

Zusammenfassung zur Promotionsschrift

# **Photokatalytischer Abbau von pharmazeutischen Mikroschadstoffen an trägergebundenen Katalysatoren**

## **Dissertation**

Zum Erlangung des akademischen Grades  
Doktor – Ingenieur (Dr.-Ing.)

An der Fakultät Bauingenieurwesen der  
Bauhaus-Universität Weimar

Vorgelegt von

**Tobias Schnabel M.Sc.**

Geboren am 17.03.1989 in Gotha

Mentor

Prof. Dr.-Ing. Jörg Londong

Weimar, Oktober 2019

## **Problem- und Zielstellung der Dissertation**

1. Die Elimination von pharmazeutischen Mikroschadstoffen in Abwasserbehandlungsanlagen rückten in den letzten Jahren stark in den Forschungsfokus. Der Kläranlagenablauf stellt den wichtigsten Eintragspfad dieser Mikroschadstoffe in die aquatische Umwelt dar, da diese nicht hinreichend in konventionellen Kläranlagen abgebaut werden. Durch den demografischen Wandel steigen die Verbrauchsmengen an Medikamenten stetig an, somit erhöht sich auch die Menge an Pharmazeutika, die durch die Kläranlagen in die aquatische Umwelt eingetragen werden.
2. Die Problematik ist bekannt und es gibt bereits Möglichkeiten, Kläranlagen mit einer 4. Reinigungsstufe für die Elimination von organischen Mikroschadstoffen auszustatten, wobei sich die Ozonbehandlung und die Aktivkohleadsorption als Stand der Technik etabliert haben. Verfahren, die weitergehende oxidative Prozesse für eine vollständige Oxidation der organischen Schadstoffe nutzen (AOP-Verfahren), werden noch nicht in der weitergehenden Abwasserbehandlung eingesetzt.
3. Das Forschungsziel der vorliegenden Arbeit war es, die photokatalytische Oxidation von organischen Molekülen an belichtetem Titandioxid für die Elimination von Mikroschadstoffen im Ablauf von kommunalen Kläranlagen zu nutzen. Dabei lag der erste Kernfokus auf der Fixierung von Titandioxid-Nanopartikeln auf inerten Trägermaterialien (V4A-Stahl), um einen Eintrag von nanoskaligen Partikeln in die Umwelt zu verhindern. Die hergestellten Materialien sollten hinsichtlich ihrer photokatalytischen Eigenschaften charakterisiert werden. Das Material sollte hinsichtlich der Abbaukinetik der Pharmazeutika Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol, Iopromid, Bezafibrat und Ibuprofen untersucht werden, wobei auch die Auswirkung von abwassertypischen Matrixbestandteilen auf den Abbau ermittelt werden sollten. Anhand der Ergebnisse sollte ein technisches System zur Behandlung von Kläranlagenablaufwasser entwickelt und getestet werden. Diese Ergebnisse sollten für eine Modellrechnung zum realen Betrieb unter der Maßgabe einer 80-prozentigen Elimination der sechs Substanzen in Bezug auf den Kläranlagenzulauf genutzt werden, um den Energiebedarf einer solchen Anlage rechnerisch einschätzen zu können.

## **Stand der Wissenschaft**

4. Organische Mikroschadstoffe, insbesondere pharmazeutische Substanzen, werden bereits seit den frühen 90er Jahren in der aquatischen Umwelt Deutschlands nachgewiesen und erforscht.
5. Ozonierung und die Adsorption an Aktivkohle stellen den Stand der Technik in Bezug auf die weitergehende Abwasserreinigung dar. Allerdings sind diese Verfahren mit großen Nachteilen behaftet: Bei der Aktivkohleadsorption entstehen kaum zu verwertende Reststoffe und nicht alle Mikroschadstoffe können effektiv zurückgehalten werden. Bei der Ozonierung kommt es hauptsächlich zu selektiven Reaktionen an den Schadstoffmolekülen, was zur Bildung von unbekanntem Transformationsprodukten führen kann.

6. AOP-Verfahren sind in der Lage, organische Schadstoffmoleküle vollständig zu Wasser, Kohlendioxid und Mineralsalzen zu oxidieren und können somit die Nachteile der Verfahren, die den Stand der Technik darstellen, ausgleichen. Die Photokatalyse zählt zu den AOP-Verfahren, die die Oxidation der organischen Moleküle mit Hydroxylradikalen ermöglichen.
7. Die Anwendbarkeit der Photokatalyse für den Abbau von organischen Schadstoffen in wässriger Matrix wurde bereits an anderen Schadstoffen erprobt, jedoch war die Effizienz des Abbaus meistens gering und es wurden andere Lichtquellen (Xenon-Lampen, Quecksilberniederdruckröhren) als in dieser Arbeit genutzt.
8. Die Herstellung von mechanisch stabilen, fixierten Photokatalysatoren ohne Bindemittel ist technisch anspruchsvoll, eine hohe innere Oberfläche der Beschichtungen ist der Abbaugeschwindigkeit zuträglich.
9. Je genauer die Bandlücke der Photokatalysatoren durch die Leuchtmittel getroffen wird, desto besser ist die Quanteneffizienz des Photokatalysators. Dies ist durch monochromatische Leuchtmittel wie Leuchtdioden am besten zu erreichen.

