

Bauhaus-Universität Weimar

Oberflächenfixierte photokatalytische Oxidation und Ozonierung innerhalb der Abwasserreinigung

Zusammenfassung der Dissertation
Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Autor:

M.Sc. Simon Mehling
(Interner Doktorand)

Geboren am 21.12.1992 in München

Mentor:

Prof. Dr.-Ing. Jörg Londong

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Londong', written in a cursive style.

Weimar, den 01.08.2023

Problemstellung und Zielsetzung

1. Der Eintrag anthropogener, organischer Mikroschadstoffe in natürliche Wasserkreisläufe stellt eine substanzielle Bedrohung für die ökologische Gewässerqualität und die Sicherheit von Trinkwasserressourcen dar, wobei kommunales Abwasser den wesentlichen Eintragspfad darstellt. Durch Klimawandel (geringe Verdünnung im Gewässer, Notwendigkeit der Brauchwassergewinnung aus Abwasser) und Veränderungen innerhalb der Altersstruktur der Gesellschaft (Steigerung Durchschnittsalter und Arzneimittelkonsum) ist eine wesentliche Verschärfung dieser Problematik absehbar.
2. Konventionelle Klärtechnik ermöglicht nur eine partielle Abscheidung spezifischer Mikroschadstoffe im Reinigungsprozess. Ebenso ist keine wesentliche Emissionsreduktion für den Großteil der Schadstoffe (insb. Arzneimittel) umsetzbar. Es ergibt sich somit die Notwendigkeit einer weitergehenden, chemischen Abwasserreinigung, welche ein möglichst breites Spektrum an Schadstoffen zurückhält.
3. Bisherige großtechnische Umsetzungen mit dieser Zielsetzung (sog. 4. Reinigungsstufe) umfassen die Oxidation via Ozon und die Adsorption an Aktivkohle. Beide Prozesse weisen substanzspezifische Affinitäten auf und können somit auch in Kombination keine unspezifische weitergehende Abwasserreinigung ermöglichen, sodass einzelne Schadstoffe nur unzureichend zurückgehalten werden können. Die Ozon-Oxidation führt weiterhin zur Bildung von teilweise unbekanntem Transformationsprodukten mit häufig problematischen toxikologischen Eigenschaften.
4. Einen wichtigen Lösungsansatz eröffnen die advanced oxidation processes (AOP), welche auf der Nutzung von Hydroxylradikalen als Oxidationsmittel basieren. Diese sehr instabilen Radikalverbindungen weisen eine im Vergleich zu Ozon erhöhte Oxidationsstärke auf und ermöglichen somit eine substanz-unspezifischere weitergehende chemische Abwasserreinigung.
5. Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung des AOP-Systems der photokatalytischen Oxidation und Ozonierung mittels oberflächenfixierter Katalysatoren und UV-A LEDs. Diese ermöglicht die Bildung von Hydroxylradikalen durch Anregung des Halbleitermaterials TiO_2 . Für diesen etablierten Prozess bieten sich aufgrund technischer Innovationen im Bereich der UV-A LEDs und der Katalysatorbeschichtung neue Anwendungs- und Entwicklungspotentiale im Rahmen der Abwasserreinigung, wobei nachfolgende Forschungsschwerpunkte innerhalb dieser Arbeit adressiert wurden.
6. Zur Konstruktion photokatalytischer Reaktoren bestehen verschiedene Ansätze, deren Effektivität und Effizienz im Rahmen der aktuell diskutierten 4. Reinigungsstufe unbekannt sind. Ebenfalls ungeklärt ist es, welchen Einfluss die konstruktive Umsetzung des Reaktors auf dessen photokatalytische Reinigungsleistung und energetische Effizienz ausübt.
7. Durch die Kombination von Photokatalyse und Ozonierung kann die Akzeptorreaktion von Ozon die Halbleiterrekombination der Photokatalyse reduzieren und somit eine synergetische Effizienzsteigerung ermöglichen. Sowohl die praktische Kombination dieser Technologien, als auch deren Reinigungsleistung in realitätsnaher Anwendung sind unzureichend bekannt und experimentell zu ermitteln.
8. Die Reaktion mit Hydroxylradikalen ermöglicht eine Mineralisierung (Abbau zu CO_2 und Mineralsalzen) vieler Mikroschadstoffe. Dies erfordert jedoch ein Vielfaches des Behandlungsaufwandes, welcher zum Abbau der Muttersubstanz (Behandlungsziel 4. Reinigungsstufe) dieses Schadstoffes notwendig ist. Das Verhalten der organischen Abwassermatrix in Bezug auf Transformations- und Mineralisationsreaktionen bei photokatalytischer Behandlung ist eine weitere Forschungsfrage.

