

Diplomarbeit

Photochemische Oxidation von 1,4-Dioxan

Vorgelegt von
Birgit Kahsiovsky

In Zusammenarbeit mit
VTU Technology

Betreuer:
Dipl.Ing. Dieter Woisetschläger
Univ.-Prof. Dr.techn. Dipl.Ing. Matthäus Siebenhofer

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, Februar 2011



Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Ich versichere, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch im Ausland (einem Beurteiler oder einer Beurteilerin) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe.

Ort, Datum

Unterschrift

Declaration

The work presented in this diploma thesis is to the best of my knowledge and belief, original, except as acknowledged in the text. This material has not been submitted, either in the whole or in part, for a degree at this or any other university.

Place, Date

Signature

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich unterstützt und motiviert haben und so zum Gelingen meiner Diplomarbeit beigetragen haben.

Ich danke Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer, Leiter des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik an der Technischen Universität Graz, für die Ermöglichung dieser Arbeit und seine wissenschaftliche Beratung.

Dem Betreuer meiner Diplomarbeit Dipl.-Ing. Dieter Woisetschläger danke ich für seine Unterstützung und Geduld.

Besonderer Dank gilt Dr. Julia Zelenka, die mir in allen Angelegenheiten eine große Hilfe war.

Bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der VTU Technology möchte ich mich für die freundliche Aufnahme in ihr Team, das tolle Arbeitsklima und die soziale Unterstützung bedanken.

Besonders danke ich meiner Familie, die mich mein ganzes Leben lang immer unterstützt hat.

Und natürlich meinem Freund Michi, der immer für mich da ist und mir zur Seite steht.

Kurzfassung

In der vorliegenden Diplomarbeit wurde der Abbau des Schadstoffs 1,4-Dioxan in einem synthetischen Abwasser durch einen photochemischen *Advanced Oxidation Process* untersucht. Gewählt wurde das UV/PEROX-Verfahren, in dem die Kombination von UV-Strahlung und Wasserstoffperoxid die Degradation von 1,4-Dioxan bewirkt. Dies konnte durch experimentelle Untersuchungen bewiesen werden.

1,4-Dioxan wird hauptsächlich als Lösungsmittel in chemischen Prozessen eingesetzt, aber auch in kosmetischen Produkten kann es herstellungsbedingt in geringen Konzentrationen enthalten sein. Aufgrund seiner toxischen und karzinogenen Wirkung ist es von besonderer Bedeutung, 1,4-Dioxan aus Abwässern zu entfernen.

Vor den Abbauversuchen wurde die Leistung des eingesetzten Amalgam Niederdruckstrahlers mittels chemischer Aktinometrie nach RAHN bestimmt. Es konnte eine Gesamtleistung von 2,51 Watt erreicht werden. Des Weiteren wurden Aktinometrieveruche zur Bestimmung der geeigneten Reaktorgeometrie für die 1,4-Dioxan Abbauversuche durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass ein Rohrreaktor mit tangenialen Einlauf die besten Ergebnisse liefert.

Weiters wurden 1,4-Dioxan Abbauversuche durchgeführt und der Einfluss verschiedener Parameter auf die Abbaurate untersucht. Zur Beurteilung der Abbaurate wurde die 1,4-Dioxan Konzentration gaschromatographisch bestimmt. Zusätzlich wurde der chemische Sauerstoffbedarf gemessen. Die Ergebnisse zeigten, dass sich der Schadstoff mit dem gewählten Reaktorsystem um 90% reduzieren lässt.

Chloride und Carbonate hatten in den eingesetzten Konzentrationen keinen Einfluss auf das Abbauverhalten von 1,4-Dioxan. Großen Einfluss auf das Abbauverhalten von 1,4-Dioxan hatte der Sauerstoffgehalt im behandelten Abwasser. Sowohl bei der Begasung mit Sauerstoff, als auch bei der Begasung mit Stickstoff, konnte eine Beeinflussung der Abbaurate festgestellt werden.

Abstract

In this thesis the degradation of the pollutant 1,4-dioxane in a synthetic wastewater by a photochemical advanced oxidation process was investigated. The UV/PEROX process, a combination of UV-radiation and hydrogen peroxide, proved feasible for degradation of 1,4-dioxane. This was proved by experimental investigations.

1,4-dioxane is used primarily as a solvent in chemical processes, but also can be found in cosmetic products in low concentration. Because of its toxic and carcinogenic effects, it is important to remove 1,4-dioxane from wastewater.

The output power of the low pressure amalgam lamp was determined with chemical actinometry by RAHN. A power of 2.51 watts was determined. Optimisation of the reactor geometry for 1,4-dioxane degradation was carried out. It was found that a plug flow reactor with tangential inlet achieves the best degradation results.

In the second experimental part 1,4-dioxane degradation experiments were carried out and the influence of various parameters on the rate of degradation was investigated. The 1,4-dioxane concentration was determined by gas chromatography. In addition, the chemical oxygen demand was measured. The results showed that the pollutant can be reduced with the selected reactor system by 90%.

Chlorides and carbonates in the concentration used had no effect on the degradation of 1,4-dioxane. The oxygen level in the treated wastewater showed great influence on degradation of 1,4-dioxane. Gassing with oxygen as well as nitrogen had a negative affect on the degradation yield.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	vi
Symbole und Abkürzungen	vii
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Aufgabenstellung	2
2 Stand der Technik	3
2.1 Technologien der Abwasserreinigung	3
2.1.1 Wasserinhaltsstoffe	3
2.2 Advanced Oxidation Processes (AOPs)	5
2.2.1 Photolyse	6
2.2.2 UV/PEROX-Verfahren	7
2.2.3 UV/Ozon-Verfahren	8
2.2.4 PEROXON-Verfahren	8
2.2.5 FENTON-Reaktion	8
2.2.6 Photo-FENTON-Verfahren	9
2.2.7 Photokatalyse	9
3 Grundlagen	10
3.1 Photochemie	10
3.1.1 Photochemische Grundgesetze	11
3.1.2 Photochemische Prozesse	14
3.1.3 Auslegungsparameter für photochemische Reaktoren	15
3.1.4 Photoreaktor Design	16
3.2 Reaktionskinetik	17
3.2.1 Reaktion nullter Ordnung	18
3.2.2 Reaktion erster Ordnung	18
3.2.3 Experimentelle Bestimmung der Reaktionskinetik	19
3.2.4 Photochemische Reaktionen	20
4 Verwendete Chemikalien und Analytik	22
4.1 Chemikalien	22
4.1.1 Kaliumiodid	22
4.1.2 Kaliumiodat	23
4.1.3 Borax (Dinatriumtetraborat Decahydrat)	23

4.1.4	Wasserstoffperoxid	24
4.1.5	1,4-Dioxan	25
4.1.6	Aceton	26
4.1.7	Tetrahydrofuran	26
4.1.8	Ethanol	27
4.2	Analytik	27
4.2.1	Photometer	27
4.2.2	Gaschromatographie (GC)	28
4.2.3	Wasserstoffperoxid Online-Messung	29
5	Reaktionsmechanismen	32
5.1	Photochemie von Wasserstoffperoxid	32
5.2	1,4-Dioxan im System Wasserstoffperoxid/UV	32
5.3	Chlorid und Carbonat als Elektronenfänger	35
5.3.1	Chlorid	35
5.3.2	Carbonat	35
6	Experimenteller Teil	37
6.1	Gliederung der experimentellen Untersuchungen	37
6.2	Beschreibung der Versuchsanlage	37
6.2.1	UV-Strahler	37
6.2.2	Reaktoren	39
6.2.3	Instrumentierung und Messgeräte	41
6.2.4	Aufbau der Versuchsanlage	43
6.3	Bestimmung des Photonenflusses mittels chemischem Aktinometer	45
6.3.1	Chemisches Iodid/Iodat Aktinometer	46
6.3.2	Berechnung des Photonenflusses des NNI 40/20 Hg-ND-Strahlers	48
6.3.3	Vorbereiten der Ausgangslösung	49
6.3.4	Versuchsdurchführung chemisches Aktinometer	49
6.3.5	Zusammenfassung	52
6.4	Wasserstoffperoxid Abbau	52
6.5	1,4-Dioxan Abbau	55
6.5.1	Synthetisches Abwasser	56
6.5.2	Durchführung der 1,4-Dioxan Abbauversuche	57
6.5.3	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den 1,4-Dioxan Abbau	58
6.5.4	Verhalten der gemessenen Parameter während des 1,4-Dioxan Abbaus am Beispiel eines Referenzversuchs	59
6.5.5	Vergleich der Abbauraten bei verschiedenen 1,4-Dioxan Startkonzentrationen	62

6.5.6	Photolyse	63
6.5.7	Vergleich Niederdruck-/Mitteldruckstrahler	65
6.5.8	Einfluss von Chloriden und Carbonaten auf den 1,4-Dioxan Abbau	67
6.5.9	Einfluss der Gelöstsauerstoff Konzentration auf das System Wasserstoffperoxid/UV	69
6.5.10	Kinetik des 1,4-Dioxan Abbaus	70
7	Zusammenfassung	72
	Literatur	73
	Appendix	76
A	Experimenteller Teil - Aktinometrie	77
A.1	Diskontinuierliche Aktinometrie Versuche	77
A.2	Kontinuierliche Aktinometrie Versuche	79
B	Experimenteller Teil - Wasserstoffperoxid Abbau	86
C	Experimenteller Teil - 1,4-Dioxan Abbau	87
C.1	Eingangsanalytik des Synthetischen Abwassers	87
C.2	GC Analyse des Synthetischen Abwassers	88
C.3	1,4-Dioxan Abbauprobversuche	89

Abbildungsverzeichnis

2.1	Technologien der Abwasserreinigung [Oppenländer, 2003]	4
2.2	Absorptionsspektrum von a) Ozon und b) Wasserstoffperoxid [Oppenländer, 2003]	8
3.1	Elektromagnetisches Spektrum [Spektrum, 2010]	10
3.2	Übergang eines Moleküls vom Grund- in den Singulett- und Triplettzustand [Römpp, 2010]	14
3.3	Vereinfachtes Jablonski-Diagramm [Römpp, 2010]	15
3.4	Dicke der Reaktionszone ($\log \frac{I_0}{I} = 2$) [Ullmann, 2010]	17
4.2	Aufbau eines Einstrahl-Spektralphotometers [Gey, 2008]	27
4.1	Spektralphotometer NANOCOLOR [Macherey-Nagel, 2010]	28
4.3	Agilent 7890A Gaschromatograph [Agilent, 2010]	29
4.4	Chromatogramm des synthetischen Abwassers	30
4.5	Kalibriergerade	30
4.6	Wasserstoffperoxid Messung: a) Mess- und Regelgerät, b) Durchflusszelle, c) Photometer [Prominent, 2010]	31
5.1	Haber-Weiss Mechanismus [Oppenländer, 2003]	33
5.2	Verlauf von 1,4-Dioxan und Nebenprodukten	34
5.3	Totalmineralisation von 1,4-Dioxan	34
5.4	Zusammensetzung des $\text{CO}_2 + (\text{H}_2\text{CO}_3)/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ Systems bei ca. 20°C	36
6.1	UV-Niederdruck-Strahler	38
6.2	Strahlungsspektrum UV-Niederdruckstrahler [Heraeus-Noblelight]	38
6.3	Strahlungsspektrum UV-Mitteldruckstrahler [Heraeus-Noblelight]	40
6.4	UV-Mitteldruck-Strahler	40
6.5	Rührreaktor	41
6.6	Rohrreaktor 1	42
6.7	Rohrreaktor 2	42
6.8	Versuchsaufbau 1 mit Rührreaktor	43
6.9	Versuchsaufbau 2 mit Rohrreaktor 1 nach Versuchsende	44
6.10	Versuchsaufbau Abbauversuche	45
6.11	Absorptionsspektren	47
6.12	Aktinometerlösung nach verschiedenen Versuchszeiten	50
6.13	Versuchsaufbau während eines 1,4-Dioxan Abbauversuchs	53
6.14	Wasserstoffperoxid Abbau	54
6.15	Verlauf der Gelöstsauerstoff Konzentration bei ND- und MD-Strahler	54
6.16	SAK bei Versuch mit ND- und MD-Strahler	55
6.17	Vergleich 1,4-Dioxan Abbauversuche	57

6.18	Vergleich kontinuierliche H ₂ O ₂ Dosierung und Einmaldosierung	58
6.19	1,4-Dioxan Abbau	59
6.20	1,4-Dioxan, Wasserstoffperoxid und SAK in Abhängigkeit der Zeit . . .	60
6.21	1,4-Dioxan, Wasserstoffperoxid und Sauerstoff in Abhängigkeit der Zeit	61
6.22	Verlauf von pH-Wert und Temperatur während des Abbauversuchs PeroxUV_v05	62
6.23	Verlauf von CSB und Leitfähigkeit während Versuch PeroxUV_v05 . .	63
6.24	Vergleich 1,4-Dioxan Abbau bei verschiedenen Startkonzentrationen . .	64
6.25	Verhalten von 1,4-Dioxan bei reiner Photolyse	65
6.26	Vergleich der UV-Strahler (ND/MD) in Bezug auf 1,4-Dioxan Abbau .	66
6.27	Vergleich des spezifischen Energiebedarfs von ND- und MD-UV-Strahler	66
6.28	Einfluss von Chloriden auf den 1,4-Dioxan Abbau	68
6.30	Verlauf des pH-Werts	68
6.29	Einfluss von Carbonaten auf den 1,4-Dioxan Abbau	69
6.31	Einfluss des Gelöstsauerstoffs auf den 1,4-Dioxan Abbau	70
6.32	Fitkurve des 1,4-Dioxan Abbaus und Geschwindigkeitskonstante	71

Tabellenverzeichnis

2.1	Oxidationspotentiale [Parsons, 2004]	5
2.2	Advanced Oxidation Processes	6
3.1	Integrierte Geschwindigkeitsgesetze [Siebenhofer, 2007]	19
4.1	Kaliumiodid [Roth, 2010]	22
4.2	Kaliumiodat [Roth, 2010]	23
4.3	Borax [Roth, 2010]	23
4.4	Wasserstoffperoxid [Roth, 2010]	24
4.5	1,4-Dioxan [Roth, 2010]	25
4.6	Aceton [Roth, 2010]	26
4.7	Tetrahydrofuran [Roth, 2010]	26
4.8	Ethanol [Roth, 2010]	27
6.1	Technische Daten des ND-Strahlers NNI 40/20 [UV-Consulting, 2010]	39
6.2	Technische Daten des ND-Strahlers TNN 15/32 [UV-Consulting, 2010]	39
6.3	Technische Daten des Mitteldruckstrahlers [UV-Consulting, 2010]	40
6.4	Zusammensetzung der Ausgangslösung	49
6.5	Gegenüberstellung Strahlerleistung	50
6.6	Vergleich verschiedener Reaktoren in Bezug auf den Photonenfluss	51
6.7	Übersicht 1,4-Dioxan Abbauversuche	56

Symbole und Abkürzungen

Römische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Absorption bzw. Extinktion	[-]
a	dekadischer Absorptionskoeffizient	[cm ⁻¹]
c	Konzentration	[mol l ⁻¹]
d	Küvettschichtdicke	[cm]
E	Energie	[J]
E ⁰	Oxidationspotential	[V]
E _A	Aktivierungsenergie	[J mol ⁻¹]
E _{EM}	Electric Energy per Mass	[kWh/kg]
E _{EO}	Electric Energy per Order	[kWh]
I	Strahlungsintensität	[Einstein]
k	Geschwindigkeitskonstante	[M ⁻¹ min ⁻¹] bzw. [min ⁻¹]
l	Weglänge	[cm]
M	Molare Masse	[g/mol]
n, m	Reaktionsordnung	[-]
P	Leistung	[W]
P _λ	Strahlerleistung	[W]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol s ⁻¹]
S	Verdünnung	[-]
T	Temperatur	[K]
t	Zeit	[s]
V	Volumen	[m ³]

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
ε	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient	[M ⁻¹ cm ⁻¹]
λ	Wellenlänge	[nm]
ν	Frequenz der elektromagnetischen Strahlung	[s ⁻¹]
Φ _P	Photonenfluss	[Einstein s ⁻¹]
Φ _λ	Quantenausbeute	[-]

Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung	Einheit
AOP	Advanced Oxidation Process	
AOT	Advanced Oxidation Technology	
AOX	adsorbierbare organische Halogen-Verbindungen	[mg/l]
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf	[mg/l]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	[mg/l]
POP	Persistent Organic Pollutant	[-]
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff	[mg/l]
RK	Rührreaktor	
RR	Rohrreaktor	

Konstanten

Symbol	Bezeichnung	Einheit
c	Lichtgeschwindigkeit	$2,9979 \cdot 10^8$ m/s
h	Plancksche Konstante	$6,626 \cdot 10^{-34}$ J s
N_A	Avogadrokonstante	$6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen/mol
R	Universelle Gaskonstante	$8,314$ J mol ⁻¹ K ⁻¹

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Weltweit werden immer mehr problematische Spurenschadstoffe in Wasserressourcen detektiert. Spuren sowohl anorganischer als auch organischer Schadstoffe, wie 1,4-Dioxan, sind häufig im Grund- und Oberflächenwasser nachweisbar. Landwirtschaft, Industrialisierung, die medizinische Versorgung für den Menschen und sorgloser Umgang mit Syntheseprodukten gehören zu den Gründen für die zunehmenden Verunreinigungen der Gewässer.

Gelangen diese Spurenschadstoffe über das Trinkwasser in die menschliche Nahrungskette, bestehen für die Gesundheit von Menschen und Tieren langfristige Risiken. Demografische und klimatische Veränderungen könnten die Trinkwasservorräte weiter belasten und zu zunehmender Wasserknappheit führen. Dies lässt den Gedanken aufkommen, Abwasser für Trinkwasserzwecke wiederzuverwenden.

Um pathogene Bakterien, Viren, Parasiten unschädlich zu machen und Mikroverunreinigungen zu eliminieren, reichen übliche Behandlungsmethoden, wie die biologische Abwasseraufbereitung oft nicht mehr aus [Wedeco, 2011].

Eine Möglichkeit, biologisch schwer abbaubare Substanzen - *Persistent Organic Pollutants* (POPs) - zu beseitigen, sind die „*Advanced Oxidation Processes*“ (AOPs), sogenannte „erweiterte Oxidationsverfahren“. Das Prinzip dieser Verfahren ist, den Schadstoff durch Oxidation zu zerstören und ihn gegebenenfalls vollständig zu Kohlendioxid und Wasser zu mineralisieren [Palaniappan et al., 2010]. Damit die Oxidation stattfinden kann, muss eine Sauerstoffquelle vorhanden sein. Diese kann durch molekularen Sauerstoff oder durch ein Oxidationsmittel, wie Wasserstoffperoxid oder Ozon, bereitgestellt werden.

In der vorliegenden Diplomarbeit wird das UV/PEROX-Verfahren, eine Kombination von UV-Strahlung mit Wasserstoffperoxid, am Schadstoff 1,4-Dioxan untersucht. 1,4-Dioxan ist ein zyklischer Ether, der als Lösungsmittel in Produkten wie Farben und Lacken vorkommt, und in der Herstellung organischer Chemikalien eingesetzt wird. Es steht im Verdacht, karzinogen zu sein und stellt in der Abwasserbehandlung aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie der Persistenz in der Umwelt, eine Herausforderung dar [EPA, 2010].

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit soll der Abbau von 1,4-Dioxan in Abhängigkeit verschiedener Wasserparameter untersucht werden. Dafür wird der photochemische „*Advanced Oxidation Process*“ UV/PEROX eingesetzt - eine Kombination von UV-Strahlung und Wasserstoffperoxid. Die Zusammensetzung des zu behandelnden synthetischen Abwassers ist an einen Produktionsprozess aus der Industrie angelehnt.

Vor den photochemischen Versuchen soll die Leistung des UV-Niederdruckstrahlers anhand einer chemischen Aktinometrie nach RAHN bestimmt und mit bereits vorhandenen Daten aus früheren Arbeiten verglichen werden. Die aktinometrischen Versuche sollen auch der Auswahl des geeigneten UV-Reaktorsystems dienen. Dafür stehen neben einem Rührreaktor zwei Rohrreaktoren mit verschiedenen Durchmessern zur Verfügung.

In den photochemischen Versuchen soll anhand eines Referenzversuchs der Einfluss verschiedener Parameter auf den 1,4-Dioxan Abbau untersucht werden. Parameter sind die Wasserstoffperoxid Dosierung, der spektrale Absorptionskoeffizient, die Anwesenheit von Chloriden und Carbonaten, die Strömungsgeschwindigkeit und der Gehalt an gelöstem Sauerstoff. Zur Beurteilung der 1,4-Dioxan Abbaurate ist neben der 1,4-Dioxan Konzentration der chemische Sauerstoffbedarf zu messen.

Im Anschluss an die experimentelle Untersuchung des 1,4-Dioxan Abbaus ist die Kinetik des Abbaus zu bestimmen.

2 Stand der Technik

2.1 Technologien der Abwasserreinigung

Verfügbarkeit und Qualität der Ressource Wasser haben in der Umweltpolitik einen hohen Stellenwert erlangt. Durch den steigenden Wasserverbrauch kommt es zu einer zunehmenden Wasserverknappung. Diesem Engpass kann durch eine Minimierung des Wasserverbrauchs und der Anhebung der Qualität von Abwasser, erreicht mittels spezieller Abwasserreinigungsverfahren, entgegengesteuert werden.

Voraussetzung für die erfolgreiche Realisierung eines Abwasserreinigungsverfahrens ist die Kenntnis der Schadstoffe und der physikalisch-chemischen Wechselwirkungen dieser mit den restlichen Wasserinhaltsstoffen.

Die Vorgangsweise zur Umsetzung eines Abwasserreinigungsverfahrens ist nachfolgend beschrieben [Siebenhofer, 2006]:

- Detaillierte qualitative und quantitative Beschreibung des Abwassers und der Inhaltsstoffe, der chemischen Eigenschaften der Inhaltsstoffe und der physikalisch-chemischen Voraussetzungen für Reinigungsschritte
- Ableitung gemeinsamer Merkmale durch Erstellung einer Stoff-/Behandlungsmatrix
- Technologische Konfiguration des Reinigungsverfahrens
- Erstellung eines logistischen und verfahrenstechnischen Netzplans
- Festlegung der Grundverfahren
- Detaillierte Planung des Verfahrens

Aufgrund der diversen Einsatzmöglichkeiten, der unterschiedlichen Quellen und der verschiedenen chemischen und biologischen Inhaltsstoffe von Wasser bzw. Abwasser sind die Technologien der Abwasserbehandlung breit gefächert. Die wichtigsten sind in Abbildung 2.1 zusammengefasst. Abhängig von der Herkunft und der Wasserqualität werden entweder mechanische, biologische, physikalische, thermische oder chemische Prozesse, oder auch Kombinationen dieser, angewandt. Photochemische AOPs werden den chemischen Prozessen untergeordnet, vorrangig deshalb, da die aktuellen Technologien der photochemischen Abwasserbehandlung vom Zusatz von Oxidationsmitteln, wie Wasserstoffperoxid, Ozon mit/ohne speziellen Katalysatoren, abhängig sind.

2.1.1 Wasserinhaltsstoffe

Abwasser kann durch allgemeine, anorganische und organische Parameter spezifiziert werden.

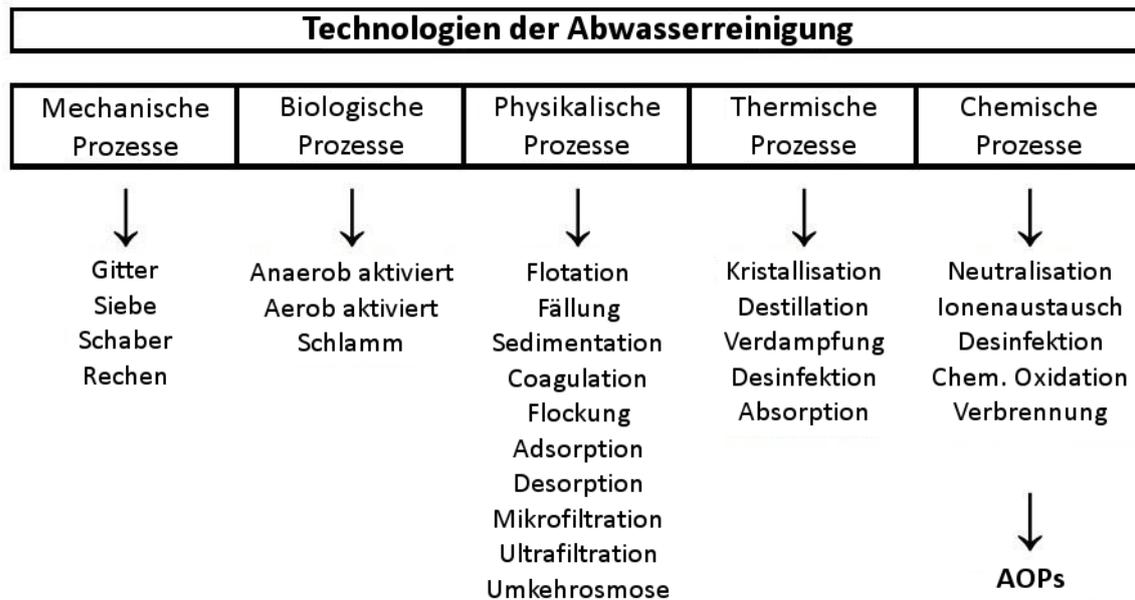


Abbildung 2.1: Technologien der Abwasserreinigung [Oppenländer, 2003]

Zu den allgemeinen Parametern zählen unter anderem die Temperatur, der pH-Wert, als auch die Algen- bzw. Fischtoxizität.

Anorganische Parameter in der Abwasseranalytik sind zum Beispiel Nitrat, Sulfat, Cyanid und Ammonium. Zu dieser Parametergruppe gehören auch die Schwermetallionen, wie Kupfer, Cadmium, Quecksilber und Chrom.

Wichtige Summenparameter in der Abwasserspezifikation sind der *Total Organic Carbon* (TOC), die adsorbierbaren organischen Halogen-Verbindungen (AOX), der Biochemische Sauerstoffbedarf (BSB) und der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB), welche zu den organischen Parametern zählen. Zu diesen gehören weiters noch Fette, Proteine, Kohlenhydrate und Tenside [Siebenhofer, 2006].

Summenparameter im Abwasser

Der TOC (*Total Organic Carbon*) ist der gesamte organisch gebundene Kohlenstoff. Im Bereich des Abwassers ist der TOC eine wichtige Kenngröße für die Bestimmung der Belastung des Wassers mit organischen Stoffen. Um den TOC zu bestimmen, wird der organisch gebundene Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert. Anschließend wird die Menge des gebildeten Kohlendioxids bestimmt.

Die Abkürzung CSB (*Chemical Oxygen Demand*) steht für den chemischen Sauerstoffbedarf. Dieser ist ein Parameter zur Erfassung der oxidierbaren Inhaltsstoffe eines Gewässers oder Abwassers.

Der BSB (biochemischer Sauerstoffbedarf) ist ein Maß für die Sauerstoffmenge, die bei der aeroben mikrobiellen Oxidation von hauptsächlich organischen Wasserinhaltsstoffen benötigt wird.

AOX (*Adsorbable Organic Halides*) steht für die adsorbierbaren organischen Halogen-Verbindungen und ist ein Summenparameter zur Erfassung der an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Fluor-, Chlor-, Brom- und Iod-Verbindungen [Römpp, 2010].

2.2 Advanced Oxidation Processes (AOPs)

Unter dem Begriff *Advanced Oxidation Processes* (AOPs) versteht man Verfahren, die biologisch schwer abbaubare Substanzen, sogenannte POPs (*Persistent Organic Pollutants*), in unschädliche Oxidationsprodukte überführen bzw. zu Kohlendioxid und Wasser mineralisieren. Die *Advanced Oxidation Processes* beruhen in erster Linie auf der Bildung starker Oxidationsmittel, wie dem Hydroxyl-Radikal, die in weiterer Folge Schadstoffe oxidieren [Gangl et al., 2006, Oppenländer, 2003].

Das Ziel der Oxidation von Schadstoffen in Wasser ist, diese zu mineralisieren, das heißt, die Bestandteile einer persistenten, organischen Verbindung in einfache, relativ harmlose und anorganische Moleküle umzuwandeln:

- Kohlenstoff zu Kohlendioxid,
- Wasserstoff zu Wasser,
- Phosphor zu Phosphaten oder Phosphorsäure,
- Schwefel zu Sulfaten,
- Stickstoff zu Nitraten,
- Halogene zu Halogensäuren.

Jede Oxidation wird von einer Reduktion begleitet, sodass das Ladungsgleichgewicht aufrechterhalten wird. Die treibende Kraft der Oxidation ist die Stabilität des Endprodukts. In Tabelle 2.1 sind die Oxidationspotentiale verschiedener Verbindungen dargestellt [Parsons, 2004].

Spezies	Chemische Formel	Oxidationspotential [V]
Fluor	F	3,03
Hydroxyl Radikal	OH•	2,80
Atomarer Sauerstoff	O	2,42
Ozon	O ₃	2,07
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂	1,78
Perhydroxyl Radikal	HOO•	1,70

Tabelle 2.1: Oxidationspotentiale [Parsons, 2004]

Technologie-/kombination	Verfahren
UV	Photolyse
UV/H ₂ O ₂	UV/PEROX-Verfahren
UV/O ₃	Ozonolyse
O ₃ /H ₂ O ₂	PEROXON-Verfahren
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	FENTON-Reaktion
UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Photo-FENTON-Verfahren
UV/TiO ₂	Photokatalyse

Tabelle 2.2: Advanced Oxidation Processes

Viele starke Oxidationsmittel sind “Freie Radikale”, von welchen das Hydroxyl Radikal OH• nach dem Element Fluor das reaktivste ist. Das Ziel der meisten AOPs ist, im Wasser Hydroxyl Radikale zu erzeugen. Freie Radikale sind keine Ionen, sondern werden durch Spaltung einer Elektronendoppelbindung gebildet.



Beide OH-Radikale sind ungeladen und verbinden sich zu Wasserstoffperoxid. Das Symbol • zeigt das Radikal an und steht für ein ungepaartes Elektron. Nachdem eine Radikalreaktion mittels Photolyse, Ozon, Wasserstoffperoxid, Hitze, etc. ausgelöst worden ist, folgen eine Reihe einfacher Reaktionen. Das Ausmaß an Oxidation ist abhängig von der Radikal-, Sauerstoff- und Verunreinigungskonzentration. Die Radikalkonzentration wird von vielen Faktoren, wie pH-Wert, Temperatur, Anwesenheit von Ionen, Art der Verschmutzung und Elektronenfängern (*Scavenger*), beeinflusst [Parsons, 2004].

Da Chemikalien wie Wasserstoffperoxid und/oder Ozon in AOPs zusätzliche Kosten verursachen, sollten sie die bereits vorhandenen biologischen Abwasserreinigungsanlagen nicht ersetzen, sondern diese nur ergänzen, um die vorgeschriebenen Grenzwerte besser einhalten zu können. In Tabelle 2.2 sind einige wichtige *Advanced Oxidation Processes* angeführt [Andreozzi et al., 1999].

2.2.1 Photolyse

Unter Photolyse versteht man die Spaltung eines Moleküls, ausgelöst durch UV-Strahlung bzw. Bestrahlung mit Licht. Die Stärke der zu lösenden chemischen Bindung gibt die benötigte Energie und damit auch die Wellenlänge der UV/VIS-Strahlung vor. Die für die Bindungsspaltung theoretisch notwendige Enthalpie, entspricht der

Bindungsenthalpie des Moleküls. Diese wird durch ein Lichtquant der entsprechenden Wellenlänge aufgebracht.

Jedem photoinitierten Oxidationsverfahren in dem OH-Radikale involviert sind, geht ein photolytischer Reaktionsschritt voraus. Beispielsweise wird Wasserstoffperoxid durch Photolyse in OH-Radikale zerlegt, danach sorgen Folgereaktionen für die Spaltung der organischen Substanz.

2.2.2 UV/PEROX-Verfahren

Das UV/PEROX-Verfahren ist eines der wichtigsten kommerziell angewandten Verfahren. Der Einsatz von Wasserstoffperoxid in Kombination mit UV-Strahlung hat einige Vorteile gegenüber anderen Methoden der chemischen oder photochemischen Abwasserreinigung, wie zum Beispiel seine thermische Stabilität oder die unbegrenzte Wasserlöslichkeit. Auch wirtschaftlich betrachtet ist dieses Verfahren konkurrenzfähig, da nur UV-Strahlung und Wasserstoffperoxid benötigt werden.

Der Mechanismus der Photolyse von Wasserstoffperoxid ist die Spaltung des Moleküls in Hydroxyl-Radikale mit einer Quantenausbeute von zwei. Das heißt, pro Energiequant werden zwei Hydroxyl-Radikale gebildet (siehe Gleichung (2.2)).



Ein Nachteil des UV/PEROX-Verfahrens ist der niedrige Extinktionskoeffizient von Wasserstoffperoxid. Dieser beträgt bei einer Wellenlänge von 254 nm $18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Um innere Filtereffekte zu verhindern, muss eine relativ große Menge an Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. Allerdings sollte eine optimale Konzentration an H_2O_2 nicht überschritten werden, da sonst die Abbauraten wieder abnehmen. Grund dafür ist das Wasserstoffperoxid, das ab einer gewissen Konzentration als Radikalfänger für die Hydroxyl-Radikale fungiert.



Die Reaktivität des gebildeten $\bullet\text{O}_2\text{H}$ -Radikals ist mit jener des Hydroxyl-Radikals vergleichbar, das Oxidationspotential ist jedoch wesentlich geringer ($E_{\bullet\text{O}_2\text{H}}^0 = +1,70 \text{ V}$; $E_{\text{OH}^\bullet}^0 = +2,80 \text{ V}$), wodurch die Abbaueffizienz stark abnimmt [Hoislbauer, 2009].

Durch den Einsatz von Xe-dotierten Hg-Strahlern, welche im Bereich von 210 - 240 nm eine sehr hohe Emission besitzen, können OH-Radikale in größeren Mengen produziert werden, da Wasserstoffperoxid in diesem Wellenlängenbereich einen höheren molaren Extinktionskoeffizienten hat (siehe Abbildung 2.2) [Legrini et al., 1993].

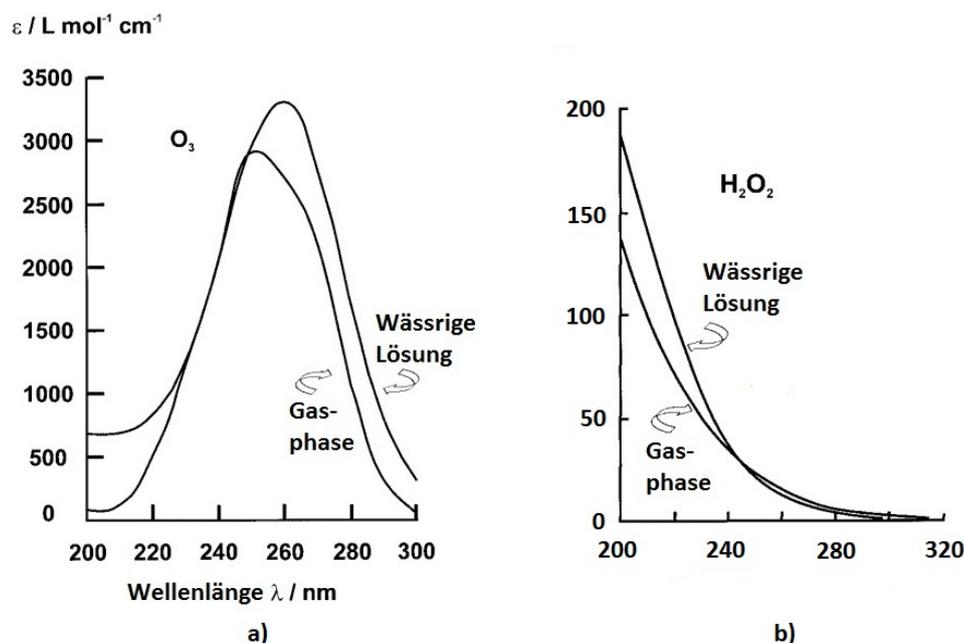


Abbildung 2.2: Absorptionsspektrum von a) Ozon und b) Wasserstoffperoxid [Oppenländer, 2003]

2.2.3 UV/Ozon-Verfahren

Dieses Verfahren wird sowohl in der Trinkwasseraufbereitung als auch für stark verschmutzte Abwässer eingesetzt, um organische Materialien zu entfernen.

Der UV/O₃-Prozess wird bereits für eine Vielzahl von Verbindungen angewandt. Ozon besitzt bei 254 nm eine viel höhere Absorption als Wasserstoffperoxid, außerdem sind innere Filtereffekte weniger problematisch. Der Extinktionskoeffizient von Ozon beträgt bei einer Wellenlänge von 254 nm 3300 M⁻¹ cm⁻¹, im Vergleich dazu ist jener von Wasserstoffperoxid lediglich 18,6 M⁻¹ cm⁻¹. Die Absorptionsspektren beider Substanzen sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

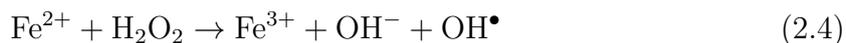
Bei der Photolyse von Ozon werden über einen mehrstufigen Mechanismus Hydroxyl-Radikale gebildet [Legrini et al., 1993].

2.2.4 PEROXON-Verfahren

Im PEROXON-Verfahren (O₃/H₂O₂) führt die Zugabe von Wasserstoffperoxid zur wässrigen Ozonlösung zu einer höheren Ausbeute an OH-Radikalen. Um mit einer UV/Ozon Anlage das PEROXON-Verfahren durchzuführen, muss lediglich ein Wasserstoffperoxid Dosiersystem installiert werden.

