotierten Photokatalysatoren wurde eine Verringerung der photokatalytischen Aktivität mit zunehmendem Gehalt an Nb und mit zunehmender Brenntemperatur festgestellt. Eine mögliche Ursache hierfür könnte in der Bedeckung der Oberfläche mit Nb₂O₅ und in dem erhöhten Rutilanteil in der Phasenzusammensetzung liegen.

Für den Abbau von Pirimicarb konnte eine relative photonische Effizienz von $1,21 \pm 0,5$ im Bezug auf Phenol bestimmt werden. Dabei wurde festgestellt, daß als erste Teilreaktion eine Hydroxylierung am α -C-Atom der Dimethylaminogruppe am Pyrimidinring auftritt. Dies läßt auf eine stärkere Aktivierung für einen Angriff durch die OH[•]-Radikale im Vergleich zu Phenol schließen. Für die Gülle als komplexes Abwasser wurden „Scale-Up“ Versuche zum Abbau mit solarer UV-Bestrahlung in drei Technikumsreaktoren des DLR, Köln, durchgeführt. Trotz guter bis sehr guter Strahlungsverhältnisse konnte in allen drei Reaktoren unter den gegebenen Bedingungen nur eine geringe Mineralisierung festgestellt werden. Da wie bei Laborexperimenten die Abnahme der TOC-Konzentration ähnlich, jedoch relativ langsam ist, werden als Ursachen das Fehlen von Kühlaggregaten und die mit weniger als 6 Stunden zu geringen Bestrahlungsdauer vermutet.

4.3 Aufbau, Betrieb und Bilanzierung einer Modellkläranlage

Es wurde in einem Gewächshaus eine dreistufige Modellkläranlage aufgebaut und über einen Zeitraum von 20 Monaten stabil betrieben. Die Modellanlage bestand aus einem vertikalen, bewachsenen Bodenfilter, einem Pflanzenteich und einen CPC-Schleifenreaktor. Mit der Anlage wurde die Behandlung eines synthetischen Abwassers und von Gülle bei einer konstanten hydraulischen Belastung von $37 \text{ mm/m}^2 \cdot \text{Tag}$ durchgeführt. Für die Beurteilung der

Abwasserqualität wurden der Anlage regelmäßig Proben entnommen und darin der CSB, der DOC, der BSB₅ sowie die Konzentrationen an Gesamt-, Ammonium-, Nitrit-, und Nitratstickstoff bestimmt. Die Gesamtbilanzen werden über alle drei Stufen für die gesamte oxidierbare Substanz, ausgedrückt als CSB, und für den Gesamtstickstoff in den Abb. 4-1 und 4-2 dargestellt. Hierbei wird die Verteilung der Abbauleistungen auf die einzelnen Stufen deutlich.

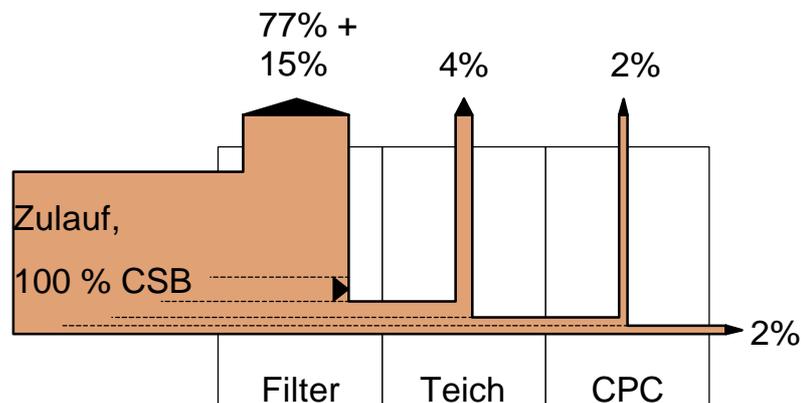


Abb. 4-1: Bilanzsumme für die oxidierbare Substanz

Für die gesamt oxidierbare Substanz wurden im Pflanzenfilter offensichtlich 77 % durch Mineralisierung und 15 % durch Akkumulation umgesetzt. Ein Abbau von weiteren 4 bzw. 2 % der oxidierbaren Substanz erfolgt dann im Pflanzenteich und im CPC-Reaktor. Diese Ergebnisse entsprechen den Erwartungen und Anforderungen, die zu Beginn der Arbeiten an die Anlage gestellt wurden. Sämtliche Vorgaben an die Abwasserparameter, die für eine Einleitung in einen Vorfluter erforderlich sind, werden erfüllt, wobei der abschließenden photochemischen Behandlung eine wichtige Rolle zukommt. Allerdings konnte während der einzelnen Stufen keine Abnahme der biologischen Abbaubarkeit beobachtet werden, es sprechen lediglich Indizien für die Anreicherung von schwer abbaubaren, organischen Verbindungen.

Im Pflanzenfilter läuft neben der Oxidation von Ammoniumstickstoff auch die Denitrifizierung von Nitratstickstoff ab und der Abbau von Gesamtstickstoff ist mit 49 % unerwartet hoch. Dies konnte auf die Bodenschichtung, insbesondere auf die eingesetzte Kompostschicht, und auf die hohe organische Belastung des Pflanzenfilters zurückgeführt werden. In vergleichbaren Anlagen ohne die Kompostschicht läuft die Denitrifikation deutlich weniger ab und weitere 24 % der Fracht an Gesamtstickstoff werden in dem Pflanzenfilter akkumuliert, bzw. assimiliert. Demgegenüber ist die Denitrifikation im Pflanzenteich mit nur 10 % gering und sie bleibt hinter den erwarteten Ergebnissen zurück. Eine mögliche Erklärung ist die überdurchschnittlich gute Abbauleistung des Pflanzenfilters, nicht nur im Bezug auf die Stickstofffracht,

sondern vor allem auf die organische Fracht, die für den anaeroben Abbau von Nitratstickstoff benötigt wird. Im CPC-Reaktor tritt lediglich eine Änderung der Wertigkeit von Stickstoff auf. Hier wird der Ammoniumstickstoff nahezu vollständig zu Nitratstickstoff oxidiert, während die organischen Stickstoffverbindungen das System ungehindert passieren. Die Vorgaben für kommunale Kläranlagen werden für eine Einleitung in den Vorfluter nur für die Fracht an Ammoniumstickstoff, jedoch nicht für die Fracht an Gesamtstickstoff erfüllt.

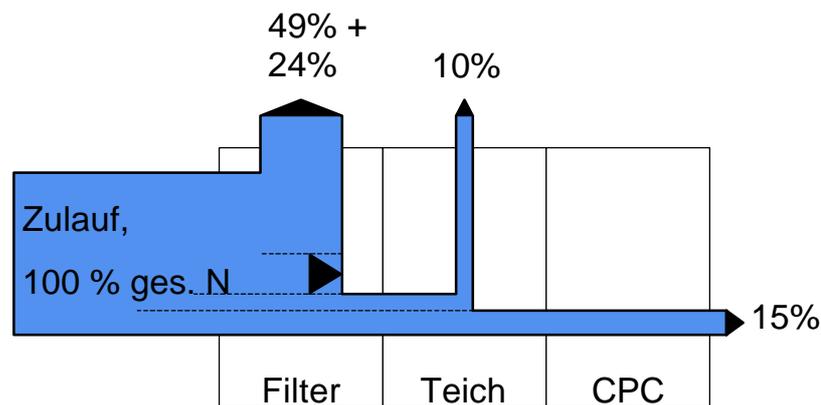


Abb. 4-2: Bilanzsumme für Gesamtstickstoff

Für die photochemische Stufe wurde eine Methode zur Dosierung von TiO_2 entwickelt, mit der ein kontinuierlicher Betrieb der Abbaustufe bei minimalem Wartungsaufwand möglich ist. Hierbei beträgt die mittlere Dauer für den Totalaustausch des TiO_2 14 Tage, so daß bei geringen Kosten kontinuierlich unverbrauchtes TiO_2 ergänzt wird. Die Leistungsfähigkeit dieser Vorgehensweise konnte bei einer Dosierung über einem 10-monatigen Dauerbetrieb unter Beweis gestellt werden.

Für den CPC-Reaktor wurden die Anfangsreaktionsraten und daraus die Reaktoreffizienzen für die einzelnen Parameter bestimmt. Diese sind nicht vom verwendeten Abwasser, sondern nur von der Höhe der Belastung abhängig, so daß mit diesen Daten eine Abschätzung für die Auslegung einer entsprechenden Anlage möglich wird. Dem stehen die sehr hohen Kosten von 2,45 DM / g (EED = 49,0 mg C / kWh) an abgebauten Abwasserhaltsstoffen gegenüber, die beim Betrieb der photochemischen Stufe mit einer elektrisch betriebenen Bestrahlungsquelle anfallen. Hieraus ist beim Aufbau einer entsprechenden Anlage die wirtschaftliche Frage zu stellen, ob sich die Betriebskosten gegenüber der Abwasserart rechnen. Das System TiO_2/UV ist zwar geeignet, Abwasser mit einer CSB-Belastung von bis zu 150 mg/L zu behandeln, jedoch rechnet sich das System offensichtlich nicht für Bulkabwässer mit fäkalen Inhaltstoffen, wie z.B. eine vorbehandelte Gülle.

