

Nikolai Otto

**Evaluierung eines UV-A-LED-
Panelreaktorkonzepts für Photo-
Oxidationsverfahren in der
(Ab-)Wasserreinigung**

FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSINSTITUT FÜR
INDUSTRIE- UND SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT SOWIE
ABFALLWIRTSCHAFT E.V. (FEI)

Nikolai Otto

**Evaluierung eines UV-A-LED-
Panelreaktorkonzepts für Photo-
Oxidationsverfahren in der
(Ab-)Wasserreinigung**

D 93

IMPRESSUM

Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet die Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar

Nikolai Otto

Evaluierung eines UV-A-LED-Paneelreaktorkonzepts für Photo-Oxidationsverfahren in der (Ab-)Wasserreinigung

Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft e.V. (FEI)

Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 251



Layout:

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft
der Universität Stuttgart ISWA
Bandtäle 2, 70569 Stuttgart

Druck:

e.kurz + co. druck und medientechnik gmbh
Kernerstr. 5, 70182 Stuttgart

©2022 Alle Rechte vorbehalten

Printed in Germany

Evaluierung eines UV-A-LED- Paneelreaktorkonzepts für Photo- Oxidationsverfahren in der (Ab-)Wasserreinigung

Von der Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Nikolai Otto

aus

Biberach a. d. Riß

Hauptberichter: PD Dr.-Ing. habil. Harald Schönberger

1. Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Heidrun Steinmetz

2. Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Londong

Tag der mündlichen Prüfung: 05.04.2022

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft
der Universität Stuttgart

2022

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen und zum Erfolg der Arbeit beigetragen haben.

Frau Prof. Dr.-Ing. Heidrun Steinmetz danke ich für die Unterstützung über den gesamten Weg meiner Promotion, vom ersten Gespräch und der Annahme als Doktorand bis zur Disputation. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn PD Dr.-Ing. habil. Harald Schönberger für die Übernahme der Rolle als Hauptberichter, bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Londong für die Übernahme des Co-Referats, sowie bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Nowak für die kurzfristige Mitwirkung als Vorsitzender des Prüfungsausschusses.

Daneben geht mein Dank an Herrn Dr.-Ing. Uwe Menzel, der mich nach der Diplomarbeit in seinen Arbeitsbereich „Industrielle Wasser- und Abwassertechnik“ aufgenommen hat und das großzügige von ihm entgegengebrachte Vertrauen bei der Beantragung und Durchführung von Forschungsprojekten, welches mir notwendige Freiräume für die Bearbeitung der Dissertation ermöglicht hat.

Sehr herzlich möchte ich mich bei Ali, Apostolos, Christopher, Daniel, Elina, Josefine, Juan, Kea, Marios, Michael, Ramona, Sadaf, Steffen, Susanne, Thiago, Tobias und Xinxin bedanken, die mir als wissenschaftliche Hilfskräfte oder im Rahmen ihrer Abschlussarbeit beim Betrieb der Versuchsanlagen helfend zur Seite standen. Dies gilt vor allem auch für Elisa Kerber Schoenell, die als Gastdoktorandin von der Universidade Feevale mit mir gemeinsame Experimente geplant und durchgeführt hat.

Beim Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile der Universität Stuttgart bedanke ich mich für die langjährige kooperative Zusammenarbeit und die Überlassung von Infrastruktur. Namentlich erwähnen möchte ich hierbei Dipl.-Ing. Andreas Vogel für die vielen gemeinsamen fruchtbaren Diskussionen, die Entwicklung von Ideen sowie als zuverlässigen Projektpartner. Darüber hinaus danke ich Herrn apl. Prof. Dr. rer. nat. Frank Kern und Herrn apl. Prof. Dr. rer. nat. Andreas Killinger für die Klärung von Fragen insbesondere zur Reaktionskinetik, zu Materialeigenschaften und zu Beschichtungsverfahren. Bei Herrn Willi Schwan bedanke ich mich für die Einführung in die Nutzung von Messgeräten und die Interpretationshilfe bei der Materialcharakterisierung. Lukas, Christian und Matthias danke ich für die fachlichen Diskurse.

Des Weiteren richtet sich mein Dank an Christian Leiblein, Siegfried Pauls und Thomas Kuzman, die als Projekt- und Ansprechpartner wesentlich zur Realisierung der Versuchsanlagen beigetragen haben.

PD Dr.-Ing. habil. Daniel Dobslaw, Dr. rer. nat. Bertram Kuch, Prof. Dr. rer. nat. habil. Jörg Metzger, Prof. Dr.-Ing. Tobias Schnabel und Julia Wolters bin ich sehr dankbar für den thematischen Gedankenaustausch.

Ein großes Dankeschön gilt der Geschäftsstelle und dem Sekretariat des Instituts für die organisatorische Hilfe, den Mitarbeitern der Werkstatt und des Lehr- und Forschungsklärwerks für die technische Unterstützung, sowie den beteiligten CTAs und dem Lehr- und Forschungslabor für Analytik und hilfreiche Diskussionen.

Nicht zuletzt möchte ich für die moralische Unterstützung, die tolle Atmosphäre und die außergewöhnliche Zeit am Institut ein großes Dankeschön an meine Kolleginnen und Kollegen richten: Ali, Anna, Asya, Benjamin, Bettina, Caleb, Carsten, Christine, Claudia, Cristina, Daniela, Dominik, Eddi, Hanna, Hildemar, Imee, Johanna, Karen, Katrin, Lily, Macarena, Manuel, Marie, Martina, Matthias, Michaela, Mohammed, Philipp, Ralf, Sebastian, Sophie, Steffen, Stephan, Till, Timo, Tobi, Uli, Volker, Walter, Yannic und alle anderen, die an dieser Stelle nicht explizit erwähnt sind.

Mein allergrößter Dank gebührt jedoch meiner Familie, meinen Freunden und vor allem Linda, die mich jahrelang mit großem Verständnis auf diesem Weg durch alle Phasen begleitet und mich in vielfältiger Weise unglaublich unterstützt haben.

Abschließend danke ich dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie für die finanzielle Förderung der im Rahmen dieser Dissertation bearbeiteten Forschungsprojekte.

Konferenzbeiträge und Veröffentlichungen

Nachfolgend ist ein Auszug von Beiträgen aufgelistet, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit entstanden sind und vorab in wissenschaftlichen Zeitschriften oder auf Fachkonferenzen publiziert wurden.

Kerber Schoenell, E.; Otto, N.; Rodrigues, M. A. S., Metzger, J.

Removal of organic micropollutants from treated municipal wastewater by O₃/UV/H₂O₂ in a UVA-LED reactor

Ozone: Science & Engineering, 2021, S. 1–10

DOI: 10.1080/01919512.2021.1900716

Otto, N.; Kerber Schoenell, E.; Rodrigues, M. A. S., Metzger, J.

Effect of ozonation and photo-oxidation of organic micropollutants in municipal sewage

11th IWA Micropol & Ecohazard Conference, Seoul/Südkorea., 20.–24. Oktober 2019, S. 354–356

Vu, T.; Otto, N.; Vogel, A.; Kern, F.; Killinger, A.; Gadow, R.

Efficiently quantifying the anatase content and investigating its effect on the photocatalytic activity of titania coatings by suspension plasma spraying

Surface and Coatings Technology, 2018, 371, S. 117–123

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.07.064

Otto, N.; Hojenski, R.; Els, J.; Stehle, S.; Huthmacher, S.; Vogel, A.; Menzel, U.

Stacked UV-LED panels with photocatalytic coatings for removal of dye and persistent organic pollutants

Industrial Water 2018, Frankfurt/M., 27.–29. November 2018, S. 226

Otto, N.; Vu, T.; Hojenski, R.; Els, J.; Vogel, A.; Menzel, U.

Evaluation of coating parameters and photocatalytic performance of immobilized TiO₂ using thermokinetic, wet chemical and vacuum deposition processes

3rd International Conference on New Photocatalytic Materials for Environment, Energy and Sustainability (NPM-3) and 4th International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for the Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces (PAOT-4), Porto/Portugal, 10.–13. Juli 2018

Otto, N.; Hojenski, R.; Els, J.; Vu, T.; Vogel, A.; Menzel, U.

Coated Light Panels increasing Modularity and Surface-To-Volume Ratio of Immobilized Photocatalysts for Water Treatment

10th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA10), Almería/Spanien, 04.–08. Juni 2018, S. 305–306

Vu, T.; Otto, N.; Vogel, A.; Kern, F.; Killinger, A.; Gadow, R.

Investigating influences of suspension plasma spray parameters on photocatalytic activity of TiO₂ coatings

International Thermal Spray Conference (ITSC), Düsseldorf, 07.–09. Juni 2017, 336, S. 1132–1136

Vu, T.; Otto, N.; Vogel, A.; Kern, F.; Killinger, A.; Gadow, R.

Photocatalytically active Titania Coatings for Water Treatment

Jahrbuch Oberflächentechnik 2017, 73, S. 146–153

Vu, T.; Otto, N.; Vogel, A.; Kern, F.; Killinger, A.; Gadow, R.

Solid evidences proving the role of anatase content in TiO₂ photocatalytic coatings by suspension plasma spraying

8th Les Rencontres Internationales sur la Projection Thermique, Limoges/Frankreich, 06.–08. Dezember 2017

Kurzfassung

Weitergehende Oxidationsverfahren auf Basis von Ozon oder Wasserstoffperoxid zählen heute zum Stand der Technik in der Wasseraufbereitung, sowie zum Teil auch bei der Entfernung von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Diese Verfahren sind auf die kontinuierliche Dosierung von Oxidationsmitteln angewiesen und erfordern entsprechende Sicherheitsmaßnahmen. Die Miniaturisierung von Leuchtquellen und die industrielle Herstellung immer effizienterer Leuchtdioden (LED) ermöglicht es mittlerweile, künstliche kontrollierbare Strahlung kostengünstig zu erzeugen, die auch für Photo-Oxidationsverfahren verwendet werden kann. Hierbei wird die Energie von Photonen für die Photolyse von Oxidationsmitteln oder für katalytische Redox-Reaktionen (ggf. ganz ohne zusätzliche Dosierung von Chemikalien) genutzt. Photo-Oxidationsverfahren funktionieren i. d. R. besonders wirksam mit höherenergetischen Photonen der UV-Strahlung, wobei mittlerweile vor allem im UV-A-Bereich bereits technisch ausgereifte Leuchtdioden kommerziell verfügbar sind, die für heterogene photokatalytische Prozesse ausreichen.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung eines neuartigen Reaktorkonzepts, in welchem Photonen durch UV-A-LED-Leuchtpaneele in die Reaktorkammer eingebracht werden. Durch die Einkopplung von Licht in die transparenten Paneele entstehen große spezifische Grenzflächen, aus denen die Strahlung in den Reaktorraum auskoppeln kann. Ein Bestandteil der Arbeit ist die Evaluation verschiedener Oberflächenmodifikationen der Paneele, die die Lichtauskopplung maßgeblich beeinflussen. Hierfür wurden im Labormaßstab standardisierte Versuche zur Entfärbung von Methylblau mit verschiedenen Verfahren vollzogen, darunter die direkte UV-A-Photolyse als Referenz, die Zugabe von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oder Titandioxid (TiO_2)-Nanopartikeln, sowie das durch Eisensalze katalysierte Photo-Fenton-Verfahren. Besonders vorteilhaft für eine größtmögliche Lichtausnutzung kann sich eine direkte Beschichtung der Paneele mit immobilisierten Photokatalysatoren auswirken, weil so ausgekoppelte Photonen nicht durch wirkungslose Absorption in der Wassermatrix verloren gehen können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dazu 67 beschichtete Varianten getestet, die sich in ihren Beschichtungsverfahren (Gasphasenabscheidung, thermisches Spritzen, Sol-Gel und weitere nasschemische Verfahren) sowie verschiedenen Beschichtungsparametern unterscheiden. An ausgewählten Versuchskonstellationen wurden die Standardversuche hinsichtlich ausgewählter Betriebsparameter (Strömungsgeschwindigkeit, pH, Katalysatorkonzentration, Bestrahlungseigenschaften, u. a.), sowie der Wasserhintergrundmatrix variiert, um die Auswirkung dieser Einflussfaktoren zu ergründen. Schließlich wurden die Erkenntnisse der Laborversuche auf eine Pilotanlage im halbtechnischen Maßstab übertragen, in der sowohl oberflächenmodifizierte unbeschichtete, als auch zwei verschiedene Arten von photokatalytisch beschichteten Paneelen getestet wurden. Weiterhin erfolgte eine Evaluation der Entfernung von Mikroverunreinigungen aus dem Ablauf einer kommunalen Kläranlage, wobei zusätzlich zu den oben genannten Verfahren (direkte UV-A Photolyse, UV-

A/H₂O₂, TiO₂-Photokatalyse, Photo-Fenton) erstmals auch die UV-A-Photolyse von Ozon zum Einsatz kam.

In der halbtechnischen Versuchsanlage betrug die spezifische beleuchtete Oberfläche etwa 80 m²/m³ bezogen auf das Reaktorleervolumen, bzw. etwa 107 m²/m³ bezogen auf das Medienvolumen im Reaktor mit eingelegten, vertikal gestapelten LED-Paneeelen. Eine kinetische Auswertung (pseudo-)erster Ordnung der Versuche unter den vorherrschenden Randbedingungen für die Entfärbung von 10 µmol/l (3,2 mg/l) Methylblau in Reinstwasser mit Zusatz von TiO₂ oder H₂O₂ ergab Halbwertszeiten zwischen 1,5 und 5 Stunden, was im Mittel etwa 10–20-mal schneller war als bei vergleichbarer UV-A-Photolyse ohne Oxidationsmittel oder Katalysator. Im Vergleich der untersuchten Verfahren wurden mit dem Photo-Fenton-Verfahren die besten Ergebnisse erzielt, sofern die Reaktion auf pH 2 eingestellt wurde. Hier betrug die Halbwertszeit in Einzelfällen weniger als 15 Minuten. Die Raum-Zeit-Ausbeute lag bei der reinen UV-A-Photolyse etwa bei 100–300 µmol/(m³·h) bzw. 32–96 mg/(m³·h), mit H₂O₂ oder suspendiertem TiO₂ bei etwa 500–1.700 µmol/(m³·h) bzw. 160–544 mg/(m³·h). Mit immobilisiertem TiO₂ hängt das Ergebnis sehr stark von den Schichteigenschaften ab und lag häufig im Bereich 1.000–5.000 µmol/(m³·h) bzw. 320–1.600 mg/(m³·h). Mit überdurchschnittlich guten photokatalytischen Schichten, sowie mit dem Photo-Fenton-Verfahren bei pH 2 wurden zum Teil Werte von ca. 15.000 µmol/(m³·h) bzw. 4.800 mg/(m³·h) erreicht. Dies sind deutlich größere Werte als mit den meisten anderen bisher bekannten photokatalytischen Reaktorkonzepten und zeigen, dass mit einer hohen Dichte an beleuchteten Grenzflächen eine kompakte und platzsparende Bauweise möglich ist.

Die Ergebnisse der halbtechnischen Versuchsanlage lagen in der Regel niedriger (durchschnittlich –25,8 %) verglichen mit den Versuchen im Labormaßstab. Versuche, die mit komplexerer Brunnenwasser- oder Abwasserhintergrundmatrix durchgeführt wurden, zeigten Leistungseinbußen zwischen ca. –20 % bis –55 % gegenüber Reinstwasser, was überwiegend auf das Vorkommen radikalzehrender Ionen und Substanzen zurückgeführt werden kann.

Die gemessene UV-A-Lichtauskopplung betrug für 10 cm breite Paneele im Labormaßstab durchschnittlich etwa 0,1 W/m². Mit zunehmendem Grad der Oberflächenbehandlung erhöhte sich die Lichtauskopplung und stieg mit gelaserten Störstellen auf bis zu 6 W/m², mit sandgestrahlter Oberfläche sogar auf etwa 11 W/m² an. Im Pilotmaßstab mit 50 cm breiten Paneelen wurden mit gelasierter Oberfläche im Mittel etwa 0,9 W/m² ausgekoppelt. Zwar stieg mit höherem Lichteintrag die absolute Entfärbungsrate, allerdings trug nur ein Teil der eingebrachten Photonen zur eigentlichen Reaktion bei, sodass die Photoneneffizienz der Versuche gegenläufig mit steigendem Lichteintrag abnahm. Für die reine UV-A-Photolyse lagen die ermittelten Photoneneffizienzen im Labormaßstab mit modifizierten Paneelen etwa bei 0,001–0,01 %, mit unbehandelten Paneelen bei ca. 0,02–0,04 %. Mit 200 mg/l suspendierten TiO₂-Partikeln wurden maximal 0,17 %, mit 340 mg/l H₂O₂ maximal 0,25 % erzielt. In Einzelfällen er-

reichten photokatalytisch beschichtete Paneele Photoneneffizienzen über 0,3 %, unbeschichtete Paneele unter Photo-Fenton-Bedingungen sogar bis zu annähernd 1 %. Die besten Resultate von bis zu 3,6 % waren in der halbtechnischen Pilotanlage für Paneele mit photokatalytischer Kieselol-Beschichtung möglich.

Der errechnete spezifische Energieaufwand für die LED-Bestrahlung für eine 90 %-ige Entfärbung von Methylenblau (10 µmol/l) lag mit UV-A-Bestrahlung ohne Oxidationsmittel- oder Katalysatorzugabe je nach Paneel zwischen 600–3.000 kWh/m³, was überwiegend auf die geringe UV-A Absorption des Farbstoffs zurückgeführt werden kann. Mit Dosierung von H₂O₂ oder suspendiertem TiO₂ konnte dieser Wert im Idealfall auf ca. 100 kWh/m³ reduziert werden. Mit dem Photo-Fenton-Verfahren bei pH 2 waren rechnerisch etwa 5–10 kWh/m³ erforderlich, sehr gute photokatalytisch beschichtete Paneele kamen auf < 50 kWh/m³. Einen großen Einfluss auf die Energieeffizienz hatte die Pulsation der Bestrahlung, wobei mit leistungsfähigen beschichteten Paneelen die erforderliche Energie teilweise auf weniger als 30 kWh/m³ sank. In der halbtechnischen Pilotanlage war bei kontinuierlicher Bestrahlung mit photokatalytischen Paneelen im besten Fall ein spezifischer Energiebedarf von knapp 25 kWh/m³ erforderlich. Die energetischen Werte liegen insgesamt in üblichen Bereichen für vergleichbare Photo-Oxidationsverfahren, über die in der Literatur berichtet wird.

Die analysierten Mikroverunreinigungen (ausgewählte Korrosionsschutz- und Arzneimittel) in der Abwassermatrix wurden innerhalb einer Reaktorverweilzeit von 67 min mit Photo-Oxidationsverfahren im Mittel zu etwa 10–13 % eliminiert, darunter Irbesartan als einzige Substanz zu mehr als 30 % (max. 52 % mit Photo-Fenton). Mit Ozon liegen die mittleren Eliminationsraten bei 2,7 mg O₃/l im selben Zeitraum zwischen 26–40 %, wobei dort eine zusätzliche UV-A-Bestrahlung keinen Vorteil gegenüber einer Ozonierung ohne Bestrahlung erbrachte. Diese Werte liegen klar unterhalb der Eliminationsraten, die mit heutigem Stand der Technik mit vergleichbarer Verweilzeit schon erreicht werden und lassen demnach auf großes weiteres Optimierungspotenzial schließen.

Eine generelle Funktionalität von LED-Paneelreaktoren für die Entfernung gelöster Stoffe aus wässrigen Medien wurde im Rahmen dieser Arbeit demonstriert. Die ermittelten Raum-Zeit-Ausbeuten sind gegenüber anderen Photo-Reaktorkonzepten vielversprechend. Die im Vergleich zum derzeitigen Stand der Technik relativ langsamen Reaktionsraten und der hohe spezifische Energiebedarf zeigen jedoch, dass in diesem frühen Entwicklungsstadium eine wirtschaftliche praktische Anwendung bei weitem noch nicht gewährleistet ist. Das Schließen offengebliebener Fragestellungen, sowie weitergehende Fortschritte und neue Methoden in Forschung und Entwicklung, insbesondere auf dem Feld der Materialwissenschaft und Photonik, könnten jedoch in Zukunft dabei helfen das Potenzial dieses Reaktorkonzepts bedeutend besser auszuschöpfen. Darüber hinaus ist ein Transfer gewonnener Erkenntnisse auf andere Anwendungsfelder denkbar (z. B. in der Abluftreinigung oder für Photo-Bioreaktoren).

Abstract

Advanced oxidation processes based on ozone or hydrogen peroxide (H_2O_2) are nowadays state of the art in water treatment, as well as in some cases for the removal of organic micropollutants from municipal wastewater. These processes rely on the continuous dosing of oxidants and require appropriate safety measures. With the further trend towards miniaturization of light sources and the industrial production of high-efficiency light-emitting diodes (LED), it is by now possible to produce artificial controlled radiation at low cost, which can also be used for photo-oxidation processes. In these processes, the energy of photons is being used for the photolysis of oxidants or for catalytic redox reactions (possibly without any additional dosing of chemicals). Photo-oxidation processes generally work most effectively with UV radiation, where meanwhile cost-effective and technically sophisticated LEDs are commercially available, especially in the UV-A range, which is sufficient for heterogeneous photocatalytic processes.

Subject of this work is the investigation of a novel reactor concept in which photons are emitted into the reactor chamber by means of UV-A LED light panels. The coupling of light into translucent panels provides large specific surfaces from which the irradiation can couple out into the reactor medium. Part of this work is the evaluation of different panel surface modifications that have significant impact on lateral light outcoupling. For this purpose, standardized experiments on the decolourization of methylene blue were carried out on a laboratory scale using various processes, including direct UV-A photolysis, the addition of hydrogen peroxide (H_2O_2) or titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles, as well as photo-Fenton processes catalyzed by ferrous iron. Particularly advantageous for the maximum exploitation of light is a direct coating of the panels with immobilized photocatalysts, so that photons that are coupled out cannot be lost by effectless absorption in the water matrix. Within the scope of this work, 67 types of coated panels with different coatings (physical vapor deposition, thermal spraying, sol-gel and other wet chemical processes) and various coating parameters were investigated. Selected setups were tested by varying certain experimental parameters (flow velocity, pH, catalyst concentration, irradiation properties, etc.) as well as the water background matrix to investigate the effect of such factors. Eventually, the outcome of the laboratory experiments were transferred to a pilot plant on a semi-technical scale, in which both surface-modified uncoated panels and two different types of photocatalytically coated panels were tested. Furthermore, an evaluation of micropollutant removal from the effluent of a municipal wastewater treatment plant was carried out, where, in addition to the above-mentioned processes (direct UV-A photolysis, UV-A/ H_2O_2 , TiO_2 -photocatalysis, photo-Fenton), also UV-A photolysis of ozone was applied.

In the semi-technical pilot plant, the specific illuminated surface area measures $80 \text{ m}^2/\text{m}^3$ based on the reactor empty volume, or approx. $107 \text{ m}^2/\text{m}^3$ based on the media volume in the reactor with inserted panels. Under the determining boundary

conditions, (pseudo) first order kinetic evaluations of the experiment showed half-lives between 1.5 and 5 hours for the decolorization of methylene blue in pure water with the addition of TiO₂ nanoparticles or H₂O₂, which is on average about 10–20 times faster than UV-A photolysis without oxidant or catalyst. Among all experiments, the photo-Fenton process performed best, however requires acidic milieu conditions of pH 2 for half-lives less than 15 minutes. The space-time yield for direct UV-A photolysis was calculated as 100–300 μmol/(m³·h) or 32–96 mg/(m³·h) respectively and could be increased to about 500–1,700 μmol/(m³·h) or 160–544 mg/(m³·h) respectively by adding H₂O₂ or TiO₂. For coated panels the results depend very much on the layer properties and are often in the range of 1,000–5,000 μmol/(m³·h) or 320–1,600 mg/(m³·h) respectively. High performing photocatalytic coatings, as well as photo-Fenton processes reach specific yields of up to 15,000 μmol/(m³·h) or 4,800 mg/(m³·h) respectively. These are significantly larger values than other photocatalytic reactor concepts achieve and show that a compact and space-saving design is possible with a high specific density of illuminated interfaces.

The values obtained in the semi-technical plant were generally lower in contrast with laboratory scale results (–25.8 % on average). If the tests are carried out with a more complex water background matrix (well water or wastewater), performance losses between –20 % to –55 % occurred compared to pure water background, which can be explained by the presence of radical-scavenging ions and organic matter.

The emission of UV-A irradiation from panels on laboratory scale with a width of 10 cm was measured on average as about 0.1 W/m². With increasing degree of surface modification, light emission strongly improves and reaches up to 6 W/m² with laser modifications as well as up to about 11 W/m² with sandblasted surfaces. In pilot scale an average of about 0.9 W/m² is coupled out of the 50 cm wide panels with laser structures. Although the absolute decolorization rate increases with higher light intensity, only a small part of the emitted photons contributes to the actual reaction. Therefore the photon efficiency decreases inversely proportional with increasing light intensity. Experimentally determined photon efficiencies for direct UV-A photolysis on laboratory scale were between 0.001–0.01 % with modified panels and about 0.02–0.04 % with plain panels. Maxima of 0.17 % with 200 mg/l suspended TiO₂ and 0.25 % with 340 mg/l H₂O₂ were achieved in the tests. Few photocatalytically coated panels showed photon efficiencies above 0.3 %, whereas plain uncoated panels under photo-Fenton conditions could nearly reach up to 1 %. Even better results of up to 3.6 % were obtained in the semi-technical pilot plant for panels with colloidal silica coating.

The calculated specific energy demand for LED irradiation for a 90 % decolorization of methylene blue ranges between 600–3,000 kWh/m³ for direct UV-A photolysis, depending on the panel surface modification. One explanation for those relatively high values is the very low UV-A absorption coefficient of methylene blue. With the addition of H₂O₂ or suspended TiO₂, this value was reduced to about 100 kWh/m³ in the best scenarios. Photo-Fenton processes required about 5–10 kWh/m³ at pH 2, whereas high performing photocatalytically coated panels come to < 50 kWh/m³. Pulsation of

the LED irradiation had a significant influence on the energy efficiency, whereby the required specific energy for coated panels can drop in some cases to less than 30 kWh/m³. In the pilot reactor continuous irradiation of photocatalytic panels resulted in a specific energy demand of less than 25 kWh/m³. All specific energetic values are within common ranges for comparable photo-oxidation processes found in literature.

Within a hydraulic reactor retention time of 67 minutes the analyzed organic micropollutants (selected anticorrosives and pharmaceuticals) were eliminated at an average rate of about 10–13 % with the photo oxidation processes investigated. Irbesartan was the only substance eliminated at rates higher than 30 % (52 % with photo-Fenton). When applying ozone, mean elimination rates ranged from 26 % to 40 % with 2.7 mg O₃/l, while additional UV-A irradiation could not provide any benefit. These values are clearly below the elimination rates that are already achieved with today's state of the art technology within comparable retention times and therefore indicate great potential for further optimization.

This work demonstrates a general functionality of LED panel reactors for the purpose of water treatment. The observed space-time-yields are promising compared to other photo-reactor concepts. However, slow reaction rates and high specific energy requirements show that an economic industrial application is not yet feasible at this early stage of development. Addressing remaining issues, as well as further advances and new methods in research and development, especially in the field of materials science and photonics, could help to significantly better exploit the potential of this reactor concept in the future. Furthermore, a transfer of gained knowledge and experience to other application fields might open more and new opportunities beyond the investigated examples of this work (e. g. air purification or photo-bioreactors).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Fragestellung, Konzept und thematische Eingrenzung	4
2	Grundlagen	7
2.1	Aquatische Stör- und Schadstoffe	7
2.1.1	Eigenschaften, Analytik und Behandlungsmöglichkeiten	7
2.1.2	Methylenblau	9
2.2	Weitergehende Oxidationsverfahren	11
2.2.1	Allgemeine Grundlagen	12
2.2.2	Photo-Oxidationsverfahren	14
2.2.2.1	Photochemische Dissoziation	15
2.2.2.2	Photolyse von Wasserstoffperoxid	16
2.2.2.3	Photo-Fenton-Verfahren	17
2.2.2.4	Heterogene Photokatalyse	18
2.2.2.5	Photolyse von Ozon	20
2.2.3	Reaktionskinetik	21
2.2.4	Mechanismen an Phasengrenzflächen	23
2.2.5	Reaktordesign	26
2.2.5.1	Photo-Reaktoren	27
2.2.5.2	Einflussparameter auf Prozess und Betrieb	30
2.2.6	Anwendungsbereiche	32
2.3	Photonik und Strahlung	35
2.3.1	Elektromagnetisches Spektrum	35
2.3.2	Photonische Wechselwirkungen mit Materie	36
2.3.3	Strahlungsgrößen	39
2.3.4	UV-Strahlungsquellen	40
2.3.4.1	Solarstrahlung	41
2.3.4.2	Leuchtdioden	42
2.3.4.3	Sonstige Strahlungsquellen	44
2.4	Material und Verfahren zur Herstellung photokatalytischer Schichten	45
2.4.1	Beschichtungswerkstoffe	46
2.4.1.1	Trägermaterialien	46
2.4.1.2	Photokatalysatoren	48
2.4.1.3	Dotierstoffe und Additive	51
2.4.2	Beschichtungsverfahren	52
2.4.2.1	Lichtbogen- und plasmagestützte thermokinetische Verfahren	52
2.4.2.2	Nasschemische Beschichtungsverfahren	54
2.4.2.3	Gasphasenabscheidung	56
3	Material & Methoden	57
3.1	Überblick	57
3.2	Reaktoren und Peripherie	59
3.3	Leuchtmittel	61
3.4	Paneele	64

3.4.1	Material	64
3.4.2	Oberflächenmodifikation.....	67
3.5	Katalysatoren und Oxidationsmittel	70
3.5.1	Wasserstoffperoxid	70
3.5.2	Eisen(II)-sulfat.....	70
3.5.3	Photokatalysatoren	71
3.5.4	Ozon	72
3.6	Photokatalytische Beschichtungen.....	73
3.6.1	Vorbehandlung.....	73
3.6.2	Thermisches Plasmaspritzen	74
3.6.2.1	Atmosphärisches Plasmaspritzen.....	74
3.6.2.2	Suspensionsplasmaspritzen	75
3.6.3	Nasschemische Verfahren	77
3.6.3.1	Sol-Gel-Verfahren mit TiO ₂ -Präkursor	78
3.6.3.2	Wasserglas-Verfahren.....	80
3.6.3.3	Kieselzol-Verfahren	82
3.6.3.4	Adhäsive Verfahren mit kommerziellen Präkursoren	84
3.6.4	Magnetronspütern	85
3.7	Medien und Modellsubstanzen.....	86
3.8	Analytik von Strahlung und Wasserparametern.....	86
3.8.1	Spektroradiometrie.....	87
3.8.2	UV-VIS-Spektrometrie.....	87
3.8.2.1	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm.....	89
3.8.2.2	Methylenblau.....	89
3.8.2.3	Ozon	90
3.8.3	Wasserstoffperoxid	91
3.8.4	Organische Mikroverunreinigungen.....	91
3.8.5	Summen- und Nebenparameter	92
3.9	Materialcharakterisierung	93
3.9.1	Weißlichtinterferometrie	93
3.9.2	UV-VIS-Spektrometrie.....	94
3.9.3	Partikelgrößenanalyse	94
3.9.4	Weitere Materialparameter	95
3.10	Versuchsdurchführung	95
3.10.1	Bestimmung der Reaktorverweilzeit	96
3.10.2	UV-A Photolyse.....	96
3.10.3	Photolyse von Wasserstoffperoxid	96
3.10.4	Photo-Fenton-Oxidation	97
3.10.5	Adsorption bei heterogenen Verfahren.....	97
3.10.6	Suspendierte heterogene Photokatalyse.....	98
3.10.7	Immobilisierte heterogene Photokatalyse.....	98
3.10.8	Photolyse von Ozon	98
3.11	Berechnung von Vergleichskennzahlen	98
4	Ergebnisse und Diskussion.....	101
4.1	Materialcharakterisierung	101
4.1.1	Paneeloberflächen	101

4.1.2	Photokatalysatoren	103
4.1.3	Photokatalytische Beschichtungen	106
4.1.3.1	Thermisch gespritzte Schichten.....	106
4.1.3.2	Präkursorbasierte Sol-Gel-Schichten.....	108
4.1.3.3	Wasserglasbasierte Schichten	110
4.1.3.4	Kieselsol-Schichten	111
4.1.3.5	PVD-Beschichtungen	113
4.1.3.6	Nasschemische Adhäsiv-Schichten mit kommerziellen Präkursoren	113
4.1.4	Zwischenfazit	114
4.2	Strahlungsmessungen	114
4.2.1	Leuchtpaneele	114
4.2.2	Beschichtete Paneele	118
4.2.3	Langzeitverhalten der LEDs	120
4.2.4	Zwischenfazit	121
4.3	Sorption und Regeneration bei heterogener Photokatalyse.....	122
4.3.1	Suspendierte heterogene Photokatalysatoren.....	122
4.3.2	Immobilisierte heterogene Photokatalysatoren.....	123
4.3.3	Regeneration immobilisierter Photokatalysatoren.....	126
4.3.4	Zwischenfazit	128
4.4	Strömungszustand im Reaktor	128
4.4.1	Reynolds-Zahl und Grenzschichtdicke	128
4.4.2	Verweilzeit.....	129
4.4.3	Zwischenfazit	131
4.5	Wasserentfärbung mit unbeschichteten Leuchtpaneelen	131
4.5.1	UV-A Photolyse.....	131
4.5.1.1	Einfluss der Paneeloberfläche	132
4.5.1.2	Variation der Farbstoffkonzentration.....	132
4.5.1.3	Einfluss der Umwälzrate.....	133
4.5.1.4	Lichtpulsation	134
4.5.2	Photolyse von Wasserstoffperoxid	134
4.5.2.1	Einfluss der Paneeloberfläche	135
4.5.2.2	Erhöhung der Wasserstoffperoxid-Dosis	136
4.5.3	Photo-Fenton-Oxidation	137
4.5.3.1	Ohne pH-Regulierung	137
4.5.3.2	Mit pH-Regulierung	139
4.5.3.3	H ₂ O ₂ -Intervalldosierung	140
4.5.4	Suspendierte Photokatalysatoren.....	140
4.5.4.1	Variation der Katalysatorkonzentration.....	141
4.5.4.2	Vergleich verschiedener Katalysatormaterialien	142
4.5.4.3	Einfluss der Paneeloberfläche	143
4.6	Wasserentfärbung mit photokatalytisch beschichteten Paneelen	144
4.6.1	Auswirkung von Beschichtungsparametern.....	144
4.6.1.1	Thermisch gespritzte Schichten.....	144
4.6.1.2	Präkursorbasierte Sol-Gel-Schichten.....	146
4.6.1.3	Wasserglasbasierte Schichten	147
4.6.1.4	Kieselsol-Schichten	148
4.6.1.5	Nasschemische Adhäsiv-Schichten mit kommerziellen Präkursoren	149

4.6.1.6	PVD-Beschichtungen	149
4.6.1.7	Vergleich der untersuchten Beschichtungsverfahren.....	150
4.6.2	Einfluss von Paneel- und Profiloberfläche	153
4.6.3	Variation der Farbstoffkonzentration	154
4.6.4	Einfluss der Umwälzrate.....	155
4.6.5	pH-Wert	155
4.6.6	Auswirkung einer Spiegelfolie an den Paneelkanten	156
4.6.7	Lichtpulsation	157
4.6.8	Lichtwellenlänge	158
4.6.9	Zugabe von Wasserstoffperoxid.....	158
4.7	Einfluss der Wassermatrix.....	159
4.8	Diskussion und Vergleich der untersuchten Verfahren	162
4.8.1	UV-A Photolyse.....	162
4.8.2	Photolyse von Wasserstoffperoxid	163
4.8.3	Photo-Fenton	164
4.8.4	Suspendierte Photokatalysatoren.....	165
4.8.5	Photokatalytisch beschichtete Paneele	166
4.8.6	Raum-Zeit-Ausbeute	169
4.9	Energetische Betrachtung	170
4.10	Halbtechnische Pilotversuche	174
4.10.1	Entfärbung von Methylenblau.....	174
4.10.2	Oxidation organischer Mikroverunreinigungen	177
4.10.3	Mögliche Handlungsempfehlungen für ein Scale-Up	183
5	Zusammenfassung	187
6	Ausblick und mögliche Perspektiven	191
7	Literaturverzeichnis	199
A	Anhang	259
A.1	Abbaumechanismen von Methylenblau durch radikalische Oxidation	261
A.2	Thermische Analyse von Methylenblau	263
A.3	Strukturformeln und Eigenschaften der analysierten Mikroverunreinigungen	264
A.4	Analyseauszüge der verwendeten Hintergrundmedien	266
A.5	Absorptionsspektren von H ₂ O ₂ , Brunnenwasser und Ablauf Mikrosieb.....	270
A.6	Reaktoren und Tauchbeschichtungsanlage	271
A.7	Leuchtpaneele und Oberflächenmodifikationen.....	272
A.8	Photokatalytisch beschichtete Paneele	275
A.9	Strahlungsemissionsmessungen.....	289
A.10	UV-VIS-Reflexionsmessungen zur Abschätzung der optischen Bandlücke von Photokatalysatoren.....	295
A.11	Adsorptionskinetik.....	300
A.12	Beispiele für die zeitliche Entwicklung von Absorptionsspektren bei der Methylenblau-Entfärbung.....	304
A.13	Oxidationskinetik bei der heterogenen Photokatalyse (Beispiel)	309
A.14	Tabellarische Ergebnisdarstellung UV-A Photolyse.....	310
A.15	Tabellarische Ergebnisdarstellung UV-A/H ₂ O ₂	313
A.16	Tabellarische Ergebnisdarstellung Photo-Fenton-Oxidation	315

A.17	Tabellarische Ergebnisdarstellung TiO ₂ -Photokatalyse (suspendiert).....	317
A.18	Tabellarische Ergebnisdarstellung TiO ₂ -Photokatalyse (immobilisiert)	331
A.19	Tabellarische Ergebnisdarstellung bei unterschiedlicher Hintergrundmatrix	344
A.20	Tabellarische Ergebnisdarstellung der halbtechnischen Pilotversuche.....	348

Abbildungsverzeichnis

2.1: Vereinfachtes Redox-Schema des MB-"Blue-Bottle-Experiments".	10
2.2: Schematische Darstellung der heterogenen Halbleiterphotokatalyse, modifiziert nach (Ismail und Bahnemann, 2014).	19
2.3: Schematische Darstellung von Licht- und Konzentrationsgradienten bei der Lichteinkopplung in beschichtete Trägermaterialien, modif. nach (Du et al. 2008).	32
2.4: Farb- und Wellenlängenspektrum von ultraviolettem und sichtbarem Licht (Mißfeldt, 2014).	36
2.5: Solares Spektrum von extraterrestrischer und terrestrischer Solarstrahlung zum Sonnenhöchststand über Karlsruhe (Degreen, 2006).	41
2.6: Schematische Darstellung des Thermischen Plasmaspritzens (Vu et al., 2017b).	53
2.7: Schematische Darstellung eines Sol-Gel-Prozesses.	55
2.8: Schematische Darstellung des Magnetronspüterns (Knauß, 2010).	56
3.1: Schematische Darstellung des untersuchten Reaktorkonzepts anhand eines Beispielpaneels.	57
3.2: Fließschema des Versuchsaufbaus.	58
3.3: Interdisziplinäre Einflüsse auf das Konzept von Photo-Oxidationsverfahren in LED-Paneelreaktoren.	59
3.4: Blick in den geöffneten Pilotreaktor bei eingeschalteten LED-Leisten.	60
3.5: Mess-Spektren der Bestrahlungsstärke für die zur Lichteinkopplung eingesetzten LED-Typen.	62
3.6: Schematische Darstellung zum Aufbau einer vergossenen LED-Leiste (links) und zur Anbringung an den Glas-Paneelen (rechts).	62
3.7: Technische Zeichnung einer additiv gefertigten Halteschiene für LEDs (links) sowie Platzierung einer LED-Leiste in der Halteschiene (rechts).	63
3.8: Darstellung einer verschrumpften LED-Leiste für die halbtechnische Pilotanlage.	63
3.9: Vermessung der Bestrahlungsstärke bei schnellen (links) und langsamen (rechts) Pulsationen der LED-Beleuchtung.	64
3.10: UV-VIS Transmissionsmessung der verwendeten Paneelmaterialien im Vergleich zu Acrylglas.	67
3.11: Mikroskopieaufnahmen der Photokatalysatormaterialien AEROXIDE® P25 (links) und AEROPERL® P25/20 (rechts) (Evonik, 2015).	72
3.12: Photospektrometrische Kalibrierkurve für Methylblau in Reinstwasser.	90
3.13: Gemittelte Absorptionsspektren einer Methylblaulösung ($C = 10 \mu\text{mol/l}$, $d = 10 \text{ mm}$) mit den beiden verwendeten UV-VIS-Spektrometern.	90
4.1: Beispiel für Profil-Linien der Paneele B50 (links) und UC50 (rechts).	102
4.2: Vergrößerte optische Darstellung der Laserstrukturelemente bei UC50 (links) und UC300t (rechts).	102
4.3: Zeta-Potenzialmessung von TiO_2 P25 (links) und einer Methylblaulösung ($C = 10 \mu\text{mol/l}$) (rechts).	104
4.4: Summenverteilung (oben) und Dichteverteilung (unten) nach Partikelgrößenklassen verschiedener TiO_2 -Pulver.	105
4.5: Mittlere Bestrahlungsstärken der seitlichen Lichtauskopplung von Leuchtpaneelen mit und ohne Oberflächenmodifikation.	115

4.6: Korrelation der durchschnittlichen Abstrahlung zur Flächendichte der Oberflächenmodifikation von Leuchtpaneelen.	116
4.7: Gemessene durchschnittliche Abstrahlung beschichteter Paneele in Abhängigkeit des Beschichtungsverfahrens (links) und der Oberflächenmodifikation des Trägermaterials (rechts).	120
4.8: Gleichgewichtsbeladung in Abhängigkeit des Beschichtungsverfahrens (links) und der Oberflächenmodifikation des Trägermaterials (rechts).	124
4.9: Einfluss der Gleichgewichtsbeladung auf die Adsorptionsgeschwindigkeit.	125
4.10: Spezifische Oberflächenbeladung in Abhängigkeit zur Profiloberfläche beschichteter Paneele.	126
4.11: Gleichgewichtsbeladungen bei Rührschalen im Vergleich zu Laborreaktoren bezogen auf die laterale Paneelfläche (links) und auf die Profiloberfläche (rechts).	126
4.12: Auswirkungen einer UV/H ₂ O ₂ -Regeneration auf die photokatalytische Aktivität (WG5-B, C ₀ = 10 µmol/l MB, Q = 60 ml/min, V = 250 ml).	128
4.13: Verlauf der Re-Zahlen unter Vernachlässigung der Fluid-Reibung für Paneelreaktoren im Labormaßstab (links) und im halbtechnischen Pilotmaßstab (rechts).	129
4.14: Verweilzeitdichtefunktion E(t) für verschiedene Durchflussraten im Laborreaktor (oben) und im Pilotreaktor (unten) bei einem Stoßversuch.	130
4.15: Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke bei der UV-A Photolyse von Methylenblau.	132
4.16: Einfluss der Farbstoffkonzentration bei Versuchsbeginn auf Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) bei der UV-A Photolyse.	133
4.17: Einfluss der Umwälzung auf Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) bei der UV-A Photolyse.	133
4.18: Auswirkung von pulsierender Beleuchtung auf Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) bei der UV-A Photolyse.	134
4.19: Erste Damköhler-Zahl und Photoneneffizienz bei der UV-A Photolyse von 20 mg/l H ₂ O ₂ (Reaktionszeit 5 h mit (links) und ohne (rechts) Berücksichtigung der ersten Stunde).	135
4.20: Entfärbung und Photoneneffizienz bei der UV-A Photolyse von 340 mg/l H ₂ O ₂ (Reaktionszeit 5 h mit (links) und ohne (rechts) Berücksichtigung der ersten Stunde).	137
4.21: Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke bei der Photo-Fenton-Oxidation ohne pH-Regulierung.	138
4.22: Einfluss des pH-Werts auf Reaktorumsatz (links) und Photoneneffizienz (rechts) mit LED-Paneel UC300b bei der Photo-Fenton-Reaktion.	139
4.23: Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke bei der Photo-Fenton-Oxidation bei pH 2.	140
4.24: Einfluss einer Intervalldosierung auf Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) bei der Photo-Fenton-Reaktion bei pH 2 (C _{0,MB} = 2,5 µmol/l).	140
4.25: Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die MB-Entfärbung mit suspendiertem P25 bei 3 Stunden Reaktionszeit mit (links) und ohne (rechts) Berücksichtigung der ersten Stunde.	141
4.26: Einfluss des Photokatalysatormaterials auf die MB-Entfärbung mit (links) und ohne (rechts) Berücksichtigung der ersten Stunde (C(TiO ₂) = 200 mg/l).	142
4.27: Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) bei der Photokatalyse mit 200 mg/l suspendierten TiO ₂ -Partikeln (t = 1–3 h).	143

4.28: Erste Damköhler-Zahl in Abhängigkeit zur gemessenen Strahlungsstärke bei der MB-Entfärbung mit thermisch gespritzten photokatalytischen Schichten ($C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $t = 1\text{--}5 \text{ h}$).	145
4.29: Erste Damköhler-Zahl in Abhängigkeit zur Emissionsstrahlung bei der MB-Entfärbung mit Sol-Gel-Schichten ($C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $t = 1\text{--}5 \text{ h}$).	146
4.30: Erste Damköhler-Zahl in Abhängigkeit zur Strahlungsemission bei der MB-Entfärbung mit Wasserglas-Schichten ($C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $t = 1\text{--}5 \text{ h}$).	147
4.31: Erste Damköhler-Zahl in Abhängigkeit zur Strahlungsemission bei der MB-Entfärbung mit Kieselol-Schichten ($C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $t = 1\text{--}5 \text{ h}$).	148
4.32: Erste Damköhler-Zahl in Abhängigkeit zur gemessenen Strahlungsstärke bei der MB-Entfärbung mit nasschemischen Schichten und kommerziellen Präkursoren ($C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $t = 1\text{--}5 \text{ h}$).	149
4.33: Erste Damköhler-Zahl in Abhängigkeit zur gemessenen Strahlungsstärke bei der MB-Entfärbung mit PVD-Schichten ($C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $t = 1\text{--}5 \text{ h}$).	149
4.34: Zusammenhang zwischen Entfärbungsleistung und emittierter Strahlung E_e bzw. Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante $k''_{l, \text{ads}}$ für die unterschiedlichen Beschichtungsklassen.	150
4.35: Einfluss der Trägerpaneelmodifikation auf die Entfärbungsleistung.	153
4.36: Einfluss der spezifischen Profiloberfläche auf die Entfärbungsleistung.	154
4.37: Entfärbungsrate bei verschiedenen Anfangskonzentrationen $C_0(\text{MB})$	154
4.38: Einfluss der Umwälzrate auf die MB-Entfärbung.	155
4.39: MB-Entfärbung bei abweichendem pH-Wert.	156
4.40: Auswirkung einer Spiegelfolie an den Paneelkanten auf die MB-Entfärbung.	157
4.41: MB-Entfärbungsrate und Photoneneffizienz bei pulsierender Bestrahlung.	157
4.42: Vergleich weißer, blauer und UV-A LEDs bei der TiO_2 -Photokatalyse.	158
4.43: MB-Entfärbungsrate bei der TiO_2 -Photokatalyse mit Zugabe von H_2O_2	159
4.44: Einfluss der Hintergrundmatrix auf die UV-A-Photolyse mit und ohne Zugabe von H_2O_2 (RW: Reinstwasser; BW: Brunnenwasser; MS: Ablauf Mikrosieb).	160
4.45: Einfluss der Hintergrundmatrix auf die MB-Entfärbung mit photokatalytisch beschichteten Paneelen ohne und mit H_2O_2 -Zugabe (RW: Reinstwasser; BW: Brunnenwasser; MS: Ablauf Mikrosieb).	161
4.46: Übersicht der Laborversuche zur MB-Entfärbung mit direkter UV-A Photolyse (Angaben als Abweichung zum Standardversuch mit $C_{0,\text{MB}} = 10 \mu\text{mol/l}$ in Reinstwasser, $Q = 60 \text{ ml/min}$).	163
4.47: Übersicht der Laborversuche zur MB-Entfärbung mittels UV-A Photolyse von H_2O_2 ($C_{0,\text{MB}} = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$).	164
4.48: Übersicht der Laborversuche zur MB-Entfärbung mittels Photo-Fenton-Oxidation (MB in RW, $Q = 60 \text{ ml/min}$).	164
4.49: Übersicht der Laborversuche zur MB-Entfärbung mit suspendierten TiO_2 -Photokatalysatoren ($C_{0,\text{MB}} = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$).	165
4.50: Übersicht der Laborversuche zur MB-Entfärbung mit immobilisierten TiO_2 -Photokatalysatoren (Angaben als Abweichung zum Standardversuch mit $C_{0,\text{MB}} = 10 \mu\text{mol/l}$ in RW, $Q = 60 \text{ ml/min}$).	168
4.51: Raum-Zeit-Ausbeuten der LED-Paneelreaktoren (LED-PR) im Vergleich mit Literaturangaben anderer Reaktorkonzepte nach (Leblebici et al., 2015b) und (Sundar und Kanmani, 2020) (AR: Rohrreaktor; CSTR: Rührkessel; FBR: Wirbelbettreaktor; IMR: Integrierter Membranreaktor; LED: Rührkessel mit UV-LED-Bestrahlung; CAP:	

Kapillarreaktor; LED PCR: LED-Photokatalysereaktor; MCR: Mikrokanalreaktor; MR: Mikroreaktor; MTR: Multiröhrenreaktor; OFR: Glasfaserreaktor; PBR: Festbettreaktor; PPR: Parallelplattenreaktor; PTR: Parabolrinnenreaktor; SDR: Rotationsscheibenreaktor; TLR: Leuchtröhrenreaktor).....	169
4.52: Volumenspezifischer Energieaufwand der Bestrahlung für eine 90 %-ige MB-Entfärbung bei den in dieser Arbeit untersuchten Photo-Oxidations-Verfahren im UV-A LED-Paneelreaktor (Labormaßstab).	171
4.53: Überblick über publizierte EEO-Werte verschiedener AOP-Verfahren (übersetzt aus (Miklos et al., 2018b).	172
4.54: Halbtechnische UV-A Photolyse von 10 µmol/l MB mit und ohne H ₂ O ₂ -Dosis in Trinkwasser (TW), Brunnenwasser (BW) und Ablauf Mikrosieb (MS).	175
4.55: Halbtechnische Entfärbung von MB mit photokatalytisch beschichteten Leuchtpaneelen bei verschiedenen Startkonzentrationen in Trinkwasser.	176
4.56: Halbtechnische Entfärbung von 10 µmol/l Methylenblau in Trinkwasser (TW), Brunnenwasser (BW) und Ablauf Mikrosieb (MS) mit photokatalytisch beschichteten Leuchtpaneelen mit und ohne Zugabe von 20 mg/l H ₂ O ₂	177
4.57: Entfernung von Mikroverunreinigungen durch Ozonierung.	178
4.58: Entfernung von Mikroverunreinigungen durch Ozonierung in Kombination mit UV-A Bestrahlung mit und ohne H ₂ O ₂ -Zugabe.	179
4.59: Entfernung von Mikroverunreinigungen bei der UV-A Photolyse mit und ohne H ₂ O ₂	181
4.60: Entfernung von Mikroverunreinigungen mit immobilisiertem TiO ₂	182
4.61: Entfernung von Mikroverunreinigungen durch Photo-Fenton-Oxidation mit unbeschichteten, sowie mit photokatalytisch beschichteten Paneelen in Kombination mit H ₂ O ₂	182

Tabellenverzeichnis

2.1: Reaktionsraten von MB mit Radikalen und Elektronen (Buxton et al., 1988).....	11
2.2: Standard-Redoxpotenziale einiger in der Wasseraufbereitung verwendeter Oxidationsmittel und ROS (Sharma, 2011)	13
3.1: Überblick der Untersuchungsreihen im Labormaßstab	59
3.2: Technische Spezifikationen der eingesetzten SMD-3528 UV-A Leuchtdioden.....	61
3.3: Technische Daten der Paneelmaterialien (Guardian, 2016b; Schott, 2019; Guardian, 2016a)	66
3.4: Transmissionswerte von Gläsern und Acrylglas bei 350 nm, 371 nm und 400 nm.....	67
3.5: Übersicht der verwendeten Paneele und Oberflächenmodifikationen	68
3.6: Herstellerangaben für physikalische und chemische Eigenschaften der kommerziell verfügbaren getesteten Photokatalysatoren (Evonik, 2011; Evonik, 2015; Kronos, 2008,, 2006,, 2011; Sachtleben)	71
3.7: Variation des Sekundärgasstroms (H ₂) APS-beschichteter Paneele.....	75
3.8: Beschichtungsparameter der SPS-beschichteten Paneele mit 25 % Isopropanolanteil im Suspensionsmedium	75
3.9: Temperaturbereiche der Nachbehandlung SPS-beschichteter Paneele mit Reinstwasser als Suspensionsmedium.....	76
3.10: SPS-beschichtete Paneele mit Hybridkatalysatoren	77
3.11: Beschichtungsparameter für Schichten aus TTIP-Präkursor mit unterschiedlicher Pulverbehandlungstemperatur	79
3.12: Beschichtungsparameter für direkt aus TTIP hergestellte Sol-Gel-Schichten	79
3.13: Beschichtungsparameter für TBOT-basierte Sol-Gel-Schichten	80
3.14: Variation von Beschichtungswerkstoffen und Schichtaufbringung bei wasserglas- beschichteten Paneelen	80
3.15: Zugabe von Additiven bei wasserglas-beschichteten Paneelen.....	81
3.16: Variation von Trägersubstrat und Nachbehandlungstemperatur für wasserglas- beschichtete Paneele im Labor- und Pilotmaßstab	82
3.17: Variation der Suspensionszusammensetzung bei Kieselol-Beschichtungen mit und ohne AgNO ₃ -Dotierung.....	83
3.18: Variation des Trägersubstrats für kieselol-beschichtete Paneele im Labor- und Pilotmaßstab.....	83
3.19: Variation oberflächenmodifizierter Trägersubstrate bei Kieselol-Beschichtung mit verkürzter Temperaturnachbehandlung	84
3.20: Parameter zu Paneelbeschichtungen mit TA2206	85
3.21: Parameter zu Paneelbeschichtungen mit TA2207	85
3.22: Parameter zu Paneelbeschichtungen mit TA2219	85
3.23: Technische Angaben der PVD-beschichteten Paneele.....	85
3.24: Vergleich der eingesetzten UV-VIS-Spektrometer bei einer Probe mit 10 µmol/l Methylenblau in einer Quarzküvette mit Probenschichtdicke von 10 mm.....	90
3.25: Herstellerangaben und Messmethodik der gemessenen Nebenparametern	92
3.26: Faktoren zur Berechnung der spezifischen hydraulischen Verweilzeit in beiden Reaktortypen für Kreislauf-Batch-Versuche	96
4.1: Weißlichtinterferometriemessungen der Paneeloberflächen	101

4.2: Mittlere charakteristische Verteilungsgrößen und äußere spezif. Oberflächen der untersuchten TiO ₂ -Pulver.....	106
4.3: Durchschnittliche Weißlichtinterferometriewerte mit Standardabweichungen inkl. spezif. Oberflächen bei thermisch gespritzten Schichten	107
4.4: Durchschnittliche Weißlichtinterferometriewerte mit Standardabweichungen inkl. spezif. Oberflächen bei präkursorbasierten Sol-Gel-Schichten	109
4.5: Durchschnittliche Weißlichtinterferometriewerte mit Standardabweichungen inkl. spezif. Oberflächen bei wasserglasbasierten Beschichtungen	111
4.6: Durchschnittliche Weißlichtinterferometriewerte mit Standardabweichungen inkl. spezif. Oberflächen bei Kieselol-Beschichtungen.....	112
4.7: Durchschnittliche Weißlichtinterferometriewerte mit Standardabweichungen inkl. spezif. Oberflächen bei gesputterten Schichten	113
4.8: Durchschnittliche Weißlichtinterferometriewerte mit Standardabweichungen inkl. spezif. Oberflächen bei nasschemischen Schichten mit kommerziellen TiO ₂ -Präkursoren...	113
4.9: Messwerte der Lichtauskopplung und energetischer Wirkungsgrad bei unbeschichteten Leuchtpaneelen	117
4.10: Lichtauskopplung und energetischer Wirkungsgrad bei ausgewählten beschichteten Paneelen mit blauen und weißen LEDs	120
4.11: Adsorptionskinetische Kennzahlen mit suspendierten Photokatalysatoren (200 mg/l) im Laborreaktor (unbeleuchtet, V = 250 ml, Q = 60 ml/min, C ₀ = 10 µmol/l MB, t = 3 h)	123
4.12: Gemessene Austrittszeit für die Konzentrationsspitze t(E _{max}) sowie empirische mittlere Verweilzeit \bar{t} bei Reaktorstoßversuchen mit verschiedenen Durchflussraten im Vergleich zur berechneten hydraulischen Verweilzeit t _{hyd}	131
4.13: Beste erzielte Ergebnisse von Halbwertszeit (t _{1/2}), Raum-Zeit-Ausbeute (STY) und Photoneneffizienz (η) innerhalb der jeweiligen Beschichtungsklassen	152
4.14: Abschätzung des spezif. solar-bestrahlten Flächenbedarfs in Deutschland für Photo-Oxidationsverfahren auf Grundlage der im LED-Paneelreaktor ermittelten notwendigen Strahlungsdosis für 90 %-igen Stoffabbau mit Verweilzeit von 10 h.....	173

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

1H-BZT	1H-Benzotriazol
4H/5H-BZT	4H- & 5H-Benzotriazol
Ag	Silber
AgNO ₃	Silbernitrat
AOP	Weitergehende Oxidationsverfahren („ <i>advanced oxidation processes</i> “)
AOX	Adsorbierbare, organisch gebundene Halogene
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
AR	Rohrreaktor („ <i>annular reactor</i> “)
B	Borosilikatglas BOSIL® von Mennes GmbH
BW	Brunnenwasser des LFKW
CAP	Kapillarreaktor („ <i>capillary array photocatalytic reactor</i> “)
C ₃ H ₈ O	Isopropanol
C ₆ H ₈ O ₆	Ascorbinsäure
CMZ	Carbamazepin
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CS	Kieselol („ <i>colloidal silica</i> “)
CST	Candesartan
CSTR	Rührkesselreaktor („ <i>continuous stirred-tank reactor</i> “)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung („ <i>chemical vapour deposition</i> “)
DC	Gleichstrom („ <i>direct current</i> “)
DCF	Diclofenac
DIN	Deutsche Industrienorm
DNA	Desoxyribonukleinsäure („ <i>deoxyribonucleic acid</i> “)
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff („ <i>dissolved organic carbon</i> “)
DTA-TG	Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie
DW	Destilliertes Wasser
e ⁻	Elektron
eV	Elektronenvolt (1 eV ≙ 1,602 · 10 ⁻¹⁹ J)
E(t)	Verweilzeitdichtefunktion
EU	Europäische Union
F	Faraday-Konstante (96485,332 C/mol)
FBR	Wirbelbettreaktor („ <i>fluidized bed reactor</i> “)
Fe ²⁺ /Fe ^{II}	Zweiwertiges Eisen
Fe ³⁺ /Fe ^{III}	Dreiwertiges Eisen
Fe ₂ O ₃	Eisen(III)-oxid
FeSO ₄	Eisen(II)-sulfat
FG	Feststoffgehalt
FWHM	Halbwertsbreite („ <i>full width at half maximum</i> “)

GPT	Gabapentin
h ⁺	Elektronenloch bzw. -fehlstelle
H ⁺	Proton
HCl	Salzsäure
HCT	Hydrochlorothiazid
HO ₂ •	Hydroperoxyradikal
HO ₂ ⁻	Peroxid-Anion
H ₂ O	Wasser
H ₂ O ⁺	Ionisiertes Wassermolekül
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
H ₂ WO ₄	Wolframsäure
H ₃ O ⁺	Hydronium-Ion
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie („ <i>high performance liquid chromatography</i> “)
Hz	Hertz (= 1/s), Einheit für die Frequenz
IBC	Gittertank („ <i>intermediate bulk container</i> “), Füllvolumen: 1 m ³
IEP	Isoelektrischer Punkt
IFKB	Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart
IMR	Integrierter Membranreaktor
IQR	Interquartilsabstand („ <i>interquartile range</i> “)
IR	Infrarotstrahlung (Wellenlängenbereich ca. 780 nm bis 1 mm)
IST	Irbesartan
ISWA	Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart
KC7000	Titandioxid KRONOClean [®] 7000
KC7050	Titandioxid KRONOClean [®] 7050
KCl	Kaliumchlorid
KD 2928	Wärmefixierbares Siebdruckmedium PRODUKT KD 2928
LC-MS/MS	Flüssigchromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie
LED	Leuchtdiode („ <i>light-emitting diode</i> “)
LED-PCR	LED Photokatalysereaktor („ <i>LED photocatalytic reactor</i> “)
LED-PR	LED-Paneelreaktor
LF	Elektrische Leitfähigkeit
LFKW	Lehr- und Forschungsklärwerk der Universität Stuttgart
L-H	Langmuir-Hinshelwood
Li ₂ SiO ₃	Lithiumwasserglas
M	Molmasse [g/mol]
MB	Methylenblau (C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S)
MBAS assay	Methylenblau-Wirkstofftest („ <i>methylene blue active substances assay</i> “)

MCR	Mikrokanalreaktor („ <i>micro-channel reactor</i> “)
MID	Magnetisch-induktiver Durchflussmesser
MR	Mikroreaktor
MS	Ablauf Mikrosieb des LFKW
MTP	Metoprolol
MTR	Multiröhrenreaktor („ <i>multi-tube reactor</i> “)
n. a.	Nicht anwendbar/angegeben bzw. unzutreffend
Na ₂ SO ₃	Natriumsulfit
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
Na ₂ S ₂ O ₃	Natriumthiosulfat
N _A	Avogadro-Konstante ($6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
NH ₄ ⁺	Ammonium-Ion
NH ₄ OH	Ammoniakwasser/Salmiakgeist
NIR	Nahes Infrarot (Wellenlängenbereich ca. 780 nm bis 3 μm)
NO ₃ ⁻	Nitrat-Ion
O ₂	Molekularer Sauerstoff
O ₂ ^{•-}	Hyperoxid-Anion
OFR	Glasfaserreaktor („ <i>optical fiber reactor</i> “)
OH [•]	Hydroxylradikal
OH ⁻	Hydroxid-Ion
OLED	Organische Leuchtdiode („ <i>organic light-emitting diode</i> “)
P1	Chemisches Bindemittel LITHOPIX P1
P25	Titandioxid AEROXIDE® P25
P25/20	Titandioxid AEROPERL® P25/20
P26	Wasserglashärter LITHOPIX P26
PBR	Festbettreaktor („ <i>packed bed reactor</i> “)
pH	Potentia Hydrogenii (Maß für sauren oder basischen Charakter)
pK _B	Negativer dekadischer Logarithmus der Basenkonstante K _B
pK _S	Negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante K _S
PLA	Polylactid
PMMA	Polymethylmethacrylat (Acrylglas)
PNEC	Vorausgesagte Maximalkonzentration ohne umwelttoxikologische Auswirkungen („ <i>predicted no effect concentration</i> “)
ppi	Pixel pro Zoll („ <i>pixels per inch</i> “)
ppm	Anteile pro Million („ <i>parts per million</i> “)
PPR	Parallelplattenreaktor
PTR	Parabolrinnenreaktor („ <i>parabolic trough reactor</i> “)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung („ <i>physical vapour deposition</i> “)
R	Universelle Gaskonstante ($8,31447 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$)
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROS	Reaktive Sauerstoffspezies („ <i>reactive oxygen species</i> “)
RT	Raumtemperatur

RW	Reinstwasser
SDR	Rotationsscheibenreaktor („ <i>spinning disc reactor</i> “)
SF	Spiegelfolie
SiO ₂	Siliciumdioxid
Si(OH) ₄	Monokieselsäure (auch: H ₄ SiO ₄)
SMD	Oberflächenmontiertes Bauteil („ <i>surface mounted device</i> “)
SMX	Sulfamethoxazol
SO ₄ ²⁻	Sulfat-Ion
SPS	Suspensionsplasmaspritzen
SDGs	Ziele für nachhaltige Entwicklung der Vereinten Nationen („ <i>Sustainable Development Goals</i> “)
T	Temperatur
TBOT	Titantetrabutanolat (Ti(C ₄ H ₉ O) ₄)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TiO ₂	Titandioxid
TLR	Leuchtröhrenreaktor („ <i>tube-light reactor</i> “)
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff („ <i>total organic carbon</i> “)
TTIP	Tetraisopropylorthotitanat (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti)
TW	Trinkwasser
UC	Kalk-Natron-Weißglas <i>UltraClear™</i> von Guardian Glass
US	Ultraschall
UV	Ultraviolettstrahlung
UV100	Titandioxid Hombikat UV100
UV-A	Ultraviolettstrahlung im Wellenlängenbereich ca. 315–390 nm
UV-B	Ultraviolettstrahlung im Wellenlängenbereich ca. 280–315 nm
UV-C	Ultraviolettstrahlung im Wellenlängenbereich ca. 100–280 nm
UV/H ₂ O ₂	Photolyse von Wasserstoffperoxid
UV/O ₃	Photolyse von Ozon
vol%	Volumenprozent
VIS	Strahlung im sichtbaren Lichtspektrum von ca. 390–780 nm
VUV	Vakuum-UV (UV-C-Strahlung bei Wellenlängen < 200 nm)
WG	Wasserglasgehalt
WO ₃	Wolframtrioxid
wt%	Gewichtsprozent, Massenanteil („ <i>weight-%</i> “)
XRD	Röntgendiffraktometrie („ <i>X-ray diffraction</i> “)
ZLD	Abwasserfreie Wasserwiederverwendung („ <i>zero liquid discharge</i> “)
ZrO ₂	Zirconiumdioxid

Größen und Einheiten:

α	Absorptionskoeffizient zur Bestimmung der optischen Bandlücke	[-]
A	Laterale (bestrahlte/beschichtete) Oberfläche	[m ²]
A_{Arr}	Präexponentialfaktor bei der Arrheniusgleichung	
A_K	Spezifische Kornpartikeloberfläche	[m ² /kg]
A_p	Spezifische Profiloberfläche	[m ² /m ²]
A_t	Topografische Oberfläche	[m ²]
A/V	Verhältnis von reaktiver Oberfläche zum Reaktorvolumen	[m ² /m ³]
AFS	Abfiltrierbare Stoffe $\geq 0,45 \mu\text{m}$	[mg/l]
c	Lichtgeschwindigkeit $\approx 3 \cdot 10^8$	[m/s]
C	Stoffkonzentration	[mg/l oder mol/l]
C_{eq}	Gleichgewichtskonzentration in der Wasserphase	[mg/l oder mol/l]
C_0	Anfangskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$	[mg/l oder mol/l]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	[mg O ₂ /l]
d	optische Weglänge der Küvette / Schichtdicke der Probe	[m]
δ_{lam}	Schichtdicke einer laminaren Grenzschicht	[m]
Da_1	Erste Damköhler-Zahl	[-]
ε	molarer Extinktions- / Absorptionskoeffizient	[m ² /mol]
E	Extinktion / Absorption	[-]
E^0	Standardelektrodenpotenzial	[V]
E^e	Elektrodenpotenzial	[V]
E_A	Aktivierungsenergie	[J/mol]
E_e	Bestrahlungsstärke (Flächenleistungsdichte)	[W/m ²]
EEO	Spezifischer Energieeintrag pro log-Stufe („electrical energy per order“)	[kWh/m ³ /order]
E_{ph}	Photonenenergie	[J]
f	Frequenz	[1/s]
ϕ	Photonenstrom	[1/s]
Φ	Strahlungsleistung bzw. Strahlungsfluss	[W]
η	Photoneneffizienz	[%]
η_A	Flächenspezifische Photoneneffizienz	[%/m ²]
η_Q	Quantenausbeute	[%]
\hbar	Planck'sches Wirkungsquantum $\cong 6,626 \cdot 10^{-34}$	[J·s]
H	Enthalpie	[kJ/mol]
H_e	Bestrahlungsdosis	[J/m ²]
θ	Bedeckungsgrad	[%]
I	Strahlungsintensität	[W/m ²]
I_0	Strahlungsintensität der Referenz	[W/m ²]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
k'	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Reaktionen erster und pseudo-erster Ordnung	[1/h]

k''	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Reaktionen zweiter und pseudo-zweiter Ordnung	[m ² /(mol·h)]
k_{L-H}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einer L-H-Kinetik	
K_F	Freundlich-Koeffizient	
K_L	Langmuir-Koeffizient	
K_{OW}	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient	[-]
LF	Elektrolytische Leitfähigkeit	[μS/cm]
λ	Wellenlänge	[nm]
λ_{max}	Wellenlänge bei maximaler Extinktion	[nm]
\dot{m}	Stofflicher Massenumsatz	[g/h]
n	Anzahl	[-]
\dot{n}	Stoffstrom	[mol/s]
n_F	Freundlich-Exponent	
N	Photonenanzahl	
O	Zehnerpotenz-Ordnung (log-Stufe)	
P	Elektrische Aufnahmeleistung	[W]
q	Spezifische Oberflächenbeladung	[μmol/m ²]
Q	Volumenstrom	[m ³ /h]
q_e	Oberflächenbeladung im Gleichgewichtszustand	[μmol/m ²]
$q_{e,l}$	Gleichgewichtsbeladung bezogen auf die Lateralfäche	[μmol/m ²]
$q_{e,P}$	Gleichgewichtsbeladung bezogen auf die Profiloberfläche	[μmol/m ²]
q_{max}	Adsorbierte Stoffmenge bei maximalem Bedeckungsgrad	[μmol/m ²]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/m ³ ·h]
R	Reflexionsgrad	[%]
R^2	Bestimmtheitsmaß	
R_c	Photoreaktor-Kennzahl (volumenspezifischer Strahlungseintrag)	[W/m ³]
Re	Reynolds-Zahl	[-]
S_a	Arithmetischer Mittenrauhwert	[μm]
S_p	Maximale Profilspitzenhöhe	[μm]
S_q	Quadratischer Mittenrauhwert	[μm]
S_v	Maximale Profiltiefe	[μm]
S_z	Gesamtprofilhöhe	[μm]
SAK_λ	Spektraler Absorptionskoeffizient bei Wellenlänge λ	[1/m]
STY	Raum-Zeit-Ausbeute („space-time-yield“)	[μmol/(m ³ ·h)]
σ	Standardabweichung	
t	Zeit	[h]
\bar{t}	Mittlere Verweilzeit	[h]
$t_{1/2}$	Halbwertszeit	[h]
t_{hyd}	Spezifische hydraulische Verweilzeit	[h]
$t_{hyd,P}$	Spezifische hydraulische Verweilzeit bezogen auf V_P	[h]
$t_{hyd,Z}$	Spezifische hydraulische Verweilzeit bezogen auf V_Z	[h]

T	Temperatur	[°C oder K]
U_G	Gemessene Spannung einer Redox-Messsonde	[mV]
U_H	Redox-Spannung	[mV]
U_{Ref}	Standardspannung der eingesetzten Bezugselektrode	[mV]
V	Volumen	[m ³]
V_R	Reaktorleervolumen	[m ³]
V_P	Verbleibendes Reaktorvolumen bei eingelegten Paneelen	[m ³]
V_V	Versuchsvolumen	[m ³]
V_Z	Reaktorvolumen zwischen beschichteten Paneelen	[m ³]
WPE	Steckdosenwirkungsgrad („wall plug efficiency“)	[%]
WPE_L	Steckdosenwirkungsgrad bezogen auf laterale Abstrahlung	[%]
x_{10}	Charakteristische Verteilungsgröße (10 % der Partikel sind kleiner)	[µm]
x_{50}	Charakteristische Verteilungsgröße (50 % der Partikel sind kleiner)	[µm]
x_{90}	Charakteristische Verteilungsgröße (90 % der Partikel sind kleiner)	[µm]
z_e	Anzahl der übertragenen Elektroden	

1 Einleitung

1.1 Motivation

Wasser als fundamentaler Bestandteil für die Existenz von Leben gilt zwar als erneuerbare Ressource und konnte in vielen Teilen der Erde lange Zeit fast uneingeschränkt dem natürlichen Wasserkreislauf entnommen und nach seiner Nutzung wieder zurückgegeben werden. Durch den globalen Bevölkerungsanstieg, die technologische und wirtschaftliche Entwicklung sowie die zunehmende Erderwärmung werden die vorhandenen Süßwasservorkommen jedoch massiv unter Stress gesetzt und bringen die natürlichen Regenerationskapazitäten bedrohlich weit an und teilweise schon über ihre Grenzen (Ripple et al., 2017). Allein im Verlauf der letzten 100 Jahre hat sich der weltweite Wasserverbrauch versechsfacht mit weiterhin exponentiell steigender Tendenz (UNESCO, 2020). Gleichzeitig verursacht die Veränderung der regionalen und saisonalen Wasserverfügbarkeit neue große Herausforderungen für die Menschheit (Lehn et al., 1996; Brauch et al., 2009). Schon heute betrifft periodischer oder langfristiger Wassermangel die meisten Länder auf allen Kontinenten der Erde (Luo et al., 2015). Seit 1960 haben sich gar die weltweit verfügbaren Frischwasservorräte um 55 % vermindert (Guppy und Anderson, 2017). Mit fortschreitender Urbanisierung führt der lokal verdichtete Wasserbedarf stellenweise zu stark sinkenden Grund- und Oberflächenwasserspiegeln sowie an den Küsten durch eindringendes Brackwasser zu Versalzungseffekten. Ein Großteil des Wassers fällt nach der Nutzung als Abwasser wieder an, wovon weltweit zwischen 44 % (UN Habitat & WHO, 2021) und bis zu etwa 80 % (Guppy und Anderson, 2017) ohne weitere Behandlung in ein Gewässer geleitet wird und dort die Wasserqualität beeinträchtigt. In Deutschland werden mehr als 97 % der kommunalen Abwässer vor der Einleitung zentral behandelt, die restlichen ca. 3 % werden über dezentrale Anlagen entsorgt (Destatis, 2019).

Zwar wurden über die letzten Jahrzehnte Fortschritte gemacht, dennoch werden voraussichtlich die Ziele für nachhaltige Entwicklung (SDGs) der Vereinten Nationen weit verfehlt. Nur mit sofortigen und drastisch verstärkten Anstrengungen lässt sich beispielsweise das Ziel sauberes Wasser und Sanitärversorgung für die Weltbevölkerung (SDG-6) bis 2030 noch einigermaßen realisieren (UN Water, 2018; The Sustainable Development Goals report, 2019; Biswas et al., 2018). Im Jahr 2019 erklärte das Weltwirtschaftsforum Wasserknappheit und ihre Folgen als eines der drängendsten Herausforderungen für die Zukunft der Weltbevölkerung und potenzieller Auslöser humanitärer, politischer und ökologischer Krisen (WEF, 2019). So kann zukünftig voraussichtlich ein großer Teil des globalen Wasserbedarfs nicht mehr aus natürlichen Vorkommen gedeckt werden, was eine direkte Wiederverwendung anthropogen genutzter Wasserressourcen erforderlich macht. Bereits 2030 wird voraussichtlich der menschliche Wasserbedarf das verfügbare Wasservorkommen um 40 % überschreiten (Guppy und Anderson, 2017). Die verbleibende Lücke für eine nachhaltige Wasser-

versorgung und Abwasserentsorgung mit Wasserwiederverwendung lässt sich auf keinen Fall ohne leistungsfähige Technologien und umweltfreundliche Behandlungskonzepte schließen (Andersson et al., 2018; Carrard und Willetts, 2017).

Zusätzlich wird erwartet, dass mit dem Klimawandel und der fortschreitenden zivilisatorischen Entwicklung die Schadstoffkonzentrationen in Gewässern künftig weiter zunehmen und diese Herausforderungen beträchtliche Anstrengungen zur Entwicklung von Lösungen erfordern (Richardson und Kimura, 2017). Allein in Deutschland soll beispielsweise durch den demografischen Wandel der Verbrauch von Arzneimitteln bis 2045 um bis zu 70 % steigen, wovon ein Teil über das Abwasser in die Umwelt gelangen wird (CMC, 2017). Auch andere chemische (Schad-)Stoffe aus Industrie, Landwirtschaft und privaten Haushalten wirken sich schädlich auf die Ökologie der aquatischen Umwelt sowie auf die Trinkwasserqualität aus und erfordern wirksame Technologien zur Entfernung niedrigkonzentrierter persistenter Schadstoffe (Munz et al., 2017; Munz et al., 2018; Li, 2016). Auch bei der direkten Wiederverwendung behandelte Abwässer oder einer Kreislaufführung industrieller Prozesswässer ist es wichtig, dass solche Stoffe sich nicht anreichern, sondern mit vertretbarem Aufwand entfernt und unschädlich gemacht werden.

Parallel zur Verschärfung der Wassersituation findet eine Dekarbonisierung der Energiewirtschaft statt. In Deutschland sind Kläranlagen für ca. 20 % des Energieverbrauchs aller kommunaler Einrichtungen verantwortlich und stellen dort die größten Einzelverbraucher dar (Fricke, 2009; UM BW, 2015). Durch den steigenden Ausbaugrad bei gleichzeitig erhöhten Anforderungen wird der durchschnittliche Energiebedarf für die Wasser- und Abwasserreinigung weltweit voraussichtlich stark anwachsen (Li et al., 2019; UN Water, 2018).

In Anbetracht der vielfältigen Herausforderungen können etablierte Technologien an ihre Grenzen geraten. Die kontinuierliche Entwicklung, Erforschung und Optimierung innovativer, effizienter und kostengünstiger Aufbereitungsverfahren ist daher für eine nachhaltige und umweltfreundliche Wasseraufbereitung von größter Bedeutung und legen bereits heute die Grundsteine für den zukünftigen Stand der Technik.

Für die Entfernung biologisch schwer bis nicht abbaubarer Substanzen im Wasser dominieren heute meist noch stofftrennende Verfahren wie Adsorption oder Filtration, bei welchen eine zusätzliche Nachbehandlung und Entsorgung der abgetrennten Stoffe und Ströme unvermeidlich ist. Großes Zukunftspotenzial wird in diesem Bereich tendenziell oxidativen Verfahren zugeschrieben, welche die Schadstoffe nicht nur abtrennen, sondern in-situ nachhaltig zerstören und oft gleichzeitig eine (Teil-)Desinfektion biologischer Erreger ermöglichen (Gosh, 2018). Die Ozonierung stellt in der kommunalen Abwasserreinigung ein oxidatives Verfahren dar, welches großtechnisch im Vollstrom bereits eingesetzt wird. Durch die reaktiven und korrosiven Eigenschaften des Ozongases bestehen hohe Anforderungen an den Reaktoraufbau und im Betrieb. Ozon muss dabei unter hohem Energieaufwand in-situ erzeugt werden.

Insbesondere mit der Verbreitung energieeffizienter Leuchtdioden (LED) rücken zunehmend photo-oxidative Verfahren näher in den Fokus der Forschung, welche ähnliche Behandlungsziele ohne die reaktive Gasphase anstreben. Zudem sind die auf Hydroxylradikalen basierenden Photo-Oxidationsverfahren weniger selektiv in Bezug auf gelöste Schadstoffe als Ozon. Einige Verfahren erfordern außer Lichtstrahlung keine weitere Maßnahmen wie z. B. eine Dosierung von Oxidationsmitteln (siehe Kap. 2.2). Maßgebend sind hier trotz steigender Energiepreise die stetig sinkenden Gesamtkosten der Lichterzeugung. Bei Nutzung von Solarstrahlung ließen sich Bestrahlungskosten bestenfalls sogar gänzlich vermeiden. In der Praxis erschweren jedoch u. a. klimatische und geografische Bedingungen, sowie tages- und jahreszeitliche Schwankungen, einen geregelten und kontinuierlichen Betrieb. Das Haitz'sche Gesetz, demzufolge sich die Lichtausbeute von LEDs in jedem Jahrzehnt um den Faktor 20 verbessert, während sich die Herstellungskosten gleichzeitig um den Faktor 10 reduzieren, beruht auf Beobachtungen seit Anfang der 1960-er Jahre und wurde in der Vergangenheit sogar in vielen Fällen übertroffen. In jüngerer Zeit schließen sich auch LEDs für energiereichere UV-Strahlung dem Haitz'schen Gesetz an und eröffnen neue Anwendungspotenziale bei der Wasser- und Abwasserbehandlung, aber auch in anderen Bereichen (Graydon, 2007; Muramoto et al., 2014). LEDs sind klein, flexibel einsetzbar, langlebig, quecksilberfrei und benötigen keine Aufwärmphase. Ein großer Vorteil ist zudem das scharf definierte Strahlungsspektrum, wodurch die gezielte Emission erwünschter Wellenlängen möglich ist.

Die Photolyse von Wasserstoffperoxid, sowie das Photo-Fenton-Verfahren werden bereits in ersten größeren Anlagen für die Behandlung verschiedener industrieller Abwässer praktiziert, in denen überwiegend geringe Konzentrationen persistenter Schadstoffe vorliegen (vgl. Kap. 2.2). Als vielversprechender Technologieansatz innerhalb der Photo-Oxidationsverfahren gilt auch die heterogene Photokatalyse, die allein mit Licht und wiederverwendbaren Katalysatoren ohne weitere Zugabe von Oxidationsmitteln funktioniert. Erstmals wurde die photokatalytische Wasserspaltung unter Bildung hochreaktiver Hydroxylradikale 1972 von Fujishima und Honda beschrieben (Fujishima und Honda, 1972). Die Industrialisierung photokatalytischer Beschichtungen begann ca. Mitte der 1990-er Jahre, hauptsächlich für selbstreinigende und sterile Oberflächen (Klein et al., 2018). Bis heute ist es jedoch noch nicht gelungen, die photokatalytische Wasser- und Abwasserreinigung kostengünstig, effizient und technisch ausgereift umzusetzen. Ein wesentlicher Aspekt solcher heterogenen Verfahren ist die Notwendigkeit sehr großer erforderlicher beleuchteter Grenzflächen, an denen die lichtinduzierte Oxidation der Schadstoffe stattfinden kann. Um die Diskrepanz zwischen Erwartungshaltung und Realität zu schließen, wird weltweit an einer Steigerung der Leistungsfähigkeit geforscht. Stellschrauben hierfür liegen u. a. in der Verbesserung und Modifikation chemisch-physikalischer Materialeigenschaften, der Entwicklung und Umsetzung innovativer Reaktorkonzepte sowie der Optimierung der Be-

triebsweise. Die Entwicklung und Erforschung dieser Aspekte ist daher für den zukünftigen Erfolg der Technologie mitsamt ihrer einzigartigen Vorteile ausschlaggebend (Durán et al., 2018; Loeb et al., 2019).

1.2 Fragestellung, Konzept und thematische Eingrenzung

Mit der zunehmenden Verfügbarkeit kostengünstiger, langlebiger und immer energieeffizienterer Leuchtdioden entstehen neue flexible Anwendungsmöglichkeiten, die in der Vergangenheit kaum denkbar waren. Durch Lichteinkopplung in transparente Streuscheiben lassen sich z. B. sehr flache, aber dennoch großflächige Leuchtpaneel realisieren, die mit einer überschaubaren Anzahl an LEDs ein klar definiertes und homogenes Strahlungsfeld erzeugen können. Derartige Leuchtpaneel sind heute schon im Einsatz, etwa für Reklame- und Hinweisschilder oder hinterleuchtete Plakate. Für die Wasserreinigung ist die Lichteinkopplung als Werkzeug für den Photonentransport ein noch bislang relativ wenig beachtetes Thema, bietet aber große Chancen Photo-Oxidationsverfahren kompakter und effizienter zu machen. Gegenüber herkömmlichen UV-C Strahlungsquellen lassen sich mit erschwinglichen UV-A LEDs zwar nicht die für eine Desinfektion erforderlichen hochenergetischen Wellenlängen erzeugen, allerdings reicht die Energie für heterogene Photokatalyseprozesse aus, wobei gleichzeitig die sicherheitstechnisch relevante Ozonbildung entfällt.

Heterogen-katalytische Oxidationsprozesse entfalten ihr volles Potenzial, indem die spezifische Reaktionsoberfläche maximiert wird. Für Suspensionen bedeutet dies eine Minimierung der Partikelgröße, was im Umkehrschluss den Aufwand für Partikeltrenn- und Rückhalteverfahren stark erhöht. Bei einer Fixierung im Reaktor mittels immobilisierter Katalysatoren entfällt dieser Schritt zwar, genauso wie die Rezirkulation der Partikel im Reaktor, allerdings zulasten der reaktiven Gesamtoberfläche. Für Photo-Oxidationsverfahren ist vor allem die Problematik der Katalysatorbestrahlung ein relevanter Limitationsfaktor, da die Lichtverluste aufgrund von Absorption in der Wassermatrix mit zunehmender Wassertiefe exponentiell ansteigen. So kommen selbst bei klarem Wasser bereits in einer Tiefe von 50 cm nur noch etwa 20 % des sichtbaren Lichts und weniger als 1 % der UV-Strahlung an (Han und Bai, 2010). Diese Einschränkung erfordert üblicherweise eine Erhöhung der Strahlungsquellendichte in Photo-Reaktoren. Für heterogene Photokatalysatoren besteht die Möglichkeit der Immobilisierung anhand einer direkten Beschichtung leuchtender Oberflächen. Hierdurch sind Lichtverluste in der Wassermatrix nicht mehr entscheidend für die Reaktionseffizienz und ermöglicht es theoretisch sogar trübe, feststoffreiche oder belüftete und mit Gasbläschen versehene Medien photokatalytisch wirksam zu behandeln.

Diese Arbeit befasst sich mit der Fragestellung, inwieweit sich LED-Leuchtpaneel für photo-oxidative (Ab-)Wasserreinigungsverfahren eignen und was bei einer praktischen Umsetzung zu beachten ist. Durch dichtes Aneinanderreihen solcher Paneel lassen sich sehr große leuchtende Oberflächen im Reaktor erzeugen, die den Platzbedarf massiv reduzieren und die Reaktionsführung durch definierte Strömungs- und Bestrahlungsbedingungen homogenisieren können. Gleichzeitig ermöglicht dieses

Konzept eine unkomplizierte modulare Skalierbarkeit. Anhand empirischer Versuche mit verschiedenen Photo-Oxidationsverfahren wird in dieser Arbeit der Einfluss verschiedener Parameter auf die Reaktionsraten untersucht. Durch gezielte Oberflächenmodifikation der Paneeloberfläche wird angestrebt, die Photonenausbeute der Lichtauskopplung zu erhöhen. Darüber hinaus sind Untersuchungen anhand standardisierter Modellexperimente Bestandteil der Arbeit u. a. chemisch-physikalische Parameter, aber auch verfahrenstechnische Einstellungen, z. B. Strömungs- und Bestrahlungszustände sowie die Konzentrationen von Modellschadstoffen, Katalysatoren oder Oxidationsmitteln, sowie eine Variation der Wasserhintergrundmatrix. Da sich Beobachtungen aus dem Labor häufig nicht ohne weiteres auf größere Maßstäbe übertragen lassen, wurden ausgewählte Versuchskonstellationen ergänzend mit einer halbtechnischen Pilotanlage evaluiert.

Bei einer direkten photokatalytischen Beschichtung von Leuchtpaneelen lässt sich neben der Oxidation gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe idealerweise auch eine Belagbildung (Fouling) auf den Paneeloberflächen vermeiden. Dies stellt ein geläufiges Problem bei Strahlungsquellen im Unterwassereinsatz dar und setzt oft bereits nach kurzen Betriebszeiten die emittierte Strahlungswirkung zunehmend herab. Für die Realisierung sind dünne, lichtdurchlässige, aber dennoch stabile photokatalytische Schichten erforderlich, die hohe Ansprüche an Materialauswahl und Beschichtungsverfahren stellen. Sowohl die photokatalytische Aktivität als auch die Schichthaftung muss den Anforderungen genügen und lässt sich u. a. durch eine geeignete Substratvorbehandlung, durch Additive, eine Temperaturbehandlung oder andere Beschichtungsparameter beeinflussen. Ein Kernpunkt dieser Arbeit bildet die Untersuchung einiger potenziell geeigneter Verfahren, sowie ausgewählte Material- und Prozessparameter bei der Herstellung solcher Schichten.

Aus den Ergebnissen der Arbeit sollen für die Anwendung von LED-Paneelreaktoren für die (Ab-)Wasserreinigung erste Abschätzungen über den Einfluss ausgewählter Prozessparameter, die Reaktionskinetik, energetische Aspekte, sowie konstruktive und operative Optimierungsmöglichkeiten bei der Aufskalierung abgeleitet werden. Primär steht die Evaluierung des gesamten Reaktorkonzepts anhand empirischer Versuche im Vordergrund. Außerdem wird die Herstellung und Eignung verschiedener lichtdurchlässiger photokatalytischer Dünnschichten auf LED-Leuchtpaneelen analysiert.

Eine mögliche Zielanwendung wäre beispielsweise die Entfernung niedrig-konzentrierter, persistenter Substanzen in wässrigen Medien, welche mit biologischen Verfahren nicht zurückgehalten werden können. Dort könnten Photo-Oxidationsprozesse im LED-Paneelreaktor bei entsprechender Leistungsfähigkeit eine Alternative zu derzeitigen technischen Verfahren wie der Ozonierung oder der UV-Photolyse von Wasserstoffperoxid, aber auch zu Adsorptions- und Membranverfahren darstellen.

Aufgrund der Komplexität und der Vielzahl möglicher Einflussfaktoren begrenzt sich der Gegenstand dieser Arbeit auf die in Kap. 3 angegebenen Behandlungsverfahren,

Beschichtungsprozesse, Modellsubstanzen und Medien, sowie Versuchsabläufe und generell die im praktischen Teil vorgefundenen Randbedingungen. Ausdrücklich sei an dieser Stelle erwähnt, dass es sich hierbei nur um einen kleinen Auszug der potenziellen Möglichkeiten handelt und daher nicht zwingend Rückschlüsse auf abweichende Konstellationen gezogen werden können. Die Betrachtung und Bewertung der Ergebnisse erfolgt aus einer ingenieusperspektivischen Sicht.

Kurzzusammenfassung der Ziele:

- Erfassung von Photo-Reaktor-Kennzahlen des untersuchten Reaktorkonzepts,
- Charakterisierung von Photokatalysatoren und Oberflächen,
- Beschreibung und Vergleich von Sorptionsverhalten und Abbaukinetiken eines Modellfarbstoffs,
- Ermittlung des Einflusses prozess- und (ab-)wasserrelevanter Parameter auf die Abbaukinetik,
- Energetische Betrachtung,
- Aufskalierung und Erprobung im halbtechnischen Pilotmaßstab unter realnahen Bedingungen.

2 Grundlagen

2.1 Aquatische Stör- und Schadstoffe

Aquatische Stör- und Schadstoffe sind chemische Substanzen in Gewässern, die für Menschen oder andere Organismen unerwünschte chemische, biologische oder physikalische Eigenschaften aufweisen. Solche Eigenschaften umfassen z. B. Toxizität, Bioakkumulation, Persistenz, Komplexbildung, biochemische, hormonelle oder pharmazeutische Effekte, Färbung, Geschmack oder Geruch. Substanzen in sehr geringen Konzentrationen (Mikroverunreinigungen) können heute mit modernen Analysemethoden bis im Bereich von $\mu\text{g/l}$ bis ng/l nachgewiesen werden. Bei vielen Stoffen besteht schon bei sehr niedrigen Konzentrationen die Gefahr schädlicher Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt. Die Schadwirkung kann dabei unterschiedliche Formen annehmen (z. B. akut, subakut oder chronisch) (Förstner und Köster, 2018). Störstoffe besitzen nicht immer unmittelbare gesundheitliche Auswirkungen auf Organismen, können aber Prozesse oder die menschliche Wahrnehmung stören (z. B. Sichttiefe, erdiger Geruch oder Geschmack, Korrosion, u. v. m.). Häufig sind diese Stoffe anthropogenen Ursprungs und gelangen entweder diffus (z. B. Landwirtschaft, Abgase, etc.) oder über Punktquellen (z. B. Einleitung von behandeltem Abwasser, Misch- oder Regenwasser) in die aquatische Umwelt und damit zum Teil über das Trinkwasser oder andere Lebensmittel wieder zurück zum Menschen. Zahlreiche Schadstoffe können auf der ganzen Welt nachgewiesen werden und entstammen Quellen wie Körperpflegeprodukten, pharmazeutischen Präparaten, Haushalts- und Industriechemikalien, Bioziden u. v. a. (Fent et al., 2006; Luo et al., 2014; Grafe, 2018). Krankheitsverursachende Mikroorganismen und andere Pathogene besitzen zwar ebenfalls unerwünschte Eigenschaften, werden jedoch nicht zur Gruppe der Mikroverunreinigungen gezählt (Abebe et al., 2018; Mara und Evans, 2018).

2.1.1 Eigenschaften, Analytik und Behandlungsmöglichkeiten

Persistenz von Substanzen ist zur Erhöhung der Haltbarkeit oder Stabilität oftmals sogar erwünscht, kann jedoch negative ökologische Auswirkungen auslösen, wenn diese Stoffe in die Umwelt gelangen und dort über lange Zeiträume verbleiben. Entsprechend der EU-Chemikalien-Verordnung (REACH) werden Verbindungen als persistent eingestuft, wenn die Halbwertszeit in Süß- oder Brackwasser > 40 Tage, bzw. in Meerwasser > 60 Tage beträgt (EP & Rat, 2006). Sind diese Stoffe gleichzeitig schlecht adsorbierbar, bleiben sie mobil in der Wasserphase und können sich diffus und unkontrolliert verbreiten. Dies trifft besonders auf polare Substanzen zu, die durch ungleichmäßig verteilte Elektronen ein elektrisches Dipolmoment besitzen. Bei polaren Bindungen werden Elektronenpaare von den beteiligten Atomen unterschiedlich stark beansprucht. Fehlen gemeinsame Elektronenpaare, können sich sehr stabile Ionenbindungen bilden. Polare Substanzen lösen sich besonders gut in polaren Lösungsmitteln wie Wasser. Viele unpolare Substanzen neigen hingegen dazu, sich im Fettgewebe von Organismen anzureichern, was langfristig zu einer Bioakkumulation führt.

Eine Abschätzung der Stoffeigenschaften diesbezüglich erfolgt über den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{OW} als Maß für das Verhältnis zwischen Fett- und Wasserlöslichkeit. Der K_{OW} korreliert als Funktion des pH-Werts zur Säure- und Basenstärke vorhandener Reaktionspartner, sprich zu deren Neigung zur Dissoziation und zum Austausch von Protonen (H^+). Je stärker eine Säure, desto leichter wird H^+ abgegeben und desto geringer ist die Dissoziationsenergie und die Polarität der Bindung (Rüdel et al., 2020; Luo et al., 2014). Physikalisch-chemische Eigenschaften vieler Substanzen (z. B. hinsichtlich Adsorbierbarkeit) können mit Vorhersagewerkzeugen abgeschätzt werden. Es sind jedoch noch immer viele akute und langfristige Auswirkungen auf Organismen und Ökosysteme unzureichend erforscht. Nach der REACH-Verordnung sind für in der EU eingesetzte gefährliche und besorgniserregende Chemikalien Expositionsszenarien zu ermitteln, die in einer Stoffsicherheitsdatenbank (z. B. ECHA) abgerufen werden können (EP & Rat, 2006; EU, 2021). Für Deutschland gibt das Umweltbundesamt für einige im Trinkwasser vorkommenden Stoffe wirkungsabhängige gesundheitliche Orientierungswerte an, bei deren oraler Aufnahme langfristig keine gesundheitlichen Folgen zu erwarten sind (UBA, 2017).

Einer der Haupteintragspfade ist die Einleitung von Abwasser aus kommunalen und industriellen Kläranlagen (Gerbersdorf et al., 2015). Zwar können viele Mikroverunreinigungen in Kläranlagen zurückgehalten werden, das Ausmaß wird jedoch maßgeblich durch die Stoffeigenschaften bedingt. Neben biologischer Verstoffwechslung und Co-Metabolismus durch Mikroorganismen sind Sorption (z. B. an Schlammflocken) und Verflüchtigung in die Atmosphäre bekannte Schadstoffsenken vieler kommunaler Abwasserreinigungsverfahren (Pomiès et al., 2013). Dennoch gelangt noch ein beträchtlicher Teil über die Einleitung behandelten Abwassers in die Umwelt, weshalb derzeitige Entwicklungen in Richtung Hybridprozesse mit mehreren hintereinandergeschalteten Technologien gehen (Grandclément et al., 2017; Luo et al., 2014). In der Schweiz existieren politische Vorgaben zur Nachrüstung von Kläranlagen mit einer sogenannten „vierten Reinigungsstufe“ und auch in anderen Ländern wie Deutschland oder Schweden werden bereits solche großtechnische Anlagen betrieben und gefördert (Grelot und Meier, 2020; Nilsson et al., 2017; Bourgin et al., 2018). Für eine nachweisliche Steigerung der Entnahmeleistung eignen sich neben Membranverfahren und Membranbioreaktoren insbesondere Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle, sowie erweiterte Oxidationsverfahren (Luo et al., 2014; Ahmed et al., 2017; Rodriguez-Narvaez et al., 2017; Hamza et al., 2016). Bei sehr niedrigen Stoffkonzentrationen ist der Energiegewinn für die Substanz durch eine Adsorption oft kleiner als der Energieaufwand zur Überwindung der Adsorptionenthalpie. Deshalb lässt sich mit Adsorptionsverfahren kein vollständiger Rückhalt erreichen und viele Mikroverunreinigungen werden ab bestimmten Konzentrationen kaum mehr biologisch abgebaut. Auch viele Anionen lassen sich schlecht adsorbieren, da die meisten Adsorbentien negative Oberflächenladungen aufweisen. Bei Oxidationsverfahren reagieren organische Verbindungen stoffabhängig sehr unterschiedlich in einem weiten Bereich, von vollständiger Oxidation in Sekundenbruchteilen bei radikalischer Oxidation (z. B. H_2O_2 oder UV/Persulfat), bis

hin zu quasi-inertem Verhalten für manche Stoffe mit Ozon (Miklos et al., 2018b; Siljanpää et al., 2018; Gerrity et al., 2015; Rodríguez-Chueca et al., 2019; Rodríguez-Narvaez et al., 2017; Rodríguez-Chueca et al., 2018; Miklos et al., 2019). Für den wirtschaftlichen Betrieb von Oxidationsverfahren sind möglichst steile Redoxgradienten vorteilhaft. Zudem beeinflusst die Abwassermatrix und damit die potenzielle Entstehung möglicherweise toxischer Oxidationsnebenprodukte maßgeblich deren Eignung zur Abwasserbehandlung (Grelot und Wunderlin, 2019; Lee et al., 2013; Lee et al., 2017; Bourgin et al., 2017). Bei Ozonierungsanlagen müssen deshalb z. B. in regelmäßigen Abständen Nitrosamine und Bromid bzw. Bromat als kritische Substanzen überwacht werden (siehe auch Kap. 2.2.2.5) (Gerrity et al., 2015).

Alternativ zur Ozonierung zeigen Studien, dass auch Photo-Oxidationsverfahren (siehe Kap. 2.2.2) potenziell geeignete Technologien zur Elimination von Mikroverunreinigungen sind (Tokumura et al., 2016; Wols und Hofman-Caris, 2012; Wols et al., 2013; Mestre und Carvalho, 2019; Miklos et al., 2018b). Bei der heterogenen Photokatalyse wird vorhandenes Bromid nicht wie bei der Ozonierung zu Bromat, sondern zu ungefährlicheren bromorganischen Verbindungen oxidiert (Espinoza, 2010). Auch der Gebrauch von Wasserstoffperoxid kann zu einer geringeren Bromatbildung beitragen (Cuerda-Correa et al., 2020). Unter den Photo-Oxidationsverfahren werden auch solaren Varianten vielversprechende Perspektiven bei der Entfernung von Mikroverunreinigungen in der kommunalen Abwasserreinigung zugetraut (Almomani et al., 2018; Rizzo et al., 2019). In der Industrie ist es oftmals auch möglich, einzelne spezifisch belastete Teilströme separat zu erfassen und zu behandeln. Dies ist einer aufwändigeren Vollstrombehandlung nach Möglichkeit vorzuziehen.

2.1.2 Methylenblau

Methylthioniumchlorid ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), bekannt als Methylenblau (MB), ist ein kationischer, vielseitiger Farbstoff, der durch seine hohe Ergiebigkeit z. B. in der Chemie, der Medizin und der Färbetechnik eingesetzt wird (Tardivo et al., 2005). Es wurde 1877 als erster Farbstoff in Deutschland patentiert, ein Jahr nach seiner erstmaligen Synthese. MB erhält seinen Farbcharakter durch die Fähigkeit, rotes Licht selektiv zu absorbieren und die komplementäre blaue Strahlung fast unverändert durchzulassen. MB wird als gewässergefährdend und akut toxisch bei oraler Aufnahme eingestuft (Din et al., 2021). Zwar entfaltet es erst bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen seine Toxizität gegenüber Organismen, wird aber in der aquatischen Umwelt schon allein aufgrund seiner intensiven Färbung bereits bei sehr geringen Konzentrationen als Störstoff empfunden (Rafatullah et al., 2010). In hydratisierter Form ist jedes MB-Molekül von drei Wassermolekülen umgeben. Methylenblau besitzt eine molare Masse von 319,86 g/mol (hydratisiert: 373,9 g/mol), einen pH-Wert von 3 (10 g/l, 20°C) und lässt sich bei 20°C mit ca. 40 g/l in Wasser lösen (Roth, 2018). In saurer Umgebung lagern sich zunächst Protonen primär am zentralen Stickstoffatom an, darüber hinaus auch an den Aminogruppen und am Schwefel (Lewis und Bigeleisen, 1943; Wainwright et al., 2006). Es entsteht die farblose Leuko-Form (Abbildung 2.1).

2. Grundlagen

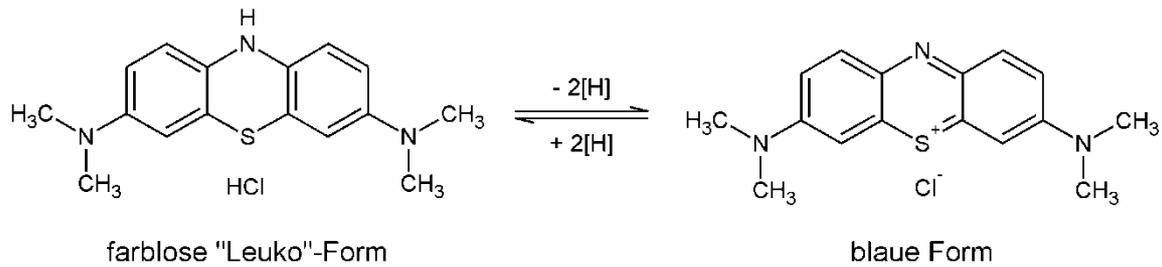
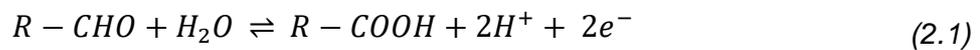


Abbildung 2.1: Vereinfachtes Redox-Schema des MB-"Blue-Bottle-Experiments".

Dieser Effekt ist auch als „Blue-Bottle-Experiment“ bekannt, bei dem Methyleneblau durch eine alkalische Glucose-Lösung reduziert wird und sich dadurch entfärbt. Die Oxidation der Glucose zu Gluconsäure erfolgt mit Sauerstoff durch Reaktion mit Wasser. Die entstandenen Protonen werden durch das alkalische Milieu gepuffert, um weitere Reaktionen zu verhindern:

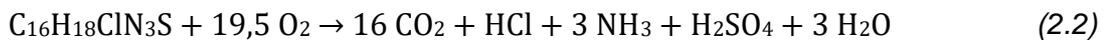


Wird anschließend z. B. durch Schütteln Luftsauerstoff eingebracht, oxidiert dieser das Leuko-MB wieder temporär zur blauen Form, bis der gebundene Sauerstoff wieder an die Glucose abgegeben wurde. Methyleneblau wird deshalb auch gerne als Redoxindikator eingesetzt (Quarthal et al., 2018).

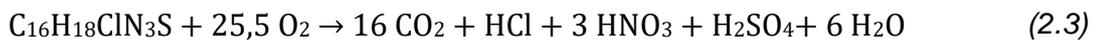
Bei der Wasseranalytik kann mit dem Methyleneblau-Wirkstofftest (MBAS assay) in saurer Umgebung unspezifisch das Vorkommen anionischer Tenside (z. B. Phosphate oder Sulfate) nachgewiesen werden. Zusammen mit den kationischen MB-Molekülen werden unpolare (hydrophobe) Ionenpaare gebildet, die in ein organisches Lösungsmittel übergehen und dessen Färbung beeinflussen (Mills et al., 2011; Wyrwas und Zgoła-Grześkowiak, 2014). Auch dient MB zum Nachweis anaerober Bedingungen bei der Bestimmung der Fäulnisfähigkeit (H₂S-Bildung) (Goldberg, 2018). In der Bioanalytik ist MB ein Indikator für tote Zellen, da es in lebenden Zellen zur farblosen Leuko-Form reduziert wird. Methyleneblau kann unter Strahlungseinfluss als Photosensibilisator fungieren und hierdurch z. B. gelösten Sauerstoff zur Singulett-Form anregen, aus welchem Peroxide entstehen können. Die stärkste Lichtabsorption findet dabei etwa zwischen 550–700 nm mit einem Maximum bei 664 nm statt, während im UV-A-Bereich kaum Licht absorbiert wird (Beispielspektrum siehe Abbildung 3.13, Kap. 3.8.2.2). Durch die hohe Absorption im sichtbaren Lichtspektrum und den dadurch einfachen photometrischen Nachweis auch sehr geringer Konzentrationen wird MB in der Forschung häufig als Modellsubstanz eingesetzt. Eine Protonierung bzw. Deprotonierung ist durch Verschiebung der Absorptionspeaks erkennbar (z. B. MBH₂⁺ bei 741 nm, (MB⁺)₂ bei 605 nm, (MB⁺)₃ bei 580 nm) (Mills et al., 2011; Cenens, 1988). In luftgesättigten Lösungen ist Methyleneblau stabil gefärbt, auch wenn es mit Licht von Wellenlängen > 300 nm bestrahlt wird (Mills et al., 1993). Bei niedrigen Konzentrationen wird das Absorptionsspektrum von MB nicht vom Elektrolytgehalt der Wassermatrix beeinflusst (McKay, 1965). Insbesondere im Vergleich zu anderen Farbstoffen

eignet sich die Entfärbung von MB besonders für die Beurteilung der photokatalytischen Aktivität bei der Wasserreinigung und wird daher auch in entsprechenden Normen als Modellsubstanz aufgeführt (Guillard et al., 2003; Mills et al., 2012). Nach ISO 10678 bzw. DIN 52980 ist dafür eine möglichst reine MB-Lösung mit einer molaren Extinktion von $7.4 \times 10^4 \text{ mol/(l-cm)}$ bei 664 nm zu verwenden (BS ISO 10678; DIN 52980). Die Anwendbarkeit der Normen kommt jedoch bei Einsatz von sichtbarem Licht sowie bei sehr niedrigen pH-Werten aufgrund der o. g. Effekte an ihre Grenzen (Yan et al., 2006; Mills et al., 2012).

Methylenblau adsorbiert mittels Wasserstoffbrückenbindung der Stickstoffatome an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von Titandioxid (TiO_2). Bei niedrigen pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punkts von TiO_2 wird die Adsorption jedoch durch abstoßende Kräfte behindert (Zhang et al., 2001). Während dem photokatalytischen Abbau wird durch ein $\text{OH}\cdot$ -Radikal zunächst der mittlere Ring geöffnet, was zur Dissoziation der beiden äußeren Benzolgruppen führt (Houas et al., 2001). Zudem kann eine Abspaltung der äußeren funktionellen Methylgruppen erfolgen, was sich anhand einer deutlichen Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachten lässt (Zhang et al., 2001). Eine detaillierte Darstellung der Abbaupfade befindet sich in Anhang A.1. Neben CO_2 entstehen beim vollständigen Abbau Sulfat- (SO_4^{2-}), Nitrat- (NO_3^-) und Ammonium-Ionen (NH_4^+) (Houas et al., 2001). Theoretisch werden für den Abbau eines MB-Moleküls mindestens 39 Sauerstoffatome benötigt (ca. 1,951 mg $\text{O}_2/\text{mg MB}$):



Mithilfe von TiO_2 wurde eine vollständige photokatalytische Mineralisation wie folgt beschrieben (Matthews, 1989):



Literaturangaben einiger Reaktionsraten von Methylenblau bei der oxidativen Wasserreinigung sind dargestellt in Tabelle 2.1:

Tabelle 2.1: Reaktionsraten von MB mit Radikalen und Elektronen (Buxton et al., 1988)

Reaktand	Reaktion	Reaktionsrate [l/(mol·s)]
Hydroxylradikal ($\text{OH}\cdot$)	$\text{OH}\cdot + \text{MB}^+ \rightarrow \text{OH}^- + \text{MB}^{2+}$	$2,1 \times 10^{10}$
Solvatisiertes Elektron (e_{aq}^-)	$e_{\text{aq}}^- + \text{MB}^+ \rightarrow \text{MB}\cdot$	$2,2\text{--}3,1 \times 10^{10}$
Atomarer Wasserstoff ($\text{H}\cdot$)	$\text{H}\cdot + \text{MB}^+ \rightarrow \text{MBH}^+$	$1,1 \times 10^{10}$

2.2 Weitergehende Oxidationsverfahren

Zu den weitergehenden Oxidationsverfahren (AOP) zählen Aufbereitungsverfahren, die mithilfe von Sauerstoffoxidation oder durch Radikalbildung in der Lage sind, auch viele persistente Substanzen durch chemische Reaktion zu verändern oder abzubauen (Munter, 2001). Radikale sind Atome oder Atomgruppen, welche anstelle eines Elektronenpaares nur ein einzelnes ungepaartes Valenzelektron besitzen und sich hierdurch hochreaktiv verhalten bzw. zu Treibern chemischer Reaktionen werden. Unter

anoxischen Bedingungen, also in Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff, lassen sich auch weitergehende Reduktionsprozesse von organischen Schadstoffen realisieren (Hofman-Caris et al., 2019). Neben den als Teil dieser Arbeit behandelten Photo-Oxidationsverfahren gehören zu den AOP eine Reihe weiterer Verfahren, auf die jedoch im Folgenden nicht näher eingegangen wird. Im weitesten Sinne zählen hierzu z. B. katalytische, sonolytische und elektrochemische Prozesse, nichtthermische Plasma-Prozesse, Röntgen- oder Elektronenstrahlverfahren, Gamma-Radiolyse oder die Oxidation mit überkritischem Wasser, sowie beliebige Kombinationen verschiedener Verfahren (Antonopoulou et al., 2014; Oturan und Aaron, 2014; Ciarlini et al., 2020). Die erste praktische Anwendung von AOP-Verfahren war der Einsatz von Ozon und Wasserstoffperoxid in den 1970er-Jahren in Paris zur Trinkwasserbehandlung, was bis heute noch ein Standardverfahren darstellt (von Gunten, 2019). In der Abwasserreinigung wird den AOP nachgesagt, die Lücke zwischen physikalisch-chemischen und biologischen Verfahren zu schließen (siehe auch Kap. 2.2.6). Trotz der großen Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen sind die meisten AOP nach derzeitigem Stand in vielerlei Hinsicht noch nicht ausreichend praxistauglich. Viele Faktoren, wie z. B. die Komplexität der Wassermatrix, Eigenschaften und Konzentration der Schadstoffe, der Oxidationsmittel und der Katalysatoren, sowie geeignete Reaktorkonfigurationen, erfordern hohe Aufwendungen. Einigen neueren AOP-Forschungsfeldern, darunter heterogene Halbleiterphotokatalyse, sulfatradikalische Oxidation, elektrochemische Verfahren oder Hybridprozessen, fehlt es noch an großtechnischen Erfahrungen in der praktischen Anwendung (Dewil et al., 2017).

2.2.1 Allgemeine Grundlagen

Bei der chemischen Oxidation werden Elektronen zwischen zwei beteiligten Reaktionspartnern übertragen. Dieser Vorgang wird als Redoxreaktion bezeichnet, weil der Elektronendonator durch Abgabe von Elektronen in einen höheren Oxidationszustand oxidiert und gleichzeitig der Elektronenakzeptor reduziert wird. Die dabei messbare elektrische Spannung im Vergleich zu einer Standard-Wasserstoffelektrode ist das Redoxpotenzial. Je größer das Redoxpotenzial, desto stärker ist die Oxidationskraft. Da das Redox-Verhalten jedoch auch von der Konzentration und der Temperatur abhängt, kann eine Umrechnung des Standardzustands auf beliebige andere Zustände mit der Nernst-Gleichung erfolgen (Binnewies et al., 2016; Hädener und Kaufmann, 2006):

$$E^e = E^0 + \frac{R \cdot T}{z_e F} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad (2.4)$$

E^e	Elektrodenpotenzial [V]
E^0	Standardelektrodenpotenzial [V]
R	Universelle Gaskonstante (8,31447 J/(mol·K))
T	absolute Temperatur [K]
z_e	Anzahl der übertragenen Elektronen
F	Faraday-Konstante (96.485,332 C/mol)
c	Konzentration des entsprechenden Redox-Partners [mol/l]

Zur Beschleunigung des Redox-Vorgangs wird z. B. bei der technischen Nassoxidation von Abwasser mit molekularem Sauerstoff unter hohen Temperaturen ($> 200^{\circ}\text{C}$) und großen Drücken ($> 100\text{ bar}$) gearbeitet. In Nassoxidationsverfahren bei niedrigeren Drücken (ca. 5–20 bar) kommen z. T. zusätzliche Katalysatoren (z. B. Kupfersalze) zum Einsatz (Hosseini, 2013). Um derartige Prozessbedingungen zu vermeiden, zielen viele AOP-Verfahren auf die Bildung hochreaktiver Radikale ab. Deren Erzeugung geschieht durch gezielt eingetragene externe Energie wie UV-Strahlung (Photolyse), Ultraschall (Sonolyse) und andere Strahlungsarten (Radiolyse) oder elektrochemisch (Elektrolyse) bzw. auch durch katalytische Oxidation ggf. unter Dosierung von Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid oder Ozon (Buxton et al., 1988). In sauerstoffhaltigen Medien spielen aufgrund des hohen Redox-Potenzials bei der Oxidation organischer Schadstoffe die reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) eine wichtige Rolle, zu denen u. a. das Hydroxylradikal ($\text{OH}\cdot$), das Hyperoxid-Anion ($\text{O}_2^{\cdot-}$) und im weitesten Sinne auch angeregter Singulett-Sauerstoff zählt (Sies und Packer, 2000; Yamamoto et al., 2000; Manahan, 2017). Tabelle 2.2 stellt einige Redoxpotenziale häufig verwendeter Oxidationsmittel dar, die sehr stark vom pH-Wert abhängen.

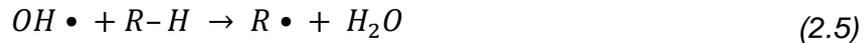
Tabelle 2.2: Standard-Redoxpotenziale einiger in der Wasseraufbereitung verwendeter Oxidationsmittel und ROS (Sharma, 2011)

Oxidationsmittel	sauer	E^0 [V]	alkalisch	E^0 [V]
Hydroxylradikal	$\text{OH}\cdot/\text{H}_2\text{O}$	2,80	$\text{OH}\cdot/\text{OH}^-$	1,89
Atomarer Sauerstoff		2,42		1,59
Ozon	O_3/O_2	2,08	O_3/O_2	1,24
Wasserstoffperoxid	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,78	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$	0,88
Hydroperoxyradikal		1,70		
Molekulares Chlor		1,36		1,36
Molekularer Sauerstoff	$\text{O}_2 + \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$	1,23	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	0,40

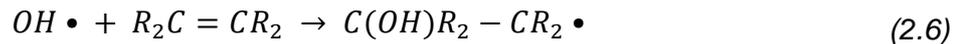
Die meisten AOP-Verfahren werden deshalb bevorzugt bei sauren oder neutralen Bedingungen betrieben (Boczkaj und Fernandes, 2017). Insbesondere $\text{OH}\cdot$ ist nach Fluor ($E^0 = 3,03\text{ V}$) eines der reaktivsten Spezies und reagiert sehr unselektiv mit organischen Schadstoffen um den Faktor 10^6 – 10^{12} schneller als Ozon (Munter, 2001; Cheng et al., 2016). Da die Halbwertszeit von $\text{OH}\cdot$ nur etwa 1 ns beträgt, müssen diese in situ erzeugt werden (Buxton et al., 1988). Die Bildung von eher selektiv reagierenden Sulfatradikalen ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) aus Peroxodisulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ist aufgrund des ähnlich hohen Redoxpotenzials wie $\text{OH}\cdot$ bei gleichzeitig größerem pH-Toleranzbereich und längerer Lebensdauer (30–40 μs) Gegenstand von Forschungsarbeiten für die Abwasserreinigung (Neta et al., 1988; Miklos et al., 2019; Dewil et al., 2017). Natriumpersulfat (+ UV) wird in der Analytik zur nass-chemischen Direktoxidation von Kohlenstoffverbindungen zu CO_2 eingesetzt. Eher unerwünscht sind Brom- ($\text{Br}\cdot$) oder Chlorradikale ($\text{Cl}\cdot$), die zur Bildung krebserregender organischer Halogenide führen können (Wang et al., 2017b). Mit neuen Methoden lässt sich mittlerweile nachweisen, dass Elektronenbewegungen

in Flüssigphasen langsamer ablaufen als in Gasphasen, was den Wirkungsgrad beeinflussen könnte (Jordan et al., 2020). OH• kann auf drei mögliche Weisen mit Substanzen reagieren (Atalay und Ersöz, 2016):

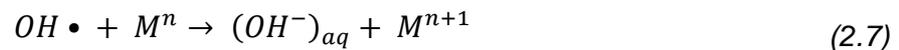
- Aufnahme eines Wasserstoffatoms (z. B. bei Alkenen, Alkoholen, ...)



- Chemische Bindung (elektrophile bzw. radikalische Addition) an den Stoff (z. B. C=C-Doppelbindungen bei Aromaten, Olefinen, ...)



- Elektronentransfer (z. B. bei Carbonaten oder Hydrogencarbonaten, ...)



Die Vorgänge können häufig bis hin zur vollständigen Mineralisierung in unschädliche Endprodukte (H₂O, CO₂ und ggf. Salze) geführt werden. Dabei besteht jedoch immer auch die Gefahr der Bildung von Transformationsprodukten oder oxidierten Bruchstücken, die toxischer, mutagener oder persistenter als ihre Ausgangsstoffe sein können (Mestankova et al., 2016; Ternes, 2014; Hübner et al., 2015; Santiago-Morales et al., 2013). Diese Frage sollte daher vor jeder AOP-Anwendung z. B. mittels in-silico-Vorhersagewerkzeugen oder experimentell geklärt werden.

2.2.2 Photo-Oxidationsverfahren

Photo-Oxidationsverfahren sind AOP-Verfahren, bei denen die erforderliche Ionisationsenergie zur direkten Bildung von Radikalen bzw. zur Generation eines Elektron-Loch-Paars (e⁻/h⁺) durch Photonen bereitgestellt wird. Photonen selbst besitzen keine elektrische Ladung, was sich gegenüber elektrochemischen Verfahren als vorteilhaft z. B. bezüglich Korrosionsanfälligkeit oder Explosionsschutz erweist. Für Photo-AOP-Verfahren ist die Anwendung vieler verschiedener Reaktorkonzepte möglich (siehe Kap. 2.2.5), was die Vergleichbarkeit von Ergebnissen erschweren kann. Ein häufiger Parameter zur Beurteilung von Photo-Oxidationsverfahren ist die Photoneneffizienz η als Quotient der Reaktionsrate über die eingebrachte Photonenstrahlung, bzw. bei der heterogenen Photokatalyse auch die flächenspezifische Photoneneffizienz η_A als Quotient der Reaktionsrate über die bestrahlte Fläche. Noch präziser, allerdings schwieriger zu erfassen, kann die Ergiebigkeit einer Photo-Reaktion durch die Quantenausbeute η_Q als Reaktionsrate über die Anzahl tatsächlich absorbiertener Photonen beschrieben werden (Manassero et al., 2017; Lasa et al., 2010). Photoneneffizienz und Quantenausbeute liegen bei Photo-Oxidationsverfahren typischerweise im Bereich 0,0001–10 % (Autin et al., 2013a; Ishibashi et al., 2000; Muñoz-Batista et al., 2015). Um die energetische Effizienz zu beurteilen, kann ein Vergleich anhand der Kennzahl *EEO* erfolgen, welche definiert ist als die volumenspezifische (falls diskontinuierlich) bzw. volumenstromspezifische (falls kontinuierlich) erforderliche elektrische Energie um einen Schadstoff um eine Zehnerpotenz-Größenordnung (Log-Stufe) abzubauen (Bolton et al., 2001; Keen et al., 2018; Daneshvar et al., 2005; Miklos et al., 2018b). In

den folgenden Unterkapiteln werden die Besonderheiten der in dieser Arbeit untersuchten Photo-Oxidationsverfahren behandelt. Darunter fallen die generellen Mechanismen der photochemischen Dissoziation, die Photolyse von Wasserstoffperoxid und Ozon, sowie das Photo-Fenton-Verfahren und die heterogene Photokatalyse. Im Anschluss gehen die Kapitel 2.2.5 und 2.2.6 auf bereits existierende Reaktorkonstellationen, welche sich vom Konzept der vorliegenden Arbeit unterscheiden, sowie die derzeit erwogenen Anwendungsgebiete von Photo-Oxidationsverfahren ein.

2.2.2.1 Photochemische Dissoziation

Bei elektrischer Anregung eines Atoms erfolgt eine Schwächung der Bindungsenergie durch Überführung von Elektronen in energetisch höher liegende Orbitale. Wird so die Ionisierungsenergie des Atoms durch eine zugeführte Energie erreicht oder überschritten, kann sich ein Elektron von der äußeren Orbitalschale (Valenzschale) ablösen und zu einem anderen Atom wandern. Bei Wasser kann so z. B. das ionisierte Wassermolekül H_2O^+ entstehen, aus welchem durch Protonentransfer ein Hydroxylradikal und ein Hydronium-Ion (H_3O^+) gebildet werden können (Loh et al., 2020). Wenn die Anregung durch absorbierte Photonenenergie (z. B. kurzwellige UV-Strahlung) geschieht, wird dieser Vorgang als Photodissoziation oder Photolyse bezeichnet. Häufig halten die Atome bei einer Ionisation durch ihre gegensätzliche Anziehungskraft dennoch zusammen (Ionenbindung). Bei Überschreiten entsprechender Bindungsenergien (ca. 3–7 eV, vgl. Kap. 2.3.1) kann jedoch auch eine homolytische Spaltung kovalenter Bindungen (z. B. O_2) in einzelne Radikale erfolgen (Hädener und Kaufmann, 2006). Der Ozon-Sauerstoff-Zyklus in der Erdatmosphäre sowie die Photosynthese bei Pflanzen sind bekannte Beispiele für natürliche Photolysevorgänge. Unerwünscht sind hingegen die Photokarzinogenität und Alterung menschlicher Haut sowie die Beschleunigung der Autooxidation von Materialien mit Luftsauerstoff (Korrosion) durch UV-Strahlung (Gruijl, 2000; Stary und Sarasin, 2000). Bei organischen Farbstoffen kann die durch Bestrahlung eingebrachte Photonenenergie nicht nur in chemische Energie (Ausbleichen), sondern auch in Wärmeenergie (Eigenabsorption), Strahlungsenergie (Lumineszenz) oder elektrische Energie (Photokatalyse) umgewandelt werden (Meier, 1963). In der Medizin wird Strahlung gezielt für photodynamische Therapien eingesetzt. Photosensibilisatoren, also Stoffe deren Absorptionsbereich mit der Wellenlänge einer Bestrahlungsquelle übereinstimmt, werden technisch gerne als Photoinitiatoren genutzt, z. B. für Photopolymerisation bzw. Härtung von Druckfarben, Klebstoffen oder Kunststoffen (Albini, 2016). Zur Einschätzung der Photostabilität von Chemikalien bzw. der Bildung möglicherweise toxischer Phototransformationsprodukte in der Umwelt existieren Tests nach internationalen Richtlinien (Test No. 316, 2008).

In der (Ab-)Wasserreinigung wird die UV-Photolyse als chemikalienfreies und ökologisch verträgliches Verfahren zur Desinfektion eingesetzt. Die erforderliche Strahlungsdosis hängt u. a. von der Wellenlänge ab und beträgt ca. zwischen 2 mJ/cm^2 im UV-C-Bereich bei 254 nm (Absorptionsmaximum von Zell-DNA) bis zu > 50 mJ/cm^2 im

UV-A-Bereich für eine Keimreduktion um eine Log-Stufe (Song et al., 2016). Viele Bakterien verfügen jedoch über einen Enzym-Mechanismus zur Reparatur von Zellschädigungen durch UV-Strahlung (Photoreaktivierung), sodass für Inaktivierung von Keimen im Wasser eine 99,99 %-ige Reduktion (vier Log-Stufen) mit einer UV-C-Strahlungsdosis von > 200 mJ/cm² empfohlen wird (Nebot Sanz et al., 2007; Miklos et al., 2018b). Darüber hinaus werden in der Forschung Ansätze verfolgt, mittels hochenergetischer Vakuum-UV-Strahlung (VUV) bei < 200 nm organische Schadstoffe direkt photolytisch zu zersetzen (Bagheri und Mohseni, 2015a; Zoschke et al., 2014).

2.2.2.2 Photolyse von Wasserstoffperoxid

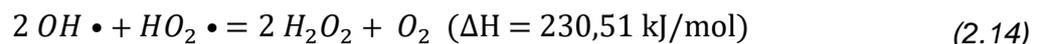
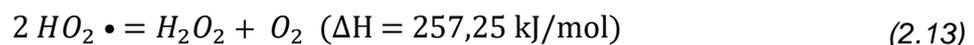
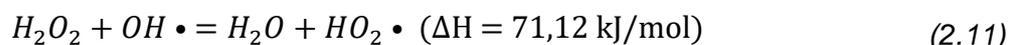
Wasserstoffperoxid (H₂O₂) wird als Bleichmittel, Explosiv- und Treibstoff sowie als Desinfektionsmittel eingesetzt. H₂O₂ kann je nach pH sowohl als Oxidationsmittel (Gl. (2.8)) wie auch als Reduktionsmittel (Gl. (2.9)) fungieren (Binnewies et al., 2016):



Da gelöstes H₂O₂ relativ stabil ist und eine hohe Spaltungsenergie (ca. 196 kJ/mol) benötigt, wird in der Wasseraufbereitung i. d. R. eine beschleunigte Bildung von Hydroxylradikalen mithilfe zusätzlicher Katalysatoren, Ozon oder externer Energiezufuhr (z. B. UV-Strahlung) angestrebt (Gimbel, 2004; Asghar et al., 2015). Aus einem H₂O₂-Molekül können so (z. B. durch photolytische Spaltung) zwei OH• Radikale gewonnen werden (Buxton et al., 1988; Baxendale und Wilson, 1957):



Diese reagieren mit organischen Molekülen etwa durch Aufnahme von Wasserstoff und erzeugen organische Radikale, die rasch mit gelöstem Sauerstoff weiterreagieren (Oppenländer, 2003). Ohne entsprechende Reaktionspartner kommt es aber auch zur Rückbildung zu H₂O₂ aus zwei freien OH•-Radikalen. Bei überschüssigem H₂O₂ bilden sich darüber hinaus deutlich schwächer reaktive Hydroperoxylradikale (HO₂•), die sich sowohl an der weiteren OH•-Bildung beteiligen, als auch unter Abspaltung von Sauerstoff erneut H₂O₂ bilden können (Legrini et al., 1993):



Die Reaktionsraten sind stark vom pH-Wert und der Temperatur abhängig (Christensen et al., 1982). Der molare Absorptionskoeffizient von H₂O₂ ist im kurzwelligen UV-Bereich am größten und nimmt mit steigender Wellenlänge schnell ab. Der Unterschied zwischen UV-C und UV-A beträgt bereits ca. Faktor 10⁴ (Urey et al., 1929; Beers und Sizer, 1952; József et al., 2019). In der Wasseraufbereitung werden daher meist UV-C-Strahler eingesetzt, wodurch neben der radikalischen Oxidation auch photolytische Interaktionen mit organischen Schadstoffen erfolgen können (Cataldo, 2014;

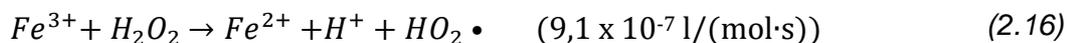
Audenaert et al., 2011). Dennoch ist auch mit UV-C der molare Absorptionskoeffizient von H_2O_2 mit $< 20 \text{ m}^2/\text{mol}$ relativ gering, was bei der Photolyse in einer recht niedrigen OH^\bullet -Bildung von $< 10 \%$ und entsprechend hohen notwendigen Dosiermengen resultiert (Miklos et al., 2018b). In der Trinkwasseraufbereitung beträgt die maximale H_2O_2 -Dosiermenge 20 mg/l , da der Grenzwert im behandelten Wasser bei $0,1 \text{ mg/l}$ liegt (Gimbel, 2004). Ggf. muss überschüssiges H_2O_2 durch Quenchen entfernt werden, wobei bei Verwendung chlorhaltiger Quenching-Mittel die Bildung unerwünschter Nebenprodukte begünstigt wird (Dotson et al., 2010). Auch bei der Grundwasseranreicherung und Abwasserreinigung muss H_2O_2 aufgrund seiner störenden Wirkung auf biologische Prozesse kontrolliert werden (Wang et al., 2017a; Wang et al., 2016b). Bei industriellen Batch-Anwendungen wird die H_2O_2 -Dosierung oft schon frühzeitig gestoppt, um Quenchen zu vermeiden (Brandenberg, 2019). Mit dem UV/ H_2O_2 -Prozess werden i. d. R. keine hohen Mineralisierungsraten erreicht, jedoch sind die gebildeten Transformationsprodukte meist gut biologisch abbaubar (Keen et al., 2016).

2.2.2.3 Photo-Fenton-Verfahren

Unter dem klassischen Fenton-Mechanismus wird die Zersetzung von H_2O_2 bei gleichzeitiger Oxidation von gelöstem zweiwertigem in dreiwertiges Eisen verstanden:

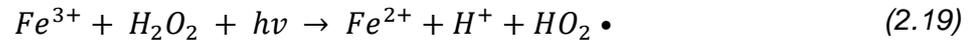
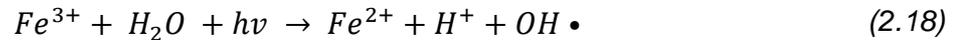
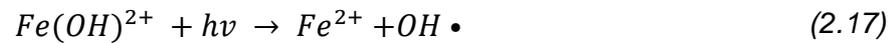


Deutlich langsamere Fenton-ähnliche Reaktionen finden statt, wenn Eisen durch überschüssiges H_2O_2 unter Bildung von Hydroperoxyradikalen wieder reduziert wird:



Während H_2O_2 verbraucht wird, lässt sich Eisen in Zyklen wiederverwenden. Innerhalb eines Fenton-Systems laufen viele weitere radikalgetriebene Reaktionen ab, wobei der geschwindigkeitslimitierende Schritt für einen Zyklus immer die in Gleichung (2.16) dargestellte Reduktion ist. In der Praxis wird deshalb der Wirkungsgrad durch die radikalische Zersetzung von H_2O_2 und durch Schlammanfall aufgrund ausfallender Eisenhydroxid-Verbindungen reduziert. Eine Ausfällung von Hydroxiden wird besonders im neutralen oder alkalischen Bereich begünstigt, weshalb der ideale pH-Wert für den Fenton-Prozess bei etwa pH 3 liegen sollte. Bei Vorhandensein von Sulfat- oder Phosphat-Ionen besteht die Möglichkeit der Bildung unlöslicher Komplex-Verbindungen, welche nur mit sehr geringem Wirkungsgrad wieder zu Fe^{2+} und entsprechenden Anionen photolysiert werden können (Babuponnusami und Muthukumar, 2014; Faust und Hoigné, 1990; Neyens und Baeyens, 2003). Bei Vorkommen freier Chlorid-Ionen wurden sehr starke Hemmwirkungen auf Photo-Fenton-Prozesse beobachtet (Machulek et al., 2012). Während die Temperatur im Bereich $10-40^\circ\text{C}$ keine großen Auswirkungen hat, kann das molare Fe^{II}/H_2O_2 -Verhältnis die Reaktion deutlich beeinflussen (Murray und Parsons, 2004; Kalejahi et al., 2014; Rott et al., 2017; Ebrahiem et al., 2017). Übliche Fe^{II} -Dosiermengen liegen etwa zwischen $50-80 \text{ ppm}$ für Batch-Prozesse, wobei für die Direkteinleitung in natürliche Gewässer laut EU-Wasserrahmenrichtlinie ein Grenzwert von 2 ppm vorgegeben ist (Wang et al., 2016c). Der Fenton-Prozess kann zur erhöhten OH^\bullet -Bildung u. a. mit Ultraschall, elektrochemisch oder

mit Photonenbestrahlung kombiniert werden. Beim Photo-Fenton-Verfahren wird neben der zusätzlichen Photolyse von H_2O_2 v. a. die Eisenreduktion unter Bildung weiterer Radikale beschleunigt (Clarizia et al., 2017b):



Für die Eisen-Photoreduktion kann UV/VIS-Strahlung bis in den Wellenlängenbereich 580–600 nm genutzt werden (Rahim Pouran et al., 2015). Nach Giannakis et al. geht auch die solare Bakterieninaktivierung zu einem großen Teil auf Photo-Fenton-Mechanismen mit involviertem Eisen zurück, wodurch sich das Photo-Fenton-Verfahren auch bei neutralem pH gut für die solare Desinfektion eignet (Giannakis et al., 2016a). Generell gelten konventionelle Fenton-Verfahren in der Praxis aufgrund des hohen Chemikalienverbrauchs, vieler notwendiger Becken/Tanks, der Wasseraufsalzung und des Schlammanfalls eher als teuer und aufwändig. Bei nicht zu trübem Wasser und insbesondere bei Nutzung von Solarstrahlung kann das Photo-Fenton-Verfahren mit seinem geringeren Chemikalieneinsatz jedoch eine kostengünstigere Alternative zum konventionellen Fenton-Verfahren darstellen.

2.2.2.4 Heterogene Photokatalyse

Der Effekt der Photokatalyse als photochemische Halbleiterreaktion wurde Anfang des 20. Jahrhunderts entdeckt und beschrieben (Plotnikow, 1910; Suib, 2013). Bei der heterogenen Photokatalyse befinden sich Katalysatoren und Reaktanden in unterschiedlichen physikalischen Phasenzuständen, wobei die Reaktion an der Phasengrenzfläche stattfindet. Wird bei ausreichender Photonenenergie ein Elektron im Valenzband des Halbleiters durch ein auftreffendes Photon angeregt, kann es den energetischen Abstand (Bandlücke) zum Leitungsband überwinden. Übersteigt die Photonenenergie allerdings die Bandlückenenergie, fällt dieser Effekt selbst bei vergleichbarem Photonenstrom signifikant schlechter aus (Enesca und Isac, 2020). Innerhalb von Femtosekunden nach der Photonenabsorption entsteht ein korrespondierendes Elektron-Loch-Paar (e^-/h^+), welches sich oft innerhalb sehr kurzer Zeit (Picosekunden) unter Wärmeabgabe wieder rekombiniert (Qian et al., 2019). Aufgrund eines Potenzialgradienten zwischen Oberfläche und Kristallgitter im Inneren des Halbleiters, gelingt es jedoch einigen e^-/h^+ -Paaren die Oberfläche zu erreichen, wo die Elektronen entsprechende Akzeptoren reduzieren können, während die Löcher (sog. Defektelektronen) durch Elektronenaufnahme oxidierend wirken. Adsorbierte Wassermoleküle können so z. B. in Wasserstoff und $OH \bullet$ gespalten werden (vgl. Abbildung 2.2) (Linsebigler et al., 1995; Zhang et al., 2018a). Auch Hydroxidionen (OH^-) fungieren als Elektronendonatoren (Boczkaj und Fernandes, 2017). Durch den erzeugten molekularen Wasserstoff wird die heterogene Photokatalyse neben der Biophotokatalyse (Stoffwechselprozess der Photosynthese mit Hilfe von Biomasse) deshalb als aussichtsreiches Verfahren und umweltfreundliche Alternative zur Wasserelektrolyse für die nachhaltige Brennstoffgewinnung betrachtet (Colmenares und Xu, 2016; Bahnemann et al., 2014).

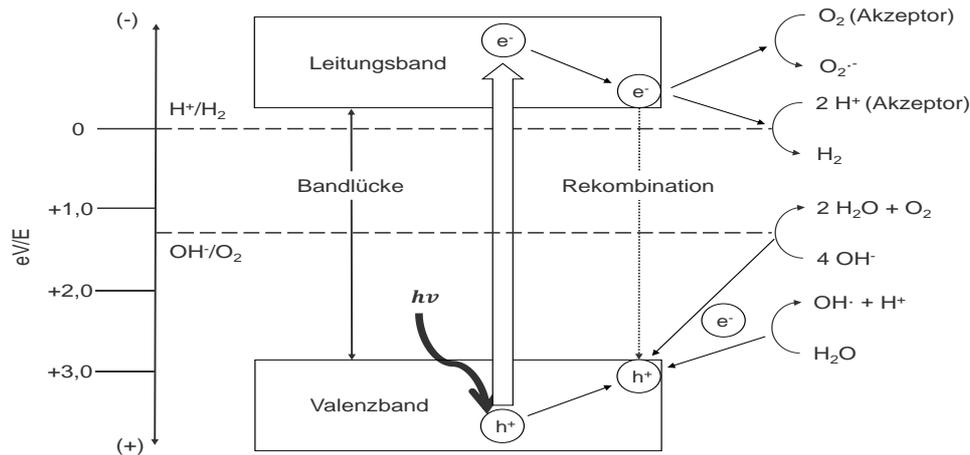


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der heterogenen Halbleiterphotokatalyse, modifiziert nach (Ismail und Bahnemann, 2014).

Um mit Schadstoffen zu reagieren, sind für die Luft- und Wasserreinigung v. a. OH^\bullet und Hydroperoxid-Radikale relevant. Mit > 95 % entstehen hiervon die meisten Radikale durch Oxidation von H_2O unter Elektronenabgabe an die Elektronenlöcher ($\Delta H = 1283,2 \text{ kJ/mol}$), nur sehr wenige durch Hydroxid- oder andere Anionen (Kondrakov et al., 2016). Allerdings finden auch an der Halbleiteroberfläche Rekombinationen von e^-/h^+ -Paaren statt, sodass nur ein kleiner Teil der Elektronen tatsächlich zu gewünschten Oberflächenreaktionen beiträgt (Schneider et al., 2016; Doll und Frimmel, 2004; Alvarez, 2019). Anregung, Ladungstransport und ggf. Rekombination erfolgen innerhalb von Nanosekunden (Carp et al., 2004). Das Ladungsträgerverhalten in nanokristallinen Halbleitern lässt sich schwer abschätzen und bedarf anspruchsvoller, rechenintensiver Modellierungstools (Yazdani et al., 2020).

Für eine Oxidation oder Reduktion ist eine vorherige Adsorption von Schadstoffen an die Halbleiteroberfläche erforderlich (Fujishima et al., 2000). Bei Adsorption von Bakterien und Mikroorganismen werden deren Zellwände durch Reaktion mit OH^\bullet angegriffen, wodurch die Photokatalyse auch eine desinfizierende Wirkung entfalten kann (Malato et al., 2009). Als Photokatalysatoren eignen sich besonders Halbleiter, die eine gute Photoabsorption bei gleichzeitig hoher Bildungsrate von Elektron-Loch-Paaren aufweisen (Pichat, 2013; Shen et al., 2017) (siehe auch Kap. 2.4.1.2). Theoretisch lassen sich Photokatalysatoren beliebig oft wiederverwenden ohne sich zu verbrauchen. In der Praxis kann es allerdings aus verschiedenen Ursachen zu einer Reduktion der photokatalytischen Aktivität bis hin zur irreversiblen Katalysatordeaktivierung kommen (Peral und Ollis, 1997; Cao et al., 2000; Méndez-Román und Cardona-Martínez, 1998; Wang et al., 2009; Henderson, 2011):

- Langfristige UV-Bestrahlung kann chemische und physikalische Eigenschaften vieler Katalysatoren beeinflussen und verändern.
- Adsorbierte Substanzen, Ablagerungen oder Ausfällungen (z. B. CaCO_3 oder NaCl) können wirkungslose e^-/h^+ -Rekombinationen begünstigen und eine Barriere zwischen Photokatalysator, Schadsubstanz und Photonenquelle bilden.

- Irreversible Vergiftungen entstehen z. B. durch stabile Chemisorption von Reaktionszwischenprodukten an die Oberfläche, wodurch langfristig Adsorptionsplätze verloren gehen.

2.2.2.5 Photolyse von Ozon

Ozon (O_3) ist ein instabiles Molekül aus drei Sauerstoffatomen, das in geringer Konzentration (< 10 ppb) in der Atmosphäre auftritt (siehe auch Kap. 2.2.2.1). Durch seine hohe Reaktivität wirkt es u. a. reizend auf Schleimhäute und korrosiv auf viele Materialien. Im Wasser beginnt es bereits nach ca. 350 ms zu zerfallen (Buffle et al., 2006). Es kann daher nicht gut gelagert werden, sondern muss unter Energiezufuhr (z. B. Glüh- oder elektrische Entladung) in-situ erzeugt werden, indem zunächst Sauerstoffmoleküle in Ionen und Atome dissoziiert werden. In der technischen Luft- und Wasserreinigung wird es, nicht zuletzt aufgrund seiner kontrollierbaren Erzeugung, der gasförmigen Eigenschaften und der längeren Lebensdauer im Vergleich zu Hydroxylradikalen, für die Desinfektion, Geruchselimination oder Oxidation persistenter Schadstoffe eingesetzt (Wilhelm, 2008; DVGW, 2002; Abegglen und Siegrist, 2012). Mit einem Redoxpotenzial von 2,08 eV ist es dem von H_2O_2 deutlich überlegen und gilt als eines der stärksten Oxidationsmittel (vgl. Tabelle 2.2, Kap. 2.2.1). Allerdings reagiert O_3 selektiver als $OH\cdot$, vor allem an elektronenreichen funktionellen Gruppen mit Doppelbindungen, mit Aromaten sowie mit nicht-protonierten Aminen (Gunten, 2003). O_3 ist im Vergleich zu anderen AOP-Verfahren dadurch auch sehr anfällig für die Bildung unerwünschter Transformationsprodukte (v. a. krebserregende Bromate und Nitrosamine) und erfordert meist eine biologische oder adsorptive Nachbehandlung (Hübner et al., 2015; Knopp et al., 2016). Für Bromidkonzentrationen $> 0,1$ mg/l in kommunalem Abwasser wird deshalb eine maximale Dosis von 1 g O_3 /g DOC empfohlen (Klaer, 2019). In der Praxis liegen übliche Dosen bei der Entfernung von Mikroverunreinigungen im Ablauf kommunaler Kläranlagen bei ca. 0,5–0,7 mg O_3 /mg DOC bzw. ca. 2,5–4,5 mg O_3 /l (Kohlgrüber et al., 2020). In einer Literaturrecherche von Lee und Gunten wurde der exponentielle Zusammenhang zwischen einer steigenden Expositionsdauer im Reaktor mit steigenden spezifischen Ozondosen für die Entfernung von Mikroverunreinigungen in kommunalem Abwasser beschrieben. Bei 1 g O_3 /g DOC beträgt die Ozonexposition demnach annähernd 10 mg/(l·min) (Lee und Gunten, 2016).

Neben einem kleinen Sekundärpeak bei ca. 600 nm befindet sich die maximale Lichtabsorption von Ozon im UV-C-Bereich mit molaren Absorptionskoeffizienten von bis zu > 3800 m²/mol bei ca. 260 nm und ist damit deutlich größer als bei H_2O_2 (Ferre-Aracil et al., 2015; Bogumil, 2005). Im UV-A- und unteren VIS-Bereich zwischen 350–450 nm absorbiert O_3 hingegen verhältnismäßig wenig Strahlung, was sich entsprechend nachteilhaft auf die Photoneneffizienz technischer Anwendungen auswirkt (Moortgat und Ravishankara, 2015; József et al., 2019). Die Quantenausbeute oberhalb von 320 nm fällt auf etwa 10 % herab (Sonntag und Gunten, 2013). In der Atmosphäre absorbiert Ozon im Gegensatz zu molekularem Sauerstoff auch die für den Menschen schädliche UV-C-Strahlung im Bereich 230–290 nm (Wayne, 2006). Bei

UV-Spaltung von O₃ entsteht atomarer Sauerstoff, der sehr schnell mit Wasser zu thermisch angeregtem Wasserstoffperoxid weiterreagiert, aus welchem dann OH•-Radikale entstehen können (vgl. Kap. 2.2.2.2) (Sonntag und Gunten, 2013; Taube, 1957):



Auch aus dem Peroxid-Anion (HO₂⁻) entsteht bei der Reaktion mit O₃ über weitere Zwischenschritte OH•, was die Grundlage für das Peroxon-Verfahren (O₃/H₂O₂) bildet (Merényi et al., 2010). Im Vergleich zur reinen Ozonierung kann die Anwesenheit von H₂O₂ die Reaktionszeit mit organischen Schadstoffen deutlich verkürzen (Gunten, 2003). Bei der Photolyse von Ozon (UV/O₃) wird nur etwa 10 % des photolysierten Ozons tatsächlich zu OH• transformiert, wodurch die Quantenausbeute bei dieser Reaktion um ein Vielfaches geringer ist, als bei der Photolyse von H₂O₂ (Reisz et al., 2003). Eine kombinierte Abwandlung beider Möglichkeiten stellt das Photo-Peroxon-Verfahren (UV/O₃/H₂O₂) mit zusätzlicher H₂O₂-Dosierung dar. Eine weitere Variante zur Verbesserung ist die photokatalytische Ozonierung (UV/O₃/TiO₂), wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit um bis zu Faktor 10 erhöht werden kann (Mehrjouei et al., 2015; Lashuk und Yargeau, 2021). Mit Fokus auf radikalischer Oxidation kann aufgrund der schnelleren Reaktionsraten mit Bromid, bei gleichzeitig sehr geringen O₃-Konzentrationen, die Bromatbildung deutlich vermindert werden (von Gunten, 2019).

2.2.3 Reaktionskinetik

Die Kinetik beschreibt die zeitliche Entwicklung von Reaktionen bis zum Grenzfall des thermodynamischen Gleichgewichts und wird von vielen Faktoren beeinflusst. Sind alle Reaktanden im gleichen Phasenzustand, spricht man von einer homogenen Reaktion, andernfalls von einer heterogenen Reaktion (Riedel und Meyer, 2013). Die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion lässt sich mit der Arrhenius-Gleichung beschreiben, bei der die Überwindung einer minimal notwendigen Energie beim Zusammenstoß von Molekülen (Aktivierungsenergie) als Bedingung für eine ablaufende Reaktion betrachtet wird (Behr et al., 2016):

$$k = A_{Arr} \cdot e^{\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (2.22)$$

k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
A_{Arr}	Arrhenius-Präexponentialfaktor (Häufigkeit v. Molekülzusammenstößen)
E_A	Aktivierungsenergie [J/mol]
R	Universelle Gaskonstante (8,31447 J/(mol·K))
T	absolute Temperatur [K]

Die Aktivierungsenergie ist abhängig von der Enthalpiedifferenz ΔH (Summe der inneren Energie und des Produkts aus Druck und Volumen) zwischen Edukt und Produkt und beträgt typischerweise ca. 20–150 kJ/mol (Behr et al., 2016). Die Dimension der Geschwindigkeitskonstante hängt von der Reaktionsordnung ab und somit von der Art und Anzahl miteinander reagierender Edukte zu einer bestimmten Anzahl Produkte. Mithilfe von Katalysatoren kann die Aktivierungsenergie von Reaktionen gesenkt und

2. Grundlagen

damit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden. Bei der Photokatalyse wurde jedoch beobachtet, dass die stattfindenden Reaktionen nicht zwingend von der Aktivierungsenergie abhängen (Ohtani, 2014). Die Reaktionsgeschwindigkeit r , definiert als volumenabhängige Änderung der Konzentration einer Substanz über die Zeit, dient als stark vereinfachte Grundgröße in der Reaktionskinetik. Hängt r nicht von den Konzentrationen der Reaktanden ab, handelt es sich um eine Reaktion **nullter Ordnung**, in der die zeitliche Konzentrationsänderung linear verläuft (z. B. viele photochemische oder katalytische Prozesse). Die Geschwindigkeitskonstante k entspricht in diesem Fall der Reaktionsgeschwindigkeit r mit der Dimension [mol/(l·h)].