2.2.5 FENTON-Reaktion

In dem von Fenton entdeckten Prozess führt die Addition von Wasserstoffperoxid zu Fe²⁺-Salzen zur Bildung von OH-Radikalen, wie die Reaktion in Gleichung (2.4) zeigt.



Auf diese Weise können Hydroxyl-Radikale einfach hergestellt werden, da weder spezielle Reaktanden noch spezielle Apparate benötigt werden.

2.2.6 Photo-FENTON-Verfahren

Das Photo-FENTON-Verfahren stellt eine Erweiterung der Fenton-Reaktion dar. Die Abbaurate von organischen Schadstoffen mittels Fenton-Reagens wird durch UV/VIS-Strahlung stark beschleunigt [Andreozzi et al., 1999].

2.2.7 Photokatalyse

In photokatalytischen Prozessen wird Sauerstoff als Oxidationsmittel mit einem Katalysator kombiniert.

Unter vielen getesteten Katalysatoren stellte sich Titandioxid in der Anatasmodifikation als jener mit den besten Eigenschaften heraus. Das Prinzip der Photokatalyse mit Titandioxid ist die Bildung von Hydroxyl-Radikalen an der Oberfläche von Halbleiterteilchen durch die Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge [Hoislbauer, 2009].

3 Grundlagen

3.1 Photochemie

Unter Photochemie versteht man jenes Teilgebiet der Chemie, das sich mit angeregten Molekülen befasst. Die Moleküle werden durch elektromagnetische Strahlung des Wellenlängenbereichs 100 - 1000 nm, zu dem Ultraviolettstrahlung, Licht und Infrarotstrahlung gezählt werden, angeregt [Römpp, 2010].

Ultraviolettstrahlung

Ultraviolettstrahlung liegt mit einer Wellenlänge von 10 bis 390 nm zwischen dem sichtbaren Licht und der Röntgenstrahlung und wird aufgrund ihrer unterschiedlichen biologischen Wirkung in folgende Bereiche unterteilt:

UV-C: 200 - 280 nm

UV-B: 280 - 320 nm

UV-A: 320 - 390 nm

Da die Sauerstoff-Moleküle der Luft die kurzwellige UV-Strahlung im Bereich von 10 bis 200 nm absorbieren, werden Untersuchungen bei Wellenlängen unter 200 nm in evakuierten Apparaturen durchgeführt, weshalb jener Bereich der Ultraviolettstrahlung als Vakuum-UV bezeichnet wird [Römpp, 2010]. In Abbildung 3.1 ist das elektromagnetische Spektrum von Ultraviolettstrahlung bis Infrarot dargestellt.

UV-Strahlung bei 254 nm ist durch normales Fensterglas wie Borsilikatglas, transparenten Kunststoff wie Plexiglas und praktisch alle undurchsichtigen Materialien abschirmbar. Um die gegebenenfalls entstehende Blendwirkung zu verringern, kann eingefärbtes Material eingesetzt werden. Quarzglas ist für UV-C Strahlung durchlässig und darf aus diesem Grunde nicht als Abschirmung für den Personenschutz verwendet werden [UV-Consulting, 2010].

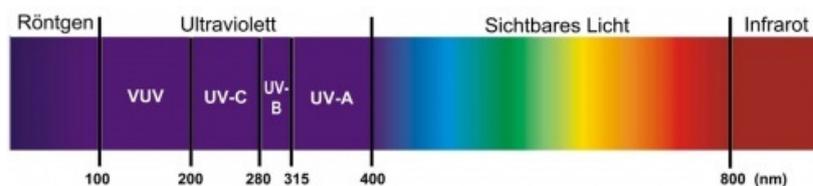


Abbildung 3.1: Elektromagnetisches Spektrum [Spektrum, 2010]

3.1.1 Photochemische Grundgesetze

Grotthus-Draper Gesetz

Das 1. Gesetz der Photochemie besagt, dass photochemische Reaktionen nur von derjenigen Strahlung ausgelöst werden, die von dem betreffenden Stoff absorbiert wird, nicht aber der reflektierte oder hindurchgelassene Strahlungsanteil [Römpf, 2010].

Daraus lässt sich schließen, dass es einen Zusammenhang zwischen dem Wellenlängenbereich des in das System eintretenden Lichts und jenem des vom System absorbierten Lichts geben muss. Aus diesem Grund ist es wichtig, das Absorptionsspektrum des bestrahlten Stoffes und die spektrale Strahlungsverteilung der Lichtquelle zu kennen [Ullmann, 2010].

Plancksches Gesetz

Die Energie E eines einzelnen Photons ist proportional der Frequenz ν der elektromagnetischen Strahlung und wird durch das Plancksche Gesetz ausgedrückt. Die Proportionalitätskonstante h wird als Plancksches Wirkungsquantum bezeichnet.

$$E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3.1)$$

mit

h ...Plancksche Konstante ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)

ν ...Frequenz der elektromagnetischen Strahlung (in s^{-1})

c ...Lichtgeschwindigkeit ($2,9979 \cdot 10^8$ m/s)

λ ...Wellenlänge (in m)

Die Energieumwandlung, die mit der Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung verbunden ist, findet nicht kontinuierlich statt, sondern diskontinuierlich in Form von einzelnen „Energiepaketen“, welche heute als Photonen oder Lichtquanten bekannt sind [Wöhrle et al., 1998].

Stark-Einstein Gesetz (Quantenäquivalenzgesetz)

In der photochemischen Primärreaktion kann ein absorbiertes Photon entsprechend dem Stark-Einstein Gesetz (Quantenäquivalenzgesetz) nur ein Molekül anregen. Da ein Mol eines jeden Stoffes aus $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen besteht, benötigt dieses zur Anregung oder Umsetzung $6,022 \cdot 10^{23} h\nu$. Diese Energiemenge wird als photochemisches Äquivalent oder auch „1 Einstein“ (1 Mol Photonen) bezeichnet. Das Stark-Einstein Gesetz gilt in all jenen Fällen, in denen sich an die photochemische Primärreaktion

keine komplizierten sekundären Reaktionen anschließen. Unter Primärreaktion versteht man unmittelbar durch Lichtquanten ausgelöste chemische Vorgänge [Römpp, 2010].

Lambert-Beersches Gesetz

Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt, wieviel Licht von einem Stoff tatsächlich absorbiert werden kann. Strahlung kann nur in Form von ganzen Quanten, nie in Bruchteilen von Quanten, von Materie absorbiert werden. Auch absorbiertes Licht führt nicht immer zu chemischen Reaktionen, sondern wird häufig nur in Wärme umgewandelt oder als Lumineszenzstrahlung anderer Wellenlänge innerhalb von 10^{-10} bis 10^{-7} s nach Anregung (Fluoreszenz) oder später (Phosphoreszenz) zurückgestrahlt [Römpp, 2010].

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ist die Extinktion A in einem homogenen isotropen Medium proportional zur Konzentration c der absorbierenden Substanz und zur Weglänge l . Die Proportionalitätskonstante ϵ wird als molarer dekadischer Absorptionskoeffizient bezeichnet [Ullmann, 2010].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot l \quad (3.2)$$

bzw.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon_\lambda \cdot c \cdot l} \quad (3.3)$$

mit

I_0 ...Strahlungsintensität des einfallenden Lichts (in W)

I ...Intensität des durchdringenden Lichts (in W)

ϵ_λ ...Molarer dekadischer Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge λ (in $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

c ...Konzentration (in mol/l)

l ...Weglänge (in cm)

Wenn die Intensität des einfallenden Lichts als 100% angenommen werden, und man von 99%iger Absorption ausgeht, erhält man für die Extinktion einen Wert von 2.

$$A = \log \frac{100\%}{1\%} = 2 \quad (3.4)$$

Die Differenz aus eintretender und durchdringender Strahlungsintensität ergibt den absorbierten Teil der Strahlung I_{abs} .

$$I_{\text{abs}} = I_0 - I = I_0 \cdot (1 - 10^{-\epsilon_\lambda \cdot c \cdot l}) \quad (3.5)$$

Bei der Berechnung der erforderlichen Wasserstoffperoxid Konzentration im zu behandelnden Abwasser müssen sowohl die Konzentrationen c_i aller absorbierenden Komponenten als auch deren molare Absorptionskoeffizienten $\epsilon_{\lambda,i}$ berücksichtigt werden. Für das Lambert-Beersche Gesetz ergibt sich somit:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = (\epsilon_{\lambda,1} \cdot c_1 + \epsilon_{\lambda,2} \cdot c_2 + \dots + \epsilon_{\lambda,i} \cdot c_i) \cdot l = l \cdot \sum_{n=1}^{n=i} \epsilon_{\lambda,n} \cdot c_n \quad (3.6)$$

Die Intensität der von einer Komponente i absorbierten Strahlung hängt mit jener von allen Komponenten absorbierten Strahlung laut Gleichung (3.7) zusammen.

$$\frac{I_{\text{abs},i}}{I_{\text{abs},n}} = \frac{\epsilon_{\lambda,i} \cdot c_i \cdot l}{l \cdot \sum_{n=1}^{n=i} \epsilon_{\lambda,n} \cdot c_n} \quad (3.7)$$

Für die Intensität der Strahlung, die von Wasserstoffperoxid absorbiert wird, ergibt sich mit $I_{\text{abs},n} = I_0 \cdot (1 - 10^{-l \cdot \sum_{n=1}^n \epsilon_{\lambda,n} \cdot c_n})$ folgende Beziehung:

$$I_{\text{abs},\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\epsilon_{\lambda,\text{H}_2\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2}}{\sum_{n=1}^n \epsilon_{\lambda,n} \cdot c_n} \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-l \cdot \sum_{n=1}^n \epsilon_{\lambda,n} \cdot c_n}) \quad (3.8)$$

Für den Term $\epsilon_{\lambda} \cdot c$ kann auch der dekadische Absorptionskoeffizient a (in cm^{-1}) eingesetzt werden, aus dem sich durch Multiplikation mit der Dicke l der Reaktionszone die Extinktion A ergibt.

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l = a \cdot l \quad (3.9)$$

So kann mit Kenntnis der Extinktion des Abwassers und des molaren Absorptionskoeffizienten von H_2O_2 und unter Annahme der Absorption in Prozent, die Konzentration von Wasserstoffperoxid berechnet werden [Oppenländer, 2003].

Universelle Quantenausbeute

Die Universelle Quantenausbeute beschreibt die Zahl der Vorgänge, die pro Photon, das von einem System absorbiert wird, eintreten.

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl der Vorgänge}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}} \quad (3.10)$$

Bei photochemischen Reaktionen ist die Universelle Quantenausbeute definiert als die Menge des verbrauchten Reaktanden oder gebildeten Produktes in Mol, dividiert durch die Zahl der absorbierten Photonen in Mol [Ullmann, 2010, Wöhrle et al., 1998].

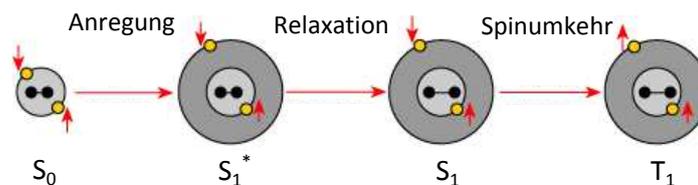


Abbildung 3.2: Übergang eines Moleküls vom Grund- in den Singulett- und Triplettzustand [Römpp, 2010]

3.1.2 Photochemische Prozesse

Normalerweise besitzen Atome eine Elektronenkonfiguration, bei der alle Orbitale, ihrer energetischen Abfolge entsprechend, mit Elektronen besetzt sind. Dieser Zustand wird als elektronischer Grundzustand bezeichnet. Durch Energiezufuhr von außen, zum Beispiel in Form von Wärme oder elektromagnetischer Strahlung, können Elektronen in den angeregten Zustand überführt werden, das bedeutet sie gelangen von niedrigeren in energetisch höhere Orbitale. Kehren die Elektronen in den Grundzustand zurück, wird die Überschussenergie in Form von elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Energie und somit auch einer bestimmten Wellenlänge wieder abgegeben (Emission) [Schmuck et al., 2008].

Photochemische Primärprozesse

Der Grundzustand der meisten Moleküle ist der Singulett-Grundzustand (S_0), in dem sich die Elektronen gepaart auf dem selben Orbital mit antiparallelen Spins ($\uparrow\downarrow$) befinden (siehe Abbildung 3.2). Wird ein Photon absorbiert, gehen die Moleküle vom Grundzustand in den angeregten Zustand über. Zuerst wird ein Singulett-Zustand (S_1^*) erreicht, in dem ein Elektron ein vom Kern weiter entferntes Orbital besetzt. Die relativen Kernabstände ändern sich während des Absorptions- und Anregungsprozesses nicht wesentlich, jedoch müssen sich diese, nachdem das Elektron ein kernferneres Orbital eingenommen hat, neu einschwingen. Bei Übergang in den S_1 -Zustand geben die Moleküle die überschüssige Schwingungsenergie aus dem Absorptionsprozess an die Umgebung ab. Die Einstellung des thermischen Gleichgewichts der angeregten Moleküle wird als Relaxation bezeichnet und schließt die Primärprozesse ab [Römpp, 2010].

Photochemische Sekundärprozesse

Das Molekül kann auf verschiedenen Wegen aus dem S_1 -Zustand in den Grundzustand S_0 zurückkehren. In Abbildung 3.3, einem vereinfachten sogenannten Jablonski-Diagramm, sind einige dieser Möglichkeiten dargestellt.

Auf strahlungslosem Weg kann ein Molekül im S_1 -Zustand in den Grundzustand zurückkehren, indem durch *interne Konversion* die elektronische Energie des Moleküls in

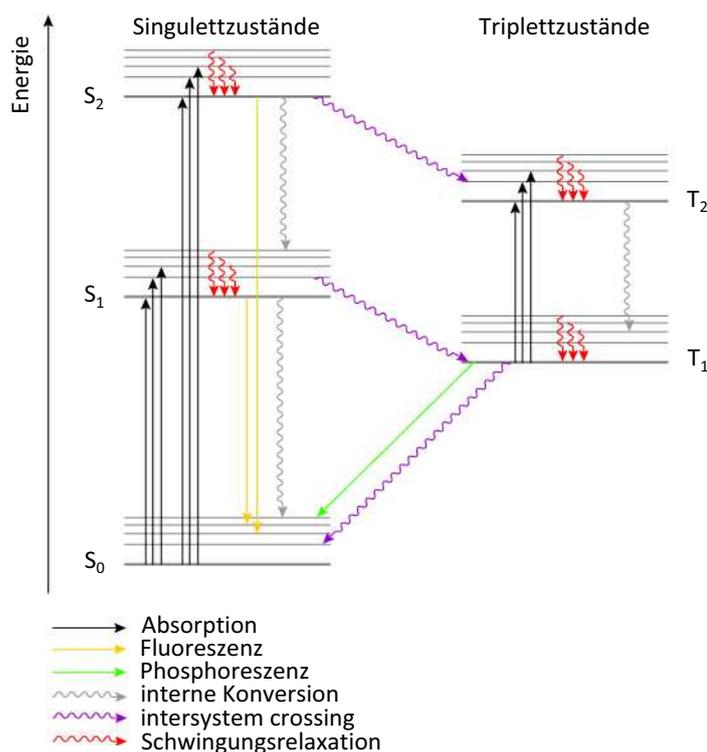


Abbildung 3.3: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm [Römpp, 2010]

Schwingungsenergie des elektronischen Grundzustands S_0 umgewandelt wird. Die niedrigen Schwingungszustände erreicht das Molekül durch Schwingungsrelaxation wieder. Dabei wird die freiwerdende Energie als Wärme abgegeben.

Eine weitere Möglichkeit für das Molekül, den Grundzustand zu erreichen, ist die Aussendung eines Lichtquants (Fluoreszenz), welches energieärmer als das absorbierte Quant ist.

Das Molekül kann auch durch das sogenannte *intersystem crossing* von Singulett- in Triplettzustände gelangen, dabei muss allerdings eine Spinumkehr erfolgen, da die beiden Elektronen im Triplettzustand T_1 parallele Spins ($\uparrow\uparrow$) haben.

Aus dem T_1 -Zustand kann das Molekül strahlungslos oder unter Emission eines Lichtquants (Phosphoreszenz) in den Grundzustand S_0 zurückkehren [Römpp, 2010].

3.1.3 Auslegungsparameter für photochemische Reaktoren

Electric Energy per Mass (E_{EM})

Electric Energy per Mass steht für den auf die Masse bezogenen Energiebedarf eines AOT Systems. Diese Kennzahl wird verwendet wenn die Schadstoff Konzentration hoch ist, da in diesem Fall die Abbaurate direkt proportional dem Energieverbrauch ist. Definiert ist die *Electric Energy per Mass* als die elektrische Energie in Kilowattstunden, die benötigt wird, um in verschmutztem Wasser oder verunreinigter Luft einen Schad-

stoffabbau um eine Maßeinheit (z.B. 1 Kilogramm) zu erreichen. In Gleichung (3.11) ist die Definition der *Electric Energy per Mass* (in kWh/kg) für einen Batch-Betrieb dargestellt.

$$E_{EM} = \frac{P \cdot t \cdot 10^3}{V \cdot M \cdot (c_{t=0} - c_t)} \quad (3.11)$$

mit

P...Leistung des AOT Systems (in kW)

V...behandeltes Wasser- bzw. Luftvolumen (in l)

t...Behandlungsdauer (in h)

M...Molare Masse des Schadstoffs (in g/mol)

$c_{t=0}$, c_t ...Anfangskonz. bzw. Konzentration zur Zeit t des Schadstoffs (in mol/l)

Electric Energy per Order (E_{EO})

Die *Electric Energy per Order* (in kWh m⁻³ Ordnung⁻¹) ist definiert als die elektrische Energie in Kilowattstunden, die benötigt wird, um die Schadstoffkonzentration um eine Zehnerpotenz einer Volumeneinheit (z.B. 1 Kubikmeter) verunreinigten Wassers bzw. kontaminierter Luft zu reduzieren. Diese Kennzahl wird verwendet, wenn die Schadstoff Konzentration gering ist [Bolton et al., 2001].

$$E_{EO} = \frac{P \cdot t \cdot 10^3}{V \cdot \lg\left(\frac{c_{t=0}}{c_t}\right)} \quad (3.12)$$

3.1.4 Photoreaktor Design

Gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz werden Photoreaktionen durch ihre räumliche Inhomogenität charakterisiert. Die Dicke der Reaktionszone l , definiert durch eine Absorption $A = 1$ (90% Lichtabsorption), wird durch den Term $1/\epsilon \cdot c$ beschrieben:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (3.13)$$

Hohe molare Absorptionskoeffizienten ϵ und/oder hohe Substrat Konzentrationen c können die Dicke der Reaktionszone l auf wenige Mikrometer reduzieren. Damit kann die Reaktionszone in einem Bereich liegen, wo durch die Haftkräfte der Reaktorwand laminare Strömungsbedingungen vorherrschen. Es ist daher nicht immer von Vorteil, Strahlung zu verwenden, die dem Absorptionsmaximum des Substrats entspricht. Hin- gegen kann Bestrahlung in Bereichen, wo das Substrat weniger Strahlung absorbiert, die Reaktionszone deutlich erhöhen. Die Abhängigkeit der Dicke der Reaktionszone von

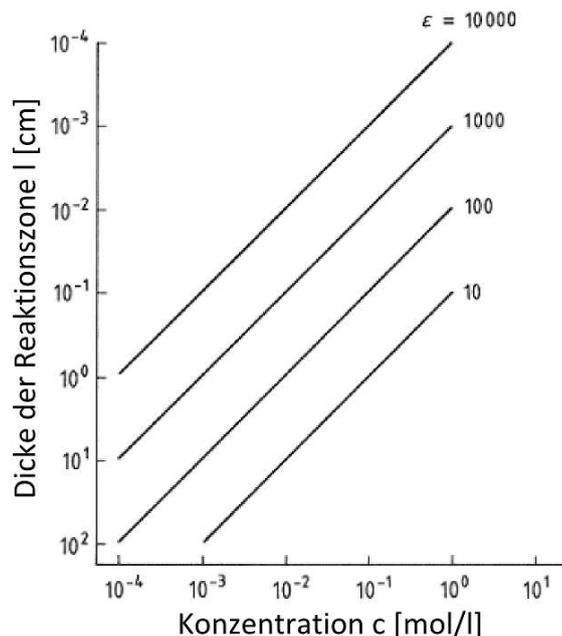


Abbildung 3.4: Dicke der Reaktionszone ($\log \frac{l_0}{l} = 2$) [Ullmann, 2010]

der Substrat-Konzentration ist für verschiedene Werte des Absorptionskoeffizienten in Abbildung 3.4 zu sehen.

In der industriellen Photochemie werden aufgrund der Kosten eines Lösungsmittelverlusts und Recyclings, hohe Substrat Konzentrationen bevorzugt. Aus diesem Grund müssen die Nachteile, die sich durch die geringe Dicke der Reaktionszone ergeben, mit einem entsprechenden Reaktordesign kompensiert werden.

Als Beispiel sei der Gasblasenreaktor genannt. Dort fließt die Lösung rasch aufwärts und reißt dabei viele kleine Gasblasen mit. Diese Blasen verhindern die Filmbildung und störende Überbestrahlung, indem sie, während sie die Lösung entlang der lichtdurchlässigen Reaktorwand durchqueren, lokale Turbulenzen verursachen [Ullmann, 2010].

3.2 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik befasst sich mit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen und untersucht wie schnell Edukte verbraucht und Produkte gebildet werden, wie sich die Geschwindigkeit einer Reaktion bei Veränderung der äußeren Bedingungen oder in Anwesenheit eines Katalysators ändert, oder auch in welchen Schritten eine Reaktion abläuft. Durch die chemische Kinetik können Aussagen darüber getroffen werden, wie schnell ein Reaktionsgemisch den Gleichgewichtszustand erreicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von Druck, Temperatur, Lösungsmittel, Zusatzstoffen (z.B. Anwesenheit eines Katalysators, Salze) und der Struktur der Reaktanden. Sie wird definiert als die zeitliche Änderung der Konzentration einer bestimmten Komponente.

Mittels Geschwindigkeitsgesetzen wird die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der molaren Konzentrationen c_i der beteiligten Spezies der gesamten Reaktion beschrieben. Integriert man ein Geschwindigkeitsgesetz, erhält man die Konzentration einer Reaktionskomponente als Funktion der Zeit [Atkins and de Paula, 2008].

Viele Geschwindigkeitsgleichungen haben die Form

$$r = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot c_C^\gamma \cdot \dots \quad (3.14)$$

$$n = \alpha + \beta + \gamma \quad (3.15)$$

Der Exponent der Konzentration c_i der jeweiligen Komponente entspricht der Ordnung der Reaktion bezüglich dieser Komponente. Die Gesamtordnung n der Reaktion erhält man durch Addition der einzelnen Exponenten. Der Koeffizient k wird als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet. Ihre Dimension ist von der Reaktionsordnung abhängig (siehe Tabelle 3.1), kann aber allgemein durch den Ausdruck [(Konzentration) $^{(1-n)}$ · (Zeit) $^{-1}$] beschrieben werden [Siebenhofer, 2007].

3.2.1 Reaktion nullter Ordnung

Von einer Reaktion nullter Ordnung spricht man, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer ist. Hier wird, wie bei photochemischen Reaktionen, das Fortschreiten der Reaktion von außen beeinflusst (z.B. Einstrahlung von Licht). Das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion nullter Ordnung lautet

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k \quad (3.16)$$

Durch Integration des Geschwindigkeitsgesetzes, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Konzentration c_A und Reaktionszeit t , wobei $c_{A,0}$ die Anfangskonzentration des Eduktes A ist.

$$c_A = c_{A,0} - kt \quad (3.17)$$

3.2.2 Reaktion erster Ordnung

Zu Reaktionen erster Ordnung zählen unter anderem radioaktive Zerfallsreihen. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich mit folgender Differentialgleichung berechnen

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad (3.18)$$

Ordnung	Differentialgleichung	Integriertes Geschwindigkeitsgesetz	Dimension von k
0	$-\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k$	$c_{A,0} - c_A = a \cdot k \cdot t$	$\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$
1	$-\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A$	$\ln\left(\frac{c_{A,0}}{c_A}\right) = a \cdot k \cdot t$	s^{-1}
2	$-\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2$	$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = a \cdot k \cdot t$	$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
	$-\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B$	$\frac{1}{a \cdot c_{B,0} - b \cdot c_{A,0}} \cdot \ln\left(\frac{c_{A,0} \cdot c_B}{c_{B,0} \cdot c_A}\right) = k \cdot t$	$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

Tabelle 3.1: Integrierte Geschwindigkeitsgesetze [Siebenhofer, 2007]

Nach Integration erhält man die Abhängigkeit der Konzentration von der Reaktionszeit.

$$c_A = c_{A,0} \cdot e^{-kt} \quad (3.19)$$

Bei Reaktionen erster Ordnung nimmt die Konzentration des Eduktes A exponentiell mit der Zeit ab [Czeslik et al., 2010].

In Tabelle 3.1 sind die integrierten Geschwindigkeitsgesetze einiger einfacher Reaktionen angeführt.

3.2.3 Experimentelle Bestimmung der Reaktionskinetik

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung einfacher Reaktionen ist die empirische Prüfung, welches der integrierten Geschwindigkeitsgesetze den Messdaten am besten entspricht, das geeignetste Verfahren. Durch graphische Auftragung des Konzentrationsterms des integrierten Zeitgesetzes über die Zeit, erkennt man, welche Reaktionsordnung vorliegt. Bei einer Reaktion nullter Ordnung ergibt sich in einem c_A/t -Diagramm eine Gerade. Eine Reaktion erster Ordnung stellt in diesem Diagramm einen exponentiellen Abbau dar. Bei Auftragung von $\ln(c_{A,0}/c_A)$ gegen die Zeit, erhält man ebenfalls eine Gerade.

Durch das Einsetzen der Wertepaare von Konzentration und Zeit in die integrierten Geschwindigkeitsgesetze, kann das Zeitgesetz auch rechnerisch bestimmt werden. Wenn die berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstanten k konstant sind, zufällig um einen Mittelwert schwanken, ist das gewählte Zeitgesetz das passende [Siebenhofer, 2007].

Ziel der experimentellen Untersuchung der Reaktionskinetik war es, das Zeitgesetz, die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante zu bestimmen. Dafür wurde die Software Table Curve 2D Version 3.0 verwendet. Ergebnisse eines Abbaueversuchs wurden in Abhängigkeit der Zeit eingegeben und mit Hilfe dieses Programmes geeignete

Fitfunktionen gesucht. Mit MS Excel konnten die gesuchten Werte berechnet werden.

3.2.4 Photochemische Reaktionen

Unter photochemischen Reaktionen versteht man Reaktionen, denen die für die Reaktion notwendige Aktivierungsenergie nicht in Form von Wärme, sondern durch elektromagnetische Strahlung, also in Form von sichtbarem Licht oder ultravioletter Strahlung zugeführt wird. Reaktionen, die mittels Röntgen- oder γ -Strahlen ausgelöst werden, werden laut Definition der Radiochemie zugeordnet [Wöhrle et al., 1998].

Um photochemische Reaktionen beschreiben zu können, wird neben dem Lambert-Beerschen Gesetz (siehe Gleichung (3.13)), die Quantenausbeute Φ_λ herangezogen. Mithilfe dieser beiden Beziehungen kann die Reaktionsgeschwindigkeit $r_{i,\lambda}$ der Photolyse bestimmt werden [Crittenden et al., 1999]:

$$r_{i,\lambda} = -\frac{\Phi_\lambda \cdot \Phi_P(\lambda)}{V} \cdot (1 - 10^{-\epsilon_\lambda \cdot d \cdot c_i}) \quad (3.20)$$

bzw.

$$r_{i,\lambda} = -\frac{\Phi_\lambda \cdot \Phi_P(\lambda)}{V} \cdot (1 - 10^{-A_\lambda}) \quad (3.21)$$

Die Quantenausbeute Φ_λ , der Photonenfluss Φ_P und der molare Extinktionskoeffizient ϵ_λ sind von der Wellenlänge λ der Strahlung abhängig. Für die beiden Fälle, sehr geringe sowie vollständige Absorption, kann Gleichung (3.20) vereinfacht werden. Ist der Wert der Absorption $A \geq 2$, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Konzentration c der Substanz ab. Die Kinetik der Photolyse folgt somit bei vollständiger Strahlungsabsorption einer Reaktion nullter Ordnung:

$$r_\lambda = \frac{dc}{dt} = -\frac{\Phi_\lambda \cdot \Phi_P(\lambda)}{V} \quad (3.22)$$

Mittels Integration von Gleichung (3.22), wird die Konzentration der Substanz in Abhängigkeit der Zeit erhalten:

$$c(t) = c_0 - \frac{\Phi_\lambda \cdot \Phi_P(\lambda)}{V} \cdot t \quad (3.23)$$

Für den zweiten Grenzfall der geringen Absorption $A \ll 1$, folgt die Reaktion einer Kinetik erster Ordnung. Dies bedeutet, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration verhält. Gleichung (3.24) zeigt die Vereinfachungen bei partieller Absorption der Strahlung. Der Faktor 2,303 ist auf die Umrechnung des dekadischen Logarithmus (\log) auf den natürlichen Logarithmus (\ln) zurückzuführen.

$$r_\lambda = \frac{dc}{dt} = -2,303 \cdot \frac{\Phi_\lambda \cdot \Phi_P(\lambda)}{V} \cdot \epsilon_\lambda \cdot d \cdot c_i \quad (3.24)$$

Gleichung (3.25) wird durch Integration von Gleichung (3.24) erhalten und beschreibt die zeitliche Änderung der Konzentration.

$$c(t) = c_0 \cdot e^{-(2,303 \cdot \frac{\Phi_\lambda \cdot \Phi_P(\lambda)}{V} \cdot \epsilon_\lambda \cdot d) \cdot t} \quad (3.25)$$

bzw.

$$c(t) = c_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3.26)$$

Die beiden Grenzfälle zeigen, dass die Formalkinetik photochemischer Primärreaktionen innerhalb dieser Grenzen, also Reaktion nullter Ordnung oder Reaktion erster Ordnung, liegt [Hoislbauer, 2009].

4 Verwendete Chemikalien und Analytik

4.1 Chemikalien

In diesem Kapitel werden die für die Aktinometrie verwendeten Chemikalien kurz beschrieben. Weiters soll näher auf die Chemikalien Wasserstoffperoxid und 1,4-Dioxan eingegangen werden. Wichtige Daten aller weiteren in den Versuchen eingesetzten Chemikalien sind im Anschluss angeführt.

4.1.1 Kaliumiodid

Bezeichnung	Kaliumiodid
Summenformel	KI
Molare Masse	3,13 g/mol
Dichte bei 20°C	166,00 g/cm ³
Beschreibung	weißer, geruchloser, kristalliner Feststoff
Löslichkeit in Wasser	1430 g/l
Gefahrensymbol	keine

Tabelle 4.1: Kaliumiodid [Roth, 2010]

Das für die Aktinometrie eingesetzte Kaliumiodid ist das Kalium-Salz der Iodwasserstoffsäure. Besondere Bedeutung hat Kaliumiodid im Strahlenschutz, wo es in Form von Tabletten als Iodblockade verabreicht wird, um die Aufnahme des radioaktiven Iods in die Schilddrüse zu verhindern [Chemie, 2011].

4.1.2 Kaliumiodat

Bezeichnung	Kaliumiodat
Summenformel	KIO_3
Molare Masse	214,00 g/mol
Dichte bei 20°C	3,93 g/cm ³
Beschreibung	weißer, geruchloser, kristalliner Feststoff
Löslichkeit in Wasser	92 g/l
Gefahrensymbol	
Gefahrenbezeichnung	Xi Reizend O Brandfördernd

Tabelle 4.2: Kaliumiodat [Roth, 2010]

Kaliumiodat wurde in der Aktinometrie als Elektronenfänger eingesetzt. Es ist das Kalium-Salz der Iodsäure, wirkt brandfördernd und kann als Oxidationsmittel verwendet werden [Chemie, 2011].

4.1.3 Borax (Dinatriumtetraborat Decahydrat)

Bezeichnung	Borax
Summenformel	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
Molare Masse	381,37 g/mol
Dichte bei 20°C	1,73 g/cm ³
Beschreibung	farbloser, geruchloser kristalliner Feststoff
Löslichkeit in Wasser	51,5 g/l
Gefahrensymbol	
Gefahrenbezeichnung	Repr. Cat. 2 T Giftig

Tabelle 4.3: Borax [Roth, 2010]

Borax ist ein in der Natur eher selten vorkommendes Borat-Mineral und wurde in der Aktinometrie als Puffer eingesetzt, um den pH-Wert konstant zu halten. Es ist ein wichtiger Rohstoff zur Herstellung von Borsäure und wird z.B. für Glasuren auf

Keramik, Porzellan und Glas verwendet. Im Haushalt ist Borax unter anderem in Seifen, Waschmitteln, Wasserenthärtern und Putzmitteln zu finden [Chemie, 2011].

4.1.4 Wasserstoffperoxid

Bezeichnung	Wasserstoffperoxid 30%
Summenformel	H ₂ O ₂
Molare Masse	34,02 g/mol
Dichte bei 20°C	1,11 g/cm ³
Beschreibung	farblose Flüssigkeit
Löslichkeit in Wasser	vollständig mischbar
Gefahrensymbol	
Gefahrenbezeichnung	Xn Gesundheitsschädlich

Tabelle 4.4: Wasserstoffperoxid [Roth, 2010]

Wasserstoffperoxid ist eine farblose Flüssigkeit, die in der Natur häufig vorkommt. Unter anderem findet man H₂O₂ in Meerwasser (0,5 bis 14 µg l⁻¹), in Süßwasser (1 bis 30 µg l⁻¹) oder auch in der Luft (0,1 bis 1 ppb). Es entsteht in der Natur in kleinen Mengen z.B. bei biologischen Vorgängen wie der Atmung oder Gärung, in tierischen oder pflanzlichen Geweben wird Wasserstoffperoxid durch Enzyme gebildet.

Hoch konzentrierte Wasserstoffperoxid Lösungen und Dämpfe wirken stark ätzend auf Haut und Schleimhäute, besonders auf die Augenschleimhaut und die Atemwege. Wird H₂O₂ eingenommen, kann es zu inneren Blutungen kommen.

Mögliche Anwendungen von Wasserstoffperoxid sind das Bleichen von Holz, Textilien oder Papier, weiters wird es in der Herstellung von Reinigungsmitteln, Desinfektionsmitteln und Kosmetika eingesetzt. In der chemischen Industrie dient H₂O₂ unter anderem als Ausgangsprodukt für Epoxide, Glycerol und Weichmacher. Durch das zunehmende Umweltbewusstsein wird Wasserstoffperoxid häufig anstelle von chlorhaltigen Oxidationsmitteln zur Reinigung, Entgiftung und Desodorierung von Trinkwasser, Abwässern und Schwimmbadwasser verwendet [Oppenländer, 2003, Römpp, 2010].

4.1.5 1,4-Dioxan

Bezeichnung	1,4-Dioxan
Summenformel	$C_4H_8O_2$
Molare Masse	88,11 g/mol
Dichte bei 20°C	1,03 g/cm ³
Beschreibung	farblose, etherartig riechende Flüssigkeit
Löslichkeit in Wasser	vollständig mischbar
Gefahrensymbol	
Gefahrenbezeichnung	Carc. Cat. 3 Xn Gesundheitsschädlich F Leichtentzündlich

Tabelle 4.5: 1,4-Dioxan [Roth, 2010]

1,4-Dioxan gehört zu den Sauerstoff-Heterocyclen und ist eine farblose, brennbare, etwas ölige Flüssigkeit, die mit Wasser, Ethanol, Diethylether und Aceton mischbar ist.

Das flüssige 1,4-Dioxan wird über die Haut aufgenommen. Die Dämpfe führen in hohen Konzentrationen zu schweren Leber- und Nierenschäden, reizen Augen, Atemwege und Lunge und wirken narkotisierend. Weiters steht 1,4-Dioxan unter Verdacht krebserregend zu sein.

Es kann technisch durch Erhitzen von Diethylenglycol mit dehydratisierenden Mitteln (z.B. konzentrierter Schwefelsäure) einfach hergestellt werden. Auch in kosmetischen Produkten können geringe Mengen 1,4-Dioxan als Verunreinigung enthalten sein, da viele Kosmetikinhaltsstoffe durch Ethoxylierung hergestellt werden und bei dieser 1,4-Dioxan als Nebenprodukt anfällt. Durch Änderung der Prozessführung versucht die kosmetische Industrie den Gehalt an 1,4-Dioxan auf eine technologisch nur schwer vermeidbare Restmenge von weniger als 10 ppm zu reduzieren.

Verwendung findet 1,4-Dioxan als Lösungsmittel für Naturstoffe, Harze, Wachse, Celluloseester und Celluloseether. Außerdem wird es zur Herstellung von Fetten und Farbstoffen in der chemischen Industrie eingesetzt [Römpp, 2010].

4.1.6 Aceton

Bezeichnung	Aceton
Summenformel	C_3H_6O
Molare Masse	58,08 g/mol
Dichte bei 20°C	0,79 g/cm ³
Beschreibung	farblose Flüssigkeit
Löslichkeit in Wasser	vollständig mischbar
Gefahrensymbol	
Gefahrenbezeichnung	Xi Reizend F Leichtentzündlich

Tabelle 4.6: Aceton [Roth, 2010]

Aceton ist ein gängiges Lösungs- und Extraktionsmittel für Öle, Fette und Harze und wird auch als Nagellackentferner verwendet [Chemie, 2011].