5 Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit haben die Machbarkeit eines photokatalytischen Abbaus von Abwasserinhaltsstoffen in Kombination mit einer biologischen Vorklärung aufgezeigt. Durch die sehr hohen Kosten ist das Verfahren jedoch für die Behandlung von Bulk-Abwässern unwirtschaftlich. Bei der Verwendung von solarer UV-Bestrahlung ergibt sich jedoch ein enormes Einsparpotential, daher sind die Ergebnisse der Modellkläranlage in einem Freilandversuch zu prüfen. Die jahreszeitliche Abhängigkeit der Abbauleistung im biologischen Teil sowie die Abbauleistungen im photokatalytischen Teil bei der Nutzung von solarer UV-Bestrahlung sind in einem Dauerversuch zu ermitteln.

Das Verfahren kann für Bulkabwässer nur wirtschaftlich eingesetzt werden, wenn eine entsprechende Vorreinigung erfolgt. Eine Nutzung für industrielle Abwässer ist mit einem offenen System wie dem bewachsenen Pflanzenfilter nicht möglich. Eine Alternative stellt die Kopplung an einen Biofilmreaktor dar. Dieser hat eine große Toleranz gegenüber toxischen Abwässern und bietet sich daher für eine Kombination mit dem TiO_2/UV Verfahren an. Eine entsprechende Modellkläranlage könnte dann auch mit anderen AOP's, z.B. mit einer Ozonolyse oder dem H_2O_2 -Verfahren, kombiniert werden. Um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beurteilen zu können, ist auch ein Vergleich der Leistungsdaten mit denen anderer Abwasserbehandlungsverfahren und auch anderer AOP's erforderlich.

Die wirtschaftliche Bedeutung der solarchemischen Detoxifizierung könnte zunehmen, sobald Photokatalysatoren vorliegen, die eine deutlich erhöhte photokatalytische Aktivität aufweisen. In der Literatur werden sowohl p- als auch n- dotierte TiO_2 Pulver beschrieben, eine pn-Dotierung ist dagegen noch nicht untersucht worden. Hier ergibt sich ein interessanter Ansatzpunkt beim Arbeiten mit einer Mikrostrukturierung, z.B. als Nanotubes. Wenn es gelingt, eine positionsspezifische Dotierung im Halbleiter zu realisieren, wie es z.Z. in der Chipherstellung erfolgt, könnte dieses zu einer verbesserten Ladungstrennung im Halbleiter führen. Auch durch eine unstrukturierte Bi- bzw. Multidotierung könnte dieser Effekt erreicht werden.

Die Abbaureaktionen von einzelnen Abwasserinhaltsstoffen sind im einzelnen sicherlich noch nicht ausreichend charakterisiert worden. Hierzu sollten massenspektrometrische Methoden eingesetzt werden, um weitere Zwischenprodukte beim photokatalytischen Abbau zu identifizieren. Ebenso ist der Einfluß von „Elektronenscavengern“, wie z.B. Cl^- , auf den Abbau von Stickstoffverbindungen zu untersuchen.

6 Anhang

6.1 Verwendete Geräte

Aufbau der Modellkläranlage im Gewächshaus

CPC Reaktor, $V = 8 \text{ L}$, $A = 1 \text{ m}^2$, Fa. AESOL	Solar Detox
Kreiselpumpe für den CPC Reaktor, Fa. Wilo	WILO RS 25/70R
Bestrahlungsquelle für CPC Reaktor, Werkstätten der Universität Dortmund	
UV Leuchtstofflampe zur Bestrahlung des CPC Reaktors, Fa. Philips	Cleo Performance R 100 W
Stromzähler, Fa. Conrad Elektronik	
Teichwanne für Pflanzenteich, $V = 145 \text{ L}$	
Steuereinheit für die Modellkläranlage:	
Centronix Relaiskarte, Fa. Conrad Elektronik	
BASIC Steuersoftware, Universität Vechta, FB Chemie	
Kreiselpumpen, Fa. Conrad Elektronik	

Aufnahme von Absorptionsspektren für die verwendeten Reaktorröhren

UV-VIS Spektrometer, Fa. Perkin Elmer	Lambda 15
---------------------------------------	-----------

Bestrahlungsapparaturen im Labor

Bestrahlungsapparat mit NXE 1500 B Xenonstrahler, Fa. Heraeus	CPS Suntest
Peristaltische Pumpe, Fa. Spetec	Perimax 12/4
Bestrahlungsapparat mit XBO 150 W OFR Xenonbogenlampe, bestehend aus Lampengehäuse und Netzteil, Fa. Oriel	86000 Solar Simulator

Analytische Geräte

mV/pH-Meter, Fa. Metrohm	654 pH-Meter
pH-Meter mit Thermofühler, Fa. WTW	pH 530
pH Glaselektrode, Fa. Schott	N65

TC / TIC Analysator, Fa. Dimatec	DimaTOC 100
Autosampler, Fa. Gilson	Abimed 222
Mehrparametermeßgerät (Photometer, pH-Meter, Sauerstoffmeßgerät), Fa. WTW	Multilab P5
Sauerstoffelektrode und Kalibriergefäß für das Multilab P5, Fa. WTW	Trioximatic 300 und OxiCal-P
BSB Meßgerät (Eigenbedarfsmessung), Fa. WTW	Oxitop IS 12
HPLC Apparatur, Fa. Biotronic: UV Detektor, Säulenofen, Pumpen, Integrator	BT 8200, SO 125, BT 8100, CR6A
Probenventil: Fa. Rheodyne mit Schleife, 50 µL	Rheodyne 7725
Säule: Purosphere 125/4, Fa. Merck	RP 18
IC Apparatur Lichrograph® , Fa. Merck: Leitfähigkeitsdetektor, Säulenofen, Pumpe, Interface, Software	L-3720, L-5025, L6200A, D-6000, HPLC Manager
Probenventil: Fa. Rheodyne mit Schleife, 50 µL	Rheodyne 7725
Säulen: Polysphere® jeweils mit Vorsäule, Fa. Merck	IC AN 1 bzw. IC CA 1
GC Apparatur, Fa. Hewlett-Packard: Split-/Splittless-Injektor, PN-Detektor und Software „HP GC Chemstation“	HP GC 5890 Serie II
Autosampler, Fa. Hewlett-Packard	HP 7673
Säule: WCOT, l=30 m, Ø _i =530µm, FA Restek	RTX-5 Amin

Sonstige Laborhilfsmittel

Analysenwaage, Fa. Satorius	Modell 2474
Anlage zur Herstellung von Reinstwasser, Fa. Millipore	Milli Q Water System
µL Spritzen, Fa. Hamilton und µL Pipetten, Fa. Eppendorf	Diverse
Diverse Glasgeräte, Fa. Brandt	Vollpipetten, Meßkolben, Büretten, diverse Glasgeräte
Membranfilter, Fa. Brandt	Nalgene SFCA, 0,45 µm
Glasfaserfilter, Fa. Brandt	Nalgene
Membranfilter Celluloseacetat, 0,2 µm	Fa. Satorius

6.2 Chemikalien

Eluenten für die HPLC (Bestimmung von Phenol)

Eluent A:	CH ₃ CN
Eluent B:	0,2 mol/L NaH ₂ PO ₄ + 1,67 Vol.% CH ₃ COOH

Eluenten für die IC zur Bestimmung der

Anionen:	0,3 mol/L H ₃ BO ₃ , 1,5·10 ⁻³ mol/L Phthal- säure mit TRIS auf pH 4 eingestellt
Kationen:	5·10 ⁻³ mol/L Weinsäure, 1·10 ⁻³ mol/L 2,6-Pyridindicarbonsäure

Gase für die GC

He, 4,6 Fa. Messer Griesheim

H₂, 4,9 Fa. Messer Griesheim

synthetische Luft, 80 % N₂, 20 % O₂ Fa. Messer Griesheim

Aufschlußsatz Gesamtstickstoff nach Koroleff:

Crack Set 20	Fa. Merck
Rundküvettest MN 83	Fa. Machery-Nagel
CH ₃ CN, für die HPLC	Fa. Merck
CH ₃ COOH, p.A.	Fa. Merck
CHCl ₃ , ethanolfrei für die HPLC	Fa. Merck
(C ₂ H ₅) ₂ NH·HCl, p.A.	Fa. Fluka
C ₄ H ₈ N ₂ O, Allylthioharnstoff, p.A.	Fa. Serva
C ₆ H ₃ N ₂ O ₄ F, Dinitrofluorbenzol, p.A.	Fa. Merck
C ₆ H ₆ O, Phenol, p.A.	Fa. Merck
C ₆ H ₈ , Toluol, p.A.	Fa. Merck
C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂ , Pirimicarb, p.A.	Fa. Riedel-de-Haen
C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂ , Pirimicarb, tech., > 99 %	Fa. Ceneka
FeCl ₃ , p.A.	Fa. Merck
CaCl ₂ , p.A.	Fa. Merck
H ₂ SO ₄ , 95-97 % reinst	Fa. Riedel-de-Haen
H ₃ BO ₄ , p.a.	Fa. Fluka

