

Dipl.-Ing. Wolfgang Gangl
Institut für Thermische Verfahrenstechnik und
Umwelttechnik
E-Mail: w.gangl@TUGraz.at
Tel.: 0316 873 7965



Dipl.-Ing. Julia Zelenka
Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
E-Mail: julia.zelenka@TUGraz.at
Tel.: 0316 873 7981



Co-Autoren:
Forschungsgruppe AOP/AEOP
Mag.rer.nat. Dr.techn. Peter Letonja
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer
O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Dr.h.c. Rolf Marr
Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Forschung an der Fakultät für Technische Chemie, Verfahrenstechnik und Biotechnologie

Advanced Oxidation Processes (AOPs)

Advanced Oxidation Processes (AOPs)

Mit Schadstoffen belastetes Wasser kann nach dem Stand der Technik mit mechanischen, biologischen, chemischen, aber auch thermischen Verfahren gereinigt werden. Besondere Schwierigkeiten bei der Abwasserbehandlung/Trinkwasseraufbereitung bereiten biologisch schwer abbaubare Substanzen – so genannte POPs (Persistent Organic Pollutants). Die schlechte biologische Abbaubarkeit von POPs und die dadurch bedingte Anreicherung in der Umwelt, sowie die unter Umständen toxischen Eigenschaften von POPs stellen eine nicht zu unterschätzende Problematik dar.

Die Behandlung und Mineralisierung dieser Schadstoffe erfordert die Entwicklung neuer innovativer Techniken und Prozesse mit stark oxidierenden Bedingungen. Für den Abbau von persistenten Schadstoffen stellen Advanced Oxidation Processes (AOPs) – effiziente Oxidationsprozesse – eine Behandlungsmöglichkeit dar. Bei der Anwendung von AOPs werden für die Oxidation des Schadstoffes vorwiegend die reaktiven aber kurzlebigen OH-Radikale verwendet. Unter dem Überbegriff AOPs sind eine Vielzahl an Verfahren zu finden; photochemische-, elektrochemische-, solare und katalytische Verfahren sowie die Überkritische Wasseroxidation. Ziel jedes Verfahrens ist, den POP in unschädliche Oxidationsprodukte überzuführen und/oder zu CO₂ und H₂O zu mineralisieren. Bei den photochemischen Verfahren findet die Erzeugung von OH-Radikalen durch Bestrahlung von H₂O₂ und/oder O₃ mit UV-C statt. Beide Verfahren haben sich bereits bei der Behandlung von industriellen Abwässern bewährt. Steht nicht die vollständige Mineralisierung, sondern die Spaltung des Moleküls im Vordergrund, ist auch die Photolyse – die direkte Spaltung des Moleküls durch UV-Strahlung – eine Verfahrensvariante.

Halbleiterteilchen, wie das TiO₂ (Anatas), ermöglichen die Bildung von OH-Radikalen an der Oberfläche des Photokatalysators unter Ausnutzung der im Sonnenspektrum enthaltenen UV-A Strahlung. Neue Applikationen von solaren AOPs umfassen unter anderem selbstreinigende Oberflächen, photokatalytische Filterelemente zur Luftreinigung und die photokatalytische Wasserreinigung.

Elektrochemische Verfahren basieren auf zwei unterschiedlichen Oxidationsmechanismen an der Anodenoberfläche. Einerseits die indirekte Oxidation des Schadstoffes durch OH Radikale, gebildet bei der anodischen Oxidation von Wasser, andererseits durch die direkte Schadstoffoxidation an der Anodenoberfläche.

Die Untersuchung von photochemischen sowie elektrochemischen AOPs ist ein Forschungsschwerpunkt unseres Institutes. Zielsetzung des Forschungsschwerpunktes ist AOPs zu modellieren und Auslegungsalgorithmen für die technische Anwendung zu entwickeln.