4.1.7 Tetrahydrofuran

Bezeichnung	Tetrahydrofuran
Summenformel	C_4H_8O
Molare Masse	72,11 g/mol
Dichte bei 20°C	0,89 g/cm ³
Beschreibung	farblose, etherartig riechende Flüssigkeit
Löslichkeit in Wasser	vollständig mischbar
Gefahrensymbol	
Gefahrenbezeichnung	Xi Reizend F Leichtentzündlich

Tabelle 4.7: Tetrahydrofuran [Roth, 2010]

Tetrahydrofuran ist ein Zwischenprodukt in der Polyester-, Polyamid- und Polyurethan-Herstellung und wird als Lösungsmittel für Lacke, Klebstoffe, PVC und Polystyrol eingesetzt [Chemie, 2011].

4.1.8 Ethanol

Bezeichnung	Ethanol
Summenformel	C_2H_6O
Molare Masse	46,07 g/mol
Dichte bei 20°C	0,79 g/cm ³
Beschreibung	farblose Flüssigkeit
Löslichkeit in Wasser	vollständig mischbar
Gefahrensymbol	
Gefahrenbezeichnung	F Leichtentzündlich

Tabelle 4.8: Ethanol [Roth, 2010]

Ethanol wird hauptsächlich in Form von alkoholischen Getränken für Genusszwecke verbraucht. Weiterhin dient es unter anderem als Lösungsmittel in der Industrie, im medizinischen Bereich für Medikamente und Desinfektionsmittel und in der Kosmetikindustrie für Parfüm [Chemie, 2011].

4.2 Analytik

4.2.1 Photometer

Für die Versuchsanalytik wurde das Spektralphotometer NANOCOLOR[®]UV/VIS der Firma Macherey-Nagel verwendet (siehe Abbildung 4.1). Als Lichtquellen sind für den UV-Bereich eine Deuterium Lampe und für den sichtbaren Bereich eine Halogen Lampe (Wolfram Lampe mit Iod-Dampf) eingebaut [Macherey-Nagel, 2010].

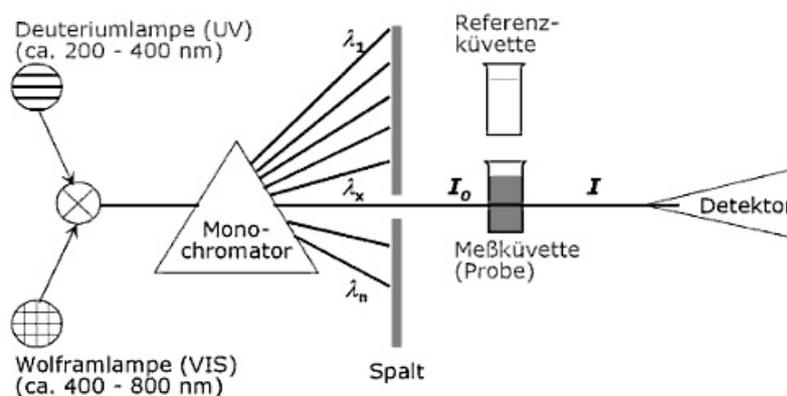


Abbildung 4.2: Aufbau eines Einstrahl-Spektralphotometers [Gey, 2008]

Der Aufbau eines solchen Photometers ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Das von der Lampe ausgehende polychromatische Licht wird in einem Monochromator (Filter,



Abbildung 4.1: Spektralphotometer NANOCOLOR [Macherey-Nagel, 2010]

Prisma oder Gitter) in einzelne Wellenlängen zerlegt. Durch Drehen des Monochromators werden am Austrittsspalt verschiedene Wellenlängen erhalten. Die gewählte Wellenlänge λ_x trifft danach mit der Intensität I_0 auf die Messküvette. Die geschwächte Wellenlänge der Intensität I wird von einem Detektor registriert.

Bei dem verwendeten Photometer handelt es sich um ein Einstrahlphotometer, da Probe und Nulllösung hintereinander gemessen werden. Zunächst wird der Nullpunkt (0% Transmission) bei geschlossenem Strahlengang und vorgewählter Wellenlänge eingestellt, danach wird die Absorption einer Nullprobe auf Null abgeglichen (100% Transmission). Dann kann die Absorption der Probe gemessen werden [Schwedt, 2008, Gey, 2008].

4.2.2 Gaschromatographie (GC)

Die Gaschromatographie ist ein Trennverfahren für gasförmige oder verdampfbare Stoffgemische. Die mobile Phase (ein hochreines Trägergas, z.B. Helium oder Wasserstoff) durchströmt eine Trennstrecke (Trennsäule). Eine definierte Probenmenge wird über einen Injektor in den Trägergasstrom eingebracht und zur Trennsäule, welche in einem thermostatisierten Ofen montiert ist, geführt. In der Säule befindet sich die stationäre Phase, meist ein poröser, polymerer Feststoff oder eine hochviskose Flüssigkeit, mit der die Bestandteile der Probe unterschiedlich wechselwirken. Dies führt dazu, dass die zu analysierenden Bestandteile (Analyten) die Trennsäule nach unterschiedlichen Zeiten (Retentionszeit) verlassen. Mit dem Trägergas werden die Analyten schließlich zu einem Detektor transportiert, der ein elektrisches Signal ausgibt [Cerbe, 2008].

Zur gaschromatographischen Untersuchung der Proben wurde das Modell 7890A GC System der Firma Agilent Technologies verwendet, welches Abbildung 4.3 zeigt. Als Säule wurde eine Kapillarsäule der Firma Carl Roth mit der Bezeichnung ROTI®CAP-



Abbildung 4.3: Agilent 7890A Gaschromatograph [Agilent, 2010]

WAX in den Säulenofen eingesetzt. Das Temperaturprofil war auf die zu bestimmenden Substanzen abgestimmt. Die Detektion der einzelnen Verbindungen erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor.

In Abbildung 4.4 ist ein Chromatogramm der, in den 1,4-Dioxan Abbauprobungen verwendeten, Ausgangslösung zu sehen. Um aus den Daten der GC-Analyse die 1,4-Dioxan Konzentrationen berechnen zu können, wurde die 100%ige Lösung verdünnt (75, 50, 25, 10, 4, 2, 1%ig) und mit dem Gaschromatographen vermessen. Die 1,4-Dioxan Konzentration in mg/l über die erhaltenen Peak-Flächen der GC-Analyse aufgetragen, ergab eine Gerade und ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Da zwischen den Konzentrationen und den Peak-Flächen ein linearer Zusammenhang besteht, konnten von der jeweiligen 1,4-Dioxan Ausgangskonzentration am Beginn der Versuche die weiteren Konzentrationen berechnet werden.

4.2.3 Wasserstoffperoxid Online-Messung

Die eingesetzte Wasserstoffperoxid Online-Messung der Firma ProMinent besteht aus einem Wasserstoffperoxid Sensor und dem Mess- und Regelgerät DULCOMETER® D1C. Der Sensor befindet sich im Bypass des Hauptstromes in einer Durchflusszelle und ist für die Messbereiche 0 - 20, 200 und 2000 mg/l geeignet. Die Bestimmung der

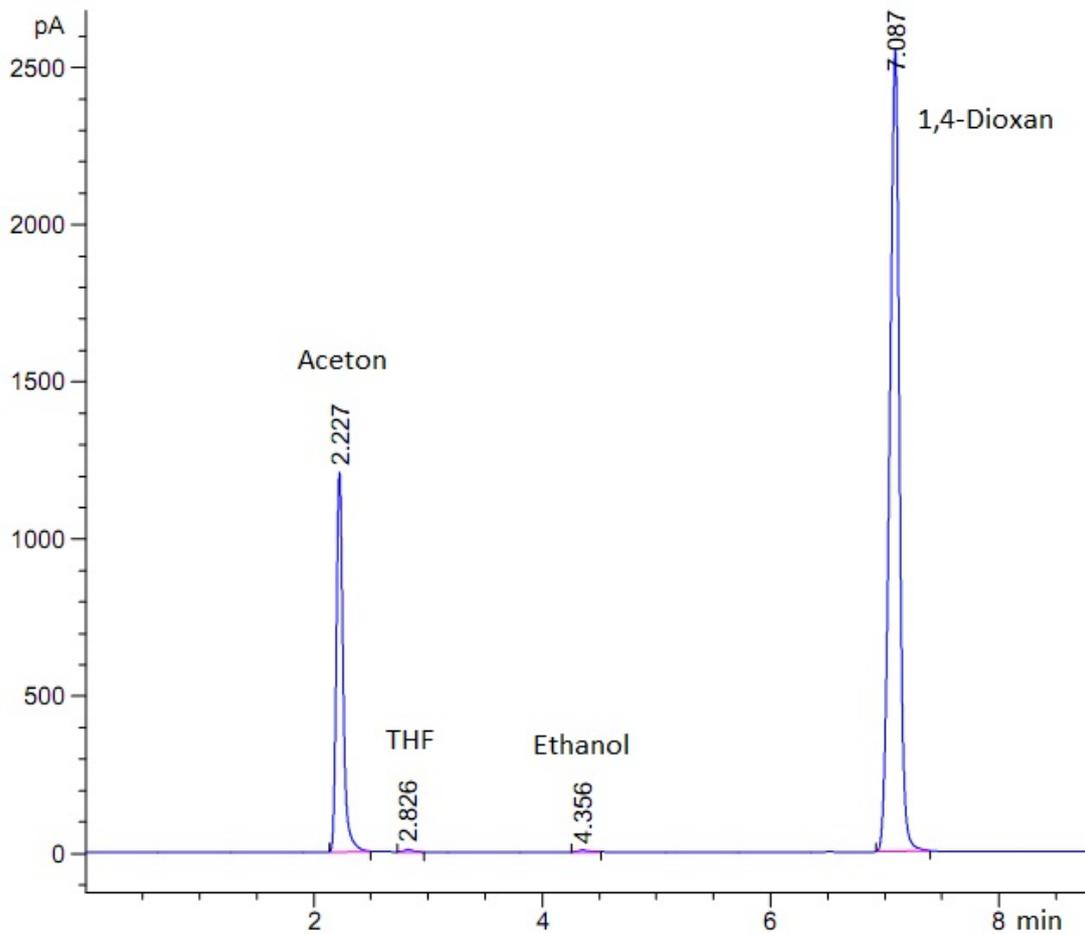


Abbildung 4.4: Chromatogramm des synthetischen Abwassers

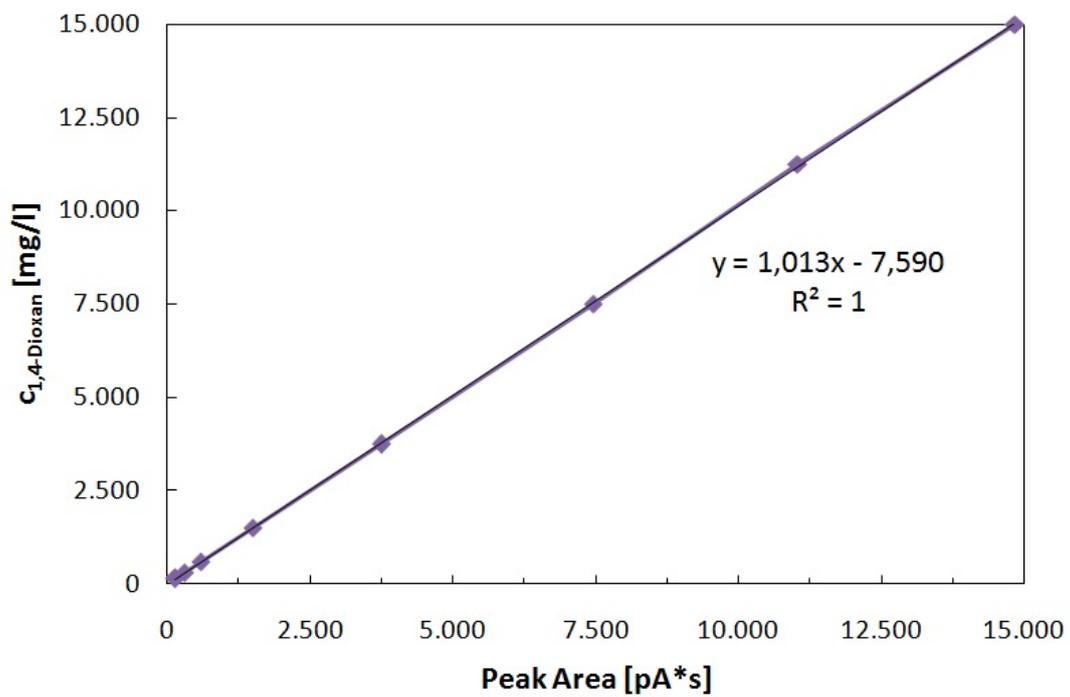


Abbildung 4.5: Kalibriergerade

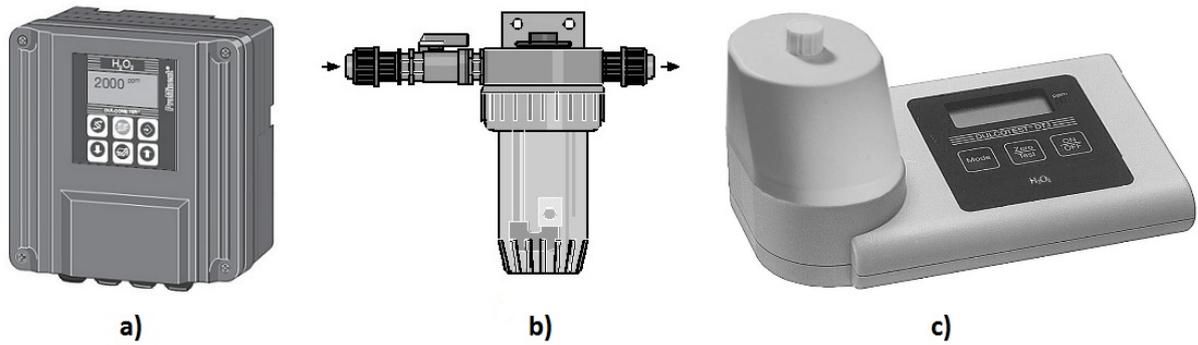


Abbildung 4.6: Wasserstoffperoxid Messung: a) Mess- und Regelgerät, b) Durchflusszelle, c) Photometer [Prominent, 2010]

Wasserstoffperoxid Konzentration erfolgt kontinuierlich nach dem amperometrischen Messprinzip. Dieses beruht auf der Messung des Stromes zwischen einer Arbeits- und einer Gegenelektrode, ausgelöst durch eine Redoxreaktion an der Arbeitselektrode. Der Strom ist proportional zur Wasserstoffperoxid Konzentration. Weiters wurde zur Kalibrierung und Überprüfung der Online-Messung das Photometer DULCOTEST® DT3 eingesetzt. Das Mess- und Regelgerät, die Durchflusszelle und das Photometer sind in Abbildung 4.6 zu sehen.

5 Reaktionsmechanismen

5.1 Photochemie von Wasserstoffperoxid

Die Spaltung von Wasserstoffperoxid ist der direkteste Weg, um Hydroxyl-Radikale zu erzeugen. Die Ausbeute dieser Photolyse sind zwei Radikale pro absorbiertem Photon bei einer Wellenlänge von 254 nm:



Der molare Extinktionskoeffizient von H_2O_2 beträgt bei 254 nm $19,6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, was einem sehr geringen Wert entspricht. Dies bedeutet, dass die Wasserstoffperoxid Konzentration in einer Lösung mit starken Photonenabsorbern hoch sein sollte, um eine ausreichend hohe OH-Radikal Konzentration zu erhalten. Das Absorptionsmaximum von H_2O_2 liegt bei 220 nm.

Zu hohe Wasserstoffperoxid Konzentrationen führen zu *Scavenger* Reaktionen mit den OH-Radikalen, welche den Prozess weniger effektiv machen [Parsons, 2004].

Der Effekt elektromagnetischer Strahlung auf Wasserstoffperoxid kann durch den so genannten *Haber-Weiss* Mechanismus (siehe Abbildung 5.1) beschrieben werden. In dieser Radikalkettenreaktion werden durch homolytische Spaltung der zentralen HO-OH Bindung Hydroxyl-Radikale gebildet, welche eine Kettenreaktion auslösen, die schlussendlich zur Bildung von Wasser und molekularem Sauerstoff führt.

Zu den wahrscheinlichsten Abbruchreaktionen dieser Radikalkettenreaktion gehören die Radikal-Radikal Rekombination zweier OH-Radikale, wodurch Wasserstoffperoxid entsteht, die Reaktion eines Hydroxyl-Radikals mit einem Perhydroxyl-Radikal, die die Bildung von Wasser und Sauerstoff zur Folge hat und die Disproportionierung von zwei Perhydroxyl-Radikalen, welche Wasserstoffperoxid und Sauerstoff entstehen lässt [Oppenländer, 2003].

5.2 1,4-Dioxan im System Wasserstoffperoxid/UV

Da 1,4-Dioxan Strahlung über einer Wellenlänge von 290 nm nicht absorbiert, kann es durch reine Photolyse nicht abgebaut werden [Canadian, 2008].

Das Verhalten von 1,4-Dioxan im System $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ wurde von [Stefan and Bolton, 1998] untersucht. Nachfolgend wird näher auf dieses Paper eingegangen, um die Vorgänge beim Abbau von 1,4-Dioxan durch Wasserstoffperoxid und UV-Strahlung besser zu verstehen.

Es stellte sich heraus, dass Wasserstoffperoxid und 1,4-Dioxan sehr schwache Absorber von UV-Strahlung sind. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen (1 mM 1,4-Dioxan und 15 mM H_2O_2) wurden 50,8% der UV-Strahlung von Wasserstoffperoxid

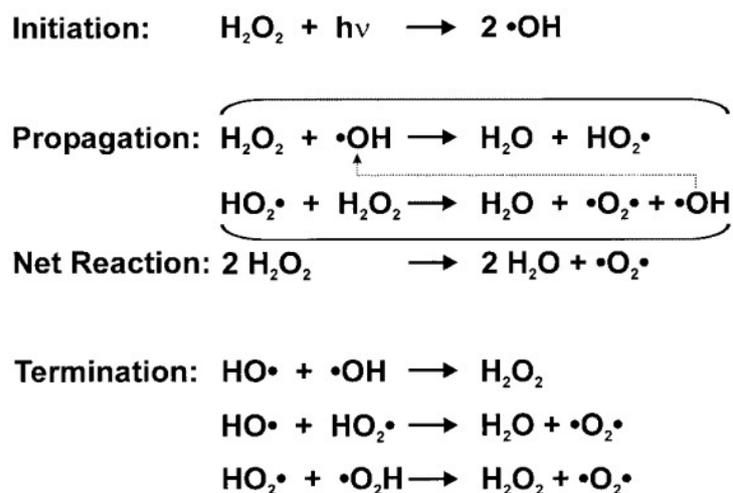


Abbildung 5.1: Haber-Weiss Mechanismus [Oppenländer, 2003]

absorbiert, jedoch nur 0,15% von 1,4-Dioxan. Es kann also davon ausgegangen werden, dass 1,4-Dioxan nicht durch Photolyse allein abgebaut werden kann.

In den Experimenten von [Stefan and Bolton, 1998] wurden in den ersten fünf Minuten der Bestrahlung 90% 1,4-Dioxan abgebaut, während vier Hauptzwischenprodukte, nämlich 1,2-Ethandiol Mono- und Diformal Ester, Ameisensäure und Methoxyessigsäure, gebildet wurden. Diese Nebenprodukte werden von den OH-Radikalen weiteroxidiert zu Glykol- und Essigsäure, danach zu Oxalsäure, welche das letzte Zwischenprodukt ist. Der Verlauf der Konzentrationen von 1,4-Dioxan, H_2O_2 und einiger Nebenprodukte ist in Abbildung 5.2 zu sehen. Mögliche Zwischenprodukte des 1,4-Dioxan Abbaus sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

Der pH-Wert fiel während der Versuche rasch von 5 auf ca. 3 und stieg gegen Ende der Versuchszeit wieder auf ca. 4 an. Dieses Verhalten kann durch die Bildung der organischen Säuren und deren vollständigen Abbau durch Oxidation erklärt werden. Der niedrigere pH-Wert am Ende des Experiments im Vergleich zu Versuchsbeginn lässt sich auf die Entstehung von gelöstem Kohlendioxid zurückführen.

Der Sauerstoffgehalt nahm von 0,24 mM auf 0,02 mM ab und stieg danach auf 0,7 mM an. Die Abnahme des Sauerstoffgehalts liegt an der schnellen Oxidation von 1,4-Dioxan und der Bildung und dem nachfolgenden Abbau von sauerstoffangereicherten Zwischenprodukten. Der darauffolgende Anstieg des Sauerstoffgehalts ist auf den geringeren Sauerstoffverbrauch und die Bildung von Sauerstoff durch die photochemische Zersetzung von Wasserstoffperoxid zurückzuführen [Stefan and Bolton, 1998].

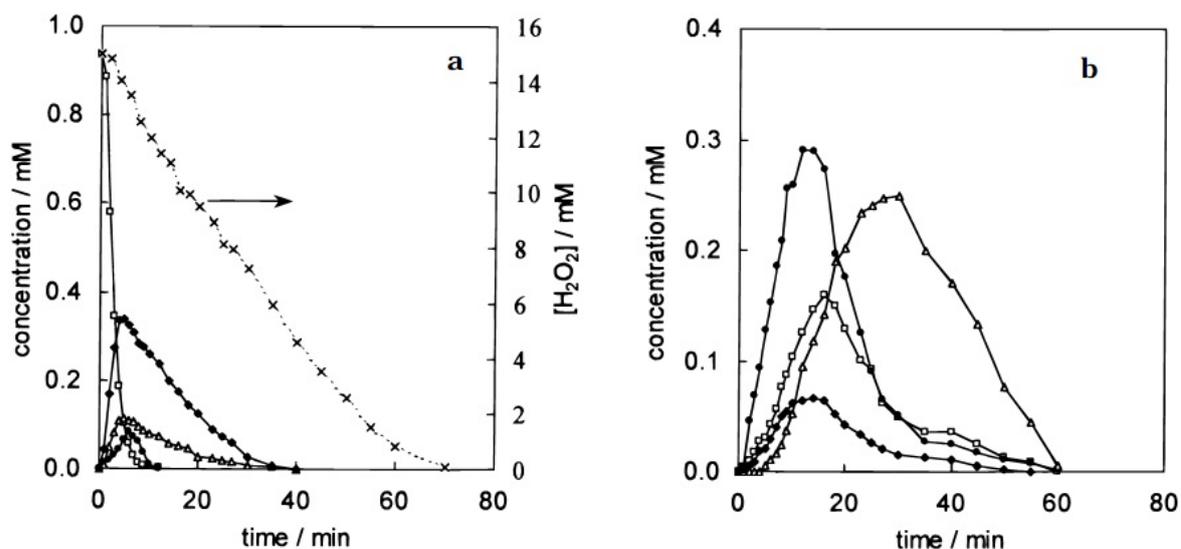


Abbildung 5.2: Verlauf von 1,4-Dioxan und Nebenprodukten während der $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Behandlung; a) 1,4-Dioxan (\square), H_2O_2 (x), 1,2-Ethandiol Diformat (\blacklozenge), 1,2-Ethandiol Monoformat (\triangle), Methoxyessigsäure (\bullet); b) Essigsäure (\square), Glykolsäure (\blacklozenge), Ameisensäure (\bullet), Oxalsäure (\triangle) [Stefan and Bolton, 1998]

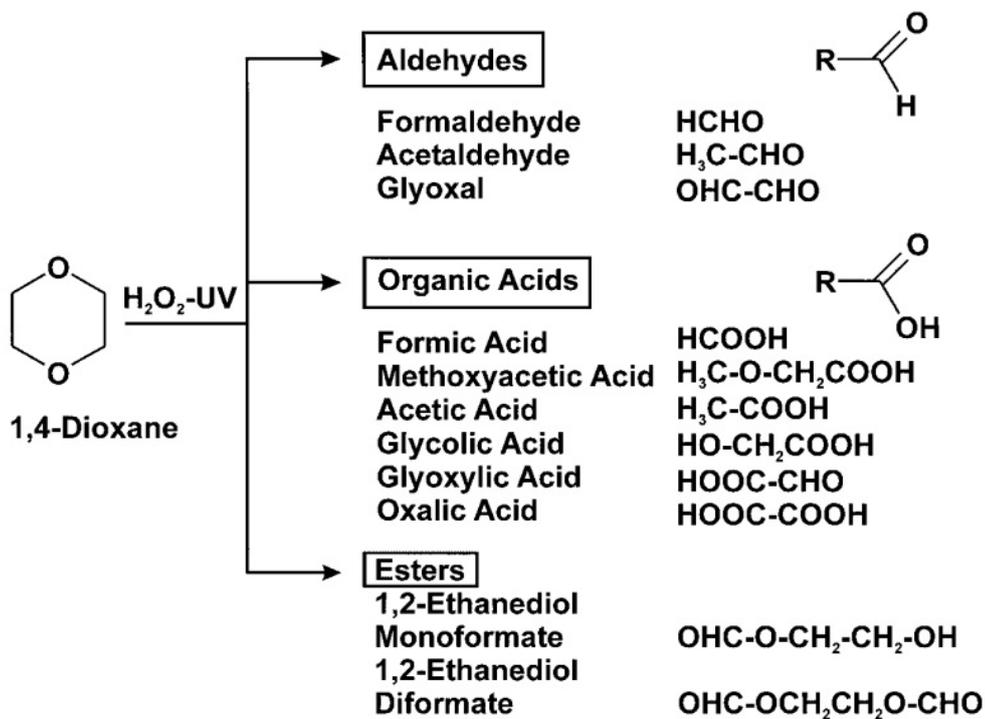


Abbildung 5.3: Totalmineralisation von 1,4-Dioxan durch das System $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ [Oppenländer, 2003]

5.3 Chlorid und Carbonat als Elektronenfänger

Die Hydroxyl-Radikal Konzentration im Abwasser wird von anorganischen Anionen wie Bicarbonaten und Chlorid-Ionen, welche in wässrigen Lösungen sehr verbreitet sind, beeinflusst. Bicarbonate kommen in natürlichen Gewässern häufig vor, während Chlorid-Ionen in hohen Konzentrationen in Abwässern von Gerbereien, Färbereien, oder in Deponiesickerwässern zu finden sind.

5.3.1 Chlorid

[Liao et al., 2001] haben gezeigt, dass ein pH-Wert im Bereich von 3 - 6 bei hohen Chlorid Konzentrationen (2500 mM) großen Einfluss auf die OH-Radikal Konzentration hat, wohingegen die Hydroxyl-Radikal Konzentration bei pH-Werten unter 3 bzw. über 6 eher unverändert bleibt. Aus diesem Grunde sind neutrale oder alkalische Bedingungen für optimale Oxidation in Anwesenheit von Chloriden anzustreben. Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis können folgende Reaktionsgleichungen liefern:



Die durch Photolyse erzeugten OH-Radikale werden von Chlorid laut Gleichung (5.2) gefangen. Das gebildete $\text{HOCl}^{\bullet-}$ kann in OH^\bullet und Chlorid-Ionen zurückdissoziieren oder mit H^+ Chlor Atome bilden (Gleichung (5.3)). Bei pH-Werten über 7,2 liegt hauptsächlich $\text{HOCl}^{\bullet-}$ vor, darunter Cl^\bullet . Die Erhöhung des pH-Werts kann durch die $\text{HOCl}^{\bullet-}$ Dissoziation (Gleichung (5.2)) zu einer größeren Menge an Hydroxyl-Radikalen führen. Bei alleiniger Anwesenheit von Chloriden steigt die OH-Radikal Konzentration mit steigendem pH-Wert im pH Bereich von 2 - 6 [Liao et al., 2001].

5.3.2 Carbonat

Sind nur Hydrogencarbonate (HCO_3^-) vorhanden führt ein höherer pH-Wert zu niedrigeren OH^\bullet Konzentrationen. Bei höheren pH-Werten verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat CO_3^{2-} zu Carbonat-Ionen, welche höhere Reaktivität gegenüber OH-Radikalen besitzen als Hydrogencarbonate. Fällt der pH-Wert unter 5, wird das OH-Radikal *Scavenging* vernachlässigbar, da sich das Gleichgewicht zu Kohlensäure verschiebt, welche nur eine geringe Reaktivität gegenüber OH^\bullet hat. In Abbildung 5.4 ist die Zusammensetzung des Carbonatsystems in Abhängigkeit des pH-Werts dargestellt [Liao et al., 2001].

Die Zusammensetzung des $\text{CO}_2 + (\text{H}_2\text{CO}_3)/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ Systems in Wasser hängt stark vom pH-Wert der vorliegenden Lösung ab (siehe Abbildung 5.4). Bei pH-Werten

unter 4,3 liegt hauptsächlich Kohlendioxid in gelöster Form vor, neben einer geringen Menge (ca. 0,1%) Kohlensäure. Bei einem pH-Wert von 8,2 besteht das System ausschließlich aus Hydrogencarbonat-Ionen, während über einem Wert von 12 vor allem Carbonat-Ionen vorliegen [Oppenländer, 2003]. Die Reaktionen von OH-Radikalen mit Carbonaten sind in Gleichung (5.4) und Gleichung (5.5) dargestellt [Parsons, 2004].

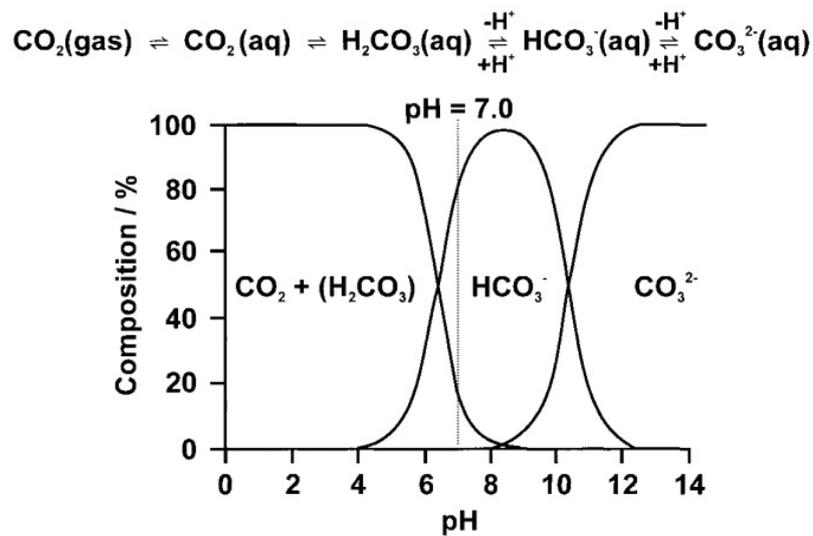
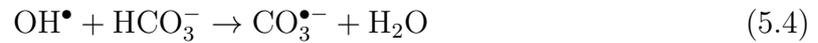


Abbildung 5.4: Zusammensetzung des $\text{CO}_2 + (\text{H}_2\text{CO}_3)/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ Systems bei ca. 20°C in Abhängigkeit des pH-Werts [Oppenländer, 2003]

6 Experimenteller Teil

6.1 Gliederung der experimentellen Untersuchungen

Die experimentellen Untersuchungen dieser Diplomarbeit gliedern sich in zwei Hauptteile. Begonnen wurde mit der Messung der Strahlerleistung des verwendeten ND-Strahlers durch Aktinometrie. Der zweite experimentelle Teil war der Abbau von 1,4-Dioxan durch einen photochemischen *Advanced Oxidation Process*. Davor wurde zusätzlich das Verhalten von Wasserstoffperoxid unter UV-Bestrahlung untersucht.

6.2 Beschreibung der Versuchsanlage

6.2.1 UV-Strahler

Funktionsweise einer UV-Strahlenquelle

In einer Entladungslampe fließt zwischen zwei Elektroden elektrischer Strom durch Metalldämpfe oder ionisiertes Gas. Aus der Kathode emittieren Elektronen, die mit Metall- oder Gasatomen zusammenstoßen und deren Elektronen auf ein höheres Energieniveau heben. Die Elektronen kehren nach der Anregung spontan in den Grundzustand zurück und emittieren die Energiedifferenz als Strahlung. Die Art des Metalldampfes bzw. des Gases und der Druck, der bei der Entladung in der Lampe herrscht, bestimmen die spektrale Energieverteilung der Strahlung [UV-Consulting, 2010].

In den durchgeführten Versuchen kamen zwei UV-Strahler der Firma Heraeus Noblelight zum Einsatz.

Niederdruckstrahler

Bei einem Druck von wenigen Millibar emittieren bei der Quecksilberentladung hauptsächlich Hg-Resonanzlinien bei 185 und 254 nm. Das Leuchtrohrmaterial bestimmt, ob nur die längerwellige Linie das Quarzglas des Röhrenkörpers passiert, oder beide Linien emittiert werden. Wird synthetischer Quarz als Lampenmaterial verwendet, wird zusätzlich VUV-Strahlung mit einer Wellenlänge von 185 nm abgestrahlt. Bei Strahlung unter 200 nm wird der Luftsauerstoff in Ozon umgewandelt. Die Wahl des Leuchtrohrmaterials bestimmt also auch, ob eine Strahlenquelle ozonfrei oder ozonbildend ist.

Bei Niederdruckstrahlern wird fast sofort nach dem Einschalten die volle Strahlungsleistung abgegeben. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks benötigen sie keine lange Abkühlzeit vor dem Wiedereinschalten, sondern sind sofort nach dem Ausschalten wieder betriebsbereit.

Bei der Entladung erfolgt die Anregung diffus und ist im gesamten Leuchtrohr verteilt, es wird also zwischen den Elektroden kein scharf abgegrenzter Lichtbogen gebildet.



Abbildung 6.1: UV-Niederdruck-Strahler

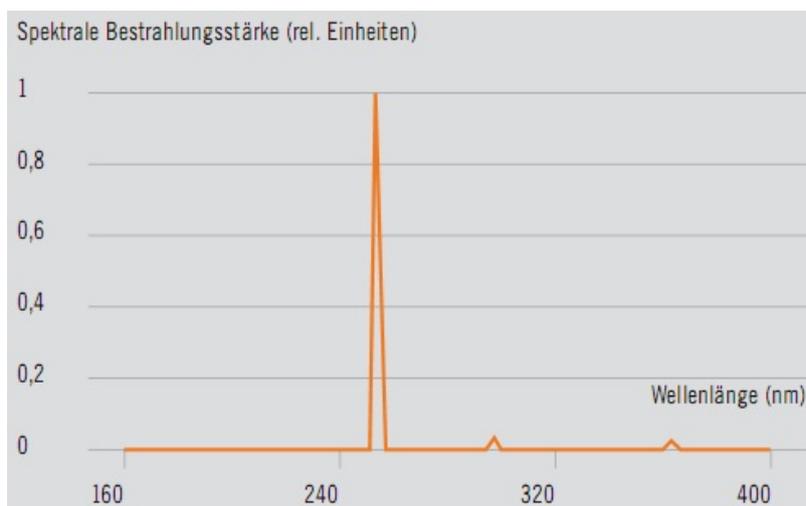


Abbildung 6.2: Strahlungsspektrum UV-Niederdruckstrahler [Heraeus-Noblelight]

det.

Der eingesetzte Niederdruckstrahler mit der Bezeichnung NNI 40/20 der Firma Heraeus Noblelight ist in Abbildung 6.1 zu sehen. Dieser gehört zu den Amalgamstrahlern, welche gegenüber den klassischen Quecksilber-Niederdruckstrahlern eine höhere UV-Leistung erreichen. Die Eingangsleistung dieses Strahlers beträgt 35 Watt. Davon werden laut Herstellerangaben 10 Watt an das bestrahlte Medium abgegeben. Das Strahlungsspektrum des verwendeten Strahlers weist bei einer Wellenlänge von 254 nm ein Emissionsmaximum auf (siehe Abbildung 6.2) [UV-Consulting, 2010].

Für die Aktinometrierversuche wurde zusätzlich der Hg-Niederdruckstrahler TNN 15/32 (Heraeus Noblelight) mit einer Eingangsleistung von 15 Watt verwendet. Wichtige Daten von diesem sind in Tabelle 6.2 zu finden.

Mitteldruckstrahler

Das Emissionsspektrum von Mitteldruckstrahlern reicht vom UV- bis zum sichtbaren Spektralbereich, was in Abbildung 6.3 zu sehen ist. In Mitteldruckstrahlern herrscht bei der Entladung von Metaldämpfen oder Gasen ein Druck von etwa 10 bis 20 bar. Ein zylindrisches Leuchtrohr aus Quarzglas ist mit Edelgas gefüllt, beispielsweise mit Argon oder einem Gemisch aus Edelgasen. Eine genau dosierte Quecksilbermenge wird

Strahlertyp	Amalgam ND-Strahler NNI 40/20
Hersteller	Heraeus Noblelight
Eingangsleistung	35 W
Maximale Eintauchlänge	RK: 105 mm, RR: 180 mm
Strahlende Länge	220 mm
Lebensdauer	ca. 16.000 h mit < 20% Intensitätsrückgang

Tabelle 6.1: Technische Daten des ND-Strahlers NNI 40/20 [UV-Consulting, 2010]

Strahlertyp	ND-Strahler TNN 15/32
Hersteller	Heraeus Noblelight
Eingangsleistung	15 W
Maximale Eintauchlänge	RK: 135 mm
Strahlende Länge	170 mm
Nutzlebensdauer	ca. 4.000 h
Lebensdauer, garantiert	ca. 1.500 h mit < 25% Intensitätsrückgang

Tabelle 6.2: Technische Daten des ND-Strahlers TNN 15/32 [UV-Consulting, 2010]

hinzugefügt.

Durch den hohen Strahlungsfluss der MD-Strahler wird eine Entkeimung mit großer Tiefenwirkung erzielt, was besonders bei der Wasserreinigung mit hohen Durchflussmengen wichtig ist [UV-Consulting, 2010].