HCl, 37%, reinst	Fa. Riedel-de-Haen
K ₂ Cr ₂ O ₇ , p.A.	Fa. Merck
KHC ₈ H ₄ O ₄ , Kaliumhydrogenphthalat, p.A.	Fa. Fluka
LiOH, p.A.	Fa. Fluka
MgSO ₄ · 7 H ₂ O, p.A.	Fa. Merck
Na ₂ CO ₃ , wasserfrei, p.A.	Fa. Merck
Na ₂ SO ₃ , wasserfrei, p.A.	Fa. Merck
Na ₄ P ₂ O ₇ , p.A.	Fa. Merck
NaH ₂ PO ₄ , p.A.	Fa. Merck
NaHCO ₃ , wasserfrei, p.A.	Fa. Merck
NaOH, p.A.	Fa. Merck
(NH ₄) ₂ SO ₄ , p.A.	Fa. Merck
Natronkalk (NaOH / CaO)	Fa. Merck
Phthalsäure, p.a.	Fa. Fluka
2, 6-Pyridindicarbonsäure, p.A.	Fa. Fluka
Reagenziensatz Spectroquant 14572 „NH ₄ -N”	Fa. Merck
Reagenziensatz Spectroquant 14773 „NO ₃ -N”	Fa. Merck
Reagenziensatz Spectroquant 17776 „NO ₂ -N”	Fa. Merck
Rundküvettest MN 26 „CSB 1500”	Fa. Machery-Nagel
Rundküvettest MN 29 „CSB 160”	Fa. Machery-Nagel
TiO ₂ , P25	Fa. Deguassa
TiO ₂ , mit Nb-dotiert	Hergestellt durch K. Vogelsang [15]
Tris-(hydroxymethyl-)aminomethan (TRIS), p.A.	Fa. Fluka
Weinsäure, p.a.	Fa. Fluka

6.3 Dokumentation der Meßwerte für die Modellkläranlage

Tab. A.-1.: Konzentration an CSB und Abbauraten für die Konzentration an CSB in der Modellkläranlage

Monat	Pflanzenfilter			Pflanzenteich		CPC-Reaktor	
	Zulauf, mg/L	Ablauf, mg/L	Abbau, %	Ablauf, mg/L	Abbau, %	Ablauf, mg/L	Abbau, %
September 1999	1.901	179	91	168	6,2		
Oktober 1999	1.173	101	91	76	24,5		
November 1999	1.667	168	90	64	62,1		
Dezember 1999	3.326	87	97	43	51,3		
Januar 2000	3.000	100	97	75	25,2		
Februar 2000	1.551	577	63	307	46,8		
März 2000	1.048	271	74	183	32,7		
April 2000	783	162	79	114	30		
Mai 2000	2.123	178	92	94	47	57	39
Juni 2000	332	61	82	110	-80	77	30,1
Juli 2000	462	34	93	55	-59	36	33,8
August 2000	1.123	95	92	103	-8	41	59,9
September 2000	1.772	340	81	211	38	94	55,4
Oktober 2000	2.762	465	83	161	65		
November 2000	1.505	211	86	162	23	87	46,1
Dezember 2000	1.081	122	89	106	13	30	71,9
Januar 2001	1.449	272	81	164	40	55	66,3
Februar 2001	1.096	152	86	147	3	81	45,3
Mittelwert	1.564	199	87	130	35	62	52,7
Standardabweichung	823	142		65		24	
Median	1.477	165	87	112	27,4	57	46,1

Tab. A.-2.: Konzentration an DOC und Abbauraten für die Konzentration an DOC in der Modelkläranlage

Monat	Pflanzenfilter			Pflanzenteich		CPC-Reaktor	
	Zulauf, mg/L	Ablauf, mg/L	Abbau, %	Ablauf, mg/L	Abbau, %	Ablauf, mg/L	Abbau, %
September 1999	944	52	95	75	-44,8		
Oktober 1999	440	45	90	32	27,9		
November 1999	498	26	95	6	77,2		
Dezember 1999	1.312	88	93	33	62,3		
Januar 2000	1.152	89	92	103	-16,0		
Februar 2000	793	443	44	345	22,1		
März 2000	228	59	74	60	-1,2		
April 2000	150	16	90	19	-23		
Mai 2000	636	66	90	55	17	32	42
Juni 2000	76	28	63	44	-59	38	14,5
Juli 2000	135	20	85	30	-46	20	32,3
August 2000	180	30	83	45	-51	22	51,4
September 2000	338	132	61	99	25	46	54
Oktober 2000	577	110	81	68	39		
November 2000	243	86	65	58	33	40	30,9
Dezember 2000	240	37	85	33	10	9	74,3
Januar 2001	135	70	48	57	19	17	70
Februar 2001	166	50	70	57	-14	27	51,8
Mittelwert	458	80	83	68	16	28	49
Standardabweichung	374	96		74		12	
Median	290	55	84	56	13,5	27	51,4

Tab. A.-3.: Konzentrationen an BSB₅ und Abbauraten für die Konzentration an BSB₅ in der Modelkläranlage

Monat	Pflanzenfilter			Pflanzenteich		CPC-Reaktor	
	Zulauf, mg/L	Ablauf, mg/L	Abbau, %	Ablauf, mg/L	Abbau, %	Ablauf, mg/L	Abbau, %
Juli 2000	241	24	90	4	84	2	41,6
August 2000	436	20	96	9	57	3	62,7
September 2000	401	103	74	45	56	16	65,5
Oktober 2000	804	76	91	34	55		55
November 2000	268	42	84	54	-29	33	39
Dezember 2000	420	51	88	37	28	19	48,6
Januar 2001	380	57	85	62	-9	62	31
Februar 2001	410	16	96	34	-121	34	8
Mittelwert	420	49	89	35	28	35	16
Standardabweichung	171	30		20		20	13
Median	405	46	89	35	41,6	35	16

Tab. A.-4.: Konzentration an Gesamtstickstoff und Abbauraten für die Konzentration an Gesamtstickstoff in der Modelkläranlage

Monat	Pflanzenfilter			Pflanzenteich		CPC-Reaktor	
	Zulauf, mg/L	Ablauf, mg/L	Abbau, %	Ablauf, mg/L	Abbau, %	Ablauf, mg/L	Abbau, %
September 1999	1.194	189	84	125	34		
Oktober 1999	297	150	49	110	27		
November 1999	533	232	57	211	9		
Dezember 1999	451	146	68	152	-4		
Januar 2000	338	121	64	108	11		
Februar 2000	88	70	21	74	-7		
März 2000	106	73	31	59	20		
April 2000	82	43	48	18	58		
Mai 2000	228	43	81	23	48	28	-25
Juni 2000	67	60	12	41	32	56	-36,5
Juli 2000	102	58	43	47	20	42	8,8
August 2000	110	66	40	29,0	56	25	13,6
September 2000	141	61	56	47,9	22	29	38,6
Oktober 2000	240	73	70	62,9	13		
November 2000	121	79	34	67,6	15	66	2,9
Dezember 2000	112	81	28	63,7	21	58	8,8
Januar 2001	144	170	-18	98,3	42	100	-1,4
Februar 2001	103	91	13	51,4	43	62	-20,2
Mittelwert	248	100	60	77	23	52	2,5
Standardabweichung	272	55		49		24	
Median	131	76	46	63	21,4	56	-11,8

Tab. A.-5.: Gemessene, mittlere Konzentration an Ammoniumstickstoff im Zulauf der einzelnen Abbaustufen

Monat	Zulauf Pflanzenfilter, mg/L	Zulauf Pflanzenteich, mg/L	Zulauf CPC-Reaktor, mg/L
September 1999	777	86	66
Oktober 1999	91	85	58
November 1999	242	107	105
Dezember 1999	210	102	108
Januar 2000	139	79	76
Februar 2000	41	35	32
März 2000	69	48	42
April 2000	26	1	2
Mai 2000	176	15	6
Juni 2000	29	13	8
Juli 2000	55	1	1
August 2000	78	8	1
September 2000	96	33	6
Oktober 2000	213	64	53
November 2000	118	72	66
Dezember 2000	110	94	70
Januar 2001	124	37	58
Februar 2001	92	4	16

Tab. A.-6.: Summe der gemessenen, mittleren Konzentrationen an Nitrit- und Nitratstickstoff im Zulauf der einzelnen Abbaustufen

Monat	Zulauf Pflanzenfilter, mg/L	Zulauf Pflanzenteich, mg/L	Zulauf CPC-Reaktor, mg/L
September 1999	1,1	70	38
Oktober 1999	0,7	53	45
November 1999	0,5	84	96
Dezember 1999	0,2	27	24
Januar 2000	2,8	4	2
Februar 2000	4,3	3	3
März 2000	2,2	4	1
April 2000	0,8	17	1
Mai 2000	2,2	5	2
Juni 2000	2,9	12	3
Juli 2000	2,5	30	4
August 2000	3,7	49	16
September 2000	5	3	4
Oktober 2000	3,8	3	3
November 2000	2	13	5
Dezember 2000	3,6	2	2
Januar 2001	4,7	105	33
Februar 2001	2,4	84	29