Verhält sich die Reaktion konzentrationsabhängig (z. B. Abbau- oder Zerfallsreaktionen), liegt eine Reaktion **erster Ordnung** vor, in der die Konzentrationsveränderung durch die folgenden Gleichungen beschrieben werden kann:

$$\frac{dc}{dt} = r = k \cdot c \quad (2.23)$$

$$c(t) = c_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (2.24)$$

r	Reaktionsgeschwindigkeit [mol/(l·h)]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erster Ordnung [1/h]
c	Konzentration [mol/l]
c_0	Anfangskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ [mol/l]
t	Zeit [h]

Durch Variablenseparation und Integration von Gleichung (2.24) erhält man:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k \cdot t \quad (2.25)$$

Damit ergibt sich die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten k als eine reziproke Zeit [1/h]. Die Halbwertszeit, in der die Konzentration die Hälfte ihres Anfangswertes einnimmt, ergibt sich umgekehrt proportional zu k mit:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (2.26)$$

Reagieren zwei Reaktionspartner gleichzeitig, erfolgt daraus eine Reaktion **zweiter Ordnung** und k erhält die Einheit [l/(mol·h)]. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann abhängig von der Konzentration beider Ausgangsstoffe:

$$r = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (2.27)$$

c_A	Konzentration des Reaktionspartners A [mol/l]
c_B	Konzentration des Reaktionspartners B [mol/l]

Liegt einer der beiden Reaktionspartner in großem Überschuss vor (z. B. als Lösemittel), so ändert sich dessen Konzentration während der Reaktion nur unwesentlich. Bei zwei Edukten handelt es sich in diesem Fall dann um eine Reaktion **pseudo-erster Ordnung** und es gilt (Lechner, 2018; Elstner, 2017; Bechmann und Bald, 2018):

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k' \cdot t \quad (2.28)$$

k'	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung [1/h]
c	Konzentration der geschwindigkeitsbestimmenden Komponente [mol/l]

c_0 Anfangskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ [mol/l]

Es existieren beliebig hohe und auch gebrochene Reaktionsordnungen, da es einen stöchiometrischen Zusammenhang nur bei Elementarreaktionen gibt. Die Reaktionsordnung kann Hinweise auf einen Mechanismus geben, büßt jedoch bei mehreren überlagernden Mechanismen mit ähnlicher Kinetik an Aussagekraft ein. Trotz selber Geschwindigkeitskonstante können Reaktionen höherer Ordnung schneller ablaufen als Reaktionen niedrigerer Ordnung. Die Bestimmung der Reaktionsordnung n erfolgt experimentell, beispielsweise mit der differentiellen Methode (Müller-Erlwein, 2015):

$$r_0 = k \cdot c_0^n \quad (2.29)$$

$$\ln(r_0) = \ln(k) + n \cdot \ln(c_0) \quad (2.30)$$

r_0 Anfangsreaktionsgeschwindigkeit [mol/(l·h)]

n Reaktionsordnung

Sofern die Randbedingungen bekannt sind, lassen sich viele einfache AOP-Systeme bei Oxidationsmittelüberschuss gut modellieren. Die experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von OH• mit organischen Molekülen bei Reaktionen zweiter Ordnung („competition method“ mit definierten Radikalfängern) liegen etwa im Bereich zwischen 10^7 und 10^{10} l/(mol·s) (Halliwell et al., 1987; Buxton et al., 1988; Wols und Hofman-Caris, 2012; Schaefer und Herrmann, 2018).

2.2.4 Mechanismen an Phasengrenzflächen

Bei heterogen katalysierten Reaktionen finden neben der eigentlichen chemischen Reaktion an der Festkörperoberfläche noch weitere Vorgänge und Teilschritte an der Phasengrenzfläche statt, die für den Ablauf der gesamten Reaktion von großer Bedeutung sind (Reschetilowski, 2015), darunter:

- Stoffübergang durch die äußere Grenzschicht (Filmdiffusion)
- Ggf. photochemische oder elektrolytische Dissoziation in Ionen, Atome oder Moleküle mit unterschiedlichen Ladungseigenschaften
- Ggf. Diffusion in die und aus den Katalysatorporen (Porendiffusion)
- Adsorption an die, sowie Desorption von der Katalysatoroberfläche
- Ggf. Ionenaustausch

Innerhalb der Flüssigphase erfolgt der Stoffübergang konvektiv durch ungerichtete Diffusion auf atomarer Ebene mit überlagerter Advektion als gerichtetem Strömungstransport, je nach Zeta-Potenzial ggf. zusätzlich durch Elektromigration. Da die für die Filmdiffusion relevante Filmdicke schwer zu messen ist, wird stattdessen ein Stoffübergangskoeffizient mittels dimensionsloser Kennzahlen errechnet. Für photokatalytische Prozesse ist die Diffusionsgeschwindigkeit etwa um Faktor 10^4 schneller als die Reaktionsgeschwindigkeit und stellt damit keinen limitierenden Faktor dar (Ayala, 2002). Je näher eine Substanz an eine Oberfläche kommt, desto höher ist der Energieaufwand zur Überwindung der Adsorptionsenthalpie. Bei Adsorptionsvorgängen wird je nach spezifischer Wechselwirkung zwischen der vollständig reversiblen Physisorption (Van-

2. Grundlagen

der-Waals-Bindung) und der oft irreversiblen Chemisorption (kovalente Bindung) unterschieden. Bei der Physisorption ist die Aktivierungsenergie deutlich geringer (5–50 kJ/mol) als bei der Chemisorption (> 80 kJ/mol), allerdings auch das dadurch erreichbare Energieniveau (Reschetilowski, 2015). Der Sorptionsgleichgewichtszustand bei konstanter Temperatur lässt sich durch verschiedene Isothermenmodelle abbilden. Bei heterogen-katalysierten Reaktionen wird oft das Langmuir-Hinshelwood-Modell (L-H) angewandt. Die Langmuir-Isotherme ergibt sich nach:

$$q = q_{max} \frac{K_L \cdot c_{eq}}{1 + K_L \cdot c_{eq}} \quad (2.31)$$

q	Oberflächenbeladung (Anzahl adsorbierter Teilchen bezogen auf die Anzahl verfügbarer Adsorptionsplätze)
q_{max}	maximale Oberflächenbeladung
K_L	Langmuir-Koeffizient
c_{eq}	Gleichgewichtskonzentration in der Wasserphase [mg/l]

Hierbei wird angenommen, dass sich Adsorption und Desorption von Oxidations- und Reduktionsmitteln in einem permanenten Gleichgewichtsprozess befinden und eine monomolekulare Schicht an der Phasengrenze bilden (Hoffmann et al., 1995). Die Langmuir-Gleichung wird häufig auch in ihrer linearisierten Form verwendet:

$$\frac{c_{eq}}{q} = \frac{1}{q_{max}} c_{eq} + \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \quad (2.32)$$

Eine andere Möglichkeit zur Beschreibung der Sorptionskinetik ist die Freundlich-Isotherme, die eine mögliche Heterogenität der Adsorptionsoberfläche berücksichtigt:

$$q = K_F \cdot c_{eq}^{n_F} \quad (2.33)$$

K_F	Freundlich-Koeffizient
n_F	Freundlich-Exponent

Insbesondere bei sehr niedrigen und sehr hohen Beladungen ist die Freundlich-Isotherme der Langmuir-Isotherme jedoch unterlegen. Bedingung für beide Modelle ist das Adsorptionsgleichgewicht als stabiler Zustand, in dem sich Adsorptions- und Desorptionsvorgänge ausgleichen. Zur Beschreibung der Kinetik sorptiver Prozesse existieren ebenfalls verschiedene Modelle. Verbreitet ist z. B. die Lagergren-Gleichung pseudo-erster Ordnung (Ho und McKay, 1998; Plazinski et al., 2009):

$$\frac{dq(t)}{dt} = k' \cdot (q_e - q(t)) \quad (2.34)$$

$q(t)$	Oberflächenbeladung zum Zeitpunkt t
q_e	Oberflächenbeladung im Gleichgewichtszustand ($t \rightarrow \infty$)

Durch Integration ergibt sich:

$$\log(q_e - q(t)) = \log(q_e) - \frac{k'}{2,303} t \quad (2.35)$$

Im Gegensatz zu einer echten ersten Ordnung lässt sich damit bei Auftragen von $\log(q_e - q(t))$ über die Zeit aus dem Achsenabschnitt nicht zwingend die Gleichgewichtsbeladung q_e (Adsorptionskapazität) ermitteln, welche meist experimentell bestimmt

werden muss. Da diese Gleichung häufig nur die Anfangsphase eines Sorptionsprozesses adäquat darstellen kann, ist in vielen Fällen eine Gleichung pseudo-zweiter Ordnung aussagekräftiger, die auf der Adsorptionskapazität der Festphase beruht (Ho und McKay, 1998; Plazinski et al., 2009; Gilani et al., 2016):

$$\frac{dq(t)}{dt} = k'' \cdot (q_e - q(t))^2 \quad (2.36)$$

k'' Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei pseudo-zweiter Ordnung ($\text{m}^2/(\text{mol}\cdot\text{s})$)

In integrierter Form ergibt sich:

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k'' \cdot q_e^2} \quad (2.37)$$

Bei linearer Beziehung von $t/q(t)$ über die Zeit kann mit dieser Gleichung aus Achsenabschnitt und Steigung q_e und k'' abgelesen werden.

Der Bedeckungsgrad θ beschreibt das Verhältnis der monomolekular besetzten Adsorptionsstellen zur Gesamtzahl möglicher Adsorptionsplätze:

$$\theta = \frac{q}{q_{max}} \quad (2.38)$$

Bei unveränderten Randbedingungen entspricht die maximale Beladung q_{max} der Beladung im Gleichgewichtszustand q_e . Unter der Annahme, dass sich die Reaktionsrate proportional zum Bedeckungsgrad verhält, bietet das L-H-Modell einen Ansatz zur Beschreibung der Reaktionskinetik bei der heterogenen Katalyse (Reschetilowski, 2015; Bonilla-Petriciolet et al., 2017). Im Gleichgewichtszustand kann die Reaktionsgeschwindigkeit somit folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$-r = k_{L-H}\theta = k_{L-H} \frac{K_L \cdot c_{eq}}{1 + K_L \cdot c_{eq}} \quad (2.39)$$

k_{L-H} Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einer L-H-Kinetik

Einen großen Einfluss auf die Adsorption haben elektrostatische Wechselwirkungen durch Oberflächenladungen, z. B. aufgrund von Dissoziation bzw. Protonierung, thermischer Bewegung oder durch Ionenadsorption. Werden diese Ladungen durch hydratisierte Ionen mit gegenläufigem Ladungszustand ausgeglichen, kann das zur Bildung elektrischer Doppelschichten führen (Helmholtzschicht). Bei Partikeln wird die Oberflächenladung durch Messung des Zeta-Potenzials als elektrische Feldkraft bezüglich anderer Ladungen, sprich als Maß für die elektrostatische Abstoßung, abgeschätzt. Das Zeta-Potenzial ist stark abhängig vom pH-Wert. Wird z. B. eine Oberfläche protoniert, so wird deren Oberflächenladung positiv. Ob das Gleichgewicht auf der Seite der protonierten oder der unprotonierten Verbindung liegt, wird durch die jeweilige Säurestärke (pK_S) und Basenstärke (pK_B) als negativer dekadischer Logarithmus der Gleichgewichtskonstante bei protolytischer Reaktion mit Wasser bestimmt. Niedrige pK_S -Werte indizieren starke Säuren mit hohem Dissoziationsgrad und können sogar negativ werden. Umgekehrt bedeuten beim pK_B -Wert kleine Werte starke Basen

mit hoher Neigung zur Aufnahme dissoziierter Protonen. Die Summe aus pK_S und korrespondierendem pK_B beträgt 14. Der pH-Wert, an dem sich die Zahl positiver und negativer Ladungsträger ausgleicht und damit das Zeta-Potenzial gleich null ist, wird als isoelektrischer Punkt (IEP) bezeichnet (Bechmann und Bald, 2018; Worch, 2012). Das Zeta-Potenzial spielt daher für die Adsorption von Schadstoffen und Mikroorganismen an die Katalysatoroberfläche eine Rolle, kann aber v. a. in realen Umgebungen stark von der Hintergrundmatrix beeinflusst werden (Gumy et al., 2006; Pablos et al., 2013). Die elektrische Ladung mineralischer Oberflächen kann sich, abhängig von Materialeigenschaften und pH-Wert, allein durch überströmendes Wasser ändern und somit chemische Prozesse beeinflussen. Die in neutralem und basischem Milieu negativ geladene Oberfläche von SiO_2 beispielsweise verringert die negative Ladung unter fließendem Wasser durch Ablösen von Kieselsäure-Ionen. Dieser Effekt wurde besonders stark bei neutralem pH beobachtet, während sich im sauren pH-Bereich überwiegend ungeladene Kieselsäuremoleküle lösen und die Ladung daher nicht beeinträchtigen (Lis et al., 2014). In einer jüngeren Studie wurden Beobachtungen an Phasengrenzflächen beschrieben, wonach sich suspendierte TiO_2 -Nanopartikel allein durch UV-Bestrahlung symmetrisch ausrichten und sich in zielgerichteten Strömungsmustern fortbewegen können. Dieser Polarisierungseffekt wird auf Unterschiede der Grenzflächenspannungen (Marangoni-Konvektion) zurückgeführt (Singh et al., 2020).

2.2.5 Reaktordesign

Mit der Modellierung und Auslegung geeigneter Reaktortechnik und -führung lässt sich der Betrieb und das Ergebnis erwünschter Reaktionen z. B. hinsichtlich der Stoffübertragung optimieren. Aus der Vielzahl möglicher Reaktortypen, Betriebsweisen und Prozessparametern wird hier jedoch nur auf einige wenige für diese Arbeit relevanten Beispiele eingegangen. Während sich kontinuierlich betriebene Reaktoren i. d. R. im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, steht bei einem diskontinuierlichen Betrieb (Batch) eine begrenzte Menge Edukte vollständig bei Reaktionsbeginn zur Verfügung und verändert sich dann über die Zeit (siehe Kap. 2.2.3). Beim Semibatch-Betrieb können Reaktanden während des Reaktionsverlaufs diskontinuierlich zugegeben oder entfernt werden. Bei beliebig schneller Durchmischung des Reaktorinhalts sind an jedem Ort im Reaktionsraum alle Prozessparameter zu jedem diskreten Zeitpunkt gleich (idealer Rührkesselreaktor). Eine Durchmischung kann neben mechanischem Rühren z. B. auch durch Belüften oder Rezirkulation erfolgen. Werden mehrere kontinuierlich betriebene ideal durchmischte Reaktoren hintereinandergeschaltet, handelt es sich um ein Kaskadensystem mit stufenförmigen räumlichen Konzentrationsverläufen. Bei einem Pfropfenströmungssystem hingegen gibt es im Reaktor selbst einen räumlichen Gradienten. Bei einem Recycle- oder Kreislaufreaktor wird der Reaktorablauf ganz oder teilweise wieder dem Zulauf zugeführt.

Eine wichtige Kennzahl zur Beschreibung des Strömungszustands stellt die Reynoldszahl Re als Verhältnis von Trägheits- zu Reibungskräften in strömenden Fluiden dar.

Sie berechnet sich aus dem Quotienten der Strömungsgeschwindigkeit über die kinematische Viskosität, multipliziert mit einer charakteristischen Länge (z. B. Partikelgröße bei Suspensionen oder Länge eines Strömungskörpers in Strömungsrichtung). Hohe Re -Zahlen (z. B. im 4–5-stelligen Bereich) deuten auf Turbulenz hin, während bei kleinen Re -Zahlen laminare Strömungsverhältnisse vorherrschen. Im kritischen Übergangsbereich dominieren instabile Strömungszustände (Levenspiel, 1999).

In der Wasser- und Abwasserreinigung werden die meisten Reaktoren offen bei Atmosphärendruck betrieben. Werden Reaktoren jedoch mit Druck beaufschlagt oder beim Einsatz von Ozon, so ist der zwingende Einsatz geschlossener Reaktoren und ggf. eine Ableitung und Behandlung von Restozon bzw. der Abluft vorzusehen.

Vor allem für die Auslegung kontinuierlich betriebener Reaktoren ist die Raum-Zeit-Ausbeute (STY) als reaktorvolumenspezifische Umsatzrate eine wichtige Kennzahl:

$$STY = \frac{\dot{m}}{V} = \frac{Q \cdot \Delta c}{V} = \frac{\Delta c}{t_{hyd}} \quad (2.40)$$

\dot{m}	stofflicher Massenumsatz [g/h]
V	Reaktorvolumen [m ³]
Q	Volumenstrom [m ³ /h]
Δc	Konzentrationsdifferenz [g/m ³]
t_{hyd}	hydraulische Verweilzeit [h]

Die hydraulische Verweilzeit als Quotient aus dem Reaktorvolumen durch den Volumenstrom ist hierbei eine gemittelte rechnerische Größe, die in durchströmten Reaktoren keine Aussagekraft über die reale Verweilzeit einzelner Elemente liefert. Sinnvoll bei photochemischen Reaktoren sind darüber hinaus weitere spezifische Kennzahlen, bei denen beispielsweise die Raum-Zeit-Ausbeute in einen Bezug zur bestrahlten Fläche, zur Bestrahlungsdosis oder zum Energieeintrag gesetzt wird.

Für Reaktionen erster Ordnung kann der Reaktorumsatz einer einfachen irreversiblen Reaktion auch über die dimensionslose erste Damköhler-Zahl Da_I als Produkt der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der mittleren hydraulischen Verweilzeit, bzw. Reaktionszeit abgebildet werden (Emig und Klemm, 2005; Baerns et al., 1987):

$$Da_I = k \cdot t_{hyd} \quad (2.41)$$

Mit der Damköhler-Zahl kann das Verhältnis zwischen Reaktorverweilzeit und Reaktionskinetik beschrieben werden. Sie dient als Maß für das Reaktorvolumen bei gegebenem Umsatz bzw. Durchsatz. Hohe Da_I -Zahlen deuten auf hohe Reaktionszeiten bzw. vergleichsweise hohe Umsatzraten hin (Behr et al., 2016). Durch Berücksichtigung der Reaktionszeit wird ggü. einer reinen Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten verfahrensübergreifend eine bessere Vergleichbarkeit erreicht.

2.2.5.1 Photo-Reaktoren

Grundsätzlich werden Photo-Reaktoren entweder durch Solarstrahlung oder durch künstliche Leuchtquellen bestrahlt, wodurch sich die Reaktorgeometrie deutlich unter-

scheiden kann. Bestrahlungsbedingungen im Reaktionsraum können zudem mit Spiegeln, Reflektoren oder anderen optischen Elementen verbessert werden. Da z. B. mit dem Sonnenlicht nur ein sehr geringer Anteil hochenergetischer UV-Strahlung auf der Erdoberfläche auftritt, kann durch Bündelung von Direktstrahlung eine Konzentration auf kleiner Fläche erfolgen. Bei konzentrierenden Reaktortypen mit Sonnenstandsnachführung ist es so möglich, durch eine Parabolrinne sowohl das spezifische Reaktorvolumen als auch die spezifische Kollektorfläche zu reduzieren. Im Gegensatz dazu können nicht-konzentrierende Reaktoren sowohl direktes als auch diffuses Licht nutzen. Aus diesem Grund und weil sich Umsatzraten proportional zur Quadratwurzel der Strahlungsintensität erhöhen, sind letztere häufig effizienter. Für solare Photo-Reaktoren sind möglichst dünne und UV-durchlässige Materialien erforderlich, wodurch häufig auf thermische Dämmung verzichtet wird, was wiederum entsprechend zu betrieblichen Einschränkungen (z. B. bei sehr kalten Außentemperaturen) führen kann. Bei Photo-Reaktoren spielt vor allem das Zusammenspiel von Strahlerposition und Reaktorgeometrie eine entscheidende Rolle (Oppenländer, 2003). Künstliche Strahlungsquellen können auf verschiedene Weise innerhalb (z. B. Tauchlampenreaktor) oder außerhalb (z. B. Freispiegel- oder Fließfilmreaktor) des Reaktors angebracht werden (Bahadori et al., 2019). Bei internen Strahlern beeinflusst deren Einbauweise (z. B. quer oder längs zur Strömungsrichtung) den Druckverlust und die Turbulenz im Reaktor sowie die Bildung von Totzonen. Eine Zwischenform stellt der Fallfilmreaktor dar, bei dem sich das Leuchtmittel zwar im Reaktorinneren befindet, jedoch keinen direkten Kontakt zum Medium hat. Diese Varianten eignen sich besonders bei UV-C-Bestrahlung aufgrund dessen eingeschränkter Tiefenwirkung von wenigen Millimetern bis Zentimetern. Eine weitere Möglichkeit ist die Lichtkopplung, bei der Strahlung von externen Leuchtquellen durch Lichtleiter in den Reaktorraum gebracht wird. Die Photoreaktor-Kennzahl R_c gibt Aufschluss über die volumenspezifische Strahlungsdichte und kann bei der Auswahl geeigneter Leuchtmittel behilflich sein (Bahadori et al., 2019):

$$R_c = \frac{P \cdot WPE}{V} \quad (2.42)$$

P	Elektrische Aufnahmeleistung [W]
WPE	Steckdosenwirkungsgrad [%]
V	Reaktorvolumen [m ³]

Da heterogene Prozesse oberflächenabhängig sind, wird meist ein möglichst hohes Verhältnis von bestrahlter (reaktiver) Oberfläche pro Reaktorvolumen (A/V) angestrebt. Deshalb werden aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche sowie des besseren Stoffübergangs bei vielen Laborstudien zur heterogenen Photokatalyse Pulversuspensionen mit frei dispergierten Nanopartikeln eingesetzt. Da sich derart kleine Partikel jedoch nur sehr schwierig und mit hohem Aufwand zurückhalten lassen, ist eine solche Anwendung nur eingeschränkt für einen praktischen Einsatz geeignet (Hassan et al., 2016). Bei der Schwerkraftsedimentation hängt die Absetzgeschwindigkeit von der Viskosität sowie der Dichte und Größe der Partikel ab und ist bei TiO₂-Nanopartikeln mit sehr hohem Zeitaufwand verbunden. Alternativen wie Zentrifugation

oder Destillation sind äußerst energie- und kostenintensiv. U. a. wird versucht, das Zeta-Potenzial der Katalysatoren gezielt zu beeinflussen, um so durch verändertes Aggregationsverhalten eine vereinfachte Fällung und Flockung bzw. Anlagerung an größere Partikel zu erreichen (Xu, 2018; Li et al., 2010; Panasonic, 2014). Für die Membranfiltration von Nanopartikeln sind hohe Drücke notwendig und gleichzeitig erfordern Permeabilitätseinbußen durch rasche, teilweise irreversible Membranablagerung als Deckschicht oder Porenverstopfung ein häufiges Rückspülen oder andere Gegenmaßnahmen (Moza, 2010; Riaz und Park, 2019; Damodar et al., 2010; Zhang et al., 2016b; Rani et al., 2021). Weiterhin existieren Ansätze mit magnetischen Photokatalysatoren, die über einen Magnetabscheider wieder abgetrennt werden können (Bernasconi et al., 2019; Chi et al., 2013; Li et al., 2013; Li und Duan, 2012; Xin et al., 2014; Yu et al., 2015; Leshuk und Gu, 2014). Mittels photokatalytischer Beschichtung von Trägerpartikeln mit stark abweichender Dichte kann die Sedimentation, bzw. bei flotierbaren Partikeln eine Flotation, zulasten der spezifischen Oberfläche erleichtert werden (Xing et al., 2018; Dalponte et al., 2019). Eine vollständige Vermeidung von Abtrenn- und Rückgewinnungsstufen und damit einhergehende Kosteneinsparungen lassen sich nur durch photokatalytische Beschichtung immobilisierter Trägermaterialien bewerkstelligen, was allerdings mit Abstrichen beim Stoffübergang verbunden ist (Srikanth et al., 2017; Lasa et al., 2010). Beispiele für solche Anwendungen sind neben klassischen Fallfilm- und Röhrenreaktoren auch Festbettreaktoren mit beschichteten porösen oder partikulären Trägermaterialien (z. B. Keramikstrukturen, Glaswolle, ...), Scheibentauchreaktoren (abwechselnde Beleuchtungs- und Kontaktzeit) oder andere beschichtete Reaktorelemente (Bickendorff et al., 2020; Schnabel et al., 2020b).

Mit zunehmendem Trend zur Miniaturisierung auch aufgrund des Aufkommens kompakter Leuchtdioden werden die in anderen Industriezweigen bereits eingesetzten Mikroreaktoren auch für die Wasserreinigung als Photoreaktoren untersucht. Durch kurze Diffusionswege, gute Durchmischung, definierte laminare Strömungsbedingungen, große A/V-Verhältnisse und wenig Lichtabsorptionsverluste lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu anderen Reaktorkonzepten teils deutlich erhöhen. Adhäsionskräfte und Oberflächenspannungen spielen eine besonders große Rolle, so dass bei Mikroreaktoren gezielt versucht werden muss, Kapillarkräfte sinnvoll zu nutzen. Ein Nachteil, vor allem bei der Abwasserreinigung, ist die hohe Verstopfunganfälligkeit, die ein möglichst feststofffreies Medium erfordert (Matsushita et al., 2008; Aran et al., 2011; Visan et al., 2014; Eskandarloo et al., 2015; Heggo und Ookawara, 2017; Yao et al., 2015; Suryawanshi et al., 2018).

Eine Sonderform stellen photokatalytisch beschichtete Membranen dar, die die Vorteile stofftrennender und stoffzerstörender Verfahren kombinieren können. Durch die hydrophilen und selbstreinigenden Eigenschaften von TiO₂ kann das Fouling-Verhalten von Membranen reduziert und damit die Standzeit verlängert werden (Chong et al., 2010; Leong et al., 2014; Shi et al., 2019; Zhang et al., 2016b; Nasrollahi et al., 2021). Eine Herausforderung stellt auch hier die Bestrahlung der Membranoberfläche

dar und erfordert neue Konzepte wie z. B. optische Fasern als Beleuchtungsquellen (Athanasίου et al., 2016).

Die direkte photokatalytische Beschichtung einer Strahlungsquelle hat den Vorteil, dass abgestrahlte Photonen nicht von der Wassermatrix absorbiert werden, bevor sie den Katalysator erreichen. Allerdings erfordert dies sehr dünne und lichtdurchlässige Schichten und ggf. kann eine Wärmeabgabe der Strahlungsquelle behindern. Letzteres lässt sich bei gleichzeitig homogener großflächiger Beleuchtung durch Lichteinkopplung in lichtleitende Materialien vermeiden. Erste Studien zu photokatalytisch beschichteten optischen Fasern mit seitlicher Lichteinkopplung erfolgten bereits weit vor der Verfügbarkeit kompakter UV-A-LEDs (Marinangeli und Ollis, 1977; Marinangeli und Ollis, 1980) und wurden später auch von anderen Forschungsgruppen aufgegriffen (Hofstadler et al., 1994; Peill und Hoffmann, 1995; Chu und Zhong, 2012; Wang und Ku, 2003; Danion et al., 2004a; Danion et al., 2004b). Eine neuere Variante sind ursprünglich für die Oxidation von Formaldehyd in Raumluft entwickelte, photokatalytisch beschichtete Textilien aus Kunststofflichtwellenleitern mit LED-Lichteinkopplung, die mittlerweile auch für die Wasserreinigung erprobt werden (Bourgeois et al., 2012; Indermühle et al., 2018). Je nach Reaktortyp liegen die Raum-Zeit-Ausbeuten bei immobilisierten und suspendierten Varianten oft in ähnlichen Bereichen (häufig ca. 10^{-2} m³/d Wasser pro m³ Reaktorvolumen) (Leblebici et al., 2015b).

2.2.5.2 Einflussparameter auf Prozess und Betrieb

Das Reaktordesign kann umso gezielter ausfallen, je besser bekannt die Reaktionsbedingungen sind. In der (Ab-)Wasserreinigung stehen die Parameter Druck und Temperatur aus Energie- und Kostengründen eher selten im Vordergrund. Zudem besitzt z. B. die heterogene Photokatalyse eine vergleichsweise schwache Temperaturabhängigkeit, während die Alkalinität und das Vorkommen von gelöstem Sauerstoff die e⁻/h⁺-Rekombinationsrate stärker beeinflusst und damit einen deutlich größeren Effekt aufweist (Carp et al., 2004). Generell ist für AOP-Verfahren das Vorkommen von Ionen als Elektronenakzeptoren und -donatoren entscheidend. Bei einem Ungleichgewicht, wie es bei der heterogenen Photokatalyse z. B. durch die ungleiche Reaktionsgeschwindigkeit der Ladungsträger entsteht (h⁺ reagiert schneller als e⁻), kann gelöster Sauerstoff als Elektronenakzeptor den Elektronenüberschuss abfedern (Hoffmann et al., 1995). In Versuchsstudien wurde bereits bei < 5 mg/l O₂ eine Beeinträchtigung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt (Zhang et al., 2001). Entscheidend für das Redox-Potenzial ist auch der pH-Wert. Obwohl die OH•-Bildung im alkalischen Bereich begünstigt wird, können viele AOP-Verfahren nur im sauren bis neutralen Bereich wirtschaftlich betrieben werden (Boczka und Fernandes, 2017; Jawad et al., 2016). Bei der heterogenen Photokatalyse beeinflusst der pH-Wert zudem die Oberflächenladung und somit das Adsorptionsverhalten (Hidalgo et al., 2004; Friedmann et al., 2010). Die Stoffkonzentrationen der Zielsubstanzen wirken sich, genauso wie die von Oxidationsmitteln oder Katalysatoren, direkt auf die Abbaukinetik aus. Bei suspendierten Photokatalysatoren ist eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration über 0,5 g/l jedoch

i. d. R. nicht mehr vorteilhaft (Helali et al., 2014). Die Wasserzusammensetzung ist vor allem bei der Abwasserreinigung fundamental für die Eignung und die Effizienz des Prozesses, da z. B. Ionen oder auch andere Substanzen aus der Hintergrundmatrix sowohl förderliche (z. B. Bildung von ROS oder Eisen-Ionen) als auch hinderliche (z. B. Radikalfänger, Entstehung unerwünschter Nebenprodukte, erhöhte Lichtabsorption, Katalysatorvergiftung) Wirkungen begünstigen können (Miklos et al., 2018b; Wols et al., 2013; Drosos et al., 2015; Hofman-Caris et al., 2015; Lado Ribeiro et al., 2019; Wols und Hofman-Caris, 2012). Härtebildner (z. B. (Hydrogen-)Carbonate) reduzieren meist den Wirkungsgrad durch Abfangen von $\text{OH}\cdot$, können aber auch als Co-Katalysatoren ($\text{CO}_3^{\cdot-}/\text{CO}_3^{2-}$) dienen (Balachandran et al., 2014; Kornweitz und Meyerstein, 2016; Malvestiti und Dantas, 2018). Die so gebildeten Radikale reagieren jedoch selektiver und sind weniger reaktiv als $\text{OH}\cdot$. Des Weiteren können sich schwer oxidierbare Stoffe aus der Matrix auf der Oberfläche heterogener Katalysatoren niederschlagen und so die Adsorption anderer Substanzen behindern (Guillard et al., 2003).

Einer der wichtigsten Einflussfaktoren auf photochemische Reaktionen ist die Bestrahlungsstärke bzw. Strahlungsintensität als Gesamtstrahlungsenergie bezogen auf Wellenlängenspektrum, Raumwinkel/Fläche und Zeit (siehe auch Kap. 2.3). Insbesondere bei heterogenen Systemen spielen darüber hinaus die optischen Eigenschaften der Materialien, wie Absorption, Reflexion oder Transmission von Photonen eine Rolle. Ab etwa 100 W/m^2 steigt bei der Photokatalyse die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund zunehmender Ladungsträger-Rekombination nicht mehr proportional zur Strahlungsintensität an (Chen und Ray, 1998). Zusätzlich wirken sich Trübung der Hintergrundwassermatrix und ggf. vorhandene Gasblasen oder die Konzentration einer Katalysatorsuspension direkt auf die optische Durchdringung und damit die Dicke des an der Reaktion beteiligten Wasserfilms aus (Schneider et al., 2016; Marugán et al., 2006). Aufgrund dessen kann je nach Verfahrenstechnologie hiermit ein sinnvoller Abstand zwischen mehreren Strahlungsquellen bzw. die Wasserfilmdicke abgeschätzt werden. Dabei spielt auch die Art der Strahlungsquelle sowie die Homogenisierung des Photoneintrags eine wichtige Rolle (Wols et al., 2015b).

Eine Erhöhung der Strömungsturbulenz wirkt sich i. d. R. aufgrund einer besseren Durchmischung vorteilhaft für den Stoffübergang aus. Geschieht dies durch Steigerung der Durchflussrate, kann das allerdings bei immobilisierten heterogenen Prozessen auch kontraproduktiv sein (Pichat, 2013). Bei der Lichtkopplung nehmen bei beschichteten Beleuchtungssubstraten die Strahlungs- und Konzentrationsgradienten in gegenläufiger Richtung ab, wodurch die Schichtdicke, deren Lichtdurchlässigkeit, sowie die Porosität entscheidende Faktoren sind (Abbildung 2.3).

Nicht zuletzt spielt die Verweilzeit und das Verweilzeitverhalten im Reaktor eine Rolle für den Reaktionsverlauf (Müller-Erlwein, 2015). Insgesamt sind Reaktionsprozesse bei AOP-Verfahren einem komplexen Zusammenspiel vieler verschiedener Parameter unterlegen, die sich oft gegenseitig beeinflussen. Aufgrund unterschiedlicher Randbedingungen verhalten sich viele Prozesse unter Laborbedingungen daher oft anders als

bei einer großtechnischer Umsetzung und können häufig nicht einfach skaliert werden, sondern bedürfen zunächst einer Pilotierung als Zwischenschritt (Miklos et al., 2018b).

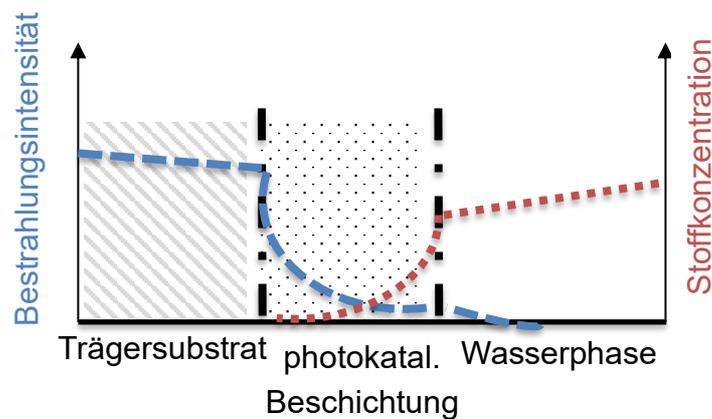


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von Licht- und Konzentrationsgradienten bei der Lichteinkopplung in beschichtete Trägermaterialien, modif. nach (Du et al. 2008).

2.2.6 Anwendungsbereiche

Wo konventionelle physisch-chemische und biologische Verfahren an ihre Grenzen stoßen, z. B. bei kleinen Volumenströmen und niedrig-belasteten Wässern mit geringen Schadstoffkonzentrationen, können AOP-Verfahren ihre Stärken ausspielen und stellen oft eine wirtschaftlich sinnvolle Variante dar (Blesgen, 2018; Dewil et al., 2017; Andreozzi und Caprio, 1999). Zudem eignen sie sich für die Entfernung unerwünschter Mikroorganismen sowie besonders kritischer und persistenter Schadstoffe (Ribeiro et al., 2015). Sie bieten im Idealfall gegenüber anderen Verfahren signifikante Vorteile:

- Keine zusätzliche Aufsalzung (besonders vorteilhaft für Kreislaufführung).
- Keine oder geringe Schlammbildung und damit niedrige Entsorgungskosten.
- Hygienisierung ohne kritische Desinfektionsnebenprodukte.
- Schnelle Verfügbarkeit und hohe Flexibilität.
- Vollständige Mineralisierung in unschädliche Endprodukte ist möglich.
- Personaleinsparung und erhöhte Sicherheit durch geringen Wartungsaufwand.

AOP-Verfahren können zwar auch zur Entfernung leicht biologisch abbaubarer Substanzen in Betracht gezogen werden, sind dort jedoch biologischen Verfahren meist wirtschaftlich unterlegen. Eine große Stärke ist der stoffzerstörende Abbau durch radikalische Oxidation persistenter Schadstoffe, vor allem wenn diese eine hohe Elektroendichte oder entsprechend günstige Molekülkonstellationen aufweisen (Schumacher, 2006). Je nach Verfahren gibt es jedoch Einschränkungen bzw. verlangsamte Abbaukinetiken, z. B. bei hoher Polarität oder geringer Adsorptionsfähigkeit der Schadstoffe. Bei der Entgiftung hängt die Elimination von Schwermetallen oder Arsen von deren Oxidationszustand ab (Babu et al., 2019). Eine vollständige Mineralisation benötigt lange Reaktionszeiten und ist kostspielig, sodass i. d. R. nur eine Teiloxidation angestrebt wird. Als sinnvoll werden Verfahrenskombinationen im Rahmen eines

Multi-Barrieren-Konzepts betrachtet, z. B. mit biologischen Verfahren (Rodríguez-Narvaez et al., 2017). Aufgrund der möglichen Bildung unerwünschter Transformationsprodukte bei AOP-Verfahren sind geeignete Stufenkonstellationen oft einzelfallspezifisch (Ike et al., 2019). Für die oxidative Schadstoffentfernung in der Praxis müssen im Wesentlichen zunächst vier Schlüsselaspekte beachtet werden (von Gunten, 2019):

1. Die Reaktionskinetik entscheidet über die Prozesseffizienz.
2. Die Entstehung von Transformationsprodukten sollte im Vorfeld durch theoretische und experimentelle Maßnahmen abgeklärt werden.
3. Eine mögliche Bildung kritischer Oxidationsnebenprodukte aus der Wassermatrix (z. B. Bromat oder Nitrosamine) entscheidet über die Anwendbarkeit.
4. Biologische Effekte nach der Oxidation (durch Transformations- oder Oxidationsnebenprodukte) sollten berücksichtigt werden.

In der Regel sind die meisten Transformationsprodukte von OH•-basierten AOP-Verfahren weniger toxisch als ihre Ausgangsstoffe (Sharma et al., 2018). In der Trinkwasserbehandlung kommen bereits seit langer Zeit AOP-Verfahren zum Einsatz, darunter die (katalytische) Ozonierung, aber auch Photo-AOP-Verfahren oder Fenton-Verfahren. Dabei werden neben einer Desinfektion auch unerwünschte Mikroverunreinigungen entfernt, die die menschliche Gesundheit, Geschmack und Geruch beeinflussen (Albergamo et al., 2019; Antonopoulou et al., 2014; Camel und Bermond, 1998; Gil et al., 2019; Huerta-Fontela et al., 2011; Murray und Parsons, 2004; Sanches et al., 2010; Sillanpää et al., 2018; Yang et al., 2017; Matilainen und Sillanpää, 2010). Photokatalytische Verfahren werden z. B. in der (Ab-)Luftreinigung (Boyjoo et al., 2017; Dionysiou et al., 2016; Schnabel und Martschoke, 2017; Obee und Brown, 1995; Paz, 2009; Guillard et al., 2008) sowie für die Erzeugung von Wasserstoff (Guo et al., 2019) erprobt, mehrere verschiedene Photo-AOP-Verfahren auch für die Herstellung von Biokraftstoffen (M'Arimi et al., 2020). Zunehmend gewinnen AOP-Verfahren überdies in der Abwasserreinigung an Bedeutung (Boczkaj und Fernandes, 2017; Oturan und Aaron, 2014; Klamerth et al., 2013; Luo et al., 2014; Mehrjouei et al., 2015; Wang et al., 2016c; Miklos et al., 2018b; Bethi et al., 2016). Im kommunalen Bereich entwickelt sich für die Elimination von Mikroverunreinigungen insbesondere die Ozonierung des Kläranlagenablaufs zu einer praktikablen Alternative zur Aktivkohleadsorption (Margot et al., 2013; Altmann et al., 2014), jedoch wurden auch schon Photo-AOP-Verfahren im großtechnischen Maßstab umgesetzt (Rodríguez-Chueca et al., 2019; Rodríguez-Chueca et al., 2018). Für industrielle Abwässer ist das potenzielle Anwendungsspektrum von AOP insgesamt sehr breit und erstreckt sich u. a. über die Zellstoff- und Papierindustrie (Covinich et al., 2014; Kamali und Khodaparast, 2015), Textil- und Lederindustrie (Asghar et al., 2015; Bandala et al., 2008; Hassaan und El Nembr, 2017; Bilińska et al., 2016; da Motta et al., 2014; Kalra et al., 2011; Dixit et al., 2015), Chemie- und Pharmaindustrie (Martin Sörensen et al.), Öl- und Gasindustrie (Bahri et al., 2018; Iskandar et al., 2018; Bello und Abdul Raman, 2017; Mota et al., 2008) oder den Lebensmittelsektor (Bustillo-Lecompte und Mehrvar, 2015; Ochando-Pulido et al., 2017; Cheng et al., 2019). Während sich bei kommunalem Abwasser aufgrund der kleinen

Schadstoffkonzentrationen und zunehmend verschärfter Grenzwerte AOP-Verfahren eher für die letzte Behandlungsstufe eignen, werden bei vielen industriellen Abwässern Teilströme mit oft sehr hohen Konzentrationen zuerst oxidativ entgiftet, um anschließend eine biologische Behandlung zu ermöglichen (Oller et al., 2011; Rapf und Thomanetz, 2018). Potenziell können für alle Anwendungen überall dort auch Photo-AOP-Verfahren verwendet werden, wo bisher klassische Oxidationsverfahren eingesetzt werden, darunter z. B. bei der Deponiesickerwasserbehandlung (Tünay, 2010; Bekbölet et al., 1996; Hassan et al., 2016; Primo et al., 2008). Da sich viele pathogenen Keime nicht gut dauerhaft mit chemischen Methoden desinfizieren lassen, spielen UV- und Photo-AOP-Verfahren bei der Trinkwasser- und zunehmend auch bei der Abwasserdesinfektion eine Rolle (Gerba et al., 2003; Malato et al., 2009). Z. B. werden während jedes Sommerhalbjahrs 16 oberhalb von München liegende Kläranlagenabläufe mit Niederdruck-UV-Strahlern desinfiziert, um in der Isar und der Würm die hygienischen Anforderungen für Badewasserqualität zu erreichen (Böhm, 2019). Photokatalysatoren werden derzeit noch überwiegend für selbstreinigende Oberflächen und Luftreinigung eingesetzt, wobei für die Wasserreinigung zukünftig das größte Wachstumspotenzial erwartet wird (PIAJ, 2017). Besonders nachhaltig und kostengünstig können Photo-AOP-Verfahren bei Nutzung von Sonnenlicht betrieben werden. Verschiedene Ansätze gibt es hier z. B. für die solare Desinfektion (Helali et al., 2014; Zhang et al., 2018b; McGuigan et al., 2012; Fagan et al., 2016), die Entfernung von Arzneimittelrückständen (Almomani et al., 2018), in der Papier- und Holzverarbeitungsindustrie (Sattler et al., 2004; Eduardo da Hora Machado et al., 2004), im Rahmen von abwasserfreien „zero liquid discharge“-Konzepten (ZLD) bei Raffinerien (Demir-Duz et al., 2019) oder mit flotierbaren Photokatalysatoren in der Öl- und Gasindustrie (Leshuk et al., 2016). Größere Pilotstudien werden regelmäßig auf dem Versuchsgelände der Plataforma Solar de Almería in Spanien durchgeführt (Blanco-Galvez et al., 2007; Byrne et al., 2011; Giannakis et al., 2016b; Malato et al., 2002a; Malato et al., 2016; Malato et al., 2007; Malato et al., 2003; Malato et al., 2002b). In Deutschland wird am Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Lampoldshausen seit 2010 eine große Demonstrationsanlage zum solaren photo-oxidativen Abbau von Cyanid, Nitrit und Hydrazinderivaten betrieben (SOWARLA, 2018). Ungeachtet unzähliger Studien und Publikationen beschränken sich großtechnische Umsetzungen von Photo-AOP-Verfahren in der Wasser- und Abwasserreinigung bisher noch überwiegend auf UV/H₂O₂, während die Photokatalyse und das Photo-Fenton-Verfahren meist noch nicht über den Pilotmaßstab hinauskommen (Fattah, 2011; Miklos et al., 2018b; Brandenburg, 2019; Audenaert et al., 2011; Lasa et al., 2010). Trotz des breiten möglichen Anwendungsspektrums und des laufenden Entwicklungsfortschritts müssen hier also noch Unsicherheiten, z. B. hinsichtlich der Funktionalität, der Zuverlässigkeit und insbesondere des Kosten-Nutzen-Verhältnisses adressiert werden, um mit anderen vergleichbaren Technologien konkurrieren zu können (Suib, 2013; Loeb et al., 2019; Cuerda-Correa et al., 2020). Mit der zunehmenden globalen Wasserknappheit und dem damit einhergehenden steigenden Interesse an Abwasserwiederverwendung könnte es bei

weitergehenden Forschungsbemühungen womöglich zukünftig großtechnisch gelingen, mit Photo-AOP-Verfahren praktikable Lösungen, beispielsweise zur Entfernung niedrigkonzentrierter Schadstoffe oder auch zur Behandlung von Konzentraten, zu schaffen (Fatta-Kassinou et al., 2016; Rizzo et al., 2020).

2.3 Photonik und Strahlung

Die Photonik umfasst die Grundlagen und technologischen Anwendungen elektromagnetischer Strahlung (bzw. Wellen) (Steglich und Heise, 2019). Elektromagnetische Strahlung ist eine Art von Energie, bei der sich massefreie Elementarteilchen (Photonen) mit sehr schneller Geschwindigkeit von ca. 300.000 km/s wellenförmig fortbewegen und mit Materie in Wechselwirkung treten (Gottwald und Heinrich, 1998). Photonen selbst besitzen keine elektrische Ladung, können aber von elektrisch geladenen Teilchen durch physikalische Wechselwirkungen erzeugt oder vernichtet werden. Solche Wechselwirkungen werden beispielsweise bei der Spektroskopie für analytische Zwecke genutzt (Bechmann und Bald, 2018). Große Wechselwirkungseffekte treten daher vor allem in Medien mit vielen freien Elektronen auf. Elektromagnetische Strahlung transportiert genauso wie mechanische Wellenausbreitungsformen (z. B. Schall) Energie und Impuls, kann sich im Gegensatz dazu jedoch auch in materiefreiem Raum ausbreiten (Hentschel, 2017). Der Photonik wird ein großes Potenzial bei der zukünftigen Ausrichtung der Informationsübertragung sowie bei der Umwandlung von Solarstrahlung in andere Energieformen zugetraut (Girtan, 2018). Auf die Gesamtheit dieser Thematik kann in den nachfolgenden Unterkapiteln nur in begrenztem, für diese Arbeit relevantem Ausmaß eingegangen werden.

2.3.1 Elektromagnetisches Spektrum

Das elektromagnetische Spektrum ist nach der Energie der entsprechenden Photonen untergliedert, welche sich wie folgt berechnen lässt (Andrews und Bradshaw, 2018):

$$E_{Ph} = h \cdot f \quad (2.43)$$

E_{Ph} : Photonenenergie [J]
 h : Planck'sches Wirkungsquantum = $6,626 \cdot 10^{-34}$ [J·s]
 f : Frequenz [1/s] bzw. [Hz]

Mit

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (2.44)$$

c : Lichtgeschwindigkeit = $3 \cdot 10^8$ [m/s]
 λ : Wellenlänge [m]

ergibt sich

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_{Ph}} \quad (2.45)$$

womit sich jeder Wellenlänge eine Photonenenergie zuordnen lässt. Ein Elektronenvolt eV entspricht dabei dem Energiequantum von $1,602 \cdot 10^{-19}$ J eines Photons, wodurch sich die Gleichung vereinfachen lässt zu (Kilian und Weber, 2001):

$$E_{Ph} = \frac{1240}{\lambda} [eV] \quad (2.46)$$

Aus Gleichung (2.46) lässt sich erkennen, dass die Photonenenergie umgekehrt proportional zur Wellenlänge ist, weshalb vor allem kurzwellige Strahlung im UV-, Gamma- oder Röntgenbereich in relativ kurzer Zeit Zellschädigungen bei Organismen verursacht. Der Anteil elektromagnetischer Strahlung im Bereich von ca. 380–780 nm (VIS) kann vom menschlichen Auge abhängig von der Wellenlänge in Form verschiedener Farben als Sehempfindung wahrgenommen werden und wird als Licht bezeichnet (Haas-Arndt und Ranft, 2007). Im weiteren Sinne werden jedoch auch kleinere (Ultraviolett bzw. UV) oder größere (Infrarot bzw. IR) Wellenlängenbereiche unter dem Begriff Licht verstanden (Abbildung 2.4). UV-Strahlung wird in drei Teilbereiche untergliedert: UV-A (ca. 315–390 nm), UV-B (ca. 280–315) sowie UV-C (ca. 100–280 nm) inkl. Vakuum-UV-Bereich (ca. 100–200 nm) (Oppenländer, 2003). Unterhalb des UV-Bereichs folgt die Röntgenstrahlung, oberhalb des langwelligen Infrarotbereichs die thermische Strahlung im Grenzbereich zur Terahertzstrahlung (Wellenlängenbereich 0,1–1 mm), welche mit optischen Sensoren nicht mehr erfasst werden kann. Die für photo-oxidative Prozesse nutzbare Strahlung liegt ungefähr im Bereich zwischen tiefem UV und nahem Infrarot (NIR) und beträgt daher nur einen winzigen Bruchteil des gesamten elektromagnetischen Strahlungsspektrums.

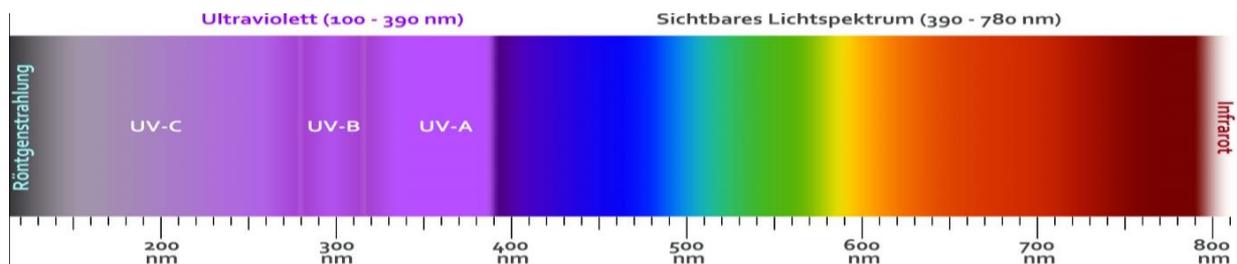


Abbildung 2.4: Farb- und Wellenlängenspektrum von ultraviolettem und sichtbarem Licht (Mißfeldt, 2014).

2.3.2 Photonische Wechselwirkungen mit Materie

Licht, das auf einen Körper oder eine Materie strahlt, wird abhängig von Konsistenz, Farbe und Oberflächenbeschaffenheit des Körpers absorbiert, transmittiert oder reflektiert bzw. gestreut. Die Absorption bezeichnet dabei Umwandlungsprozesse in andere Energieformen, welche für den UV-VIS-Bereich in der Reihenfolge ihrer Dominanz wie folgt untergliedert werden können (Otto, 2019):

- Elektronensprünge: Überführung der Elektronen in höhere Energiezustände (Anregung der Valenzelektronen von Molekülen).
- Erhöhung der Molekülschwingung.
- Verstärkung der Molekülrotation.

Bei sehr kurzwelliger Röntgenstrahlung wurde jüngst erstmals ein weiterer Wechselwirkungseffekt mit Materie entdeckt, indem durch Photonen nanoskalige Magnetwirbel auf Oberflächen erzeugt wurden (Guang et al., 2020). Die bei elektronischer Anregung

aufgenommene Lichtenergie wird in manchen Fällen in Form von Lumineszenz (Fluoreszenz bzw. bei Nachleuchteffekt Phosphoreszenz) wieder abgegeben und so das Molekül oder Atom wieder in seinen Grundzustand versetzt (Pauling, 1976). Bei langwelliger Strahlung oberhalb von 800 nm dominiert die Umwandlung in Schwingungs- und Rotationsenergie, die dann beispielsweise als längerwellige Wärmestrahlung wieder abgegeben wird. Der Absorptionseffekt ist bei hochenergetischen Wellenlängen besonders ausgeprägt (Gottwald und Heinrich, 1998). Während allgemein bei dunklen Körpern mehr Absorption stattfindet, erfolgt bei hellen Materialien und glatten Oberflächen verstärkt eine Reflexion. Für den Lichtstrahl bei einer Reflexion sind die Winkel zwischen einfallendem und austretendem Licht identisch. Raue Oberflächen führen eher zu diffuser Reflexion, glatte zu einer Spiegelung. Alles Licht, welches weder absorbiert noch reflektiert wird, gelangt mittels Transmission durch die Materie hindurch. Die entsprechenden Anteile werden als Absorptions-, Reflexions- und Transmissionsgrad bezeichnet (Haas-Arndt und Ranft, 2007). Strahlung einer einzigen definierten Frequenz wird als monochromatisch bezeichnet (vgl. Gl. (2.44)). Wird nur ein Teil eines monochromatischen Lichtstrahls absorbiert, nimmt das menschliche Auge die Komplementärfarbe des absorbierten Lichtspektrums wahr (Green-Armytage, 2016; Langner, 2018). Die tiefblaue Färbung von Methylenblau beispielsweise geht demnach auf eine starke Absorption von gelb-orangenem Licht zurück (siehe auch Kap. 2.1.2 & Kap. 3.8.2.1). Bei bekannter Absorption lässt sich auf Grundlage des Lambert-Beer'schen Gesetzes die Ausbreitung, bzw. die Eindringtiefe parallel gerichteter, monochromatischer Strahlung in homogenen Medien berechnen (siehe Kap. 3.8.2).

Beim Übergang von monochromatischem Licht einer bestimmten Wellenlänge an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien unterschiedlicher optischer Dichte ändert sich die Lichtausbreitungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Dichte. Das Verhältnis dieser beiden Geschwindigkeiten wird als Brechungsindex bezeichnet. Der Brechungsindex ist neben der optischen Dichte sowohl von der Wellenlänge als auch der Temperatur abhängig und kann vor allem bei Flüssigkeiten aufgrund verschiedener Raumausdehnungskoeffizienten stark variieren. Neben der Geschwindigkeitsänderung findet beim Übergang von Licht in ein optisch dichteres Medium auch eine Teilreflexion, sowie eine Teilabsorption statt. Für Transmissionsstrahlung findet eine Richtungsänderung der Wellenbewegung statt, indem der Einfallswinkel bezogen auf das Lot beim Übergang in ein optisch dichteres Medium größer wird. Die Reflexion lässt sich durch einen möglichst senkrechten Einstrahlwinkel auf vernachlässigbar kleine Werte minimieren. Bei polychromatischem Licht aus elektromagnetischer Strahlung verschiedener Wellenlängen findet beim Durchgang durch ein Prisma aufgrund der unterschiedlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten eine Aufspaltung (Dispersion) in die Einzelkomponenten statt (Gottwald und Heinrich, 1998).

Photonische Wechselwirkungen werden gezielt in der Photometrie, aber auch beim Photonentransport, ausgenutzt. Weit verbreitetes Beispiel sind Lichtwellenleiter als optische Komponenten, die auf eine möglichst verlustarme Übertragung von Photonen ausgelegt sind. Sie bestehen meist aus einem Kern aus hochreinem Quarz, welcher

mit einer Materialhülle mit minimal abweichendem Brechungsindex ummantelt ist. Für ein Lichtleitungssystem sind neben dem eigentlichen Lichtwellenleiter (optische Faser) eine externe Strahlungsquelle, ggf. eine Kollimatorlinse zur Strahlungs Bündelung bei der Lichteinkopplung sowie eine Vorrichtung zur Lichtauskopplung erforderlich. Kopplungsverluste beim Ein- und Auskoppeln an den Materialgrenzflächen, sowie Transmissionsverluste proportional zur Faserdicke und zur Temperatur schränken die Anwendungsmöglichkeiten ein. Bei Lichtwellenleitern findet ab einem bestimmten Einfallswinkel eine Totalreflexion zwischen Faserkern und Fasermantel statt. Während der Strahlungsausbreitung im Medium erfährt der Lichtstrahl zudem eine optische Dämpfung in Form von Rayleigh-Streuung an Molekülen mit Durchmesser kleiner als die Lichtwellenlänge, durch Lichtabsorption (z. B. bei Verunreinigungen) oder durch sonstige Strahlungsverluste aufgrund von Inhomogenitäten (z. B. Mikrokristallinitäten in amorphem Grundmaterial, Krümmung bzw. Durchmesserabweichung oder Grenzflächenstörungen). Beim gezielten Lenken von Licht sollte der Biegeradius größer als das 6-fache des Durchmessers bzw. der Dicke des Lichtleitermaterials betragen, damit das Licht der Krümmung folgt. Für eine verlustarme Verbindung von Lichtwellenleitern müssen diese punktgenau justiert und per Lichtbogen miteinander verschmolzen werden (Spleißen) (Sun, 2019). Die Veränderung des Streuverhaltens bei der Lichtauskopplung aufgrund von Oberflächenveränderungen wird bei der Materialprüfung z. T. als Messgröße für Verschleißerscheinungen herangezogen (DIN 52347; DIN 52348). Lichtkopplung wird heute sehr häufig für die Informations- und Datenübertragung über weite Distanzen mittels Lichtwellenleiter genutzt. Um die Übertragungsverluste gering zu halten, werden dabei möglichst die optischen Fenster der Materialien (850 nm, 1300 nm und 1550 nm bei Quarzglas, ca. 530–850 nm bei Kunststoffen für kürzere Übertragungsdistanzen) ausgenutzt (Hofmann und Spindler, 2019).

Bei der Photokatalyse kann das gezielte Leiten von Licht zur Katalysatoroberfläche mittels optischer Fasern zu hohen Quantenausbeuten führen (Zhu et al., 2014). Die für die Photokatalyse meist verwendete kurzwellige UV-Strahlung führt langfristig jedoch zu Kristallgitterdefekten und Verfärbungen (sog. Solarisation), welche erhöhte Absorption verursachen und so den Transmissionswirkungsgrad sukzessive vermindern (Indermühle et al., 2016; Girard et al., 2019). Thermische Behandlung von Gläsern bei hohen Temperaturen kann Solarisationseffekte teilweise wieder rückgängig machen. Insbesondere die Kopplung und Transmission von Licht mit Wellenlängen < 300 nm stellt derzeit noch die Grenze der technischen Machbarkeit dar. Bei kleineren Wellenlängen treten teilweise bereits nach wenigen Minuten die ersten Verlusterscheinungen und (irreversiblen) Kristallgitterveränderungen auf. Um den Solarisationseffekt zu verlangsamen, wird versucht, durch Materialmodifikationen eine gewisse Resistenz zu erzeugen (Khalilov et al., 2014; Shukla et al., 2019; Gebert et al., 2014). Für die Beleuchtung von Innenräumen entwickelte solare Tageslichtkollektoren nutzen häufig vorgeschaltete selektive Filter oder Reflektoren, um UV- und IR-Strahlung vor der Lichteinkopplung zu blockieren (Hou, 2017; Mayhoub, 2014; Haas-Arndt und

Ranft, 2007). Auch existieren kommerziell verfügbare Beleuchtungspaneel, bei denen durch Lichteinkopplung von LEDs in oberflächenmodifizierte, flache Materialien eine homogene, großflächige Lichtauskopplung erzeugt wird, sowie Ansätze zur Kombination mit solarem Tageslicht (z. B. für die Tunnelbeleuchtung) (Chen et al., 2020b).

2.3.3 Strahlungsgrößen

Die quantitative Messung elektromagnetischer Strahlung wird als Radiometrie bezeichnet und dient beispielsweise zur Bewertung von Strahlungsquellen, aber auch zur Beschreibung von Strahlungsempfängern. Durch Einbindung einer spektralen Hellempfindlichkeitskurve wird die Empfindlichkeit menschlicher Betrachter berücksichtigt und es werden aus radiometrischen Größen photometrische Äquivalente (z. B. Lumen, Candela oder Lux) abgeleitet (Haas-Arndt und Ranft, 2007). Dies ist für diese Arbeit jedoch nicht relevant und wird daher nicht explizit weiter behandelt.

Wird der Photonenstrom ϕ (Photonenanzahl N pro Zeiteinheit):

$$\phi = \frac{dN}{dt} \quad [1/s] \quad (2.47)$$

mit der Strahlungsenergie E_{ph} (vgl. Kap. 2.3.1) von monochromatischem Licht multipliziert, lässt sich hieraus die Strahlungsleistung Φ , bzw. der Strahlungsfluss ermitteln:

$$\Phi = E_{ph} \cdot \phi = \frac{dE_{ph}}{dt} \quad [W] \quad (2.48)$$

Bezogen auf eine bestrahlte Fläche A kann hieraus die Bestrahlungsstärke E_e (auch Bestrahlungsintensität oder Flächenleistungsdichte) berechnet werden:

$$E_e = \frac{d\Phi}{dA} \quad [W/m^2] \quad (2.49)$$

Die Bestrahlungsstärke wird u. a. beeinflusst von der Distanz zwischen Strahler und bestrahlter Fläche, sowie vom Bestrahlungswinkel. Für die Ausstrahlungsstromdichte eines emittierenden Oberflächenelements wird die spezifische Ausstrahlung ebenfalls entsprechend Formel (2.49) errechnet. Bei punktförmigen Strahlungsquellen in eine gegebene Raumrichtung wird anstelle der flächenbezogenen Bestrahlungsstärke die auf einen Raumwinkel bezogene Strahlstärke angegeben.

Die Bestrahlungsdosis H_e als flächenspezifisch einfallende Strahlungsenergie (beispielsweise bei Photo-Reaktoren) errechnet sich aus der zeitlich integrierten Bestrahlungsstärke E_e (Paul, 2003; Gottwald und Heinrich, 1998):

$$H_e = \frac{dE_e}{dt} = \frac{dE_{ph}}{dA} \quad [J/m^2] \quad (2.50)$$

Für die Ermittlung der Quantenausbeute η_Q als Wirkungsgrad von Photonen bei photochemischen Reaktionen, wird die molare Anzahl absorbiertes Photonen N durch die Avogadro-Konstante N_A ($6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) geteilt. Die Avogadro-Konstante gibt eine molare Stoffmenge über eine im Jahr 2019 neu definierte, exakt festgelegte Teilchenanzahl an.

$$\eta_Q = \frac{N}{N_A} \quad (2.51)$$

Die Messung von Strahlung kann prinzipiell mit verschiedenen Empfängern, wie chemisch reaktive Schichten (z. B. UV-Messstreifen), integrale Detektoren (Radiometer) oder Spektrometer erfolgen. Mit Radiometern wird die Strahlungsintensität als Signal der begrenzten spektralen Detektorempfindlichkeit gemessen. Sollen auch spektrale Informationen erhalten bleiben, kann durch Spektrometer mit Absolutkalibrierung (Spektroradiometer) optische Strahlung in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgenommen werden. Die Absolutkalibrierung der Wechselbeziehung zwischen Ein- und Ausgangsgröße muss anhand reproduzierbarer Kalibrierstandards erfolgen. Da das Ergebnis einer Messung von der Einfallsrichtung abhängt, sollte sinnvollerweise ein Kosinus-Korrektor verwendet werden, welcher den Strahlungswinkel und damit auch Streulicht berücksichtigt (Diffey, 2000; Lasa et al., 2010; Bukshtab, 2012; Sun, 2019).

Solarstrahlung wird häufig mit schwarz beschichteten Thermosäulen gemessen, welche umgesetzte Wärme in eine zur Strahlung proportionale elektrische Spannung umwandeln (Pyranometer bzw. Pyrheliometer) (DIN CEN/TS 16599 DIN SPEC 7397). Eine indirekte Bestimmung der Bestrahlungs-Dosis kann auch mittels chemischer Aktinometrie erfolgen, wobei die photolytische Umwandlung definierter Substanzen spektrometrisch durch Vergleich der Absorptionsspektren von Edukten und Produkten gemessen wird. Bei der Biodosimetrie (auch: Bioassay-Verfahren) wird unter standardisierten, reproduzierbaren Bedingungen anhand definierter Mikroorganismen eine Dosis-Wirkungs-Kurve als Zusammenhang zwischen Keimreduktion und Bestrahlungsdosis erstellt, die mit tatsächlichen Reaktorbedingungen verglichen werden kann (Stover et al., 1986; Schneider et al., 2016).

Für komplexere Photo-Reaktoren mit mehreren Strahlungsquellen wird die Strahlungsdosis mathematisch modelliert, indem jede Strahlungsquelle in kleine Punktquellen unterteilt und dann die Bestrahlungsstärke entsprechend über die Reaktorgeometrie integriert wird. Dazu muss die Lichtabsorption der Wassermatrix bekannt sein, die allerdings bei Spektroskopiemessungen aufgrund von Reflexionseffekten meist überschätzt wird (Stover et al., 1986).

2.3.4 UV-Strahlungsquellen

In diesem Unterkapitel werden einige Quellen ultravioletter Lichtstrahlung vorgestellt, welche für photonische Zwecke und insbesondere für photo-oxidative Wasserreinigungsverfahren Anwendung finden. Dazu gehören neben natürlicher Solarstrahlung auch künstliche Strahlungsquellen, die elektrische Energie in optische Energie konvertieren. Dabei ist aus Effizienzgründen darauf zu achten, dass die Peakwellenlänge der Strahleremission möglichst dem Absorptionsmaximum der gewünschten Anwendung entspricht.

2.3.4.1 Solarstrahlung

Solarstrahlung umfasst das gesamte von der Sonne abgestrahlte Spektrum elektromagnetischer Strahlung. Durch Absorption, Reflexion und Diffusion in der Erdatmosphäre gelangt jedoch nur ein Teil dieser Strahlung tatsächlich auf die Erdoberfläche. Die durchschnittliche extraterrestrische solare Strahlungsintensität, die auf die Erdatmosphäre auftrifft, beträgt bei einer Entfernung von ca. 150 Mio. km etwa 1360–1376 W/m² (sog. Solarkonstante). Etwas mehr als die Hälfte hiervon macht UV-Strahlung (ca. 126 W/m², bzw. 9,3 %) und VIS-Strahlung (ca. 561 W/m², bzw. 41,5 %) aus. Der Anteil, der tatsächlich auf der Erdoberfläche ankommt, ist sehr stark von Wetterverhältnissen (Unterschied um Faktor 3–4) und vom Einstrahlwinkel abhängig (Liang und Wang, 2020; Dixon und Leslie, 1979). In Deutschland beträgt die Jahressumme der Globalstrahlung auf der Erdoberfläche je nach Region etwa 950–1260 kWh/m², was einer mittleren Einstrahlungsintensität von ca. 108–143 W/m² entspricht. Die mittleren Monatssummen schwanken dabei etwa zwischen 11 kWh/m² pro Monat im Winter und 180 kWh/m² pro Monat im Sommer (DWD, 2011; Haas-Arndt und Ranft, 2007). Abbildung 2.5 zeigt beispielhaft das Solarspektrum über Karlsruhe an einem wolkenlosen Tag über der Atmosphäre (AM0) und am Boden mit einem Einfallswinkel von ca. 48° bezogen auf die Senkrechte (AM1,5).

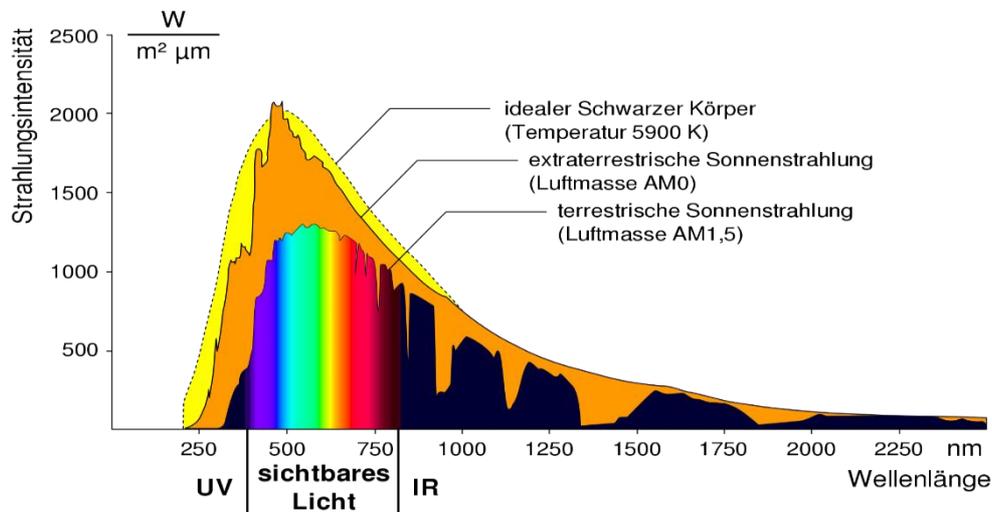


Abbildung 2.5: Solares Spektrum von extraterrestrischer und terrestrischer Solarstrahlung zum Sonnenhöchststand über Karlsruhe (Degreen, 2006).

Solarstrahlung wird technisch weit verbreitet für die Wärmeengewinnung (z. B. für Trocknung, Heizung oder Warmwasserbereitung) sowie für die direkte Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie mittels Solarzellen genutzt (Tyagi et al., 2018; Tiwari et al., 2016). Mit dem absehbaren Ende des fossilen Zeitalters rücken zunehmend weitere Anwendungsfelder in den Fokus, darunter die solare Gewinnung von Kraftstoffen mithilfe katalytischer Photoelektroden (z. B. Fe₂O₃, WO₃, TiO₂, ...). Der durch Wasserspaltung gewonnene Wasserstoff kann beispielsweise in Brennstoffzellen oder zur Erzeugung kohlenwasserstoffbasierter Brennstoffe aus CO₂ verwendet werden (Tyagi et al., 2019). Die dabei ebenfalls generierten verbleibenden Hydroxylradikale könnten

parallel in einem kombinierten Prozess zur Oxidation von Schadstoffen genutzt werden (Kim und Choi, 2010; Zhang et al., 2017). In der Wasser- und Abwasseraufbereitung existieren aber auch Ansätze für die direkte Nutzung von Solarstrahlung (z. B. zur Desinfektion) oder für die Verwendung verschiedener Photo-Oxidationsprozesse (siehe Kap. 2.2), aber auch z. B. für die gezielte Kultivierung und Nutzung von Algen (Liu et al., 2020). Hindernisse für viele Nutzungsmöglichkeiten von Solarstrahlung stellen vor allem klimatische, sowie tages- und jahreszeitlich bedingte Schwankungen dar.

2.3.4.2 Leuchtdioden

Leuchtdioden (LEDs) haben seit den 1990-er Jahren sowohl die Beleuchtungstechnik als auch die Display-Technologie revolutioniert. Im Vergleich zu Halogen liefern sie bei geringerem Stromverbrauch mehr Licht und können mit Reflektoren und Linsen präziser gesteuert werden. LEDs sind Halbleiter, in denen nach Anlegen einer elektrischen Spannung Elektronen und Elektronenlöcher gezielt zur Rekombination gebracht werden, wodurch Energie in Form von Photonen freigesetzt wird (Elektrolumineszenz). Die Lichtfarbe bzw. das Emissionsspektrum ist nahezu monochromatisch und wird entsprechend der Photonenenergie durch die Bandlücke definiert (Jüstel und Schwung, 2016). Die emittierte Wellenlänge kann somit durch die Wahl des Halbleitermaterials oder durch Dotierungen beeinflusst werden, wobei vor allem blaue LEDs lange Zeit nicht verfügbar waren und deren Entwicklung 2014 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde (Li und Zhang, 2019). UV-emittierende Leuchtdioden bestehen meist aus Aluminiumnitrid oder Aluminiumgalliumnitrid, erreichen allerdings noch deutlich geringere Wirkungsgrade als VIS-emittierende Dioden. Polychromatisches (z. B. weißes) Licht muss entweder mithilfe breitbandiger, photolumineszierender Farbstoffe (z. B. Phosphor) oder mehrerer Dioden in einem Gehäuse erzeugt werden. Dadurch, dass sich der emittierte Lichtstrom quasi proportional zum Betriebsstrom verhält und sehr viele und schnelle Schaltzyklen möglich sind, lassen sich LEDs sehr flexibel einsetzen und sind oft gut regulierbar. Allerdings sind die elektrischen Eigenschaften, ebenso wie die Lebensdauer sehr stark temperaturabhängig, da durch hohe Temperaturen Fehlstellen im Kristallgitter erzeugt werden. Zum Schutz der Dioden werden diese meist in wärmeleitenden Gehäusen verkapselt und mit präzisiertem Strom- und Wärmemanagement betrieben. Für die industrielle Massenfertigung werden LEDs häufig als oberflächenmontierbare Bauteile (SMD) produziert, welche zusammen mit anderen Komponenten zu teilbaren LED-Streifen verarbeitet werden. Eine Herausforderung ist nach wie vor die Verschaltung vieler LEDs, da bei paralleler Verschaltung der Ausfall einzelner Dioden zum Versagen ganzer Teilbereiche führt und bei Reihenschaltung mit steigender Diodenzahl sehr hohe Spannungen erforderlich sind.

Die Abstrahlleistung von LEDs nimmt i. d. R. langsam, aber annähernd linear über die Betriebsdauer ab. Die Lebensdauer, definiert als die Zeit, bei der noch 70 % der ursprünglichen Leistung emittiert wird, kann bis zu > 50.000 h betragen und ist damit im Vergleich zu anderen Strahlungsquellen um ein Vielfaches höher. Gleichzeitig erzielen LEDs Wirkungsgrade von bis zu 85 % und sind dadurch sehr energieeffizient. Bei nicht

optimalen Betriebsbedingungen, wie Feuchtigkeit, hohen Strömen oder hohen Temperaturen kann sich die Lebensdauer von LEDs allerdings massiv reduzieren und zu überdurchschnittlich hohen Ausfallerscheinungen führen (Nardelli et al., 2017; Chang et al., 2012). Dies gilt besonders für die Zuverlässigkeit von UV-LEDs, was unter anderem auf die höhere Wärmeentwicklung aufgrund des geringeren Wirkungsgrades zurückzuführen ist (Li und Zhang, 2019). Für UV-A-LEDs werden zum Teil Wirkungsgrade bis zu 50 % und Ausstrahlungsdichten von bis zu 30.000 W/m² erzielt (Muramoto et al., 2014). Bei UV-C-LEDs betragen die bisher realisierten Wirkungsgrade ca. 6 % mit einzelnen Maximalwerten von bis zu > 20 % (Takano et al., 2017; Islam et al., 2019; Kneissl et al., 2019). Entsprechend dem Haitz'schen Gesetz auf Grundlage der technischen Entwicklungen der vergangenen Jahrzehnte findet jedoch immer noch eine exponentielle Steigerung der Lichtausbeute bei gleichzeitig exponentiell sinkenden Herstellungskosten statt. Gerade für UV-LEDs könnte so mittelfristig ein enormes zusätzliches Anwendungspotenzial bedient werden (Graydon, 2007; Muramoto et al., 2014).

Durch die geringen Abmessungen mit Flächen von oft < 1 mm² werden LEDs häufig in Geräten als integrierte optische Bauelemente (z. B. Anzeigelampen) verwendet, etablieren sich aber zunehmend als moderne Lichtquellen für jegliche Beleuchtungsanwendungen, z. B. auch für Räume oder bei Fahrzeugen. Durch das gerichtete Strahlungsfeld aufgrund des verhältnismäßig kleinen Öffnungswinkels (<< 180°) eignen sich LEDs besonders gut für die Signalübertragung, sowie für Punkt- und Effektbeleuchtung. Größere Flächen werden durch entsprechende Anordnung mehrerer Dioden, ggf. mithilfe von Reflektoren, durchgeführt. Für dynamische Beleuchtung, beispielsweise bei Bildschirm- und Mobilanwendungen, werden aus Kostengründen häufig günstigere organische Leuchtdioden (OLED) eingesetzt, welche keine einkristallinen Materialien erfordern, allerdings geringere Lichtausbeuten und Lebensdauern im Vergleich zu herkömmlichen LEDs aufweisen. Für statische Beleuchtungszwecke werden in jüngerer Zeit Leuchtpaneel immer populärer, bei denen die Strahlung der LEDs in transparente Materialien eingekoppelt und entlang der meist durch gezielte Störstellen modifizierten Paneeloberflächen (Streuscheiben) sehr homogen wieder ausgekoppelt wird. Für diese Anwendung eignen sich LEDs durch ihre Dimensionen und den kleinen Abstrahlwinkel sogar besser als andere Leuchtmittel. Die sehr flachen Leuchtpaneel lassen sich z. B. einfach in Decken, Wände oder Bauteile integrieren.

UV-LEDs werden heute schon vielfältig eingesetzt, z. B. in Sensoren, für die Aushärtung von Klebern und im 3D-Druck, für medizinische Zwecke und aufgrund ihres stabilen monochromatischen Spektrums auch für Standardisierungen. Durch ihre kompakte und flexible Betriebsweise, aber auch durch den Verzicht auf Quecksilber gegenüber Gasentladungslampen wird erwartet, dass UV-LEDs zukünftig konventionelle UV-Strahler verdrängen werden (Muramoto et al., 2014). Auch für die Wasser- und Abwasserbehandlung ergeben sich mit der Nutzung von UV-LEDs neue Anwendungsmöglichkeiten. Es wurden erfolgreiche Desinfektionswirkungen nachgewiesen, welche durch Zugabe von Titandioxid noch deutlich gesteigert werden können (Song et al.,

2016; Nyangaresi et al., 2019; Jarvis et al., 2019). Darüber hinaus wurde auch die Abwasserbehandlung und Entfernung von Mikroverunreinigungen mit verschiedenen Photo-Oxidationsverfahren untersucht. Trotz der teilweise hohen Abbauraten beschränkt sich deren Anwendung bei der Abwasserreinigung bisher jedoch auf Laborversuche, was unter anderem auf die derzeit noch relativ geringe Energieeffizienz von UV-LEDs zurückzuführen ist (Autin et al., 2013b; La Obra et al., 2017; Miklos et al., 2018b; Matafonova und Batoev, 2018; Jo und Tayade, 2014).

2.3.4.3 Sonstige Strahlungsquellen

Im Gegensatz zu Leuchtdioden emittieren bis auf wenige Ausnahmen alle anderen herkömmlichen Strahlungsquellen diskontinuierliche polychromatische Lichtspektren. Die ursprünglich zur Lichterzeugung weit verbreiteten Glühlampen, z.B. mit Wolframdraht in inertem Halogengas (Iod, Brom, ...), sind heutzutage trotz ihres kontinuierlichen Lichtspektrums nur noch selten im Einsatz. Da Glühlampen nur sehr geringe UV-Strahlung abgeben, werden zur Erzeugung von UV-Licht primär Gasentladungslampen eingesetzt. Bei der Erzeugung von sichtbarem Licht sind Glüh- und Gasentladungslampen mittlerweile in weiten Teilen durch Leuchtdioden ersetzt. Im Inneren von Gasentladungslampen befinden sich zwei Elektroden, sowie Füllgase (Edelgase oder Metaldämpfe) unter Druck, die bei Stromdurchgang und ausreichender Spannung durch Entladungsreaktionen Leuchterscheinungen hervorrufen. Die Beschleunigung freier Elektronen in Richtung Anode führt zum Zusammenprallen mit Atomen des Füllgases, welches bis hin zum Herausschlagen einzelner Elektronen aus dem Atomverband führen kann. Die dadurch ionisierten Atome werden anschließend zur Kathode gezogen. Bei geringerer Aufprallenergie werden die Atome hingegen lediglich auf einen höheren Energiezustand gehoben und geben beim Zurückfallen in den Grundzustand Energie in Form elektromagnetischer Strahlung ab. Das emittierte Lichtspektrum ist daher vom Füllgas und ggf. einer Beschichtung des Glasfüllkörpers abhängig. In der Analytik wird als Füllgas zur Erzeugung von UV-Strahlung gerne Deuterium (D_2) verwendet, welches sich durch seine sehr gleichmäßige Lichtabgabe im Wellenlängenbereich ca. zwischen 180–370 nm auszeichnet (Gottwald und Heinrich, 1998). Für praktische Anwendungen von künstlicher UV-Strahlung werden häufig Quecksilberdampflampen eingesetzt, welche nach dem Lampenbezeichnungssystem ILCOS in Niederdruck- (Innendruck im mbar-Bereich) und Hochdrucklampen (Innendruck im bar-Bereich) untergliedert werden (DIN EN 61231). Es sind jedoch auch Zwischen- und Sonderformen (z.B. Mitteldruck oder Höchstdrucklampen) verfügbar. Für die UV-Desinfektion werden aufgrund der hohen, überwiegend monochromatischen Photonausbeute bei der Primärpeakwellenlänge von 254 nm oft Niederdrucklampen verwendet. Diese zeichnen sich gegenüber anderen Lampen durch eine relativ hohe Lebensdauer aus, können jedoch nur Licht mit vergleichsweise geringer Energiedichte erzeugen (Lasa et al., 2010). Mit Kolben aus kostenintensiven, ultrareinen Kunststoffen und unter reiner Stickstoffatmosphäre können Gasentladungslampen Licht bis in den Vakuum-UV-Bereich emittieren. Aufgrund der im Vergleich zu Leuchtdioden sehr

großen Dimensionen eignen sich Gasentladungslampen für die in dieser Arbeit untersuchte Lichteinkopplung in schmale Glaspaneele nicht sehr gut. Zudem sind bei konventionellen UV-Gasentladungslampen im Dauerbetrieb Instabilitäten aufgrund von Überhitzung keine Seltenheit (Sillanpää et al., 2018).

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von UV-Strahlung mit breitem Spektrum ist ionisiertes Plasma mit freien Ladungsträgern, ähnlich wie bei Gasentladungslampen. Hierbei wird bei der Rekombination von freien Elektronen mit positiv geladenen Ionen zu neutralen Atomen elektromagnetische Strahlung emittiert. Die Plasmaanregung kann durch externen Energieeintrag wie beispielsweise Mikrowellen, aber auch mechanische Reibung erfolgen (Han et al., 2015). Aufgrund der Radikalbildung und der schnellen Reaktionszeiten wird an katalytischen Plasmareaktoren für die direkte Abwasserreinigung geforscht, welche aufgrund der Komplexität jedoch noch viele technische Herausforderungen überwinden müssen (Jiang et al., 2014).

Monochromatisches Licht lässt sich auch mittels Laser bereitstellen. Hierbei werden die in Kap. 2.3.2 beschriebenen Wechselwirkungen von Photonen mit Materie ausgenutzt. Photonen, die auf ein System in bereits angeregtem Zustand auftreffen, stimulieren hierbei die Emission weiterer Photonen mit gleicher Energie und Wellenlänge. In einem Spiegelresonator erfolgt eine Verstärkung bis die sogenannte Laserschwelle erreicht ist und ein gerichteter, hochenergetischer Strahl ausgekoppelt werden kann (Renk, 2017). Nach ähnlichem Prinzip funktionieren kompakte Laserdioden (Halbleiterlaser), welche nach derzeitigem Stand der Technik allerdings noch nicht für den UV-Bereich verfügbar sind. Zudem neigen Laserdioden zu einer starken Erwärmung unter damit einhergehender Wellenlängenverschiebung bis hin zur Überhitzung, was zu einer deutlich reduzierten Lebensdauer im Vergleich zu Leuchtdioden führt (Nasim und Jamil, 2014; Sun, 2019).

2.4 Material und Verfahren zur Herstellung photokatalytischer Schichten

Viele Photokatalysatoren sind üblicherweise in Form feiner Pulver verfügbar. Für die Wasserreinigung lassen sich mit Suspensionen i. d. R. große spezifische Oberflächen und dadurch schnelle Reaktionsraten realisieren. Andererseits erfordert die Abtrennung der Katalysatoren nach der Reaktion aufgrund der langsamen Sedimentationsgeschwindigkeiten aufwändige Rückhaltetechniken und ggf. eine Nachdosierung, um Verluste auszugleichen. Diesen Nachteilen kann durch Immobilisierung der Photokatalysatoren auf Trägermaterialien entgegengewirkt werden. V. a. vor dem Hintergrund der Diskussionen über gesundheits- und ökosystemgefährdende Auswirkungen von Nanopartikeln (siehe auch Kap. 2.2.2.4) könnten Ansätze mit immobilisierten Photokatalysatoren zukünftig womöglich weiter an Popularität gewinnen (Singh et al., 2013).

Während photokatalytische Schichten bei der Luft- und Wasserreinigung heute noch selten in der Praxis eingesetzt werden, gibt es in anderen Bereichen bereits etablierte Anwendungen, z. B. bei selbstreinigenden Oberflächen oder bei hydrophilen Antifog-Beschichtungen zur Vermeidung von Wasserdampfbeschlag durch Verhinderung von

Tröpfchenbildung (z. B. Autospiegel) (Fujishima et al., 2008). Für die Herstellung photokatalytischer Schichten existieren unzählige Möglichkeiten und Variationen. Die Auswahl der Materialien und Rohstoffe, das Beschichtungsverfahren sowie die Prozessparameter bei der Beschichtung können das Ergebnis entscheidend beeinflussen. Im Folgenden werden die Grundlagen für die in der vorliegenden Arbeit relevanten Materialien und Methoden näher erläutert. Auf weitere potenziell geeignete Verfahren (z. B. elektrophoretische/elektrostatische Abscheidung, additive Verfahren, Layer-by-Layer-Substratschichtung, etc.) wird an dieser Stelle nur verwiesen. Das theoretische Potenzial der heterogenen Photokatalyse wird aus verschiedenen Gründen bis heute nur unzureichend technisch ausgenutzt. Um die Diskrepanz zwischen Erwartungshaltung und Realität zu schließen, wird weltweit an einer Steigerung der Leistungsfähigkeit geforscht. Für die Wasserreinigung ist insbesondere die Verbesserung der chemisch-physikalischen Eigenschaften von Photokatalysatoren von Bedeutung. Große Hoffnungen ruhen auf erfolgreichen Materialmodifikationen, beispielsweise durch Dotierungen, Additive und Verbundwerkstoffe oder durch Oberflächenveredelung (Pichat, 2013). Für immobilisierte Photokatalysatoren ist ferner die Schichtdicke entscheidend. Studien zufolge steigt die Photonenabsorption bis zum Erreichen einer kritischen Dicke von ca. 4,5 μm , ab der keine Verbesserung mehr stattfindet (Du et al., 2008; Lasa et al., 2010). Ähnliche Größenordnungen bestätigen Beobachtungen, nach denen der photokatalytische Abbau organischer Farbstoffe bis zu einer Schichtdicke von ca. 2–6 μm ansteigt und sich danach diffusionsbedingt nicht mehr verbessert (Chang, 2000). Neben Qualität, Material- & Schichteigenschaften spielt für eine praktische Anwendung auch die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung eine Rolle bei der Wahl des Beschichtungsprozesses. Viele Prozesse erfordern hohe Investitionssummen für Anlagen und Ausrüstung oder sind sehr energie- und zeitintensiv, bzw. komplex zu bewerkstelligen. Höhere Aufwendungen resultieren in langen Amortisationszeiten und lassen sich oft nur durch deutliche Verbesserungen der Produktfunktionalität (z. B. erhöhte Aktivität, Lebensdauer oder Zuverlässigkeit) rechtfertigen (Killinger, 2010).

2.4.1 Beschichtungswerkstoffe

Photokatalytische Beschichtungen bestehen i. d. R. aus mehreren Werkstoffen, die neben den eigentlichen Photokatalysatoren auch die Trägermaterialien, sowie ggf. Dotierstoffe, Additive oder andere Hilfsmittel (z. B. Haftgrundierung) umfassen. Die Wahl der Beschichtungswerkstoffe sollte möglichst auf das Anwendungsfeld, den Beschichtungsprozess, die Beschichtungsgeometrie (z. B. (Hohl-)Kugeln, Fasern, Platten, poröse Strukturen, ...) und andere Randbedingungen angepasst werden.

2.4.1.1 Trägermaterialien

Bei der Wahl des Trägermaterials muss darauf geachtet werden, dass eine stabile Verbindung mit der Beschichtung zustande kommt, um ein Ablösen oder Beschädigen der Schicht und des Trägers zu vermeiden. Bei der Photokatalyse gilt zudem, dass die Trägermaterialien selbst UV-stabil und sehr resistent gegenüber oxidativer Beanspruchung sein sollten, um eine langfristige Nutzung zu ermöglichen (Singh et al., 2013;

Shan et al., 2010). Bei katalytischen Beschichtungen lässt sich durch die Struktur des Trägermaterials die spezifische Oberfläche beeinflussen (Carter und Norton, 2013). Für empfindliche oder besonders leitfähige Materialien (z. B. Metalle), welche durch Ladungstransfer freie Elektronen abfangen und so die photokatalytische Aktivität beeinflussen können, empfiehlt sich das Aufbringen einer Barrierschicht (Primer) zwischen Träger und Katalysator (Akarsu, 2006). Allgemein kommen als Trägersubstanzen eine Vielzahl organischer und anorganischer Materialien in Betracht, wie beispielsweise Aktivkohle, Zeolithe, Sand, Edelstahl, Zellulose, Kieselgel, Polymere oder Glas und Keramik (Lasa et al., 2010; Singh et al., 2013; Goutham et al., 2019). Bei Edelstahl kann es in Verbindung mit bestimmten Dotierungstoffen (z. B. Ag) langfristig zu elektrolytischen Korrosionserscheinungen kommen. Soll das Trägermaterial gleichzeitig eine photonische Funktion erfüllen, eignen sich transparente Materialien wie Gläser, Glaskeramiken oder optische Polymere, bei welchen idealerweise Elektronen fest gebunden sind und kaum mit eindringenden Photonen wechselwirken können (Sun, 2019). Andernfalls führt das Einkoppeln von Licht stellenweise nach kurzer Zeit zu starken irreversiblen Alterserscheinungen. Diese können ggf. aber mit einer dünnen SiO₂-Zwischenschicht etwas hinausgezögert werden (Indermühle et al., 2016).

Für die Wasserreinigung zählen Gläser, trotz vieler Alternativen, immer noch zu den interessantesten und am häufigsten verwendeten Trägermaterialien für photokatalytische Beschichtungen. Aufgrund ihrer optischen und inerten Eigenschaften eignen sie sich für verschiedene Geometrien und Anwendungen (Srikanth et al., 2017). Zur Verbesserung der Haftung und für gezielte Phasenumwandlungen sind oft Temperaturbehandlungen üblich, die aber insbesondere bei Verwendung industriell hergestellter Kalk-Natron-Gläser ab ca. 250°C zur Diffusion von Natrium-, Calcium- und ggf. Eisenionen in die Katalysatorschicht führen können. Hierdurch wird nicht nur die Rekombinationsrate von Elektron-Loch-Paaren zulasten der photokatalytischen Aktivität erhöht, sondern auch die Umwandlung von amorphem TiO₂ zu Anatas verzögert. Dieser Effekt kann durch eine SiO₂-Zwischenschicht oder eine Vorbehandlung des Trägersubstrats mit Schwefel- oder Salzsäure (Ionenaustauschprozess) vermindert werden (Yu und Zhao, 2000; Akarsu, 2006). Andererseits können Natrium-Ionen in der Katalysatorschicht die Adsorptionsaffinität gegenüber CO₂ erhöhen (Diebold, 2003). Neben chemisch-physikalischen Eigenschaften sind bei photonischen Trägermaterialien die optischen Eigenschaften von Bedeutung, wie z. B. das Transmissionsspektrum und der wellenlängenabhängige Brechungsindex (siehe auch Kap. 2.3.2) (Sun, 2019; Schaeffer und Langfeld, 2014). Zu den besonders UV-durchlässigen Materialien zählen u. a. Calcit, Calciumfluorid, Saphir und SiO₂, wobei sich letzteres sowohl in Form von kristallinem Quarz als auch von amorphem Quarzglas mit ungeordneten Atomstrukturen eignet (Sun, 2019). Quarzglas ist natriumfrei und weist die o. g. Ionendiffusion beim Erhitzen (Tempern) nicht auf, ist allerdings auch sehr teuer in der Beschaffung und verhältnismäßig schwer zu verarbeiten. Der isoelektrische Punkt von SiO₂, oberhalb dessen das Oberflächenzeta-potenzial negativ wird, liegt bei etwa pH 3.

Dies sollte für eine verbesserte Haftung je nach Beschichtungsprozess, ggf. durch entsprechende Vorbehandlung, berücksichtigt werden (Bender, 1954; Behrens und Grier, 2001; Kosmulski, 2009). Methoden zur Vorbehandlung umfassen u. a. eine gründliche Reinigung mit deionisiertem Wasser, Lösemitteln und/oder Ultraschall, um störende Rückstände und Verunreinigungen (z. B. Abrieb, Staub oder Handschweiß) zu entfernen. Aber auch durch kontrolliertes nasschemisches Anätzen (z. B. mit H_2O_2 und Säuren oder Ammoniak) lassen sich hartnäckige Verschmutzungen oxidativ entfernen und Oberflächen ggf. gezielt anrauen. Die Materialauswahl und dessen Vorbehandlung sollte in jedem Fall mit der gewählten Beschichtungsmethode harmonisieren.

2.4.1.2 Photokatalysatoren

Photokatalytische Eigenschaften erfordern Halbleitermaterialien, da bei leitenden Materialien Elektronen frei wandern können und bei Nicht-Leitern die Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband zu groß für einen Elektronensprung ist. Bis heute gibt es jedoch keinen universellen Photokatalysator für alle denkbaren Anwendungen. Vor allem nanopartikuläres Titandioxid genießt aufgrund seiner guten Materialeigenschaften und der hohen Verfügbarkeit eine hohe Popularität als wirkungsvoller Photokatalysator. Aufgrund seiner hohen optischen Brechzahl (ca. 2,5–3,3) und der damit verbundenen Streuung bei gleichzeitig kaum vorhandener Absorption im sichtbaren Spektralbereich zwischen ca. 380–700 nm ist TiO_2 ein wichtiges Weißpigment und wird z. B. in großen Mengen im Bauwesen eingesetzt (Winkler, 2013; Stephan, 2011). Die Produktion von TiO_2 ist sehr kostengünstig und beträgt weltweit mehrere Mio. Tonnen pro Jahr (Doll, 2004). In Deutschland liegt der jährliche Verbrauch bei ca. 5 kg pro Kopf (Koch, 2020). TiO_2 kommt in den Kristallmodifikationen Rutil, Anatas und Brookit vor. Für Brookit ergibt sich allerdings aufgrund seiner Metastabilität kein großer industrieller Anwendungsbereich (Moellmann et al., 2012). Anatas und Rutil hingegen eignen sich hervorragend für ein breites Anwendungsfeld als Photokatalysator. Gründe hierfür sind u. a. die hohe Beständigkeit gegen UV-Strahlung und Korrosion, die biologische Inertheit, eine geringe Wasserlöslichkeit, hohe chemische Stabilität in einem weiten pH-Bereich sowie eine große spezifische Oberfläche (Konstantinou und Albanis, 2004; Bahnemann et al., 2014). Zudem sind TiO_2 -Oberflächen durch angelagerte Hydroxylgruppen sehr hydrophil und werden gut benetzt (Nakata und Fujishima, 2012). Obwohl Anatas eine größere Bandlücke vorweist als Rutil (ca. 3,2 eV vs. 3,0 eV) wird häufig beschrieben, dass es als Photokatalysator dennoch einen höheren Wirkungsgrad hat (Ohtani et al., 2010; Toma et al., 2014; Liu et al., 2012; Vu et al., 2016, 2017c; Pichat, 2013; Chong et al., 2010). Als mögliche Gründe hierfür werden u. a. verschiedene Oberflächeneigenschaften, welche die Adsorption von Molekülen beeinflussen, sowie ein höheres Energieniveau des Valenzbands im Verhältnis zum Redoxpotenzial absorbierter Moleküle vermutet (Luttrell et al., 2014). Ein weiterer Unterschied besteht in der Art der Bandlücke. Während Rutil eine sogenannte direkte Bandlücke aufweist, bei dem die reine Photonenenergie ausreicht um Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband zu bringen, liegt bei Anatas eine indirekte Bandlücke vor, bei der ein zu-

sätzlicher Impuls (z. B. durch Atomschwingungen) erforderlich ist. Hierdurch verlängert sich aber auch die Lebensdauer der e^-/h^+ -Paare, was zu besserer Elektronenmigration an die Oberfläche führen kann (Chen et al., 2020a). Die Bedeutung des Anatas-Rutil-Verhältnisses ist in der Wissenschaft umstritten, da mehrere Studien keine lineare Verbesserung der photokatalytischen Aktivität mit zunehmendem Anatas-Gehalt finden konnten (Kirchnerova et al., 2005; Achilleos et al., 2010; Vu et al., 2017a). Offensichtlich wirkt sich ein gewisser Rutilanteil vorteilhaft aus, weil so durch synergetische Effekte Elektron-Loch-Rekombinationen in der Anatas-Phase reduziert werden können, sowie auch etwas niedriger energetische Strahlung absorbiert werden kann (Yu et al., 2002; Chen et al., 2020a). Mit einem Anatas-Anteil von ca. 70–80 % hat sich das kommerziell erhältliche AEROXIDE® P25 der Evonik Industries AG aufgrund seiner hohen photokatalytischen Aktivität in der Literatur als Vergleichsstandard etabliert (Ohtani et al., 2010; Ohno et al., 2001). Für technische Anwendungen stellt die bandlückenbedingte Beschränkung der nutzbaren Strahlung auf UV-Licht einen der größten Nachteile dar. Die Kosten der Lichterzeugung liegen für niedrigere Wellenlängen i. d. R. höher und bei Tageslichtanwendungen kann maximal etwa 4–5 % der Solarstrahlung genutzt werden. Mit großen Forschungsbemühungen wird daher seit langer Zeit versucht, bessere Alternativen zu finden (Shaham-Waldmann und Paz, 2016; Colmenares und Xu, 2016). Als ein Beispiel sei an dieser Stelle der tageslichtaktive Photokatalysator Wolframtrioxid (WO_3) aufgeführt, mit welchem eine Beschleunigung der Ozonierungswirkung bei der Wasserreinigung beobachtet wurde (Nishimoto et al., 2010). Nichtsdestotrotz ist es bis heute nicht gelungen, TiO_2 bei der heterogenen Photokatalyse umfassend zu substituieren. Stattdessen wird versucht durch Dotierung und Kristallgittermodifikation die photokatalytische Aktivität zu verbessern und das nutzbare Lichtspektrum zu erweitern (Pelaez et al., 2012; Dewil et al., 2017). Dazu werden Materialeigenschaften wie Leitfähigkeit oder auch die Bandlückenenergie von Halbleitern gezielt manipuliert, um zusätzliche Ladungsträger zu erzeugen (siehe auch Kap. 2.4.1.3). Als Beschichtungswerkstoff wird TiO_2 in Form von Nanopartikeln eingesetzt. Durch die potenziell gesundheitsgefährdenden Auswirkungen von Nanopartikeln auf die menschliche Gesundheit sind deshalb entsprechende Schutz- und Sicherheitsmaßnahmen zu ergreifen (Westmeier et al., 2018; Fasbender et al., 2019). Eine Beschichtung kann trocken oder in Form von Aerosolen oder Suspensionen erfolgen, wobei einer Agglomeratbildung der Partikel aufgrund von Van-der-Waals-Anziehungskräften z. B. durch Rühren oder Ultraschall entgegengewirkt werden kann. Für eine gute Beschichtungsqualität ist eine erfolgreiche Partikeldeagglomeration als Funktion der mechanischen Leistung und Dispergierdauer unerlässlich. Der isoelektrische Punkt, oberhalb dessen sich ein negatives Zeta-Potenzial einstellt, liegt bei unmodifiziertem TiO_2 etwa zwischen pH 4,5 und pH 7 (Winkler, 2013). Bei vielen Beschichtungsverfahren werden titanbasierte Photokatalysatoren aus Präkursoren synthetisiert. Typische Ausgangsstoffe sind beispielsweise Titantrichlorid ($TiCl_3$), Titantrichlorid (bzw. $TiCl_4$), Titantrichlorid bzw. TBOT ($Ti(C_4H_9O)_4$) oder Tetraisopropylorthotitanat bzw. TTIP ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) (Wang et al., 2015; Mamaghani et al., 2019; Al-Mamun et al., 2019). Für TTIP existieren Studien über antibakterielle photokatalytische Dünnschichten (Özkal et al.,

2017), während sich TBOT aufgrund seiner guten optischen Eigenschaften für die Beschichtung von Perowskit-Solarzellen bewährt hat (Qin et al., 2017). Für verbesserte Löslichkeitsbedingungen und Generierung neuer Modifikationen kann die Synthese unter hohem Druck und hohen Temperaturen erfolgen (hydro-/solvothermale Synthese) (Macwan et al., 2011; Mamaghani et al., 2019). Um amorphes TiO_2 in seine photokatalytisch aktiven kristallinen Phasen umzuwandeln, sowie um optische, thermische oder mechanische Schichteigenschaften zu verbessern, werden Beschichtungen häufig thermisch getempert. Die Wirkung einer thermischen Nachbehandlung ist in der Literatur allerdings umstritten (Inagaki et al., 2006; Xu et al., 2008; Colmenares-Angulo et al., 2009). Je nach Randbedingungen beträgt die Aktivierungsenergie von amorphem TiO_2 zu Anatas ca. 20–130 kJ/mol, die Umwandlungsenergie von Anatas nach Rutil etwa 150–500 kJ/mol (Wang et al., 2016a). Leistungsfähige TiO_2 -Photokatalysatoren bestehen i. d. R. überwiegend aus Anatas, mit etwa 15 % Rutil und sehr geringen amorphen Anteilen (Jiang et al., 2018). Ein Phasennachweis kann mittels thermischer Analyse oder Röntgendiffraktometrie (XRD) erfolgen (Ladd und Palmer, 2013). Für die ideale Behandlungstemperatur beim Tempern existieren diverse Meinungen und Angaben. Bei der Beschichtung von Gläsern sind Temperaturen von < 500–550°C häufig mit unzureichender Schichthftung verbunden. Ältere Quellen empfehlen eine Optimaltemperatur von 700°C (Yu et al., 2002). Allerdings finden schon ab ca. 500°C erste Umwandlungen von Anatas in Rutil statt, welche sich ab ca. 550–600°C zunehmend verstärken. Allgemein kann dieses Temperaturfenster daher für photokatalytische TiO_2 -Beschichtungen als erstrebenswert betrachtet werden (Vu, 2018). Je nach Material ist eine entsprechende Temperaturhaltezeit wichtig. TiO_2 kann durch zu kurzes Tempern oder zu schnelles Abkühlen unterstöchiometrisch werden. Dies begünstigt die Bildung von Sauerstofffehlstellen, welche u. a. die Schichtfärbung und das Lichtabsorptionsverhalten verändern, sowie die photokatalytische Aktivität beeinträchtigen können (Diebold, 2003).

Nachdem bei Ratten ein Anstieg der Tumorraten beobachtet wurde, die über zwei Jahre einer TiO_2 -Staubbelastung von 250 mg/m³ ausgesetzt waren (Lee et al., 1985), stuft die Europäische Chemikalienbehörde ECHA inzwischen TiO_2 als „möglicherweise krebserregend“ ein, zukünftig voraussichtlich sogar als „wahrscheinlich krebserregend“ (ECHA, 2020). Das tatsächliche Gefahrenpotenzial wird allerdings kontrovers diskutiert, da bei oraler Aufnahme bisher keine gesundheitsbeeinträchtigenden Effekte festgestellt wurden (Winkler, 2013). Neuere Studien mit TiO_2 -Nanoröhrchen zeigen auch in der aquatischen Umwelt keine unmittelbaren Risiken, etwa im Gegensatz zu Nanosilber (Wigger und Nowack, 2019). Andere Quellen konnten allerdings nachweisen, dass Zellen bei Aufnahme von Nanopartikeln unabhängig von deren Materialeigenschaften deutlich belastet und erschöpft werden (Kepsutlu et al., 2020). Ebenfalls sind die von Nanopartikeln ausgehenden langfristigen Risiken noch nicht vollständig erfasst und sollten weiterhin gründlich erforscht werden (Friebs et al., 2016; Kokot et al., 2020). Aufgrund seiner weitreichenden Verwendung als wichtiger Rohstoff

für Farben & Pigmente, Kunststoffe, Kosmetika, Medikamente und im Baubereich ist die Substitution von TiO_2 nach derzeitigem Erkenntnisstand schwierig (BVSE, 2019).

2.4.1.3 Dotierstoffe und Additive

Dotierstoffe und Additive dienen der Modifikation photokatalytischer Schichten um z. B. Lichtabsorption, Leitfähigkeit, Zeta-Potenzial, Viskosität bzw. elektrische oder magnetische Eigenschaften zu verbessern. Modifikationen können sowohl auf der Oberfläche durch Adsorption als auch im Kristallgitter (Dotieren von Fremdatomen) erfolgen. Je nach Anzahl der Außenelektronen des Dotierstoffs werden i. d. R. Elemente mit geringerer (p-Dotierung) oder höherer (n-Dotierung) Valenzelektronenzahl im Vergleich zum Photokatalysatormaterial verwendet. Bei der p-Dotierung können zu wenige Valenzelektronen im Dotierstoff eine Bindung mit dem Kristallgitter eingehen, weshalb dort Defektelektronen (Elektronenlöcher) die Majoritätsladungsträger darstellen. Bei der n-Dotierung hingegen entsteht durch den Dotierstoff ein Überschuss an freien Elektronen im Kristallgitter. Für Dotierungen reichen bereits sehr geringe Konzentrationen von Fremdatomen aus. Häufige Dotierstoffe sind Übergangsmetalle, Seltene Erden, Edel- und Halbmetalle, aber auch Nichtmetalle wie Kohlenstoff, Stickstoff oder Schwefel, die im Idealfall die Lebensdauer von Elektron-Loch-Paaren erhöhen und zu besseren Reaktionsraten beitragen (Ola und Maroto-Valer, 2015; Devi und Kavitha, 2013). Auch wurde mit nichtmetallischen Dotierungen wie Stickstoff oder Kohlenstoff bei Anatas eine Absorptionskantenverschiebung zu höheren Wellenlängen beobachtet (Di Valentin et al., 2004, 2005; Di Valentin et al., 2007; Lee et al., 2005). Bei Co-Dotierungen werden als Elektronakzeptoren und -donatoren gleichzeitig sowohl n- als auch p-Dotierstoffe in das Kristallgitter eingebracht, die sich zwar ladungstechnisch gegenseitig ausgleichen, aber dennoch die photokatalytische Aktivität steigern können (Zhang et al., 2016a). Entscheidend ist die Dotierstoffwahl und deren Menge (Akpan und Hameed, 2010). Um einen größeren Teil des VIS-Spektrums absorbieren zu können, kann durch Dotierung mit Photosensibilisatoren (z. B. Ruthenium-Verbindungen oder geeignete Farbstoffe) bei entsprechender Wellenlänge die Bildung freier Elektronen erhöht werden (Pelaez et al., 2012; Park et al., 2013). Zudem wird mit plasmonischen Metall-Nanostrukturen versucht, anhand gezielter spezifischer Photonenresonanz eine sehr oberflächennahe Lichtabsorption herbeizuführen, um damit e^-/h^+ -Rekombinationsraten zu senken bzw. ebenfalls das Wellenlängenspektrum zu erweitern (Schneider et al., 2016; Zhang et al., 2012; Curti et al., 2015). Konkrete Beispiele für Dotierelemente sind Platin-, Gold- oder Palladium, welche in kleinen Anteilen von ≤ 1 wt% die Photoneneffizienz von TiO_2 -Photokatalysatoren steigern konnten (Sakthivel et al., 2004). Silberdotierungen zeigten Einflüsse auf Brenntemperatur und Lichtdurchlässigkeit und konnten neben einer Bandlückenverschiebung auch eine Verbesserung antibakterieller Eigenschaften erwirken (Ashkarran et al., 2011; Yu et al., 2005). Auf zunehmendes Interesse stoßen hier Methoden zur photochemischen Abscheidung entsprechender Metalloxide auf der Halbleiteroberfläche unter Lichteinfluss insbesondere bei Silber, da dieses schwächer mit Trägersubstraten reagiert als andere Metalle

(Wenderich und Mul, 2016; Diebold, 2003). Eine weitere Möglichkeit stellt die Hybrid-synthese mit anderen Photokatalysatoren dar, z. B. Wolframtrioxid (WO_3) mit einer Bandlücke von 2,8 eV oder Zirconiumdioxid (ZrO_2) (Dozzi et al., 2016; Otto et al., 2016; Ismail et al., 2016). Bei Hybridmaterialien zeigten Mischungen aus TiO_2 mit WO_3 oder ZrO_2 jeweils im einstelligen Prozentbereich höhere spezifische Oberflächen und bessere Entfärbungsergebnisse bei der Wasserreinigung als reines TiO_2 , sowohl unter UV- als auch unter VIS-Bestrahlung (Bojinova und Dushkin, 2011; Riboni et al., 2013; Mahy et al., 2019). Sowohl die Implementierung von Dotierstoffen in das Katalysator-kristallgitter als auch eine Hybridisierung erfordern meist eine Temperaturbehandlung (Aktivierung) abhängig von den Eigenschaften der Edukte (Malati und Wong, 1984; Khaki et al., 2017). Dotierungen und Modifikationen können in ungünstigen Fällen auch Adsorptionsplätze an der Katalysatoroberfläche blockieren oder durch Ableiten von Elektronen die Rekombinationsrate erhöhen, was vor allem bei Konzentrationen von $> 5\%$ beobachtet wurde. Die gewonnenen positiven Wirkungen können im Laufe der Zeit wieder nachlassen (Teh und Mohamed, 2011).

2.4.2 Beschichtungsverfahren

2.4.2.1 Lichtbogen- und plasmagestützte thermokinetische Verfahren

Die auch als „Thermisches Spritzen“ bekannten Beschichtungsverfahren verbindet eine thermische Energiequelle, welche Spritzwerkstoffe aufschmilzt und in Richtung der Substratoberfläche beschleunigt (Pawlowski, 1995). Als thermische Quelle kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht, wobei in diesem Kapitel nur auf die Methode der Gas-Ionisierung mittels elektrischem Lichtbogenbrenner eingegangen wird (Plasma-Spritzen). Das Plasma wird im Brenner aus einem Gas oder Gasgemisch erzeugt, welches bei Temperaturen von $> 15.000\text{ K}$ kurzzeitig ionisiert wird. Die für die vorliegende Arbeit relevanten vakuumfreien Verfahrensvarianten sind das Atmosphärische Plasmaspritzen (APS) mit pulverförmigen Spritzwerkstoffen und das Suspensionsplasmaspritzen (SPS), bei welchem die Spritzwerkstoffe als Partikelsuspension in den Heißgasstrom befördert werden (Abbildung 2.6). Der Vorteil gegenüber anderen Verfahren ist, dass nahezu alle TiO_2 -Pulver und -Präkursoren ohne Einsatz zusätzlicher Bindemittel verwendet werden können. Im Plasmastrahl werden die Partikel auf bis zu 3.000°C aufgeheizt und aufgeschmolzen sowie gegen das Trägersubstrat geschleudert, auf dem sie wieder erstarren (Kliemann, 2011). Für konventionelle APS-Verfahren werden meist fließfähige, schnell-schmelzende (innerhalb $< 1\text{ ms}$) Pulver mit Partikelgrößen zwischen $10\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt. Beim Suspensions-spritzen muss mehr Energie aufgewendet werden, um auch die Trägerlösung zu verdampfen. Hierdurch können sich jedoch auch Vorteile ergeben, wie beispielsweise eine bessere photokatalytische Aktivität durch Erhalt der Kristallstruktur und weniger Phasenübergänge, sowie die Anwendung kleinerer Partikelgrößen bis in den Submikrometerbereich (Killing, 2010).

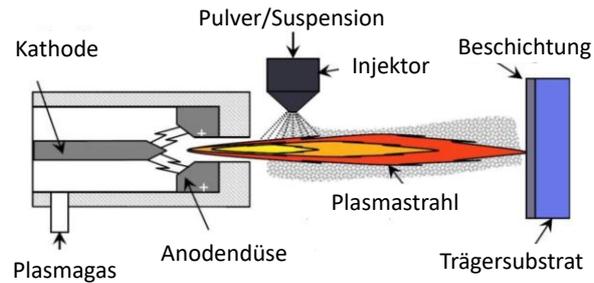


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Thermischen Plasmaspritzens (Vu et al., 2017b).

Thermisches Spritzen zählt mit Schichtdicken von üblicherweise $> 40\text{--}50\ \mu\text{m}$ zwar nicht zu den Dünnschichtverfahren, bildet aber eine charakteristische Gefüge- und Porenstruktur, sowie eine Oberflächenrauheit, welche sich für photokatalytische Schichten eignet (Vu, 2018). Mit dem SPS-Verfahren lassen sich unter Verwendung von Nanopartikeln auch dünnere Schichtdicken von ca. $10\ \mu\text{m}$ realisieren (Fauchais et al., 2008). Das Beschichtungsergebnis in eine gewünschte Richtung zu beeinflussen ist komplex und hängt von einer großen Anzahl von Beschichtungs- und Suspensions- bzw. Partikelparametern, sowie der Vor- und Nachbehandlung ab. Beim Spritzen von TiO_2 findet im Plasmastrahl bereits eine teilweise Anatas-/Rutil-Phasenumwandlung statt, was das Ergebnis einer thermischen Nachbehandlung beeinflussen kann. Für Plasma- und ggf. Fördergas sind Schutzgase oder Gemische aus Stickstoff, Argon, Wasserstoff oder Helium üblich, wenn eine Oxidation der Partikel zwischen Brenner und Substrat unerwünscht ist. Die Gemisch-Zusammensetzung von Primär- und Sekundärgas im Plasmagasstrom regelt die Temperatur und die Aufprallgeschwindigkeit. Molekülgase eignen sich zur Regulierung der Energie, wobei Wasserstoff beispielsweise etwas mehr Energie einbringt als Stickstoff. Atomgase wie Argon dienen durch ihre Größe als Geschwindigkeits- und Impulsgeber und werden besonders für große Partikel eingesetzt. Die Plasma-Enthalpie hängt neben der Zusammensetzung auch stark vom Volumenstrom und der Geschwindigkeit der Plasmagase ab. Darüber hinaus kann vor allem der Abstand zwischen Brenner und Trägersubstrat die Anatas-Rutil-Zusammensetzung von TiO_2 -Schichten beeinflussen. Durch entsprechende Einstellung des Plasmabrenners können bis zu einem gewissem Grad Sauerstoffstellen erzeugt werden oder durch atmosphärischen Sauerstoff Fehlstellen besetzt werden, z. B. um unterstöchiometrische Effekte zu reduzieren. Eine gezielte Stickstoffdotierung photokatalytischer Schichten durch den Sekundärgasstrom findet nicht statt, wohl aber eine Veränderung der Schichtporosität und des Anatas-Rutil-Verhältnisses. (Vu, 2018) Im Gegensatz zu vielen anderen Verfahren wird bei thermokinetischen Verfahren nicht nur Impuls, sondern auch Wärme übertragen, was selbst bei Anwendung einer Begleitkühlung zu Einschränkungen bei temperaturempfindlichen Trägersubstraten führen kann. Ebenso kann es innerhalb der Schicht vor allem beim Abkühlen zu Eigenspannungen ggf. mit Rissbildung kommen (Killinger, 2010). Beim SPS-Verfahren ist neben Gaszusammensetzung, Spannung und Stromdichte des Lichtbogens auch

die Lösungsmittelzusammensetzung der Suspension ein Parameter zur Temperaturregelung. Hierzu wird i. d. R. Alkohol (Ethanol oder Isopropanol), Wasser oder eine Mischung aus beiden bei einem Feststoffgehalt von ca. 10 % eingesetzt. Die Verdampfungsenthalpie von Isopropanol liegt im Vergleich zu Wasser nur bei ungefähr einem Drittel, wodurch sich die Temperatur erhöht und die Mikrostruktur der Beschichtung deutlich beeinflusst wird. Darüber hinaus wirken sich Suspensionseigenschaften wie Partikelgröße, Zeta-Potenzial, Viskosität und Oberflächenspannung auf die Suspensionsstabilität und deren Fließeigenschaften aus. Die Partikelgröße kann durch die Mahldauer der Beschichtungswerkstoffe verändert werden und ist mitentscheidend, ob ein Partikel während dem Beschichtungsvorgang die Schmelztemperatur erreicht. Bei TiO_2 wurde beobachtet, dass Partikelagglomerationen am isoelektrischen Punkt die größten Durchmesser aufweisen (Killinger et al., 2011; Müller, 2016; Vu, 2018).

2.4.2.2 Nasschemische Beschichtungsverfahren

Bei nasschemischen Verfahren befinden sich alle Beschichtungschemikalien in flüssigem Zustand. Nasschemische Schichten auf Glas mit thermischer Nachbehandlung können sehr stabil sein und zeigen z. T. selbst nach mehrmonatiger kontinuierlicher Nutzung kaum erkennbare Verminderungen der photokatalytischen Aktivität (Hidalgo et al., 2004). Ein populäres Verfahren stellt der Sol-Gel-Prozess dar, bei dem aus Präkursoren durch Hydrolyse viskose kolloidale Suspensionen (Sole) synthetisiert werden. Das Sol wird anschließend destabilisiert, indem es z. B. durch pH-Änderung hin zum isoelektrischen Punkt bei Raumtemperatur mittels Polykondensation in vernetzte viskoelastische Gel-Strukturen überführt wird (Abbildung 2.7). Während des Kondensationsprozesses entstehen Sauerstoff-Metall-Bindungen, welche die Sol-Partikel mittels Wasserstoffbrücken zusammenhalten (Schmidt, 2001; Matter et al., 2020). Bei der Beschichtung werden die Gelpartikel durch Trocknung oder Temperaturbehandlung auf das Trägersubstrat aufgebracht und unter Volumenverlust gefestigt. Die bei der Verdichtung auftretenden Zugspannungen finden zwar senkrecht zur Substratebene statt, können indes je nach Temperatur und chemischer Zusammensetzung in ungünstigen Fällen zu Trocknungsrissen führen (Kliemann, 2011; Klein et al., 2018). Die Nachbehandlungstemperatur bei anorganischen Gelfilmen sollte für eine vollständige Pyrolyse organischer Restbestandteile über 400°C erreichen. Ggf. sind noch höhere Temperaturen erforderlich, um amorphes TiO_2 der Präkursoren zu kristallisieren. Neben der Phasenumwandlung können sich dabei auch Wassermoleküle von OH-Gruppen an Katalysator- und Trägeroberfläche lösen und relativ stabile Sauerstoffbrücken bilden (Shan et al., 2010). Mittels hochenergetischer UV-Bestrahlung wird bisweilen versucht, ähnliche Ergebnisse mit geringeren Temperaturen zu erzielen oder auch die Oberfläche durch Aktivierung gebundener Komponenten durch Elektronenanregung zu funktionalisieren (Klein et al., 2018).

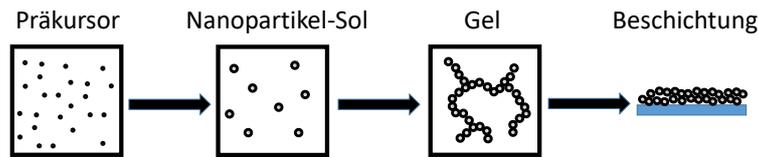


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines Sol-Gel-Prozesses.

Für stabile Sole sollte die Größe der kolloidalen Partikel etwa zwischen 2–200 nm liegen (Pierre, 1998). Die Gelbildungsdauer muss oft empirisch bestimmt werden, da sie u. a. eine Funktion der Gefäßgeometrie ist. Eine längere Sol-Standzeit erhöht die Viskosität und damit indirekt die Filmdicke bei gleicher Anzahl an Tauchgängen (Sonawane et al., 2003). Bei präkursorbasierten photokatalytischen Sol-Gel-Schichten wurde beobachtet, dass eine gewisse Sol-Alterung vor der Beschichtung zu einer Steigerung der Photoneneffizienz führen kann (Hidalgo et al., 2004; Guillén-Santiago et al., 2010). Neben dem Sol-Gel-Prozess existieren noch weitere nasschemische Verfahren, bei denen z. T. bereits photokatalytisch aktive kristalline Pulver mithilfe anorganischer Binder auf Trägersubstrate aufgebracht und getrocknet werden. Vorteil dieser Methoden ist, dass im Gegensatz zu anorganischen Sol-Gel-Prozessen eine thermische Nachbehandlung nicht zwingend erforderlich ist, sondern ggf. nur um die Schichthaftung zu verbessern. Falls mögliche TiO_2 -Phasenverschiebungen unerwünscht sind, können diese somit einfach vermieden werden. Als Binder kommen beispielsweise Wasserglas oder Kieselsol infrage, welche in der Industrie u. a. Verwendung als stabiles Abdichtmittel (z. B. Kernkraftwerkshavarie Fukushima/Japan 2011) finden.

Wasserglas ist eine viskose Lösung aus amorphen wasserlöslichen Natrium-, Kalium- oder Lithiumsilikaten. Nach Verdunstung von Wasser während der Trocknung verkieselt Wasserglas irreversibel zu schlecht löslicher Kieselsäure (z. B. Monokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ bzw. H_4SiO_4). Eine weitere Abspaltung von Wassermolekülen mittels Kondensationsreaktion führt schließlich zur Bildung von amorphen Siliciumdioxid-Kolloiden (Binnewies et al., 2016).

Kolloidal-suspendierte Lösungen aus Polykieselsäure-Molekülen mit 30–60 % Siliciumdioxid werden als Kieselsol bezeichnet. Eine gezielte Gewinnung von reinem Kieselsol aus Wasserglas gelingt mithilfe von Ionenaustauschern und pH-Stabilisatoren. Kieselsol kann aber auch durch Hydrolyse und Kondensation bzw. direkte Oxidation aus Silicium oder schlicht als Dispersion aus kolloidalem SiO_2 gewonnen werden. Durch Evaporation der Wasserphase erfolgt eine Konzentration und glasartige Verfestigung der Partikel. (Holleman et al., 2017) Verschiedene Studien zeigen, dass vor allem die Katalysatorkonzentration und das Mischverhältnis zur Binderlösung für eine gute photokatalytische Aktivität der Schicht verantwortlich sind (Matthews et al., 1997; Marugán et al., 2006; Krishnan et al., 2013a; Krishnan et al., 2013b). Durch den simplen und schnellen Prozess nasschemischer Verfahren lassen sich auch bei sehr komplexen Beschichtungsgeometrien kostengünstig viele gängige Aufbringetechniken anwenden, wie z. B. Tauchbeschichtung (dip coating), Rotationsbeschichtung (spin

coating), Sprühbeschichtung (spray coating) oder auch einfaches Aufpinseln bzw. -bürsten (Bach, 2005). Die Tauchbeschichtung eignet sich besonders für dünne Filme auf länglichen Trägersubstraten, da mit der Tauch- und Ziehgeschwindigkeit (üblicherweise ca. 1 mm/s) die Homogenität der Schicht beeinflusst werden kann (Goutham et al., 2019). Die Filmdicke und die Lichttransmission der Schicht wird durch die Anzahl der Tauchgänge beeinflusst (Guillard et al., 2004; Guillard et al., 2002; Bouarioua und Zerdaoui, 2017). Für photokatalytische Schichten mittels Tauchbeschichtung hat sich eine optimale Filmdicke von ca. 5 μm bewährt (Chen et al., 2001; Vezzoli et al., 2013).

2.4.2.3 Gasphasenabscheidung

Beim Prinzip der Gasphasenabscheidung werden die beiden vakuumbasierten Dünnschichttechniken „Physikalische“ (PVD) und „Chemische“ (CVD) Gasphasenabscheidung unterschieden. Während beim CVD-Verfahren durch thermische Aktivierung und Abscheiden einer Feststoffkomponente aus dem Reaktionsgas eine chemische Bindung mit dem Substrat erzeugt wird, beruht das PVD-Verfahren auf rein physikalischer Überführung des Beschichtungsmaterials in die Gasphase mit anschließender Kondensation des Materialdampfs auf der Substratoberfläche. Das Verdampfen kann thermisch, mit Elektronen- oder Laserstrahlen oder im Lichtbogen erfolgen. Eine Sonderform stellt die Kathodenzerstäubung (Sputtern) dar, bei welchem das Ausgangsmaterial durch Ionenbeschuss in die Gasphase überführt wird. Meist werden energiereiche Edelgas-Ionen auf ein sogenanntes Target aus dem Material der aufzubringenden Schicht beschleunigt, aus dem sie nach dem Aufprall Atome oder Moleküle heraus schlagen. Diese legen sich anschließend auf dem Trägersubstrat ab. Für leitfähige Materialien kann ein Magnet hinter dem Target platziert werden (Magnetronsputtern), um besonders gut haftende und homogen dichte Schichten mit geringer Porosität zu erzeugen (Abbildung 2.8). Beim reaktiven Sputtern wird dem Prozess zusätzlich ein Reaktionsgas (z. B. O_2) hinzugefügt, welches sich mit dem zerstäubten Targetmaterial verbindet (Srikanth et al., 2017; Goutham et al., 2019; Glöß, 2007). Eine photokatalytische Wirkung gesputterter TiO_2 -Schichten wurde in diversen Studien belegt (Moser et al., 2013; Takeda et al., 2001; Varnagiris et al., 2017).

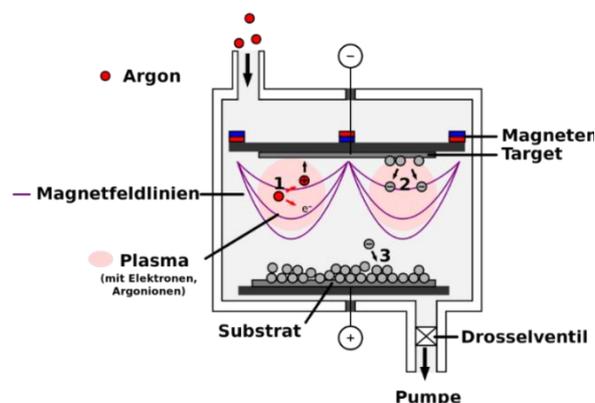


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Magnetronsputterns (Knauß, 2010).

3 Material & Methoden

3.1 Überblick

Gegenstand dieser Arbeit ist ein Beleuchtungs- und Reaktorkonzept für Photo-Oxidationsverfahren in der (Ab-)Wasserreinigung, welches auf der seitlichen Einkopplung von Licht in transparente Paneele basiert (Abbildung 3.1). Neben verschiedenen Verfahren mit unbeschichteten Paneelen wurde dabei auch die photokatalytische Beschichtung von Paneelen für eine möglichst hohe Lichtausnutzung empirisch untersucht. Weitere Abbildungen und detaillierte Beschreibungen der Komponenten befinden sich in den folgenden Unterkapiteln sowie im Anhang.

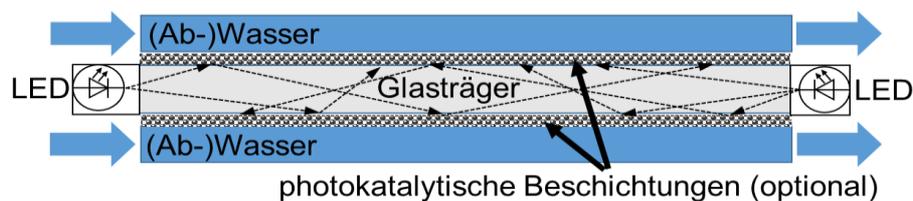


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des untersuchten Reaktorkonzepts anhand eines Beispielpaneels.

Die Experimentalversuche bauen in Teilen auf das Verbundforschungs- und Entwicklungsprojekt „Trübungsunabhängige Photokatalyse-Reaktoren nach dem Prinzip der aktiven Lichteinkopplung“ auf, welches 2016–2018 im Rahmen des Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand (ZIM) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie gefördert wurde. Innerhalb dieses Projekts wurden gemeinsam mit den beiden Firmen Leiblein GmbH und Lightpanel GmbH die in dieser Arbeit verwendeten Reaktortypen entwickelt und fertiggestellt. Die photokatalytische Beschichtung der Paneele sowie die Material- und Werkstoffcharakterisierung erfolgten in den Einrichtungen des Instituts für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile (IFKB) der Universität Stuttgart. Die Oberflächenbehandlung unbeschichteter Paneele wurde durch die Firma Lightpanel GmbH und vom IFKB ausgeführt. Alle praktischen Versuche sowie die Analytik von Wasserparametern und Lichteinkopplung fanden am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA) der Universität Stuttgart während und im Anschluss an das Forschungsprojekt statt.

Im Wesentlichen wurden in dieser Arbeit photokatalytisch beschichtete Paneele im Vergleich zu reiner UV-A-Photolyse, sowie zu drei weiteren Photo-Oxidationsverfahren mit unbeschichteten Paneelen (suspendierte heterogene Photokatalyse, Photo-Fenton-Verfahren, UV-A/H₂O₂) im LED-Leuchtpaneelreaktor (LED-PR) untersucht. Für diese Arbeit wurden 18 verschiedene unbeschichtete Leuchtpaneele, 67 photokatalytisch beschichtete Paneele sowie sechs verschiedene Photokatalysatormaterialien für Suspensionen ausgewählt und untersucht. Detaillierte Beschreibungen der einzelnen Paneele und Materialien befinden sich in den nachfolgenden Unterkapiteln, sowie in den Anhängen A.7 und A.8.

Vergleiche untereinander, sowie die Einflüsse von Parameteränderungen fanden anhand standardisierter Versuche statt, die sich an internationalen Normen zur Bewertung der photokatalytischen Aktivität von Oberflächen in wässrigen Medien orientieren und bei Raumtemperatur die Entfärbung einer 10 µmol/l-Methylenblaulösung verfolgen (BS ISO 10678; DIN 52980; Mills et al., 2012). Der Vorteil dieser Methode liegt vor allem in der einfachen und relativ schnellen Messung. Die Normvorgaben wurden für die hier beschriebenen Versuchsreihen leicht modifiziert und an die abweichenden Randbedingungen angepasst, u. a. indem die photokatalytische bzw. beleuchtete Oberfläche und das Volumen etwas vergrößert und die Versuche im semi-kontinuierlichen Betrieb (Kreislauf-Batch) durchgeführt wurden (vgl. Abbildung 3.2). Dadurch findet einerseits eine Umwälzung und Umströmung der Paneeloberfläche ohne zusätzliches Rührwerk statt und gleichzeitig kann die Farblösung permanent mittels Durchflussküvette überwacht werden. Hierdurch reduziert sich aber auch die spezifische hydraulische Verweilzeit im Reaktor, die für einen Vergleich mit externen Literaturquellen berücksichtigt werden muss (siehe auch Kap. 3.10.1 und Kap. 3.11). Anzumerken ist, dass durch eine defekte Raumklimatisierung der in der DIN 52980 angegebene Temperaturbereich von $23 (\pm 2)^\circ\text{C}$ nicht in allen Fällen eingehalten werden konnte.

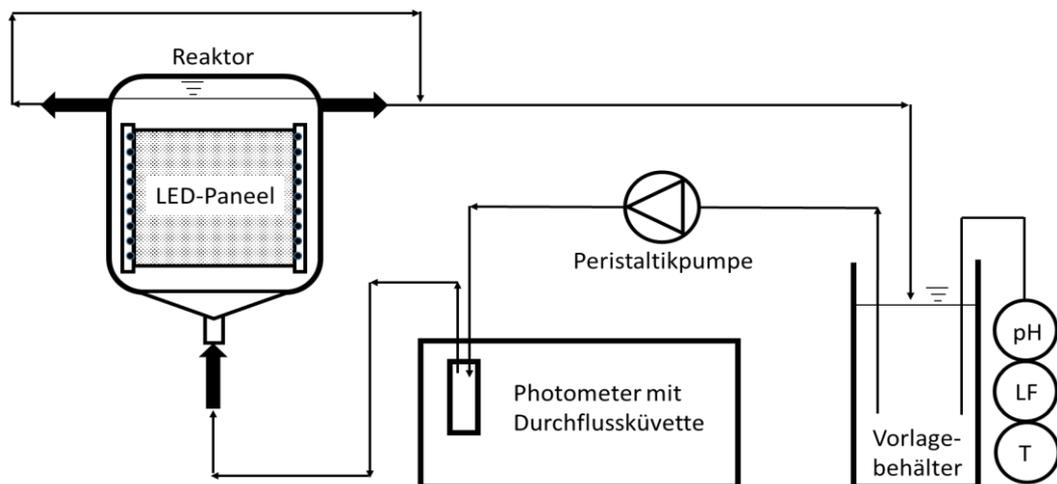


Abbildung 3.2: Fließschema des Versuchsaufbaus.

Die Entwicklung, Optimierung und Bewertung der Photo-Oxidationsverfahren im LED-Panelreaktor ist eine interdisziplinäre Herausforderung mit vielen gegenseitigen Wechselwirkungen (Abbildung 3.3). Ein Ziel dieser Arbeit ist es, einen disziplin-übergreifenden Überblick über einige mögliche Verfahren und Einflussparameter mit den LED-Panelreaktoren zu erlangen und darzustellen, welche im Folgenden vorgestellt werden. Die einzelnen Forschungsfelder können hierbei nur angeschnitten werden.

Bestandteil dieser Arbeit sind verschiedene Untersuchungsreihen im Labormaßstab zu unterschiedlichen Parametereinflüssen anhand der Entfärbung mit Methylenblau (Tabelle 3.1), sowie Versuche in drei verschiedenen Wasserhintergrundmatrices. Im Vorfeld und begleitend zu den Versuchen kam ein umfangreiches Spektrum an Methoden zur Analytik und Materialcharakterisierung zum Einsatz, welche in Kap. 3.8 und Kap. 3.9 näher beschrieben sind. Mit einigen ausgewählten Verfahrenskonfigurationen

erfolgte schließlich eine Aufskalierung in den halbertechnischen Pilotmaßstab, wobei neben der Entfärbung von Methylblau auch die Oxidation weiterer organischer Mikroverunreinigungen untersucht wurde.

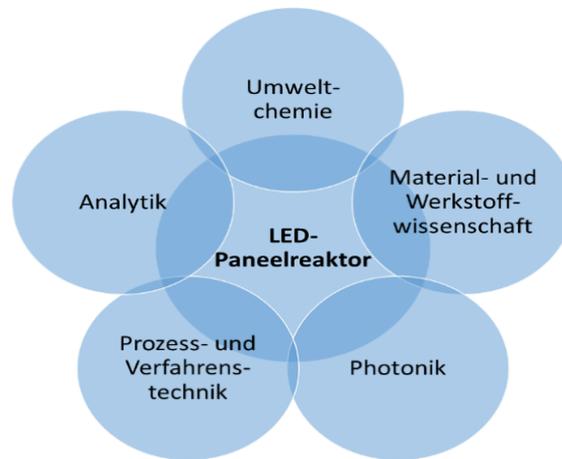


Abbildung 3.3: Interdisziplinäre Einflüsse auf das Konzept von Photo-Oxidationsverfahren in LED-Paneelreaktoren.

Tabelle 3.1: Überblick der Untersuchungsreihen im Labormaßstab

Verfahren:	Untersuchungsreihen:	Bereich:
UV-A Photolyse	Einfluss der Paneeloberfläche	18 Varianten
	Variation der Farbstoffkonzentration	5–15 $\mu\text{mol/l}$ MB
	Einfluss der Umwälzrate	30–90 ml/min
	Lichtpulsation	2 Modi
UV-A / H_2O_2	Einfluss der Paneeloberfläche	5 Varianten
	Erhöhung der H_2O_2 -Konzentration	20 & 340 mg/l H_2O_2
UV-A Photo-Fenton	Mit und ohne pH-Regulierung	pH 2–10
	H_2O_2 -Intervalldosierung	2 Modi
Heterogene Photokatalyse (Suspension)	Variation der Katalysatorkonzentration	10–200 mg/l
	Vergleich verschiedener Katalysatormaterialien	6 TiO_2 -Materialien
	Einfluss der Paneeloberfläche	je 18 Varianten
Photokatalytisch beschichtete LED-Paneele	Auswirkung von Beschichtungsparametern	67 Varianten
	Einfluss von Paneel- und Profilloberfläche	12 Varianten
	Variation der Farbstoffkonzentration	5–30 $\mu\text{mol/l}$ MB
	Einfluss der Umwälzrate	30–90 ml/min
	pH-Wert-Änderung	pH 3–11
	Spiegelfolie an den Paneelkanten	2 Modi
	Lichtpulsation	2 Modi
	Abweichende Lichtwellenlängen	UV-A, blau, weiß
Zugabe von H_2O_2	20 & 340 mg/l H_2O_2	

3.2 Reaktoren und Peripherie

Versuche im Labormaßstab fanden als Kreislauf-Batch-Versuche in Edelstahlreaktor-kammern (Dimension: 115 x 115 x 15 mm, Reaktorleervolumen V_R : 198 ml) statt, in denen jeweils ein mit zwei seitlichen LED-Leisten versehenes Paneel vertikal vollständig eingetaucht ist. Bei einer Paneeldicke von 6 mm beträgt die Wasserfilmdicke somit

auf jeder Seite des Paneels ca. 4,5 mm. Mit eingelegtem Paneel verbleibt ein Reaktormedienvolumen V_P von ca. 134 ml. Bei photokatalytisch beschichteten Paneelen ist für die Reaktion nahezu ausschließlich das Zwischenvolumen zwischen Paneel und Reaktorwand V_Z relevant (ohne Sumpf und Überstand), welches ca. 90 ml beträgt.

Das Verhältnis von reaktiver Oberfläche zum Reaktorleervolumen (A/V_R) liegt bei etwa $101 \text{ m}^2/\text{m}^3$, sowie bezogen auf das Medienvolumen bei eingelegten Paneelen A/V_P bei $149,3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und ist damit deutlich größer als bei Photo-Reaktoren mit dicht gepackten Röhrenstrahlern (ca. $12 \text{ m}^2/\text{m}^3$) (Zimmermann, 2020). Wird hingegen sogar nur das Zwischenvolumen V_Z berücksichtigt, ergibt sich ein A/V_Z -Verhältnis von $> 222,2 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Die Beschickung erfolgt aufstrom aus einem 250 ml-Braunglasvorlagebehälter mittels Peristaltikpumpe (Ismatec MCP Standard Process IP 65 von Cole-Parmer GmbH) mit kürzestmöglichen Schlauchverbindungen (Rotilabo® PTFE 4,00 x 6,00 mm, Tygon® Pumpenschläuche LMT-55 Standard 3,170 mm mit Stoppervorrichtungen). Zwei Abläufe am Reaktorkopf leiten die Versuchslösung wieder zurück in den Vorlagebehälter und halten den Wasserspiegel im Reaktor konstant (vgl. Abbildung 3.2). Der Volumenstrom der Pumpe wurde in regelmäßigen Abständen neu ausgelitert und bei Bedarf Drehzahl oder Anpressdruck der Schläuche nachjustiert bzw. die Pumpenschläuche ausgetauscht. Bei Entfärbungsversuchen ist zwischen Vorlagebehälter und Reaktorzulauf eine Durchflussküvette zur Extinktionsmessung angebracht (siehe auch Kap. 3.8.2.1). Die Erfassung der Nebenparameter erfolgt im Vorlagebehälter.

Für Versuche im halbtechnischen Pilotmaßstab betragen die hochskalierten Dimensionen einer Reaktorkammer $500 \times 580 \times 145 \text{ mm}$ (V_R : 56,5 Liter inkl. Reaktorsumpf). Dies bietet Platz für bis zu neun $50 \times 50 \text{ cm}$ große Paneele ($A/V_R > 79,7 \text{ m}^2/\text{m}^3$) (Abbildung 3.4). Die Wasserfilmdicke zwischen zwei Paneelen liegt bei jeweils ca. 9–10 mm. Mit eingelegten LED-Paneelen beträgt das Medienvolumen V_P im Reaktor ca. 42,0 Liter und das Paneelzwischenvolumen V_Z etwa 22,75 Liter. Es ergibt sich ein spezifisches A/V_P -Verhältnis von ca. $107,1 \text{ m}^2/\text{m}^3$, sowie ein A/V_Z -Verhältnis von ca. $197,8 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

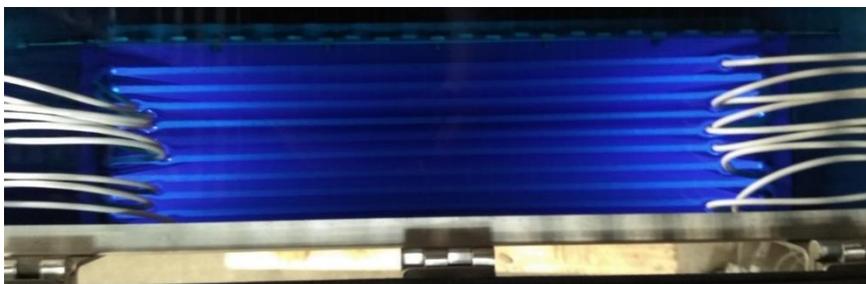


Abbildung 3.4: Blick in den geöffneten Pilotreaktor bei eingeschalteten LED-Leisten.

Im Zulauf kann durch eine Venturidüse Ozon eingedüst werden. Für eine verbesserte Durchmischung ist im Reaktorinneren ein Lochblech angebracht, welches gleichzeitig als Auflage für die Leuchtpaneele dient. Der Ablauf erfolgt über ein Überlaufwehr am Reaktorkopf auf gesamter Breite in einen kleinen Edelstahlvorlagebehälter mit Probe-

nahmeähn. Die Reaktoren inkl. Kabelführung für die LEDs sind gasdicht mit ozonresistenten Materialien abgedichtet. Abluft in Form von überschüssigem Gas kann am Reaktorkopf über einen Aktivkohleabsorber abgeführt werden. Die Wasserzufuhr bzw. Umwälzung erfolgte mittels frequenzgesteuerter Exzentrerschneckenpumpe (Netzsch GmbH, Förderkapazität 80–700 l/h) und wurde magnetisch-induktiv (MID Promag W, Endress+Hauser GmbH, Messgenauigkeit $\pm 1\%$) überwacht. Technische Zeichnungen der beiden Reaktortypen befinden sich in Anhang A.6.

3.3 Leuchtmittel

Als Leuchtmittel wurden fast ausschließlich Leuchtdioden SMD-3528 als Rollbandware verwendet. Diese sind vor allem aufgrund ihrer sehr kompakten Dimensionen und dem relativ engen Abstrahlwinkel für die Lichteinkopplung in schmale Glaspaneele geeignet. Technische Spezifikationen können Tabelle 3.2 entnommen werden.

Tabelle 3.2: Technische Spezifikationen der eingesetzten SMD-3528 UV-A Leuchtdioden

Diodendimensionen	3,5 x 2,8 mm
Diodendichte	120 LEDs/m
Diodenabstand	8,33 mm
Breite der LED-Streifen	8 mm
Höhe einer Diode	2,5 mm
Abstrahlwinkel	120°
Wellenlängenspektrum	370–375 nm
Erlaubte Betriebstemperatur	-20–50°C
Versorgungsspannung	24 V DC
Leistungsaufnahme	9,6 W/m $^{\circ}\pm 10\%$
Schutzklasse	IP20

Während i. d. R. die genannten UV-A LEDs zum Einsatz kamen, wurden in einzelnen Fällen zur Untersuchung der Photoaktivität im VIS-Bereich auch blaue oder tageslichtweiße LEDs verwendet. Aus den Messdaten für Abbildung 3.5 ergibt sich eine Peakwellenlänge der UV-A LEDs bei 370,8 nm und 466,6 nm bei den blauen LEDs. Die weißen LEDs zeigen neben dem eigentlichen (blauen) Peak der Diode bei 456 nm auch die zusätzliche typische, durch Photolumineszenz verursachte Verschiebung des Wellenlängenbereichs in höherwellige Farbbereiche. Nach Gleichung (2.46) in Kapitel 2.3.1 entspricht die Spitzenwertwellenlänge der eingesetzten UV-A-LEDs einer Photonenenergie von $5,36 \cdot 10^{-19}$ J bzw. ca. 3,34 eV. Dies kann die Bandlückenenergie von Anatas (3,2–3,3 eV) überwinden, sodass diese Lichtquellen für die heterogene Photokatalyse mit TiO₂ geeignet sind (Zhang et al., 2018a; Winkler, 2013; Lee und Park, 2013). Die Grenzwellenlänge für Anatas liegt theoretisch etwa im Bereich zwischen 376 nm und 387 nm. Bei den blauen LEDs beträgt die Energie eines Photons bei Peakwellenlänge ca. $4,26 \cdot 10^{-19}$ J bzw. 2,66 eV und ist damit theoretisch nicht ausreichend für die Photokatalyse mit undotiertem TiO₂.

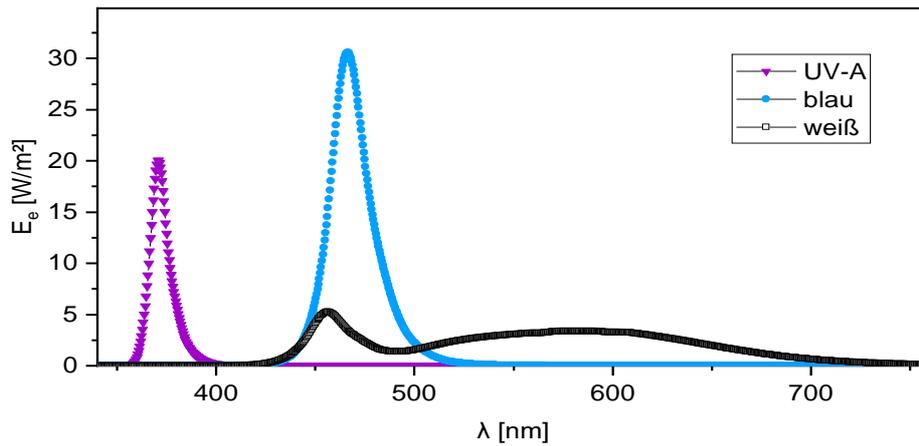


Abbildung 3.5: Mess-Spektren der Bestrahlungsstärke für die zur Lichteinkopplung eingesetzten LED-Typen.

Die herstellerseitige IP20-Schutzklasse bedeutet, dass die LED-Leisten gegen feste Fremdkörper mit Durchmesser > 12 mm (z. B. Fingerberührung), nicht jedoch gegen Wasser geschützt ist. Von der Firma Lightpanel GmbH wurden daher zwei verschiedene Möglichkeiten erprobt, um die LED-Leisten für einen dauerhaften Unterwasser-einsatz vorzubereiten, ohne dabei die Lichttransmission stark zu beeinträchtigen. Bei der ersten Variante wurden die LED-Leisten in Aluminium-U-Profile (10 x 11 mm, Wandstärke 1,5 mm) geklebt und anschließend mit einer Schicht des lichtdurchlässigen, UV-stabilen 2-Komponenten-Polyurethan-Gießharz PURE Durchsicht LD 44/16 (Copaltec GmbH) vergossen. Die vergossenen Profile werden seitlich an den Paneelkanten platziert und mit Madenschrauben beidseitig befestigt. Um die Glasoberfläche zu schützen, wurden zwischen Madenschrauben und Paneeloberfläche schmale Aluminium-Dibond- oder Kunststoffstreifen eingeschoben. Ein schematischer Aufbau sowie die Platzierung der LED-Leisten an den Paneelen ist dargestellt in Abbildung 3.6.

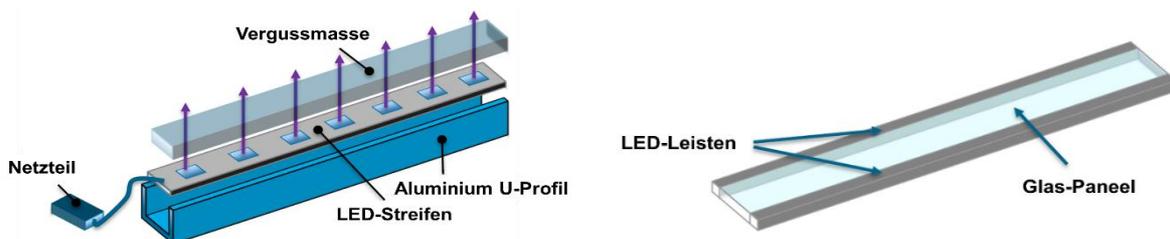


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung zum Aufbau einer vergossenen LED-Leiste (links) und zur Anbringung an den Glas-Paneelen (rechts).

Als zweite Variante wurden die LEDs in einen transparenten, UV-beständigen, halogenfreien Universalschrumpfschlauch der Firma Lampex Lichtobjekt GmbH eingeschrumpft. Die Anbringung an die Paneele erfolgte anfangs ebenfalls über Aluminium-U-Profile und Madenschrauben. Um mit einem Einstrahlwinkel von möglichst exakt 90° verlustarm in das Paneelsubstrat einzukoppeln, wurden jedoch zusätzlich spezielle Halteschienen entwickelt und mittels 3D-Druck-Verfahren mit einem Dremel 3D20 aus robustem PLA Plus Filament ausgedruckt. Gleichzeitig ist mit diesen Schienen auch

ein schnellerer und komfortablerer Wechsel von LEDs und Paneelen ohne Lösen von Schraubverbindungen möglich. Eine technische Zeichnung der gedruckten Halteschienen sowie eine Abbildung der LED-Leisten mit Halteschiene werden in Abbildung 3.7 gezeigt. Entsprechend der Paneeldimensionen beträgt die Länge der LED-Leisten jeweils 100 mm mit insgesamt 12 LEDs für die Laborreaktoren.