Der in den Experimenten eingesetzte Mitteldruckstrahler TQ 150 der Firma Heraeus Noblelight verfügt über eine breitbandige Emission im UV-Bereich über 190 nm. Abbildung 6.4 zeigt den verwendeten Quecksilber-Mitteldruckstrahler.

6.2.2 Reaktoren

Die eingesetzten Reaktoren bestehen aus Borsilikatglas, welches sich durch Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit auszeichnet. Es ist für Strahlung über 290 nm durchlässig, Strahlung unter dieser Wellenlänge wird von den Reaktoren abgeschirmt.

In den Aktinometrie Versuchen wurden drei verschiedene Reaktoren verwendet, an deren Kopf sich jeweils ein Stutzen mit Normschliff (NS 45/40) befindet, in den das Kühlrohr bzw. ein Übergangsstück eingesetzt wurde. In das Kühlrohr/Übergangsstück wurde das Tauchrohr mit dem UV-Strahler gesteckt. Tauchrohr und Kühlrohr sind aus Quarzglas mit einem UV-Transmissionsgrad von 92%.

Vor der Inbetriebnahme wurden alle Reaktoren mit Alufolie umwickelt, um die Um-

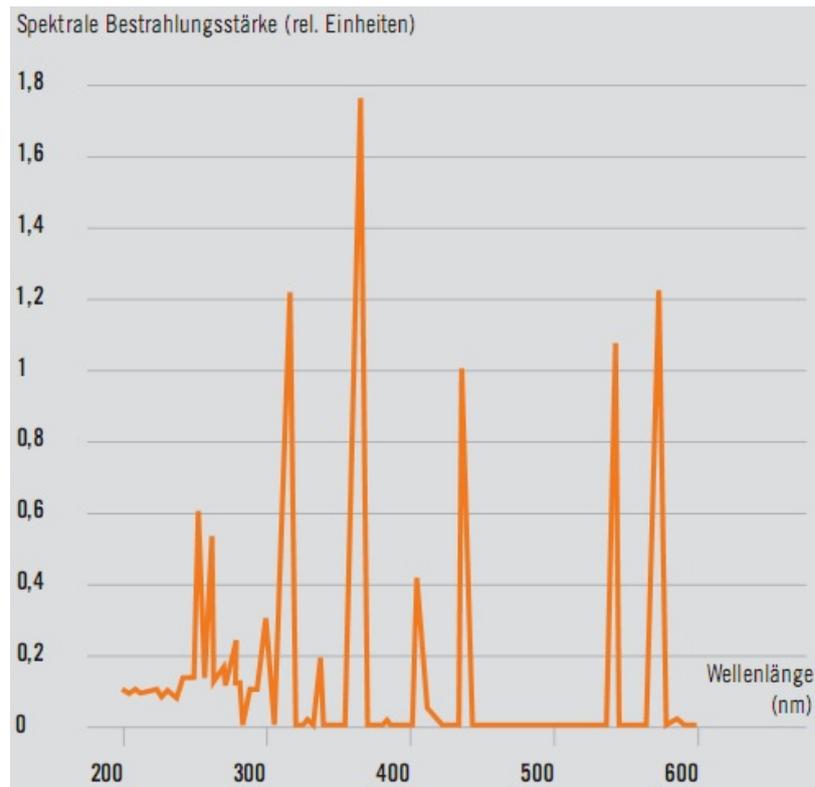


Abbildung 6.3: Strahlungsspektrum UV-Mitteldruckstrahler [Heraeus-Noblelight]



Abbildung 6.4: UV-Mitteldruck-Strahler

Strahlertyp	Mitteldruckstrahler TQ 150
Hersteller	Heraeus Noblelight
Eingangsleistung	150 W
Maximale Eintauchlänge	384 mm
Strahlende Länge	44 mm
Nutzlebensdauer	ca. 2.000 h
Lebensdauer, garantiert	ca. 1.000 h mit < 25% Intensitätsrückgang

Tabelle 6.3: Technische Daten des Mitteldruckstrahlers [UV-Consulting, 2010]



Abbildung 6.5: Rührreaktor

gebung vor der schädlichen UV-Strahlung zu schützen.

Rührreaktor

Der in Abbildung 6.5 abgebildete Reaktor wurde Rührreaktor genannt, da während der Versuche mit einem Magnetrührer für gute Durchmischung der Lösung gesorgt wurde. Dieser Reaktor wurde nur für die Aktinometrie Versuche eingesetzt. Über dem Gefäßboden sind 4 Stutzen angebracht, von denen zwei zur Messung der Temperatur und des pH-Werts gebraucht wurden. Die übrigen beiden und ein weiterer in Gefäßmitte wurden verschlossen. Die Probenahme erfolgte über einen der beiden kleineren Stutzen am oberen Ende des Reaktors.

Rohrreaktor 1

Rohrreaktor 1 hat einen Außendurchmesser von 45 mm. Der untere Stutzen mit Normschliff wurde verschlossen, in jenen am Kopf des Reaktors kam das Übergangsstück mit Tauchrohr und UV-Strahler. Durch die beiden kleineren Stutzen wurde die Versuchslösung geführt.

Rohrreaktor 2

Rohrreaktor 2 unterscheidet sich von Rohrreaktor 1 nur durch seinen Außendurchmesser von 60 mm.

6.2.3 Instrumentierung und Messgeräte

Zur Messung von Temperatur, pH-Wert, Gelöstsauerstoffkonzentration und Leitfähigkeit wurde das Messgerät Orion-5-Star, Firma Thermo Electron Corporation, verwen-



Abbildung 6.6: Rohrreaktor 1



Abbildung 6.7: Rohrreaktor 2

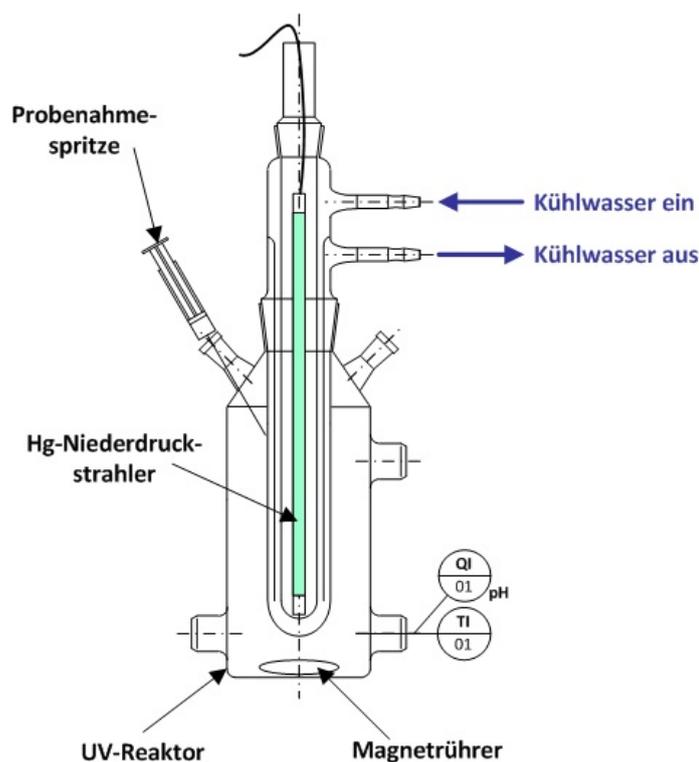


Abbildung 6.8: Versuchsaufbau 1 mit Rührreaktor

det.

Das Abwasser wurde mit der Schlauchpumpe 520S, Firma Watson-Marlow-Pumps, durch die Versuchsanlage gepumpt.

Die Temperaturregelung erfolgte bei den Aktinometrie Versuchen über das Kühlrohr, bei den Abbauprobversuchen über eine Kühlschlange. Beide waren über Wasserschläuche mit einem Kryostat verbunden.

6.2.4 Aufbau der Versuchsanlage

Versuchsaufbau Aktinometrie 1

Der UV-Strahler wurde mit Tauch- und Kühlrohr in einen Laborreaktor eingesetzt (siehe Abbildung 6.8). Die Aktinometerlösung wurde in den Rührreaktor mit dem verbleibenden Volumen $V_{R1} = 800$ ml gegeben und mittels Magnetrührer während der gesamten Versuchsdauer mit 500 rpm durchmischt. Nach bestimmten Bestrahlungszeiten ($t = 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24$ min) wurden Proben von je 5 ml genommen. Obwohl sich dieses Aktinometersystem relativ stabil gegenüber Tageslicht verhält, wurden die Probefläschchen mit Alufolie umwickelt. Die Temperatur wurde mittels Kryostat während der gesamten Versuchsdauer auf $25 \pm 0,3$ °C konstant gehalten.

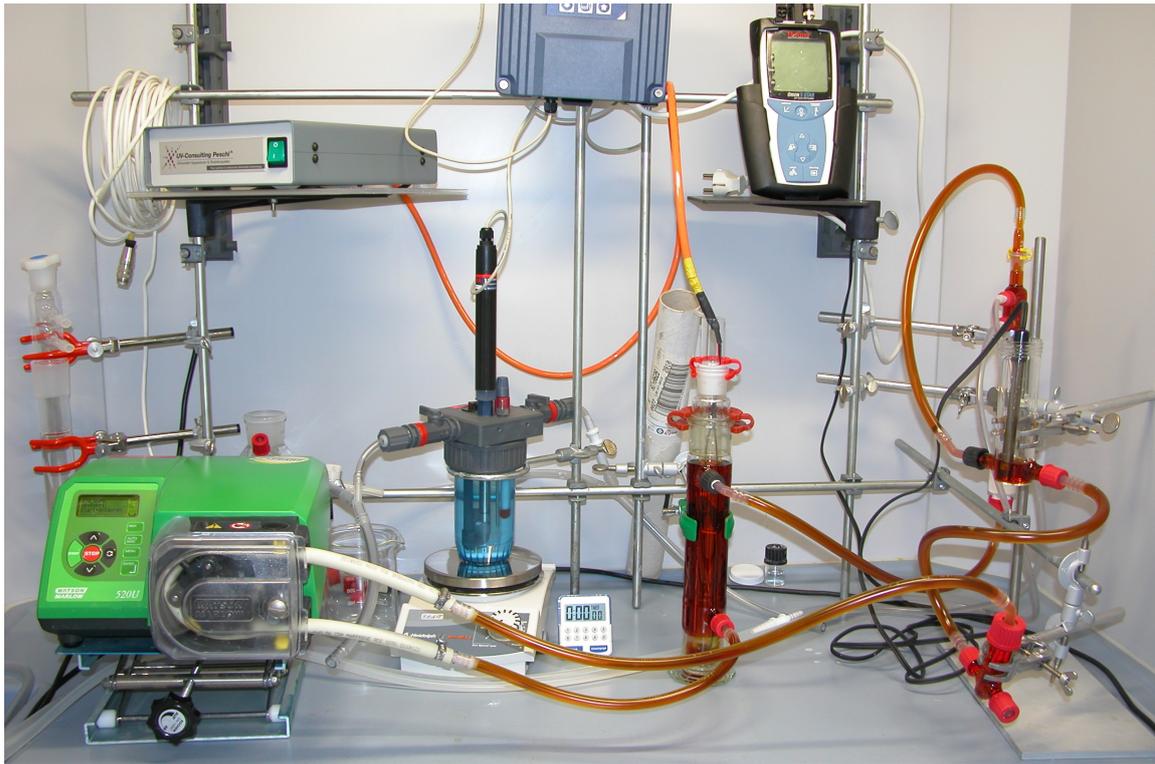


Abbildung 6.9: Versuchsaufbau 2 mit Rohrreaktor 1 nach Versuchsende

Versuchsaufbau Aktinometrie 2

In Versuchsaufbau 2 wurden anstatt des Rührreaktors zwei Rohrreaktoren mit verschiedenen Durchmessern eingesetzt. Um die bestmögliche Photonenausbeute zu erreichen, wurden der UV-Strahler und das Tauchrohr ohne Kühlrohr in den Rohrreaktor gegeben. Abbildung 6.9 zeigt Versuchsaufbau 2 mit Rohrreaktor 1.

Um die Temperatur während des Versuchs konstant zu halten, wurde die Aktinometerlösung durch eine Kühlschlange geführt. Mit Kühlschlange und Schläuchen ergab sich bei dem kleineren Rohrreaktor ein Reaktorvolumen von 600 ml. Bei Rohrreaktor 2 wurde ein Volumen von 900 ml erreicht. Die Lösung wurde mit 50 bzw. 150 l/h durch den Versuchsstand gepumpt. Zusätzlich wurden mit Rohrreaktor 2 Versuche mit einem Magnetrührer mit 1000 rpm durchgeführt. Die Probenahme erfolgte wie in den vorigen Versuchen.

Versuchsaufbau Abbauersuche

In der Laborversuchsanlage wurde das zu behandelnde Abwasser mit einer Schlauchpumpe aus einem Vorratsbehälter mit einem maximalen Füllvolumen von 4,5 Litern in einen Rohrreaktor, in welchem sich der UV-Strahler befand, gepumpt. Nach dem Rohrreaktor waren eine Wasserstoffperoxid Online-Messung, ein T-Stück zur Probenahme, sowie eine Kühlschlange zur Wassertemperierung installiert. Die H_2O_2 Online-Messung

war vor der Kühleisenschlange in einem Bypass-Strom eingebaut, da die Durchflussrate für die Messzelle auf 50 l/h beschränkt ist. Anschließend floss das Abwasser wieder zurück in den Vorratsbehälter. Zur besseren Durchmischung der Versuchslösung befand sich der Vorratsbehälter auf einem Magnetrührer, welcher während der Versuche auf 250 rpm eingestellt war. Für Versuche, bei denen ein besonders hoher bzw. geringer Sauerstoffgehalt benötigt wurde, konnte eine Begasungsfritte in den Vorlagebehälter eingebaut werden. Das Wasser des Kühlkreislaufrs wurde mittels Thermostat gekühlt. Die Probenahme erfolgte über das eingebaute T-Stück mit einer 10 ml Spritze. Obwohl das Borsilikatglas des Reaktors die schädliche UV-C-Strahlung abschirmte, wurde der Reaktor mit Alufolie abgedeckt, um die helle, blendende Strahlung abzuschirmen. Abbildung 6.10 zeigt den Versuchsaufbau der Abbauprobungen.

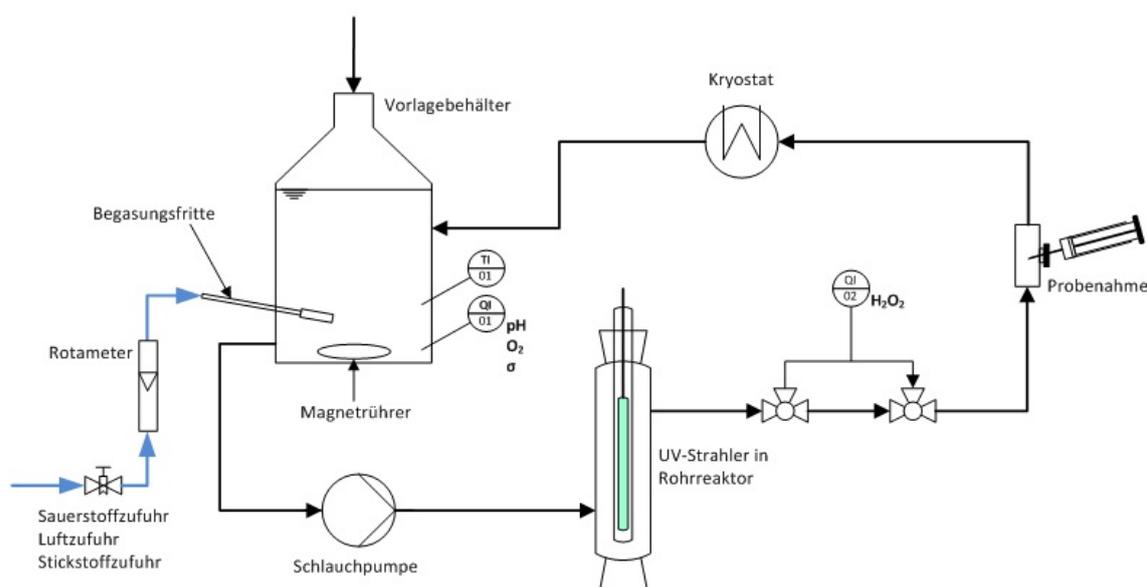


Abbildung 6.10: Versuchsaufbau Abbauprobungen

6.3 Bestimmung des Photonenflusses mittels chemischem Aktinometer

Unter dem Begriff Aktinometer versteht man ein chemisches System oder einen physikalischen Apparat, mit dem die Zahl der Photonen in einem Strahl integral (Photonenfluenz) oder pro Zeiteinheit (Photonenfluss) bestimmt werden kann.

In einem chemischen Aktinometer gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen dem Umsatz einer photochemischen Reaktion und den absorbierten Photonen. Mit physikalischen Aktinometern können Veränderungen von physikalischen Größen bei einem Festkörper direkt als Messwert abgelesen werden. Beide Aktinometersysteme müssen genau kalibriert werden. Dies geschieht bei chemischen Aktinometern durch eine exakt durchzuführende Vorschrift.

Die physikalischen Aktinometer haben den Vorteil der einfachen und schnellen Handhabung. Empfindlichkeit und hohe Kosten sind als Nachteile anzuführen.

Für die Auswahl von Aktinometern gibt es folgende Empfehlungen:

- für monochromatische Messungen bei ~400 bis ~1000 nm bei öfter wechselnden Wellenlängen sowie polychromatische Messungen von UV bis IR: physikalische Aktinometer
- für monochromatische Messungen bei öfter durchzuführenden Messungen und festen Wellenlängen: chemische Aktinometer, welche in der Durchführung aufwendiger sind

Zu den physikalischen Aktinometern zählen unter anderem das Photothermoelement und Photodioden [Wöhrle et al., 1998]. Verschiedene chemische Aktinometer-Systeme sind in einer Publikation der IUPAC zusammengefasst [Kuhn et al., 2004].

6.3.1 Chemisches Iodid/Iodat Aktinometer

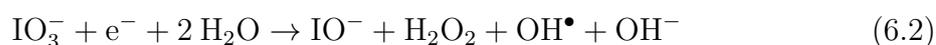
Eine Lösung aus 0,6 M Kaliumiodid (KI) und 0,1 M Kaliumiodat (KIO_3) in 0,01 M Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) kann als chemisches Aktinometer für UV-ND-Strahler mit einem Leistungsmaximum bei einer Wellenlänge von 254 nm verwendet werden. Die Aktinometerlösung ist unter einer Wellenlänge von 290 nm optisch opak und über einer Wellenlänge von 330 nm optisch transparent.

Durch UV-Bestrahlung von Kaliumiodid wird Triiodid gebildet, dessen Konzentration Aufschluss über die Quantenausbeute im Photoreaktor gibt. Kaliumiodat fungiert als Elektronenfänger (scavenger) und verhindert die Rückreaktion von freien Elektronen mit Iod. Borax dient als Puffersubstanz und sorgt dafür, dass der pH-Wert der Aktinometerlösung während der photochemischen Reaktion bei $\text{pH} = 9,25$ konstant bleibt.

Die photochemische Anregung von Kaliumiodid führt zur Bildung von Iod Atomen und gelösten Elektronen.



In Anwesenheit von Kaliumiodat werden Hypoiodit, Wasserstoffperoxid, Hydroxylradikale und Hydroxide gebildet.



Durch die folgenden Teilreaktionen entsteht Triiodid.



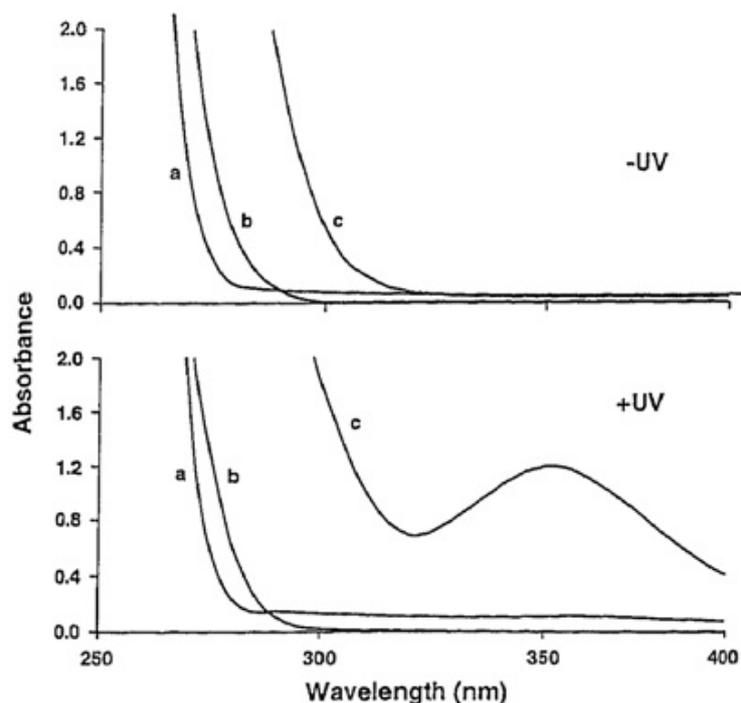
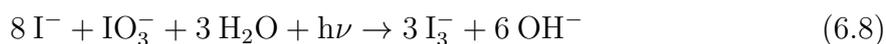


Abbildung 6.11: Absorptionsspektren von: a) Kaliumiodid (0,6 M), b) Kaliumiodat (0,1 M) und c) Mischung der beiden Substanzen vor und nach der Bestrahlung mit UV [Rahn, 1997]



Die bei der Bestrahlung des KI/KIO₃-Aktinometers ablaufende Summenreaktion ist durch folgende Reaktionsgleichung gegeben:



Das gebildete Triiodid weist bei einer Wellenlänge von 352 nm ein Absorptionsmaximum auf. Durch Messung der Absorption bei dieser Wellenlänge, kann die Konzentration an Triiodid ermittelt werden. Abbildung 6.11 zeigt die Absorptionsspektren von Kaliumiodat, Kaliumiodid und einer Lösung, die beide Substanzen enthält, vor und nach UV-Bestrahlung.

Vor der UV-Bestrahlung absorbiert die Iodid/Iodat-Mischung jegliche Strahlung unter einer Wellenlänge von $\lambda = 290$ nm und kaum Strahlung über einer Wellenlänge von $\lambda = 330$ nm. Nach photochemischer Anregung weist die Mischung ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 352$ nm auf, was auf die Bildung von Triiodid zurückzuführen ist.

Die Quantenausbeute der Summenreaktion hängt von der Temperatur der Lösung, von der Konzentration des Kaliumiodids und der Wellenlänge ab.

$$\Phi = 0,75 \cdot [1 + 0,02 \cdot (T - 20,7)] \cdot [1 + 0,23 \cdot (C - 0,577)] \quad (6.9)$$

Bei einer Temperatur von $T = 25$ °C, einer Kaliumiodid Konzentration von $c_{KI} = 0,6$ mol/l und einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm beträgt die Quantenausbeute der Aktinometerlösung $\Phi = 0,819$. Das optimale Verhältnis von Kaliumiodid zu Kaliumiodat beträgt 6:1. Weicht das tatsächliche Verhältnis vom optimalen ab, so kann dies zu einer veränderten Quantenausbeute führen [Rahn, 1997, 2003].

6.3.2 Berechnung des Photonenflusses des NNI 40/20 Hg-ND-Strahlers

Zur Bestimmung der Triiodid Konzentration wird die Extinktion bei einer Wellenlänge von $\lambda = 352$ nm mit einem Photometer gemessen. Vor der Photometrie müssen die Triiodid-Proben mit der Ausgangslösung verdünnt werden, da die gemessene Extinktion im Messbereich des Photometers liegen muss und das Lambert-Beersche Gesetz, mit dem die Triiodid Konzentration berechnet wird, nur für verdünnte Lösungen gültig ist [Uni-Bochum, 2010]. Der molare Absorptionskoeffizient ϵ_{352} beträgt $27600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Zusammen mit der gemessenen Extinktion A_{352} , der Schichtdicke der Küvette $d = 1$ cm und dem Verdünnungsfaktor S kann die Konzentration c_{I3-} des durch UV-Bestrahlung gebildeten Triiodids ermittelt werden.

$$c_{I3-} = \frac{A_{352} \cdot S}{\epsilon_{352} \cdot d} \quad (6.10)$$

Durch Multiplikation der Konzentrationsdifferenz der aufeinander folgenden Triiodidproben mit dem Reaktorvolumen V_R und anschließender Division durch die Quantenausbeute des Aktinometersystems erhält Φ_λ man die Strahlungsintensität I (in mol Photonen).

$$I = \frac{\Delta c_{I3-} \cdot V_R}{\Phi_\lambda} \quad (6.11)$$

Die Strahlungsintensität bezogen auf die Bestrahlungszeit der Triiodidproben ergibt den Photonfluss des eingesetzten Strahlers Φ_P (in mol Photonen/s).

$$\Phi_P = \frac{I}{\Delta t} \quad (6.12)$$

Chemikalien	c_{erf} (mol/l)	MW (g/mol)	m_{erf} (g)
Kaliumiodid	0,60	166,01	199,21
Kaliumiodat	0,10	214,00	42,80
Borax	0,01	381,37	7,63

Tabelle 6.4: Zusammensetzung der Ausgangslösung

Mit der Planckschen Gleichung erhält man die Strahlerleistung P_λ (in Watt).

$$P_\lambda = \Phi_P \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda} \cdot N_A \quad (6.13)$$

mit

h ...Plancksche Konstante ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s)

c ...Lichtgeschwindigkeit ($2,9979 \cdot 10^8$ m/s)

N_A ...Avogadrokonstante ($6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen/mol)

6.3.3 Vorbereiten der Ausgangslösung

Die erforderlichen Konzentrationen der Chemikalien wurden von [Rahn, 1997] übernommen. Kaliumiodid, Kaliumiodat und Borax wurden in entionisiertem Wasser gelöst. Die Mengen wurden über die benötigten Konzentrationsangaben ermittelt. Da für die Verdünnungen der Proben ebenfalls die Ausgangslösung benötigt wurde, wurden vor jedem Versuch 2 Liter Aktinometerlösung hergestellt.

6.3.4 Versuchsdurchführung chemisches Aktinometer

Für die Aktinometrie Versuche wurden zwei Niederdruckstrahler der Firma Heraeus eingesetzt. Ein Amalgam-Niederdruckstrahler vom Typ NNI 40/20 sowie ein Quecksilber-Niederdruckstrahler vom Typ TNN 15/32. Laut Hersteller hat der Strahler NNI 40/20 eine Leistung von 35 Watt von der ca. 30% an das zu bestrahlende Medium abgegeben werden. Der Strahler TNN 15/32 mit 15 Watt sollte ebenfalls 30% an das Medium abgeben. Mit Hilfe der Aktinometerversuche sollte untersucht werden, wie viel der angegebenen Leistung tatsächlich in die Aktinometerlösung eingebracht wird. Um die Personen im Labor vor der UV-Strahlung zu schützen wurden die Laborreaktoren mit Folie ummantelt. In Abbildung 6.12 sind die Probefläschchen mit der Aktinometerlösung von Versuchsstart bis Versuchsende (von links nach rechts) in drei Minuten Abständen zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Farbe der Probelösung mit steigender Triiodid Konzentration intensiver wird.



Abbildung 6.12: Aktinometerlösung nach verschiedenen Versuchszeiten

Strahlertyp	a	b	c	Mittelwert
TNN 15/32 (VR 6)	1,22 W	1,14 W	1,19 W	1,18 W
NNI 40/20 (VR 1)	1,19 W	1,20 W	1,28 W	1,20 W

Tabelle 6.5: Gegenüberstellung Strahlerleistung

Vergleich der UV-Strahler NNI 40/20 und TNN 15/32

Der Strahlervergleich erfolgte mit dem Rührreaktor. Bei eingesetztem Kühlrohr stand ein Volumen von 800 ml für die Aktinometerlösung zur Verfügung. Die Temperatur wurde mittels Kryostat auf $25 \pm 0,3$ °C konstant gehalten. Der pH-Wert stieg während der Versuche von 9,09 auf maximal 9,47 an. Um die Aktinometerlösung gleichmäßig bestrahlen zu können, wurde ein Magnetrührer mit einer Drehzahl 500 rpm eingesetzt. Alle drei Minuten wurden über einen Zeitraum von 21 Minuten Proben von je 5 ml genommen.

Die gezogenen Proben wurden verdünnt und mit dem Photometer Nanocolor UV/VIS der Firma Macherey-Nagel vermessen. Die berechneten Strahlerleistungen sind in Tabelle 6.5 gegenübergestellt. Laut Hersteller sollte der TNN 15/32 UV-Strahler eine Leistung von 3 Watt und der NNI 40/20 eine Leistung von 10 Watt abgeben.

Bei der Berechnung der Strahlerleistung wurde folgendermaßen vorgegangen. Die Extinktion jeder gezogenen verdünnten Probe wurde mit dem Photometer gemessen und daraus der jeweilige Photonfluss mit den Formeln aus Kapitel 6.3.2 berechnet. Die Strahlerleistung wurde anschließend aus dem gemittelten Photonfluss bestimmt. Bei der Mittelung ist darauf zu achten, dass Ausreißer, zum Beispiel auf Grund von Verdünnungsfehlern, nicht mit einbezogen werden, da diese die Strahlerleistung verfälschen würden. Des Weiteren ist darauf hinzuweisen, dass der Strahler erst nach ca. 3 – 6 Minuten seine volle Strahlungsintensität erreicht, was in der Berechnung ebenfalls berücksichtigt werden muss.

Bildet man den Mittelwert der jeweiligen drei Wiederholungsversuche, so erhält man 1,20 Watt als Leistung des Strahlers NNI 40/20 und 1,18 Watt für den Strahler TNN

Durchfluss	RR 1	RR 1 _{ges}	RR 2	RR 2 _{ges}	RK	RK _{ges}
50 l/h	0,74	0,90	0,82	1,00	x	x
150 l/h	1,39	1,70	1,61	1,96	x	x
50 l/h + Rührer	x	x	1,17	1,43	1,22	2,56
150 l/h + Rührer	x	x	1,60	1,96	x	x

Tabelle 6.6: Vergleich verschiedener Reaktoren in Bezug auf den Photonenfluss

15/32. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Eindringtiefen der Strahler in das Medium sowie die gesamten strahlenden Längen, dann ergibt sich für den 35 Watt Strahler eine Gesamtleistung von 2,51 Watt und für den 15 Watt Strahler eine Leistung von 1,49 Watt.

Vergleich verschiedener Reaktoren in Bezug auf den Photonenfluss

Des Weiteren wurden der Rührreaktor und die Rohrreaktoren 1 und 2 mittels Aktinometrie verglichen. Es wurden Versuche mit Durchflussraten von 50 bzw. 150 l/h durchgeführt. Einen Überblick der Versuchsbedingungen sowie der Ergebnisse aller Versuche gibt Tabelle 6.6.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit Rohrreaktor 2 (60 mm Durchmesser) ein höherer Photonfluss erhalten wurde als mit Rohrreaktor 1 (45 mm Durchmesser), sowohl bei 50 als auch bei 150 l/h. Ein möglicher Grund für diese Resultate könnte die, im großen Rohrreaktor besser ausgebildete, Tangentialströmung sein, welche durch tangentielle Anordnung der Einlauföffnung erzielt wird und zu einer besseren Durchmischung der Aktinometerlösung führt. Bei Rohrreaktor 1 ist wegen des geringen Durchmessers nur eine leicht tangentielle Anordnung der Einlauföffnung möglich.

Um den Einfluss der Turbulenz der Strömung auf den Photonfluss zu bestimmen, wurden mit dem großen Rohrreaktor zusätzlich Versuche mit einem Rührfisch mit 1000 rpm bei 50 und 150 l/h durchgeführt. Es war zu erkennen, dass der Rührer bei 50 l/h den Photonfluss deutlich erhöht, jedoch keine Veränderung bei einer Durchflussrate von 150 l/h bewirkt. Ein Grund dafür könnte sein, dass bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 l/h die Turbulenz bereits höher ist als mit 50 l/h. Der Rührfisch schafft es zwar bei geringer Durchflussrate, die Turbulenz im Reaktor zu erhöhen, jedoch nicht so stark, dass er bei einer relativ hohen Turbulenz noch Einfluss hätte.

Die erhaltenen Ergebnisse können nicht direkt auf andere Systeme, z.B. für die Abwasserbehandlung, umgelegt werden, da sich bei anderen molaren Extinktionskoeffizienten andere Eindringtiefen ergeben.

6.3.5 Zusammenfassung

Die geringe gemessene Leistung könnte unter anderem auf die Alterung der Strahler zurückzuführen sein, da die Strahler laut Hersteller nach einer gewissen Anzahl an Betriebsstunden je nach Bauweise an Leistung verliert. Mit keinem der beiden untersuchten Niederdruckstrahler konnte die angegebene Leistung erreicht werden. Für den Strahler TNN 15/32 ergab sich eine Gesamtleistung von 1,49 Watt, statt den angegebenen 4,5 Watt, mit dem Strahler NNI 40/20 konnten anstatt der 10 Watt laut Herstellerangabe nur 2,51 Watt erreicht werden.

Weiters können Verschmutzungen am Kühlrohr, Tauchrohr oder am Strahler selbst mögliche Ursachen für die schlechtere Strahlerleistung sein.

Am Verlauf des Photonenflusses wurde ersichtlich, dass der UV-Strahler TNN 15/32 einige Minuten benötigt, bis er die volle Leistung erbringt. Dies wurde in der Berechnung so berücksichtigt, dass für die Mittelung des Photonenflusses nur die Messpunkte von Minute 6 bis 21 herangezogen wurden.

Im Anhang A sind die Versuchsauswertungen aller Aktinometrie Versuche zu finden. Dort ist auch zu erkennen, welche Werte in die Mittelwertbildung einbezogen, und welche ausgelassen wurden.

In der Berechnung der Strahlerleistung wurde der Extinktionskoeffizient von Triiodid bei einer Wellenlänge von 352 nm ($\epsilon_{352} = 27600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) von [Rahn, 2003] übernommen. Um in der Berechnung einen, auf das jeweilige Photometer angepassten, Koeffizienten einsetzen zu können, wären Versuche zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten notwendig.

6.4 Wasserstoffperoxid Abbau

Für die Wasserstoffperoxid Abbauversuche wurde der Versuchsaufbau „Abbauversuche“ verwendet. Dieser ist in Abbildung 6.13 zu sehen.

In den Versuchen mit dem Quecksilber-Niederdruckstrahler und dem Mitteldruckstrahler wurde die Wirkung der UV-Strahlung auf Wasserstoffperoxid untersucht. Um den gewünschten H_2O_2 Gehalt zu erhalten, wurde 30%iges Wasserstoffperoxid in entionisiertem Wasser gelöst. Die H_2O_2 Startkonzentration betrug zwischen 500 und 600 ppm in einem Versuchsvolumen von 3 Litern. Mit dem Quecksilber Niederdruckstrahler wurde nach sieben Stunden eine Wasserstoffperoxidkonzentration von 1 ppm erreicht. Der Quecksilber Mitteldruckstrahler lieferte bereits nach 2 Stunden eine H_2O_2 Konzentration von 0,5 ppm. Die Wasserstoffperoxid Messung erfolgte mittels QUANTOFIX® Teststäbchen der Firma Macherey-Nagel.

In Abbildung 6.14 ist die Wasserstoffperoxidkonzentration während der Abbauversuche in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Es ist ersichtlich, dass das Wasserstoffperoxid mit dem Mitteldruckstrahler schneller abgebaut werden kann. Dies ist auf die erheblich



Abbildung 6.13: Versuchsaufbau während eines 1,4-Dioxan Abbaubersuchs

höhere Leistung dieses Strahlers zurückzuführen. Da der Einsatz von Mitteldruckstrahlern aufgrund der höheren Leistung jedoch kostenintensiver ist als die Verwendung von Niederdruckstrahlern, wurde in den 1,4-Dioxan Abbaubersuchs hauptsächlich mit dem ND-Strahler gearbeitet.

Betrachtet man den in Abbildung 6.15 dargestellten Verlauf der Gelöstsauerstoffkonzentration erkennt man, dass die Startkonzentration von 8,34 mg/l (ND-Strahler) bzw. 7,44 mg/l (MD-Strahler) direkt nach Versuchsstart rasch ansteigt und der Wert nach 60 Minuten ein Maximum erreicht. Danach sinkt die Sauerstoffkonzentration wieder, wobei die Konzentration bei dem Versuch mit dem MD-Strahler wesentlich schneller sinkt und bereits nach 180 min 8,67 mg/l erreicht, mit dem ND-Strahler sinkt die O_2 Konzentration erst nach 390 min auf 8,63 mg/l.

Der Anstieg der Sauerstoffkonzentration lässt sich auf den in Kapitel 5.1 beschriebenen *Haber-Weiß* Mechanismus zurückführen. Dieser beschreibt die Reaktionen, welche ablaufen, nachdem Wasserstoffperoxid durch UV-Strahlung in Hydroxyl-Radikale gespalten wurde. Einige dieser Reaktionen führen zur Bildung von Sauerstoff.

Aufgrund der fortwährenden Bestrahlung mit UV wird im Laufe der Versuchszeit H_2O_2 gespalten und schlussendlich in Wasser und Sauerstoff umgewandelt. Am Ende der Versuche liegt mit Sauerstoff gesättigtes, entionisiertes Wasser vor.

Da im Versuch mit dem Niederdruckstrahler zur Wasserstoffperoxid Messung nur Teststäbchen eingesetzt wurden, konnten die Konzentrationen nur abgeschätzt werden.