7 Literaturverzeichnis

- [1] Otten, D.: „Blauer Planet in der Süßwasserkrise“, Spektrum der Wiss., Heft **10**, S. 80-81 (2000).
- [2] Brendel, M.: „Großräumige Verteilung“, Der Spiegel, Heft **7**, 218-219 (1999).
- [3] Broekaert, J.A.C. und Jacobs, H.: „Abschlußbericht zum Projekt 255 009 91 - Möglichkeiten zur photokatalytischen Entfernung von Ammoniak bzw. Ammoniumionen aus Abwässern“, AG Solar NRW (1995).
- [4] Broekaert, J.A.C. und Jacobs, H.: „Abschlußbericht zum Projekt 255 018 94 - Photokatalytischer Abbau von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^{+}$ “, AG Solar NRW (1997).
- [5] Broekaert, J.A.C. und Jacobs, H.: „Abschlußbericht zum Projekt 255 132 96 - Solarchemischer Abbau von Stickstoffverbindungen aus Abwässern mit reinem und dotiertem TiO_2 als Katalysator“, AG Solar NRW (1999).
- [6] Schroeter, S.: „Möglichkeiten des photokatalytischen Abbaus von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^{+}$ -Verbindungen in Wasserproben mit TiO_2 als Photokatalysator“, Universität Dortmund, Dissertation (1994).
- [7] Bonsen, E.-M.: „Photokatalytischer Abbau von Ammoniak und Alkylaminen mit reinem und dotiertem TiO_2 “, Universität Dortmund, Dissertation (1998).
- [8] Klare, M.: „Möglichkeiten des photokatalytischen Abbaus von umweltrelevanten Stickstoffverbindungen unter Einsatz von TiO_2 “, Universität Dortmund, Dissertation (1999).
- [9] Klare, M.; Scheen, J.; Vogelsang, K.; Jacobs, H. and Broekaert, J.A.C.: „Degradation of short-chain alkyl- and alkanolamines by TiO_2 - and Pt/TiO_2 -assisted photocatalysis“, Chemosphere **41**, 353-362 (2000).
- [10] Klare, M.; Waldner, G.; Bauer, R.; Jacobs, H. and Broekaert, J.A.C.: „Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation“, Chemosphere **38**, 2013-2027 (1999).
- [11] Bonsen, E.-M.: „Untersuchung zur on-line Bestimmung von NH_3 und verschiedenen Aminen“, Universität Dortmund, Diplomarbeit (1994).

- [12] Ebbinghaus, T.: „Ein Beitrag zur gaschromatographischen Bestimmung von Aminen in Wasserproben“, Universität Dortmund, Diplomarbeit (1998).
- [13] Bonsen, E.-M.; Schroeter, S.; Jacobs, H. and Broekaert, J.A.C.: „Photocatalytic degradation of ammonia with TiO₂ as photocatalyst in the laboratory and under the use of solar radiation“, *Chemosphere* **35**, 1431-1445 (1998).
- [14] Bauer, R.; Waldner, G.; Fallmann, H.; Hager, S.; Klare, M.; Krutzler, T.; Malato, and Maletzky, P.: „The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - Novel developments“, *Cat. Today* **53**, 131-144 (1999).
- [15] Vogelsang, K.: „Synthese und Charakterisierung undotierter und dotierter Titandioxid-Photokatalysatoren sowie Untersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff und Stickstoff in Eisen und Eisennitriden“, Universität Dortmund, Dissertation (1999).
- [16] Schulze-Rettmer, R.; Langer, R. und Sanz, J.P.: „Phänomene bei der Nitrifikation und Denitrifikation von Abwasser“, *Vom Wasser* **75**, 273-285 (1990).
- [17] Hollemann, A.F. und Wiberg, E.: „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 91-100. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin (1985).
- [18] Greenwood, N.N. und Earnshaw, A.: „Chemie der Elemente“, Verlag Chemie, Weinheim (1990).
- [19] Schlegel, H.G.: „Allgemeine Mikrobiologie“, Thieme Verlag, Stuttgart (1985).
- [20] Steubing, L. und Schwantes, H.O. : „Ökologische Botanik“, Verlag Quelle & Meier, Heidelberg (1981).
- [21] Hutchinson, G.L.; Millington, R.J. and Peters, D.B.: „Atmospheric Ammonia: Absorption by Plant Leaves“, *Science* **175**, 771-772 (1972).
- [22] Institut für Umweltverfahrenstechnik (Hrsg.): „IUV-Abwasserlexikon“, im Internet veröffentlicht unter www.iuv.uni-bremen.de, Stand Juli/2001 (1999).
- [23] Graedel, T.E. und Crutzen, P.J.: „Atmosphäre im Wandel“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1996).
- [24] Smil, V.: „Weltbevölkerung und Stickstoffdünger“, *Spektrum d. Wiss.*, Heft **8**, S. 38-44 (1997).

-
- [25] Fabian, P.: „Atmosphäre und Umwelt“, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin (1987).
- [26] Voet, E.; Kleijn, R.; Helias, H. and DeHaes, U.A.: „Nitrogen pollution in the European Union - origins and proposed solutions“, *Environ. Conserv.* **23**, 120-132 (1993).
- [27] Lijklema, L.: „Development and eutrophication: experiences and perspectives“, *Wat. Sci. Tech.* **31**, 11-15 (1995).
- [28] Hutchinson, G. L.; Mosier, A.R. and Andere, C.E.: „Ammonia and Amine Emissions from a large Cattle Feedlot“, *J. Environm. Qual.* **11**, 288-293 (1982).
- [29] Schade, G.W. and Crutzen, P.J.: „Emissions of Aliphatic Amines from Animal Husbandry and their Reactions: Potential Source of N₂O and HCN“, *J. Atmos. Chem.* **22**, 319-346 (1995).
- [30] Hutchinson, G. L. and Viets Jr., F.G.: „Nitrogen enrichment of Surface Waters by Absorption of Ammonia Volatilized from Cattle Feedlots“, *Science* **166**, 514-515 (1969).
- [31] Mosier, A.R.; Andere, C.E. and Viets, F.G.: „Identification of Aliphatic Amines Volatilized from Cattle Feedyard“, *Environ. Sci. Technol.* **7**, 642-644 (1973).
- [32] Desimone, L.A. and Howes, B.L.: „Denitrification and nitrogen transport in a coastal aquifer receiving wastewater discharge“, *Environ. Sci. Technol.* **30**, S. 1152-1162 (1996).
- [33] Bever, J.; Stein, A. und Teichman, H.: „Weitergehende Abwasserreinigung“, 3. Auflage, Verlag Oldenbourg, München (1995).
- [34] Schweizer, V.: „Kleinkläranlagen“, *gwf - Wasser, Abwasser* **75**(7), 572-575 (1995).
- [35] Kollatsch, D.: „Anmerkungen über die Nährstoffelimination bei kommunalen Kläranlagen in Niedersachsen“, *Münchner Beitr. Abwasser-, Fisch- u. Flußbiologie* **46**, 22-23 (1992).
- [36] Henze, M.: „Trends in advanced wastewater treatment“, *Wat. Sci. Tech.* **35**, S. 1-4 (1997).
- [37] Ankara, Ü.: „Wirtschaftliche und effiziente Abwasserklärung kleiner Kommunen“, *Korresp. Abw.*, Heft **4**, 566-577 (1996).
-

- [38] Fehr, G.: „Dezentrale Abwasserbehandlung“, *gwf - Wasser, Abwasser* **75**(7), 580-585 (1995).
- [39] Huser, M.; Argenton, H.; und Liestal, T.: „Kleinkläranlagen“, *gwf - Wasser-Abwasser* **75**(7), 565-568 (1995)
- [40] Vaupel, K.; Vollmer, J. und Nemmann, G.: „Hauskläranlagen in Zukunft als Dauerlösung erlaubt“, *Korresp. Abw.* **43**, 810-822 (1996).
- [41] Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.): „Abwasserentsorgung von Einzelanwesen“, 4. Auflage, Verlag Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München (2001).
- [42] Schade, K. in Zusammenarbeit mit der KTBL-Arbeitsgemeinschaft Bauwesen, (Hrsg): „Kleinkläranlagen zu Behandlung häuslicher Abwässer“, *KTBL-Arbeitsblatt* **1092** (1993).
- [43] Teichmann, H. und Mudrack, K. (Hrsg.): „ATV Handbuch Abwasserbehandlung“, 4. Auflage, Verlag Ernst & Sohn, Berlin (1997).
- [44] Turchi, C.S. and Ollis, D.F.: „Photocatalytic reactor design: An example of mass transfer limitations with an immobilized catalyst“, *J. Phys. Chem.* **92**, 6852-686 (1988).
- [45] Clayton, R.: „UV-catalyzed oxidation in water treatment“, *Chem. Eng.* **519**, 23-26 (1992).
- [46] Hager, D.G.: „UV-catalyzed hydrogen peroxide chemical oxidation of organic contaminants in water“, *Innov. Hazard. Wastes Treat. Technol. Ser.* **2**, S. 143-153 (1990).
- [47] Ruppert, G.; Bauer, R.; Heisler, G. and Novalic, S.: „Mineralization of Cyclic Organic Water Contaminants by the Photo-Fenton Reaction - Influence of Structure and Substituents“, *Chemosphere* **27**, 1339-1347 (1993).
- [48] Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, and Blanco, J.: „Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of pentachlorophenol“, *Chemosphere* **26**, 2103-2109 (1993).
- [49] Ollis, D.F. and Al-Ekabi (Hrsg.): „Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air“, Verlag Elsevier, Amsterdam (1993).