Abbildung 3.7: Technische Zeichnung einer additiv gefertigten Halteschiene für LEDs (links) sowie Platzierung einer LED-Leiste in der Halteschiene (rechts).

Für die halbtechnischen Pilotanlagen wurden ausschließlich verschrumpfte LED-Leisten im Aluminium-U-Profil mit einer Länge von 500 mm mit jeweils 60 LEDs pro Leiste genutzt (Abbildung 3.8).



Abbildung 3.8: Darstellung einer verschrumpften LED-Leiste für die halbtechnische Pilotanlage.

In den Laborversuchen wurden zur Umwandlung von 200–240 V Wechselspannung in 24 V Gleichspannung SNP30-24VF-1 bzw. SL75-24VF Netzteile der Firma Ningbo Snappy Optoelectronics Co., LTD eingesetzt (max. Stromstärke: 1,25 A bzw. elektr. Leistung von 30 Watt). Als Steckverbindung ist jedes Netzteil mit bis zu sechs 2-poligen AMP-Steckern (MATE-N-LOK) ausgestattet. Bei Versuchen mit pulsierendem Licht wurde zwischen Netzteil und LED-Leiste ein LED DIM CONTROLLER Modell CT110A zwischengeschaltet, mit welchem sich die Dauer der Lichtpulsationen steuern ließen. Abbildung 3.9 zeigt an einer Beispielmessung, dass bei schnellerer Einstellung ca. 6,25 Pulsationen pro Sekunde und bei langsamerer Einstellung etwa 2,5 Pulsationen pro Sekunde erzeugt werden.

Für die halbtechnischen Pilotanlagen kamen Snappy SL75-24VF-Netzteile (max. 3,125 A bzw. 75 W) mit jeweils bis zu 2 x 6 Steckplätzen zum Einsatz. Im Reaktor selbst ist für jede LED-Leiste noch eine zusätzliche 4-adrige, flüssigkeitsdichte IP67-Zwischensteckverbindung (Typ M 13 90, Link GmbH) für einen einfacheren Austausch der Paneele vorhanden.

In vorbereitenden oder begleitenden Becherglasversuchen sowie zur Regeneration von immobilisierten Photokatalysatoren wurden zum Teil auch externe Leuchtmittel verwendet, die nicht für die Lichteinkopplung eingesetzt wurden. Darunter sind vier dimmbare Hochleistungs-UV-LEDs RSW-P05-365-0 (je 5 W, Peakwellenlänge 365 nm, 4,4 x 4,4 mm, Abstrahlwinkel 100°) der Firma Roschwege GmbH, die auf einen 100 x 100 mm großen Aluminium-Lamellenkühlkörper aufgebracht sind und mit-

tels externem Netzteil mit Strom versorgt werden. Zur photochemischen Schichtvorbehandlung (siehe Kap. 3.6.3.3) sowie in einzelnen Fällen für Regenerationszwecke wurde eine stationäre UV-C-Lampe VL-215.G (495 x 120 mm, 2 x 15 W, Peakwellenlänge 254 nm) der Firma Vilber Lourmat Deutschland GmbH eingesetzt.

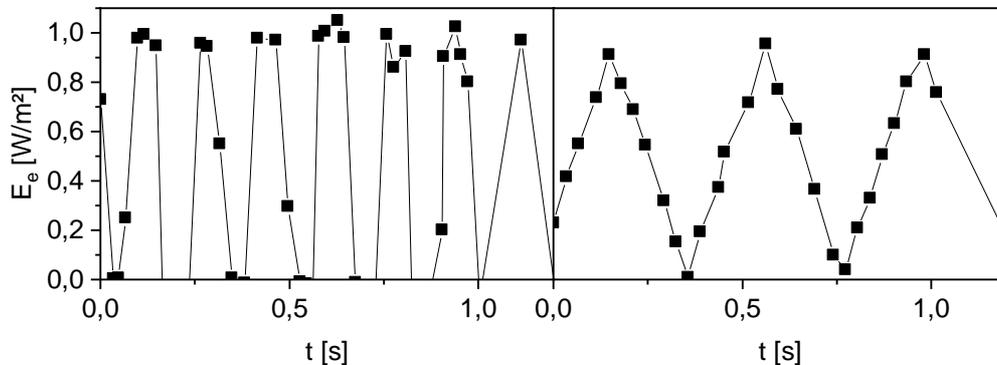


Abbildung 3.9: Vermessung der Bestrahlungsstärke bei schnellen (links) und langsamen (rechts) Pulsationen der LED-Beleuchtung.

Die Messung der Leistungsaufnahme der LED-Module erfolgte mit einem Energiemessgerät PeakTech PT9035 der Firma PeakTech Prüf- und Messtechnik GmbH mit einer Grundgenauigkeit von $\pm 0,5\%$ (PeakTech, 2016). Pro 10 cm UV-A-Leiste (inkl. Netzteil) wurde eine Aufnahmeleistung von ca. 1,3 W gemessen, bzw. mit DIM-Controller bei pulsierender Bestrahlung ca. 0,6 W pro Leiste. Für blaue und tageslichtweiße LEDs betragen die gemessenen Werte jeweils ca. 0,4 W pro Leiste, für die UV-A-Leisten der halbtechnischen Pilotanlage ca. 5,6 W pro Leiste.

3.4 Paneele

Ein Teil der verwendeten Paneele wurde vor der Beschichtung bzw. Benutzung oberflächenmodifiziert. Für alle Laborversuche betrug die Paneelgröße standardmäßig 100 x 100 mm, im halbtechnischen Maßstab jeweils 500 x 500 mm. Ergänzende Abbildungen sowie Mikroskopie- und Weißlichtinterferometriebilder der Paneele und Oberflächenmodifikationen befinden sich in Anhang A.7.

3.4.1 Material

Bei der Auswahl der Paneelmaterialien muss eine Reihe von Faktoren berücksichtigt werden. LED-Leuchtpaneele, die kommerziell verfügbar sind, bestehen zumeist aus Acrylglas oder kostengünstigen mineralischen Gläsern. Bei der Nutzung von Paneelen zur Lichtein- und Auskopplung für eine photo-oxidative Wasserreinigung sind die Materialanforderungen im Vergleich dazu deutlich verschärft, da zusätzliche Aspekte mitberücksichtigt werden müssen. Dazu zählt eine erhöhte chemische, thermische und mechanische Resistenz für den Dauereinsatz unter Wasser sowie als Trägermaterial für photokatalytische Beschichtungen (inkl. thermischer Behandlungen bei hohen Temperaturen). Aber auch eine hohe Lichtdurchlässigkeit im entsprechenden Bereich (hier vor allem UV-A) erfordert eine sehr hohe optische Qualität. Lichtundurchlässige

oder schlecht durchlässige Materialien, darunter Metalle und viele Kunststoffe, kommen daher für die hier vorgesehene Anwendung von vornherein nicht in Betracht. Als eine der kostengünstigsten Möglichkeiten für Leuchtpaneele gilt Acrylglas bzw. Polymethylmethacrylat (PMMA), welches sich durch eine relativ hohe Witterungs- und UV-Beständigkeit, gute Lichttransmissionseigenschaften und Beständigkeit gegenüber vielen Chemikalien auszeichnet. Gleichzeitig ist es sehr leicht und kann einfach verarbeitet werden. Die Nachteile von PMMA liegen in der hohen thermischen Ausdehnung und der Empfindlichkeit gegenüber einiger organischer Verbindungen, wie Lösungsmittel oder Chlorkohlenwasserstoffverbindungen. Darüber hinaus neigt PMMA bei dauerhaftem Kontakt zur Aufnahme von Wasser (Kern GmbH, 2019). Für die Anwendung als Leuchtpaneele in der Abwasserreinigung sind aufgrund der besseren chemischen und thermischen Eigenschaften Glaskeramiken oder mineralische technische Gläser zu bevorzugen, welche sich zudem am Ende ihres Produktlebenszyklus besser recyceln lassen.

Kalk-Natron-Gläser mit einem Siliciumdioxidgehalt (SiO_2) von ca. 71–75 % stellen die am häufigsten industriell hergestellte Glassorte dar und werden beispielsweise für Fensterglas oder Getränkeflaschen eingesetzt (BV Glas, 2019). Die Glasübergangstemperatur, unterhalb derer sich der Werkstoff wie ein spröde-elastischer Festkörper verhält, beträgt ca. 540°C (Schaeffer und Langfeld, 2014). Durch Beimischung von Bortrioxid in die Glasschmelze lassen sich technische Gläser besonders hitzebeständig machen (Speicher, 2019). Die auf diese Weise hergestellten Borosilikatgläser sind zwar teurer, eignen sich aber besonders gut für thermisch anspruchsvollere Anwendungen, z. B. im Labor oder für Brandschutzglas (Schaeffer und Langfeld, 2014). Borosilikatgläser sind chemisch sehr resistent und werden deshalb zur Versiegelung von radioaktiven Elementen bei deren Endlagerung eingesetzt. Wie andere Gläser auch neigen sie jedoch bei dauerhaftem Wasserkontakt langfristig zu Glaskorrosion. Hierbei werden Kieselerde-Moleküle ausgefällt, die sich an der Glasoberfläche ablagern und die Glaseigenschaften wie Lichtdurchlässigkeit oder Stabilität beeinträchtigen können (Geisler et al., 2019). Noch bessere thermische Eigenschaften mit einer Glasübergangstemperatur von ca. 1.150°C sowie einer hervorragenden Lichtdurchlässigkeit auch im UV-C-Bereich bis ca. 160 nm bieten Quarzgläser als amorphe Form von Siliciumdioxid (Schaeffer und Langfeld, 2014). Diese sind aufgrund der schweren Verarbeitungsfähigkeit jedoch äußerst kostspielig (etwa Faktor 20 im Vergleich zu Borosilikatglas) und werden deshalb nur für Spezialanwendungen eingesetzt. Alternativ wäre für den Zweck der vorliegenden Arbeit Glaskeramik denkbar, welche zwar sehr niedrige Wärmeausdehnungskoeffizienten, allerdings auch verhältnismäßig schlechte optische Eigenschaften aufweist. In Hinblick auf eine spätere praktische Anwendung dieses Reaktorkonzepts sowie aufgrund der hohen Materialkosten wurden Glaskeramik und Quarzglas für die Versuche in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt. Stattdessen wurde versucht, mit Kalk-Natron-Glas und Borosilikatglas einen Kompromiss aus guten Werkstoffeigenschaften und vertretbaren Kosten einzugehen.

3. Material & Methoden

Das eingesetzte Kalk-Natron-Weißglas UltraClear™ (UC) der Firma Guardian Glass LLC besitzt durch den geringen Eisenoxidgehalt von < 130 ppm eine besonders geringe Eigenfärbung gegenüber vergleichbaren Gläsern (Guardian, 2016b). Durch thermisches Vorspannen erfüllt es die Anforderungen eines Einscheiben-Sicherheitsglases mit erhöhter Biegezugfestigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit. Als Borosilikatglas wurde BOSIL® (B) der Firma Mennes GmbH (identisch mit BOROFLOAT® 33 der Firma Schott AG) mit sehr guten mechanischen, chemischen, thermischen und optischen Eigenschaften (z. B. geringere Eigenfluoreszenz) eingesetzt. Da für TiO₂-Beschichtungen auf Glassubstrate mindestens 500–550°C vorteilhaft wären, sind die Temperaturtoleranzbereiche beider verwendeter Gläser als grenzwertig zu betrachten. Dies wurde für die Dauer der thermischen Nachbehandlung bei den Beschichtungen berücksichtigt. Die Paneelaußenkanten wurden zur besseren Lichteinkopplung nach dem Schneiden geschliffen und poliert, in einzelnen Fällen auch gefast. Eine Auflistung wichtiger technischer Daten der beiden Glasmaterialien befindet sich in Tabelle 3.3.

Tabelle 3.3: Technische Daten der Paneelmaterialien (Guardian, 2016b; Schott, 2019; Guardian, 2016a)

Materialbezeichnung:	BOSIL®	UltraClear™
Hersteller	Mennes GmbH (bzw. Schott AG)	Guardian Glass
Dicke	5,5 mm	6 mm
Toleranz	± 0,20 mm	± 0,20 mm
Dichte bei 25°C	2,2 g/cm ³	2,5 g/cm ³
Biegefestigkeit	25 MPa	120 MPa
Nominal. therm. Längenausdehnungskoeffizient	$3,25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Spezifische Wärmekapazität	830 kJ/(kg·K)	800 J/(kg·K)
Wärmeleitfähigkeit	1,2 W/(m·K)	5,8 W/(m ² ·K)
Max. Einsatztemperaturen (Kurzzeitbelastung <10 h)	500°C	300°C
Max. Einsatztemperaturen (Langzeitbelastung ≥10 h)	450°C	250°C
Glastransformationsstemperatur	525°C	520–550°C
Mittlerer Brechungsindex bei 587,6 nm	1,47140	k. A.
UV-A Brechungsindex	1,487–1,489	k. A.

Für das Anwendungsfeld dieser Arbeit sind die Transmissionseigenschaften der Trägermaterialien von hoher Bedeutung. Abbildung 3.10 und Tabelle 3.4 zeigen die am IFKB gemessenen Lichtdurchlässigkeitswerte an, welche sich im Wesentlichen mit den jeweiligen Herstellerangaben decken. Beide Materialien besitzen im UV-A Bereich verglichen mit Acrylglas sehr gute Transmissionseigenschaften. Die Unterschiede zwischen den Gläsern bei der Transmission sind vor allem auf die herstellungsbedingt leicht abweichende Glasdicke und den Eisenoxidgehalt zurückzuführen.

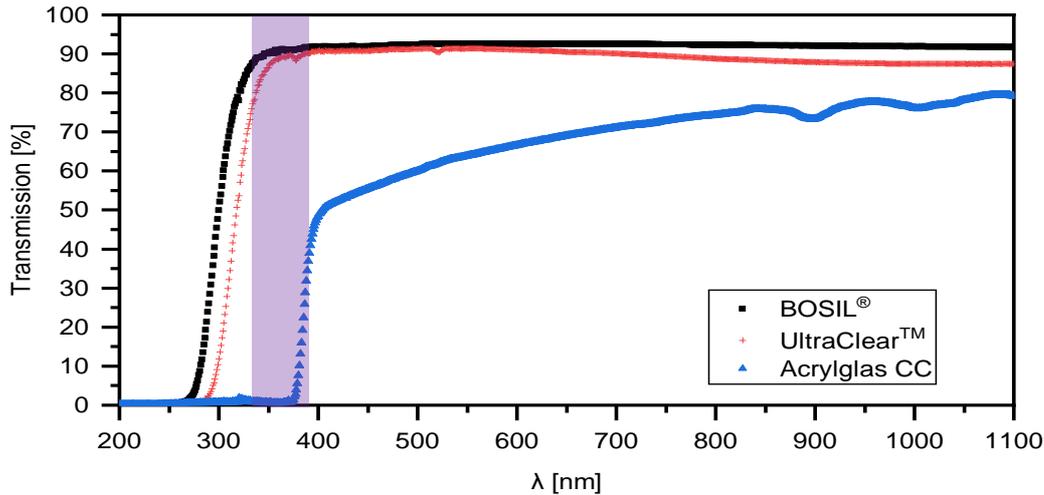


Abbildung 3.10: UV-VIS Transmissionsmessung der verwendeten Paneelmaterialien im Vergleich zu Acrylglas.

Tabelle 3.4: Transmissionswerte von Gläsern und Acrylglas bei 350 nm, 371 nm und 400 nm

λ	UltraClear™	BOSIL®	Acrylglas Perspex® CC
350 nm	86,6 %	90,1 %	0,7 %
371 nm	89,7 %	91,2 %	0,9 %
400 nm	90,8 %	91,8 %	48,5 %

3.4.2 Oberflächenmodifikation

Eine Behandlung der Glasoberfläche (Satinieren) kann aufgrund der dann veränderten Lichtbrechungseigenschaften zu gezielten oder diffus lichtstreuenden Effekten führen. In der Vergangenheit waren vor allem mechanische Behandlungen durch Schleifen oder chemische Behandlungen mittels Oberflächenätzung üblich, um ein Muster oder eine diffuse Homogenisierung der Lichtauskopplung zu erzielen. Durch die hohe chemische Beständigkeit von Gläsern gelingt Ätzen allerdings nur mit hochreaktiver Flusssäure. Zunehmend setzt sich deshalb mittlerweile das ungefährlichere Sandstrahlen als Verfahren zur Glasoberflächenbehandlung durch. Dabei werden feine Sandpartikel mit Druckluft auf die Glasoberfläche geblasen. Beim Aufprall erfolgt ein spanabhebender Angriff auf das Material und eine Verdichtung der Oberfläche, die zu mechanischen Mikroschädigungen führt (Adams, 1999; Müller, 1996). Im Vergleich zum Ätzen leidet beim Sandstrahlen jedoch die Biegezugfestigkeit der Gläser (Schneider und Schula, 2019). Eine weitere Variante ist die Gravur von Oberflächen mittels Laserabtrag. Hierbei wird durch einen gebündelten Lichtstrahl Material an der Oberfläche sehr stark bis hin zu einer Teilverdampfung erhitzt. Im Gegensatz zu den anderen vorgestellten Verfahren müssen bei der Lasergravur zur Erzeugung von Motiven oder Mustern keine Teilflächen abgeklebt oder Schablonen verwendet werden. Stattdessen können sogar mikroskopisch kleine Strukturen digital vorgegeben und dann von einem Laser mit hoher Präzision eingraviert werden. Bei LED-Schildern oder Flächenbe-

3. Material & Methoden

leuchtungen werden die Paneeloberflächen meist nur einseitig modifiziert, da dies häufig schon für eine gute Lichtauskopplung ausreicht. Ein Großteil der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Glaspaneele wurde von der Firma Lightpanel GmbH per Lasergravur oberflächlich bearbeitet. Darüber hinaus wurden am IFKB der Universität Stuttgart einige Paneele sandgestrahlt. Tabelle 3.5 stellt zusammengefasst die für die Versuche verwendeten Paneele bezüglich ihrer Oberflächenmodifikation dar. Die Paneele wurden per Laser ein- oder beidseitig behandelt. Mit steigender Pixeldichte des Lasers werden die eingravierten Muster feiner. Meist handelt es sich bei den Mustern um schlichte Quadrate, die den Programmier- und Fertigungsaufwand im Vergleich zu komplexeren Strukturen in Grenzen halten.

Tabelle 3.5: Übersicht der verwendeten Paneele und Oberflächenmodifikationen

Bezeichnung	Paneelmaterial	Modifiz. Seiten	Pixel-dichte	Pixelbezeichnung	Pixelabstand	Flächendichte
B	<i>Bosil®</i>	-	-	-	-	-
B10	<i>Bosil®</i>	1	10 <i>ppi</i>	Quadrate	21 mm	27 %
B50	<i>Bosil®</i>	1	50 <i>ppi</i>	Quadrate	4 mm	45 %
B50b	<i>Bosil®</i>	2	50 <i>ppi</i>	Quadrate	4 mm	45 %
B100	<i>Bosil®</i>	1	100 <i>ppi</i>	Quadrate	1,5 mm	50 %
B150	<i>Bosil®</i>	1	150 <i>ppi</i>	Quadrate	0,9 mm	80 %
B200	<i>Bosil®</i>	1	200 <i>ppi</i>	Quadrate	0,6 mm	90 %
BF60b	<i>Bosil®</i>	2	<i>n. a.</i>	F60	<i>n. a.</i>	100 %
BF100b	<i>Bosil®</i>	2	<i>n. a.</i>	F100	<i>n. a.</i>	100 %
UC	<i>UltraClear™</i>	-	-	-	-	-
UC10	<i>UltraClear™</i>	1	10 <i>ppi</i>	Quadrate	21 mm	27 %
UC50	<i>UltraClear™</i>	1	50 <i>ppi</i>	Quadrate	4 mm	45 %
UC50b	<i>UltraClear™</i>	2	50 <i>ppi</i>	Quadrate	4 mm	45 %
UC100	<i>UltraClear™</i>	1	100 <i>ppi</i>	Quadrate	1,5 mm	50 %
UC300	<i>UltraClear™</i>	1	300 <i>ppi</i>	Quadrate	3 mm	30 %
UC300b	<i>UltraClear™</i>	2	300 <i>ppi</i>	Quadrate durcheinander	5 mm	22 %
UC300o	<i>UltraClear™</i>	1	300 <i>ppi</i>	Quadrate opti- miert	3 mm	8–14 %
UC300t	<i>UltraClear™</i>	1	300 <i>ppi</i>	tiefe Punkt- struktur	1 mm	40 %
UC300P	<i>UltraClear™</i>	2	300 <i>ppi</i>	Quadrate durcheinander, optimiert	5 mm	22 %

Beim Paneel UC300t wurden abweichend hiervon besonders tiefe Punktstrukturen eingebrannt. Bei beidseitig behandelten Paneelen liegen die Quadrate direkt übereinander. Nur in einem Fall (UC300b) wurden die Quadrate auf der Ober- und Unterseite

versetzt zueinander angeordnet. Der Pixelabstand bezeichnet den Abstand zwischen zwei Quadraten bzw. Punkten. Die Flächendichte kennzeichnet den Anteil der Gesamtpaneeloberfläche, der durch eine Oberflächenbehandlung modifiziert wurde. Im Falle des Paneeltyps UC300o wurde die Programmierung der Bearbeitungsstruktur in der Hinsicht optimiert, dass die Anzahldichte der gelaserten Quadrate zur Mitte des Paneels hin zunimmt. Hierdurch soll eine bessere Homogenisierung der Lichtauskopplung erreicht werden. Da mit zunehmender Distanz von den Rändern der Lichteinkopplung die Transmissionsverluste im Paneel zunehmen, soll dies durch eine optimierte Anzahldichte und die damit verbesserte Lichtauskopplung in Richtung Paneelmitte kompensiert werden.

Die Lasergravur der Paneele erfolgte mittels einer Euro XL 3000 CO₂-Lasermaschine unter Verwendung der Software Laser-Scout. Geschwindigkeit, Frequenz und Laserleistung wurden bei allen Paneelen mit Pixeldichte < 300 ppi gleich gehalten (Ausnahme: B150 mit einer Laserleistung von 1,5 % statt 2 % und einer Frequenz von 72 Hz statt 80 Hz). Bei allen Paneelen mit Pixeldichte von 300 ppi wurde die Software LP-Designer genutzt, welche Geschwindigkeit, Frequenz und Laserleistung automatisch berechnet. Im Falle des Paneeltyps UC300t wurde die Laserleistung zur Erzeugung tieferer Strukturen von ansonsten 20 % auf 22 % erhöht. Die Arbeitsdauer zur Lasergravur der Paneeloberflächen ist u. a. abhängig von den in Tabelle 3.5 dargestellten Parametern und betrug zwischen 18 Minuten (B10) und 170 Minuten (B200) pro Paneel der Größenordnung 100 x 100 mm. Da eine Laserbehandlung für die größeren Paneele der halbtechnischen Versuchsanlage entsprechend zeit- und kostenintensiv wäre, wurde für diesen Fall von der Firma Lightpanel GmbH ein SEI-Lasersystem mit Spiegelkopf angeschafft. Der Vorteil dieses Systems ist die Verringerung der Bearbeitungsdauer um ca. den Faktor 2,5 aufgrund einer abweichenden Bauweise. Der Laserkopf muss nun nicht mehr wie bisher über die Paneeloberfläche geführt werden, sondern ein Laserstrahl wird über einen zentralen Spiegelkopf schneller und energiesparender auf die Paneeloberfläche gelenkt. Für die halbtechnische Versuchsanlage wurden 50 x 50 cm große UltraClear™-Paneele mit einer optimierten Lasermatrix beidseitig und mit räumlich versetzten Quadraten gelasert (UC300P), wofür pro Paneel eine Laserbearbeitungszeit von 59 Minuten erforderlich war.

Die beiden sandgestrahlten Borosilikat-Paneeltypen BF60b und BF100b wurden mit dem Strahlmittel Edelkorund aus hochreinem Aluminiumoxid (Al₂O₃) der Firma Cerablast GmbH bestrahlt, da die Verwendung herkömmlicher Quarzsande hohe Anteile lungengängiger Feinstäube erzeugen würde. Die Hauptkornbereiche liegen bei BF60b zwischen 212–300 µm und bei BF100b zwischen 106–150 µm (Cerablast, 2019). Zum Schutz der Paneelkanten wurden diese zuvor abgeklebt. Die BF60b-Paneele wurden in einer Strahlkabine des Herstellers GTV Verschleißschutz GmbH mit Druckluft bei 4 bar bestrahlt. Für die BF100b-Paneele wurde eine Normfinish-Strahlkabine von Lering Hengelo bei 4–6 bar Druckluft eingesetzt. Der Strahlwinkel war in beiden Fällen etwa 45°. Die Dauer der Sandstrahlung betrug jeweils ca. zwei Minuten pro Paneel der Größenordnung 100 x 100 mm.

In einzelnen Versuchen wurden die jeweils oberen und unteren offenen Kanten der Paneele, in welche keine Lichteinkopplung durch LEDs stattfand, mit selbstklebendem und reflektierendem 3M Scotch Mount Plus Spiegelklebeband präpariert. Ziel dieser Maßnahme war die Verminderung von Lichtauskopplung durch die offenen Kanten nach oben und unten aus dem Reaktionsraum heraus und damit eine potenzielle Steigerung der lateralen Auskopplung.

3.5 Katalysatoren und Oxidationsmittel

Dieser Abschnitt beschreibt die Katalysatoren und Oxidationsmittel, welche für einige Experimente in die Reaktoren zugegeben wurden. Werkstoffe für die Immobilisierung auf Glaspaneele, sowie weitere Beschichtungsbestandteile sind in Kap. 3.6 aufgeführt.

3.5.1 Wasserstoffperoxid

H₂O₂ hat aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen eine hohe Viskosität. Zur Lagerung werden häufig Stabilisatoren (z. B. Phosphorsäure) beigemischt, um den Zerfall in Wasser und Sauerstoff zu unterbinden. Für die H₂O₂-Photolyse sowie für das Photo-Fenton-Verfahren und Verfahrenskombinationen in dieser Arbeit wurde i. d. R. stabilisiertes 30 %-iges H₂O₂ der Th. Geyer GmbH & Co. KG verwendet. Bei der Regeneration von immobilisierten Photokatalysatoren sowie bei einzelnen Versuchen kam 35 %-iges Wasserstoffperoxid der Bernd Kraft GmbH zum Einsatz.

Für einen Beispielversuch mit einer H₂O₂-Konzentration von 20 mg/l mit 10 µmol/l Methylblau im Labormaßstab lässt sich die benötigte Dosiermenge wie folgt ermitteln: aus gewünschter Konzentration geteilt durch die Dichte von H₂O₂ (1,45 g/ml) und die Konzentration der Stammlösung (z. B. 35 %) ergibt sich eine Dosiermenge von etwa 10 µl auf 250 ml Versuchslösung, bzw. ca. 2,2 ml pro Versuch in der halbtechnischen Versuchsanlage mit 56 Litern. Um mögliche Dosierfehler aufgrund der sehr kleinen Dosiermengen gering zu halten, wurde deshalb zunächst eine einmolare Stammlösung (0,102 l H₂O₂ (30 %) pro Liter) angesetzt. Für Laborversuche mit 250 ml erhöht sich somit die Dosiermenge auf 147 µl aus der Stammlösung für eine Konzentration von 20 mg/l, für die halbtechnische Anlage entsprechend auf ca. 32,34 ml. Die Dosierung erfolgte in mehreren Teilchargen mit zeitlichem Abstand von ca. 30 Sekunden um die Einmischung zu verbessern. Für die Bestimmung organischer Mikroverunreinigungen und Summenparametern wie CSB oder TOC wurde vorhandenes H₂O₂ unmittelbar nach der Probenahme gequench (siehe auch Kap. 3.8.3 und Kap. 3.8.4).

3.5.2 Eisen(II)-sulfat

Als Ausgangssubstanz für die Fenton- und Photo-Fenton-Reaktion wurde neben H₂O₂ auch Eisen(II)-Sulfat-Heptahydrat (Reinheit > 99,5 %) (FeSO₄) der Carl Roth GmbH eingesetzt. Eisen(II)-sulfat ist kein Photokatalysator im eigentlichen Sinne, die Reaktion kann jedoch durch Lichtenergie beeinflusst werden (siehe Kap. 2.2.2.3). Aus der Ausgangssubstanz und deionisiertem Wasser wurden regelmäßig Stammlösungen mit 0,01 mol/l erstellt, aus denen die jeweiligen Konzentrationen in den Versuchen durch

entsprechende Dosierungen eingestellt wurden. Die Ansäuerung und pH-Justierung erfolgte mit 10 %-iger Schwefelsäure und ggf. 1 %-iger Natronlauge der Firma Merck.

3.5.3 Photokatalysatoren

In dieser Arbeit wurde als Grundmaterial für alle Photokatalysatoren Titandioxid verwendet. Während für die Paneelbeschichtungen stets AEROXIDE® P25 von Evonik Industries AG als Photokatalysator zum Einsatz kam, wurden in den Versuchen mit suspendierten Photokatalysatoren auch kommerziell verfügbare TiO₂-Pulver anderer Hersteller getestet. Eine Übersicht einiger Materialeigenschaften der verwendeten Photokatalysatoren für die Suspensionsversuche ist dargestellt in Tabelle 3.6.

Tabelle 3.6: Herstellerangaben für physikalische und chemische Eigenschaften der kommerziell verfügbaren getesteten Photokatalysatoren (Evonik, 2011; Evonik, 2015; Kronos, 2008,, 2006,, 2011; Sachtleben)

Bezeichnung	P25	P25/20	KC7000	KC7050	UV100
Hersteller	Evonik Industries AG		Kronos Inc.		Sachtleben Chemie GmbH
Produktname	AEROXIDE® P25	AEROPERL® P25/20	KRONOClean® 7000	KRONOClean® 7050	Hombikat UV100
TiO ₂ -Kristallmodifikation	80 % Anatas 20 % Rutil	80 % Anatas 20 % Rutil	100 % Anatas	100 % Anatas	100 % Anatas
Partikelgröße Ø	21 nm	20 µm	~ 15 nm	~ 15 nm	< 10 nm
Stampfdichte	~ 130 g/l	~ 700 g/l	350 g/l	~ 300 g/l	300–400 g/l
Spez. Oberfläche	50 ± 15 m ² /g	50 ± 15 m ² /g	> 225 m ² /g	> 225 m ² /g	> 300 m ² /g
TiO ₂ -Gehalt:	> 99,5 %	> 99,5 %	> 87,5 %	> 85,0 %	~ 99 %
pH (20°C)	3,5–4,5 (4 %)	3,0–4,5 (4 %)	3,5–7 (100 g/l)	k. A.	k. A.

AEROXIDE® P25 hat sich durch seine guten photokatalytischen Eigenschaften weltweit in vielen Studien als Bezugsmaßstab für Vergleiche etabliert. AEROPERL® P25/20 stellt eine staubfreie granuliert Sonderform mit ähnlichen Eigenschaften, jedoch weitaus größerer durchschnittlicher Primärpartikelgröße im Mikrometerbereich dar (Abbildung 3.11). Auf diese Weise soll die sehr anspruchsvolle Abtrennung und Rückgewinnung der meist nanoskaligen Photokatalysatorpartikel technisch erleichtert, sowie insbesondere die Arbeitssicherheit bei der Handhabung erhöht werden.

KRONOClean® 7000 wird als eine kohlenstoffdotierte Modifikation von KRONOClean® 7050 vertrieben und soll die photokatalytische Aktivität durch Bandlückenverschiebung zu größeren Wellenlängen bis in den VIS-Bereich über 400 nm erweitern.

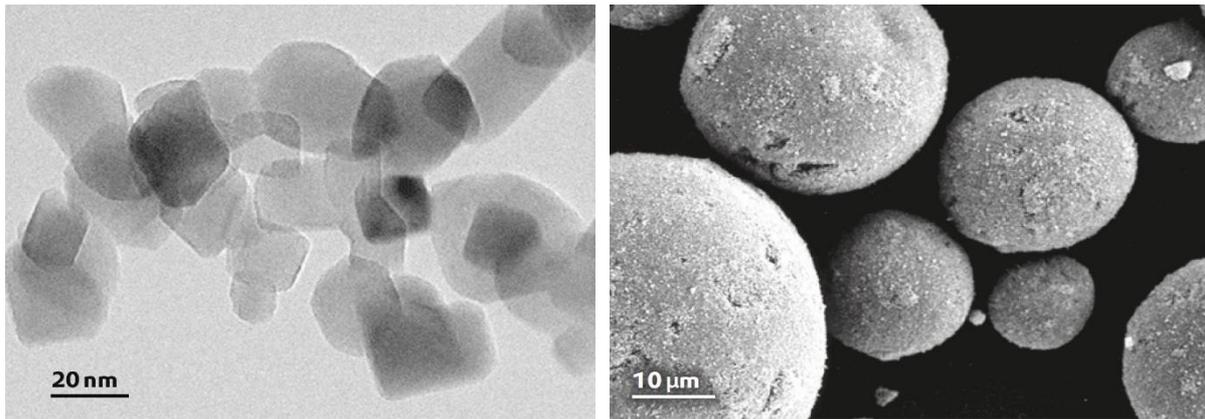


Abbildung 3.11: Mikroskopieaufnahmen der Photokatalysatormaterialien AEROXIDE® P25 (links) und AEROPERL® P25/20 (rechts) (Evonik, 2015).

In dieser Arbeit wurde darüber hinaus auch eine speziell am IFKB der Universität Stuttgart präparierte, eisendotierte Modifikation von AEROXIDE® P25 für Suspensionsversuche erprobt. Eine Dotierung mit Fe^{3+} -Ionen kann sich vorteilhaft auf das Kristallgitter und die Bandlücke auswirken und die photokatalytische Aktivität gegenüber undotiertem TiO_2 erhöhen (vgl. z. B. (Malati und Wong, 1984; Asiltürk et al., 2009)). Im vorliegenden Fall wurde Eisen(III)-nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) mit einem Massenanteil von 5 wt% in einer P25 TiO_2 -Suspension in Wasser für eine Stunde homogenisiert und anschließend bei 70°C getrocknet. Das trockene Pulver wurde anschließend im Ofen bei 500°C für zwei Stunden getempert, um eine Umwandlung in die Oxidform Fe_2O_3 zu vollziehen. Die hierdurch mögliche Entstehung von Defekten im TiO_2 -Kristallgitter soll zu einer erwünschten Reduktion der Bandlückenenergie von 3,2 eV auf ≤ 3 eV führen. Der Nachweis einer Bildung von Fe_2O_3 -Kristallen erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (XRD). Ob sich Fe_2O_3 allerdings tatsächlich in das TiO_2 -Kristallgitter eingefügt hat, kann nur mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (TEM) festgestellt werden, welches für die vorliegende Forschungsarbeit nicht zur Verfügung stand.

3.5.4 Ozon

Ozon wurde mit einem Generator COM-AD-02 der Firma Anseros Klaus Nonnenmacher GmbH in-situ aus Umgebungsluft mittels stiller elektrischer Entladung durch Wechselspannung zwischen Hochspannungselektroden produziert. Im Standardbetrieb für die Versuche dieser Arbeit wurde der Regler für die O_3 -Konzentration im Gasstrom auf eine maximale Kapazität von 1 % bei einem Gasstrom von 0,03–0,04 Nm^3/h und einem Druck von 0,3 bar eingestellt. Mit einer Molmasse von $M(\text{O}_3) = 48 \text{ g/mol}$ ergibt sich somit bei einer Ozonkonzentration c von $4,3 \text{ g/Nm}^3$ und bei einem Gasstrom Q von $0,035 \text{ Nm}^3/\text{h}$ folgender Ozoneintrag \dot{n} :

$$\dot{n} = \frac{Q \cdot c}{M(\text{O}_3)} = 0,871 \text{ } \mu\text{mol/s} \text{ bzw. } 150,5 \text{ mg/h} \quad (3.1)$$

Bei einer TOC-Konzentration von ca. 5,9 mg/l (siehe Anhang A.4) und einem Versuchsvolumen von 56,3 Litern ergibt sich so eine spezifische Ozondosis von etwa 0,45 mg O₃/mg TOC/h bzw. ca. 2,7 mg O₃/l/h.

Der Gasstrom in den Reaktor wurde mit einem Ozonmessgerät BMT 963 von BMT Messtechnik GmbH kontinuierlich analysiert. Die Abluft aus dem Reaktor wurde zunächst durch einen Adsorber mit granulierter Aktivkohle zur Restozonvernichtung geleitet und im Anschluss zur Überwachung an einem Ozondetektor vorbeigeführt. Die Leistungsaufnahme des Generators liegt bei ca. 141 W.

3.6 Photokatalytische Beschichtungen

Besonderes Augenmerk wird in dieser Arbeit auf die photokatalytische Beschichtung der Paneele gelegt, um die Vorteile der Lichtauskopplung bestmöglich auszunutzen. Die photokatalytisch aktive werkstoffliche Grundlage aller Beschichtungen ist TiO₂, überwiegend in Form von AEROXIDE® P25, welches in Kap. 3.5.3 näher beschrieben ist. Aus der Vielzahl möglicher Beschichtungsmethoden wurden drei vielversprechende Verfahrensvarianten für die Fertigung von Prototypen ausgewählt. Für die Zielanwendung Wasser- und Abwasserreinigung sind neben der photokatalytischen Aktivität vor allem folgende Anforderungen an die Beschichtung von Bedeutung:

- Gute Lichtdurchlässigkeit
- Hohe Schichtstabilität
- Kostengünstige Herstellung

Unter anderem wurden die folgenden Beschichtungsparameter für diese Arbeit variiert, um Transparenz, Haftung und photokatalytische Aktivität zu verbessern:

- Art der Vorbehandlung
- Oberflächenmodifikation der Trägerpaneele
- Temperaturbehandlung des Präkursors
- Lösungsmittelzusammensetzung (Suspensionsplasmaspritzen)
- Gasstrom (Atmosphärisches Plasmaspritzen)
- Dotierung oder Zugabe kommerzieller Additive
- Technik der Schichtaufbringung bei nasschemischen Verfahren
- Verhältnis und Zusammensetzung der Beschichtungswerkstoffe
- Sol-Standzeit (Sol-Gel-Verfahren)
- Temperaturnachbehandlung der beschichteten Paneele

Die nachfolgenden Unterkapitel gehen auf die vom IFKB für diese Arbeit hergestellten Beschichtungen näher ein. Eine detaillierte tabellarische Gesamtübersicht aller beschichteten Paneele befindet sich in Anhang A.8.

3.6.1 Vorbehandlung

Um mögliche Verschmutzungen (z. B. Fingerabdrücke, Beläge oder Reste von Ölen, Partikel aus dem Herstellungs- und Verarbeitungsprozess, etc.) zwecks maximaler Schichthaftung zu eliminieren, wurden alle Paneele vor der Beschichtung gründlich

gereinigt und vorbereitet. Dafür wurden die zugeschnittenen und ggf. oberflächenmodifizierten Glaspaneele mit Druckluft von Staub befreit, mit destilliertem Wasser (DW) abgespült und in ein Ultraschallbad (US) mit einmolarer Ammoniaklösung (NH_4OH), DW oder einem marktüblichen kommerziellen Spezialreiniger gelegt. Anschließend erfolgte zumeist ein weiterer Reinigungsschritt mit Isopropanol zur Vermeidung von Trocknungsrückständen, sowie eine Lufttrocknung bei Umgebungstemperatur. Bei einigen nasschemischen Beschichtungen erfolgte der letzte Reinigungsschritt mit den kommerziell erhältlichen Spezialreinigern NR1301 Basic-Reiniger (wasserbasiert), NR1303 Nano-Cleaner Extra (wasser-/alkoholbasiert) oder NR1304 Spezialreiniger Abrasiv (wasserbasierter, saurer Reiniger mit mineralischen Inhaltsstoffen) der Firma PHOTOKAT Oberflächentechnologie GmbH, welche speziell für die Substratvorbehandlung zur Vorbereitung für photokatalytische Beschichtungen entwickelt wurden. Die Anwendungsmengen entsprachen jeweils den Angaben der Produktdatenblätter (Photokat, 2017d, 2017f, 2017e).

3.6.2 Thermisches Plasmaspritzen

Bereits im Vorfeld dieser Arbeit wurden in einem gemeinsamen Verbundprojekt zwischen ISWA und IFKB der Universität Stuttgart sowie der Firma Leiblein GmbH thermisch gespritzte, photokatalytisch aktive Beschichtungen entwickelt und für die Wasserreinigung erprobt. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellungsparameter, sowie umfangreiche Materialcharakterisierungen einiger auch in der vorliegenden Arbeit verwendeten Schichten wurden im Rahmen einer Dissertation veröffentlicht (Vu, 2018). Als Beschichtungsverfahren kamen Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) und Suspensionsplasmaspritzen (SPS) zur Verwendung. Die Schichten zeigten neben guter photokatalytischer Aktivität auch sehr gute Materialeigenschaften und Haftung auf den Trägermaterialien. Dass jedoch häufig sehr dunkle grau-blaue Färbungen (je nach Temperatur und Additiv teilweise auch weißlich-grau) auftraten, welche gegenüber Licht zum Teil nahezu intransparent sind, wirkt sich auf das in dieser Arbeit untersuchte Reaktorkonzept mit Lichtauskopplung entlang der Trägermaterialien nachteilig aus. Dennoch wurde versucht, auf die aus der APS- und SPS-Beschichtung gewonnenen Erkenntnisse aufzubauen und für diese Arbeit einige Paneel-Prototypen mit besonders dünnen Schichtdicken herzustellen. Sowohl für APS- als auch SPS-Beschichtungen wurde ein G6-GTV Plasmabrenner am IFKB eingesetzt. Die Bewegungsgeschwindigkeit des Roboterarms wurde bei einer Mäandrierung von 3 mm jeweils konstant bei 500 mm/s gehalten. Das Trägersubstrat war in allen Fällen Borosilikatglas, welches unmittelbar vor dem Beschichtungsprozess auf 200°C vorgewärmt wurde, um unerwünschte Spannungseffekte zu vermeiden. Während des Beschichtungsvorgangs betrug die Substrattemperatur etwa 500°C.

3.6.2.1 Atmosphärisches Plasmaspritzen

Es wurden drei Paneele mittels atmosphärischem Plasmaspritzen (APS) beschichtet, die sich lediglich im H_2 -Sekundärgasvolumenstrom unterscheiden (siehe Tabelle 3.7). Der Plasmabrenner wurde bei einer eingestellten Lichtbogenstromstärke von 500 A

mit pulverförmigem AEROXIDE® P25 als Präkursor ohne weitere Zugabe von Additiven gespeist. Als Primärgas wurde Argon mit 40 l/min verwendet. Die Beschichtungsvorgänge erfolgten jeweils einseitig mit einem einzelnen Spritzgang bei einem Fördergasvolumenstrom von 7 l/min und einem Abstand zwischen Düse und Paneel von 130 mm. Eine thermische Nachbehandlung fand bei 600°C mit einer Aufheizrate von 5 K/min und einer Haltedauer von 2 h statt, um Sauerstofffehlstellen zu reduzieren.

Tabelle 3.7: Variation des Sekundärgasstroms (H_2) APS-beschichteter Paneele

Kurzbezeichnung	APS-4	APS-6	APS-8
Trägerpaneel	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>
Sekundärgasstrom (H_2)	4 l/min	6 l/min	8 l/min

3.6.2.2 Suspensionsplasmaspritzen

In dieser Arbeit wurden insgesamt 14 verschiedene mit dem Suspensionsplasmaspritzverfahren (SPS) beschichtete Paneele untersucht. Im Unterschied zum APS-Verfahren werden beim SPS-Verfahren die Beschichtungswerkstoffe als Suspension in den Plasmabrenner befördert. Hierdurch wird die Temperatur als wichtiges Steuerglied für das Beschichtungsergebnis beeinflusst. Als Basiswerkstoff diente ausschließlich AEROXIDE® P25, bei welchem mittels XRD relativ geringe Anatas/Rutil-Verhältnisse gemessen wurden. Vorstudien zeigten jedoch, dass P25 im Vergleich zu anderen TiO_2 -Pulvern dennoch einen besseren photokatalytischen Abbau von Methylenblau erreicht (Vu, 2018). Der Feststoffgehalt betrug in allen Suspensionen 10 %, um die Viskosität entsprechend niedrig zu halten. Daneben beeinflusst auch die Zusammensetzung des Flüssiganteils die Temperatur und Viskosität und damit indirekt die Schichtcharakteristik. Für die in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen wurde neben reinem de-ionisiertem Wasser (DW) auch eine Mischung aus 75 % DW und 25 % Isopropanol (C_3H_8O) genutzt, um die Folgen einer geringeren Verdampfungsenthalpie zu untersuchen (Tabelle 3.8). Mittels Rheometer wurde durch diese Mischung ein Anstieg der durchschnittlichen Viskosität von 1,6 mPa·s auf 3,5 mPa·s ermittelt.

Tabelle 3.8: Beschichtungsparameter der SPS-beschichteten Paneele mit 25 % Isopropanolanteil im Suspensionsmedium

Kurzbezeichnung	SPS-75	SPS-75/5	SPS-75/6
Trägerpaneel	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>
Isopropanolanteil	25 %	25 %	25 %
Additive	-	-	-
beschichtete Seiten	1	1	1
Spritzgänge	2	2	2
Therm. Nachbehandlung	-	500°C	600°C

Generell verhalten sich die verwendeten 10 %-igen P25-Suspensionen wie Newton'sche Fluide, bei denen die Schergeschwindigkeit linear proportional zur

Scherspannung ansteigt (Vu, 2018). Für jede Beschichtungscharge wurde ein Suspensionsvolumen von ca. 3–5 Liter vorbereitet und aufgrund der Agglomerationsneigung in einem Attritor mit ZrO₂-Mahlkugeln (Durchmesser: 0,5–0,9 mm) für jeweils eine Stunde gemahlen. Die Lichtbogenstromstärke beim Schichtauftrag betrug 600 A, wodurch sich das Anatas-Rutil-Verhältnis nicht wesentlich unterscheidet von Schichten mit 500 A (Vu, 2018). Die Distanz zwischen Brenner und Substrat betrug 70 mm, die Suspensionsförderrate 36 ml/min. Der Primärgasstrom wurde auf 40 l/min Argon, der Sekundärgasstrom auf 8 l/min Wasserstoff eingestellt. Ein Großteil der Paneele wurde im Anschluss an die Beschichtung mit einer Aufheizrate von 5 K/min und einer Haltedauer der Endtemperatur von zwei Stunden thermisch nachbehandelt.

Demgegenüber wurden Modellbeschichtungen mit reinem Wasser als Suspensionsmedium hergestellt, welche in einem erweiterten Temperaturbereich von 400–600°C thermisch nachbehandelt wurden (Tabelle 3.9). Dieser Temperaturbereich ist bei TiO₂ förderlich für die Kristallitbildung, während gleichzeitig die Umwandlung von Anatas in Rutil noch nicht in vollem Umfang stattfindet.

Tabelle 3.9: Temperaturbereiche der Nachbehandlung SPS-beschichteter Paneele mit Reinstwasser als Suspensionsmedium

Kurzbezeichnung	SPS-100	SPS-100/4	SPS-100/5	SPS-100/6	SPS-20
Trägerpaneel	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>
Isopropanolanteil	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Additive	-	-	-	-	-
beschichtete Seiten	1	1	1	1	1
Spritzgänge	2	2	2	2	1
Nachbehandlung	-	400°C	500°C	600°C	500°C

Mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde am Beispiel von AEROXIDE® P25 ermittelt, dass die Umformung von Anatas zu Rutil bereits unterhalb von 500°C beginnt und zwischen 600–700°C ihren Höhepunkt erreicht (Vu, 2018). Allerdings kann in diesem Temperaturfenster atmosphärischer Sauerstoff mögliche Fehlstellen im Kristallgitter besetzen, die den photokatalytischen Wirkungsgrad der Schicht verschlechtern können. Beim Paneel SPS-20 wurde *AEROPERL® P25/20*, statt wie in allen anderen Fällen *AEROXIDE® P25*, als Photokatalysator für die Suspension verwendet. Während es sich rein chemisch um den gleichen TiO₂-Rohstoff handelt, kann die deutlich größere Partikelform die Suspensionseigenschaften beim Beschichten beeinflussen. Auch wurde bei SPS-20 nur ein Spritzgang vollzogen, um die Schichtdicke möglichst dünn zu halten.

Wolframtrioxid (WO₃) wird in der Keramikindustrie als Gelbpigment und zur Herstellung kratzfester, ultradünner Oxidschichten verwendet. Es zeigt jedoch auch photokatalytische Eigenschaften und wird z. B. als Dotierstoff für Titandioxid eingesetzt um

den Anatas-Gehalt und die spezifische Katalysatoroberfläche zu erhöhen, sowie die Ausnutzung von sichtbarem Licht zu verbessern (Ioannidou et al., 2017). Das Lichtabsorptionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 380 nm, während die Bandlücke bei etwa 3,21 eV errechnet wird (Nguyen et al., 2019; Fakhri und Behrouz, 2015). Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden TiO₂-Beschichtungen mit WO₃-Anteilen von 1 wt% und 10 wt% hybridisiert. Innerhalb dieser Charge wurden zwei Paneele auch beidseitig beschichtet, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den anderen Beschichtungsverfahren zu erhalten. Oberhalb von 10 wt% werden allerdings keine positiven Effekte mehr beobachtet (Vu, 2018). Zusätzlich wurde ein Paneel mit Zirconium(IV)-oxid-Zusatz (ZrO₂) beschichtet (Tabelle 3.10). ZrO₂ zeigt ebenfalls gute photokatalytische Eigenschaften und kann bei TiO₂ die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil verzögern (Hanaor und Sorrell, 2011). Bei der Ermittlung der Bandlückenenergie liegen die Literaturangaben jedoch in einem sehr weiten Feld zwischen 2,3 eV und 5 eV (Basahel et al., 2015; Polisetti et al., 2011).

Tabelle 3.10: SPS-beschichtete Paneele mit Hybridkatalysatoren

Kurzbezeichnung	SPS-w0	SPS-w0/2	SPS-w1	SPS-w10	SPS-w10/2	SPS-100/Zr
Trägerpaneel	B	B	B	B	B	B
Isopropanolanteil	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Additive	-	-	1 % WO ₃	10 % WO ₃	10 % WO ₃	3,33 % ZrO ₂
beschichtete Seiten	1	2	1	1	2	1
Spritzgänge	1	1	1	1	1	2
Nachbehandlung	500°C	500°C	500°C	500°C	500°C	-

3.6.3 Nasschemische Verfahren

Für diese Arbeit wurden vom IFKB insgesamt 48 verschiedene Paneele im Labormaßstab nasschemisch beschichtet. Abhängig vom Härtingsprozess und den Beschichtungswerkstoffen kamen vier verschiedene nasschemische Beschichtungsverfahren zum Einsatz. Für einzelne Exemplare wurden zusätzlich kleine Probestücke (20 x 20 mm) mitbeschichtet, welche aufgrund ihrer geringen Größe für erweiterte Materialcharakterisierungen herangezogen werden können.

Die verschiedenen hergestellten nasschemischen Schichten unterscheiden sich u. a. durch Variation von Werkstoffzusammensetzung, Vorbehandlung, Einfluss der Sol-Standzeit, Material und Oberflächenmodifikation der Trägermaterialien, sowie Temperatur und Dauer der Nachbehandlung. Mit vier Ausnahmen (siehe Kap. 3.6.3.2) erfuhr sonst alle nasschemisch beschichteten Paneele eine thermische Nachbehandlung zur Härtung und Verbesserung der Schichthaftung. Die Aufheizrate zum Erreichen der Behandlungstemperatur betrug bis auf zwei Ausnahmen (siehe Kap. 3.6.3.1) i. d. R. 300 K/h. Die meisten Schichten wurden mittels Tauchbeschichtung (dip coating) aufgebracht (abweichende siehe Kap. 3.6.3.1 & 3.6.3.2). Hierzu wurde von der Firma

Leiblein GmbH eine motorisierte Beschichtungsapparatur entwickelt und hergestellt, mit welcher eine konstante Geschwindigkeit für den Tauchvorgang eingehalten werden kann (siehe Anhang A.6). Die Eintauchgeschwindigkeit kann über die Frequenz gesteuert werden und wurde im Rahmen dieser Arbeit auf 20 cm/min eingestellt. Austauschbare Halterungsadapter ermöglichen sowohl das Eintauchen kleiner Paneele im Labormaßstab (100 x 100 mm), als auch größerer Paneele für die halbtechnische Pilotanlage (500 x 500 mm) in den Tauchbehälter.

3.6.3.1 Sol-Gel-Verfahren mit TiO_2 -Präkursor

Bei den klassischen Sol-Gel-Verfahren dienen Präkursoren mit den schichtbildenden Ausgangsstoffen als Grundlage für die Sol-Gel-Reaktion. Für die in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen kamen die Präkursoren Tetraisopropylorthotitanat bzw. Titan(IV)-Isopropoxid (TTIP, Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) und Titantetrabutanolat bzw. Titan(IV)-n-butoxid (TBOT, Summenformel: $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$) zur Verwendung, welche häufig für die Herstellung sehr dünner Titandioxidschichten verwendet werden. Beide Präkursoren wurden von Alfa Aesar der Thermo Fisher (Kandel) GmbH bezogen. Werden die Präkursoren zunächst getrocknet oder pyrolysiert und dann gemahlen, lassen sich daraus auch photokatalytisch aktive Mikro- und Nanopartikel herstellen. Bei den in Tabelle 3.11 beschriebenen Paneelbeschichtungen wurde pulverförmiges TiO_2 auf solche Weise erzeugt. Zunächst wurde TTIP im Verhältnis 2:3 mit Ethanol vermischt und für 10 min gerührt. Diese Lösung wurde mit der halben volumetrischen Menge einer Aceton-Ethanol-Mischung (1:2) ergänzt und für > 1 h gerührt, bis ein Farbumschlag von farblos über gelb nach grau-weiß erfolgte. Das so entstandene Sol lagerte für 72 h bei Raumtemperatur bis zur Gelierung mit anschließender Trocknung im Ofen bei 50°C für 72 h. Durch Mahlen mit Zirkonoxidkugeln entstanden daraus feine Pulver, welche bei verschiedenen Temperaturen im Bereich $500\text{--}800^\circ\text{C}$ nachbehandelt wurden. Wang et al. geben ca. 466°C für die beginnende Umwandlung von amorphem TiO_2 in Anatas und ab etwa 728°C für eine vollständige Umwandlung von Anatas in Rutil an (Wang et al., 2016a). Die Aufheizrate betrug jeweils 300 K/h mit einer Haltezeit bei Zieltemperatur von 1 h. An der Pulverfarbe ließ sich bereits erkennen, dass erst ab ca. 600°C die grau-bräunliche Färbung vollständig durch die typisch weiße Farbe der kristallinen Anatas-Modifikation ersetzt wurde, sich unterhalb dieser Temperatur also noch amorphe Partikel in der Probe befanden. Die Trägerpaneelvorbehandlung erfolgte im Ultraschallbad mit Ammoniaklösung für 30 min. Der Suspension aus vorbereiteten Pulvern und Wasser wurden 5 wt% (bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt FG) des chemischen Bindemittels LITHOPIX P1 von Zschimmer & Schwarz GmbH & Co. KG zugesetzt. Abweichend zu den anderen nasschemischen Beschichtungen wurden diese Varianten nicht getaucht, sondern die vorbehandelten Paneele manuell besprüht. Die gesprühten Schichten wurden über Nacht bei 105°C bis zur Massekonstanz getrocknet, da bereits geringste Feuchtegehalte ein Aufplatzen der Schicht beim Sintern auslösen können. Eine Nachbehandlung erfolgte bei 500°C . Ab

dieser Temperatur kann das Bindemittel auf Basis einer Monoaluminiumphosphatlösung durch Umwandlung in höherkondensierte Metaphosphate eine sehr hohe Schichtfestigkeit erzeugen (Z & S, 2016).

Tabelle 3.11: Beschichtungsparameter für Schichten aus TTIP-Präkursor mit unterschiedlicher Pulverbehandlungstemperatur

Kurzbezeichnung	TTIP-500	TTIP-550	TTIP-600	TTIP-650	TTIP-700	TTIP-800
Pulverbehandlung	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	800°C
Trägerpaneel	B100	B100	B100	B100	B100	B100
Additive	5 wt% P1 (FG)					
Beschichtungsvorgang	Sprühen	Sprühen	Sprühen	Sprühen	Sprühen	Sprühen
Nachbehandlung	500°C / 1 h					

Als zweite Variante wurden Paneele direkt mit präkursorbasierten Solen beschichtet. Die Sole bestanden jeweils aus 78,36 vol% Ethanol, 20 vol% TTIP, 1,2 vol% destilliertem Wasser, sowie 0,44 vol% Salzsäure (37 %-ig) ohne Zugabe weiterer Additive. Ein Teil der Sole wurde am Tag der Herstellung direkt zur Beschichtung unterschiedlich modifizierter Trägerpaneele verwendet (TTIP-B100 & TTIP-B), während der andere Teil für sieben Tage im Laborabzug gelagert wurde (Tabelle 3.12). Hierdurch soll der Einfluss der Sol-Standzeit auf das Beschichtungsergebnis untersucht werden, welche bei offener Lagerung die Sol-Viskosität erhöhen kann. Auch wurde mit der gealterten Charge der Einfluss verschiedener Trägersubstratvorbehandlungen untersucht. Während zunächst alle Substrate für jeweils 15 min in ein Ultraschallbad (US) mit Ammoniaklösung und anschließend je 15 min in US mit DW gelegt wurden, erfolgte die Endreinigung entweder mit Isopropanol oder mit einem der in Kap. 3.6.1 erwähnten Spezialreiniger. Nach jeweils drei Tauchbeschichtungsvorgängen wurden die Paneele für 1 h an der Luft vorgetrocknet und anschließend für mindestens 12 h bei 110°C vollständig getrocknet. Die Temperaturnachbehandlung erfolgte bei 600°C für jeweils 2 h mit einer Aufheizrate von 300 K/h, um eine möglichst vollständige Umwandlung von amorphem in kristallines TiO₂ zu gewährleisten.

Tabelle 3.12: Beschichtungsparameter für direkt aus TTIP hergestellte Sol-Gel-Schichten

Kurzbezeichnung	TTIP-B100	TTIP-B	TTIP-v0	TTIP-v1	TTIP-v2	TTIP-v3
Trägerpaneel	B100	B	B	B	B	B
Vorbehandlung	C ₃ H ₈ O	C ₃ H ₈ O	C ₃ H ₈ O	NR1301	NR1303	NR1304
Sol-Standzeit	-	-	7 Tage	7 Tage	7 Tage	7 Tage
Additive	-	-	-	-	-	-
Tauchgänge	3	3	3	3	3	3
Nachbehandlung	600°C / 2 h	600°C / 2 h	600°C / 2 h	600°C / 2 h	600°C / 2 h	600°C / 2 h

Als dritte Variante wurde mit TBOT ein alternativer Präkursor zu TTIP untersucht (Tabelle 3.13). Dieser wurde durch Zugabe von Wolframsäure (H_2WO_4) mit kleinen Mengen WO_3 hybridisiert. Weitere Bestandteile zur Sol-Herstellung waren Salzsäure, Ethanol und Essigsäure. Zusätzlich wurde das Triblock-Copolymer F-127 für eine Verbesserung der Oberflächenhaftung verabreicht. Die Vorgehensweise zur Sol-Zubereitung und Herstellung der Schichten orientierte sich an den Angaben von Ismail & al., welche hiermit deutlich höhere photokatalytische Effizienzen gegenüber reinen TiO_2 -Präkursoren erzielen konnten (Ismail et al., 2016). Bei den beschichteten Prototypen kamen unterschiedlich modifizierte Trägerpaneele zum Einsatz, welche im US-Bad für jeweils 15 min mit Ammoniaklösung und in DW vorbehandelt wurden. Die Endreinigung erfolgte mit dem Spezialreiniger NR1301. Um thermischen Spannungen der Schicht vorzubeugen, wurde die Zieltemperatur der Nachbehandlung auf $450^\circ C$ mit einer geringeren Aufheizrate von 60 K/h eingestellt und über vier Stunden gehalten.

Tabelle 3.13: Beschichtungsparameter für TBOT-basierte Sol-Gel-Schichten

Kurzbezeichnung	TBOT-B	TBOT-BF60
Trägerpaneel	<i>B</i>	<i>BF60</i>
Additive	WO_3 (3 wt% bez. auf TiO_2)	WO_3 (3 wt% bez. auf TiO_2)
Tauchgänge	2	2
Aufheizrate	60 K/h	60 K/h
Nachbehandlung	$450^\circ C$ / 4 h	$450^\circ C$ / 4 h

3.6.3.2 Wasserglas-Verfahren

Bei den wasserglasbasierten Verfahren wurde jeweils AEROXIDE® P25 mit einer Wasserglas-Suspension für 60 min verrührt und homogenisiert, um Agglomeratbildung vorzubeugen. Untersuchungen im Rahmen eines Forschungsprojekts im Vorfeld dieser Arbeit ergaben, dass sich sowohl hinsichtlich der Lichttransmissionseigenschaften als auch der Schichthaftung Lithiumwasserglas als vorteilhaft gegenüber Kali- oder Natronwasserglas erwies. Für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten 13 Paneele im Labormaßstab wurde ausschließlich Lithiumwasserglas (Li_2SiO_3) verwendet, welches von der Firma Kreidezeit Naturfarben GmbH als 20 %-ige Suspension bezogen wurde.

Tabelle 3.14: Variation von Beschichtungswerkstoffen und Schichtaufbringung bei wasserglas-beschichteten Paneelen

Kurzbezeichnung	WG-d1	WG-s1	WG-d2	WG-s2
Trägerpaneel	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>
TiO_2 -Gehalt	2 wt%	2 wt%	4 wt%	4 wt%
Li_2SiO_3 -Gehalt	2 wt%	2 wt%	2 wt%	2 wt%
Additive	-	-	-	-
Tauchgänge	3	-	3	-

Sprühgänge	-	3	-	3
Nachbehandlung	-	-	-	-

Bei der in Tabelle 3.14 dargestellten Beschichtungscharge erfolgte die Paneelvorbehandlung für 30 min im US-Bad mit NH_4OH . Der Unterschied liegt in der Art der Schichtaufbringung (Sprühen oder Tauchen), sowie in der Zusammensetzung der Beschichtungswerkstoffe. Nach 24 h Lufttrocknung bei Raumtemperatur folgte eine Niedertemperaturtrocknung im Ofen bei 50°C für 24 h, sowie für 1 h bei 105°C .

Um die Schichthaftung zu verbessern, wurden die weiteren wasserglasbeschichteten Prototypen mit zusätzlichen Additiven versehen und einer thermischen Nachbehandlung (Aufheizrate: 300 K/h) unterzogen. Hierbei wurde neben dem in Kap. 3.6.3.1 vorgestellten chemischen Bindemittel LITHOPIX P1 auch der auf Aluminiumphosphat basierende Wasserglashärter LITHOPIX P26, sowie das wärmefixierbare Siebdruckmedium für Glas KD 2928 der Zschimmer & Schwarz GmbH & Co. KG nach empfohlenen Mengenangaben des Herstellers eingesetzt. Im alkalischen Milieu der Wassergläser hydrolysieren die sauren Additive, wodurch Kieselsäure kontrolliert und irreversibel ausfällt und die Schicht aushärtet. Bei Erhitzen auf ca. 500°C können zudem durch Entstehung höherkondensierter Phosphate verbesserte Schichtfestigkeiten erreicht werden. Die massenspezifischen Zugabeanteile der Additive bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt (FG) bzw. Wasserglasgehalt (WG) sind in Tabelle 3.15 angegeben. Die Vorbehandlung der Trägersubstrate erfolgte für 30 min im US-Bad mit NH_4OH . Bei WG5-B wurden mit frischen Ansätzen dieselben Beschichtungsparameter wie bei WG-a1 zu einem späteren Zeitpunkt wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Beschichtung zu testen. Unmittelbar vor der thermischen Nachbehandlung erfolgte jeweils eine 24-stündige Lufttrocknung bei Raumtemperatur, gefolgt von einer Ofentrocknung bei 110°C für 24 h. Bei Einsatz des Wasserhärter P26 ist laut Herstellerangaben keine thermische Nachbehandlung erforderlich, weshalb das Paneel WG-a2 nur bei niedrigeren Temperaturen im Ofen getrocknet wurde.

Tabelle 3.15: Zugabe von Additiven bei wasserglas-beschichteten Paneelen

Kurzbezeichnung	WG-a1	WG-a2	WG-a3	WG5-B100	WG5-B
Trägerpaneel	B	B	B	B100	B
TiO ₂ -Gehalt	5 wt%	5 wt%	5 wt%	5 wt%	5 wt%
Li ₂ SiO ₃ -Gehalt	5 wt%	5 wt%	2 wt%	5 wt%	5 wt%
Additive	5 wt% P1 (FG)	30 wt% P26 (WG)	25 wt% KD2928 (WG)	5 wt% P1 (FG)	5 wt% P1 (FG)
Tauchgänge	3	3	3	3	3
Nachbehandlung	$500^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$	$105^\circ\text{C} / 72 \text{ h}$	$500^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$	$500^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$	$500^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$

Tabelle 3.16: Variation von Trägersubstrat und Nachbehandlungstemperatur für wasserglasbeschichtete Paneele im Labor- und Pilotmaßstab

Kurzbezeichnung	WG3-B	WG3-UC	WG-B100	WG-B	P-WG
Trägerpaneel	<i>B</i>	<i>UC</i>	<i>B100</i>	<i>B</i>	<i>UC300P</i>
Spezialreiniger	-	-	<i>NR1301</i>	<i>NR1301</i>	<i>NR1301</i>
TiO ₂ -Gehalt	5 wt%				
Li ₂ SiO ₃ -Gehalt	5 wt%				
Additive	5 wt% <i>P1</i> (<i>FG</i>)				
Tauchgänge	1	2	2	2	2
Nachbehandlung	300°C / 1 h	300°C / 1 h	500°C / 1 h	500°C / 1 h	500°C / 1 h

Weiterhin wurde der Einfluss der Trägersubstrate, der Vorbehandlung sowie der Nachbehandlungstemperatur mit Wasserglasbeschichtungen untersucht. Zusätzlich wurde die Anzahl der Tauchgänge zugunsten dünnerer Schichten reduziert. Die geplante Minimierung auf lediglich einen Tauchgang wurde jedoch nur in einem einzigen Fall realisiert (WG3-B). In den anderen Fällen erfolgte jeweils ein zweiter Tauchgang direkt im Anschluss, um die Benetzung zu verbessern. Für die Vorbehandlung waren 30 min im US-Bad mit NH₄OH angesetzt. Sofern zur Endreinigung ein Spezialreiniger (siehe Kap. 3.6.1) zum Einsatz kam, erfolgte das vorherige US-Bad für 15 min in NH₄OH und für weitere 15 min in DW. Die Beschichtungsparameter der Prototypen WG-B100 bzw. WG-B wurden für die Beschichtung von 10 Paneelen im Pilotmaßstab 500 x 500 mm (P-WG) herangezogen. Eine Übersicht der Parameter ist zu finden in Tabelle 3.16.

3.6.3.3 Kieselzol-Verfahren

Mit dem Kieselzol-Verfahren wurden für diese Arbeit zwölf Paneele im Labormaßstab beschichtet. Hierbei wurde Kieselzol (CS) LUDOX[®] SM als 30 wt%-ige SiO₂-Suspension des Herstellers Merck KGaA zusammen mit AEROXIDE[®] P25 in de-ionisiertes Wasser eingemischt und für > 1 h homogenisiert, wobei die entsprechenden Massenanteile variiert wurden. Zur besseren Stabilisierung wurde jeder Suspension 0,1 wt% Natriumlaurylsulfat (NaC₁₂H₂₅SO₄) beigemischt. Für die Vorbereitung wurden die Trägersubstrate für 30 min im US-Bad mit NH₄OH behandelt. Nach der Tauchbeschichtung erfolgte eine Lufttrocknung bei RT für 24 h sowie eine weitere Trocknung bei 110°C für 24 h vor der jeweils halbstündigen thermischen Nachbehandlung. Ein Teil der so beschichteten Paneele wurde im Anschluss im Dunkeln für 1 h in eine Silbernitrat(AgNO₃)-Lösung mit einer Konzentration von 5 g/l getaucht. Silber fungiert dort aufgrund seiner Oxidationsstufe als Elektronendonator. Eine solche n-Dotierung kann durch alternative Elektronentransfer-Routen dazu dienen, die photokatalytische Aktivität und die Bandlückenenergie zur Verbesserung der Nutzung von sichtbarem Licht zu erhöhen. Für eine photochemische Reduktion des Silbernitrats wurde jede Paneeelseite für jeweils 30 min mit UV-C-Licht (siehe Kap. 3.3) bestrahlt bis eine Farbänderung von weiß zu bräunlich erkennbar war. Nach einer mehrstündigen Lufttrocknung wurden die

Paneele anschließend für 30 min unter Stickstoffatmosphäre bei 300°C nachgetempert, um Ag nicht als Silberoxid, sondern als metallisches Silber einzubringen (García-Serrano et al., 2009). Nach Gao et al. sind bei diesen Temperaturen und Behandlungszeiten die besten Ergebnisse hinsichtlich Lichtabsorption und photokatalytischer Aktivität zu erwarten (Gao et al., 2015). Eine Zusammenfassung der angewandten Beschichtungsparameter befindet sich in Tabelle 3.17.

Tabelle 3.17: Variation der Suspensionszusammensetzung bei Kieselol-Beschichtungen mit und ohne AgNO₃-Dotierung

Kurzbezeichnung	CS113	CS113-Ag	CS112	CS112-Ag	CS122	CS122-Ag
Trägerpaneel	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>
TiO ₂ : CS : DW	1 : 1 : 3	1 : 1 : 3	1 : 1 : 2	1 : 1 : 2	1 : 2 : 2	1 : 2 : 2
Tauchgänge	2	2	2	2	2	2
Behandlungs- temperatur	550°C / 30 min	550°C / 30 min	550°C / 30 min	550°C / 30 min	550°C / 30 min	550°C / 30 min
Dotierung	-	AgNO ₃	-	AgNO ₃	-	AgNO ₃
Nachbehandlung	-	300°C (N ₂) / 30 min	-	300°C (N ₂) / 30 min	-	300°C (N ₂) / 30 min

Um den Einfluss der Trägersubstratoberflächenmodifikation zu untersuchen, wurden zwei Prototypen im Labormaßstab mit ansonsten identischen Beschichtungsparametern hergestellt. Im Unterschied zu den in Tabelle 3.17 aufgeführten Paneelen kam für die Vorbehandlung nach 15 min US-Bad in NH₄OH und weiteren 15 min in DW ein Spezialreiniger (siehe Kap. 3.6.1) zum Einsatz. Zusätzlich erfolgte mit einer Aufheizrate von 300 K/h eine Temperaturnachbehandlung bei 500°C, da bei höheren Temperaturen Phasenumwandlungen von Anatas in Rutil zu erwarten sind (Vu, 2018). Weitere Beschichtungsparameter sind aufgeführt in Tabelle 3.18. Diese Parameter dienen auch als Grundlage für die Beschichtung von insgesamt zehn Paneelen im Pilotmaßstab 500 x 500 mm (P-CS).

Tabelle 3.18: Variation des Trägersubstrats für kieselol-beschichtete Paneele im Labor- und Pilotmaßstab

Kurzbezeichnung	CS-B100	CS-B-1	P-CS
Trägerpaneel	<i>B100</i>	<i>B</i>	<i>UC300P</i>
Spezialreiniger	<i>NR1301</i>	<i>NR1301</i>	<i>NR1301</i>
TiO ₂ : CS : DW	1 : 1 : 3	1 : 1 : 3	1 : 1 : 3
Tauchgänge	2	2	2
Nachbehandlung	500°C / 1 h	500°C / 1 h	500°C / 1 h

Nachträglich wurden im Labormaßstab vier weitere Paneele mit unterschiedlich oberflächenmodifizierten Trägermaterialien nach ähnlichem Prozedere wie in Tabelle 3.18 beschichtet. Um das temperaturempfindlichere Kalk-Natron-Weißglas als Trägerma-

terial nicht übermäßig zu belasten, wurde die Temperaturnachbehandlung in allen Fällen auf 10 min verkürzt. Detailliertere Angaben zu den Beschichtungsparametern sind aufgelistet in Tabelle 3.19.

Tabelle 3.19: Variation oberflächenmodifizierter Trägersubstrate bei Kieselzol-Beschichtung mit verkürzter Temperaturnachbehandlung

Kurzbezeichnung	CS-B-2	CS-BF60b	CS-BF100b	CS-UC300b
Trägerpaneel	B	BF60b	BF100b	UC300b
Spezialreiniger	NR1301	NR1301	NR1301	NR1301
TiO ₂ : CS : DW	1 : 1 : 3	1 : 1 : 3	1 : 1 : 3	1 : 1 : 3
Tauchgänge	2	2	2	2
Nachbehandlung	500°C / 10 min	500°C / 10 min	500°C / 10 min	500°C / 10 min

3.6.3.4 Adhäsive Verfahren mit kommerziellen Präkursoren

In Kontrast zu den zuvor beschriebenen nasschemisch beschichteten Paneelen mit bekannten Präkursoren wurden in dieser Arbeit zusätzlich neun Prototypen mit marktverfügbaren TiO₂-haltigen Fertigdispersionen für die Erzeugung transparenter photokatalytischer Schichten hergestellt. Die drei eingesetzten Produkte wurden von der Firma Photokat Oberflächentechnologie GmbH bezogen. U. a. handelt es sich dabei um das Produkt TA2219 (2,3–2,5 % TiO₂), welches laut Hersteller in einem erweiterten Lichtspektrum bis 475 nm aktiv ist und somit auch mit künstlicher Innenraumbeleuchtung genutzt werden kann. Die empfohlene Anwendung liegt in der Entfernung von Luftschadstoffen und Gerüchen in Innenräumen bei Auftrag auf Putz oder Tapete (Photokat, 2017c). Die Dispersion TA2206 (0,75–1,0 % TiO₂) für Innenräume ist darüber hinaus mit Silberionen dotiert und soll damit zusätzlich die Verbreitung von Keimen, Viren und Bakterien auf Oberflächen unterbinden (Photokat, 2017a). Das Produkt TA2207 (0,9 % TiO₂) wurde speziell für den Außenbereich zur Vermeidung von Algen- und Schimmelbefall auf Fassaden unter Verwendung solarer UV-Strahlung entwickelt (Photokat, 2017b).

Alle drei Produkte sind bereits mit kristallinem, photokatalytisch aktivem TiO₂ versehen und erfordern nach Aufbringung eine mehrstündige bis mehrtägige Trocknung und Aushärtung bei Umgebungstemperaturen von > 15°C bzw. RT. Um die Schichthaftung für den Unterwassergebrauch zu verbessern, erfolgte bei den für diese Arbeit erstellten Beschichtungen eine zusätzliche thermische Nachbehandlung bei 300°C. Jede Fertigdispersion wurde auf jeweils drei Paneele aufgebracht, bei denen bei der Trägerpaneelvorbehandlung in Anschluss an das US-Bad jeweils verschiedene (in Kap. 3.6.1 beschriebene) kommerzielle Spezialreiniger verwendet wurden. Eine Übersicht der Beschichtungen und Vorbehandlungen befindet sich in Tabelle 3.20, Tabelle 3.21 und in Tabelle 3.22.

Tabelle 3.20: Parameter zu Paneelbeschichtungen mit TA2206

Kurzbezeichnung	TA06-1	TA06-2	TA06-3
Trägerpaneel	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>
Spezialreiniger	<i>NR1301</i>	<i>NR1303</i>	<i>NR1304</i>
Tauchgänge	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>
Lufttrocknung	<i>5 Tage (RT)</i>	<i>5 Tage (RT)</i>	<i>5 Tage (RT)</i>
Nachbehandlung	<i>300°C / 1 h</i>	<i>300°C / 1 h</i>	<i>300°C / 1 h</i>

Tabelle 3.21: Parameter zu Paneelbeschichtungen mit TA2207

Kurzbezeichnung	TA07-1	TA07-2	TA07-3
Trägerpaneel	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>
Spezialreiniger	<i>NR1301</i>	<i>NR1303</i>	<i>NR1304</i>
Tauchgänge	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>
Lufttrocknung	<i>3 Tage (RT)</i>	<i>3 Tage (RT)</i>	<i>3 Tage (RT)</i>
Nachbehandlung	<i>300°C / 1 h</i>	<i>300°C / 1 h</i>	<i>300°C / 1 h</i>

Tabelle 3.22: Parameter zu Paneelbeschichtungen mit TA2219

Kurzbezeichnung	TA19-1	TA19-2	TA19-3
Trägerpaneel	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>
Spezialreiniger	<i>NR1301</i>	<i>NR1303</i>	<i>NR1304</i>
Tauchgänge	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>
Lufttrocknung	<i>1 Tag (RT)</i>	<i>1 Tag (RT)</i>	<i>1 Tag (RT)</i>
Nachbehandlung	<i>300°C / 1 h</i>	<i>300°C / 1 h</i>	<i>300°C / 1 h</i>

3.6.4 Magnetronspütern

Mit der Magnetron-Zerstäubung ist die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) die dritte Beschichtungsmethode, welche in dieser Arbeit erprobt wurde. Es wurden zwei Prototypen in verschiedenen Anlagen auf Borosilikatglas mit TiO_x als Beschichtungswerkstoff (Target) produziert. Weitere Angaben befinden sich in Tabelle 3.23.

Tabelle 3.23: Technische Angaben der PVD-beschichteten Paneele

Kurzbezeichnung	PVD-1	PVD-2
Hersteller	<i>ROWO Coating Gesellschaft für Beschichtung mbH</i>	<i>Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST</i>
Trägerpaneel	<i>B</i>	<i>B</i>
Beschichtete Seiten	<i>1</i>	<i>2</i>
Schichtdicke	<i>0,015 µm</i>	<i>0,1 µm</i>
Nachbehandlung	<i>400°C / 1 h</i>	<i>400°C / 1 h</i>

Die thermische Nachbehandlung der Beschichtung erfolgte am IFKB der Universität Stuttgart mit einer Aufheizrate von 5 K/min und einer Stunde Haltenzeit bei 400°C.

3.7 Medien und Modellsubstanzen

Trinkwasser durch das öffentliche Leitungsnetz wurde über die Bodensee-Wasserversorgung bezogen. Ein Auszug der Laboranalysen zur Wasserqualität befindet sich in Anhang A.4 und kann auch jederzeit online aufgerufen werden (BWV, 2019).

Für die meisten Versuchsansätze wurde Reinstwasser (RW) verwendet, welches durch Aufbereitung von Leitungswasser in einer Reinstwasseranlage Seralpur Pro 90 CN der Seral GmbH gewonnen wurde. In mehreren Stufen wird das Wasser dabei durch Ultrafiltrationsmembranen, Aktivkohleabsorber und Ionenaustauscher geführt, wodurch die Leitfähigkeit auf bis zu ca. 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ sinkt.

Zur Untersuchung der Hintergrundwassermatrix wurde im Vergleich zum Reinstwasser in einzelnen Versuchen ionenreicheres Grundwasser (BW) verwendet, welches in einem Brunnen auf dem Gebiet des ISWA in Stuttgart-Büsnau gefördert wird. Ein Wasseranalyseauszug befindet sich in Anhang A.4.

In weiteren Versuchen wurde als Hintergrundmatrix der Ablauf des Lehr- und Forschungsklärworks (LFKW) der Universität Stuttgart eingesetzt. Im LFKW wird kommunales und industrielles Abwasser mit einer Kapazität von ca. 10.000 Einwohnergleichwerten mechanisch und biologisch gereinigt. Nach einer Sedimentationsnachklärung erfolgt der letzte Behandlungsschritt mit einem Mikrosieb (MS) mit Maschenweite 20 μm . Für die Laborreaktoren wurden die benötigten Mengen jeweils tagesfrisch bezogen. Für Experimente zur Entfernung von Mikroverunreinigungen in der halbertechnischen Versuchsanlage wurden am 30.01.2019, am 13.03.2019 und am 17.08.2020 jeweils Stichproben von 1 m^3 des Mikrosiebablaufs in einem IBC-Gittertank gesammelt und bis zur Entnahme der Teilmengen für die jeweiligen Versuche kontinuierlich homogenisiert. MS-Ablaufwerte sind in Anhang A.4 angegeben. Ergänzend sind in Anhang A.5 Absorptionsspektren von Brunnenwasser und Ablauf MS dargestellt.

In den Entfärbungsversuchen wurde der blaue Farbstoff Methylenblau (MB) eingesetzt, welcher von der Firma Merck als Pulver bezogen wurde. Daraus wurde in regelmäßigen Abständen mit RW eine Stammlösung mit einer Konzentration von 10 mmol/l bzw. 3,2 g/l erstellt, aus der die benötigte Menge mit kalibrierten Pipetten entnommen wurde. Ein Standardversuch mit 10 $\mu\text{mol}/\text{l}$ (3,2 mg/l , bzw. 1,92 $\text{mg TOC}/\text{l}$) entspricht demnach einem pipettierten Volumen der Stammlösung von 0,25 ml bei 250 ml Versuchsvolumen V_V . Die Analytik der Stammlösung ergab einen CSB von 4.782 $\text{mg O}_2/\text{l}$, bzw. umgerechnet etwa 1,49 $\text{mg O}_2/\text{mg MB}$.

3.8 Analytik von Strahlung und Wasserparametern

Alle für die Analytik eingesetzten mechanischen oder elektronischen Geräte wurden entsprechend der Herstellerhinweise gewartet und kalibriert. Für Flüssigdosierungen

wurden EPPENDORF Mikropipetten und Transferpipetten mit variablem Volumen verwendet, für größere Volumina im Milliliterbereich auch Glaspipetten. Wägearbeiten wurden mit einer Precisa 125 A Analysewaage (Genauigkeit 0,1 mg) getätigt.

3.8.1 Spektroradiometrie

Die Abstrahlleistung von LEDs und Leuchtpaneelen wurde spektroradiometrisch unter Verwendung der Software OceanView mit einem Ocean FX Detektor der Firma Ocean Optics Inc. erfasst. Die Integrationszeit jeder Messung wird dabei automatisch so eingestellt, dass das größte Messsignal bei 85 % der Detektorkapazität liegt für eine größtmögliche Messpräzision ohne Gefahr einer Detektor-Übersättigung. Durch den sensiblen Messaufbau traten Schwankungen auf, die durch Mittelung über i. d. R. jeweils 10 Messwerte nivelliert wurden. Am Detektor ist über eine UV-durchlässige Quarzglasfaser QP400-2-SR-BX mit 400 µm Faserdurchmesser ein Kosinusdiffusor CC-3-UV-S mit Spectralon-Membran angebracht. Zur Messung der Bestrahlungsstärke als Absolutwert erfolgte für den Messaufbau herstellerseitig eine spektroradiometrische UV-VIS-Kalibrierung im Bereich 210–1.050 nm. Um die dennoch relativ große Messfehleranfälligkeit (z. B. aufgrund hoher Winkelsensitivität, empfindlicher Gerätschaften, Handling, etc.) zu vermindern, wurde eine additiv gefertigte PLA-Schablone (siehe Anhang A.9) für die Paneele im Labormaßstab (100 x 100 mm) mit vordefinierten, gleichverteilten Messstellen entwickelt und eingesetzt. Lichtmessungen erfolgten hiermit an jeweils 25 Messpunkten, womit die Anforderung von 9 Messpunkten der DIN CEN/TS 16599 übererfüllt wurde (DIN CEN/TS 16599 DIN SPEC 7397).

3.8.2 UV-VIS-Spektrometrie

Bei der UV-VIS-Spektrometrie wird ein Messstrahl spektral zerlegt und auf eine Probe geführt. Zur Bestimmung der Extinktion bzw. Lichtabsorption wird mit einem Detektor hinter der Probe die nicht absorbierte Strahlung erfasst und kann mit einer zuvor gemessenen Blindreferenz verglichen werden. Das Prinzip der Abschwächung der Strahlungsintensität durch eine Probe ist proportional zur Dicke der absorbierenden Schicht und kann mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz als Logarithmus der Lichttransmission beschrieben werden (Gottwald und Heinrich, 1998):

$$E_{\lambda} = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (3.2)$$

- E_{λ} : Extinktion des Stoffes bei der Wellenlänge λ [-]
- I_0 : Intensität des einfallenden Lichts [W/m^2]
- I_t : Intensität des austretenden Lichts zum Zeitpunkt t [W/m^2]
- ε_{λ} : molarer Extinktions- bzw. Absorptionskoeffizient für die Wellenlänge λ [m^2/mol]
- c : Konzentration des absorbierenden Stoffes [mol/l]
- d : optische Weglänge der Küvette / Schichtdicke der Probe [m]

Wenn der zu analysierende Stoff Licht in einem bestimmten Bereich absorbiert, gilt: je höher die Konzentration eines Stoffes in der Probe ist, desto mehr eingestrahktes Licht wird absorbiert. Dabei wird i. d. R. die Wellenlänge mit der größten Extinktion λ_{max} berücksichtigt, welche die Konzentrationsunterschiede am sensibelsten anzeigt. Wenn

sich eine homogene Probe während der Messung nicht durch Photoreaktionen verändert und das Licht nicht streut, kann die UV-VIS-Spektrometrie durch die Korrelation der Extinktion zur Konzentration der Probe eine schnelle, einfache und kostengünstige Methode zur Erfassung von Konzentrationen in begrenzten Bereichen darstellen. Da verschiedene Substanzen oft Licht bei verschiedenen Wellenlängen absorbieren, können durch die Veränderung der Absorptionsspektren Rückschlüsse auf die Substanz oder auf eine reaktive Veränderung (z. B. Abbau oder Umwandlung) gezogen werden. Aufschlussreich kann hierbei auch das Vorkommen charakteristischer isobestischer Punkte an Wellenlängen sein, bei welchen die Absorption sich im zeitlichen Verlauf nicht signifikant verändert (Florence und Naorem, 2014). Aus dem Quotienten der Extinktion E_λ und der Schichtdicke der Küvette d lässt sich der spektrale Absorptionskoeffizient SAK_λ errechnen (DIN 38404-3).

In den Versuchsreihen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene UV-VIS-Spektralphotometer für die Bestimmung der Reaktionskinetiken eingesetzt. Mit dem Komplettgerät DR 5000 von Hach-Lange GmbH kann im Wellenlängenbereich von 190 bis 900 nm mit einer Genauigkeit von 0,005 (für $E = 0$ bis 0,5) bzw. 1 % (für $E = 0,5$ bis 2) gemessen werden. Dabei wird im eingestellten Spektralbereich jede Wellenlänge mit einer Abtastrate von 900 nm/min erfasst. Die Wellenlängengenauigkeit beträgt ± 1 nm (Hach, 2008). Im Gegensatz dazu misst das Ocean FX von Ocean Optics Inc. kontinuierlich in vorgegebenen Zeitintervallen das gesamte Spektrum, aus dem dann die Extinktion bei einzelnen Wellenlängen herausgelesen werden kann. Der Messbereich des Ocean FX mit 10 μm -Spalt lässt sich im Wellenlängenbereich von 200–1.100 nm durch Veränderung der Integrationszeit (zwischen 10 μs und 10 s) bei einer Abtastrate von bis zu 4.500 Scans pro Sekunde individuell einstellen. Die Wellenlängengenauigkeit wird mit 0,8 nm angegeben (Ocean Optics, 2017). Als Strahlungsquelle dient eine DH-2000-BAL von Ocean Optics Inc. mit Deuterium und Halogenlampe, welche im Wellenlängenbereich von 215–2.500 nm stabilisiert ist und so ein Signalrauschen deutlich vermindert. Direkt an die Strahlungsquelle ist ein Küvettenhalter montiert, welcher über eine Glasfaser mit Durchmesser von 400 μm mit dem Detektor verbunden ist. Anzeige und Verarbeitung der Messwerte erfolgt über die Software OceanView. Die Temperatur beeinflusst sowohl Extinktion, als auch Lampenleistung und Messgenauigkeit der Spektrometer. Für das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer Ocean FX beträgt die thermische Abweichung 0,11 Pixel/ $^\circ\text{C}$ (Ocean Optics, 2017). Um weitere Fehlerquellen gering zu halten, wurde ein Signal-/Rauschverhältnis von 3:1 für die Peakwellenlänge möglichst deutlich überschritten, welches in der UV-VIS-Spektrometrie als „kleinste detektierbare Menge“ definiert ist (Gottwald und Heinrich, 1998). Für die Messungen wurden UV-durchlässige Quarz-Küvetten oder Quarz-Durchflussküvetten mit Zentrumshöhe 8,5 mm und einer Probenschichtdicke von 10 mm der Firma Hellma Analytics GmbH verwendet.

3.8.2.1 Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm

Der spektrale Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge 254 nm (SAK_{254}) ist ein Standardparameter bei der Online-Überwachung auf Kläranlagen. Viele gelöste organische Stoffe, darunter auch Mikroverunreinigungen, absorbieren z. B. aufgrund chemischer Doppelbindungen oder aromatischer Ringe besonders gut UV-Strahlung bei 254 nm. Mehrere Studien konnten in der Praxis eine gute Korrelation zwischen SAK_{254} und Konzentration von Mikroverunreinigungen im Abwasser untermauern, wobei eine Halbierung des SAK_{254} mit einer Reduktion der meisten Mikroverunreinigungen um > 80 % einher geht (Rößler und Metzger, 2016; Altmann et al., 2016; Meier, 2018). Diese Korrelation gilt für den gesamten gelösten organischen Kohlenstoff (Hagemann et al., 2019). In dieser Arbeit wurde bei jeder spektrometrischen Messung ein UV/VIS-Vollspektrum aufgenommen, aus dem bei Bedarf der SAK_{254} abgelesen werden kann.

3.8.2.2 Methylenblau

UV-VIS-Spektrometrie wurde zur Erfassung der Entfärbung von MB-Lösungen eingesetzt. Die Korrelation der Konzentration zur Extinktion nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz konnte durch einen Eigenversuch mit einer MB-Lösung in RW anhand von vier Ansätzen an verschiedenen Tagen bestätigt werden. Der untersuchte Konzentrationsbereich von bis zu 30 $\mu\text{mol/l}$ liegt noch unterhalb der Grenzkonzentration für eine 10 mm-Küvette (ca. 32 $\mu\text{mol/l}$) und kann mit einer quadratischen Korrelationsgleichung beschrieben werden. Die Parameter der quadratischen Modellgleichung ergeben ein sehr hohes Bestimmtheitsmaß und können Abbildung 3.12 entnommen werden. Bei Konzentrationen $\leq 10 \mu\text{mol/l}$ gilt sogar ein sehr guter linearer Zusammenhang mit einer Steigung von 0,07755 ($R^2 = 0,998$). Für den in dieser Arbeit relevanten Konzentrationsbereich kann somit die UV-VIS-Spektrometrie für eine indirekt-quantitative Bestimmung mit geringem Standardfehler herangezogen werden. Da die Extinktion u. a. stark pH-abhängig ist, gelten die Funktionen nur für die angegebenen Messbedingungen.

In Tabelle 3.24 und Abbildung 3.13 sind über jeweils drei Messungen gemittelte Absorptionsspektren von MB-Lösungen mit einer Konzentration von 10 $\mu\text{mol/l}$ in einer Quarzküvette (10 mm Probenschichtdicke) für beide eingesetzten UV-VIS-Spektrometer dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die beiden Spektrometer nur geringe Abweichungen aufweisen, die für das gesamte Integral von 200–800 nm im Mittel bei etwa 0,37 % und bei der für Methylenblau maximalen Absorptionswellenlänge 664 nm bei ca. 0,12 % liegen. Da das Ocean FX mit einem deutlich sensibleren Detektor als das DR 5000 ausgestattet ist, ist durch die höhere zeitliche Auflösung ein etwas höheres Signalrauschen bemerkbar. Die Messwerte mit dem Ocean FX Spektrometer wurden über die Gerätesoftware deshalb jeweils als Mittelwerte über mehrere Messungen bei gleicher Integrationszeit abgerufen.

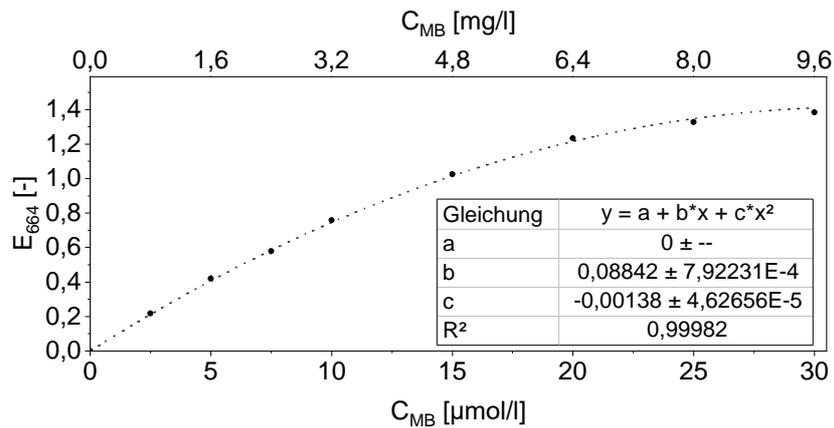


Abbildung 3.12: Photospektrometrische Kalibrierkurve für Methylenblau in Reinstwasser.

Tabelle 3.24: Vergleich der eingesetzten UV-VIS-Spektrometer bei einer Probe mit 10 µmol/l Methylenblau in einer Quarzküvette mit Probenschichtdicke von 10 mm

Spektrometer:	DR 5000	Ocean FX
Integral 200–800 nm:	80,604	80,308
Standardabweichung (Integral):	0,216	1,068
E_{664nm} :	0,745	0,746
Standardabweichung (E_{664nm}):	0,0009	0,0095

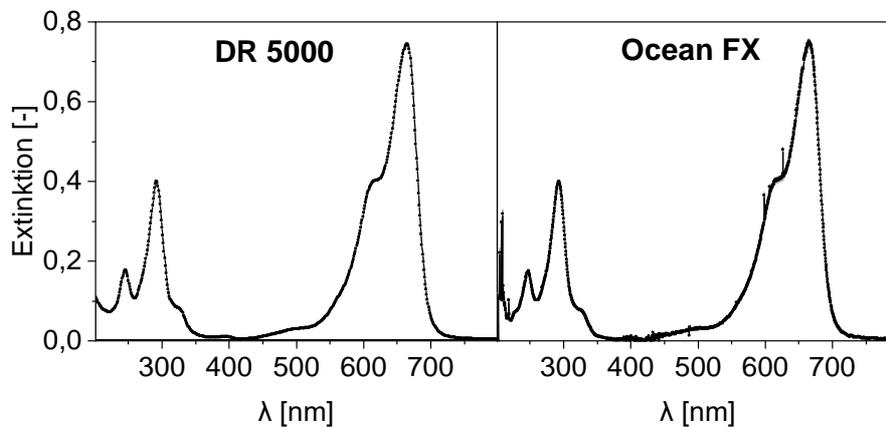


Abbildung 3.13: Gemittelte Absorptionsspektren einer Methylenblaulösung ($C = 10 \mu\text{mol/l}$, $d = 10 \text{ mm}$) mit den beiden verwendeten UV-VIS-Spektrometern.

3.8.2.3 Ozon

Der Nachweis von Ozon in flüssigen Proben erfolgte mit der Indigo-Methode nach Bader & Hoigné, an welche auch die DIN 38408 angelehnt ist (Bader und Hoigné, 1981; DIN 38408-3). Neben destilliertem Wasser wurde hierfür Phosphorsäure und Indigo-5,5',7-trisulfonsäure von Sigma-Aldrich eingesetzt. Hieraus wurden mit Natriumdihydrogenphosphat zwei Stammlösungen für die Konzentrationsbereiche 0,01–0,1 mg O₃/l, bzw. 0,05–0,5 mg O₃/l erstellt. Die Messung der Proben und Nullproben erfolgte photometrisch mit einer 50 mm Küvette bei 600 nm, wobei aus der Entfärbung stöchiometrisch die O₃-Konzentration ermittelt werden kann.

3.8.3 Wasserstoffperoxid

Der Nachweis von gelöstem H_2O_2 erfolgte bei Bedarf halbquantitativ mittels kolometrischen Peroxid-Teststäbchen von Merckoquant® mit verschiedenen Konzentrationsabstufungen (0,5–25 mg/l, 1–100 mg/l, 100–1000 mg/l) durch Verfärbung des Enzyms Peroxidase. In Einzelfällen wurden durch Titration von Kaliumtitanoxidoalat-2-Hydrat der Firma Sigma-Aldrich Validierungen vorgenommen. Sofern es erforderlich war die genaue H_2O_2 -Konzentration zu bestimmen, wurde dies nach dem in DIN 38409 empfohlenen Verfahren durchgeführt (DIN 38409). Dabei wird nach Zugabe von Titanoxidsulfat die photometrische Extinktion bei 420 nm gemessen, aus welcher sich die H_2O_2 -Konzentration errechnen lässt. Da reine MB-Lösungen bei dieser Wellenlänge so gut wie keine Extinktion aufweisen (vgl. Abbildung 3.13), wird die Methode nach DIN 38409 für diesen Fall als anwendbar betrachtet. Eine vorab im Labor durchgeführte lineare Kalibriergerade mit verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen im Bereich zwischen 0 und 64,1 mg/l ergab für die Extinktion bei 420 nm hierzu ein Bestimmtheitsmaß von 0,9996.

3.8.4 Organische Mikroverunreinigungen

Die Analytik von Mikroverunreinigungen erfolgte durch Herrn Michael Braun im Labor des Lehrstuhls für Hydrochemie und Hydrobiologie am ISWA der Universität Stuttgart. Es wurden neun risikobehaftete Stoffe (vgl. Anhang A.3) aus der Spurenstoffliste A-2017 des Kompetenzzentrums Spurenstoffe Baden-Württemberg ausgewählt. Sieben dieser Substanzen dienen in Baden-Württemberg der Kontrolle der Spureneliminationsleistung und müssen jeweils im gleitenden Mittel der letzten 6 Messkampagnen zu mindestens 80 % entfernt werden (KomS, 2018). Für die Analytik wurde jeweils 1 Liter Probevolumen entnommen und ggf. vorhandenes Ozon oder H_2O_2 im Vorfeld mit Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) oder Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) gequenchet. Nach einer Festphasenextraktion wurden die Mikroverunreinigungen mittels Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC – Waters 2695), gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS – Waters Quattro Premier Macromass), gegen interne Standardlösungen analysiert. Dabei handelt es sich um ein Trennverfahren, mit welchem Stoffgemische mittels stationärer Feststoffphase und einer mobilen Lösungsmittelphase (Eluat) z. B. aufgrund ihrer Polaritätsunterschiede aufgetrennt werden können. Für Benzotriazole (Korrosionsschutzmittel) und die Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Metoprolol und Sulfamethoxazol (SMX) kam eine Phenomenex Synergi Hydro-RP 80A Säule (250 x 4,6 mm, Partikelgröße 4 μm) zum Einsatz mit einer 4:1-Mischung $\text{CH}_4\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ als Eluat für die isokratische Trennung. Für die Arzneimittelwirkstoffe Candesartan, Diclofenac, Hydrochlorothiazid und Irbesartan wurde eine MZ-Analytik Orbit 100 C18-Säule (150 x 4,6 mm, Partikelgröße 3,5 μm) eingesetzt. Für die Quantifizierung erfolgte eine Isotopenverdünnungsanalyse. Dieses Procedere entspricht den derzeit gängigen Methoden zur Analytik von Mikroverunreinigungen (Galindo-Miranda et al., 2019; DIN 38407-47). Strukturformeln und einige Stoffeigenschaften der analysierten

Mikroverunreinigungen sind in Anhang A.3 aufgeführt, darunter auch die vorausgesagte Konzentration PNEC als ökotoxikologische Kenngröße, bis zu der sich nach Stand des Wissens keine schädlichen Auswirkungen auf die Umwelt ergeben.

3.8.5 Summen- und Nebenparameter

Zusätzlich zur UV-VIS-Spektrometrie wurden bei jedem Versuch einige Nebenparameter kontrolliert. Sowohl der pH-Wert, als auch genügend gelöster Sauerstoff sind essenziell für Methylenblauversuche, damit eine Reduktion zur farblosen Leukoform ausgeschlossen und eine tatsächliche Oxidation des Farbstoffs nachgewiesen werden kann. Mit der Redox-Spannung können Vorgänge beobachtet werden, bei denen oxidierende und reduzierende Stoffe beteiligt sind. Eine Vergrößerung des Redox-Potenzials kann auf einen stärkeren Einfluss oxidierender Stoffe bzw. einen geringeren Einfluss reduzierender Stoffe hinweisen. Bei Vorhandensein mehrerer Redoxpaare, wie in einer Wasser- oder Abwassermatrix meist üblich, beschränkt sich die Aussagekraft einer solchen Messung auf das Allgemeinpotenzial und ist somit nicht in der Lage, Redox-Gleichgewichte zu erfassen. Die Redoxspannung U_H als Elektrodenpotenzialdifferenz ergibt sich durch Addition der gemessenen Spannung U_G mit der Standardspannung der eingesetzten Bezugselektrode U_{Ref} (hier z. B. 211 mV bei 20°C und Spannungsdifferenzmessung mit Referenzelektrolyt 3 mol/l KCl) (DIN 38404 Teil 6). Aufgrund des geringen Ionengehalts im Reinstwasser waren pH- und Redoxmessungen instabil und deutlichen Schwankungen unterlegen. In Tabelle 3.25 werden die standardmäßig erfassten Nebenparameter und deren Messmethodik aufgelistet. Als Steuerungs- und Anzeigegerät diente ein WTW Multi 3620 IDS.

Tabelle 3.25: Herstellerangaben und Messmethodik der gemessenen Nebenparametern

Parameter	Sensor	Messprinzip	Messbereich	Genauigkeit
pH	WTW SenTix® 940	Potentiometrie (Glaselektrode)	0,000–14,000	±0,004
gelöster Sauerstoff	WTW FDO® 925	Optischer Sensor	0–20 mg/l	±0,5 %
Leitfähigkeit	WTW TetraCon® 925 IDS	Konduktometrie (Graphit-Vier- Elektroden-Mess- zelle)	1 µS/cm–2000 mS/cm	±0,5 %
Redoxpotential	WTW SenTix® ORP-T900	Potentiometrie (Platinelektrode)	–1250,0– +1250,0 mV	±0,2 mV
Temperatur	integriert	NTC-Thermistor	0–100,0°C	±0,2°C

Mit einem Thermo- und Hygrometer der Firma TFA Dostmann wurde die Temperatur und relative Feuchte der Raumluft überwacht. In bestimmten Fällen erfolgten Messungen der Summenparameter chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) und gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), welcher in feststofffreien Medien quasi identisch ist zum gesamten organischen Kohlenstoff (TOC). Für den Ablauf aus kommunalen Kläranlagen wird in der Literatur eine lineare Korrelation zwischen CSB und TOC beschrieben (Dubber und Gray, 2010). Die CSB-Bestimmung erfolgte mittels Titration nach (DIN

38409 Teil 44). Für die TOC-Bestimmung kam ein Shimadzu TOC-V_{CSN} mit ASI-V Autosampler zum Einsatz, welcher mit TOC-Standardlösung der Merck KgaA kalibriert wurde. Falls die Analytik nicht am Tag der Probenahme erfolgen konnte, wurden die Proben bis zur Analytik bei 4°C gekühlt gelagert. Ggf. vorhandene Reste von Oxidationsmitteln wurden vorab mit Natriumsulfit Na₂SO₃ gequenchet, welches zu Natriumsulfat Na₂SO₄ oxidiert wird. Bei Standardversuchen in Reinstwasser mit sehr niedrigen Konzentrationen erfolgte i. d. R. keine Analytik von Summenparametern.

3.9 Materialcharakterisierung

Die in diesem Unterkapitel beschriebenen Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen, Beschichtungen und Katalysatoren erfolgten in den Laboreinrichtungen des IFKB der Universität Stuttgart. Beschichtungen und Paneele wurden aus Kapazitätsgründen der Messgeräte jeweils nur im Labormaßstab untersucht.

3.9.1 Weißlichtinterferometrie

Mit der Weißlichtinterferometrie lässt sich im Vergleich zu einem Perthometer (mechanisches Tastschnittverfahren) eine zerstörungsfreie topografische Charakterisierung von Oberflächen bewerkstelligen. Durch die Interferenz oder Überlagerung von Lichtwellen zwischen Referenz- und Detektorebene können Höhenunterschiede auf der Oberfläche optisch erfasst und dargestellt werden. Da die in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen auf nanopartikulärem TiO₂ beruhen, ist der Einsatz einer Objektivlinse und einer Positioniereinheit erforderlich. Für die Charakterisierung der Oberflächen der Paneele und Beschichtungen wurde das Weißlichtinterferometer Contour GT 3D Optical Microscope und die Software Vision64[®] der Firma Bruker Corporation verwendet. Ein Nachteil der Weißlichtinterferometrie sind mögliche Messartefakte durch unterschiedliche Lichtabsorption und -reflexion der Oberflächen oder durch die Rauigkeitsgeometrie, welche zu Verschattungseffekten führen kann. Für diese Arbeit wurden standardmäßig jeweils mehrere Flächeneinheiten von 235 x 313 µm pro beschichtetem Paneel mit 20-facher Vergrößerung als Stichproben untersucht. Zur Untersuchung der unbeschichteten Paneele betrug die Messfläche 10 x 10 mm, um auch die größten Lasergravuren zu erfassen, wobei zur Beschleunigung der Messdauer ein Objektiv mit 5-facher Vergrößerung gewählt wurde. Aus der Weißlichtinterferometer-Topografie können typische Amplituden-Profilparameter innerhalb des Definitionsbereichs abgeleitet werden (DIN EN ISO 25178-2):

- S_p Maximale Profilspitzenhöhe (Höhe der höchsten Spitze von der Mittellinie aus)
- S_v Maximale Profiltiefe (Tiefe der tiefsten Senke von der Mittellinie aus)
- S_z Gesamtprofilhöhe (maximaler Wert zwischen tiefster Senke und höchster Spitze)
- S_a Arithmetischer Mittenrauhwert (arithmet. Mittel der Beträge aller Profilhöhenwerte)
- S_q Quadratischer Mittenrauhwert (quadratisches Mittel aller Profilhöhenwerte)

Wenn gleichzeitig ein unbeschichteter Teil des Trägersubstrats im Messbereich liegt, lässt sich mit der Gesamtprofilhöhe S_z die Schichtdicke einer Beschichtung abschätzen. Der Quotient der gemessenen topografischen Oberfläche A_t zur lateralen Probenfläche A ergibt die spezifische Profiloberfläche A_p einer Beschichtung.

3.9.2 UV-VIS-Spektrometrie

UV-VIS-Spektrometrie wurde für die Messung optischer Eigenschaften (Reflexion bzw. Transmission und damit rechnerisch auch die Absorption) von Strahlung an einer Grenzfläche von Festkörpern verwendet. Transmissionsmessungen und die Messung der diffusen Reflexion der in dieser Arbeit verwendeten Photokatalysatoren und Beschichtungen erfolgten durch Herrn Dipl.-Ing.(FH) Andreas Vogel mit einem Zweistrahl-UV-VIS-Spektralphotometer Specord 210 Plus von Analytik Jena GmbH unter Einsatz einer Ulbricht-Kugel mit Glanzfalle. Aus der diffusen Reflexion kann mittels Tauc-Diagramm der typische Kurvenverlauf von Absorptionskanten grafisch dargestellt und durch Anlegen einer Tangente die direkte oder die indirekte optische Bandlücke von Halbleitermaterialien abgeschätzt werden (Stenzel, 2005, 2014). Hierzu muss die Photonenenergie mit dem Absorptionskoeffizienten α multipliziert werden, welcher sich wie folgt ermitteln lässt:

$$\alpha = \frac{(1 - R)^2}{2 \cdot R} \quad (3.3)$$

R prozentualer Reflexionsgrad

Die Wurzel aus dem Produkt aus Photonenenergie und α auf der Y-Achse aufgetragen ermöglicht das Ablesen der indirekten optischen Bandlücke als Schnittpunkt der Tangente mit der X-Achse. Für die Ermittlung der direkten optischen Bandlücke wird nicht die Wurzel, sondern das Quadrat des Produkts herangezogen.

3.9.3 Partikelgrößenanalyse

Die Größenbestimmung von suspendierten Nanopartikeln erfolgte mittels statischer Laserbeugung als volumenbasierte Verteilung. Die Streuung des Laserstrahls durch die Partikel wird dabei mit empfindlichen Photodetektoren gemessen und daraus eine Autokorrelationsfunktion erstellt, woraus sich bei bekannter Temperatur und Viskosität die Größenverteilung ableiten lässt. Im Gegensatz zur dynamischen Laserstreulichtanalyse wird bei der statischen Laserbeugung die Partikelgröße nicht aus der Bewegungsgeschwindigkeit (Brown'sche Bewegung) abgeleitet, sondern aus dem charakteristischen Beugungsmuster, deren Streuweite und Beugungswinkel auf die jeweilige Partikelgröße schließen lässt. Das verwendete Messsystem war ein Mastersizer 3000 mit automatisierter Nassdispergiereinheit der Firma Malvern Panalytical GmbH. Der Partikelgrößenmessbereich wird herstellerseitig mit 0,01–3.500 μm angegeben, die Messabweichung bezüglich Präzision und Reproduzierbarkeit als $< 0,5 \%$ bzw. $< 1 \%$. Da der erwartete Partikeldurchmesser nicht deutlich über der Wellenlänge des verwendeten Lichts liegt, kann nach ISO 13320 für die Auswertung der Lichtstreuung die Mie-Theorie herangezogen werden (ISO 13320). Als Brechungsindex wurde für das

Dispergiermedium Wasser 1,33 und für TiO₂-Partikel 2,55 angenommen. Um eine Agglomeratbildung zu unterbinden, wurden die Dispersionen unmittelbar vor Messbeginn für jeweils eine Minute mit Ultraschall behandelt.

3.9.4 Weitere Materialparameter

Für eine sensorische Bewertung der Paneele und Beschichtungen anhand vergrößerter Bilder kam u. a. ein Nikon SMZ-10A Auflichtmikroskop zum Einsatz. An einzelnen Proben wurden am IFKB der Universität Stuttgart durch Herrn Dipl.-Ing.(FH) Andreas Vogel und Frau Dr.-Ing. Thi Phuong Vu zusätzliche Parameter für ein besseres Materialverständnis untersucht. Mit dem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (REM) LEO 1530 VP Gemini von der Carl Zeiss Microscopy GmbH wurden Querschnittsprofilaufnahmen erstellt, um Mikrostruktur, Homogenität oder Porosität von Schichten zu vergleichen. Mit der Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA-TG) (Netzsch STA 409 C) lassen sich physikalisch-chemische Eigenschaften wie Phasenübergänge, Modifikationsformen von TiO₂ oder die thermische Zersetzung bestimmen. Per Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde die Anatas-Rutil-Zusammensetzung photokatalytischer Schichten untersucht. In dieser Arbeit weisen lediglich die thermisch gespritzten Paneele ausreichende Schichtdicken von mindestens 20–30 µm auf. Somit konnte diese Methode nur bedingt angewandt werden. Bei dünneren Schichten gehen die Messsignale zunehmend im Hintergrundrauschen des Trägermaterials unter. Zeta-Potenzialmessungen zur Einordnung der Partikeloberflächenladungen erfolgten im Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Panalytical GmbH.

3.10 Versuchsdurchführung

Das Standardprocedere im Labormaßstab mit jeweils gleichen Versuchsparametern wurde, angelehnt an die DIN 52980, mit einer $10 \pm 0,5$ µmol/l MB-Lösung in RW durchgeführt, welche jeweils frisch aus einer 10 mmol/l-Stammlösung hergestellt wurde (DIN 52980). Zur Bewertung der Entfärbung dient die photometrische Messung der verbleibenden MB-Konzentration. Abweichend zur Norm erfolgt die Umwälzung anhand eines semi-kontinuierlichen Betriebs mit einer Pumprate von 60 ml/min und einem Prüfvolumen V_V von 250 ml. Hierdurch ergibt sich eine theoretische Umwälzrate von 14,4 1/h bezogen auf das gesamte Versuchsvolumen. Ggf. vom Standardprocedere abweichende Versuchseinstellungen werden jeweils in Kap. 4 angegeben und erläutert. Nach jedem Versuch wurde eine gründliche Spülung von Reaktor und Schläuchen vorgenommen. Die LED-Leisten wurden mit Ethanol gereinigt und bis zum erneuten Gebrauch in niedrig-konzentrierter H₂O₂-Lösung gelagert, um dauerhafte MB-Verfärbungen zu vermeiden. In der halbtechnischen Pilotanlage betrug das Versuchsvolumen 56,3 Liter bzw. 52 Liter, was mit einem Volumenstrom von 700 l/h einer theoretischen Umwälzrate von etwa 12,4 1/h bzw. 13,5 1/h entspricht. Statt mit Reinstwasser wurde die MB-Lösung mit Leitungswasser in Trinkwasserqualität angesetzt.

3.10.1 Bestimmung der Reaktorverweilzeit

Da es sich bei allen Versuchen dieser Arbeit nicht um vollkontinuierliche, sondern um Kreislauf-Batch-Versuche handelt, kann die in Kap. 2.2.5 angegebene Berechnungsweise für die hydraulische Verweilzeit t_{hyd} nicht angewandt werden. Stattdessen wird für die Versuche dieser Arbeit der Quotient aus spezifischem Reaktionsvolumen zum gesamten Versuchsvolumen mit der Versuchszeit multipliziert. Die Umwälzrate hat keinen Einfluss auf die spezifische Reaktorverweilzeit, sondern lediglich auf die Durchmischung während eines Versuches. Bei der Annahme, dass die Leuchtpaneele nicht nur lateral, sondern auch durch die oberen und unteren Kanten in den Reaktor abstrahlen, kann als spezifisches Reaktionsvolumen das gesamte Medienvolumen im Reaktor (V_P) herangezogen werden ($t_{hyd,P}$). Wenn der entscheidende Reaktionsprozess hingegen wie bei photokatalytisch beschichteten Paneelen vorwiegend an den lateralen Seiten abläuft, bezieht sich das spezifische Volumen (V_Z) ausschließlich auf das Zwischenvolumen, bzw. die Wasserfilmdicke zwischen den Paneelseiten und ggf. der Reaktorwand ($t_{hyd,Z}$). Die Faktoren zur Berechnung der spezifischen Verweilzeit aus der Versuchsdauer t sind in Tabelle 3.26 aufgeführt.

Tabelle 3.26: Faktoren zur Berechnung der spezifischen hydraulischen Verweilzeit in beiden Reaktortypen für Kreislauf-Batch-Versuche

	V_V	V_P	$t_{hyd,P}$	V_Z	$t_{hyd,Z}$
Laborversuchsanlage	250 ml	134 ml	$0,536 \cdot t$	90 ml	$0,360 \cdot t$
Halbtechnische Pilotanlage	56,3 l	42,0 l	$0,746 \cdot t$	22,75 l	$0,404 \cdot t$

Das Verweilzeitverhalten im Reaktor wurde durch experimentelle Bestimmung für beide Reaktortypen mit eingelegten Paneelen anhand einer MB-Stoßmarkierung (30 ml bzw. 9,4 l mit 20 $\mu\text{mol/l}$ MB) unter kontinuierlicher Messung der Konzentrationsänderung am Reaktorauslauf untersucht. Die Stoßmarkierung erfolgte jeweils im kontinuierlich laufenden Betrieb mit klarem ungefärbtem Wasser, wobei der Ablauf nach der photometrischen Messung nicht zurückgeführt wurde.

3.10.2 UV-A Photolyse

Bei der Photolyse wurden neben Licht- und Paneeigenschaften auch die Farbstoffkonzentration und Umwälzrate variiert. Da eine Regeneration der unbeschichteten Glaspaneele nicht erforderlich ist, wurden diese nach jedem Versuch lediglich mit RW abgespült und luftgetrocknet.

3.10.3 Photolyse von Wasserstoffperoxid

Es wurde die Auswirkung verschiedener H_2O_2 -Konzentrationen und Paneele betrachtet. H_2O_2 wurde direkt ab Versuchsbeginn in fünf Teilchargen mit jeweils 30-sekündigem Abstand in den Vorlagebehälter mit Methylenblaulösung pipettiert. Paneele und Reaktor wurden nach Versuchsende mit Reinstwasser gereinigt. Bei Verwendung der

halbtechnischen Versuchsanlage erfolgte die H_2O_2 -Dosierung in zehn Teilchargen nach jeweils 30 Sekunden ab Versuchsbeginn.

3.10.4 Photo-Fenton-Oxidation

Zu Versuchsbeginn wurde FeSO_4 und H_2O_2 im entsprechenden Mengenverhältnis in die Methylenblaulösung gegeben und ggf. der pH-Wert mit Schwefelsäure oder Natronlauge justiert. Da keine Fe_2O_3 -Ausfällungen beobachtet wurden, war eine Partikelabtrennung nicht erforderlich. Reaktor und Leuchtpaneel wurden nach jedem Versuch gründlich mit Reinstwasser gespült.

3.10.5 Adsorption bei heterogenen Verfahren

Adsorptionsversuche mit TiO_2 -Photokatalysatoren fanden bei ausgeschalteter LED-Beleuchtung im Reaktor statt. Darüber hinaus wurden Vollbatch-Versuche mit beschichteten Paneelen für > 24 h in abgedeckten Glasschalen mit Umwälzung per Magnetührer durchgeführt. Nach jedem Versuch wurden die Paneel zur Regeneration in 35 %-iger H_2O_2 -Lösung gelagert und mit UV-Licht bestrahlt, sowie anschließend abgespült und bei RT getrocknet. Bei Suspensionen wurden die Partikel vor einer Extinktionsmessung per Tischzentrifuge Biofuge® pico der Firma Heraeus mit einer Drehzahl von 13.000 U/min für 10 min aus der Probe abzentrifugiert. Für die Untersuchungen des Sorptionsverhaltens der Photokatalysatoren wurde entsprechend den Standardversuchen jeweils eine MB-Lösung der Konzentration $10 \mu\text{mol/l}$ ($3,2 \text{ mg/l}$) verwendet, bei welcher der IEP bei ca. pH 6,7 liegt (siehe Kap. 4.1.2). Aus der Literatur kann entnommen werden, dass MB mit einem pK_s -Wert zwischen 0 und 1 eine hohe Dissoziationsneigung aufweist und bei pH-Werten unterhalb von pH 8 in vollständig ionisierter Form vorliegt (DiSanto und Wagner, 1972). Anhand der eigenen Zeta-Potenzialmessung (Kap. 4.1.2, Abbildung 4.3) kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass im neutralen Bereich keine vollständige Dissoziation stattfindet. Die Beladung q der Photokatalysatoren wurde experimentell durch Massenbilanz aus der gemessenen Restkonzentration der MB-Lösung berechnet. Als bestes kinetisches Modell mit den höchsten Bestimmtheitsmaßen hat sich die linearisierte Form der pseudo-zweiten Ordnung herausgestellt (siehe Kap. 2.2.4). Hierbei wird für verschiedene Zeitpunkte der Quotient aus Adsorptionszeit und Beladung grafisch über die Zeit aufgetragen. Aus dem Kehrwert der Steigung kann die Gleichgewichtsbeladung q_e als adsorbierte Stoffmenge bei maximaler Bedeckung (Adsorptionskapazität) abgeschätzt werden. Die Geschwindigkeitskonstante k'' ergibt sich aus dem reziproken Achsenabschnitt multipliziert mit dem Quadrat von q_e . Die Gleichgewichtsbeladung wurde für immobilisierte Photokatalysatoren sowohl auf die laterale Paneelfläche ($q_{e,l}$), als auch auf die interferometrisch gemessene topografische Profiloberfläche der Beschichtung ($q_{e,p}$) (Kap. 4.1.3) bezogen. Für suspendierte Photokatalysatoren erfolgt der Bezug auf die gravimetrische Partikelmasse ($q_{e,M}$), sowie auf die spezifische äußere Oberfläche aus den Laserdiffraktometriemessungen ($q_{e,A}$) (Kap. 4.1.2).

3.10.6 Suspendierte heterogene Photokatalyse

Die benötigte Katalysatormenge wurde vor jedem Versuch per Feinwaage abgewogen und in die Methylenblaulösung suspendiert. Die Suspension im Vorlagebehälter wurde während der gesamten Versuchsdauer per Magnetrührer (Mini MR1 basic von IKA Labortechnik) homogenisiert. Bei Vorversuchen im 400 ml-Becherglas erfolgte die Umwälzung ebenfalls mit Magnetrührer, die Bestrahlung jedoch mittels externer LEDs (siehe Kap. 3.3). Partikel wurden vor jeder Extinktionsmessungen abzentrifugiert (vgl. Kap. 3.10.5). Es wurden verschiedene Photokatalysatoren und Paneele, sowie der Einfluss der Katalysatorkonzentration untersucht.

3.10.7 Immobilisierte heterogene Photokatalyse

Neben Paneel-, Beschichtungs- und Beleuchtungsparametern wurden Farbstoffkonzentration, pH-Wert und Umwälzrate variiert, sowie eine zusätzliche Dosierung von H_2O_2 untersucht. Die kontinuierliche Extinktionsmessung begann mit dem Start der Pumpe bei gleichzeitigem Einschalten der LEDs. Für die Regeneration der beschichteten Paneele nach Versuchsende hat sich in empirischen Vorversuchen eine mehrstündige Lagerung in 35 %-iger H_2O_2 -Lösung mit gleichzeitiger UV-Bestrahlung als geeignet erwiesen (vgl. Kap. 3.10.5).

3.10.8 Photolyse von Ozon

Versuche zur Photolyse von Ozon wurden ausschließlich im halbtechnischen Pilotmaßstab durchgeführt, da die Laborreaktoren nicht gasdicht verschlossen werden konnten und der vorhandene Ozongenerator überdimensioniert wäre. Für die Analytik von Mikroverunreinigungen wurde jeweils eine Probe von 1 Liter aus dem laufenden Versuch gezogen. Bei zusätzlicher Zugabe von Wasserstoffperoxid ($\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) erfolgte die Dosierung zu Beginn in zehn Chargen mit jeweils 30-sekündigem Abstand.

3.11 Berechnung von Vergleichskennzahlen

Die experimentell untersuchten Photo-Oxidationsverfahren wurden anhand der folgenden Kennzahlen miteinander verglichen:

Abbau ($= 1 - \frac{C_t}{C_0}$): Maximale prozentuale Entfärbung über die Reaktionszeit t bezogen auf die Konzentration zu Versuchsbeginn (C_0). Die Konzentrationen werden hierbei aus den photometrisch gemessenen Extinktionswerten ermittelt, welche sich über die Kalibrierkurven umrechnen lassen (siehe Kap. 3.8.2.2).

k' : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (pseudo-)erster Ordnung, berechnet aus der Geradensteigung von $\ln(C_0/C_t)$ über die Reaktionszeit t (siehe Gl. (2.25), Kap. 2.2.3). Ein Beispieldiagramm ist dargestellt in Anhang A.13.

R^2 : Bestimmtheitsmaß zur Beurteilung der Anpassungsgenauigkeit der Regressionsgerade von k' .

$t_{1/2}$ ($= \frac{\ln(2)}{k'}$): Halbwertszeit bis zum Erreichen der halben Ursprungskonzentration für Reaktionen (pseudo-)erster Ordnung (vgl. Gl. (2.26), Kap. 2.2.3).

Da_1 : Erste Damköhler-Zahl als Produkt aus Reaktorverweilzeit und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Reaktionen (pseudo-)erster Ordnung. Bei photokatalytisch beschichteten Paneelen wurde die Verweilzeit $t_{hyd,Z}$ auf die Zwischenvolumina zwischen Paneelen (und ggf. Reaktorwand) bezogen. In allen anderen Fällen wurde die Verweilzeit $t_{hyd,P}$ bezogen auf das Medienvolumen im gesamten Reaktor (siehe Gl. (2.41), Kap. 2.2.5 & Tabelle 3.26, Kap. 4.4.2).

STY : Raum-Zeit-Ausbeute, die sich aus der umgesetzten Konzentrationsdifferenz während der Reaktionszeit ergibt (Gl. (2.40), Kap. 2.2.5). Wie bei Da_1 wurde für beschichtete Paneele $t_{hyd,Z}$ und in allen anderen Fällen $t_{hyd,P}$ berücksichtigt.

η_Q : Photoneneffizienz als molarer Stoffumsatz in Abhängigkeit zum eingetragenen Photonenfluss innerhalb der Reaktionszeit. Der in den Reaktor eingebrachte Photonenfluss wird aus der jeweils gemessenen Bestrahlungsstärke E_e über die Avogadro-Konstante und die Photonenenergie bei bekannter Peak-Wellenlänge ermittelt (siehe auch Kap. 2.2.2, Kap. 2.3.1 & 2.3.3, sowie Kap. 4.2).

EEO : Volumenspezifischer Bedarf an elektrischer Energie für den Stoffabbau um eine Zehnerpotenz-Größenordnung (Log-Stufe). Vereinfachend wurde in der vorliegenden Arbeit lediglich die gemessene elektrische Energieaufnahme der LED-Leisten (inkl. Netzteil) berücksichtigt, nicht aber sonstige Energieeinträge (z. B. Pumpen). Die theoretisch benötigte Zeit für den Abbau einer Log-Stufe errechnet sich aus $\frac{\ln(10)}{k'}$ abzüglich des Achsenabschnitts der Regressionsgerade von $\ln(C_0/C_t)$ über die Reaktionszeit t .

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Materialcharakterisierung

4.1.1 Paneeloberflächen

Tabelle 4.1 listet einige gemessene topografische Parameter der Paneeloberflächen, sowie die Dimensionen der Laserstrukturelemente auf. Ergänzende Bilder und Aufnahmen aller Paneele sind in Anhang A.7 dargestellt. Generell fällt auf, dass sich die beiden Materialien Borosilikatglas (B) und Kalk-Natron-Glas (UC) zwar in unbelasteter Form kaum differenzieren, jedoch deutliche Unterschiede bei den gelaserten Oberflächenstrukturelementen erkennbar sind. Bei den unmodifizierten Paneelen B und UC wurden zwar maximale Gesamtprofilhöhen S_z von 41,7 bzw. 35,2 μm gemessen.

Tabelle 4.1: Weißlichtinterferometriemessungen der Paneeloberflächen

	S_z (μm)	S_a (μm)	S_q (μm)	A_p (m^2/m^2)	Strukturelementgröße
B	41,665	0,023	0,178	1,000	-
B10 *	301,589	20,002	38,239	1,406	ca. 10,2 mm
B50	189,540	1,784	3,561	1,017	ca. 2,3 mm
B100	113,839	1,486	3,116	1,007	ca. 1,2 mm
B150	254,390	3,770	7,909	1,065	ca. 0,8 mm
B200	249,844	22,668	27,674	1,331	ca. 0,4 mm
BF60b	178,037	9,358	11,994	1,642	n. a.
BF100b	112,809	7,033	8,893	1,750	n. a.
UC	35,206	0,030	0,062	1,000	-
UC10 *	193,312	3,751	12,246	1,522	ca. 10,2 mm
UC50	300,994	4,967	15,807	1,666	ca. 2,3 mm
UC100	227,819	6,694	16,848	1,745	ca. 1,2 mm
UC300	254,115	7,772	12,643	1,876	ca. 1,9 mm
UC300b	249,221	6,981	11,413	1,770	ca. 2,8 mm
UC300o	203,775	5,511	10,604	1,360	ca. 1,3 mm
UC300t	272,186	1,768	5,966	1,239	ca. 0,5 mm

* Messung direkt über Laserstrukturelement, nicht repräsentativ für die gesamte Paneelfläche

Die geringen Mittenrauhwerte S_a und S_q , sowie die sehr glatte spezifische Profiloberfläche A_p deuten allerdings darauf hin, dass diese Spitzen vermutlich von vereinzelt oberflächlichen Verschmutzungen (z. B. Staub) verursacht sind. Die Größe der Strukturelemente modifizierter Paneele ist bei beiden Materialien mit gleichen Einstellungen jeweils identisch. Anders verhält es sich bei der Oberflächenbeschaffenheit, z. B. erkennbar am unterschiedlichen Reflexionsverhalten. Während die Strukturelemente bei

4. Ergebnisse und Diskussion

Kalk-Natron-Glas sehr gleichmäßig wirken und sich optisch deutlich vom Grundmaterial abheben, sind sie bei Borosilikatglas eher durchsichtig mit vielen ungleichmäßigen Stellen. Teilweise sichtbar sind die ca. 150–200 μm breiten Laufbahnen des Lasers. Aufgrund der großen Dimensionen der Strukturelemente bei den Paneelen B10 & UC10 kann in diesen beiden Fällen keine repräsentative Aussage für die gesamte Paneeloberfläche erfolgen. Bei B10 ist der große Wert für die Gesamtprofilhöhe vermutlich auf herausgebrochene Teilstücke der Strukturelemente zurückzuführen (siehe Anhang A.7). Die Messwerte der anderen Paneele bestätigen jedoch, dass Profileigenschaften der Kalk-Natron-Gläser deutlich ausgeprägter sind als bei Borosilikatglas. Offensichtlich lassen sich mit dem Laser bei gleichen Einstellungen durch die geringere thermische Belastbarkeit von Kalk-Natron-Glas dort tiefere und rauere Strukturelemente einbringen (vgl. Tabelle 3.3 in Kap. 3.4.1). Durch Sandstrahlen werden ebenfalls sehr raue Eigenschaften erzeugt, die im Gegensatz zu den Lasermodifikationen lückenlos sind. Im Vergleich zum glatten Referenzmaterial vergrößert sich die spezifische Profiloberfläche hierbei um ca. 64 % (BF60b) bzw. 75 % (BF100b).

Bei Betrachtung der Profil-Linien (Abbildung 4.1) lassen sich die einzelnen Spuren des Lasers mit einem Materialdickeabtrag von ca. 5–10 μm erkennen. Besonders ausgeprägt bei Kalk-Natron-Gläsern, bei Borosilikatgläsern etwas seltener, sind ungewöhnliche Ausschläge durch optische Messartefakte. Diese können u. a. durch Inter- und Extrapolation der Software verstärkt werden und erklären die teilweise unverhältnismäßig hohen S_z -Werte. Zuverlässige Extrema-Angaben sind mit der Weißlichtinterferometrie somit messtechnisch sehr schwer zu erfassen.

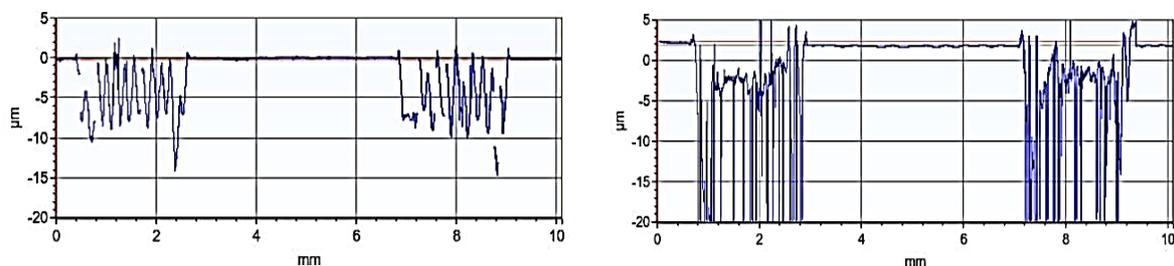


Abbildung 4.1: Beispiel für Profil-Linien der Paneele B50 (links) und UC50 (rechts).

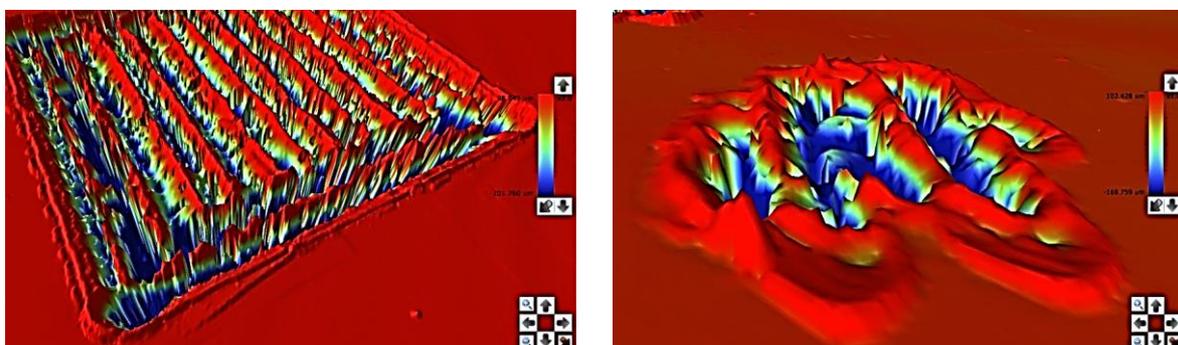


Abbildung 4.2: Vergrößerte optische Darstellung der Laserstrukturelemente bei UC50 (links) und UC300t (rechts).

Mithilfe der Profil-Linien wurde auch festgestellt, dass die durch erhöhte Laserleistung eingebrachte Punktstruktur bei UC300t kaum tiefer dringt als die vergleichbaren Quadratstrukturen. An den Profil-Linien sind in allen Fällen Auswülbungen an der Begrenzung der Strukturelemente bemerkbar. Unter Vergrößerung lässt sich dies in den Bildgrafiken erkennen (Abbildung 4.2). Hier scheint offensichtlich Material durch den Laser aufgeworfen oder verdampft Material wieder kondensiert zu sein, was zu einer lokalen Erhöhung der Oberfläche führt. Zudem wird visuell ersichtlich, dass der Laser an den Ecken der Quadrate beginnt und zunächst die Außenkonturen abfährt, bevor das Quadratinnere abgetragen wird.

4.1.2 Photokatalysatoren

Die in diesem Unterkapitel charakterisierten Photokatalysatoren kamen als Suspension in den Experimenten zum Einsatz. AEROXIDE® P25 war darüber hinaus der photokatalytische Grundbestandteil aller Paneelbeschichtungen. Für die beiden TiO₂-Photokatalysatoren P25 und Hombikat UV100 wurde vorab eine DTA-TG-Analyse mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Gemessene Temperaturpeaks liegen dort bei 225,4°C für P25 und 238,8°C bzw. 367,7°C für UV100, wobei die Gewichtsverluste für P25 thermogravimetrisch als ca. 1–1,5 wt% und für UV100 als ca. 4,2 % bestimmt wurden. Für TiO₂-Pulver werden üblicherweise exotherme Temperaturspitzen (signifikante Gewichtsverluste) zwischen 120–300°C, sowie zwischen 300–600°C beobachtet, die auf Materialverunreinigungen durch schwächer bzw. stärker gebundene OH-Gruppen zurückzuführen sind (Mueller et al., 2003). Die Messwerte liegen etwas oberhalb der Herstellerangaben (siehe Kap. 3.5.3). Im Bereich ab ca. 420–550°C findet normalerweise eine Phasenumwandlung von amorphem zu kristallinem TiO₂ statt. Die beiden Ausgangsmaterialien sind jedoch bereits kristallin und somit ist in diesem Bereich erwartungsgemäß kein Ausschlag vorhanden. Deutliche endotherme Peaks befinden sich hingegen bei 758,2°C (P25) bzw. 778,7°C (UV100) und zeigen dort die Höhepunkte der Anatas-Rutil-Transformation an (Mogyorósi et al., 2003; Vogel et al., 2018). Eine XRD-Analyse des für die vorliegende Arbeit verwendeten P25-Pulvers wurde 2018 als Teil eines Fachbeitrags veröffentlicht und ergab einen Anatas-Gehalt von 84,5 % bei einer durchschnittlichen Korngröße von 15–22 nm (Vu et al., 2018). Dies ist ein etwas höherer Anatasgehalt als der Hersteller angibt (80 %), deckt sich jedoch mit anderen wissenschaftlichen Literaturquellen (Jiang et al., 2018).

Zeta-Potenzialmessungen von P25 und MB ergaben positive Werte im sauren und negative Werte im alkalischen Bereich (Abbildung 4.3). Der IEP liegt in beiden Fällen zwischen pH 6–7. Für TiO₂, speziell P25, stellt dies in RW einen üblichen Wert dar (Strohm, 2005; Gummy et al., 2006; Vu, 2018; Boczkaj und Fernandes, 2017; Kosmulski, 2009). Anhand der Messung ist zu erwarten, dass im neutralen pH-Bereich verstärkt Partikelaggregationen durch Ladungsinstabilitäten vorkommen könnten (Schmitt et al., 2016). Die Zeta-Potenzialkurve von MB ähnelt dem Verhalten von P25 mit nur leicht nach oben verschobenem IEP, was sich in sehr sauren oder sehr alkalischen Medien nachteilig auf das Adsorptionsverhalten an TiO₂ auswirken könnte. Allerdings liegt MB

4. Ergebnisse und Diskussion

bei der Messung in gelöster, sehr niedrigkonzentrierter Form vor, wodurch die Kurve möglicherweise nicht das Verhalten höherer Konzentrationen widerspiegelt.

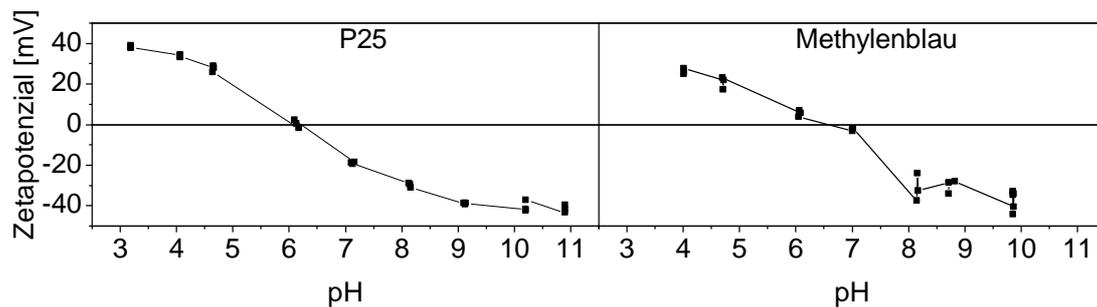


Abbildung 4.3: Zeta-Potenzialmessung von TiO₂ P25 (links) und einer Methyleneblaulösung (C = 10 µmol/l) (rechts).

Für alle untersuchten TiO₂-Pulver wurden mittels Reflexionsmessung die optischen Bandlücken abgeschätzt. Die entsprechenden Diagramme sind in Anhang A.10 dargestellt. Die direkten Bandlücken liegen etwa im Bereich zwischen 3,4–3,5 eV und somit minimal höher als bei vorherigen Messungen von Vu mit denselben Materialchargen (Vu, 2018). Eine Ausnahme bildet das eisendotierte P25, bei dem die kleineren Bandlückenwerte auf eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen hindeuten. Auch das grobkörnigere P25/20 spiegelt trotz gleicher Materialzusammensetzung nicht exakt dasselbe Reflexionsverhalten wie reguläres P25 wider, was auf die hohe Empfindlichkeit und auch eine mögliche Fehleranfälligkeit der Messung gegenüber der Korngröße hinweist. Da jedoch auch hier alle Materialien überwiegend aus Anatas bestehen (siehe Kap. 3.5.3), ist die indirekte optische Bandlücke ein zuverlässigerer Parameter für eine Abschätzung des Absorptionsverhaltens. Diese liegt bei nicht-modifizierten TiO₂-Pulvern zwischen 3,2–3,3 eV und somit im Bereich üblicher Literaturwerte (siehe Kap. 2.4.1.2). Das bedeutet, dass Strahlung bis zu Wellenlängen von ca. 380–390 nm absorbiert wird und somit fast das volle Emissionsspektrum der in dieser Arbeit eingesetzten LED genutzt werden kann. Die Kohlenstoffdotierung von KC7000 im Vergleich zu KC7050 verschiebt die Kurve etwas weiter nach links hin zu höheren Wellenlängen. Allerdings beträgt der Unterschied weniger als 0,5 eV, wodurch noch keine Tageslichtaktivität zu erwarten ist. Für P25/20 liegt die optische Bandlücke bei etwa 3,0 eV, was dem Wert von reinem Rutil entsprechen würde. Da dies laut Herstellerangaben nicht zutrifft (vgl. Kap. 3.5.3), ist der Unterschied zu regulärem P25 wohl auf Messartefakte aufgrund der größeren Korngröße zurückzuführen. Die Ergebnisse des eisendotierten P25 hingegen deuten darauf hin, dass auch ein Teil der VIS-Strahlung absorbiert werden kann. Diesen Rückschluss lässt bereits die bräunliche Färbung des Pulvers im Vergleich zu den grell-weißen anderen TiO₂-Pulvern zu. Allerdings sind auch hier durch den Anteil grobkörniger Partikel gewisse Messartefakte nicht auszuschließen. Abbildung 4.4 zeigt die Ergebnisse der Laserdiffraktometrie zur Partikelgrößenverteilung. Neben P25 demonstrieren auch KC7000 und KC7050 eine monomodale Verteilungskurve. Bei UV100 sind eine feinere (ca. 0,5–2 µm) und eine gröbere

(ca. 8–30 μm) Fraktion dominierend. Die Eisendotierung von P25 verschiebt die Partikelgrößenverteilung hin zu größeren Durchmessern. Erwartungsgemäß weist ansonsten das grobkörnige P25/20 mehrheitlich die größten Korndurchmesser auf.

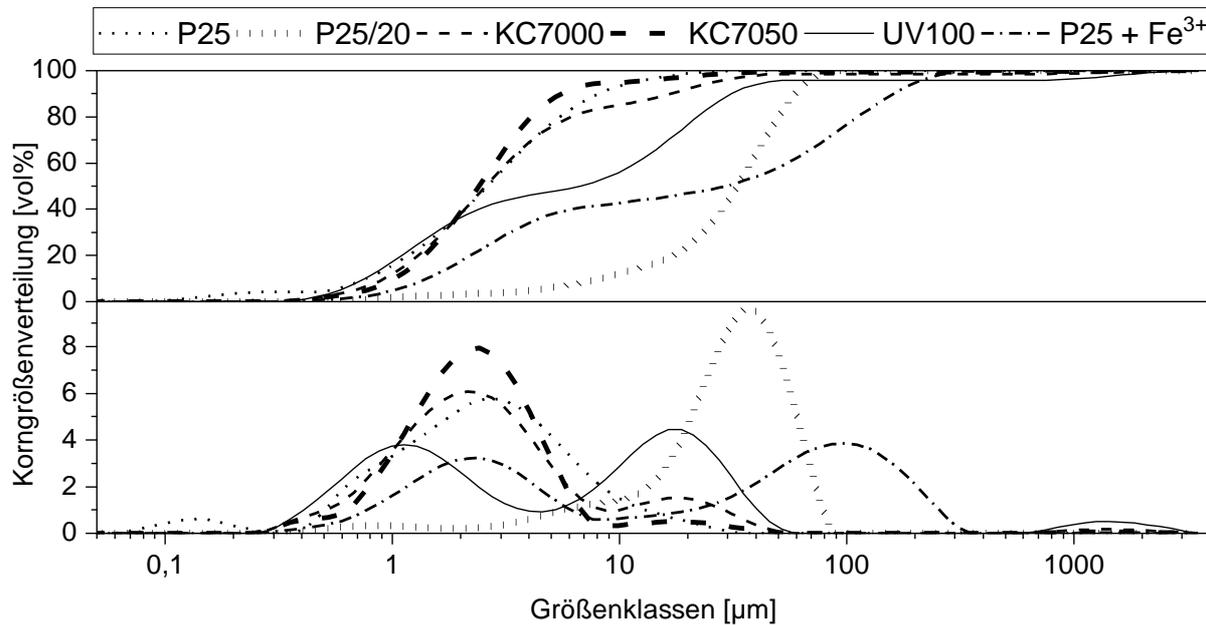


Abbildung 4.4: Summenverteilung (oben) und Dichteverteilung (unten) nach Partikelgrößenklassen verschiedener TiO_2 -Pulver.

Tabelle 4.2 listet einige charakteristische Verteilungsgrößen sowie die errechnete spezifische Oberfläche aus der Laserdiffraktometrie auf. Verglichen mit den durchschnittlichen Partikeldurchmessern der Herstellerangaben (Kap. 3.5.3) fallen große Diskrepanzen aufgrund der deutlich größeren gemessenen Partikelgrößen auf, was auf eine hohe Agglomeratbildung trotz US hindeuten könnte. Die Bildung von Agglomeraten kann durch Anionen oder Kationen in der Wassermatrix verursacht werden (Xu, 2018). Da hier jedoch mit Reinstwasser gemessen wurde, ist es plausibler, dass die elektrostatischen Anziehungskräfte der Partikel untereinander im neutralen pH-Bereich stärker waren als die eingebrachte Ultraschallenergie (vgl. Abbildung 4.3). Darüber hinaus gibt es Beobachtungen, dass Ultraschall sogar eine Agglomeratbildung begünstigen kann. Partikelagglomerate können so stabil sein, dass sie erst durch stundenlanges Zerkleinern mit Mahlkugeln wieder zu Nanopartikeln zerfallen (Vu, 2018). Die äußere spezifische Oberfläche hebt sich besonders bei reinem P25 von anderen Pulvern ab, was auf eine vergleichsweise geringe Agglomerationsneigung hindeuten könnte. Die Werte der Laserdiffraktometrie werden auf Basis ideal kugelförmiger Partikel berechnet und stellen somit nur die kleinstmögliche Oberfläche ohne Berücksichtigung der Partikelmorphologie dar. Im Vergleich zu den Herstellerangaben (siehe Kap. 3.5.3) fallen die so ermittelten Messwerte daher auch deutlich geringer aus. Die Partikelgröße spielt beim thermischen Spritzen von Schichten eine große Rolle. Zu große Partikelagglomerate verursachen Inhomogenitäten in der Schicht, weisen aber meist bessere ballistische Eigenschaften auf als sehr kleine Nanopartikel. Eine Vorbehandlung von Pulver oder Suspension in einem Attritor oder einer Rührwerkskugelmühle trägt zu

definierten Beschichtungsergebnissen bei. Aber auch die Zugabe chemischer Dispergierhilfsmittel beim SPS-Verfahren kann das Zeta-Potenzial der Suspension stabilisieren und zu homogeneren Schichten führen.

Tabelle 4.2: Mittlere charakteristische Verteilungsgrößen und äußere spezif. Oberflächen der untersuchten TiO₂-Pulver

	P25	P25/20	KC7000	KC7050	UV100	P25 + Fe³⁺
x₁₀ (µm)	0,77	8,16	0,94	1,03	0,76	2,44
x₅₀ (µm)	2,63	33,10	3,81	2,84	6,63	48,25
x₉₀ (µm)	8,13	59,23	14,04	7,73	32,00	125,24
A_K (m²/kg)	1169,0	122,4	777,2	794,9	723,3	370,2

4.1.3 Photokatalytische Beschichtungen

Mikroskopie- und Weißlichtinterferometriebilder von allen Beschichtungen befinden sich in Anhang A.8. Die sensorischen Eindrücke der Schichten können sich dabei je nach Beschichtungsverfahren sehr stark unterscheiden.

4.1.3.1 Thermisch gespritzte Schichten

Die drei APS-gespritzten Schichten zeigen eine dunkle grau-blaue Färbung, die sich laut Vu auf unterstöchiometrische partielle Oxidation von TiO₂ unter Sauerstoffmangel zu TiO_{2-x} zurückführen lässt (Vu, 2018). Dies fördert zwar generell eine bessere Lichtabsorption, ist allerdings für die hier erforderliche Transmission von Licht zur Katalysatoroberfläche ungünstig. Darüber hinaus können Sauerstofffehlstellen die unerwünschte Rekombination von e⁻/h⁺-Paaren fördern. Insgesamt wirken die Schichten sehr gleichmäßig und robust. In mikroskopischen Querschnittsaufnahmen ließ sich eine durchschnittliche Schichtdicke von ca. 10–20 µm beobachten mit einzelnen etwa 1–2 µm großen Poren. Eine XRD-Analyse ergab einen überwiegenden Rutil-Anteil. Aber auch Anatas, welches sich erst im Beschichtungsprozess bildet, wurde nachgewiesen (Vu, 2018).

Ähnlich wie APS-Schichten weisen auch SPS-Schichten bläuliche Färbungen auf. Tendenziell scheint sich nach einer Temperaturnachbehandlung die Anzahl der Sauerstofffehlstellen zu reduzieren, da sich die Färbungen aufhellen und teilweise grünlich-weiß erscheinen. Dieser Effekt ist bei 500°C und reinem Wasser als Suspensionsmedium (SPS-100/5) besonders ausgeprägt und wurde von Vu mittels UV-VIS-Spektrometrie messtechnisch bestätigt (Vu, 2018). Mit zwei Spritzgängen wirken die Schichten dicht und gleichmäßig, allerdings etwas weniger robust als APS-Beschichtungen. Wird lediglich ein einziger Spritzgang ausgeführt, sind die Schichten an vielen Stellen durchsichtiger, aber auch inhomogener. Bei Betrachtung des Querschnittsprofils ergeben sich durchschnittliche Schichtdicken zwischen 15–20 µm bei zwei Spritzgängen und etwa 5 µm bei einem Spritzgang, was deutlich dünner ist als APS-Schichten. XRD-Aufnahmen in der Arbeit von Vu zeigen, dass sich Isopropanol im Suspensionsmedium nachteilhaft auf Porosität und Anatasgehalt der Schicht auswirkt, da die Partikel so

komplett aufgeschmolzen werden. Mit reinem Wasser ohne Isopropanol lässt sich der Anatasanteil von ca. 21–24 % auf etwa 40–53 % verdoppeln. Mit zunehmender Anzahl an Spritzgängen verkleinert sich der Anatasgehalt jedoch wieder leicht. Bei Hybridbeschichtungen konnte mittels XRD das Vorkommen von WO_3 , sowie Anatasanteile von bis zu 59 % nachgewiesen werden. Die Bandlücke wurde mit WO_3 auf 3,00–3,05 eV bestimmt, was einer leichten Verschiebung in den sichtbaren Lichtwellenlängenbereich entspricht (Vu, 2018).