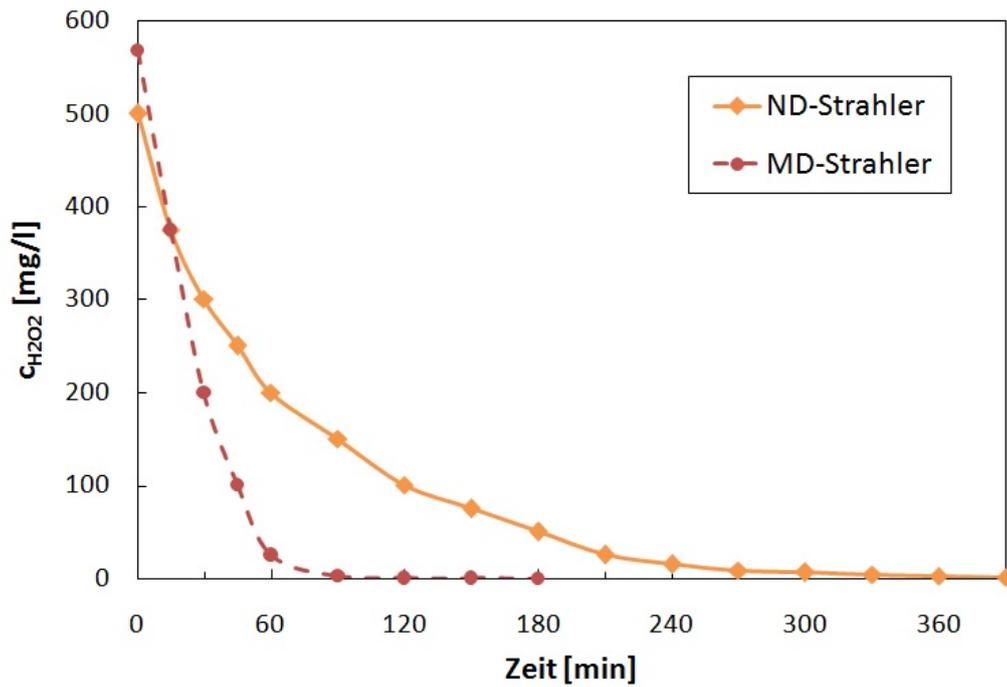


Abbildung 6.14: Wasserstoffperoxid Abbau; **ND** ($v_{\text{h2o2_nd1}}$): $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 500 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 500 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 50 \text{ l/h}$; **MD** ($v_{\text{h2o2_md1}}$): $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 568 \text{ mg/l}$, 175 W MD, $n_{\text{Rührer}} = 500 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 50 \text{ l/h}$

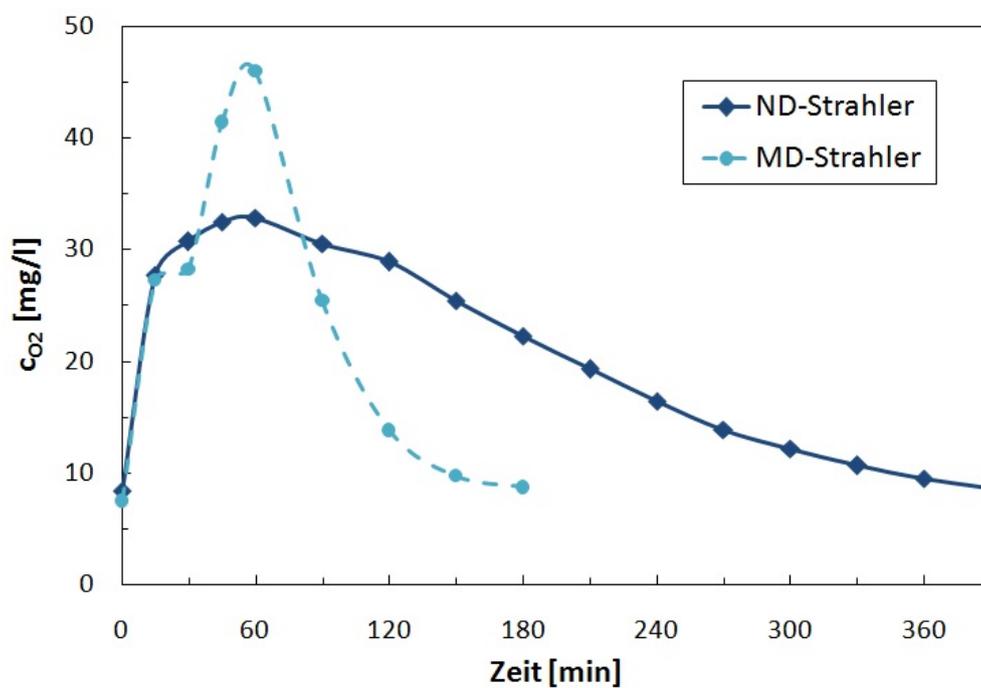


Abbildung 6.15: Verlauf der Gelöstsauerstoff Konzentration bei ND- und MD-Strahler; **ND** ($v_{\text{h2o2_nd1}}$): $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 500 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 500 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 50 \text{ l/h}$; **MD** ($v_{\text{h2o2_md1}}$): $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 568 \text{ mg/l}$, 175 W MD, $n_{\text{Rührer}} = 500 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 50 \text{ l/h}$

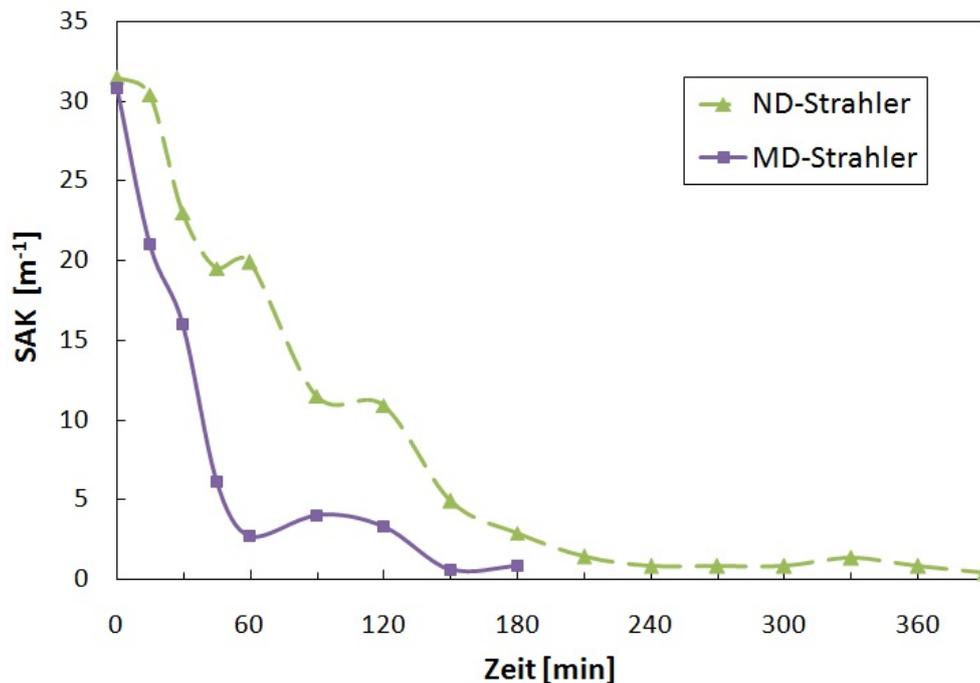


Abbildung 6.16: SAK bei Versuch mit ND- und MD-Strahler; **ND** ($v_{\text{H}_2\text{O}_2\text{nd1}}$): $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 500 \text{ mg/l}$, 35 W ND , $n_{\text{Rührer}} = 500 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 50 \text{ l/h}$; **MD** ($v_{\text{H}_2\text{O}_2\text{md1}}$): $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 568 \text{ mg/l}$, 175 W MD , $n_{\text{Rührer}} = 500 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 50 \text{ l/h}$

Der Vergleich der SAK Werte und der H_2O_2 Konzentrationen der beiden Wasserstoffperoxid Abbauversuche zeigt, dass die H_2O_2 Konzentration in diesem Versuch etwas zu niedrig angenommen wurde. Da für diese beiden Versuche nur entionisiertes Wasser mit Wasserstoffperoxid verwendet wurde, hat allein das H_2O_2 Einfluss auf den SAK. Werte von $31,5 \text{ m}^{-1}$ (ND) und $30,8 \text{ m}^{-1}$ (MD) für den spektralen Absorptionskoeffizienten, lassen darauf schließen, dass die Startkonzentrationen in beiden Versuchen annähernd gleich waren. Der SAK nimmt mit abnehmender Wasserstoffperoxidkonzentration ab, bis am Versuchsende Werte zwischen 0 und 1 m^{-1} erreicht werden.

Der pH-Wert der Versuchslösung blieb bei beiden Wasserstoffperoxid Abbauversuchen relativ konstant im Bereich $5 - 7$.

6.5 1,4-Dioxan Abbau

Der Versuchsaufbau der Laboranlage für die 1,4-Dioxan Abbauversuche war der gleiche, wie in den vorangegangenen Wasserstoffperoxid Abbauversuchen. Als Strahler wurde in allen Versuchen, bis auf einen, wo explizit darauf hingewiesen wird, der Hg-Niederdruckstrahler eingesetzt.

In Tabelle 6.7 sind die wichtigsten Versuchsbedingungen und Ergebnisse dieses experimentellen Teils zusammengefasst. Abbildung 6.17 zeigt die 1,4-Dioxan Abbauraten von Versuchen, die mit einem Referenzversuch (PeroxUV_v05) verglichen wurden. Auf

Versuchs- nummer [-]	UV- Strahler [-]	Dauer [h]	Durch- fluss [l/h]	c_{0,H_2O_2} [mg/l]	$c_{0,14D}$ [mg/l]	1,4-D. Abbau [%]	Zusatz [-]
01	ND	1,5	50	595	287	100	-
02	ND	1,5	150	570	288	100	-
03	ND	5	150	638	862	95	-
04	ND	3	150	417	867	100	-
05	ND	7	150	910	7125	88	-
06	ND	6	150	724	3722	96	-
07	ND	6	150	1693	3759	97	-
08	MD	5	150	813	8147	89	-
09	ND	6	150	855	7180	80	Chlorid
10	ND	6	150	801	7289	76	Carbonat
12	ND	6	150	834	7231	81	N ₂ Begasung
13	ND	2	150	842	7316	22	-
14	ND	6	150	838	7271	48	O ₂ Begasung
x1	ND	2	150	1590	14773	32	-
x2.01	ND	2,5	150	0	3817	10	-
x2.02	ND	3,5	150	869	3448	73	-

Tabelle 6.7: Übersicht 1,4-Dioxan Abbauversuche

die einzelnen Versuche bzw. die Vergleiche zwischen diesen, wird nachfolgend näher eingegangen.

6.5.1 Synthetisches Abwasser

Die Komponenten des behandelten synthetischen Abwassers waren bei allen folgenden Versuchen die gleichen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte mittels Gaschromatographie. Die 100%ige Lösung besteht aus ca. 15 g/l 1,4-Dioxan, 4 g/l Aceton, 0,03 g/l Tetrahydrofuran und 0,03 g/l Ethanol. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurde Natriumsulfat zugefügt, da ein gewisser Wert der Leitfähigkeit Voraussetzung für das Funktionieren der Wasserstoffperoxid Online-Messung war.

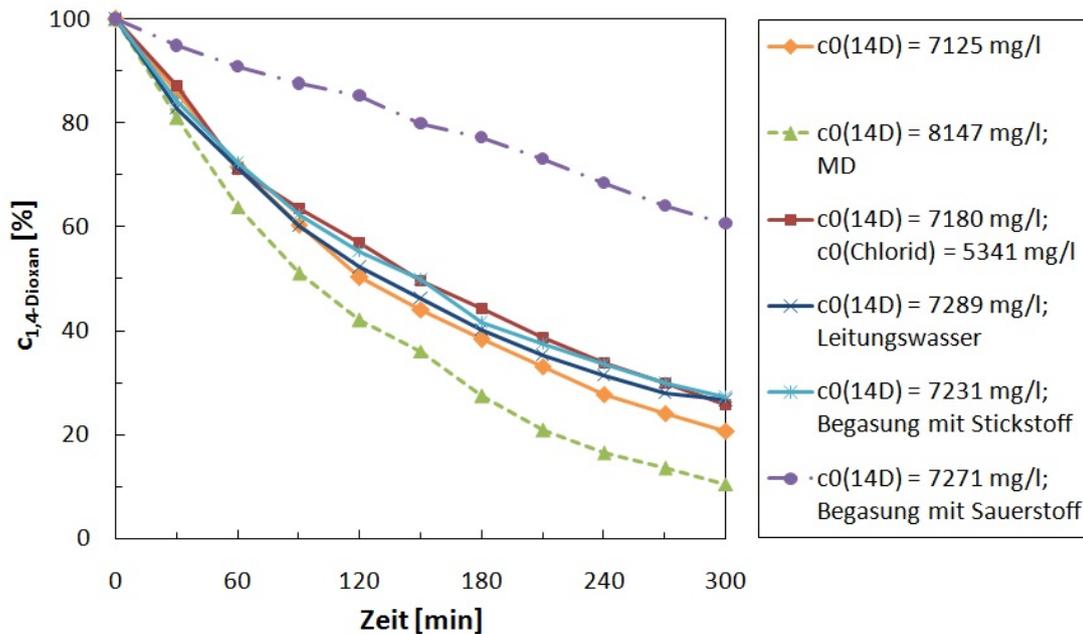


Abbildung 6.17: Vergleich 1,4-Dioxan Abbauversuche

6.5.2 Durchführung der 1,4-Dioxan Abbauversuche

Abschätzung der Versuchsdauer

Um für die nachfolgenden Versuche einen Anhaltswert für die Versuchsdauer zu bekommen, wurde eine 15000 mg/l 1,4-Dioxan Lösung hergestellt. Mit UV-Bestrahlung und einer H_2O_2 Konzentration zwischen 1400 und 1500 mg/l konnte nach 2 Stunden ein 1,4-Dioxan Abbau von 32% erreicht werden. Für die nachfolgenden Versuche wurde aufgrund dieses Ergebnisses eine maximale 1,4-Dioxan Konzentration von 7500 mg/l festgelegt.

Einstellung der Wasserstoffperoxid Konzentration

In weiterer Folge wurde der Einfluss der Art der Wasserstoffperoxid Dosierung untersucht. Im ersten Versuch wurde mit einer Wasserstoffperoxid Konzentration von 842 mg/l gestartet und kein H_2O_2 mehr zugegeben. Die Startkonzentration im Referenzversuch betrug 910 mg/l und wurde während des gesamten Versuches laufend angepasst. Es stellte sich heraus, dass mit einer kontinuierlichen H_2O_2 Zugabe bessere 1,4-Dioxan Abbauraten erzielt werden können als mit einer einmaligen Dosierung zu Versuchsbeginn. In Abbildung 6.18 ist zu sehen, dass mittels kontinuierlicher Dosierung nach zwei Stunden 50% 1,4-Dioxan abgebaut werden konnten. Mittels Einmaldosierung wurde nach 2 Stunden lediglich ein Abbau von 22% erreicht.

Die benötigte Wasserstoffperoxid Konzentration wurde mithilfe der Formeln aus Kapitel 3.1.1 berechnet und während der Versuche mittels Pipettieren angepasst, um den

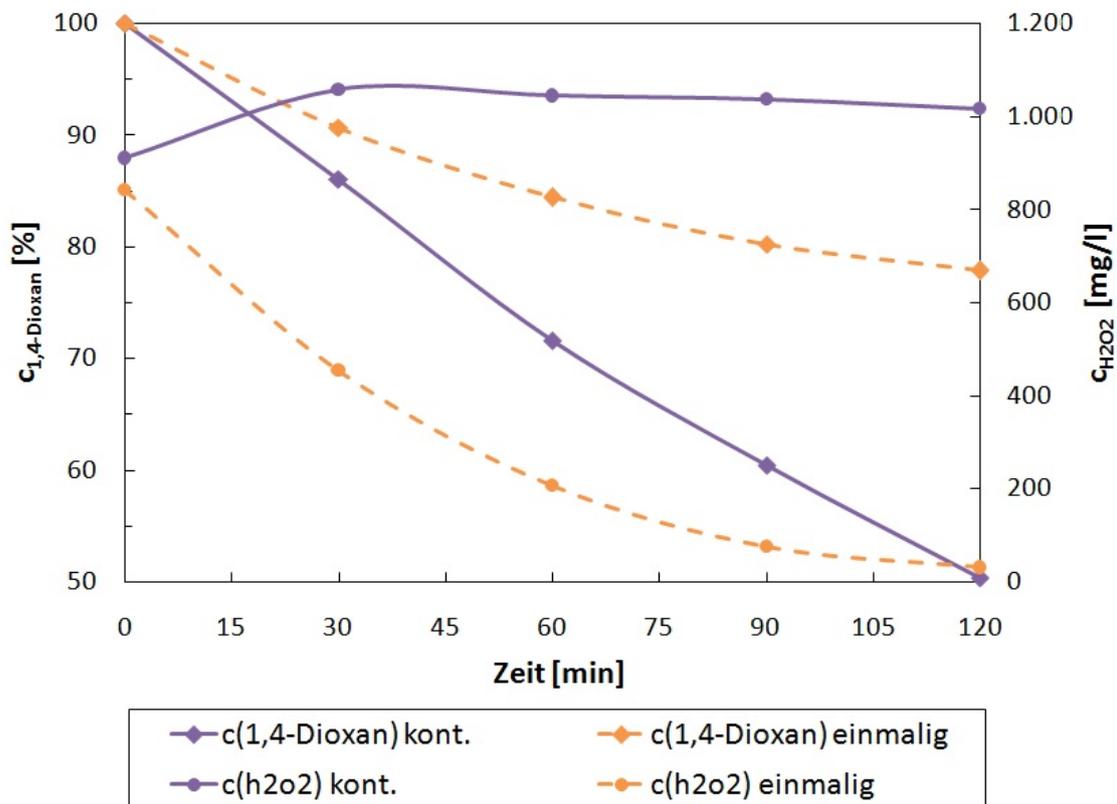


Abbildung 6.18: Vergleich kontinuierliche H₂O₂ Dosierung und Einmaldosierung; **KONT.** (PeroxUV_v05): $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 910 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7125 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H₂O₂ Dosierung konti.; **EINMALIG** (PeroxUV_v13): $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 842 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7316 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H₂O₂ Dosierung einmalig

passenden SAK zu erhalten.

6.5.3 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den 1,4-Dioxan Abbau

Die Versuchslösung der im Folgenden diskutierten beiden Versuche, bestand nur aus entionisiertem Wasser, 1,4-Dioxan und Wasserstoffperoxid.

Um Aussagen über die Auswirkung der Strömungsgeschwindigkeit auf die 1,4-Dioxan Abbaurate treffen zu können, wurden zwei Versuche mit einer 1,4-Dioxan Startkonzentration von ca. 290 mg/l und einer Wasserstoffperoxid Konzentration von ca. 600 mg/l bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt. Bei dem ersten Versuch wurde die H₂O₂ Lösung mit 50 l/h durch die Versuchsanlage gepumpt. Bei dem zweiten Versuch wurde eine Durchflussgeschwindigkeit von 150 l/h gewählt. Abbildung 6.19 zeigt, dass es zwischen den beiden Versuchen keinen deutlichen Unterschied der Abbauraten gibt. Es ist anzumerken, dass der SAK₂₅₄ gering ist (ca. 30 m⁻¹), da kein Aceton in der Lösung vorhanden ist. Dadurch ergibt sich eine große Eindringtiefe für die UV-Strahlung. In diesem Fall hat die Turbulenz der Strömung keinen großen Einfluss auf

den 1,4-Dioxan Abbau.

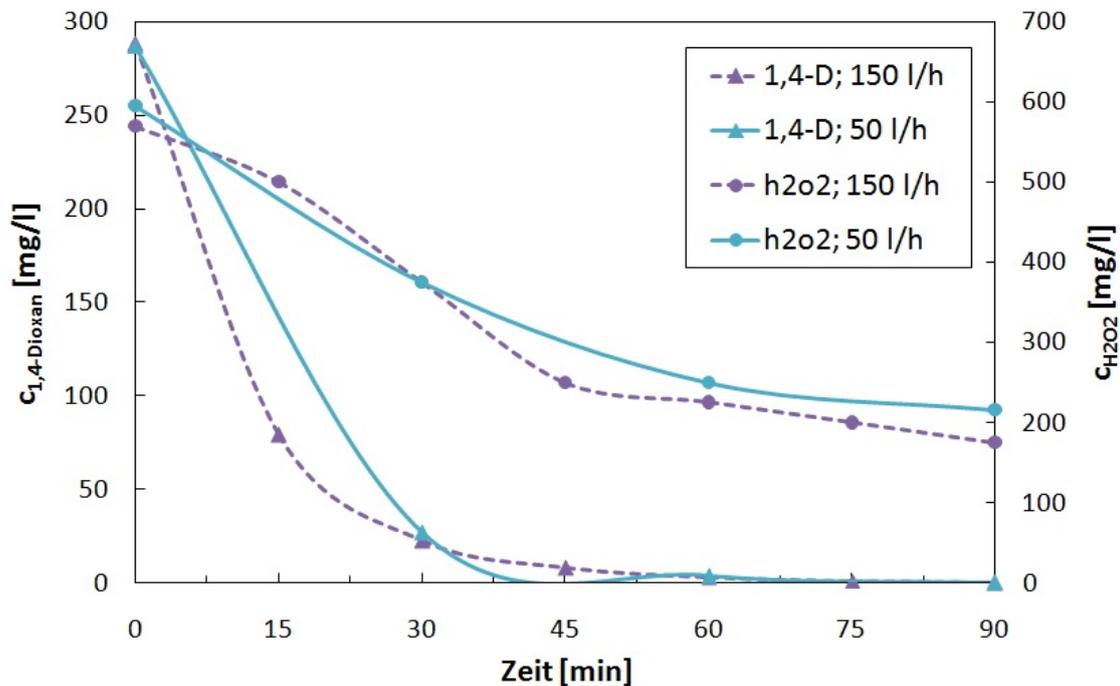


Abbildung 6.19: 1,4-Dioxan Abbau; **50 l/h** (PeroxUV_v01): $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 595 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 287 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 50 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung einmalig; **150 l/h** (PeroxUV_v02): $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 570 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 288 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung einmalig

6.5.4 Verhalten der gemessenen Parameter während des 1,4-Dioxan Abbaus am Beispiel eines Referenzversuchs

Der Versuch PeroxUV_v05 soll für einige weitere Versuche als Referenz gelten. Dieser wurde ausgewählt, weil in der geplanten Versuchszeit ein gewünschter 1,4-Dioxan Abbau von ca. 90% erreicht werden konnte. Die Ausgangslösung dieses Versuchs war folgendermaßen zusammengesetzt:

- 7125 mg/l 1,4-Dioxan
- 2000 mg/l Aceton
- 15 mg/l Tetrahydrofuran
- 15 mg/l Ethanol

Mit entionisiertem Wasser wurde das Versuchsvolumen auf drei Liter aufgefüllt. Die H_2O_2 Startkonzentration betrug 910 mg/l, die benötigte Natriumsulfat Konzentration 667 mg/l.

Vor der Dateninterpretation werden die während des Versuchs aufgezeichneten Parameter diskutiert.

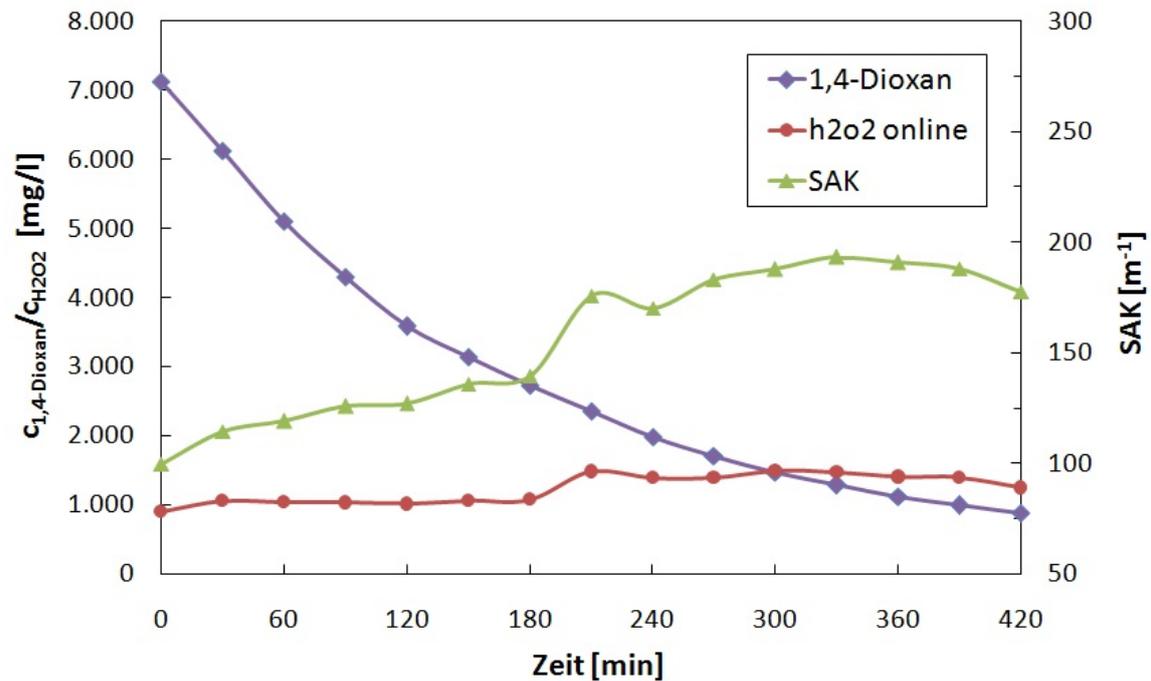


Abbildung 6.20: 1,4-Dioxan, Wasserstoffperoxid und SAK in Abhängigkeit der Zeit; **PeroxUV_v05**: $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 910 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7125 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti.

SAK

In Abbildung 6.21 sind die 1,4-Dioxan Konzentration, die Wasserstoffperoxid Konzentration und der SAK in Abhängigkeit der Zeit zu sehen. Es ist zu erkennen, dass der spektrale Absorptionskoeffizient bei annähernd gleichbleibender Wasserstoffperoxid Konzentration ansteigt. Ein möglicher Grund dafür könnten die entstehenden Abbauprodukte sein, die durch den Zerfall von 1,4-Dioxan gebildet werden. Der spektrale Absorptionskoeffizient ist von Beginn an höher als bei den, in Kapitel 6.5.3 diskutierten Versuchen, da außer 1,4-Dioxan auch Aceton, THF und Ethanol in entionisiertem Wasser gelöst waren. Bei hohen SAK Werten ist die Eindringtiefe der UV-Strahlung in das behandelte Medium gering, wodurch die Reaktionszone kleiner wird, als Maßnahme dagegen könnte die Turbulenz im Reaktor erhöht werden. Dies war bei dem eingesetzten Glasreaktor aus bautechnischen Gründen jedoch nicht möglich. Bei den UV/Wasserstoffperoxid Versuchen ist das Zusammenspiel von SAK/ H_2O_2 Konzentration/Eindringtiefe der Strahlung von besonderer Bedeutung. Es ist darauf zu achten, dass eine ausreichend hohe OH-Radikal Konzentration vorhanden ist, damit möglichst viele 1,4-Dioxan Moleküle angegriffen werden können. Jedoch sollte die Hydroxyl-Radikal Konzentration nicht zu hoch werden, da sonst Scavenger Reaktionen auftreten können.

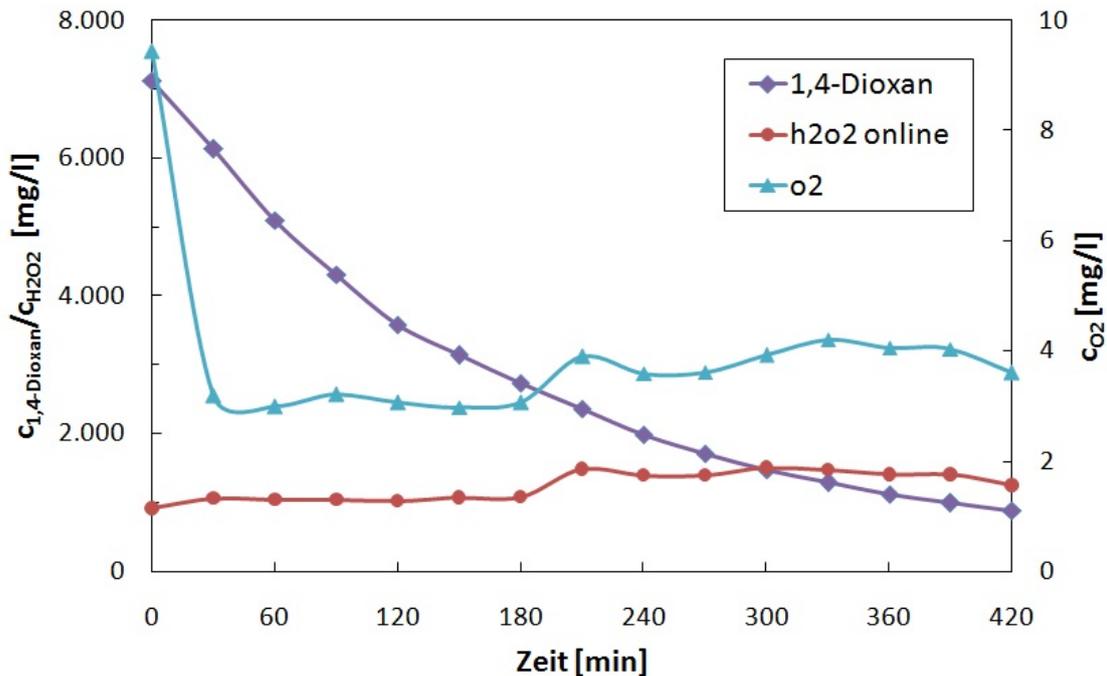


Abbildung 6.21: 1,4-Dioxan, Wasserstoffperoxid und Sauerstoff in Abhängigkeit der Zeit; PeroxUV_v05: $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 910 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7125 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti.

Gelöstsauerstoff

Der Sauerstoffgehalt sank von einer Startkonzentration von 9,44 mg/l innerhalb der ersten halben Stunde rasch auf ca. 3 mg/l und stieg dann während der restlichen Versuchsdauer auf ca. 4 mg/l an. Dieser Verlauf ist in Abbildung 6.21 dargestellt. Die Abnahme des Sauerstoffgehalts kann durch die Oxidation von 1,4-Dioxan und die Bildung und den anschließenden Abbau von sauerstoffangereicherten Zwischenprodukten erklärt werden.

pH-Wert und Temperatur

Die Temperatur der Reaktionslösung konnte während des gesamten Versuchs mittels Kryostat konstant auf $25 \pm 1 \text{ °C}$ gehalten werden. In Vorversuchen war zu sehen, dass die Temperatur ohne geregelte Kühlung sofort ansteigen würde.

Der pH-Wert des behandelten synthetischen Abwassers fiel während des 1,4-Dioxan-Referenzversuchs von einem Startwert von 5,67 innerhalb einer Stunde auf ca. 3 und blieb relativ konstant auf diesem Wert. Die Abnahme des pH-Werts könnte auf die durch den 1,4-Dioxan Zerfall entstandenen organischen Säuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, zurückzuführen sein.

Der Verlauf dieser beiden Parameter ist in Abbildung 6.22 dargestellt.

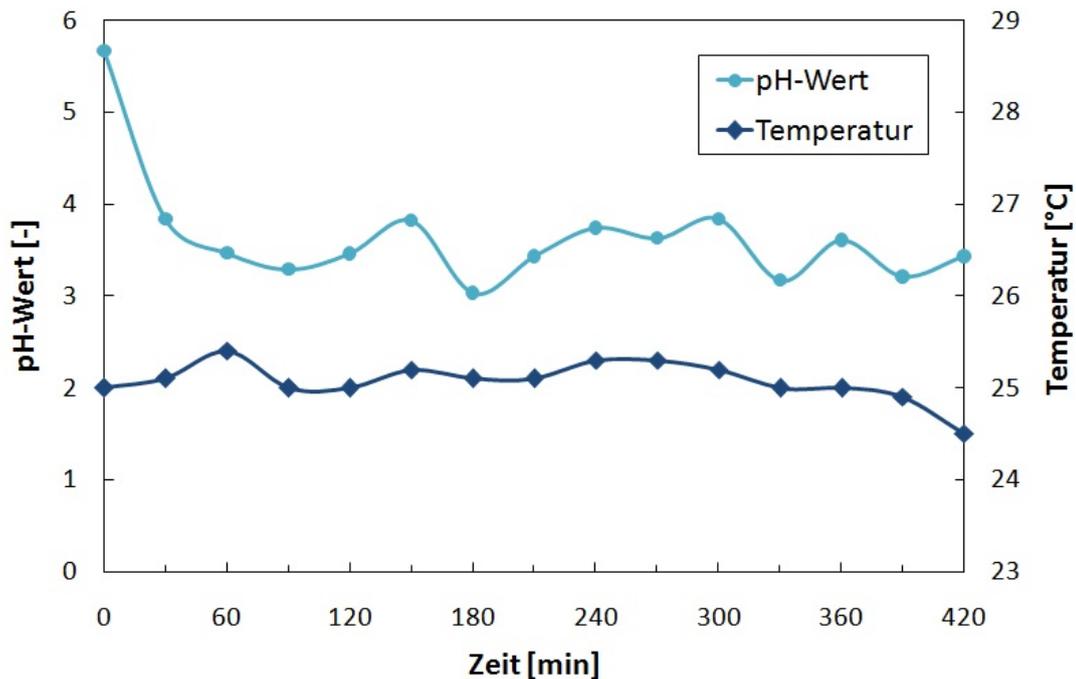


Abbildung 6.22: Verlauf von pH-Wert und Temperatur während des Abbauversuchs PeroxUV_v05; **PeroxUV_v05**: $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 910 \text{ mg/l}$, $c_{1,4\text{D},0} = 7125 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti.

CSB und Leitfähigkeit

Die Ausgangslösung des Referenzversuchs hatte einen CSB von 20010 mg/l. Während des Versuchs sank der CSB auf einen Wert von 15747 mg/l (siehe Abbildung 6.23). Diese Abnahme ist in Bezug auf die Mineralisation des 1,4-Dioxan nicht aussagekräftig, da der chemische Sauerstoffbedarf keine Aussage über den organischen Kohlenstoff gibt.

Eine Messung des TOC (*Total Organic Carbon*) war aufgrund der Eigenschaften des 1,4-Dioxans zum Zeitpunkt dieser Diplomarbeit nicht möglich, da 1,4-Dioxan leicht flüchtig ist und daher eine besondere TOC Messmethode erfordert.

Die Leitfähigkeit der Versuchslösung wurde durch die Zugabe von Natriumsulfat erhöht, da ein gewisser Wert dieser für das Funktionieren der Wasserstoffperoxid Online-Messung notwendig war. Während des Versuchs stieg die Leitfähigkeit von 1022 $\mu\text{S/cm}$ konstant auf 2176 $\mu\text{S/cm}$ an.

6.5.5 Vergleich der Abbauraten bei verschiedenen 1,4-Dioxan Startkonzentrationen

In Abbildung 6.24 werden zwei Versuche mit unterschiedlichen 1,4-Dioxan Startkonzentration verglichen. Der Referenzversuch mit einer 1,4-Dioxan Konzentration von 7125 mg/l zu Versuchsbeginn und ein Versuch mit 3722 mg/l 1,4-Dioxan.

Es konnte gezeigt werden, dass der 1,4-Dioxan Abbau bei geringeren Konzentrationen

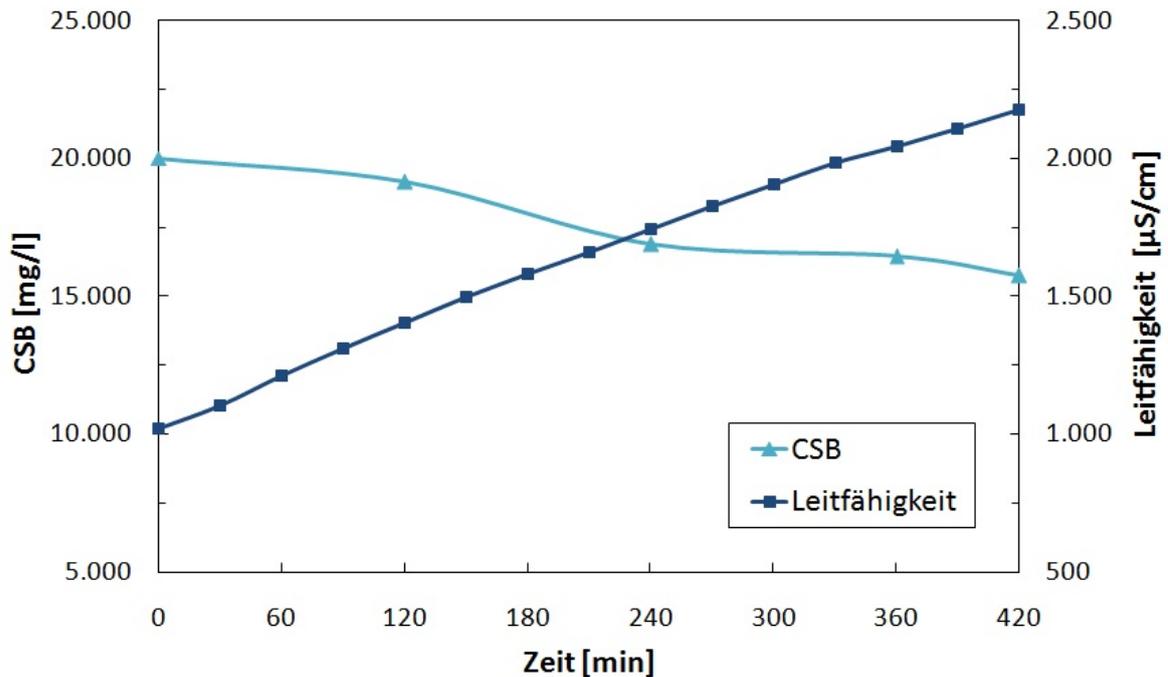


Abbildung 6.23: Verlauf von CSB und Leitfähigkeit während Versuch PeroxUV_v05;

PeroxUV_v05: $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 910 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7125 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti.

prozentuell schneller vor sich geht. Bei beiden Versuchen ist die Wasserstoffperoxid Konzentration jedoch annähernd gleich, was darauf schließen lässt, dass im Versuch mit 3722 mg/l für die 1,4-Dioxan Moleküle mehr H_2O_2 und damit mehr Hydroxyl-Radikale zur Verfügung standen.