-
- [50] Arslan, I.; Balcioglu, I.A. and Bahnemann, D.W.: „Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts”, *Appl. Cat. B: Env.* **26**, 193-206 (2000).
- [51] Bessa, E.; Sant'Anna Jr., G.L. and Dezotti, M.: „Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters”, *Appl. Cat. B: Env.* **29**, 125-134 (2001).
- [52] Byrne, J.A.; Eggins, B.R.; Brown, N.M.D.; McKinney, B. and Rouse, M.: „Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water”, *Appl. Cat. B: Env.* **17**, 25-36 (1998).
- [53] Byrne, J.A.; Eggins, B.R.; Byers, W. and Brown, N.M.D.: „Photoelectrochemical cell for the combined photocatalytic oxidation of organic pollutants and the recovery of metals from waste waters”, *Appl. Cat. B: Env.* **20**, L85-L89 (1999).
- [54] Weichgrebe, D.; Vogelpohl, A.; Bockelmann, D. and Bahnemann, D.W.: „Treatment of landfill leachates by photocatalytic oxidation using titanium dioxide: a comparison with alternative photochemical technologies”, *Trace Met. Environ.* **3**, 579-584 (1993).
- [55] Munz, C.; Galli, R.; Scholtz, R. and Egli, S.: „Oxidative treatment of process water in a soil decontamination plant: I. Laboratory studies”, *Chem. Oxid.* **1992**, 247-263 (1992).
- [56] Dillert, R.; Vollmer, S.; Schober, M.; Theurich, J.; Bahnemann, D.W.; Arntz, H.J.; Pahlmann, K.; Wienefeld, J.; Schmedding, T. und Sager, G.: „Laboruntersuchungen zur photokatalytischen Behandlung eines biologisch behandelten Industrieabwassers”, *gwf - Wasser, Abwasser* **140**, 293-297 (1999).
- [57] Hsieh, Y.-H.; Tseng, P.-C. and Liu, B.-W.: „Study on the decomposition of organic pollutants in landfill leachate by photocatalytic reaction”, *Hazard. Ind. Wastes* **26**, 163-169 (1994).
- [58] Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Milow, B. and Maldonado, M.I.: „Pre-Industrial Experience in Solar Photocatalytic Mineralization of Real Wastewaters. Application to Pesticide Container Recycling”, *Wat. Sci. Tech.* **40**, 123-130 (1999).
- [59] Marques, P.A.S.S.; Rosa, M.F.; Mendes, F.; Pereira, M.C.; Blanco, J. and Malato, S.: „Wastewater detoxification of organic and inorganic toxic compounds with solar collectors”, *Desalination* **108**, 213-220 (1997).
-

- [60] Ruppert, G.; Bauer, R. and Heisler, G.: „UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the photo-fenton reaction - Comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment”, *Chemosphere* **28**, 1447-1454 (1994).
- [61] Mills, A. and Le Hunte, S.: „An overview of semiconductor photocatalysis”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108**, 1-35 (1997).
- [62] Alfano, O.M.; Bahnemann, D.W.; Cassano, A.E.; Dillert, R. and Goslich, R.: „Photocatalysis in water environments using artificial and solar light”, *Cat. Today* **58**, 199-233 (2000).
- [63] Bideau, M.; Claudel, B.; Dubien, C.; Faure, L. and Kazouan, H.: „On the immobilization of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **91**, 137-144 (1995).
- [64] Chiron, S.; Fernandez-Alba, A.; Rodriguez, A.; Garcia-Calvo, E.: „Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art”, *Wat. Res.* **34**, 366-377 (2000).
- [65] Fox, M.A. and Dulay, M.T.: „Heterogeneous Photocatalysis”, *Chem. Rev.* **93**, 341-357 (1993).
- [66] Fujishima, A.; Rao, Tata, N. and Tryk, D.A.: „Titanium dioxide photocatalysis”, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **1**, 1-21 (2000).
- [67] Grätzel, M.: „Energy resources through photochemistry and catalysis”, Academic Press, New York (1983).
- [68] Hagfeldt, A. and Grätzel, M.: „Light-induced reactions in nanocrystalline systems”, *Chem. Rev.* **95**, 49-68 (1995).
- [69] Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W. and Bahnemann, D.W.: „Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis”, *Chem. Rev.* **95**, 69-96 (1995).
- [70] Kamat, P.V.: „Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surfaces”, *Chem. Rev.* **93**, 267-300 (1993).
- [71] Legrini, O.; Oliveros, E. and Braun, A.M.: „Photochemical Processes for Water Treatment”, *Chem. Rev.* **93**, 671-698 (1993).
- [72] Linsebigler, A.L.; Lu, G. and Yates, J.T.Jr.: „Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results”, *Chem. Rev.* **95**, 735-758 (1995).

-
- [73] Mills, A.; Davies, R.H. and Worsley, D.: „Water Purification by Semiconductor Photocatalysis”, *Chem. Soc. Rev.* **22**, 417-425 (1993).
- [74] Pelizzetti, E.: „Concluding remarks on heterogeneous solar photocatalysis”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **38**, 453-457 (1995).
- [75] Sciavello, M. (Hrsg.): „Photocatalysis and Environment: Trends and Applications”, Kluwer Verlag, Dordrecht (1988).
- [76] Serpone, N.: „Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **38**, 369-379 (1995).
- [77] Stafford, U.; Gray, K.A. and Kamat, P.V.: „Photocatalytic degradation of organic contaminants: Halophenols and related model compounds”, *Het. Chem. Rev.* **3**, S. 77-104 (1996).
- [78] Tryk, D.A.; Fujishima, A. and Honda, K.: „Recent topics in photoelectrochemistry: Achievements and future prospects”, *Electrochim. Acta* **45**, 2363-2376 (2000).
- [79] Turchi, C.S. and Ollis, D.F.: „Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack”, *J. Catal.* **122**, 178-192 (1990).
- [80] Martin, S.T.; Herrmann, H. and Hoffmann, M.R.: „Time-resolved microwave conductivity. Part 1: TiO₂ photoreactivity and size quantization”, *Trans. Farad. Soc.* **90**, 3315-3323 (1994).
- [81] Martin, S.T.; Herrmann, H. and Hoffmann, M.R.: „Time-resolved microwave conductivity. Part 2: Quantum-sized TiO₂ and the effect of adsorbates and light intensity on charge-carrier dynamics”, *Trans. Farad. Soc.* **90**, 3323-3330 (1994).
- [82] Edge, M.; Janes, R.; Robinson, J.; Allen, N.; Thompson, F. and Warman, J.: „Microwave photodielectric and photoconductivity studies on titanium dioxide exposed to continuous, polychromatic irradiation. Part I: A novel analytical tool to assess the photoactivity of titanium dioxide”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **113**, 171-180 (1998).
-

- [83] Janes, R.; Edge, M.; Robinson, J.; Rigby, J. and Allen, N.: „Microwave photodielectric and photoconductivity studies on titanium dioxide exposed to continuous polychromatic irradiation”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **127**, 111-115 (1999).
- [84] Augustynski, J.: „Structure and Bonding”, Vol. **69**, Springer Verlag, Berlin (1988).
- [85] Nuguera, C.: „Physics and chemistry at oxide surfaces”, Cambridge University Press, Cambridge (1996).
- [86] Anpo, M.; Yamashita, H.; Ichihashi, Y.; Fujii, Y. and Honda, M.: „Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides anchored within micropores of zeolites: effect of the surface active sites and the addition of Pt”, *J. Phys. Chem.* **101**, 2632-2636 (1997).
- [87] Arai, Y.: „Chemistry of power production”, Verlag Chapman & Hall, London (1996).
- [88] Schwarz, J.A.: „Methods for Preparation of catalytic materials”, *Chem. Rev.* **95**, 477-510 (1995).
- [89] Bickley, R. I.; Gonzales-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 (1991).
- [90] Schindler, K.-M. and Kunst, M.: „Charge-carrier dynamics in TiO₂ powders”, *J. Phys. Chem.* **94**, 8222-8226 (1990).
- [91] Bahnemann, D.W.; Henglein, A.; Lilie, J. and Spanhael, L.: „Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal TiO₂”, *J. Phys. Chem.* **88**, 709-711 (1984).
- [92] Anderson, C. and Bard, A.J.: „Improved photocatalytic activity and characterization of mixed TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ materials”, *J. Phys. Chem. B* **101**, 2611 (1997).
- [93] Brezova, V.; Blazkova, A.; Karpinsky, L.; Groskova, J.; Havlinova, B.; Jorik, V. and Ceppan, M.: „Phenol decomposition using M/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **109**, 177-183 (1997).