Abb.1. zeigt repräsentativ einen Vergleich verschiedener AOPs zur Degradation (Zerstörung der Komplexbildungsfähigkeit) von EDTA (Ethylenediamintraessigsäure). EDTA zählt zu den POPs und bildet mit vielen Schwermetallionen wasserlösliche Komplexe. Die Versuche wurden mit einer Startkonzentration von 1,34 mM Na₂EDTA durchgeführt. Für die photochemischen Abbauprozesse wurde ein 15 W Hg-Niederdruckstrahler verwendet. Wasserstoffperoxid wurde im 40 fachen Überschuss (H₂O₂/UV-Verfahren) und Eisen(III) in einem Verhältnis von Fe(III) : EDTA von 1:2 zugesetzt (UV/Fe(III)-Verfahren). Für die anodische Oxidation wurde eine IrO₂-beschichtete Titananode verwendet. Als Basis-

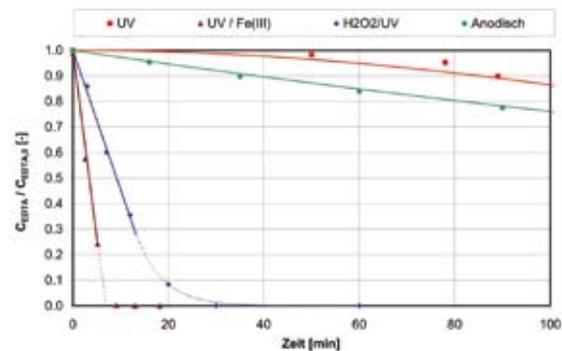


Abb.1: Vergleich verschiedener AOPs zur Degradation von EDTA

selektrolyt diente 0,05 M Na₂SO₄ und die Stromstärke betrug 0,25 A. Temperatur und Start-pH-Wert wurden bei allen Versuchen konstant gehalten (pH = 3, T = 298 K).

Durch Eisen(III)-katalysierte Photolyse wird EDTA durch Ligandenabspaltung innerhalb von 10 min Bestrahlungsdauer vollständig deaktiviert. Das Verfahren ist doppelt so schnell wie das industriell etablierte H₂O₂/UV Verfahren.

Die elektrochemische Spaltung von EDTA betrug bei diesen Versuchen maßstabsbedingt nach 100 min „nur“ 20 %. Ein Vergleich des spezifischen Energieverbrauches je Gramm EDTA zeigt aber die Energieeffizienz der elektrochemischen AOPs, welche mit 0,04 kWh/g eine ähnliche Größenordnung wie das H₂O₂/UV-Verfahren hat.

Neben der eigentlich zu behandelnden Substanz muss für die technische Umsetzung auch die Matrix der Trägerlösung berücksichtigt werden. Die Matrix kann den Abbaumechanismus von AOPs erheblich beeinflussen. Daher hat neben dem Versuchsaufbau und der Versuchsdurchführung auch die Analytik einen hohen Stellenwert für die Mechanismenforschung und für die kinetische Modellierung. Obwohl EDTA ursprünglich nur als Modellschubstanz vorgesehen war, hat die Vorstellung von Ergebnissen dieses Projektes bei wissenschaftlichen Veranstaltungen bereits erhebliches Interesse der Industrie hervorgerufen.

<http://events.dechema.de/water.html>

Advanced Oxidation Processes (AOPs)

Investigation of Advanced Oxidation Processes (AOPs) has been a research focus of our department in water and wastewater treatment. AOPs cover treatment of pollutants with very strong oxidizers such as mineralization of constituents with OH-radicals. Several AOP-technologies with and without OH-radical generation, such as photocatalysis, photolysis, electrochemical processes, UV-C-activation of H₂O₂ and/or O₃ and the Fenton process, have been applied. These processes offer powerful tools for partial degradation or complete destruction of persistent organic pollutants (POPs). Figure 1 shows the comparison of different AOPs for degradation of Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). Modelling of degradation mechanisms and kinetics, basically needed in process scale up, of course need to consider the wastewater matrix. Matrix constituents may have a tremendous effect on process efficiency.