Ein möglicher Grund für die Abnahme der Abbaugeschwindigkeit im Laufe der Versuchszeit könnten die durch den 1,4-Dioxan Zerfall entstandenen Nebenprodukte sein, die die UV-Strahlen hindern, auf Wasserstoffperoxid zu treffen. So werden weniger OH-Radikale gebildet, die 1,4-Dioxan angreifen können.

Für die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Versuche war es vorrangiges Ziel, 1,4-Dioxan in hohen Konzentrationen abbauen zu können. Ein 1,4-Dioxan Abbau von 90% wurde als ausreichend angesehen. Daher wurde die Lösung mit 3750 mg/l 1,4-Dioxan als Standard für die nachfolgenden Versuche gewählt.

6.5.6 Photolyse

1,4-Dioxan ist ein schwacher Absorber von UV-Strahlung. Strahlung über einer Wellenlänge von 290 nm wird nicht absorbiert. Daher kann der Abbau nur durch OH-Radikale erfolgen, welche 1,4-Dioxan direkt angreifen. Mit der Bestrahlung bei einer Wellenlänge von 254 nm konnte die 1,4-Dioxan Konzentration nur minimal reduziert werden. Abbildung 6.25 zeigt, dass der 1,4-Dioxan Gehalt während der 150 Minuten Versuchsdauer

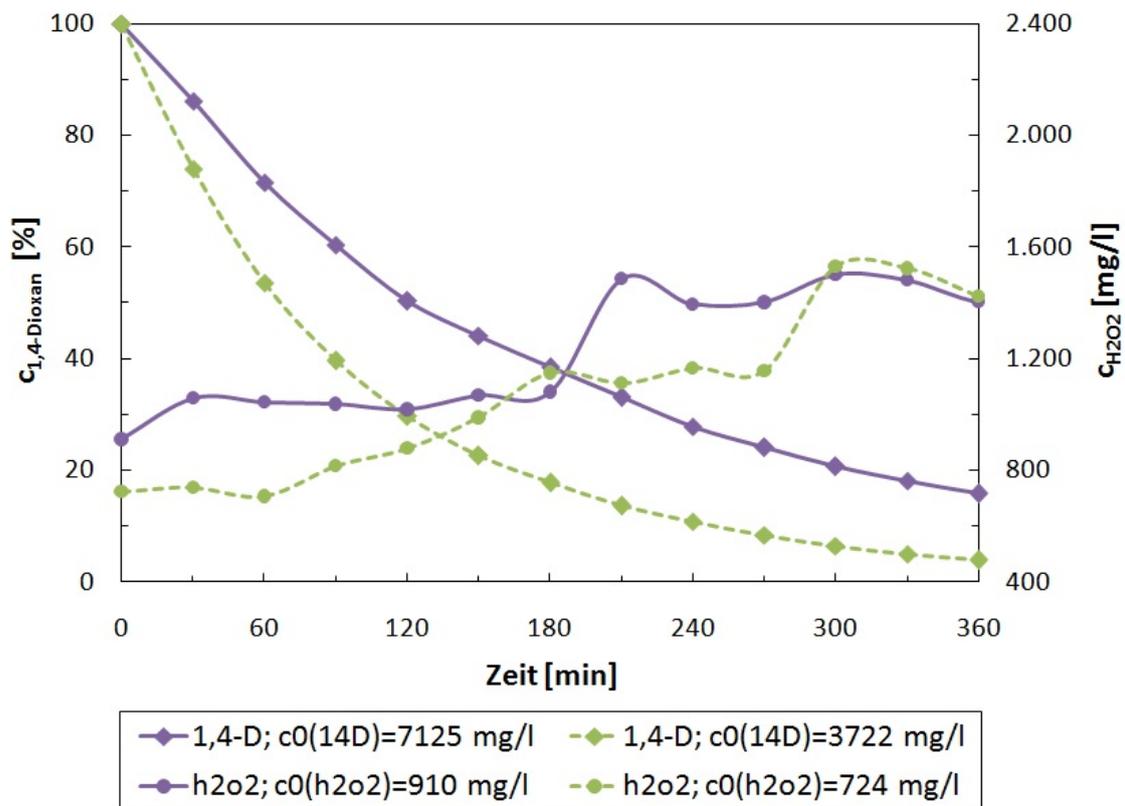


Abbildung 6.24: Vergleich 1,4-Dioxan Abbau bei verschiedenen Startkonzentrationen;

PeroxUV_v05: $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 910 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7125 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H₂O₂ Dosierung konti.; **PeroxUV_v06:** $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 724 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 3722 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H₂O₂ Dosierung konti.

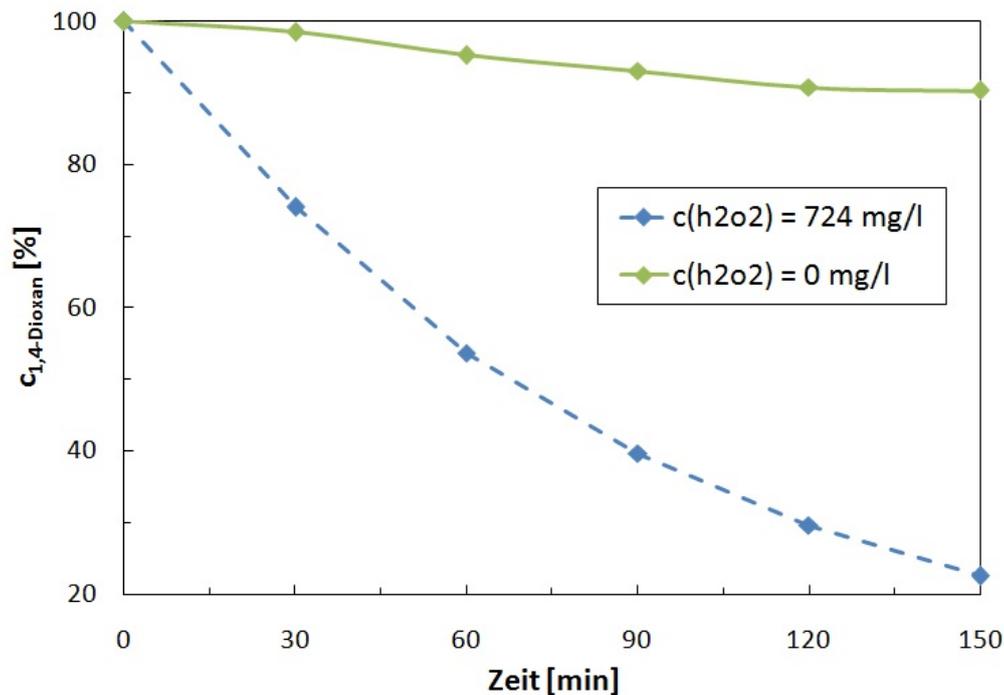


Abbildung 6.25: Verhalten von 1,4-Dioxan bei reiner Photolyse; **PeroxUV_v06**: $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 724 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 3722 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti.; **PeroxUV_vx2**: $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 0 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 3817 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, kein H_2O_2

um nur 10% abnimmt, während im Vergleichsversuch mit H_2O_2 in der gleichen Zeit ca. 75% abgebaut werden konnten.

6.5.7 Vergleich Niederdruck-/Mitteldruckstrahler

Weiters wurde ein Vergleich des Niederdruckstrahlers mit einem Mitteldruckstrahler durchgeführt. Abbildung 6.26 zeigt, dass nach einer Versuchsdauer von 5 Stunden mit dem UV-Mitteldruckstrahler ein 1,4-Dioxan Abbau von 89% erzielt werden konnte. Der Niederdruckstrahler konnte die 1,4-Dioxan Konzentration innerhalb von 5 Stunden um 79% reduzieren.

Die Berechnung des Energiebedarfs beider Strahler ergab, dass der spezifische Energieverbrauch des MD-Strahlers nach der ersten halben Stunde ca. 3 mal so hoch ist, wie jener des ND-Strahlers und am Versuchsende sogar einen 4 mal so hohen Wert erreicht. Der Verlauf des spezifischen Energiebedarfs ist in Abbildung 6.27 dargestellt.

Da der Energieverbrauch des MD-Strahlers um ein vielfaches höher ist als jener des ND-Strahlers, wäre in diesem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ System der Einsatz des Mitteldruckstrahlers wirtschaftlich nicht rentabel.

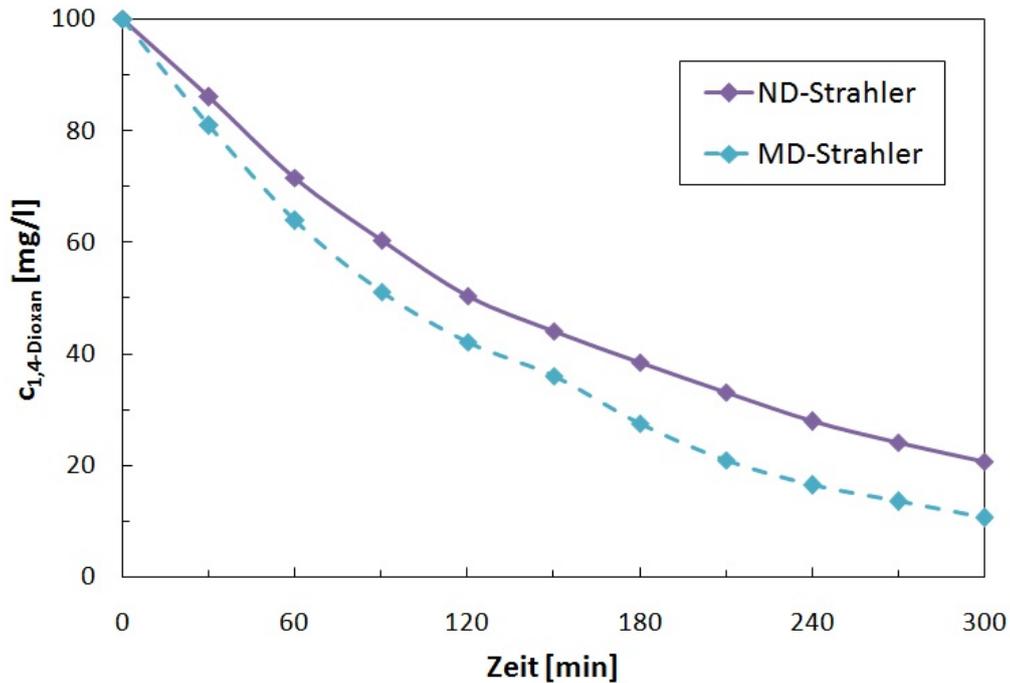


Abbildung 6.26: Vergleich der UV-Strahler (ND/MD) in Bezug auf 1,4-Dioxan Abbau;

PeroxUV_v05: $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 910 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7125 \text{ mg/l}$, 35 W **ND**, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti.; **PeroxUV_v08:** $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 813 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 8147 \text{ mg/l}$, 175 W **MD**, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti.

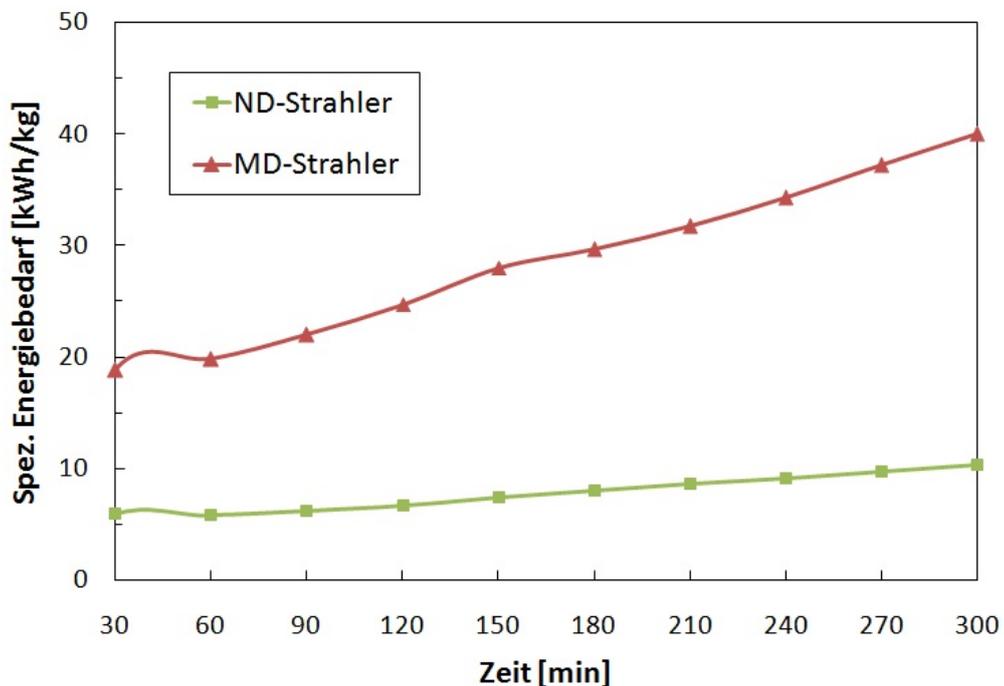


Abbildung 6.27: Vergleich des spezifischen Energiebedarfs von ND- und MD-UV-

Strahler; **PeroxUV_v05:** $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 910 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7125 \text{ mg/l}$, 35 W **ND**, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti.; **PeroxUV_v08:** $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 813 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 8147 \text{ mg/l}$, 175 W **MD**, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti.

6.5.8 Einfluss von Chloriden und Carbonaten auf den 1,4-Dioxan Abbau

Um die Wirkung von Chloriden und Carbonaten auf die 1,4-Dioxan Abbaurate zu untersuchen, wurden folgende zwei Versuche durchgeführt.

Im ersten dieser Versuche wurde zum entionisierten Wasser mit 1,4-Dioxan, Aceton, THF und Ethanol noch ca. 5340 mg/l Chlorid zugefügt. Dies ist ein kundenspezifischer Wert aus einer Industrieanlage. Der Chloridgehalt veränderte sich bis zum Versuchsende nicht wesentlich (ca. 5260 mg/l). Der pH-Wert startete bei diesem Versuch bei einem Wert von 5, nahm innerhalb der ersten halben Stunde auf ca. 3,8 ab und blieb dann im Bereich von 3 relativ konstant (siehe Abbildung 6.30). Laut [Liao et al., 2001] hat ein pH-Wert zwischen 3 und 6 bei hohen Chlorid Konzentrationen (2,5 mol/l) großen Einfluss auf die Hydroxyl-Radikal Konzentration. Im Fall dieses Experiments lag der Chloridgehalt jedoch lediglich bei 0,15 mol/l, was möglicherweise auch die 1,4-Dioxan Abbaukurve in Abbildung 6.28 erklärt. Der Vergleich mit dem Referenzversuch zeigt, dass Chlorid-Ionen den 1,4-Dioxan Abbau nicht wesentlich beeinflussen.

Im nächsten Versuch wurde das entionisierte Wasser der Versuchslösung durch Leitungswasser ersetzt. Dadurch ergab sich eine Carbonathärte von 14,6 °dH. Im Laufe des Versuchs nahm diese ab. Der pH-Wert startete bei ca. 8, erreichte nach der ersten Stunde einen Wert von ca. 6 und blieb dann im Bereich 3 - 4. Aus der Literatur ([Oppenländer, 2003]) ist bekannt, dass sich je nach pH-Wert die Zusammensetzung des Carbonatsystems ändert. Bei einem pH-Wert von 8 liegt hauptsächlich Hydrogencarbonat vor, unter einem Wert von 4 liegen nur noch Kohlensäure und Kohlendioxid vor. Zwischen Hydrogencarbonat und OH-Radikalen kann es zu *Scavenger* Reaktionen kommen.

Bei Betrachtung von Abbildung 6.29 sieht man, dass bei dieser Carbonathärte *Scavenger* Reaktionen von Carbonat-Ionen mit Hydroxyl-Radikalen vernachlässigbar sind. Die Abbaukurven unterscheiden sich nur wenig.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich Leitungswasser in Bezug auf Chlorid- und Carbonatbelastung genauso gut behandeln lässt, wie entionisiertes Wasser.

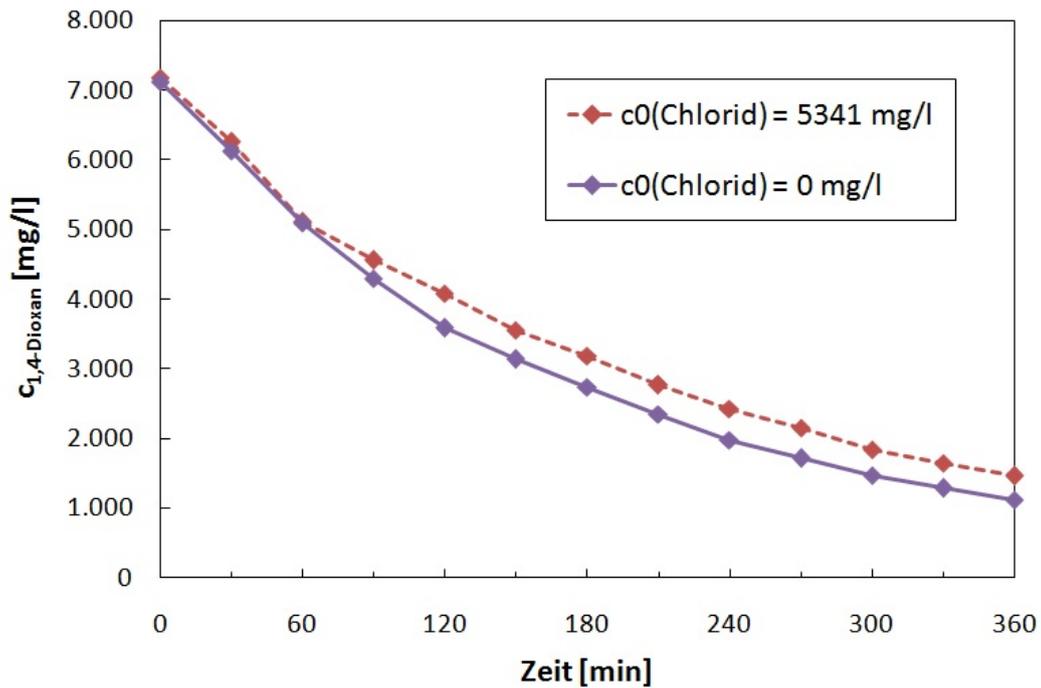


Abbildung 6.28: Einfluss von Chloriden auf den 1,4-Dioxan Abbau; **PeroxUV_v05**: $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 910 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7125 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti., **Chlorid: 0 mg/l**; **PeroxUV_v09**: $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 855 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7180 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti., **Chlorid: 5341 mg/l**

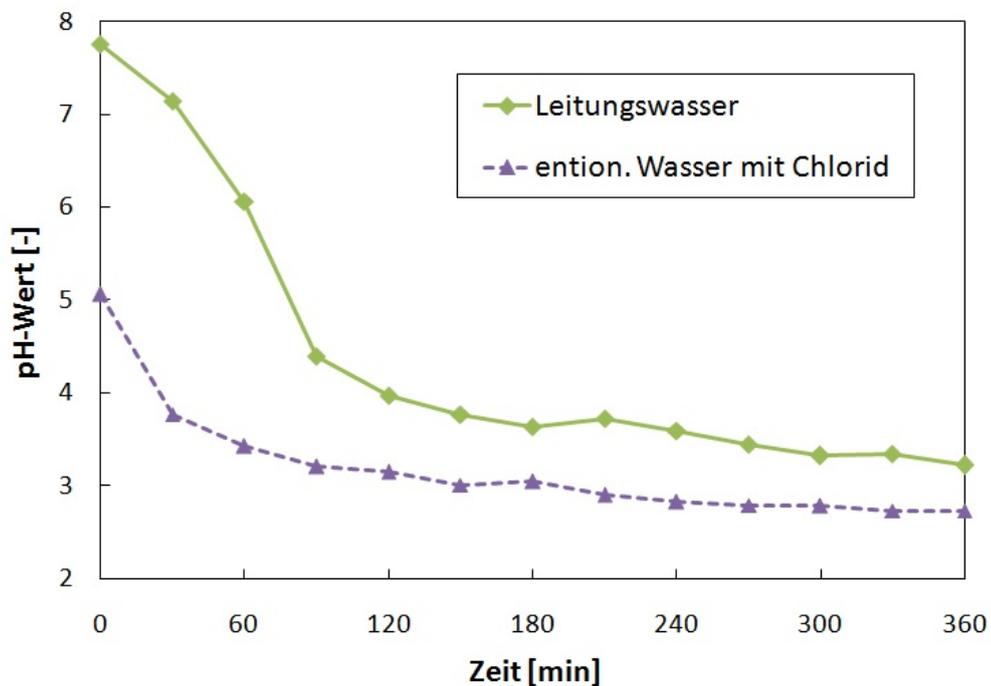


Abbildung 6.30: Verlauf des pH-Werts; **PeroxUV_v09**: $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 855 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7180 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti., **Chlorid: 5341 mg/l**; **PeroxUV_v10**: $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 801 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7289 \text{ mg/l}$, 35 W MD, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti., **Leitungswasser**

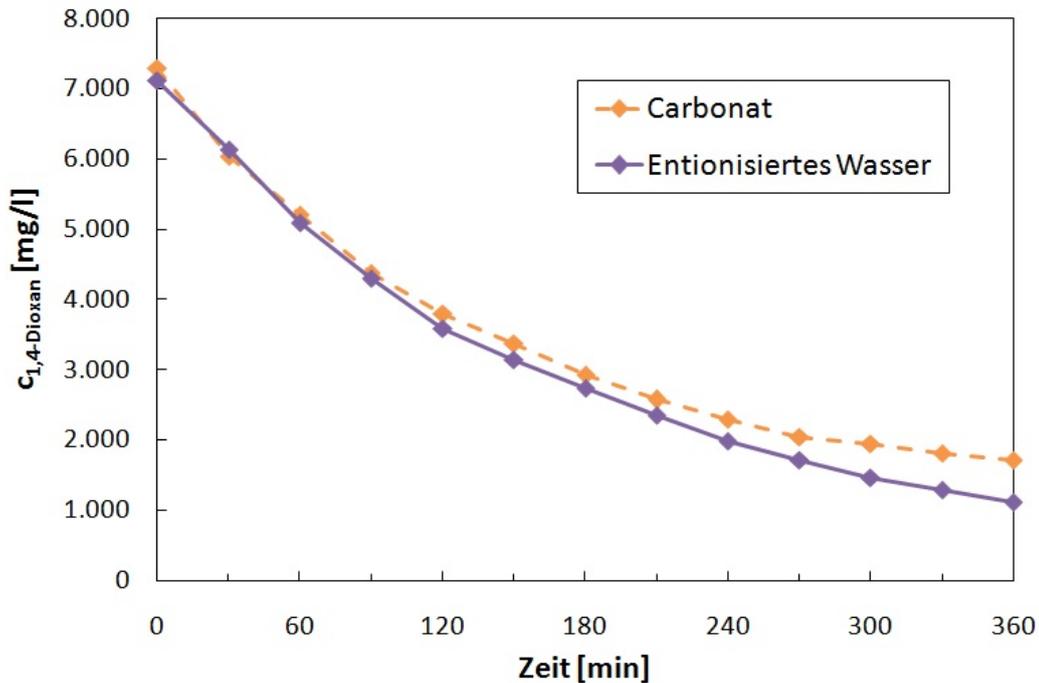


Abbildung 6.29: Einfluss von Carbonaten auf den 1,4-Dioxan Abbau; **PeroxUV_v05**: $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 910 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7125 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti., **entionisiertes Wasser**; **PeroxUV_v10**: $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 801 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7289 \text{ mg/l}$, 35 W MD, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti., **Carbonat: 14,6 °dH**

6.5.9 Einfluss der Gelöstsauerstoff Konzentration auf das System Wasserstoffperoxid/UV

Da den im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Versuchen, Experimente mit *in situ* Wasserstoffperoxid Herstellung folgen sollen, wurde der Einfluss der Gelöstsauerstoff Konzentration auf das System $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ untersucht. Für die Wasserstoffperoxid-Erzeugung mittels Elektrolysezelle wird eine hohe Gelöstsauerstoff Konzentration im Medium benötigt, da in diesem Prozess das H_2O_2 aus gelöstem Sauerstoff generiert wird.

Um die gewünschte O_2 Konzentration im Abwasser zu erreichen, wurde dieses während der gesamten Versuchsdauer mit einer Glasfritte im Vorratsbehälter begast. Dadurch konnte eine Sauerstoff Konzentration von durchschnittlich 33 mg/l erzielt werden. Der Vergleich mit Versuchen ohne Sauerstoff Begasung zeigt, dass sich die hohe O_2 Konzentration negativ auf den 1,4-Dioxan Abbau auswirkt (siehe Abbildung 6.31). Statt einer 1,4-Dioxan Reduktion um 84% in 6 Stunden bei normaler Sauerstoff Konzentration wurden in 6 Stunden nur 48% abgebaut. Die Verschlechterung der Abbaurrate könnte durch *Scavenger* Reaktionen des Sauerstoffs mit den OH-Radikalen zustande gekommen sein.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass auch eine sehr geringe Gelöstsauerstoff

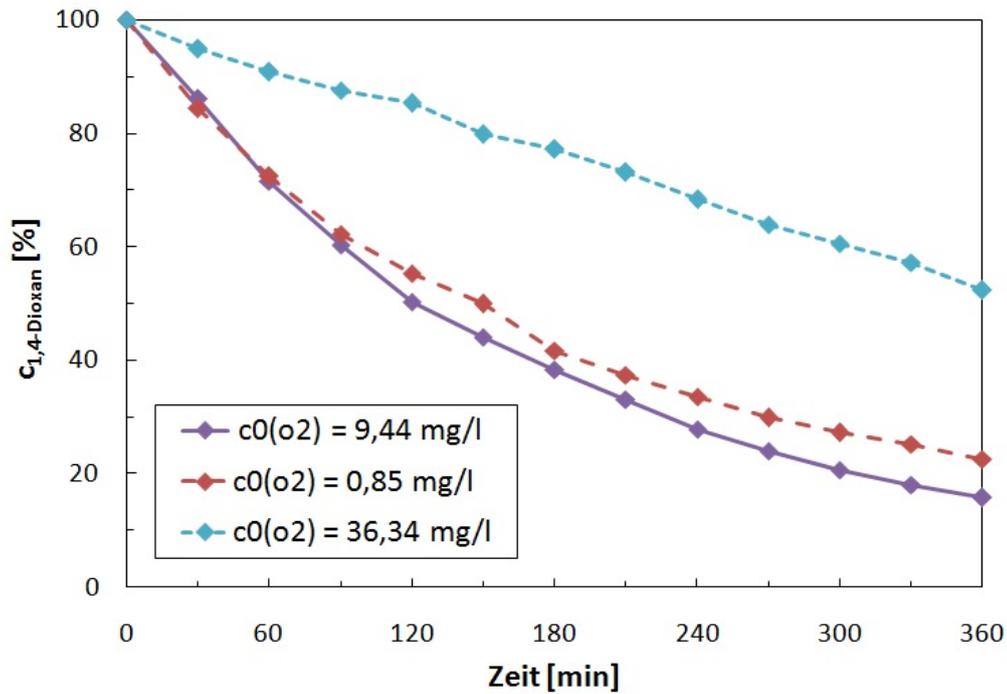


Abbildung 6.31: Einfluss des Gelöstsauerstoffs auf den 1,4-Dioxan Abbau; **PeroxUV_v05:** $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 910 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7125 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti., $c_{\text{O}_2} = 0 \text{ mg/l}$; **PeroxUV_v12:** $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 834 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7231 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti., $c_{\text{O}_2} = 0,85 \text{ mg/l}$; **PeroxUV_v14:** $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 838 \text{ mg/l}$, $c_{14\text{D},0} = 7271 \text{ mg/l}$, 35 W ND, $n_{\text{Rührer}} = 250 \text{ rpm}$, $\dot{V} = 150 \text{ l/h}$, H_2O_2 Dosierung konti., $c_{\text{O}_2} = 36,34 \text{ mg/l}$

Konzentration Einfluss auf den 1,4-Dioxan Abbau hat. Um den Sauerstoffgehalt zu reduzieren, wurde das Abwasser vor Versuchsbeginn mit Stickstoff begast, wodurch die O_2 Konzentration auf 1 mg/l sank. Der 1,4-Dioxan Abbau nach 6 Stunden betrug 77% und lag damit etwas unter dem ohne Begasung erreichten Abbau.

6.5.10 Kinetik des 1,4-Dioxan Abbaus

Zur Bestimmung der Reaktionskinetik des 1,4-Dioxan Abbaus wurde die Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit in das Softwareprogramm Table Curve 2D Version 3.0 eingegeben. Das Programm gab dann Fitfunktionen für den Abbau an, aus denen die passende ausgewählt wurde (Vergleich mit dem Geschwindigkeitsgesetz Gleichung (6.15)):

$$y = 317,42 + 6835,99 \cdot e^{-0,0059 \cdot x} \quad (6.14)$$

$$c_A = c_{A,0} \cdot e^{-kt} \quad (6.15)$$

Der 1,4-Dioxan Abbau folgt also einer Reaktion erster Ordnung. Der Wert 317,42

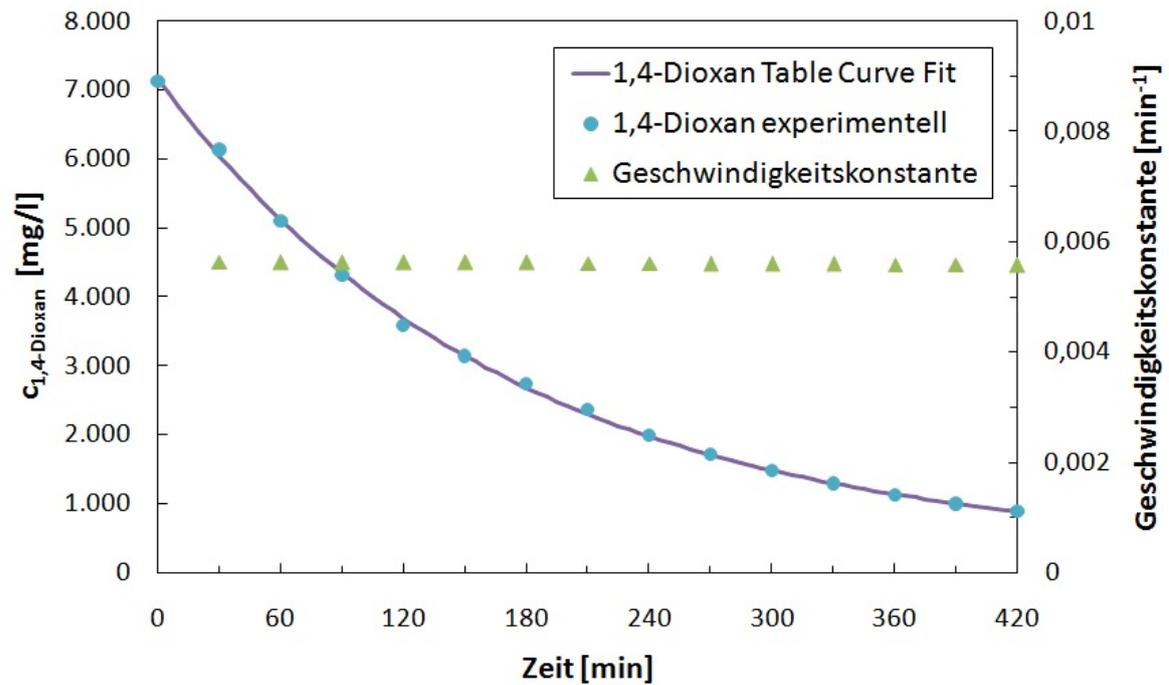


Abbildung 6.32: Fitkurve des 1,4-Dioxan Abbaus und Geschwindigkeitskonstante

entspricht dem Abstand von der x-Achse und ergibt sich dadurch, dass 1,4-Dioxan in diesem Versuch nicht vollständig abgebaut wurde. Das Bestimmtheitsmaß r^2 beträgt 0,9995. Das Diagramm in Abbildung 6.32 zeigt, dass die Fitfunktion sehr gut den experimentell bestimmten Werten entspricht.

Die Geschwindigkeitskonstante k wurde zusätzlich mit MS Excel berechnet. Sie ist ebenfalls in Abbildung 6.32 dargestellt und schwankt um einen Mittelwert von $0,0054 \text{ min}^{-1}$. Dies zeigt, dass das gewählte Geschwindigkeitsgesetz für den 1,4-Dioxan Abbau das passende ist.

7 Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit war das zu den photochemischen *Advanced Oxidation Processes* gehörende UV/PEROX-Verfahren am Beispiel von 1,4-Dioxan zu untersuchen. Die experimentelle Untersuchung bestand aus zwei Hauptteilen.

Der erste Teil war die Bestimmung der Strahlerleistung anhand einer chemischen Aktinometrie nach Rahn ([Rahn, 1997, 2003]). Untersucht wurden zwei UV-Niederdruckstrahler unterschiedlicher Eingangsleistungen. Bei beiden Strahlern konnte die vom Hersteller angegebene Leistung nicht erreicht werden. Mögliche Ursachen dafür könnten die Alterung der Strahler, oder aber auch Verschmutzungen bzw. Ablagerungen an den eingesetzten Quarzglasanteilen sein. Eine weitere Erklärung wäre, dass das angewandte Aktinometersystem nicht optimal für den verwendeten Reaktor geeignet ist und sich mit diesem die tatsächliche Strahlerleistung nicht bestimmen lässt.

Im zweiten experimentellen Teil wurde der Abbau des Schadstoffs 1,4-Dioxan durch das System Wasserstoffperoxid mit UV-Strahlung untersucht. Dafür wurden die Parameter H_2O_2 -Konzentration, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Temperatur und die Leitfähigkeit aufgenommen, SAK und CSB photometrisch und die 1,4-Dioxan-Konzentration gaschromatographisch bestimmt. Die Versuchsergebnisse zeigten, dass sich der Schadstoff mit diesem photometrischen AOP abbauen lässt. Bei einer 1,4-Dioxan-Startkonzentration konnte nach sieben Stunden ein 90%iger Abbau erzielt werden. Die Reaktionskinetik wurde mithilfe der Software Table Curve 2D bestimmt und folgt einer Kinetik erster Ordnung.

Aus den Ergebnissen war ersichtlich, dass die Anwesenheit von Chloriden und Carbonaten für den untersuchten Konzentrationsbereich keinen Einfluss auf die 1,4-Dioxan-Abbaurate hat, aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass diese ab bestimmten Werten durchaus Scavenger Effekte auslösen [Liao et al., 2001]. Ein Vergleich des ND-Strahlers mit einem Mitteldruckstrahler höherer Leistung zeigte, dass sich der Schadstoff mit dem MD-Strahler schneller abbauen lässt. Bereits nach fünf Stunden waren 90% des 1,4-Dioxans abgebaut. Die Gegenüberstellung des Energieverbrauchs dieser beiden Strahler ergab allerdings, dass sich der Einsatz des Mitteldruckstrahlers wirtschaftlich nicht rentiert. Ein Faktor, der die Abbaurate stark beeinflusst hat, ist der Sauerstoffgehalt im Abwasser. Sowohl eine deutlich höhere durch Sauerstoffbegasung erhaltene Sauerstoffkonzentration, als auch die durch Stickstoffbegasung niedriggehaltene verschlechterten den 1,4-Dioxan-Abbau. In einem weiteren Projekt soll zur Wasserstoffperoxid-Generierung eine Elektrolysezelle eingesetzt werden. Da für die *in situ* Herstellung von H_2O_2 Gelöstsauerstoff benötigt wird, muss der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf den 1,4-Dioxan-Abbau noch genauer untersucht werden.

Literatur

- Agilent. *Gaschromatographie*. 2010. URL <http://www.chem.agilent.com/en-US/Products/Instruments/gc/Pages/default.aspx>.
- R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta. Advanced oxidation processes (aop) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53:51–59, 1999.
- P. W. Atkins and J. de Paula. *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag, 2008.
- J. R. Bolton, K. G. Bircher, W. Tumas, and C. A. Tolman. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. *Pure Applied Chemistry*, 73:627–637, 2001.
- Canadian. *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - 1,4-Dioxane*. 2008.
- G. Cerbe. *Grundlagen der Gastechnik*. Carl Hanser Verlag München Wien, 2008.
- Chemie. *Lexikon*. 2011. URL <http://www.chemie.de/lexikon/>.
- J. C. Crittenden, S. Hu, D. W. Hand, and S. A. Green. A kinetic model for h₂o₂/uv process in a completely mixed batch reactor. *Water Research*, 33:2315–2328, 1999.
- C. Czeslik, H. Seemann, and R. Winter. *Basiswissen Physikalische Chemie*. Vieweg+Teubner, 2010.
- EPA. *Treatment Technologies for 1,4-Dioxane: Fundamentals and Field Applications*. 2010. URL <http://www.epa.gov/superfund/remedytech/>.
- W. Gangl, J. Zelenka, P. Letonja, M. Siebenhofer, and R. Marr. Advanced oxidation processes (aops). *Forschungsjournal der Technischen Universität Graz*, SS 06:14, 2006.
- M. H. Gey. *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- Heraeus-Noblelight. *Ultraviolette Lampen für die Desinfektion und Oxidation*. URL www.heraeus-noblelight.com/.
- C. Hoislbauer. *Spezielle Verfahren in der Abwasserreinigung - photochemische und elektrochemische Methoden*. PhD thesis, Technische Universität Graz, 2009.
- H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, and R. Schmidt. Chemical actinometry (iupac technical report). Technical report, International union of pure and applied chemistry, 2004.