-
- [94] Blazkova, A.; Csolleova, I. and Brezova, V.: „Effect of light sources on the phenol degradation using Pt/TiO₂ photocatalysts immobilized on glass fibres”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **113**, 251-256 (1998).
- [95] Choi, W.; Termin, A. und Hoffmann, M.R.: „Einflüsse von dotierungs-Metall Ionen auf die photokatalytische Reaktivität von TiO₂-Quantenteilchen”, *Angew. Chem.* **106**, 1148-1149 (1994).
- [96] Jeon, M.S.; Kyu Lee, T.; Hyung Kim, D.; Joo, H. and Hyung, T.K.: „The enhancement of redox reactions with mixed oxide catalysts by the sol-gel process”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **57**, 217-227 (1999).
- [97] Navio, J.A.; Colon, G. and Herrmann, J.-M.: „Photoconductive and photocatalytic properties of ZrTiO₄. Comparison with the parent oxides TiO₂ and ZrO₂”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108**, 179-185 (1997).
- [98] Tennakone, K. and Bandara, J.: „Multiphoton semiconductor photocatalysis”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **60**, 361-365 (2000).
- [99] Wilke, K. and Breuer, H.D.: „The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **121**, 49-53 (1999).
- [100] Moser, J.; Grätzel, M. and Gallay, R.: „Inhibition of electron-hole recombination in substitutionally doped colloidal semiconductor crystallites”, *Helv. Chim. Acta* **70**, 1596-1604 (1987).
- [101] Serpone, N. and Lawless, D.: „Spectroscopic photoconductivity and photocatalytic studies of TiO₂-colloids: Naked and with the lattice doped with Cr³⁺, Fe³⁺ and V⁵⁺ cations”, *Langmuir* **10**, 643-652 (1994)
- [102] Fu, X.; Clark, L.A.; Gang, Q. and Anderson, M.A.: „Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂”, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 647-653 (1996).
- [103] Bickley, R.I.; Gonzalez-Carreno, T.; Gonzalez-Elipe, A.R.; Mnuera, G. and Palmisano, L.: „Characterisation of iron/titanium oxide photocatalysts”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 2257-2264.
-

- [104] Luo, Z. and Qing-Hua, G.: „Decrease in the photoactivity of TiO₂ pigment on doping with transition metals”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **63**, 367-375 (1992).
- [105] Navo, J.A.; Colon, G.; Trillas, M.; Peral, J.; Domenech, X.; Testa, J.J.; Padron, J.; Rodriguez, D. and Litter, M.: „Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method”, *Appl. Cat. B: Env.* **16**, 187-196 (1998).
- [106] Yang, J.; Li, D.; Zhang, Z.; Li, Q. and Wang, H.: „A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/Fe₂O₃/TiO₂”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **137**, S. 197-202 (2000).
- [107] Litter, M.I. and Navio, J.A.: „Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **99**, 171-181 (1996).
- [108] Litter, M.I.: „Heterogeneous photocatalysis - Transition metal ions in photocatalytic systems”, *Appl. Cat. B: Env.* **23**, 89-114 (1999).
- [109] Grätzel, M.: „Heterogeneous photochemical electron transfer”, CRC Press, Boca Raton (1989).
- [110] Levin, A. and McMurdie, M.: „Phase Diagrams for Ceramics, 1975 Supplement”, *Am. Ceram. Soc. Bd.* **135** (1975).
- [111] Wachs, I.E.; Jehng, J.M. and Hardcastle, F.D.: „The interaction of V₂O₅ and Nb₂O₅ with oxide surfaces”, *Solid State Ionics* **32/33**, 904-910.
- [112] Devi, L.G. and Krishnaiah, G.M.: „Photocatalytic degradation of p-amino-azo-benzene and p-hydroxy-azo-benzene using various heat treated TiO₂ as the photocatalyst”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **121**, 141-145 (1999).
- [113] Heintz, O.; Robert, D. and Weber, J.V.: „Comparison of the degradation of benzamide and acetic acid on different TiO₂ photocatalysts”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **135**, 77-80 (2000).
- [114] Jung, K.Y. and Park, S.B.: „Anatase-phase titania: Preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **127**, 117-122 (1999).

-
- [115] Saadoun, L.; Ayllon, J.A.; Jimenez-Becerril, J.; Peral, J.; Domenech, X. and Rodriguez-Clemente, R.: „1,2-Diolates of titanium as suitable precursors for the preparation of photoactive high surface titania”, *Appl. Cat. B: Env.* **21**, 269-277 (1999).
- [116] Zheng, S.; Huang, Q.; Zhou, J. and Wang, B.: „A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108**, 235-238 (1997).
- [117] Kreidel, E.: „Das Ausbleichen von Anilinfarbstoffen in Anwesenheit von Titanweiß”, *Farben Zeitung* **34**, 1242-1243 (1929).
- [118] Jacobsen, A.E.: „Titanium dioxide pigments, correlation between photochemical reactivity and chalking”, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 523-526 (1949).
- [119] Frank, S.N. and Bard, A.: „Semiconductor electrodes. 12. Photoassisted oxidations and photoelectrosynthesis at polycrystalline TiO₂ electrodes”, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4667-4675 (1977).
- [120] Pruden, A.L. and Ollis, D.F.: „Heterogeneous photocatalysis: The degradation of trichloroethylene in water”, *J. Catal.* **82**, 404-417 (1983).
- [121] Hsiao, C.Y.; Lee, C.L. and Ollis, D.F.: „Heterogeneous photocatalysis: degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH₂Cl₂), chloroform (CHCl₃) and carbon tetrachloride (CCl₄) with illuminated titania photocatalyst”, *J. Catal.* **82**, 418-423 (1983).
- [122] Adesina, A.A. and Wang, H.: „Photocatalytic causticization of sodium oxalate using commercial TiO₂ particles”, *Appl. Cat. B: Env.* **14**, 241-247 (1997).
- [123] Bangun, J. and Adesina, A.A.: „The photodegradation kinetics of aqueous sodium oxalate solution using TiO₂ catalyst”, *Appl. Cat. A: Gen.* **175**, 221-235 (1996).
- [124] Kosanic, M.M.: „Photocatalytic degradation of oxalic acid over TiO₂ powder”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **119**, 119-122 (1998).
- [125] Dong, H.K. and Anderson, M.A.: „Solution factors affecting the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of formic acid using supported TiO₂ thin films”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **94**, 221-229 (1996).
- [126] Terzian, R. and Serpone, N.: „Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosole components: Mineralization of xylenols by illuminated TiO₂ in oxygenated aqueous media”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **89**, 163-175 (1995).
-

- [127] Okamoto, K.; Yamamoto, Y.; anaka, H. and Itaya, A.: „Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase powder”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2014-2022 (1985).
- [128] Okamoto, K.; Yamamoto, Y.; anaka, H. and Itaya, A.: „Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase powder”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2022-2028 (1985).
- [129] Alemany, L.J.; Pardo, E.; Martin, F.; Blasco, J.M.; Banares, M.A. and Galan-Fereres, M.: „Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalysts”, *Appl. Cat. B: Env.* **13**, 289-297 (1997).
- [130] Chen, D. and Ray, A.K.: „Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂”, *Appl. Cat. B: Env.* **23**, 143-157 (1999).
- [131] Curco, D.; Malato, S.; Blanco, J.; Gimenez, J. and Marco, P.: „Photocatalytic degradation of phenol: comparison between pilot-plant-scale and laboratory results”, *Solar Energy* **56**, 387-400 (1996).
- [132] Dumitriu, D.; Bally, A.R.; Ballif, C.; Hones, P.; Schmid, P.E.; Sanjines, R.; Levy, F. and Parvulescu, V.I.: „Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering”, *Appl. Cat. B: Env.* **25**, 83-92 (2000).
- [133] Marci, M.; Sclafani, A.; Augugliaro, V.; Palmisano, L. and Schiavello, M.: „Influence of some aromatic and aliphatic compounds on the rate of photodegradation of phenol in aqueous suspensions of TiO₂”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **89**, 69-74 (1995).
- [134] O'Shea, K.E. and Cardona, C.: „The reactivity of phenol in irradiated aqueous suspensions of TiO₂. Mechanistic changes as a function of solution pH”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **91**, 67-72 (1995).
- [135] Calza, P.; Minero, C.; Hiskia, A.; Papacostantinou, E. and Pelizzetti, E.: „Photolytic and photocatalytic decomposition of bromomethanes in irradiated aqueous solutions”, *Appl. Cat. B: Env.* **21**, 191-202 (1999).
- [136] Calza, P.; Minero, C.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. and Pelizzetti, E.: „Photocatalytic transformations of CCl₃Br, CBr₃F, CHCl₂Br and CH₂BrCl in aerobic and anaerobic conditions”, *Appl. Cat. B: Env.* **29**, 23-34 (2001).