Bei den Weißlichtinterferometriemessungen (Tabelle 4.3) fällt auf, dass die maximale Gesamtprofilhöhe S_z mit etwa 30 μm besonders bei den APS-gespritzten Schichten sehr ausgeprägt ist, obwohl diese mit nur einem Spritzgang beschichtet wurden. Auf Aufnahmen mit 20-facher Vergrößerung sind wenige, aber deutlich herausragende Spitzen erkennbar. Im Vergleich beträgt die maximale Profilhöhe bei SPS-gespritzten Schichten mit einem Spritzgang (SPS-20 und WO_3 -dotierte Schichten) lediglich ca. 10 μm . Beide Werte korrelieren somit mit den Querschnittsprofilaufnahmen.

Tabelle 4.3: Durchschnittliche Weißlichtinterferometriewerte mit Standardabweichungen inkl. spezif. Oberflächen bei thermisch gespritzten Schichten

	S_z (μm)	σ	S_a (μm)	σ	S_q (μm)	σ	A_p (m^2/m^2)	σ
APS-4	31,084	7,697	2,617	0,226	3,446	0,307	1,740	0,025
APS-6	29,304	1,318	2,259	0,145	3,035	0,207	1,727	0,028
APS-8	31,052	3,027	2,684	0,046	3,692	0,241	1,786	0,031
SPS-75	26,862	2,345	2,182	0,184	2,838	0,302	2,244	0,029
SPS-75/5	33,582	1,094	2,605	0,314	3,727	0,467	2,376	0,113
SPS-75/6	20,761	0,782	1,991	0,179	2,500	0,206	2,342	0,036
SPS-100	21,911	5,320	1,260	0,080	1,743	0,232	2,220	0,008
SPS-100/4	24,651	7,021	1,576	0,205	1,922	0,149	2,341	0,069
SPS-100/5	23,697	3,796	1,357	0,125	1,821	0,226	2,345	0,025
SPS-100/6	30,380	5,882	1,613	0,300	2,509	0,548	2,279	0,078
SPS-20	8,883	0,868	0,577	0,092	0,798	0,198	1,680	0,116
SPS-w0	9,840	1,490	0,512	0,159	0,653	0,193	1,599	0,283
SPS-w0/2	10,717	1,486	0,714	0,029	0,916	0,038	1,891	0,032
SPS-w1	13,930	0,366	0,742	0,006	0,961	0,012	1,902	0,081
SPS-w10	9,300	2,128	0,658	0,055	0,806	0,091	1,695	0,245
SPS-w10/2	10,532	1,400	0,515	0,117	0,668	0,119	1,585	0,158
SPS-100/Zr	22,668	2,429	1,172	0,097	1,608	0,122	2,192	0,022

Die geringeren Standardabweichungen, sowie die kleineren Mittenrauhwerte bezeugen eine größere Feinheit und Gleichmäßigkeit der SPS-Schichten, die auch optisch erkennbar ist. Die Ursache hierfür ist vermutlich die kleinere Partikelgröße beim SPS-

Verfahren. Die Verwendung von grobkörnigerem *AEROPERL*[®] P25/20 (SPS-20) für die Suspension hat keine signifikante Auswirkung auf die Oberflächeneigenschaften, weshalb man davon ausgehen muss, dass beim SPS-Verfahren die Bildung von Partikelagglomeraten das Ergebnis beeinflusst. Die mittlere spezifische Profiloberfläche A_p liegt bei SPS-Schichten tendenziell etwas höher als bei APS-Schichten.

Bei zwei SPS-Spitzgängen erhöht sich die durchschnittliche maximale Gesamtprofilhöhe auf ca. 20–30 μm , wobei Isopropanol im Suspensionsmedium die Standardabweichung reduziert und die Schicht etwas gleichmäßiger werden lässt. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Vu, nach denen Isopropanol die Verdampfungsenthalpie der Suspension senkt, wodurch mehr Energie für das Verschmelzen der Katalysatorpartikel zur Verfügung steht (Vu, 2018). Auf den Weißlichtinterferometriebildern sind deutlich einzelne Spitzen erkennbar (siehe Anhang A.8). Das lässt darauf schließen, dass nicht alle Partikel verschmolzen sind, sondern auch ungeschmolzene Agglomerate auf der Beschichtung vorkommen. Tendenziell erhöht eine Temperaturnachbehandlung sowohl die gemessene Rauigkeit, als auch die spezifische Oberfläche in geringem Ausmaß. XRD-Analysen zeigen, dass der Anatasgehalt im Vergleich zur Referenz ohne thermische Nachbehandlung (SPS-100) von 53,1 % mit steigender Temperatur auf 49,3 % (SPS-100/4), bzw. 47,6 % (SPS-100/5) und schließlich 39,9 % (SPS-100/6) abfällt, wobei die durchschnittliche Anatas-Kristallgröße ansteigt (Vu et al., 2018). Bei den beiden fast identischen Beschichtungspaaren SPS-w0 & SPS-w0/2 bzw. SPS-w10 & SPS-w10/2 zeigen sich mit dem Weißlichtinterferometer kleinere Unterschiede, die auf eine nicht ganz ideale Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung hinweisen könnten. Eine Erhöhung des WO_3 -Gehaltes verringerte die spezifische Oberfläche und scheint somit im Widerspruch zur Literatur zu stehen (Ioannidou et al., 2017). Dies lässt sich mutmaßlich durch unterschiedliche Messmethoden erklären, da mit dem Weißlichtinterferometer lediglich die optisch sichtbare Oberfläche erfasst werden kann, während die von Ioannidou & al. verwendete BET-Messung durch Gasadsorption auch verdeckte innere Porenoberflächen mitbestimmt.

4.1.3.2 Präkursorbasierte Sol-Gel-Schichten

Sol-Gel-Beschichtungen aus pulverförmigen Präkursoren zeigen mittels XRD große Unterschiede bezüglich der thermischen Pulverbehandlung. So liegt der Anatasgehalt mit 600°C (TTIP-600) bei 77,8 % und reduziert sich mit steigender Temperatur auf 52,6 % (650°C), bzw. 39,4 % (700°C). Bei 800°C (TTIP-800) ist kein Anatas mehr nachweisbar, sondern nur noch reines Rutil. DTA-TG-Analysen mit einer Heizrate von 20 K/min zeigen, dass sich ab ca. 255°C organische Komponenten des Präkursors abspalten. Bei etwa 363°C findet die Umwandlung von amorphem zu kristallinem TiO_2 statt, bei welcher auch Anatas gebildet wird. Die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil prägt sich ab ca. 500–550°C zunehmend aus und ist dann bei etwa 800°C abgeschlossen. Die Ergebnisse dieser Pulvercharakterisierung wurden 2018 von Vogel & al. in einem Fachbeitrag veröffentlicht und weichen nur leicht von weiteren vergleichbaren Literaturangaben ab (Vogel et al., 2018; Wang et al., 2016a).

Tabelle 4.4: Durchschnittliche Weißlichtinterferometriewerte mit Standardabweichungen inkl. spezif. Oberflächen bei präkursorbasierten Sol-Gel-Schichten

	S_z (μm)	σ	S_a (μm)	σ	S_q (μm)	σ	A_p (m^2/m^2)	σ
TTIP-500	7,060	2,747	0,077	0,015	0,138	0,048	1,033	0,021
TTIP-550	10,473	5,896	0,131	0,013	0,237	0,030	1,103	0,013
TTIP-600	7,757	2,745	0,099	0,034	0,203	0,087	1,059	0,038
TTIP-650	4,512	2,004	0,089	0,006	0,140	0,015	1,040	0,012
TTIP-700	15,659	16,260	0,283	0,365	0,561	0,747	1,177	0,258
TTIP-800	6,382	1,585	0,056	0,007	0,098	0,010	1,018	0,002
TTIP-B100	29,178	23,979	1,785	3,201	2,645	4,066	1,154	0,093
TTIP-B	22,541	6,645	0,360	0,102	1,037	0,294	1,207	0,037
TTIP-v0	22,003	4,732	0,226	0,106	0,716	0,165	1,142	0,062
TTIP-v1	20,630	5,420	0,195	0,108	0,697	0,397	1,087	0,018
TTIP-v2	16,763	3,983	0,109	0,051	0,389	0,196	1,060	0,025
TTIP-v3	16,120	7,659	0,086	0,016	0,251	0,122	1,028	0,005
TBOT-B	7,829	1,639	0,026	0,005	0,106	0,027	1,012	0,005
TBOT-BF60:								
(glatte Seite)	8,961	3,923	0,063	0,018	0,199	0,112	1,029	0,013
(raue Seite)	49,383	2,644	6,658	1,471	8,315	1,873	1,595	0,156

Alle präkursorbasierten Sol-Gel-Beschichtungen fallen durch sehr dünne und transparente Schichten auf. Im direkten Vergleich scheinen Tauchbeschichtungen gleichmäßigere und bessere Schichtstrukturen zu liefern als Sprühbeschichtungen, welche auf den Paneelen kaum sichtbar sind. Dies könnte hier jedoch auch auf die längere thermische Nachbehandlung bei höheren Temperaturen zurückzuführen sein. Auch die TBOT-Schichten sind mit bloßem Auge nur schwer zu erkennen, womöglich aufgrund der reduzierten Anzahl an Tauchgängen. Die beschichtete raue Seite von TBOT-BF60 wirkt verglichen mit einem unbeschichteten sandgestrahlten Paneel (Tabelle 4.1, Kap. 4.1.1) glatter, was auf ein „Verfüllen“ der Profiltäler hindeutet. Bei TTIP bewirkt eine Sol-Alterung keine offensichtlichen optischen Unterschiede. Die höhere Temperatur bei einer Nachbehandlung von 600°C hat eine festere Schichtstabilität zur Folge, wenngleich in allen Fällen die Schichthaftung nicht so stabil wirkt wie bei thermisch gespritzten Schichten und Kriecheffekte erkennbar waren. Das Auftreten von Kriechung kann sowohl vom TiO_2 , als auch vom verwendeten Bindemittel beeinflusst werden. Dabei wird die Bindemittelmatrix durch $\text{OH}\cdot$ angegriffen und es erfolgt eine Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} aufgrund von Elektronenüberschuss. Bei der erneuten Oxidation von Ti^{3+} (z. B. mit Luftsauerstoff) bilden sich unter Anwesenheit von Wasser weitere Radikale, die am Bindemittel abreagieren können (Winkler, 2013). Bei der Weißlichtinterferometrie heben sich insbesondere die oberflächenmodifizierten Paneele ab

(Tabelle 4.4). Ansonsten lässt sich, vermutlich den generell sehr dünnen Schichtdicken geschuldet, aus den Messungen kein eindeutiger Trend ablesen.

4.1.3.3 Wasserglasbasierte Schichten

Im Vergleich zu präkursorbasierten Sol-Gel-Schichten weisen die wasserglasbeschichteten Paneele verhältnismäßig dichte, weiße und auch stabilere Beschichtungen mit geringerer Kreidungsneigung auf. Ausnahmen bilden lediglich die Paneel-Prototypen ohne Temperaturnachbehandlung, bei denen die Schichthaftung unzureichend war. Wie auch bei den TiO₂-präkursorbasierten Sol-Gel-Schichten zeigt sich tendenziell ein besseres Ergebnis mit einer Tauchbeschichtung im Vergleich zum Sprühen. Eine Nachbehandlung bei 300°C verbessert zwar die Schichthaftung merklich, jedoch nicht in gleichem Ausmaß wie bei 500°C. Dies lässt sich vermutlich auf die geringere Bildung stabiler Sauerstoffbrücken zurückführen (siehe Kap. 2.4.2.2). Als Additivzugabe sorgen vor allem P1 und P26 für gleichmäßigere Schichten im Vergleich zu KD2928, was sich auch in den Interferometriemesswerten anhand erhöhter Rauigkeitswerte, aber auch einer höheren spezifischen Oberfläche zeigt (Tabelle 4.5). Da die Beschichtung mit P1 (WG-a1) die geringsten Kreidungseffekte aufwies, wurden mit identischen Beschichtungsparametern deshalb weitere Paneele hergestellt, u. a. für die halbtechnische Pilotanlage. Mit zwei Tauchgängen wirken die Schichten gleichmäßig und sind gut lichtdurchlässig. Bei drei Tauchgängen sind auf den Weißlichtinterferometrieaufnahmen jeweils Agglomerate erkennbar, die zu sehr hohen berechneten Profiloberflächen führen. Tendenziell sind Schichten mit weniger Tauchgängen etwas glatter und gleichmäßiger. Auch mit lasermodifizierten Trägerpaneelen (WG5-B100 & WG-B100) sind die Schichten gleichmäßig, allerdings erzeugen die Laserstrukturen entsprechend hohe Varianzen bei den gemessenen Profilmessungen. Zwar lässt sich mit der Weißlichtinterferometrie nur sehr begrenzt und nur unter bestimmten Bedingungen die Schichtdicke bestimmen, dennoch können die Profilmessungen hierfür Anhaltswerte liefern. Bei der dünnsten Wasserglasschicht mit nur einem Tauchgang (WG3-B) kann aus den Profillinien eine durchschnittliche Schichtdicke von ca. 1 µm abgeschätzt werden. Mit jedem Tauchgang erhöht sich die mittlere Schichtdicke (ohne Berücksichtigung der Agglomerate) um jeweils ca. 1 µm. Nach Literaturstudien wirken sich Schichtdicken bis zu 5 µm vorteilhaft auf die photokatalytischen Reaktionsraten aus. Bei dickeren Schichten können signifikante Bereiche der Katalysatoroberfläche nicht mehr gut von Photonen erreicht werden. (Chen et al., 2001; Vezzoli et al., 2013).

Von den ersten sieben Prototypen wurden zusätzliche Probenstücke im Miniaturformat (2 x 2 cm) für Reflexionsmessungen via UV-VIS-Spektrometer hergestellt (siehe Anhang A.10). Auffällig ist, dass zwischen Sprüh- und Tauchverfahren große Unterschiede der Messausschläge bestehen. Insgesamt sind die Schwankungen der vier ersten Messungen so hoch, dass eine Bestimmung der optischen Bandlücke kaum möglich ist. Aus den gemessenen Daten lässt sich nur bei WG-d2 die direkte optische Bandlücke ungefähr bei etwa 3,2–3,3 eV abschätzen. Aus den Daten der drei anderen Messungen können optische Bandlücken von ca. 3,4 eV (direkt) bzw. 3,1 eV (indirekt)

abgeschätzt werden. Da der Grundstoff P25 überwiegend aus Anatas besteht, ist der Wert für die indirekte optische Bandlücke aussagekräftiger und spiegelt die Literaturwerte wider (vgl. Kap. 2.4.1.2).

Tabelle 4.5: Durchschnittliche Weißlichtinterferometriewerte mit Standardabweichungen inkl. spezif. Oberflächen bei wasserglasbasierten Beschichtungen

	S_z (μm)	σ	S_a (μm)	σ	S_q (μm)	σ	A_p (m^2/m^2)	σ
WG-d1	5,056	0,711	0,187	0,112	0,292	0,139	1,143	0,085
WG-s1	4,307	0,828	0,118	0,012	0,225	0,042	1,085	0,006
WG-d2	7,738	1,107	0,466	0,129	0,602	0,137	1,553	0,163
WG-s2	12,216	4,978	0,769	0,615	0,984	0,752	1,815	0,644
WG-a1	10,444	1,646	0,791	0,366	1,036	0,420	1,707	0,104
WG-a2	13,179	4,073	0,964	0,526	1,278	0,571	1,667	0,291
WG-a3	15,974	3,698	1,488	0,430	1,802	0,515	1,853	0,163
WG5-B100	113,008	115,262	3,798	4,833	5,277	6,711	1,970	0,128
WG5-B	32,459	3,159	2,588	0,413	3,566	0,316	2,102	0,169
WG3-B	9,122	3,772	0,234	0,026	0,362	0,071	1,286	0,105
WG3-UC	9,199	5,005	0,385	0,008	0,514	0,049	1,638	0,035
WG-B100	27,471	41,813	3,424	6,384	4,578	8,489	1,413	0,216
WG-B	7,959	3,039	0,245	0,027	0,361	0,025	1,302	0,046

4.1.3.4 Kieselso-Schichten

Die verwendete Kieselso-Suspension LUDOX[®] SM wurde vorab mittels DTA-TG bei einer Heizrate von 10 K/min analysiert. Dabei wurden u. a. exotherme Peaks bei 886,2°C und 1528,6°C ermittelt, was auf die üblichen Phasenübergänge unter Normaldruck von SiO₂ zu dessen Quarzkristallmodifikationen Tridymit und Cristobalit schließen lässt. Bei der Beschichtung stellt sich ein Verhältnis von TiO₂ zu Kieselso zu H₂O von 1:1:3 qualitativ als geeignet heraus. Geringere Wassergehalte verschlechtern die Benetzung beim Tauchen und lassen die Schicht verungleichmäßigen. Höhere relative Kieselso-Anteile führen zu einem makroskopisch „fleckartigen“ Erscheinen. Bennani & al. zufolge können durch erhöhte Viskosität der Beschichtungssuspension die Schichten instabil und lichtundurchlässiger werden (Bennani et al., 2009). Zudem beeinflusst das Mischungsverhältnis bei nasschemischen Beschichtungsverfahren die Materialeigenschaften und das Beschichtungsergebnis, beispielsweise durch organische Rückstände in der Lösung (Mueller et al., 2003). Kieselso-Schichten sind weiß und nur bei Zugabe von Silbernitrat dunkel (bräunlich-grau). Mit Silberdotierung sind auf mikroskopischer Ebene Unterschiede zu den nicht-dotierten Schichten erkennbar. Zwar deuten die Weißlichtinterferometriemessungen (Tabelle 4.6) auf eher glattere Schichten mit Dotierung hin. Betrachtet man die grafischen Aufnahmen genauer, fallen

jedoch oberflächliche Agglomerate auf, zwischen denen teilweise weite Bereiche der Paneeloberfläche unbeschichtet bleiben und so die Rauigkeitswerte beeinflussen.

Tabelle 4.6: Durchschnittliche Weißlichtinterferometriewerte mit Standardabweichungen inkl. spezif. Oberflächen bei Kieselol-Beschichtungen

	S_z (μm)	σ	S_a (μm)	σ	S_q (μm)	σ	A_p (m^2/m^2)	σ
CS113	13,661	2,281	0,692	0,075	0,904	0,075	2,107	0,202
CS113-Ag	6,595	6,030	0,529	0,487	0,661	0,595	1,861	0,042
CS112	24,461	10,649	2,714	2,284	3,703	2,942	2,258	0,186
CS112-Ag	13,875	2,289	1,193	0,363	1,632	0,438	2,111	0,001
CS122	14,280	5,244	1,274	0,731	1,688	0,964	1,900	0,248
CS122-Ag	15,469	4,406	1,335	0,297	1,635	0,359	1,639	0,143
CS-B100	30,314	24,887	2,981	3,170	4,022	4,121	2,311	0,216
CS-B-1	16,918	5,113	1,100	0,547	1,592	0,858	2,268	0,364
CS-B-2	19,873	4,094	1,444	0,046	2,124	0,073	2,699	0,064
CS-BF60b	60,704	11,186	7,101	0,736	9,380	1,153	3,209	0,084
CS-BF100b	48,146	3,107	6,146	1,058	7,931	1,146	3,120	0,120
CS-UC300b	30,024	8,775	5,606	3,615	6,400	3,205	2,685	0,244

Von diesen ersten sechs Prototypen wurden zusätzlich kleine Materialproben für Reflexionsmessungen im UV-VIS-Spektrometer erzeugt (Anhang A.10). Bei undotierten Schichten liegt die indirekte optische Bandlücke etwa im Bereich von ca. 3,4–3,5 eV. Die direkte optische Bandlücke liegt bei ca. 3,1 eV und ist vergleichbar mit den Messungen der wasserglasbasierten Schichten (Kap. 4.1.3.3). Ein leicht abweichendes Kurvenmuster zeigt die Schicht CS122, die durch den höheren Kieselol-Gehalt ein etwas stärkeres Reflexionsverhalten abbildet. Bei silberdotierten Schichten ist aus den Messwerten kaum eine optische Bandlücke herauszulesen, wobei die tendenziell flachere Steigung zumindest ansatzweise auf eine erhöhte VIS-Aktivität hindeuten könnte. Obwohl in allen Fällen jeweils nur zwei Tauchgänge durchgeführt wurden, sind die Schichten insgesamt sehr dicht und intransparent, jedoch immer noch gut lichtdurchlässig. Die Kreidungsneigung ist gegenüber Wasserglasschichten leicht erhöht. Dies ist vermutlich auf die verkürzte thermische Nachbehandlung zurückzuführen, da vor allem bei sehr kurzem 10-minütigen Tempern die Schichthaftung deutlich leidet. Aufnahmen aus dem Weißlichtinterferometer bestätigen hier sehr deutliche großflächige Rissausbreitungen, die sich zusätzlich zur Oberflächenmodifikation des Trägermaterials auch auf die gemessenen Profilwerte auswirken. Für die halbtechnische Pilotanlage wurde Kalk-Natron-Glas anstelle von Borosilikatglas als Trägermaterial verwendet. Bereits während der Herstellung und später auch im Betrieb kam es vereinzelt zur Rissbildung im Material bis hin zum Zerspringen ganzer Paneele. Vermutlich ist

dies auf die Bildung innerer Spannungen durch zu heiße oder zu lange Temperaturbehandlung während der Beschichtung zurückzuführen. Da solche Effekte bei Paneelen im Labormaßstab unabhängig vom Trägermaterial nie vorkamen, könnten die Schäden auch durch das höhere Eigengewicht der größeren Paneele begünstigt worden sein.

4.1.3.5 PVD-Beschichtungen

Beide gesputterten Paneele sind hochtransparent und mit bloßem Auge nur durch unterschiedliches Reflexionsverhalten zu erkennen. Die kratzfeste Oberfläche lässt auf eine hohe mechanische Stabilität schließen. Aufgrund der Schichtdicken von $\ll 100$ nm ist eine ausführliche Charakterisierung mit den gegebenen Methoden kaum durchführbar. Die Profilspitzen der Weißlichtinterferometrie (Tabelle 4.7) bilden vermutlich überwiegend oberflächliche Verunreinigungen ab.

Tabelle 4.7: Durchschnittliche Weißlichtinterferometriewerte mit Standardabweichungen inkl. spezif. Oberflächen bei gesputterten Schichten

	S_z (μm)	σ	S_a (μm)	σ	S_q (μm)	σ	A_p (m^2/m^2)	σ
PVD-1	2,789	0,666	0,033	0,034	0,066	0,068	1,009	0,012
PVD-2	3,076	1,928	0,020	0,016	0,045	0,036	1,009	0,012

4.1.3.6 Nasschemische Adhäsiv-Schichten mit kommerziellen Präkursoren

Die in dieser Arbeit für Beschichtungen eingesetzten kommerziellen Präkursoren bilden ausnahmslos sehr dünne und äußerst transparente Schichten, so dass mit der Weißlichtinterferometrie kaum Unterschiede zu erkennen sind (Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8: Durchschnittliche Weißlichtinterferometriewerte mit Standardabweichungen inkl. spezif. Oberflächen bei nasschemischen Schichten mit kommerziellen TiO_2 -Präkursoren

	S_z (μm)	σ	S_a (μm)	σ	S_q (μm)	σ	A_p (m^2/m^2)	σ
TA06-1	6,926	4,477	0,051	0,056	0,186	0,262	1,021	0,032
TA06-2	3,822	0,714	0,016	0,004	0,035	0,003	1,003	0,001
TA06-3	3,124	0,908	0,011	0,002	0,025	0,000	1,002	0,001
TA07-1	3,812	0,384	0,021	0,009	0,043	0,018	1,005	0,003
TA07-2	2,670	0,637	0,013	0,002	0,025	0,005	1,002	0,001
TA07-3	3,674	0,613	0,016	0,003	0,038	0,003	1,003	0,001
TA19-1	7,831	8,428	0,019	0,005	0,085	0,086	1,008	0,007
TA19-2	5,831	0,681	0,029	0,007	0,102	0,026	1,010	0,004
TA19-3	4,012	2,863	0,014	0,004	0,033	0,022	1,002	0,002

Die glattesten Schichten werden mit dem Beschichtungswerkstoff TA2207 erzeugt. Bei der Vorbehandlung zeigen Schichten mit dem mildesten Reiniger NR1301 tendenziell

höhere Rauigkeitswerte. Dies könnte bedeuten, dass auf den Paneelen vor der Beschichtung auch hartnäckigere Verschmutzungen vorkommen, die eine entsprechende Vorbehandlung erfordern. Insgesamt sind die Unterschiede sehr klein, sodass der Art der Vorbehandlung keine signifikante Rolle zugesprochen wird.

4.1.4 Zwischenfazit

- Borosilikatglas messbar thermisch resistenter als Kalk-Natron-Glas.
- Grad der Oberflächenmodifikation korreliert mit dem Aufwand für Laserabtrag bzw. Sandstrahlen.
- P25 zeigt besonders vorteilhafte Material- und Partikeleigenschaften ggü. den anderen untersuchten TiO₂-Pulvern.
- Thermisch gespritzte Schichten relativ dick und robust, aber wenig lichtdurchlässig und mit Anatas-Anteilen unterhalb des Zielwerts.
- Sol-Gel-, Wasserglas- und Kieselsolschichten deutlich lichtdurchlässiger, in vielen Fällen jedoch mit unzureichender Schichthaftung.
- Tauchbeschichtung liefert gleichmäßigere Ergebnisse als Sprühen.
- PVD- und Adhäsivschichten nahezu vollständig transparent.

4.2 Strahlungsmessungen

4.2.1 Leuchtpaneele

Zur Ermittlung der Photoneneffizienzen und um die Auswirkungen von Oberflächenmodifikationen der Leuchtpaneele zu untersuchen, wurde die Lichtauskopplung der verwendeten Paneele erfasst. Charakteristische Beispiel-Spektren der eingesetzten LEDs sind in Kap. 3.3 dargestellt. Die Halbwertsbreite (FWHM), innerhalb derer mindestens der halbe Spitzenwert erreicht wird, liegt für die UV-A-LEDs bei knapp über 10 nm (ca. 366–376,4 nm) und für die blauen LEDs bei ca. 22,1 nm (456,3–478,4 nm). Die Cut-on-Grenze im unteren Spektrumsbereich, ab der mindestens 2 % des Spitzenwerts erreicht wird, befindet sich für UV-A bei 359 nm und für blau bei ca. 435 nm. Im oberen Spektrumsbereich wird die Cut-off-Grenze definiert als die Wellenlänge, bei der die Bestrahlungsstärke unterhalb von 5 % des Spitzenwerts abfällt. Sie liegt für die gemessenen UV-A-LEDs bei knapp 390 nm und für die blauen LEDs bei etwa 504 nm. Die Bestrahlungsstärke innerhalb der FWHM beträgt für UV-A ca. 64,4 % und für blau ca. 64,8 % der Gesamtstrahlungsstärke, was unterhalb des in der DIN16599 empfohlenen Wertes von 75 % für Leuchtquellen zur Prüfung photokatalytischer Eigenschaften liegt. Hingegen liegen die Werte zwischen Cut-on- und Cut-off-Grenze bei 96,4 % (UV-A), bzw. 97,3 % (blau) der Gesamtstrahlungsstärke, womit die Vorgabe der DIN16599 von mindestens 93 % erfüllt ist (DIN CEN/TS 16599 DIN SPEC 7397).

Bei der Lichtauskopplung aus den Paneelen wurde keine Veränderung der Spektralcharakteristik beobachtet. Abstrahlungsleistung und Homogenität des Emissionsstrahlungsfelds werden in hohem Maße von der Oberflächenmodifikation der Paneele beeinflusst. Abbildung 4.5 zeigt die jeweils über Vorder- und Rückseiten gemittelten

Messwerte der Paneele grafisch als Boxplot mit anderthalbfachem Interquartilsabstand (IQR). Der IQR stellt die Intervallbreite dar, in welcher die mittleren 50 % der Stichprobenelemente liegen.

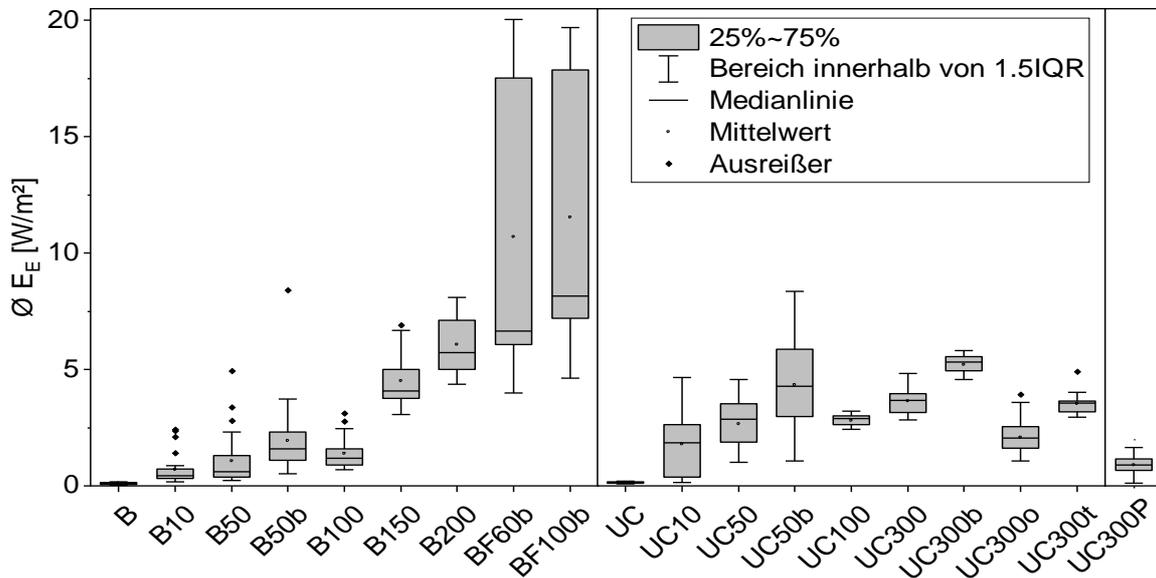


Abbildung 4.5: Mittlere Bestrahlungsstärken der seitlichen Lichtauskopplung von Leuchtpaneelen mit und ohne Oberflächenmodifikation.

Es ist unmittelbar zu erkennen, dass jegliche Form der Oberflächenmodifikation die Lichtauskopplung signifikant verbessert. Eine deutliche Steigerung wird auch durch beidseitige Modifikation im Vergleich zur einseitigen erlangt. Bei gleicher Modifikationsweise unterscheiden sich die beiden Glasarten. So koppeln Kalk-Natron-Weißgläser etwa 2- bis 3-mal mehr Licht aus wie vergleichbare Borosilikatgläser. Da Borosilikat bessere optische Eigenschaften aufweist (vgl. Kap. 3.4.1) sind offensichtlich andere Gründe für diesen Unterschied relevant. Eine Möglichkeit ist die produktionsbedingt abweichende Paneelstärke, die bei Kalk-Natron-Weißglas um 0,5 mm größer ist und zu einer besseren Lichteinkopplung führen könnte. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass durch die schlechteren thermischen Eigenschaften von Weißglas der Laser bei gleichen Einstellungen mehr Oberflächenmaterial abträgt und es so aufgrund der tieferen Gravuren zu einer verstärkten Lichtauskopplung kommt. Diese Vermutung ließe sich durch die gewonnenen Daten der Weißlichtinterferometrie (Kap. 4.1.1) stützen.

Beim Auftragen der Flächendichte der Modifikationen über die emittierte Abstrahlleistung wird bei beiden Materialien eine Korrelation ersichtlich (Abbildung 4.6). Je größer die Flächendichte der Modifikation, desto besser ist die Lichtauskopplung. Die besten Abstrahlungswerte werden mit sandgestrahlten Oberflächen erreicht, welche gleichzeitig aber auch ein besonders inhomogenes Emissionsbild zeigen. Tendenziell lässt sich bei Kalk-Natron-Weißgläsern mit zunehmender Pixeldichte ein homogeneres Abstrahlungsbild erzielen. Bei Flächendichten > 50 % nimmt zwar die durchschnittliche Abstrahlleistung ebenfalls weiter zu, allerdings zeigt sich ein charakteristisches Emissionsbild, bei dem sich ein markanter Gradient mit starker Lichtauskopplung an den Rändern nahe der LED-Leisten und eine deutliche Abschwächung zur Paneelmitte hin

ausbildet. Die geringste Inhomogenität mit 7,64 % wurde beim Paneel UC300b gemessen. Selbst dieser Wert liegt allerdings über dem in DIN 16599 angegebenen Richtwert von $\pm 5\%$ für Flächen von 100×100 mm für die Prüfung photokatalytischer Eigenschaften von Werkstoffen (DIN CEN/TS 16599 DIN SPEC 7397). Emissionsdiagramme aller Paneele befinden sich in Anhang A.9.

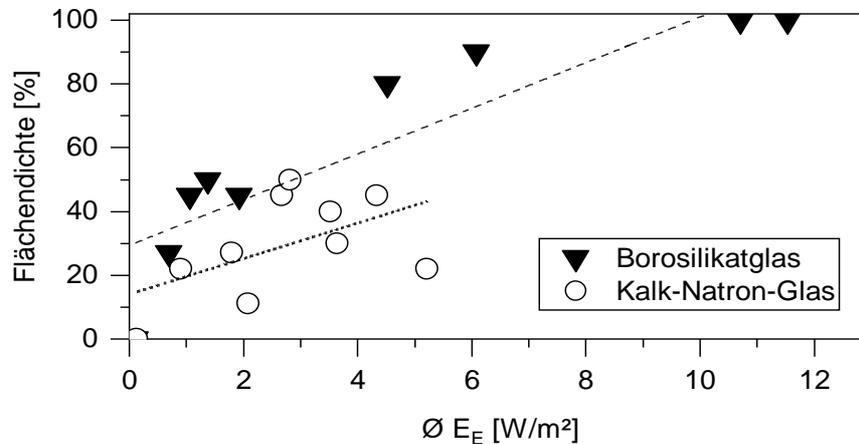


Abbildung 4.6: Korrelation der durchschnittlichen Abstrahlung zur Flächendichte der Oberflächenmodifikation von Leuchtpaneelen.

Für die Paneele der halbtechnischen Pilotanlage UC300P wurde die Pixelverteilung der Modifikationen optimiert, um die Lichtauskopplung in der Paneelmitte zu verbessern. Das entsprechende Emissionsdiagramm in Anhang A.9 zeigt, dass dies in einem gewissen Ausmaß gelungen ist. Die größte Lichtauskopplung befindet sich etwa 10–15 cm von den LED-Leisten entfernt und nimmt dann zur Paneelmitte hin wieder leicht ab. Mit einer Inhomogenität von 43,5 % ist der Richtwert der DIN 16599 von $\pm 10\%$ für Flächen von 500×500 mm dennoch klar überschritten (DIN CEN/TS 16599 DIN SPEC 7397).

Alle gemittelten Messwerte für die lateralen Seiten und die Ober- und Unterkanten sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. Insbesondere fällt dabei auf, dass die nicht modifizierten Paneele B und UC zwar die geringste laterale Lichtauskopplung aufweisen, allerdings verhältnismäßig viel Licht über die Kanten abstrahlen. Dies liegt vermutlich daran, dass nach dem Einkoppeln in das Paneel ein Großteil der eingebrachten Strahlung an der glatten inneren Oberfläche reflektiert anstatt auszukoppeln. Aus der gemessenen Bestrahlungsstärke E_E lässt sich durch Multiplikation mit der Fläche die jeweilige Abstrahlungsleistung berechnen. Durch die insgesamt geringe Anzahl an Ausreißern unter den Messwerten wird der Mittelwert als präzisere Kennzahl gegenüber dem Median erachtet und wird deshalb nachfolgend für alle entsprechenden Berechnungen (z. B. Photoneneffizienz) berücksichtigt. Bei pulsierender Bestrahlung beträgt die mittlere Bestrahlungsstärke sowohl bei schnellen als auch bei langsamen Pulsationen etwa die Hälfte wie bei kontinuierlicher Bestrahlung. Folglich wird in diesem Fall für alle nachfolgenden Berechnungen jeweils der Faktor 0,5 multipliziert. Der Steckdosenwirkungsgrad WPE ist charakterisiert als das Verhältnis der abgestrahlten Leistung zur elektrischen Leistungsaufnahme. Bei Vernachlässigung der Kantenabstrahlung wird

der Steckdosenwirkungsgrad WPE_L ausschließlich auf die laterale Abstrahlung bezogen. Vor allem Paneele mit ausgeprägter Oberflächenmodifikation weisen aufgrund der größeren Abstrahlleistung vergleichsweise hohe UV-A-Steckdosenwirkungsgrade von $> 4\%$ auf. Insbesondere die sandgestrahlten Paneele heben sich mit WPE s zwischen 8% und $> 9\%$ von den gelaserten Paneelen ab. Bei Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich ist die Effizienz noch höher. Sowohl mit blauen, als auch mit tageslichtweißen LEDs liegt der WPE um mehr als Faktor 20 über dem von UV-A-LEDs.

Tabelle 4.9: Messwerte der Lichtauskopplung und energetischer Wirkungsgrad bei unbeschichteten Leuchtpaneelen

	$E_E \text{ Ø}$ (W/m ²)	Median (W/m ²)	σ (%)	Kanten Ø (W/m ²)	Φ_{ges} (W)	WPE_L (%)	WPE (%)
B	0,110	0,124	39,93%	4,068	0,007	0,08%	0,26%
B10	0,693	0,446	96,04%	1,878	0,016	0,53%	0,61%
B50	1,063	0,612	109,39%	8,420	0,031	0,82%	1,17%
B50b	1,931	1,604	82,36%	1,527	0,040	1,49%	1,55%
B100	1,381	1,188	46,73%	6,663	0,035	1,06%	1,34%
B150	4,521	4,084	24,67%	3,349	0,094	3,48%	3,62%
B200	6,085	5,733	20,03%	3,376	0,125	4,68%	4,82%
BF60b	10,708	6,655	58,45%	7,129	0,222	8,24%	8,54%
BF100b	11,529	8,156	50,02%	8,065	0,239	8,87%	9,21%
UC	0,133	0,119	26,65%	4,242	0,008	0,10%	0,30%
UC10	1,795	1,863	80,77%	3,282	0,040	1,38%	1,53%
UC50	2,672	2,855	40,79%	9,296	0,065	2,06%	2,48%
UC50b	4,333	4,272	43,33%	2,567	0,090	3,33%	3,45%
UC100	2,818	2,892	7,72%	3,046	0,060	2,17%	2,31%
UC300	3,641	3,666	14,89%	2,325	0,076	2,80%	2,91%
UC300b	5,214	5,328	7,64%	9,296	0,115	4,01%	4,44%
UC300o	2,084	2,050	36,05%	2,477	0,045	1,60%	1,72%
UC300t	3,522	3,565	11,49%	1,160	0,072	2,71%	2,76%
UC300P	0,898	0,902	43,50%	3,234	0,469	4,01%	4,18%
B (blau)	1,287	0,684	186,3%	-		3,22%	-
UC (blau)	1,007	0,724	106,3%	-		2,52%	-
UC300b (blau)	23,531	22,181	30,4%	-		58,83%	-
B (weiß)	0,863	0,634	99,8%	-		2,16%	-
UC (weiß)	0,872	0,627	128,1%	-		2,18%	-
UC300b (weiß)	8,518	8,215	33,5%	-		21,29%	-

Mit Oberflächenmodifikation und blauen LEDs wurde ein maximaler WPE von knapp 59 % ermittelt. Unter Vernachlässigung des Netzteil-Wirkungsgrads liegen die Gründe dafür einerseits in der energieeffizienteren Erzeugung von VIS-Strahlung, andererseits in den geringeren Transmissionsverlusten im Paneel. Langfristig besteht selbst bei Dauereexposition keine Gefahr einer Solarisation, welche mit tiefer UV-Strahlung bereits nach wenigen Stunden Bestrahlungsdauer auftreten kann (Schott, 2019).

Nach Literaturangaben zur Wasserdesinfektion mit UV-A-LEDs ($H_e > 50 \text{ mJ/cm}^2$ pro Log-Stufe) wäre theoretisch für die Inaktivierung von E.Coli um eine Log-Stufe direkt an der Oberfläche von Paneelen ohne Modifikation eine Expositionsdauer von mindestens 63 min (UC), bzw. 76 min (B) erforderlich (Song et al., 2016). Für sandgestrahlte Paneele würde sich diese Zeit auf 43 Sekunden (BF100b) bzw. 47 Sekunden (BF60b) reduzieren. Mit den Paneelen (UC300P) im halbtechnischen Maßstab wären rechnerisch 9 Minuten und 16 Sekunden erforderlich.

Der Gesamteintrag der Strahlungsleistung (inkl. Lichtauskopplung über die Kanten) in den Reaktor Φ_{ges} beträgt im Labormaßstab 7–8 mW für nicht-modifizierte Paneele und maximal 239 mW bei sandgestrahlten Paneelen (BF100b). Bezogen auf das Medienvolumen im Reaktor ergäbe dies 52–60 W/m³ mit nicht-modifizierten Paneelen, bzw. maximal 1.784 W/m³ mit BF100b-Paneel. Für die halbtechnische Pilotanlage beträgt die eingebrachte Strahlungsleistung ca. 469 mW, welches bezogen auf das Medienvolumen im Reaktor etwa 11,2 W/m³ entspricht. Bahadori et al. geben für einen Freispiegelreaktor eine Photoreaktor-Kennzahl R_c zwischen 7,35 und 25,5 kW/m³ an, wobei die Hochleistungs UV-C Strahler jeweils 3 cm außerhalb des Reaktormediums angebracht sind und die Wassertiefe deutlich größer ausfällt (Bahadori et al., 2019).

Mit dem Energiequantum eines Photons von ca. $5,36 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ (vgl. Kap. 2.3.1 & 3.3) lässt sich aus der Strahlungsleistung der Photonenstrom ϕ berechnen, welcher für nicht-modifizierte Paneele im Labormaßstab ca. $1,25 \cdot 10^{16} \text{ 1/s}$ (B) bzw. $1,45 \cdot 10^{16} \text{ 1/s}$ (UC) beträgt. Der Maximalwert im Labormaßstab mit BF100b-Paneel ergibt sich zu $4,47 \cdot 10^{17} \text{ 1/s}$, im halbtechnischen Pilotmaßstab zu $8,75 \cdot 10^{17} \text{ 1/s}$. Dividiert durch die Avogadro-Konstante resultiert der Photonenfluss, mit dem die Photoneneffizienz der Photo-Oxidationsversuche berechnet wird. Dieser liegt in der vorliegenden Arbeit im Bereich zwischen $2,07 \cdot 10^{-8} \text{ mol/s}$ (B) und $1,45 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$ (UC300P).

4.2.2 Beschichtete Paneele

Auch die beschichteten Paneele wurden im bestrahlten Zustand Emissionsmessungen unterzogen. Einzige Ausnahme bildet TBOT-BF60b, das im Vorfeld der Vermessung beschädigt wurde. Die Messergebnisse sind tabellarisch in Anhang A.9 aufgelistet. Für beide Beschichtungsvarianten im halbtechnischen Maßstab sind darüber hinaus Emissionsdiagramme dargestellt, die sich im Strahlungsbild trotz derselben Oberflächenmodifikation deutlich vom unbeschichteten Paneel unterscheiden. Während im mittleren Bereich der Paneele kaum Licht ausgekoppelt wird, werden an den Rändern sogar höhere Spitzenwerte gemessen. Die Strahlungsbilder ähneln denen von sandgestrahlten unbeschichteten Paneelen mit einem starken Gradienten von den Seiten der LED-

Leisten hin zur Mitte. Bei fast allen Paneelen im Labormaßstab ist die gemessene Emission trotz Beschichtung stärker im Vergleich zum jeweiligen unbeschichteten Paneel. Dies könnte darauf hindeuten, dass sich durch die Beschichtung, insbesondere bei thermischer Nachbehandlung, die betroffenen Glasoberflächen verändern und so Lichtauskopplung begünstigen indem innere Reflexionen reduziert werden. Weitere mögliche Erklärungen sind ein größerer Einfluss von Streulicht während der Messung oder der Auskopplungswinkel, der die Messgenauigkeit beeinflusst. Eine Bestimmung der tatsächlich absorbierten Photonen für die Berechnung der Quantenausbeute ist mit der vorhandenen Messmethodik somit nicht möglich.

Ähnlich wie bei unbeschichteten Paneelen ist bei besonders transparenten Beschichtungen (z. B. PVD oder adhäsive nasschemische Schichten) die laterale Lichtauskopplung geringer, während über die Kanten verhältnismäßig viel Strahlung emittiert wird. Eine grafische Übersicht der gemessenen Strahlungswerte in Abhängigkeit des Beschichtungsverfahrens ist dargestellt in Abbildung 4.7. Auch bei thermisch gespritzten Schichten ist wenig lateral emittierte Strahlung messbar. Aufgrund der dichten und dunklen Schichten sowie einer etwas schwächeren Kantenabstrahlung kann hier jedoch vermutlich von einer starken Photonenabsorption in der Beschichtung ausgegangen werden. Nichtsdestotrotz verbessert eine vorherige Oberflächenmodifikation der Trägermaterialien auch bei beschichteten Paneelen die Lichtauskopplung signifikant, wie das rechte Diagramm in Abbildung 4.7 zeigt. Die in dieser Arbeit gemessenen Werte liegen mit $1,1\text{--}4,7\text{ W/m}^2$ in vergleichbaren Bereichen zu Studien mit ähnlichen Forschungszielen, wie z. B. mit photokatalytisch beschichteten Geweben aus optischen Fasern und Lichteinkopplung über externe UV-A LEDs mit einer ausgekoppelten Strahlungsleistung von etwa $1,5\text{--}20\text{ W/m}^2$ (Indermühle et al., 2016). Insgesamt ist zu beachten, dass durch die hohe Sensitivität der Messmethodik eine große Fehleranfälligkeit besteht und selbst kleinste Abweichungen die Messwerte beeinflussen können. Mithilfe der 3D-gedruckten Messschablone wurde zumindest der Einfluss der Messposition auf dem Paneel, sowie der Messwinkel für eine Messfehlerminimierung möglichst konstant gehalten (siehe Kap. 3.8.1). Die verwendeten Halteschienen für die LED-Leisten (siehe Kap. 3.3) helfen darüber hinaus, den Winkel der Lichteinkopplung jeweils bei möglichst 90° einzuhalten. Trotz dieser umfangreichen Maßnahmen spielen aber auch schlecht beeinflussbare Parameter, wie z. B. die unterschiedliche Qualität der Kantenpolitur, eine Rolle hinsichtlich Messergebnis. Bei drei ausgewählten beschichteten Paneelen wurde die Abstrahlung mit blauen oder weißen LEDs vermessen (Tabelle 4.10). Auch hier weisen alle drei Paneele eine stärkere Lichtauskopplung auf als die vergleichbaren unbeschichteten Äquivalente.

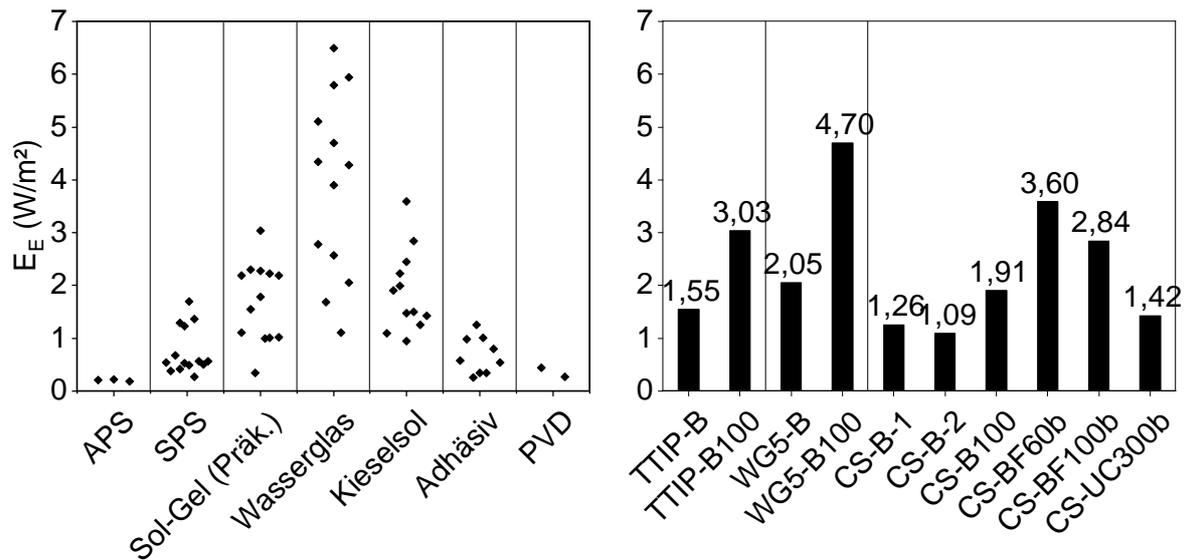


Abbildung 4.7: Gemessene durchschnittliche Abstrahlung beschichteter Paneele in Abhängigkeit des Beschichtungsverfahrens (links) und der Oberflächenmodifikation des Trägermaterials (rechts).

Tabelle 4.10: Lichtauskopplung und energetischer Wirkungsgrad bei ausgewählten beschichteten Paneelen mit blauen und weißen LEDs

	$E_E \text{ Ø}$ (W/m²)	Median (W/m²)	σ (%)	Kanten Ø (W/m²)	Φ_{ges} (W)	WPE (%)
WG-B100 (blau)	29,069	24,374	44,3	56,735	0,581	72,67
CS112-Ag (blau)	17,713	14,372	60,7	29,154	0,354	44,28
CS-B100 (blau)	26,388	23,354	35,4	37,696	0,528	65,97
WG-B100 (weiß)	19,108	15,708	44,1	41,043	0,382	47,77
CS112-Ag (weiß)	10,976	8,645	62,2	16,222	0,220	27,44
CS-B100 (weiß)	16,578	16,895	30,1	26,715	0,332	41,45

An einigen Paneelen wurde durch Anbringen von Spiegelfolien an der oberen und unteren Paneelkante versucht, austretende Strahlung zurück in das Paneelinnere zu reflektieren. Diese Maßnahme verbesserte die laterale Lichtauskopplung im Mittel um ca. 4,3 %, wobei die mit Abstand größten Effekte von durchschnittlich 20–25 % bei unbehandelten und unbeschichteten Paneelen auftraten. Bei beschichteten oberflächenmodifizierten Paneelen verbesserte sich die Lichtauskopplung hingegen lediglich marginal um durchschnittlich ca. 0,8 %.

4.2.3 Langzeitverhalten der LEDs

Stichprobenmäßig wurde das Alterungsverhalten einzelner LED-Leisten untersucht, indem die Abstrahlung jeder einzelnen Diode der gewählten Leiste gemessen wurde. Bei neuen unbenutzten Leisten lag die durchschnittliche Abweichung der Bestrahlungsstärke einzelner Dioden bei etwa 4,1 % zum Mittelwert. Eine erneute Messung nach 21 Betriebstagen ergab eine Verschlechterung der gesamten durchschnittlichen

Abstrahlung um ca. 1,75 % und 365 Tage nach Erstnutzung eine Verschlechterung von etwa 93,7 %. Innerhalb der Leiste betrug die Abweichung einzelner Dioden zum Mittelwert zu diesem Zeitpunkt durchschnittlich knapp 20 %, in der Spitze bis über 50 %, was auf eine unterschiedlich schnelle Alterung der Dioden hinweist. In der Beleuchtungstechnik wird die Nutzlebensdauer mit Kennzahlen wie z. B. L70B50 (50 % der LEDs emittieren noch mindestens 70 % der ursprünglichen Leistung) angegeben (DIN EN 62717). Zur Ermittlung einer solchen Kennzahl wären jedoch weitaus mehr Messungen nötig als dies im Rahmen dieser Arbeit möglich war. Dennoch kann auf Grundlage der untersuchten Stichproben ungefähr abgeschätzt werden, dass die Nutzlebensdauer der in dieser Arbeit eingesetzten LEDs maximal bei wenigen Tausend Betriebsstunden und somit weit unterhalb üblicher Werte von bis zu > 50.000 h für herkömmliche LEDs liegt. Gründe hierfür könnten z. B. auf Schwankungen und mangelhafte Qualitätskontrolle bei der industriellen Fertigung, möglicherweise aber auch auf die Betriebstemperaturen der Dioden oder auf eine Veränderung der wasserfesten Versiegelung zurückzuführen sein. Trotz kontinuierlicher Wasserumströmung stieg die Oberflächentemperatur der Dioden im Laufe eines Versuchs häufig auf über 40°C an, was sowohl Abstrahlleistung als auch das Alterungsverhalten beeinträchtigen kann. Auch mechanische Schäden beim häufigen Wechsel der Paneele können nicht ausgeschlossen werden. Bei einigen LED-Leisten wurden darüber hinaus im Laufe der Zeit lokale Korrosionserscheinungen beobachtet, die teilweise bis hin zu Totalausfällen einzelner Dioden führten. Diese sind vermutlich auf Eindringen von Feuchtigkeit durch mikroskopische Undichtigkeiten zurückzuführen. Vor allem das Erscheinungsbild vergossener Leisten änderte im Laufe der Zeit (z. B. Versprödungen, Verfärbungen und Eintrübungen der Vergussmasse), weshalb die mit Spezialharz versiegelten LEDs bereits frühzeitig ausgemustert wurden. Für die Photo-Oxidationsversuche wurden somit fast ausschließlich verschrumpfte LED-Leisten eingesetzt. Diese wurden regelmäßigen Sichtkontrollen unterzogen und bei Defekt einzelner Dioden oder sonstigen Unregelmäßigkeiten durch neue Leisten ersetzt. Alterungserscheinungen und Leistungseinbußen in unterschiedlichem Ausmaß sind bekannte Effekte, welche auch in der Literatur behandelt werden (Indermühle et al., 2016; Li und Zhang, 2019), sowie auch bei anderen UV-Strahlungsquellen eine wichtige Rolle spielen (BMLFUW, 2012).

4.2.4 Zwischenfazit

- Grad der Oberflächenmodifikation beeinflusst signifikant die Leistung und Homogenität der ausgekoppelten Lichtstrahlung.
- Sandgestrahlte Paneele koppeln deutlich mehr Strahlung aus als gelaserte Paneele.
- Thermische Nachbehandlung beschichteter Paneele begünstigt die Lichtauskopplung.
- Unerwartet schnelle Alterung der eingesetzten LEDs möglicherweise im Zusammenhang mit der Wasserschutzversiegelung.

4.3 Sorption und Regeneration bei heterogener Photokatalyse

4.3.1 Suspendierte heterogene Photokatalysatoren

Mit dispergierten Partikeln lag der pH-Startwert im Mittel bereits bei ca. pH 7,1 und damit leicht oberhalb der Versuche mit immobilisierten oder ohne Katalysatoren. Während des Versuchsverlaufs erhöhte sich der pH-Wert um durchschnittlich ca. 0,25. Theoretisch wirken sich höhere pH-Werte auf die Adsorption begünstigend aus, da das kationische MB bei niedrigen pH-Werten unterhalb des IEP von der dann positiv geladenen TiO₂-Oberfläche abgestoßen wird (Guillard et al., 2003; Houas et al., 2001; Zhang et al., 2001). Nach anderen Studien ist der pH-Wert für die Adsorption von MB unterhalb des IEP vernachlässigbar und übt nur oberhalb davon einen Einfluss aus (Mills und O'Rourke, 2011; Mills et al., 2012).

Die Leitfähigkeit erhöhte sich von ca. 5 bis 6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf etwa 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Dieser Anstieg ist, auch aufgrund der geringeren Adsorptionszeit (3 h ggü. 6 h), überproportional hoch im Vergleich zu immobilisierten Photokatalysatoren und könnte auf einen höheren Anteil desorbierten Ionen hindeuten. Tabelle 4.11 listet die ermittelten Kennzahlen zur Adsorptionskinetik mit suspendierten TiO₂-Partikeln auf. Der theoretische Bedeckungsgrad Θ bezogen auf die äußere gemessene Oberfläche (vgl. Kap. 4.1.2) wird aus dem Kehrwert der Geradensteigung von t/q über die Zeit ermittelt (vgl. Anhang A.11). Durch die hohe spezifische Oberfläche und den dahingehend schnellen Stofftransport wurde in den Messungen ein theoretischer Bedeckungsgrad von 80–90 % meist schon nach einer Kontaktzeit von ca. 20–30 min erreicht. Houas et al. berichten, unabhängig von der Ausgangskonzentration, vom Erreichen der Gleichgewichtsbeladung nach ca. einer Stunde (Houas et al., 2001).

Bezogen auf die Masse erreichte UV100 die größte Beladungskapazität, während modifiziertes P25 am schlechtesten abschneidet. P25-20 hebt sich aufgrund des größeren Partikeldurchmessers deutlich von den anderen Pulvern ab, wenn die Gleichgewichtsbeladung auf die äußere Partikeloberfläche bezogen wird. Gleichzeitig weist es im Vergleich mit den anderen Pulvern die langsamste Adsorptionsgeschwindigkeit auf, während reguläres P25 mit $k_{ads}'' \approx 57,9$ 1/h die schnellste Adsorption zeigt. Für die Katalysatorkonzentration 200 mg/l sind in der Literatur durchaus vergleichbare Sorptionsraten angegeben, die mit zunehmender MB-Konzentration abnehmen (Xu et al., 2014).

Die aus der Gleichgewichtsbeladung abgeschätzte massenspezifische Beladung bei suspendierten Photokatalysatoren liegt mit umgerechnet 1–2 mg/g deutlich unter der Adsorptionskapazität von Aktivkohle mit 341 mg/g für MB (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). Der projizierte Flächenbedarf eines MB-Moleküls bei der Adsorption beträgt ca. $1,08 \times 10^{-18}$ m² (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). Im Falle einer ausschließlich monomolekularen Schicht auf der Oberfläche, wovon das Langmuir-Modell ausgeht, könnten also maximal $9,26 \times 10^{17}$ Moleküle pro m² bzw. $1,54 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ($0,493 \text{ mg}/\text{m}^2$) adsorbiert werden. Dass dieser Wert in den empirischen Adsorptionsversuchen dieser Arbeit um bis zu 16-fach (susp. Partikel) bzw. in Einzelfällen sogar bis zu 32-fach (immob.

Katalysatoren) überschritten wird, könnte für eine Ausbildung multimolekularer Schichten sprechen, aber auch für die wichtige Rolle innerer Porenoberflächen, welche weder mit der Laserdiffraktometrie noch mit der Weißlichtinterferometrie erfasst werden. Mit den Herstellerangaben für die spezifischen Gesamtoberflächen (siehe Kap. 3.5.3) lassen sich theoretisch Werte zwischen $> 0,018 \mu\text{mol/g}$, bzw. $> 0,006 \text{ mg/g}$ (KC7050) und $> 0,084 \mu\text{mol/g}$, bzw. $> 0,027 \text{ mg/g}$ (P25) berechnen.

Tabelle 4.11: Adsorptionskinetische Kennzahlen mit suspendierten Photokatalysatoren (200 mg/l) im Laborreaktor (unbeleuchtet, $V = 250 \text{ ml}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $C_0 = 10 \mu\text{mol/l MB}$, $t = 3 \text{ h}$)

	$q_{e,M} (\mu\text{mol/g})$	$q_{e,A} (\mu\text{mol/m}^2)$	Θ_{max}	$k''_{ads} (1/h)$	R^2
P25 (\emptyset , $n = 3$)	3,602	4,211	1,000	57,929	0,996
P25/20	2,999	24,506	0,978	3,678	0,951
P25 + Fe³⁺	2,863	7,733	0,997	13,268	0,998
KC7000	4,216	5,425	0,994	26,349	0,992
KC7050	4,133	5,199	0,998	28,976	0,993
UV100	6,570	9,083	0,996	45,467	0,984

4.3.2 Immobilisierte heterogene Photokatalysatoren

Zur Bestimmung der Adsorptionskinetik bei photokatalytisch beschichteten Paneelen wurden Dunkelversuche in Rührschalen, sowie im Reaktor ohne Licht und ohne zusätzliche Oxidationsmittel durchgeführt. Bei den Rührschalenversuchen wurden zur Kontrolle jeweils zusätzlich parallel Referenzversuche mit reiner MB-Lösung ohne Photokatalysatoren ausgeführt. Selbst nach über 24 h wurden hierbei keine signifikanten Änderungen der spektralen Absorption gemessen, was die Stabilität der Lösung belegt. Der durchschnittliche pH-Wert der reinen Lösung sank leicht von ca. 5,8 bei Versuchsbeginn auf ca. 5,4 bei Versuchsende, unterlag jedoch durch die insgesamt geringe Ionenkonzentration starken Messschwankungen. Mit Photokatalysatoren war während der Adsorptionsversuche im Mittel ein minimaler pH-Anstieg auf durchschnittlich pH 6,0 zu messen. Bei der Leitfähigkeit (LF) wurde bei den Referenzversuchen ein geringer Anstieg von durchschnittlich $4 \mu\text{S/cm}$ auf ca. $10 \mu\text{S/cm}$ beobachtet, möglicherweise durch eine leichte Aufkonzentration aufgrund von Evaporationsverlusten (Kondensation an den Schalenabdeckungen) verursacht. Mit Photokatalysatoren erhöhte sich die LF trotz Farbstoffadsorption im Mittel sogar auf ca. $17 \mu\text{S/cm}$. Dies könnte auf eine Wanderung von Ionen aus Katalysatoren oder Trägermaterialien in die Wasserphase aufgrund eines Konzentrationsgradienten hindeuten. Da der pH-Wert nahe dem IEP liegt, könnte dieser Effekt womöglich aber auch mit dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz zusammenhängen. Dieses besagt, dass bei schwachen Elektrolyten mit abnehmender Konzentration der Dissoziationsgrad, und damit die Äquivalentleitfähigkeit, ansteigt (Kurzweil, 2020).

4. Ergebnisse und Diskussion

Bei konstanten Randbedingungen hängt der Bedeckungsgrad θ der verfügbaren Adsorptionsplätze in der Anfangsphase eines Adsorptionsversuchs vom Verhältnis der Adsorptions- zur Desorptionsrate ab und stellt eine asymptotische Funktion der Zeit dar. Mit fortlaufender Zeit nähert sich schließlich der Gleichgewichtszustand, an dem die maximale Bedeckung ($\theta = 1$) bei gegebener Gleichgewichtskonzentration erreicht wird. Bei beschichteten Paneelen war die Adsorption in vielen Fällen schon nach kurzer Zeit bereits mit bloßem Auge durch eine gleichmäßige blaue Verfärbung der Beschichtung erkennbar. An den Glasrührschüsseln und unbeschichteten Paneelen war hingegen auch nach langer Exposition keine Verfärbung vorhanden, sodass die gemessenen Konzentrationen tatsächlich auf die Adsorption an den Beschichtungen zurückgehen. Alle Versuche zeigen das typische Verhalten einer schnellen Beladung bis zu einem Bedeckungsgrad von ca. 80–90 % häufig innerhalb der ersten Stunde mit anschließend deutlich nachlassender Dynamik. Dieser Zeitraum kann somit als Orientierung für eine gute Kontaktzeit im Reaktor dienen.

Die ermittelten Kennzahlen der Adsorptionskinetik beschichteter Paneele sind aufgelistet in Anhang A.11. Die hohen Bestimmtheitsmaße signalisieren eine gute Anwendbarkeit des kinetischen Modells pseudo-zweiter Ordnung. Einzige Ausnahme bildet das gesputterte Paneel PVD-2, bei dem generell kaum Adsorption feststellbar war. Die theoretische spezifische Beladung im Gleichgewichtszustand sieht für die verschiedenen Beschichtungsverfahren zum Teil sehr unterschiedlich aus (siehe Abbildung 4.8).

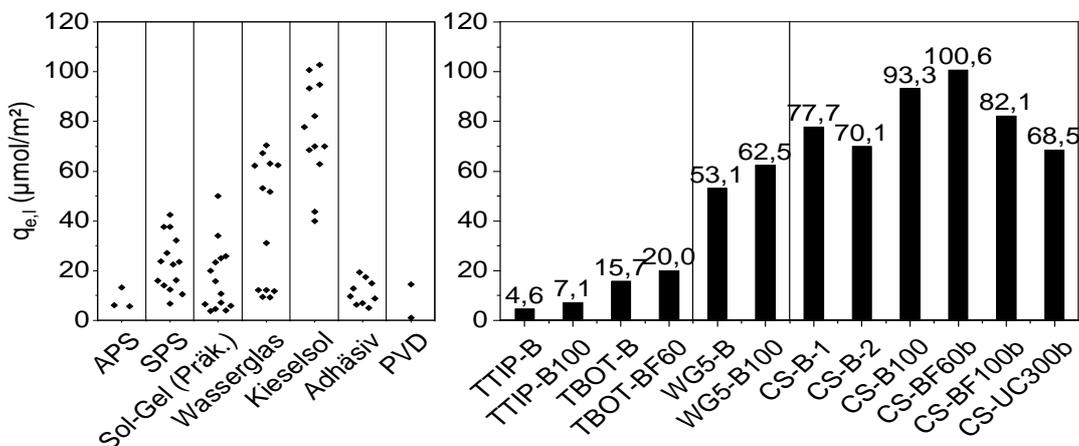


Abbildung 4.8: Gleichgewichtsbeladung in Abhängigkeit des Beschichtungsverfahrens (links) und der Oberflächenmodifikation des Trägermaterials (rechts).

Besonders hohe Gleichgewichtsbeladungen $q_{e,l}$ bis zu ca. $100 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ konnten demnach mit Kieselsol-Schichten erzielt werden und sprechen für eine sehr hohe Porosität. Aber auch Wasserglas-Schichten mit thermischer Nachbehandlung erreichen überdurchschnittlich hohe Werte. Erwartungsgemäß steigt mit einer Modifikation des Trägermaterials aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche tendenziell auch die ermittelte Beladungskapazität an.

Ein klarer Trend zeichnet sich für die Adsorptionsgeschwindigkeit ab, die sich mit steigender Gleichgewichtsbeladung exponentiell beschleunigt (Abbildung 4.9). Da davon

auszugehen ist, dass die Gleichgewichtsbeladung direkt mit der Anzahl verfügbarer Adsorptionsplätze korreliert, ist die Oberflächentopografie und -beschaffenheit ein wichtiges Kriterium zur Verbesserung der photokatalytischen Effizienz. Dies gilt umso mehr, wenn die Adsorption an die Katalysatoroberfläche einen geschwindigkeitslimitierenden Schritt darstellt, d. h. ähnliche oder geringere Geschwindigkeiten aufweist als z. B. die Grenzschichtdiffusion oder die Bildung von Hydroxylradikalen.

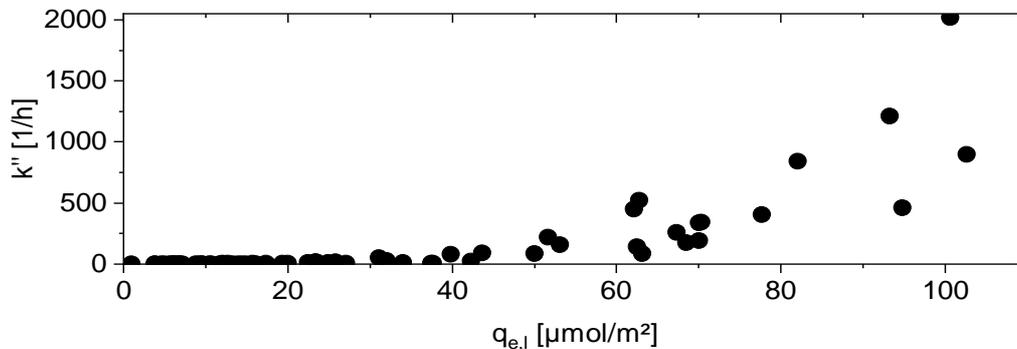


Abbildung 4.9: Einfluss der Gleichgewichtsbeladung auf die Adsorptionsgeschwindigkeit.

Abbildung 4.10 zeigt den Zusammenhang zwischen der optisch gemessenen Profilloberfläche der Beschichtung (siehe Kap. 4.1.3) und der ermittelten spezifischen Gleichgewichtsbeladung bezogen auf die Profilloberfläche $q_{e,p}$. Auch hier lassen sich die verschiedenen Beschichtungsverfahren charakteristisch gruppieren. So werden bei thermisch gespritzten Schichten im Vergleich zu Wasserglas- oder Kieselol-Schichten trotz relativ großer Profilloberflächen nur begrenzte spezifische Beladungen $< 20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ erzielt. Dies könnte auf eine geringe Porosität bzw. schlecht zugängliche innere Poren in der Schicht hinweisen. Auf der anderen Seite erzielen die sehr dünnen nasschemischen Schichten (Sol-Gel Präkursor & adhäsiv) zum Teil trotz ihrer geringen Profilloberfläche überraschend hohe spezifische Beladungen, was auf große innere Oberflächen hindeutet. Darüber hinaus könnten aber auch verfahrensspezifische Unterschiede der chemischen Eigenschaften auf der Oberfläche eine Rolle spielen, wie z. B. die Anzahl polar gebundener Wasserstoffatome zur Bildung von Wasserstoffbrücken, an welche die N-Methylgruppen von MB adsorbieren (Zhang et al., 2001).

Zum Vergleich mit den Rührschalenversuchen wurde eine Auswahl beschichteter Paneele auch im Laborreaktor mit identischer Peripherie und gleichen Randbedingungen wie in den Standard-Oxidationsversuchen untersucht. Hier erhöhte sich ebenfalls der pH-Wert während der Adsorptionsphase um durchschnittlich 0,2 und die Leitfähigkeit im Mittel von $8,6 \mu\text{S}/\text{cm}$ auf ca. $13 \mu\text{S}/\text{cm}$, was ungefähr der Größenordnung der Rührschalenversuche entspricht. Die Ergebnisse der kinetischen Auswertungen im Einzelnen sind im Anhang A.11 tabellarisch aufgelistet. Im Mittel sind die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten im Vergleich zu den Rührschalen nur etwa halb so groß. Dies liegt unter anderem daran, dass sich jeweils nur ein Teil der Adsorptionslösung im Reaktor befindet und die Umwälzung durch Kreislaufzirkulation weniger intensiv ist als per Magnetrührer. Allerdings zeigen auch einige Paneele mit Wasserglas- oder

Kieselzolbeschichtung in den Laborreaktoren schnelle Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Bei den Gleichgewichtsbeladungen in Rührschalen und Laborreaktor tritt sowohl in Bezug auf die laterale Fläche ($q_{e,l}$) als auch bezogen auf die Profiloberfläche ($q_{e,p}$) eine Korrelation auf (Abbildung 4.11). Abweichungen zur Ideallinie sind mitunter recht groß und können auf verschiedene Faktoren zurückzuführen sein, wie beispielsweise Adsorption an Reaktorkomponenten und Schläuchen oder auch durch Rückstände trotz sorgfältigem Spülen und Trocknen zwischen den Versuchen.

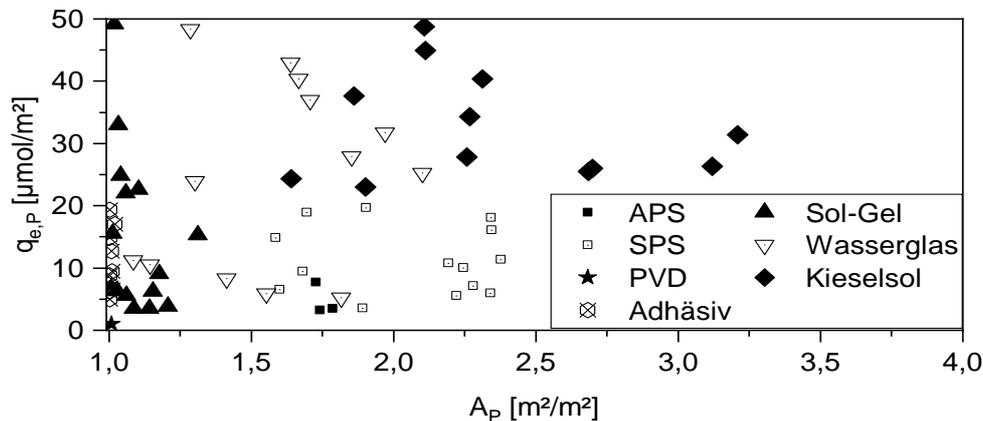


Abbildung 4.10: Spezifische Oberflächenbeladung in Abhängigkeit zur Profiloberfläche beschichteter Paneele.

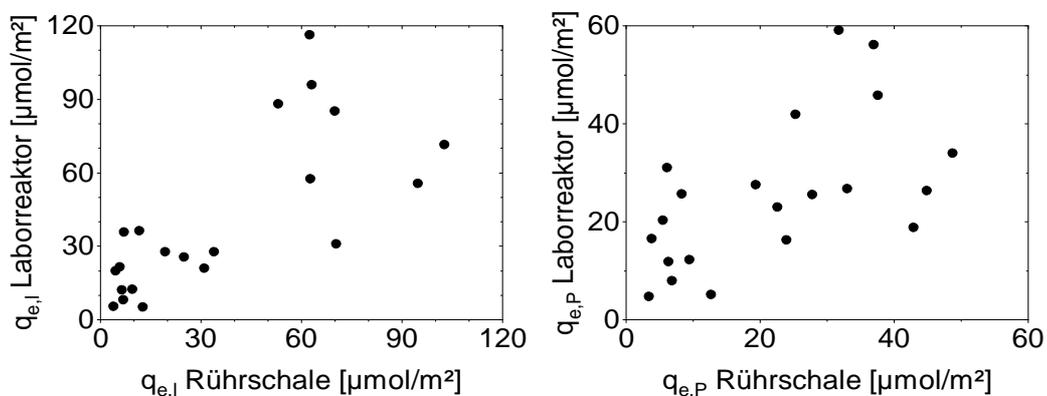


Abbildung 4.11: Gleichgewichtsbeladungen bei Rührschalen im Vergleich zu Laborreaktoren bezogen auf die laterale Paneelfläche (links) und auf die Profiloberfläche (rechts).

4.3.3 Regeneration immobilisierter Photokatalysatoren

Für die Regeneration, bzw. vollständige Desorption adsorbierter Farbstoff-Moleküle auf beladenen Schichten kommen theoretisch mehrere Möglichkeiten in Betracht, die in einer Reihe von Vorversuchen untersucht wurden. Eine thermische Analyse von MB ergab exotherme Peaks bei etwa 190°C und 290°C (vgl. Anhang A.2), bei denen es zur Dissoziation der Chlor-Atome sowie zu Zyklisierungen aufgrund der N-Abspaltung kommt (Somani et al., 2003). Abweichend zur Literatur ist bereits etwa ab 500°C eine Zersetzung des Farbstoffs durch Aufbrechen der C-S-Verbindungen erkennbar, wobei der Massenverlust zu diesem Zeitpunkt etwa 35 % beträgt. Erst ab Temperaturen

> 1.300°C sind keine Rückstände mehr vorhanden. Eine thermische Regeneration ist für TiO₂-beschichtete Glaspaneele deshalb ungeeignet, da sich bereits ab 500°C Phasenumwandlungen und Veränderungen im Kristallgitter der Schichten ereignen können, die die photokatalytische Aktivität beeinträchtigen. Für andere Zielsubstanzen könnte die thermische Regeneration jedoch u. U. eine mögliche Option darstellen, da z. B. adsorbiertes Toluol schon bei 420°C entfernt wird (Cao et al., 2000).

Eine zweite Möglichkeit stellt der Einsatz von Lösungsmitteln oder eine pH-Verschiebung mit Säure oder Lauge dar. Zwar wurde mit Ethanol, Zitronen- oder Schwefelsäure, sowie mit Natronlauge und anschließender gründlicher Spülung mit Reinstwasser eine Reduktion der Blaufärbung auf den Paneelen beobachtet. Dennoch war das Ergebnis unzureichend. In der Literatur wird von erfolgreicher Elektroregeneration durch Anlegen eines elektrischen Potentials berichtet (Schnabel et al., 2020b). Diese Variante scheidet im vorliegenden Fall mangels elektrischer Leitfähigkeit der Trägermaterialien aus. Die beste Wirkung wurde durch externe UV-Bestrahlung bei vorhandenem dünnem Wasserfilm auf der Schicht erzielt. In Kombination mit H₂O₂ konnte dieser Vorgang noch einmal deutlich auf teilweise wenige Minuten beschleunigt werden, bis Blaufärbungen vollständig verschwunden und die photokatalytische Leistungsfähigkeit wiederhergestellt ist. Abbildung 4.12 demonstriert beispielhaft die Entfärbungskinetik des beschichteten Paneels WG5-B im Standardversuch mit 250 ml einer 10 µmol/l MB-Lösung bei einer Umwälzrate von 60 ml/min mit eingeschalteter Beleuchtung. Die unterste Kurve zeigt den Erstversuch direkt nach der Herstellung, wobei die MB-Lösung nach einer Stunde bereits etwa zur Hälfte entfärbt ist und nach ca. 4 h eine 90 %-ige Entfärbung auftritt. Anschließend wurde das Paneel über Nacht zur vollständigen Belegung der Adsorptionsplätze in eine MB-Lösung gelegt. Wird danach erneut ein Versuch gefahren, bleibt der MB-Abbau deutlich hinter dem Erstversuch zurück. Die bei Versuchsende noch immer blau gefärbte Beschichtung wurde nun mit externer UV-Strahlung und H₂O₂ bis zur vollständigen Entfärbung regeneriert. In einem anschließenden erneuten Versuch wurde nun das Abbauverhalten aus dem Erstversuch annähernd wieder erreicht. Folgen weitere Versuche ohne jeweilige Zwischenregeneration, verschlechtert sich die Leistung zunehmend wieder. Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurde daher nach jedem Versuch eine UV/H₂O₂-Regeneration vorgenommen.

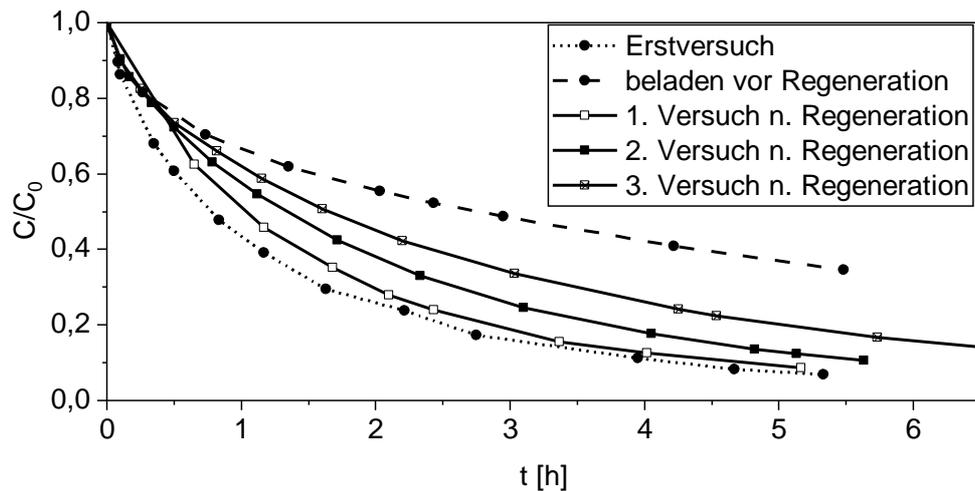


Abbildung 4.12: Auswirkungen einer UV/H₂O₂-Regeneration auf die photokatalytische Aktivität (WG5-B, C₀ = 10 µmol/l MB, Q = 60 ml/min, V = 250 ml).

4.3.4 Zwischenfazit

- P25 zeigt die schnellste Adsorptionsgeschwindigkeit, allerdings eine relativ geringe Adsorptionskapazität unter den untersuchten Photokatalysatorpulvern.
- Gleichgewichtsbeladung und Adsorptionsgeschwindigkeit bei photokatalytischen Schichten steht im Zusammenhang mit der topografischen Profiloberfläche der Schicht.
- Besonders hohe Werte bei Wasserglas- und Kieselolschichten.
- Beste Regenerationsergebnisse für photokatalytische Schichten mit UV-A-Bestrahlung unter Einwirkung von H₂O₂.

4.4 Strömungszustand im Reaktor

4.4.1 Reynolds-Zahl und Grenzschichtdicke

Innerhalb des in dieser Arbeit untersuchten Reaktorkonzepts stellen die LED-Paneele Hindernisse dar, welchen das durchfließende Medium durch erzwungene Umströmung ausweichen muss. Für eine Abschätzung des Strömungszustands über die *Re*-Zahl (vgl. Kap. 2.2.5) wurde die Durchflussgeschwindigkeit aus dem Quotienten aus Volumenstrom und Strömungsquerschnitt ermittelt. Der Strömungsquerschnitt errechnet sich aus durchflossenem Reaktorquerschnitt abzüglich der Paneelstärkedimensionen. Modellhaft wurde die kinematische Viskosität von reinem Wasser herangezogen, die für verschiedene Temperaturen hinreichend belegt ist. Für Strömungen an ebenen Platten, wie im vorliegenden Fall, ist die charakteristische Länge *d* die Dimension der Platte in Strömungsrichtung (hier: 0,1 m für Laborreaktoren bzw. 0,5 m für die halbtechnische Pilotanlage). Bei Temperaturen zwischen 10–30°C liegen die *Re*-Zahlen mit den untersuchten Volumenströmen unterhalb von 0,2 in Laborversuchsanlagen bzw. unterhalb von 4 für die halbtechnische Pilotanlage (Abbildung 4.13).

Diese Werte liegen weit unter der kritischen *Re*-Zahl von ca. 60.000 und indizieren somit eine klar laminare Strömung in beiden Reaktortypen. Da die von den jeweiligen

Wandschubspannungen individueller Beschichtungen und Oberflächenmodifikationen abhängigen Reibungskräfte nicht berücksichtigt wurden, handelt es sich lediglich um eine vereinfachte Abschätzung. Durch mögliche Turbulenz des Zulaufs, sowie durch die Rauigkeit der Paneele und Beschichtungen liegen die tatsächlichen Re -Zahlen vermutlich höher. Allerdings wird das Erreichen einer kritischen oder gar turbulenten Zone mit den gegebenen Randbedingungen als höchst unwahrscheinlich erachtet.

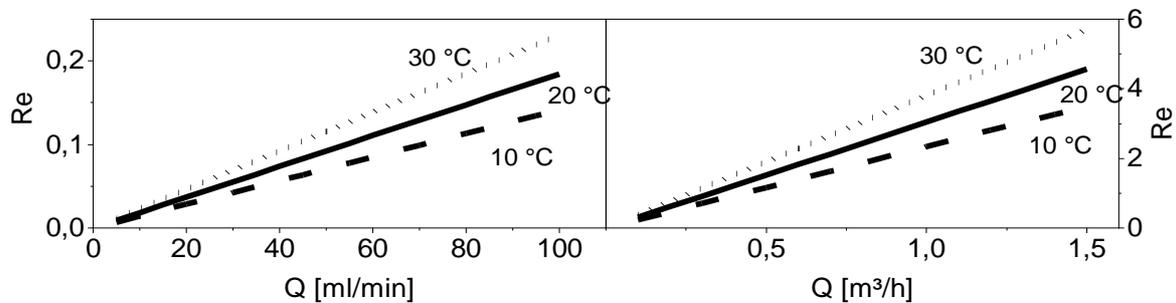


Abbildung 4.13: Verlauf der Re -Zahlen unter Vernachlässigung der Fluid-Reibung für Paneelreaktoren im Labormaßstab (links) und im halbtechnischen Pilotmaßstab (rechts).

Unter Annahme eines stationären, zweidimensionalen Strömungszustands bei unveränderten physikalischen und chemischen Randbedingungen lässt sich die laminare Grenzschichtdicke δ_{lam} dann mit der folgenden Formel abschätzen (Kraume, 2020):

$$\delta_{lam} = \frac{4,9 \cdot d}{\sqrt{Re_d}} \quad (4.1)$$

Bei 20 °C beträgt diese z. B. für die Laborversuchsanlage mit $Q = 60$ ml/min ca. 1,47 m, bzw. für die halbtechnische Pilotanlage mit $Q = 0,7$ m³/h ca. 0,96 m. Um in den kritischen Übergangsbereich zu turbulenten Strömungsverhältnissen zu gelangen, wären ohne sonstige Maßnahmen theoretisch Volumenströme von > 542 l/h bzw. > 19.700 m³/h erforderlich. Untersuchungen mit einem Glasplattenreaktor zur photokatalytischen Abluftreinigung in der Literatur zeigten, dass bis zu einer Re -Zahl von ca. 300 die Reaktionsraten ansteigen und anschließend stagnieren (Obee, 1996). Bei flüssig überströmten photokatalytisch beschichteten Platten wurden weitere Steigerungen auch oberhalb von Re 300 beobachtet (Chen et al., 2001). Bei dieser Re -Zahl müssten die Volumenströme im vorliegenden Fall > 2.750 ml/min, bzw. > 99 m³/h betragen, was mit der vorhandenen Versuchsinfrastruktur nicht realisierbar war.

4.4.2 Verweilzeit

Die experimentell ermittelten Verweilzeitverteilungsfunktionen (Abbildung 4.14) geben die Wahrscheinlichkeit für die individuelle Verweilzeit bzw. das Austreten einzelner Elemente aus dem Reaktor innerhalb einer definierten Zeitdifferenz an. Erwartungsgemäß erfolgte in allen Fällen nach gewisser Zeit ein abrupter Anstieg bis zum Erreichen der Konzentrationsspitze, die bei höheren Durchflüssen schneller und höher, bei geringeren Durchflüssen zeitlich verzögert und langgezogener erscheint. Die Mengen

der Farbstoffstöße wurden konstant gehalten und nicht an die jeweiligen Volumenströme angepasst, was zur zeitlichen Ausdehnung der Kurven beiträgt. Dennoch sind Abklingverhalten und Spreizung der Kurven asymmetrisch und lassen darauf schließen, dass sich aufgrund axialer Vermischung keine ideale Pfropfenströmung ausbildet. Vielmehr ähneln die Erscheinungsbilder der Verweilzeitdichtefunktionen denen einer Kaskade aus ca. 2–3 Rührkesseln (Kraume, 2020).

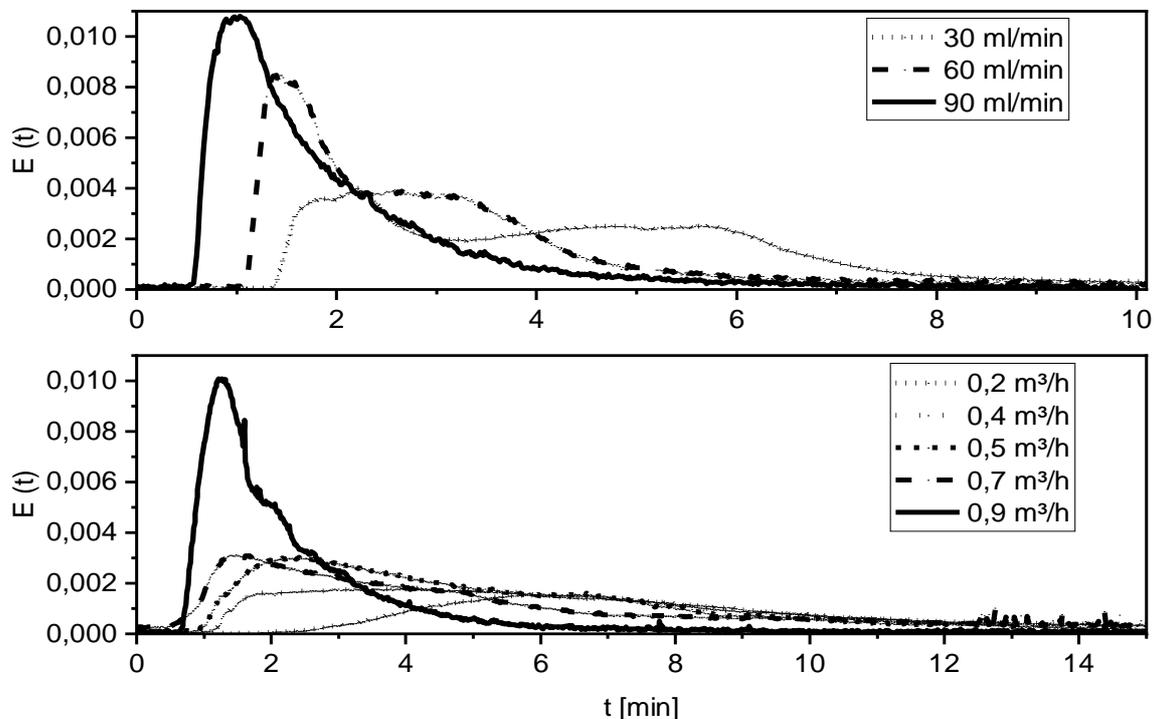


Abbildung 4.14: Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ für verschiedene Durchflussraten im Laborreaktor (oben) und im Pilotreaktor (unten) bei einem Stoßversuch.

Tabelle 4.12 listet die empirisch erfassten Zeiten für den Austritt der Konzentrationspitzen $t(E_{\max})$ sowie die mittlere Verweilzeit \bar{t}_{auf} auf, nach welcher Fluidelemente aus dem Zulauf mit 50 %-iger Wahrscheinlichkeit wieder aus dem Reaktorablauf ausgetreten sind. Die Abweichungen der empirischen mittleren Verweilzeiten zu den berechneten hydraulischen Verweilzeiten (vgl. Gl. (2.40) in Kap. 2.2.5) liegen für die Laborreaktoren meist im Bereich weniger Sekunden und sind somit vergleichbar mit Literaturangaben ähnlicher Reaktorkonzepte (Bickendorff et al., 2020). Für den Pilotreaktor sind genaue Messungen aufgrund der intransparenten Schläuche schwieriger und fehleranfälliger, was die größeren Abweichungen im Vergleich zum Laborreaktor erklärt (Ausnahme: $Q = 0,4 \text{ m}^3/\text{h}$ mit identischer gemessener und berechneter Zeit). Dadurch, dass in allen Fällen die Konzentrationsspitzen bedeutend früher austreten, ist von Kurzschlussströmungen und Totzonen in gewissem Umfang auszugehen. Dies konnte durch Beobachtungen einiger photokatalytisch beschichteter Paneele in den Laborexperimenten visuell bestätigt werden, da dort im Gegensatz zu den Rührschalen-Adsorptionsversuchen (Kap. 4.3.2) keine uniformen, sondern gelegentlich eher trichterförmige Verfärbungen vom Zulauf in Richtung Ablauf auftraten.

Tabelle 4.12: Gemessene Austrittszeit für die Konzentrationsspitze $t(E_{max})$ sowie empirische mittlere Verweilzeit \bar{t} bei Reaktorstoßversuchen mit verschiedenen Durchflussraten im Vergleich zur berechneten hydraulischen Verweilzeit t_{hyd}

	Laborreaktor (Q in ml/min)			Pilotreaktor (Q in m ³ /h)				
Q	30	60	90	0,2	0,4	0,5	0,7	0,9
t(E _{max})	133 s	86 s	62 s	352 s	239 s	145 s	89 s	76 s
\bar{t}	275 s	166 s	92 s	626 s	378 s	264 s	257 s	111 s
t _{hyd}	268 s	134 s	89 s	756 s	378 s	302 s	216 s	168 s

4.4.3 Zwischenfazit

- In den LED-Paneelreaktoren herrschen klar laminare Strömungsverhältnisse.
- Verweilzeitversuche deuten auf unregelmäßiges, nicht optimales Strömungsbild im Reaktor hin.

4.5 Wasserentfärbung mit unbeschichteten Leuchtpaneelen

Bei den Versuchsauswertungen mit unbeschichteten Beleuchtungspaneelen wurden die Damköhler-Zahl und die Raum-Zeit-Ausbeute mit der hydraulischen Verweilzeit $t_{hyd,P}$ bezogen auf das Reaktorvolumen V_P bei eingelegtem LED-Paneel berechnet.

4.5.1 UV-A Photolyse

In den Photolyseversuchen blieb der pH-Wert nahezu unverändert im Durchschnitt bei 7,4–7,7. Die Leitfähigkeit erhöhte sich während der Versuche im Mittel von ca. 7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf 23 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und die Wassertemperatur von ca. 23°C auf 25°C. Gelöster Sauerstoff war zu jedem Zeitpunkt mit über 8 mg/l ausreichend vorhanden. Das durchschnittliche Redoxpotenzial war zu Versuchsbeginn und bei Versuchende nahezu identisch (U_G : Ø 265 bzw. 266 mV). Die Ergebnisse der UV-A Photolyse-Versuche im Einzelnen sind in Anhang A.14 aufgelistet. Da MB in der Anfangsphase jedes Versuchs zunächst teilweise auch an Reaktorkomponenten und Schläuchen adsorbierte, werden kinetische Berechnungen ohne Berücksichtigung der ersten Stunde als plausibler bewertet. Dieser Effekt wird auch in der Literatur adressiert (Tschirch et al., 2008b).

In Anhang A.12 ist der zeitliche Verlauf des Absorptionsspektrums eines Beispielversuchs dargestellt. Neben dem Rückgang der Blaufärbung insbesondere im Bereich 640–685 nm nimmt auch der Bereich ca. zwischen 285–300 nm leicht ab. Ein kleiner Anstieg der Absorption findet im tiefen UV-Bereich, sowie bei etwa 737–743 nm und an weiteren vereinzelt Wellenlängen zwischen 300–600 nm statt. Ein Anstieg des Spektrums bei ca. 600 nm könnte auf eine Dimerisation hindeuten, wird hier aber als unwahrscheinlich erachtet, zumal auch der dann typische isobestische Punkt bei 625 nm fehlt (Morgounova et al., 2013). Isobestische Punkte, an denen sich das Spektrum nicht verändert, sind bei den gemessenen Spektren schwer auszumachen und könnten bei 264 nm, aber auch ca. zwischen 445–463 nm, sowie bei 695 nm liegen.

4.5.1.1 Einfluss der Paneeloberfläche

Außer den beiden Paneelen B50 (10,8 %) und B200 (13,7 %) erzielt kein weiteres Paneel eine Entfärbung um mehr als 10 % innerhalb von 5 Stunden. Dies deckt sich mit Literaturangaben, nach welchen im neutralen bis sauren Bereich nur sehr geringe photolytische Auswirkungen auf MB beobachtet werden konnten (Soltani und Entezari, 2013). Tayade et al. konnten nach fünfstündiger Bestrahlung mit UV-LEDs eine ähnlich konzentrierte MB-Lösung zu 14 % entfärben (Tayade et al., 2009). Mit einem durchschnittlichen Bestimmtheitsmaß der Versuche von 0,833 ist eine Zerfallsreaktion erster Ordnung plausibler gegenüber einer Reaktion nullter Ordnung ($\emptyset R^2 = 0,070$), womit die erste Damköhler-Zahl Anwendung finden kann. Klammert man die beiden o. g. positiven Ausreißer, sowie die beiden weit unterdurchschnittlichen Versuche mit den Paneelen B150 und UC10 aus, dann liegt Da_1 ohne klar erkennbare Abhängigkeit zum Strahlungseintrag im Bereich zwischen 0,02 und 0,04 (Abbildung 4.15). Die Raum-Zeit-Ausbeute liegt dann etwa bei 0,2–0,3 mmol/(m³·h), die Halbwertszeit bei ca. 50 h (± 10 h). Es ist bekannt, dass sich die Lichtabsorption in Wasser nicht linear zur Wasserdicke verhält (Han und Bai, 2010; Keshavarzfathy und Taghipour, 2019). Insofern lässt sich auch der exponentielle Verlauf der Photoneneffizienzkurve im Diagramm gut nachvollziehen, da mit zunehmender Erhöhung des Strahlungseintrags nicht in gleichem Maße proportional die photolytische Abbaurate steigt. Insgesamt weisen die unbehandelten Paneele B und UC trotz geringster Lichtemission und unterdurchschnittlicher Gesamtentfärbung die höchsten Photoneneffizienzen auf.

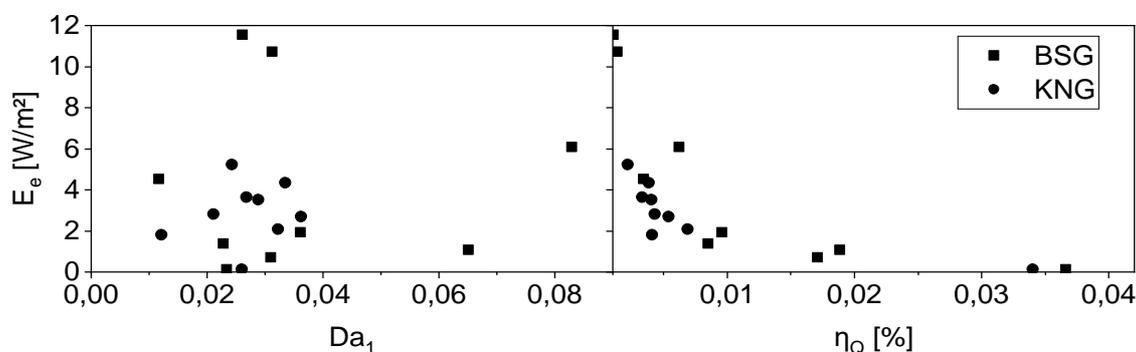


Abbildung 4.15: Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke bei der UV-A Photolyse von Methylenblau.

4.5.1.2 Variation der Farbstoffkonzentration

Wie bereits in Kap. 4.5.1.1 festgestellt, lässt die kinetische Auswertung der Versuche vermuten, dass es sich bei der UV-A-Photolyse um eine konzentrationsabhängige Reaktion erster Ordnung handelt. Um den Einfluss der Farbstoffkonzentration zu untersuchen, wurden Versuche mit einem unbehandelten Borosilikatpaneel, sowie dem besonders stark modifizierten Paneel UC300b und den beiden sandgestrahlten Paneelen durchgeführt. Abbildung 4.16 demonstriert grafisch die Ergebnisse. In allen Fällen wird mit der Halbierung der Ursprungskonzentration auf 5 $\mu\text{mol/l}$ die spezifische Umsatzrate verbessert, was so auch in der Literatur beschrieben wird (Zhang et al., 2001). Auf der anderen Seite führt aber auch eine Erhöhung der MB-Konzentration auf

15 $\mu\text{mol/l}$ in drei von vier Fällen zu einem höheren Umsatz gegenüber 10 $\mu\text{mol/l}$. Dies könnte auf das schlechtere Bestimmtheitsmaß ($R^2 \approx 0,830$ bei 15 $\mu\text{mol/l}$ ggü. 0,946 bei 5 $\mu\text{mol/l}$) und die damit einhergehende höhere Fehleranfälligkeit des kinetischen Modells zurückzuführen sein. Die vorliegende Datenlage ist hier nicht ausreichend, um diesen Aspekt abschließend zu klären. Etwas eindeutiger sehen die berechneten Werte für die Photoneneffizienz aus. Mit zunehmender Konzentration steigt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Photon auf ein MB-Molekül trifft, was in einer Erhöhung der Photoneneffizienz resultiert. Besonders deutlich tritt dies beim unbeschichteten Borosilikatpaneel auf, bei dem sich die Photoneneffizienz fast proportional zur Erhöhung der Konzentration steigern lässt.

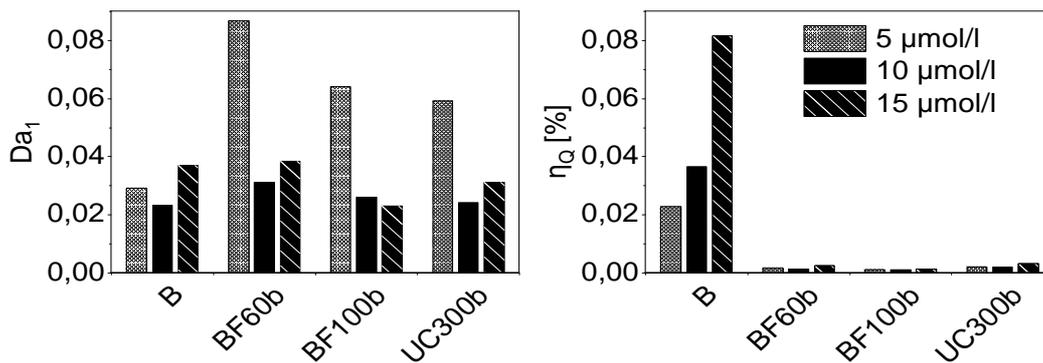


Abbildung 4.16: Einfluss der Farbstoffkonzentration bei Versuchsbeginn auf Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) bei der UV-A Photolyse.

4.5.1.3 Einfluss der Umwälzrate

Die Umwälzrate des Standardversuchs von 60 ml/min wurde mit ausgewählten Beleuchtungspaneelen nach oben und unten hin variiert. In Kap. 4.3.4 wurde bereits dargestellt, dass die mittlere hydraulische Verweilzeit im Reaktor im vorliegenden Fall nicht von der Umwälzrate beeinflusst wird. Allerdings steigt die Reynolds-Zahl mit zunehmender Umwälzrate als Indikator für einen besseren konvektiven Stoffaustausch.

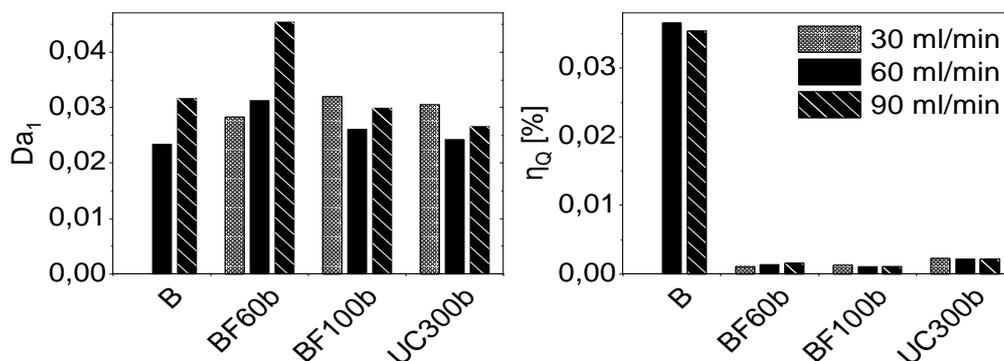


Abbildung 4.17: Einfluss der Umwälzung auf Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) bei der UV-A Photolyse.

Mit einer Steigerung der Umwälzrate auf 90 ml/min wurden erwartungsgemäß höhere Umsatzraten (Faktor 1,1–1,45) ermittelt (Abbildung 4.17). In zwei Fällen lag die

Umsatzrate auch bei geringerer Umwälzung entsprechend hoch, insbesondere im Vergleich zum Standard. Wie bereits in Kap. 4.5.1.2 deutet die Korrelationsgerade des kinetischen Modells ($R^2 \approx 0,830$ bei 60 ml/min) auf evtl. vorhandene Abweichungen hin. Die Photoneneffizienzen werden durch die Umwälzrate kaum beeinflusst.

4.5.1.4 Lichtpulsation

Schnelle Pulsationen der LED-Bestrahlung wirken sich bei den untersuchten Paneelen tendenziell leicht positiv auf die Umsatzraten aus (Abbildung 4.18). Langsames Pulsieren konnte in zwei Fällen die Umsatzraten steigern (BF60b & UC300b), in den beiden anderen Fällen wurde die Entfärbung gegenüber kontinuierlicher Beleuchtung verlangsamt, was keine eindeutige Aussage zulässt. Die Photoneneffizienzen verbesserten sich durch Lichtpulsation hingegen in allen untersuchten Fällen, auch bei geringeren Umsatzraten. Im Mittel kann durch langsames Pulsieren die Photoneneffizienz um 24,5 % verbessert werden, durch schnelles Pulsieren sogar um knapp 74 %.

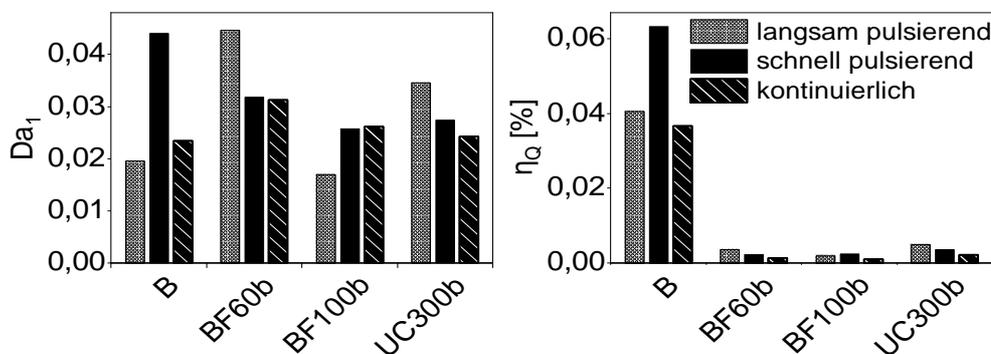


Abbildung 4.18: Auswirkung von pulsierender Beleuchtung auf Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) bei der UV-A Photolyse.

4.5.2 Photolyse von Wasserstoffperoxid

Rein stöchiometrisch werden für die Mineralisation eines MB-Moleküls 51 Sauerstoffatome benötigt (Matthews, 1989). Unter der Annahme, dass aus jedem H_2O_2 -Molekül ein verfügbares Sauerstoffatom genutzt werden kann, ergibt sich ein rechnerischer Bedarf von 51 Mol H_2O_2 pro Mol MB, bzw. ca. 5,4 g H_2O_2 pro g MB. Für eine MB-Lösung mit der Konzentration 10 $\mu\text{mol/l}$ entspricht dies ca. 17,3 mg/l H_2O_2 . Da in den verwendeten Medien ausreichend gelöster Sauerstoff vorhanden war, aber auch parallele Nebenreaktionen stattfinden können, lässt sich hieraus nicht der tatsächliche Bedarf für einen Realversuch ableiten. Zudem wurde in den Versuchen keine vollständige Mineralisation, sondern lediglich eine Entfärbung angestrebt. Im besten anzunehmenden Fall sind pro H_2O_2 -Molekül zwei $OH\cdot$ -Radikale an der Reaktion beteiligt, was den theoretischen H_2O_2 -Bedarf auf ca. 8,65 mg/l halbieren würde. Für die Experimente wurde die H_2O_2 -Dosis zunächst auf 20 mg/l (Stöchiometriefaktor: 1,15; entspricht 6,25 mg H_2O_2 /mg MB, bzw. 10,4 mg H_2O_2 /mg TOC) gesetzt, was laut Literatur im gängigen Bereich bei der Entfernung von Mikroverunreinigungen mittels UV/ H_2O_2 -Verfahren liegt (Afonso-Olivares et al., 2016; Bahadori et al., 2019) und bei der Trinkwasseraufbereitung die maximal erlaubte Dosis darstellt (siehe Kap. 2.2.2.2).

H₂O₂ senkt den pH-Wert, der hier zu Versuchsbeginn im Schnitt bei pH 6,4 lag und sich im Laufe der Versuche meist wieder auf > pH 7 erhöhte. Die mittlere Temperatur stieg von anfangs 20,7°C im Versuchsverlauf um etwa 2°C an. Der Sauerstoffgehalt blieb bei einer Dosiermenge von 20 mg/l H₂O₂ weitgehend konstant und lag im Mittel bei ca. 8,6 mg/l. Das gemessene Redoxpotenzial U_G lag zu Beginn bei Ø 292 mV und bei Versuchsende bei Ø 297 mV, was durchweg oxidative Verhältnisse bezeugt. Die elektrische Leitfähigkeit erhöhte sich im Mittel von ca. 7,5 µS/cm auf ca. 22 µS/cm.

Die zeitliche Entwicklung des Absorptionsspektrums ist an einem Beispiel in Anhang A.12 dargestellt und wesentlich ausgeprägter als bei der reinen UV-A Photolyse. Neben der Entfärbung zwischen 600–700 nm lässt sich auch bei etwa 245–250 nm, sowie bei 290–295 nm eine Reduktion der Absorption beobachten. Isobestische Punkte könnten sich bei ca. 345 nm, bei ca. 515–525 nm, bei 733 nm, sowie zwischen 760 nm und 770 nm befinden, wären dann allerdings sehr schwach ausgeprägt. Auffällig ist, dass sich vor allem zu Beginn des Versuchs die größte Spektraländerung vollzieht, was auf eine relativ schnelle H₂O₂-Zehrung hindeutet. Bei hohen H₂O₂-Konzentrationen nimmt vor allem im tiefen UV-Bereich die Absorption der Lösung zunächst zu.

4.5.2.1 Einfluss der Paneeloberfläche

Im Vergleich zur reinen UV-A Photolyse lässt sich mit der Zugabe von 20 mg/l H₂O₂ die Umsatzrate um Faktor 5–7 steigern. Die Entfärbung nach 5 Stunden war mit allen getesteten Paneelen sehr ähnlich und betrug im Mittel ca. 36 %. Erkennbar ist eine leichte Tendenz, nach der die Umsatzrate mit verstärktem Strahlungseintrag etwas zunimmt (Abbildung 4.19). Ebenfalls um etwa Faktor 5–7 verbessert sich die Photoneffizienz im Vergleich zur UV-A Photolyse ohne H₂O₂. Nach halber Versuchszeit (2,5 h) betrug die gemessene H₂O₂-Konzentration im Mittel noch knapp 10 mg/l. Bei Versuchsende waren jeweils nur noch Restkonzentrationen << 5 mg/l nachweisbar.

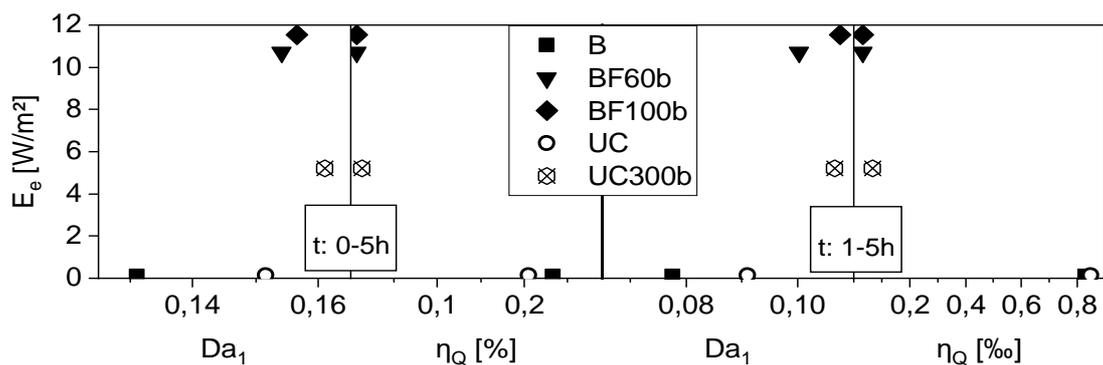


Abbildung 4.19: Erste Damköhler-Zahl und Photoneneffizienz bei der UV-A Photolyse von 20 mg/l H₂O₂ (Reaktionszeit 5 h mit (links) und ohne (rechts) Berücksichtigung der ersten Stunde).

Ein Referenzversuch mit 20 mg/l H₂O₂ ohne Bestrahlung ergab ebenfalls eine schnelle Entfärbung von knapp 30 % innerhalb einer Stunde mit anschließender Plateauphase, in der sich die Farbstoffkonzentration über mehrere Stunden hinweg annähernd stabil mit nur sehr geringen Veränderungen zeigte. Dies deutet daraufhin, dass bereits direkt

nach der Dosierung eine Zerfallskettenreaktion ausgelöst wird, die zu einer schnellen Teil-Oxidation von MB führt. Dass hierbei keine vollständige Entfärbung auftritt, könnte auf eine ausgeprägte Disproportionierung in H_2O und O_2 hinweisen. Die erste Damköhler-Zahl des Dunkelversuchs liegt mit 0,021 etwa im Bereich der reinen UV-A-Photolyse. Bleibt bei der kinetischen Auswertung die erste Stunde unberücksichtigt, ergibt sich für den Dunkelversuch eine sehr kleine Da_1 -Zahl von ca. 0,006. Bei den bestrahlten Experimenten bewegt sich die erste Damköhler-Zahl zwischen ca. 0,08–0,11 und liegt somit höher als bei reiner UV-A Photolyse. Dennoch ist die Entfärbungsrate trotz vorhandener H_2O_2 -Restkonzentrationen verhältnismäßig gering, was auf eine niedrige Bildungsrate von $\text{OH}\cdot$ -Radikalen und anderer reaktiver Sauerstoffspezies hindeutet. Dies könnte im vorliegenden Fall vor allem auf die geringe UV-A Absorptionsfähigkeit von H_2O_2 zurückzuführen sein, wurde in ähnlicher Form aber auch für UV-C Bestrahlung beschrieben (Miklos et al., 2018b).

4.5.2.2 Erhöhung der Wasserstoffperoxid-Dosis

Bei dieser zweiten Versuchsreihe wurde die H_2O_2 -Konzentration mit 340 mg/l knapp 20-fach überstöchiometrisch eingestellt (106,25 mg H_2O_2 /mg MB, bzw. 177,1 mg H_2O_2 /mg TOC). In hohen Dosen kann H_2O_2 aber auch als Radikalfänger dienen und so die relative Effizienz herabsenken. In den Versuchen senkte sich durch die höhere H_2O_2 -Konzentration der pH-Wert anfangs auf teilweise unter pH 6 etwas stärker ab als bei 20 mg/l, erholte sich aber im Laufe der Zeit wieder bis auf ca. pH 6,5–7. Der Gehalt an gelöstem O_2 erhöhte sich durch H_2O_2 -Zugabe bis zur Sättigungsgrenze und lag bei Versuchsende je nach Wassertemperatur bei ca. 8,8 mg/l bis über 9 mg/l. Mit stichprobenhaften Kontrollen wurden 30 min nach der Dosierung noch ca. 300 mg/l H_2O_2 nachgewiesen, nach 3,5 h noch etwa 250 mg/l und nach 6 h ca. 150 mg/l. Im Gegensatz zu den Versuchen mit geringerer H_2O_2 -Konzentration kann bei der höheren Konzentration die Entstehung von Bläschen beobachtet werden, die sich auf dem Paneel bilden oder an die Wasseroberfläche steigen. Durch den hohen H_2O_2 -Überschuss wird offensichtlich die O_2 -Löslichkeitsgrenze überschritten, wodurch gebildete Sauerstoffmoleküle direkt ausgasen.

Mit höherer Dosierung wurde die Entfärbungsgeschwindigkeit gegenüber 20 mg/l um Faktor 3 (UC300b) bis Faktor 4,5 (BF60b) gesteigert (Abbildung 4.20). Die Gesamtentfärbung bei Versuchsende betrug in allen Fällen klar über 60 %, bei sandgestrahlten Paneelen sogar bis > 77 %. Der Zusammenhang zwischen eingebrachter Strahlungsdosis und Umsatzrate zeigt sich nun noch ausgeprägter, während sich die Photoneneffizienzen knapp verdoppeln. Selbst wenn bei der kinetischen Betrachtung die erste Stunde unberücksichtigt bleibt, liegen die Da_1 -Zahlen mit ca. 0,3–0,5 noch relativ hoch. Almquist et al. stellten fest, dass sich Reaktionsraten ungefähr bis zu einem überstöchiometrischen Faktor von 400 steigern lassen und erreichten mit MB in deionisiertem Wasser Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k' von bis zu 1,5 1/h, was hier umgerechnet ca. einer Da_1 -Zahl von 0,5 entsprechen würde (Almquist et al., 2017).

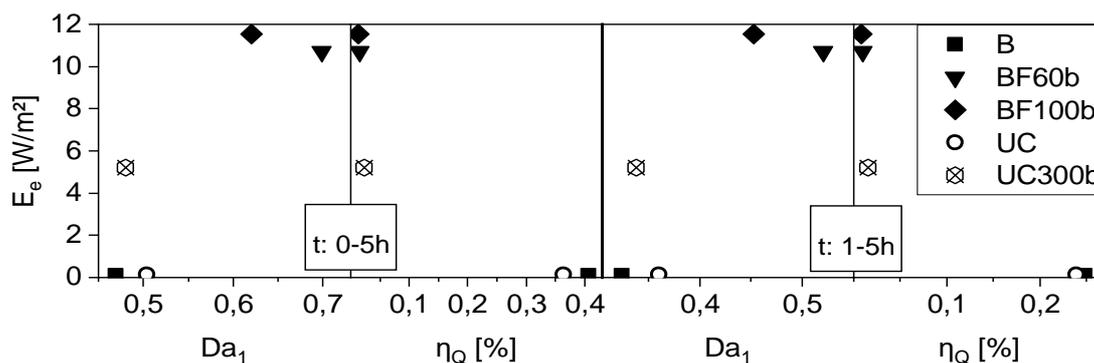


Abbildung 4.20: Entfärbung und Photoneneffizienz bei der UV-A Photolyse von 340 mg/l H₂O₂ (Reaktionszeit 5 h mit (links) und ohne (rechts) Berücksichtigung der ersten Stunde).

Bei einem Referenzversuch mit 340 mg/l H₂O₂ ohne Bestrahlung wurde eine Da_1 -Zahl von 0,310 ermittelt, bzw. 0,092 wenn die erste Stunde nicht mitberücksichtigt wird. Dies zeigt, dass zu Beginn ein Großteil der MB-Entfärbung allein auf der Zugabe von H₂O₂ beruht. Im Laufe der Zeit hat die verbleibende Restkonzentration an H₂O₂ immer noch einen Effekt und kann bei ausreichend großer Konzentration mithilfe zusätzlicher UV-A-Bestrahlung um mehrere Faktoren verstärkt werden. Die H₂O₂-Restkonzentration sollte jedoch idealerweise immer überstöchiometrisch bleiben.

4.5.3 Photo-Fenton-Oxidation

Im Vorfeld der Photo-Fenton-Versuche im LED-Paneelreaktor wurden Becherglasversuche mit einer 10 µmol/l-MB-Lösung durchgeführt, um eine zweckmäßige H₂O₂-Zugabe, sowie das Fe²⁺/H₂O₂-Verhältnis abzuschätzen. Als gut geeignet hat sich hierbei eine H₂O₂-Zugabe von 1,7 mg/l erwiesen, welches einer etwa 10-fach unterstöchiometrischen Menge zur theoretisch benötigten Konzentration für eine vollständige Mineralisation entspricht (vgl. Kap. 4.5.2). Bei höheren Konzentrationen erfolgte durch die Fenton-Reaktion eine Entfärbung so schnell, dass die Kinetik mit den vorhandenen Analysemethoden teilweise kaum mehr ausreichend bestimmt werden konnte. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde für alle Photo-Fenton-Versuche jeweils eine Reaktionsdauer von einer Stunde festgelegt, innerhalb der sich in keinem der Experimente eine vollständige Entfärbung ergab. Das Verhältnis von Fe²⁺-Ionen zu H₂O₂ führte insbesondere im Bereich zwischen 0,2 und 1,0 mg/mg zu guten Ergebnissen. Überschüssige Fe²⁺-Ionen können als Radikalfänger die Reaktion wieder verlangsamten (Barbusinski und Filipek, 2001). Für die nachfolgenden Versuche wurde das Fe²⁺/H₂O₂-Verhältnis auf 1:2 (0,5 mg/mg bzw. 4,62 mg/l FeSO₄) festgesetzt. Eine tabellarische Auflistung der wichtigsten Ergebniskennzahlen der Photo-Fenton-Versuche befindet sich in Anhang A.16.

4.5.3.1 Ohne pH-Regulierung

In der ersten Versuchsreihe wurde FeSO₄ und H₂O₂ in die MB-Lösung gegeben, ohne den pH-Wert zusätzlich zu verändern. Dieser lag zu Versuchsbeginn im Mittel bei

pH 6,1 und senkte sich im Versuchsverlauf auf durchschnittlich pH 5,8 ab. Die Leitfähigkeit erhöhte sich von durchschnittlich 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf ca. 35 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Der Gehalt an gelöstem Sauerstoff wird durch die Versuche kaum beeinträchtigt und liegt jeweils zwischen 7–8 mg/l. Die Wassertemperatur erhöhte sich im Mittel um bis zu 3°C.

Da sich mit H_2O_2 und MB zwei Reaktionspartner in ihrer Konzentration über die Reaktionszeit verändern, müsste die Reaktion theoretisch einer Kinetik zweiter Ordnung folgen. Die kinetische Auswertung der Versuche zeigte jedoch ein besseres Bestimmtheitsmaß für das Modell pseudo-erster Ordnung, weshalb letzteres für die Auswertungen angewendet wurde. Die Entfärbung von MB erfolgt in allen Fällen verhältnismäßig schnell innerhalb von Minuten. Dies bedeutet, dass die gewählte H_2O_2 -Konzentration die Reaktion der Versuchsreihen innerhalb des betrachteten Vergleichszeitraums von einer Stunde nicht limitiert. Bei fortlaufender Reaktion verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit nach Verbrauch des H_2O_2 rapide und erreicht schließlich Werte vergleichbar mit der reinen UV-A-Photolyse. Die Wirkung der photolytischen Reduktion von dreiwertigem Eisen unter Bildung neuer Radikale (vgl. Kap. 2.2.2.3) scheint entweder vernachlässigbar klein zu sein oder evtl. gebildete Eisenoxide könnten ausgefällt und nicht mehr im Strahlungsfeld verfügbar sein. Das linke Diagramm in Abbildung 4.21 zeigt den Zusammenhang zwischen Umsatzrate und der Bestrahlungsstärke des verwendeten Leuchtpaneels. Tendenziell wird mit einer Erhöhung der Abstrahlung um 1 W/m^2 die Damköhler-Zahl um ca. 0,02–0,03 gesteigert, wobei lediglich besonders stark modifizierte Paneele in der Lage sind, die Reaktionsrate im Vergleich zur konventionellen Fenton-Reaktion ohne UV-Bestrahlung ($Da_1 = 0,143$, STY ca. 5,2 $\text{mmol}/\text{m}^3\text{h}$) signifikant zu verbessern. Die besten Raum-Zeit-Ausbeuten von 8,2–8,7 $\text{mmol}/\text{m}^3\text{h}$ werden mit modifizierten Paneelen mit Pixeldichte > 150 ppi erzielt (Halbwertszeit $\approx 1,5$ h) und sind ca. 58–67 % besser als eine reine Fenton-Reaktion ohne UV. Für einen wirkungsvollen Effekt der UV-A-Bestrahlung, sind somit Leuchtpaneelle mit Bestrahlungsstärken > 2–3 W/m^2 erforderlich. Die Photoneneffizienz beträgt bei stark modifizierten Paneelen ca. 0,1 % und ohne Modifikation bis > 0,8 %. Vom höheren Strahlungseintrag trägt also nur ein Bruchteil der zusätzlichen Photonen zur Photo-Fenton-Reaktion bei, während der überwiegende Teil wirkungslos bleibt. Zwischen den beiden Trägermaterialien lässt sich anhand dieser Versuchsreihe kein eindeutiger Unterschied erfassen.

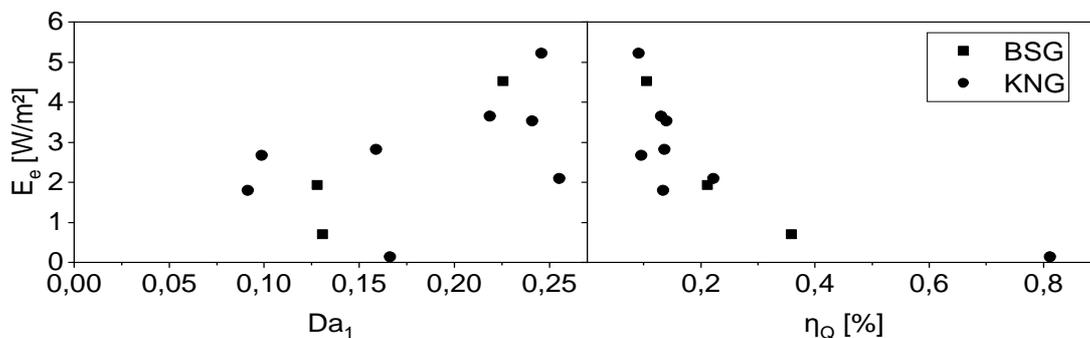


Abbildung 4.21: Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke bei der Photo-Fenton-Oxidation ohne pH-Regulierung.

4.5.3.2 Mit pH-Regulierung

Da die typische Fenton-Reaktion besonders effektiv im sauren Milieu stattfindet, wurde die Auswirkung einer pH-Regulierung untersucht. Hierzu wurde das LED-Panel UC300b herangezogen, welches in den Versuchen mit arbiträrem pH am besten abschnitt (vgl. Kap. 4.5.3.1). Mit Schwefelsäure wurde der pH-Wert auf pH 2 oder pH 3 gesenkt, testweise mit Natronlauge auch auf pH 10 erhöht. Die Säulendiagramme in Abbildung 4.22 zeigen die jeweiligen Auswirkungen auf Umsatzrate und Photoneneffizienz auf. Klar erkennbar ist, dass sich im alkalischen Bereich eine Verschlechterung einstellt. Im Laufe des Versuchs sinkt der pH-Wert dort wieder auf etwa pH 8 ab. Ansäuern der Versuchslösung verbessert die Reaktionsgeschwindigkeit hingegen um Faktor 3 (pH 3) bzw. sogar knapp Faktor 5 (pH 2), sowie die Photoneneffizienz um über 50 %. Der pH-Wert steigt dabei leicht an. Der zusätzliche Säureeintrag und die höhere Ionen-Dissoziation spiegeln sich in einer deutlich höheren elektrischen Leitfähigkeit von bis zu 2.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ wieder. Eine Ausfällung von Eisenhydroxid, was häufig bei Fenton-Reaktionen mit pH-Werten > 4 beobachtet wird (Clarizia et al., 2017a), konnte mit bloßem Auge nicht festgestellt werden.

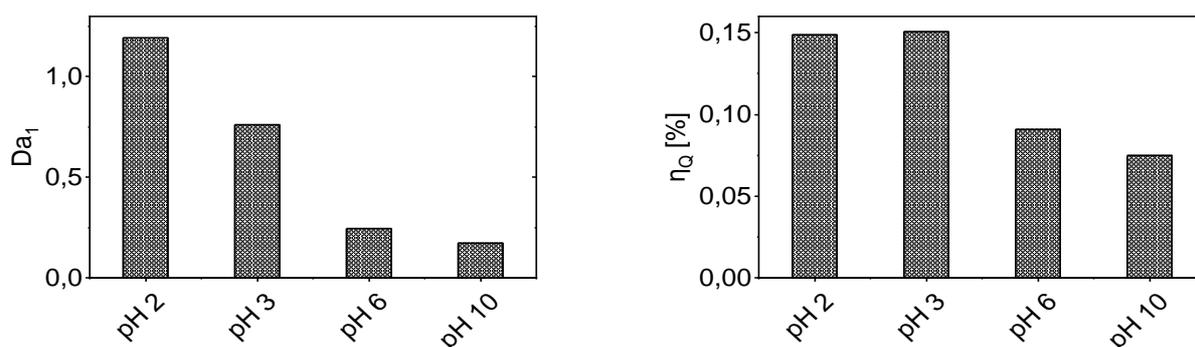


Abbildung 4.22: Einfluss des pH-Werts auf Reaktorumsatz (links) und Photoneneffizienz (rechts) mit LED-Panel UC300b bei der Photo-Fenton-Reaktion.

Aufbauend auf die Versuche zur pH-Regulierung wurden alle vorhandenen Leuchtpaneele bei pH 2 getestet und erzielten dabei ausnahmslos Damköhler-Zahlen > 1 (Abbildung 4.23). In fast allen Fällen war die MB-Lösung bereits nach 1 h Reaktionszeit zu mehr als 90 % entfärbt. Die Beschleunigung der Reaktionsumsätze gegenüber den Versuchen ohne pH-Regulierung beträgt bei stark modifizierten Paneelen etwa Faktor 5, bei schwächer oder nicht modifizierten Paneelen sogar zwischen Faktor 9 und 13. Ausreißer bildet das Panel UC10, welches mit einer Da_1 -Zahl größer 2 die besten Werte und eine Verbesserung um Faktor 23 erzielte. Im direkten Vergleich schneiden Borosilikatpaneele minimal besser ab als Kalk-Natron-Paneele. Im sauren Milieu ist im Gegensatz zum arbiträren pH der Zusammenhang zwischen eingebrachter Bestrahlungsenergie und der Umsatzrate nicht mehr eindeutig gegeben. Dies signalisiert, dass die konventionelle Fenton-Reaktion sehr dominant gegenüber der Photo-Fenton-Reaktion auftritt und diese deutlich überwiegt. Dennoch zeigt sich bei Betrachtung der Photoneneffizienzkurve ein typisches Bild, was darauf hindeutet, dass vermutlich auch Photo-Fenton-Reaktionen eine gewisse Rolle spielen.

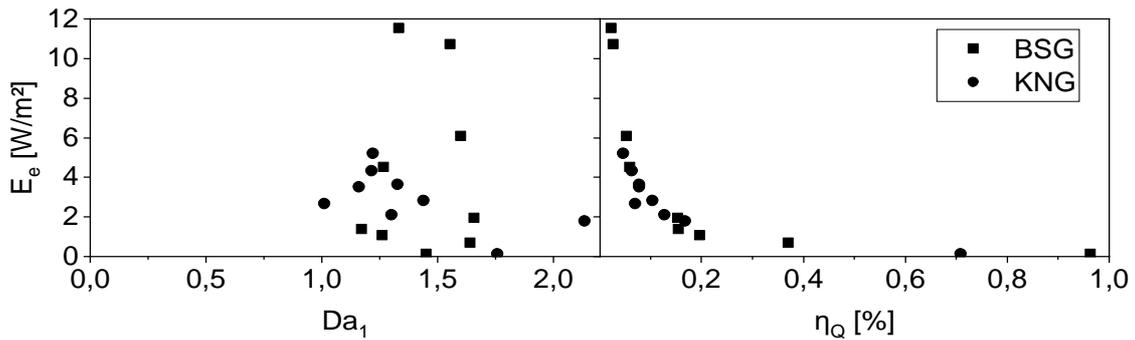


Abbildung 4.23: Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke bei der Photo-Fenton-Oxidation bei pH 2.

4.5.3.3 H₂O₂-Intervalldosierung

Wird die H₂O₂-Menge nicht sofort zugegeben, sondern jeweils zur Hälfte bei Versuchsbeginn und zur Hälfte bei halber Reaktionszeit nach 30 Minuten, wirkt sich das in den meisten Fällen leicht negativ auf die Photoneneffizienz aus (Abbildung 4.24). Diese liegt im Mittel etwa 3–4 % niedriger als bei einmaliger Sofortdosierung. Da sich bei der Damköhler-Zahl jedoch keine eindeutige Tendenz erkennen lässt, geht dies möglicherweise auf eine etwas geringere H₂O₂-Photolyse aufgrund der durchschnittlich niedrigeren H₂O₂-Konzentration zurück.

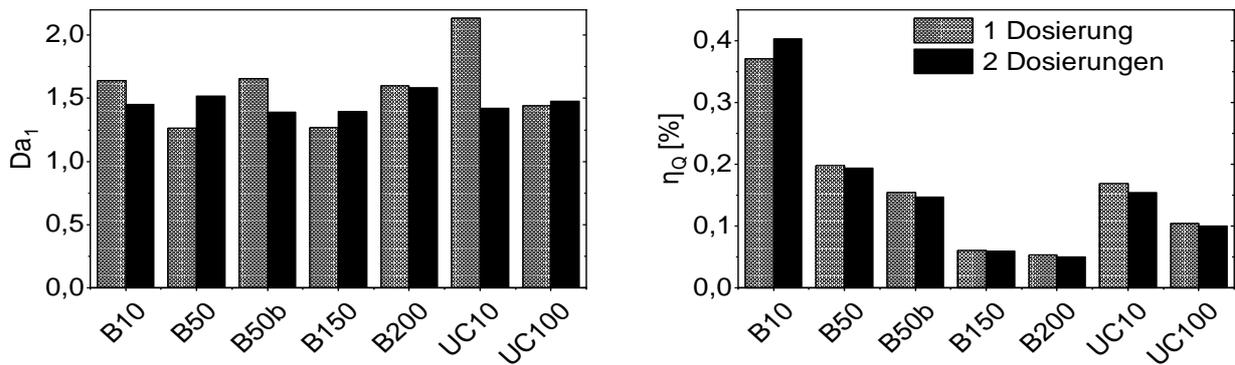


Abbildung 4.24: Einfluss einer Intervalldosierung auf Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) bei der Photo-Fenton-Reaktion bei pH 2 ($C_{0,MB} = 2,5 \mu\text{mol/l}$).

4.5.4 Suspendierte Photokatalysatoren

Der durchschnittliche pH-Wert erhöhte sich in den Versuchen mit suspendierten Katalysatoren von etwa 6,6 auf 7,6, die Leitfähigkeit von $< 6 \mu\text{S/cm}$ auf $\approx 55 \mu\text{S/cm}$. Bei der Temperatur wurde ein mittlerer Anstieg von $\approx 25,8^\circ\text{C}$ auf $28,2^\circ\text{C}$ gemessen. Der gelöste Sauerstoff lag stets bei Konzentrationen zwischen 7,0 und 7,5 mg/l und sollte somit die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinträchtigen, wie dies für Werte $< 5 \text{ mg/l}$ berichtet wird (Zhang et al., 2001). Detaillierte Ergebnisse der Versuche mit suspendierten Photokatalysatoren sind in Anhang A.17 aufgelistet. Gegenüber den anderen untersuchten Photo-Oxidationsverfahren bestehen bei der suspendierten TiO₂-Photokatalyse zusätzliche Fehlerquellen, die allerdings schwierig zu quantifizieren sind.

So verursacht das Abzentrifugieren der TiO_2 -Partikel eine zeitliche Verzögerung zwischen Probenahme und Extinktionsmessung, was zu einer weiteren Entfärbung der Probe führen könnte. Auf der anderen Seite kann eine potenzielle Adsorption von TiO_2 -Partikeln an Schläuchen oder Reaktorkomponenten die Entfärbungsrate beeinflussen, da gebundene Partikel nicht mehr im Reaktor zur Photokatalyse beitragen können.

4.5.4.1 Variation der Katalysatorkonzentration

Die Konzentration suspendierter TiO_2 -Partikel wurde im Bereich 10–200 mg/l variiert, wobei sich die Umsatzraten mit zunehmender Konzentration exponentiell verbessern (Abbildung 4.25). Die durchschnittlichen Bestimmtheitsmaße der Reaktionskinetik betragen $R^2 = 0,780$ für eine Reaktion zweiter Ordnung und $R^2 = 0,705$ für eine Reaktion erster bzw. pseudo-erster Ordnung, was auf eine der photokatalytischen Oxidation überlagerte Adsorption an die TiO_2 -Partikel hindeutet. Die Korrelation mit den untersuchten kinetischen Modellen ist insgesamt vergleichsweise gering und könnte auf die oben angesprochenen potenziellen Fehlerquellen zurückzuführen sein.

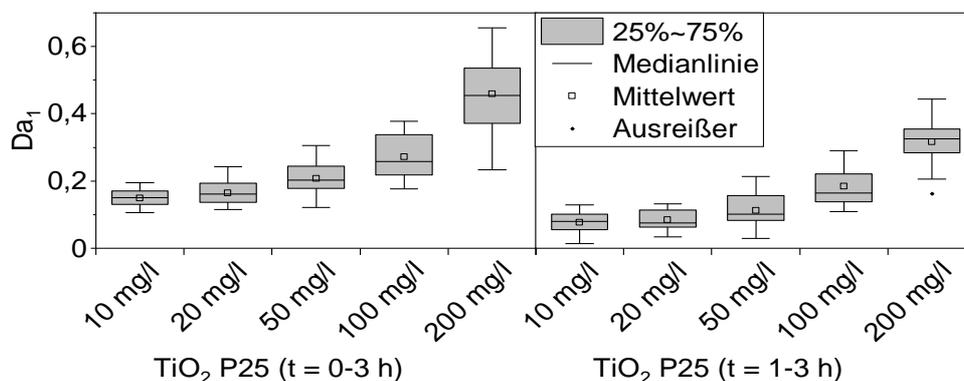


Abbildung 4.25: Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die MB-Entfärbung mit suspendiertem P25 bei 3 Stunden Reaktionszeit mit (links) und ohne (rechts) Berücksichtigung der ersten Stunde.

Die Ergebnisse der Adsorptionsversuche (vgl. Kap. 4.2.4 und Anhang A.11) zeigen, dass die Adsorption bedeutend schneller stattfindet und somit keinen geschwindigkeitslimitierenden Schritt für die Katalyse darstellt. Weiterhin wurde festgestellt, dass die verfügbaren Adsorptionsplätze innerhalb von 30–60 min weitestgehend belegt sind. Bleibt also bei der Versuchsauswertung diese erste Stunde unbeachtet, so lässt sich die photokatalytische Oxidation mit einer Reaktion pseudo-erster Ordnung mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,872$ deutlich präziser beschreiben. Die Umsatzraten bei der Entfärbung liegen dann insgesamt niedriger, behalten jedoch ihr Muster mit exponentieller Steigerung bei zunehmender Konzentration bei (rechtes Diagramm Abbildung 4.25). Die höchsten Damköhler-Zahlen (Mittelwert: 0,316) werden mit 200 mg/l P25 erreicht, wobei diese auch vom Strahlungseintrag abhängen (vgl. Kap. 4.5.4.3). Möglicherweise könnte eine weitere Steigerung durch noch höhere Konzentrationen erzielt werden. Laut Literatur sind oberhalb von 500 mg/l, bzw. 1 g/l jedoch keine Vorteile mehr zu erwarten (Helali et al., 2014; Nyangaresi et al., 2019; Dariani et

al., 2016). Zulmajdi & al. erreichten bei der Entfärbung von 5 mg/l MB eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von ca. 0,9 1/h mit 2 g/l TiO₂, was unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen umgerechnet einer Da₁-Zahl von bis zu 1,5 entspricht (Zulmajdi et al., 2017). Aufgrund der laminaren Strömungsbedingungen (vgl. Kap. 4.4.1) wäre eine Turbulenzerhöhung (z. B. durch zusätzliches Rühren oder höhere Durchsatzraten) förderlich für eine bessere Homogenisierung der Suspension, lässt sich mit dem vorhandenen Reaktortyp technisch allerdings nur sehr schwierig ermöglichen.

4.5.4.2 Vergleich verschiedener Katalysatormaterialien

Bei einer Konzentration von jeweils 200 mg/l wurde konventionelles P25 mit zwei modifizierten Varianten, sowie drei weiteren kommerziellen Photokatalysatorpulvern verglichen. Wie auch in Kap. 4.5.4.1 verringern sich die ermittelten Umsatzraten, wenn die adsorptionsdominierte erste Stunde unberücksichtigt bleibt, wodurch jedoch die Beurteilung nach dem kinetischen Modell pseudo-erster Ordnung ($\emptyset R^2 = 0,854$) präziser wird. Es zeigt sich, dass das häufig als Standard verwendete P25 für die MB-Entfärbung am besten abschneidet (Abbildung 4.26). In der Literatur existieren Studien, die dies bestätigen (Mohamed et al., 2018), aber auch Studien, die UV100 bessere Eigenschaften und Leistungsfähigkeiten zusprechen (Alonso-Tellez et al., 2012). Bei Berücksichtigung der gesamten Versuchsdauer liegt UV100 in den Versuchsreihen dieser Arbeit an zweiter Stelle nach P25, was mit den guten Adsorptionseigenschaften zusammenhängen könnte (vgl. Tabelle 4.11, Kap. 4.3.1). Bei der photokatalytischen Aktivität (rechtes Diagramm Abbildung 4.26) erreicht das kohlenstoffdotierte KC7000 nach P25 die zweitbesten Werte, während UV100 etwa vergleichbar wie das undotierte KC7050 abschneidet. Die beiden modifizierten P25-Varianten schneiden bei der Entfärbungsrate schwach ab. Dies könnte an der geringeren spezifischen Oberfläche (vgl. Kap. 4.1.2) oder auch der relativ langsamen Adsorptionsgeschwindigkeit (vgl. Kap. 4.2.4) liegen. Zudem wird durch die Fe³⁺-Dotierung das Zeta-Potenzial und der isoelektrische Punkt beeinflusst, was zur Destabilisierung der Suspension und Bildung von Agglomeraten beitragen kann (Vu, 2018). Dass mit zunehmender Partikelgröße die photokatalytische Aktivität zurückgeht, ist ebenfalls in der Literatur beschrieben (Hao et al., 2002; Dariani et al., 2016).

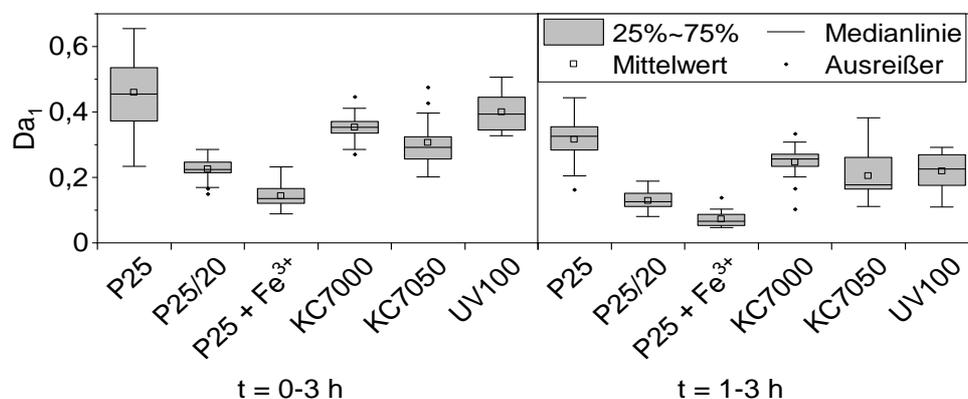


Abbildung 4.26: Einfluss des Photokatalysatormaterials auf die MB-Entfärbung mit (links) und ohne (rechts) Berücksichtigung der ersten Stunde ($C(\text{TiO}_2) = 200 \text{ mg/l}$).

4.5.4.3 Einfluss der Paneeloberfläche

Abbildung 4.27 schlüsselt die Ergebnisse aus Kap. 4.5.4.2 nach emittierter Bestrahlungsstärke der einzelnen Leuchtpaneele auf (ohne Berücksichtigung der ersten Stunde). Ein Zusammenhang zwischen Strahlungseintrag und Umsatzrate ist in allen Fällen erkennbar, wobei modifizierte P25-Pulver die geringste Steigung und den geringsten Einfluss einer Strahlungsdosiserhöhung aufweisen. Die schnellste Umsatzrate ($Da_1 = 0,444$) erreicht das Paneel UC300t mit einer Entfärbung um knapp 50 % innerhalb von zwei Stunden. Die Halbwertszeit betrug in mehreren Fällen weniger als drei Stunden, während die maximale Raum-Zeit-Ausbeute bei knapp $1,9 \text{ mmol}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ liegt. Eine doppelseitige Modifikation der Paneeloberfläche steigert die Umsatzraten im Schnitt um 32,2 % (B50b), 14,8 % (UC50b), bzw. 18,5 % (UC300b) gegenüber dem jeweiligen einseitig modifizierten Äquivalent. Bei vergleichbarem Leistungseintrag ($8 \text{ W}/\text{m}^2$), allerdings mit höherenergetischer UV-C-Strahlung, konnten Wang & al. mit $200 \text{ mg}/\text{l}$ P25 eine MB-Lösung in 25 Minuten zu $> 35 \%$ entfärben (Wang et al., 2013).

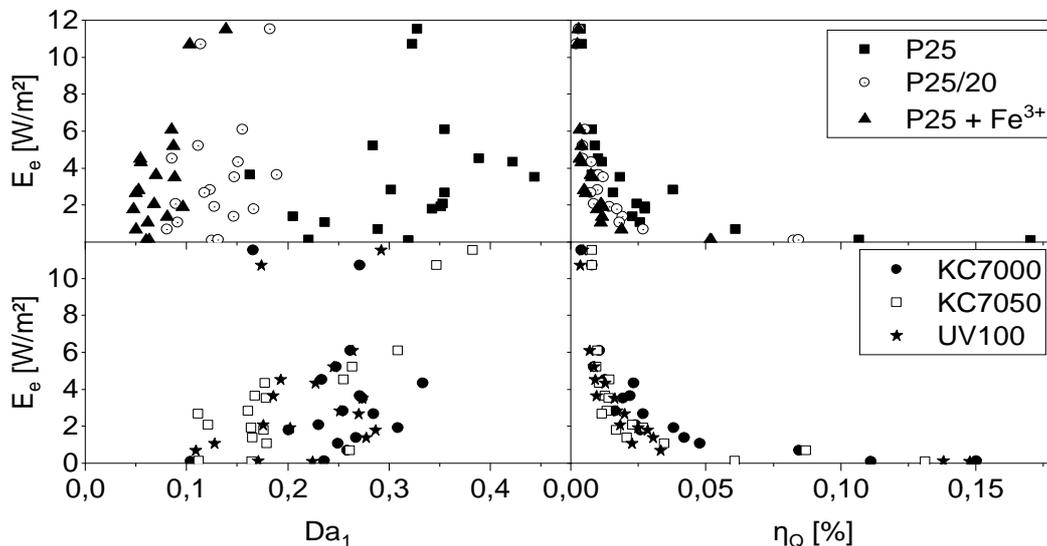


Abbildung 4.27: Umsatzrate (links) und Photoneneffizienz (rechts) bei der Photokatalyse mit $200 \text{ mg}/\text{l}$ suspendierten TiO_2 -Partikeln ($t = 1\text{--}3 \text{ h}$).

Die Entwicklung der Photoneneffizienz folgt dem bereits in den Vorkapiteln und in der Literatur beschriebenen Muster, wobei die ermittelten Werte etwas geringer als bei vergleichbaren Literaturstudien liegen (Megatiff et al., 2019). Im Vergleich zur reinen UV-A Photolyse (Kap. 4.5.1) liegen die Da_1 -Zahlen dank der photokatalytischen Wirkung der zugegebenen TiO_2 -Partikel um etwa Faktor 10 höher. Gegenüber der UV-A Photolyse von $20 \text{ mg}/\text{l}$ H_2O_2 erzielt die TiO_2 -Photokatalyse etwa die doppelten Umsatzraten, kann allerdings mit der Photolyse von höheren H_2O_2 -Konzentrationen ($340 \text{ mg}/\text{l}$) nicht mithalten (vgl. Kap. 4.5.2). Verglichen mit dem Photo-Fenton-Verfahren ohne pH-Regulierung (siehe Kap. 4.5.3) werden ähnliche Ergebnisse erzielt und unter Verwendung von P25 sogar leicht übertroffen.

4.6 Wasserentfärbung mit photokatalytisch beschichteten Paneelen

Die Berechnung von Damköhler-Zahl und Raum-Zeit-Ausbeute bei beschichteten Leuchtpaneelen erfolgte jeweils unter Berücksichtigung der hydraulischen Verweilzeit $t_{hyd,z}$ bezogen auf das laterale Zwischenvolumen V_z zwischen den Beschichtungen, bzw. Paneel und Reaktorwand. Wie in Kap. 4.3.2 behandelt, findet bei Kontakt eines beschichteten Paneels mit MB zu Beginn eine sehr rasche Adsorption statt, wobei bereits in der ersten Stunde ein Großteil der Adsorptionsplätze belegt wird. Mit suspendierten TiO_2 -Partikeln wurde in Kap. 4.5.4.1 festgestellt, dass die Adsorptionssgeschwindigkeit wesentlich schneller ist als die photokatalytische Oxidation. Für die Diagramme der nachfolgenden Unterkapitel wurde deshalb die erste Stunde der Reaktionszeit nicht berücksichtigt. Die Schichten weisen somit jeweils bereits einen möglichst großen Bedeckungsgrad auf und es wird vorwiegend die oxidative Entfärbung bewertet. Die hierdurch höheren Korrelationskoeffizienten ermöglichen eine präzisere Beschreibung der Reaktionskinetiken nach dem Modell pseudo-erster Ordnung, wie es auch in der Literatur häufig beschrieben wird (Stefanov et al., 2011; Diaz-Urbe et al., 2014). Alle berechneten Kennzahlen der Versuche, sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung der ersten Stunde, sind in Anhang A.18 tabellarisch zusammengefasst.

Der durchschnittliche pH-Wert blieb während der Versuche mit ca. pH 6,6 annähernd konstant. Die mittlere Leitfähigkeit erhöhte sich von 6,9 $\mu S/cm$ auf ca. 20,7 $\mu S/cm$, die durchschnittliche Temperatur von 24,1°C auf 26,4°C, was einen etwas größeren Anstieg gegenüber den Versuchen mit unbeschichteten Paneelen bedeutet. Der O_2 -Gehalt betrug bei Versuchsbeginn im Mittel knapp 8,1 mg/l, bei Versuchsende etwa 7,8 mg/l. Der kritische Wert von 5 mg/l (Zhang et al., 2001) wurde in keinem einzigen Versuch unterschritten.