- O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93:671–698, 1993.
- C.-H. Liao, S.-F. Kang, and F.-A. Wu. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process. *Chemosphere*, 44:1193–1200, 2001.
- Macherey-Nagel. *NANOCOLOR® UV/VIS*. 2010. URL <http://www.mn-net.com/tabid/7207/default.aspx>.
- T. Oppenländer. *Photochemical Purification of Water and Air*. Wiley-VCH Verlag, 2003.
- M. Palaniappan, P. H. Gleick, L. Allen, M. J. Cohen, J. Christian-Smith, and C. Smith. Clearing the waters. Technical report, UNEP - United Nations Environment Programme, 2010.
- S. Parsons. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, 2004.
- Prominent. *Wasserstoffperoxid Messung*. 2010. URL <http://www.prominent.de/Home.aspx>.
- R.O. Rahn. Potassium iodide as a chemical actinometer for 254 nm radiation: Use of iodate as an electron scavenger. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 66: 450–455, 1997.
- R.O. Rahn. Quantum yield of the iodide-iodate chemical actinometer: Dependence on wavelength and concentration. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 78: 146–152, 2003.
- Römpf. *Thieme Chemistry*. 2010. URL www.roempp.com.
- Roth. *Sicherheitsdatenblatt*. 2010. URL www.carlroth.com.
- C. Schmuck, B. Engels, T. Schirmeister, and R. Fink. *Chemie für Mediziner*. Pearson Studium, 2008.
- G. Schwedt. *Analytische Chemie*. Wiley-VCH Verlag, 2008.
- M. Siebenhofer. *Chemisch/Thermische Abwasserreinigung*. 2006.
- M. Siebenhofer. *Reaktionstechnik 1*. 2007.
- Spektrum. 2010. URL www.vitaplural.de/Krankheitserreger.htm.

- M. I. Stefan and J. R. Bolton. Mechanism of the degradation of 1,4-dioxane in dilute aqueous solution using the uv/hydrogen peroxide process. *Environmental Science and Technology*, 32:1588–1595, 1998.
- Ullmann. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag, 7th edition, 2010.
- Uni-Bochum. *Grundlagen der Spektrophotometrie*. 2010. URL http://www.ruhr-uni-bochum.de/imperia/md/content/physiolchem/biochemiker-praktikum/_e_grundlagen_spektro.pdf.
- UV-Consulting. *Peschl*. 2010. URL <http://www.uv-consulting.de>.
- Wedeco. *Advanced Oxidation Processes*. 2011. URL <http://www.wedeco.com/index.php?id=91359&Lang=1&langID=118>.
- D. Wöhrle, M. Tausch, and W.-D. Stohrer. *Photochemie*. Wiley-VCH Verlag, 1998.

Appendix

A Experimenteller Teil - Aktinometrie

A.1 Diskontinuierliche Aktinometrie Versuche

Versuch: V_Akt1a

Zeit t	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S	Konzentration Triiodid c_{I_3}	Konzentrationsdifferenz Δc	Volumen V	Molmenge n_{I_3}	Temp. T	Quantenausbeute Φ	Strahlungsintensität E	Photonenfluss Φ_p	Strahlerleistung P	
[min]	[-]	[-]	[mol/l]	[mol/l]	[l]	[mol]	[°C]	[-]	[Einstein]	[Einstein/s]	[W]	
0	0,005	1	1,812E-07	-	0,80	-	25	0,819	-	-		
3	0,434	25	3,931E-04	3,929E-04	0,80	3,125E-04	25	0,819	3,815E-04	2,119E-06		
6	0,496	50	8,986E-04	5,054E-04	0,80	7,188E-04	25	0,819	4,938E-04	2,743E-06		
9	0,785	50	1,422E-03	5,236E-04	0,80	1,138E-03	25	0,819	5,115E-04	2,842E-06		
12	0,518	100	1,877E-03	4,547E-04	0,80	1,501E-03	25	0,819	4,443E-04	2,468E-06		
15	0,678	100	2,457E-03	5,797E-04	0,80	1,965E-03	25	0,819	5,664E-04	3,147E-06		
18	0,771	100	2,793E-03	3,370E-04	0,80	2,235E-03	25	0,819	3,292E-04	1,829E-06		
21	0,903	100	3,272E-03	4,783E-04	0,80	2,617E-03	25	0,819	4,673E-04	2,596E-06		
											2,535E-06	1,19

Rührkessel mit Kühlrohr

Rührerdrehzahl: 500 rpm

Strahler: NNI 40/20

Versuch: V_Akt1b

Zeit t	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S	Konzentration Triiodid c_{I_3}	Konzentrationsdifferenz Δc	Volumen V	Molmenge n_{I_3}	Temp. T	Quantenausbeute Φ	Strahlungsintensität E	Photonenfluss Φ_p	Strahlerleistung P	
[min]	[-]	[-]	[mol/l]	[mol/l]	[l]	[mol]	[°C]	[-]	[Einstein]	[Einstein/s]	[W]	
0	0,002	1	7,246E-08	-	0,80	-	25	0,819	-	-		
3	0,220	25	1,993E-04	1,992E-04	0,80	1,584E-04	25	0,819	1,934E-04	1,075E-06		
6	0,299	50	5,417E-04	3,424E-04	0,80	4,333E-04	25	0,819	3,345E-04	1,858E-06		
9	0,589	50	1,067E-03	5,254E-04	0,80	8,536E-04	25	0,819	5,133E-04	2,852E-06		
12	0,418	100	1,514E-03	4,475E-04	0,80	1,212E-03	25	0,819	4,372E-04	2,429E-06		
15	0,556	100	2,014E-03	5,000E-04	0,80	1,612E-03	25	0,819	4,885E-04	2,714E-06		
18	0,690	100	2,500E-03	4,855E-04	0,80	2,000E-03	25	0,819	4,744E-04	2,635E-06		
21	0,799	100	2,895E-03	3,949E-04	0,80	2,316E-03	25	0,819	3,859E-04	2,144E-06		
											2,244E-06	1,06
											2,555E-06	1,20

Rührkessel mit Kühlrohr

Rührerdrehzahl: 500 rpm

Strahler: NNI 40/20

Versuch: V_Akt1c

Zeit t	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S	Konzentration Triiodid c_{I_3}	Konzentrationsdifferenz Δc	Volumen V	Molmenge n_{I_3}	Temp. T	Quantenausbeute Φ	Strahlungsintensität E	Photonenfluss Φ_p	Strahlerleistung P	
[min]	[-]	[-]	[mol/l]	[mol/l]	[l]	[mol]	[°C]	[-]	[Einstein]	[Einstein/s]	[W]	
0	0,005	1	1,812E-07	-	0,80	-	25	0,819	-	-		
3	0,181	25	1,639E-04	1,638E-04	0,80	1,303E-04	25	0,819	1,590E-04	8,834E-07		
6	0,351	50	6,359E-04	4,719E-04	0,80	5,087E-04	25	0,819	4,611E-04	2,562E-06		
9	0,585	50	1,060E-03	4,239E-04	0,80	8,478E-04	25	0,819	4,142E-04	2,301E-06		
12	0,381	100	1,380E-03	3,207E-04	0,80	1,104E-03	25	0,819	3,133E-04	1,740E-06		
15	0,492	100	1,783E-03	4,022E-04	0,80	1,426E-03	25	0,819	3,929E-04	2,183E-06		
18	0,671	100	2,431E-03	6,486E-04	0,80	1,945E-03	25	0,819	6,337E-04	3,520E-06		
21	0,822	100	2,978E-03	5,471E-04	0,80	2,383E-03	25	0,819	5,345E-04	2,970E-06		
											2,308E-06	1,09
											2,546E-06	1,20

Rührkessel mit Kühlrohr

Rührerdrehzahl: 500 rpm

Strahler: NNI 40/20

Aus Versuchen 1a - 1c gemittelte Strahlerleistung:	1,20	W
Auf gesamte Strahlerlänge (22 cm) bezogene Leistung:	2,51	W

A.1 Diskontinuierliche Aktinometrie Versuche

Versuch: V_Akt6a

Zeit t	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S	Konzentration Triiodid c_{I_3}	Konzentrationsdifferenz Δc	Volumen V	Molmenge n_{I_3}	Temp. T	Quantenausbeute Φ	Strahlungsintensität E	Photonenfluss Φ_p	Strahlerleistung P
[min]	[-]	[-]	[mol/l]	[mol/l]	[l]	[mol]	[°C]	[-]	[Einstein]	[Einstein/s]	[W]
0	0,017	1	6,159E-07	-	0,80	-	25	0,819	-	-	
3	0,147	25	1,332E-04	1,325E-04	0,80	1,059E-04	25	0,819	1,287E-04	7,149E-07	
6	0,274	50	4,964E-04	3,632E-04	0,80	3,971E-04	25	0,819	3,549E-04	1,972E-06	
9	0,574	50	1,040E-03	5,435E-04	0,80	8,319E-04	25	0,819	5,310E-04	2,950E-06	
12	0,301	100	1,091E-03	5,072E-05	0,80	8,725E-04	25	0,819	4,956E-05	2,753E-07	
15	0,408	100	1,478E-03	3,877E-04	0,80	1,183E-03	25	0,819	3,788E-04	2,104E-06	
18	0,546	100	1,978E-03	5,000E-04	0,80	1,583E-03	25	0,819	4,885E-04	2,714E-06	
21	0,708	100	2,565E-03	5,870E-04	0,80	2,052E-03	25	0,819	5,735E-04	3,186E-06	
Rührkessel mit Kühlrohr										1,988E-06	0,94
Rührerdrehzahl: 500 rpm										2,585E-06	1,22
Strahler: TNN 15/32											

Versuch: V_Akt6b

Zeit t	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S	Konzentration Triiodid c_{I_3}	Konzentrationsdifferenz Δc	Volumen V	Molmenge n_{I_3}	Temp. T	Quantenausbeute Φ	Strahlungsintensität E	Photonenfluss Φ_p	Strahlerleistung P
[min]	[-]	[-]	[mol/l]	[mol/l]	[l]	[mol]	[°C]	[-]	[Einstein]	[Einstein/s]	[W]
0	0,000	1	0,000E+00	-	0,80	-	25	0,819	-	-	
3	0,014	25	1,268E-05	1,268E-05	0,80	1,008E-05	25	0,819	1,231E-05	6,840E-08	
6	0,080	50	1,449E-04	1,322E-04	0,80	1,159E-04	25	0,819	1,292E-04	7,178E-07	
9	0,287	50	5,199E-04	3,750E-04	0,80	4,159E-04	25	0,819	3,664E-04	2,035E-06	
12	0,093	100	3,370E-04	-1,830E-04	0,80	2,696E-04	25	0,819	-1,788E-04	-9,932E-07	
15	0,203	100	7,355E-04	3,986E-04	0,80	5,884E-04	25	0,819	3,894E-04	2,163E-06	
18	0,327	100	1,185E-03	4,493E-04	0,80	9,478E-04	25	0,819	4,390E-04	2,439E-06	
21	0,483	100	1,750E-03	5,652E-04	0,80	1,400E-03	25	0,819	5,522E-04	3,068E-06	
Rührkessel mit Kühlrohr										1,357E-06	0,64
Rührerdrehzahl: 500 rpm										2,426E-06	1,14
Strahler: TNN 15/32											

Versuch: V_Akt6c

Zeit t	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S	Konzentration Triiodid c_{I_3}	Konzentrationsdifferenz Δc	Volumen V	Molmenge n_{I_3}	Temp. T	Quantenausbeute Φ	Strahlungsintensität E	Photonenfluss Φ_p	Strahlerleistung P
[min]	[-]	[-]	[mol/l]	[mol/l]	[l]	[mol]	[°C]	[-]	[Einstein]	[Einstein/s]	[W]
0	0,000	1	0,000E+00	-	0,80	-	25	0,819	-	-	
3	0,040	25	3,623E-05	3,623E-05	0,80	2,880E-05	25	0,819	3,518E-05	1,954E-07	
6	0,095	50	1,721E-04	1,359E-04	0,80	1,377E-04	25	0,819	1,327E-04	7,375E-07	
9	0,355	50	6,431E-04	4,710E-04	0,80	5,145E-04	25	0,819	4,602E-04	2,557E-06	
12	0,140	100	5,072E-04	-1,359E-04	0,80	4,058E-04	25	0,819	-1,327E-04	-7,375E-07	
15	0,260	100	9,420E-04	4,348E-04	0,80	7,536E-04	25	0,819	4,248E-04	2,360E-06	
18	0,398	100	1,442E-03	5,000E-04	0,80	1,154E-03	25	0,819	4,885E-04	2,714E-06	
21	0,522	100	1,891E-03	4,493E-04	0,80	1,513E-03	25	0,819	4,390E-04	2,439E-06	
Rührkessel mit Kühlrohr										1,466E-06	0,69
Rührerdrehzahl: 500 rpm										2,517E-06	1,19
Strahler: TNN 15/32											

Aus Versuchen 6a - 6c gemittelte Strahlerleistung:	1,18 W
Auf gesamte Strahlerlänge (17 cm) bezogene Leistung:	1,49 W

A.2 Kontinuierliche Aktinometrie Versuche

Versuch: V_Akt2a

Zeit t [min]	Extinktion A bei 352 [nm] [-]	Verdünnung S [-]	Konzentration Triiodid c _B [mol/l]	Konzentrations- differenz Δc [mol/l]	Volumen V [l]	Molmenge n _B [mol]	Temperatur T [°C]	Quanten- ausbeute Φ [-]	Strahlungs- intensität E [Einstein]	Photonen- fluss Φ _P [Einstein/s]	Strahler- leistung P [W]	
0	0,007	1	2,536E-07	-	0,85	-	25	0,819	-	-		
3	0,024	50	4,348E-05	4,322E-05	0,85	3,696E-05	25	0,819	4,487E-05	2,493E-07		
6	0,022	100	7,971E-05	3,623E-05	0,85	6,775E-05	25	0,819	3,761E-05	2,090E-07		
9	0,028	100	1,014E-04	2,174E-05	0,85	8,623E-05	25	0,819	2,257E-05	1,254E-07		
12	0,164	100	5,942E-04	4,928E-04	0,85	5,051E-04	25	0,819	5,115E-04	2,842E-06		
15	0,293	100	1,062E-03	4,674E-04	0,85	9,024E-04	25	0,819	4,852E-04	2,696E-06		
18	0,442	100	1,601E-03	5,399E-04	0,85	1,361E-03	25	0,819	5,604E-04	3,113E-06		
21	0,559	100	2,025E-03	4,239E-04	0,85	1,722E-03	25	0,819	4,401E-04	2,445E-06		
Rührkessel mit Kühlrohr												0,79
Strahler: NNI 40/20												1,31
Pumpendrehzahl: 50 rpm												
Rührerdrehzahl: 500 rpm												

Versuch: V_Akt2b

Zeit t [min]	Extinktion A bei 352 [nm] [-]	Verdünnung S [-]	Konzentration Triiodid c _B [mol/l]	Konzentrations- differenz Δc [mol/l]	Volumen V [l]	Molmenge n _B [mol]	Temp. T [°C]	Quanten- ausbeute Φ [-]	Strahlungs- intensität E [Einstein]	Photonen- fluss Φ _P [Einstein/s]	Strahler- leistung P [W]	
0	0,027	1	9,783E-07	-	0,85	-	25	0,819	-	-		
3	0,288	10	1,043E-04	1,034E-04	0,85	8,870E-05	25	0,819	1,073E-04	5,962E-07		
6	0,531	25	4,810E-04	3,766E-04	0,85	4,088E-04	25	0,819	3,910E-04	2,172E-06		
9	1,071	25	9,701E-04	4,891E-04	0,85	8,246E-04	25	0,819	5,078E-04	2,821E-06		
12	1,562	25	1,415E-03	4,447E-04	0,85	1,203E-03	25	0,819	4,617E-04	2,565E-06		
15	2,010	25	1,821E-03	4,058E-04	0,85	1,548E-03	25	0,819	4,213E-04	2,340E-06		
18	1,246	50	2,257E-03	4,366E-04	0,85	1,919E-03	25	0,819	4,532E-04	2,518E-06		
21	1,477	50	2,676E-03	4,185E-04	0,85	2,274E-03	25	0,819	4,344E-04	2,413E-06		
24	1,653	50	2,995E-03	7,373E-04	0,85	2,545E-03	25	0,819	7,654E-04	2,126E-06		
Rührkessel mit Kühlrohr												1,03
Strahler: NNI 40/20												1,14
Pumpendrehzahl: 50 rpm												
Rührerdrehzahl: 500 rpm												

Aus Versuchen 2a - 2b gemittelte Strahlerleistung:
Auf gesamte Strahlerlänge (22 cm) bezogene Leistung:

1,22	W
2,56	W

Versuch: V_Akt3a

Zeit t [min]	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S [-]	Konzentration Triiodid c_{g_3} [mol/l]	Konzentrationsdifferenz Δc [mol/l]	Volumen V [l]	Molmenge n_{g_3} [mol]	Temperatur T [°C]	Quantenausbeute Φ [-]	Strahlungsintensität E [Einstein]	Photonenfluss Φ_p [Einstein/s]	Strahlerleistung P [W]
0	0,031	1	1,123E-06	-	0,60	-	25	0,819	-	-	-
3	0,097	25	8,786E-05	8,674E-05	0,60	5,272E-05	25	0,819	6,356E-05	3,531E-07	-
6	0,242	50	4,384E-04	3,505E-04	0,60	2,630E-04	25	0,819	2,569E-04	1,427E-06	-
9	0,494	50	8,949E-04	4,565E-04	0,60	5,370E-04	25	0,819	3,345E-04	1,858E-06	-
12	0,330	100	1,196E-03	3,007E-04	0,60	7,174E-04	25	0,819	2,204E-04	1,224E-06	-
15	0,413	100	1,496E-03	3,007E-04	0,60	8,978E-04	25	0,819	2,204E-04	1,224E-06	-
18	0,535	100	1,938E-03	4,420E-04	0,60	1,163E-03	25	0,819	3,239E-04	1,799E-06	-
21	0,637	100	2,308E-03	3,696E-04	0,60	1,385E-03	25	0,819	2,708E-04	1,504E-06	-
Kleiner Rohrreaktor mit Kühlschlange											
Pumpendrehzahl: 50 rpm											
Strahler: NNI 40/20											
										1,342E-06	0,63
										1,506E-06	0,71

Versuch: V_Akt3b

Zeit t [min]	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S [-]	Konzentration Triiodid c_{g_3} [mol/l]	Konzentrationsdifferenz Δc [mol/l]	Volumen V [l]	Molmenge n_{g_3} [mol]	Temperatur T [°C]	Quantenausbeute Φ [-]	Strahlungsintensität E [Einstein]	Photonenfluss Φ_p [Einstein/s]	Strahlerleistung P [W]
0	0,027	1	9,783E-07	-	0,60	-	25	0,819	-	-	-
3	0,153	10	5,543E-05	5,446E-05	0,60	3,326E-05	25	0,819	3,990E-05	2,217E-07	-
6	0,300	25	2,717E-04	2,163E-04	0,60	1,630E-04	25	0,819	1,585E-04	8,806E-07	-
9	0,777	25	7,038E-04	4,321E-04	0,60	4,223E-04	25	0,819	3,166E-04	1,759E-06	-
12	1,257	25	1,139E-03	4,348E-04	0,60	6,832E-04	25	0,819	3,186E-04	1,770E-06	-
15	0,684	50	1,239E-03	1,005E-04	0,60	7,435E-04	25	0,819	7,368E-05	4,093E-07	-
18	0,897	50	1,625E-03	3,859E-04	0,60	9,750E-04	25	0,819	2,828E-04	1,571E-06	-
21	1,089	50	1,973E-03	3,478E-04	0,60	1,184E-03	25	0,819	2,549E-04	1,416E-06	-
24	1,322	50	2,395E-03	7,699E-04	0,60	1,437E-03	25	0,819	5,642E-04	1,567E-06	-
Kleiner Rohrreaktor mit Kühlschlange											
Pumpendrehzahl: 50 rpm											
Strahler: NNI 40/20											
										1,339E-06	0,63
										1,617E-06	0,76

Aus Versuchen 3a - 3b gemittelte Strahlerleistung:	0,74	W
Auf gesamte Strahlerlänge (22 cm) bezogene Leistung:	0,90	W

Versuch: V_Akt4a

Zeit t [min]	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S [-]	Konzentration Triiodid c ₃ [mol/l]	Konzentrationsdifferenz Δc [mol/l]	Volumen V [l]	Molmenge n ₃ [mol]	Temperatur T [°C]	Quantenausbeute Φ [-]	Strahlungsintensität E [Einstein]	Photonenfluss Φ _p [Einstein/s]	Strahlerleistung P [W]
0	0,005	1	1,812E-07	-	0,60	-	25	0,819	-	-	-
3	0,162	25	1,467E-04	1,466E-04	0,60	8,804E-05	25	0,819	1,074E-04	5,966E-07	-
6	0,402	50	7,283E-04	5,815E-04	0,60	4,370E-04	25	0,819	4,261E-04	2,367E-06	-
9	0,813	50	1,473E-03	7,446E-04	0,60	8,837E-04	25	0,819	5,456E-04	3,031E-06	-
12	0,509	100	1,844E-03	3,714E-04	0,60	1,107E-03	25	0,819	2,721E-04	1,512E-06	-
15	0,709	100	2,569E-03	7,246E-04	0,60	1,541E-03	25	0,819	5,310E-04	2,950E-06	-
18	0,935	100	3,388E-03	8,188E-04	0,60	2,033E-03	25	0,819	6,000E-04	3,333E-06	-
21	1,072	100	3,884E-03	4,964E-04	0,60	2,330E-03	25	0,819	3,637E-04	2,021E-06	-
Pumpendrehzahl: 150 rpm											
Kleiner Rohrreaktor mit Kühlschlange											
Strahler: NNI 40/20											

Versuch: V_Akt4b

Zeit t [min]	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S [-]	Konzentration Triiodid c ₃ [mol/l]	Konzentrationsdifferenz Δc [mol/l]	Volumen V [l]	Molmenge n ₃ [mol]	Temperatur T [°C]	Quantenausbeute Φ [-]	Strahlungsintensität E [Einstein]	Photonenfluss Φ _p [Einstein/s]	Strahlerleistung P [W]
0	0,000	1	0,000E+00	-	0,60	-	25	0,819	-	-	-
3	0,189	25	1,712E-04	1,712E-04	0,60	1,027E-04	25	0,819	1,254E-04	6,969E-07	-
6	0,473	50	8,569E-04	6,857E-04	0,60	5,141E-04	25	0,819	5,025E-04	2,791E-06	-
9	0,989	50	1,792E-03	9,348E-04	0,60	1,075E-03	25	0,819	6,850E-04	3,805E-06	-
12	0,628	100	2,275E-03	4,837E-04	0,60	1,365E-03	25	0,819	3,544E-04	1,969E-06	-
15	0,833	100	3,018E-03	7,428E-04	0,60	1,811E-03	25	0,819	5,443E-04	3,024E-06	-
18	1,044	100	3,783E-03	7,645E-04	0,60	2,270E-03	25	0,819	5,602E-04	3,112E-06	-
21	1,258	100	4,558E-03	7,754E-04	0,60	2,735E-03	25	0,819	5,682E-04	3,156E-06	-
Pumpendrehzahl: 150 rpm											
Kleiner Rohrreaktor mit Kühlschlange											
Strahler: NNI 40/20											

Aus Versuchen 4a - 4b gemittelte Strahlerleistung:	1,39	W
Auf gesamte Strahlerlänge (22 cm) bezogene Leistung:	1,70	W

Versuch: V_Akt5a

Zeit t [min]	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S [-]	Konzentration Triiodid c_{I_3} [mol/l]	Konzentrationsdifferenz Δc [mol/l]	Volumen V [l]	Molmenge n_B [mol]	Temperatur T [°C]	Quantenausbeute Φ [-]	Strahlungsintensität E [Einstein]	Photonenfluss Φ_p [Einstein/s]	Strahlerleistung P [W]
0	0,042	1	1,522E-06	-	0,90	-	25	0,819	-	-	-
3	0,172	25	1,558E-04	1,543E-04	0,90	1,402E-04	25	0,819	1,696E-04	9,421E-07	-
6	0,262	50	4,746E-04	3,188E-04	0,90	4,272E-04	25	0,819	3,505E-04	1,947E-06	-
9	0,576	50	1,043E-03	5,688E-04	0,90	9,391E-04	25	0,819	6,252E-04	3,474E-06	-
12	0,356	100	1,290E-03	2,464E-04	0,90	1,161E-03	25	0,819	2,708E-04	1,504E-06	-
15	0,506	100	1,833E-03	5,435E-04	0,90	1,650E-03	25	0,819	5,974E-04	3,319E-06	-
18	0,679	100	2,460E-03	6,268E-04	0,90	2,214E-03	25	0,819	6,890E-04	3,828E-06	-
21	0,825	100	2,989E-03	5,290E-04	0,90	2,690E-03	25	0,819	5,814E-04	3,230E-06	-
Pumpendrehzahl: 150 rpm											
Großer Rohrreaktor mit Kühlschlange											
Strahler: NNI 40/20											
										2,606E-06	1,23
										3,463E-06	1,63

Versuch: V_Akt5b

Zeit t [min]	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S [-]	Konzentration Triiodid c_{I_3} [mol/l]	Konzentrationsdifferenz Δc [mol/l]	Volumen V [l]	Molmenge n_B [mol]	Temperatur T [°C]	Quantenausbeute Φ [-]	Strahlungsintensität E [Einstein]	Photonenfluss Φ_p [Einstein/s]	Strahlerleistung P [W]
0	0,003	1	1,087E-07	-	0,90	-	25	0,819	-	-	-
3	0,059	25	5,344E-05	5,333E-05	0,90	4,810E-05	25	0,819	5,862E-05	3,257E-07	-
6	0,466	25	4,221E-04	3,687E-04	0,90	3,799E-04	25	0,819	4,052E-04	2,251E-06	-
9	1,075	25	9,737E-04	5,516E-04	0,90	8,764E-04	25	0,819	6,063E-04	3,368E-06	-
12	0,649	50	1,176E-03	2,020E-04	0,90	1,058E-03	25	0,819	2,220E-04	1,233E-06	-
15	0,935	50	1,694E-03	5,181E-04	0,90	1,524E-03	25	0,819	5,695E-04	3,164E-06	-
18	1,208	50	2,188E-03	4,946E-04	0,90	1,970E-03	25	0,819	5,436E-04	3,020E-06	-
21	1,617	50	2,929E-03	1,236E-03	0,90	2,636E-03	25	0,819	1,358E-03	3,772E-06	-
24	1,837	50	3,328E-03	1,139E-03	0,90	2,995E-03	25	0,819	1,252E-03	3,479E-06	-
Pumpendrehzahl: 150 rpm											
Großer Rohrreaktor mit Kühlschlange											
Strahler: NNI 40/20											
										2,577E-06	1,21
										3,361E-06	1,58

Aus Versuchen 5a - 5b gemittelte Strahlerleistung:
Auf gesamte Strahlerlänge (22 cm) bezogene Leistung:

1,61	W
1,96	W

Versuch: V_Akt8a

Zeit t [min]	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S [-]	Konzentration Triiodid c ₃ [mol/l]	Konzentrationsdifferenz Δc [mol/l]	Volumen V [l]	Molmenge n ₃ [mol]	Temperatur T [°C]	Quantenausbeute Φ [-]	Strahlungsintensität E [Einstein]	Photonenfluss Φ _p [Einstein/s]	Strahlerleistung P [W]
0	0,004	1	1,449E-07	-	0,90	-	25	0,819	-	-	-
3	0,103	10	3,732E-05	3,717E-05	0,90	3,359E-05	25	0,819	4,086E-05	2,270E-07	-
6	0,993	10	3,598E-04	3,225E-04	0,90	3,238E-04	25	0,819	3,544E-04	1,969E-06	-
9	1,743	10	6,315E-04	2,717E-04	0,90	5,684E-04	25	0,819	2,987E-04	1,659E-06	-
12	2,260	10	8,188E-04	1,873E-04	0,90	7,370E-04	25	0,819	2,059E-04	1,144E-06	-
15	1,232	25	1,116E-03	2,971E-04	0,90	1,004E-03	25	0,819	3,266E-04	1,814E-06	-
18	1,532	25	1,388E-03	2,717E-04	0,90	1,249E-03	25	0,819	2,987E-04	1,659E-06	-
21	1,803	25	1,633E-03	2,455E-04	0,90	1,470E-03	25	0,819	2,698E-04	1,499E-06	-
Pumpendrehzahl: 50 rpm											
Großer Rohrreaktor mit Kühlschlange											
Strahler: NNI 40/20											

Versuch: V_Akt8b

Zeit t [min]	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S [-]	Konzentration Triiodid c ₃ [mol/l]	Konzentrationsdifferenz Δc [mol/l]	Volumen V [l]	Molmenge n ₃ [mol]	Temperatur T [°C]	Quantenausbeute Φ [-]	Strahlungsintensität E [Einstein]	Photonenfluss Φ _p [Einstein/s]	Strahlerleistung P [W]
0	0,000	1	0,000E+00	-	0,90	-	25	0,819	-	-	-
3	0,000	10	0,000E+00	0,000E+00	0,90	0,000E+00	25	0,819	0,000E+00	0,000E+00	-
6	0,101	25	9,149E-05	9,149E-05	0,90	8,234E-05	25	0,819	1,006E-04	5,587E-07	-
9	0,442	25	4,004E-04	3,089E-04	0,90	3,603E-04	25	0,819	3,395E-04	1,886E-06	-
12	0,804	25	7,283E-04	3,279E-04	0,90	6,554E-04	25	0,819	3,604E-04	2,002E-06	-
15	0,383	50	6,938E-04	-3,442E-05	0,90	6,245E-04	25	0,819	-3,783E-05	-2,102E-07	-
18	0,552	50	1,000E-03	3,062E-04	0,90	9,000E-04	25	0,819	3,365E-04	1,870E-06	-
21	0,707	50	1,281E-03	5,870E-04	0,90	1,153E-03	25	0,819	6,452E-04	1,792E-06	-
24	0,867	50	1,571E-03	5,707E-04	0,90	1,414E-03	25	0,819	6,272E-04	1,742E-06	-
Pumpendrehzahl: 50 rpm											
Großer Rohrreaktor mit Kühlschlange											
Strahler: NNI 40/20											

Aus Versuchen 8a - 8b gemittelte Strahlerleistung:	0,82	W
Auf gesamte Strahlerlänge (22 cm) bezogene Leistung:	1,00	W

Versuch: V_Akt9a

Zeit t [min]	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S [-]	Konzentration Triiodid c ₃ [mol/l]	Konzentrationsdifferenz Δc [mol/l]	Volumen V [l]	Molmenge n ₃ [mol]	Temperatur T [°C]	Quantenausbeute Φ [-]	Strahlungsintensität E [Einstein]	Photonenfluss Φ _p [Einstein/s]	Strahlerleistung P [W]
0	0,007	1	2,536E-07	-	0,90	-	25	0,819	-	-	-
3	0,179	10	6,486E-05	6,460E-05	0,90	5,837E-05	25	0,819	7,101E-05	3,945E-07	-
6	1,266	10	4,587E-04	3,938E-04	0,90	4,128E-04	25	0,819	4,329E-04	2,405E-06	-
9	0,803	25	7,274E-04	2,687E-04	0,90	6,546E-04	25	0,819	2,953E-04	1,641E-06	-
12	1,241	25	1,124E-03	3,967E-04	0,90	1,012E-03	25	0,819	4,361E-04	2,423E-06	-
15	1,643	25	1,488E-03	3,641E-04	0,90	1,339E-03	25	0,819	4,002E-04	2,224E-06	-
18	0,919	50	1,665E-03	1,766E-04	0,90	1,498E-03	25	0,819	1,941E-04	1,079E-06	-
21	1,152	50	2,087E-03	4,221E-04	0,90	1,878E-03	25	0,819	4,640E-04	2,578E-06	-
Großer Rohrreaktor mit Kühlschlange und Rührer											
Pumpendrehzahl: 50 rpm											
Strahler: NNI 40/20											
Rührerdrehzahl: 1000 rpm											

Versuch: V_Akt9b

Zeit t [min]	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S [-]	Konzentration Triiodid c ₃ [mol/l]	Konzentrationsdifferenz Δc [mol/l]	Volumen V [l]	Molmenge n ₃ [mol]	Temperatur T [°C]	Quantenausbeute Φ [-]	Strahlungsintensität E [Einstein]	Photonenfluss Φ _p [Einstein/s]	Strahlerleistung P [W]
0	0,025	1	9,058E-07	-	0,90	-	25	0,819	-	-	-
3	0,176	10	6,377E-05	6,286E-05	0,90	5,739E-05	25	0,819	6,910E-05	3,839E-07	-
6	0,404	25	3,659E-04	3,022E-04	0,90	3,293E-04	25	0,819	3,321E-04	1,845E-06	-
9	0,906	25	8,207E-04	4,547E-04	0,90	7,386E-04	25	0,819	4,998E-04	2,777E-06	-
12	1,388	25	1,257E-03	4,366E-04	0,90	1,132E-03	25	0,819	4,799E-04	2,666E-06	-
15	0,838	50	1,518E-03	2,609E-04	0,90	1,366E-03	25	0,819	2,867E-04	1,593E-06	-
18	1,070	50	1,938E-03	4,203E-04	0,90	1,745E-03	25	0,819	4,620E-04	2,566E-06	-
21	1,282	50	2,322E-03	8,043E-04	0,90	2,090E-03	25	0,819	8,841E-04	2,456E-06	-
24	1,485	50	2,690E-03	7,518E-04	0,90	2,421E-03	25	0,819	8,264E-04	2,295E-06	-
Großer Rohrreaktor mit Kühlschlange und Rührer											
Pumpendrehzahl: 50 rpm											
Strahler: NNI 40/20											
Rührerdrehzahl: 1000 rpm											
Strahlerleistung P [W]											
2,073E-06											
2,552E-06											
0,98											
1,20											

Aus Versuchen 9a - 9b gemittelte Strahlerleistung:
 Auf gesamte Strahlerlänge (22 cm) bezogene Leistung:

1,17	W
1,43	W

Versuch: V_Akt10a

Zeit t [min]	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S [-]	Konzentration Triiodid c_{I_3} [mol/l]	Konzentrationsdifferenz Δc [mol/l]	Volumen V [l]	Molmenge n_B [mol]	Temperatur T [°C]	Quantenausbeute Φ [-]	Strahlungsintensität E [Einstein]	Photonenfluss Φ_p [Einstein/s]	Strahlerleistung P [W]
0	0,028	1	1,014E-06	-	0,90	-	25	0,819	-	-	-
3	0,359	10	1,301E-04	1,291E-04	0,90	1,171E-04	25	0,819	1,419E-04	7,881E-07	-
6	0,603	25	5,462E-04	4,161E-04	0,90	4,916E-04	25	0,819	4,574E-04	2,541E-06	-
9	0,453	50	8,207E-04	2,745E-04	0,90	7,386E-04	25	0,819	3,017E-04	1,676E-06	-
12	0,777	50	1,408E-03	5,870E-04	0,90	1,267E-03	25	0,819	6,452E-04	3,584E-06	-
15	0,351	100	1,272E-03	-1,359E-04	0,90	1,145E-03	25	0,819	-1,493E-04	-8,297E-07	-
18	0,515	100	1,866E-03	5,942E-04	0,90	1,679E-03	25	0,819	6,531E-04	3,628E-06	-
21	0,658	100	2,384E-03	5,181E-04	0,90	2,146E-03	25	0,819	5,695E-04	3,164E-06	-
Pumpendrehzahl: 150 rpm											
Rührerdrehzahl: 1000 rpm											
Großer Rohrreaktor mit Kühlschlange und Rührer											
Strahler: NNI 40/20											
Strahlerleistung: 0,98 W											
Strahlerleistung: 1,63 W											

Versuch: V_Akt10b

Zeit t [min]	Extinktion A bei 352 [nm]	Verdünnung S [-]	Konzentration Triiodid c_{I_3} [mol/l]	Konzentrationsdifferenz Δc [mol/l]	Volumen V [l]	Molmenge n_B [mol]	Temperatur T [°C]	Quantenausbeute Φ [-]	Strahlungsintensität E [Einstein]	Photonenfluss Φ_p [Einstein/s]	Strahlerleistung P [W]
0	0,028	1	1,014E-06	-	0,90	-	25	0,819	-	-	-
3	0,496	10	1,797E-04	1,787E-04	0,90	1,617E-04	25	0,819	1,964E-04	1,091E-06	-
6	0,540	25	4,891E-04	3,094E-04	0,90	4,402E-04	25	0,819	3,401E-04	1,889E-06	-
9	1,238	25	1,121E-03	6,322E-04	0,90	1,009E-03	25	0,819	6,949E-04	3,861E-06	-
12	0,756	50	1,370E-03	2,482E-04	0,90	1,233E-03	25	0,819	2,728E-04	1,516E-06	-
15	1,114	50	2,018E-03	6,486E-04	0,90	1,816E-03	25	0,819	7,129E-04	3,960E-06	-
18	1,403	50	2,542E-03	5,236E-04	0,90	2,288E-03	25	0,819	5,755E-04	3,197E-06	-
21	1,672	50	3,029E-03	4,873E-04	0,90	2,726E-03	25	0,819	5,356E-04	2,976E-06	-
24	1,897	50	3,437E-03	8,949E-04	0,90	3,093E-03	25	0,819	9,837E-04	2,732E-06	-
Pumpendrehzahl: 150 rpm											
Rührerdrehzahl: 1000 rpm											
Großer Rohrreaktor mit Kühlschlange und Rührer											
Strahler: NNI 40/20											
Strahlerleistung: 1,25 W											
Strahlerleistung: 1,58 W											