## **Methodik der Untersuchungen**

10. Die verwendeten Photokatalysatoren wurden durch thermische Fixierung in Kombination mit einem Sprühcoating hergestellt. Dadurch wurden die Nanopartikel ohne Bindemittel auf Edelstahlträgermaterialien aufgebracht. Als Lichtquellen kamen Solid-State-Leuchtmittel (LEDs) mit einer Wellenlänge von 365 nm zum Einsatz.
11. Die Charakterisierung der Materialien zur Bestimmung der Quanteneffizienz und der Abbaugeschwindigkeit bei verschiedenen Lichtstärken und Beschichtungsdicken wurde mithilfe eines vollaufgemischten Batchreaktors durch den Abbau von Methyleneblau als Modellsubstanz durchgeführt.
12. Um den Abbau der pharmazeutischen Substanzen nachweisen zu können, wurden verschiedene spurenanalytische Methoden hinsichtlich der Aufgabenstellung optimiert. Dabei kam hauptsächlich die Hochleistungsflüssigchromatographie in Kopplung mit der Tandemmassenspektroskopie zum Einsatz (HPLC-MS/MS).
13. Zur Untersuchung der Transformationsproduktbildung und zur Bilanzierung des DOC (Dissolved-Organic-Carbon) wurden HPLC-UV- und sensitive DOC-Messmethoden erarbeitet.
14. Der Einfluss von abwasserrelevanten chemischen Parametern wurde in einem vollaufgemischten Batchreaktor durch den Zusatz von unterschiedlichen Chemikalien untersucht.
15. Die Umsetzung der grundlegenden Untersuchungsergebnisse in ein technisches System zur Abwasserbehandlung erfolgte durch die Konstruktion eines photokatalytischen Rotationstauchkörpers im labor- und

halbtechnischen Maßstab.

## **Ergebnisse**

16. Es konnten mechanisch stabile fixierte Photokatalysatoren hergestellt werden. Die Charakterisierung der Materialien ergab eine optimale Beschichtungsstärke von 68 g/m und eine optimale Beleuchtungsstärke von 135 WUV-A 365 nm/m<sup>3</sup>.
17. Die Abbaukinetik der Pharmaka Diclofenac, Ibuprofen, Carbamazepin, Metoprolol, Iopromid und Bezafibrat konnte bestimmt werden. Der Einfluss der Beleuchtungsstärke sowie der Hintergrundkonzentrationen von DOC, Orthophosphats, Ammoniumnitrats und des pH-Werts konnten in einem Batchreaktor untersucht und ausgewertet werden.
18. Die Vollständigkeit des photokatalytischen Abbaus konnte mittels DOC-Bilanzierung im Vergleich zur Ozonierung und der Kombination beider Verfahren bestimmt werden. Transformationsprodukte konnten mittels HPLC-UV nachgewiesen werden.
19. Es konnten durchflusstaugliche Rotationstauchkörper im labor- und halbtechnischen Maßstab konstruiert und gebaut werden. Die Abbaukinetik der sechs untersuchten Spurenstoffe konnte im realen gespikten und ungespikten Abwasser ermittelt werden. Die Tauglichkeit der Systeme konnte gezeigt werden.
20. Durch die Bestimmung der Abbaukinetik und die Ermittlung des Abbaus der Pharmaka in den konventionellen Klärstufen konnte über die benötigte Verweilzeit des Abwassers im Rotationstauchkörper der spezifische Energiebedarf mithilfe einer Modellrechnung ermittelt werden. Dieser lag beim Labormodell bei 1,2 kWh/m<sup>3</sup>, beim halbtechnischen Modell lag der Energiebedarf bei 3 kWh/m<sup>3</sup>. Der Unterschied des Energiebedarfs konnte über die konstruktiven Unterschiede der Reaktoren erklärt werden. Es wurden Vorschläge zur Verbesserung der Konstruktion zum weiteren Senken des Energiebedarfs erarbeitet.
21. Für die Ermittlung des Energiebedarfs des Systems bei einer angestrebten Reinigungsleistung von 80 Prozent in Bezug auf das Rohabwasser wurde ein Berechnungsmodell durch die Fit-Funktionen der Abbaukinetik entwickelt, das variabel für verschiedene Reinigungsziele unter Berücksichtigung des Schadstoffabbaus in den konventionellen Klärstufen angewendet werden kann.