-
- [137] Gupta, H. and Tanaka, S.: „Photocatalytic mineralisation of perchloroethylene using titanium dioxide”, *Wat. Sci. Tech.* **31**, 47-44 (1995).
- [138] Herrmann, J.-M.; Disdier, J.; Pichat, P.; Malato, and Blanco, J.: „TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran”, *Appl. Cat. B: Env.* **17**, 15-23 (1998).
- [139] Lopez, J.L.; Einschlag, F.S.G.; González, M.C.; Capparelli, A.L.; Oliveros, E.; Hashem, T.M. and Braun, A.M.: „Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **137**, 177-184 (2000).
- [140] Mills, A. and Wang, J.: „Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitised by TiO₂ thin films”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **118**, 53-63 (1998).
- [141] Pathirana, H.M.K.K. and Maithreepala, R.A.: „Photodegradation of 3,4-dichloropropionamide in aqueous TiO₂ suspensions”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **102**, 273-277 (1997).
- [142] Prevot, A.B.; Vincenti, M.; Bianciotto, A. and Pramauro, E.: „Photocatalytic and photolytic transformation of chloramben in aqueous solutions”, *Appl. Cat. B: Env.* **22**, 149-158 (1999).
- [143] Singhal, B.; Porwal, A.; Sharma, A.; Ameta, R. and Ameta, S.C.: „Photocatalytic degradation of cetylpyridinium chloride over titanium dioxide powder”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108**, 85-88 (1997).
- [144] Trillas, M.; Peral, J. and Domenech, X.: „Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂”, *Appl. Cat. B: Env.* **5**, 377-387 (1995).
- [145] Wang, K.-H.; Hsieh, Y.-H.; Chou, M.-Y. and Chang, C.-Y.: „Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution”, *Appl. Cat. B: Env.* **21**, 1-8 (1999).
- [146] Wissiak, K.S.; Sket, B. and Vrtacnik, M.: „Heterogeneous photocatalytic decomposition of halosubstituted benzyl alcohols on semiconductor particles in aqueous media”, *Chemosphere* **41**, 1451-1455 (2000).
-

- [147] Zaleska, A.; Hupka, J.; Wiergowski, M. and Biziuk, M.: „Photocatalytic degradation of lindane, p,p'-DDT and methoxychlor in an aqueous environment”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **135**, 213-220 (2000).
- [148] Dionysiou, D.D.; Khodadoust, A.P.; Kern, A.M.; Suidan, M.T.; Baudin, I. and Laine, J.-M.: „Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor”, *Appl. Cat. B: Env.* **24**, 139-155 (2000).
- [149] Vidal, A.; Dinya, Z.; Mogyorodi, F.; and: „Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water”, *Appl. Cat. B: Env.* **21**, 259-267 (1999).
- [150] Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Milow, B. and Maldonado, M.I.: „Solar photocatalytic mineralisation of commercial pesticides: methemidophos”, *Chemosphere* **38**, 1145-1156 (1999).
- [151] Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M.I.; Fernández-Ibáñez, P. and Campos, A.: „Optimising solar photocatalytic mineralisation of pesticides by adding inorganic oxidising species. Application to the recycling of pesticide containers”, *Appl. Cat. B: Env.* **28**, 163-174 (2000).
- [152] Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C. and Maldonado, M.I.: „Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides. Application to pesticide container recycling”, *Appl. Cat. B: Env.* **25**, 31-38 (2000).
- [153] Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Fernández, P. and Maldonado, M.I.: „Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Oxamyl”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **64**, 1-14 (2000).
- [154] Coleman, H.M.; Eggins, B.R.; Byrne, J.A.; Palmer, F.L. and King, E.: „Photocatalytic degradation of 17-beta-oestradiol on immobilised TiO₂”, *Appl. Cat. B: Env.* **24**, L1-L5 (2000).
- [155] Abdel-Wahab, A.-M.A. and Gaber, A.E.-A.M.: „TiO₂-photocatalytic oxidation of selected heterocyclic sulfur compounds”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **114**, 213-218 (1998).

- [156] Sturini, M.; Fasani, E.; Prandi, C.; Casaschi, A. and Albini, A.: „Titanium dioxide-photocatalysed decomposition of some thiocarbamates in water”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **101**, 251-255 (1996).
- [157] Wang, C.-Y.; Liu, C.-Y. and Tao, S.: „The photocatalytic oxidation of phenylmercaptotetrazole in TiO₂ dispersions”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **109**, 65-70 (1997).
- [158] Somasundaram, N. and Srinivasan, C.: „Oxidation of aryl methyl sulfides and sulfoxides on irradiated TiO₂”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **115**, 169-173 (1998).
- [159] Ma, Y. and Yao, J.-N.: „Comparison of photogradative rate of rhodamine B assist by two kinds of TiO₂ films”, *Chemosphere* **38**, 2407-2414 (1999).
- [160] Fabiyi, M.E. and Skelton, R.L.: „Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **132**, 121-128 (2000).
- [161] Galindo, C.; Jacques, P. and Kalt, A.: „Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂ - Comparative mechanistic and kinetic investigations”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **130**, 35-47 (2000).
- [162] Horikoshi, S.; Hidaka, H. and Serpone, N.: „Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions: V. Photomineralization of lactam ring-pendant polyvinylpyrrolidone at titania/water interfaces”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **138**, 69-77 (2001).
- [163] Assabane, A.; Ait-Ichou, Y.; Tahiri, H.; Guillard, C. and Herrmann, J.-M.: „Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimell”, *Appl. Cat. B: Env.* **24**, 71-87 (2000).
- [164] Moore, R.F.: „Photochemical degradation of polyamides and related model N-alkylamides”, *Polymer* **4**, 493-513 (1993).
- [165] Mazurkevich, Y.S.; Smogorzhevskii, A.V. and Zbykovskaya, N.I.: „Photocatalytic decomposition of films of aminoformaldehyde resins”, Yatsimirskii, K.B. (Hrsg.): „Book of Abstracts zur 12th Ukr. Resp. Konf. Fiz. Khim. 1977”, Verlag Izd. Naukova Dumka, Kiev (1977).

- [166] Castegnaro, M.; Malaveille, C.; Brouet, I.; Michelon, J. and Barek, J.: „Destruction of aromatic amines in laboratory wastes through oxidation with potassium permanganate/sulfuric acid into non-mutagenic derivatives”, *Am. Ind. Hyg. Ass. J.* **46**, 187-91 (1985).
- [167] Pelizetti, E.; Minero, C.; Pramauro, E.; Barbeni, M.; Maurino, V. and Tosator, M.L.: „Photocatalytic degradation of atrazine at ppb levels under solar light and the presence of titania particles”, *Chem. Ind.* **69**, 88-89 (1987).
- [168] Hustert, K.; Kotzidas, D. and Korte, F.: „Photocatalytic decomposition of organic compounds on titanium dioxide”, *Chemosphere* **12**, 55-58 (1984).
- [169] Dillert, R.; Brandt, M.; Fornefett, I.; Siebers, U. and Bahnemann, D.W.: „Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and other nitroaromatic compounds”, *Chemosphere* **30**, 2333-2341 (1995).
- [170] Pelizetti, E.; Minero, C.; Piccinini, P. and Vincenti, M.: „Phototransformations of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides. Nitrobenzene and atrazine over TiO₂ and ZnO”, *Coord. Chem. Rev.* **125**, 183-94 (1993).
- [171] Hustert, K. and Zepp, R.G.: „Photocatalytic degradation of selected azo dyes”, *Chemosphere* **24**, 335-342 (1992)
- [172] Kume, M.; Ono, and Osawa, M.: „Photocatalytic degradation of organic nitrogen-containing compounds on titania powders”, *Hyomen Gijutsu* **42**, 854-855 (1991).
- [173] Low, G.K.C.; McEvoy, S.R. and Matthews, R.W.: „Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms”, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 460-470 (1991).
- [174] Frank, S.N. and Bard, A.J.: „Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ions in aqueous solutions at TiO₂ powder”, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 303-304 (1977).
- [175] Urwin, D.; Howarth, C.R.; Sayer, A.T. and Wallis, C.: „Destruction process for photocatalytically degradable organic material”, *Patentschrift - Prioritätskennzeichen GB 1991-2767* (1992).
- [176] Augugliaro, V.; Prevot, A.B.; Loddo, V.; Marci, G.; Palmisano, L.; Pramauro, E. and Schiavello, M.: „Photodegradation kinetics of aniline, 4-ethylaniline, and 4-chloroaniline

- in aqueous suspension of polycrystalline titanium dioxide”, *Res. Chem. Intermed.* **26**, 413-426 (2000).
- [177] Gonzalez, M.C.; Hashem, T.M.; Jakob, L. and Braun, A.M.: „Oxidative degradation of nitrogen-containing organic compounds: vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of aqueous solutions of 3-amino 5-methylisoxazole”, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **351**, 92-97 (1995).
- [178] Horikoshi, and Hidaka, H.: „Photodegradation mechanism of heterocyclic two-nitrogen containing compounds in aqueous TiO₂ dispersions by computer simulation”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **141**, 201-208 (2001).
- [179] Maurino, V.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; Piccinini, P.; Serpone, N. and Hidaka, H.: „The fate of organic nitrogen under photocatalytic conditions: Degradation of nitrophenols and aminophenols on irradiated TiO₂”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **109**, 171-176 (1997).
- [180] Pandit, G.K.; Pal, and Das, A.K.: „Photocatalytic Degradation of Pendimethalin in the presence of Titanium Dioxide”, *J. Agric. Food Chem.* **43**, 171-174 (1995).
- [181] Takeda, K. and Fujiwara, K.: „Characteristics on the determination of dissolved organic nitrogen compounds in natural waters using titanium dioxide and platinized titanium dioxide mediated photocatalytic degradation”, *Wat. Res.* **30**, 323-330 (1996).
- [182] Tanaka, K.; Padermpole, K. and Hisanaga, T.: „Photocatalytic degradation of commercial azo dyes”, *Wat. Res.* **34**, 327-333 (1999).
- [183] Waki, K.; Wang, L.; Nohara, K. and Hidaka, H.: „Photocatalyzed mineralization of nitrogen-containing compounds at TiO₂/H₂O interfaces”, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **95**, 53-59 (1995).
- [184] Tanaka, K.; Abe, K. and Hisanaga, T.: „Photocatalytic water treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **101**, 85-87 (1996).
- [185] Dillert, R.; Fornefett, I.; Siebers, U. and Bahnemann, D.W.: „Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: Influence of hydrogen peroxide”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **94**, 231-236 (1996).