Aus Versuchen 10a - 10b gemittelte Strahlerleistung: **1,60 W**
 Auf gesamte Strahlerlänge (22 cm) bezogene Leistung: **1,96 W**

B Experimenteller Teil - Wasserstoffperoxid Abbau

Versuch: v_h2o2_nd1

Zeit t	pH	Temp.	Konz. O ₂ c _{O2}	Konz. H ₂ O ₂ verdünnt	Konz. H ₂ O ₂ c _{H2O2}	SAK _{254nm}
[min]	[-]	[°C]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[m ⁻¹]
0	5,61	26,6	8,34	20	500	31,5
15	5,43	26,9	27,70	15	375	30,4
30	5,34	26,3	30,70	12	300	23,0
45	5,42	26,0	32,48	10	250	19,5
60	5,42	25,9	32,84	8	200	19,9
90	5,58	25,9	30,52	6	150	11,5
120	5,79	26,0	28,87	4	100	10,9
150	6,70	26,0	25,44	3	75	4,9
180	5,91	26,0	22,21	2	50	2,9
210	5,97	26,1	19,26	1	25	1,4
240	6,16	26,2	16,44	-	15	0,8
270	6,53	26,1	13,86	-	8	0,8
300	6,12	26,1	12,16	-	6	0,8
330	6,17	26,2	10,62	-	4	1,3
360	6,15	26,1	9,50	-	3	0,8
390	6,20	26,2	8,63	-	1	0,4
420	6,42	26,2	8,01	-	1	0,0

Versuch: v_h2o2_md1

Zeit t	pH	Temp.	Konz. O ₂ c _{O2}	Konz. H ₂ O ₂ verdünnt	Konz. H ₂ O ₂ c _{H2O2}	SAK _{254nm}
[min]	[-]	[°C]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[m ⁻¹]
0	5,62	25,9	7,44	22,7	568	30,8
15	5,00	28,0	27,20	15	375	21,0
30	5,05	28,5	28,20	8	200	16,0
45	5,17	28,1	41,39	4	100	6,1
60	5,38	27,7	45,96	1	25	2,7
90	5,58	26,8	25,44	-	3	4,0
120	5,76	26,7	13,80	-	0,5	3,3
150	5,88	26,9	9,67	-	0,3	0,6
180	6,50	26,7	8,67	-	0	0,8

C Experimenteller Teil - 1,4-Dioxan Abbau

C.1 Eingangsanalytik des Synthetischen Abwassers

Synthetisches Abwasser vom 10.05.2010 (250 ml):

Konzentration

15 g/l 1,4-Dioxan

4 g/l Aceton

0,03 g/l THF

0,03 g/l Ethanol

mit entionisiertem Wasser

Messwert	gemessen mit...	Messergebnis	
Temperatur	Orion 5 Star	22,3	[°C]
pH-Wert	Orion 5 Star	6,22	[-]
Sauerstoff Konz.	Orion 5 Star	5,75	[mg/l]
Leitfähigkeit	Orion 3 Star	1,79	[µS/cm]
1,4-Dioxan Konz.	GC	15000	[mg/l]
Aceton Konzentration	GC	4000	[mg/l]
THF Konzentration	GC	30	[mg/l]
Ethanol Konzentration	GC	30	[mg/l]
H ₂ O ₂ -Konzentration	Messstäbchen	0	[mg/l]
SAK ₂₅₄	Nanocolor Photometer	113,6	[m ⁻¹]
CSB	Nanocolor 1500	36975	[mg/l]
Chlorid Konzentration	Nanocolor Chlorid 50	2,1	[mg/l]
Nitrit Konzentration	Nanocolor Nitrit 2	0,002	[mg/l]
Nitrat Konzentration	Nanocolor Nitrat 50	3,6	[mg/l]
Sulfat Konzentration	Nanocolor Sulfat 200	0	[mg/l]

Probe	SAK₂₅₄
PeroxUV_100%	113,6
PeroxUV_75%	84,7
PeroxUV_50%	58,4
PeroxUV_25%	31,1
PeroxUV_10%	14,8
PeroxUV_4%	8,3
PeroxUV_2%	5,5
PeroxUV_1%	4,5

C.2 GC Analyse des Synthetischen Abwassers

Sample	Area 1,4-Dioxan		C _{1,4} -Dioxan [mg/l]	Area Aceton		Area THF		Area Ethanol		Mittelwert [pA*s]
	[pA*s]	Mittelwert [pA*s]		[pA*s]	Mittelwert [pA*s]	[pA*s]	Mittelwert [pA*s]	[pA*s]	Mittelwert [pA*s]	
100%	14859,70	14832,89	15000	5074,84	4807,57	41,74	38,89	37,75	38,16	
100%	14884,60	-	-	5057,72	-	41,68	-	38,26	-	
75%	11191,20	11030,85	11250	3822,85	3751,04	31,47	30,85	-	27,36	
50%	7375,23	7448,36	7500	2512,55	2524,72	20,38	20,37	-	-	
25%	3757,41	3738,58	3750	1248,06	1206,43	-	-	-	-	
10%	1502,91	1492,77	1500	506,44	484,82	-	-	-	-	
100%	14721,80	-	-	4588,98	-	36,70	-	38,24	-	
100%	14720,80	-	-	4552,60	-	36,14	-	38,03	-	
4%	586,04	591,21	600	189,20	187,36	-	-	-	-	
2%	290,59	291,44	300	94,23	94,09	-	-	-	-	
1%	144,18	145,03	150	44,77	44,29	-	-	-	-	
100%	14606,40	-	-	4415,76	-	35,05	-	38,51	-	
100%	14996,80	-	-	4986,39	-	40,11	-	37,55	-	
75%	10870,50	-	-	3679,23	-	30,23	-	27,36	-	
50%	7521,48	-	-	2536,89	-	20,36	-	-	-	
25%	3719,75	-	-	1164,79	-	-	-	-	-	
10%	1482,63	-	-	463,20	-	-	-	-	-	
100%	14789,00	-	-	4834,45	-	39,55	-	38,59	-	
100%	15084,00	-	-	4949,82	-	40,15	-	38,31	-	
4%	596,38	-	-	185,52	-	-	-	-	-	
2%	292,29	-	-	93,94	-	-	-	-	-	
1%	145,88	-	-	43,80	-	-	-	-	-	

C.3 1,4-Dioxan Abbauprobungen

Versuch: PeroxUV_v01

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ c _{O2} [mg/l]	Leitfähigkeit [µS/cm]	C _{H2O2} verdünnt Messstäbchen [mg/l]	C _{H2O2} Messstäbchen [mg/l]	C _{H2O2} Photometer [mg/l]	Konz. 1,4- Dioxan c _{14D} [mg/l]	CSB [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]
0	25,2	4,88	7,29	7,01	23,8	-	595	287,35	651	17,4
30	23,8	5,57	1,66	103,70	15	375	-	26,83	513	24,5
60	24,8	6,02	0,96	180,00	10	250	-	3,78	445	41,6
90	25,0	5,64	1,00	205,70	8	200	216	0,00	390	45,3

Versuchsbedingungen:

Strahler: NNI 40/20
 Reaktorvolumen: 3 [l]
 Durchflussgeschwindigkeit: 50 [l/h]
 Rührergeschwindigkeit: 250 [rpm]
 Aufnahmeleistung: 35 [W]

Konzentrationen:

1,4-Dioxan: 300 [mg/l]
 H₂O_{2,Start}: 680 [mg/l]

Versuch: PeroxUV_v02

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ c _{O2} [mg/l]	Leitfähigkeit [µS/cm]	C _{H2O2} verdünnt Messstäbchen [mg/l]	C _{H2O2} Messstäbchen [mg/l]	C _{H2O2} Dulcometer [mg/l]	Konz. 1,4- Dioxan c _{14D} [mg/l]	CSB [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]
0	24,4	5,14	7,88	1334	-	570	437	288,29	625	32,4
15	25,2	3,89	1,13	1398	20	500	301	79,20	586	28,5
30	25,4	4,97	1,53	1402	15	375	200	22,42	630	30,7
45	25,3	5,27	1,64	1433	10	250	180	7,97	659	30,1
60	25,4	4,66	1,64	1436	9	225	142	2,80	611	28
75	25,4	5,18	0,82	1463	8	200	121	1,22	606	27
90	25,4	4,85	0,78	1464	7	175	100	0,00	686	26,2

Versuchsbedingungen:

Strahler: NNI 40/20
 Reaktorvolumen: 3 [l]
 Durchflussgeschwindigkeit: 150 [l/h]
 Rührergeschwindigkeit: 250 [rpm]
 Aufnahmeleistung: 35 [W]

Konzentrationen:

1,4-Dioxan: 300 [mg/l]
 H₂O_{2,Start}: 680 [mg/l]
 Natriumsulfat: 833 [mg/l]

Versuch: PeroxUV_v03

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ CO ₂ [mg/l]	Leitfähigkeit [µS/cm]	C _{H2O2} verdünnt Messstäbchen [mg/l]	C _{H2O2} Messstäbchen [mg/l]	C _{H2O2} Dulcometer [mg/l]	Konz. 1,4- Dioxan c _{14D} [mg/l]	CSB [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]
0	24,4	5,25	8,83	1076	25,5	638	638	861,58	1801	35,9
30	25,5	3,74	0,58	1178	8	200	178	335,49	-	26,8
60	25,3	3,53	0,55	1237	6	150	84	195,01	-	21,9
90	25,3	3,62	0,79	1275	4	100	54	131,95	-	25,1
120	25	3,64	0,60	1298	3	75	36	104,74	-	22,9
150	25,1	3,36	0,52	1320	2	50	28	87,24	-	21,6
180	25,1	3,54	2,80	1341	2	50	30	75,00	-	18,1
210	25,1	3,69	0,52	1356	1	25	22	62,47	-	22,8
240	25,1	3,47	0,56	1371	1	25	18	55,15	-	18,7
270	25,2	3,58	0,62	1385	1	25	15	48,48	-	16,1
300	25,3	3,37	0,70	1395	1	25	12	44,25	1349	12,9

Versuchsbedingungen:

Strahler:	NNI 40/20
Reaktorvolumen:	3 [l]
Durchflussgeschwindigkeit:	150 [l/h]
Rührergeschwindigkeit:	250 [rpm]
Aufnahmeleistung:	35 [W]

Konzentrationen:

1,4-Dioxan:	900 [mg/l]
H ₂ O _{2,Start} :	680 [mg/l]
Natriumsulfat:	667 [mg/l]

Versuch: PeroxUV_v04

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ CO ₂ [mg/l]	Leitfähigkeit [µS/cm]	C _{H2O2} Photometer [mg/l]	C _{H2O2} Dulcometer [mg/l]	Konz. 1,4- Dioxan c _{14D} [mg/l]	CSB [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]	H ₂ O ₂ - Dosierung [mg]
0	24,7	6,53	8,08	1086	417	417	866,59	1540	21,4	0
15	25,3	4,04	1,32	1140	-	293	558,26	-	31,0	2997
30	25,3	3,74	1,43	1194	-	319	311,18	-	43,0	2997
45	25,2	3,79	1,72	1276	-	329	152,29	-	53,9	1998
60	25,2	3,32	2,05	1321	-	329	87,39	-	54,5	1998
75	25,2	3,29	1,74	1362	-	350	51,95	-	63,4	1998
90	25,2	3,24	1,70	1402	-	349	31,10	-	71,0	999
105	25,3	3,22	1,70	1447	-	328	16,87	-	71,6	0
120	25,3	3,14	1,71	1475	-	309	9,91	-	76,5	0
135	25,2	3,14	1,78	1509	-	337	5,16	-	83,3	999
150	25,2	3,24	1,77	1533	-	329	3,14	-	79,2	0
165	25,4	3,16	1,69	1561	-	316	1,47	-	80,6	0
180	25,4	3,05	1,58	1587	-	303	0,00	1279	80,4	0

Versuchsbedingungen:

Strahler:	NNI 40/20
Reaktorvolumen:	3 [l]
Durchflussgeschwindigkeit:	150 [l/h]
Rührergeschwindigkeit:	250 [rpm]
Aufnahmeleistung:	35 [W]
Stromkosten:	0,1 [€/kWh]
H ₂ O ₂ Kosten:	0,45 [€/kg]

Konzentrationen:

1,4-Dioxan:	900 [mg/l]
H ₂ O _{2,Start} :	408 [mg/l]
Natriumsulfat:	667 [mg/l]

Versuch: PeroxUV_v05

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ C _{O2} [mg/l]	Leitfähigkeit [µS/cm]	C _{H2O2} Photometer [mg/l]	C _{H2O2} Dulcometer [mg/l]	Konz. 1,4-Dioxan C _{14D} [mg/l]	CSB [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]
0	25,0	5,67	9,44	1022	910	910	7125,1	20010	99,9
30	25,1	3,84	3,18	1103	-	1058	6131,05	-	114,6
60	25,4	3,47	2,99	1213	-	1044	5100,51	-	119,3
90	25,0	3,29	3,21	1313	-	1037	4304,23	-	125,8
120	25,0	3,46	3,06	1406	-	1017	3585,45	19140	127,0
150	25,2	3,82	2,98	1496	-	1068	3138,92	-	136,0
180	25,1	3,03	3,07	1579	-	1081	2733,39	-	139,8
210	25,1	3,43	3,90	1662	-	1487	2355,32	-	176,0
240	25,3	3,74	3,59	1746	-	1395	1981,88	16878	170,4
270	25,3	3,63	3,62	1826	-	1401	1715,51	-	183,2
300	25,2	3,84	3,93	1908	-	1501	1471,04	-	187,8
330	25,0	3,17	4,21	1984	-	1480	1290,27	-	193,2
360	25,0	3,61	4,06	2045	-	1404	1123,08	16443	190,8
390	24,9	3,21	4,04	2110	-	1402	992,05	-	188,2
420	24,5	3,43	3,60	2176	-	1250	885,86	15747	177,8

Versuchsbedingungen:

Strahler:	NNI 40/20	
Reaktorvolumen:	3	[l]
Durchflussgeschwindigkeit:	150	[l/h]
Rührergeschwindigkeit:	250	[rpm]
Aufnahmeleistung:	35	[W]
Stromkosten:	0,1	[€/kWh]
H2O2 Kosten:	0,45	[€/kg]

Konzentrationen:

1,4-Dioxan:	7500	[mg/l]
Aceton:	2000	[mg/l]
THF:	15	[mg/l]
Ethanol:	15	[mg/l]
H ₂ O _{2,Start} :	1000	[mg/l]
Natriumsulfat:	667	[mg/l]

Leistung und Wirtschaftlichkeit:

Zeit t [min]	H ₂ O ₂ - Dosierung [mg]	H ₂ O ₂ - Dosierung [mg]	Zeitleistung [kg/h]	Flächenzeit- leistung [kg/(m ² *h)]	spez. Energie- bedarf [kWh/kg]	spez. H ₂ O ₂ - Verbrauch [kg _{30H2O2} /kg _{14D}]	Stromkosten [€/kg _{14Dioxan}]	H ₂ O ₂ - Verbrauchs- [€/kg _{14Dioxan}]	Betriebs- kosten [€/kg _{14Dioxan}]
0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
30	8880	8880	0,0060	0,5964	5,87	6,33	0,59	2,85	3,44
60	6660	15540	0,0061	0,6074	5,76	4,20	0,58	1,89	2,47
90	3330	18870	0,0056	0,5642	6,20	3,41	0,62	1,54	2,16
120	4440	23310	0,0053	0,5309	6,59	3,14	0,66	1,41	2,07
150	5550	28860	0,0048	0,4783	7,32	3,25	0,73	1,46	2,19
180	4440	33300	0,0044	0,4392	7,97	3,29	0,80	1,48	2,28
210	9990	43290	0,0041	0,4088	8,56	3,72	0,86	1,68	2,53
240	3330	46620	0,0039	0,3857	9,07	3,67	0,91	1,65	2,56
270	4440	51060	0,0036	0,3606	9,70	3,76	0,97	1,69	2,66
300	3330	54390	0,0034	0,3392	10,32	3,80	1,03	1,71	2,74
330	3330	57720	0,0032	0,3183	11,00	3,87	1,10	1,74	2,84
360	2220	59940	0,0030	0,3001	11,66	3,88	1,17	1,75	2,91
390	3330	63270	0,0028	0,2831	12,36	3,98	1,24	1,79	3,03
420	1110	64380	0,0027	0,2674	13,09	3,97	1,31	1,79	3,10
									2,64

Versuch: PeroxUV_v06

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ C _{O2} [mg/l]	Leitfähigkeit [µS/cm]	C _{H2O2} Photometer [mg/l]	C _{H2O2} Dulcometer [mg/l]	Konz. 1,4- Dioxan C _{14D} [mg/l]	CSB [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]	H ₂ O ₂ - Dosierung [mg]
0	24,0	5,69	9,21	1071	724	724	3721,91	13398	65,9	0
30	25,2	3,84	1,55	1160	-	738	2755,15	-	72,8	5550
60	25,0	3,50	2,00	1263	-	707	1996,35	-	74,3	4440
90	25,0	3,31	2,31	1366	-	815	1474,93	-	89,2	5550
120	25,0	3,22	2,31	1451	-	878	1103,75	13050	98,1	4440
150	25,1	3,18	2,56	1575	-	988	839,77	-	114,4	2220
180	25,4	3,03	2,44	1596	-	1148	659,68	-	127,6	6660
210	25,2	3,01	2,91	1666	-	1113	507,57	-	129,0	2220
240	24,9	3,22	3,34	1732	-	1166	401,46	12702	146,2	3330
270	24,9	3,45	3,49	1792	-	1155	311,79	-	152,4	2220
300	25,0	2,94	4,89	1842	-	1528	241,72	-	181,4	6660
330	25,0	2,86	4,57	1906	-	1522	183,53	-	182,0	2220
360	25,0	2,80	4,71	1971	-	1422	145,46	12180	176,8	1110

Versuchsbedingungen:

Strahler:	NNI 40/20
Reaktorvolumen:	3 [l]
Durchflussgeschwindigkeit:	150 [l/h]
Rührergeschwindigkeit:	250 [rpm]
Aufnahmeleistung:	35 [W]

Konzentrationen:

1,4-Dioxan:	3750 [mg/l]
Aceton:	1000 [mg/l]
THF:	7,5 [mg/l]
Ethanol:	7,5 [mg/l]
H ₂ O _{2,Start} :	750 [mg/l]
Natriumsulfat:	667 [mg/l]

Versuch: PeroxUV_v07

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ C _{O2} [mg/l]	Leitfähigkeit [µS/cm]	C _{H2O2} Photometer [mg/l]	C _{H2O2} Dulcometer [mg/l]	Konz. 1,4- Dioxan C _{14D} [mg/l]	CSB [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]	H ₂ O ₂ - Dosierung [mg]
0	24,6	6,00	7,68	1071	1660	1693	3759,45	9222	89,8	0
30	26,1	3,73	2,81	1203	1740	1640	2541,03	-	92,6	8880
60	24,8	3,67	6,23	1362	-	1612	1756,23	-	96,2	7770
90	24,7	3,84	3,24	1495	-	1583	1238,62	-	100,2	4440
120	24,6	3,08	3,69	1597	-	1580	903,30	-	114,1	4440
150	24,6	2,97	4,36	1692	-	1633	668,05	-	118,8	5550
180	24,9	2,91	6,33	1763	-	1678	505,10	-	125,2	3330
210	25,0	3,22	5,45	1847	-	1581	386,35	-	125,5	2220
240	24,9	2,95	7,03	1905	-	1596	289,45	-	126,7	3330
270	24,9	2,84	6,51	1973	-	1605	219,28	-	131,0	2220
300	24,9	2,87	7,99	2038	-	1623	162,80	-	137,7	3330
330	24,9	2,86	7,77	2082	-	1628	126,87	-	142,2	2220
360	24,9	2,80	7,84	2130	-	1615	94,87	6221	142,3	1110

Versuchsbedingungen:

Strahler:	NNI 40/20
Reaktorvolumen:	3 [l]
Durchflussgeschwindigkeit:	150 [l/h]
Rührergeschwindigkeit:	250 [rpm]
Aufnahmeleistung:	35 [W]

Konzentrationen:

1,4-Dioxan:	3750 [mg/l]
Aceton:	1000 [mg/l]
THF:	7,5 [mg/l]
Ethanol:	7,5 [mg/l]
H ₂ O _{2,Start} :	1800 [mg/l]
Natriumsulfat:	667 [mg/l]

Versuch: PeroxUV_v08

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ c _{O2} [mg/l]	Leitfähigkeit [µS/cm]	c _{H2O2} Photometer [mg/l]	c _{H2O2} Dulcometer [mg/l]	Konz. 1,4- Dioxan c _{14D} [mg/l]	CSB [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]
0	15,4	5,14	8	1053	832	813	8146,59	23644	96,1
30	19,5	3,73	3	1178	-	825	6594,91	-	103,2
60	20,1	3,46	14	1308	-	802	5202,33	-	115,8
90	22,8	3,26	3	1401	-	917	4165,22	-	131,4
120	23,0	3,16	10	1503	-	899	3428,72	-	144,2
150	23,0	3,15	12	1606	-	905	2935,57	-	162,0
180	22,8	2,99	10	1702	-	931	2236,28	-	174,6
210	23,5	3,24	13	1798	-	1317	1702,44	-	218,2
240	23,5	3,54	10	1894	-	1285	1336,16	-	229,6
270	23,5	2,84	12	1989	-	1378	1096,56	-	257,8
300	23,5	2,96	12	2071	-	1324	857,03	17400	272,2

Versuchsbedingungen:

Strahler:	TQ 150	
Reaktorvolumen:	3	[l]
Durchflussgeschwindigkeit:	150	[l/h]
Rührergeschwindigkeit:	250	[rpm]
Aufnahmeleistung:	175	[W]
Stromkosten:	0,1	[€/kWh]
H2O2 Kosten:	0,45	[€/kg]

Konzentrationen:

1,4-Dioxan:	8400	[mg/l]
Aceton:	2000	[mg/l]
THF:	15	[mg/l]
Ethanol:	15	[mg/l]
H ₂ O _{2, start} :	900	[mg/l]
Natriumsulfat:	667	[mg/l]

Leistung und Wirtschaftlichkeit:

Zeit t [min]	H ₂ O ₂ - Dosierung [mg]	H ₂ O ₂ - Dosierung [mg]	Zeitleistung [kg/h]	Flächenzeit- leistung [kg/(m ² *h)]	spez. Energie- bedarf [kWh/kg]	spez. H ₂ O ₂ -Verbrauch [kg _{30%H2O2} /kg _{14Dioxan}]	Stromkosten [€/kg _{14Dioxan}]	H ₂ O ₂ - Verbrauchs- kosten [€/kg _{14Dioxan}]	Betriebs- kosten [€/kg _{14Dioxan}]
0	0	0	-	-	-	-	-	-	-
30	6660	6660	0,0093	0,9310	18,80	3,36	1,88	1,51	3,39
60	6660	13320	0,0088	0,8833	19,81	2,53	1,98	1,14	3,12
90	7770	21090	0,0080	0,7963	21,98	2,52	2,20	1,13	3,33
120	6660	27750	0,0071	0,7077	24,73	2,60	2,47	1,17	3,64
150	5550	33300	0,0063	0,6253	27,99	2,71	2,80	1,22	4,02
180	5550	38850	0,0059	0,5910	29,61	2,70	2,96	1,21	4,18
210	11100	49950	0,0055	0,5524	31,68	3,05	3,17	1,37	4,54
240	5550	55500	0,0051	0,5108	34,26	3,16	3,43	1,42	4,85
270	6660	62160	0,0047	0,4700	37,23	3,36	3,72	1,51	5,24
300	4440	66600	0,0044	0,4374	40,01	3,46	4,00	1,56	5,56
									4,19

Versuch: PeroxUV_v09

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ C _{O2} [mg/l]	Leitfähigkeit [mS/cm]	C _{H2O2} Photometer [mg/l]	C _{H2O2} Dulcometer [mg/l]	Konz. 1,4- Dioxan C _{14D} [mg/l]	CSB [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]	Chlorid [mg/l]	H ₂ O ₂ - Dosierung [mg]
0	24,7	5,06	18	14,62	-	855	7179,80	19697	96,5	5341	0
30	24,9	3,77	12	14,70	-	873	6257,62	-	95,5	-	4440
60	25,1	3,43	8	14,79	848	863	5107,23	-	96,0	-	3330
90	25,2	3,21	14	14,86	-	1016	4559,87	-	107,3	-	6660
120	24,4	3,15	9	14,96	-	920	4085,31	17504	107,0	-	3330
150	25,1	3,01	8	15,01	-	1004	3555,86	-	112,4	-	4440
180	25,1	3,05	6	15,08	-	980	3183,49	-	116,1	-	3330
210	25,1	2,90	9	15,17	-	1004	2771,85	-	120,8	-	3330
240	25,2	2,83	12	15,22	-	1077	2422,35	15347	129,7	-	4440
270	25,1	2,79	11	15,31	-	1073	2149,24	-	132,7	-	3330
300	25,1	2,78	12	15,37	-	1065	1847,11	-	132,7	-	3330
330	25,1	2,73	14	15,43	-	1075	1649,04	-	141,9	-	2220
360	25,1	2,73	11	15,48	-	1058	1464,97	14929	142,5	5257	2220

Versuchsbedingungen:

Strahler:	NNI 40/20
Reaktorvolumen:	3 [l]
Durchflussgeschwindigkeit:	150 [l/h]
Rührergeschwindigkeit:	250 [rpm]
Aufnahmeleistung:	35 [W]
Stromkosten:	0,1 [€/kWh]
H2O2 Kosten:	0,45 [€/kg]

Konzentrationen:

1,4-Dioxan:	7500 [mg/l]
Aceton:	2000 [mg/l]
THF:	15 [mg/l]
Ethanol:	15 [mg/l]
H ₂ O _{2,Start} :	900 [mg/l]
Chlorid:	5000 [mg/l]

Versuch: PeroxUV_v10

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ C _{O2} [mg/l]	Leitfähigkeit [µS/cm]	C _{H2O2} Photometer [mg/l]	C _{H2O2} Dulcometer [mg/l]	Konz. 1,4- Dioxan C _{14D} [mg/l]	CSB [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]	Carbonat- härte [°dH]	H ₂ O ₂ - Dosierung [mg]
0	22,8	7,76	9,8	969	-	801	7288,70	18096	100,3	14,6	0
30	26,2	7,14	1,6	975	-	842	6038,00	-	128,9	-	9990
60	25,2	6,06	3,0	992	-	778	5204,28	-	108,2	-	2220
90	24,9	4,40	3,0	1023	-	826	4382,22	-	103,1	-	4440
120	25,1	3,97	2,5	1045	-	825	3806,76	16843	106,5	-	4440
150	24,9	3,77	2,2	1067	-	813	3371,92	-	109,2	-	4440
180	25,0	3,64	3,2	1094	1380	852	2931,57	-	109,4	-	3330
210	25,1	3,72	12,0	1120	-	856	2577,00	-	120,5	-	3330
240	24,9	3,59	7,1	1150	-	848	2290,33	15312	122,1	-	3330
270	25,0	3,45	8,0	1181	-	874	2043,49	-	128,7	-	3330
300	25,0	3,32	8,3	1216	-	827	1941,33	-	129,4	-	2220
330	25,2	3,34	10,1	1245	-	818	1815,51	-	129,9	-	2220
360	25,0	3,22	3,7	1277	-	793	1717,21	14755	133,8	1,7	2220

Versuchsbedingungen:

Strahler:	NNI 40/20
Reaktorvolumen:	3 [l]
Durchflussgeschwindigkeit:	150 [l/h]
Rührergeschwindigkeit:	250 [rpm]
Aufnahmeleistung:	35 [W]
Stromkosten:	0,1 [€/kWh]
H2O2 Kosten:	0,45 [€/kg]

Konzentrationen:

Leitungswasser verwendet!!!	
1,4-Dioxan:	7500 [mg/l]
Aceton:	2000 [mg/l]
THF:	15 [mg/l]
Ethanol:	15 [mg/l]
H ₂ O _{2,Start} :	900 [mg/l]
Natriumsulfat:	178 [mg/l]

Versuch: PeroxUV_v12

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ c _{O2} [mg/l]	Leitfähigkeit [µS/cm]	C _{H2O2} Photometer [mg/l]	C _{H2O2} Dulcometer [mg/l]	Konz. 1,4- Dioxan c _{14D} [mg/l]	CSB [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]	H ₂ O ₂ - Dosierung [mg]
0	24,1	6,09	0,85	1048	834	834	7231,31	16878	95,0	0
30	25,2	3,68	0,78	1130	898	821	6099,18	-	100,8	5550
60	24,6	3,34	0,93	1227	948	839	5234,75	-	104,5	5550
90	25,0	3,18	0,96	1301	870	753	4505,48	-	103,6	3330
120	25,0	3,07	0,98	1376	926	812	3997,11	16530	111,8	4440
150	25,0	2,97	0,98	1457	1015	854	3613,41	-	118,1	4440
180	24,8	2,90	0,96	1520	1025	865	3012,29	-	123,1	3330
210	24,7	2,85	0,92	1589	1045	878	2710,62	-	127,1	3330
240	25,0	2,79	1,01	1646	1090	913	2428,94	15486	133,5	3330
270	25,0	2,75	1,03	1707	1055	863	2162,27	-	136,7	2220
300	25,1	2,72	1,04	1761	1130	922	1970,52	-	146,4	3330
330	25,1	2,70	1,03	1812	1110	910	1825,50	-	149,3	2220
360	25,1	2,68	1,03	1863	1095	901	1635,50	14790	152,4	2220

Versuchsbedingungen:

Strahler:	NNI 40/20
Reaktorvolumen:	3 [l]
Durchflussgeschwindigkeit:	150 [l/h]
Rührergeschwindigkeit:	250 [rpm]
Aufnahmeleistung:	35 [W]
Stromkosten:	0,1 [€/kWh]
H2O2 Kosten:	0,45 [€/kg]
Begasung mit Stickstoff:	100 - 200 [NI/h]

Konzentrationen:

1,4-Dioxan:	7500 [mg/l]
Aceton:	2000 [mg/l]
THF:	15 [mg/l]
Ethanol:	15 [mg/l]
H ₂ O _{2,Start} :	900 [mg/l]
Natriumsulfat:	667 [mg/l]

Versuch: PeroxUV_v13

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ c _{O2} [mg/l]	Leitfähigkeit [µS/cm]	C _{H2O2} Photometer [mg/l]	C _{H2O2} Dulcometer [mg/l]	Konz. 1,4- Dioxan c _{14D} [mg/l]	CSB [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]	H ₂ O ₂ - Dosierung [mg]
0	24,6	5,15	7,73	1094	842	842	7316,10	16704	97,1	0
30	24,9	3,73	1,15	1157	-	455	6635,48		80,9	0
60	24,9	3,49	1,15	1208	-	207	6175,32		70,0	0
90	24,9	3,38	1,14	1243	-	75	5871,13		64,7	0
120	24,9	3,31	1,13	1271	62,4	30	5696,08	16948	60,9	0

Versuchsbedingungen:

Strahler:	NNI 40/20
Reaktorvolumen:	3 [l]
Durchflussgeschwindigkeit:	150 [l/h]
Rührergeschwindigkeit:	250 [rpm]
Aufnahmeleistung:	35 [W]
Stromkosten:	0,1 [€/kWh]
H2O2 Kosten:	0,45 [€/kg]

Konzentrationen:

1,4-Dioxan:	7500 [mg/l]
Aceton:	2000 [mg/l]
THF:	15 [mg/l]
Ethanol:	15 [mg/l]
H ₂ O _{2,Start} :	900 [mg/l]
Natriumsulfat:	667 [mg/l]

Versuch: PeroxUV_v14

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ c _{O2} [mg/l]	Leitfähigkeit [µS/cm]	c _{H2O2} Photometer [mg/l]	c _{H2O2} Dulcometer [mg/l]	Konz. 1,4- Dioxan c _{14D} [mg/l]	CSB [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]	H ₂ O ₂ - Dosierung [mg]
0	23,9	5,53	36,34	1055	838	838	7271,11	16878	96,6	0
30	25,0	4,46	33,72	1066	-	788	6897,93	-	93,4	0
60	24,9	4,11	33,49	1080	850	837	6606,78	-	95,6	1110
90	24,8	3,89	33,48	1101	-	785	6367,38	-	92,3	0
120	24,4	3,73	33,07	1164	870	843	6201,96	16078	94,2	1110
150	24,9	3,60	32,91	1144	-	802	5804,80	-	92,1	0
180	25,0	3,50	32,72	1163	-	861	5615,26	-	92,6	1110
210	25,0	3,40	32,45	1192	-	819	5316,19	-	91,8	0
240	25,0	3,32	32,38	1218	900	880	4973,42	15312	93,9	1110
270	25,0	3,27	32,44	1245	-	836	4653,29	-	90,6	0
300	25,1	3,20	32,22	1272	-	793	4405,94	-	87,8	0
330	25,2	3,14	31,84	1309	-	856	4159,66	-	90,2	1110
360	24,9	3,10	31,93	1341	-	813	3807,83	14755	87,0	0

Versuchsbedingungen:

Strahler:	NNI 40/20
Reaktorvolumen:	3 [l]
Durchflussgeschwindigkeit:	150 [l/h]
Rührergeschwindigkeit:	250 [rpm]
Aufnahmeleistung:	35 [W]
Stromkosten:	0,1 [€/kWh]
H ₂ O ₂ Kosten:	0,45 [€/kg]
Begasung mit O ₂ reinst:	100 - 200 [NI/h]

Konzentrationen:

1,4-Dioxan:	7500 [mg/l]
Aceton:	2000 [mg/l]
THF:	15 [mg/l]
Ethanol:	15 [mg/l]
H ₂ O _{2,Start} :	900 [mg/l]
Natriumsulfat:	667 [mg/l]

Versuch: PeroxUV_vx1

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ C _{O2} [mg/l]	Leitfähigkeit [µS/cm]	C _{H2O2} Photometer [mg/l]	C _{H2O2} Dulcometer [mg/l]	Konz. 1,4- Dioxan C _{14D} [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]	H ₂ O ₂ - Dosierung [mg]
vor 0	-	-	-	-	-	-	15106,67	96,8	0
0	24,9	5,58	10,56	1030	1590	1590	14772,73	193,6	0
30	25,9	3,78	3,49	1116	-	1500	13475,27	187,8	8880
60	26,6	3,54	3,12	1209	-	1396	12355,09	190,2	5550
90	26,2	3,36	3,09	1317	-	1409	11129,79	189,8	7770
120	26,1	3,16	3,26	-	-	1400	10036,29	190,2	5550

Versuchsbedingungen:

Strahler: NNI 40/20
 Reaktorvolumen: 3 [l]
 Durchflussgeschwindigkeit: 150 [l/h]
 Rührergeschwindigkeit: 250 [rpm]
 Aufnahmeleistung: 35 [W]

Konzentrationen:

1,4-Dioxan: 15000 [mg/l]
 Aceton: 4000 [mg/l]
 THF: 30 [mg/l]
 Ethanol: 30 [mg/l]
 H₂O_{2,Start}: 1800 [mg/l]
 Natriumsulfat: 667 [mg/l]

Versuch: PeroxUV_vx2

Zeit t [min]	Temp. T [°C]	pH [-]	Konz. O ₂ C _{O2} [mg/l]	Leitfähigkeit [µS/cm]	C _{H2O2} Photometer [mg/l]	C _{H2O2} Dulcometer [mg/l]	Konz. 1,4- Dioxan C _{14D} [mg/l]	CSB [mg/l]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]	H ₂ O ₂ - Dosierung [mg]
0	23,6	6,22	8,03	1081	-	-	3816,60	-	22,2	-
30	24,0	4,96	6,16	1085	-	-	3759,66	-	23,6	-
60	24,0	4,49	0,39	1103	-	-	3634,71	-	24,8	-
90	24,1	5,59	0,38	1106	-	-	3552,55	-	24,5	-
120	24,3	5,70	1,76	1125	-	-	3463,63	-	21,5	-
150	24,3	5,44	1,40	1137	-	-	3448,22	-	20,9	-
0	24,3	5,44	2,20	1156	-	869	3448,22	-	60,9	0
30	24,6	5,36	2,76	1200	-	611	2613,64	-	60,2	2220
60	24,6	3,90	1,64	1278	-	461	2063,89	-	58,5	3330
90	24,6	4,46	1,48	1338	-	404	1698,23	-	61,1	2220
120	24,5	3,55	1,97	1805	-	355	1282,52	-	66,0	2220
150	24,5	3,56	2,54	1448	-	310	1193,28	-	64,2	1110
180	24,6	3,53	2,46	1448	-	207	1035,41	-	65,0	0
210	24,6	2,27	2,21	1528	-	147	923,85	12876	55,0	0

Σ = 11100

Versuchsbedingungen:

Strahler: NNI 40/20
 Reaktorvolumen: 3 [l]
 Durchflussgeschwindigkeit: 150 [l/h]
 Rührergeschwindigkeit: 250 [rpm]
 Aufnahmeleistung: 35 [W]

Konzentrationen:

1,4-Dioxan: 3750 [mg/l]
 Aceton: 1000 [mg/l]
 THF: 7,5 [mg/l]
 Ethanol: 7,5 [mg/l]
 H₂O_{2,Start}: 750 [mg/l]
 Natriumsulfat: 667 [mg/l]