Stand der Wissenschaft

9. Die grundlegenden Reaktionen und Charakteristiken der photokatalytischen Oxidation und Ozonierung innerhalb der Wasserreinigung sind durch eine Vielzahl von Veröffentlichungen gut belegt.
10. Ein großes Hindernis in der Verfahrensentwicklung stellt die limitierte Vergleichbarkeit experimenteller Daten aufgrund variabler und oft unzureichend beschriebener Rahmenbedingungen dar (Charakterisierung Katalysator, Strahlungsart, -leistung und -transport, detaillierte Reaktorgeometrie, Charakterisierung der Abwassermatrix, variable Schadstoffe).
11. Insbesondere zu den im deutschen Kontext verwendeten Indikatorsubstanzen, welche zur Festlegung/Nachweis der Reinigungsleistung einer 4. Reinigungsstufe dienen, wurde eine sehr lückenhafte Datengrundlage festgestellt.
12. In der Literatur beschriebene Anwendungen der photokatalytischen Ozonierung zur Abwasserreinigung verwenden eine überstöchiometrische Ozondosierung, welche weit über die übliche Dosierungsempfehlungen einer großtechnischen Ozonierung zur Mikroschadstoffoxidation hinausgeht.
13. Für den Einsatz photokatalytischer Methoden als 4. Reinigungsstufe sind die potenziellen Kosten und Verbräuche unzureichend bekannt. Hierzu fehlen auch Vorgaben der Dimensionierung und Parameter der Kostenvergleichsrechnung.

Methoden

14. Kernansatz der Forschungsstrategie ist die praxisnahe, repräsentative, experimentelle Ermittlung der Leistungscharakteristik verschiedener untersuchter Reaktoren. Dies wurde durch Nutzung von mechanisch-biologisch gereinigtem Abwasser der Kläranlage Weimar-Tiefurt als Substrat, durch die messtechnische Erfassung der Mikroschadstoffe im ng/l bis µg/l-Konzentrationsbereich und durch die Untersuchung relevanter Mikroschadstoffe entsprechend bestehender Empfehlungen für Indikatorsubstanzen erreicht.
15. Es konnten drei photokatalytische Reaktoren weiterentwickelt und untersucht werden (Rotationstauchkörper-Kaskaden-Reaktor, Flachzellen-Durchfluss-Reaktor, und Batch-Reaktor in offener Bauform). Für den Rotationstauchkörper-Reaktor konnten erste Erfahrungen zum Anlagen-Scale-Up gewonnen werden, da dieser mit einem Behandlungsvolumen von 25 Litern umgesetzt werden konnte. Die anderen beiden Reaktoren wurden parallel im Labormaßstab (hydraulische Volumina: 200-500 ml) untersucht.
16. Für den Rotationstauchkörper-Reaktor wurden ebenso eine Ozonierung integriert. Dies wurde ebenso in halbtechnischer Form als Teilstromanreicherung umgesetzt. Hierbei erfolgt der Gas-Flüssig-Übergang in einen Teilstrom des behandelten Abwassers, welcher anschließend dem photokatalytischen Reaktor zugeführt wurde. Dies ermöglicht eine Minimierung von Ozon-Zehrungseffekten, wodurch gelöstes Ozon auch bei geringer Dosierung für photokatalytische Prozesse bereitgestellt werden kann.
17. Für alle untersuchten Reaktoren erfolgte eine Optimierung der Betriebsparameter (LED-Bestrahlungsleistung; Ozon-Dosis für Rotationstauchkörper). Untersuchte Ozon-Dosierungen waren 0,2-0,6 mg Ozon pro mg dissolved organic carbon (DOC). Diese liegen somit unterhalb üblicher Betriebsparameter von großtechnischen Ozonierungsanlagen der 4. Reinigungsstufe.
18. Die Messung der Mikroschadstoffe erfolgt via high performance liquid chromatography – triple quadrupol mass spectrometry (HPLC-MS/MS). Weitere untersuchte analytische Parameter waren DOC, chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), und spektraler Absorptionskoeffizient (SAK) bei 254 nm. Es wurde eine experimentelle Methodik zur Untersuchung des Abbauverhaltens der Mikroschadstoffe entwickelt. Die Auswertung des Reaktionsverhaltes erfolgt unter Nutzung einer Kinetik Pseudo-erster Ordnung, welche als hinreichend genaue Vereinfachung des wesentlich komplexeren Reaktionsverhaltens bestätigt werden konnte. Die energetische Effizienz wurde