- [186] Kopf, P.; Gilbert, E. and Eberle, S.H.: „TiO₂ photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **136**, 163-168 (2000).
- [187] Sanchez, L.; Peral, J. and Domenech, X.: „Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation”, *Appl. Cat. B: Env.* **19**, 59-65 (1998).
- [188] Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, and Blanco, J.: „Large solar plant photocatalytic water decontamination: Degradation of atrazine”, *Solar Energy* **56**, 411-419 (1996).
- [189] Dillert, R.; Bahnemann, D.W.; Vollmer, S.; Gross, E.; Schober, M.; Wienefeld, J.; Pahlmann, K.; Schmedding, T.; Arntz, H.-J. and Sager, G.: „Solar-catalytic Treatment of an Industrial Wastewater”, *Z. Phys. Chem.* **213**, 141 (1999).
- [190] Chen-Hamacher, X.L.; Hicke, K. und Thiermann, W.: „Behandlung von Deponiesickerwässern durch Photooxidation in Kombination mit biologischer Behandlung”, *Entsorgungspraxis* **99**, 31-34 (1999).
- [191] Hatchard, C.G. and Parker, C.A.: „A new Sensitive Chemical Actinometer II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer”, *Proc. R. Soc. A (London)* **1956**, 518-536 (1956).
- [192] Braun, A.M.; Maurett, M.T. and Oliveros, E.: „Photochemical Technology”, Verlag Wiley, New York (1991)
- [193] Serpone, N. and Salinaro, A.: „Terminology, Relative Photonic Efficiencies and Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis. Part I: Suggested Protocol”, *Pure Appl. Chem.* **71**, 303-320 (1999).
- [194] Salinaro, A.; Emeline, A.V.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Ryabchuk, V.R. and Serpone, N.: „Terminology, Relative Photonic Efficiencies and Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis. Part II: Experimental Determinations of Quantum Yields”, *Pure Appl. Chem.* **71**, 321-335 (1999).
- [195] Serpone, N.: „Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **104**, 1-12 (1997).
- [196] Serpone, N.; Sauve, G.; Koch, R.; Tahiri, H.; Pichat, P.; Piccinini, 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**, 191-203 (1996).
- [197] Bolton, J.R.; Bircher, K.G.; Tumans, W. and Tolman, C.A.: „Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes”, *J. Adv. Oxid. Technol.* **1**, 13-17 (1996).
- [198] Braun, A.M., Jakob, L.; Oliveros, E.; Oller de Nascimento, C.A.: „Up-scaling photochemical reactions”, *Adv. Photochem.* **18**, 235-313 (1993).
- [199] Serpone, N.; Terzian, R., Lawless, D.; Kennepohl, P. and Sauve, G.: „On the usage of turnover numbers and quantum yields in heterogeneous photocatalysis”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **73**, 11-16 (1993)
- [200] Watanabe, T.; Takizawa, T. and Honda, K.: „Photocatalysis through excitation of Adsorbates. 1. Highly Efficient N-Deethylation of Rhodamine B adsorbed to CdS”, *J. Phys. Chem.* **81**, 1846-1851 (1977).
- [201] Halicki, W.: „Entwicklung eines Hydro-Pflanzen-Klär-Systems (HPKS) zur weitergehenden Abwasserreinigung”, Universität Vechta, Dissertation (1998).
- [202] Kayser, K.; Kunst, and Fehr, G.: „Elimination of nitrogen in planted soil filters”, *Wasser, Boden* **53**, 7-10 (2001).
- [203] Rump, H.H.: „Laborhandbuch für die Untersuchung von Wasser, Abwasser und Boden”, 3. Auflage, Verlag Wiley-VCH, Weinheim (1998)
- [204] Fachgruppe Wasserchemie der GDCH (Hrsg.): „DIN 38402 - Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung”, 3. Auflage, Verlag Wiley-VCH, Weinheim (1991)
- [205] Fa. Merck (Hrsg.): „Anionenchromatographie mit der POLYSPHERE® IC AN-1”, Bedienungsanleitung zur Säule in der Fassung von 1998-2000
- [206] Fa. Merck (Hrsg.): „Kationenchromatographie mit der POLYSPHERE® IC CA-1”, Bedienungsanleitung zur Säule in der Fassung von 1998-2000
- [207] Baldwin, D.A. and Debowski, J.K.: „Determination of Phenols by HPLC down to PPT Levels”, *Chromatographia* **26**, 186-191 (1966).
-

- [208] Realini, P.A.: „Determination of Priority Pollutant Phenols in Water by HPLC”, *J. Chromatogr. Sci.* **19**, 124-129 (1981).
- [209] Ong, C.P.; Lee, H.K. and Li, S.F.Y.: „Optimization of Mobile Phase Composition for High-Performance Liquid Chromatographic Analysis of eleven Priority Substituted Phenols”, *J. Chromatogr.* **464**, 405-410 (1989).
- [210] Bagness, J.E. and Sharples, W.G.: „Determination of Substituted Pyrimidine Pesticides Ethirimol, Dimethirimol, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl and Pirimicarb in Technical and Formulated Materials by Gas Chromatography”, *Analyst* **99**, 225-232 (1974).
- [211] Vink, M.: „Application Note 1229”, *Fa. Chrompack (Hrsg.): Chrompack Application Notes* (1999)
- [212] Kutawa, K.; Akiyama, Y.; Yamazaki, Y.; Yamazaki, H.; Kuge, Y. and Kiso, Y.: „Trace Determination of low Molecular Weight Aliphatic Amines in Air by Gas Chromatography”, *Anal. Chem.* **55**, 2199-2201 (1983).
- [213] Kutawa, K.; Yamazaki, Y. and Uebori, M.: „Determination of Traces of Low Aliphatic Amines by Gas Chromatography”, *Anal. Chem.* **52**, 1980-1982 (1980).
- [214] Day, E.W.Jr; Golab, T. and Koons J.R.: „Determination of Micro Quantities of the C1-C4 Primary and Secondary Amines by Electron Affinity Detection”, *Anal. Chem.* **38**, 1053-1057 (1966).
- [215] Solomon, M.D.; Pereira, W.E. and Duffield, A.M.: „The Determination of Cyclohexylamine in Aqueous Solutions of Sodium Cyclamate by Electron Capture Gas Chromatography”, *Anal. Let.* **4**, 301-304 (1971).
- [216] Terashi, A.; Hanada, Y.; Kido, A. and Shinohara, R.: „Determination of Primary and Secondary Aliphatic Amines in the Environment as Sulphonamide Derivates by Gas Chromatography-Mass Spectrometry”, *J. Chromatogr.* **503**, 169-375 (1990).
- [217] Longo, M. and Cavallaro, A.: „Determination of aromatic amines at trace levels by derivation with heptafluorobutyric anhydride and gas chromatography - electron-capture negative ion chemical ionization mass spectrometry”, *J. Chromatogr. A.* **753**, 91-100 (1996)

- [218] Pietsch, J. Hampel, Schmidt, W. Brauch, H.J. and Worch, E.: „Determination of aliphatic and alicyclic amines in water by gas and liquid chromatography after derivatization by chloroformates”, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **355**, 164-173 (1996).
- [219] Pan, L. Chong, J.M. and Pawliszyn, J.: „Determination of amines in air and water using derivatization combined with solid-phase microextraction”, *J. Chromatogr. A.* **773**, 249-260 (1997).
- [220] Jacob, K.; Falkner, C. and Vogt, W.: „Derivatization Method for the High-Sensitive Determination of Amines and Amino Acids as Dimethylthiophosphinic Amides with the Alkali Flame Ionization Detector”, *J. Chromatogr.* **167**, 67-75 (1978).
- [221] Autorenkollektiv Dresden: „Organikum”, 15. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1977).
- [222] Kaiser, H. und Specker, H.: „Bewertung und Vergleich von Analyseverfahren”, *Z. Anal. Chem.* **149**, 46-60 (1956).
- [223] Gottwald, W.: „Statistik für Anwender”, Verlag Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- [224] Sevcik, J. and Lips, J.E.: „Meaning of GC Detector Characteristics”, *Chromatographia* **12**, 69-703 (1979).
- [225] Choi, W.; Termin, A. und Hoffmann, M.R.: „The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics”, *J. Phys. Chem* **98**, 13669-13679 (1994).
- [226] Klare, M.; Vogelsang, K.: persönliche Mitteilung.
- [227] Stattler, C.: persönliche Mitteilung.
- [228] Lavahuhn; M.F.E.; Joergensen, R.G. and Meyer, B.: „Activity and biomass of soil microorganisms at different depths”, *Biol. Fertil. Soils* **23**, 38-42 (1996).
- [229] Teichmann, H. und Mudrack, K. (Hrsg.): „ATV Handbuch, Biologische und weitergehende Abwasserbehandlung”, 4. Auflage, Ernst & Sohn Verlag, Berlin (1997).
- [230] Vereinigte Elektrizitätswerk Westfalen (VEW), persönliche Mitteilung.
- [231] Bahnemann, D.; Bockelmann, D. and Goslich, R.: „Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions”, *Sol. Energy Mater.* **24**, 564-583 (1991).

- [232] OECD Guidelines for testing Chemicals No. 306: „Biodegradability in Seawater”, (1992).
- [233] OECD Guidelines for testing Chemicals No. 209: „Activated Sludge - Respiration Inhibition Test”, (1994).