4.6.1 Auswirkung von Beschichtungsparametern

Die Beschichtungsparameter wirken sich nicht nur auf Oberflächentopografie und Adsorptionseigenschaften aus (vgl. Kap. 4.1.3 & 4.3.2), sondern beeinflussen auch maßgeblich die Reaktionsraten der Photokatalyse. Vorbehandlung, Werkstoffzusammensetzung, Temperaturen, Partikelgrößen und räumliche Schichtanordnung, z. B. Bildung von Mesoporen durch TiO_2 -Agglomerate (Aprile et al., 2008), sind wichtige Stell-schrauben zur Verbesserung der photokatalytischen Effizienz.

4.6.1.1 Thermisch gespritzte Schichten

Die erste Damköhler-Zahl lag jeweils zwischen 0,01 und 0,135, was einem üblichen Bereich für Batch-Reaktionen entspricht (Bundschuh, 2004). Im direkten Vergleich der thermisch gespritzten Schichten sind die per APS hergestellten Schichten den SPS-Schichten klar unterlegen (Abbildung 4.28). Auch die Korrelationen mit dem kinetischen Modell erster Reaktionsordnung sind bei APS niedriger als bei SPS. Dies könnte mit der relativ geringen Lichtdurchlässigkeit und der großen Schichtdicken, bzw. der Porosität zusammenhängen, welche zur Überlagerung von Oxidations- und Adsorptionsprozesse führen könnte. Die verschiedenen APS-Schichten unterscheiden sich nur

im Sekundärgasvolumenstrom, wobei dessen Erhöhung von 4 l/min auf 6 l/min bzw. 8 l/min die photokatalytische Aktivität zunehmend vermindert. Möglicherweise dienen Sauerstofffehlstellen als Radikalfänger oder fördern die Ladungsträgerrekombination.

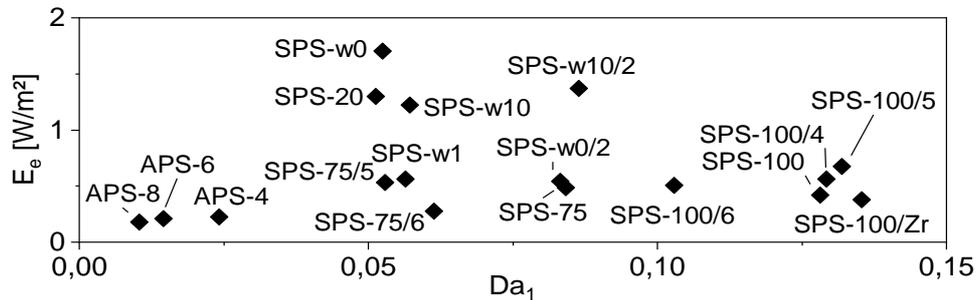


Abbildung 4.28: Erste Damköhler-Zahl in Abhängigkeit zur gemessenen Strahlungsstärke bei der MB-Entfärbung mit thermisch gespritzten photokatalytischen Schichten ($C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $t = 1\text{--}5 \text{ h}$).

Bei SPS-Schichten ist erkennbar, dass Partikelsuspensionen mit purem Wasser bessere photokatalytische Schichten hervorbringen als mit Isopropanol-Anteil. Bei letzterem wirkt sich eine thermische Nachbehandlung zusätzlich negativ auf die photokatalytische Aktivität aus. Isopropanol in der Partikelsuspension reduziert die Verdampfungsenthalpie und erhöht so die Wahrscheinlichkeit einer Partikelschmelze. Mittels Röntgenbeugung wurde bei photokatalytischen SPS-Schichten mit zunehmendem Isopropanol-Anteil höhere Rutilvorkommen und sogar die Bildung von Brookit nachgewiesen (Vu, 2018). Bei Suspensionen mit reinem H₂O kann das Ergebnis durch Nachbehandlung bei 400°C und 500°C leicht verbessert werden, während bei 600°C die Leistung deutlich nachlässt, mutmaßlich aufgrund eines ungünstigeren Anatas-Rutil-Verhältnisses. Obwohl Beschichtungen mit einem Spritzgang lichtdurchlässiger sind als mit zwei Spritzgängen, kann hierdurch die photokatalytische Aktivität nicht verbessert werden. So liegt sogar die Umsatzrate von der doppelt gespritzten Schicht SPS-100/5 um mehr als Faktor 2,5 über der mit einem Spritzgang gefertigten Schicht SPS-w0. Dieses Ergebnis widerspricht den Modellberechnungen von Vezzoli & al., welcher oberhalb von 5 μm Schichtdicke (hier: Schichten mit einem Spritzgang, vgl. Kap. 4.1.3.1) keine weitere Verbesserung der photokatalytischen Aktivität vorhersagt (Vezzoli et al., 2013). Zutreffender scheint die Studie von Jawad & al., worin eine Schichtdicke von ca. 34 μm aufgrund der höheren Beladungskapazität als optimal empfunden wird (Jawad et al., 2016). Auch die in dieser Arbeit ermittelten Adsorptionseigenschaften unterstützen letztere These (vgl. Kap. 4.3.2 und Anhang A.11).

Werden die Paneele auf beiden Seiten beschichtet, erhöht sich der Entfärbungsumsatz um 50–60 %, erreicht aber keine Verdopplung. Da bei der einseitig beschichteten Variante aus der unbeschichteten Paneelseite trotzdem Licht auskoppeln kann und die gemessene Abstrahlungsleistung insgesamt deutlich höher liegt, spielen hier möglicherweise zusätzliche photolytische Prozesse eine Rolle. Die Verwendung des grobkörnigeren P25/20 in der Schicht SPS-20 lässt verglichen mit seiner Referenzschicht mit P25 (SPS-w0) etwas weniger Licht auskoppeln, was sich allerdings nur marginal

auf die Umsatzrate auszuwirken scheint. Die Zugabe von 1 % WO_3 erhöht die photokatalytische Aktivität um ca. 7,6 %, während 10 % WO_3 -Anteil nur noch geringfügige weitere Verbesserungen hervorruft. In Literaturstudien wurden die besten Ergebnisse mit einem WO_3 -Anteil von 3 % (Ismail et al., 2016), 4 % (Ioannidou et al., 2017), oder 10 % (Bojinova und Dushkin, 2011) erzielt. In der vorliegenden Arbeit erbrachte die Beschichtung mit einer Zirconium-Dotierung unter allen thermisch gespritzten Schichten die beste Entfärbungsleistung. Während in der Literatur von Verbesserungen um bis zu Faktor 4 gegenüber reinem TiO_2 berichtet wird (Mahy et al., 2019), beträgt in dieser Arbeit die Steigerung der ZrO_2 -dotierten Schicht im Vergleich zu seiner Referenzbeschichtung ohne Dotierung (SPS-100) jedoch lediglich etwa 5,5 %.

4.6.1.2 Präkursorbasierte Sol-Gel-Schichten

Für die erste Beschichtungscharge wurde der TTIP-Präkursor getrocknet, bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiert und als gemahlenes Pulver als Suspension auf die Paneele aufgesprüht, sowie anschließend thermisch nachbehandelt. Die so erzeugten Schichten sind zwar verhältnismäßig lichtdurchlässig, erreichen aber nicht die Entfärbungsraten der Schichten, welche nach klassischem Sol-Gel-Verfahren mittels Tauchbeschichtung hergestellt wurden (Abbildung 4.29). Insgesamt liegen die Entfärbungsraten klar unterhalb der Ergebnisse von Vaiano et al., wo mit teilweise ähnlichem Versuchsaufbau und TTIP-Beschichtung bei 450°C Behandlungstemperatur, allerdings mit hochenergetischer UV-C Strahlungsquelle, eine MB-Entfärbung von ca. 70 % innerhalb von 4,5 h erzielt wurde (Vaiano et al., 2015).

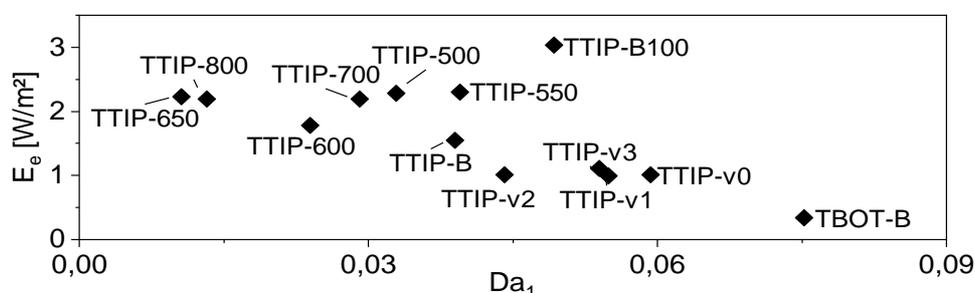


Abbildung 4.29: Erste Damköhler-Zahl in Abhängigkeit zur Emissionsstrahlung bei der MB-Entfärbung mit Sol-Gel-Schichten ($C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $t = 1\text{--}5 \text{ h}$).

Die beste Pyrolyse-Temperatur scheint 550°C zu sein, da höhere Temperaturen mit signifikanten Leistungseinbußen verbunden sind. Dies erklärt sich mit der Korrelation der photokatalytischen Aktivität zum Anatas-Rutil-Verhältnis, welches sich oberhalb von 550°C zu Ungunsten von Anatas entwickelt (vgl. Kap. 2.4.1.2). Mit einem oberflächenmodifizierten Trägerpaneel (TTIP-B100) wird gegenüber einem unbehandelten Trägerpaneel (TTIP-B) die Lichtauskopplung zwar verdoppelt, die photokatalytische Aktivität jedoch nur um ca. 26,5 % erhöht. Eine Sol-Alterung von 7 Tagen (TTIP-v0) bewirkt gegenüber einer Tauchbeschichtung mit frischem Sol (TTIP-B) eine Leistungssteigerung um mehr als 50 % und eine Erhöhung der Photoneneffizienz um ca. 85 % und zeigt somit ähnliche Tendenzen wie in der Literatur angegeben (Hidalgo et al., 2004; Guillén-Santiago et al., 2010). Bei der Vorbehandlung der Paneele vor der

Tauchbeschichtung scheint sich Isopropanol vorteilhafter als die kommerziell verfügbaren Reiniger auszuwirken. Unter letzteren zeigen die beiden wasserbasierten Reiniger mit und ohne abrasive Bestandteile bessere Ergebnisse als der Reiniger NR1303 mit Alkoholzusatz (TTIP-v2). Laut Herstellerdatenblatt verzögert NR1303 durch seinen hydrophilen Charakter die Neuanschmutzung der vorgereinigten Flächen, was hier jedoch womöglich den Beschichtungsprozess negativ beeinflusst haben könnte. Die Verwendung von WO_3 -dotiertem TBOT als Präkursor war trotz geringster Lichtauskopplung bei weitem die beste Beschichtung unter allen Sol-Gel-Paneeelen.

4.6.1.3 Wasserglasbasierte Schichten

Photokatalytische Wasserglas-Schichten werden durch Tauchbeschichtung lichtdurchlässiger und gleichmäßiger als mit einer Sprühbeschichtung (Abbildung 4.30). Auch die Auswirkungen des TiO_2 -Gehalts treten bei getauchten Schichten deutlicher in Erscheinung. So lässt sich mit einer Verdopplung von 2 % auf 4 % TiO_2 dort auch die photokatalytische Aktivität verdoppeln, während bei gesprühten Schichten lediglich eine Steigerung um knapp 11 % zu beobachten ist.

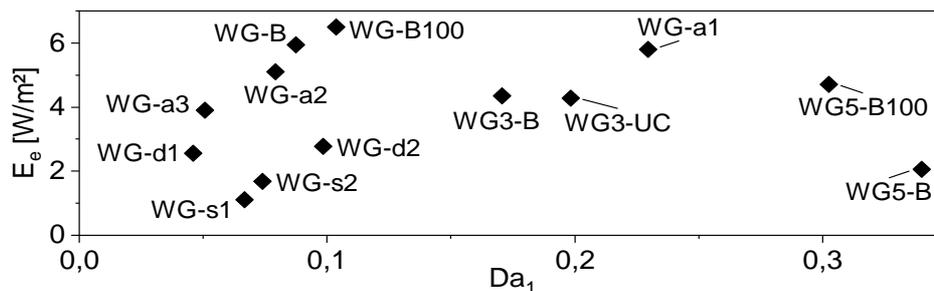


Abbildung 4.30: Erste Damköhler-Zahl in Abhängigkeit zur Strahlungsemission bei der MB-Entfärbung mit Wasserglas-Schichten ($C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $t = 1\text{--}5 \text{ h}$).

Die Zugabe von Additiven ist nur im Falle von P1 (WG-a1) förderlich für die photokatalytische Aktivität. Sowohl P26 (WG-a2) als auch KD2928 (WG-a3) zeigten keine zusätzlichen positiven Wirkungen. Möglicherweise spielt bei WG-a2 die geringere Nachbehandlungstemperatur eine Rolle. Das Additiv KD2928 wurde für Siebdruck auf Glas entwickelt und eignet sich offensichtlich nicht für photokatalytische Schichten.

Mit einer Erhöhung der Nachbehandlungstemperatur von 300°C (WG3-B) auf 500°C (WG5-B) und damit verbundener besserer Schichthftung wurde die Umsatzrate bei der MB-Entfärbung knapp verdoppelt. Allerdings könnte dies auch von der Schichtdicke aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Tauchgängen beeinflusst worden sein, da die Beschichtungen mit drei Tauchgängen sowohl die größten Schichtdicken (vgl. Kap. 4.1.3.3) als auch die besten Entfärbungsergebnisse aufweisen. Im direkten Vergleich der Trägermaterialien schneidet die Wasserglasschicht auf dem Kalk-Natron-Trägerpaneel (WG3-UC) etwas besser ab als auf dem Borosilikatpaneel (WG3-B). Auch hier könnte der Unterschied jedoch mit der abweichenden Anzahl an Tauchgängen in Verbindung stehen. Die besten Ergebnisse werden mit einer Nachbehandlungs-

temperatur von 500°C und drei Tauchgängen (WG5-B), sowie mit oberflächenmodifiziertem Trägerpaneel bei zwei Tauchgängen (WG5-B100) erzielt. Trotz identischer Beschichtungsparameter von WG-a1 und WG5-B deutet deren unterschiedliches Abschneiden auf eine relativ geringe Reproduzierbarkeit verschiedener Chargen hin. In diesem Fall könnte der Unterschied aber auch an technisch bedingten Temperaturschwankungen, bzw. der Position im Ofen bei der Nachbehandlung liegen.

4.6.1.4 Kieselol-Schichten

Neben vorteilhaften Adsorptionswerten (vgl. Kap. 4.3.2) zeigen Kieselol-Schichten auch sehr gute Ergebnisse bei der oxidativen Entfärbung (Abbildung 4.31). Besonders günstig scheint sich ein eher geringerer Feststoffgehalt (CS113 ggü. CS112) der Beschichtungssuspension auszuwirken. Zudem ist ersichtlich, dass eine relative Erhöhung des Kieselol-Anteils (CS122) keine positive Wirkung entfaltet, sondern im Gegenteil sogar deutlich schlechtere Umsatzraten zur Folge hat. Dies lässt sich bereits am optischen Erscheinungsbild der Schichten ausmachen (Kap. 4.1.3.4) und könnte auf die Gleichmäßigkeit der Beschichtung zurückzuführen sein. Die n-Dotierung mithilfe von Silbernitrat wirkt sich in zwei von drei Fällen positiv auf die Leistungsfähigkeit der Schicht aus (CS113-Ag & CS112-Ag). Womöglich kann hierdurch die Rekombinationsrate der Ladungsträgerpaare reduziert und der Wirkungsgrad erhöht werden, was auch in der Literatur adressiert wird (Rengaraj und Li, 2006; Gao et al., 2015).

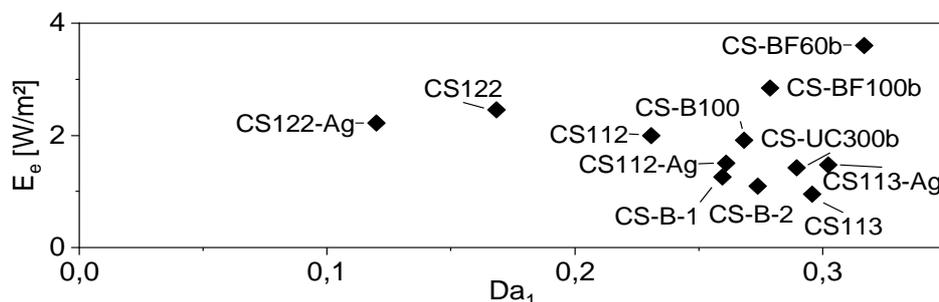


Abbildung 4.31: Erste Damköhler-Zahl in Abhängigkeit zur Strahlungsemission bei der MB-Entfärbung mit Kieselol-Schichten ($C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $t = 1\text{--}5 \text{ h}$).

Eine Reduktion der Nachbehandlungstemperatur von 550°C auf 500°C bei gleichzeitiger Verdopplung der Behandlungsdauer von 30 min auf 1 h konnte zwar die Schichthaftung etwas verbessern, dies allerdings zulasten der photokatalytischen Aktivität, die sich um ca. 12 % vermindert (CS-B-1 vs. CS113). Bei der Herstellung einer weiteren Charge mit gleichen Beschichtungsparametern (CS-B-2) wurden recht ähnliche Ergebnisse erzielt, was in diesem Fall für eine gute Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens spricht. Bei lasermodifizierten Trägermaterialien wurde mit 100 ppi keine signifikante Veränderung der MB-Entfärbung festgestellt, während eine stärkere Modifikation von 300 ppi, sowie sandgestrahlte Paneele die Leistungen um bis zu 15,7 % (CS-BF60b) verbessern konnten.

4.6.1.5 Nasschemische Adhäsiv-Schichten mit kommerziellen Präkursoren

Die Entfärbung mit Beschichtungen aus kommerziellen Produkten schneidet verhältnismäßig schlecht ab. Die niedrigsten Entfärbungsraten wurden dabei mit der silberdotierten Präkursordispersion TA2206 erzielt (Abbildung 4.32). Etwas besser ist das für den Außeneinsatz konzipierte TA2207. Die Dispersion TA2219 liefert im direkten Vergleich die besten Ergebnisse, vermutlich aufgrund des höchsten TiO_2 -Gehalts.

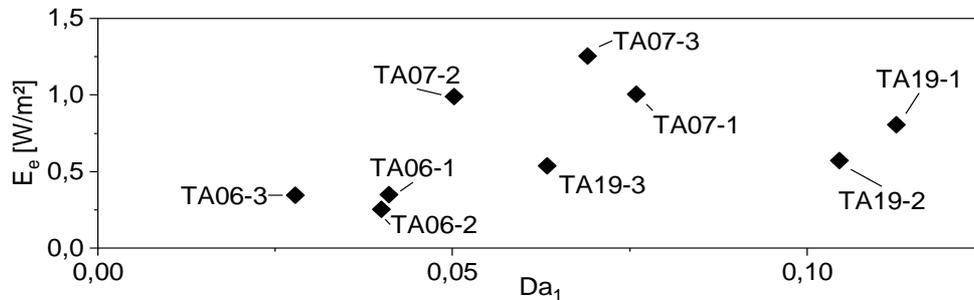


Abbildung 4.32: Erste Damköhler-Zahl in Abhängigkeit zur gemessenen Strahlungsstärke bei der MB-Entfärbung mit nasschemischen Schichten und kommerziellen Präkursoren ($C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $t = 1\text{--}5 \text{ h}$).

Wie auch in Kap. 4.6.1.2 scheint die Vorbehandlung mit dem Basic-Reiniger NR1301 besser zu funktionieren, als mit den beiden anderen kommerziellen Reinigern. In zwei von drei Fällen geht mit der Verwendung des sauer-abrasiven Reinigers NR1304 die niedrigste Entfärbungsrate einher. Ein chemisch-mechanisches Aufräuen der Oberfläche erbringt mit den gegebenen Bedingungen offensichtlich keinen Vorteil.

4.6.1.6 PVD-Beschichtungen

Zwischen den beiden gesputterten Paneelen liegt der Unterschied bezogen auf die MB-Entfärbung bei mehr als Faktor 3 (Abbildung 4.33). Dies resultiert vermutlich größtenteils auf der beidseitigen Beschichtung von PVD-2. Da gleichzeitig auch die Lichtauskopplung zunimmt, könnte diese überproportionale Steigerung aber auch von zusätzlichen optischen Effekten herrühren (z. B. Reflexionen im Inneren des Trägersubstrats). Eine weitere Möglichkeit sind Unterschiede in der Herstellung, da die Paneele in verschiedenen Einrichtungen beschichtet wurden. Möglicherweise könnte sich eine höhere Nachbehandlungstemperatur vorteilhaft auswirken. Henkel et al. konnten mit PVD-Schichten bei einer Behandlungstemperatur von 600°C etwa viermal bessere Ergebnisse bei der MB-Entfärbung erzielen als bei 400°C (Henkel et al., 2016).

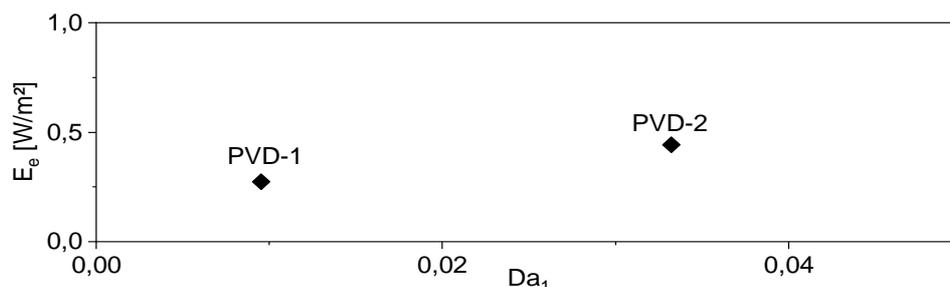


Abbildung 4.33: Erste Damköhler-Zahl in Abhängigkeit zur gemessenen Strahlungsstärke bei der MB-Entfärbung mit PVD-Schichten ($C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $t = 1\text{--}5 \text{ h}$).

4.6.1.7 Vergleich der untersuchten Beschichtungsverfahren

Im Vergleich der Entfärbungsergebnisse aller Paneel-Prototypen anhand der ersten Damköhler-Zahl (Abbildung 4.34) fällt auf, dass kaum ein linearer Zusammenhang zwischen der ausgekoppelten Lichtstrahlung (vgl. Kap. 4.2.2) und der Reaktionskinetik erkennbar ist. Viel größere Einflüsse üben die Beschichtungsart und die jeweiligen Beschichtungsparameter aus. Im Gegensatz zu unbeschichteten Paneelen spielen hier vermutlich Effekte wie die Umwandlung absorbierter Photonen in andere Energieformen oder erhöhte Rekombinationsraten eine Rolle.

Demgegenüber ist ein Zusammenhang zwischen Adsorptionsgeschwindigkeit und photokatalytischer Aktivität weitaus offensichtlicher, obwohl die Adsorption schneller als die photokatalytische Oxidation stattfindet und somit theoretisch keinen geschwindigkeitslimitierenden Faktor darstellen sollte (siehe auch Kap. 4.3.2, sowie Anhänge A.11 & A.18). Dies zeigt sich auch an einem typischen „Adsorptionsknick“, der jeweils zu Versuchsbeginn bis zum Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts auftritt (vgl. Anhang A.13). Dennoch zeichnen sich besonders gute photokatalytische Schichten auch durch eine hohe Adsorptionsaffinität aus. Mutmaßlich begünstigt bei ausreichender Lichtdurchlässigkeit der Schicht eine große Anzahl leicht verfügbarer Adsorptionsplätze auch die rasche Oxidation der adsorbierten Stoffe.

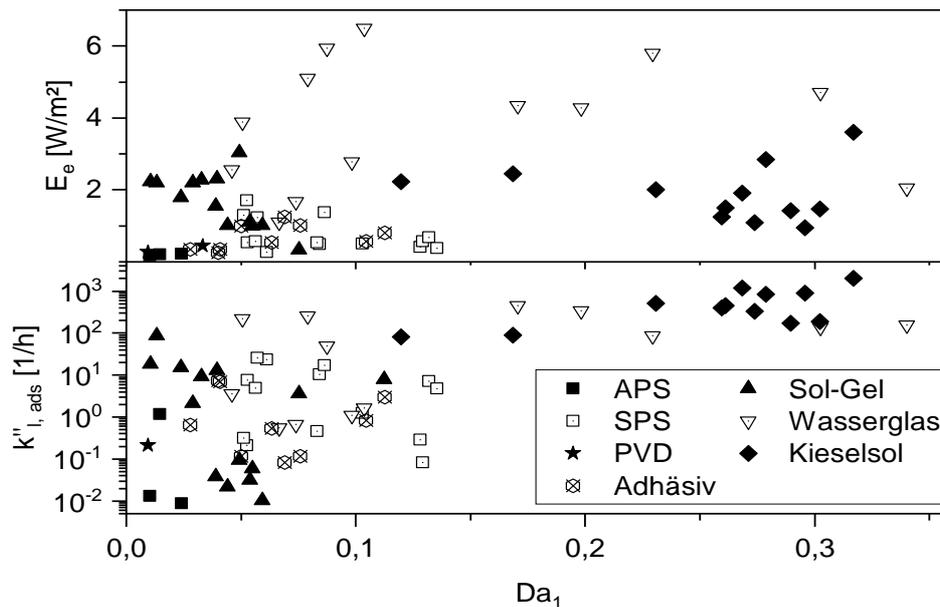


Abbildung 4.34: Zusammenhang zwischen Entfärbungsleistung und emittierter Strahlung E_e bzw. Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante $k''_{l, ads}$ für die unterschiedlichen Beschichtungsklassen.

Unter allen Beschichtungsklassen schneiden APS- und PVD-Beschichtungen tendenziell am schlechtesten ab. Bei APS-Schichten könnte hierfür die sehr geringe Lichtdurchlässigkeit der Schichten verantwortlich sein, womöglich aber auch ungünstige Anatas/Rutil-Verhältnisse oder vermehrte e^-/h^+ -Rekombinationen an Sauerstoffstellen. Mittels XRD wurde bei den APS-Schichten festgestellt, dass sich die Kristalle

nicht zufällig anordnen wie erwartet, sondern einen bevorzugten Orientierungswinkel zeigen, welcher ebenso die photokatalytische Aktivität beeinflussen könnte (Vu, 2018).

Bei PVD-Schichten absorbieren die extrem dünnen, transparenten Schichten vermutlich zu wenig Licht. Idealerweise sollten die Schichten mindestens so dick wie die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts sein, um die Photonen gut nutzen zu können. Eine signifikante Ursache für das schlechtere Abschneiden könnte auch die Anzahl der beschichteten Seiten sein, da viele thermisch gespritzte Schichten, sowie eine PVD-Schicht nur auf eine Paneelseite aufgebracht sind, während alle anderen Paneele doppelseitig beschichtet sind. Somit sind die APS- und PVD-Schichten vergleichbar mit präkursorbasierten Sol-Gel-Schichten im unteren Mittelfeld der untersuchten Beschichtungen. Vorteilhaft bei Sol-Gel wirkt sich vor allem eine Sol-Alterung, sowie die Verwendung von TBOT statt TTIP als Präkursor aus. Ebenfalls im Mittelfeld befinden sich SPS-Schichten, nasschemische Schichten mit adhäsiven Präkursoren, sowie trotz guter optischer Eigenschaften auch einige wasserglasbasierte Schichten.

SPS-gespritzte Schichten erreichen bessere Entfärbungsraten als APS-Schichten. Dies könnte auf eine höhere Lichtauskopplung, aber auch auf eine reduzierte Partikelschmelze durch die geringere Verdampfungsenthalpie der Suspensionen und eine damit verbundene höhere Porosität zurückzuführen sein.

Die kommerziellen Präkursoren der nasschemischen adhäsiven Beschichtungen sind laut Hersteller nicht optimal für eine Verwendung auf Glas geeignet, sondern wurden überwiegend für die Luft- und Selbstreinigung auf Außen- und Innenwänden entwickelt. Womöglich auch aufgrund der relativ niedrigen Nachbehandlungstemperatur war die Schichthftung dieser Paneele unzureichend und konnte den Scherkräften im Reaktor nicht gut standhalten.

Bei Wasserglasschichten schneiden insbesondere gesprühte Schichten, sowie Schichten ohne thermische Nachbehandlung unterdurchschnittlich ab. Durch Zugabe geeigneter Bindemittel-Additive, sowie durch eine Nachbehandlungstemperatur von 500°C lässt sich die photokatalytische Aktivität der Schichten deutlich erhöhen. Mit WG5-B ($Da_1 = 0,34$) erzielte eine wasserglas-basierte Schicht die schnellste Entfärbungsrate unter allen untersuchten Schichten.

Die durchschnittlich besten Ergebnisse wurden mit Kieselso-Schichten erreicht, bei denen sich jedoch ein zu hoher Kieselso-Gehalt nachteilhaft auswirkt. Laut Literatur wurden mit kieselso-beschichteten Geweben bei der MB-Entfärbung Reaktionsraten von ca. 2,5 1/(l·min) erzielt. Dies wäre verglichen mit den besten hier erzielten Entfärbungsraten etwa fünfmal schneller (Lasa et al., 2010). Eine Herausforderung bleibt die Temperatur einer thermischen Nachbehandlung. Der beste Kompromiss scheint das Temperaturfenster zwischen ca. 500–550°C zu sein, bei dem der Rutil-/Anatas-Phasenübergang noch nicht zu stark ausgeprägt ist und gleichzeitig in vielen Fällen bereits eine passable Schichthftung erzielt werden kann. Für dünne Sol-Gel-Schichten wird in der Literatur eine ideale Behandlungstemperatur von 700°C angegeben (Yu et al.,

2002). Allerdings sind hierfür thermisch resistenterer reine Quarzgläser als Trägermaterial erforderlich. Insbesondere bei Kalk-Natron-Gläsern können schon ab 350°C Na⁺-Ionen aus dem Trägermaterial in die TiO₂-Schicht wandern (Yu und Zhao, 2000). Borosilikatgläser enthalten demgegenüber weniger Alkali- und Erdalkalimetalle, welche die Katalysatorschicht beeinträchtigen und sind thermisch robuster, wodurch das Glas weniger erweicht und zu Ionenwanderungen beiträgt. Dennoch erzielten auch die beiden beschichteten Kalk-Natron-Paneele WG3-UC und CS-UC300b gute Ergebnisse. Da für die Auswertungen die adsorptionsdominierte erste Stunde unbeachtet bleibt und sich in den Versuchen somit zu Beginn des berücksichtigten Zeitraums unterschiedliche MB-Konzentrationen in der Flüssigphase befinden können, wirkt sich dies auf die rechnerische Raum-Zeit-Ausbeute und die Halbwertszeit aus. Die berechnete Photoneneffizienz hängt darüber hinaus nicht nur von der Entfärbung, sondern auch von den jeweiligen optischen Eigenschaften der Beschichtungen ab. Je nach Parameter und auch aufgrund unterschiedlich guter Korrelationen mit den kinetischen Modellen sind daher die Paneele mit den besten Ergebnissen nicht immer identisch für alle Parameter. In Tabelle 4.13 sind zur Übersicht die jeweiligen Schichten mit den besten Werten der entsprechenden Beschichtungsklasse aufgeführt. Die schnellste Entfärbung erzielt mit einer Halbwertszeit von knapp über zwei Stunden die Wasserglasschicht WG5-B, während die beste Raum-Zeit-Ausbeute mit ca. 5,4 mmol/m³h von der Kieselsolschicht CS113 erreicht wird. Die relativ lichtundurchlässigen thermischen Schichten kommen auf hohe Photoneneffizienzen von bis zu 0,342 % (SPS-100/Zr).

Tabelle 4.13: Beste erzielte Ergebnisse von Halbwertszeit ($t_{1/2}$), Raum-Zeit-Ausbeute (STY) und Photoneneffizienz (η) innerhalb der jeweiligen Beschichtungsklassen

$t_{1/2}$ (h)	Bezeichnung	STY (mmol/m ³ h)	Bezeichnung	η (%)	Bezeichnung
41,20	APS-4	0,435	APS-4	0,184	APS-4
7,53	SPS-100/Zr	5,010	SPS-w10/2	0,342	SPS-100/Zr
8,96	TBOT-B	3,376	TBOT-B	0,156	TBOT-B
2,05	WG5-B	5,103	WG5-B	0,055	WG5-B
2,50	CS113	5,368	CS113	0,123	CS113
5,80	TA19-1	3,132	TA19-1	0,114	TA19-2
25,62	PVD-2	0,776	PVD-2	0,069	PVD-1

Ein signifikanter Unsicherheitsfaktor dieser Ergebnisse liegt in der Fehleranfälligkeit aufgrund schlecht quantifizierbarer Einflüsse, wie z. B. der Schichthftung oder einer möglichen Katalysatordeaktivierung. Zwar wurden mit einzelnen Paneelen bis zu ca. 30 Wiederholungszyklen getestet, andere wiederum waren bereits nach einem einzigen Versuch so stark beeinträchtigt oder beschädigt, dass keine weitere Wiederholung erfolgen konnte. Die Regeneration der beschichteten Paneele mit konzentriertem H₂O₂ bei externer UV-Bestrahlung (vgl. Kap. 4.3.3) nach jedem Versuch konnte zwar die

ggf. vorhandene Blaufärbung der Schichten rückgängig machen und diese reaktivieren. Dennoch könnten z. B. Reaktionszwischenprodukte oder Ausfällungen und Ablagerungen durch das beim Abbau von Methylenblau entstehende CO_2 mit Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen den Zugang zu photokatalytisch aktiven Zentren blockieren oder wirkungslose Elektron-Loch-Rekombinationen begünstigen (Robert et al., 2018). Auch dauerhafte UV-Bestrahlung kann chemische und physikalische Eigenschaften der Katalysatoren verändern. Für die zuverlässige Bewertung wären demnach weitergehende langfristige Untersuchungsreihen erforderlich.

4.6.2 Einfluss von Paneel- und Profiloberfläche

In Kapitel 4.6.1.7 wurde gezeigt, dass zwischen der gemessenen Lichtemission eines Paneels und dessen photokatalytischer Aktivität kein linearer Zusammenhang erkennbar ist. Die Aussagekraft ist jedoch aufgrund der unterschiedlichen Schichtstruktur bzw. Ungleichmäßigkeiten der Beschichtungen begrenzt, da mit den verfügbaren Methoden nicht die tatsächlich absorbierte Photonenzahl gemessen werden kann. Allerdings ist ein Vergleich zwischen beschichteten Trägerpaneelen mit und ohne Oberflächenmodifikation möglich. Hierbei lässt sich durch die Modifikation die photokatalytische Aktivität und damit der Wirkungsgrad in fast allen Fällen verbessern. Am deutlichsten tritt dies bei präkursorbasierten Sol-Gel-Schichten auf, bei denen mit Laserstruktur (100 ppi) eine Steigerung um 26,5 %, bei beidseitig sandgestrahlter Oberfläche (F60b) sogar um 49,3 %, erzielt werden konnte. Bei Kieselzol-Schichten beträgt die Verbesserung mit 100 ppi-Laserstruktur ca. 3,4 %, mit beidseitiger 300 ppi-Struktur etwa 5,7 %. Bei sandgestrahlten Paneelen schneidet die gröbere Körnung F60b (+ 15,7 %) besser ab als die feine Körnung F100b (+ 1,8 %). Einzig bei der Schicht WG5-B wurde durch die Oberflächenmodifikation keine Verbesserung festgestellt.

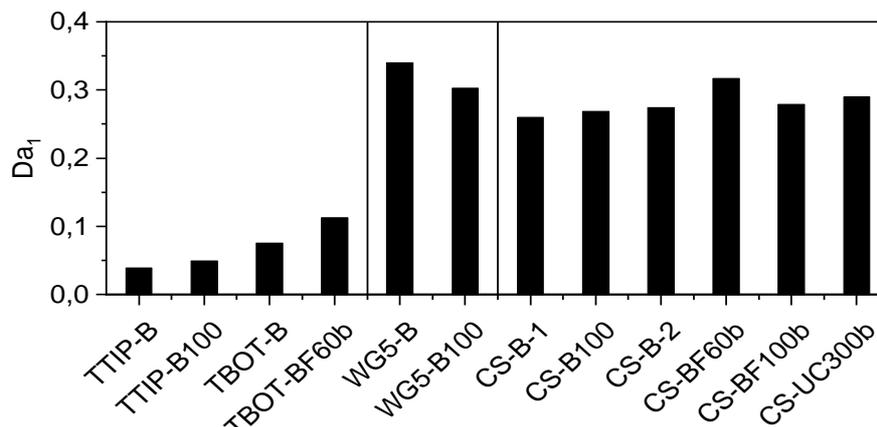


Abbildung 4.35: Einfluss der Trägerpaneelmodifikation auf die Entfärbungsleistung.

Auch die topografische Profiloberfläche einer Schicht beeinflusst die photokatalytische Aktivität. Aus der Literatur ist bekannt, dass rauere Oberflächen tendenziell besser abschneiden als glatte Schichten (Guillén-Santiago et al., 2010; Pichat, 2013). Abbildung 4.36 zeigt unter Berücksichtigung der Weißlichtinterferometriemessungen (Kap. 4.1.3), dass dieser Zusammenhang auch für die in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Schichten zutrifft. Vor allem Wasserglas- und Kieselzolschichten treten

hierbei positiv in Erscheinung. Unterdurchschnittlich schneiden die thermisch gespritzten Schichten ab, die zwar große spezifische Profiloberflächen aufweisen, diese aber aufgrund der geringeren Lichtdurchlässigkeit nicht optimal ausnutzen konnten.

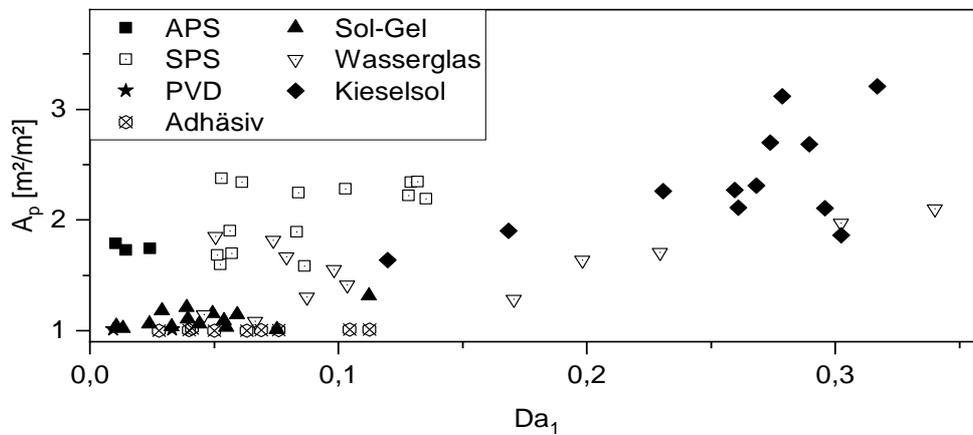


Abbildung 4.36: Einfluss der spezifischen Profiloberfläche auf die Entfärbungsleistung.

4.6.3 Variation der Farbstoffkonzentration

Wie in Abbildung 4.37 ersichtlich sinkt tendenziell die Entfärbungsrate mit steigender Anfangskonzentration $C_0(\text{MB})$. In einigen Fällen werden bei höheren Konzentrationen $> 10 \mu\text{mol/l}$ dennoch leicht bessere Ergebnisse erzielt. Allerdings flacht sich die photometrische Extinktionskurve der MB-Lösung mit zunehmender Konzentration ab (vgl. Abbildung 3.12 in Kap. 3.8.2.2), was zu einer größeren Messunsicherheit bei höheren Konzentrationen führt. Ein konzentrationsabhängiger Rückgang der Entfärbungsleistung für MB ist aus der Literatur für suspendierte Photokatalysatoren und frontalbeleuchtete immobilisierte Katalysatoren bekannt (Zhang et al., 2001; Tschirch et al., 2008a; Tayade et al., 2009; Dariani et al., 2016). Dies wird in der Regel auf die höhere Lichtabsorption höher konzentrierter Lösungen zurückgeführt, wodurch weniger Photonen zum Katalysator gelangen können.

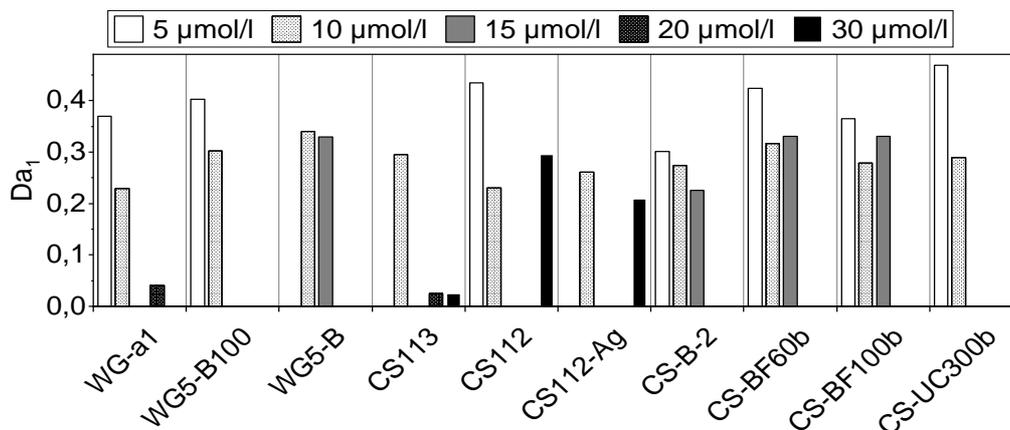


Abbildung 4.37: Entfärbungsrate bei verschiedenen Anfangskonzentrationen $C_0(\text{MB})$.

Sofern die Absorption in der Lösung vernachlässigbar ist, sollte bei einer Reaktion erster kinetischer Ordnung der exponentielle Abbau konzentrationsunabhängig sein und einen direkten Vergleich anhand der Halbwertszeit ermöglichen (Schnabel et al.,

2020b). Dies konnte in den hier gemachten Versuchen nicht beobachtet werden. Aufgrund der Bestrahlungsbedingungen kann die Ursache hierfür jedoch nicht in der Lichtabsorption des Mediums liegen. Möglicherweise führt die bei höheren MB-Konzentrationen verstärkte Blaufärbung der Katalysatoroberfläche dazu, dass weniger Licht an die äußere Katalysatoroberfläche dringen kann. Ein weiterer in der Literatur beschriebener Effekt könnte die bei höheren Konzentrationen verstärkte Bindung von OH^- -Ionen an MB sein, welche dann nicht mehr für die OH^\bullet -Bildung zur Verfügung stehen (Al-Shamali, 2013).

4.6.4 Einfluss der Umwälzrate

Eine Erhöhung der Umwälzrate geht in fast allen Fällen mit einer beschleunigten MB-Entfärbung einher (Abbildung 4.38). Ausnahmen bilden die Paneele WG5-B und CS-UC300b, wobei insbesondere bei CS-UC300b zum Zeitpunkt der Versuche mit 30 bzw. 90 ml/min die Beschichtung nicht mehr vollständig vorhanden war und diese Ergebnisse somit eine geringere Aussagekraft haben. Laut Literatur geht mit Erhöhung der Re -Zahl bis ca. 300 eine fast lineare Verbesserung der Reaktionsrate einher (vgl. Kap. 4.4.1). Mit den Umwälzraten dieser Arbeit werden mit Re -Zahlen zwischen ca. 0,05 und 0,15 zwar nur Werte im sehr niedrig-laminaren Bereich erreicht. Doch auch bereits in diesem Bereich wirkt sich eine Erhöhung der Umwälzrate nachweisbar vorteilhaft aus. Dies ist ein Hinweis, dass die photokatalytische Reaktion im Reaktor in den Experimenten dieser Arbeit u. a. durch konvektiven Stoffaustausch limitiert wird.

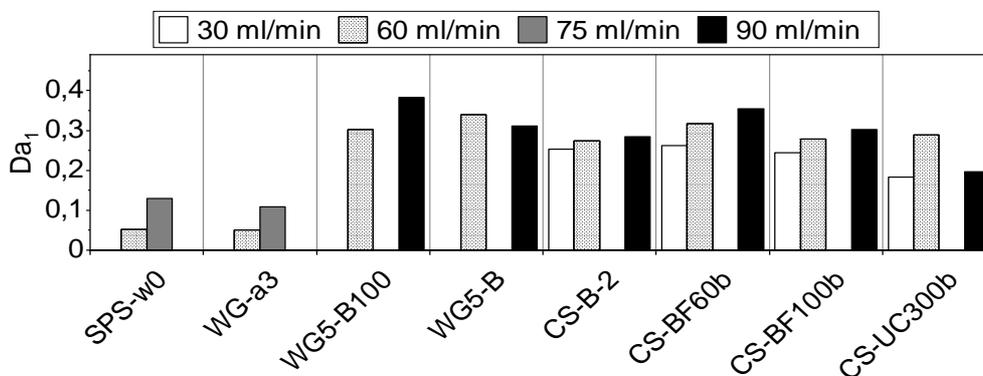


Abbildung 4.38: Einfluss der Umwälzrate auf die MB-Entfärbung.

4.6.5 pH-Wert

Mittels Ansäuern auf pH 3 lässt sich die Entfärbungsrate gegenüber dem arbiträren pH-Wert 6,6 steigern (Abbildung 4.39). Eine Erhöhung des pH-Werts auf pH 11 liefert ambivalente Ergebnisse, die im Falle von CS113 besser, bei WG-a1 schlechter als ohne pH-Regulierung ausfallen. Hierbei können mehrere Effekte eine bedeutende Rolle spielen. Im alkalischen Milieu wurde eine Verschiebung des Absorptionspeaks in den Bereich zwischen ca. 600–620 nm beobachtet, was auf verstärktes Vorkommen von $(\text{MB}^+)_2$ hindeutet. In saurer Umgebung wird durch Protonierung die Bildung der farblosen Leukoform von MB begünstigt (vgl. Kap. 2.1.2). Beide Effekte beeinflussen die photometrische Messung des Entfärbungsverlaufs.

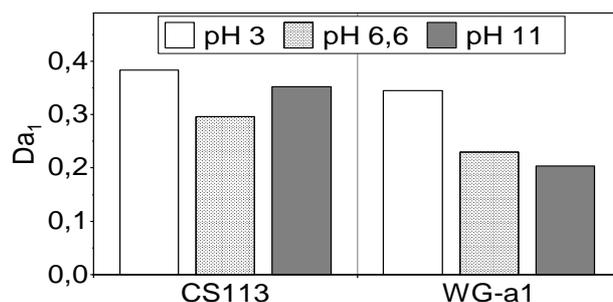


Abbildung 4.39: MB-Entfärbung bei abweichendem pH-Wert.

Als zweiter wichtiger Punkt fungiert die Farbstoffadsorption an den Katalysator. Die Zeta-Potenzialmessung von TiO_2 ergibt einen isoelektrischen Punkt bei knapp über pH 6 (vgl. Kap. 4.1.2). Unterhalb davon wird die Oberfläche zunehmend positiv geladen, was zur elektrostatischen Abstoßung von kationischen Molekülen führt. Andererseits ist für MB die N-Demethylierung bei pH 4 am stärksten ausgeprägt, wodurch eine stärkere Adsorption mit dem N-Atom über Wasserstoffbrückenbindungen an OH-Gruppen der TiO_2 -Oberfläche stattfindet (Zhang et al., 2001). Der dritte Punkt ist, dass die Bildung von $\text{OH}\cdot$ -Radikalen im alkalischen Milieu begünstigt wird (Jawad et al., 2016; Boczkaj und Fernandes, 2017). Entsprechend kontrovers sind die in der Literatur diskutierten Ergebnisse, welche zum Teil bei hohen pH-Werten (Houas et al., 2001; Tayade et al., 2009; Jawad et al., 2016; Dariani et al., 2016; Abdellah et al., 2018; Guillard et al., 2003) und zum Teil in saurer Umgebung (Marugán et al., 2006; Al-Shamali, 2013; Yasmina et al., 2014) bessere Abbauraten darstellen. Bei Verwendung von Glaspaneelen, wie im Falle dieser Arbeit, ist zudem zu beachten, dass der pH-Wert die Protonierung und Deprotonierung von Silanolgruppen an den Oberflächen beeinflusst (Behrens und Grier, 2001). Dies könnte sich langfristig auf die Haftungseigenschaften photokatalytischer Schichten auswirken.

4.6.6 Auswirkung einer Spiegelfolie an den Paneelkanten

Werden die offenen Paneelkanten mit einer Spiegelfolie beklebt, so wirkt sich dies auf die Entfärbungsrate aus. Entgegen der Erwartungen steigt diese in den meisten Fällen jedoch nicht an, sondern verschlechtert sich häufig sogar (Abbildung 4.40). Für wasserglasbeschichtete Paneele beträgt die Verschlechterung zwischen knapp 5 % (WG5-B100) und mehr als 40 % (WG-B100). Für die sehr transparenten nasschemisch-adhäsiven und PVD-Schichten beträgt der Rückgang durchschnittlich ca. 15 %, wobei einzelne Paneele (z. B. TA06-2 oder TA07-1) hiervon deutlich abweichen können. Möglicherweise ist die Verschlechterung bei diesen generell vergleichsweise schwach aktiven Schichten zum Teil auf den Wegfall der direkten Photolyse durch die Kantenabstrahlung zu erklären. Auch die Qualität der Kantenpolitur könnte hierbei eine Rolle spielen. Die kieselisolbeschichteten Paneele zeigen in drei von fünf Fällen eine Verbesserung der Entfärbungsleistung bei Einsatz der Spiegelfolie. Dies könnte u. a. auf die dickeren und dichten Schichten zurückzuführen sein, welche eine höhere laterale Abstrahlung besser absorbieren und in eine photokatalytische $\text{OH}\cdot$ -Radikalbildung umsetzen können.

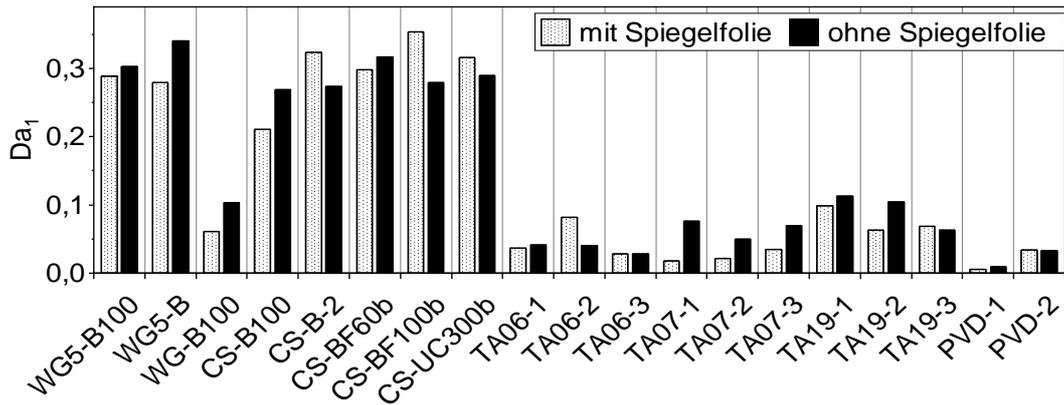


Abbildung 4.40: Auswirkung einer Spiegelfolie an den Paneelkanten auf die MB-Entfärbung.

4.6.7 Lichtpulsation

Bei pulsierender Bestrahlung halbieren sich die Gesamtanzahl der eingebrachten Photonen, aber auch der Energieaufwand für die Bestrahlung (siehe Kap. 3.3). Demnach geht die Entfärbungsrate zum Teil sehr deutlich zurück (Abbildung 4.41). Mit WG-a1 sowie einigen Kieselolschichten gibt es abweichende Ausnahmen, die vermutlich durch die überdurchschnittliche Nutzung und die vergleichsweise schlechte Schichthaftung beeinflusst waren. Da es sich bei den Werten mit kontinuierlicher Bestrahlung um Mittelwerte handelt, wären diese Werte mit stabileren Schichten eher höher anzusiedeln als im Diagramm dargestellt. Ein klareres Bild ergibt die Betrachtung der Photoneneffizienzen, die sich mit Pulsation deutlich verbessern. Der Effekt, dass mit reduzierter Bestrahlungsleistung die Quantenausbeute zunimmt, wurde auch bereits in der Literatur diskutiert (Ohko et al., 1997; Tokode et al., 2014).

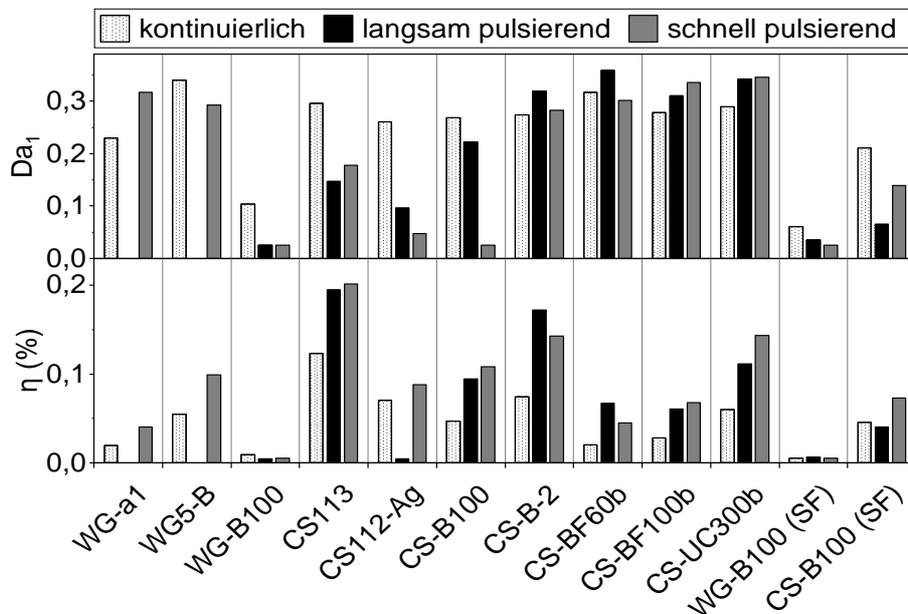


Abbildung 4.41: MB-Entfärbungsrate und Photoneneffizienz bei pulsierender Bestrahlung.

4.6.8 Lichtwellenlänge

Eine Bestrahlung mit sichtbarem Licht erreichte bei den drei untersuchten Paneelen zwischen 11,3 % (CS-B100 blau) und 29,2 % (WG-B100 weiß) der Entfärbungsleistung einer vergleichbaren UV-A-Photokatalyse (Abbildung 4.42). Bei den beiden oberflächenmodifizierten Trägerpaneelen scheint die weiße LED-Bestrahlung etwas besser zu funktionieren. Dies könnte auch daran liegen, dass sich das Emissionsspektrum der weißen LEDs zum Teil mit dem Absorptionsspektrum von MB überschneidet und so möglicherweise photolytische Reaktionen stattfinden (siehe auch Kap. 2.1.2 und 3.8.2.2). Bei der mit Silbernitrat behandelten Schicht CS112-Ag hat offensichtlich die Bandlückenverschiebung (siehe Kap. 3.6.3.3) funktioniert, sodass mit der blauen Bestrahlung bessere Ergebnisse als mit weiß erzielt werden konnten. Bei weißen LEDs ist zwar ebenfalls ein Blauanteil im Emissionsspektrum vorhanden, dieser ist jedoch deutlich schwächer als bei rein blauen LEDs (siehe Kap. 3.3). Eine photokatalytische Wirksamkeit bei sichtbarem Licht könnte insbesondere für solare Anwendungen interessant werden, da der VIS-Anteil im Gegensatz zu UV im Solarspektrum überproportional hoch ist und deutlich weniger von der Atmosphäre absorbiert wird.

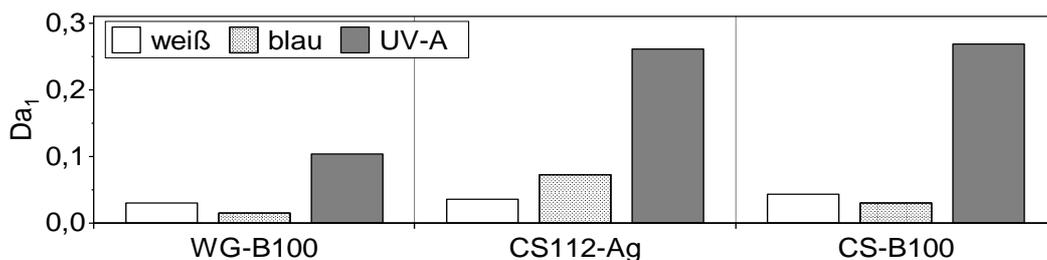


Abbildung 4.42: Vergleich weißer, blauer und UV-A LEDs bei der TiO₂-Photokatalyse.

4.6.9 Zugabe von Wasserstoffperoxid

Mit H₂O₂-Zugabe wurden zwei photokatalytische Wasserglas- und zwei Kieselol-Schichten getestet. Das externe Oxidationsmittel H₂O₂ wirkt in Kombination mit der TiO₂-Photokatalyse als Elektronenakzeptor und zerfällt in ein Hydroxylradikal und ein Hydroxidion (Boczkaj und Fernandes, 2017):



In allen getesteten Fällen wurde der Gelöstsauerstoffgehalt durch die H₂O₂-Zugabe in den Sättigungsbereich gehoben. Obwohl sich die H₂O₂-Konzentration anfangs sehr schnell verringerte, war nach fünf Stunden Reaktionsdauer noch immer ca. ein Drittel der ursprünglich dosierten H₂O₂-Menge vorhanden. Mit einem einzigen Ausreißer lassen sich mit niedriger H₂O₂-Zugabe von 20 mg/l leichte und mit 340 mg/l deutlich bessere Entfärbungsraten beobachten (Abbildung 4.43). Die Werte der absoluten Entfärbung zeigen, dass mit 340 mg/l H₂O₂ und Kieselol-Schichten die besten Ergebnisse erwirkt wurden. Bei den generell photokatalytisch aktiveren Kieselol-Schichten fällt der relative Unterschied bei hoher Dosierung mit Faktor 1,7 bzw. 2,1 weniger stark aus als bei photokatalytisch schwächeren Wasserglas-Schichten. Bei diesen wurden Stei-

gerungen um Faktor 3,7 bzw. 4,6 gegenüber dem Referenzversuch ohne H₂O₂-Dosierung erreicht. Gegenüber reiner Photolyse von H₂O₂ (Kap. 4.5.2) lässt sich mit einer H₂O₂-Dosis von 20 mg/l in Kombination mit TiO₂ im Schnitt eine deutliche Verbesserung erreichen. Bei 340 mg/l H₂O₂ fällt der Unterschied zwischen photokatalytischen und unbeschichteten Paneelen sehr viel kleiner aus. Referenzversuche mit den jeweiligen H₂O₂-Konzentrationen bei beschichteten Paneelen ohne Bestrahlung fallen bis auf eine Ausnahme schlechter aus als die photokatalytische Entfärbung, allerdings besser als Dunkelversuche mit H₂O₂ ohne TiO₂. Die Blasenentstehung durch überschüssiges O₂ wurde vor allem bei hohen H₂O₂-Konzentrationen beobachtet und trat bei beleuchteten Paneelen stärker auf als im unbeleuchteten Referenzversuch.

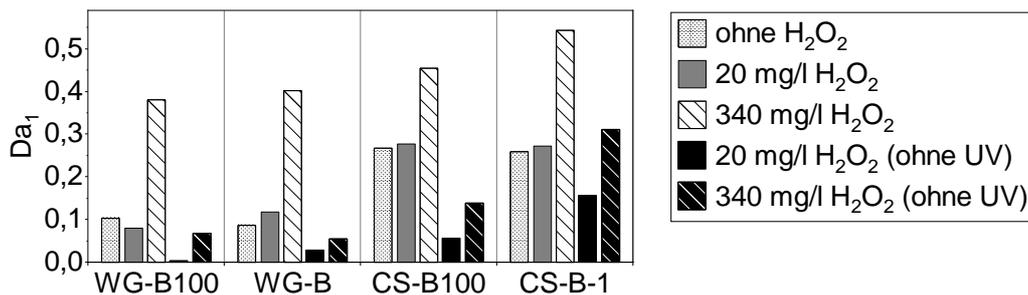


Abbildung 4.43: MB-Entfärbungsrate bei der TiO₂-Photokatalyse mit Zugabe von H₂O₂.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich mehrere grundsätzliche Erkenntnisse ableiten. Vor allem hat eine stark überstöchiometrische H₂O₂-Dosierung absolut betrachtet die größte Auswirkung auf das Entfärbungsergebnis. Signifikant positive Synergie-Effekte von TiO₂ und H₂O₂ stellen sich überwiegend bei geringen H₂O₂-Dosen ein. In keinem einzigen Fall wurde die MB-Lösung innerhalb von fünf Stunden vollständig entfärbt, trotz der teilweise sehr hohen H₂O₂-Dosis und einer überproportional hohen Zehrung von mehreren hundert Milligramm pro Liter. Dies deutet darauf hin, dass mittels photokatalytisch erzeugter e⁻/h⁺-Ladungsträgerpaare zwar in vielen Fällen die Aktivierungsenergie für den Zerfall von H₂O₂ aufgebracht wurde, dabei aber keine signifikanten Mengen an zusätzlichen OH•-Radikalen erzeugt wurden. Bleibt der Photokatalysator unbestrahlt, sodass keine Ladungsträgerpaare entstehen können, wird dennoch durch bloße Anwesenheit von TiO₂ ein besseres Entfärb-Ergebnis erzielt. Eine solche katalytische Selbstzerersetzung wird auch in der Literatur beschrieben und wirkt besonders vorteilhaft bei sehr kleinen TiO₂-Partikelgrößen (Sánchez et al., 2013; Wiedmer et al., 2016). Dies könnte das bessere Abschneiden der Kieselol-Schichten im Dunkeln erklären, welche mit ca. 2,4 m²/m² eine deutlich größere spezifische Oberfläche aufweisen als die Wasserglas-Schichten mit 1,3 bzw. 1,4 m²/m² (siehe Kap. 4.1.3).

4.7 Einfluss der Wassermatrix

Bei jeweils vier verschiedenen photokatalytisch beschichteten, sowie bei fünf unbeschichteten, teilweise oberflächenmodifizierten Paneelen wurde die MB-Entfärbung im Labormaßstab zusätzlich zum Reinstwasser auch in einer Brunnenwassermatrix und im Ablauf des Mikrosiebs der Forschungskläranlage Stuttgart-Büsnau untersucht. Eine

4. Ergebnisse und Diskussion

tabellarische Übersicht der Ergebnisse befindet sich in Anhang A.19. Die Medien differenzieren in ihrer Zusammensetzung (vgl. Kap. 3.7 und Anhang A.4). Das Brunnenwasser (BW) unterscheidet sich durch seine deutlich höhere Leitfähigkeit und den Gehalt an anorganischen Inhaltsstoffen wie Mineralien, Härtebildnern und Erdalkalimetallen vom Reinstwasser (RW). Der Mikrosiebablauf (MS) hat hingegen einen im Vergleich zu den beiden anderen Medien verhältnismäßig hohen Anteil organischer Inhaltsstoffe. Bei BW stieg der pH-Wert im Laufe der Versuche auf über pH 8 an. In einigen Fällen kam es durch den pH-Anstieg zu Ausfällungen im Reaktorsystem und in der Messküvette, was auf die Bildung schwer löslicher Hydroxide hindeutet. Um die Aussagekraft der Absorptionsmessungen sicherzustellen wurde in diesen Fällen der pH-Wert mit H_2SO_4 wieder leicht abgesenkt, sodass keine Niederschläge mehr in der Küvette auftraten. Bei Dosierung von 340 mg/l H_2O_2 war eine pH-Korrektur nicht notwendig. Die durchschnittliche Leitfähigkeit sank im Versuchsverlauf von 1.020 $\mu S/cm$ auf ca. 860 $\mu S/cm$. Dies könnte zum Teil auf Hydroxyd-Niederschläge zurückzuführen sein, da es mit dem pH-Verlauf und dem Vorkommen von Ausfällungen korreliert. Der Sauerstoffgehalt bewegte sich in allen Fällen nahe der Sättigungsgrenze. Auch beim Mikrosiebablauf wurde ein pH-Anstieg auf durchschnittlich pH 8,1 gemessen, wobei dort keine Ausfällungen beobachtet wurden. Der pH-Anstieg verursacht jedoch eine minimale Verschiebung der Absorptionsspitze zu niedrigeren Wellenlängen (vgl. Kap. 2.1.2 und Kap. 4.6.5). Die mittlere Leitfähigkeit stieg nur leicht von ca. 1.005 $\mu S/cm$ auf etwa 1.039 $\mu S/cm$ an. Der Sauerstoffgehalt war etwas niedriger als in den beiden anderen Fällen, betrug jedoch selten weniger als 7,5 mg/l. Die kritische Grenze von 5 mg/l O_2 wurde zu keinem Zeitpunkt unterschritten (vgl. Kap. 2.2.5.2).

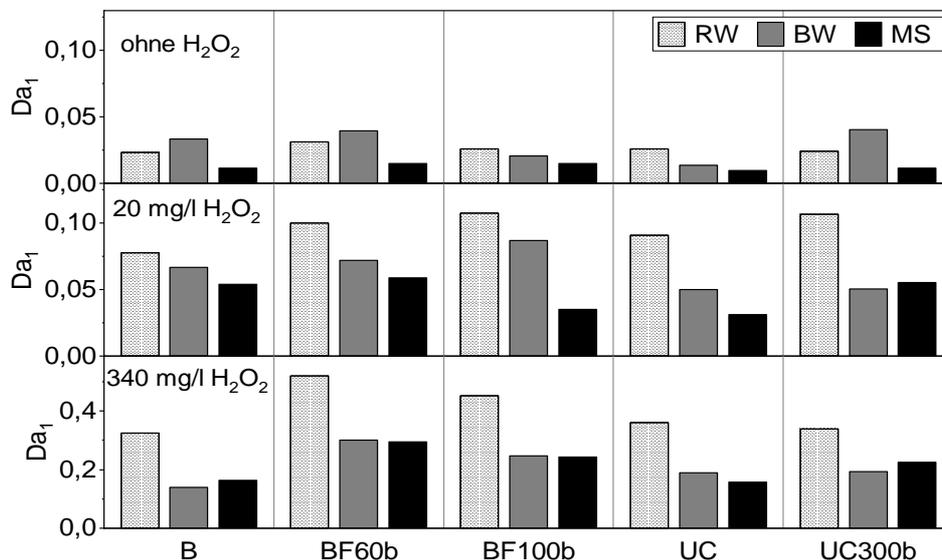


Abbildung 4.44: Einfluss der Hintergrundmatrix auf die UV-A-Photolyse mit und ohne Zugabe von H_2O_2 (RW: Reinstwasser; BW: Brunnenwasser; MS: Ablauf Mikrosieb).

Abbildung 4.44 zeigt die Entfärbungsergebnisse der unbeschichteten Paneele mit und ohne H_2O_2 -Zugabe. In drei von fünf Fällen gelingt eine rein photolytische Entfärbung in BW besser als in RW, allerdings auf sehr niedrigem Gesamtniveau. Möglicherweise werden Ionen der BW-Matrix durch UV-A Licht angeregt und tragen so mit zu einer oxidativen Entfärbung bei (indirekte Photolyse). Anders sieht es bei Zugabe von H_2O_2

aus, wo in RW, mutmaßlich aufgrund der fehlenden Stör-Ionen und Radikalfänger, die besten Ergebnisse erzielt werden. Vorhandene Härtebildner fungieren hier offensichtlich stärker als OH•-Abfänger denn als Co-Katalysatoren (vgl. Kap. 2.2.5.2). Zwar ist der Gesamteisengehalt im BW kaum geringer als die Eisenzugabe bei den Photo-Fenton-Versuchen (Kap. 4.5.3). Eine Analyse (vgl. Anhang A.4) zeigt jedoch, dass hiervon nur ein sehr geringer Anteil auf Fe^{2+} -Ionen zurückzuführen ist, welche bei Oxidation in der Lage sind Elektronen abzugeben. Dies lässt vermuten, dass die Rolle von fenton-ähnlichen Reaktionen allenfalls sehr schwach in das Ergebnis mit einfließt.

Mehrheitlich schneidet mit H_2O_2 -Gabe die BW-Matrix besser ab als die MS-Matrix. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die höhere UV-A Absorption des Mikrosiebablaufs sein (vgl. Anhang A.5). Aber auch gelöste organische Bestandteile können durch Zehrung der gebildeten Radikale den MB-Abbau verzögern (Shi et al., 2020). Im Durchschnitt ist das Bestimmtheitsmaß für eine Reaktionskinetik erster Ordnung tendenziell etwas geringer als bei RW, was auf parallel zur Entfärbung ablaufende Nebenreaktionen deutet.

Abbildung 4.45 stellt die Entfärbungsergebnisse der photokatalytischen Versuche ohne und mit zusätzlicher H_2O_2 -Gabe dar. Mehrheitlich wird in der RW-Matrix das beste Ergebnis erzielt, in manchen Fällen auch in der BW-Matrix. Vor allem bei stark überstöchiometrischer H_2O_2 -Dosis schneidet BW in drei von vier Fällen besser als RW ab. Dies unterscheidet die Ergebnisse mit und ohne Photokatalysator. Offensichtlich wird in der ionenreicheren und oxidativen Umgebung die katalytische ROS-Bildung begünstigt (vgl. Kap. 2.2.5.2).

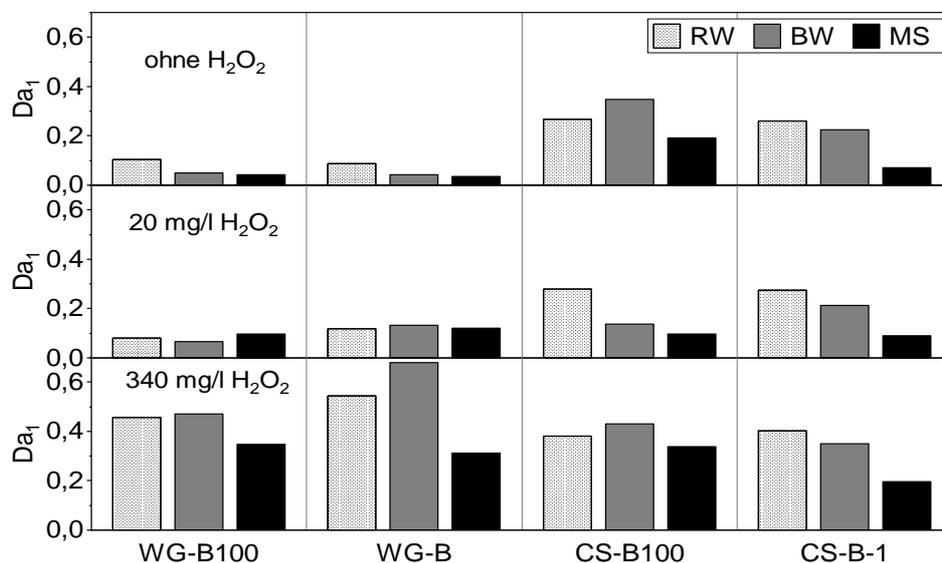


Abbildung 4.45: Einfluss der Hintergrundmatrix auf die MB-Entfärbung mit photokatalytisch beschichteten Paneelen ohne und mit H_2O_2 -Zugabe (RW: Reinstwasser; BW: Brunnenwasser; MS: Ablauf Mikrosieb).

Die MS-Matrix schnitt im Vergleich zu den beiden anderen Medien am schlechtesten ab. Neben einer Radikalzehrung durch organische Inhaltsstoffe kommt hier auch eine potenzielle Adsorption der enthaltenen ungelösten Stoffe an die aktive Katalysatoroberfläche erschwerend hinzu, wodurch diese blockiert und verkleinert wird. Auch die

Oberflächenadsorption sonstiger gelöster Stoffe konkurriert mit der Absorption von MB, was u. a. von der entsprechenden Molekülstruktur abhängt (Irawaty et al., 2014). Viele Ionen neigen nach einer Reaktion mit $\text{OH}\cdot$ zur Formation einer Salz-Doppelschicht auf Katalysatoroberflächen (Guillard et al., 2003). Demgegenüber stehen andere Studien, welche bei der Entfernung von Mikroverunreinigungen mit immobilisierten Photokatalysatoren nur geringe Einflüsse der Hintergrundmatrix auf den Stoffabbau feststellen konnten (Schnabel et al., 2020b).

Bei den Absorptionsspektren (Anhang A.12) reduziert sich im Versuchsverlauf in allen Fällen die Absorption bei niedrigen Wellenlängen zwischen ca. 200–320 nm. Da eine Korrelation des SAK_{254} mit gelösten organischen Substanzen bereits vielfach beobachtet und beschrieben ist (vgl. Kap. 3.8.2.1) und sich $\text{OH}\cdot$ -Radikale wenig selektiv verhalten (vgl. Kap. 2.2.1) ist davon auszugehen, dass parallele Oxidationsreaktionen zulasten der MB-Entfärbung stattfinden. Bei Vorkommen von H_2O_2 überlappt sich dessen Absorptionsspektrum jedoch mit dem SAK_{254} , sodass der Rückgang auch schon durch den bloßen Zerfall von H_2O_2 beeinflusst wird und die Aussagekraft der Messung mindert. Auch zur Beurteilung von Zwischen- und Nebenprodukten reicht der Informationsgehalt der gemessenen Spektren nicht aus. Dies müsste ggf. über ergänzende chromatografische und massenspektrometrische Verfahren oder Toxizitätstests analysiert werden, war jedoch kein Bestandteil der Fragestellung dieser Arbeit.

4.8 Diskussion und Vergleich der untersuchten Verfahren

Nachfolgend werden die Ergebnisse aller untersuchten Verfahren anhand der dimensionslosen ersten Damköhler-Zahl verglichen. Dies ermöglicht es u. a. die bei heterogenen Verfahren durch schnelle Adsorptionsvorgänge überlagerte Anfangszeit auszublenken. Auch kann die kurze Reaktionszeit der Photo-Fenton-Versuche Berücksichtigung finden, um einen insgesamt genaueren und aussagekräftigeren Vergleich zu erzielen. Die Diagramme sind zudem gegliedert nach betriebs- und anwendungsrelevanten Parametern. Sie stellen somit eine zusammengefasste und verallgemeinerte Ansichtswiese dar, welche nicht im Einzelnen die Parameter der Material- und Werkstoffhintergründe darstellen. Detailliertere Informationen hierzu können den vorherigen Kapiteln, sowie dem Anhang entnommen werden.

4.8.1 UV-A Photolyse

Abbildung 4.46 zeigt die Ergebnisse der UV-A Photolyse, wobei nur beim Standardversuch alle verfügbaren Paneelen eingesetzt wurden und ansonsten jeweils nur eine Auswahl davon. Insgesamt liegen alle Photolyse-Ergebnisse auf sehr niedrigem Niveau und die Abweichung durch veränderte Parameter ist meist gering. Den größten Einfluss üben niedrige Farbstoffkonzentrationen sowie die Hintergrundmatrix aus. Eine naheliegende Vermutung ist die bei niedrigen Konzentrationen verbesserte Strahlungstransmission, bzw. die bei Vorkommen ungelöster Feststoffe im MS-Ablauf erhöhte Strahlungsabsorption in der Matrix. Die theoretische Halbwertszeit liegt für eine Startkonzentration von $5 \mu\text{mol/l}$ MB bei etwa 20–25 h, in MS-Matrix zwischen 100–

150 h. Die größten ermittelten Raum-Zeit-Ausbeuten von ca. 0,6 mmol/m³·h mit B50 und B200 bei 10 µmol/l MB können als Ausreißer betrachtet werden. Im Mittel kann ansonsten von etwa 0,2–0,25 mmol/(m³·h) ausgegangen werden, in MS-Matrix von ca. 0,1 mmol/(m³·h). Die durchschnittliche Photoneneffizienz lag bei etwa 0,01 %, wobei die höchsten Werte von bis zu 0,08 % mit unbehandelten Borosilikatpaneelen erzielt wurden. In der Literatur werden für MB-Konzentration von 10 µmol/l mit UV-Leuchtstoffröhren bei Bestrahlungsstärken zwischen 4 und 10 W/m² Photoneneffizienzen von 0,06–0,09 % angegeben (Tschirch et al., 2008b).

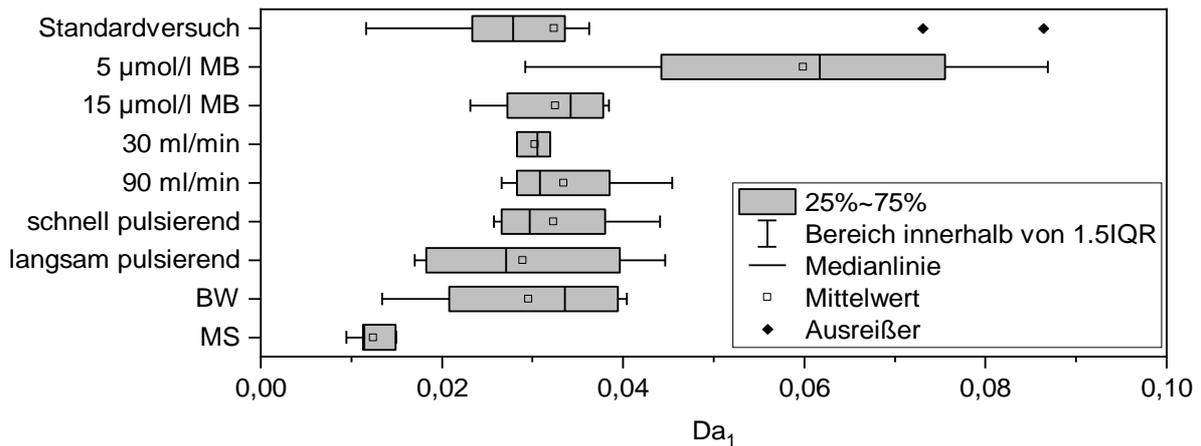


Abbildung 4.46: Übersicht der Laborversuche zur MB-Entfärbung mit direkter UV-A Photolyse (Angaben als Abweichung zum Standardversuch mit $C_{0,MB} = 10 \mu\text{mol/l}$ in Reinstwasser, $Q = 60 \text{ ml/min}$).

4.8.2 Photolyse von Wasserstoffperoxid

Die UV-A Photolyse von H₂O₂ wurde mit einer engeren Auswahl der verfügbaren Leuchtpaneelen getestet. Die Ergebnisse in Abbildung 4.47 demonstrieren eine 2–3-fache Verbesserung der Entfärbung mit Zugabe von 20 mg/l H₂O₂ im Vergleich zur reinen Photolyse. Bei stark überstöchiometrischer Dosierung von 340 mg/l H₂O₂ beträgt die Entfärbungsrate in etwa das 10-fache der reinen Photolyse und etwa das 4–5-fache gegenüber 20 mg/l H₂O₂. Nachteilig wirkt sich die Verwendung von sichtbarem Licht aufgrund des geringeren Absorptionskoeffizienten (vgl. Anhang A.5), sowie einer ionen- und feststoffreicheren Hintergrundmatrix aufgrund radikalzehrender Eigenschaften aus. Die berechnete Halbwertszeit beträgt bei 20 mg/l H₂O₂ ca. 14–19 h in RW und bei abweichender Wassermatrix durchschnittlich etwa 20–30 h. Mit 340 mg/l H₂O₂ reduziert sie sich auf ca. 3–5 h für RW, bzw. etwa 5–10 h für BW und MS. Bei 20 mg/l H₂O₂ werden Raum-Zeit-Ausbeuten ca. im Bereich 0,5–0,7 mmol/(m³·h) für RW ermittelt, ca. 0,4–0,5 mmol/(m³·h) für BW und etwa 0,3–0,4 mmol/(m³·h) für MS. Mit 340 mg/l H₂O₂ werden 1,4–1,75 mmol/(m³·h) im RW erzielt, mit den beiden anderen untersuchten Matrices liegt die Ergebnisspanne zwischen 0,85–1,6 mmol/(m³·h). Die Photoneneffizienz hängt von der Lichtwellenlänge, von der Paneelabstrahlung und von der H₂O₂-Konzentration ab und beträgt zwischen 0,001 % für blaue LEDs mit dem UC300b-Paneel bei 20 mg/l H₂O₂ bis hin zu 0,25 % für UV-A LEDs mit 340 mg/l H₂O₂ und einem nicht-modifizierten Borosilikat-Paneel. Die spezifisch notwendige Strahlungsdosis für den MB-Abbau um eine Zehnerpotenz-Größenordnung errechnet sich

4. Ergebnisse und Diskussion

im Durchschnitt zu 72.126 mJ/cm^2 , bestenfalls mit unbehandeltem Borosilikatpaneel und $340 \text{ mg/l H}_2\text{O}_2$ zu ca. 974 mJ/cm^2 . Für UV-C Strahler liegen übliche Werte für die Oxidation von Schadstoffen mittels UV/ H_2O_2 -Verfahren bei $50\text{--}800 \text{ mJ/cm}^2$ mit H_2O_2 -Konzentrationen zwischen $2,6\text{--}15,3 \text{ mg/l}$ (Miklos et al., 2019; Miklos et al., 2018a).

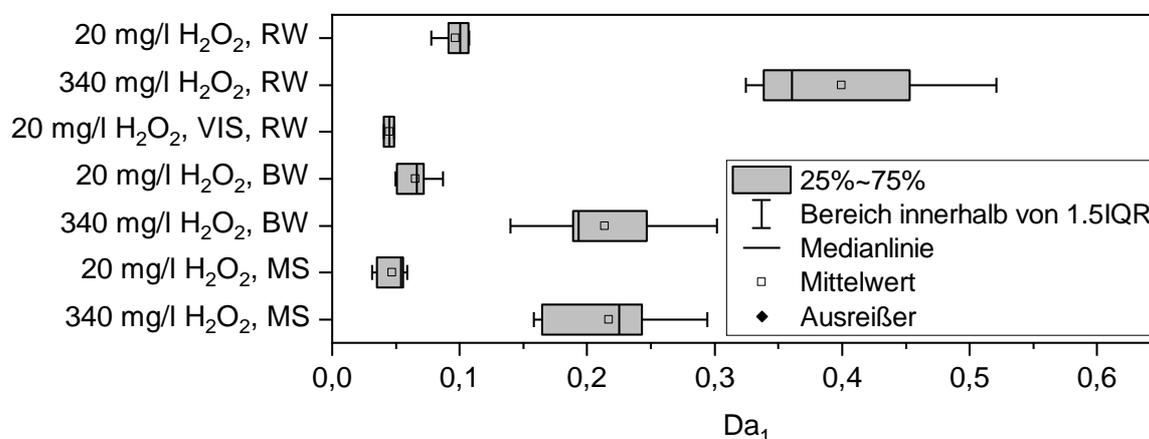


Abbildung 4.47: Übersicht der Laborversuche zur MB-Entfärbung mittels UV-A Photolyse von H_2O_2 ($C_{0,MB} = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$).

4.8.3 Photo-Fenton

Mit Photo-Fenton-Einstellungen werden selbst bei arbiträrem oder leicht alkalischem pH-Wert sehr gute Ergebnisse erzielt, obwohl die H_2O_2 -Zugabe mit $1,7 \text{ mg/l}$ nur ein Bruchteil gegenüber den UV-A/ H_2O_2 -Versuchen ausmacht (Abbildung 4.48). Bei zusätzlichem Ansäuern lässt sich die Entfärbung noch einmal sehr stark beschleunigen, sodass bei pH 2 etwa der 3-fache Umsatz im Vergleich zur Photolyse von $340 \text{ mg/l H}_2\text{O}_2$ erzielt wird. Wie auch bei der reinen UV-A Photolyse wirken sich niedrigere Farbstoffkonzentrationen vorteilhaft aus und zeigen bessere Ergebnisse. Der Unterschied zwischen der H_2O_2 -Einzeldosierung bei Versuchsbeginn und einer gestaffelten Dosierung fällt in diesem Kontext relativ klein und leicht zugunsten der Staffeldosierung aus.

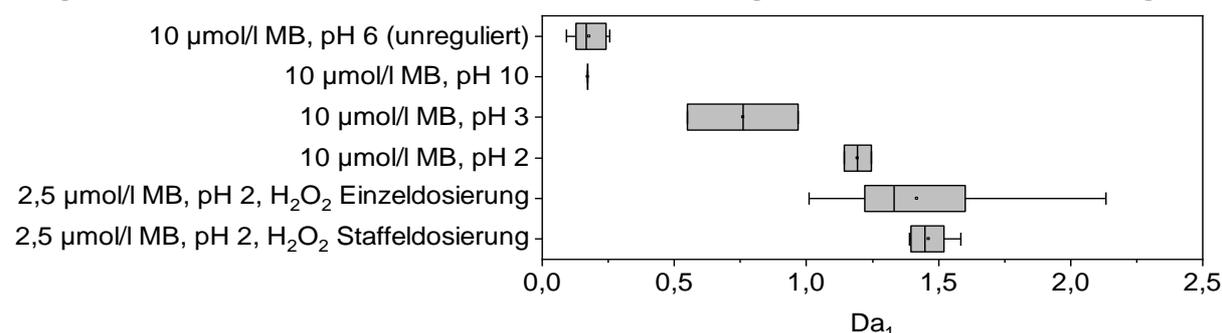


Abbildung 4.48: Übersicht der Laborversuche zur MB-Entfärbung mittels Photo-Fenton-Oxidation (MB in RW, $Q = 60 \text{ ml/min}$).

Die berechnete Halbwertszeit bei $10 \mu\text{mol/l MB}$ beträgt ohne pH-Regulierung ca. $1,5\text{--}4 \text{ h}$ und kann durch Ansäuern auf pH 2 bis auf ca. 19 Minuten reduziert werden. Mit $2,5 \mu\text{mol/l MB}$ war die durchschnittliche Halbwertszeit ca. 16 Minuten, im besten Fall (UC10) mit H_2O_2 -Einzeldosierung wurde eine Halbwertszeit von knapp 10,5 Minuten erreicht. Umgerechnet auf die Raum-Zeit-Ausbeute wird im sauren Milieu bei einer

Anfangskonzentration von 2,5 $\mu\text{mol/l}$ MB im Mittel ca. 5 $\text{mmol}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ umgesetzt, bei einer Startkonzentration von 10 $\mu\text{mol/l}$ MB sogar bis zu maximal knapp 15 $\text{mmol}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$. Die mittlere Photoneneffizienz liegt bei ca. 0,2 % und beträgt mit einem nicht-modifizierten Borosilikatglas-Paneel bei pH 2 und 2,5 $\mu\text{mol/l}$ MB maximal 0,96 %.

4.8.4 Suspendierte Photokatalysatoren

Abbildung 4.49 stellt die Entfärbungsergebnisse mit suspendierten TiO_2 -Photokatalysatoren und die Korrelation der Umsatzrate mit zunehmender TiO_2 -Konzentration dar. Bei der höchsten untersuchten Konzentration von 200 mg/l P25 lassen sich sehr gute Ergebnisse erzielen, die vergleichbar sind mit der UV-A Photolyse von 340 mg/l H_2O_2 . Mit 10–20 mg/l P25 sind die Ergebnisse etwa vergleichbar zur UV-A Photolyse von 20 mg/l H_2O_2 . Die anderen Katalysatormaterialien schneiden schlechter ab, darunter insbesondere das kommerziell erhältliche P25/20, sowie eine empirisch eisendotierte Variante von P25. Gründe dafür liegen in der Partikelgröße bzw. der spezifischen Oberfläche, sowie bei der eisendotierten Variante möglicherweise auch in einer ungünstigen Verschiebung des Zeta-Potenzials. Das kohlenstoffdotierte KC7000 liefert jedoch gegenüber dessen undotierter Form KC7050 im Mittel um knapp ein Viertel bessere Ergebnisse und ist nach P25 der zweitbeste getestete Photokatalysator. Halbwertszeiten liegen etwa zwischen 10–30 h mit 10 mg/l P25 und kaum besser mit 200 mg/l eisendotiertem P25. Die kürzesten Halbwertszeiten werden mit 200 mg/l reinem P25 erreicht und liegen bei ca. 3–4 h, im besten Fall (UC300t) bei 2,5 h. Die mittlere Raum-Zeit-Ausbeute mit 200 mg/l beträgt etwa 0,8–1 $\text{mmol}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$. Der Spitzenwert von 1,9 $\text{mmol}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ wurde mit 200 mg/l P25 und dem Leuchtpaneel UC100 erreicht. Durchschnittlich liegt die Photoneneffizienz mit 200 mg/l suspendiertem TiO_2 bei etwa 0,03 %, maximal bei 0,17 % mit nicht-modifiziertem Borosilikatpaneel.

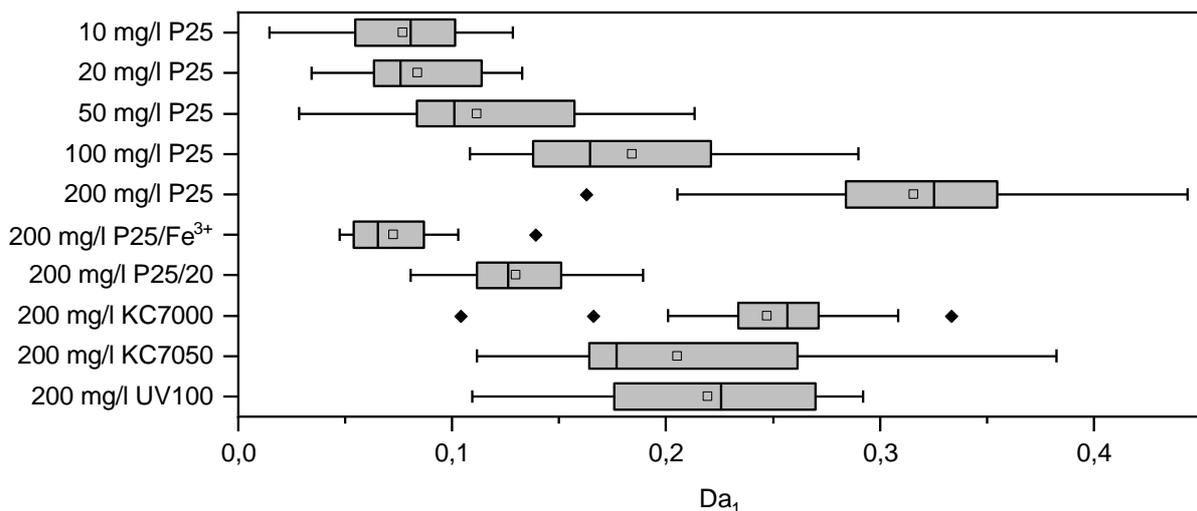


Abbildung 4.49: Übersicht der Laborversuche zur MB-Entfärbung mit suspendierten TiO_2 -Photokatalysatoren ($C_{0,MB} = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$).

4.8.5 Photokatalytisch beschichtete Paneele

Bei photokatalytisch beschichteten Leuchtpaneelen zeigte sich, dass die Art und Qualität der Beschichtung essenzielle Schlüsselfaktoren für das Entfärbungsergebnis darstellen. Der Unterschied zwischen einzelnen Schichten im Standardversuch unter identischen Randbedingungen liegt im Extremfall bei mehr als Faktor 100 (vgl. Kap. 4.6.1). So zeigen PVD-Schichten, Sol-Gel-Schichten aus TiO_2 -Präkursoren, nasschemische Adhäsivschichten mit kommerziellen erhältlichen Produkten und thermisch gespritzte Schichten eher unterdurchschnittliche photokatalytische Leistungen. Bei den drei letztgenannten lässt das Aufkommen einiger positiver Ausreißer zumindest erwarten, dass das Potenzial nach oben mit den getesteten Schichten bei weitem noch nicht ausgereizt ist. Deutlich abheben können sich wasserglasbeschichtete Paneele, sowie insbesondere Kieselol-Schichten, welche im Mittel etwa dreimal so gut abschnitten wie die anderen getesteten Schichten. Ein Vergleich suspendierter TiO_2 -Partikel ist aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen eher schwierig. Für photokatalytische Schichten gilt annähernd, dass für jeden μm Schichtdicke die Katalysatorbeladung etwa $1,5\text{--}2\text{ g/m}^2$ beträgt (Leblebici et al., 2015a). Bezogen auf die Versuche dieser Arbeit wären beschichteten Paneele also mit einer TiO_2 -Suspension von ca. $15\text{--}20\text{ mg/l}$ für PVD-Schichten und sehr dünne nasschemische Schichten, sowie bis zu ca. $90\text{--}120\text{ mg/l}$ für dickere thermisch gespritzte Schichten zu vergleichen (vgl. Kap. 4.1.3). Unter diesem Gesichtspunkt schneiden die Kieselol-Schichten im Durchschnitt sogar besser ab als Suspensionen mit äquivalenter TiO_2 -Konzentration, obwohl die Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen Katalysator und Farbstoff theoretisch viel geringer ist. Eine mögliche Erklärung ist, dass die tatsächlich bestrahlte Katalysatoroberfläche aufgrund der rückwärtigen Bestrahlung größer ist und gleichzeitig die gute Porosität der Schicht dafür sorgt, dass der Stoffaustausch nicht zu stark limitiert wird.

Bei der Variation von Betriebs- und Matrixparametern wurden jeweils eine entsprechende Auswahl aller Paneel-Prototypen getestet. Dabei zeigt sich, dass die Entfärbungsgeschwindigkeit mit steigender Farbstoffkonzentration tendenziell sinkt. Dies könnte auf photonische Effekte (Lichtabschirmung) als auch auf chemische Effekte zurückzuführen sein (siehe Kap. 4.6.3). Eine Erhöhung der Umwälzrate führte erwartungsgemäß zu einer besseren Entfärbung, da dies den Flüssigkeitsaustausch und die Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen Farbstoffmolekülen und Hydroxylradikalen begünstigt. In den empirischen Versuchen dieser Arbeit mit MB wirkte sich ein saures Milieu tendenziell vorteilhaft auf die Entfärbung aus. Die Versuche zeigen aber auch, dass sich Farbstoffkonzentration oder Umwälzrate stärker auf den Entfärbungserfolg auswirken als der pH-Wert. Die Verwendung von sichtbarem Licht ist zwar wünschenswert, kann sich aber nicht gegenüber UV-A behaupten. Allenfalls bei der silberdotierten Kieselol-Schicht CS112-Ag wurde für blaues Licht eine gewisse Aktivität festgestellt, die jedoch nicht mit vergleichbarer UV-A Photokatalyse mithalten kann.

Die Auswirkung einer Spiegelfolie, schnell und langsam pulsierendes Lichts sowie einer Kombination aus beidem wurde für drei verschiedene Wassermatrizes untersucht. Durch die Spiegelfolie wird zwar die laterale Lichtauskopplung leicht gesteigert, ein

signifikant positiver Effekt auf die photokatalytische Entfärbung blieb jedoch aus. Hingegen wurden mit pulsierender LED-Bestrahlung in der RW-Matrix teils vielversprechende Ergebnisse erzielt. Eine Validierung in BW oder MS geht mit Einbußen gegenüber RW einher. Im vorliegenden Fall war die OH•-Zehrung vor allem in der feststoffhaltigen MS-Matrix mit vergleichsweise hohem Organikanteil besonders ausgeprägt. Eine Kombination von heterogener Photokatalyse mit zusätzlichem H₂O₂ zeigt bei größeren Konzentrationen von 340 mg/l H₂O₂ einen signifikanten Synergie-Effekt und übertrifft das Ergebnis der beiden jeweiligen einzelnen Verfahren.

Die niedrigsten Halbwertszeiten mit Wasserglas- oder Kieselsolschichten liegen bei ca. 2–3 h, in Kombination mit 340 mg/l H₂O₂ häufig sogar unter 2 h. Dies ist im Kontext der anderen untersuchten Verfahren ein sehr gutes Ergebnis.

Die besten Raum-Zeit-Ausbeuten von maximal 15–17 mmol/(m³·h) wurden mit einigen Kieselsol- und thermisch gespritzten Schichten, sowie bei hohen MB-Konzentrationen von 30 µmol/l erreicht, während sonst im Mittel lediglich etwa 2–3 mmol/(m³·h) erzielt wurden. Die mittlere Photoneneffizienz beträgt ca. 0,06 %, wobei vor allem einige Kieselsol- und thermisch gespritzte Schichten besonders gut abschneiden (bis zu 0,66 %). Auch mit pulsierender Bestrahlung liegt der Mittelwert mit ca. 0,12 % etwa doppelt so hoch wie der Gesamtdurchschnitt. Wie auch in der Literatur angegeben wirken sich geringe Farbstoffkonzentrationen und niedrige Bestrahlungsintensitäten vorteilhaft auf die Photoneneffizienz aus (Tschirch et al., 2008a).

Verglichen mit kinetischen Kennzahlen anderer Photoreaktor-Konzepte aus der Literatur stehen die Ergebnisse der LED-Panelreaktoren eher zurück. So konnten z. B. mit photokatalytisch beschichteten Rotationstauchkörpern bei externer LED-Bestrahlung mit sechs ausgewählten Mikroverunreinigungen im Ablauf einer kommunalen Kläranlage Halbwertszeiten zwischen 2,3 und 18,1 min erreicht werden (Schnabel et al., 2020b). Auch die berechneten Photoneneffizienzen sind in Literaturbeispielen oft etwas höher, z. B. 0,2–0,8 % mittels Lichtauskopplung aus optischen Fasern in eine TiO₂-Suspension, oder sogar bis zu 15,1 % bei Frontalbestrahlung mit einer Quecksilber-Kurzbogenlampe (Du et al., 2008). Manassero et al. erhalten mit frontaler UV-A Bestrahlung (ca. 5,7 W/m²) von 500 mg/l suspendiertem TiO₂ eine Photoneneffizienz von 1,68 %, mit rückwärtig bestrahlten immobilisierten Photokatalysatoren 0,54 % (Manassero et al., 2017). Lelebici et al. ermitteln mit 2–20 W/m² Bestrahlungsstärke Photoneneffizienzen zwischen 0,44–1,4 % (Lelebici et al., 2015a). Durch unterschiedliche Reaktorgeometrien, Reaktions- und Bestrahlungsbedingungen ist es jedoch schwierig und fehlerbehaftet, die ermittelten Kennzahlen verschiedener Literaturquellen direkt zu vergleichen (Kisch und Bahnemann, 2015). In den LED-Panelreaktoren dieser Arbeit können Photonen beispielsweise über die obere Kante der senkrecht im Reaktor stehenden Paneele auskoppeln und verloren gehen. Auch im Reaktor selbst besteht die Möglichkeit, dass Photonen an den Reaktorinnenwänden absorbiert oder reflektiert bzw. gestreut werden. Eine Ermittlung der Quantenausbeute wäre für den Vergleich von Reaktorkonzepten und die Materialentwicklung von Photokatalysatoren wünschenswert, war mit der verfügbaren Messausstattung jedoch nicht möglich.

4. Ergebnisse und Diskussion

Quantenausbeuten liegen in der Regel höher als Photoneneffizienzen. Beispielsweise geben Lasa et al. an, dass mit einem photokatalytischen Reaktor bei ähnlich hohen MB-Konzentrationen eine maximale experimentelle Quantenausbeute von 8,65 % erzielt werden konnte (Lasa et al., 2010).

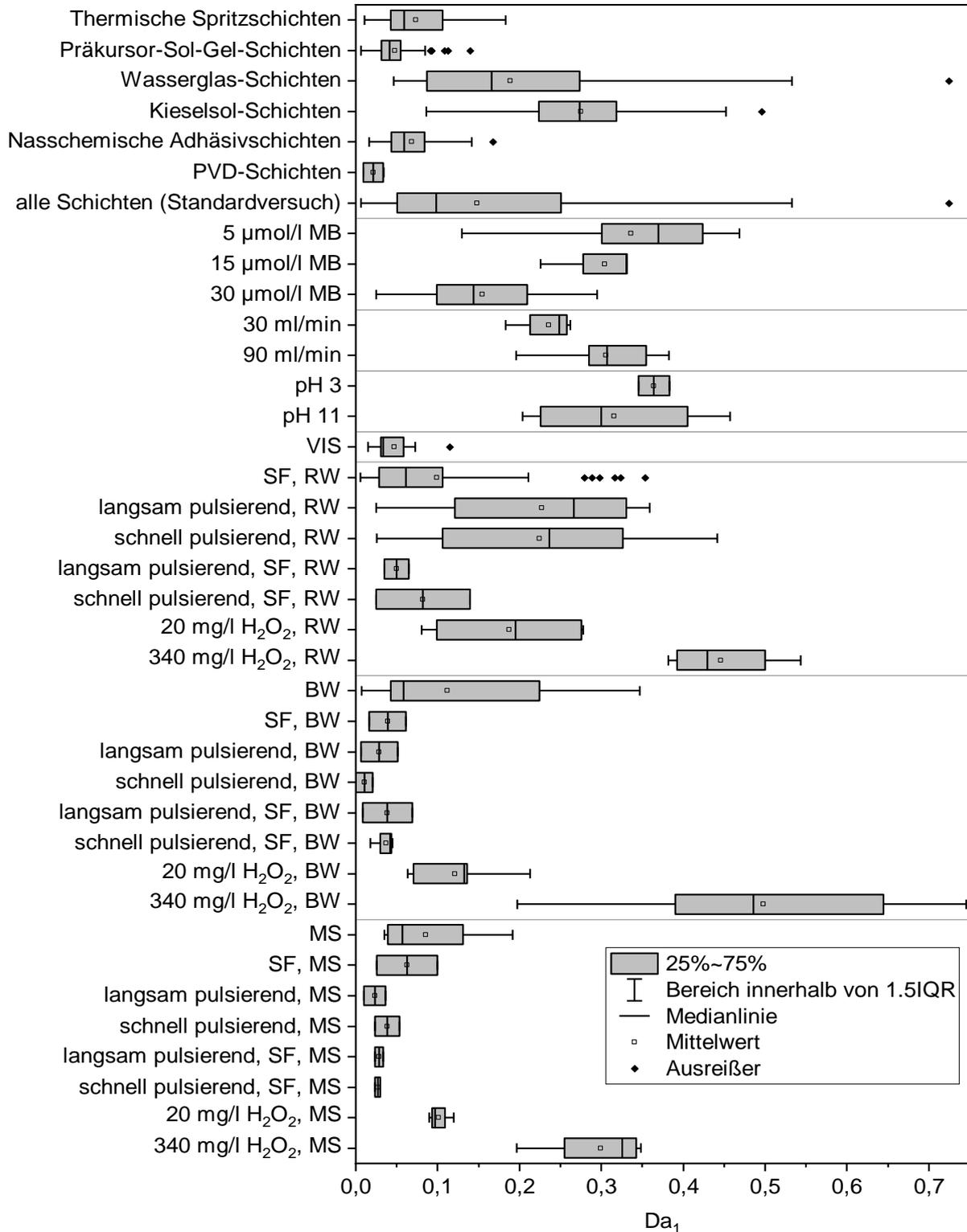


Abbildung 4.50: Übersicht der Laborversuche zur MB-Entfärbung mit immobilisierten TiO_2 -Photokatalysatoren (Angaben als Abweichung zum Standardversuch mit $C_{0,MB} = 10 \mu\text{mol/l}$ in RW, $Q = 60 \text{ ml/min}$).

Die Experimente dieser Arbeit zeigen, dass Photo-Oxidationsverfahren mit LED-Panelreaktoren grundsätzlich funktionieren. Es gibt allerdings noch viele Stellschrauben, um die Leistungsfähigkeit weiter zu verbessern. Unter anderem ist der Zulauf und dessen Verteilung im Reaktorinneren verfahrenstechnisch nicht optimal, was zu Teilvolumina mit stagnierenden Strömungsverhältnissen und Kurzschlussströmungen führte. Dies war visuell in vielen Versuchen mit immobilisierten Katalysatoren erkennbar, bei denen nach Versuchsende in der Paneelmitte Blaufärbungen auftraten, während die seitlichen Ränder nahe den LED-Leisten unverfärbt blieben. In der Paneelmitte besteht der höchste Austausch der Lösung, gleichzeitig aber auch die niedrigste Abstrahlungsleistung. Dieser Aspekt ist auch für Photo-Oxidationsverfahren mit unbeschichteten Paneelen relevant.

4.8.6 Raum-Zeit-Ausbeute

Rechnet man die experimentell ermittelten Raum-Zeit-Ausbeuten der Laborversuche auf einen Tagesvolumenstrom pro m^3 Reaktorvolumen um und vergleicht diese mit Literaturangaben zu anderen photokatalytischen Reaktorkonzepten (Leblebici et al., 2015b; Sundar und Kanmani, 2020), so wird deutlich, dass durch die gestapelten LED-Paneele weit überdurchschnittlich gute Werte erzielt werden können (Abbildung 4.51).

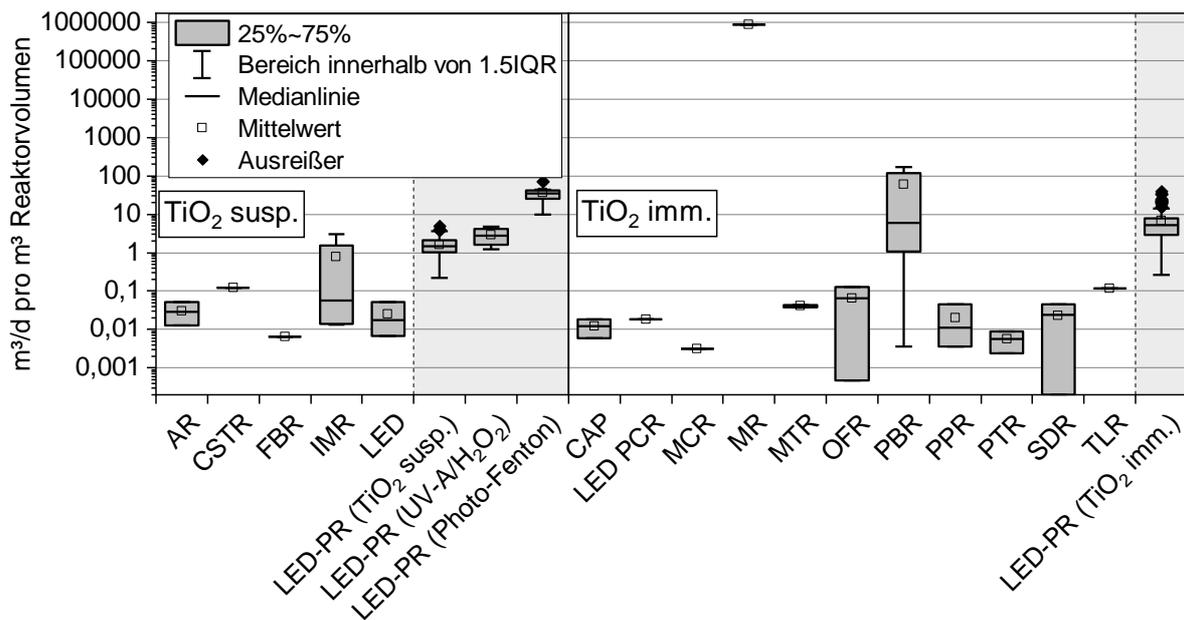


Abbildung 4.51: Raum-Zeit-Ausbeuten der LED-Panelreaktoren (LED-PR) im Vergleich mit Literaturangaben anderer Reaktorkonzepte nach (Leblebici et al., 2015b) und (Sundar und Kanmani, 2020) (AR: Rohrreaktor; CSTR: Rührkessel; FBR: Wirbelbettreaktor; IMR: Integrierter Membranreaktor; LED: Rührkessel mit UV-LED-Bestrahlung; CAP: Kapillarreaktor; LED PCR: LED-Photokatalysereaktor; MCR: Mikrokanalreaktor; MR: Mikroreaktor; MTR: Multiröhrenreaktor; OFR: Glasfaserreaktor; PBR: Festbettreaktor; PPR: Parallelplattenreaktor; PTR: Parabolrinnenreaktor; SDR: Rotationsscheibenreaktor; TLR: Leuchtröhrenreaktor)

Bei der heterogenen Photokatalyse und der UV-A Photolyse von H_2O_2 sind so durchaus 5–10 m^3/d pro m^3 Reaktorvolumen realistisch, ein vielfaches der Werte der

meisten anderen beschriebenen Reaktoren. Unter Photo-Fenton-Bedingungen und mit einzelnen sehr guten photokatalytischen Beschichtungen sind mit LED-Panelreaktoren sogar noch höhere Ausbeuten möglich. Ähnliche, bzw. leicht bessere Werte werden in der Literatur für Festbettreaktoren (z. B. photokatalytisch beschichtete, hochporöse Schäume) dokumentiert. Lediglich eine Studie mit photokatalytischen Mikroreaktoren berichtet im Labormaßstab von ansonsten unerreicht hohen Werten von knapp 10^6 m³/d pro m³ Reaktorvolumen. Dies ist jedoch ein berechneter Wert, der von den äußerst geringen Volumina der Mikrokanäle herrührt und sich vermutlich kaum praktikabel auf größere tatsächliche Volumenströme aufskalieren lässt.

4.9 Energetische Betrachtung

Dieses Kapitel bezieht sich auf den Bedarf an elektrischer Energie für die LED-Be-strahlung inkl. Netzteile für den Eintrag von Photonen in den Reaktor, nicht jedoch auf sonstige erforderliche Energie z. B. für Pumpen, Sensorik, Steuerung, etc. In dieser Arbeit wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit im Re-aktor den Wirkungsgrad verbessert (vgl. Kap. 4.5.1.3 und 4.6.4), was allerdings gleich-zeitig mit einem höheren Energieaufwand für die Pumpen einhergeht. Abbildung 4.52 zeigt den volumenspezifischen Energiebedarf *EEO* der einzelnen Verfahren auf. Die-ser beruht auf den errechneten Zeiten für einen 90 %-igen MB-Abbau auf Grundlage der Kinetik (siehe Kap. 3.11). Für die reine UV-A Photolyse sind hierfür in den meisten Fällen deutlich über 1.000 kWh/m³ erforderlich, während die Zugabe von H₂O₂ den Energiebedarf erheblich reduzieren kann. Mit 20 mg/l H₂O₂ sind im Mittel ca. 885 kWh/m³, mit 340 mg/l H₂O₂ nur noch durchschnittlich 215 kWh/m³ notwendig. Bei sandgestrahlten Leuchtpaneelen wurde ein Spitzenwert von ca. 100 kWh/m³ ermittelt. Photokatalytisch beschichtete Paneele rufen in vielen Fällen einen ähnlich hohen spe-zifischen Energieaufwand wie bei der Photolyse von 340 mg/l H₂O₂ hervor. Die Unter-schiede zwischen suspendierten Photokatalysatoren und photokatalytisch beschichte-ten Paneelen fallen gesamtheitlich betrachtet nur geringfügig aus. Werte < 100 kWh/m³ wurden mit mehreren oberflächenmodifizierten Leuchtpaneelen und ei-ner TiO₂-Konzentration von 200 mg/l P25 erzielt. Bei immobilisierten Photokatalysato-ren erreichen einige Kieselso- und Wasserglasschichten teilweise Werte von 50–80 kWh/m³. Besonders energieeffizient wirkt sich eine pulsierende Bestrahlung aus, was z. B. mit der Kieselso-lschicht CS113 den Energiebedarf auf 26,9 kWh/m³ senkt. Die insgesamt niedrigsten spezifischen Energieverbräuche wurden mit dem Photo-Fenton-Verfahren erreicht. Vor allem bei sehr niedrigen pH-Werten liegen fast alle be-rechneten Werte im Bereich zwischen 5–10 kWh/m³. Ohne pH-Regulierung beträgt der Energieaufwand hingegen ca. 50 bis deutlich über 100 kWh/m³.

Der hohe Energieaufwand bei reiner UV-A Photolyse ist der relativ schwachen Photo-nenenergie im UV-A Bereich und dem niedrigen Absorptionskoeffizienten von MB ge-schuldet. Studien mit Vakuum-UV-Strahlungsquellen zeigen demgegenüber, dass bei

sehr geringen Wasserfilmdicken eine direkte Photolyse niedrigkonzentrierter Mikroverunreinigungen mit einem Energieaufwand von weniger als 1 kWh/m³ realisierbar ist (Bagheri und Mohseni, 2015a., 2015b; Zimmermann, 2020). In einem UV-C Freispiegelreaktor werden bei Zugabe von H₂O₂ Werte von 5–83 kWh/m³ angegeben, bei zusätzlicher Dosierung von suspendierten TiO₂-Partikeln etwa 40–60 kWh/m³ (Bahadori et al., 2019). Für die heterogene Photokatalyse gehen die energetischen Werte aufgrund der vielen möglichen Reaktorkonstellationen und Randbedingungen sehr weit auseinander. Mit photokatalytisch beschichteten Rotationstauchkörpern im halbbtechnischen Maßstab wird für einen 80 %-igen Abbau von Mikroverunreinigungen etwa 12–21 kWh/m³ benötigt, in sehr günstigen Szenarien sogar < 3 kWh/m³ (Bickendorff et al., 2020; Schnabel et al., 2020b). Andere Studien listen Ergebnisse auf, die sich zwischen wenigen Wh/m³ und mehreren Tausend kWh/m³ bewegen (Sundar und Kanmani, 2020). Verglichen mit allgemeinen Literaturangaben liegen die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werte für TiO₂-Photokatalyse mit LED-Panelreaktoren in einem üblichen mittleren Bereich und für Photo-Fenton in einem leicht unterdurchschnittlichen Bereich, während das UV/H₂O₂-Verfahren mit UV-A LED-Paneelen deutlich schwächer ausfällt (vgl. Abbildung 4.53).

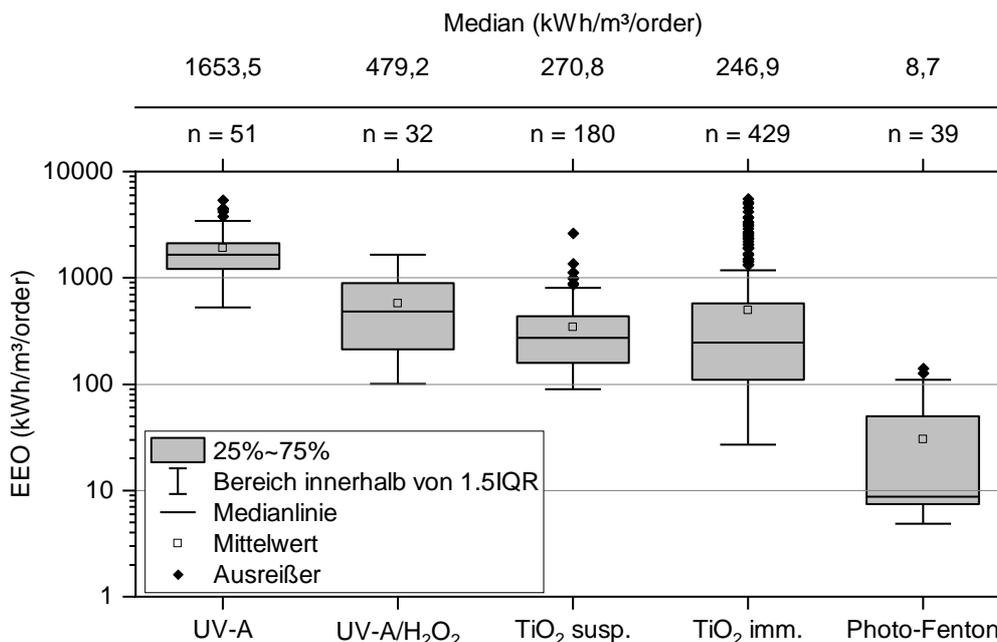


Abbildung 4.52: Volumenspezifischer Energieaufwand der Bestrahlung für eine 90 %-ige MB-Entfärbung bei den in dieser Arbeit untersuchten Photo-Oxidations-Verfahren im UV-A LED-Panelreaktor (Labormaßstab).

Mit leistungsstarken UV-C Strahlern gelingt die Photolyse von H₂O₂ häufig mit < 1 kWh/m³ und mit dem Photo-Fenton-Verfahren kann hochbelastetes industrielles Abwasser mit einem spezifischen Energiebedarf von 6 kWh/m³ behandelt werden (Rott et al., 2017). Mit der Wahl von UV-A-LEDs größerer Wellenlängen (z. B. 385–400 nm) kann der spezifische Energiebedarf beim Photo-Fenton-Verfahren gegenüber 365 nm signifikant reduziert werden (La Obra et al., 2017). Im Kontext anderer AOP-Verfahren schneiden Photo-Oxidationsverfahren generell eher unterdurchschnittlich ab (Miklos et al., 2018b; Matafonova und Batoev, 2018). Die Ozonierung gelöster

4. Ergebnisse und Diskussion

Mikroverunreinigungen, welche mittlerweile im großtechnischen Maßstab zum Stand der Technik zählt, kann beispielsweise mit weniger als 0,2 kWh/m³ zuverlässige Reinigungsergebnisse erbringen (Katsoyiannis et al., 2011; Miklos et al., 2018b).

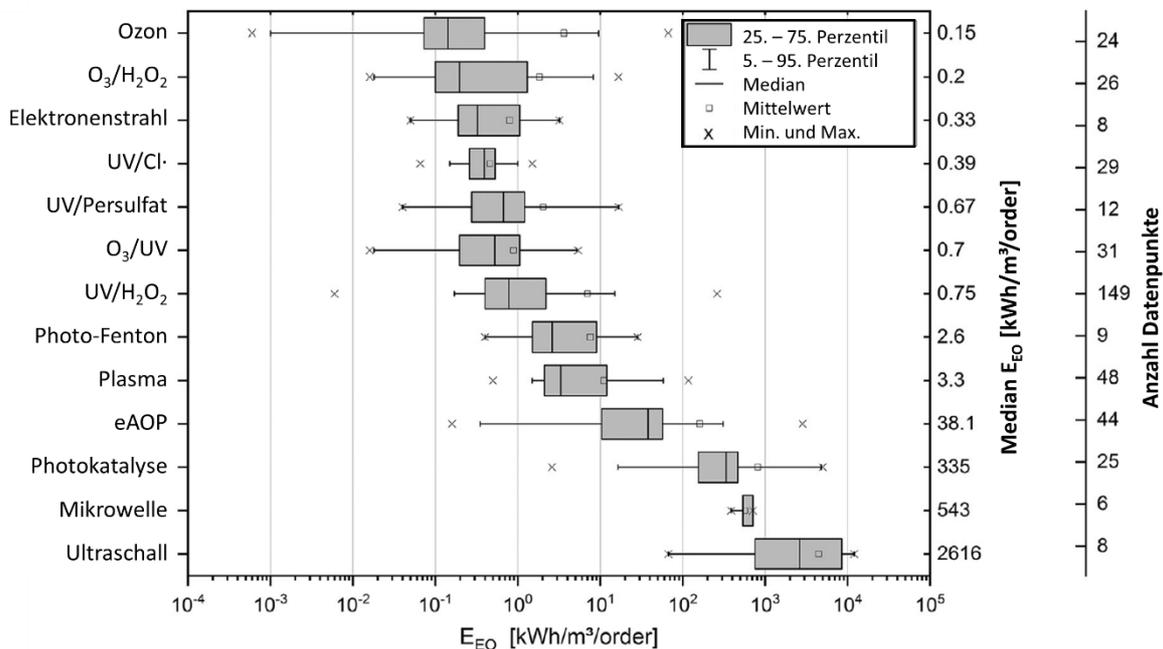


Abbildung 4.53: Überblick über publizierte EEO-Werte verschiedener AOP-Verfahren (übersetzt aus (Miklos et al., 2018b)).

Für die großtechnische Entfernung organischer Mikroverunreinigungen auf kommunalen Kläranlagen wird der spezifische Strombedarf bei Einsatz von Pulveraktivkohle mit 0,016–0,044 kWh/m³ angegeben, bei granulierter Aktivkohle mit ca. 0,025–0,063 kWh/m³ und bei der Ozonierung mit etwa 0,04–0,48 kWh/m³. Mit der Rechnungsgröße 14,6 kg TOC/(EW·a), sowie dem Medianstromverbrauch für gesamte kommunale Kläranlagen lässt sich ein ungefährender, frachtspezifischer Energiebedarf von 2,7 kWh/kg TOC errechnen (UM BW, 2015). Hierbei ist jedoch zu erwähnen, dass biologisch leicht abbaubare Substanzen mit biologischen Reinigungsstufen mit verhältnismäßig geringerem Energiebedarf aus dem Abwasser entfernt werden können.

Dadurch, dass Hydroxylradikale unselektiv reagieren, kann mit zunehmender Komplexität der Hintergrundmatrix der spezifische Energiebedarf von OH•-basierten AOP-Verfahren gegenüber selektiveren Verfahren wie z. B. Ozonierung überproportional ansteigen, wodurch die Wirtschaftlichkeit leidet. Es ist zu erwarten, dass der energetische Aufwand für die Bestrahlung, ggf. neben der Dosierung von Oxidationsmitteln, einen der größten Posten bei dauerhaft anfallenden Betriebskosten darstellt. Aus heutiger Sicht lohnt sich die Bestrahlung mit energieeffizienterem sichtbarem Licht selbst bei Einsatz bandlückenoptimierter Photokatalysatoren noch nicht. Zudem hat sich gezeigt, dass es sich aus rein energetischer Sicht nicht lohnt, möglichst stark zu bestrahlen, da die Reaktionsrate nicht linear-proportional zur Lichtmenge ansteigt. Dies wiederum erhöht jedoch den Volumen- und Flächenverbrauch, was häufig ebenso ein entscheidungsrelevantes Argument für oder gegen eine Technologie darstellt. Eine

Möglichkeit Energie einzusparen wäre z. B. die Bestrahlung konzentrationsabhängig bei niedrigeren Frachten zu pulsieren und bei höheren Frachten durchgängig zu betreiben. Auch eine frachtgesteuerte Dosierung von Oxidationsmitteln wäre denkbar.

Ebenfalls könnte eine direkte Nutzung von Solarstrahlung sehr viel Energie einsparen, setzt allerdings veränderte Ansprüche an das Reaktorkonzept und den Standort voraus. Hierbei wäre dann die Photoneneffizienz der entscheidende Parameter gegenüber der Energieeffizienz. Photonen- und Energieeffizienz können sogar umgekehrt proportional miteinander korrelieren, wie beispielsweise in Kap. 4.5.1.1 und 4.5.2.1 beschrieben. Dort zeigen oberflächenmodifizierte Leuchtpaneel aufgrund der insgesamt größeren emittierten Lichtmenge zwar bessere Entfärbungsraten und höhere Energieeffizienzen. Da jedoch nur ein Bruchteil der zusätzlichen Photonen tatsächlich zu einer Entfärbung beitragen, ist die Photoneneffizienz sogar geringer als bei unbehandelten Paneelen, welche weniger Photonen pro kWh elektrischer Energie in den Reaktor einbringen. Aus der jeweiligen gemessenen Bestrahlungsstärke eines Paneels multipliziert mit der berechneten Zeit für einen 90 %-igen Stoffabbau aus kinetischen Experimentaldaten kann die Bestrahlungsdosis H_e ermittelt werden, die sich auf die eingebrachte Photonenenergie bezieht (siehe Kap. 2.3.3). Diese liegt für die UV-A Photolyse von MB im LED-Paneelreaktor mit modifizierten Paneelen zum Teil bei 500.000–600.000 kJ/m³ und mehr. In Kombination mit H₂O₂ oder TiO₂ sind mit unbehandelten Paneelen Werte unterhalb von 5.000 kJ/m³ möglich, bei stärker modifizierten Paneelen liegt dieser Wert etwa 4–5-fach höher. Mittels Photo-Fenton-Oxidation gelingt bei pH 2 eine 90 %-ige Entfärbung in vielen Fällen schon mit weniger als 1.000 kJ/m³, mit unbehandelten Paneelen sogar mit < 100 kJ/m³. Obwohl die angegebene Bestrahlungsdosen mit großen Unsicherheiten behaftet sind (vgl. Kap. 4.2), können diese Werte dennoch herangezogen werden, um daraus die theoretisch benötigte solar bestrahlte Fläche abzuschätzen. Mit dem solaren Normspektrum nach IEC 60904-3 von jährlich 1.000 kWh/m² für Deutschland (DIN EN IEC 60904-3:2020) bei 1.800 Sonnenstunden pro Jahr (DWD, 2020), sowie einem UV-Anteil und jahreszeitlichen Extrema (vgl. Kap. 2.3.4.1) lässt sich für eine Verweilzeit von 10 h (ca. 1 Batch pro Sonnentag) bei optimaler Strahlungsausnutzung der spezifische solare Flächenbedarf wie in Tabelle 4.14 angegeben ermitteln.

Tabelle 4.14: Abschätzung des spezif. solar-bestrahlten Flächenbedarfs in Deutschland für Photo-Oxidationsverfahren auf Grundlage der im LED-Paneelreaktor ermittelten notwendigen Strahlungsdosis für 90 %-igen Stoffabbau mit Verweilzeit von 10 h

	UV-Anteil	Photolyse	UV/H₂O₂ & UV/TiO₂	Photo-Fenton
Jahresmittel	≈ 51,7 W/m ²	270–323 m ² /m ³	2,7–13,4 m ² /m ³	0,05–0,54 m ² /m ³
Winter (min.)	≈ 6,8 W/m ²	2037–2444 m ² /m ³	20,4–102 m ² /m ³	0,4–4,1 m ² /m ³
Sommer (max.)	≈ 111,6 W/m ²	125–149 m ² /m ³	1,2–6,2 m ² /m ³	0,02–0,25 m ² /m ³

Die Schätzwerte fallen bei geringerer Verweilzeit entsprechend höher aus, können in Regionen mit höherer Sonneneinstrahlung aber auch nach unten abweichen. Den geringsten spezifischen Flächenbedarf weist das Photo-Fenton-Verfahren auf, welches in Deutschland mit der SOWARLA-Demonstrationsanlage bisher als einziges solares Photo-Oxidations-Verfahren großtechnisch umgesetzt wurde (SOWARLA, 2012). Ein Nachteil dieses Verfahrens ist das zwingende Ansäuern des Abwassers auf niedrige pH-Werte. In der Literatur werden für solare Photo-Fenton-Anwendungen Betriebskosten von ca. 1–2 €/m³ angegeben. Für die solare heterogene Photokatalyse liegen diesbezüglich nur sehr wenige Studien vor, die aber teilweise deutlich höhere Kosten angeben. (Durán et al., 2018) Noch höher fallen die Kosten bei der Photolyse von H₂O₂ aufgrund des kontinuierlichen Oxidationsmittelverbrauchs aus.

4.10 Halbtechnische Pilotversuche

Da kinetische Modellparameter im Labormaßstab meist nicht ohne weiteres hochskaliert werden können, wurden Versuche mit zwei halbtechnischen Pilotreaktoren in der Versuchshalle des ISWA (Universität Stuttgart) gemacht (vgl. Kap. 3.2 & Anhang A.6).

4.10.1 Entfärbung von Methylenblau

Für Standardversuche zur MB-Entfärbung wurde Trinkwasser anstelle von RW verwendet (vgl. Kap. 3.7 und Anhang A.4). Mangels Abscheidemöglichkeit für den Feststoffrückhalt wurden suspendierte TiO₂-Nanopartikel sowie das Photo-Fenton-Verfahren nicht getestet. Im Laufe der einzelnen Versuche erhöhte sich der pH-Wert um durchschnittlich 0,5 und die Wassertemperatur im Mittel um 4,6°C. Bei der Leitfähigkeit wurden keine signifikanten Veränderungen festgestellt. Die Konzentration an gelöstem Sauerstoff lag in allen Fällen oberhalb von 7 mg/l, im Mittel bei 8,2 mg/l.

Die Ergebnisse der reinen UV-A Photolyse mit den unbeschichteten Beleuchtungspaneele UC300P in verschiedener Hintergrundmatrix sind in Abbildung 4.54 grafisch dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Laborversuchen und den photokatalytisch beschichteten Paneelen wurde zur Berechnung der kinetischen Kennwerte die erste Stunde der Reaktionsdauer nicht berücksichtigt. Mit Damköhler-Zahlen zwischen 0,02 und 0,04 liegen die Entfärbungsraten in einem sehr ähnlichen Bereich wie im Labormaßstab (vgl. Kap. 4.5.1 und Kap. 4.7). Die einzige Abweichung stellt der Mikrosiebablauf dar, mit welchem ähnliche Ergebnisse wie bei Trinkwasser erzielt wurden. Da dieser Versuch nur einmal durchgeführt wurde, könnte es sich aber auch um eine statistische Abweichung handeln. Auch unter Zugabe von 20 mg/l H₂O₂ werden mit Trinkwasser ähnliche Werte erzielt wie im Laborreaktor mit Reinstwasser (vgl. Kap. 4.5.2). Mit BW und MS liegen die Entfärbungsraten leicht unterhalb der Laborergebnisse. Eine Kontrolle der H₂O₂-Konzentrationen ergibt nach 2 h Versuchsdauer noch etwa 5–10 mg/l verbleibendes H₂O₂, während bei Versuchsende kein H₂O₂ mehr nachgewiesen werden kann.

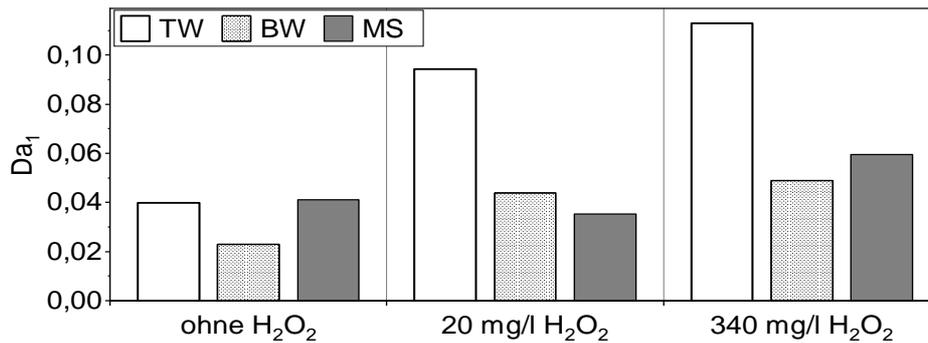


Abbildung 4.54: Halbtechnische UV-A Photolyse von 10 µmol/l MB mit und ohne H₂O₂-Dosis in Trinkwasser (TW), Brunnenwasser (BW) und Ablauf Mikrosieb (MS).

Etwas differenzierter sieht das Ergebnisbild bei stark überstöchiometrischer Zugabe von 340 mg/l H₂O₂ aus (Stöchiometriefaktor: 19,6). Zwar wird hierdurch in allen Fällen die Entfärbung beschleunigt, allerdings in weitaus geringerem Ausmaß als dies mit den Laborreaktoren der Fall war. Die Kontrolle der H₂O₂-Konzentrationen ergab nach 2 h noch etwa 50 mg/l, nach 4 h ca. 3 mg/l und bei Versuchsende ca. 2 mg/l, während die Konzentration an gelöstem Sauerstoff stets im übersättigten Bereich lag. Eine H₂O₂-Zehrung findet also viel schneller statt als im Laborreaktor, was u. U. auf eine veränderte Verteilung im Reaktor oder sonstige katalytische Nebeneffekte zurückzuführen sein könnte. Eine mögliche Ursache könnten die LED-Leisten sein, welche im Unterschied zum Laborreaktor nicht in Halterungen aus PLA, sondern aus Aluminium eingebettet sind. Aluminium ist zwar ein unedles Metall, neigt in stark oxidativer Umgebung dennoch zur Bildung einer Aluminiumoxid-Schicht an der Oberfläche (Bokare und Choi, 2014; Dong et al., 2020).

Die Halbwertszeiten liegen bei der reinen Photolyse zwischen ca. 50–138 h und bei hohen H₂O₂-Konzentrationen zwischen 18–43 h. Daraus ergeben sich Raum-Zeit-Ausbeuten von ca. 0,1–0,2 mmol/(m³·h) ohne H₂O₂ und ca. 0,3–0,43 mmol/(m³·h) mit 340 mg/l H₂O₂. Die mittlere Photoneneffizienz liegt für die Photolyse durchschnittlich etwas über 0,1 %. Mit 340 mg/l H₂O₂ werden Spitzenwerte von bis zu > 0,7 % ermittelt. Damit bewegt sich der spezifische Entfärbungsumsatz in einem ähnlichen Bereich wie im Labormaßstab, die Photoneneffizienz liegt hingegen signifikant höher aufgrund der insgesamt niedrigeren Bestrahlungsstärke.

Auf Grundlage der Laborergebnisse wurden für die photokatalytische Beschichtung von Paneelen der halbtechnischen Versuchsanlage zwei verschiedene Verfahren ausgewählt. Die wasserglasbeschichtete Charge P-WG wurde mit identischen Parametern wie die beiden Paneele im Labormaßstab WG-B100 und WG-B beschichtet. Die kieselolbeschichtete Charge P-CS wurde nach gleichem Verfahren hergestellt wie die Laborpaneelle CS-B100 und CS-B-1 (vgl. Anhang A.8). Einziger Unterschied neben den größeren Dimensionen der Paneele ist das Trägermaterial, welches nicht aus Borosilikat- sondern aus Kalk-Natron-Weißglas besteht. Bereits kurz nach der Herstellung zersprang ein beschichtetes Paneel der P-CS Charge. Ein weiteres P-CS-Paneel zeigte nach kurzer Verwendung im Reaktor Risse und zersprang später ebenfalls im

Reaktorraum. Die genauen Ursachen für die ausschließlich bei den kieselolbeschichteten Paneelen auftretenden Schäden sind unklar, könnten aber durch innere Spannungen aufgrund von Temperaturschwankungen oder auch der jeweiligen Position im Ofen bei der thermischen Nachbehandlung hervorgerufen worden sein. Um das Medienvolumen im Reaktor und die Strömungsbedingungen vergleichbar zu halten, wurden die beschädigten Paneele im Versuch durch unbeschichtete und unbeleuchtete Paneele ersetzt. Die hierdurch reduzierte photokatalytisch beschichtete Fläche wurde bei der Berechnung kinetischer Werte berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Entfärbungsversuche mit verschiedenen MB-Konzentrationen in Trinkwasser sind in Abbildung 4.56 dargestellt. Die Damköhler-Zahlen für 10 $\mu\text{mol/l}$ MB liegen mit 0,07 (P-WG) bzw. 0,17 (P-CS) unterhalb der Ergebnisse aus den Laborversuchen (0,104 bzw. 0,268). Wie auch im Labormaßstab resultieren größere MB-Konzentrationen in den schlechtesten Ergebnissen, abweichend dazu wurde aber auch mit 5 $\mu\text{mol/l}$ MB keine schnellere Entfärbung erzielt. Die Kieselolbeschichtungen sind in allen Fällen klar den Wasserglasschichten überlegen. Bei P-CS schneidet die Halbwertszeit mit ca. 4,5–5,5 h und die Raum-Zeit-Ausbeute mit 2–2,4 $\text{mmol}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ für MB-Konzentrationen zwischen 5 und 10 $\mu\text{mol/l}$, bzw. knapp 6 $\text{mmol}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ für 20 $\mu\text{mol/l}$ MB etwa ein Drittel schlechter ab als im korrespondierenden Laborversuch. Hingegen erreicht die Photoneneffizienz mit 3–4 %, bzw. > 6 % für 20 $\mu\text{mol/l}$ MB, sehr gute Werte, die weit über denen der kleinen beschichteten Paneele im Labormaßstab mit 10 x 10 cm liegen. Obwohl die gemessene Lichtemission sehr inhomogen verteilt ist (Anhang A.9), ist die größere Paneelbreite offensichtlich förderlich für eine bessere Photonenausnutzung.

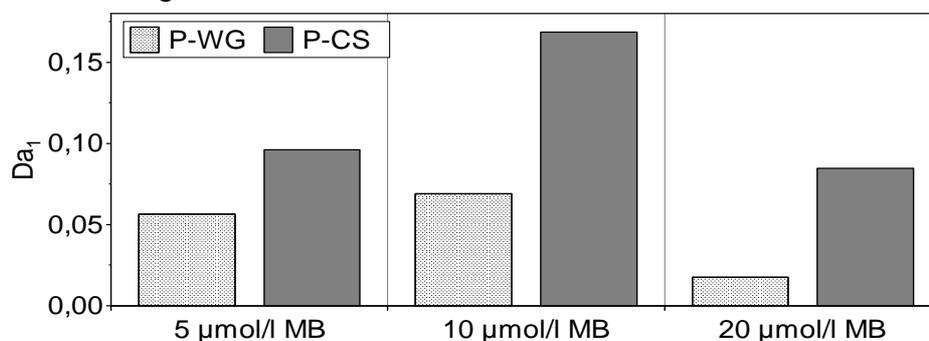


Abbildung 4.55: Halbtechnische Entfärbung von MB mit photokatalytisch beschichteten Leuchtpaneelen bei verschiedenen Startkonzentrationen in Trinkwasser.

Abbildung 4.56 zeigt die Ergebnisse weiterer Versuche, bei denen photokatalytisch beschichtete Paneele mit verschiedener Hintergrundmatrix erprobt, sowie zum Teil mit einer ergänzenden Dosis von 20 mg/l H_2O_2 versehen wurden. Vor allem bei Trinkwasser lässt sich durch die H_2O_2 -Zugabe die Entfärbung merklich verbessern. Dabei schneiden kieselol-beschichtete Paneele selbst ohne H_2O_2 -Zugabe noch besser ab als wasserglas-beschichtete Paneele mit H_2O_2 -Zugabe. Auch mit Brunnenwasser ist dieses Schema erkennbar, wenn auch auf geringerem Gesamtniveau. Im Mikrosieb-ablauf hat eine H_2O_2 -Dosierung die geringste Auswirkung. Diese Beobachtung deckt sich mit den Versuchen im Labormaßstab und wurde bereits in Kap. 4.7 diskutiert.

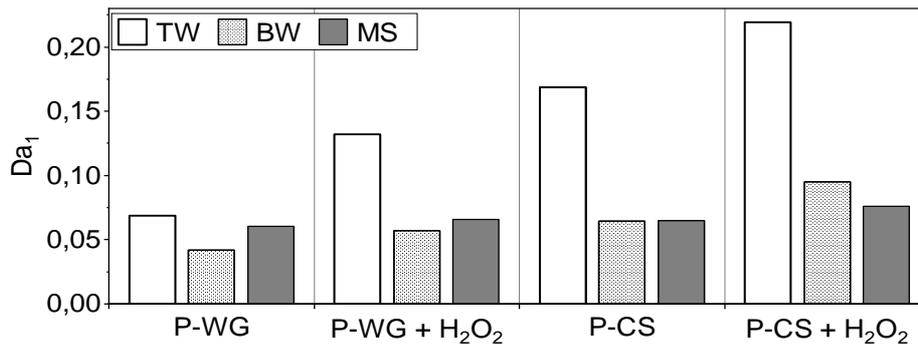


Abbildung 4.56: Halbtechnische Entfärbung von 10 µmol/l Methylenblau in Trinkwasser (TW), Brunnenwasser (BW) und Ablauf Mikrosieb (MS) mit photokatalytisch beschichteten Leuchtpaneelen mit und ohne Zugabe von 20 mg/l H₂O₂.

Der volumenspezifische Energiebedarf EEO liegt mit ca. 300–800 kWh/m³ für die reine UV-A Photolyse, 109–430 kWh/m³ für UV-A/H₂O₂ und etwa 20–240 kWh/m³ für photokatalytisch beschichtete Paneele zum Teil niedriger als die Bestwerte aus den Laborversuchen (vgl. Kap. 4.9). Der Median liegt mit 236 kWh/m³ für UV-A/H₂O₂ um Faktor 2 und mit 90,6 kWh/m³ für UV-A/TiO₂ um knapp Faktor 3 unterhalb der Mediane im Labormaßstab. Die Größenordnungen liegen im Vergleich zu anderen Photo-AOP-Verfahren in einem üblichen Bereich (Miklos et al., 2018b).

4.10.2 Oxidation organischer Mikroverunreinigungen

Die Elimination ausgewählter Mikroverunreinigungen im halbtechnischen LED-Panelreaktor wurde in der Wassermatrix des Mikrosiebablaufs des LFKW der Universität Stuttgart untersucht. Im Unterschied zu den Laborreaktoren sind die halbtechnischen Versuchsreaktoren gasdicht verschließbar, sodass auch Ozonierungsversuche durchgeführt werden konnten. Für Vorversuche mit O₃-Konzentrationen von 1,3 mg/(l·h) und die Referenzversuche der reinen UV-A Photolyse wurde am 30.01.2019 eine Sammelprobe gezogen. Versuche mit 2,7 mg/(l·h) O₃ wurden mit der Probe vom 13.03.2019 durchgeführt. Alle weiteren Versuche nutzten die Probe vom 17.08.2020. Gemessene Abwasserparameter und Konzentrationen von Mikroverunreinigungen sind in Anhang A.4 aufgeführt.

Der pH-Wert stieg in allen Pilotversuchen jeweils leicht auf etwa pH 8–8,5 an. Die elektrische Leitfähigkeit blieb mit Schwankungen ≤ 5 % annähernd konstant. Bei eingeschalteter LED-Beleuchtung erhöhte sich die Wassertemperatur innerhalb der ersten 90 min um etwa 1–3°C, nach 300 min um mindestens 3°C und maximal 7°C. Die Konzentration an gelöstem Sauerstoff lag im Bereich 7–8 mg/l und unter Einwirkung von O₃ oder H₂O₂ im übersättigten Bereich. Die gemessene Redox-Spannung U_G betrug bei Ozonzugabe etwa 220–250 mV, bei Zugabe von H₂O₂ ca. zwischen 250–290 mV. Weder CSB- noch TOC-Messungen zeigten signifikante Veränderungen zwischen Versuchsbeginn und Versuchsende, waren aber schon von Beginn an relativ niedrig und sind womöglich überwiegend auf inerte Verbindungen zurückzuführen.

Die ersten Vorversuche erfolgten mit 1,3 mg/(l·h) O₃ für eine Dauer von 90 min. Abbildung 4.57 zeigt die Eliminationsraten der einzelnen Mikroverunreinigungen, wobei Metoprolol und Sulfamethoxazol noch nicht mitgemessen wurden. Die durchschnittliche Elimination beträgt ca. 15,6 % bei ausgeschalteter Beleuchtung und ca. 14,8 % mit eingeschalteten LEDs. Der Unterschied wird vor allem von den Benzotriazolen beeinflusst, welche beim O₃/UV-A-Versuch aus unbekanntem Gründen schlechter abschnitten als im Referenzversuch. Werden diese außen vor gelassen, liegen die mittleren Eliminationsraten bei 13,8 % (ohne UV-A) bzw. 16,8 % (mit UV-A) und damit leicht zugunsten der photolytisch unterstützten Ozonierung. Da diese Werte weit von der oft angestrebten Eliminationsleistung von 80 % entfernt liegen, wurden nachfolgende Versuche über eine um 30 min verlängerte Reaktionszeit und ca. mit der doppelten Ozonkonzentration ausgeführt, welche nun mit 2,7 mg/(l·h) in einem üblichen Bereich für die Elimination von Mikroverunreinigungen liegt (vgl. Kap. 2.2.2.5 und Kap. 3.8.4). Hierbei wurden bei ausgeschalteter Beleuchtung nach 90 min im Schnitt 28,1 %, nach 120 min ca. 39,8 % der Mikroverunreinigungen entfernt. Die größte Elimination mit 76,7 % erfolgte für Diclofenac nach 120 min, womit im Durchschnitt für keine einzige Substanz die 80 %-Linie erreicht werden konnte. Bei 4H/5H-Benzotriazol ist die Eliminationsrate schlechter als mit der geringen O₃-Dosis, was auf einen Analysefehler hindeuten könnte oder möglicherweise auch durch die höhere Anfangskonzentration der Probe verursacht wird. In der großtechnischen Ozonungsanlage der Kläranlage Aachen-Soers werden Leitsubstanzen bei hydraulischen Verweilzeiten von ca. 15 min und Ozondosen von 2,5–3 mg/l im Mittel zu 46 % (Benzotriazol) bis 98 % (Diclofenac) entfernt, mit 4–5 mg O₃/l um mindestens 44 % (Sulfamethoxazol) bis 99 % (Diclofenac) (Kohlgrüber et al., 2020). Auch andere Literaturquellen bestätigen einen sehr guten Abbau von Carbamazepin und Diclofenac durch Ozonierung mit < 3 mg/l O₃, während Sulfamethoxazol stets deutlich höhere Ozondosen erfordert (Kanakaraju et al., 2018).

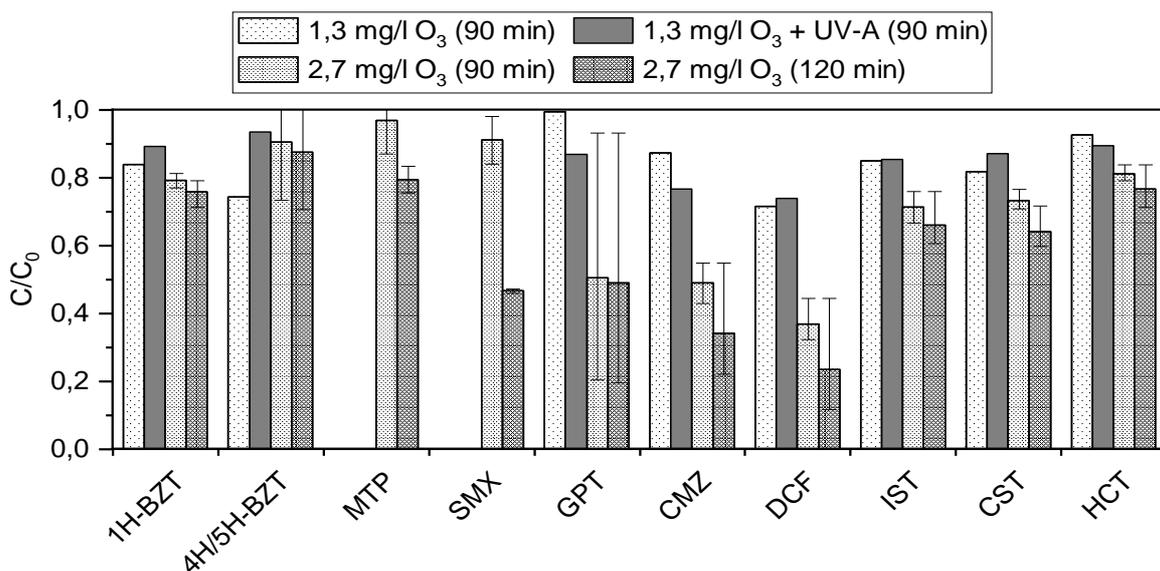


Abbildung 4.57: Entfernung von Mikroverunreinigungen durch Ozonierung.

Dass in den Paneelreaktoren der vorliegenden Arbeit trotz der vergleichsweise langen Verweilzeiten schlechtere Eliminationsraten erzielt wurden, weist auf suboptimale Reaktionsbedingungen hin. Wie auch bei den Laborreaktoren (vgl. Kap. 4.8) ist bei der halbtechnischen Versuchsanlage davon auszugehen, dass sich im Reaktorrinneren Zonen mit schnelleren Durchflüssen und Zonen mit stagnierenden Teilvolumina ausbilden. Das Ozon wird an einer Stelle in den Zulauf eingedüst, welche in der Mitte des Reaktorbodens in die Reaktorkammer eingeführt wird. Offensichtlich ist das Lochblech im Reaktorboden (siehe Kap. 3.2) alleine nicht in der Lage, eine gute Durchmischung zu gewährleisten. Eine mögliche Verbesserungsmaßnahme wäre das Einbringen eines zusätzlichen statischen Mischers oder das Eindüsen von Ozon an mehreren verschiedenen Stellen.

Mit eingeschalteten LEDs ergeben sich nach 90 min mittlere Eliminationsleistungen von 25,9 %, nach 120 min von 33,1 % (Abbildung 4.58). Dass die Werte erneut geringer sind als bei der reinen Ozonierung ist in diesem Fall auf Einzelsubstanzbasis vorwiegend auf die schlechtere Elimination von Sulfamethoxazol und Gabapentin zurückzuführen. Vermutlich aufgrund des geringen UV-A Absorptionskoeffizienten von Ozon (vgl. Kap. 2.2.2.5) konnte jedoch in den Experimenten im Allgemeinen kein Vorteil einer UV-A Bestrahlung auf das Ergebnis der Ozonung festgestellt werden.