mittels der Electrical Energy per Order (EE/O) Methodik untersucht. Diese beschreibt die Menge an elektrischer Energie, welche für eine 90 %-ige Reduktion der Konzentration eines Moleküls notwendig ist.

Ergebnisse

19. Die Effektivität der photokatalytischen Oxidation zur Elimination von Mikroschadstoffen in kommunalem Abwasser konnte für alle untersuchten Substanzen und Reaktoren nachgewiesen werden. Es wurden reaktorspezifische mittlere Halbwertszeiten von 66,3 Minuten (Rotationstauchkörper-Reaktor), 18,2 Minuten (Flachzellen-Reaktor) und 46,3 Minuten (Batch-Reaktor) ermittelt. Weiterhin zeigte sich insbesondere für dauerhaft getauchte Reaktoren eine Abbauaffinität für polare Moleküle.
20. Die Variation der elektrischen Bestrahlungsleistung zeigte eine Steigerung der Effizienz mit Abnahme der flächenspezifischen Strahlungsleistung. Für den Rotationstauchkörper-Reaktor wurde weiterhin eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt, für welche eine Steigerung der LED-Leistung zu keiner weiteren Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten führte. Für die photokatalytische Oxidation lag die optimale elektrische LED-Leistung pro Katalysatorfläche im Bereich von 50-100 W/m².
21. Die Dosierung von gelöstem Ozon in den photokatalytischen Rotationstauchkörper-Reaktor führte zu keiner Steigerung der maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten. Jedoch konnte die maximale Reaktionsgeschwindigkeit (mittlere Halbwertszeit von 49 Minuten) bei einer Ozon-Dosis von 0,4-0,6 mg Ozon pro mg DOC mit einem Viertel der elektrischen LED-Leistung erreicht werden (25 W/m²).
22. Für photokatalytische Oxidation und Ozonierung wurde eine simultane Abnahme von DOC und CSB über die Behandlungsdauer hinweg beobachtet, wobei die höhere DOC-Reduktion für die Anwendung ohne Ozon-Dosierung gemessen wurde (ca. 40% Reduktion). Dem folgend führt die Anwesenheit Ozon zu einer höheren Bildungsrate von Transformationsprodukten.
23. Es wurden mittlere EE/O Werte von 23,3 kWh/m³ (Rotationstauchkörper-Reaktor), 21,0 kWh/m³ (Flachzellen-Reaktor) und 12,1 kWh/m³ (Batch-Reaktor) als reaktorspezifische Best-Cases der photokatalytischen Oxidation ermittelt. Im Vergleich zum Median der Literaturdaten von 335 kWh/m³ konnte somit eine wesentliche Verbesserung der Energieeffizienz unter praxisnahen Bedingungen nachgewiesen werden.
24. Für eine Dimensionierung mit dem Ziel einer 80 %-igen Mikroschadstoff-Reduktion relativ zum Rohabwasser wurden volumenspezifische Energieverbräuche von 14,4 kWh/m³ (Rotationstauchkörper-Reaktor), 13,2 kWh/m³ (Flachzellen-Reaktor) und 7,1 kWh/m³ (Batch-Reaktor) errechnet. In Summe wurden einwohnerspezifische Jahreskosten von 118 EUR/(E*a) (Rotationstauchkörper-Reaktor), 106 EUR/(E*a) (Flachzellen-Reaktor) und 59 EUR/(E*a) (Batch-Reaktor) ermittelt, wobei der Bezug elektrischer Energie den wesentlichen Kostenfaktor darstellt.
25. Es konnte bewiesen werden, dass photokatalytische Verfahren unter Nutzung von UV-A LEDs und trägergebunden Katalysatoren eine signifikante Steigerung der Effizienz dieses Prozesses ermöglichen und somit ein großes Potential zur weitergehenden chemischen Abwasserreinigung besitzen.