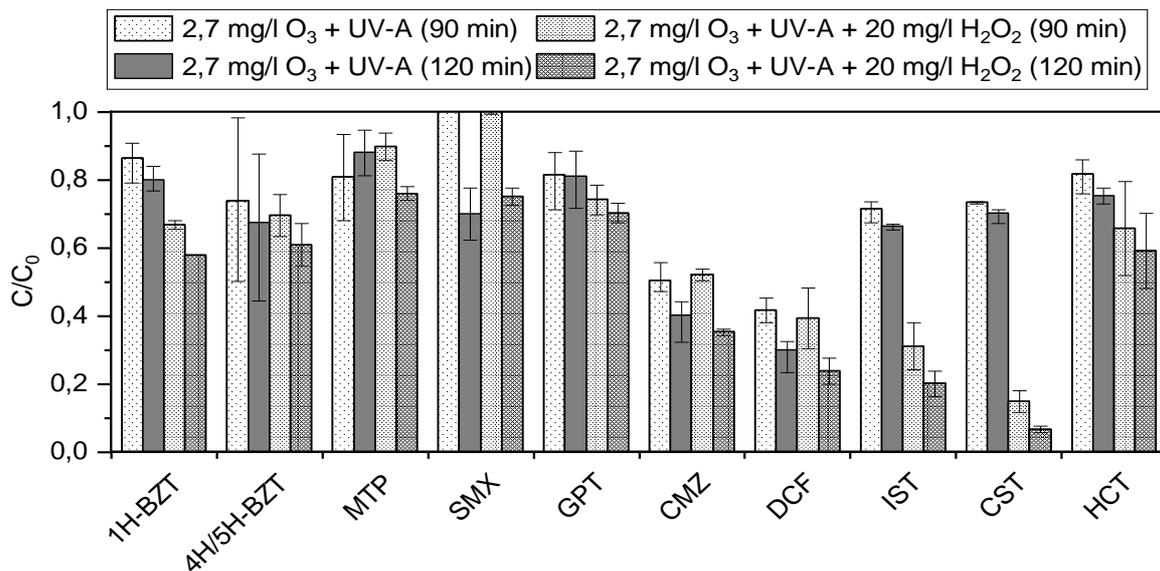


Abbildung 4.58: Entfernung von Mikroverunreinigungen durch Ozonierung in Kombination mit UV-A Bestrahlung mit und ohne H₂O₂-Zugabe.

In Kombination mit einer Zugabe von 20 mg/l H₂O₂ lassen sich erkennbare Verbesserungen erreichen, wodurch nach 90 min im Mittel knapp 40 % der Mikroverunreinigungen entfernt wurden, nach 120 min etwa 51,5 %. Vor allem die beiden Sartane wurden zu über 80 % entfernt, Candesartan nach 120 min sogar um > 93 %. Dennoch liegen die Eliminationsraten unterhalb dessen, was in einer solchen oxidativen Umgebung zu erwarten wäre. Da auch der UV-A Absorptionskoeffizient von H₂O₂ gering ist, können die Vorteile des Photo-Peroxon-Verfahrens wohl besser mit UV-C-Bestrahlung ausgenutzt werden. Nach Glaze et al. sind die Ergebnisse einer Ozonierung mit einer H₂O₂-

Zugabe von 0,6–0,7 Mol H₂O₂/Mol O₃ um bis zu 4 x besser als ohne H₂O₂-Dosierung (Glaze et al., 1987). In den Versuchen der vorliegenden Arbeit betrug das Verhältnis etwa 0,1 Mol H₂O₂/Mol O₃, sodass mit einer höheren H₂O₂-Dosierung weitere Verbesserungen der Eliminationsraten zu erwarten sind.

Alle Photo-Oxidationsversuche ohne Ozon wurden über eine Gesamtdauer von fünf Stunden betrieben mit Zwischenbeprobung nach 90 min. Bei reiner UV-A Photolyse ohne weitere Hilfsmittel wurde im Schnitt nach 90 min eine Reduktion der Mikroverunreinigungen um ca. 5 %, nach 300 min um knapp 9,8 % festgestellt, wobei Metoprolol und Sulfamethoxazol nicht analysiert wurden (Abbildung 4.59). Die spezifische Bestrahlungsenergie lag bei knapp über 5.000 J/m² bzw. 500 mJ/cm² für eine Dauer von 90 min und ca. 1.688 mJ/cm² für eine 5-stündige Bestrahlung. Die Absorptionsmaxima der meisten Mikroverunreinigungen liegen im UV-C-Bereich. Abhängig u. a. von Konzentration, Wellenlänge und Strahlungs-dosis werden in der Literatur z. B. für Diclofenac Halbwertszeiten zwischen 0,3 min und 47,1 h, für Carbamazepin 3,6 min bis 12.600 h und für Metoprolol 0,16 bis 11.632 h angegeben (Wols et al., 2015a; Mathon et al., 2016).

Der Versuch zur UV-A Photolyse von 20 mg/l H₂O₂ erfolgte mit großer zeitlicher Differenz und mit veränderter Zusammensetzung an Mikroverunreinigungen (vgl. Anhang A.4). Hierbei wurden nach 90 min mittlere Eliminationsraten von 12,7 % und nach 5 h von ca. 24,2 % ermittelt. Während Metoprolol um fast zur Hälfte reduziert wurde, sind bei Diclofenac und Hydrochlorothiazid kaum Auswirkungen erkennbar. Da beide Substanzen mit Ozon merklich abgebaut werden konnten, ist die Molekülstruktur offensichtlich weniger anfällig gegenüber Angriffe durch OH• als durch O₃. In der Literatur werden für die Photolyse von 20 mg/l Wasserstoffperoxid mit UV-C-Bestrahlung ca. 82 min für Carbamazepin, 3,6 min für Diclofenac und 16,5 min für Sulfamethoxazol bei einem 90 %-igen Abbau in einer Abwassermatrix angegeben. Die spezifisch notwendige UV-Dosis liegt dann bei 60–113 mJ/cm² (DCF), 278–314 mJ/cm² (SMX) bzw. 605–1378 mJ/cm² (CMZ) (Afonso-Olivares et al., 2016). In der Studie von Baeza et Knappe waren für den 90 %-en Abbau im Ablauf eines kommunalen Klärwerks mit 10 mg/l H₂O₂ für Sulfamethoxazol ca. 850 mJ/cm² und für Diclofenac etwa 300–350 mJ/cm² erforderlich, wobei auch hier eine leistungsstarke UV-C-Strahlungsquelle verwendet wurde. Bei 540 mJ/cm² mit Zugabe von 6 mg/l H₂O₂ wurde 74 % Sulfamethoxazol und 97 % Diclofenac abgebaut (Baeza und Knappe, 2011).

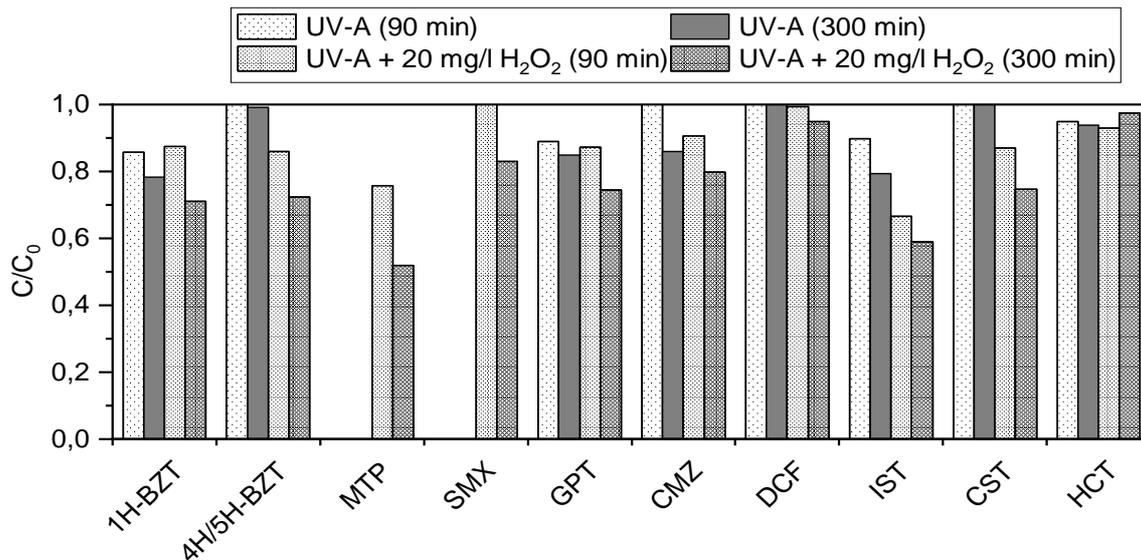


Abbildung 4.59: Entfernung von Mikroverunreinigungen bei der UV-A Photolyse mit und ohne H₂O₂.

Auch andere Studien zeigen, dass Diclofenac und viele weitere pharmazeutische Wirkstoffe durch die Photolyse von H₂O₂ sehr rasch teilweise innerhalb von Minuten abgebaut werden, wenn leistungsstarke kurzweilige UV-C-Bestrahlung eingesetzt wird (Kanakaraju et al., 2018). Justo et al. empfehlen für die UV-C-Photolyse von 0,54 mg H₂O₂/mg TOC etwa eine Stunde Reaktionszeit für eine weitestgehende Entfernung vieler Mikroverunreinigungen, wobei hiermit sogar bessere Ergebnisse erzielt werden als bei einer Ozonung mit 1,4 mg/l O₃/mg TOC (Justo et al., 2013). Für die Versuche im LED-Panelreaktor sind auf Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit sehr lange Reaktionszeiten von vielen Stunden notwendig, die evtl. auf die niedrigere Energiedichte der Strahlung und geringe Absorptionskoeffizienten zurückzuführen sind.

Die beiden untersuchten photokatalytischen Beschichtungen schnitten im Ergebnis unterschiedlich ab. Während die Wasserglas-Schicht P-WG nach 90 min mit durchschnittlich knapp 5 % und nach 5 h mit knapp 11 % Elimination kaum bessere Werte als die reine UV-A Photolyse erreicht, konnte die Kieselsol-Schicht P-CS nach 90 min im Schnitt immerhin 11,7 %, nach 300 min knapp 18 % der analysierten Mikroverunreinigungen eliminieren. Verhältnismäßig gute Werte wurden insbesondere mit 1H-Benzotriazol, Metoprolol, Irbesartan und Hydrochlorothiazid erzielt und reichen dort teilweise fast bis an die Ergebnisse der Ozonierung heran. Da bei der heterogenen Photokatalyse für die Oxidation eine vorherige Adsorption stattfinden muss, werden diese Substanzen möglicherweise besonders gut adsorbiert. Das schlechte Abschneiden von Gabapentin gegenüber der reinen Photolyse könnte womöglich an der deutlich geringeren Anfangskonzentration des Versuchsmediums bei den TiO₂-Versuchen liegen. Bickendorff et al. berichten mit photokatalytisch beschichteten Rotationstauchkörpern bei 35 min Verweilzeit von Abbauraten bis unter die Nachweisgrenze für Carbamazepin und Diclofenac, sowie ca. 40 % für Metoprolol (Bickendorff et al., 2020).

4. Ergebnisse und Diskussion

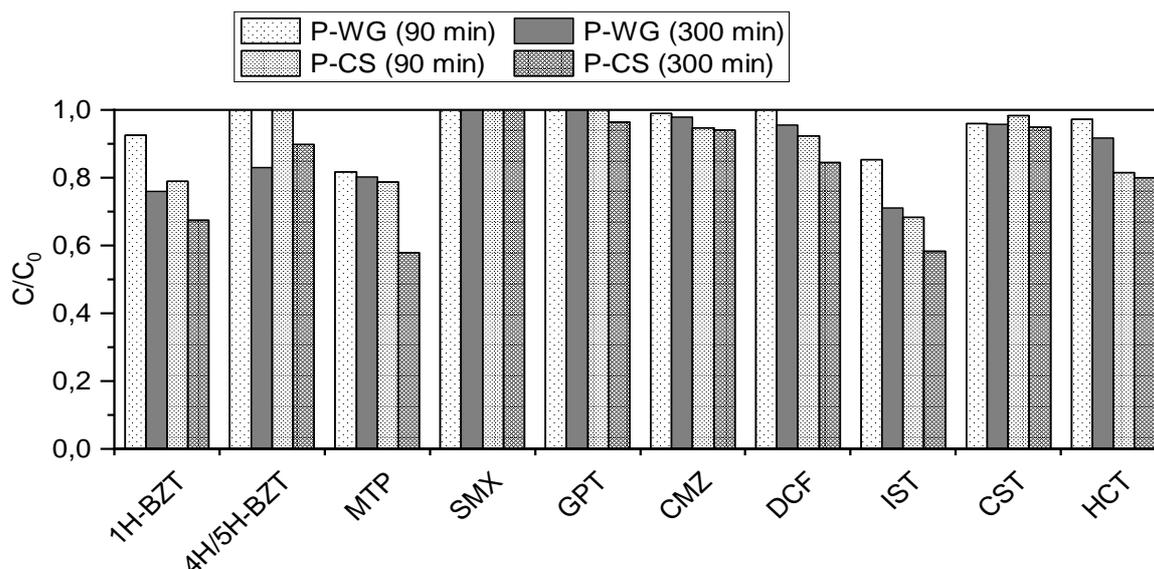


Abbildung 4.60: Entfernung von Mikroverunreinigungen mit immobilisiertem TiO₂.

Bei der Kombination der heterogenen Photokatalyse mit einer zusätzlichen H₂O₂-Dosis sind nach 90 min keine signifikanten Unterschiede gegenüber der reinen Photokatalyse feststellbar (Abbildung 4.61). Auch mit dem Photo-Fenton-Verfahren, welches in den Laborversuchen mit MB besonders gut abschnitt, können keine guten Eliminationsraten erzielt werden. Als einzige Substanz wird Irbesartan innerhalb der ersten 90 min zu mehr als 50 % entfernt.

Schnabel et al. wies mit extern beleuchteten photokatalytisch beschichteten Scheiben bei einer ähnlichen Auswahl an Mikroverunreinigungen deutliche Synergie-Effekte von heterogener Photokatalyse und H₂O₂-Zugabe nach (Schnabel et al., 2020a). Dies spricht dafür, dass für das LED-Paneel-Reaktorkonzept noch erhebliches Optimierungspotenzial besteht.

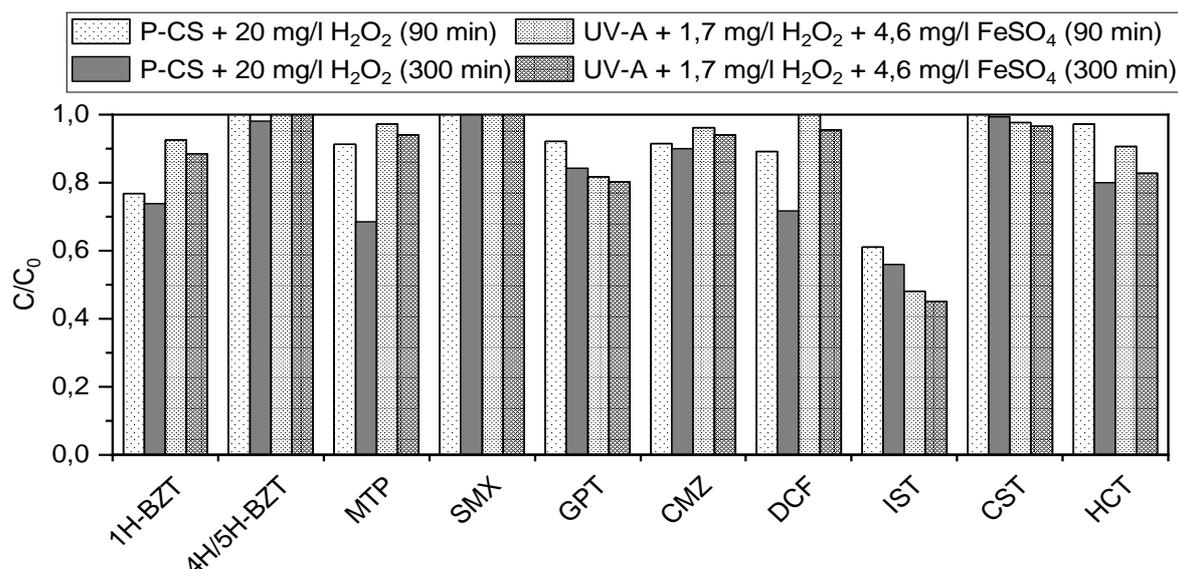


Abbildung 4.61: Entfernung von Mikroverunreinigungen durch Photo-Fenton-Oxidation mit unbeschichteten, sowie mit photokatalytisch beschichteten Paneelen in Kombination mit H₂O₂.

Da neben UV-A/H₂O₂ auch die Photokatalyse- und Photo-Fenton-Versuche nach den Ozonversuchen und in großem zeitlichen Abstand ausgeführt wurden, spielt möglicherweise die LED-Alterung für das unterdurchschnittliche Abschneiden dieser Verfahren in den LED-Paneelreaktoren eine Rolle. Totalausfälle einzelner LEDs wurden kaum festgestellt. Allerdings wurde das Material der Schrumpfschläuche der wasserfesten Versiegelung offensichtlich durch Ozon oxidativ angegriffen, was sich u. a. in Form von stellenweisen Trübungen, Ausbleichungen und Versprödungen bemerkbar machte. Dies erschwert einen direkten Vergleich der dargestellten Verfahren, lässt aber auch erwarten, dass mit intakten und unbeschädigten LED-Streifen bessere Ergebnisse erzielt werden können. Zu beachten ist, dass die Konzentrationen der analysierten Mikroverunreinigungen bereits von Beginn an sehr niedrig und mit Ausnahme von Diclofenac weit unterhalb der PNEC liegen. Eine mögliche Bildung von Metaboliten bzw. Zwischen- und Nebenprodukten, die sich auf Ökotoxikologie oder biologische Abbaubarkeit auswirken könnten, wurde nicht gesondert analysiert. Die Betrachtung der jeweiligen UV-VIS-Absorptionsspektren in den Versuchen ergibt zumindest keinerlei Auffälligkeiten, wie z. B. die Entstehung neuer Peaks, sondern lediglich eine leichte Absenkung des gesamten Spektrums. Eine Messung von Absorptionsspektren über die Zeit gekoppelt mit HPLC-Daten an mehreren Proben erreicht als Monitoring-Methode bereits einen hohen Aussagegrad bezüglich Abbauverhalten von Schadstoffen bei AOP-Verfahren (Mazivila et al., 2019). Für die Versuche mit organischen Mikroverunreinigungen wurde jeweils nur an drei verschiedenen Zeitpunkten eine Probe analysiert. Diese Datenlage ist für eine kinetische Auswertung unzureichend, sodass ein direkter Vergleich mit den ermittelten Kennzahlen der MB-Entfärbungsversuche nicht sinnvoll ist. Dies betrifft auch die Abschätzung des spezifischen Energiebedarfs *EEO* für die einzelnen Mikroverunreinigungen.

4.10.3 Mögliche Handlungsempfehlungen für ein Scale-Up

Aus den Vergleichsversuchen zwischen Labormaßstab und halbtechnischen, größeren Versuchen mit MB wurde ersichtlich, dass eine Aufskalierung mit Leistungseinbußen einhergehen kann. Unter Annahme einer aus der für eine 90 %-ige MB-Entfärbung abgeleiteten Raum-Zeit-Ausbeute von 5 m³/d pro m³ Reaktorvolumen, was in einigen Experimenten im halbtechnischen Pilotreaktor erreicht und sogar übertroffen wurde, ergäbe sich mit den hier untersuchten Bedingungen für ein Klärwerk mit einer Ausbaustufe von 10.000 Einwohnergleichwerten und Trockenwetterzufluss von 25 L/s (z. B. vergleichbar zu LFKW der Universität Stuttgart) bei kontinuierlichem Betrieb rechnerisch etwa die folgenden Anforderungen:

Notwendiges Reaktorvolumen:	432 m ³
Notwendige beleuchtete Fläche:	ca. 46.400 m ²
Anzahl LED-Paneele (50 x 50 cm):	ca. 93.000
Anzahl Leuchtdioden:	ca. 11 Mio.
Stromaufnahme der Bestrahlung:	ca. 1.037 kW

Der einwohnerspezifische Energiebedarf für die Bestrahlung würde sich dann auf ca. 900 kWh pro Jahr (bzw. 11,5 kWh/m³) summieren und liegt somit ein Vielfaches über dem Bedarf einer gesamten kommunalen Kläranlage mit heutiger Technik dieser Größenklasse von ca. 35 kWh pro Einwohner und Jahr (DWA, 2020). Das erforderliche Reaktorvolumen würde etwa dem derzeitigen Volumen des Belebungsbeckens des LFKW (440 m³) entsprechen. Bei der obigen Abschätzung handelt es sich nicht um vollständig energetisch optimierte Systeme. Weiterhin kann laut Literaturangaben mit einer großtechnischen Umsetzung von Photo-Reaktoren der volumenspezifische Energiebedarf gegenüber halbtechnischen Pilotanlagen im Schnitt um etwa ein Viertel gesenkt werden (Miklos et al., 2018b). Lichtpulsationen, welche im Labormaßstab zu besonders hohen Energieeffizienzen führten (vgl. Kap. 4.9), konnten aus technischen Gründen mit der Pilotanlage nicht getestet werden. Um LED-Paneelreaktoren langfristig anwendungsfähig zu machen, sind weitere tiefgreifende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten notwendig, um insbesondere den Raum- und Energiebedarf drastisch zu reduzieren.

Zwar sind die Ergebnisse dieser Arbeit aufgrund der limitierten Anzahl an Versuchen nur begrenzt aussagekräftig und wurden ausschließlich in semi-kontinuierlichen Einzelversuchen generiert. Dennoch sollen in diesem Unterkapitel einige Vorschläge für mögliche Maßnahmen zur Verbesserung des photo-oxidativen Stoffabbaus im LED-Paneelreaktor vorgestellt werden.

Mit den beschichteten Rotationstauchkörpern von Schnabel et al. wurde allein durch kontinuierlichen Betrieb gegenüber einem reinen Batch-Versuch die photokatalytische Oxidation von Mikroverunreinigungen gesteigert (Bickendorff et al., 2020). Diese Betriebsweise sollte auch mit LED-Paneelreaktoren in entsprechenden Langzeitversuchen getestet werden. Mit dem derzeitigen Wissensstand ist es noch nicht möglich, die Betriebsdauer des Reaktorkonzepts oder bestimmte Auswirkungen über den gesamten Lebenszyklus einzelner Komponenten zuverlässig abzuschätzen. Insbesondere kann eine langfristige dauerhafte UV-Bestrahlung sowie unerwünschte chemisch-physikalische Effekte bei heterogenen Photokatalysatoren zu teilweise irreversiblen Leistungsverminderungen führen (siehe Kap. 2.2.2.4). Regelmäßige Regenerationsphasen könnten möglicherweise dabei helfen, unerwünschte reversible Prozesse rückgängig zu machen und die Standzeit zu verlängern. Nach Erfahrungen dieser Arbeit hat sich die Anwendung von 30–35 %-igem H₂O₂ bei gleichzeitiger frontaler Bestrahlung mit UV-A-Hochleistungs-LEDs bewährt, was bei großtechnischen Anlagen im laufenden Betrieb eher schwer umzusetzen wäre. Neben oxidativen Maßnahmen zur Entfernung organischer Anlagerungen könnte eine pH-Verschiebung der Katalysatordeaktivierung durch Erdalkalimetallcarbonate vorbeugen (Robert et al., 2018). Die regelmäßige Anwendung saurer Reiniger könnte daher für ein Regenerationskonzept in Betracht gezogen werden. Die Möglichkeit einer elektrochemischen Regeneration durch Anlegen eines Potentials mit anodisch geschaltetem Katalysator wird in der Literatur als wirksam beschrieben (Schnabel et al., 2020b) und könnte sich mit entsprechenden baulichen Veränderungen auch für LED-Paneelreaktoren eignen.

Das frühzeitige Erkennen einer Leistungsverschlechterung setzt eine regelmäßige Analytik voraus, die nach heutigem Wissensstand je nach Wassermatrix und Zielsubstanz ggf. photometrisch oder mittels Online-TOC-Sensorik erfolgen könnte (vgl. Kap. 3.8.2.1).

Aus den Pilotversuchen geht hervor, dass mit dem getesteten Reaktordesign die Verteilung und Strömungsführung um die Leuchtpaneele nicht ideal ist. Mit einem verbesserten Durchströmungskonzept müssen Kurzschlussströmungen und Toträume reduziert und das verfügbare Reaktorvolumen besser ausgenutzt werden, um die Raum-Zeit-Ausbeute zu steigern. Auch zeigen die Strahlungsmessungen (vgl. Kap. 4.2 & Anhang A.9), dass die Lichtauskopplung aus den Paneelen ungleichmäßig ist. Eine abgewandelte Oberflächenmodifikation der Paneele könnte solche Inhomogenitäten verringern. Mit den jetzigen Oberflächenstrukturen könnte eine reduzierte Paneelebreite auf ca. 30–40 cm mutmaßlich die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen. Andererseits ist aber auch eine Verbreiterung der Paneele auf > 50 cm denkbar, wodurch zu Lasten des Platzbedarfs die Photoneneffizienz steigen und der spezifische Energieaufwand sinken würde. Höhere Strahlungsintensitäten sind mit einer höheren Diodendichte in den LED-Streifen zu erwarten. Der hierdurch notwendige höhere Energiebedarf wird vermutlich zu einer stärkeren Erwärmung führen, was den Wirkungsgrad der einzelnen Dioden und deren erwartete Lebensdauer herabsenken könnte.

Für photokatalytische Beschichtungen ist es unter Berücksichtigung der Fertigungsparameter wichtig, Paneelematerialien mit ausreichender thermischer Stabilität auszuwählen. Hierbei bestehen noch Spielräume bei der Paneelestärke. Dickere Paneele stärken erhöhen das Gewicht und reduzieren die reaktorvolumen-spezifische beleuchtete Oberfläche, könnten aber das Risiko von Verformungen oder spannungsverursachten Schäden senken. Auch eine Verschlankung der Paneele könnte erwogen werden, wobei die Tragstabilität und eine gute Lichteinkopplung gewährleistet werden müssen. Jede Änderung der Paneelestärke wirkt sich zudem auf das Strahlungsverhalten im Paneeleinneren und damit auf die Lichtauskopplung aus. Diese Auswirkungen müssten ggf. durch Simulationen oder detaillierte Vermessung überprüft werden.

Als weitere Stellschraube dient die Reaktorverweilzeit. Sofern es möglich ist die Verweilzeit zu erhöhen, könnte dies den spezifischen Verbrauch an Oxidationsmitteln reduzieren. Nicht zuletzt wäre es mit dem untersuchten Reaktorkonzept im technischen Maßstab nützlich, eine Entnahmehilfe für einzelne Paneele zu entwickeln. Durch das enge Aneinanderliegen und das höhere Gewicht werden die Paneele mit zunehmenden Dimensionen unhandlicher und können kaum mehr von einer einzelnen Person entnommen oder eingefügt werden. Dabei müssen die Oberflächen der Paneele und ggf. Beschichtungen vor Beschädigungen und Verschmutzungen geschützt werden. Für Montage und Wartung ist es wichtig, die Einstrahlwinkel von 90° der Dioden in die Paneele beim Wiedereinsetzen präzise einzuhalten. Eine automatische Kontrolle der LED-Leisten auf Diodenausfälle, beispielsweise durch Überwachung von Stromflüssen und Spannungen, könnten dazu beitragen den Wartungsaufwand zu minimieren und unnötige Paneeleentnahmen zu vermeiden.

Sowohl diese Arbeit als auch Literaturstudien zeigen, dass die Eigenschaften und Bestandteile der Wassermatrix einen sehr großen Einfluss auf den Wirkungsgrad ausüben (Shi et al., 2020). Generell ist es für Photo-Oxidations-Verfahren empfehlenswert, den Anteil ungelöster Stoffe im Vorfeld weitestgehend zu reduzieren, entweder um die Lichtdurchdringung nicht zu stören oder bei heterogenen Photokatalysatoren um die Adsorptionsplätze nicht zu belagern. Ebenfalls hängt die Dosiermenge ergänzender Oxidationsmittel von vorhandenen Radikalfängern in der Matrix, aber auch von den chemischen Strukturen der Zielsubstanzen ab. Je nach Wassermatrix sind meist empirische Vorversuche empfehlenswert, in denen auch Analysen und toxikologische Bewertungen möglicher Transformationsprodukte vorgenommen werden sollten.

5 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von LED-Paneelreaktoren für die photo-oxidative Wasser- und Abwasserbehandlung anhand eines neuartigen Reaktor-konzepts mit vertikal gestapelten LED-Paneelen. Für die Paneele kamen zwei verschiedene Materialien, sowie jeweils acht unterschiedliche Oberflächenmodifikationen zum Einsatz. Strahlungsmessungen der Lichtauskopplung aus 10 x 10 cm großen Paneelen ergaben, dass sich durch oberflächliche Laserbearbeitung mit hoher Pixeldichte die mittlere Bestrahlungsstärke um Faktor 50–60, mit sandgestrahlter Oberfläche sogar um mehr als Faktor 100 auf bis zu 11,5 W/m² erhöhen lässt.

Im Reaktor wurde mit senkrecht überströmten Paneelen die Wirkung einer reinen UV-A Photolyse, mit Zugabe von H₂O₂, auch in Kombination mit Eisensulfat (Photo-Fenton), sowie mit TiO₂-Nanopartikeln anhand der Entfärbung von Methylenblau untersucht. Die Versuche erfolgten semi-kontinuierlich mit externer Umwälzung des Reaktorinhalts und einer standardisierten Farbstoffkonzentration von 10 µmol/l. Hierbei ergab sich eine unterschiedlich stark ausfallende Korrelation der in den Reaktor eingebrachten Photonen mit dem Entfärbungsergebnis. Die Zugabe von Oxidationsmitteln wirkte sich vor allem in überstöchiometrischer Dosiermenge klar vorteilhaft aus. Von den sechs untersuchten, teilweise modifizierten TiO₂-Photokatalysatormaterialien hebte sich AEROXIDE® P25 ab, wobei die Entfärbungsrate im Bereich von 10–200 mg TiO₂/l mit zunehmender Katalysatorkonzentration exponentiell anstieg. Die besten Entfärbungsergebnisse der betrachteten Verfahren wurden unter Photo-Fenton-Bedingungen bei Ansäuerung auf pH 2 erzielt. Dies ist jedoch vermutlich überwiegend auf die reine Fenton-Reaktion zurückzuführen, da die zusätzliche Bestrahlung keinen signifikanten Zusammenhang mit der Entfärbungsrate hervorbrachte.

Die ermittelten Photoneneffizienzen lagen für die reine UV-A Photolyse bei ca. 0,001 % mit modifizierten Paneelen und bis ca. 0,08 % mit unbehandelten Paneelen. Bei Dosierung von 340 mg/l H₂O₂ wurde die Photoneneffizienz auf bis zu maximal 0,25 % gesteigert, mit dem Photo-Fenton-Verfahren bei pH 2 sogar auf bis zu 0,96 %. Der Höchstwert mit 200 mg/l P25 und unbehandeltem LED-Paneel lag bei 0,17 %. Umgekehrt sind für hohe Raum-Zeit-Ausbeuten oberflächenmodifizierte Paneele besser geeignet. Für die UV-A Photolyse lagen die Ausbeuten hierfür zwischen 0,1–0,6 mmol/(m³·h). Diese konnten mit Zugabe von 20 mg/l H₂O₂ leicht gesteigert werden und liegen bei 340 mg/l H₂O₂ etwa im Bereich 1–1,7 mmol/(m³·h). Mit suspendierten TiO₂-Photokatalysatoren wurden Werte > 1 mmol/(m³·h) selten erreicht. Der Maximalwert bei Photo-Fenton-Verfahren in saurem Milieu lag bei 14,6 mmol/(m³·h).

Um die aus LED-Paneelen ausgekoppelten Photonen möglichst effizient ohne Verlustabsorption in der Wassermatrix nutzen zu können und um die Dosierung von Oxidationsmitteln, eine pH-Verschiebung oder eine physikalische Abtrennung von Katalysatorpartikeln zu vermeiden, lag ein Kernbestandteil dieser Arbeit bei der photokatalytischen Beschichtung von LED-Paneelen. Insgesamt wurden 67 beschichtete Paneel-Prototypen mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren und Fertigungsparametern

hergestellt. Hierbei schnitten sehr dünne und transparente nasschemische oder gesputterte Schichten am schlechtesten ab, da sie die ausgekoppelten Photonen kaum absorbieren können. Mit thermischen Spritzverfahren wurden zwar größere Schichtdicken mit hoher Porosität erzeugt, die hohe Temperatur in der Plasmadüse führte allerdings zu TiO₂-Phasenverschiebungen auf Kosten der photokatalytischen Aktivität, sowie zu unerwünschten Sauerstofffehlstellen. Als besser geeignet erwiesen sich Tauchbeschichtungen mit Lithiumwasserglas oder Kieselsol, womit dichte, gleichmäßige und dennoch lichtdurchlässige Schichten gelangen. Eine thermische Nachbehandlung der Schichten bei meist 500°C für eine Stunde konnte zwar die Schichthaftung verbessern, führte in Einzelfällen jedoch zu Schäden durch innere Spannungen im Trägerpaneel. Eine optimale Nachbehandlung bleibt weiterhin eine Herausforderung, da kürzere Zeiten in instabilen Schichten resultieren können, während höhere Temperaturen das Risiko einer unerwünschten TiO₂-Phasenumwandlung bergen. Durch die thermische Nachbehandlung wird auch die Lichtauskopplung beeinflusst. Im LED-Paneelreaktor schnitten einige photokatalytisch beschichtete Paneele ähnlich gut ab wie eine UV-A Photolyse von 340 mg/l H₂O₂. Die Kombination aus TiO₂ und H₂O₂ bringt Synergieeffekte und führt zu einer besonders hohen OH•-Bildung. Anhand unbeleuchteter Referenzversuche wurde gezeigt, dass die Farbstoffadsorption an den Katalysator schneller stattfindet als die photokatalytische Oxidation und somit keinen geschwindigkeitslimitierenden Einfluss ausübt.

Die mittlere Photoneneffizienz photokatalytisch beschichteter Paneele lag bei ca. 0,06 %, mit Spitzenwerten von 0,3–0,6 % mit thermisch gespritzten Schichten. Die Raum-Zeit-Ausbeute betrug mit 10 µmol/l MB im Durchschnitt 2,4 mmol/(m³·h). Gute photokatalytische Schichten erzielten ca. 5 mmol/(m³·h), wobei mit höher konzentrierten MB-Lösungen auch Werte über 10 mmol/(m³·h) gemessen wurden. Dies entspricht einer behandelbaren Menge von ca. 0,5–1 m³/h pro m³ Reaktorvolumen, womit das untersuchte Reaktorkonzept sehr deutlich besser liegt als vergleichbare photokatalytische Reaktoren (Leblebici et al., 2015b).

Der spezifische Energieaufwand der Bestrahlung für eine 90 %-ige Entfärbung liegt mit ca. 600–3.000 kWh/m³ für reine UV-A Photolyse, ca. 100–1.000 kWh/m³ für UV-A/H₂O₂, etwa 100–800 kWh/m³ für suspendierte und 30–1.000 kWh/m³ für immobilisierte TiO₂-Photokatalysatoren in einem für Photo-Oxidationsverfahren üblichen Spektrum. Das Photo-Fenton-Verfahren benötigt ohne pH-Regulierung (pH 5,8–6,1) ungefähr 50–100 kWh/m³ und bei Einstellung in den stark sauren Bereich auf pH 2 etwa 5–10 kWh/m³. Gegenüber den derzeit großtechnisch eingesetzten Verfahren zur Entfernung von Mikroverunreinigungen auf kommunalen Kläranlagen (Aktivkohleadsorption ca. 0,016–0,063 kWh/m³; Ozonierung ca. 0,04–0,48 kWh/m³) sind jedoch selbst die besten Versuchskonstellationen der vorliegenden Arbeit um ein vielfaches energieintensiver, sodass eine wirtschaftlich sinnvolle Nutzung aktuell noch in weiter Ferne liegt.

Bei Versuchsreihen mit ionenreicherem Brunnenwasser traten durch die unselektive Reaktion von OH• mit Komponenten der Wassermatrix sowohl mit beschichteten als auch unbeschichteten Paneelen Einbußen der Entfärbungsrate in Höhe von ca. 20–

45 % gegenüber einer Reinstwassermatrix auf. Mit dem mikrosieb-filtrierten Ablauf einer kommunalen Kläranlage liegen die Einbußen vermutlich aufgrund des höheren Organikanteils noch etwas höher bei ca. 30–55 %.

Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit ist die Aufskalierung vom Labor- in den halbtechnischen Pilotmaßstab. Hierzu wurden jeweils neun 50 x 50 cm große Paneele senkrecht mit ca. 1 cm Abstand in einen Reaktorraum gestapelt, welcher mit etwa 80 m²/m³ ein deutlich größeres Verhältnis von beleuchteter Oberfläche pro m³ Reaktorvolumen aufweist als Reaktoren mit herkömmlichen Strahlungsquellen. Eine Paneeelcharge wurde mit einer Laserpixeldichte von 300 ppi beidseitig oberflächenbehandelt, während zwei weitere Chargen mit einer photokatalytischen Wasserglas- bzw. Kieselolschicht tauchbeschichtet wurden. Die gemessene Lichtauskopplung der unbeschichteten Paneele betrug mit durchschnittlich 0,9 W/m² etwas weniger als ein Fünftel der Emission eines äquivalenten 10 cm breiten Paneels im Labormaßstab (ca. 5,2 W/m²), wobei auch das das Strahlungsbild inhomogener ist. Dennoch konnte mit reiner UV-A Photolyse bei der Entfärbung von 10 µmol/l MB in Trinkwasser ca. 0,1–0,18 mmol/(m³·h) umgesetzt werden, sodass die Photoneneffizienz mit ca. 0,1 % entsprechend hoch ist. Die Zugabe von H₂O₂ hatte durch den geringeren spezifischen Strahlungseintrag im Vergleich zum Labormaßstab eine geringere Wirkung und erreichte selbst mit 340 mg/l H₂O₂ lediglich Raum-Zeit-Ausbeuten zwischen 0,15–0,45 mmol/(m³·h) und Photoneneffizienzen von knapp 0,2 %. Bei den beschichteten Paneelen schnitt die Kieselol-Schicht während der Photokatalyse signifikant besser ab als die Wasserglas-Schicht und erreichte Raum-Zeit-Ausbeuten von bis zu 2,4 mmol/(m³·h), mit zusätzlicher Dosierung von 20 mg/l H₂O₂ sogar bis zu 5,9 mmol/(m³·h). Die Photoneneffizienz lag bei etwa 3–6 %. Mit Brunnenwasser oder Mikrosiebablauf als Hintergrundmatrix lagen die Einbußen ungefähr im Bereich zwischen 45–60 % gegenüber Trinkwasser. In der halbtechnischen Pilotanlage lag der durchschnittliche spezifische Energiebedarf für die UV-A Photolyse bei ca. 530 kWh/m³ und konnte durch H₂O₂-Dosierung etwa halbiert werden. Mit photokatalytisch beschichteten Paneelen betrug dieser Wert etwa zwischen 20–120 kWh/m³.

Ergänzend zu den Entfärbungsversuchen wurde in der halbtechnischen Pilotanlage die Entfernung ausgewählter Mikroverunreinigungen aus dem Ablauf einer kommunalen Kläranlage untersucht, wobei erstmals auch eine zusätzliche Anwendung von Ozon im LED-Paneeelreaktor zum Einsatz kam. Dabei wurde nach 90 min (bzw. einer Reaktorverweilzeit von ca. 67 min) mit reiner UV-A Photolyse durchschnittlich ca. 5 % der neun untersuchten Mikroverunreinigungen eliminiert, bei Zugabe von 20 mg/l H₂O₂ etwa 12,7 %. Die mittlere Eliminationsrate mit beschichteten Paneelen nach der Photokatalyse lag zwischen 4,8–10,7 % und unter Photo-Fenton-Bedingungen ohne pH-Regulierung bei 9,6 %. Eine Ozonierung mit 1,3 mg/l O₃ erreichte im gleichen Zeitraum ca. 15 % Elimination und mit 2,7 mg/l O₃ ca. 26–28 %, wobei eine zusätzliche UV-A Bestrahlung keinen Vorteil erbrachte. Mit einer Kombination aus 2,7 mg/l O₃ und 20 mg/l H₂O₂ bei gleichzeitiger UV-A Bestrahlung wurde mit knapp 40 % die höchste mittlere Elimination gemessen und war das einzige untersuchte Verfahren, bei dem

einzelne Mikroverunreinigungen zu mehr als 80 % entfernt werden konnten. Im Vergleich hierzu wurde beispielsweise auf der Kläranlage Aachen-Soers eine ähnliche Auswahl an Mikroverunreinigungen mit einer alleinigen Ozondosis von 2,5–3,0 mg/l zu 42–98 % eliminiert (Kohlgrüber et al., 2020).

Insgesamt sind die Raum-Zeit-Ausbeuten der Versuchsreihen dieser Arbeit mit maximal 4,8 g/(m³·h) verglichen mit Reaktoren aus der chemischen Industrie (STY ca. 10–10.000 kg/(m³·h) (Klemm, 2011)) sehr gering und erfordern lange Reaktorverweilzeiten von vielen Stunden. Allerdings werden in der industriellen Produktion meist hochkonzentrierte Lösungen sowie hohe Drücke und Temperaturen verwendet, während in der (Ab-)Wasserreinigung häufig sehr geringe Konzentrationen, Atmosphärendruck und Umgebungstemperaturen vorliegen. Für die Entfärbung von Methylenblau mittels heterogener Photokatalyse liegen die spezifischen Raum-Zeit-Ausbeuten mit dem LED-Paneelreaktor (> 10 m³/d pro m³ Reaktorvolumen) deutlich höher als bei anderen photokatalytischen Reaktorkonzepten. Hierdurch könnte eine vergleichsweise sehr kompakte und platzsparende Bauweise realisiert werden.

Vor allem die energetische Bilanzierung stellt jedoch nach derzeitigem Kenntnisstand eine zügige praxisorientierte Anwendung dieser Technologie noch in Frage. Insbesondere für die direkte Schadstoff-Photolyse, sowie die indirekte Photolyse mithilfe von Ozon oder Wasserstoffperoxid ist aufgrund der niedrigen Absorptionskoeffizienten eine UV-A Bestrahlung kaum rentabel. Hier gilt nach wie vor, dass das Absorptionsmaximum des Schadstoffs oder Oxidationsmittels möglichst mit dem Emissionsmaximum der Strahlungsquelle übereinstimmen sollte, was für eine bevorzugte Verwendung von UV-C Leuchtquellen spricht.

Eine Empfehlung zur praktischen Anwendung von LED-Paneelreaktoren für die (Ab-)Wasserreinigung kann aus heutiger Sicht mit derzeitigem Kenntnisstand nicht gegeben werden. Trotz fehlender Wirtschaftlichkeit konnte jedoch selbst in diesem frühen Entwicklungsstadium die prinzipielle Durchführbarkeit und Funktionalität von LED-Paneelreaktoren gezeigt werden und bietet Raum für weitere Forschungs- und Entwicklungsrichtungen (vgl. Kap. 6). Relativ großes Potenzial wird der heterogenen Photokatalyse zugeschrieben, welche unabhängig von Trübungseigenschaften ohne zusätzliche Dosiermittel und pH-Veränderung die eingebrachte UV-A Strahlung gut ausnutzen kann. Dazu ist es jedoch zunächst notwendig, eine stabile Datengrundlage weiter auszubauen, welche neben weiteren Optimierungen auch zusätzliche Parameter und Randbedingungen, wie z. B. Langzeituntersuchungen und eine vollkontinuierliche Betriebsweise, berücksichtigt. Ein wesentliches Ziel hierbei ist die Erhöhung der Energieeffizienz und der Lebensdauer von LEDs und Beschichtungen für eine Verbesserung des Kosten-Nutzen-Verhältnisses auf langfristige Sicht.

6 Ausblick und mögliche Perspektiven

Kurzfristig könnten weitere Photo-Oxidationsverfahren im LED-Reaktor erprobt werden, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht abgedeckt werden konnten (z. B. UV/Per-sulfat oder UV/Cl•) und laut Literatur im Mittel sogar etwas bessere Energieeffizienzen aufweisen (Miklos et al., 2018b). Anionische (Farb-)Stoffe, komplexere Schadstoffgemische und Hintergrundmatrices, sowie Faktoren wie stark abweichende Temperaturen oder ein niedriger Gehalt an gelöstem Sauerstoff könnten Bestandteil weiterer Experimente sein. Ebenso eine umfangreiche Untersuchung des optimalen pH-Werts. Bei heterogenen Verfahren beeinflusst der pH-Wert neben der Oxidation auch die Adsorption, sodass ein an das Zeta-Potenzial der Zielsubstanz angepasster pH-Wert die gesamte Abbaukinetik verbessert (Alkaim et al., 2013). Ggf. kann bei der heterogenen Photokatalyse versucht werden, den Wirkungsgrad durch reduzierte Ladungsträger-Rekombinationsraten zu verbessern, indem Elektronendonatoren wie Methanol oder Ameisensäure zugesetzt werden (Carp et al., 2004). Um Adsorptionsvorgänge im Einzelnen besser zu verstehen, ist eine Erstellung von Adsorptionsisothermen hilfreich, bestenfalls in der Wassermatrix der geplanten Anwendung. Eine mögliche praktische Anwendung für Photo-Oxidationsverfahren als potenzielle Alternative zur Ozonierung ist die Entfernung pharmazeutischer Wirkstoffe und Röntgenkontrastmitteln aus gesammeltem Urin in Krankenhäuser, da dort geringe Volumina anfallen und eine hohe Reaktorverweilzeit kein Problem darstellt (Brünjes und Hofmann, 2020). Unerlässlich ist die Analytik möglicher Metaboliten und Nebenprodukte bzw. die Überwachung ökotoxikologischer Parameter, welche nachfolgende biologische Prozesse oder natürliche Schutzgüter beeinträchtigen können. Dies umfasst ggf. auch den Austrag von Katalysator-Nanopartikeln. Nicht untersucht in der vorliegenden Arbeit wurde die Desinfektionswirkung der Photo-Oxidationsverfahren. Die effektive Inaktivierung von Pathogenen durch AOP-Verfahren ist in der Literatur bereits umfangreich beschrieben (Chen et al., 2020c) und könnte für LED-Paneelreaktoren und photokatalytische Oberflächen ein interessantes Anwendungsfeld darstellen (z. B. Reduktion von Chloreinsatz in Schwimmbädern). Eine Zersetzung von Mikroplastik durch Photo-Oxidationsprozesse wurde ebenfalls beobachtet, aber bisher lediglich in verhältnismäßig geringem Umfang untersucht (Liu et al., 2021).

Eine große Herausforderung für die Zukunftsfähigkeit von LED-Paneelreaktoren besteht darin, die Reaktorumsätze zu erhöhen und gleichzeitig den Bedarf an Energie und Betriebsmitteln stark zu senken. Diese Aufgabe erfordert tiefgreifende Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen auf allen Ebenen und in allen involvierten Disziplinen. Kurzfristig kann eine Effizienzsteigerung durch verschiedene Optimierungen gelingen. Langfristig ist es ratsam, das Gesamtkonzept immer wieder neu zu überdenken und dabei den sich stetig ändernden Stand des Wissens mit einfließen zu lassen. Dieses abschließende Kapitel stellt einige, teilweise visionäre, Impulse und Ideen für verschiedene Stellschrauben vor, welche die Grundlage für weitere Entwicklungen und Anwendungen bilden könnten.

Aus prozess- und verfahrenstechnischer Sicht ist es naheliegend, den Wirkungsgrad durch verbesserte Flächen- und Volumenausnutzung zu steigern, indem Zu- und Ablauf sowie die Strömungsbedingungen im LED-Paneel-Reaktor modifiziert werden. CFD-Simulationen können hierbei ein wertvolles Hilfsmittel sein, um Totvolumina oder Kurzschlussströmungen zu identifizieren. Vor allem wenn Diffusionsprozesse eine Rolle spielen, wie bei der heterogenen Photokatalyse, steigert eine gleichmäßige Molekülverteilung die Reaktionsfähigkeit des Prozesses (Henß et al., 2019). Auch für suspendierte Katalysatorpartikel ist eine möglichst homogene Verteilung wünschenswert. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass mit zunehmender Katalysatorkonzentration bis 200 mg/l die photokatalytische Aktivität nahezu exponentiell ansteigt. Da noch größere Konzentrationen nicht untersucht wurden, kann jedoch keine Aussage über die Idealkonzentration gemacht werden, wobei weitere Verbesserungen mit höheren Konzentrationen zu erwarten sind. Die größte Herausforderung für einen kontinuierlichen Betrieb besteht hier in einer wirtschaftlichen Abtrenneinheit für die Rückgewinnung der TiO₂-Nanopartikel aus dem Ablauf. Ein Ansatz könnte die Entwicklung modifizierter, leicht abtrennbarer photokatalytisch aktiver Partikel sein. Durch die Beschichtung von Trägerpartikeln mit definierten Dichteigenschaften oder magnetischen Materialien wäre eine magnetische, flotative oder sedimentative Abtrennung vereinfacht. Für photokatalytisch beschichtete LED-Paneele bleibt hingegen die Fragestellung nach einem bestmöglichen Regenerationskonzept im kontinuierlichen Betrieb ungeklärt. Beim Photo-Fenton-Verfahren ist mit Aufsalzung, zusätzlichen Neutralisationsbecken und dem Aufkommen eisenoxidhaltiger Schlämme zu rechnen, welche aus dem Reaktorraum abgezogen und fachgerecht entsorgt werden müssten (Cuerda-Correa et al., 2020). Bei geplanter Anwendung zusätzlicher Oxidationsmittel, insbesondere Ozon, sind verbesserte Schutz- und Abdichtungsmaßnahmen für LEDs aus entsprechend resistenten Materialien zur Erhaltung guter Strahlungswerte und einer Erhöhung der Langlebigkeit zu untersuchen. Um unnötige Aufwendungen in Form von Zeit, Infrastruktur und Verbrauchsmittel zu vermeiden, sollten Photo-Oxidations-Verfahren möglichst ganzheitlich in ein gesamtes Behandlungskonzept mit anderen Technologien eingebunden werden. Dabei ist es sinnvoll, klar formulierte Behandlungsziele (z. B. konkrete Schwellenwertehaltung) zu definieren und synergistische Effekte zwischen verschiedenen Prozessen auf halb- und volltechnischer Ebene auszuloten. In der Abwasserbehandlung wäre beispielsweise eine Kombination mit biologischen Verfahren oder (Membran-)filtration denkbar. Eine (photo-)oxidative Stufe im Anschluss an eine gut funktionierende biologische Reinigungsstufe hat den Vorteil, dass bereits ein großer Teil der organischen Fracht entfernt wurde und somit mehr Hydroxylradikale für die eigentlich erwünschte Oxidation persistenter Stoffe zur Verfügung stehen. Eine Feststoffabtrennung nach der Biologie (z. B. Sedimentation, Sandfilter oder Membran) schont den Photoreaktor und kann zu einer längeren Lebensdauer beitragen. Umgekehrt könnte eine (Photo-)Oxidationsstufe vor einer biologischen Behandlung beispielsweise toxische Teilströme in Industriebetrieben entgiften und so die Biologie schützen und entlasten. Reaktorkonzeptionell sollen an dieser Stelle exemplarisch auch die Möglichkeit des Auffüllens der Paneelzwischenräume mit photokatalytisch

beschichteten Sandkörnern für eine oxidativ-unterstützte Sandfiltration, die photokatalytische Beschichtung und Bestrahlung von Membranoberflächen oder beschichtete Filtertextilien aus optischen Fasern erwähnt werden. Diese könnten z. B. auch als Teilstufe in mobilen containergestützten Lösungen platzsparend mehrere Funktionen gleichzeitig erfüllen. Um bei photokatalytisch beschichteten LED-Paneelen flexibel auf Fracht- und Konzentrationsänderungen reagieren zu können, könnte eine zusätzliche temporäre Dosierung von H_2O_2 erfolgen. Darüber hinaus dürfte in Verbindung mit UV-Strahlung auch eine Zugabe chlor- oder peroxodisulfathaltiger Oxidationsmittel oder eine Kombination mit Elektrokatalyse vielversprechend sein (Miklos et al., 2018b). Bei ausreichend gelöstem Sauerstoff wäre es möglich, Wasserstoffperoxid bedarfsgerecht elektrochemisch in-situ mit Elektroden zu erzeugen, wobei vorhandenes TiO_2 diesen Prozess sogar katalytisch begünstigen könnte (Pi et al., 2020). Insbesondere die Behandlung feststofffreier Wässer bietet Chancen für innovative neue Photo-Mikroreaktor-Konzepte. In den oft nur wenige Hundert Mikrometer großen Reaktionskammern lassen sich zur Verbesserung des Stoffübergangs im Durchflussverfahren Reaktionsführung und Reaktionsparameter wie Druck, Temperatur und Strömungszustand bei gleichzeitig hohem Oberflächen-Volumen-Verhältnis sehr einfach kontrollieren und einstellen (Suryawanshi et al., 2018; Wang et al., 2014).

Damit das Potenzial von Photo-Oxidationsprozessen besser ausgenutzt werden kann, sind neue Analyse- und Bewertungsmethoden wichtig um den kinetischen Reaktionsverlauf im Betrieb zu verfolgen. Die Entwicklung robuster, kompakter und kostengünstiger Messinstrumente würde eine sehr wirtschaftliche sensorgesteuerte Einstellung der Reaktorverweilzeit oder Bestrahlungs- und Oxidationsmitteldosis ermöglichen, wobei in jüngerer Zeit vor allem photometrische Methoden Fortschritte zeigen (Kluge et al., 2010; Taştan et al., 2018). Auch für die Entwicklung neuer Metamaterialien für Katalysatoren und photonische Komponenten mit künstlichen, präzise definierten Strukturen und erwünschten Eigenschaften ist ein tiefdetailliertes Verständnis von Wechselwirkungen notwendig. In der Forschung wird derzeit an experimentellen Nachweisverfahren gearbeitet, damit die zeitliche und räumliche Auflösung optischer Verfahren zur Beurteilung dynamischer nanoskaliger Prozesse und Effekte verbessert wird.

Große Gestaltungsmöglichkeiten liegen in der Material- und Werkstoffforschung, um LED-Panelreaktoren kostengünstiger, effizienter und langlebiger zu machen. Viele offene Fragen bezüglich Schichtstabilität, Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung, Zyklenfestigkeit und Katalysatoralterung oder –vergiftung bei langfristiger Verwendung u. a. konnten im Umfang dieser Arbeit nicht ausreichend untersucht werden. Auch der schmale Grat einer optimalen Temperaturnachbehandlung beschichteter Paneele wurde noch nicht vollständig ausgelotet. Zwar scheint das Temperaturfenster zwischen ca. $500\text{--}550^\circ\text{C}$ ein annehmbarer Kompromiss zwischen passabler Schichthftung und einem noch gering ausgeprägten Rutil/Anatas-Phasenübergang zu sein. Eine Stellschraube ist hier zudem die Dauer der thermischen Nachbehandlung, die

eine vollständige Durchhitzung der Beschichtung ohne die Ausbildung kritischer Spannungen im Trägermaterial ermöglichen soll. Neben optischen Gläsern könnte, unter der Voraussetzung guter optischer Eigenschaften, möglicherweise Ca^+ - und Ca^{2+} -freie Glaskeramik ein potenzielles Trägermaterial für Paneele darstellen, da diese i. d. R. geringere Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen und Glaskorrosionseffekte bei dauerhaftem Wasserkontakt vermieden werden. In der Literatur wird über die Entwicklung hochelastischer, bei Raumtemperatur bruchfrei verformbarer Gläser berichtet, welche härter und zugleich leichter sind als Stahl (Frankberg et al., 2019). Durch extrem schnelles Abkühlen der Substanz kann eine Kristallisation im Inneren unterbunden und damit die Materialbrüchigkeit minimiert werden. Bei entsprechend guten optischen Eigenschaften würden solche Materialien eine Realisierung völlig neuartiger und komplexer Photo-Reaktorgeometrien ermöglichen. Nach dem Erkenntnisgewinn auf wissenschaftlicher und experimenteller Ebene müssten als nächste Schritte die Hürden für eine großtechnische industrielle Herstellung überwunden werden. Hierzu zählen die ingenieurtechnische Auslegung, Aufbau und Installation, sowie langfristige Inbetriebnahme größerer Anlagen (Klemm, 2011).

Die heterogene Photokatalyse stellt ein Wachstumsfeld dar, in welchem vor allem der (Ab-)Wasserreinigung das größte Entfaltungspotenzial zugeschrieben wird. Allein in Japan wird prognostiziert, dass sich der Umsatz mit TiO_2 -Festphasen-Photokatalysatoren zwischen 2014 und 2025 etwa verdreifachen wird auf knapp 1,5 Mrd. \$ pro Jahr (PIAJ, 2017). Durch die zunehmende Betrachtung des bedeutenden Photokatalysatormaterials TiO_2 als Gefahrenstoff hängt die weitere Entwicklung womöglich von entsprechenden Test- und Nachweisverfahren ab, die den Austrag von TiO_2 -Nanopartikeln in die Atemluft und die aquatische Umwelt kontrollieren können. Zudem scheint die Wissenstransfer-Lücke zwischen den Ergebnissen jahrzehntelanger akademischer Forschung und den tatsächlichen Bedürfnissen industrieller Anwendungen immer größer zu werden, da bei den wissenschaftlichen Untersuchungen häufig die spätere praktische Anwendung aus dem Blickwinkel gerät (Loeb et al., 2019). Vor allem die hohen spezifischen Energiekosten stellen derzeit eines der größten Hemmnisse dar (Cuerda-Correa et al., 2020). Deshalb ist es wichtig bei den Strategien zur Verbesserung der heterogenen Photokatalyse kontinuierlich an den Schlüsselfaktoren der Material- und Werkstoffwissenschaft weiterzuarbeiten, um diese Technologie gegenüber bestehenden Verfahren durchzusetzen, darunter Verbesserungen der Lichtabsorption, Kristallinität, spezifische Oberfläche, Ladungstrennung, passgenaue Bandlücke, chemische und physikalische Stabilität bei langfristiger UV-Bestrahlung, Ungiftigkeit und geringe Kosten (FAP, 2016). Durch gezielte Modifikationen der Kristallstruktur lassen sich Mobilität und Volumendiffusion der Ladungsträger sowie die Rekombinationsrate beeinflussen. Die elektronische Struktur prägt den Lichtabsorptionsbereich und die Absorbanz ebenso wie die Mobilität und das Redoxpotential der Ladungsträger. Und schließlich können modifizierte Oberflächenstrukturen auch zu maßgeschneiderten Materialien für spezifische Anwendungen und Randbedingungen beitragen, indem

sie z. B. den Ladungsträgertransfer und die Adsorption bestimmter Reaktanden begünstigen (Azeez et al., 2018). Bei letzterem spielt allerdings auch der pH-Wert des Mediums eine entscheidende Rolle, welcher zusätzlich zu Verwitterungs- und Erosionseffekten bei photokatalytischen Beschichtungen führen kann. Studien mit Langzeitversuchen stellten fest, dass sich die Oberflächenladung mineralischer Komponenten bei dauerhaftem Überströmen von Wasser verändert (Lis et al., 2014). Einige Beispielsätze aus der aktuellen Materialgrundlagenforschung sind magnetisch navigierbare photokatalytisch beschichtete Nanopartikel (Bernasconi et al., 2019), die Ausnutzung der Polarisierung von TiO₂-Nanopartikeln für gerichtete Strömungen (Singh et al., 2020) oder flexible fadenförmige photokatalytische Hybridmaterialien mit den Eigenschaften von Polymeren (Ott et al., 2019).

Gleichermaßen bietet das Feld der Optik, Photonik und Leuchtmittelentwicklung Aussicht auf große Veränderungen, welche auf die Wasserreinigung übertragen werden könnten. Zwar ist die Vorhersage nicht eingetroffen, dass LEDs jeglicher Wellenlänge bis zum Jahr 2020 einen Wirkungsgrad von 75 % erreichen (Autin et al., 2013b). Dennoch steht die Entwicklung von UV-LEDs womöglich noch weit am Anfang und es kann auf Basis aktueller Fortschritte davon ausgegangen werden, dass zukünftige UV-Leuchtdioden sehr viel höhere Leistungen, eine längere Lebensdauer und eine bessere Energieeffizienz bei gleichzeitig geringeren Anschaffungskosten erbringen werden. Somit bleibt auch die Weiterentwicklung von Photo-Oxidationsverfahren ein interessantes Feld. Aktuell können vor allem UV-C-LEDs meist noch nicht wirtschaftlich eingesetzt werden. Der Wirkungsgrad von Hochleistungsdioden nähert sich jedoch immer höheren Werten bis in den zweistelligen Prozentbereich, sodass eine kostengünstige industrielle Fertigung vielfältige Perspektiven eröffnen würde (Kneissl et al., 2019).

Offene Punkte aus den Experimenten der vorliegenden Arbeit bleiben die Lebensdauer und die Entwicklung der Abstrahlleistung der verwendeten UV-A-LEDs bei Dauerbetrieb über lange Zeiträume. Die Strahlungsmessungen deuten derzeit eher auf einen unerwartet schnellen Leistungsabfall gegenüber üblichen Lebensdauer-Angaben hin. Auch wurde deutlich, dass die gewählten Paneeldimensionen nicht optimal waren, da in der Paneelmitte oft nur noch verhältnismäßig wenig Licht ankommt, bzw. auskoppelt. Dies kann in gewissem Grad durch die Oberflächenmodifikation der Panneele beeinflusst werden, sodass weitere Untersuchungen in diese Richtung sinnvoll wären. Bisher bewährt haben sich inhomogene Muster, welche mit zunehmender Entfernung vom Rand der LED-Leiste eine höhere Pixeldichte aufweisen. In dieser Arbeit wurden fast ausschließlich quadratische Störstellen eingearbeitet, welche mit dem Laser besonders zeit- und kostensparend abgetragen werden können. Für unbeschichtete Panneele könnten auch andere Muster, wie z. B. bionische, der Haifischhaut nachempfundene Strukturen erprobt werden, um bei guten aerodynamischen Eigenschaften auch das Wachstum von Bakterien, Algen und Biofilmen zu reduzieren (Sakamoto et al., 2014). Um Kosten zu sparen, könnte für eine industrielle Fertigung ein Vorspannen der Panneele mit musterbehafteten Sieben oder Gittern anstatt Laserstrukturen überprüft werden. Neuere Studien zeigen, dass auch mit gewellten Oberflächen die

Lichtkontrolle optischer Bauteile in Nanometerpräzision gesteuert werden kann (Lassaline et al., 2020).

Als wichtig für eine gelungene Lichteinkopplung hat sich eine saubere Politur der Paneelkanten bewährt. Möglicherweise könnten materialintegrierte Andockstellen für Dioden die Einkopplung noch weiter verbessern. Mit Steckverbindungen an den Paneelen in Kombination mit Lichtwellenleitern wäre es sogar möglich, die Strahlungsquelle außerhalb des Reaktors zu platzieren, was den Aufwand für Schutzmaßnahmen für die Dioden in stark oxidativem Reaktormilieu (z. B. O_3) massiv reduzieren würde.

Die Pulsation der Bestrahlung ermöglichte es, die Energieeffizienz zu erhöhen und stellt einen interessanten Aspekt für weitergehende Untersuchungen in diese Richtung dar (z. B. Erhöhung der Frequenz). Eine Variation der eingekoppelten Strahlungsleistung, etwa durch abweichende Diodendichte, Verwendung leistungsstärkerer Dioden, verschobene Peakwellenlängen oder eine Lichteinkopplung über alle vier Paneelkanten wurde im Rahmen der Versuche dieser Arbeit nicht betrachtet. Auch die weiterhin zunehmende Miniaturisierung von Lichtquellen könnte die Realisierung bisher undenkbarer Reaktorkonzepte revolutionieren. Erstmals wurde eine Lichtquelle im Nanometermaßstab entwickelt, bei welcher durch Elektronenschwingung bei Anlegen einer elektrischen Spannung sichtbares Licht erzeugt werden konnte (Kullock et al., 2020). In Verbindung mit additiven Fertigungsverfahren, mit denen bereits heute oberflächenstrukturierte, optische Bauteile mit Submikrometergenauigkeit hergestellt werden können, wären z. B. komplexe Mikrofluidreaktoranordnungen möglich (Moore et al., 2020; Doualle et al., 2021). Ebenfalls ist die Erprobung von UV-LED-Vollpaneelen für Photo-Oxidationsverfahren, vergleichbar mit der heutigen Bildschirmtechnik, vermutlich nur noch eine Frage der Zeit. Darüber hinaus existieren „aktive“ Gläser, welche ähnlich wie bei Lasern optische Energie selbstständig verstärken können (Schaeffer und Langfeld, 2014). Diese Gläser sind bisher allerdings ausschließlich für höhere Wellenlängen verfügbar, welche bei Photo-Oxidationsverfahren keine Rolle spielen. In der Grundlagenforschung der Photonik gibt es aber auch Ansätze, mithilfe ungeordneter Nanokristall-Kügelchen Materialien zu entwickeln, in denen zwei eingebrachte Photonen zu einem Photon mit doppelter Frequenz umgewandelt werden (Savo et al., 2020). Aus kostengünstig erzeugtem sichtbarem Licht oder dem Solarspektrum könnten so möglicherweise zukünftig zusätzliche UV-Photonen generiert werden. Diese Ideen stehen derzeit allerdings noch auf einem sehr frühen Forschungsstand und sind auf absehbare Zeit noch nicht über den Labormaßstab hinaus realisierbar.

Um die Ziele für nachhaltige Entwicklung der Vereinten Nationen zu erreichen, ist es unumgänglich einen größeren Fokus auf die Nutzung von Sonnenlicht zu legen. Besonders in Regionen mit schlechter Infrastruktur sind dezentrale und solargestützte Lösungen essenziell für die Erhöhung des Lebens- und Umweltstandards (Gosh, 2018). Vor allem höhere Lagen bieten durch den größeren UV-Anteil gegenüber Küstengegenden Vorteile. Gerade für Entwicklungsländer ist es allerdings wichtig, möglichst kostengünstige Lösungen bereitzustellen, sodass z. B. aufwändige Beschichtungsverfahren oder teure Dotierstoffe und Additive bei Photokatalysatoren eher keine

Rolle spielen dürften. Bei geringem Platzangebot könnte zusätzlich zur Solarstrahlung die Anwendung von LEDs erfolgen, damit Reaktoren auch nachts oder bei niedriger Sonneneinstrahlung betrieben werden könnten. Ansätze für den Transport von Solarstrahlung in geschlossene Reaktoren sind vorhanden (Athanasίου et al., 2016; Hou, 2017). Hierzu wäre noch die Entwicklung von Solarkollektoren erforderlich, welche eingefangene Photonen in Lichtwellenleiter einkoppeln und zum Reaktor transportieren. Wenn die solare UV-Strahlung transportiert werden soll, sind sehr teure solarisationsresistente Materialien erforderlich und durch die hohen Verluste nur relativ kurze Distanzen zwischen Kollektor und Reaktor möglich. Für Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich würden hingegen in Kombination mit einem UV-Filter auch Linsen und Lichtwellenleiter aus kostengünstigen Gläsern oder Polymeren genügen. Im Idealfall könnte Strahlung nicht benötigter Wellenlängen in Wärme umgewandelt und parallel, z. B. mithilfe eines Niedrigtemperatur-Stirlingmotors, zusätzliche Energie erzeugt werden. In der Grundlagenforschung wird u. a. an einer chemischen Speicherung von Sonnenenergie gearbeitet, bei welcher doppelt reduzierte Kupferkomplexmoleküle photochemisch aufgeladen werden und diese Energie zu einem späteren Zeitpunkt (z. B. bei Dunkelheit) wieder etwa für die Reduktion von Sauerstoffmolekülen abgerufen werden kann (Schulz et al., 2020).

Insgesamt hat das hier entwickelte und untersuchte Reaktorkonzept mit LED-Paneelen für die (Ab-)Wasserreinigung in Zukunft vor allem dann eine Chance sich möglicherweise als Nischenanwendung für Medien mit niedrigkonzentrierten persistenten Schadstoffen zu behaupten (z. B. Trinkwasser, Brauchwasser oder schwach belastete Abwässer), wenn weitere massive Entwicklungsfortschritte gelingen. Da sich der Wassersektor bisher generell eher risikoavers gegenüber neuen Technologien zeigt, könnten für erste großtechnische Umsetzungen allerdings noch lange Zeiträume vergehen. Unterstützend und beschleunigend wirkt sich womöglich die wachsende Bedeutung erneuerbarer Energien (hier v. a. Solarstrahlung), sowie das Aufkommen neuer Modellierungs- und Simulationswerkzeuge aus, ggf. in Verbindung mit künstlicher Intelligenz. Auch könnten Photo-Oxidationsverfahren von der zunehmenden Relevanz der Schließung von Stoff- und Energiekreisläufen profitieren, wenn in Kombination mit der (Ab-)Wasserreinigung die photokatalytische Erzeugung von Wasserstoff in den Fokus rückt (Ismail und Bahnemann, 2014; Taştan und Ziegenbalg, 2016). Die erzeugten H₂-Moleküle könnten entweder gesammelt und extern als Energieträger verwendet werden, oder direkt wieder in der Abwasserreinigung in Membran-Biofilm-Reaktoren zugeführt werden, wo sie von Mikroorganismen als Elektronendonatoren für die mikrobielle katalytische Reduktion von Schadstoffen verstoffwechselt werden (Rittmann, 2006). Auch die photokatalytische Konversion von CO₂ zu Methanol, Sauerstoff oder Methan könnte interessant werden und stofflich (z. B. Methanol als Substrat für biologische Abwasserbehandlung) oder energetisch (z. B. Brennstoffzelle, Blockheizkraftwerk oder Einspeisung in das Gasnetz) verwertet werden (Imizcoz und Puga, 2019). In diesem Bereich müsste sich die Effizienz der heterogenen Photokatalyse in

einem solchen Ausmaß verbessern, dass sie energetisch mit der Elektrolyse konkurrieren kann. In der Luftreinigung können Photo-Oxidationsverfahren aufgrund höherer Kontaktwahrscheinlichkeiten durch höhere Turbulenz häufig effizienter als im Wasser betrieben werden. Bei Paneelreaktoren müsste hierbei auch die Wärmeentwicklung der LEDs im Auge behalten werden, da die Kühlwirkung durch umströmendes Wasser entfällt.

Auch außerhalb der (Ab-)Wasserreinigung bestehen für Photo-Oxidationsverfahren weitere Anwendungsmöglichkeiten der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse, darunter z. B. die photokatalytische Synthese von Chemikalien (Miranda und Marin, 2017). Vor allem der Selbstreinigungseffekt photokatalytischer Schichten könnte für medizinische Materialien, im Gastronomie- und Lebensmittelsektor, bei Fenstern, Glasfassaden, Photovoltaikanlagen, Straßen- und Innenbeleuchtung, Schildern, Siphonen sowie Fliesen und Trennwände in Toiletten nützlich sein. Oberflächen oder korrosionsgefährdete technische Komponenten mit dauerhaftem Wasserkontakt (z. B. Wärmetauscher, Membranen, Schiffe und Boote, Aquarien, ...) könnten mit einer photokatalytischen Beschichtung wirksam vor Biofilm- und Algenbildung geschützt werden. Im Abwasserbereich könnte die Desinfektionswirkung eine interessante Anwendungsmöglichkeit darstellen. Darüber hinaus ist es denkbar, unbeschichtete Leuchtpaneel bei Emission geeigneter Wellenlängen auch für die gezielte Algen- oder Pflanzenproduktion einzusetzen.

7 Literaturverzeichnis

Abdellah, M. H.; Nosier, S. A.; El-Shazly, A. H.; Mubarak, A. A. (2018): Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO₂/UV system enhanced by air sparging. *Alexandria Engineering Journal* 57 (4), S. 3727–3735. DOI: 10.1016/j.aej.2018.07.018.

Abebe, L.; Karon, A. J.; Koltun, A. J.; Cronk, R. D.; Bain, R. E. S.; Bartram, J. (2018): Microbial contamination of non-household drinking water sources: a systematic review. *J Water Sanit Hyg Dev* 4 (1), washdev2018080. DOI: 10.2166/washdev.2018.080.

Abegglen, C.; Siegrist, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bern. Online verfügbar unter www.bafu.admin.ch/uw-1214-d.

Achilleos, A.; Hapeshi, E.; Xekoukoulotakis, N. P.; Mantzavinos, D.; Fatta-Kassinou, D. (2010): Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Chemical Engineering Journal* 161 (1-2), S. 53–59. DOI: 10.1016/j.cej.2010.04.020.

Adams, K. H. (1999): Oberflächenvorbehandlung. Lackieren, Kleben, Emaillieren. Weinheim: Wiley-VCH.

Afonso-Olivares, C.; Fernández-Rodríguez, C.; Ojeda-González, R. J.; Sosa-Ferrera, Z.; Santana-Rodríguez, J. J.; Rodríguez, J. D. (2016): Estimation of kinetic parameters and UV doses necessary to remove twenty-three pharmaceuticals from pre-treated urban wastewater by UV/H₂O₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 329, S. 130–138. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.06.018.

Ahmed, M. B.; Zhou, J. L.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Thomaidis, N. S.; Xu, J. (2017): Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of hazardous materials* 323 (Pt A), S. 274–298. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.045.

Akarsu, M. (2006): Herstellung undotierter und dotierter TiO₂-Partikel und Untersuchung ihrer photokatalytischen Aktivität. Dissertation. Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

Akpan, U. G.; Hameed, B. H. (2010): The advancements in sol–gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis A: General* 375 (1), S. 1–11. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.12.023.

Albergamo, V.; Blankert, B.; Cornelissen, E. R.; Hofs, B.; Knibbe, W.-J.; van der Meer, W.; Voogt, P. de (2019): Removal of polar organic micropollutants by pilot-scale reverse osmosis drinking water treatment. *Water research* 148, S. 535–545. DOI: 10.1016/j.watres.2018.09.029.

- Albini, A. (2016): Photochemistry. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Alkaim, A. F.; Kandiel, T. A.; Hussein, F. H.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W. (2013): Enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ by pH control: a case study for the degradation of EDTA. *Catal. Sci. Technol.* 3 (12), S. 3216. DOI: 10.1039/c3cy00494e.
- Al-Mamun, M. R.; Kader, S.; Islam, M. S.; Khan, M. (2019): Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (5), S. 103248. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103248.
- Almomani, F.; Bhosale, R.; Kumar, A.; Khraisheh, M. (2018): Potential use of solar photocatalytic oxidation in removing emerging pharmaceuticals from wastewater: A pilot plant study. *Solar Energy* 172, S. 128–140. DOI: 10.1016/j.solener.2018.07.041.
- Almquist, C.; Fyda, S.; Godby, N.; Miller, M. E. (2017): An investigation on the use of ultraviolet light emitting diodes (UV LEDs) in a plug-flow reactor for water treatment. *Environ. Prog. Sustainable Energy* 36 (3), S. 857–863. DOI: 10.1002/ep.12525.
- Alonso-Tellez, A.; Masson, R.; Robert, D.; Keller, N.; Keller, V. (2012): Comparison of Hombikat UV100 and P25 TiO₂ performance in gas-phase photocatalytic oxidation reactions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 250, S. 58–65. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.10.008.
- Al-Shamali, S. S. (2013): Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in the Presence of TiO₂ Catalyst Assisted Solar Radiation. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 7 (4), S. 172–176.
- Altmann, J.; Massa, L.; Sperlich, A.; Gnirss, R.; Jekel, M. (2016): UV₂₅₄ absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon. *Water research* 94, S. 240–245. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.001.
- Altmann, J.; Ruhl, A. S.; Zietzschmann, F.; Jekel, M. (2014): Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water research* 55, S. 185–193. DOI: 10.1016/j.watres.2014.02.025.
- Alvarez, P. J. J. (2019): Nanotechnology-Enabled Water Treatment: A Vision to Enable Decentralized Water Treatment and Address Growing Challenges of the Water Energy Nexus. In: Proceedings. 11th Micropol & Ecohazard Conference 2019. Seoul/SK, 20-24 Oktober 2019. International Water Association, S. 88.
- Andersson, K.; Otoo, M.; Nolasco, M. (2018): Innovative sanitation approaches could address multiple development challenges. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 77 (3-4), S. 855–858. DOI: 10.2166/wst.2017.600.

- Andreozi, R.; Caprio, V. (1999): Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53 (1), S. 51–59. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9.
- Andrews, D. L.; Bradshaw, D. S. (2018): Introduction to Photon Science and Technology. 293th ed. Bellingham: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) (Press Monograph, v.293). Online verfügbar unter <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=5515400>.
- Antonopoulou, M.; Evgenidou, E.; Lambropoulou, D.; Konstantinou, I. (2014): A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water research* 53, S. 215–234. DOI: 10.1016/j.watres.2014.01.028.
- Aprile, C.; Corma, A.; Garcia, H. (2008): Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 10 (6), S. 769–783. DOI: 10.1039/b712168g.
- Aran, H. C.; Salamon, D.; Rijnaarts, T.; Mul, G.; Wessling, M.; Lammertink, R. (2011): Porous Photocatalytic Membrane Microreactor (P2M2): A new reactor concept for photochemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 225 (1), S. 36–41. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.09.022.
- Asghar, A.; Abdul Raman, A. A.; Wan Daud, W. M. A. (2015): Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment. A review. *Journal of Cleaner Production* 87, S. 826–838. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.09.010.
- Ashkarran, A. A.; Aghigh, S. M.; kavianipour, M.; Farahani, N. J. (2011): Visible light photo- and bioactivity of Ag/TiO₂ nanocomposite with various silver contents. *Current Applied Physics* 11 (4), S. 1048–1055. DOI: 10.1016/j.cap.2011.01.042.
- Asiltürk, M.; Sayılkan, F.; Arpaç, E. (2009): Effect of Fe³⁺ ion doping to TiO₂ on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 203 (1), S. 64–71. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.12.021.
- Atalay, S.; Ersöz, G. (2016): Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants. Cham/CH: Springer International Publishing.
- Athanasίου, D. A.; Romanos, G. E.; Falaras, P. (2016): Design and optimization of a photocatalytic reactor for water purification combining optical fiber and membrane technologies. *Chemical Engineering Journal* 305, S. 92–103. DOI: 10.1016/j.cej.2015.11.080.
- Audenaert, W. T.; Vermeersch, Y.; van Hulle, S. W.; Dejans, P.; Dumoulin, A.; Nopens, I. (2011): Application of a mechanistic UV/hydrogen peroxide model at full-

scale. Sensitivity analysis, calibration and performance evaluation. *Chemical Engineering Journal* 171 (1), S. 113–126. DOI: 10.1016/j.cej.2011.03.071.

Autin, O.; Hart, J.; Jarvis, P.; MacAdam, J.; Parsons, S. A.; Jefferson, B. (2013a): Comparison of UV/TiO₂ and UV/H₂O₂ processes in an annular photoreactor for removal of micropollutants. Influence of water parameters on metaldehyde removal, quantum yields and energy consumption. *Applied Catalysis B: Environmental* 138–139, S. 268–275. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.02.045.

Autin, O.; Romelot, C.; Rust, L.; Hart, J.; Jarvis, P.; MacAdam, J. et al. (2013b): Evaluation of a UV-light emitting diodes unit for the removal of micropollutants in water for low energy advanced oxidation processes. *Chemosphere* 92 (6), S. 745–751. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.04.028.

Ayala, R. P. (2002): Photokatalytische Behandlung von biologisch schwer abbaubaren Wasserverunreinigungen mit Titandioxid und simuliertem Sonnenlicht. Dissertation. Technische Universität Berlin, Berlin.

Azeez, F.; Al-Hetlani, E.; Arafa, M.; Abdelmonem, Y.; Nazeer, A. A.; Amin, M. O.; Madkour, M. (2018): The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles. *Scientific reports* 8 (1), S. 7104. DOI: 10.1038/s41598-018-25673-5.

Babu, D. S.; Srivastava, V.; Nidheesh, P. V.; Kumar, M. S. (2019): Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. *Science of The Total Environment* 696, S. 133961. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133961.

Babuponnusami, A.; Muthukumar, K. (2014): A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (1), S. 557–572. DOI: 10.1016/j.jece.2013.10.011.

Bach, F.-W. (2005): Moderne Beschichtungsverfahren. Die Beiträge dieses Buches entstammen einer Fortbildungsveranstaltung der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde in Kooperation mit dem Institut für Werkstoffkunde der Universität Hannover und dessen Geschäftsbereich Fortis in Witten. Weinheim: Wiley-VCH. Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10301533>.

Bader, H.; Hoigné, J. (1981): Determination of ozone in water by the indigo method. *Water research* 15 (4), S. 449–456. DOI: 10.1016/0043-1354(81)90054-3.

Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A. (Hg.) (1987): Lehrbuch der technischen Chemie. Stuttgart: Thieme.

Baeza, C.; Knappe, D. R. U. (2011): Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes. *Water research* 45 (15), S. 4531–4543. DOI: 10.1016/j.watres.2011.05.039.

- Bagheri, M.; Mohseni, M. (2015a): A study of enhanced performance of VUV/UV process for the degradation of micropollutants from contaminated water. *Journal of hazardous materials* 294, S. 1–8. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.03.036.
- Bagheri, M.; Mohseni, M. (2015b): Impact of hydrodynamics on pollutant degradation and energy efficiency of VUV/UV and H₂O₂/UV oxidation processes. *Journal of environmental management* 164, S. 114–120. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.08.024.
- Bahadori, E.; Rapf, M.; Di Michele, A.; Rossetti, I. (2019): Photochemical vs. photocatalytic azo-dye removal in a pilot free-surface reactor: Is the catalyst effective? *Separation and Purification Technology*, S. 116320. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116320.
- Bahnemann, D.; Hakki, A.; Schneider, J. (2014): Wasserspaltung und Umweltreinigung. Inverse opale und seeigelförmige Nanopartikel als solare Katalysatoren. *Neue Materialien*, S. 24–28.
- Bahri, M.; Mahdavi, A.; Mirzaei, A.; Mansouri, A.; Haghghat, F. (2018): Integrated oxidation process and biological treatment for highly concentrated petrochemical effluents: A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 125, S. 183–196. DOI: 10.1016/j.cep.2018.02.002.
- Balachandran, R.; Zhao, M.; Dong, B.; Brown, I.; Raghavan, S.; Keswani, M. (2014): Role of ammonia and carbonates in scavenging hydroxyl radicals generated during megasonic irradiation of wafer cleaning solutions. *Microelectronic Engineering* 130, S. 82–86. DOI: 10.1016/j.mee.2014.10.022.
- Bandala, E. R.; Peláez, M. A.; García-López, A. J.; Salgado, M. d. J.; Moeller, G. (2008): Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47 (2), S. 169–176. DOI: 10.1016/j.cep.2007.02.010.
- Barbusinski, K.; Filipek, K. (2001): Use of Fenton`s Reagent for Removal of Pesticides from Industrial Wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies* 10 (4), S. 207–212.
- Basahel, S. N.; Ali, T. T.; Mokhtar, M.; Narasimharao, K. (2015): Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale research letters* 10, S. 73. DOI: 10.1186/s11671-015-0780-z.
- Baxendale, J. H.; Wilson, J. A. (1957): The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Trans. Faraday Soc.* 53, S. 344. DOI: 10.1039/tf9575300344.
- Bechmann, W.; Bald, I. (2018): Einstieg in die Physikalische Chemie für Naturwissenschaftler. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Beers, R. F.; Sizer, I. W. (1952): A spectrophotometric method for measuring the breakdown of hydrogen peroxide by catalase. *The Journal of biological chemistry* 195 (1), S. 133–140.

- Behr, A.; Agar, D. W.; Jörissen, J.; Vorholt, A. J. (2016): Einführung in die Technische Chemie. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Behrens, S. H.; Grier, D. G. (2001): The charge of glass and silica surfaces. *The Journal of Chemical Physics* 115 (14), S. 6716–6721. DOI: 10.1063/1.1404988.
- Bekbölet, M.; Lindner, M.; Weichgrebe, D.; Bahnemann, D. W. (1996): Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFFBR): Clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst. *Solar Energy* (56), S. 455–469.
- Bello, M. M.; Abdul Raman, A. A. (2017): Trend and current practices of palm oil mill effluent polishing: Application of advanced oxidation processes and their future perspectives. *Journal of environmental management* 198 (Pt 1), S. 170–182. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.04.050.
- Bender, M. (1954): The electric charge on macroscopic glass surface. *Journal of Colloid Science* 9 (5), S. 400–408. DOI: 10.1016/0095-8522(54)90028-8.
- Bennani, J.; Dillert, R.; Gesing, T. M.; Bahnemann, D. (2009): Physical properties, stability, and photocatalytic activity of transparent TiO₂/SiO₂ films. *Separation and Purification Technology* 67 (2), S. 173–179. DOI: 10.1016/j.seppur.2009.03.019.
- Bergmann, A.; Fohrmann, R.; Weber, F.-A. (2011): Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln. Hg. v. Umweltbundesamt (UBA). Dessau-Roßlau. Online verfügbar unter <http://www.uba.de/uba-info-medien/4188.html>.
- Bernasconi, R.; Carrara, E.; Hoop, M.; Mushtaq, F.; Chen, X.; Nelson, B. J. et al. (2019): Magnetically navigable 3D printed multifunctional microdevices for environmental applications. *Additive Manufacturing* 28, S. 127–135. DOI: 10.1016/j.addma.2019.04.022.
- Bethi, B.; Sonawane, S. H.; Bhanvase, B. A.; Gumfekar, S. P. (2016): Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 109, S. 178–189. DOI: 10.1016/j.cep.2016.08.016.
- Bickendorff, M.; Schnabel, T.; Londong, J. (2020): Die photokatalytische Oxidation als ein Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung. *DWA KA* 67 (3), S. 177–184. DOI: 10.3242/kae2020.03.001.
- Bilińska, L.; Gmurek, M.; Ledakowicz, S. (2016): Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs – Biodegradability, toxicity and cost assessment. *Chemical Engineering Journal* 306, S. 550–559. DOI: 10.1016/j.cej.2016.07.100.
- Binnewies, M.; Finze, M.; Jäckel, M.; Schmidt, P.; Willner, H.; Rayner-Canham, G. (2016): Allgemeine und Anorganische Chemie. Eine Einführung. 3., vollständig überarbeitete Auflage. Berlin: Springer Spektrum (SpringerLink : Bücher).

- Biswas, A. K.; Tortajada, C.; Rohner, P. (2018): Assessing Global Water Megatrends. Singapore: Springer Singapore.
- Blanco-Galvez, J.; Fernández-Ibáñez, P.; Malato-Rodríguez, S. (2007): Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water. Recent Overview. *J. Sol. Energy Eng.* 129 (1), S. 4. DOI: 10.1115/1.2390948.
- Blesgen, A. (2018): Water and Waste Water in the Chemical Industry: Management, Challenges and Future Developments. In: DECHEMA e.V. (Hg.): Workshop Water Efficiency in the Process Industry. Frankfurt/Main.
- Boczkaj, G.; Fernandes, A. (2017): Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions. A review. *Chemical Engineering Journal* 320, S. 608–633. DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.084.
- Bogumil, K. (2005): Absorptionsspektroskopie von Ozon und anderen, wichtigen, atmosphärischen Spurengasen mit dem SCIAMACHY-Satellitenspektrometer im ultravioletten bis nahinfraroten Spektralbereich. Dissertation. Universität Bremen, Bremen. Fachbereich Physik.
- Böhm, B. (2019): Betriebserfahrungen mit einer UV-Abwasserdesinfektion zur Minimierung der hygienischen Gewässerbelastung. In: Ansprüche an die Siedlungswasserwirtschaft - Kernaufgaben versus weitergehende Anforderungen. Abwasserkolloquium 2019, 10.10.2019. Essen: Vulkan-Verlag GmbH (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 245), S. 63–76.
- Bojinova, A.; Dushkin, C. (2011): Photodegradation of malachite green in water solutions by means of thin films of TiO₂/WO₃ under visible light. *Reac Kinet Mech Cat* 103 (1), S. 239–250. DOI: 10.1007/s11144-011-0295-2.
- Bokare, A. D.; Choi, W. (2014): Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of hazardous materials* 275, S. 121–135. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.054.
- Bolton, J. R.; Bircher, K. G.; Tumas, W.; Tolman, C. A. (2001): Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 73 (4), S. 627–637. DOI: 10.1351/pac200173040627.
- Bonilla-Petriciolet, A.; Mendoza-Castillo, D. I.; Reynel-Ávila, H. E. (2017): Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Cham: Springer International Publishing.
- Bouarioua, A.; Zerdaoui, M. (2017): Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2), S. 1565–1574. DOI: 10.1016/j.jece.2017.02.025.
- Bourgeois, P.-A.; Puzenat, E.; Peruchon, L.; Simonet, F.; Chevalier, D.; Deflin, E. et al. (2012): Characterization of a new photocatalytic textile for formaldehyde removal

- from indoor air. *Applied Catalysis B: Environmental* 128, S. 171–178. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.03.033.
- Bourgin, M.; Beck, B.; Boehler, M.; Borowska, E.; Fleiner, J.; Salhi, E. et al. (2018): Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water research* 129, S. 486–498. DOI: 10.1016/j.watres.2017.10.036.
- Bourgin, M.; Borowska, E.; Helbing, J.; Hollender, J.; Kaiser, H.-P.; Kienle, C. et al. (2017): Effect of operational and water quality parameters on conventional ozonation and the advanced oxidation process O₃/H₂O₂. Kinetics of micropollutant abatement, transformation product and bromate formation in a surface water. *Water research* 122, S. 234–245. DOI: 10.1016/j.watres.2017.05.018.
- Boyjoo, Y.; Sun, H.; Liu, J.; Pareek, V. K.; Wang, S. (2017): A review on photocatalysis for air treatment. From catalyst development to reactor design. *Chemical Engineering Journal* 310, S. 537–559. DOI: 10.1016/j.cej.2016.06.090.
- Brandenberg, O. (2019): Behandlung von Abwässern aus der chemischen und pharmazeutischen Industrie mittels Advanced Oxidation Processes (AOP). In: DECHEMA e.V. (Hg.): Tagungsband. 7. Industrietage Wassertechnik 2019. Frankfurt/M, 14-15 November 2019, S. 86–87.
- Brauch, H. G.; Spring, Ú. O.; Grin, J.; Mesjasz, C.; Kameri-Mbote, P.; Behera, N. C. et al. (2009): Facing Global Environmental Change. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (4).
- Brünjes, R.; Hofmann, T. (2020): Anthropogenic gadolinium in freshwater and drinking water systems. *Water research* 182, S. 115966. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115966.
- Buffle, M.-O.; Schumacher, J.; Meylan, S.; Jekel, M.; Gunten, U. v. (2006): Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O₃ Dose, pH, DOM and HO•-Scavengers on Ozone Decomposition and HO• Generation. *Ozone: Science & Engineering* 28 (4), S. 247–259. DOI: 10.1080/01919510600718825.
- Bukshtab, M. (2012): Applied Photometry, Radiometry, and Measurements of Optical Losses. Dordrecht: Springer Netherlands (163).
- Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien (BMLFUW) (Hg.) (2012): Untersuchung und Bewertung der Leistung einer UV-Desinfektionsanlage für Abwasser. Sektion III Landwirtschaft und Ernährung. Online verfügbar unter https://www.umweltfoerderung.at/fileadmin/user_upload/media/umweltfoerderung/Dokumente_Betriebe/Wasser_Betriebe/Studien_Wasserwirtschaft/Sommer_etal_2012_UV-Abwasser_KPC_Endbericht_Mai2012.pdf.

- Bundschuh, M. (2004): Vergleich unterschiedlicher Bestimmungsmethoden der Formalkinetik mittels Reaktionskalorimetrie und online FTIR-Sensorik. Dissertation, Berlin.
- Bustillo-Lecompte, C. F.; Mehrvar, M. (2015): Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. *Journal of environmental management* 161, S. 287–302. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.07.008.
- Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. (1988): Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17 (2), S. 513–886. DOI: 10.1063/1.555805.
- BV Glas (2019): Glasarten. Online verfügbar unter <https://www.bvglas.de/?id=55>, zuletzt geprüft am 26.06.2019.
- BVSEBVSE - Bundesverband Sekundärrohstoffe und Entsorgung e.V. (2019): Titandioxid könnte kaum ersetzt werden. *EU-Recycling* (4), S. 3.
- Byrne, J. A.; Fernandez-Ibañez, P. A.; Dunlop, P. S. M.; Alrousan, D. M. A.; Hamilton, J. W. J. (2011): Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water. A Review. *International Journal of Photoenergy* 2011 (1), S. 1–12. DOI: 10.1155/2011/798051.
- Camel, V.; Bermond, A. (1998): The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water research* 32 (11), S. 3208–3222. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00130-4.
- Cao, L.; Gao, Z.; Suib, S. L.; Obee, T. N.; Hay, S. O.; Freihaut, J. D. (2000): Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO_2 Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration. *Journal of Catalysis* 196 (2), S. 253–261. DOI: 10.1006/jcat.2000.3050.
- Carl Roth GmbH + Co KG (Roth) (Hg.) (2018): Sicherheitsdatenblatt Methylenblau (C.I. 52015). gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH), geändert mit 2015/830/EU. Karlsruhe (A514). Online verfügbar unter <https://www.carlroth.com/medias/SDB-A514-DE-DE.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyNDk5Mjd8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oMmEvaDdlLz5NDgwMjc2ODY5NDlucGRmfDViMjIjM2MyMTMwNWVjMjYjVjVjOTM1MDk1YTg4YmVjYmM0NDdmZjM3ODQ5MTViNGIxMDNiNTQxZGU2ODIjM2M>, zuletzt geprüft am 01.02.2020.
- Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. (2004): Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (1-2), S. 33–177. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.

- Carrard, N.; Willetts, J. (2017): Environmentally sustainable WASH? Current discourse, planetary boundaries and future directions. *J Water Sanit Hyg Dev* 7 (2), S. 209–228. DOI: 10.2166/washdev.2017.130.
- Carter, C. B.; Norton, M. G. (2013): *Ceramic Materials*. New York, NY: Springer New York.
- Cataldo, F. (2014): Hydrogen peroxide photolysis with different UV light sources including a new UV-LED light source. *New Front. Chem.* 23 (2), S. 99–110.
- Cenens, J. (1988): Visible Spectroscopy of Methylene Blue on Hectorite, Laponite B, and Barasym in Aqueous Suspension. *Clays and Clay Minerals* 36 (3), S. 214–224. DOI: 10.1346/ccmn.1988.0360302.
- Cerablast (2019): Edelkorund. Online verfügbar unter <https://cerablast.com/edelkorund-2/>, zuletzt geprüft am 11.07.2019.
- Chang, H. (2000): A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. *Water research* 34 (2), S. 407–416. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00247-X.
- Chang, M.-H.; Das, D.; Varde, P. V.; Pecht, M. (2012): Light emitting diodes reliability review. *Microelectronics Reliability* 52 (5), S. 762–782. DOI: 10.1016/j.microrel.2011.07.063.
- Chen, D.; Cheng, Y.; Zhou, N.; Chen, P.; Wang, Y.; Li, K. et al. (2020a): Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, S. 121725. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121725.
- Chen, D.; Li, F.; Ray, A. K. (2001): External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. *Catalysis Today* 66 (2-4), S. 475–485. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00256-5.
- Chen, D.; Ray, A. K. (1998): Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. *Water research* 32 (11), S. 3223–3234. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00118-3.
- Chen, H.-Y.; Whang, A. J.-W.; Chen, Y.-Y.; Chou, C.-H. (2020b): The hybrid lighting system with natural light and LED for tunnel lighting. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 203, S. 163958. DOI: 10.1016/j.ijleo.2019.163958.
- Chen, Y.; Duan, X.; Zhou, X.; Wang, R.; Wang, S.; Ren, N.; Ho, S.-H. (2020c): Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects. *Chemical Engineering Journal*, S. 128207. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128207.
- Cheng, D.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Chang, S. W.; Nguyen, D. D.; Liu, Y. et al. (2019): A critical review on antibiotics and hormones in swine wastewater: Water pollution

- problems and control approaches. *Journal of hazardous materials*, S. 121682. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121682.
- Cheng, M.; Zeng, G.; Huang, D.; Lai, C.; Xu, P.; Zhang, C.; Liu, Y. (2016): Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds. A review. *Chemical Engineering Journal* 284, S. 582–598. DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.001.
- Chi, Y.; Yuan, Q.; Li, Y.; Zhao, L.; Li, N.; Li, X.; Yan, W. (2013): Magnetically separable Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity. *Journal of hazardous materials* 262, S. 404–411. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.08.077.
- Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C. (2010): Recent developments in photocatalytic water treatment technology. A review. *Water research* 44 (10), S. 2997–3027. DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- Christensen, H.; Sehested, K.; Corfitzen, H. (1982): Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(9), 1588-1590. *J. Phys. Chem.* 86 (9), S. 1588–1590. DOI: 10.1021/J100206A023.
- Chu, J.; Zhong, L. (2012): Photocatalytic Degradation of Methylene Blue with Side-glowing Optical Fiber Delivering Visible Light. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 20 (5), S. 895–899. DOI: 10.1016/S1004-9541(12)60415-7.
- Ciarlini, J.; Alves, L.; Rajarathnam, G. P.; Haynes, B. S.; Montoya, A. (2020): Electrochemical oxidation of nitrogen-rich post-hydrothermal liquefaction wastewater. *Algal Research* 48, S. 101919. DOI: 10.1016/j.algal.2020.101919.
- Civity Management Consultants (CMC) (Hg.) (2017): Arzneimittelverbrauch im Spannungsfeld des demografischen Wandels. Die Bedeutung des wachsenden Medikamentenkonsums in Deutschland für die Rohwasserressourcen. Unter Mitarbeit von Friederike Lauruschkus, Stefan Wiedmer, Katharina Buhnar und Jonah Aettner. Berlin. Online verfügbar unter https://www.bdew.de/media/documents/Civity_Arzneimittelstudie_Langfassung_oeffentlich.pdf, zuletzt geprüft am 24.01.2020.
- Clarizia, L.; Russo, D.; Di Somma, I.; Andreatti, R.; Marotta, R. (2017a): Hydrogen Generation through Solar Photocatalytic Processes: A Review of the Configuration and the Properties of Effective Metal-Based Semiconductor Nanomaterials. *Energies* 10 (10), S. 1624. DOI: 10.3390/en10101624.
- Clarizia, L.; Russo, D.; Di Somma, I.; Marotta, R.; Andreatti, R. (2017b): Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 209, S. 358–371. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.03.011.

- Colmenares, J. C.; Xu, Y.-J. (2016): Heterogeneous photocatalysis. From fundamentals to green applications. Heidelberg: Springer (Green chemistry and sustainable technology).
- Colmenares-Angulo, J.; Zhao, S.; Young, C.; Orlov, A. (2009): The effects of thermal spray technique and post-deposition treatment on the photocatalytic activity of TiO₂ coatings. *Surface and Coatings Technology* 204 (4), S. 423–427. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.07.046.
- Covinich, L. G.; Bengoechea, D. I.; Fenoglio, R. J.; Area, M. C. (2014): Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry. A Review. *AJEE* 4 (3), S. 56–70. DOI: 10.5923/j.ajee.20140403.03.
- Cuerda-Correa, E. M.; Alexandre-Franco, M. F.; Fernández-González, C. (2020): Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. *Water* 12 (1), S. 102. DOI: 10.3390/w12010102.
- Curti, M.; Bahnemann, D. W.; Mendive, C. B. (2015): Mechanisms in Heterogeneous Photocatalysis: Titania under UV and Visible Light Illumination. In: Saleem Hashmi (Hg.): Reference module in materials science and materials engineering. [Amsterdam]: Elsevier.
- da Motta, M.; Pereira, R.; Madalena Alves, M.; Pereira, L. (2014): UV/TiO₂ photocatalytic reactor for real textile wastewaters treatment. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 70 (10), S. 1670–1676. DOI: 10.2166/wst.2014.428.
- Dalponete, I.; Sousa, B. C. de; Mathias, A. L.; Jorge, R. M. M. (2019): Formulation and optimization of a novel TiO₂/calcium alginate floating photocatalyst. *International journal of biological macromolecules* 137, S. 992–1001. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.07.020.
- Damodar, R. A.; You, S.-J.; Ou, S.-H. (2010): Coupling of membrane separation with photocatalytic slurry reactor for advanced dye wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 76 (1), S. 64–71. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.09.021.
- Daneshvar, N.; Aleboyeh, A.; Khataee, A. R. (2005): The evaluation of electrical energy per order (E_{E0}) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. *Chemosphere* 59 (6), S. 761–767. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.012.
- Danion, A.; Bordes, C.; Disdier, J.; Gauthier, J.-Y.; Guillard, C.; Lantéri, P.; Jaffrezic-Renault, N. (2004a): Optimization of a single TiO₂-coated optical fiber reactor using experimental design. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 168 (3), S. 161–167. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2004.03.002.
- Danion, A.; Disdier, J.; Guillard, C.; Abdelmalek, F.; Jaffrezic-Renault, N. (2004b): Characterization and study of a single-TiO₂-coated optical fiber reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* 52 (3), S. 213–223. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.04.005.

- Dariani, R. S.; Esmaeili, A.; Mortezaali, A.; Dehghanpour, S. (2016): Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 127 (18), S. 7143–7154. DOI: 10.1016/j.ijleo.2016.04.026.
- Degreen (2006): Intensität der Sonnenstrahlung bei AM0 (erdnaher Weltraum) und AM1,5 (etwa zum Sonnenhöchststand in Karlsruhe) im Vergleich zur Emission eines idealen schwarzen Körpers bei einer Temperatur von 5900 K. Online verfügbar unter <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10287551>, zuletzt geprüft am 15.06.2019.
- Demir-Duz, H.; Ayyildiz, O.; Aktürk, A. S.; Álvarez, M. G.; Contreras, S. (2019): Approaching zero discharge concept in refineries by solar-assisted photo-Fenton and photo-catalysis processes. *Applied Catalysis B: Environmental* 248, S. 341–348. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.02.026.
- DIN 38407-47, Juli 2017: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F).
- DIN 38404-3, Juli 2005: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) - Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C 3).
- DIN 38409 Teil 44, Mai 1992: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H).
- DIN 38408-3, 2011-04: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gasförmige Bestandteile (Gruppe G) - Teil 3: Bestimmung von Ozon (G 3).
- Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs e. V. (DVGW) (2002): Ozon in der Wasseraufbereitung, Mai 2002 (Merkblatt W 225).
- Devi, L. G.; Kavitha, R. (2013): A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light. Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 140-141, S. 559–587. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.04.035.
- Dewil, R.; Mantzavinos, D.; Poulios, I.; Rodrigo, M. A. (2017): New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of environmental management* 195 (Pt 2), S. 93–99. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.04.010.
- Di Valentin, C.; Finazzi, E.; Pacchioni, G.; Selloni, A.; Livraghi, S.; Paganini, M. C.; Giamello, E. (2007): N-doped TiO₂. Theory and experiment. *Chemical Physics* 339 (1-3), S. 44–56. DOI: 10.1016/j.chemphys.2007.07.020.

- Di Valentin, C.; Pacchioni, G.; Selloni, A. (2004): Origin of the different photoactivity of N -doped anatase and rutile TiO₂. *Phys. Rev. B* 70 (8), S. 69. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.085116.
- Di Valentin, C.; Pacchioni, G.; Selloni, A. (2005): Theory of Carbon Doping of Titanium Dioxide. *Chem. Mater.* 17 (26), S. 6656–6665. DOI: 10.1021/cm051921h.
- Diaz-Urbe, C.; Vallejo, W.; Ramos, W. (2014): Methylene blue photocatalytic mineralization under visible irradiation on TiO₂ thin films doped with chromium. *Applied Surface Science* 319, S. 121–127. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.06.157.
- Diebold, U. (2003): The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* 48 (5-8), S. 53–229. DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0.
- Diffey, B. L. (2000): [23] Dosimetry of Ultraviolet A Radiation. In: Helmut Sies und Lester Packer (Hg.): Singlet oxygen, UV-A, and ozone, Bd. 319. San Diego, Calif: Academic Press (Methods in Enzymology, v. 319), S. 245–255.
- Din, M. I.; Khalid, R.; Najeeb, J.; Hussain, Z. (2021): Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. *Journal of Cleaner Production* 298, S. 126567. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126567.
- Dionysiou, D. D.; Bahnemann, D.; Puma, G. L.; Ye, J.; Schneider, J. (Hg.) (2016): Photocatalysis. Applications. Cambridge: Royal Society of Chemistry (RSC energy and environment series, No. 15).
- DiSanto, A. R.; Wagner, J. G. (1972): Pharmacokinetics of highly ionized drugs. II. Methylene blue--absorption, metabolism, and excretion in man and dog after oral administration. *Journal of pharmaceutical sciences* 61 (7), S. 1086–1090. DOI: 10.1002/jps.2600610710.
- Dixit, S.; Yadav, A.; Dwivedi, P. D.; Das, M. (2015): Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. *Journal of Cleaner Production* 87, S. 39–49. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.10.017.
- Dixon, A. E.; Leslie, J. D. (1979): Solar Energy Conversion: Elsevier.
- Doll, T. E. (2004): Photochemischer und photokatalytischer Abbau von Carbamazepin, Clofibrinsäure, Iomeprol und Iopromid. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe.
- Doll, T. E.; Frimmel, F. H. (2004): Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials - determination of intermediates and reaction pathways. *Water research* 38 (4), S. 955–964. DOI: 10.1016/j.watres.2003.11.009.
- Dong, R.-K.; Mei, Z.; Zhao, F.-Q.; Xu, S.-Y.; Ju, X.-H. (2020): Initial oxidation of nano-aluminum particles by H₂O/H₂O₂: Molecular dynamics simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.164.

- Dotson, A. D.; Keen, V. O. S.; Metz, D.; Linden, K. G. (2010): UV/H₂O₂ treatment of drinking water increases post-chlorination DBP formation. *Water research* 44 (12), S. 3703–3713. DOI: 10.1016/j.watres.2010.04.006.
- Doualle, T.; André, J.-C.; Gallais, L. (2021): 3D printing of silica glass through a multiphoton polymerization process. *Opt. Lett.* 46 (2), S. 364. DOI: 10.1364/OL.414848.
- Dozzi, M. V.; Marzorati, S.; Longhi, M.; Coduri, M.; Artiglia, L.; Selli, E. (2016): Photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ mixed oxides in relation to electron transfer efficiency. *Applied Catalysis B: Environmental* 186, S. 157–165. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.01.004.
- Drosos, M.; Ren, M.; Frimmel, F. H. (2015): The effect of NOM to TiO₂: Interactions and photocatalytic behavior. *Applied Catalysis B: Environmental* 165, S. 328–334. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.10.017.
- Du, P.; Carneiro, J. T.; Moulijn, J. A.; Mul, G. (2008): A novel photocatalytic monolith reactor for multiphase heterogeneous photocatalysis. *Applied Catalysis A: General* 334 (1-2), S. 119–128. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.09.045.
- Dubber, D.; Gray, N. F. (2010): Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* 45 (12), S. 1595–1600. DOI: 10.1080/10934529.2010.506116.
- Durán, A.; Monteagudo, J. M.; San Martín, I. (2018): Operation costs of the solar photo-catalytic degradation of pharmaceuticals in water: A mini-review. *Chemosphere* 211, S. 482–488. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.170.
- DWADWA-Arbeitsgruppe BIZ-1.1 "Kläranlagen-Nachbarschaften" (2020): 32. Leistungsnachweis kommunaler Kläranlagen. Klärschlammfall. *DWA KA* (11), S. 876–881. DOI: 10.3242/kae2020.11.004.
- DWD (2011): Globalstrahlung in der Bundesrepublik Deutschland. Mittlere Jahressummen, Zeitraum: 1981-2010. Basierend auf Satellitendaten und Bodenwerten aus dem DWD-Messnetz. Online verfügbar unter https://www.dwd.de/DE/leistungen/_config/leistungsteckbriefPublication.png?view=naSPublication&nn=16102&imageFilePath=157242051950877752011408908330930139598321949458353665338080907323067407358570939094063695252196106887026681320814526060536595141287120849555547279580455746264812946583531467688208207683165511447252127778662733123440075416123341831554996201682361875408340845874306825533&download=true, zuletzt geprüft am 03.04.2020.
- DWD (2020): Anzahl der Sonnenstunden in Deutschland nach Bundesländern im Jahr 2019. Online verfügbar unter

<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/249925/umfrage/sonnenstunden-im-jahr-nach-bundeslaendern/>, zuletzt geprüft am 30.12.2020.

Ebrahiem, E. E.; Al-Maghrabi, M. N.; Mobarki, A. R. (2017): Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. *Arabian Journal of Chemistry* 10, S1674-S1679. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.06.012.

ECHA (2020): Titanium dioxide. Helsinki, Finland. Online verfügbar unter <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.033.327>, zuletzt geprüft am 11.01.2020.

Eduardo da Hora Machado, A.; Padovani Xavier, T.; Rodrigues de Souza, D.; Antonio de Miranda, J.; Thomas Fleury Mendonça Duarte, E.; Ruggiero, R. et al. (2004): Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water. *Solar Energy* 77 (5), S. 583–589. DOI: 10.1016/j.solener.2004.03.024.

Elstner, M. (2017): Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Emig, G.; Klemm, E. (2005): Technische Chemie. Einführung in die Chemische Reaktionstechnik. 5, aktualisierte und erg. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer (Springer-Lehrbuch).

Enesca, A.; Isac, L. (2020): The Influence of Light Irradiation on the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Materials* 13 (11). DOI: 10.3390/ma13112494.

EP & Rat (2006): Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission. REACH. Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006R1907&from=DE>, zuletzt geprüft am 26.01.2020.

Eskandarloo, H.; Badiei, A.; Behnajady, M. A.; Ziarani, G. M. (2015): UV-LEDs assisted preparation of silver deposited TiO₂ catalyst bed inside microchannels as a high efficiency microphotoreactor for cleaning polluted water. *Chemical Engineering Journal* 270, S. 158–167. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.117.

Espinoza, L. A. T. (2010): Heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide suspensions containing bromide and dissolved organic carbon. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe.

EU (2021): Europäische Chemikalienagentur. ECHA (European Chemicals Agency). Online verfügbar unter <https://echa.europa.eu/de/>, zuletzt geprüft am 12.08.2021.

Evonik Degussa GmbH (Evonik) (2011): AEROXIDE TiO₂ P25. Produktinformation.

- Evonik Resource Efficiency GmbH (Evonik) (2015): AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst. Technical Information 1243, 07-2015. Online verfügbar unter <http://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf>, zuletzt geprüft am 16.11.2018.
- Fagan, R.; McCormack, D. E.; Dionysiou, D. D.; Pillai, S. C. (2016): A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing* 42, S. 2–14. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.07.052.
- Fakhri, A.; Behrouz, S. (2015): Photocatalytic properties of tungsten trioxide (WO₃) nanoparticles for degradation of Lidocaine under visible and sunlight irradiation. *Solar Energy* 112, S. 163–168. DOI: 10.1016/j.solener.2014.11.014.
- FAP (2016): 4. Photokatalyse-Kolloquium. Trends der Photokatalyse für die Praxis. Hanau, Industriepark Wolfgang, 11. Oktober 2016.
- Fasbender, S.; Zimmermann, L.; Cadeddu, R.-P.; Luysberg, M.; Moll, B.; Janiak, C. et al. (2019): The Low Toxicity of Graphene Quantum Dots is Reflected by Marginal Gene Expression Changes of Primary Human Hematopoietic Stem Cells. *Scientific reports* 9 (1), S. 12028. DOI: 10.1038/s41598-019-48567-6.
- Fattah, I. A. H. A. A. A. (2011): Treatment of Liquid Hazardous Waste and Highly-Loaded Industrial Wastewater by Photo-Fenton Process including Noxiousness Assessment. Dissertation. Universität Stuttgart, Stuttgart.
- Fatta-Kassinos, D.; Dionysiou, D. D.; Kümmerer, K. (2016): Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse. Cham: Springer International Publishing (45).
- Fauchais, P.; Rat, V.; Coudert, J.-F.; Etchart-Salas, R.; Montavon, G. (2008): Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings. *Surface and Coatings Technology* 202 (18), S. 4309–4317. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.003.
- Faust, B. C.; Hoigné, J. (1990): Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24 (1), S. 79–89. DOI: 10.1016/0960-1686(90)90443-Q.
- Fent, K.; Weston, A. A.; Caminada, D. (2006): Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)* 76 (2), S. 122–159. DOI: 10.1016/j.aquatox.2005.09.009.
- Ferre-Aracil, J.; Cardona, S. C.; Navarro-Laboulais, J. (2015): Determination and Validation of Henry's Constant for Ozone in Phosphate Buffers Using Different Analytical Methodologies. *Ozone: Science & Engineering* 37 (2), S. 106–118. DOI: 10.1080/01919512.2014.927323.

BS ISO 10678, 2010: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue.

Florence, N.; Naorem, H. (2014): Dimerization of methylene blue in aqueous and mixed aqueous organic solvent: A spectroscopic study. *Journal of Molecular Liquids* 198, S. 255–258. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.06.030.

Förstner, U.; Köster, S. (2018): Umweltschutztechnik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Frankberg, E. J.; Kalikka, J.; García Ferré, F.; Joly-Pottuz, L.; Salminen, T.; Hintikka, J. et al. (2019): Highly ductile amorphous oxide at room temperature and high strain rate. *Science (New York, N.Y.)* 366 (6467), S. 864–869. DOI: 10.1126/science.aav1254.

Fricke, K. (2009): Energieeffizienz kommunaler Kläranlagen. UBA. Dessau-Roßlau.

Friedmann, D.; Mendive, C.; Bahnemann, D. (2010): TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (3-4), S. 398–406. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.014.

Friehs, E.; AlSalka, Y.; Jonczyk, R.; Lavrentieva, A.; Jochums, A.; Walter, J.-G. et al. (2016): Toxicity, phototoxicity and biocidal activity of nanoparticles employed in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 29, S. 1–28. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2016.09.001.

Fujishima, A.; Honda, K. (1972): Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238 (5358), S. 37–38. DOI: 10.1038/238037a0.

Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. (2000): Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (1), S. 1–21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.

Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. (2008): TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* 63 (12), S. 515–582. DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001.

Galindo-Miranda, J. M.; Guízar-González, C.; Becerril-Bravo, E. J.; Moeller-Chávez, G.; León-Becerril, E.; Vallejo-Rodríguez, R. (2019): Occurrence of emerging contaminants in environmental surface waters and their analytical methodology – a review. *Water Supply* 19 (7), S. 1871–1884. DOI: 10.2166/ws.2019.087.

Gao, F.; Yang, Y.; Wang, T. (2015): Preparation of porous TiO₂/Ag heterostructure films with enhanced photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal* 270, S. 418–427. DOI: 10.1016/j.cej.2015.02.048.

- García-Serrano, J.; Gómez-Hernández, E.; Ocampo-Fernández, M.; Pal, U. (2009): Effect of Ag doping on the crystallization and phase transition of TiO₂ nanoparticles. *Current Applied Physics* 9 (5), S. 1097–1105. DOI: 10.1016/j.cap.2008.12.008.
- Gebert, F.; Frosz, M. H.; Weiss, T.; Wan, Y.; Ermolov, A.; Joly, N. Y. et al. (2014): Damage-free single-mode transmission of deep-UV light in hollow-core PCF. *Optics express* 22 (13), S. 15388–15396. DOI: 10.1364/OE.22.015388.
- Geisler, T.; Dohmen, L.; Lenting, C.; Fritzsche, M. B. K. (2019): Real-time in situ observations of reaction and transport phenomena during silicate glass corrosion by fluid-cell Raman spectroscopy. *Nature materials*. DOI: 10.1038/s41563-019-0293-8.
- DIN EN ISO 25178-2, September 2012: Geometrische Produktspezifikation (GPS) – Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft - Teil 2: Begriffe und Oberflächen-Kenngrößen (ISO 25178-2:2012); Deutsche Fassung EN ISO 25178-2:2012.
- Gerba, C. P.; Nwachuku, N.; Riley, K. R. (2003): Disinfection resistance of waterborne pathogens on the United States Environmental Protection Agency's Contaminant Candidate List (CCL). *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua* 52 (2), S. 81–94. DOI: 10.2166/aqua.2003.0009.
- Gerbersdorf, S. U.; Cimatoribus, C.; Class, H.; Engesser, K.-H.; Helbich, S.; Hollert, H. et al. (2015): Anthropogenic Trace Compounds (ATCs) in aquatic habitats - research needs on sources, fate, detection and toxicity to ensure timely elimination strategies and risk management. *Environment international* 79, S. 85–105. DOI: 10.1016/j.envint.2015.03.011.
- Gerrity, D.; Pisarenko, A. N.; Marti, E.; Trenholm, R. A.; Gerringer, F.; Reungoat, J.; Dickenson, E. (2015): Nitrosamines in pilot-scale and full-scale wastewater treatment plants with ozonation. *Water research* 72, S. 251–261. DOI: 10.1016/j.watres.2014.06.025.
- Giannakis, S.; López, M. I. P.; Spuhler, D.; Pérez, J. A. S.; Ibáñez, P. F.; Pulgarin, C. (2016a): Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—Part 2: A review of the applications for drinking water and wastewater disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental* 198, S. 431–446. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.06.007.
- Giannakis, S.; Polo López, M. I.; Spuhler, D.; Sánchez Pérez, J. A.; Fernández Ibáñez, P.; Pulgarin, C. (2016b): Solar disinfection is an augmentable, in situ - generated photo-Fenton reaction—Part 1: A review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process. *Applied Catalysis B: Environmental* 199, S. 199–223. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.06.009.
- Gil, A.; Galeano, L. A.; Vicente, M. Á. (2019): Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment. Cham: Springer International Publishing (67).

- Gilani, S. L.; Najafpour, G. D.; Moghadamnia, A.; Kamaruddin, A. H. (2016): Kinetics and Isotherm Studies of the Immobilized Lipase on Chitosan Support. *IJE* 29 (10). DOI: 10.5829/idosi.ije.2016.29.10a.01.
- Gimbel, R. (2004): Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren. München: Oldenbourg Industrieverl. (Lehr- und Handbuch Wasserversorgung, 6).
- Girard, S.; Alessi, A.; Richard, N.; Martin-Samos, L.; Michele, V. de; Giacomazzi, L. et al. (2019): Overview of radiation induced point defects in silica-based optical fibers. *Reviews in Physics* 4, S. 100032. DOI: 10.1016/j.revip.2019.100032.
- Girtan, M. (2018): Future Solar Energy Devices. Cham: Springer International Publishing.
- Glaze, W. H.; Kang, J.-W.; Chapin, D. H. (1987): The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering* 9 (4), S. 335–352. DOI: 10.1080/01919518708552148.
- Glöß, D. (2007): Einfluss von Beschichtungsparametern auf den Teilchen- und Energiestrom zum Substrat und Auswirkungen auf ausgewählte Eigenschaften von Titanoxidschichten beim reaktiven Puls-Magnetron-Sputtern. Dissertation. Technische Universität Chemnitz, Chemnitz.
- Goldberg, B. (2018): Kleinkläranlagen heute. Ein Kompendium zu den klärtechnischen Verfahren und Anlagen der Abwasserbehandlung. 3., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Berlin: Beuth Verlag (Beuth Praxis). Online verfügbar unter <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=5355217>.
- Gosh, M. (2018): The Future of Water Treatment: Advanced Oxidation Process. International Water Association. Online verfügbar unter <http://www.iwa-network.org/the-future-of-water-treatment-advanced-oxidation-process/>, zuletzt aktualisiert am 31.10.2018, zuletzt geprüft am 21.12.2018.
- Gottwald, W.; Heinrich, K. H. (1998): UV/VIS-Spektroskopie für Anwender. Weinheim: Wiley-VCH (Die Praxis der instrumentellen Analytik).
- Goutham, R.; Badri Narayan, R.; Srikanth, B.; Gopinath, K. P. (2019): Supporting Materials for Immobilisation of Nano-photocatalysts. In: Inamuddin, Gaurav Sharma, Amit Kumar, Eric Lichtfouse und Abdullah M. Asiri (Hg.): Nanophotocatalysis and Environmental Applications. Materials and Technology, Bd. 29. Cham: Springer International Publishing (Environmental Chemistry for a Sustainable World, 29), S. 49–82.
- Grafe, R. (2018): Umweltwissenschaften für Umweltinformatiker, Umweltingenieure und Stadtplaner. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Grandclément, C.; Seyssiecq, I.; Piram, A.; Wong-Wah-Chung, P.; Vanot, G.; Tiliacos, N. et al. (2017): From the conventional biological wastewater treatment to

hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water research* 111, S. 297–317. DOI: 10.1016/j.watres.2017.01.005.

Graydon, O. (2007): Hantzsch's law. *Nature Photon* 1 (1), S. 23. DOI: 10.1038/nphoton.2006.78.

Green-Armytage, P. (2016): Complementary Colors. In: Ming Ronnier Luo (Hg.): *Encyclopedia of Color Science and Technology*. New York: Springer, S. 523–535.

Grelot, J.; Meier, A. (2020): VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen". Projekte mit Ozon. Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute. Online verfügbar unter <https://www.micropoll.ch/anlagen-projekte/ozon/>, zuletzt geprüft am 22.01.2020.

Grelot, J.; Wunderlin, P. (2019): Betrieb von Ozonanlagen auf ARA: Erkennen von kritischen Entwicklungen im Einzugsgebiet. Empfehlung und Interpretationshilfe. Hg. v. Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute. Glattbrugg/CH. Online verfügbar unter https://www.micropoll.ch/fileadmin/user_upload/Redaktion/Verfahren/191220_Interpretationshilfe_Betrieb_Ozonanlagen.pdf, zuletzt geprüft am 27.12.2019.

Grujil, F. R. de (2000): [33] Photocarcinogenesis. UVA vs UVB. In: Helmut Sies und Lester Packer (Hg.): *Singlet oxygen, UV-A, and ozone*, Bd. 319. San Diego, Calif: Academic Press (Methods in Enzymology, v. 319), S. 359–366.

Guang, Y.; Bykova, I.; Liu, Y.; Yu, G.; Goering, E.; Weigand, M. et al. (2020): Creating zero-field skyrmions in exchange-biased multilayers through X-ray illumination. *Nature communications* 11 (1), S. 949. DOI: 10.1038/s41467-020-14769-0.

Guardian (2016a): GlassTime. Technisches Handbuch.

Guardian (2016b): Guardian UltraClear Low-Iron Glass. Datenblatt. Online verfügbar unter <https://guardian.assetbank-server.com/assetbank-guardian/assetfile/22808.pdf>, zuletzt geprüft am 27.06.2019.

Guillard, C.; Beaugiraud, B.; Dutriez, C.; Herrmann, J.-M.; Jaffrezic, H.; Jaffrezic-Renault, N.; Lacroix, M. (2002): Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂-films prepared by sol–gel methods. *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (4), S. 331–342. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00120-0.

Guillard, C.; Bui, T.-H.; Felix, C.; Moules, V.; Lina, B.; Lejeune, P. (2008): Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis. *Comptes Rendus Chimie* 11 (1-2), S. 107–113. DOI: 10.1016/j.crci.2007.06.007.

Guillard, C.; Debayle, D.; Gagnaire, A.; Jaffrezic, H.; Herrmann, J.-M. (2004): Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO₂ films prepared by PECVD and sol–gel methods. *Materials Research Bulletin* 39 (10), S. 1445–1458. DOI: 10.1016/j.materresbull.2004.04.028.

- Guillard, C.; Lachheb, H.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Herrmann, J.-M. (2003): Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 (1), S. 27–36. DOI: 10.1016/S1010-6030(03)00016-9.
- Guillén-Santiago, A.; Mayén, S. A.; Torres-Delgado, G.; Castanedo-Pérez, R.; Maldonado, A.; La Olvera, M. d. L. (2010): Photocatalytic degradation of methylene blue using undoped and Ag-doped TiO₂ thin films deposited by a sol–gel process. Effect of the ageing time of the starting solution and the film thickness. *Materials Science and Engineering: B* 174 (1-3), S. 84–87. DOI: 10.1016/j.mseb.2010.03.009.
- Gumy, D.; Morais, C.; Bowen, P.; Pulgarin, C.; Giraldo, S.; Hajdu, R.; Kiwi, J. (2006): Catalytic activity of commercial TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point. *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (1-2), S. 76–84. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.09.013.
- Gunten, U. v. (2003): Ozonation of drinking water. Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water research* 37 (7), S. 1443–1467. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00457-8.
- Guo, L.; Chen, Y.; Su, J.; Liu, M.; Liu, Y. (2019): Obstacles of solar-powered photocatalytic water splitting for hydrogen production: A perspective from energy flow and mass flow. *Energy* 172, S. 1079–1086. DOI: 10.1016/j.energy.2019.02.050.
- Guppy, L.; Anderson, K. (2017): Global Water Crisis: The Facts. United Nations University; Institute for Water, Environment and Health. Hamilton, Ontario, Canada. Online verfügbar unter <https://inweh.unu.edu/wp-content/uploads/2017/11/Global-Water-Crisis-The-Facts.pdf>, zuletzt geprüft am 20.04.2020.
- Haas-Arndt, D.; Ranft, F. (2007): Tageslichttechnik in Gebäuden. Heidelberg: Müller.
- HachHach-Lange GmbH (2008): DR 5000. Bedienungsanleitung. DOC022.72.00654. Online verfügbar unter <https://de.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593607504>, zuletzt geprüft am 17.12.2017.
- Hädener, A.; Kaufmann, H. (2006): Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. 14., überarbeitete und erw. Aufl. Basel: Birkhäuser.
- Hagemann, N.; Bucheli, T. D.; Schmidt, H.-P.; Kägi, R.; Böhler, M.; McArdeil, C. (2019): Aktivkohle - Made in Switzerland. Projekt EMPYRION - Nachhaltige Eliminierung von Mikroverunreinigungen auf Kläranlagen mittels aktivierter Pflanzenkohlen. *Aqua & Gas* (1), S. 32–38.
- Halliwell, B.; Gutteridge, J. M.; Aruoma, O. I. (1987): The deoxyribose method: A simple “test-tube” assay for determination of rate constants for reactions of hydroxyl radicals. *Analytical Biochemistry* 165 (1), S. 215–219. DOI: 10.1016/0003-2697(87)90222-3.

- Hamza, R. A.; Iorhemen, O. T.; Tay, J. H. (2016): Occurrence, impacts and removal of emerging substances of concern from wastewater. *Environmental Technology & Innovation* 5, S. 161–175. DOI: 10.1016/j.eti.2016.02.003.
- Han, C. B.; Zhang, C.; Tian, J.; Li, X.; Zhang, L.; Li, Z.; Wang, Z. L. (2015): Triboelectrification induced UV emission from plasmon discharge. *Nano Res.* 8 (1), S. 219–226. DOI: 10.1007/s12274-014-0634-5.
- Han, H.; Bai, R. (2010): Highly effective buoyant photocatalyst prepared with a novel layered-TiO₂ configuration on polypropylene fabric and the degradation performance for methyl orange dye under UV–Vis and Vis lights. *Separation and Purification Technology* 73 (2), S. 142–150. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.03.017.
- Hanaor, D. A. H.; Sorrell, C. C. (2011): Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci* 46 (4), S. 855–874. DOI: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- Hao, W. C.; Zheng, S. K.; Wang, C.; Wang, T. M. (2002): Comparison of the photocatalytic activity of TiO₂ powder with different particle size. *Journal of Materials Science Letters* (21), S. 1627–1629, zuletzt geprüft am 29.08.2018.
- Hassaan, M. A.; El Nemr, A. (2017): Advanced Oxidation Processes for Textile Wastewater Treatment. *International Journal of Photochemistry and Photobiology* 1 (1), S. 27–35.
- Hassan, M.; Zhao, Y.; Xie, B. (2016): Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. *Chemical Engineering Journal* 285, S. 264–275. DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.093.
- Heggo, D.; Ookawara, S. (2017): Multiphase photocatalytic microreactors. *Chemical Engineering Science* 169, S. 67–77. DOI: 10.1016/j.ces.2017.01.019.
- Helali, S.; Polo-López, M. I.; Fernández-Ibáñez, P.; Ohtani, B.; Amano, F.; Malato, S.; Guillard, C. (2014): Solar photocatalysis: A green technology for E. coli contaminated water disinfection. Effect of concentration and different types of suspended catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 276, S. 31–40. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2013.11.011.
- Henderson, M. A. (2011): A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports* 66 (6-7), S. 185–297. DOI: 10.1016/j.surfrep.2011.01.001.
- Henkel, B.; Neubert, T.; Zabel, S.; Lamprecht, C.; Selhuber-Unkel, C.; Rätzke, K. et al. (2016): Photocatalytic properties of titania thin films prepared by sputtering versus evaporation and aging of induced oxygen vacancy defects. *Applied Catalysis B: Environmental* 180, S. 362–371. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.06.041.
- Henß, A.-K.; Sakong, S.; Messer, P. K.; Wiechers, J.; Schuster, R.; Lamb, D. C. et al. (2019): Density fluctuations as door-opener for diffusion on crowded surfaces. *Science (New York, N.Y.)* 363 (6428), S. 715–718. DOI: 10.1126/science.aav4143.
- Hentschel, K. (2017): Lichtquanten. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

- Hidalgo, M. C.; Sakthivel, S.; Bahnemann, D. (2004): Highly photoactive and stable TiO₂ coatings on sintered glass. *Applied Catalysis A: General* 277 (1-2), S. 183–189. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.09.011.
- Ho, Y. S.; McKay, G. (1998): A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76 (4), S. 332–340. DOI: 10.1205/095758298529696.
- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. (1995): Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95 (1), S. 69–96. DOI: 10.1021/cr00033a004.
- Hofman-Caris, R.; Harmsen, D.; Siegers, W.; Wols, B. (2019): Advanced oxidation and reduction for the removal of organic micropollutants from water. In: RWTH Aachen (Hg.): Begleitbuch zur 13. Aachener Tagung Wassertechnologie. Verfahren der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung. Aachen, 29.-30. Oktober. Aachen: Druck & Verlagshaus Mainz GmbH Aachen, S. 349–355.
- Hofman-Caris, R. C. H. M.; Harmsen, D. J. H.; Puijker, L.; Baken, K. A.; Wols, B. A.; Beerendonk, E. F.; Keltjens, L. L. M. (2015): Influence of process conditions and water quality on the formation of mutagenic byproducts in UV/H₂O₂ processes. *Water research* 74, S. 191–202. DOI: 10.1016/j.watres.2015.01.035.
- Hofmann, H.; Spindler, J. (2019): Aktuelle Werkstoffe. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Hofstadler, K.; Bauer, R.; Novalic, S.; Heisler, G. (1994): New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO₂ Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol. *Environmental science & technology* 28 (4), S. 670–674. DOI: 10.1021/es00053a021.
- Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.; Fischer, G. (2017): Anorganische Chemie. Berlin, Boston: de Gruyter. Online verfügbar unter http://www.degruyter.com/search?f_0=isbnissn&q_0=9783110518542&searchTitles=true, zuletzt geprüft am 02.02.2020.
- Hosseini, A. M. (2013): Intensification of wet oxidation of industrial process wastewater. Dissertation. BUDAPEST UNIVERSITY OF TECHNOLOGY AND ECONOMICS, Budapest. FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND BIOTECHNOLOGY. Online verfügbar unter <https://repozitorium.omikk.bme.hu/bitstream/handle/10890/1325/ertekezes.pdf?sequence=1>, zuletzt geprüft am 05.01.2018.
- Hou, S. (2017): Fiber Solar Cells. Singapore: Springer Singapore.
- Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M. (2001): Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2), S. 145–157. DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00276-9.

- Hübner, U.; Gunten, U. v.; Jekel, M. (2015): Evaluation of the persistence of transformation products from ozonation of trace organic compounds - a critical review. *Water research* 68, S. 150–170. DOI: 10.1016/j.watres.2014.09.051.
- Huerta-Fontela, M.; Galceran, M. T.; Ventura, F. (2011): Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water research* 45 (3), S. 1432–1442. DOI: 10.1016/j.watres.2010.10.036.
- Ike, I. A.; Karanfil, T.; Cho, J.; Hur, J. (2019): Oxidation byproducts from the degradation of dissolved organic matter by advanced oxidation processes - A critical review. *Water research* 164, S. 114929. DOI: 10.1016/j.watres.2019.114929.
- Imizcoz, M.; Puga, A. V. (2019): Assessment of Photocatalytic Hydrogen Production from Biomass or Wastewaters Depending on the Metal Co-Catalyst and Its Deposition Method on TiO₂. *Catalysts* 9 (7), S. 584. DOI: 10.3390/catal9070584.
- Inagaki, M.; Nonaka, R.; Tryba, B.; Morawski, A. W. (2006): Dependence of photocatalytic activity of anatase powders on their crystallinity. *Chemosphere* 64 (3), S. 437–445. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.11.052.
- Indermühle, C.; Puzenat, E.; Dappozze, F.; Simonet, F.; Lamaa, L.; Peruchon, L. et al. (2018): Photocatalytic activity of titania deposited on luminous textiles for water treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 361, S. 67–75. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.04.047.
- Indermühle, C.; Puzenat, E.; Simonet, F.; Peruchon, L.; Brochier, C.; Guillard, C. (2016): Modelling of UV optical ageing of optical fibre fabric coated with TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 182, S. 229–235. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.09.037.
- DIN EN 61231, Juni 2014: Internationales Lampenbezeichnungssystem (ILCOS) (IEC 61231:2010 +A1:2013); Deutsche Fassung EN 61231:2010 + A1:2013.
- Ioannidou, E.; Frontistis, Z.; Antonopoulou, M.; Venieri, D.; Konstantinou, I.; Kondarides, D. I.; Mantzavinos, D. (2017): Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole over tungsten – Modified TiO₂. *Chemical Engineering Journal* 318, S. 143–152. DOI: 10.1016/j.cej.2016.06.012.
- Irawaty, W.; Soetaredjo, F. E.; Ayucitra, A. (2014): Understanding the Relationship between Organic Structure and Mineralization Rate of TiO₂-mediated Photocatalysis. *Procedia Chemistry* 9, S. 131–138. DOI: 10.1016/j.proche.2014.05.016.
- Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. (2000): Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 134 (1-2), S. 139–142. DOI: 10.1016/S1010-6030(00)00264-1.
- Iskandar, M. J.; Baharum, A.; Anuar, F. H.; Othaman, R. (2018): Palm oil industry in South East Asia and the effluent treatment technology—A review. *Environmental Technology & Innovation* 9, S. 169–185. DOI: 10.1016/j.eti.2017.11.003.

- Islam, S. M.; Protasenko, V.; Bharadwaj, S.; Verma, J.; Lee, K.; Xing, H.; Jena, D. (2019): Enhancing Wall-Plug Efficiency for Deep-UV Light-Emitting Diodes: From Crystal Growth to Devices. In: Jinmin Li und G. Q. Zhang (Hg.): *Light-Emitting Diodes. Materials, Processes, Devices and Applications*, Bd. 4. Cham: Springer International Publishing (Solid State Lighting Technology and Application Series, 4), S. 337–395.
- Ismail, A. A.; Abdelfattah, I.; Helal, A.; Al-Sayari, S. A.; Robben, L.; Bahnemann, D. W. (2016): Ease synthesis of mesoporous WO₃-TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance for photodegradation of herbicide imazapyr under visible light and UV illumination. *Journal of hazardous materials* 307, S. 43–54. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.12.041.
- Ismail, A. A.; Bahnemann, D. W. (2014): Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 128, S. 85–101. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.04.037.
- Jarvis; Autin; Goslan; Hassard (2019): Application of Ultraviolet Light-Emitting Diodes (UV-LED) to Full-Scale Drinking-Water Disinfection. *Water* 11 (9), S. 1894. DOI: 10.3390/w11091894.
- Jawad, A. H.; Mubarak, N. S. A.; Ishak, M. A. M.; Ismail, K.; Nawawi, W. I. (2016): Kinetics of photocatalytic decolourization of cationic dye using porous TiO₂ film. *Journal of Taibah University for Science* 10 (3), S. 352–362. DOI: 10.1016/j.jtusci.2015.03.007.
- Jiang, B.; Zheng, J.; Qiu, S.; Wu, M.; Zhang, Q.; Yan, Z.; Xue, Q. (2014): Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chemical Engineering Journal* 236, S. 348–368. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.090.
- Jiang, X.; Manawan, M.; Feng, T.; Qian, R.; Zhao, T.; Zhou, G. et al. (2018): Anatase and rutile in evonik aerioxide P25. Heterojunctioned or individual nanoparticles? *Catalysis Today* 300, S. 12–17. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.06.010.
- Jo, W.-K.; Tayade, R. J. (2014): Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes. *Chinese Journal of Catalysis* 35 (11), S. 1781–1792. DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60205-9.
- Jordan, I.; Huppert, M.; Rattenbacher, D.; Peper, M.; Jelovina, D.; Perry, C. et al. (2020): Attosecond spectroscopy of liquid water. *Science* 369 (6506), S. 974–979. DOI: 10.1126/science.abb0979.
- József, N.; Juzsakova, T.; Le Phuoc, C.; Cretescu, I.; Viktor, S.; Ákos, R. (2019): Removal of Micropollutants from wastewaters by various oxidation processes: A review. *Insights in Chemistry and Biochemistry*. Online verfügbar unter <https://irispublishers.com/icbc/fulltext/removal-of-micropollutants-from-wastewaters-by-various-oxidation-processes-a-review.ID.000502.php>, zuletzt geprüft am 12.10.2020.

- Jüstel, T.; Schwung, S. (2016): Leuchtstoffe, Lichtquellen, Laser, Lumineszenz. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Justo, A.; González, O.; Aceña, J.; Pérez, S.; Barceló, D.; Sans, C.; Esplugas, S. (2013): Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H₂O₂ and ozone. *Journal of hazardous materials* 263 Pt 2, S. 268–274. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.05.030.
- Kalejahi, B. M.; Bahram, M.; Naseri, A.; Bahari, S.; Hasani, M. (2014): Multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) and central composite experimental design for monitoring and optimization of simultaneous removal of some organic dyes. *J IRAN CHEM SOC* 11 (1), S. 241–248. DOI: 10.1007/s13738-013-0293-6.
- Kalra, S. S.; Mohan, S.; Sinha, A.; Singh, G. (2011): Advanced Oxidation Processes for Treatment of Textile and Dye Wastewater: A Review. *2nd International Conference on Environmental Science and Development*, S. 271–275.
- Kamali, M.; Khodaparast, Z. (2015): Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. *Ecotoxicology and environmental safety* 114, S. 326–342. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2014.05.005.
- Kanakaraju, D.; Glass, B. D.; Oelgemöller, M. (2018): Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of environmental management* 219, S. 189–207. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103.
- Katsoyiannis, I. A.; Canonica, S.; Gunten, U. v. (2011): Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water research* 45 (13), S. 3811–3822. DOI: 10.1016/j.watres.2011.04.038.
- Keen, O.; Bolton, J.; Litter, M.; Bircher, K.; Oppenländer, T. (2018): Standard reporting of Electrical Energy per Order (EEO) for UV/H₂O₂ reactors (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 90 (9), S. 1487–1499. DOI: 10.1515/pac-2017-0603.
- Keen, O. S.; Love, N. G.; Aga, D. S.; Linden, K. G. (2016): Biodegradability of iopromide products after UV/H₂O₂ advanced oxidation. *Chemosphere* 144, S. 989–994. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.09.072.
- Kepsutlu, B.; Wycisk, V.; Achazi, K.; Kapishnikov, S.; Pérez-Berná, A. J.; Guttman, P. et al. (2020): Cells Undergo Major Changes in the Quantity of Cytoplasmic Organelles after Uptake of Gold Nanoparticles with Biologically Relevant Surface Coatings. *ACS nano*. DOI: 10.1021/acsnano.9b09264.
- Kern GmbH (2019): Polymethylmethacrylat (PMMA). Online verfügbar unter <https://www.kern.de/cgi-bin/riweta.cgi?lng=1&nr=2610>, zuletzt geprüft am 26.06.2019.

- Keshavarzfathy, M.; Taghipour, F. (2019): Computational modeling of ultraviolet light-emitting diode (UV-LED) reactor for water treatment. *Water research* 166, S. 115022. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115022.
- Khaki, M. R. D.; Shafeeyan, M. S.; Raman, A. A. A.; Daud, W. M. A. W. (2017): Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. *Journal of environmental management* 198 (Pt 2), S. 78–94. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.04.099.
- Khalilov, V.; Shannon, J.; Timmerman, R. (2014): Improved deep UV fiber for medical and spectroscopy applications. In: Israel Gannot (Hg.): *Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications XIV*. SPIE BiOS. San Francisco, California, United States, Saturday 1 February 2014: SPIE (SPIE Proceedings), 89380A.
- Kilian, U.; Weber, C. (2001): *Lexikon der Physik*. Unter Mitarbeit von Walter Greulich. Heidelberg u.a.: Spektrum Akad. Verl.
- Killinger, A. (2010): Funktionskeramische Schichten durch thermokinetische Beschichtungsverfahren. Zugl.: Stuttgart, Univ., Habil., 2009. Aachen: Shaker (Forschungsberichte des Instituts für Fertigungstechnologie Keramischer Bauteile (IFKB)).
- Killinger, A.; Gadow, R.; Mauer, G.; Guignard, A.; Vaßen, R.; Stöver, D. (2011): Review of New Developments in Suspension and Solution Precursor Thermal Spray Processes. *J Therm Spray Tech* 20 (4), S. 677–695. DOI: 10.1007/s11666-011-9639-8.
- Kim, J.; Choi, W. (2010): Hydrogen producing water treatment through solar photocatalysis. *Energy Environ. Sci.* 3 (8), S. 1042. DOI: 10.1039/c003858j.
- Kirchnerova, J.; Herrera Cohen, M.-L.; Guy, C.; Klvana, D. (2005): Photocatalytic oxidation of n-butanol under fluorescent visible light lamp over commercial TiO₂ (Hombicat UV100 and Degussa P25). *Applied Catalysis A: General* 282 (1-2), S. 321–332. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.12.045.
- Kisch, H.; Bahnemann, D. (2015): Best Practice in Photocatalysis. Comparing Rates or Apparent Quantum Yields? *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (10), S. 1907–1910. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00521.
- Klaer, K. (2019): Dimensionierung und Betriebsoptimierung von Anlagen zur Ozonung kommunaler Abwässer zur Spurenstoffelimination und Desinfektion. Aachen: Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen (Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, 249).
- Klamerth, N.; Malato, S.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A. (2013): Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: a comparison. *Water research* 47 (2), S. 833–840. DOI: 10.1016/j.watres.2012.11.008.

- Klein, L.; Aparicio, M.; Jitianu, A. (2018): Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Cham: Springer International Publishing.
- Klemm, E. (2011): Heterogeneous Catalysis Engineering. Topical Workshop Catalysis DFG Priority Program 1362. Institute of Chemical Technology, University of Stuttgart. Stuttgart, 12.04.2011.
- Kliemann, J.-O. (2011): Kaltgasspritzen photokatalytisch aktiver Titandioxidbeschichtungen. Neue Wege in der Wasser-, Luft- und Oberflächenreinigung. Dissertation, Hamburg.
- Kluge, T.; Hansjürgens, B.; Hiessl, H.; Schramm, E. (2010): Wasser 2050: Nachhaltige wasserwirtschaftliche Systemlösungen - künftige Chancen für die deutsche Wasserwirtschaft. Schlussbericht des BMBF-Projektes Förderkennzeichen 02WT0820. Bundesministerium für Bildung und Forschung. Frankfurt am Main.
- Knauß, S. (2010): Schematischer Aufbau des Magnetronsputters. Online verfügbar unter https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema_Magnetronsputtern.svg, zuletzt geprüft am 10.04.2020.
- Kneissl, M.; Seong, T.-Y.; Han, J.; Amano, H. (2019): The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies. *Nature Photon* 13 (4), S. 233–244. DOI: 10.1038/s41566-019-0359-9.
- Knopp, G.; Prasse, C.; Ternes, T. A.; Cornel, P. (2016): Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters. *Water research* 100, S. 580–592. DOI: 10.1016/j.watres.2016.04.069.
- Koch, T. (2020): Purebau-Projekt zu photokatalytischen Baustoffen. Webinar zum Thema Photokatalytische Baustoffe und Luftreinhaltung. Fachverband angewandte Photokatalyse (FAP), 27.10.2020.
- Kohlgrüber, V.; Brückner, I.; Schiwy, S.; Kirchner, K.; Hammers-Wirtz, M.; Claßen, S. et al. (2020): Ozonanlage Aachen-Soers: Spurenstoffelimination zur Verringerung der Einträge ins Gewässer. Ergebnisse des Forschungsprojekts DemO₃AC. *DWA KA* 67 (11), S. 845–857. DOI: 10.3242/kae2020.11.001.
- Kokot, H.; Kokot, B.; Sebastijanović, A.; Voss, C.; Podlipec, R.; Zawilska, P. et al. (2020): Disease Prediction: Prediction of Chronic Inflammation for Inhaled Particles: the Impact of Material Cycling and Quarantining in the Lung Epithelium (*Adv. Mater.* 47/2020). *Adv. Mater.* 32 (47), S. 2070353. DOI: 10.1002/adma.202070353.
- Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg (KomS) (Hg.) (2018): Handlungsempfehlungen für die Vergleichskontrolle und den Betrieb von Verfahrenstechniken zur gezielten Spurenstoffelimination. Stuttgart.
- Kondrakov, A. O.; Ignatev, A. N.; Lunin, V. V.; Frimmel, F. H.; Bräse, S.; Horn, H. (2016): Roles of water and dissolved oxygen in photocatalytic generation of free OH

- radicals in aqueous TiO₂ suspensions. An isotope labeling study. *Applied Catalysis B: Environmental* 182, S. 424–430. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.09.038.
- Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. (2004): TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (1), S. 1–14. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010.
- Kornweitz, H.; Meyerstein, D. (2016): The plausible role of carbonate in photocatalytic water oxidation processes. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 18 (16), S. 11069–11072. DOI: 10.1039/c5cp07389h.
- Kosmulski, M. (2009): Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. *Advances in colloid and interface science* 152 (1-2), S. 14–25. DOI: 10.1016/j.cis.2009.08.003.
- Kraume, M. (2020): Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Krishnan, P.; Zhang, M.-H.; Cheng, Y.; Riang, D. T.; Yu, L. E. (2013a): Photocatalytic degradation of SO₂ using TiO₂-containing silicate as a building coating material. *Construction and Building Materials* 43, S. 197–202. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.02.012.
- Krishnan, P.; Zhang, M.-H.; Yu, L.; Feng, H. (2013b): Photocatalytic degradation of particulate pollutants and self-cleaning performance of TiO₂-containing silicate coating and mortar. *Construction and Building Materials* 44, S. 309–316. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.03.009.
- KRONOS International Inc. (Kronos) (2006): Kronos vlp 7000. Material Safety Data Sheet.
- KRONOS International Inc. (Kronos) (2008): KRONOS vlp 7000 TiO₂-photocatalyst. Kronos information 2.2.
- KRONOS International Inc. (Kronos) (2011): KRONOClean 7050. TiO₂-Photokatalysator. Kronos Information 2.2.
- Kullock, R.; Ochs, M.; Grimm, P.; Emmerling, M.; Hecht, B. (2020): Electrically-driven Yagi-Uda antennas for light. *Nature communications* 11 (1), S. 115. DOI: 10.1038/s41467-019-14011-6.
- Kurzweil, P. (2020): Chemie. Grundlagen, technische Anwendungen, Rohstoffe, Analytik und Experimente. 11., überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden (Lehrbuch).
- La Obra, I. de; Esteban García, B.; García Sánchez, J. L.; Casas López, J. L.; Sánchez Pérez, J. A. (2017): Low cost UVA-LED as a radiation source for the photo-Fenton process: a new approach for micropollutant removal from urban wastewater. *Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European*

- Photochemistry Association and the European Society for Photobiology* 16 (1), S. 72–78. DOI: 10.1039/c6pp00245e.
- Ladd, M.; Palmer, R. (2013): *Structure Determination by X-ray Crystallography*. Boston, MA: Springer US.
- Lado Ribeiro, A. R.; Moreira, N. F.; Li Puma, G.; Silva, A. M. (2019): Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. *Chemical Engineering Journal* 363, S. 155–173. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.080.
- Langner, S. (2018): *Grundlagen der Spektralphotometrie*. Hg. v. Hanna Instruments Deutschland GmbH.
- Lasa, H. I. de; Serrano, B.; Salaices, M. (2010): *Photocatalytic reaction engineering*. New York: Springer Science+Business Media, LLC.
- Lashuk, B.; Yargeau, V. (2021): A review of ecotoxicity reduction in contaminated waters by heterogeneous photocatalytic ozonation. *The Science of the total environment* 787, S. 147645. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147645.
- Lassaline, N.; Brechbühler, R.; Vonk, S. J. W.; Ridderbeek, K.; Spieser, M.; Bisig, S. et al. (2020): Optical Fourier surfaces. *Nature* 582 (7813), S. 506–510. DOI: 10.1038/s41586-020-2390-x.
- Leblebici, M. E.; Rongé, J.; Martens, J. A.; Stefanidis, G. D.; van Gerven, T. (2015a): Computational modelling of a photocatalytic UV-LED reactor with internal mass and photon transfer consideration. *Chemical Engineering Journal* 264, S. 962–970. DOI: 10.1016/j.cej.2014.12.013.
- Leblebici, M. E.; Stefanidis, G. D.; van Gerven, T. (2015b): Comparison of photocatalytic space-time yields of 12 reactor designs for wastewater treatment. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 97, S. 106–111. DOI: 10.1016/j.cep.2015.09.009.
- Lechner, M. D. (2018): *Einführung in die Kinetik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- DIN EN 62717, Dezember 2019: LED-Module für die Allgemeinbeleuchtung - Anforderungen an die Arbeitsweise.
- Lee, J.-Y.; Park, J.; Cho, J.-H. (2005): Electronic properties of N- and C-doped TiO₂. *Applied Physics Letters* (87).
- Lee, K. P.; Trochimowicz, H. J.; Reinhardt, C. F. (1985): Pulmonary response of rats exposed to titanium dioxide (TiO₂) by inhalation for two years. *Toxicology and Applied Pharmacology* 79 (2), S. 179–192. DOI: 10.1016/0041-008X(85)90339-4.
- Lee, M.; Blum, L. C.; Schmid, E.; Fenner, K.; Gunten, U. v. (2017): A computer-based prediction platform for the reaction of ozone with organic compounds in aqueous solution. Kinetics and mechanisms. *Environmental science. Processes & impacts* 19 (3), S. 465–476. DOI: 10.1039/c6em00584e.

- Lee, S.-Y.; Park, S.-J. (2013): TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (6), S. 1761–1769. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.07.012.
- Lee, Y.; Gerrity, D.; Lee, M.; Bogeat, A. E.; Salhi, E.; Gamage, S. et al. (2013): Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: use of kinetic and water specific information. *Environmental science & technology* 47 (11), S. 5872–5881. DOI: 10.1021/es400781r.
- Lee, Y.; Gunten, U. v. (2016): Advances in predicting organic contaminant abatement during ozonation of municipal wastewater effluent: reaction kinetics, transformation products, and changes of biological effects. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2 (3), S. 421–442. DOI: 10.1039/C6EW00025H.
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. (1993): Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93 (2), S. 671–698. DOI: 10.1021/cr00018a003.
- Lehn, H.; Steiner, M.; Mohr, H. (1996): Wasser - die elementare Ressource. Leitlinien einer nachhaltigen Nutzung. Berlin: Springer (Veröffentlichungen der Akademie für Technikfolgenabschätzung in Baden-Württemberg).
- Leong, S.; Razmjou, A.; Wang, K.; Hapgood, K.; Zhang, X.; Wang, H. (2014): TiO₂ based photocatalytic membranes. A review. *Journal of Membrane Science* 472, S. 167–184. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.08.016.
- Leshuk, T.; Gu, F. (2014): Magnetically Recyclable Nanomaterials for Water Treatment. In: Anming Hu und Allen Apblett (Hg.): *Nanotechnology for Water Treatment and Purification*, Bd. 22. Cham: Springer International Publishing (Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology), S. 225–259.
- Leshuk, T.; Wong, T.; Linley, S.; Peru, K. M.; Headley, J. V.; Gu, F. (2016): Solar photocatalytic degradation of naphthenic acids in oil sands process-affected water. *Chemosphere* 144, S. 1854–1861. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.10.073.
- Levenspiel, O. (1999): *Chemical reaction engineering*. 3. ed. Hoboken, NJ: Wiley. Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/description/wiley033/97046872.html>, zuletzt geprüft am 24.10.2019.
- Lewis, G. N.; Bigeleisen, J. (1943): Methylene Blue and Other Indicators in General Acids. The Acidity Function. *J. Am. Chem. Soc.* 65 (6), S. 1144–1150. DOI: 10.1021/ja01246a036.
- Li, G.; Lv, L.; Fan, H.; Ma, J.; Li, Y.; Wan, Y.; Zhao, X. S. (2010): Effect of the agglomeration of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase. *Journal of colloid and interface science* 348 (2), S. 342–347. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.04.045.
- Li, H. (2016): *Global Trends & Challenges in Water Science, Research and Management*. A compendium of hot topics and features from IWA Specialist Groups.

Second edition. London: IWA Publishing. Online verfügbar unter <http://www.oapen.org/search?identifier=640671>.

Li, J.; Zhang, G. Q. (Hg.) (2019): Light-Emitting Diodes. Materials, Processes, Devices and Applications. Cham: Springer International Publishing (Solid State Lighting Technology and Application Series, 4).

Li, X.; Duan, Z.-Q. (2012): Synthesis of GdFeO₃ microspheres assembled by nanoparticles as magnetically recoverable and visible-light-driven photocatalysts. *Materials Letters* 89, S. 262–265. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.08.140.

Li, X.; Niu, C.; Huang, D.; Wang, X.; Zhang, X.; Zeng, G.; Niu, Q. (2013): Preparation of magnetically separable Fe₃O₄/BiOI nanocomposites and its visible photocatalytic activity. *Applied Surface Science* 286, S. 40–46. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.08.139.

Li, Z.; Zou, Z.; Wang, L. (2019): Analysis and Forecasting of the Energy Consumption in Wastewater Treatment Plant. *Mathematical Problems in Engineering* 2019, S. 1–8. DOI: 10.1155/2019/8690898.

Liang, S.; Wang, J. (Hg.) (2020): Advanced remote sensing. Terrestrial information extraction and applications. Second edition. London, United Kingdom, San Diego, CA: Academic Press.

Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. (1995): Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* (95), S. 735–758, zuletzt geprüft am 29.08.2018.

Lis, D.; Backus, E. H. G.; Hunger, J.; Parekh, S. H.; Bonn, M. (2014): Liquid flow along a solid surface reversibly alters interfacial chemistry. *Science (New York, N.Y.)* 344 (6188), S. 1138–1142. DOI: 10.1126/science.1253793.

Liu, J.; Pemberton, B.; Lewis, J.; Scales, P. J.; Martin, G. J. O. (2020): Wastewater treatment using filamentous algae - A review. *Bioresource technology* 298, S. 122556. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122556.

Liu, L.; Zhao, H.; Andino, J. M.; Li, Y. (2012): Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. *ACS Catal.* 2 (8), S. 1817–1828. DOI: 10.1021/cs300273q.

Liu, W.; Zhang, J.; Liu, H.; Guo, X.; Zhang, X.; Yao, X. et al. (2021): A review of the removal of microplastics in global wastewater treatment plants: Characteristics and mechanisms. *Environment international* 146, S. 106277. DOI: 10.1016/j.envint.2020.106277.

Loeb, S. K.; Alvarez, P. J. J.; Brame, J. A.; Cates, E. L.; Choi, W.; Crittenden, J. et al. (2019): The Technology Horizon for Photocatalytic Water Treatment: Sunrise or Sunset? *Environmental science & technology* 53 (6), S. 2937–2947. DOI: 10.1021/acs.est.8b05041.

- Loh, Z.-H.; Doumy, G.; Arnold, C.; Kjellsson, L.; Southworth, S. H.; Al Haddad, A. et al. (2020): Observation of the fastest chemical processes in the radiolysis of water. *Science (New York, N.Y.)* 367 (6474), S. 179–182. DOI: 10.1126/science.aaz4740.
- Luo, T.; Young, R.; Reig, P. (2015): Aqueduct projected water stress country rankings. Technical note. World Resources Institute. Washington, DC. Online verfügbar unter www.wri.org/publication/aqueduct-projected-water-stress-country-rankings, zuletzt geprüft am 01.12.2019.
- Luo, Y.; Guo, W.; Ngo, H. H.; Nghiem, L. D.; Hai, F. I.; Zhang, J. et al. (2014): A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *The Science of the total environment* 473-474, S. 619–641. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.
- Luttrell, T.; Halpegamage, S.; Tao, J.; Kramer, A.; Sutter, E.; Batzill, M. (2014): Why is anatase a better photocatalyst than rutile?--Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific reports* 4, S. 4043. DOI: 10.1038/srep04043.
- Machulek, A.; H., F.; Gozzi, F.; O., V.; C., L.; F. Moraes, J. E. (2012): Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. In: Tomasz Puzyn (Hg.): Organic pollutants ten years after the Stockholm convention. Environmental and analytical update. Edition 2014. Rijeka: InTech.
- Macwan, D. P.; Dave, P. N.; Chaturvedi, S. (2011): A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *J Mater Sci* 46 (11), S. 3669–3686. DOI: 10.1007/s10853-011-5378-y.
- Mahy, J. G.; Lambert, S. D.; Tilkin, R. G.; Wolfs, C.; Poelman, D.; Devred, F. et al. (2019): Ambient temperature ZrO₂-doped TiO₂ crystalline photocatalysts: Highly efficient powders and films for water depollution. *Materials Today Energy* 13, S. 312–322. DOI: 10.1016/j.mtener.2019.06.010.
- Malati, M. A.; Wong, W. K. (1984): Doping TiO₂ for solar energy applications. *Surface Technology* 22 (4), S. 305–322. DOI: 10.1016/0376-4583(84)90094-3.
- Malato, S.; Blanco, J.; Alarcón, D. C.; Maldonado, M. I.; Fernández-Ibáñez, P.; Gernjak, W. (2007): Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today* 122 (1-2), S. 137–149. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.01.034.
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Alarcón, D.; Maldonado, M. I.; Cáceres, J.; Gernjak, W. (2003): Applied studies in solar photocatalytic detoxification. An overview. *Solar Energy* 75 (4), S. 329–336. DOI: 10.1016/j.solener.2003.07.017.
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Fernández, P.; Cáceres, J.; Trincado, P. et al. (2002a): New large solar photocatalytic plant. Set-up and preliminary results. *Chemosphere* 47 (3), S. 235–240. DOI: 10.1016/S0045-6535(01)00220-X.
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. (2002b): Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental* (37), S. 1–15.

- Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W. (2009): Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis. Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147 (1), S. 1–59. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.
- Malato, S.; Maldonado, M. I.; Fernández-Ibáñez, P.; Oller, I.; Polo, I.; Sánchez-Moreno, R. (2016): Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis. The pilot plants of the Plataforma Solar de Almería. *Materials Science in Semiconductor Processing* 42, S. 15–23. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.07.017.
- Malvestiti, J. A.; Dantas, R. F. (2018): Disinfection of secondary effluents by O₃, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂: Influence of carbonate, nitrate, industrial contaminants and regrowth. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (1), S. 560–567. DOI: 10.1016/j.jece.2017.12.058.
- Mamaghani, A. H.; Haghghat, F.; Lee, C.-S. (2019): Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance. *Chemosphere* 219, S. 804–825. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.029.
- Manahan, S. (2017): Environmental Chemistry, Tenth Edition. 10th ed. Boca Raton: Chapman and Hall/CRC. Online verfügbar unter <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=5475792>.
- Manassero, A.; Satuf, M. L.; Alfano, O. M. (2017): Photocatalytic reactors with suspended and immobilized TiO₂. Comparative efficiency evaluation. *Chemical Engineering Journal* 326, S. 29–36. DOI: 10.1016/j.cej.2017.05.087.
- Mara, D.; Evans, B. (2018): The sanitation and hygiene targets of the sustainable development goals: scope and challenges. *J Water Sanit Hyg Dev* 8 (1), S. 1–16. DOI: 10.2166/washdev.2017.048.
- Margot, J.; Kienle, C.; Magnet, A.; Weil, M.; Rossi, L.; Alencastro, L. F. de et al. (2013): Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon? *The Science of the total environment* 461-462, S. 480–498. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034.
- M'Arimi, M. M.; Mecha, C. A.; Kiprop, A. K.; Ramkat, R. (2020): Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 121, S. 109669. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109669.
- Marinangeli, R. E.; Ollis, D. F. (1977): Photoassisted heterogeneous catalysis with optical fibers: I. Isolated single fiber. *AIChE J.* 23 (4), S. 415–426. DOI: 10.1002/aic.690230403.
- Marinangeli, R. E.; Ollis, D. F. (1980): Photo-assisted heterogeneous catalysis with optical fibers II. Nonisothermal single fiber and fiber bundle. *AIChE J.* 26 (6), S. 1000–1008. DOI: 10.1002/aic.690260615.

- Martin Sørensen; Frank Zegenhagen; Jürgen Weckenmann: AOP in Pharmaceutical and Chemical Waste Water Treatment 2015, zuletzt geprüft am 29.08.2018.
- Marugán, J.; Hufschmidt, D.; Sagawe, G.; Selzer, V.; Bahnemann, D. (2006): Optical density and photonic efficiency of silica-supported TiO₂ photocatalysts. *Water research* 40 (4), S. 833–839. DOI: 10.1016/j.watres.2005.12.019.
- Matafonova, G.; Batoev, V. (2018): Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes. A review. *Water research*. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.079.
- Mathon, B.; Choubert, J.-M.; Miege, C.; Coquery, M. (2016): A review of the photodegradability and transformation products of 13 pharmaceuticals and pesticides relevant to sewage polishing treatment. *The Science of the total environment* 551-552, S. 712–724. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.009.
- Matilainen, A.; Sillanpää, M. (2010): Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* 80 (4), S. 351–365. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.04.067.
- Matsushita, Y.; Ohba, N.; Kumada, S.; Sakeda, K.; Suzuki, T.; Ichimura, T. (2008): Photocatalytic reactions in microreactors. *Chemical Engineering Journal* 135, S303-S308. DOI: 10.1016/j.cej.2007.07.045.
- Matter, F.; Luna, A. L.; Niederberger, M. (2020): From colloidal dispersions to aerogels: How to master nanoparticle gelation. *Nano Today* 30, S. 100827. DOI: 10.1016/j.nantod.2019.100827.
- Matthews, L. R.; Avnir, D.; Modestov, A. D.; Sampath, S.; Lev, O. (1997): The incorporation of titania into modified silicates for solar photodegradation of aqueous species. *J Sol-Gel Sci Technol* 8 (1-3), S. 619–623. DOI: 10.1007/BF02436911.
- Matthews, R. W. (1989): Photocatalytic oxidation and adsorption of methylene blue on thin films of near-ultraviolet-illuminated TiO₂. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 85 (6), S. 1291. DOI: 10.1039/f19898501291.
- Mayhoub, M. S. (2014): Innovative daylighting systems' challenges. A critical study. *Energy and Buildings* 80, S. 394–405. DOI: 10.1016/j.enbuild.2014.04.019.
- Mazivila, S. J.; Ricardo, I. A.; Leitão, J. M.; Esteves da Silva, J. C. (2019): A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 24, e00072. DOI: 10.1016/j.teac.2019.e00072.
- McGuigan, K. G.; Conroy, R. M.; Mosler, H.-J.; Du Preez, M.; Ubomba-Jaswa, E.; Fernandez-Ibañez, P. (2012): Solar water disinfection (SODIS). A review from bench-top to roof-top. *Journal of hazardous materials* 235-236, S. 29–46. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.07.053.

- McKay, R. B. (1965): Visible absorption spectra of some cationic dyes in solution. Effect of dye aggregation. *Trans. Faraday Soc.* 61, S. 1787. DOI: 10.1039/tf9656101787.
- Megatif, L.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W. (2019): Determination of the quantum yield of a heterogeneous photocatalytic reaction employing a black body photoreactor. *Catalysis Today*. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.06.008.
- Mehrjoui, M.; Müller, S.; Möller, D. (2015): A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal* 263, S. 209–219. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.112.
- Meier, A. (2018): Erfahrungen mit UV/VIS-Sonden zur Überwachung der Spurenstoffelimination auf Kläranlagen. Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen". Online verfügbar unter www.micropoll.ch, zuletzt geprüft am 13.05.2020.
- Meier, H. (1963): Die Photochemie der Organischen Farbstoffe. Berlin, Heidelberg: Springer (Organische Chemie in Einzeldarstellungen, 7).
- Méndez-Román, R.; Cardona-Martínez, N. (1998): Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene. *Catalysis Today* 40 (4), S. 353–365. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00064-9.
- Merényi, G.; Lind, J.; Naumov, S.; Sonntag, C. von (2010): Reaction of ozone with hydrogen peroxide (peroxone process): a revision of current mechanistic concepts based on thermokinetic and quantum-chemical considerations. *Environmental science & technology* 44 (9), S. 3505–3507. DOI: 10.1021/es100277d.
- Mestankova, H.; Parker, A. M.; Bramaz, N.; Canonica, S.; Schirmer, K.; Gunten, U. v.; Linden, K. G. (2016): Transformation of Contaminant Candidate List (CCL3) compounds during ozonation and advanced oxidation processes in drinking water. Assessment of biological effects. *Water research* 93, S. 110–120. DOI: 10.1016/j.watres.2015.12.048.
- Mestre, A. S.; Carvalho, A. P. (2019): Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals Carbamazepine, Diclofenac, and Sulfamethoxazole by Semiconductor and Carbon Materials: A Review. *Molecules (Basel, Switzerland)* 24 (20). DOI: 10.3390/molecules24203702.
- Miklos, D. B.; Hartl, R.; Michel, P.; Linden, K. G.; Drewes, J. E.; Hübner, U. (2018a): UV/H₂O₂ process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents. *Water research* 136, S. 169–179. DOI: 10.1016/j.watres.2018.02.044.
- Miklos, D. B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K. G.; Drewes, J. E.; Hübner, U. (2018b): Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. *Water research* 139, S. 118–131. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.042.

- Miklos, D. B.; Wang, W.-L.; Linden, K. G.; Drewes, J. E.; Hübner, U. (2019): Comparison of UV-AOPs (UV/H₂O₂, UV/PDS and UV/Chlorine) for TOrC removal from municipal wastewater effluent and optical surrogate model evaluation. *Chemical Engineering Journal* 362, S. 537–547. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.041.
- Mills, A.; Davies, R. H.; Worsley, D. (1993): Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* 22 (6), S. 417. DOI: 10.1039/cs9932200417.
- Mills, A.; Hazafy, D.; Parkinson, J.; Tuttle, T.; Hutchings, M. G. (2011): Effect of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes. *Dyes and Pigments* 88 (2), S. 149–155. DOI: 10.1016/j.dyepig.2010.05.015.
- Mills, A.; Hill, C.; Robertson, P. K. (2012): Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 237, S. 7–23. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.02.024.
- Mills, A.; O'Rourke, C. (2011): Adsorption and Destruction of Methylene Blue by Semiconductor Photocatalysis. *Green* 1 (1), S. 171. DOI: 10.1515/green.2011.001.
- Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (UM BW) (Hg.) (2015): Leitfaden Energieeffizienz auf Kläranlagen.
- Miranda, M. A.; Marin, M. L. (2017): Photocatalytic functionalization for the synthesis of drugs and analogs. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 6, S. 139–149. DOI: 10.1016/j.cogsc.2017.05.001.
- Mißfeldt, M. (2014): UV-Strahlung. Online verfügbar unter <https://www.lichtmikroskop.net/optik/lichtspektrum.php>, zuletzt geprüft am 22.05.2019.
- Moellmann, J.; Ehrlich, S.; Tonner, R.; Grimme, S. (2012): A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 24 (42), S. 424206. DOI: 10.1088/0953-8984/24/42/424206.
- Mogyorósi, K.; Dékány, I.; Fendler, J. H. (2003): Preparation and Characterization of Clay Mineral Intercalated Titanium Dioxide Nanoparticles. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 19 (7), S. 2938–2946. DOI: 10.1021/la025969a.
- Mohamed, R. M.; Ismail, A. A.; Kadi, M. W.; Bahnemann, D. W. (2018): A comparative study on mesoporous and commercial TiO₂ photocatalysts for photodegradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 367, S. 66–73. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.08.019.
- Moore, D. G.; Barbera, L.; Masania, K.; Studart, A. R. (2020): Three-dimensional printing of multicomponent glasses using phase-separating resins. *Nature materials* 19 (2), S. 212–217. DOI: 10.1038/s41563-019-0525-y.

- Moortgat, G. K.; Ravishankara, A. R. (2015): Ozone Depletion and related topics | Photochemistry of Ozone. In: Encyclopedia of Atmospheric Sciences: Elsevier, S. 370–379.
- Morgounova, E.; Shao, Q.; Hackel, B. J.; Thomas, D. D.; Ashkenazi, S. (2013): Photoacoustic lifetime contrast between methylene blue monomers and self-quenched dimers as a model for dual-labeled activatable probes. *Journal of biomedical optics* 18 (5), S. 56004. DOI: 10.1117/1.JBO.18.5.056004.
- Moser, E. M.; Chappuis, S.; Olleros, J. (2013): Production of photocatalytically active titania layers. A comparison of plasma processes and coating properties. *Surface and Coatings Technology* 227, S. 2–9. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.01.050.
- Mota, A. L. N.; Albuquerque, L. F.; Beltrame, L. T. C.; Chiavone-Filho, O.; Machulek Jr., A.; Nascimento, C. A. O. (2008): Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: A review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* 2 (3), S. 122–142.
- Mozia, S. (2010): Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Separation and Purification Technology* 73 (2), S. 71–91. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.03.021.
- Mueller, R.; Kammler, H. K.; Wegner, K.; Pratsinis, S. E. (2003): OH Surface Density of SiO₂ and TiO₂ by Thermogravimetric Analysis. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 19 (1), S. 160–165. DOI: 10.1021/la025785w.
- Müller, K.-P. (1996): Lehrbuch Oberflächentechnik. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.
- Müller, P. (2016): Prozessdiagnostik und Beschichtungstechnik beim Plasma- und Hochgeschwindigkeitsflammspritzen von keramischen Suspensionen. 1. Auflage. Herzogenrath: Shaker (Forschungsberichte des Instituts für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile).
- Müller-Erlwein, E. (2015): Chemische Reaktionstechnik. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden.
- Muñoz-Batista, M. J.; Kubacka, A.; Hungría, A. B.; Fernández-García, M. (2015): Heterogeneous photocatalysis. Light-matter interaction and chemical effects in quantum efficiency calculations. *Journal of Catalysis* 330, S. 154–166. DOI: 10.1016/j.jcat.2015.06.021.
- Munter, R. (2001): Advanced Oxidation Processes: Current Status and Prospects. *Proc. Estonian Acad.Sci.Chem.* 50 (2), 59-80. DOI: 10.1002/chin.200141291.
- Munz, N. A.; Burdon, F. J.; Zwart, D. de; Junghans, M.; Melo, L.; Reyes, M. et al. (2017): Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions. *Water research* 110, S. 366–377. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.001.

- Munz, N. A.; Fu, Q.; Stamm, C.; Hollender, J. (2018): Internal Concentrations in Gammarids Reveal Increased Risk of Organic Micropollutants in Wastewater-Impacted Streams. *Environmental science & technology* 52 (18), S. 10347–10358. DOI: 10.1021/acs.est.8b03632.
- Muramoto, Y.; Kimura, M.; Nouda, S. (2014): Development and future of ultraviolet light-emitting diodes. UV-LED will replace the UV lamp. *Semicond. Sci. Technol.* 29 (8), S. 84004. DOI: 10.1088/0268-1242/29/8/084004.
- Murray, C. A.; Parsons, S. A. (2004): Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere* 54 (7), S. 1017–1023. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2003.08.040.
- Nakata, K.; Fujishima, A. (2012): TiO₂ photocatalysis. Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (3), S. 169–189. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
- Nardelli, A.; Deuschle, E.; Azevedo, L. D. de; Pessoa, J. L. N.; Ghisi, E. (2017): Assessment of Light Emitting Diodes technology for general lighting: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75, S. 368–379. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.002.
- Nasim, H.; Jamil, Y. (2014): Diode lasers: From laboratory to industry. *Optics & Laser Technology* 56, S. 211–222. DOI: 10.1016/j.optlastec.2013.08.012.
- Nasrollahi, N.; Ghalamchi, L.; Vatanpour, V.; Khataee, A. (2021): Photocatalytic-membrane technology: a critical review for membrane fouling mitigation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 93, S. 101–116. DOI: 10.1016/j.jiec.2020.09.031.
- Nebot Sanz, E.; Salcedo Dávila, I.; Andrade Balao, J. A.; Quiroga Alonso, J. M. (2007): Modelling of reactivation after UV disinfection: effect of UV-C dose on subsequent photoreactivation and dark repair. *Water research* 41 (14), S. 3141–3151. DOI: 10.1016/j.watres.2007.04.008.
- Neta, P.; Huie, R. E.; Ross, A. B. (1988): Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17 (3), S. 1027–1284. DOI: 10.1063/1.555808.
- Neyens, E.; Baeyens, J. (2003): A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of hazardous materials* 98 (1-3), S. 33–50. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00282-0.
- Nguyen, T. T.; Nam, S.-N.; Son, J.; Oh, J. (2019): Tungsten Trioxide (WO₃)-assisted Photocatalytic Degradation of Amoxicillin by Simulated Solar Irradiation. *Scientific reports* 9 (1), S. 9349. DOI: 10.1038/s41598-019-45644-8.
- Nilsson, F.; Ekblad, M.; La Cour Jansen, J.; Jönsson, K. (2017): Removal of pharmaceuticals with ozone at 10 Swedish wastewater treatment plants. *Water Practice and Technology* 12 (4), S. 871–881. DOI: 10.2166/wpt.2017.087.

- Nishimoto, S.; Mano, T.; Kameshima, Y.; Miyake, M. (2010): Photocatalytic water treatment over WO_3 under visible light irradiation combined with ozonation. *Chemical Physics Letters* 500 (1-3), S. 86–89. DOI: 10.1016/j.cplett.2010.09.086.
- Nyangaresi, P. O.; Qin, Y.; Chen, G.; Zhang, B.; Lu, Y.; Shen, L. (2019): Comparison of UV-LED photolytic and UV-LED/ TiO_2 photocatalytic disinfection for *Escherichia coli* in water. *Catalysis Today* 335, S. 200–207. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.11.015.
- Obee, T. N. (1996): Photooxidation of Sub-Parts-per-Million Toluene and Formaldehyde Levels on Titania Using a Glass-Plate Reactor. *Environ. Sci. Technol.* 30 (12), S. 3578–3584. DOI: 10.1021/es9602713.
- Obee, T. N.; Brown, R. T. (1995): TiO_2 Photocatalysis for Indoor Air Applications. Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene. *Environmental science & technology* 29 (5), S. 1223–1231. DOI: 10.1021/es00005a013.
- Ocean Optics (2017): Ocean FX Miniature Spectrometer User Manual. Version 1.1 (Document: 226-00000-000-01-201703).
- Ochando-Pulido, J. M.; Pimentel-Moral, S.; Verardo, V.; Martinez-Ferez, A. (2017): A focus on advanced physico-chemical processes for olive mill wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 179, S. 161–174. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.02.004.
- Ohko, Y.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. (1997): Kinetics of Photocatalytic Reactions under Extremely Low-Intensity UV Illumination on Titanium Dioxide Thin Films. *J. Phys. Chem. A* 101 (43), S. 8057–8062. DOI: 10.1021/jp972002k.
- Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K.; Matsumura, M. (2001): Morphology of a TiO_2 Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis* 203 (1), S. 82–86. DOI: 10.1006/jcat.2001.3316.
- Ohtani, B. (2014): Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis. Its thermodynamics and kinetics. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 16 (5), S. 1788–1797. DOI: 10.1039/c3cp53653j.
- Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O. O.; Li, D.; Abe, R. (2010): What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2-3), S. 179–182. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.024.
- Ola, O.; Maroto-Valer, M. (2015): Review of material design and reactor engineering on TiO_2 photocatalysis for CO_2 reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 24, S. 16–42. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001.
- Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J. A. (2011): Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a

- review. *The Science of the total environment* 409 (20), S. 4141–4166. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.
- Oppenländer, T. (2003): Photochemical purification of water and air. Advanced oxidation processes (AOPs): principles, reaction mechanisms, reactor concepts. Weinheim: Wiley-VCH. Online verfügbar unter <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/homepage/?isbn=9783527610884>.
- Ott, C.; Reiter, F.; Baumgartner, M.; Pielmeier, M.; Vogel, A.; Walke, P. et al. (2019): Flexible and Ultrasoft Inorganic 1D Semiconductor and Heterostructure Systems Based on SnIP. *Adv. Funct. Mater.* 29 (18), S. 1900233. DOI: 10.1002/adfm.201900233.
- Otto, M. (2019): Analytische Chemie. 5. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH (Bachelor).
- Otto, N.; Kirchner, E.; Vu, T. P.; Vogel, A.; Platz, S.; Gadow, R.; Menzel, U. (2016): Empirical studies of WO₃-doped TiO₂ catalysts for water treatment purposes. Poster presentation. First International Conference on New Photocatalytic Materials for Environment, Energy and Sustainability (NPM-1). Göttingen/Germany, 07.06.2016.
- Oturan, M. A.; Aaron, J.-J. (2014): Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment. Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44 (23), S. 2577–2641. DOI: 10.1080/10643389.2013.829765.
- Özkal, C. B.; Mantzavinos, D.; Meriç, S. (2017): Photocatalytic activity based-optimization of TTIP thin films for E. coli inactivation: Effect of Mn and Cu dopants. *Catalysis Today* 280, S. 86–92. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.07.025.
- Pablos, C.; van Grieken, R.; Marugán, J.; Chowdhury, I.; Walker, S. L. (2013): Study of bacterial adhesion onto immobilized TiO₂: Effect on the photocatalytic activity for disinfection applications. *Catalysis Today* 209, S. 140–146. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.12.010.
- Panasonic (2014): Panasonic Develops 'Photocatalytic Water Purification Technology' - Creating Drinkable Water with Sunlight and Photocatalysts. Online verfügbar unter <https://news.panasonic.com/global/stories/2014/30520.html>, zuletzt geprüft am 04.09.2018.
- Park, H.; Park, Y.; Kim, W.; Choi, W. (2013): Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 15, S. 1–20. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001.
- ISO 13320, 2020-01: Partikelgrößenanalyse - Partikelmessung durch Laserlichtbeugung.
- Paul, H. (Hg.) (2003): Lexikon der Optik. In zwei Bänden. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl.

- Pauling, L. (1976): Die Natur der chemischen Bindung. 2. Nachdr. der 3. Aufl. 1968. Weinheim/Bergstr.: Verl. Chemie.
- Pauls, S. (2017): Technische Zeichnung zum Verbundforschungsprojekt "Trübungsunabhängige Photokatalysereaktoren nach dem Prinzip der aktiven Lichteinkopplung".
- Pawlowski, L. (1995): The science and engineering of thermal spray coatings. Chichester: Wiley. Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/description/wiley034/94019287.html>.
- Paz, Y. (2009): Photocatalytic Treatment of Air. In: Advances in Chemical Engineering - Photocatalytic Technologies, Bd. 36: Elsevier (Advances in Chemical Engineering), S. 289–336.
- PeakTech Prüf- und Messtechnik GmbH (PeakTech) (2016): Bedienungsanleitung Energy Meter PeakTech 9035.
- Peill, N. J.; Hoffmann, M. R. (1995): Development and Optimization of a TiO₂-Coated Fiber-Optic Cable Reactor: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. *Environmental science & technology* 29 (12), S. 2974–2981. DOI: 10.1021/es00012a013.
- Pelaez, M.; Nolan, N. T.; Pillai, S. C.; Seery, M. K.; Falaras, P.; Kontos, A. G. et al. (2012): A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, S. 331–349. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- Peral, J.; Ollis, D. F. (1997): TiO₂ photocatalyst deactivation by gas-phase oxidation of heteroatom organics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 115 (2), S. 347–354. DOI: 10.1016/S1381-1169(96)00330-5.
- Photocatalysis Industry Association of Japan (PIAJ) (Hg.) (2017): Photocatalyst Market Analysis By Material (Titanium Dioxide, Zinc Oxide), By Application (Self-cleaning, Air Purification, Water Purification), By Region, And Segment Forecasts, 2018 - 2025 (Report ID: GVR-2-68038-257-0). Online verfügbar unter <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/photocatalyst-market>, zuletzt geprüft am 19.01.2020.
- DIN CEN/TS 16599 DIN SPEC 7397, Juli 2014: Photokatalyse – Bestrahlungsbedingungen zum Prüfen photokatalytischer Eigenschaften von halbleitenden Werkstoffen und die Messung dieser Bedingungen; Deutsche Fassung CEN/TS 16599:2014.
- DIN 52980, Oktober 2008: Photokatalytische Aktivität von Oberflächen - Bestimmung der photokatalytischen Aktivität durch Abbau von Methylenblau.
- PhotokatPHOTOKAT Oberflächentechnologie GmbH (2017a): Produktdatenblatt TA2206. Photokatalytisch aktive Beschichtung für Innenräume zum Schutz von

Oberflächen vor Keimen aller Art. Langenfeld, Germany. Online verfügbar unter www.photokat.eu.

- PhotokatPHOTOKAT Oberflächentechnologie GmbH (2017b): Produktdatenblatt TA2207. Photokatalytisch aktive Beschichtung für Außenflächen zur Selbstreinigung, Algenprävention und Luftreinigung. Langenfeld, Germany. Online verfügbar unter www.photokat.eu.

- PhotokatPHOTOKAT Oberflächentechnologie GmbH (2017c): Produktdatenblatt TA2219. Photokatalytisch aktive Beschichtung für Innenräume zur Raumlufreinigung und Geruchsneutralisation. Langenfeld, Germany. Online verfügbar unter www.photokat.eu.

- PhotokatPHOTOKAT Oberflächentechnologie GmbH (2017d): Produktdatenblatt NR1301. Basic-Reiniger. Langenfeld, Germany. Online verfügbar unter www.photokat.eu.

- PhotokatPHOTOKAT Oberflächentechnologie GmbH (2017e): Produktdatenblatt NR1304. Spezialreiniger Abrasiv. Langenfeld, Germany. Online verfügbar unter www.photokat.eu.

- PhotokatPHOTOKAT Oberflächentechnologie GmbH (2017f): Produktdatenblatt NR1303. Nano-Cleaner Extra. Langenfeld, Germany. Online verfügbar unter www.photokat.eu.

DIN EN IEC 60904-3:2020, 2020-01: Photovoltaische Einrichtungen - Teil 3: Messgrundsätze für terrestrische photovoltaische (PV)-Einrichtungen mit Angaben über die spektrale Strahlungsverteilung (IEC 60904-3:2019).

DIN 38404 Teil 6, Mai 1984: Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C).

Pi, L.; Cai, J.; Xiong, L.; Cui, J.; Hua, H.; Tang, D.; Mao, X. (2020): Generation of H₂O₂ by on-site activation of molecular dioxygen for environmental remediation applications: A review. *Chemical Engineering Journal* 389, S. 123420. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123420.

Pichat, P. (2013): Photocatalysis and water purification. From fundamentals to recent applications. Weinheim, Bergstr: Wiley-VCH (Materials for Sustainable Energy and Development).

Pierre, A. C. (1998): Introduction to Sol-Gel Processing. Boston, MA, s.l.: Springer US (The Kluwer International Series in Sol-Gel Processing, 1).

Plazinski, W.; Rudzinski, W.; Plazinska, A. (2009): Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. *Advances in colloid and interface science* 152 (1-2), S. 2–13. DOI: 10.1016/j.cis.2009.07.009.

Plotnikow, J. (1910): Textbook of Photochemistry. Berlin: Verlag von Wilhelm Knapp.

- Polisetti, S.; Deshpande, P. A.; Madras, G. (2011): Photocatalytic Activity of Combustion Synthesized ZrO₂ and ZrO₂ –TiO₂ Mixed Oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (23), S. 12915–12924. DOI: 10.1021/ie200350f.
- Pomiès, M.; Choubert, J.-M.; Wisniewski, C.; Coquery, M. (2013): Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: a review. *The Science of the total environment* 443, S. 733–748. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.11.037.
- Primo, O.; Rivero, M. J.; Ortiz, I. (2008): Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of hazardous materials* 153 (1-2), S. 834–842. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.053.
- DIN 52347, Dezember 1987: Prüfung von Glas und Kunststoff Verschleißprüfung Reibradverfahren mit Streulichtmessung.
- DIN 52348, Februar 1985: Prüfung von Glas und Kunststoff Verschleißprüfung Sandriesel-Verfahren.
- Qian, R.; Zong, H.; Schneider, J.; Zhou, G.; Zhao, T.; Li, Y. et al. (2019): Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview. *Catalysis Today* 335, S. 78–90. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.053.
- Qin, J.; Zhang, Z.; Shi, W.; Liu, Y.; Gao, H.; Mao, Y. (2017): The optimum titanium precursor of fabricating TiO₂ compact layer for perovskite solar cells. *Nanoscale research letters* 12 (1), S. 640. DOI: 10.1186/s11671-017-2418-9.
- Quarthal, D.; Novotny, J.; Oetken, M. (2018): Die „Blue Bottle“-Redox-Flow-Batterie. *CHEMKON* 25 (2), S. 74–81. DOI: 10.1002/ckon.201800004.
- Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A. (2010): Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials* 177 (1-3), S. 70–80. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.
- Rahim Pouran, S.; Abdul Aziz, A. R.; Wan Daud, W. M. A. (2015): Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21, S. 53–69. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.05.005.
- Rani, C. N.; Karthikeyan, S.; Prince Arockia Doss, S. (2021): Photocatalytic ultrafiltration membrane reactors in water and wastewater treatment - A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 165, S. 108445. DOI: 10.1016/j.cep.2021.108445.
- Rapf, M.; Thomanetz, E. (2018): Advanced Oxidation Processes (AOP) zur Vorbehandlung organisch hochbelasteter Prozessabwässer. *Chemie Ingenieur Technik* 90 (9), S. 1190. DOI: 10.1002/cite.201855129.
- Reisz, E.; Schmidt, W.; Schuchmann, H.-P.; Sonntag, C. von (2003): Photolysis of Ozone in Aqueous Solutions in the Presence of Tertiary Butanol. *Environ. Sci. Technol.* 37 (9), S. 1941–1948. DOI: 10.1021/es0113100.

- Rengaraj, S.; Li, X. Z. (2006): Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 243 (1), S. 60–67. DOI: 10.1016/j.molcata.2005.08.010.
- Renk, K. F. (2017): Basics of Laser Physics. Cham: Springer International Publishing.
- Reschetilowski, W. (2015): Einführung in die Heterogene Katalyse. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Riaz, S.; Park, S.-J. (2019): An overview of TiO₂-based photocatalytic membrane reactors for water and wastewater treatments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.12.021.
- Ribeiro, A. R.; Nunes, O. C.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. T. (2015): An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment international* 75, S. 33–51. DOI: 10.1016/j.envint.2014.10.027.
- Riboni, F.; Bettini, L. G.; Bahnemann, D. W.; Selli, E. (2013): WO₃-TiO₂ vs. TiO₂ photocatalysts: effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides. *Catalysis Today* 209, S. 28–34. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.01.008.
- Richardson, S. D.; Kimura, S. Y. (2017): Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. *Environmental Technology & Innovation* 8, S. 40–56. DOI: 10.1016/j.eti.2017.04.002.
- Riedel, E.; Meyer, H.-J. (2013): Allgemeine und anorganische Chemie. 11. Aufl., Berlin: de Gruyter (De-Gruyter-Studium).
- Ripple, W. J.; Wolf, C.; Newsome, T. M.; Galetti, M.; Alamgir, M.; Crist, E. et al. (2017): World Scientists' Warning to Humanity: A Second Notice. *BioScience* 67 (12), S. 1026–1028. DOI: 10.1093/biosci/bix125.
- Rittmann, B. E. (2006): The membrane biofilm reactor: the natural partnership of membranes and biofilm. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 53 (3), S. 219–225. DOI: 10.2166/wst.2006.096.
- Rizzo, L.; Gernjak, W.; Krzeminski, P.; Malato, S.; McArdell, C. S.; Perez, J. A. S. et al. (2020): Best available technologies and treatment trains to address current challenges in urban wastewater reuse for irrigation of crops in EU countries. *Science of The Total Environment* 710, S. 136312. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.136312.
- Rizzo, L.; Malato, S.; Antakyali, D.; Beretsou, V. G.; Đolić, M. B.; Gernjak, W. et al. (2019): Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *The Science of the total environment* 655, S. 986–1008. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.265.

- Robert, J.; Jüstel, T.; Ulber, R.; Jordan, V. (2018): Katalysatordeaktivierung beim photokatalytischen Abbau von Methylenblau an TiO₂. *Chemie Ingenieur Technik* 90 (5), S. 643–652. DOI: 10.1002/cite.201700144.
- Rodríguez-Chueca, J.; Della Varella Giustina, S.; Rocha, J.; Fernandes, T.; Pablos, C.; Encinas, Á. et al. (2019): Assessment of full-scale tertiary wastewater treatment by UV-C based-AOPs: Removal or persistence of antibiotics and antibiotic resistance genes? *The Science of the total environment* 652, S. 1051–1061. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.223.
- Rodríguez-Chueca, J.; Laski, E.; García-Cañibano, C.; Martín de Vidales, M. J.; Encinas, Á.; Kuch, B.; Marugán, J. (2018): Micropollutants removal by full-scale UV-C/sulfate radical based Advanced Oxidation Processes. *The Science of the total environment* 630, S. 1216–1225. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.279.
- Rodríguez-Narvaez, O. M.; Peralta-Hernandez, J. M.; Goonetilleke, A.; Bandala, E. R. (2017): Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal* 323, S. 361–380. DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.106.
- Rößler, A.; Metzger, S. (2016): Application of SAC₂₅₄ measurement for the assessment of micropollutant removal in the adsorptive treatment stage of a municipal wastewater treatment plant. *Water Practice and Technology* 11 (2), S. 503–515. DOI: 10.2166/wpt.2016.055.
- Rott, E.; Minke, R.; Bali, U.; Steinmetz, H. (2017): Removal of phosphonates from industrial wastewater with UV/Fe^{II}, Fenton and UV/Fenton treatment. *Water research* 122, S. 345–354. DOI: 10.1016/j.watres.2017.06.009.
- Rüdel, H.; Körner, W.; Letzel, T.; Neumann, M.; Nödler, K.; Reemtsma, T. (2020): Persistent, mobile and toxic substances in the environment: a spotlight on current research and regulatory activities. *Environ Sci Eur* 32 (1), S. 91. DOI: 10.1186/s12302-019-0286-x.
- Sachtleben Chemie GmbH (Sachtleben): Hombikat UV 100. Product Information.
- Sakamoto, A.; Terui, Y.; Horie, C.; Fukui, T.; Masuzawa, T.; Sugawara, S. et al. (2014): Antibacterial effects of protruding and recessed shark skin micropatterned surfaces of polyacrylate plate with a shallow groove. *FEMS microbiology letters* 361 (1), S. 10–16. DOI: 10.1111/1574-6968.12604.
- Sakthivel, S.; Shankar, M. V.; Palanichamy, M.; Arabindoo, B.; Bahnemann, D. W.; Murugesan, V. (2004): Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. *Water research* 38 (13), S. 3001–3008. DOI: 10.1016/j.watres.2004.04.046.
- Sanches, S.; Barreto Crespo, M. T.; Pereira, V. J. (2010): Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. *Water research* 44 (6), S. 1809–1818. DOI: 10.1016/j.watres.2009.12.001.

- Sánchez, L. D.; Taxt-Lamolle, S. F. M.; Hole, E. O.; Krivokapić, A.; Sagstuen, E.; Haugen, H. J. (2013): TiO₂ suspension exposed to H₂O₂ in ambient light or darkness: Degradation of methylene blue and EPR evidence for radical oxygen species. *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143, S. 662–667. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.05.017.
- Santiago-Morales, J.; Agüera, A.; Gómez, M. d. M.; Fernández-Alba, A. R.; Giménez, J.; Esplugas, S.; Rosal, R. (2013): Transformation products and reaction kinetics in simulated solar light photocatalytic degradation of propranolol using Ce-doped TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 129, S. 13–29. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.09.023.
- Sattler, C.; Oliveira, L. de; Tzschirner, M.; Machado, A. (2004): Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents. *Energy* 29 (5-6), S. 835–843. DOI: 10.1016/S0360-5442(03)00189-0.
- Savo, R.; Morandi, A.; Müller, J. S.; Kaufmann, F.; Timpu, F.; Escalé, M. R. et al. (2020): Broadband Mie driven random quasi-phase-matching. *nature photonics*. DOI: 10.1038/s41566-020-00701-x.
- Schaefer, T.; Herrmann, H. (2018): Competition kinetics of OH radical reactions with oxygenated organic compounds in aqueous solution: rate constants and internal optical absorption effects. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 20 (16), S. 10939–10948. DOI: 10.1039/c7cp08571k.
- Schaeffer, H. A.; Langfeld, R. (2014): Werkstoff Glas. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Schmidt, H. K. (2001): Das Sol-Gel-Verfahren. Anorganische Synthesemethoden. *Chemie in unserer Zeit* 35 (3), S. 176–184. DOI: 10.1002/1521-3781(200106)35:3<176::AID-CIUZ176>3.0.CO;2-B.
- Schmitt, O.; Morfesis, A.; Vaisman, A.; Watson, K.; Krumrine, H.; Fulbright, B. (2016): Zetapotenzial und Wasseraufbereitung. *Nachr. Chem.* 64 (5), S. 537–539. DOI: 10.1002/nadc.20164046327.
- Schnabel, T.; Martschoke, D. (2017): Naphtalinabbau mit photokatalytischen Reinigungsverfahren. *B+B Bauen im Bestand* (6).
- Schnabel, T.; Mehling, S.; Londong, J.; Springer, C. (2020a): Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic water treatment for the removal of anthropogenic trace substances from the effluent of wastewater treatment plants. *Water Science and Technology* 82 (10), S. 2019–2028. DOI: 10.2166/wst.2020.481.
- Schnabel, T.; Springer, C.; Krause, K.; Hörnlein, S.; Londong, J. (2020b): Spurenstoffelimination aus gereinigtem Abwasser in einem photokatalytisch wirksamen Rotationstauchkörper. *DWA KA* 8 (8), S. 598–607.

- Schneider, J.; Bahnemann, D.; Ye, J.; Li Puma, G.; Dionysiou, D. D. (2016): Photocatalysis. Fundamentals and perspectives. Cambridge: Royal Society of Chemistry (RSC energy and environment series, 14).
- Schneider, J.; Schula, S. (2019): Fachwissen Glas. Hg. v. BauNetz-Magazin. Online verfügbar unter <https://www.baunetzwissen.de/glas>, zuletzt geprüft am 08.07.2019.
- Schott (2019): SCHOTT BOROFLOAT® 33. Das Multitalent unter den Spezialgläsern. Online verfügbar unter <https://www.schott.com/borofloat/german/download/index.html>, zuletzt geprüft am 27.06.2019.
- Schulz, M.; Hagemeyer, N.; Wehmeyer, F.; Lowe, G.; Rosenkranz, M.; Seidler, B. et al. (2020): Photoinduced Charge Accumulation and Prolonged Multielectron Storage for the Separation of Light and Dark Reaction. *Journal of the American Chemical Society* 142 (37), S. 15722–15728. DOI: 10.1021/jacs.0c03779.
- Schumacher, J. (2006): Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe. Dissertation. Technische Universität Berlin, Berlin.
- Shaham-Waldmann, N.; Paz, Y. (2016): Away from TiO₂. A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. *Materials Science in Semiconductor Processing* 42, S. 72–80. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.06.068.
- Shan, A. Y.; Ghazi, T. I. M.; Rashid, S. A. (2010): Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis. A review. *Applied Catalysis A: General* 389 (1-2), S. 1–8. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.08.053.
- Sharma, A.; Ahmad, J.; Flora, S. J. S. (2018): Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. *Environmental research* 167, S. 223–233. DOI: 10.1016/j.envres.2018.07.010.
- Sharma, V. K. (2011): Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV)-kinetics and mechanisms: a review. *Journal of environmental management* 92 (4), S. 1051–1073. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.026.
- Shen, S.; Kronawitter, C.; Kiriakidis, G. (2017): An overview of photocatalytic materials. *Journal of Materiomics* 3 (1), S. 1–2. DOI: 10.1016/j.jmat.2016.12.004.
- Shi, Y.; Huang, J.; Zeng, G.; Cheng, W.; Hu, J. (2019): Photocatalytic membrane in water purification: is it stepping closer to be driven by visible light? *Journal of Membrane Science* 584, S. 364–392. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.04.078.
- Shi, Y.; Shen, G.; Geng, J.; Fu, Y.; Li, S.; Wu, G. et al. (2020): Predictive models for the degradation of 4 pharmaceutically active compounds in municipal wastewater effluents by the UV/H₂O₂ process. *Chemosphere* 263, S. 127944. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127944.

- Shukla, S. K.; Kushwaha, C. S.; Guner, T.; Demir, M. M. (2019): Chemically modified optical fibers in advanced technology: An overview. *Optics & Laser Technology* 115, S. 404–432. DOI: 10.1016/j.optlastec.2019.02.025.
- Sies, H.; Packer, L. (Hg.) (2000): Singlet oxygen, UV-A, and ozone. San Diego, Calif: Academic Press (Methods in Enzymology, v. 319).
- Sillanpää, M.; Ncibi, M. C.; Matilainen, A. (2018): Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. *Journal of environmental management* 208, S. 56–76. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.12.009.
- Singh, D. P.; Domínguez, A.; Choudhury, U.; Kottapalli, S. N.; Popescu, M. N.; Dietrich, S.; Fischer, P. (2020): Interface-mediated spontaneous symmetry breaking and mutual communication between drops containing chemically active particles. *Nature communications* 11 (1), S. 2210. DOI: 10.1038/s41467-020-15713-y.
- Singh, S.; Mahalingam, H.; Singh, P. K. (2013): Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation. A review. *Applied Catalysis A: General* 462-463, S. 178–195. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.04.039.
- Soltani, T.; Entezari, M. H. (2013): Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 377, S. 197–203. DOI: 10.1016/j.molcata.2013.05.004.
- Somani, P. R.; Marimuthu, R.; Viswanath, A.; Radhakrishnan, S. (2003): Thermal degradation properties of solid polymer electrolyte (poly(vinyl alcohol)+phosphoric acid)/methylene blue composites. *Polymer Degradation and Stability* 79 (1), S. 77–83. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00240-9.
- Sonawane, R.; Hegde, S.; Dongare, M. (2003): Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol–gel dip coating. *Materials Chemistry and Physics* 77 (3), S. 744–750. DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00138-4.
- Song, K.; Mohseni, M.; Taghipour, F. (2016): Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection. A review. *Water research* 94, S. 341–349. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.003.
- Sonntag, C. von; Gunten, U. v. (2013): Chemistry of ozone in water and wastewater treatment. From basic principles to applications. Repr. London, New York: IWA Publishing.
- SOWARLA (2018): Sowarla. Online verfügbar unter <http://www.sowarla.com>, zuletzt geprüft am 30.01.2018.
- SOWARLA GmbH (SOWARLA) (Hg.) (2012): Solare Wasseraufbereitung mit dem SOWARLA-System. Eberstadt. Online verfügbar unter http://www.sowarla.com/mediapool/121/1210524/data/2012_02_13_SOWARLA_DE_ms_WEB_1_.PDF, zuletzt geprüft am 14.01.2020.

- Speicher, K. (2019): Was Laborglas so besonders macht. 120 Jahre Borosilikatglas - ein Werkstoff schreibt Geschichte. *Laborpraxis Vogel*.
- Srikanth, B.; Goutham, R.; Badri Narayan, R.; Ramprasath, A.; Gopinath, K. P.; Sankaranarayanan, A. R. (2017): Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. *Journal of environmental management* 200, S. 60–78. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.05.063.
- Stary, A.; Sarasin, A. (2000): [15] Ultraviolet A- and singlet oxygen-induced mutation spectra. In: Helmut Sies und Lester Packer (Hg.): Singlet oxygen, UV-A, and ozone, Bd. 319. San Diego, Calif: Academic Press (Methods in Enzymology, v. 319), S. 153–165.
- Statistisches Bundesamt (Destatis) (2019): Statistisches Jahrbuch Deutschland 2019. 1., Auflage. Wiesbaden: Statistisches Bundesamt.
- Stefanov, B. I.; Kaneva, N. V.; Puma, G. L.; Dushkin, C. D. (2011): Novel integrated reactor for evaluation of activity of supported photocatalytic thin films. Case of methylene blue degradation on TiO₂ and nickel modified TiO₂ under UV and visible light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 382 (1-3), S. 219–225. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.11.026.
- Steglich, P.; Heise, K. (2019): Photonik einfach erklärt. Wie Licht die Industrie revolutioniert. 1st ed. 2019. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; Springer Spektrum (essentials).
- Stenzel, O. (2005): The Physics of Thin Film Optical Spectra. An Introduction. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg (Springer series in surface sciences, 44).
- Stenzel, O. (2014): Optical coatings. Material aspects in theory and practice. Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer (Springer series in surface sciences, 54).
- Stephan, D. (2011): Nanomaterialien im Bauwesen. Stand der Technik, Herstellung, Anwendung und Zukunftsperspektiven = Nanomaterials in civil engineering. Kassel: Kassel Univ. Press (Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, H. 16).
- Stover, E. L.; Haas, C. N.; Rakness, K. L.; Scheible, K. O. (1986): Design Manual Municipal Wastewater Disinfection. Hg. v. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH, USA. Online verfügbar unter https://www.wbdg.org/FFC/EPA/EPACRIT/epa625_1_86_021.pdf, zuletzt geprüft am 17.01.2020.
- Strohm, H. (2005): Flüssigphasenabscheidung von Titandioxid auf Polymerlatex-Templaten. Dissertation. Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg.
- Suib, S. L. (Hg.) (2013): New and Future Developments in Catalysis - Solar Photocatalysis. Catalysis for Remediation and Environmental Concerns. Burlington: Elsevier Science.

- DIN 38409, 1987: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H) Bestimmung von Wasserstoffperoxid (Hydrogenperoxid) und seinen Addukten (H 1 5).
- Sun, H. (2019): Basic Optical Engineering for Engineers and Scientists: SPIE.
- Sundar, K. P.; Kanmani, S. (2020): Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review. *Chemical Engineering Research and Design* 154, S. 135–150. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.11.035.
- Suryawanshi, P. L.; Gumfekar, S. P.; Bhanvase, B. A.; Sonawane, S. H.; Pimplapure, M. S. (2018): A review on microreactors: Reactor fabrication, design, and cutting-edge applications. *Chemical Engineering Science* 189, S. 431–448. DOI: 10.1016/j.ces.2018.03.026.
- Takano, T.; Mino, T.; Sakai, J.; Noguchi, N.; Tsubaki, K.; Hirayama, H. (2017): Deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency higher than 20% at 275 nm achieved by improving light-extraction efficiency. *Appl. Phys. Express* 10 (3), S. 31002. DOI: 10.7567/APEX.10.031002.
- Takeda, S.; Suzuki, S.; Odaka, H.; Hosono, H. (2001): Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 392 (2), S. 338–344. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01054-9.
- Tardivo, J. P.; Del Giglio, A.; Oliveira, C. S. de; Gabrielli, D. S.; Junqueira, H. C.; Tada, D. B. et al. (2005): Methylene blue in photodynamic therapy: From basic mechanisms to clinical applications. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 2 (3), S. 175–191. DOI: 10.1016/S1572-1000(05)00097-9.
- Taştan, Ü.; Dollinger, J.; Ziegenbalg, D. (2018): Measurement of UV/VIS-absorption spectra of photochemically active solutions in continuous flow. *Flow Measurement and Instrumentation* 59, S. 211–214. DOI: 10.1016/j.flowmeasinst.2017.12.012.
- Taştan, Ü.; Ziegenbalg, D. (2016): Getting the Most out of Solar Irradiation. Efficient Use of Polychromatic Light for Water Splitting. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 22 (52), S. 18824–18832. DOI: 10.1002/chem.201602709.
- Taube, H. (1957): Photochemical reactions of ozone in solution. *Trans. Faraday Soc.* 53, S. 656. DOI: 10.1039/tf9575300656.
- Tayade, R. J.; Natarajan, T. S.; Bajaj, H. C. (2009): Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye Using Ultraviolet Light Emitting Diodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (23), S. 10262–10267. DOI: 10.1021/ie9012437.
- Teh, C. M.; Mohamed, A. R. (2011): Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions. A review. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (5), S. 1648–1660. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.181.

- Ternes, T. (2014): Bedeutung von Transformationsprodukten für den Wasserkreislauf. *Vom Wasser* 112 (4), S. 144–145.
- Test No. 316. Phototransformation of Chemicals in Water – Direct Photolysis (2008): OECD.
- The Sustainable Development Goals report (2019). New York: United Nations.
- Tiwari, G. N.; Tiwari, A.; Shyam (2016): Handbook of Solar Energy. Singapore: Springer Singapore.
- Tokode, O.; Prabhu, R.; Lawton, L. A.; Robertson, P. K. (2014): The effect of pH on the photonic efficiency of the destruction of methyl orange under controlled periodic illumination with UV-LED sources. *Chemical Engineering Journal* 246, S. 337–342. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.002.
- Tokumura, M.; Sugawara, A.; Raknuzzaman, M.; Habibullah-Al-Mamun, M.; Masunaga, S. (2016): Comprehensive study on effects of water matrices on removal of pharmaceuticals by three different kinds of advanced oxidation processes. *Chemosphere* 159, S. 317–325. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.06.019.
- Toma, F.-L.; Berger, L.-M.; Shakhverdova, I.; Leupolt, B.; Potthoff, A.; Oelschlägel, K. et al. (2014): Parameters Influencing the Photocatalytic Activity of Suspension-Sprayed TiO₂ Coatings. *J Therm Spray Tech* 23 (7), S. 1037–1053. DOI: 10.1007/s11666-014-0090-5.
- Tschirch, J.; Dillert, R.; Bahnemann, D. (2008a): Photocatalytic Degradation of Methylene Blue on Fixed Powder Layers: Which Limitations are to be Considered? *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 11 (2). DOI: 10.1515/jaots-2008-0202.
- Tschirch, J.; Dillert, R.; Bahnemann, D.; Proft, B.; Biedermann, A.; Goer, B. (2008b): Photodegradation of methylene blue in water, a standard method to determine the activity of photocatalytic coatings? *Res. Chem. Intermed.* 34 (4), S. 381–392. DOI: 10.1163/156856708784040588.
- Tünay, O. (2010): Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters. *wio* 9. DOI: 10.2166/9781780401416.
- Tyagi, H.; Agarwal, A. K.; Chakraborty, P. R.; Powar, S. (2018): Applications of Solar Energy. Singapore: Springer Singapore.
- Tyagi, H.; Agarwal, A. K.; Chakraborty, P. R.; Powar, S. (2019): Advances in Solar Energy Research. Singapore: Springer Singapore.
- Umweltbundesamt (UBA) (Hg.) (2017): Toxikologie des Trinkwassers. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/trinkwasser/trinkwasserqualitaet/toxikologie-des-trinkwassers>, zuletzt geprüft am 26.01.2020.

- UN Water (2018): Sustainable Development Goal 6. Synthesis report 2018 on water and sanitation. New York, New York, United States of America: United Nations (United Nations at a glance).
- UNESCO (Hg.) (2020): The United Nations World Water Development Report 2020. Water and Climate Change. Paris. Online verfügbar unter <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000372985>, zuletzt geprüft am 19.04.2020.
- United Nations Human Settlements Programme and World Health Organization (UN Habitat & WHO) (Hg.) (2021): Progress on wastewater treatment. Global status and acceleration needs for SDG indicator 6.3.1. Geneva. Online verfügbar unter <https://www.unwater.org/publications/progress-on-wastewater-treatment-631-2021-update/>, zuletzt geprüft am 12.12.2021.
- Urey, H. C.; Dawsey, L. H.; Rice, F. O. (1929): The absorption spectrum and decomposition of hydrogen peroxide by light. *J. Am. Chem. Soc.* 51 (5), S. 1371–1383. DOI: 10.1021/ja01380a011.
- Vaiano, V.; Sacco, O.; Pisano, D.; Sannino, D.; Ciambelli, P. (2015): From the design to the development of a continuous fixed bed photoreactor for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater. *Chemical Engineering Science* 137, S. 152–160. DOI: 10.1016/j.ces.2015.06.023.
- Varnagiris, S.; Urbonavicius, M.; Tuckute, S.; Lelis, M.; Milcius, D. (2017): Development of photocatalytically active TiO₂ thin films on expanded polystyrene foam using magnetron sputtering. *Vacuum* 143, S. 28–35. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.05.031.
- Vezzoli, M.; Farrell, T.; Baker, A.; Psaltis, S.; Martens, W. N.; Bell, J. M. (2013): Optimal catalyst thickness in titanium dioxide fixed film reactors: Mathematical modelling and experimental validation. *Chemical Engineering Journal* 234, S. 57–65. DOI: 10.1016/j.cej.2013.08.049.
- Visan, A.; Rafieian, D.; Ogieglo, W.; Lammertink, R. G. (2014): Modeling intrinsic kinetics in immobilized photocatalytic microreactors. *Applied Catalysis B: Environmental* 150-151, S. 93–100. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.12.003.
- Vogel, A.; Kern, F.; Vu, T. P.; Gadow, R. (2018): Die Simulationssoftware NETZSCH-Thermokinetik in der Herstellung von TiO₂-Photokatalysatoren. *onset Netzsch Kundenmagazin* (18), S. 14–17.
- von Gunten, U. (2019): Oxidation processes in water treatment: Are we on track? Keynote-Vortrag am 23.10.2019. In: Proceedings. 11th Micropol & Ecohazard Conference 2019. Seoul/SK, 20-24 Oktober 2019. International Water Association, S. 90.
- Vu, P.; Otto, N.; Vogel, A.; Kern, F.; Killinger, A.; Gadow, R. (2018): Efficiently quantifying the anatase content and investigating its effect on the photocatalytic

activity of titania coatings by suspension plasma spraying. *Surface and Coatings Technology* (371), S. 117–123. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.07.064.

Vu, T. P. (2018): Development of Photocatalytically Active Titania Coatings for Water and Wastewater Treatment. Entwicklung von Photokatalytischen TiO₂-Schichten für die Wasser- und Abwasserbehandlung. Dissertation. Universität Stuttgart, Stuttgart. Fakultät Konstruktions-, Produktions- und Fahrzeugtechnik.

Vu, T. P.; Otto, N.; Vogel, A.; Kern, F.; Killinger, A.; Gadow, R. (2016): Investigating influences of suspension plasma spray parameters on photocatalytic activity of TiO₂ films. Platform presentation and conference proceedings. In: 15th European Inter-Regional Conference on Ceramics. CIEC 15. Villeurbanne/France, 05.-07.09.2016.

Vu, T. P.; Otto, N.; Vogel, A.; Kern, F.; Killinger, A.; Gadow, R. (2017a): Photocatalytically active Titania Coatings for Water Treatment. In: Jahrbuch Oberflächentechnik 2017, Bd. 73. Unter Mitarbeit von Prof. Dr. Timo Sörgel, S. 146–153.

Vu, T. P.; Otto, N.; Vogel, A.; Kern, F.; Killinger, A.; Gadow, R. (2017b): Solid evidences proving the role of anatase content in TiO₂ photocatalytic coatings by suspension plasma spraying. platform presentation and conference paper. In: 8th Les Rencontres Internationales sur la Projection Thermique. 8th RIPT. Limoges/France, 06.-08.12.2017.

Vu, T. P.; Otto, N.; Vogel, A.; Kern, F.; Killinger, A.; Gadow, R. (2017c): Investigating influences of suspension plasma spray parameters on photocatalytic activity of TiO₂ coatings. In: ITSC 2017. Abstracts of the Conference in Düsseldorf /Germany on June 7-9, 2017, Bd. 336. ITSC; Deutscher Verband für Schweißen und Verwandte Verfahren; Thermal Spray Society; International Institute of Welding; ITSC 2017; International Thermal Spray Conference & Exposition. Düsseldorf (DVS-Berichte), S. 1132–1136.

Wainwright, M.; Byrne, M. N.; Gattrell, M. A. (2006): Phenothiazinium-based photobactericidal materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 84 (3), S. 227–230. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2006.03.002.

Wang, C.-L.; Hwang, W.-S.; Chu, H.-L.; Lin, H.-J.; Ko, H.-H.; Wang, M.-C. (2016a): Kinetics of anatase transition to rutile TiO₂ from titanium dioxide precursor powders synthesized by a sol-gel process. *Ceramics International* 42 (11), S. 13136–13143. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.05.101.

Wang, D.; Wang, W.; Ma, X.; Zhang, C.; Zhao, J.; Zhang, X. (2015): Comparative Study on the Influence of TiO₂ Precursors on ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (50), S. 12639–12645. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b03627.

Wang, F.; van Halem, D.; Liu, G.; Lekkerkerker-Teunissen, K.; van der Hoek, J. P. (2017a): Effect of residual H₂O₂ from advanced oxidation processes on subsequent

biological water treatment: A laboratory batch study. *Chemosphere* 185, S. 637–646. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.073.

Wang, F.; van Halem, D.; van der Hoek, J. P. (2016b): The fate of H₂O₂ during managed aquifer recharge: A residual from advanced oxidation processes for drinking water production. *Chemosphere* 148, S. 263–269. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.046.

Wang, J.; Li, C.; Zhuang, H.; Zhang, J. (2013): Photocatalytic degradation of methylene blue and inactivation of Gram-negative bacteria by TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension. *Food Control* 34 (2), S. 372–377. DOI: 10.1016/j.foodcont.2013.04.046.

Wang, N.; Xu, Y.; Zhu, L.; Shen, X.; Tang, H. (2009): Reconsideration to the deactivation of TiO₂ catalyst during simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of salicylic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 201 (2-3), S. 121–127. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.10.002.

Wang, N.; Zhang, X.; Wang, Y.; Yu, W.; Chan, H. L. W. (2014): Microfluidic reactors for photocatalytic water purification. *Lab on a chip* 14 (6), S. 1074–1082. DOI: 10.1039/c3lc51233a.

Wang, N.; Zheng, T.; Zhang, G.; Wang, P. (2016c): A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (1), S. 762–787. DOI: 10.1016/j.jece.2015.12.016.

Wang, W.; Ku, Y. (2003): The light transmission and distribution in an optical fiber coated with TiO₂ particles. *Chemosphere* 50 (8), S. 999–1006. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00641-0.

Wang, W.-L.; Zhang, X.; Wu, Q.-Y.; Du, Y.; Hu, H.-Y. (2017b): Degradation of natural organic matter by UV/chlorine oxidation: Molecular decomposition, formation of oxidation byproducts and cytotoxicity. *Water research* 124, S. 251–258. DOI: 10.1016/j.watres.2017.07.029.

Wayne, R. P. (2006): Chemistry of atmospheres. An introduction to the chemistry of the atmospheres of earth, the planets, and their satellites. 3. ed., reprint. Oxford: Oxford Univ. Press.

Wenderich, K.; Mul, G. (2016): Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. *Chemical reviews* 116 (23), S. 14587–14619. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00327.

Westmeier, D.; Solouk-Saran, D.; Vallet, C.; Siemer, S.; Docter, D.; Götz, H. et al. (2018): Nanoparticle decoration impacts airborne fungal pathobiology. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 115 (27), S. 7087–7092. DOI: 10.1073/pnas.1804542115.

Wiedmer, D.; Sagstuen, E.; Welch, K.; Haugen, H. J.; Tiainen, H. (2016): Oxidative power of aqueous non-irradiated TiO₂-H₂O₂ suspensions. Methylene blue

- degradation and the role of reactive oxygen species. *Applied Catalysis B: Environmental* 198, S. 9–15. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.05.036.
- Wigger, H.; Nowack, B. (2019): Material-specific properties applied to an environmental risk assessment of engineered nanomaterials - implications on grouping and read-across concepts. *Nanotoxicology* 13 (5), S. 623–643. DOI: 10.1080/17435390.2019.1568604.
- Wilhelm, S. (2008): Wasseraufbereitung. Chemie und chemische Verfahrenstechnik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Winkler, J. (2013): Titandioxid. Produktion, Eigenschaften und effektiver Einsatz. 2., überarbeitete Auflage. Hannover: Vincentz Network (Farbe und Lack Edition).
- Wols, B. A.; Harmsen, D.; Beerendonk, E. F.; Hofman-Caris, C. (2015a): Predicting pharmaceutical degradation by UV (MP)/H₂O₂ processes: A kinetic model. *Chemical Engineering Journal* 263, S. 336–345. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.101.
- Wols, B. A.; Harmsen, D.; van Remmen, T.; Beerendonk, E. F.; Hofman-Caris, C. (2015b): Design aspects of UV/H₂O₂ reactors. *Chemical Engineering Science* 137, S. 712–721. DOI: 10.1016/j.ces.2015.06.061.
- Wols, B. A.; Hofman-Caris, C. H. M. (2012): Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water research* 46 (9), S. 2815–2827. DOI: 10.1016/j.watres.2012.03.036.
- Wols, B. A.; Hofman-Caris, C. H. M.; Harmsen, D. J. H.; Beerendonk, E. F. (2013): Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂. *Water research* 47 (15), S. 5876–5888. DOI: 10.1016/j.watres.2013.07.008.
- Worch, E. (2012): Adsorption Technology in Water Treatment. Fundamentals, Processes, and Modeling. 1. Aufl. s.l.: Walter de Gruyter GmbH Co.KG. Online verfügbar unter <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=494122>.
- World Economic Forum (WEF) (Hg.) (2019): Global risks. Insight report 2019. 14th Edition. Geneva.
- Wyrwas, B.; Zgoła-Grześkowiak, A. (2014): Continuous Flow Methylene Blue Active Substances Method for the Determination of Anionic Surfactants in River Water and Biodegradation Test Samples. *Journal of surfactants and detergents* 17, S. 191–198. DOI: 10.1007/s11743-013-1469-x.
- Xin, T.; Ma, M.; Zhang, H.; Gu, J.; Wang, S.; Liu, M.; Zhang, Q. (2014): A facile approach for the synthesis of magnetic separable Fe₃O₄@TiO₂, core–shell nanocomposites as highly recyclable photocatalysts. *Applied Surface Science* 288, S. 51–59. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.09.108.

- Xing, Z.; Zhang, J.; Cui, J.; Yin, J.; Zhao, T.; Kuang, J. et al. (2018): Recent advances in floating TiO₂-based photocatalysts for environmental application. *Applied Catalysis B: Environmental* 225, S. 452–467. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.12.005.
- Xu, C.; Rangaiah, G. P.; Zhao, X. S. (2014): Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Titanium Dioxide. Experimental and Modeling Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (38), S. 14641–14649. DOI: 10.1021/ie502367x.
- Xu, D.; Huang, Z.-H.; Kang, F.; INAGAKI, M.; Ko, T.-H. (2008): Effect of heat treatment on adsorption performance and photocatalytic activity of TiO₂-mounted activated carbon cloths. *Catalysis Today* 139 (1-2), S. 64–68. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.08.009.
- Xu, F. (2018): Review of analytical studies on TiO₂ nanoparticles and particle aggregation, coagulation, flocculation, sedimentation, stabilization. *Chemosphere* 212, S. 662–677. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.108.
- Yamamoto, Y.; Imai, N.; Mashima, R.; Konaka, R.; Inoue, M.; Dunlap, W. C. (2000): [3] Singlet oxygen from irradiated titanium dioxide and zinc oxide. In: Helmut Sies und Lester Packer (Hg.): Singlet oxygen, UV-A, and ozone, Bd. 319. San Diego, Calif: Academic Press (Methods in Enzymology, v. 319), S. 29–37.
- Yan, X.; Ohno, T.; Nishijima, K.; Abe, R.; Ohtani, B. (2006): Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania. *Chemical Physics Letters* 429 (4-6), S. 606–610. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.08.081.
- Yang, Y.; Ok, Y. S.; Kim, K.-H.; Kwon, E. E.; Tsang, Y. F. (2017): Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants. A review. *The Science of the total environment* 596-597, S. 303–320. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.102.
- Yao, X.; Zhang, Y.; Du, L.; Liu, J.; Yao, J. (2015): Review of the applications of microreactors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 47, S. 519–539. DOI: 10.1016/j.rser.2015.03.078.
- Yasmina, M.; Mourad, K.; Mohammed, S. H.; Khaoula, C. (2014): Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂. *Energy Procedia* 50, S. 559–566. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.06.068.
- Yazdani, N.; Andermatt, S.; Yarema, M.; Farto, V.; Bani-Hashemian, M. H.; Volk, S. et al. (2020): Charge transport in semiconductors assembled from nanocrystal quantum dots. *Nature communications* 11 (1), S. 2852. DOI: 10.1038/s41467-020-16560-7.
- Yu, J.; Xiong, J.; Cheng, B.; Liu, S. (2005): Fabrication and characterization of Ag–TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity.

Applied Catalysis B: Environmental 60 (3-4), S. 211–221. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.03.009.

Yu, J.; Yu, J. C.; Ho, W.; Jiang, Z. (2002): Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and photo-induced super-hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films. *New J. Chem.* 26 (5), S. 607–613. DOI: 10.1039/b200964a.

Yu, J.; Zhao, X. (2000): Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films. *Materials Research Bulletin* (35), S. 1293–1301, zuletzt geprüft am 29.08.2018.

Yu, L.; Wang, D.; Ye, D. (2015): Solar photocatalytic ozonation of emerging contaminants detected in municipal wastewater treatment plant effluents by magnetic MWCNTs/TiO₂ nanocomposites. *RSC Adv* 5 (117), S. 96896–96904. DOI: 10.1039/c5ra18752d.

Zhang, J.; Tian, B.; Wang, L.; Xing, M.; Lei, J. (2018a): Photocatalysis. Singapore: Springer Singapore (100).

Zhang, J.; Tse, K.; Wong, M.; Zhang, Y.; Zhu, J. (2016a): A brief review of co-doping. *Front. Phys.* 11 (6). DOI: 10.1007/s11467-016-0577-2.

Zhang, L.; Mohamed, H. H.; Dillert, R.; Bahnemann, D. (2012): Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems. A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (4), S. 263–276. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.002.

Zhang, S.; Wang, L.; Liu, C.; Luo, J.; Crittenden, J.; Liu, X. et al. (2017): Photocatalytic wastewater purification with simultaneous hydrogen production using MoS₂ QD-decorated hierarchical assembly of ZnIn₂S₄ on reduced graphene oxide photocatalyst. *Water research* 121, S. 11–19. DOI: 10.1016/j.watres.2017.05.013.

Zhang, T.; Oyama, T.; Aoshima, A.; Hidaka, H.; Zhao, J.; Serpone, N. (2001): Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140 (2), S. 163–172. DOI: 10.1016/S1010-6030(01)00398-7.

Zhang, W.; Ding, L.; Luo, J.; Jaffrin, M. Y.; Tang, B. (2016b): Membrane fouling in photocatalytic membrane reactors (PMRs) for water and wastewater treatment: A critical review. *Chemical Engineering Journal* 302, S. 446–458. DOI: 10.1016/j.cej.2016.05.071.

Zhang, Y.; Sivakumar, M.; Yang, S.; Enever, K.; Ramezani-pour, M. (2018b): Application of solar energy in water treatment processes: A review. *Desalination* 428, S. 116–145. DOI: 10.1016/j.desal.2017.11.020.

Zhu, R.; Che, S.; Liu, X.; Lin, S.; Xu, G.; Ouyang, F. (2014): A novel fluidized-bed-optical-fibers photocatalytic reactor (FBOFPR) and its performance. *Applied Catalysis A: General* 471, S. 136–141. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.11.044.

- Zimmermann, M. (2020): Oxidation organischer Mikroschadstoffe im Kläranlagenablauf mittels Vakuum-UV. Masterthesis. Universität Stuttgart, Stuttgart. ISWA.
- Zoschke, K.; Börnick, H.; Worch, E. (2014): Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment--a review. *Water research* 52, S. 131–145. DOI: 10.1016/j.watres.2013.12.034.
- Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG Chemische Fabriken (Z & S) (Hg.) (2016): Produktdatenblatt LITHOPIX P 1. Chemisches Bindemittel. Lahnstein.
- Zulmajdi, S. L. N.; Ajak, S. N. F. H.; Hobley, J.; Duraman, N.; Harunsani, M. H.; Yasin, H. M. et al. (2017): Kinetics of Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Dispersions of TiO₂ Nanoparticles under UV-LED Irradiation. *American Journal of Nanomaterials* 5 (1), S. 1–6. DOI: 10.12691/ajn-5-1-1.
- Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung (BWV) (Hg.) (2019): Trinkwasser-Untersuchungen. Online verfügbar unter <https://www.bodensee-wasserversorgung.de/trinkwasser/trinkwasser-untersuchungen/>, zuletzt geprüft am 22.12.2019.

A Anhang

A.1 Abbaumechanismen von Methylenblau durch radikalische Oxidation

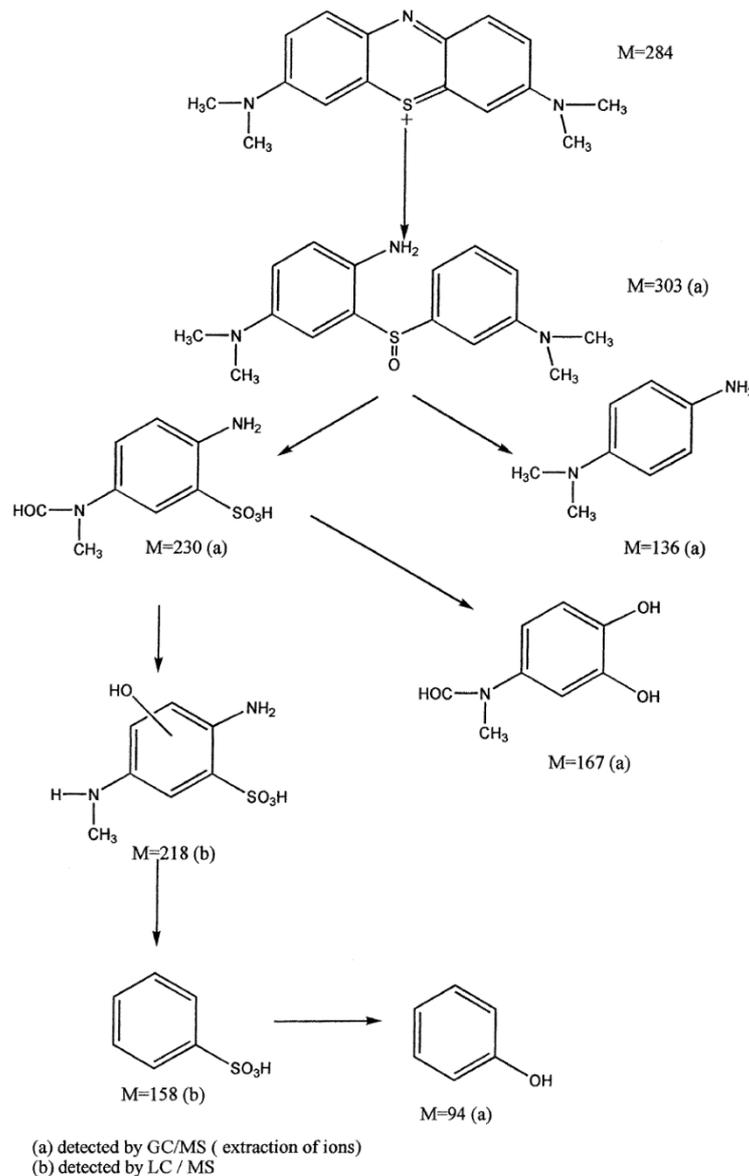


Abbildung A.1: Photokatalytischer Abbau von Methylenblau durch Molekülsplattung (Houas et al., 2001).

Anfangs wird der zentrale Ring des Methylenblaumoleküls durch ein $\text{OH}\cdot$ -Radikal aufgebrochen, infolgedessen ein Sulfoxid entsteht. Weitere radikalische Angriffe erzeugen aus dem Sulfoxid ein Sulfon, was zur Dissoziation der beiden äußeren Benzolringe führt. Da sich die Oxidationsstufe des Schwefels von 0 auf +5 erhöht hat, wird das Sulfon durch ein weiteres $\text{OH}\cdot$ -Radikal zur Sulfonsäure ($\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$). Hierdurch stabilisiert sich die Oxidationsstufe auf +6 und das Molekül wird durch weiteren Radikalangriff als Sulfat-Ion abgespalten. Aus den Aminogruppen entstehen mithilfe zusätzlicher Radikale sukzessive Ammoniak und Ammonium-Ionen (Houas et al., 2001).

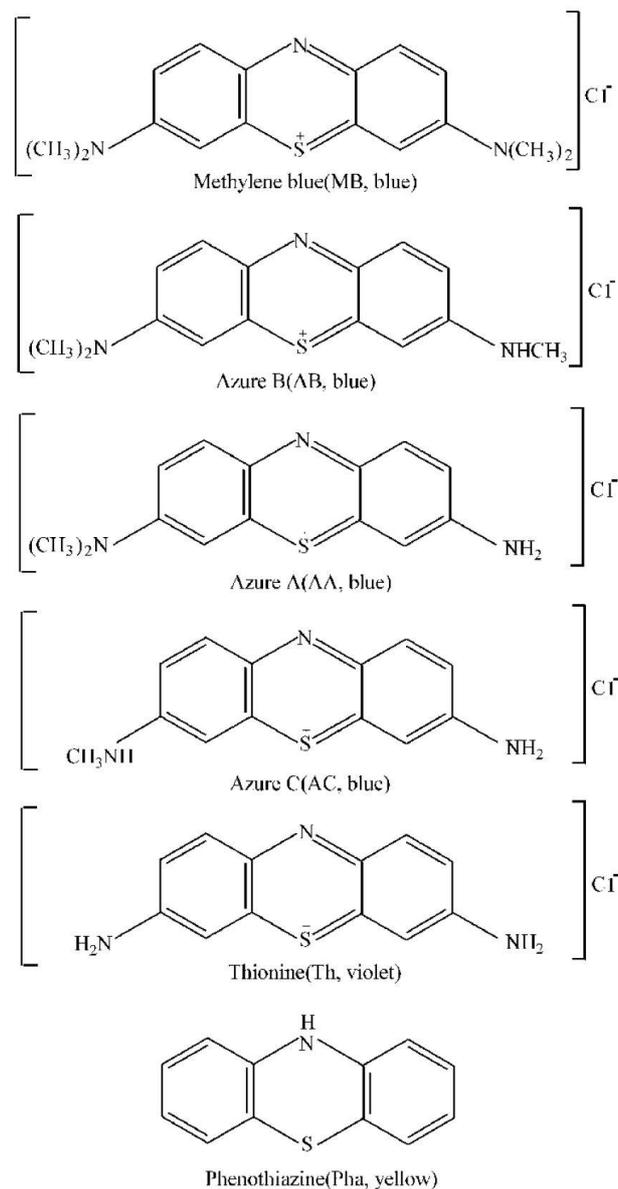


Abbildung A.2: Photokatalytischer Abbau von Metylenblau durch Dealkylierung (Zhang et al., 2001).

Durch oxidative Angriffe erfolgt eine schrittweise Abspaltung der Methylgruppen von den aromatischen Ringen. Diese funktionellen (auxochromen) Alkylgruppen beeinflussen die Färbung des Gesamtmoleküls, wodurch eine Veränderung des Absorptionsmaximums die Umwandlung von Metylenblau (664 nm) über Azur B (648–655 nm), Azur A (620–634 nm) und Azur C (608–612 nm) bis hin zum Thionin (602–603 nm) anzeigt (Zhang et al., 2001).

A.2 Thermische Analyse von Methyleneblau

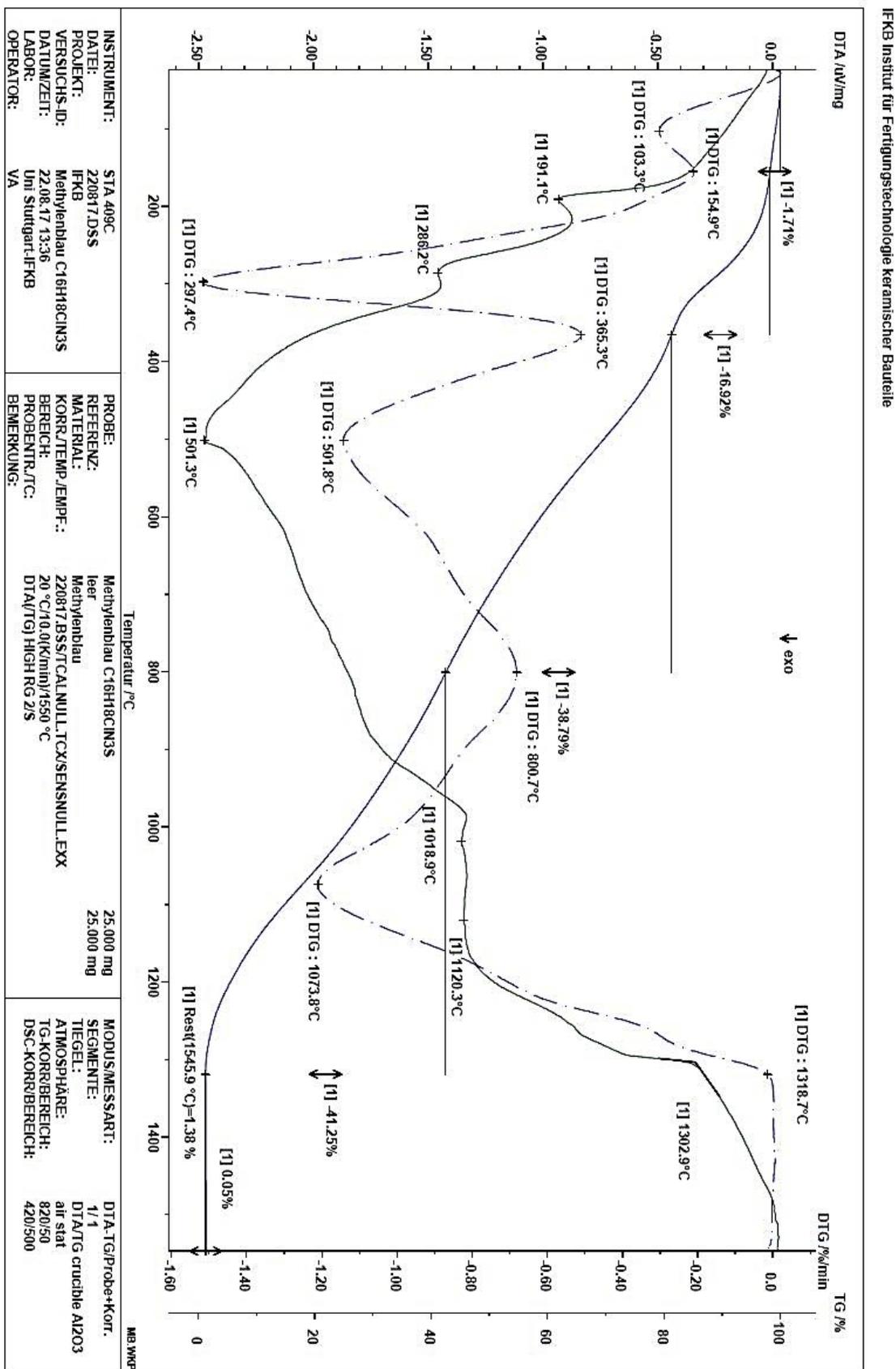
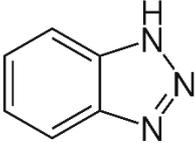
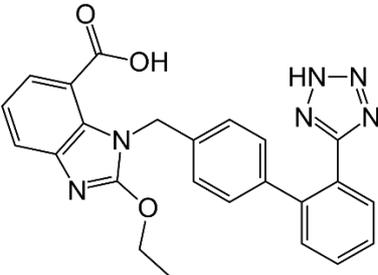
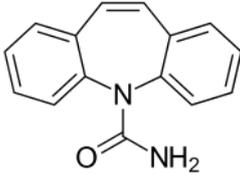
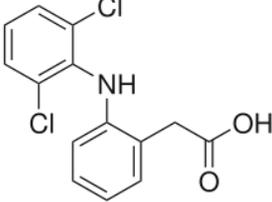
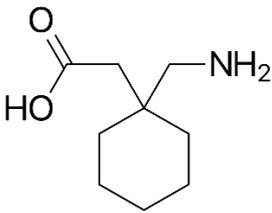
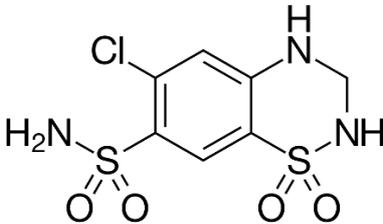
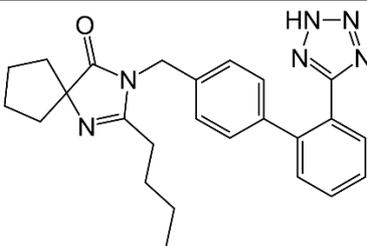
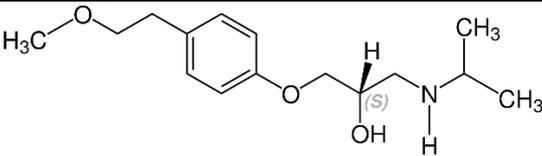
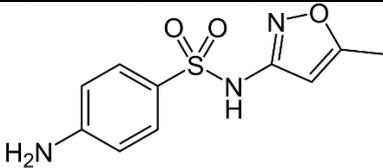


Abbildung A.3: DTA-TG Analyse von Methyleneblau.

A.3 Strukturformeln und Eigenschaften der analysierten Mikroverunreinigungen

Tabelle A.1: Strukturformeln und Eigenschaften der analysierten organischen Mikroverunreinigungen

Bezeichnung	Summenformel / Verwendung	Molare Masse (g/mol)	pKs	log k_{ow}	PNEC
Benzotriazol (1H-BZT) (4H/5H-BZT)	C ₆ H ₅ N ₃	119,12	8,6	1,44	0,019 mg/l
	Komplexbildendes Korrosionsschutzmittel				
Candesartan (CST)	C ₂₄ H ₂₀ N ₆ O ₃	440,46	4,2	4,79	100 µg/l
	Arzneistoff bei Herzinsuffizienz				
Carbamazepin (CMZ)	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236,27	16	2,45	2,5 µg/l
	Arzneistoff gegen Epilepsie				
Diclofenac (DCF)	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296,15	4	4,51	0,1 µg/l
	Schmerzmittel, Fiebersenker, Entzündungshemmer				
Gabapentin (GPT)	C ₉ H ₁₇ NO ₂	171,24	4,6	-1,10	44 µg/l
	Arzneistoff gegen Epilepsie				

Hydrochlorothiazid (HCT)	$C_7H_8ClN_3O_4S_2$	297,728	7,9	-0,07	1.000 µg/l
	Arzneistoff bei Bluthochdruck und Herzinsuffizienz				
Irbesartan (IST)	$C_{25}H_{28}N_6O$	428,54	7,4	6	700 µg/l
	Arzneistoff bei Bluthochdruck und Herzinsuffizienz				
Metoprolol (MTP)	$C_{15}H_{25}NO_3$	267,36	14,09	1,88	3,2 µg/l
	Betablocker gegen Bluthochdruck und Herzrhythmusstörungen				
Sulfamethoxazol (SMX)	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	253,28	6,2	0,89	0,59 µg/l
	Antibiotikum				

Quellen: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
<https://echa.europa.eu>
www.astrazeneca.com
www.rivm.nl
(Bergmann et al., 2011)

A.4 Analyseauszüge der verwendeten Hintergrundmedien

Tabelle A.2: Trinkwasseranalyseauszug der Bodensee-Wasserversorgung (Jahresmittelwerte 2019) (BWV, 2019)

Parameter	Messwert	Parameter	Messwert
Benzol	< 0,00025 mg/l	Chlorid	7,9 mg/l
Bor	0,012 mg/l	Eisen	0,0053 mg/l
Bromat	0,0034 mg/l	Färbung (SAK _{436nm})	< 0,020 1/m
Chrom, gesamt	0,00011 mg/l	Elektrische Leitfähigkeit	337 µS/cm
Cyanid, gesamt	< 0,002 mg/l	Mangan	< 0,0005 mg/l
1,2-Dichlorethan	< 0,0003 mg/l	Natrium	5,7 mg/l
Fluorid	0,10 mg/l	Organisch gebundener Kohlenstoff (TOC)	0,92 mg/l
Nitrat	4,1 mg/l	Sulfat	34 mg/l
Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukte	< 0,00005 mg/l	Trübung	< 0,05 NTU
Quecksilber	< 0,00005 mg/l	pH	8,00 (9°C)
Selen	< 0,001 mg/l	Calcitlösekapazität	-3,5 mg/l CaCO ₃
Uran	0,0011 mg/l	Basekapazität bis pH 8,2	0,057 mmol/l
Arsen	0,00066 mg/l	Calcium	50 mg/l
Blei	< 0,0005 mg/l	Kalium	1,4 mg/l
Cadmium	< 0,00005 mg/l	Kobalt	0,0001 mg/l
Kupfer	0,00055 mg/l	Lithium	0,0022 mg/l
Nickel	< 0,0005 mg/l	Magnesium	8,5 mg/l
Nitrit	< 0,005 mg/l	Molybdän	0,001 mg/l
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	< 0,00001 mg/l	Phosphat-Phosphor	< 0,003 mg/l
Trihalogenmethane	< 0,001 mg/l	SAK _{254nm}	1,0 1/m
Calciumcarbonat (Gesamthärte)	1,61 mmol/l (9,0°dH)	Säurekapazität bis pH 4,3	2,57 mmol/l
Härtebereich	Mittel	Carbonathärte	7,20°dH
Aluminium	< 0,010 mg/l	Sauerstoff	17,5 mg/l
		Silicium	1,7 mg/l

Tabelle A.3: Wasseranalyseauszug des Brunnenwassers am Standort ISWA in Stuttgart-Büsnau; durchschnittliche Werte aus 17 Einzelmessungen (Quelle: Peter Maurer, Betriebsleiter LFKW)

Parameter	Messwert	Parameter	Messwert
pH	6,7–7,6 (Ø 7,3)	Kalium	ca. 1,9 mg/l
Temperatur	9,4–16,9°C	Natrium	ca. 22,5 mg/l
Leitfähigkeit (25°C)	757–1.093 µS/cm	Chlorid	ca. 100 mg/l
Trockenrückstand	412–800 mg/l	Sulfat	ca. 41,5 mg/l
Glührückstand	ca. 420 mg/l	Nitrat-N	ca. 7,6 mg/l
Gesamthärte	ca. 5 mmol/l	Nitrit-N	< 0,13 mg/l
	ca. 24°dH	Gesamtphosphor	ca. 0,1 mg/l
Carbonathärte	ca. 3 mmol/L	Nickel	ca. 0,2 µg/l
	ca. 18°dH	Blei	ca. 0,4 µg/l
Hydrogencarbonat HCO ₃ ⁻	ca. 6,5 mmol/l	Kupfer	ca. 3 µg/l
	ca. 395 mg/l	Chrom	ca. 0,2 µg/l
Freie Kohlensäure	ca. 31 mg/l	Zink	ca. 100 µg/l
Gebundene Kohlensäure	ca. 300 mg/l	CSB	< 5 mg/l
Ammonium-N	0,05–0,1 mg/l	TOC	ca. 1 mg/l
Calcium	ca. 130 mg/l	KW-Index (Mineralöle)	ca. 0,3 mg/l
Magnesium	ca. 37 mg/l	Chloroform	< 2 µg/l
Eisen	0,05–0,6 mg/l (Ø 0,31 mg/l)	Bromoform	< 2 µg/l
Mangan	ca. 0,05 mg/l		

Eine Stichprobe vom 11.12.2020 wurde photometrisch in Doppelbestimmung mit einem Merck Spectroquant® Eisen-Schnelltest 100796 analysiert. Hierbei wurde eine Fe³⁺-Konzentration von ca. 0,2 mg/l bestimmt, sowie eine Fe²⁺-Konzentration von < 0,05 mg/l.

Tabelle A.4: Klimadaten und Mittelwerte des Mikrosiebablaufs am LFKW in Stuttgart-Büsnau (Quelle: Peter Maurer, Betriebsleiter LFKW), sowie ergänzende Analytik beim Beziehen der Stichproben für Versuche mit Mikroverunreinigungen

Parameter	Ø 2019	Ø 13.03.2019	Ø 17.08.2020
Niederschlag	1,8 mm/d	2,8 mm/d	23,7 mm
Lufttemperatur	10,4°C	5,9°C	19,2°C
pH	7,0	7,3	7,3
Trübung	3,5 NTU	4,5 NTU	4,2 NTU
CSB	21,7 mg/l	22,6 mg/l	18,0 mg/l
Gesamtstickstoff N _{ges}	15,4 mg/l	14,4 mg/l	10,1 mg/l
Gesamtphosphor P _{ges}	0,4 mg/l	0,5 mg/l	0,3 mg/l
NH ₄ -N	0,7 mg/l	0,5 mg/l	0,2 mg/l
NO ₃ -N	12,9 mg/l	13,2 mg/l	8,6 mg/l
NO ₂ -N	0,1 mg/l	0,1 mg/l	0,0 mg/l
anorg. N	13,8 mg/l	13,8 mg/l	8,8 mg/l
AFS	5,5 mg/l	9,0 mg/l	3,9 mg/l
Volumenstrom	24,1 l/s	21,4 l/s	23,7 l/s

Ergänzende Analytik gezogener Proben von je ca. 1.000 Litern für Spurenstoffversuche:

	30.01.2019	13.03.2019	17.08.2020
Wassertemperatur	16,4°C	16,1°C	21,5°C
pH	7,4	7,9	6,8
Leitfähigkeit	1.898 µS/cm	1.092 µS/cm	841 µS/cm
Gelöster Sauerstoff	8,4 mg/l	8,3 mg/l	6,2 mg/l
CSB	n. a.	n. a.	16 mg/l
TOC	6,1 mg/l	5,9 mg/l	5,9 mg/l
1H-Benzotriazol	3,97 µg/l	3,54 µg/l	2,45 µg/l
4H+5H Benzotriazol	11,49 µg/l	15,09 µg/l	25,25 µg/l
Metoprolol	n. a.	0,681 µg/l	0,981 µg/l
Sulfamethoxazol	n. a.	0,079 µg/l	0,234 µg/l
Gabapentin	3,19 µg/l	4,20 µg/l	1,041 µg/l
Carbamazepin	0,291 µg/l	0,341 µg/l	0,285 µg/l
Diclofenac	0,762 µg/l	0,838 µg/l	0,839 µg/l
Irbesartan	0,291 µg/l	0,231 µg/l	0,231 µg/l
Candesartan	0,580 µg/l	0,577 µg/l	1,113 µg/l
Hydrochlorothiazide	1,99 µg/l	2,112 µg/l	1,811 µg/l

Eine Stichprobe des Mikrosiebablaufs wurde am 11.12.2020 photometrisch in Doppelbestimmung mit einem Merck Spectroquant® Eisen-Schnelltest 100796 analysiert. Hierbei wurde eine Fe^{3+} -Konzentration von ca. 0,2 mg/l bestimmt, sowie eine Fe^{2+} -Konzentration von ca. 0,1 mg/l.

A.5 Absorptionsspektren von H₂O₂, Brunnenwasser und Ablauf Mikrosieb

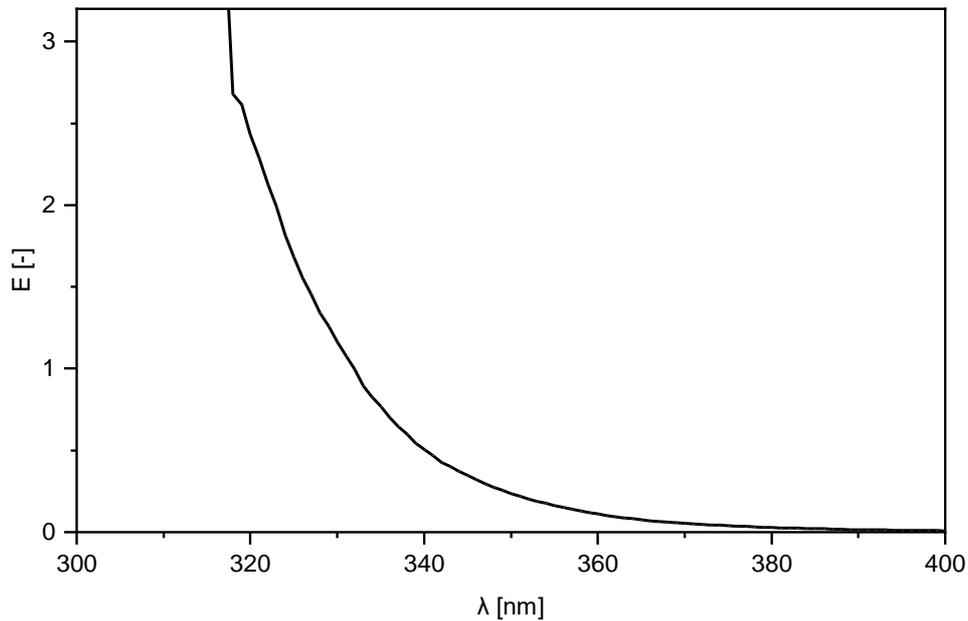


Abbildung A.4: UV-A Absorptionsspektrum von H₂O₂ (35 %), gemessen mit 10 mm-Quarzküvette (T: 22,3°C).

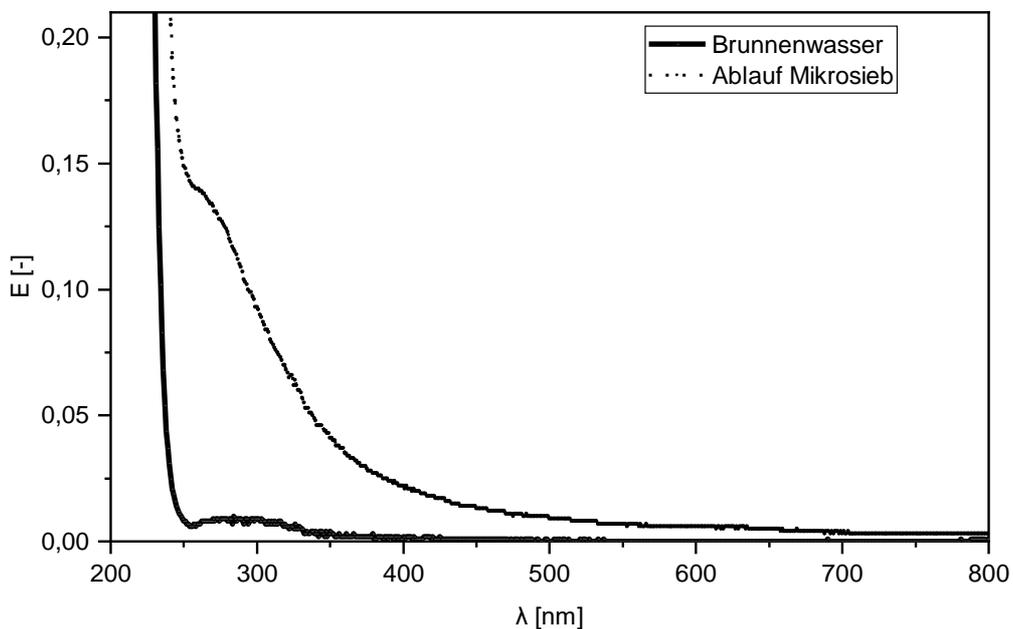


Abbildung A.5: UV-VIS Absorptionsspektren von Brunnenwasser (T: 22,5°C; pH 6,8; LF: 1.035 μS/cm; O₂: 7,8 mg/l) und Ablauf Mikrosieb (T: 22,0°C; pH 6,4; LF: 920 μS/cm; O₂: 5,8 mg/l), gemessen mit 10 mm-Quarzküvette (Stichproben, Referenz: Reinstwasser).

A.6 Reaktoren und Tauchbeschichtungsanlage

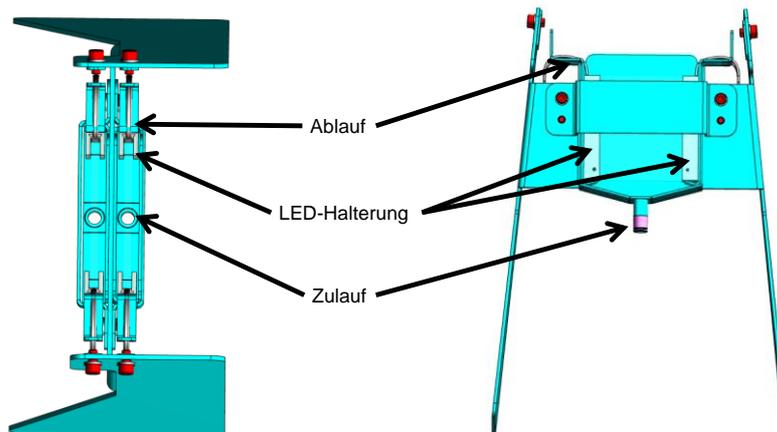


Abbildung A.6: Technische Zeichnung der Laborreaktoren in Aufsicht (links) und Frontalansicht (rechts) (Pauls, 2017).

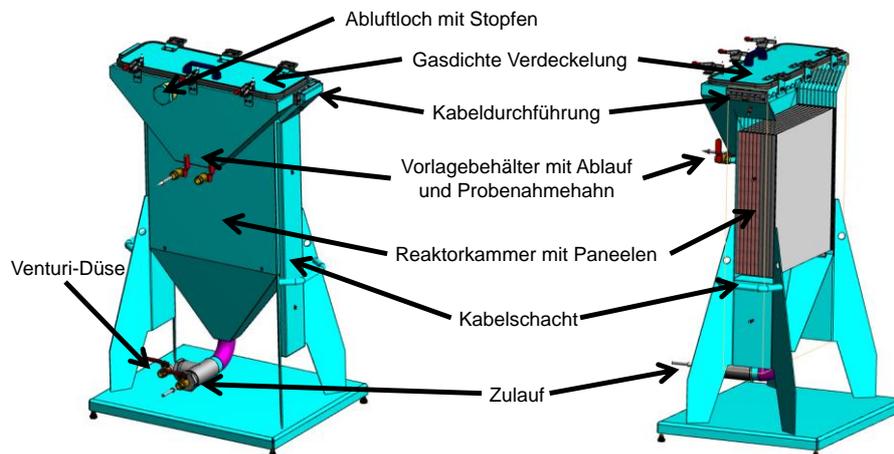


Abbildung A.7: Technische Zeichnung der halbtechnischen Pilotreaktoren (Pauls, 2017).

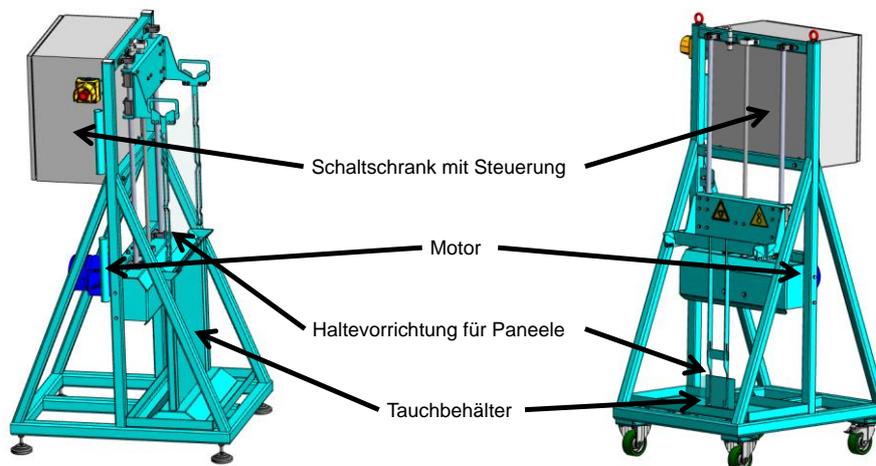
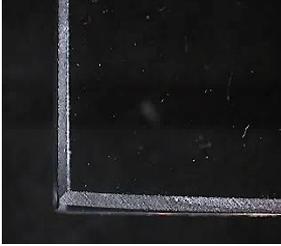
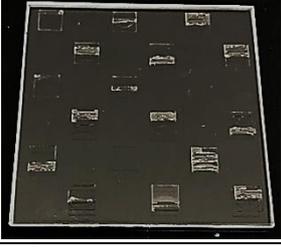
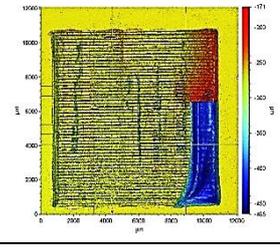
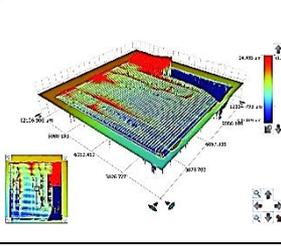
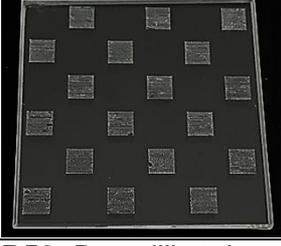
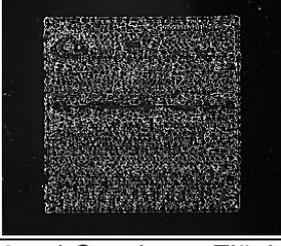
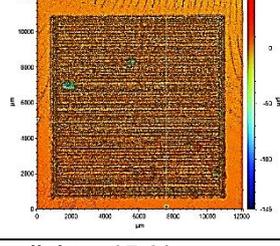
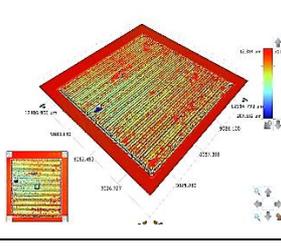
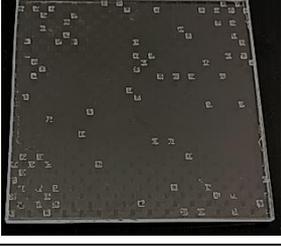
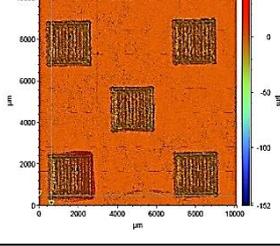
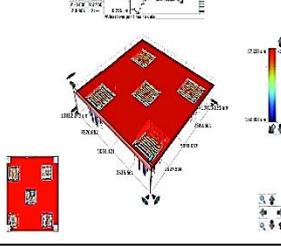
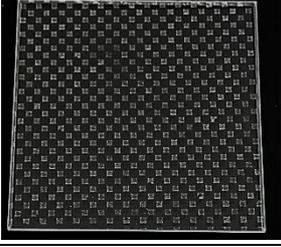
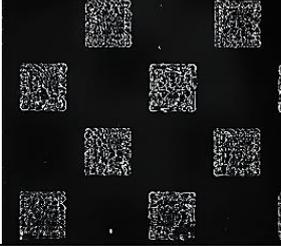
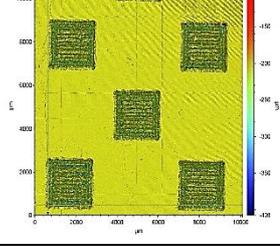
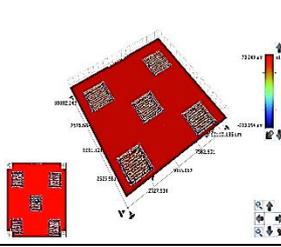
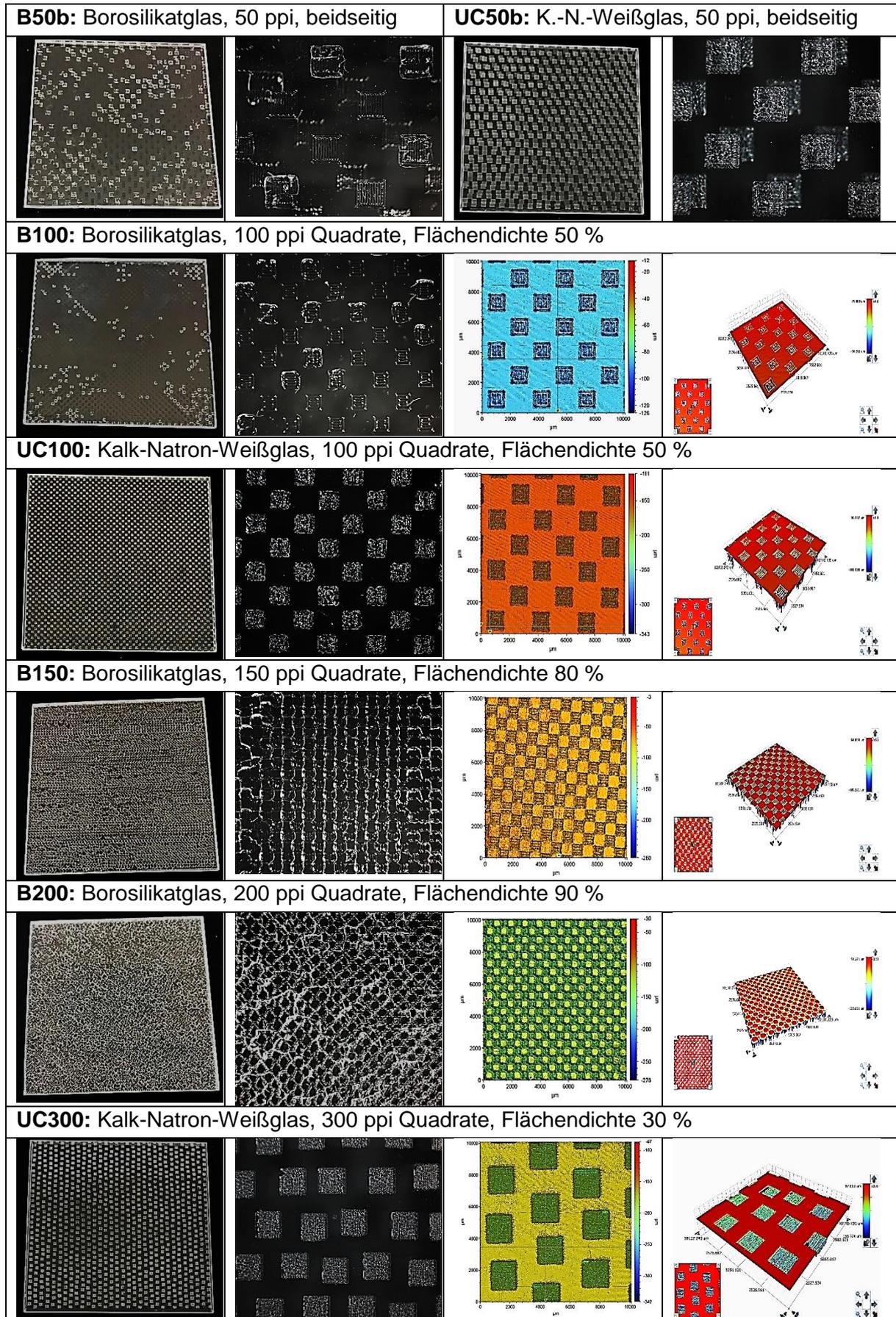


Abbildung A.8: Technische Zeichnung der Tauchbeschichtungsanlage mit Tauchbehälter für große (links) und kleine (rechts) Paneele (Pauls, 2017).

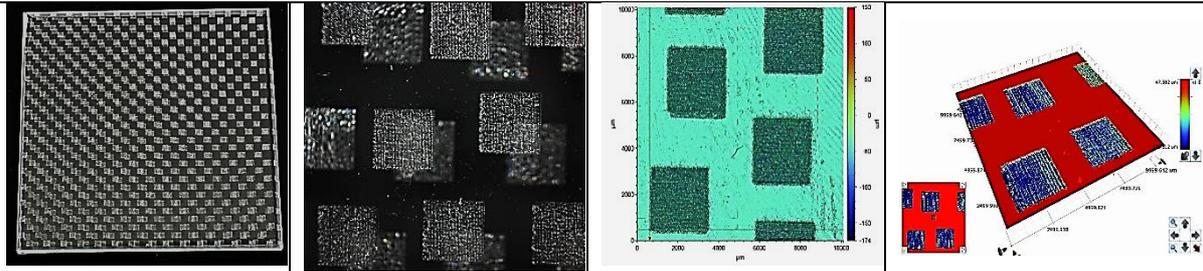
A.7 Leuchtpaneele und Oberflächenmodifikationen

Tabelle A.5: Fotografien der unbeschichteten Leuchtpaneele (links) sowie Mikroskopie-Bilder (2. von links) und 2D & 3D Weißlichtinterferometrie-Aufnahmen (rechts) der Oberflächenmodifikationen (Vergrößerung: 5 x)

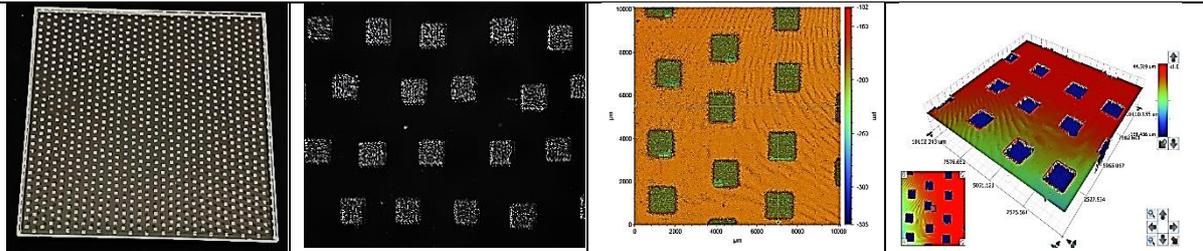
B: Borosilikatglas Bosil®, unbehandelt		UC: Kalk-Natron-Weißglas UltraClear™, un- behandelt	
			
B10: Borosilikatglas, 10 ppi Quadrate, Flächendichte 27 %			
			
UC10: Kalk-Natron-Weißglas, 10 ppi Quadrate, Flächendichte 27 %			
			
B50: Borosilikatglas, 50 ppi Quadrate, Flächendichte 45 %			
			
UC50: Kalk-Natron-Weißglas, 50 ppi Quadrate, Flächendichte 45 %			
			



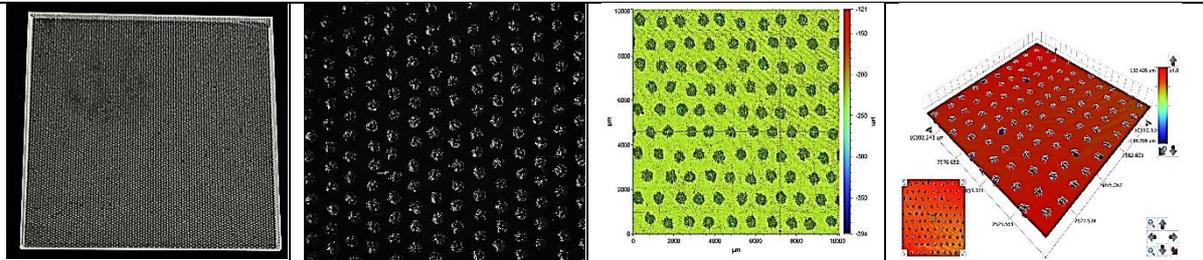
UC300b: Kalk-Natron-Weißglas, 300 ppi Quadrate, beidseitig modif., Flächendichte 22 %



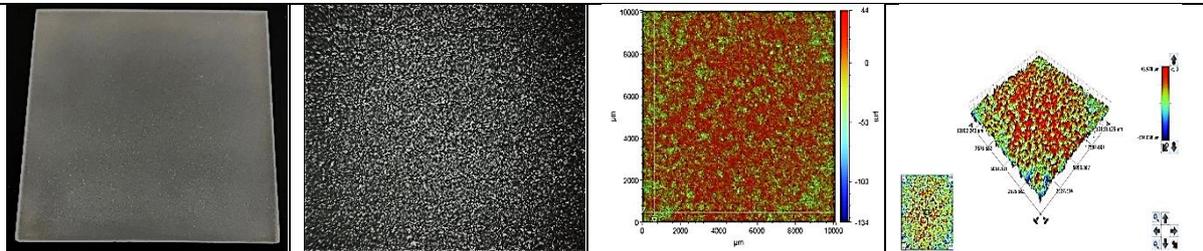
UC300o: Kalk-Natron-Weißglas, 300 ppi Quadrate optimiert, Flächendichte 8–14 %



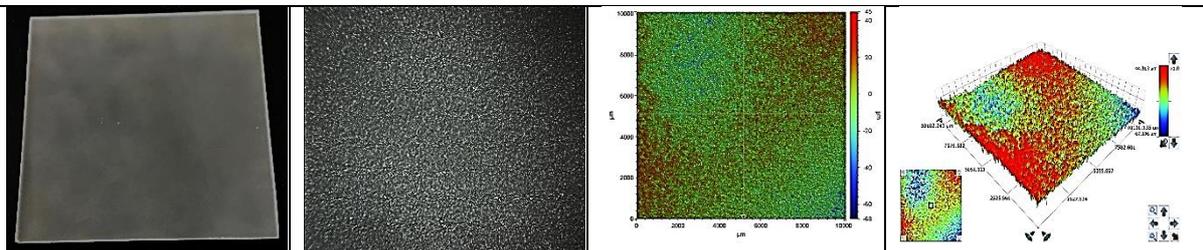
UC300t: Kalk-Natron-Weißglas, 300 ppi tiefe Punktstruktur, Flächendichte 40 %



BF60b: Borosilikatglas, sandgestrahlt F60, Flächendichte 100 %



BF100b: Borosilikatglas, sandgestrahlt F100, Flächendichte 100 %



A.8 Photokatalytisch beschichtete Paneele

Tabelle A.6: Tabellarische Übersicht der Paneele mit thermisch gespritzten Schichten

Paneel	Größe (cm)	Substrat	Vorbehandlung	Verfahren	Werkstoffe	Additive (wt%)	Durchgänge	Seitenzahl	Nachbehandlung
APS-4	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	APS-500A; H ₂ =4L/min	TiO ₂ P25	-	1	1	600°C-2h-5K/min
APS-6	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	APS-500A; H ₂ =6L/min	TiO ₂ P25	-	1	1	600°C-2h-5K/min
APS-8	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	APS-500A; H ₂ =8L/min	TiO ₂ P25	-	1	1	600°C-2h-5K/min
SPS-75	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	SPS-600A	TiO ₂ P25, 75% H ₂ O, 25% Isopropanol	-	2	1	-
SPS-75/5	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	SPS-600A	TiO ₂ P25, 75% H ₂ O, 25% Isopropanol	-	2	1	500°C-2h-5K/min
SPS-75/6	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	SPS-600A	TiO ₂ P25, 75% H ₂ O, 25% Isopropanol	-	2	1	600°C-2h-5K/min
SPS-100	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	SPS-600A	TiO ₂ P25, 100% H ₂ O	-	2	1	-
SPS-100/4	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	SPS-600A	TiO ₂ P25, 100% H ₂ O	-	2	1	400°C-2h-5K/min
SPS-100/5	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	SPS-600A	TiO ₂ P25, 100% H ₂ O	-	2	1	500°C-2h-5K/min
SPS-100/6	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	SPS-600A	TiO ₂ P25, 100% H ₂ O	-	2	1	600°C-2h-5K/min
SPS-20	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	SPS-600A	TiO ₂ P25/20, 100% H ₂ O	-	1	1	500°C-2h-5K/min
SPS-w0	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	SPS-600A	TiO ₂ P25, 100% H ₂ O	-	1	1	500°C-2h-5K/min
SPS-w0/2	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	SPS-600A	TiO ₂ P25, 100% H ₂ O	-	1	2	500°C-2h-5K/min
SPS-w1	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	SPS-600A	TiO ₂ P25, 100% H ₂ O	1% WO ₃	1	1	500°C-2h-5K/min
SPS-w10	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	SPS-600A	TiO ₂ P25, 100% H ₂ O	10% WO ₃	1	1	500°C-2h-5K/min
SPS-w10/2	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	SPS-600A	TiO ₂ P25, 100% H ₂ O	10% WO ₃	1	2	500°C-2h-5K/min
SPS-100/Zr	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	SPS-600A	TiO ₂ P25, 100% H ₂ O	3,33% ZrO ₂	2	1	-

Tabelle A.7: Tabellarische Übersicht der Paneele mit präkursorbasierten Sol-Gel-Schichten

Paneel	Größe (cm)	Substrat	Vorbehandlung	Verfahren	Werkstoffe	Additive (wt%)	Durchgänge	Seitenzahl	Nachbehandlung
TTIP-500	10x10	B100	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	sprühen	TTIP, Ethanol und Aceton; Pulver: 500°C-1h-5K/min	5% P1	3	2	500°C-1h-5K/min
TTIP-550	10x10	B100	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	sprühen	TTIP, Ethanol und Aceton; Pulver: 550°C-1h-5K/min	5% P1	3	2	500°C-1h-5K/min
TTIP-600	10x10	B100	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	sprühen	TTIP, Ethanol und Aceton; Pulver: 600°C-1h-5K/min	5% P1	3	2	500°C-1h-5K/min
TTIP-650	10x10	B100	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	sprühen	TTIP, Ethanol und Aceton; Pulver: 650°C-1h-5K/min	5% P1	3	2	500°C-1h-5K/min
TTIP-700	10x10	B100	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	sprühen	TTIP, Ethanol und Aceton; Pulver: 700°C-1h-5K/min	5% P1	3	2	500°C-1h-5K/min
TTIP-800	10x10	B100	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	sprühen	TTIP, Ethanol und Aceton; Pulver: 800°C-1h-5K/min	5% P1	3	2	500°C-1h-5K/min
TTIP-B100	10x10	B100	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; Isoprop.	tauchen	TTIP, Ethanol, H ₂ O, HCl	-	3	2	600°C-2h-5K/min
TTIP-B	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; Isoprop.	tauchen	TTIP, Ethanol, H ₂ O, HCl	-	3	2	600°C-2h-5K/min
TTIP-v0	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; Isoprop.	tauchen	TTIP, Ethanol, H ₂ O, HCl; Sol-Standzeit 7d	-	3	2	600°C-2h-5K/min
TTIP-v1	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	TTIP, Ethanol, H ₂ O, HCl; Sol-Standzeit 7d	-	3	2	600°C-2h-5K/min
TTIP-v2	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1303	tauchen	TTIP, Ethanol, H ₂ O, HCl; Sol-Standzeit 7d	-	3	2	600°C-2h-5K/min
TTIP-v3	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1304	tauchen	TTIP, Ethanol, H ₂ O, HCl; Sol-Standzeit 7d	-	3	2	600°C-2h-5K/min
TBOT-B	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	TBOT, Ethanol, HCl, Essigsäure, H ₂ WO ₄ , Triblock F-127	3% WO ₃ /TiO ₂	2	2	450°C-4h-1K/min
TBOT-BF60	10x10	BF60	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	TBOT, Ethanol, HCl, Essigsäure, H ₂ WO ₄ , Triblock F-127	3% WO ₃ /TiO ₂	2	2	450°C-4h-1K/min

Tabelle A.8: Tabellarische Übersicht der Paneele mit Wasserglas-Beschichtungen

Paneel	Größe (cm)	Substrat	Vorbehandlung	Verfahren	Werkstoffe	Additive (wt%)	Durchgänge	Seitenzahl	Nachbehandlung
WG-d1	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	2% TiO ₂ P25, 2% Li ₂ SiO ₃ , H ₂ O	-	3	2	-
WG-s1	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	sprühen	2% TiO ₂ P25, 2% Li ₂ SiO ₃ , H ₂ O	-	3	2	-
WG-d2	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	4% TiO ₂ P25, 2% Li ₂ SiO ₃ , H ₂ O	-	3	2	-
WG-s2	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	sprühen	4% TiO ₂ P25, 2% Li ₂ SiO ₃ , H ₂ O	-	3	2	-
WG-a1	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	5% TiO ₂ P25, 5% Li ₂ SiO ₃ , H ₂ O	5% P1	3	2	500°C-1h-5K/min
WG-a2	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	5% TiO ₂ P25, 5% Li ₂ SiO ₃ , H ₂ O	30% P26	3	2	105°C-72h-5K/min
WG-a3	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	5% TiO ₂ P25, 2% Li ₂ SiO ₃ , H ₂ O	25% KD2928	3	2	500°C-1h-5K/min
WG5-B100	10x10	B100	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	5% TiO ₂ P25, 5% Li ₂ SiO ₃ , H ₂ O	5% P1	3	2	500°C-1h-5K/min
WG5-B	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	5% TiO ₂ P25, 5% Li ₂ SiO ₃ , H ₂ O	5% P1	3	2	500°C-1h-5K/min
WG3-B	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	5% TiO ₂ P25, 5% Li ₂ SiO ₃ , H ₂ O	5% P1	1	2	300°C-1h-5K/min
WG3-UC	10x10	UC	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	5% TiO ₂ P25, 5% Li ₂ SiO ₃ , H ₂ O	5% P1	2	2	300°C-1h-5K/min
WG-B100	10x10	B100	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	5% TiO ₂ P25, 5% Li ₂ SiO ₃ , H ₂ O	5% P1	2	2	500°C-1h-5K/min
WG-B	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	5% TiO ₂ P25, 5% Li ₂ SiO ₃ , H ₂ O	5% P1	2	2	500°C-1h-5K/min
P-WG	50x50	UC300P	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	5% TiO ₂ P25, 5% Li ₂ SiO ₃ , H ₂ O	5% P1	2	2	500°C-1h-5K/min

Tabelle A.9: Tabellarische Übersicht der Paneele mit Kieselol-Beschichtungen

Paneel	Größe (cm)	Substrat	Vorbehandlung	Verfahren	Werkstoffe	Additive (wt%)	Durchgänge	Seitenzahl	Nachbehandlung
CS113	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	TiO ₂ P25:CS:H ₂ O =1:1:3; 0,1% Natriumlaurylsulfat	-	2	2	550°C-30min-5K/min
CS113-Ag	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	TiO ₂ P25:CS:H ₂ O =1:1:3; 0,1% Natriumlaurylsulfat	25 mM AgNO ₃	2	2	550°C-30min-5K/min + 300°C(N ₂)-30min-5K/min
CS112	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	TiO ₂ P25:CS:H ₂ O =1:1:2; 0,1% Natriumlaurylsulfat	-	2	2	550°C-30min-5K/min
CS112-Ag	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	TiO ₂ P25:CS:H ₂ O =1:1:2; 0,1% Natriumlaurylsulfat	25 mM AgNO ₃	2	2	550°C-30min-5K/min + 300°C(N ₂)-30min-5K/min
CS122	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	TiO ₂ P25:CS:H ₂ O =1:2:2; 0,1% Natriumlaurylsulfat	-	2	2	550°C-30min-5K/min
CS122-Ag	10x10	B	US(NH ₄ OH)-30min; H ₂ O	tauchen	TiO ₂ P25:CS:H ₂ O =1:2:2; 0,1% Natriumlaurylsulfat	25 mM AgNO ₃	2	2	550°C-30min-5K/min + 300°C(N ₂)-30min-5K/min
CS-B100	10x10	B100	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	TiO ₂ P25:CS:H ₂ O =1:1:3; 0,1% Natriumlaurylsulfat	-	2	2	500°C-1h-5K/min
CS-B-1	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	TiO ₂ P25:CS:H ₂ O =1:1:3; 0,1% Natriumlaurylsulfat	-	2	2	500°C-1h-5K/min
P-CS	50x50	UC300 P	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	TiO ₂ P25:CS:H ₂ O =1:1:3; 0,1% Natriumlaurylsulfat	-	2	2	500°C-1h-5K/min
CS-B-2	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	TiO ₂ P25:CS:H ₂ O =1:1:3; 0,1% Natriumlaurylsulfat	-	2	2	500°C-10min-5K/min
CS-BF60b	10x10	BF60b	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	TiO ₂ P25:CS:H ₂ O =1:1:3; 0,1% Natriumlaurylsulfat	-	2	2	500°C-10min-5K/min
CS-BF100b	10x10	BF100b	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	TiO ₂ P25:CS:H ₂ O =1:1:3; 0,1% Natriumlaurylsulfat	-	2	2	500°C-10min-5K/min
CS-UC300b	10x10	UC300b	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	TiO ₂ P25:CS:H ₂ O =1:1:3; 0,1% Natriumlaurylsulfat	-	2	2	500°C-10min-5K/min

Tabelle A.10: Tabellarische Übersicht der Paneele mit kommerziell-adhäsiven Beschichtungen sowie mit gesputterten Schichten

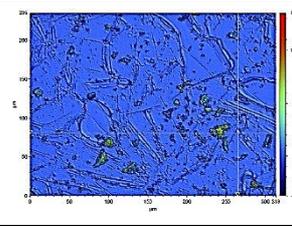
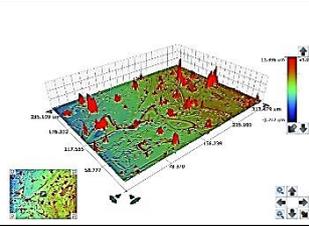
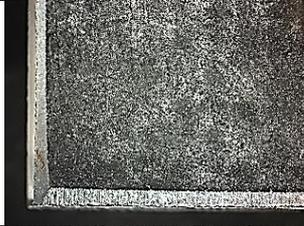
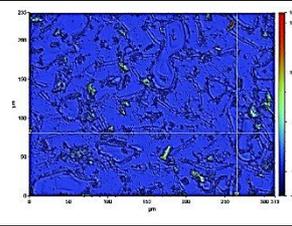
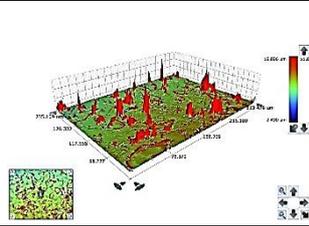
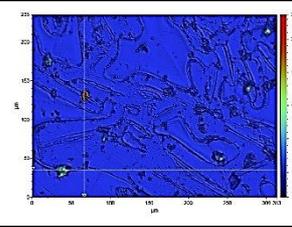
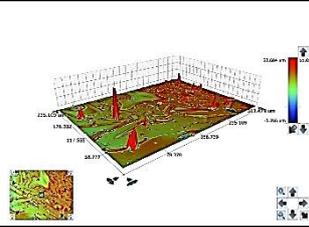
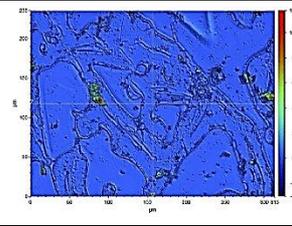
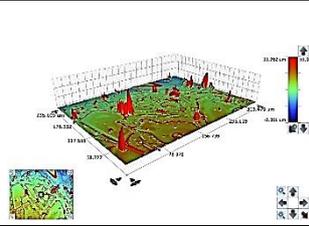
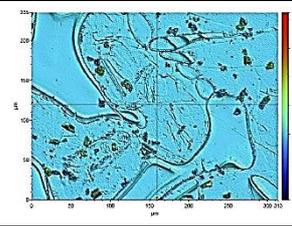
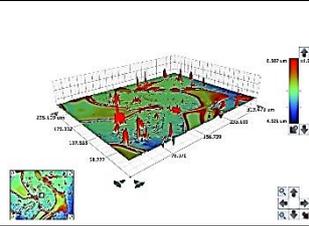
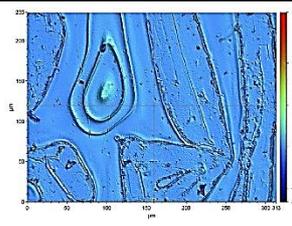
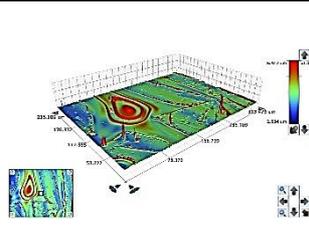
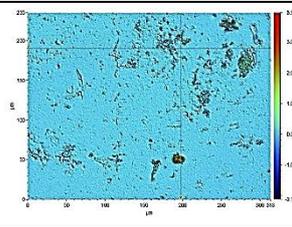
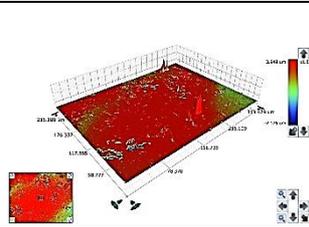
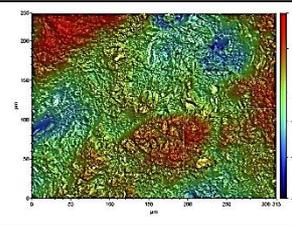
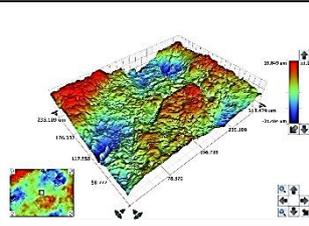
Paneel	Größe (cm)	Substrat	Vorbehandlung	Verfahren	Werkstoffe	Additive (wt%)	Durchgänge	Seitenzahl	Nachbehandlung
TA06-1	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	TA2206	-	2	2	RT-5d + 300°C-1h- 5K/min
TA06-2	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1303	tauchen	TA2206	-	2	2	RT-5d + 300°C-1h- 5K/min
TA06-3	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1304	tauchen	TA2206	-	2	2	RT-5d + 300°C-1h- 5K/min
TA07-1	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	TA2207	-	2	2	RT-3d + 300°C-1h- 5K/min
TA07-2	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1303	tauchen	TA2207	-	2	2	RT-3d + 300°C-1h- 5K/min
TA07-3	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1304	tauchen	TA2207	-	2	2	RT-3d + 300°C-1h- 5K/min
TA19-1	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1301	tauchen	TA2219	-	2	2	RT-1d + 300°C-1h- 5K/min
TA19-2	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1303	tauchen	TA2219	-	2	2	RT-1d + 300°C-1h- 5K/min
TA19-3	10x10	B	US(NH ₄ OH)-15min; US(H ₂ O)-15min; NR1304	tauchen	TA2219	-	2	2	RT-1d + 300°C-1h- 5K/min
PVD-1	10x10	B	k.A.	Magnetron-Sputtern	TiOx-Target	-	k.A.	1	400°C-1h- 5K/min
PVD-2	10x10	B	k.A.	Magnetron-Sputtern	TiOx-Target	-	k.A.	2	400°C

Tabelle A.11: Mikroskopie-Bilder (links) sowie 2D & 3D Weißlichtinterferometrie-Aufnahmen (mittig & rechts) der mit Photokatalysatoren beschichteten Paneele (Weißlichtinterferometrie mit 20 x Vergrößerung)

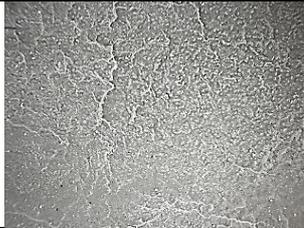
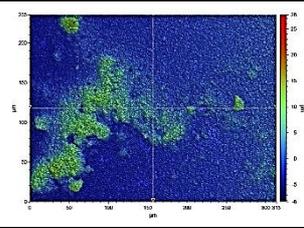
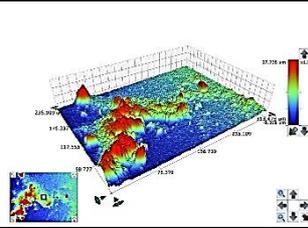
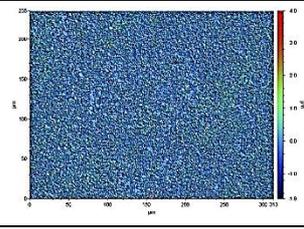
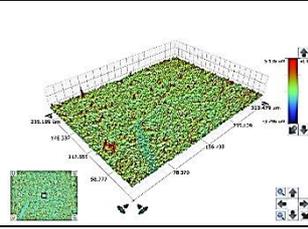
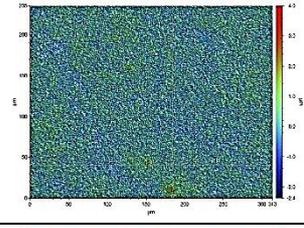
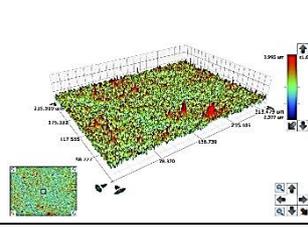
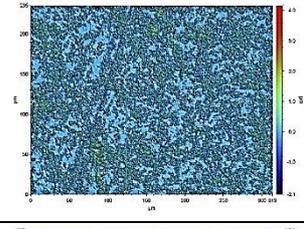
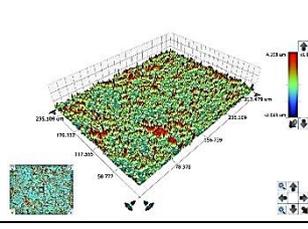
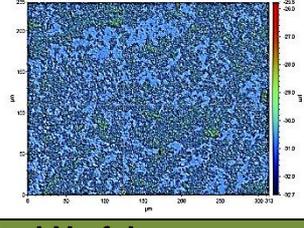
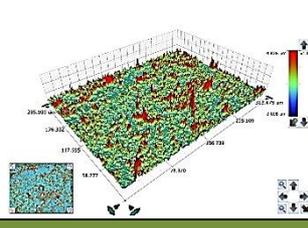
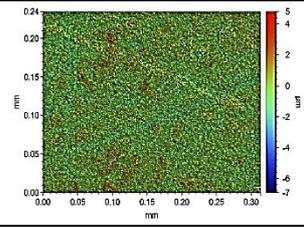
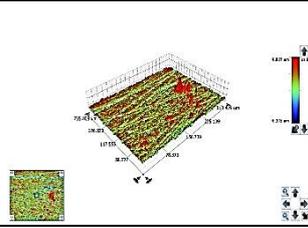
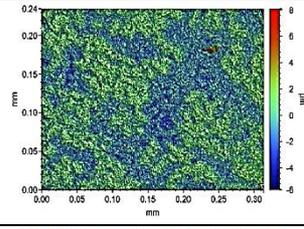
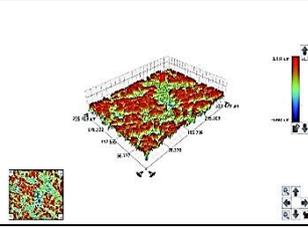
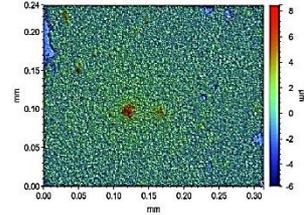
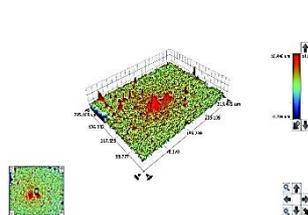
Atmosphärisches Plasmaspritzen			
APS-4			
APS-6			
APS-8			
Suspensionsplasmaspritzen			
SPS-75			
SPS-75/5			
SPS-75/6			
SPS-100			

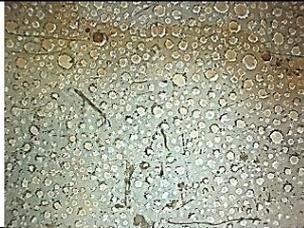
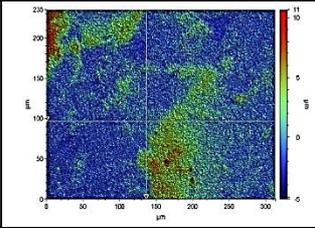
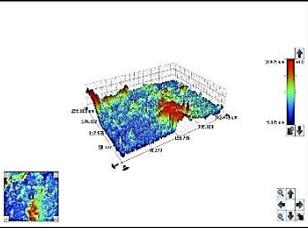
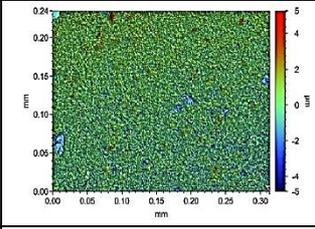
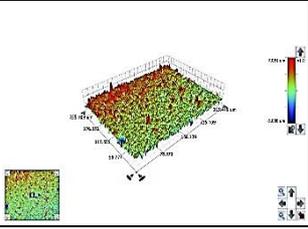
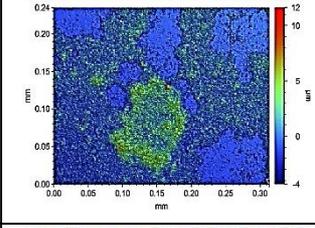
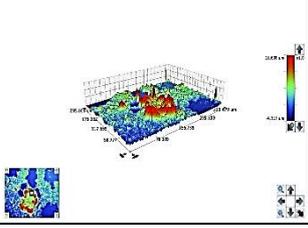
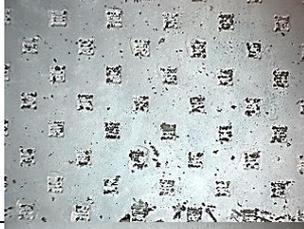
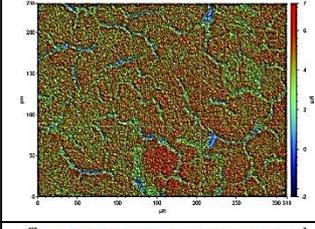
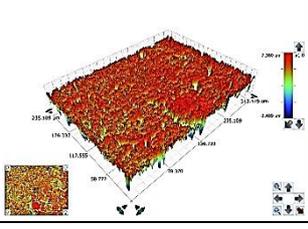
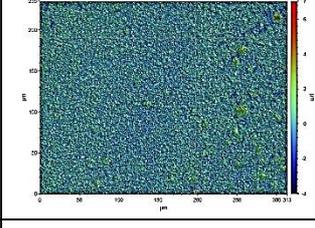
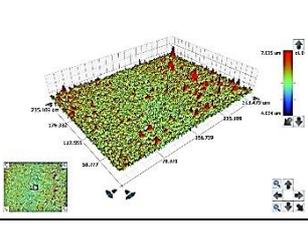
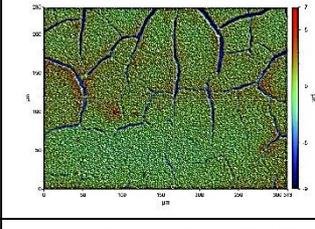
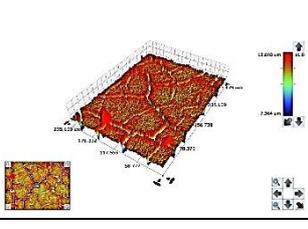
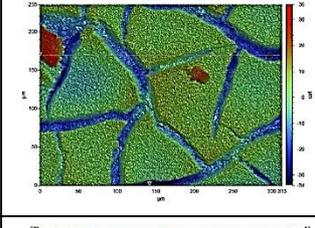
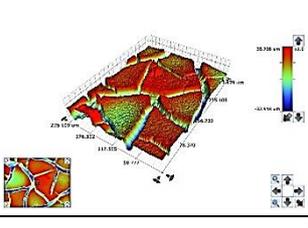
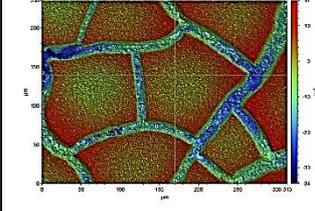
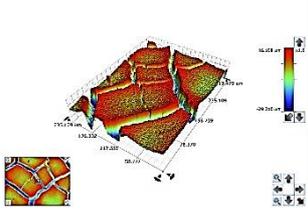
SPS-100/4			
SPS-100/5			
SPS-100/6			
SPS-20			
SPS-w0			
SPS-w0/2			
SPS-w1			
SPS-w10			

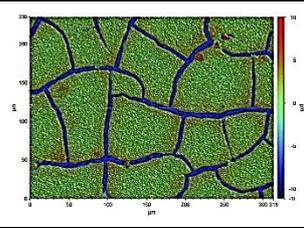
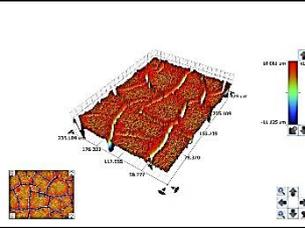
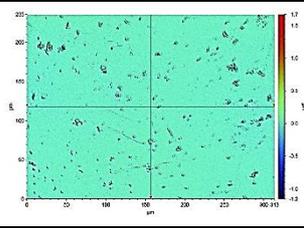
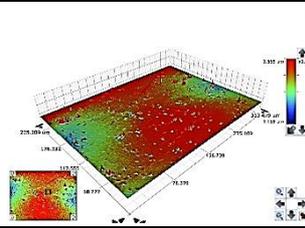
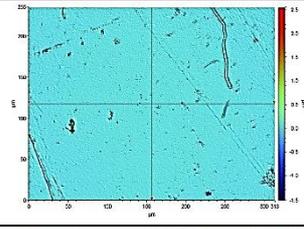
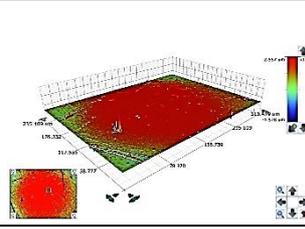
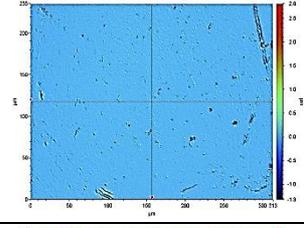
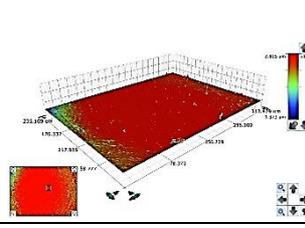
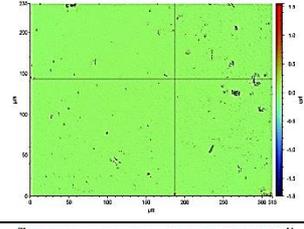
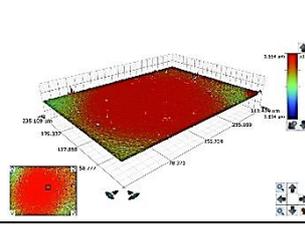
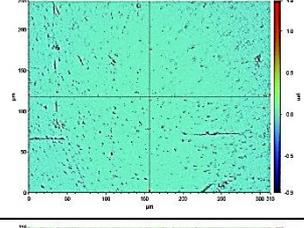
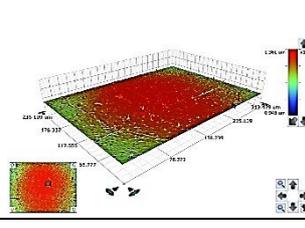
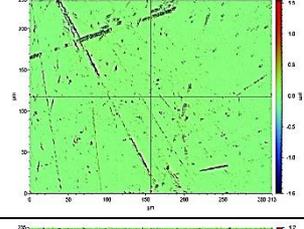
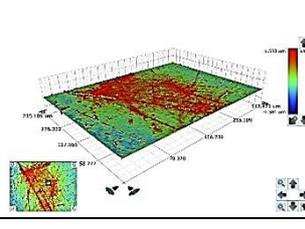
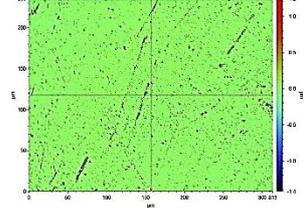
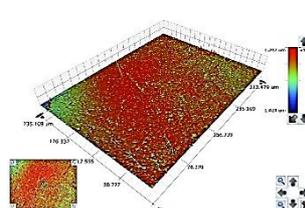
SPS-w10/2			
SPS-100/Zr			
Sol-Gel-Verfahren mit TiO₂-Präkursor			
TTIP-500			
TTIP-550			
TTIP-600			
TTIP-650			
TTIP-700			
TTIP-800			

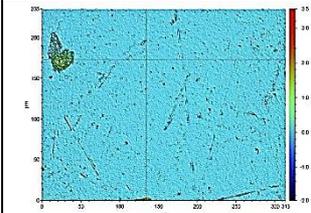
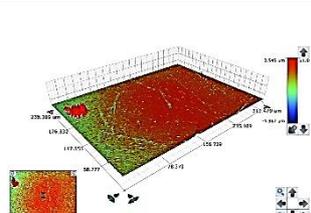
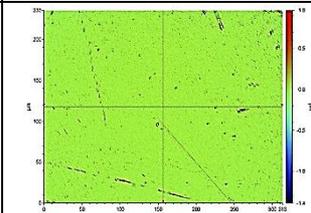
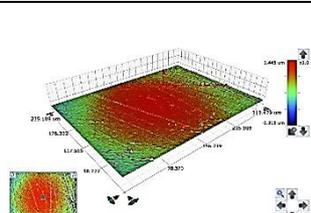
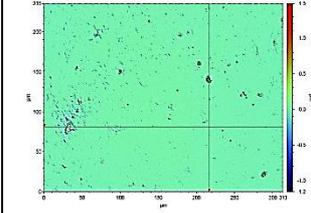
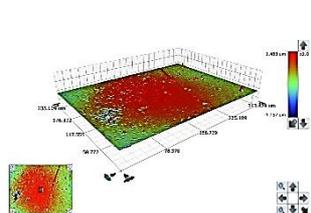
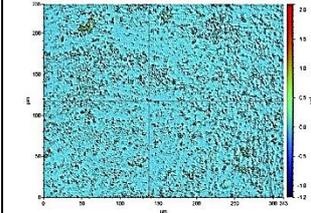
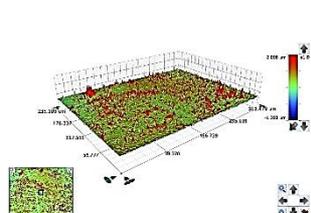
<p>TTIP-B100</p>			
<p>TTIP-B</p>			
<p>TTIP-v0</p>			
<p>TTIP-v1</p>			
<p>TTIP-v2</p>			
<p>TTIP-v3</p>			
<p>TBOT-B</p>			
<p>TBOT-BF60</p>			

Wasserglas-Verfahren			
WG-d1			
WG-s1			
WG-d2			
WG-s2			
WG-a1			
WG-a2			
WG-a3			
WG5-B100			

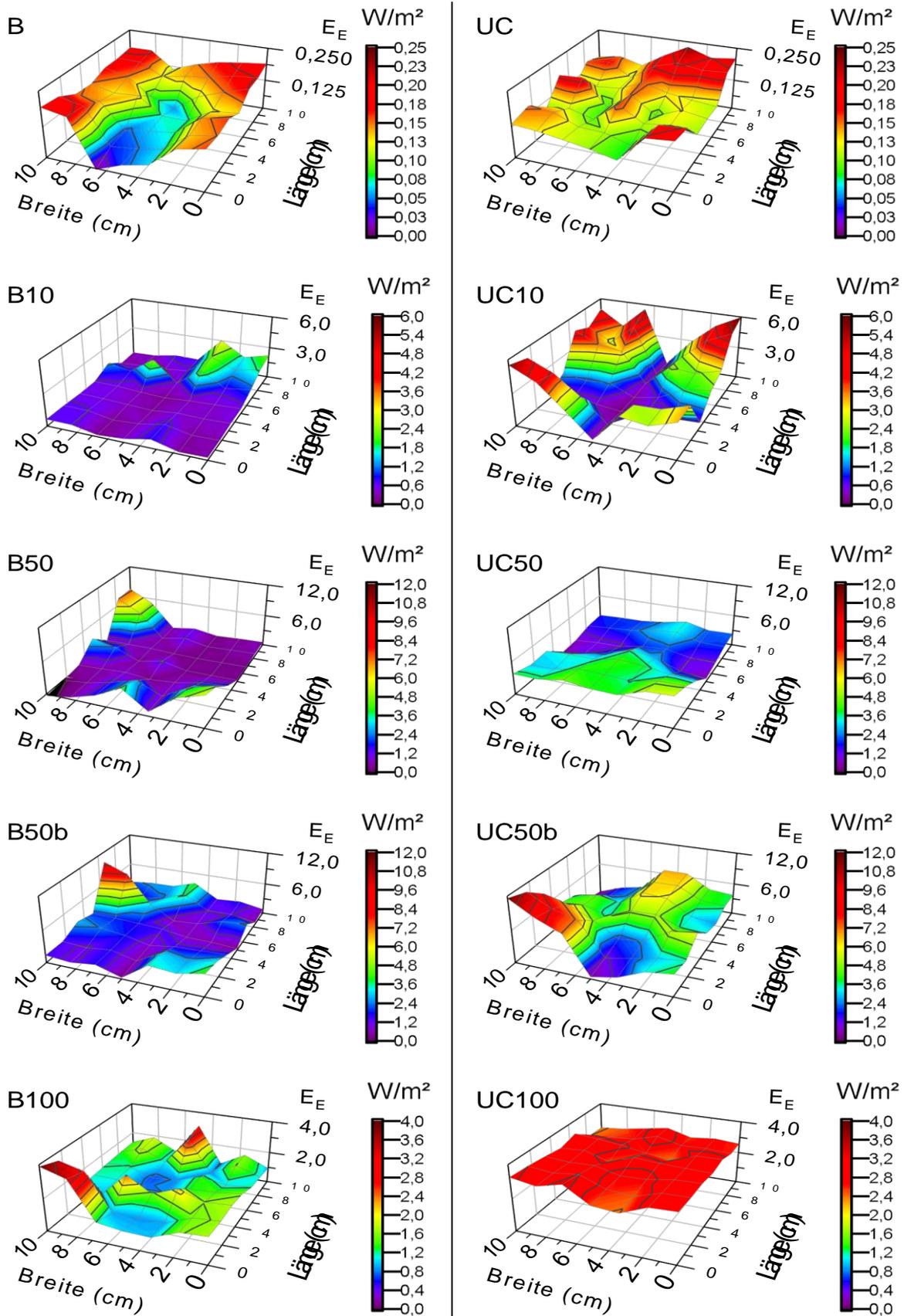
<p>WG5-B</p>			
<p>WG3-B</p>			
<p>WG3-UC</p>			
<p>WG-B100</p>			
<p>WG-B</p>			
<p>Kieselzol-Verfahren</p>			
<p>CS113</p>			
<p>CS113-Ag</p>			
<p>CS112</p>			

<p>CS112-Ag</p>			
<p>CS122</p>			
<p>CS122-Ag</p>			
<p>CS-B100</p>			
<p>CS-B-1</p>			
<p>CS-B-2</p>			
<p>CS-BF60b</p>			
<p>CS-BF100b</p>			

<p>CS-UC300b</p>			
<p>Adhäsive Verfahren mit kommerziellem Präkursor</p>			
<p>TA06-1</p>			
<p>TA06-2</p>			
<p>TA06-3</p>			
<p>TA07-1</p>			
<p>TA07-2</p>			
<p>TA07-3</p>			
<p>TA19-1</p>			

TA19-2			
TA19-3			
Magnetronspattern			
PVD-1			
PVD-2			

A.9 Strahlungsemissionsmessungen



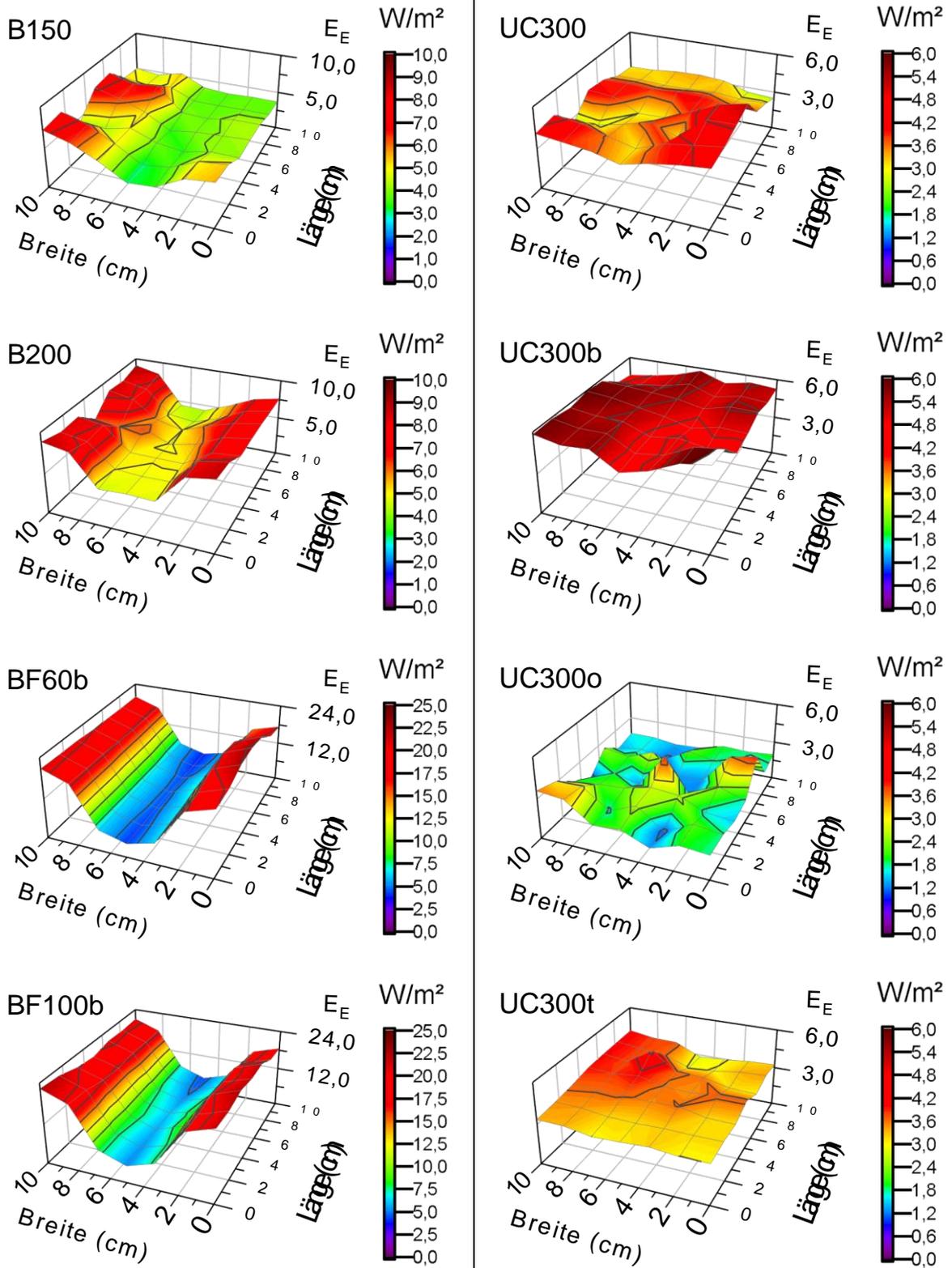


Abbildung A.9: Emissionsdiagramme der Leuchtpaneele im Labormaßstab.

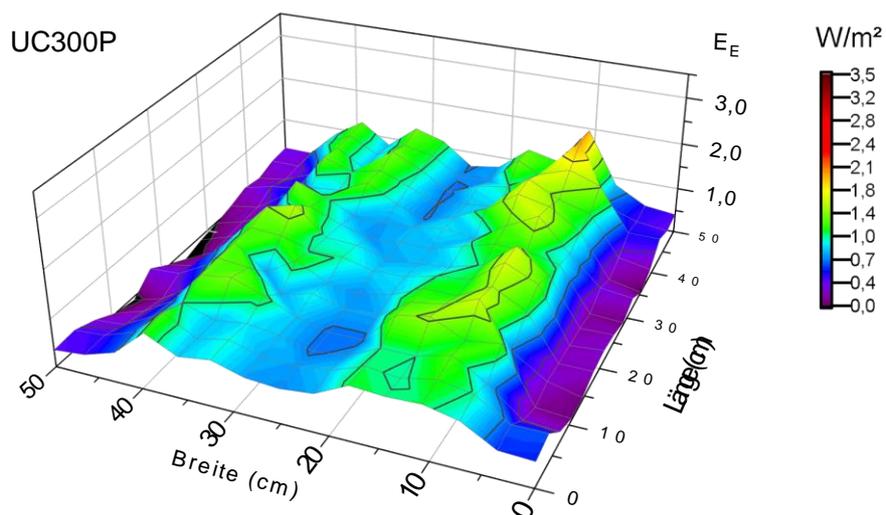


Abbildung A.10: Gemessene Lichtauskopplung unbeschichteter Leuchtpaneele im halbtechnischen Maßstab.

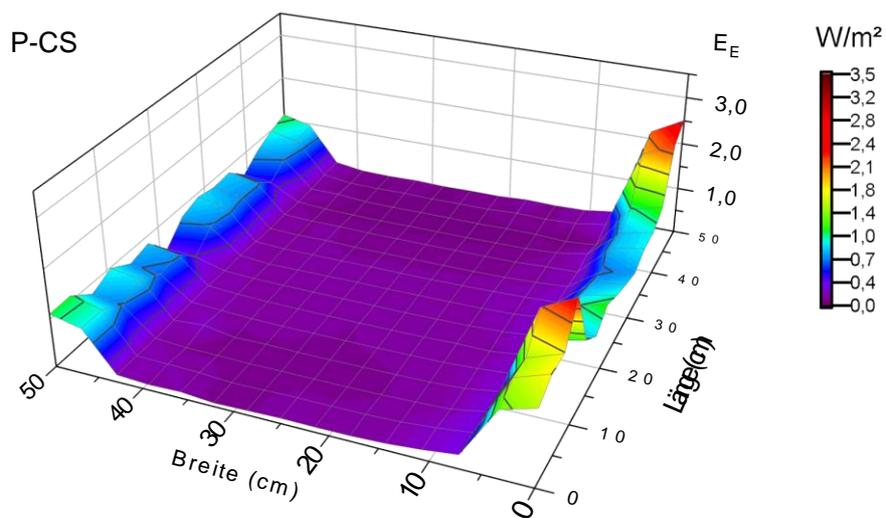
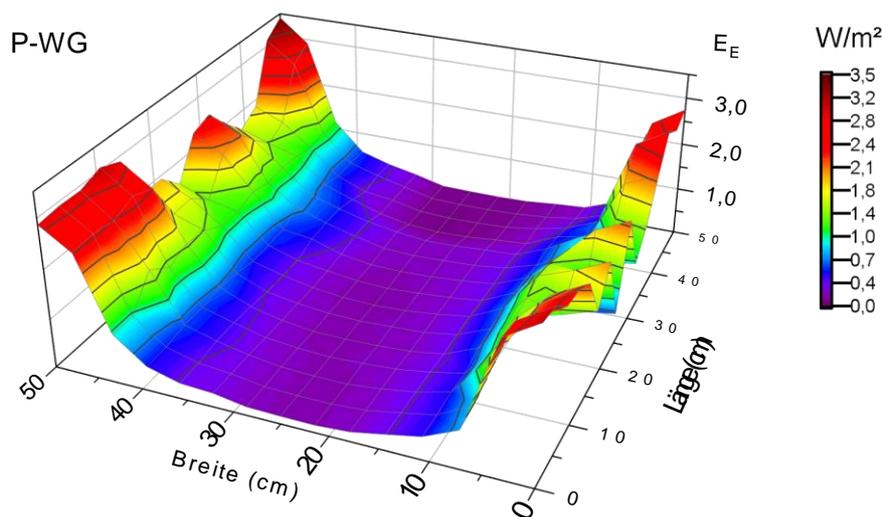


Abbildung A.11: Emissionsdiagramme beschichteter Paneele im halbtechnischen Maßstab.

Tabelle A.12: Messwerte der Lichtauskopplung bei beschichteten Paneelen

Paneel	$E_E \emptyset$ (W/m ²)	Median (W/m ²)	σ (W/m ²)	σ (%)	Kanten \emptyset (W/m ²)	WPE _L (%)
APS-4	0,226	0,230	0,045	19,7%	1,627	0,09%
APS-6	0,212	0,195	0,046	21,6%	1,889	0,08%
APS-8	0,179	0,154	0,041	22,6%	1,126	0,07%
SPS-75	0,488	0,377	0,266	54,4%	2,314	0,19%
SPS-75/5	0,534	0,478	0,172	32,2%	4,239	0,21%
SPS-75/6	0,276	0,245	0,119	43,2%	1,644	0,11%
SPS-100	0,419	0,372	0,140	33,4%	3,132	0,16%
SPS-100/4	0,564	0,530	0,149	26,4%	2,384	0,22%
SPS-100/5	0,674	0,542	0,276	41,0%	2,488	0,26%
SPS-100/6	0,507	0,440	0,164	32,3%	3,085	0,19%
SPS-20	1,297	1,221	0,385	29,7%	3,618	0,50%
SPS-w0	1,703	1,717	0,757	44,5%	1,720	0,66%
SPS-w0/2	0,544	0,378	0,375	68,8%	1,720	0,42%
SPS-w1	0,563	0,555	0,109	19,4%	3,161	0,22%
SPS-w10	1,225	1,079	0,781	63,8%	4,570	0,47%
SPS-w10/2	1,370	1,220	0,737	53,8%	2,451	1,05%
SPS-100/Zr	0,377	0,327	0,117	30,9%	3,256	0,15%
TTIP-500	2,279	2,352	1,087	47,7%	8,711	1,75%
TTIP-550	2,305	2,326	0,317	13,8%	7,345	1,77%
TTIP-600	1,779	1,406	0,889	50,0%	4,016	1,37%
TTIP-650	2,227	2,020	1,103	49,5%	5,679	1,71%
TTIP-700	2,190	2,177	0,219	10,0%	8,184	1,68%
TTIP-800	2,190	2,177	0,219	10,0%	8,184	1,68%
TTIP-B100	3,033	2,812	0,940	31,0%	6,864	2,33%
TTIP-B	1,547	1,515	0,364	23,5%	3,656	1,19%
TTIP-v0	1,013	0,967	0,182	18,0%	4,063	0,78%
TTIP-v1	1,110	1,106	0,125	11,2%	4,268	0,85%
TTIP-v2	1,016	0,877	0,410	40,4%	4,257	0,78%
TTIP-v3	0,998	1,027	0,334	33,5%	2,871	0,77%
TBOT-B	0,338	0,310	0,151	44,7%	2,678	0,26%
TBOT-BF60	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.

Paneel	$E_E \emptyset$ (W/m ²)	Median (W/m ²)	σ (W/m ²)	σ (%)	Kanten \emptyset (W/m ²)	WPE _L (%)
WG-d1	2,567	2,504	0,725	28,2%	7,835	1,97%
WG-s1	1,113	1,230	0,406	36,5%	12,319	0,86%
WG-d2	2,775	2,638	0,814	29,4%	6,011	2,13%
WG-s2	1,680	1,830	0,659	39,2%	3,662	1,29%
WG-a1	5,795	4,099	3,245	56,0%	2,579	4,46%
WG-a2	5,107	4,459	1,685	33,0%	3,073	3,93%
WG-a3	3,894	3,800	0,653	16,8%	5,160	3,00%
WG5-B100	4,703	3,071	2,687	57,1%	3,077	3,62%
WG5-B	2,055	1,061	1,473	71,7%	3,849	1,58%
WG3-B	4,342	3,396	2,219	51,1%	4,892	3,34%
WG3-UC	4,278	3,186	2,292	53,6%	4,908	3,29%
WG-B100	6,501	5,871	1,823	28,0%	4,801	5,00%
WG-B	5,941	4,976	2,040	34,3%	3,077	4,57%
P-WG	0,680	0,366	0,661	97,2%	1,008	3,03%
CS113	0,951	0,725	0,664	69,9%	3,667	0,73%
CS113-Ag	1,476	1,289	0,877	59,4%	5,915	1,14%
CS112	1,999	1,399	1,353	67,7%	6,215	1,54%
CS112-Ag	1,504	1,414	0,849	56,4%	5,750	1,16%
CS122	2,452	1,896	1,451	59,2%	8,442	1,89%
CS122-Ag	2,221	1,736	1,165	52,5%	8,311	1,71%
CS-B100	1,911	1,107	1,258	65,8%	8,282	1,47%
CS-B-1	1,255	0,607	1,043	83,1%	2,728	0,97%
P-CS	0,243	0,118	0,334	137,1%	0,354	1,09%
CS-B-2	1,093	0,932	0,578	52,9%	2,353	0,84%
CS-BF60b	3,597	2,692	2,097	58,3%	8,994	2,77%
CS-BF100b	2,841	1,966	2,002	70,5%	6,891	2,19%
CS-UC300b	1,425	1,350	0,409	28,7%	8,171	1,10%

Paneel	$E_E \text{ Ø}$ (W/m ²)	Median (W/m ²)	σ (W/m ²)	σ (%)	Kanten Ø (W/m ²)	WPE _L (%)
TA06-1	0,347	0,344	0,060	17,1%	1,760	0,27%
TA06-2	0,253	0,257	0,048	19,1%	3,863	0,19%
TA06-3	0,347	0,345	0,091	26,2%	2,751	0,27%
TA07-1	1,004	0,990	0,184	18,4%	4,437	0,77%
TA07-2	0,988	0,969	0,178	18,0%	3,638	0,76%
TA07-3	1,254	1,231	0,265	21,1%	3,872	0,96%
TA19-1	0,805	0,644	0,555	69,0%	3,051	0,62%
TA19-2	0,572	0,579	0,163	28,5%	3,078	0,44%
TA19-3	0,536	0,502	0,121	22,6%	4,407	0,41%
PVD-1	0,274	0,297	0,089	32,4%	6,156	0,11%
PVD-2	0,441	0,329	0,347	78,5%	3,033	0,34%

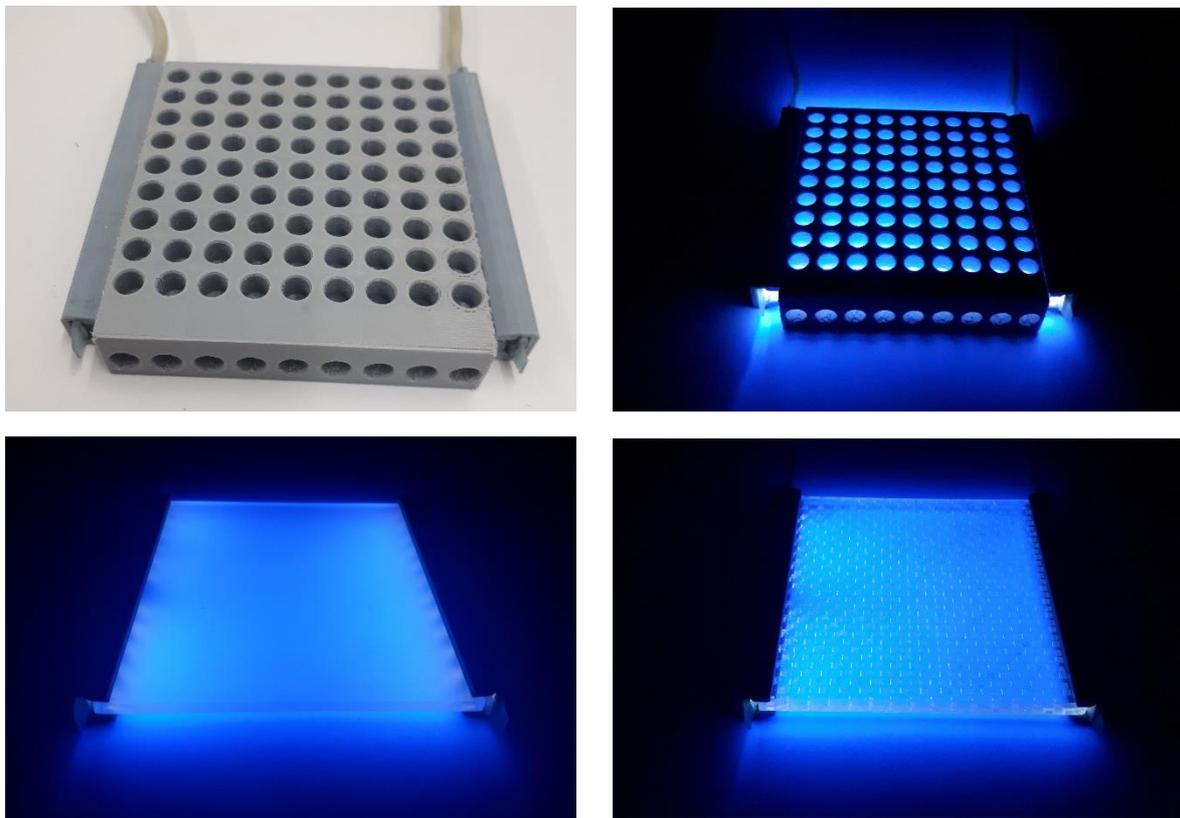


Abbildung A.12: Schablone für die Lichtmessung (oben), Leuchtpaneele BF100b (u. l.) und UC50b (u. r.) ohne Schablone.

A.10 UV-VIS-Reflexionsmessungen zur Abschätzung der optischen Bandlücke von Photokatalysatoren

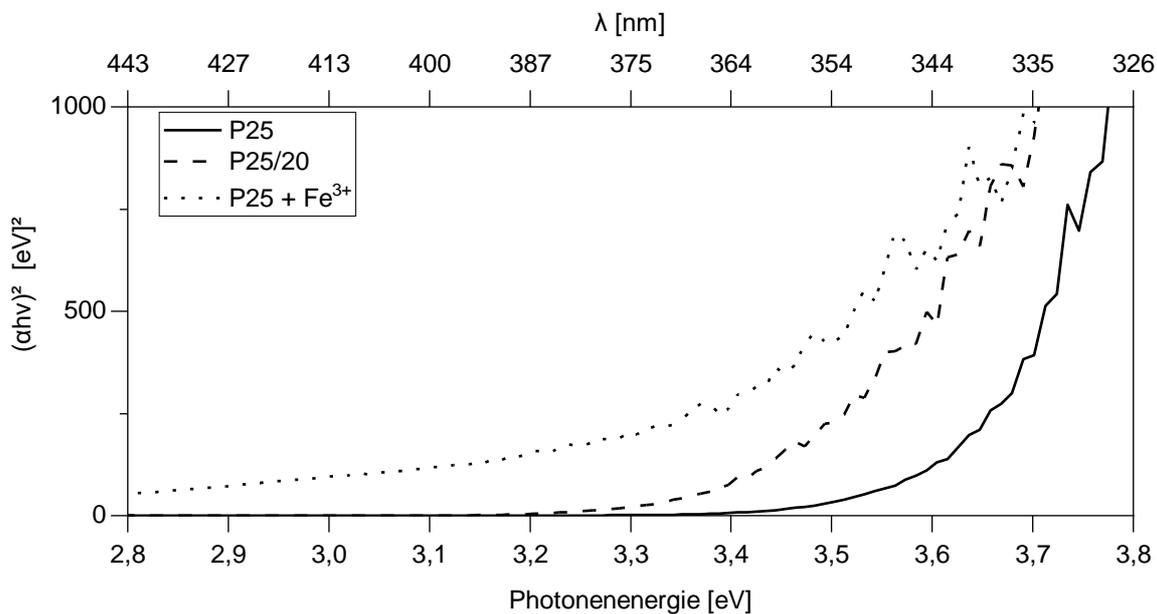


Abbildung A.13: Tauc-Diagramm zur Abschätzung der direkten optischen Bandlücke bei TiO₂ P25 in modifizierter und nicht-modifizierter Form, sowie mit Fe³⁺-Dotierung.

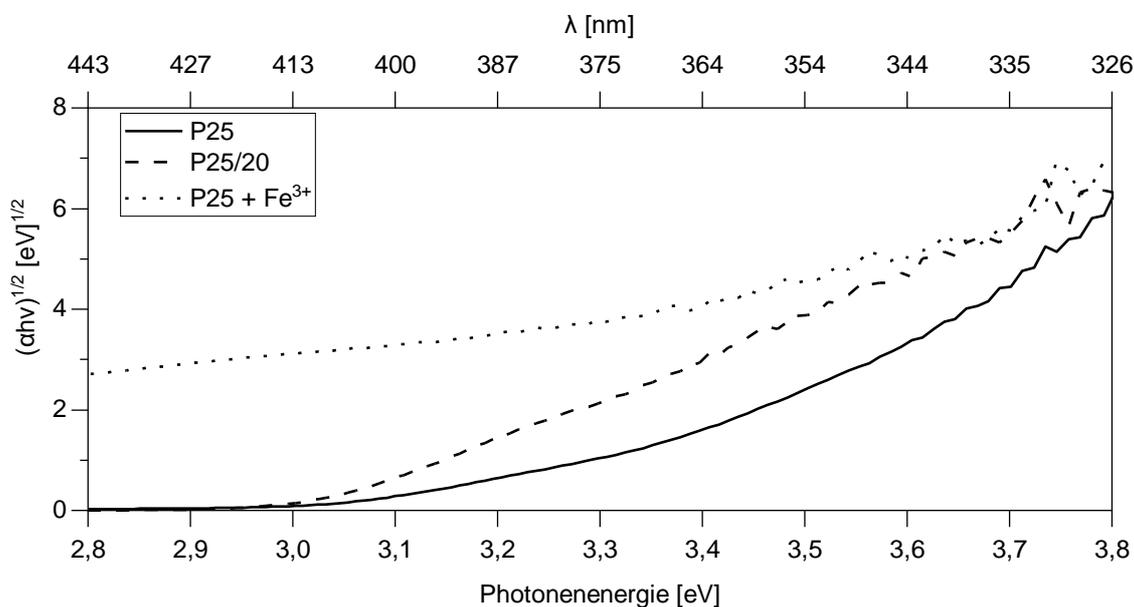


Abbildung A.14: Tauc-Diagramm zur Abschätzung der indirekten optischen Bandlücke bei TiO₂ P25 in modifizierter und nicht-modifizierter Form, sowie mit Fe³⁺-Dotierung.

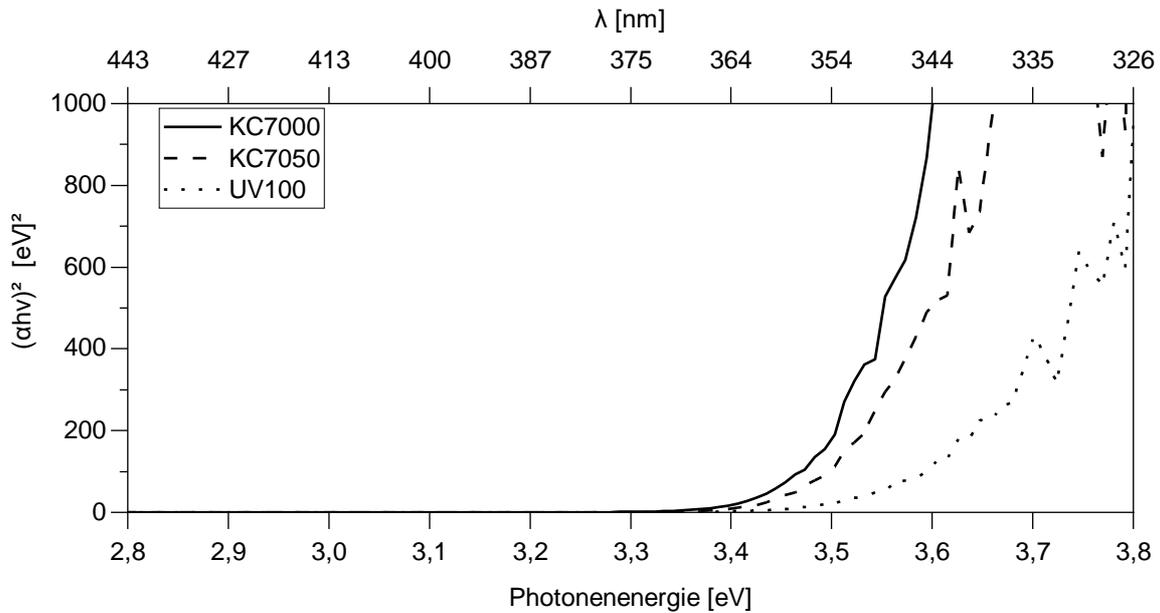


Abbildung A.15: Tauc-Diagramm zur Abschätzung der direkten optischen Bandlücke verschiedener TiO₂-Pulver.

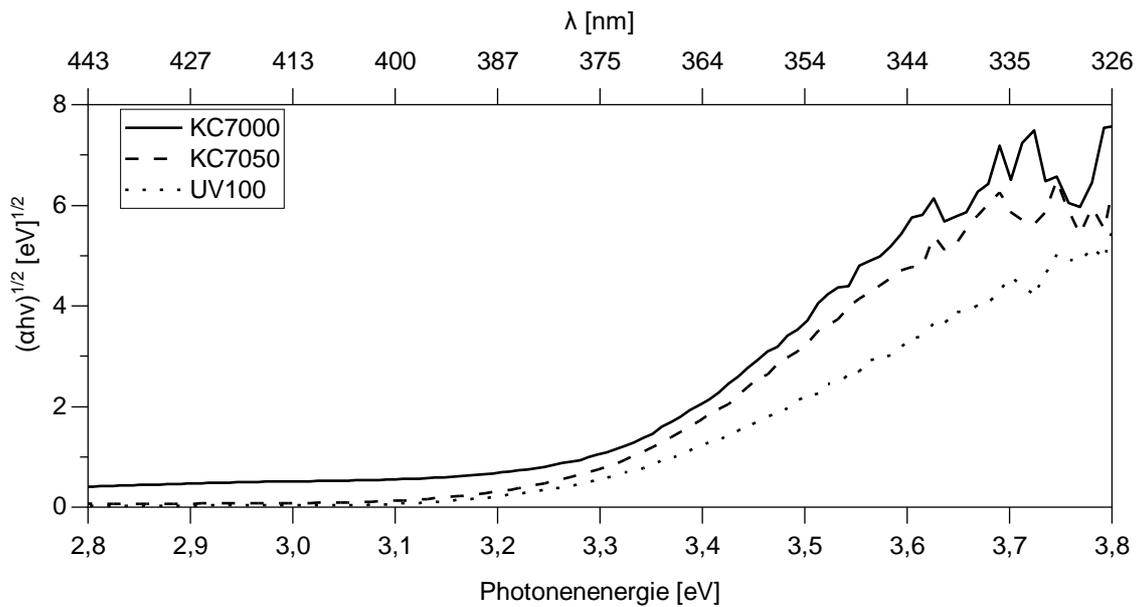


Abbildung A.16: Tauc-Diagramm zur Abschätzung der indirekten optischen Bandlücke verschiedener TiO₂-Pulver.

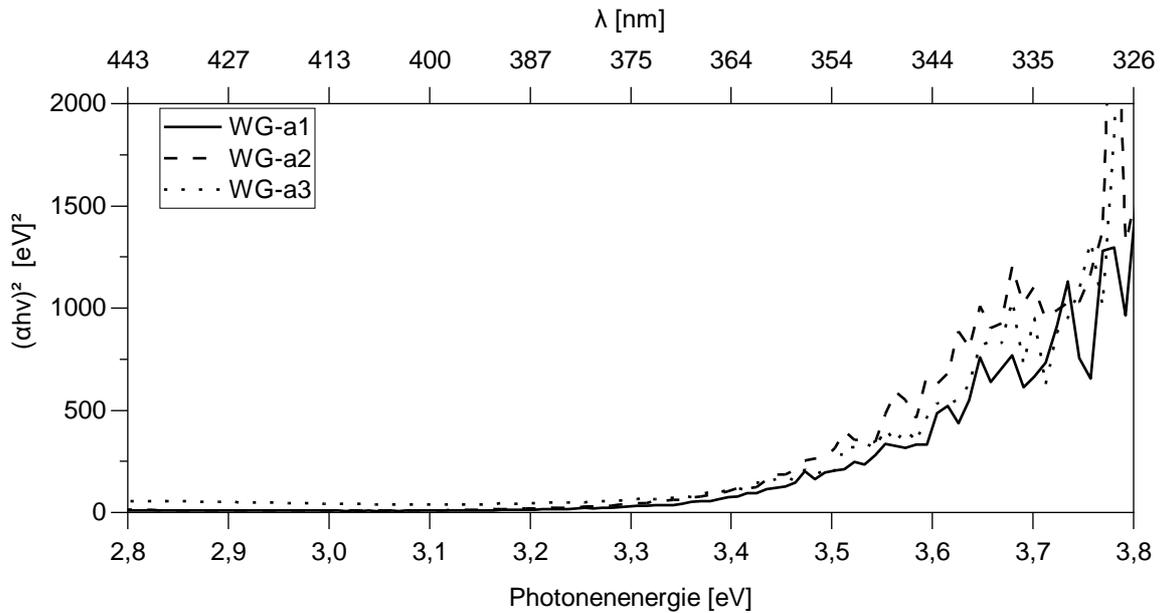


Abbildung A.17: Tauc-Diagramm zum Einfluss der Additivzugabe auf die direkte optische Bandlücke bei wasserglasbasierten Schichten.

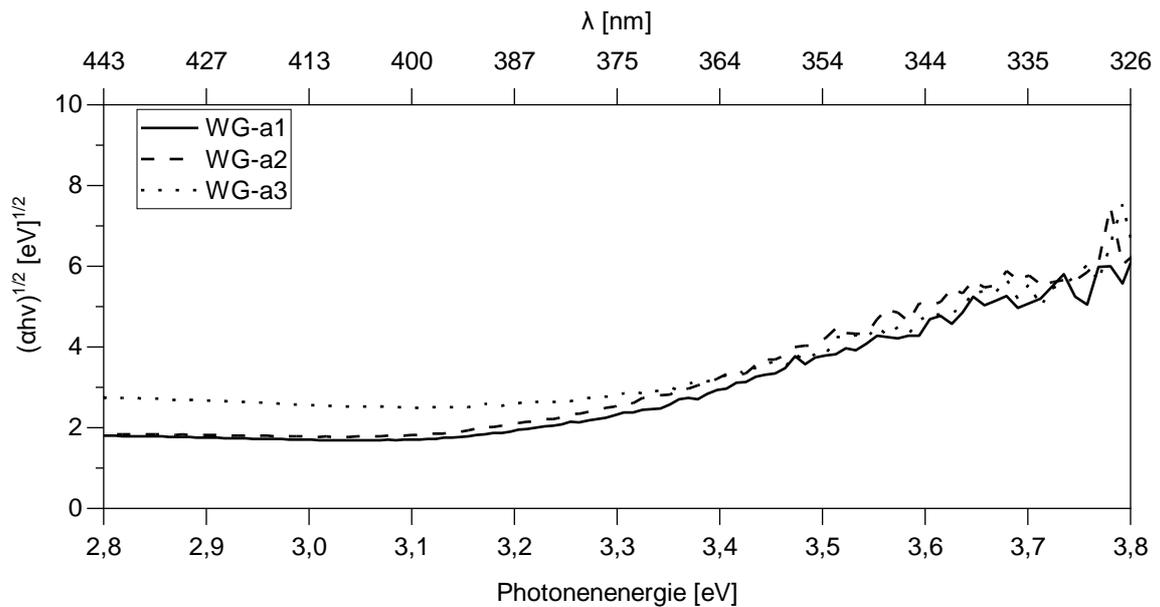


Abbildung A.18: Tauc-Diagramm zum Einfluss der Additivzugabe auf die indirekte optische Bandlücke bei wasserglasbasierten Schichten.

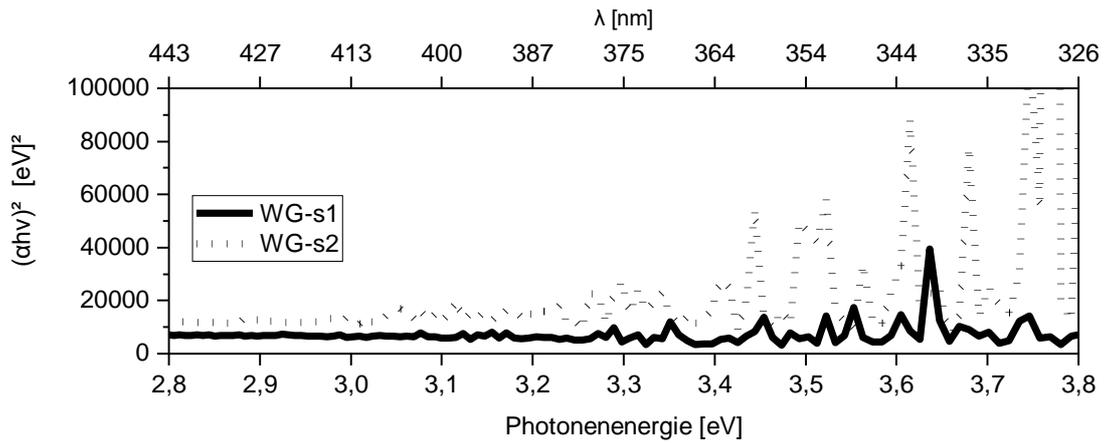


Abbildung A.19: Tauc-Diagramm zum Einfluss des TiO_2 -Gehalts auf die direkte optische Bandlücke bei wasserglasbasierten Sprühschichten.

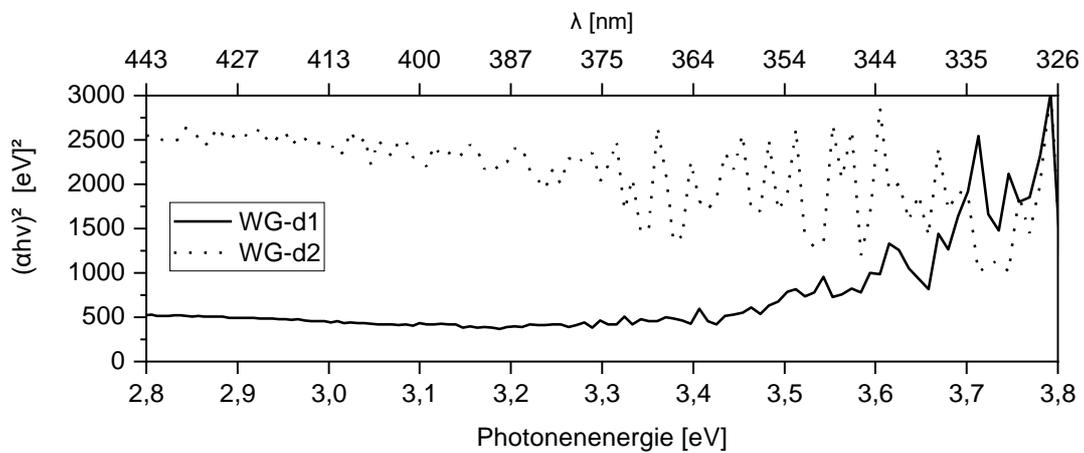


Abbildung A.20: Tauc-Diagramm zum Einfluss des TiO_2 -Gehalts auf die direkte optische Bandlücke bei wasserglasbasierten Tauchschichten.

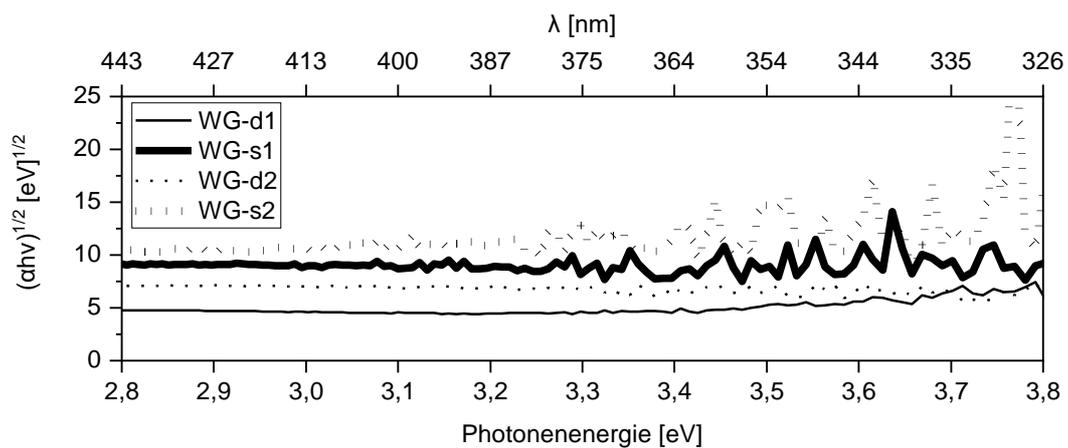


Abbildung A.21: Tauc-Diagramm zum Einfluss des TiO_2 -Gehalts auf die indirekte optische Bandlücke bei wasserglasbasierten Schichten.

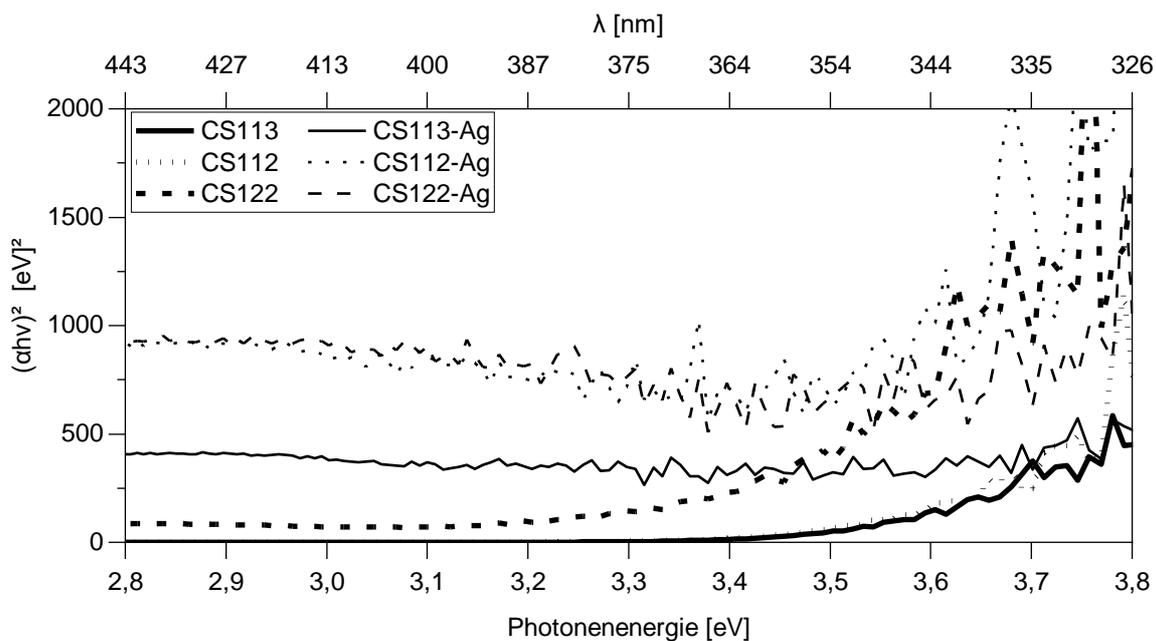


Abbildung A.22: Tauc-Diagramm zum Einfluss von Kieselzol-Anteil und Silber-Dotierung auf die direkte optische Bandlücke.

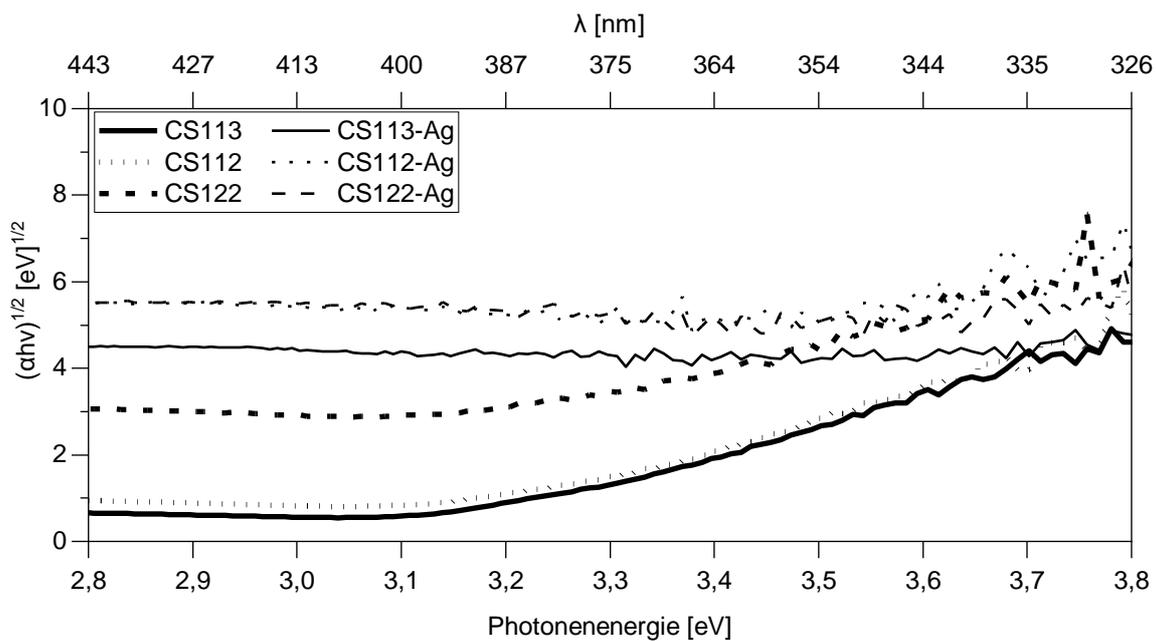


Abbildung A.23: Tauc-Diagramm zum Einfluss von Kieselzol-Anteil und Silber-Dotierung auf die indirekte optische Bandlücke.

A.11 Adsorptionskinetik

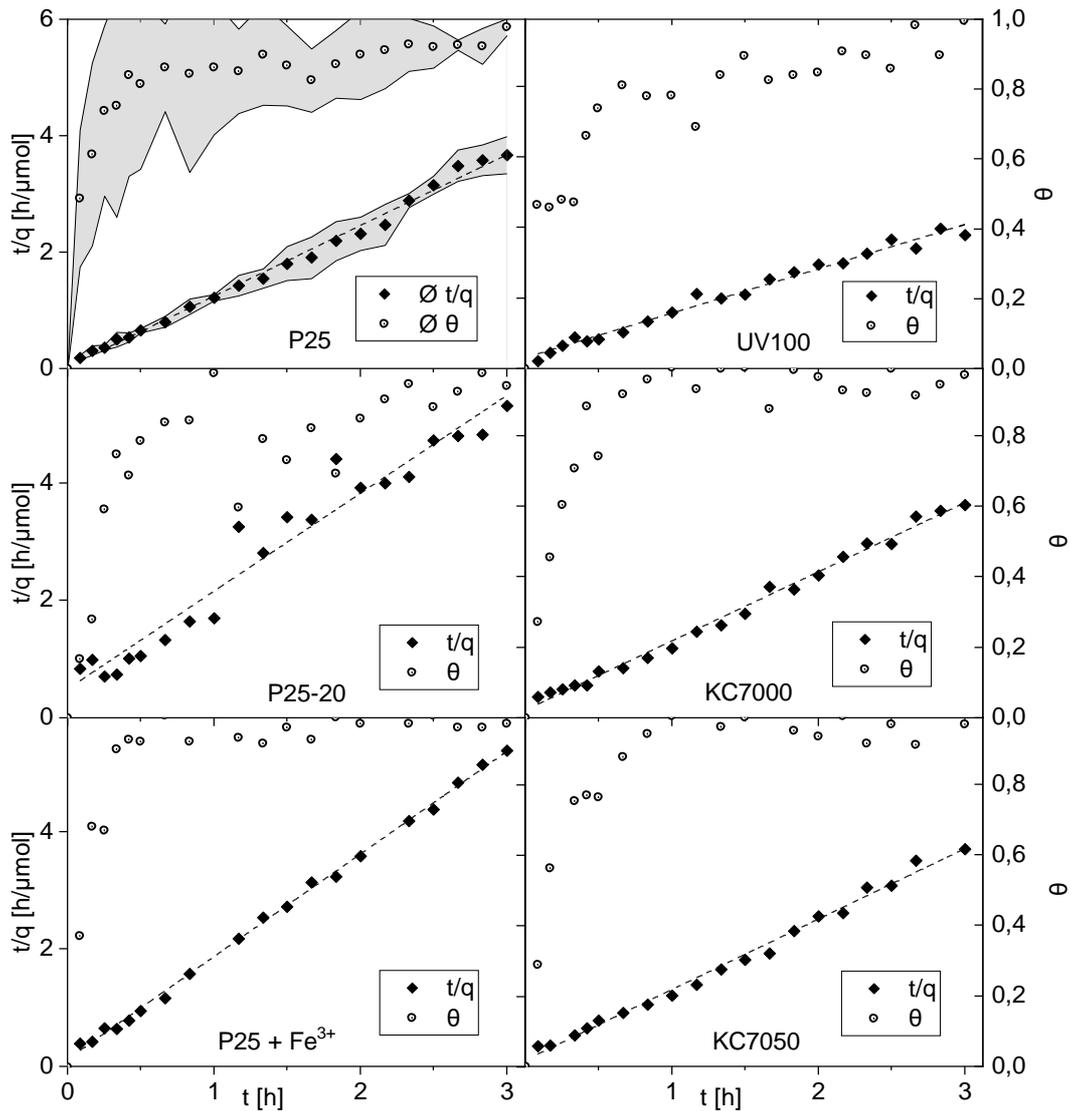


Abbildung A.24: Adsorptionskinetik pseudo-zweiter Ordnung und Bedeckungsgrade für suspendierte Photokatalysatoren (200 mg/l) im Laborreaktor (unbeleuchtet, $V = 250$ ml, $Q = 60$ ml/min, $C_0 = 10$ $\mu\text{mol/l}$ MB).

Tabelle A.13: Kennzahlen zur Adsorptionskinetik beschichteter Paneele in Rührschalen (unbeleuchtet, $V = 250 \text{ ml}$, $C_0 = 10 \text{ } \mu\text{mol/l MB}$, $t = 24 \text{ h}$)

	$q_{e,I} (\mu\text{mol/m}^2)$	$k''_{ads,I} (1/h)$	$q_{e,P} (\mu\text{mol/m}^2)$	$k''_{ads,P} (1/h)$	R^2	Θ_{max}
APS-4	5,656	0,009	3,250	0,005	0,919	0,969
APS-6	13,339	1,161	7,724	0,672	1,000	0,991
APS-8	6,190	0,013	3,466	0,007	0,925	0,989
SPS-75	22,495	10,265	10,025	4,574	0,999	0,989
SPS-75/5	27,130	7,501	11,418	3,157	0,999	0,998
SPS-75/6	42,349	23,215	18,083	9,913	1,000	0,990
SPS-100	12,369	0,286	5,571	0,129	0,993	0,990
SPS-100/4	13,990	0,083	5,976	0,035	0,960	0,922
SPS-100/5	37,695	7,179	16,075	3,061	0,999	0,975
SPS-100/6	16,229	1,254	7,121	0,550	0,999	0,993
SPS-20	15,946	0,316	9,492	0,188	0,972	0,991
SPS-w0	10,461	0,211	6,542	0,132	0,993	0,986
SPS-w0/2	6,801	0,467	3,596	0,247	0,997	0,995
SPS-w1	37,517	4,894	19,725	2,573	0,975	0,954
SPS-w10	32,056	25,496	18,912	15,042	1,000	0,996
SPS-w10/2	23,518	17,309	14,838	10,920	0,999	0,994
SPS-100/Zr	23,645	4,715	10,787	2,151	0,998	0,995
TTIP-500	34,061	9,222	32,973	8,927	0,996	0,937
TTIP-550	24,906	12,839	22,580	11,640	0,999	0,977
TTIP-600	23,347	15,182	22,046	14,336	0,999	0,980
TTIP-650	25,854	18,052	24,860	17,357	0,995	0,991
TTIP-700	10,704	2,129	9,094	1,809	0,999	0,994
TTIP-800	50,077	86,662	49,191	85,130	0,999	0,985
TTIP-B100	7,146	0,095	6,192	0,082	0,982	0,970
TTIP-B	4,595	0,038	3,807	0,032	0,991	0,982
TTIP-v0	3,937	0,010	3,447	0,009	0,931	0,983
TTIP-v1	3,782	0,031	3,479	0,029	0,995	0,980
TTIP-v2	5,901	0,022	5,567	0,021	0,845	0,929
TTIP-v3	6,519	0,059	6,341	0,058	0,971	0,964
TBOT-B	15,696	3,637	15,510	3,594	0,997	0,996
TBOT-BF60	20,011	7,958	15,252	6,066	0,999	0,991
WG-d1	12,100	3,637	10,586	3,182	0,999	0,999

Anhang

WG-s1	12,181	0,555	11,227	0,511	0,974	0,992
WG-d2	9,179	1,105	5,911	0,712	0,998	1,001
WG-s2	9,546	0,672	5,260	0,370	0,996	0,996
WG-a1	63,129	86,151	36,982	50,469	0,997	0,963
WG-a2	67,300	258,398	40,372	155,008	1,000	0,980
WG-a3	51,657	218,254	27,878	117,784	1,000	0,989
WG5-B100	62,515	139,496	31,733	70,810	0,999	0,977
WG5-B	53,132	155,993	25,277	74,212	1,000	0,980
WG3-B	62,115	447,666	48,301	348,107	1,000	0,989
WG3-UC	70,351	341,039	42,949	208,205	1,000	0,981
WG-B100	11,771	1,664	8,330	1,178	0,995	1,000
WG-B	31,142	48,988	23,918	37,625	1,000	0,989
CS113	102,675	894,158	48,730	424,375	0,999	0,975
CS113-Ag	70,030	188,295	37,630	101,180	0,997	0,983
CS112	62,735	519,684	27,783	230,152	1,000	0,992
CS112-Ag	94,780	458,461	44,898	217,177	1,000	0,974
CS122	43,670	90,648	22,984	47,709	0,999	0,989
CS122-Ag	39,855	80,999	24,317	49,420	1,000	0,987
CS-B100	93,273	1207,344	40,360	522,434	1,000	0,987
CS-B-1	77,735	401,447	34,275	177,005	0,999	0,983
CS-B-2	70,056	333,926	25,956	123,722	0,998	0,982
CS-BF60b	100,635	2015,248	31,360	627,999	1,000	0,993
CS-BF100b	82,098	841,135	26,313	269,595	1,000	0,988
CS-UC300b	68,523	174,837	25,521	65,116	1,000	0,971
TA06-1	17,352	6,983	16,995	6,839	1,000	0,985
TA06-2	19,382	7,294	19,324	7,272	1,000	0,981
TA06-3	14,909	0,649	14,879	0,648	0,980	0,951
TA07-1	6,875	0,118	6,841	0,117	0,991	0,961
TA07-2	6,205	0,118	6,192	0,118	0,992	0,987
TA07-3	5,015	0,083	5,000	0,083	0,991	0,996
TA19-1	12,774	3,030	12,673	3,006	0,999	0,997
TA19-2	9,602	0,835	9,507	0,826	0,998	0,990
TA19-3	8,797	0,533	8,780	0,532	0,996	0,989
PVD-1	14,481	0,209	14,351	0,104	0,982	0,980
PVD-2	1,029	0,000	1,020	0,000	0,373	0,908

Tabelle A.14: Kennzahlen zur Adsorptionskinetik ausgewählter beschichteter Paneele im Laborreaktor (unbeleuchtet, $V = 250 \text{ ml}$, $C_0 = 10 \text{ } \mu\text{mol/l MB}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $t > 5 \text{ h}$)

	$q_{e,I} (\mu\text{mol/m}^2)$	$k''_{\text{ads},I} (1/\text{h})$	$q_{e,P} (\mu\text{mol/m}^2)$	$k''_{\text{ads},P} (1/\text{h})$	R^2
TTIP-500	27,533	3,185	26,654	3,083	0,882
TTIP-550	25,388	10,041	23,017	9,103	0,993
TTIP-B100	35,709	32,002	30,944	27,732	0,954
TTIP-B	19,900	18,262	16,487	15,130	0,991
TTIP-v0	5,337	0,100	4,673	0,088	0,995
TTIP-v2	21,438	2,539	20,225	2,395	0,960
TTIP-v3	12,207	3,815	11,874	3,711	0,984
WG-a1	95,845	355,614	56,148	208,327	0,996
WG5-B100	116,282	291,452	59,026	147,945	0,996
WG5-B	87,940	200,340	41,836	95,309	0,999
WG3-UC	30,771	15,813	18,785	9,654	0,999
WG-B100	36,174	70,410	25,601	49,830	0,997
WG-B	21,067	4,135	16,181	3,176	0,983
CS113	71,513	97,809	33,941	46,421	0,989
CS113-Ag	85,171	165,186	45,766	88,762	0,998
CS112	57,567	190,296	25,495	84,276	0,985
CS112-Ag	55,476	73,457	26,279	34,797	0,997
TA06-2	27,579	17,971	27,497	17,917	0,988
TA07-1	7,988	0,075	7,949	0,074	0,793
TA19-1	5,124	0,126	5,083	0,125	0,974
TA19-2	12,320	0,690	12,198	0,683	0,961

A.12 Beispiele für die zeitliche Entwicklung von Absorptionsspektren bei der Methylenblau-Entfärbung

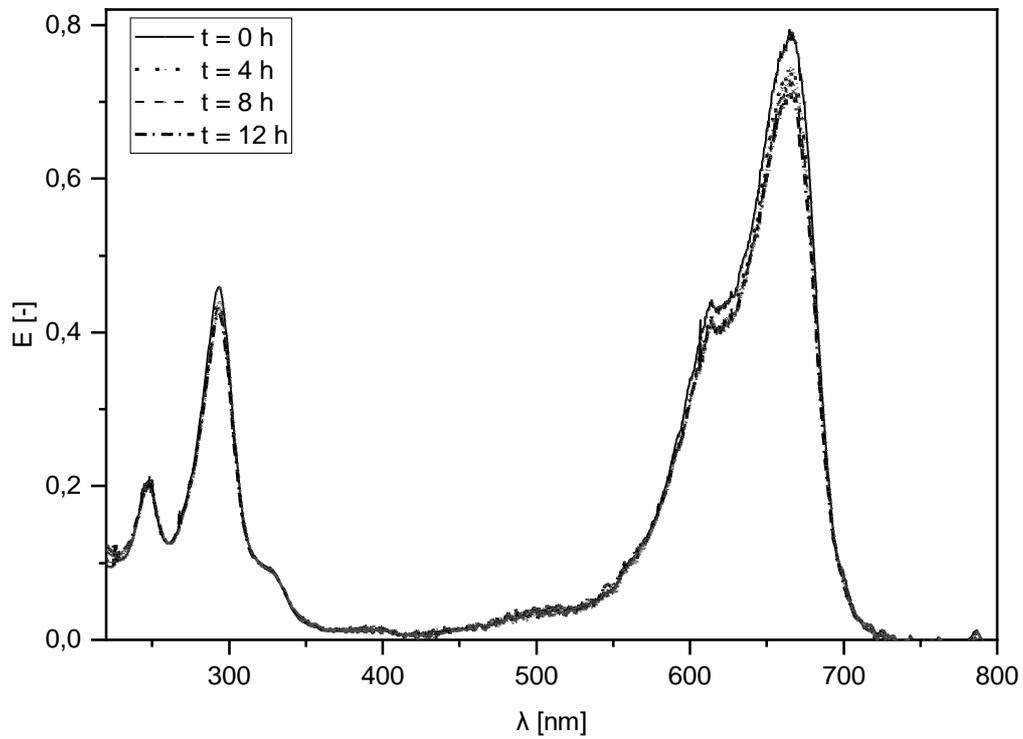


Abbildung A.25: UV-A Photolyse von Methylenblau in Reinstwasser (BF100b, $C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $V = 250 \text{ ml}$).

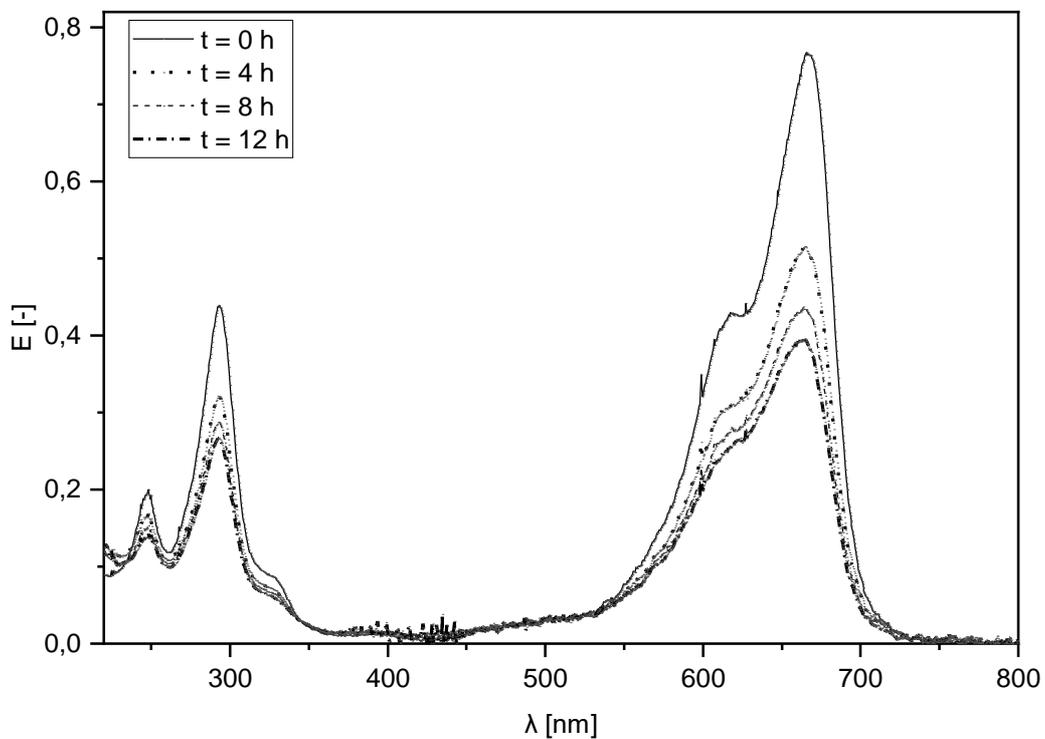


Abbildung A.26: UV-A Photolyse von 20 mg/l H_2O_2 in Reinstwasser (BF100b, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $V = 250 \text{ ml}$).

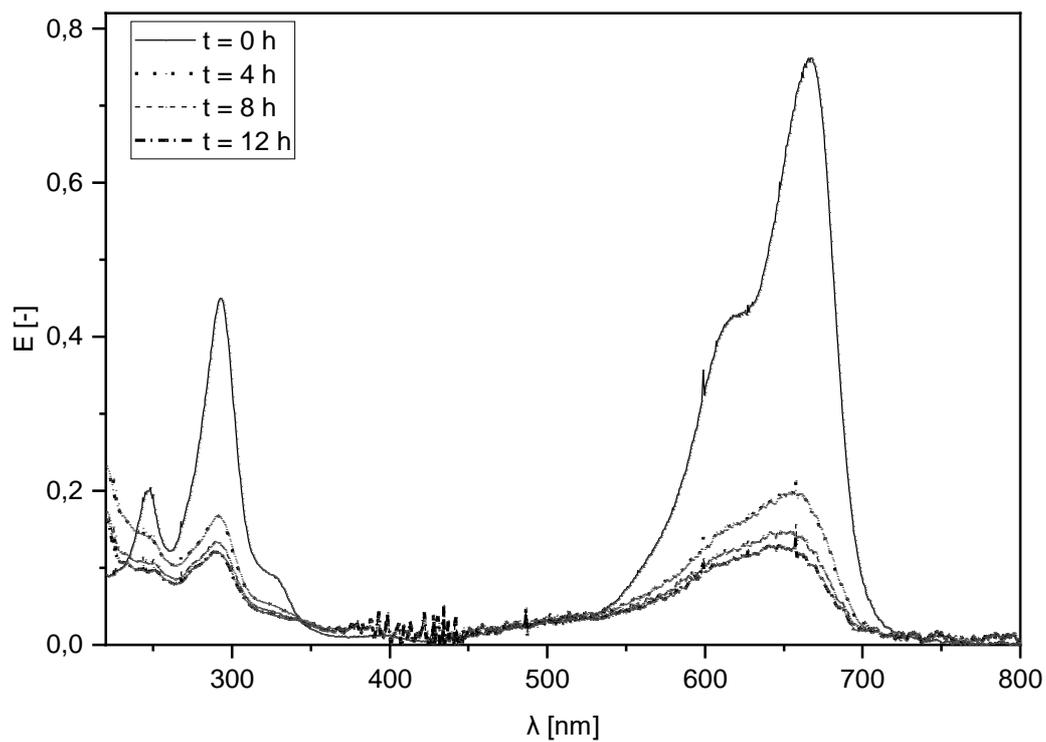


Abbildung A.27: UV-A Photolyse von 340 mg/l H₂O₂ in Reinstwasser (BF100b, C₀(MB) = 10 μmol/l, Q = 60 ml/min, V = 250 ml).

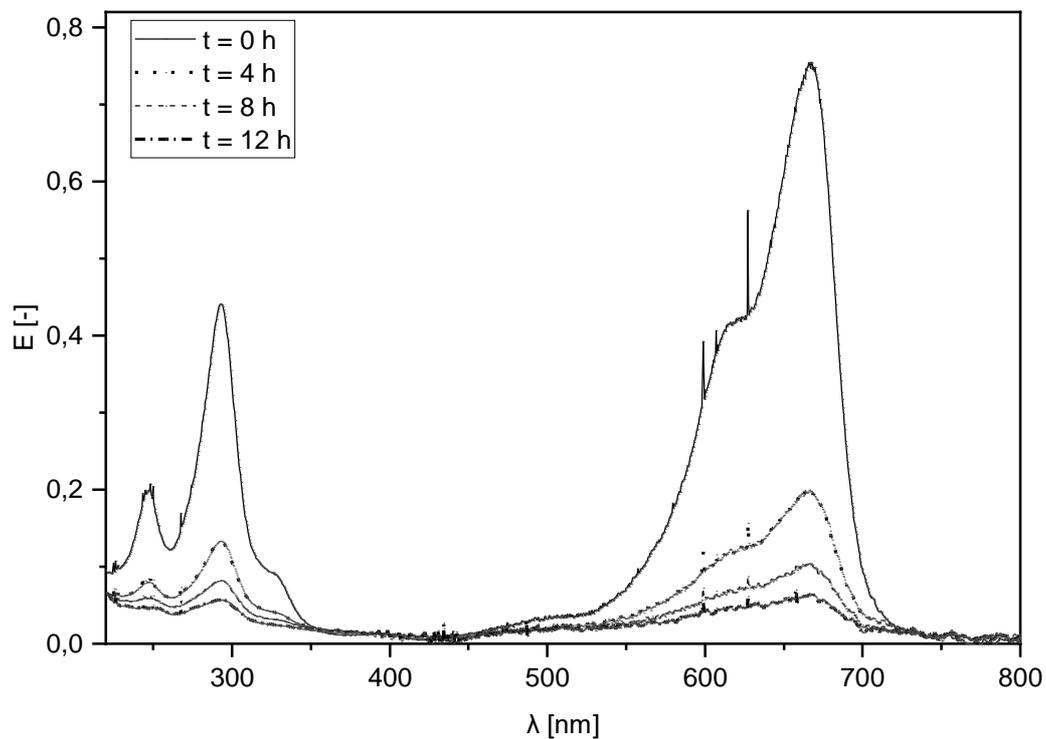


Abbildung A.28: UV-A Photokatalyse mit immobilisiertem TiO₂ in Reinstwasser (CS-BF100b, C₀(MB) = 10 μmol/l, Q = 60 ml/min, V = 250 ml).

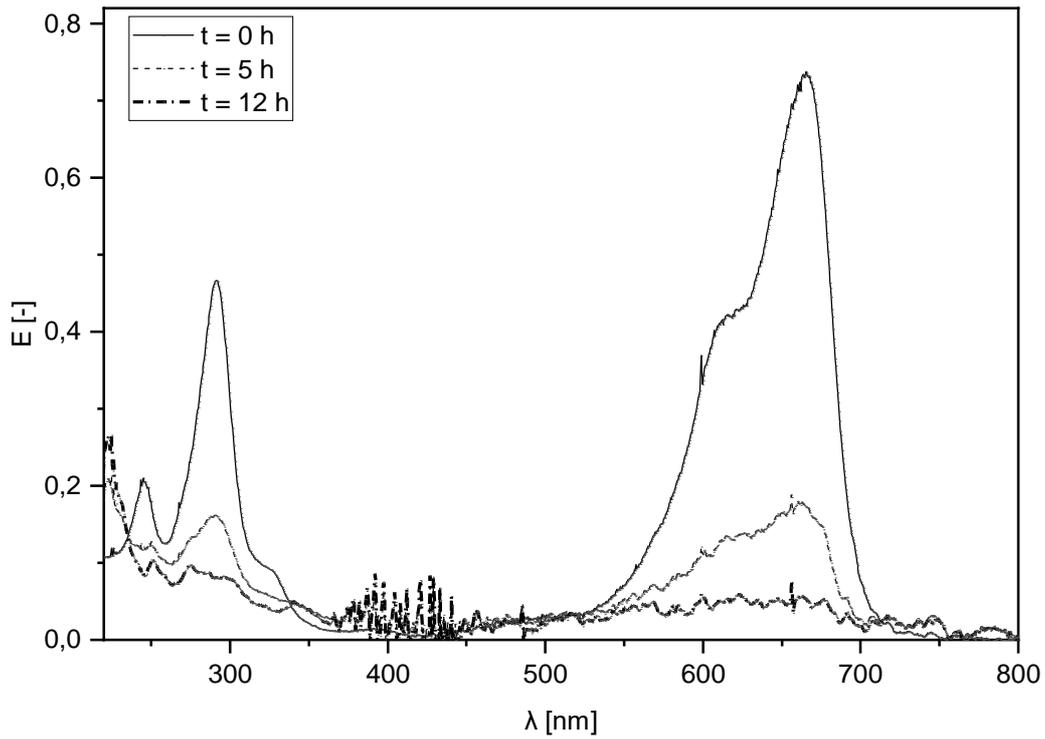


Abbildung A.29: UV-A Photokatalyse mit immobilisiertem TiO_2 in Brunnenwasser (CS-B100, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $V = 250 \text{ ml}$).

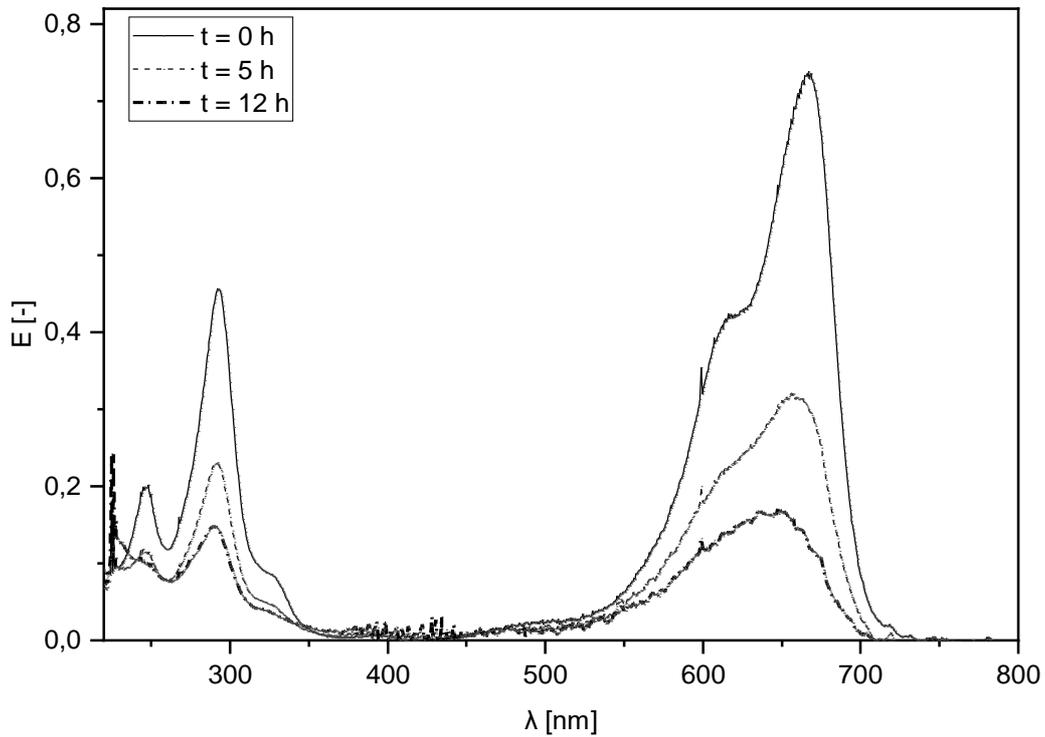
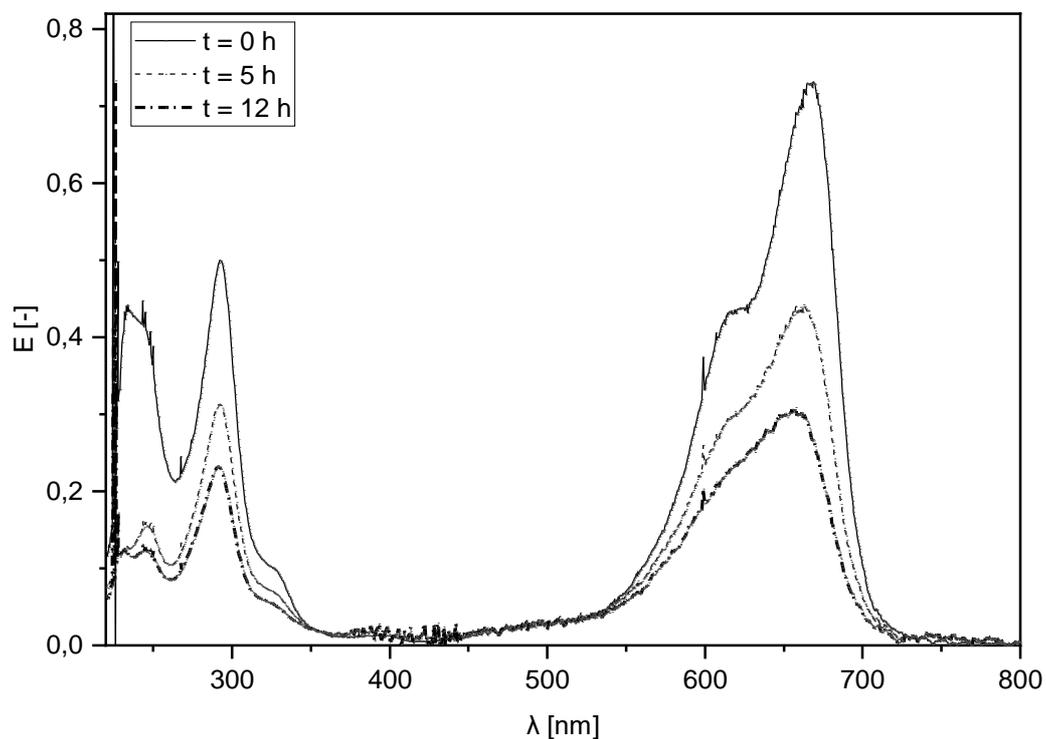
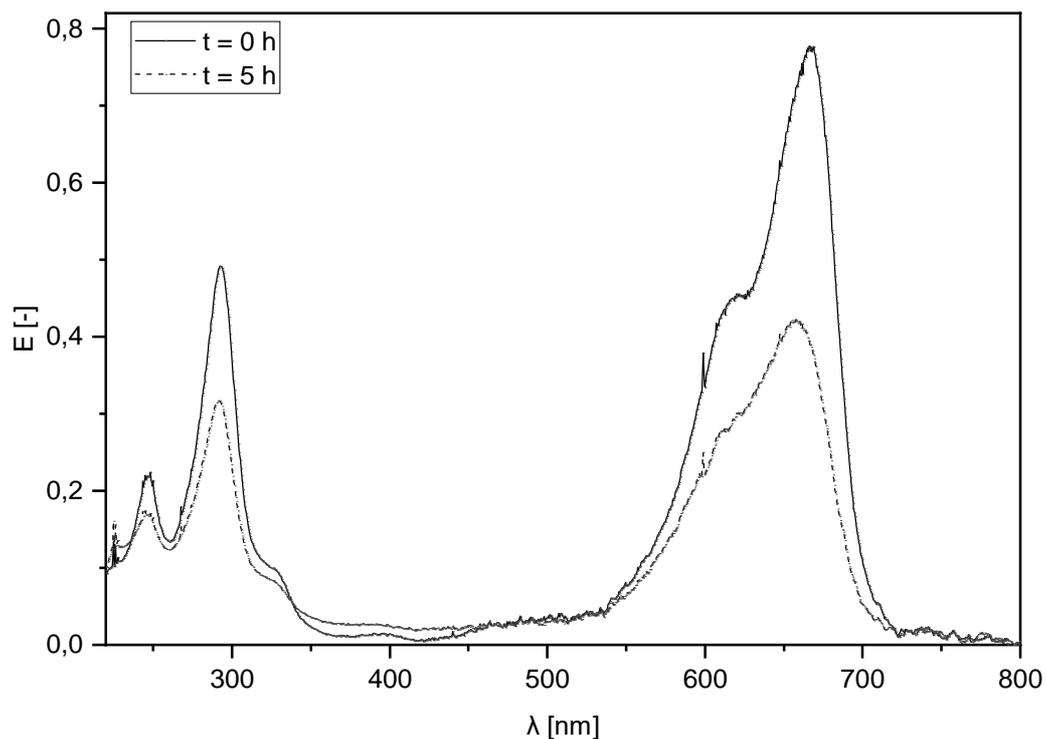


Abbildung A.30: UV-A Photokatalyse mit immobilisiertem TiO_2 in Mikrosiebablauf (CS-B100, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $V = 250 \text{ ml}$).



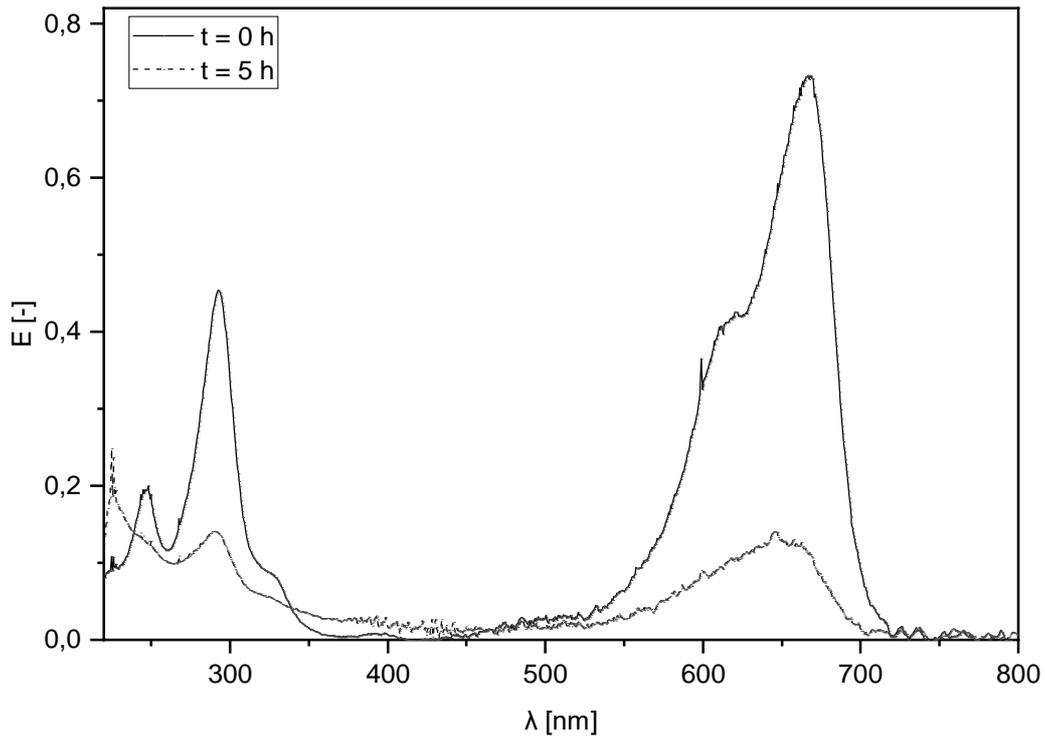


Abbildung A.33: UV-A Photokatalyse mit immobilisiertem TiO_2 in Brunnenwasser (CS-B100, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $V = 250 \text{ ml}$, $340 \text{ mg/l H}_2\text{O}_2$).

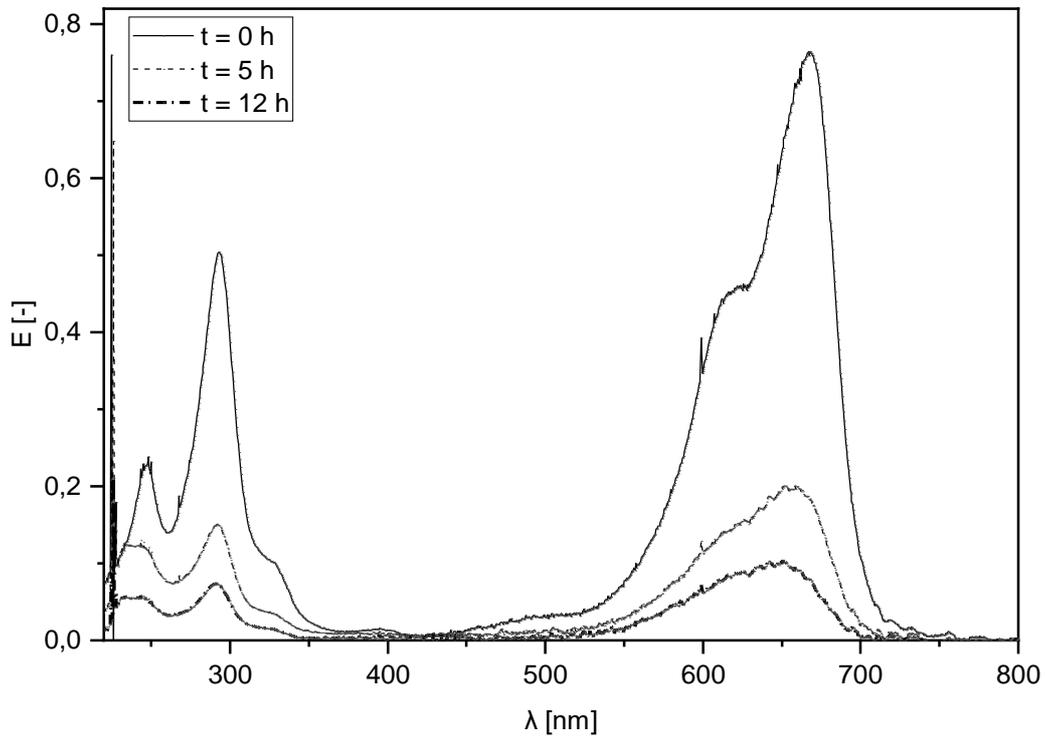


Abbildung A.34: UV-A Photokatalyse mit immobilisiertem TiO_2 in Mikrosiebablauf (CS-B100, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $V = 250 \text{ ml}$, $340 \text{ mg/l H}_2\text{O}_2$).

A.13 Oxidationskinetik bei der heterogenen Photokatalyse (Beispiel)

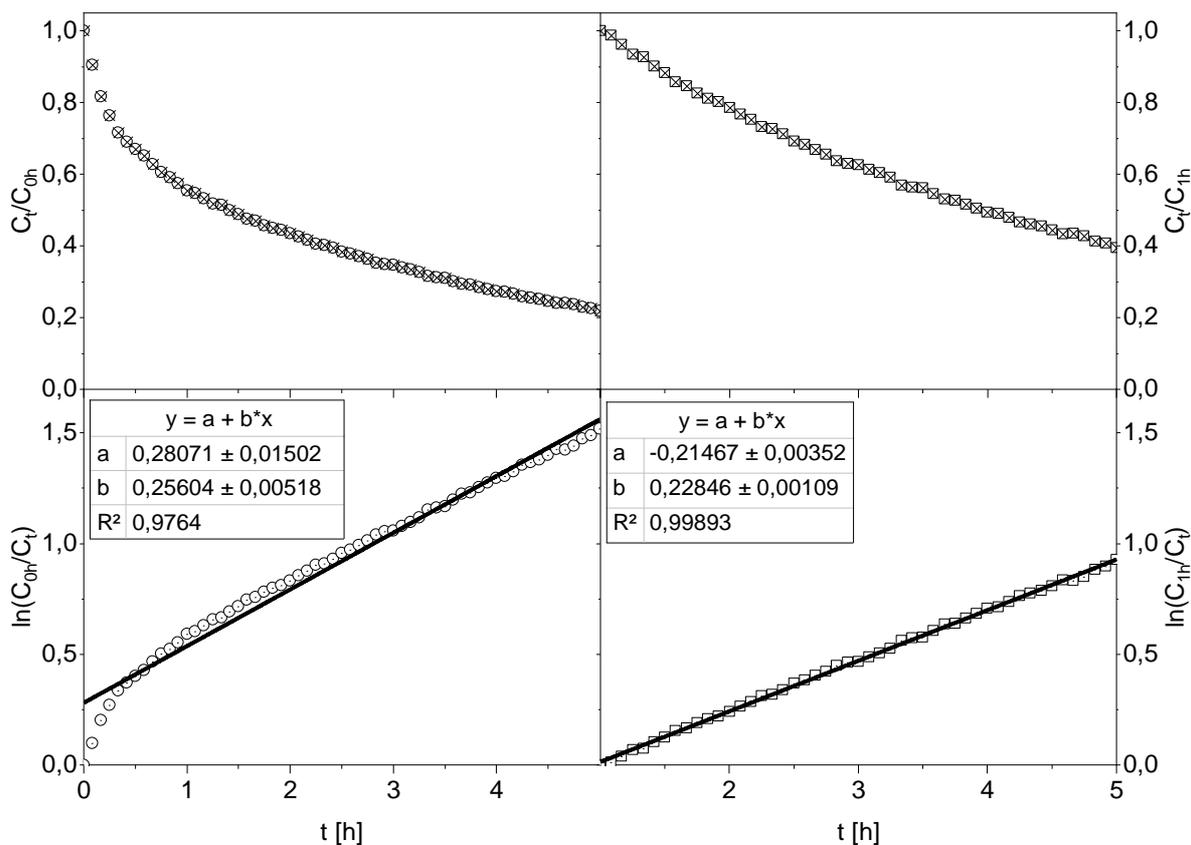


Abbildung A.35: Normierter Konzentrationsverlauf (oben) bei der photokatalytischen Entfärbung von Metylenblau sowie Bestimmung von k' als Steigung b der Regressionsgerade der entsprechenden \ln -Funktion (unten) für einen Versuchszeitraum von 5 h mit (links) und ohne (rechts) Berücksichtigung der ersten Stunde (CS-BF60b, $C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, $V = 250 \text{ ml}$).

A.14 Tabellarische Ergebnisdarstellung UV-A Photolyse

Tabelle A.15: UV-A Photolyse, $C_0 = 5 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ ·h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	5,7	0,014	0,933	50,85	0,029	0,118	0,228	1756,8
BF60b	16,1	0,041	0,976	17,11	0,087	0,314	0,017	591,0
BF100b	13,0	0,030	0,959	23,13	0,064	0,244	0,012	799,2
UC300b	10,4	0,028	0,916	25,08	0,059	0,193	0,021	866,6

Tabelle A.16: UV-A Photolyse, $C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ ·h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B****	4,6	0,012	0,784	82,45	0,023	0,176	0,366	2848,6
B10	5,6	0,014	0,923	47,86	0,031	0,197	0,171	1653,5
B50	10,8	0,032	0,956	21,41	0,065	0,436	0,189	739,7
B50b	8,1	0,017	0,930	41,17	0,036	0,322	0,096	1422,3
B100	4,3	0,011	0,622	63,68	0,023	0,180	0,085	2200,0
B150	6,5	0,005	0,323	127,5	0,012	0,270	0,034	4407,0
B200	13,7	0,040	0,900	17,18	0,083	0,570	0,062	593,5
BF60b***	7,0	0,015	0,848	48,35	0,031	0,256	0,014	1670,4
BF100b***	4,6	0,012	0,868	58,11	0,026	0,182	0,011	2007,5
UC*	4,9	0,012	0,905	59,73	0,026	0,206	0,340	2063,6
UC10	2,5	0,006	0,666	122,7	0,012	0,101	0,041	4240,5
UC50	6,9	0,017	0,941	40,97	0,036	0,290	0,054	1415,2
UC50b	7,6	0,016	0,942	44,29	0,034	0,289	0,039	1529,9
UC100*	4,2	0,013	0,836	56,36	0,021	0,209	0,043	1947,0
UC300	5,4	0,013	0,903	55,38	0,027	0,209	0,033	1913,3
UC300b**	4,6	0,011	0,847	65,11	0,023	0,184	0,020	2249,5
UC300o*	5,0	0,011	0,819	61,39	0,024	0,196	0,022	2120,9
UC300t	6,5	0,015	0,933	49,93	0,032	0,256	0,069	1725,0

* \emptyset (n = 2)** \emptyset (n = 3)*** \emptyset (n = 4)**** \emptyset (n = 5)

Tabelle A.17: UV-A Photolyse, $C_0 = 15 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ ·h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	6,4	0,017	0,795	40,02	0,037	0,369	0,816	1383,0
BF60b	8,4	0,018	0,913	38,64	0,038	0,454	0,025	1334,9
BF100b	3,8	0,011	0,803	64,32	0,023	0,185	0,014	2222,5
UC300b	5,2	0,015	0,815	47,46	0,031	0,264	0,033	1639,6

Tabelle A.18: UV-A Photolyse, $C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 30 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ ·h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ ·O)
BF60b	5,7	0,013	0,915	52,54	0,028	0,201	0,011	1815,3
BF100b	6,8	0,015	0,919	46,47	0,032	0,251	0,013	1605,6
UC300b	5,9	0,014	0,901	48,71	0,031	0,222	0,023	1683,0

Tabelle A.19: UV-A Photolyse, $C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 90 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ ·h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	6,1	0,015	0,908	46,92	0,032	0,197	0,354	1621,0
BF60b	8,9	0,021	0,944	32,73	0,045	0,288	0,016	1130,5
BF100b	5,5	0,014	0,920	49,62	0,030	0,201	0,011	1714,4
UC300b	5,1	0,012	0,864	55,87	0,027	0,188	0,022	1930,0

Tabelle A.20: UV-A Photolyse schnell pulsierend, $C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ ·h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	8,4	0,021	0,911	33,71	0,044	0,294	0,634	537,4
BF60b	6,3	0,015	0,901	46,64	0,032	0,214	0,023	743,6
BF100b	5,8	0,012	0,762	57,75	0,026	0,217	0,024	920,8
UC300b	4,7	0,013	0,890	54,09	0,027	0,163	0,036	862,4

Tabelle A.21: UV-A Photolyse langsam pulsierend, $C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m³·h)	η (‰)	EEO (kWh/m³·O)
B	3,8	0,009	0,724	75,85	0,020	0,151	0,406	1209,4
BF60b	9,6	0,021	0,925	33,27	0,045	0,355	0,037	530,4
BF100b	4,8	0,008	0,639	87,57	0,017	0,187	0,020	1396,3
UC300b	7,0	0,016	0,892	43,02	0,035	0,255	0,050	686,0

A.15 Tabellarische Ergebnisdarstellung UV-A/H₂O₂

Tabelle A.22: UV-A Photolyse von 20 mg/l H₂O₂, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 5 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	35,3	0,049	0,811	14,17	0,131	1,296	2,333	487,2
BF60b	35,3	0,058	0,890	12,05	0,154	1,300	0,070	414,6
BF100b	36,3	0,058	0,911	11,87	0,157	1,333	0,067	408,2
UC	36,7	0,057	0,842	12,25	0,152	1,327	2,052	421,1
UC300b	35,3	0,060	0,922	11,53	0,161	1,244	0,129	396,9
Ohne UV	31,7	0,021	0,290	32,44	0,107	1,088	n. a.	n. a.

Tabelle A.23: UV-A Photolyse von 20 mg/l H₂O₂, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	13,3	0,036	0,996	19,14	0,078	0,458	0,829	661,2
BF60b	17,4	0,046	0,989	15,13	0,100	0,614	0,033	522,6
BF100b	18,7	0,050	0,997	13,81	0,108	0,675	0,034	477,1
UC	16,4	0,042	0,991	16,67	0,091	0,549	0,849	575,8
UC300b	18,8	0,050	0,990	13,94	0,107	0,658	0,068	481,4
Ohne UV	2,5	0,003	0,527	239,5	0,006	0,077	n. a.	n. a.

Tabelle A.24: UV-A Photolyse von 340 mg/l H₂O₂, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 5 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	63,7	0,175	0,968	3,96	0,469	2,259	4,065	134,7
BF60b	77,1	0,261	0,984	2,66	0,698	2,813	0,152	89,5
BF100b	71,5	0,232	0,986	2,99	0,621	2,525	0,127	101,6
UC	65,0	0,188	0,978	3,68	0,504	2,350	3,635	125,5
UC300b	62,7	0,179	0,974	3,86	0,481	2,266	0,236	131,8
Ohne UV	47,4	0,062	0,705	11,17	0,310	1,710	n. a.	n. a.

Tabelle A.25: UV-A Photolyse von 340 mg/l H₂O₂, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R²	t_{1/2} (h)	Da₁	STY (mmol/m³·h)	η (‰)	EEO (kWh/m³·O)
B	46,1	0,151	0,988	4,58	0,324	1,377	2,479	157,8
BF60b	63,0	0,238	0,994	2,91	0,521	1,747	0,094	100,1
BF100b	57,0	0,211	0,993	3,28	0,453	1,662	0,083	113,0
UC	49,4	0,168	0,989	4,12	0,361	1,546	2,392	141,9
UC300b	46,8	0,158	0,991	4,39	0,339	1,482	0,154	151,3
Ohne UV	15,3	0,042	0,983	16,52	0,092	0,418	n. a.	n. a.

A.16 Tabellarische Ergebnisdarstellung Photo-Fenton-Oxidation

Tabelle A.26: 1,7 mg/l H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ = 1:2, C₀ = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 1 h, ohne pH-Regulierung

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B10 **	31,9	0,243	0,780	2,897	0,131	4,740	0,359	98,3
B50b *	40,9	0,238	0,584	3,268	0,128	7,263	0,212	109,4
B150 **	50,7	0,420	0,707	1,861	0,226	8,264	0,106	60,4
UC ***	40,5	0,309	0,715	2,407	0,166	6,300	0,812	80,7
UC10 *	28,0	0,171	0,703	4,167	0,092	4,388	0,134	142,0
UC50	34,1	0,184	0,631	3,769	0,099	5,144	0,096	127,5
UC100 **	41,8	0,296	0,674	2,516	0,159	6,814	0,136	83,7
UC300 ***	52,3	0,407	0,666	1,734	0,219	8,222	0,131	55,5
UC300b **	54,8	0,457	0,707	1,524	0,246	8,728	0,091	48,3
UC300o **	53,8	0,475	0,753	1,493	0,255	8,239	0,223	47,6
UC300t **	53,8	0,448	0,701	1,572	0,241	8,360	0,140	50,1
ohne UV	34,7	0,262	0,644	2,642	0,143	5,206	n. a.	n. a.

* Ø (n = 2) ** Ø (n = 3) *** Ø (n = 4)

Tabelle A.27: Paneel UC300b, 1,7 mg/l H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ = 1:2, C₀ = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 1 h, pH-Regulierung mit H₂SO₄ bzw. NaOH

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ ·O)
pH 2 *	93,1	2,219	0,932	0,313	1,194	14,289	0,149	5,0
pH 3 *	86,7	1,415	0,813	0,531	0,760	14,640	0,151	12,1
pH 10 *	57,7	0,320	0,286	2,169	0,172	7,188	0,075	69,4

* Ø (n = 2)

Tabelle A.28: 1,7 mg/l H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ = 1:2, C₀ = 2,5 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 1 h, pH 2

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	93,0	2,705	0,995	0,256	1,450	5,353	0,963	9,0
B10	96,2	3,061	0,964	0,226	1,641	4,916	0,371	4,8
B50	91,1	2,352	0,977	0,295	1,260	5,021	0,197	7,9
B50b	95,7	3,092	0,997	0,224	1,657	5,170	0,154	7,4
B100	88,9	2,184	0,958	0,317	1,171	4,520	0,155	8,6
B150	91,7	2,365	0,954	0,293	1,268	4,724	0,060	7,0
B200	95,2	2,985	0,999	0,232	1,600	5,592	0,054	7,7
BF60b	95,0	2,899	0,997	0,239	1,554	4,907	0,027	6,9
BF100b	92,0	2,488	0,998	0,279	1,334	4,596	0,023	8,8
UC	95,9	3,278	0,994	0,211	1,757	4,582	0,709	6,1
UC10	98,0	3,979	0,992	0,174	2,133	5,590	0,168	5,1
UC50	86,9	1,886	0,952	0,368	1,011	3,745	0,070	9,7
UC50b	90,6	2,268	0,957	0,306	1,216	4,766	0,064	7,3
UC100	94,4	2,685	0,980	0,258	1,439	5,232	0,105	7,1
UC300	93,0	2,477	0,980	0,280	1,328	4,900	0,078	7,5
UC300b	89,0	2,277	0,958	0,304	1,221	4,430	0,046	8,2
UC300o	91,9	2,428	0,995	0,285	1,302	4,773	0,128	8,5
UC300t	88,9	2,162	0,972	0,321	1,159	4,683	0,078	8,8

Tabelle A.29: 1,7 mg/l H₂O₂ (2 Dosierungen nach 0 und 30 min), Fe²⁺/H₂O₂ = 1:2, C₀ = 2,5 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 1 h, pH 2

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B10	93,0	2,705	0,995	0,256	1,450	5,353	0,404	9,0
B50	94,5	2,835	0,997	0,244	1,520	4,933	0,194	7,8
B50b	92,8	2,593	0,994	0,267	1,390	4,932	0,147	8,2
B150	91,7	2,606	0,993	0,266	1,397	4,666	0,060	8,7
B200	95,3	2,956	0,988	0,234	1,585	5,273	0,050	6,6
UC10	90,6	2,646	0,963	0,262	1,418	5,102	0,154	9,1
UC100	93,1	2,752	0,985	0,252	1,475	4,975	0,099	7,5

A.17 Tabellarische Ergebnisdarstellung TiO₂-Photokatalyse (suspendiert)

Tabelle A.30: TiO₂-Photokatalyse mit einer Suspension aus 10 mg/l P25, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 3 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B*	32,8	0,069	0,487	10,48	0,110	1,776	0,320	359,8
B10*	33,7	0,075	0,522	9,56	0,120	1,824	0,138	328,1
B50	39,5	0,085	0,490	8,17	0,136	2,101	0,083	279,1
B50b	46,1	0,116	0,577	6,00	0,183	2,487	0,074	203,8
B100	40,7	0,084	0,417	8,20	0,136	2,165	0,074	280,1
B150	41,1	0,095	0,569	7,33	0,152	2,261	0,029	250,3
B200	42,6	0,103	0,562	6,75	0,165	2,342	0,022	230,0
BF60b	39,6	0,095	0,588	7,27	0,153	2,117	0,011	248,3
BF100b*	42,6	0,085	0,643	8,66	0,171	1,794	0,009	296,2
UC	41,5	0,118	0,653	5,90	0,189	2,358	0,365	201,1
UC10*	24,9	0,066	0,733	10,85	0,105	0,982	0,030	373,7
UC50*	24,5	0,076	0,905	9,24	0,123	0,938	0,017	318,6
UC50b	46,7	0,123	0,642	5,62	0,195	2,520	0,034	191,0
UC100*	27,7	0,093	0,895	8,19	0,150	1,022	0,020	282,0
UC300	35,5	0,081	0,585	8,51	0,131	1,756	0,028	291,6
UC300b	36,1	0,101	0,768	6,83	0,163	1,708	0,018	234,2
UC300o*	28,6	0,082	0,790	9,35	0,131	1,331	0,036	321,8
UC300t*	32,9	0,108	0,866	6,76	0,174	1,496	0,025	232,4

* ∅ (n = 2)

Tabelle A.31: TiO₂-Photokatalyse mit einer Suspension aus 10 mg/l P25, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 3 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B*	5,8	0,028	0,894	25,16	0,044	0,225	0,040	869,6
B10*	5,5	0,027	0,894	25,94	0,043	0,209	0,017	896,5
B50	6,1	0,024	0,793	29,21	0,038	0,208	0,008	1009,2
B50b	12,7	0,066	0,976	10,56	0,104	0,424	0,013	365,6
B100	2,5	0,009	0,266	76,45	0,015	0,081	0,004	2641,3
B150	9,6	0,046	0,938	15,18	0,073	0,345	0,004	524,9
B200	7,7	0,038	0,959	18,25	0,061	0,265	0,003	630,9

Anhang

BF60b	10,7	0,054	0,940	12,74	0,088	0,385	0,002	440,5
BF100b*	11,3	0,043	0,962	16,28	0,090	0,288	0,002	562,8
UC	9,2	0,050	0,831	13,98	0,080	0,339	0,056	483,5
UC10*	7,2	0,034	0,874	32,60	0,055	0,217	0,007	1126,5
UC50*	11,3	0,059	0,963	12,59	0,094	0,365	0,007	435,6
UC50b	14,4	0,078	0,985	8,86	0,124	0,481	0,006	307,1
UC100*	13,1	0,064	0,826	11,59	0,103	0,385	0,008	400,9
UC300	7,4	0,040	0,943	17,52	0,064	0,257	0,004	605,8
UC300b	11,7	0,063	0,962	11,00	0,101	0,401	0,004	380,8
UC300o*	9,2	0,051	0,969	13,95	0,081	0,307	0,009	482,6
UC300t*	15,1	0,080	0,985	8,70	0,128	0,489	0,008	301,3

* $\bar{\sigma}$ (n = 2)

Tabelle A.32: TiO₂-Photokatalyse mit einer Suspension aus 20 mg/l P25, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 3 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R²	t_{1/2} (h)	Da₁	STY (mmol/m³·h)	η (%)	EEO (kWh/m³·O)
B	36,6	0,095	0,542	7,26	0,145	2,080	0,374	248,4
B10	44,9	0,118	0,616	5,85	0,191	2,454	0,185	199,1
B50*	43,6	0,122	0,634	6,06	0,196	2,394	0,094	206,5
B50b	40,0	0,090	0,485	7,71	0,144	2,141	0,074	263,6
B100	47,0	0,125	0,669	5,59	0,202	2,602	0,033	190,0
B150*	50,0	0,136	0,615	5,16	0,218	2,767	0,026	174,7
B200*	42,1	0,081	0,434	8,59	0,130	2,358	0,013	293,6
BF60b	43,1	0,085	0,417	8,19	0,136	2,414	0,012	279,5
BF100b	41,0	0,099	0,543	7,01	0,159	2,221	0,344	239,2
UC	25,9	0,074	0,781	9,84	0,119	1,022	0,031	338,7
UC10*	24,4	0,083	0,848	8,39	0,133	0,962	0,018	289,2
UC50*	30,0	0,101	0,953	6,86	0,163	0,970	0,018	236,1
UC50b	47,9	0,151	0,746	4,60	0,242	2,686	0,036	156,3
UC100*	29,7	0,112	0,931	6,28	0,175	1,237	0,025	216,3
UC300	33,2	0,072	0,564	9,65	0,116	1,564	0,025	331,1
UC300b	30,5	0,085	0,800	8,15	0,137	1,540	0,016	280,1
UC300o	41,6	0,103	0,577	6,74	0,163	2,210	0,059	229,9
UC300t	43,9	0,123	0,722	5,65	0,194	2,332	0,039	192,6

* $\bar{\sigma}$ (n = 2)

Tabelle A.33: TiO₂-Photokatalyse mit einer Suspension aus 20 mg/l P25, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 3 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	5,6	0,033	0,936	20,89	0,050	0,213	0,041	722,0
B10	8,8	0,049	0,892	14,14	0,079	0,294	0,027	489,3
B50*	7,2	0,031	0,769	22,44	0,050	0,257	0,010	775,5
B50b	14,9	0,076	0,975	9,15	0,122	0,505	0,020	316,8
B100	5,9	0,021	0,646	32,56	0,034	0,200	0,007	1125,2
B150*	14,0	0,071	0,930	10,12	0,114	0,477	0,006	350,3
B200*	11,7	0,059	0,944	11,78	0,096	0,365	0,003	407,6
BF60b	9,2	0,041	0,829	17,00	0,066	0,329	0,002	587,8
BF100b	6,6	0,037	0,875	18,60	0,060	0,227	0,001	643,3
UC	7,0	0,040	0,690	17,23	0,065	0,242	0,041	595,8
UC10*	9,1	0,040	0,708	28,62	0,064	0,277	0,008	989,2
UC50*	12,6	0,064	0,883	12,53	0,103	0,365	0,007	433,3
UC50b	15,3	0,083	0,984	8,39	0,133	0,529	0,007	290,8
UC100*	13,1	0,083	0,924	8,37	0,130	0,436	0,009	289,9
UC300	8,2	0,040	0,937	17,54	0,064	0,281	0,004	606,5
UC300b	10,8	0,057	0,971	12,15	0,092	0,425	0,004	420,2
UC300o	8,4	0,046	0,956	15,08	0,073	0,286	0,008	521,4
UC300t	14,7	0,076	0,983	9,12	0,120	0,514	0,009	315,6

* Ø (n = 2)

Tabelle A.34: TiO₂-Photokatalyse mit einer Suspension aus 50 mg/l P25, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 3 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	42,6	0,110	0,653	6,31	0,177	2,326	0,418	215,4
B10	30,2	0,076	0,658	9,17	0,122	1,299	0,098	315,4
B50	42,8	0,114	0,604	6,10	0,183	2,302	0,091	208,1
B50b	50,4	0,167	0,778	4,14	0,269	2,622	0,103	140,5
B100	41,6	0,111	0,587	6,25	0,178	2,237	0,077	213,1
B150*	53,9	0,183	0,770	3,92	0,284	3,032	0,039	132,5
B200*	56,3	0,190	0,744	3,74	0,306	3,067	0,029	125,9
BF60b	47,1	0,128	0,662	5,42	0,206	2,646	0,014	184,2
BF100b	47,4	0,127	0,625	5,47	0,204	2,662	0,013	185,8

UC	45,7	0,124	0,581	5,57	0,200	2,502	0,387	189,3
UC10	37,1	0,089	0,570	7,81	0,143	1,997	0,060	267,3
UC50	41,1	0,135	0,817	5,14	0,217	1,876	0,035	175,9
UC50b	49,8	0,161	0,788	4,31	0,259	2,590	0,035	146,2
UC100*	38,9	0,152	0,908	4,55	0,245	1,596	0,032	156,5
UC300	36,1	0,102	0,652	6,82	0,154	1,817	0,029	233,5
UC300b	38,8	0,110	0,762	6,29	0,177	1,740	0,018	215,1
UC300o	48,3	0,125	0,594	5,52	0,202	2,582	0,069	187,4
UC300t	46,9	0,127	0,656	5,46	0,204	2,510	0,042	185,6

* Ø (n = 2)

Tabelle A.35: TiO₂-Photokatalyse mit einer Suspension aus 50 mg/l P25, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 3 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R²	t_{1/2} (h)	Da₁	STY (mmol/m³·h)	η (%)	EEO (kWh/m³·O)
B	11,5	0,057	0,906	12,24	0,091	0,409	0,074	423,3
B10	10,5	0,052	0,961	13,33	0,084	0,353	0,027	461,1
B50	12,2	0,045	0,707	15,55	0,072	0,425	0,017	537,7
B50b	19,7	0,098	0,974	7,09	0,157	0,634	0,025	245,8
B100	7,8	0,036	0,760	19,48	0,057	0,265	0,009	673,2
B150*	20,4	0,113	0,952	6,41	0,175	0,659	0,008	222,7
B200*	20,1	0,098	0,933	7,20	0,157	0,589	0,006	249,6
BF60b	15,1	0,065	0,861	10,59	0,105	0,529	0,003	366,5
BF100b	11,5	0,060	0,962	11,52	0,097	0,385	0,002	398,7
UC	8,2	0,045	0,800	15,51	0,072	0,265	0,041	536,5
UC10	6,2	0,018	0,273	39,24	0,028	0,225	0,007	1355,7
UC50	18,2	0,087	0,796	7,98	0,140	0,601	0,011	276,3
UC50b	18,9	0,101	0,991	6,89	0,162	0,609	0,008	239,1
UC100*	23,6	0,141	0,823	4,95	0,213	0,877	0,018	172,1
UC300	9,8	0,055	0,893	12,56	0,084	0,348	0,006	434,4
UC300b	12,5	0,067	0,894	10,32	0,108	0,393	0,004	357,1
UC300o	11,3	0,057	0,931	12,15	0,092	0,353	0,009	420,3
UC300t	13,0	0,071	0,929	9,81	0,114	0,426	0,007	339,6

* Ø (n = 2)

Tabelle A.36: TiO₂-Photokatalyse mit einer Suspension aus 100 mg/l P25, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 3 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	50,0	0,136	0,669	5,11	0,218	2,799	0,504	173,2
B10	48,9	0,133	0,663	5,20	0,214	2,735	0,206	176,2
B50	54,6	0,148	0,588	4,69	0,238	3,119	0,123	157,9
B50b	65,4	0,220	0,725	3,15	0,348	3,621	0,108	104,1
B100	54,8	0,140	0,532	4,96	0,225	3,136	0,108	167,2
B150	63,2	0,210	0,785	3,30	0,338	3,504	0,045	109,9
B200	62,5	0,202	0,737	3,43	0,325	3,464	0,033	113,9
BF60b	58,5	0,166	0,611	4,19	0,266	3,136	0,017	139,9
BF100b	57,2	0,161	0,579	4,31	0,258	3,063	0,015	144,4
UC	50,9	0,129	0,605	5,38	0,207	2,791	0,432	181,9
UC10*	44,7	0,140	0,814	5,06	0,221	1,949	0,059	172,9
UC50*	46,9	0,163	0,890	4,29	0,258	2,059	0,038	146,3
UC50b	67,2	0,238	0,769	2,91	0,377	3,719	0,050	96,0
UC100	55,4	0,239	0,902	2,90	0,352	2,817	0,056	98,4
UC300	42,5	0,110	0,761	6,31	0,177	2,109	0,033	215,3
UC300b	43,4	0,129	0,852	5,37	0,208	2,021	0,021	183,3
UC300o	52,6	0,179	0,779	3,87	0,280	2,813	0,076	131,1
UC300t	56,8	0,224	0,839	3,09	0,370	2,871	0,048	104,7

* Ø (n = 2)

Tabelle A.37: TiO₂-Photokatalyse mit einer Suspension aus 100 mg/l P25, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 3 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	16,9	0,082	0,921	8,43	0,132	0,569	0,102	292,0
B10	16,0	0,086	0,900	8,09	0,138	0,545	0,041	280,4
B50	18,4	0,092	0,891	7,52	0,148	0,585	0,023	260,8
B50b	25,2	0,159	0,903	4,36	0,251	0,673	0,023	152,9
B100	14,4	0,067	0,668	10,30	0,108	0,443	0,017	356,6
B150	30,4	0,177	0,899	3,91	0,285	0,890	0,011	137,0
B200	25,8	0,170	0,944	4,08	0,273	0,730	0,007	143,1
BF60b	16,3	0,084	0,715	8,28	0,135	0,438	0,003	287,1
BF100b	18,5	0,091	0,874	7,66	0,146	0,521	0,003	265,2

UC	16,2	0,070	0,765	9,86	0,113	0,521	0,081	341,4
UC10*	18,0	0,105	0,864	6,62	0,167	0,533	0,017	230,1
UC50*	21,0	0,132	0,921	5,24	0,210	0,619	0,012	182,7
UC50b	32,8	0,183	0,893	3,78	0,290	0,889	0,012	132,5
UC100	28,7	0,150	0,844	4,62	0,221	0,910	0,018	160,9
UC300	15,6	0,086	0,940	8,04	0,139	0,538	0,009	278,7
UC300b	20,5	0,111	0,976	6,23	0,179	0,682	0,007	216,5
UC300o	21,1	0,104	0,901	6,67	0,162	0,678	0,018	231,8
UC300t	26,1	0,132	0,917	5,26	0,218	0,781	0,013	183,0

* Ø (n = 2)

Tabelle A.38: TiO₂-Photokatalyse mit einer Suspension aus 200 mg/l P25, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 3 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R²	t_{1/2} (h)	Da₁	STY (mmol/m³·h)	η (%)	EEO (kWh/m³·O)
B	68,7	0,279	0,814	2,48	0,449	3,793	0,683	81,8
B10	66,6	0,272	0,798	2,55	0,438	3,681	0,278	84,0
B50	64,4	0,231	0,734	3,00	0,372	3,593	0,141	99,2
B50b	76,7	0,345	0,815	2,01	0,539	4,289	0,128	64,7
B100	63,2	0,216	0,689	3,21	0,347	3,528	0,121	106,5
B150	75,6	0,345	0,814	2,01	0,555	4,146	0,053	64,9
B200	74,6	0,353	0,779	1,96	0,536	4,330	0,041	63,2
BF60b	74,6	0,326	0,787	2,12	0,525	4,098	0,022	67,8
BF100b	74,3	0,319	0,745	2,17	0,514	4,082	0,020	69,3
UC	64,8	0,229	0,763	3,03	0,368	3,488	0,540	100,2
UC10*	64,8	0,253	0,812	2,78	0,397	3,245	0,098	92,1
UC50*	68,7	0,293	0,854	2,40	0,460	3,428	0,064	79,2
UC50b	77,7	0,370	0,831	1,88	0,578	4,347	0,058	60,1
UC100**	64,2	0,429	0,736	1,79	0,440	4,687	0,096	59,1
UC300	45,9	0,145	0,817	4,78	0,233	1,957	0,031	162,6
UC300b	56,9	0,234	0,867	2,96	0,334	2,544	0,026	100,1
UC300o	72,4	0,332	0,838	2,09	0,534	3,849	0,103	68,4
UC300t	78,1	0,407	0,864	1,70	0,655	4,154	0,069	55,3

* Ø (n = 2)

** Ø (n = 3)

Tabelle A.39: TiO_2 -Photokatalyse mit einer Suspension aus 200 mg/l P25, $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 3 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY ($\text{mmol/m}^3 \cdot \text{h}$)	η (%)	EEO ($\text{kWh/m}^3 \cdot \text{O}$)
B	35,3	0,199	0,930	3,49	0,319	0,946	0,170	122,5
B10	30,5	0,180	0,945	3,86	0,289	0,810	0,061	135,0
B50	24,2	0,147	0,873	4,71	0,237	0,637	0,026	164,7
B50b	41,5	0,225	0,872	3,08	0,351	0,924	0,028	108,9
B100	24,5	0,128	0,914	5,43	0,205	0,666	0,023	188,7
B150	36,5	0,242	0,850	2,87	0,389	0,782	0,010	102,3
B200	34,1	0,234	0,831	2,97	0,355	0,784	0,008	105,4
BF60b	35,1	0,201	0,874	3,45	0,323	0,754	0,004	120,7
BF100b	34,6	0,204	0,794	3,40	0,328	0,746	0,004	119,2
UC	26,7	0,137	0,902	5,05	0,221	0,690	0,107	175,8
UC10*	33,0	0,219	0,914	3,16	0,343	0,861	0,028	111,8
UC50*	34,1	0,228	0,893	3,06	0,355	0,806	0,016	108,2
UC50b	40,3	0,270	0,819	2,57	0,422	0,848	0,011	92,3
UC100**	37,2	0,314	0,659	3,05	0,302	1,895	0,038	106,4
UC300	17,5	0,101	0,862	6,85	0,163	0,489	0,008	237,6
UC300b	30,7	0,199	0,945	3,49	0,284	0,857	0,009	122,7
UC300o	38,4	0,219	0,874	3,16	0,353	0,914	0,025	111,5
UC300t	48,4	0,276	0,865	2,51	0,444	1,091	0,018	89,4

* \emptyset (n = 2)** \emptyset (n = 3)

Tabelle A.40: TiO_2 -Photokatalyse mit einer Suspension aus 200 mg/l P25/20, $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 3 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY ($\text{mmol/m}^3 \cdot \text{h}$)	η (%)	EEO ($\text{kWh/m}^3 \cdot \text{O}$)
B	50,4	0,150	0,664	4,62	0,228	2,938	0,529	156,1
B10	39,7	0,109	0,645	6,36	0,166	2,352	0,177	217,0
B50	45,3	0,106	0,585	6,56	0,170	2,542	0,100	223,4
B50b	45,9	0,135	0,721	5,15	0,217	2,566	0,076	174,9
B100	52,0	0,149	0,676	4,64	0,240	2,919	0,100	157,0
B150	36,3	0,093	0,671	7,47	0,149	1,917	0,024	255,8
B200	48,9	0,153	0,787	4,52	0,247	2,582	0,025	153,3
BF60b	46,0	0,126	0,644	5,51	0,202	2,438	0,013	187,1
BF100b	55,1	0,177	0,733	3,92	0,284	2,919	0,015	132,0

UC	58,2	0,164	0,615	4,24	0,263	3,200	0,495	141,9
UC10	56,4	0,178	0,732	3,90	0,286	3,200	0,096	130,9
UC50	47,7	0,135	0,645	5,13	0,217	2,582	0,048	173,7
UC50b	48,2	0,137	0,768	5,05	0,221	2,510	0,034	171,5
UC100	52,4	0,162	0,684	4,27	0,247	3,040	0,061	144,0
UC300	56,7	0,166	0,726	4,18	0,267	3,111	0,049	140,5
UC300b	48,2	0,145	0,729	4,77	0,234	2,622	0,027	161,7
UC300o	48,9	0,144	0,625	4,80	0,219	2,853	0,077	162,5
UC300t	49,9	0,141	0,695	4,91	0,214	2,895	0,048	166,4

Tabelle A.41: TiO_2 -Photokatalyse mit einer Suspension aus 200 mg/l P25/20, $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 3 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_I	STY (mmol/m³·h)	η (%)	EEO (kWh/m³·O)
B	13,7	0,082	0,979	8,42	0,125	0,459	0,083	291,8
B10	9,1	0,053	0,941	13,08	0,080	0,357	0,027	452,4
B50	13,0	0,057	0,800	12,26	0,091	0,457	0,018	424,1
B50b	13,7	0,079	0,982	8,75	0,127	0,481	0,014	303,2
B100	17,2	0,091	0,985	7,59	0,147	0,561	0,019	263,2
B150	9,3	0,053	0,944	13,03	0,086	0,345	0,004	450,8
B200	17,0	0,097	0,990	7,18	0,155	0,553	0,005	249,1
BF60b	12,3	0,071	0,963	9,76	0,114	0,401	0,002	337,8
BF100b	19,5	0,113	0,992	6,11	0,182	0,577	0,003	212,4
UC	15,6	0,082	0,620	8,49	0,131	0,444	0,084	294,4
UC10	18,7	0,104	0,973	6,69	0,167	0,569	0,017	232,3
UC50	12,2	0,073	0,963	9,46	0,118	0,393	0,007	327,6
UC50b	17,6	0,094	0,984	7,38	0,151	0,577	0,008	255,8
UC100	15,1	0,081	0,957	8,53	0,123	0,492	0,010	295,4
UC300	20,6	0,118	0,983	5,88	0,189	0,624	0,010	204,7
UC300b	12,9	0,069	0,972	9,98	0,112	0,417	0,004	345,5
UC300o	9,5	0,059	0,942	11,76	0,090	0,314	0,008	406,9
UC300t	19,9	0,097	0,903	7,16	0,147	0,722	0,012	248,1

Tabelle A.42: TiO_2 -Photokatalyse mit einer Suspension aus 200 mg/l P25 + Fe^{3+} ,
 $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 3 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY ($\text{mmol/m}^3\cdot\text{h}$)	η (%)	EEO ($\text{kWh/m}^3\cdot\text{O}$)
B	39,2	0,084	0,448	8,29	0,135	2,237	0,403	283,3
B10	26,1	0,055	0,525	12,60	0,088	1,395	0,105	433,6
B50	30,5	0,066	0,577	10,57	0,105	1,684	0,066	363,2
B50b	32,3	0,088	0,688	7,87	0,142	1,724	0,051	270,2
B100	37,4	0,089	0,566	7,80	0,143	2,061	0,071	266,9
B150	40,5	0,103	0,623	6,72	0,166	2,229	0,028	229,4
B200	46,3	0,130	0,661	5,31	0,210	2,550	0,024	180,5
BF60b	34,5	0,104	0,768	6,68	0,167	1,844	0,010	228,9
BF100b	43,3	0,145	0,775	4,78	0,233	2,318	0,012	163,2
UC	33,8	0,084	0,502	8,24	0,120	2,084	0,322	282,3
UC10	37,3	0,082	0,501	8,46	0,132	2,045	0,062	289,6
UC50	27,3	0,070	0,651	9,97	0,106	1,511	0,028	342,8
UC50b	31,1	0,085	0,636	8,11	0,137	1,628	0,022	278,4
UC100	35,4	0,077	0,527	8,98	0,124	1,973	0,039	307,6
UC300	34,0	0,075	0,640	9,22	0,121	1,876	0,030	316,6
UC300b	42,4	0,111	0,618	6,24	0,179	2,366	0,025	212,8
UC300o	38,4	0,096	0,494	7,22	0,129	2,627	0,071	246,9
UC300t	36,2	0,112	0,699	6,19	0,160	2,246	0,038	212,1

Tabelle A.43: TiO_2 -Photokatalyse mit einer Suspension aus 200 mg/l P25 + Fe^{3+} ,
 $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 3 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY ($\text{mmol/m}^3\cdot\text{h}$)	η (%)	EEO ($\text{kWh/m}^3\cdot\text{O}$)
B	7,7	0,037	0,876	18,74	0,059	0,289	0,052	647,8
B10	5,9	0,031	0,929	22,40	0,050	0,249	0,019	774,2
B50	6,8	0,038	0,965	18,07	0,062	0,281	0,011	624,9
B50b	9,8	0,060	0,907	11,57	0,096	0,393	0,012	400,4
B100	8,9	0,050	0,976	13,85	0,080	0,337	0,012	479,1
B150	7,0	0,034	0,854	20,65	0,054	0,249	0,003	713,9
B200	10,2	0,053	0,981	13,12	0,085	0,337	0,003	453,7
BF60b	10,8	0,064	0,982	10,82	0,103	0,425	0,002	374,6
BF100b	15,1	0,086	0,986	8,02	0,139	0,537	0,003	278,1

UC	7,0	0,044	0,741	15,73	0,063	0,309	0,052	544,1
UC10	8,5	0,030	0,552	23,47	0,047	0,321	0,010	811,1
UC50	6,9	0,033	0,902	21,07	0,050	0,297	0,006	728,2
UC50b	7,4	0,034	0,901	20,21	0,055	0,289	0,004	698,6
UC100	6,1	0,032	0,940	21,39	0,052	0,233	0,005	739,2
UC300	11,3	0,043	0,762	15,96	0,070	0,465	0,007	551,9
UC300b	10,5	0,054	0,946	12,87	0,087	0,377	0,004	445,1
UC300o	8,6	0,051	0,539	13,72	0,068	0,396	0,011	474,7
UC300t	10,6	0,062	0,964	11,26	0,088	0,469	0,008	389,6

Tabelle A.44: TiO_2 -Photokatalyse mit einer Suspension aus 200 mg/l KC7000, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 3 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m³·h)	η (%)	EEO (kWh/m³·O)
B	55,9	0,177	0,696	3,91	0,285	3,111	0,560	131,8
B10	57,5	0,221	0,885	3,14	0,335	3,430	0,259	106,7
B50	45,5	0,190	0,899	3,65	0,272	2,752	0,108	125,2
B50b	59,6	0,220	0,839	3,15	0,354	3,360	0,100	106,6
B100	51,3	0,214	0,907	3,24	0,325	2,921	0,100	110,7
B150	53,7	0,233	0,812	2,98	0,354	3,158	0,043	101,6
B200	56,1	0,282	0,834	2,46	0,403	3,430	0,034	83,2
BF60b	52,4	0,215	0,868	3,23	0,346	2,864	0,016	110,0
BF100b	54,2	0,222	0,807	3,13	0,356	3,031	0,016	106,0
UC	57,9	0,224	0,842	3,10	0,359	3,184	0,492	105,1
UC10	59,3	0,244	0,802	2,84	0,370	3,456	0,104	95,7
UC50	51,3	0,242	0,883	2,86	0,368	3,279	0,068	98,2
UC50b	59,5	0,256	0,841	2,71	0,412	3,263	0,045	92,3
UC100	58,7	0,246	0,843	2,81	0,396	3,232	0,065	94,8
UC300	52,4	0,202	0,812	3,43	0,307	3,006	0,048	116,9
UC300b	62,4	0,278	0,793	2,50	0,446	3,432	0,036	83,8
UC300o	57,1	0,210	0,800	3,30	0,337	3,176	0,085	111,2
UC300t	56,1	0,211	0,848	3,29	0,339	3,039	0,051	111,5

Tabelle A.45: TiO_2 -Photokatalyse mit einer Suspension aus 200 mg/l KC7000, $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 3 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_I	STY ($\text{mmol/m}^3\cdot\text{h}$)	η (%)	EEO ($\text{kWh/m}^3\cdot\text{O}$)
B	17,3	0,065	0,461	10,73	0,104	0,531	0,111	371,5
B10	28,0	0,170	0,766	4,07	0,259	1,023	0,085	143,1
B50	27,0	0,174	0,869	3,97	0,249	1,218	0,048	139,2
B50b	36,0	0,192	0,849	3,61	0,309	1,283	0,038	126,8
B100	25,2	0,176	0,818	3,93	0,268	1,007	0,042	138,3
B150	28,4	0,154	0,774	4,50	0,234	1,002	0,013	157,2
B200	30,2	0,183	0,725	3,79	0,262	1,101	0,011	132,0
BF60b	36,2	0,169	0,874	4,11	0,271	1,459	0,008	142,5
BF100b	18,3	0,103	0,602	6,71	0,166	0,597	0,004	233,3
UC	29,5	0,147	0,833	4,73	0,236	0,970	0,150	165,0
UC10	24,2	0,132	0,707	5,24	0,201	0,780	0,026	182,7
UC50	34,6	0,188	0,823	3,69	0,285	1,443	0,027	128,9
UC50b	33,9	0,207	0,607	3,34	0,333	1,316	0,023	118,4
UC100	24,9	0,158	0,830	4,38	0,254	0,770	0,016	153,3
UC300	33,7	0,179	0,670	3,88	0,271	1,384	0,022	135,5
UC300b	27,5	0,154	0,899	4,50	0,248	0,795	0,009	157,2
UC300o	27,3	0,143	0,806	4,84	0,230	0,898	0,024	168,3
UC300t	32,9	0,170	0,890	4,08	0,273	1,163	0,019	142,4

Tabelle A.46: TiO_2 -Photokatalyse mit einer Suspension aus 200 mg/l KC7050, $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 3 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_I	STY ($\text{mmol/m}^3\cdot\text{h}$)	η (%)	EEO ($\text{kWh/m}^3\cdot\text{O}$)
B	50,4	0,183	0,840	3,79	0,294	2,654	0,478	129,0
B10	46,7	0,180	0,923	3,85	0,289	2,678	0,202	131,9
B50	46,7	0,176	0,825	3,93	0,283	2,681	0,106	134,2
B50b	48,0	0,186	0,832	3,72	0,300	2,758	0,082	127,1
B100	51,6	0,213	0,774	3,25	0,324	3,305	0,120	110,0
B150	54,8	0,197	0,863	3,52	0,317	3,136	0,040	119,2
B200	66,7	0,296	0,862	2,34	0,476	3,817	0,037	78,1
BF60b	62,3	0,247	0,846	2,81	0,397	3,440	0,019	94,5
BF100b	66,0	0,266	0,839	2,61	0,427	3,649	0,018	87,2

UC	50,6	0,125	0,602	5,55	0,201	2,743	0,424	187,6
UC10	57,1	0,159	0,697	4,36	0,256	3,095	0,093	146,3
UC50	48,0	0,144	0,741	4,81	0,219	2,760	0,051	163,5
UC50b	55,5	0,180	0,762	3,85	0,274	3,193	0,043	129,5
UC100	49,4	0,169	0,795	4,09	0,272	2,727	0,055	138,7
UC300	45,4	0,157	0,810	4,41	0,253	2,558	0,041	150,3
UC300b	59,7	0,227	0,842	3,06	0,365	3,296	0,034	103,0
UC300o	46,7	0,169	0,729	4,10	0,257	2,607	0,070	140,0
UC300t	50,5	0,211	0,838	3,28	0,321	3,014	0,050	111,8

Tabelle A.47: TiO_2 -Photokatalyse mit einer Suspension aus 200 mg/l KC7050, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 3 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m³·h)	η (%)	EEO (kWh/m³·O)
B	21,8	0,102	0,817	6,79	0,164	0,730	0,131	235,3
B10	27,4	0,163	0,916	4,26	0,262	1,155	0,087	148,9
B50	22,5	0,112	0,879	6,21	0,180	0,882	0,035	215,2
B50b	16,6	0,102	0,759	6,80	0,164	0,644	0,027	236,4
B100	16,3	0,109	0,935	6,38	0,165	0,574	0,021	221,7
B150	26,1	0,159	0,885	4,37	0,255	0,969	0,014	153,0
B200	31,0	0,192	0,938	3,61	0,308	0,910	0,010	127,3
BF60b	37,5	0,216	0,782	3,21	0,347	1,332	0,008	113,3
BF100b	45,6	0,238	0,790	2,91	0,383	1,572	0,008	102,1
UC	12,8	0,070	0,850	9,92	0,112	0,393	0,061	343,3
UC10	19,4	0,110	0,899	6,33	0,176	0,561	0,017	220,0
UC50	17,2	0,073	0,706	9,44	0,112	0,620	0,012	326,7
UC50b	23,6	0,117	0,851	5,93	0,177	0,790	0,011	205,9
UC100	19,4	0,100	0,881	6,93	0,161	0,674	0,013	240,3
UC300	15,8	0,104	0,902	6,66	0,167	0,612	0,013	231,6
UC300b	29,3	0,164	0,892	4,23	0,264	0,922	0,010	147,8
UC300o	16,5	0,080	0,435	8,65	0,122	0,629	0,023	300,0
UC300t	17,3	0,117	0,762	5,90	0,178	0,658	0,014	205,5

Tabelle A.48: TiO_2 -Photokatalyse mit einer Suspension aus 200 mg/l UV100, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 3 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY ($\text{mmol/m}^3\cdot\text{h}$)	η (%)	EEO ($\text{kWh/m}^3\cdot\text{O}$)
B	56,0	0,241	0,824	2,87	0,345	3,347	0,602	96,8
B10	56,6	0,221	0,734	3,14	0,335	3,235	0,244	105,2
B50	55,7	0,227	0,722	3,05	0,345	3,337	0,131	102,5
B50b	66,6	0,300	0,787	2,31	0,429	4,042	0,120	76,7
B100	63,1	0,299	0,846	2,32	0,455	3,778	0,130	77,6
B150	62,2	0,219	0,762	3,17	0,352	3,432	0,044	105,9
B200	65,3	0,298	0,846	2,33	0,453	3,812	0,036	77,1
BF60b	58,5	0,248	0,785	2,80	0,376	3,193	0,017	93,9
BF100b	66,1	0,315	0,873	2,20	0,507	3,408	0,017	73,3
UC	50,7	0,216	0,826	3,22	0,327	3,165	0,519	109,7
UC10	56,4	0,235	0,832	2,94	0,378	3,195	0,098	99,6
UC50	60,5	0,276	0,793	2,52	0,443	3,910	0,078	85,0
UC50b	65,2	0,294	0,779	2,36	0,446	4,133	0,057	78,9
UC100	56,0	0,272	0,895	2,55	0,388	3,437	0,069	86,5
UC300	57,2	0,248	0,773	2,79	0,400	3,425	0,057	94,0
UC300b	61,5	0,278	0,815	2,49	0,447	3,352	0,035	83,7
UC300o	52,2	0,223	0,828	3,11	0,338	2,878	0,077	105,8
UC300t	60,7	0,296	0,815	2,34	0,423	3,891	0,065	78,4

Tabelle A.49: TiO_2 -Photokatalyse mit einer Suspension aus 200 mg/l UV100, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 3 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY ($\text{mmol/m}^3\cdot\text{h}$)	η (%)	EEO ($\text{kWh/m}^3\cdot\text{O}$)
B	20,5	0,157	0,700	4,42	0,224	0,706	0,148	154,8
B10	15,1	0,072	0,787	9,63	0,109	0,442	0,033	333,2
B50	17,9	0,084	0,607	8,26	0,128	0,577	0,023	285,7
B50b	29,2	0,142	0,603	4,90	0,202	0,839	0,025	170,7
B100	25,3	0,183	0,893	3,80	0,277	0,784	0,031	133,6
B150	25,3	0,120	0,835	5,79	0,193	0,706	0,009	201,2
B200	26,5	0,174	0,988	3,99	0,264	0,730	0,007	139,8
BF60b	14,7	0,114	0,785	6,06	0,174	0,424	0,003	211,1
BF100b	33,7	0,182	0,972	3,82	0,292	0,890	0,004	133,0

Anhang

UC	23,5	0,112	0,754	6,16	0,171	0,892	0,138	213,9
UC10	28,2	0,178	0,957	3,89	0,287	0,946	0,029	136,3
UC50	32,1	0,168	0,888	4,13	0,270	1,067	0,020	144,0
UC50b	31,1	0,150	0,829	4,63	0,227	0,951	0,013	161,5
UC100	24,1	0,176	0,968	3,94	0,252	0,857	0,017	138,1
UC300	19,9	0,115	0,947	6,02	0,185	0,601	0,010	209,2
UC300b	27,6	0,152	0,935	4,55	0,245	0,809	0,009	158,9
UC300o	20,5	0,116	0,969	5,99	0,176	0,679	0,018	208,0
UC300t	28,1	0,192	0,942	3,62	0,274	0,974	0,016	126,8

A.18 Tabellarische Ergebnisdarstellung TiO₂-Photokatalyse (immobilisiert)

Tabelle A.50: TiO₂-Photokatalyse mit thermisch gespritzten Schichten, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 5 h

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da _I	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
APS-4	29,5	0,030	0,553	23,31	0,053	1,615	0,575	803,1
APS-6	19,9	0,016	0,518	43,21	0,029	1,027	0,391	1491,3
APS-8	15,0	0,010	0,464	68,55	0,018	0,827	0,372	2367,0
SPS-75	40,8	0,076	0,903	9,11	0,137	2,148	0,355	312,8
SPS-75/5	34,1	0,051	0,834	13,67	0,091	1,849	0,279	470,2
SPS-75/6	30,7	0,056	0,906	12,38	0,101	1,377	0,403	426,6
SPS-100	46,5	0,103	0,966	6,76	0,185	2,469	0,475	232,2
SPS-100/4	36,5	0,089	0,998	7,83	0,159	1,518	0,217	270,5
SPS-100/5	43,9	0,097	0,983	7,17	0,174	2,352	0,281	246,7
SPS-100/6	41,9	0,085	0,940	8,20	0,152	2,291	0,364	281,7
SPS-20	32,0	0,045	0,848	15,56	0,080	1,767	0,110	535,7
SPS-w0*	27,1	0,043	0,887	18,62	0,078	1,436	0,068	642,1
SPS-w0/2*	34,0	0,077	0,973	9,24	0,139	1,842	0,136	318,9
SPS-w1	32,0	0,048	0,881	14,37	0,087	1,638	0,234	494,9
SPS-w10*	30,5	0,062	0,940	11,83	0,120	1,519	0,100	408,3
SPS-w10/2*	38,0	0,091	0,922	10,27	0,159	2,013	0,059	354,5
SPS-100/Zr	48,1	0,105	0,965	6,63	0,188	2,633	0,563	227,3

* Ø (n ≥ 2)

Tabelle A.51: TiO₂-Photokatalyse mit thermisch gespritzten Schichten, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da _I	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
APS-4	8,1	0,017	0,596	41,20	0,024	0,435	1,844	1423,0
APS-6	4,3	0,010	0,929	68,45	0,015	0,231	0,929	2364,7
APS-8	2,9	0,007	0,858	96,26	0,010	0,176	0,948	3325,8
SPS-75	21,8	0,058	0,988	11,87	0,084	1,083	1,788	409,7
SPS-75/5	14,0	0,037	0,987	18,85	0,053	0,725	1,095	651,3
SPS-75/6	16,6	0,043	0,986	16,27	0,061	0,777	2,271	562,0
SPS-100	31,1	0,089	0,991	7,79	0,128	1,602	3,086	268,8

Anhang

SPS-100/4	29,9	0,090	0,997	7,72	0,129	1,405	2,007	266,9
SPS-100/5	31,0	0,090	0,999	7,72	0,132	1,654	1,979	266,8
SPS-100/6	25,1	0,070	0,992	9,90	0,103	1,306	2,076	342,0
SPS-20	32,0	0,045	0,848	15,56	0,080	1,767	0,461	535,7
SPS-w0*	14,0	0,034	0,980	21,31	0,052	0,693	0,339	736,1
SPS-w0/2*	27,3	0,075	0,925	9,74	0,083	4,959	1,197	336,4
SPS-w1	14,8	0,039	0,984	17,68	0,056	0,755	1,081	610,6
SPS-w10*	23,3	0,059	0,973	13,52	0,057	2,703	0,831	467,0
SPS-w10/2*	31,2	0,090	0,932	12,75	0,086	5,010	0,523	440,4
SPS-100/Zr	31,5	0,092	0,997	7,53	0,135	1,602	3,425	260,0

* \emptyset ($n \geq 2$)

Tabelle A.52: TiO_2 -Photokatalyse mit präkursorbasierten Sol-Gel-Schichten, $C_0(MB) = 10 \mu mol/l$, $Q = 60 ml/min$, Reaktionszeit 5 h

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_I	STY (mmol/m³h)	η (%)	EEO (kWh/m³O)
TTIP-500	52,4	0,065	0,495	10,70	0,117	2,711	0,048	364,4
TTIP-550*	33,0	0,049	0,519	24,94	0,089	1,808	0,034	858,7
TTIP-600*	18,1	0,028	0,854	40,90	0,050	0,971	0,022	1411,8
TTIP-650*	21,0	0,025	0,678	83,95	0,044	1,084	0,020	2898,6
TTIP-700	47,6	0,053	0,481	13,15	0,095	2,480	0,046	449,8
TTIP-800*	20,0	0,018	0,600	50,15	0,033	1,041	0,019	1731,0
TTIP-B100*	33,7	0,066	0,925	11,60	0,118	1,777	0,024	399,7
TTIP-B*	25,7	0,051	0,926	14,91	0,090	1,314	0,034	514,3
TTIP-v0*	34,8	0,085	0,932	12,53	0,149	1,696	0,067	431,8
TTIP-v1*	35,6	0,080	0,898	12,24	0,143	1,783	0,065	421,8
TTIP-v2*	29,9	0,058	0,915	13,00	0,102	1,568	0,062	448,2
TTIP-v3*	32,5	0,064	0,919	11,59	0,113	1,715	0,069	399,4
TBOT-B*	51,1	0,113	0,888	6,62	0,204	2,651	0,316	226,5
TBOT-BF60*	43,8	0,094	0,945	7,98	0,168	2,348	n. a.	274,0

* \emptyset ($n \geq 2$)

Tabelle A.53: TiO_2 -Photokatalyse mit präkursorbasierten Sol-Gel-Schichten, $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
TTIP-500	11,4	0,022	0,800	31,00	0,033	0,389	0,069	1070,4
TTIP-550*	10,3	0,027	0,700	27,55	0,040	0,408	0,114	951,6
TTIP-600*	7,6	0,016	0,854	49,04	0,024	0,378	0,081	1694,0
TTIP-650*	4,0	0,007	0,770	109,1	0,011	0,192	0,034	3769,2
TTIP-700	9,1	0,020	0,922	34,31	0,029	0,343	0,063	1185,0
TTIP-800*	4,3	0,008	0,788	84,40	0,013	0,216	0,040	2915,8
TTIP-B100*	19,9	0,054	0,981	14,13	0,049	1,809	0,140	488,2
TTIP-B*	15,9	0,042	0,973	18,47	0,039	1,498	0,230	637,8
TTIP-v0*	22,6	0,071	0,969	14,99	0,059	1,784	0,425	517,7
TTIP-v1*	22,0	0,065	0,969	15,57	0,054	1,884	0,388	537,6
TTIP-v2*	17,0	0,048	0,938	15,87	0,044	1,567	0,373	548,0
TTIP-v3*	19,4	0,055	0,976	13,95	0,055	1,605	0,431	482,0
TBOT-B*	28,9	0,086	0,982	8,96	0,075	3,376	1,560	309,2
TBOT-BF60*	27,9	0,078	0,984	9,40	0,112	1,442	n. a.	324,5

* \emptyset ($n \geq 2$)

Tabelle A.54: TiO_2 -Photokatalyse mit Wasserglas-Schichten, $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-d1	38,3	0,048	0,698	14,45	0,086	1,926	0,030	496,4
WG-s1*	33,8	0,058	0,859	12,16	0,106	1,717	0,062	418,4
WG-d2*	40,9	0,091	0,912	7,88	0,151	2,357	0,034	270,4
WG-s2*	30,2	0,059	0,957	13,42	0,111	1,543	0,037	462,8
WG-a1*	72,9	0,261	0,987	2,93	0,482	3,936	0,027	100,2
WG-a2*	40,5	0,083	0,893	8,99	0,154	2,185	0,017	308,9
WG-a3	42,2	0,065	0,723	10,60	0,118	2,193	0,023	363,5
WG5-B100*	71,5	0,224	0,973	3,13	0,405	3,856	0,033	106,0
WG5-B*	86,8	0,396	0,987	1,86	0,735	4,569	0,090	62,6
WG3-B*	62,7	0,200	0,922	4,68	0,359	3,315	0,031	159,1
WG3-UC*	64,8	0,207	0,940	3,98	0,351	3,670	0,035	135,4
WG-B100*	55,4	0,158	0,878	8,11	0,277	2,919	0,018	277,8
WG-B*	49,9	0,129	0,906	8,07	0,232	2,578	0,017	276,7

* \emptyset ($n \geq 2$)

Tabelle A.55: TiO_2 -Photokatalyse mit Wasserglas-Schichten, $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_I	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-d1	11,8	0,032	0,979	21,68	0,046	0,518	0,081	749,0
WG-s1*	17,5	0,046	0,985	15,25	0,067	0,860	0,309	526,6
WG-d2*	24,5	0,075	0,993	9,21	0,098	1,376	0,206	318,0
WG-s2*	21,1	0,053	0,985	13,92	0,074	1,296	0,253	481,0
WG-a1*	62,3	0,242	0,952	3,19	0,230	4,986	0,193	110,0
WG-a2*	25,5	0,064	0,869	10,75	0,079	1,682	0,098	371,1
WG-a3	15,1	0,035	0,923	19,70	0,051	0,670	0,069	680,3
WG5-B100*	55,8	0,199	0,986	3,56	0,302	2,339	0,207	122,5
WG5-B*	77,2	0,362	0,905	2,05	0,340	5,103	0,549	70,5
WG3-B*	45,4	0,169	0,975	5,69	0,171	2,759	0,174	196,3
WG3-UC*	47,8	0,183	0,976	4,88	0,198	2,948	0,221	168,2
WG-B100*	35,9	0,125	0,980	10,75	0,104	2,460	0,089	371,1
WG-B*	31,4	0,103	0,978	10,13	0,087	2,346	0,089	349,6

* $\bar{\sigma}$ ($n \geq 2$)

Tabelle A.56: TiO_2 -Photokatalyse mit Kieselzol-Schichten, $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_I	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
CS113*	80,4	0,321	0,986	2,26	0,588	4,361	0,185	76,6
CS113-Ag	79,9	0,248	0,948	2,80	0,446	4,109	0,112	92,1
CS112	74,1	0,195	0,923	3,55	0,351	4,055	0,082	118,0
CS112-Ag*	74,3	0,256	0,981	2,95	0,480	3,881	0,104	100,3
CS122*	51,5	0,124	0,948	5,96	0,223	2,700	0,044	203,9
CS122-Ag	60,9	0,121	0,824	5,74	0,217	3,826	0,069	194,0
CS-B100	71,6	0,209	0,973	3,32	0,376	3,969	0,084	111,7
CS-B-1*	69,4	0,200	0,976	3,47	0,361	3,813	0,122	117,5
CS-B-2*	73,3	0,215	0,950	3,30	0,387	3,822	0,141	110,7
CS-BF60b*	80,5	0,259	0,948	2,69	0,466	4,180	0,047	88,3
CS-BF100b*	74,9	0,223	0,955	3,16	0,402	4,107	0,058	105,3
CS-UC300b*	73,1	0,226	0,972	3,14	0,406	3,789	0,107	105,7

* $\bar{\sigma}$ ($n \geq 2$)

Tabelle A.57: TiO_2 -Photokatalyse mit Kieselol-Schichten, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_I	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
CS113*	69,8	0,293	0,937	2,50	0,296	5,368	1,233	85,8
CS113-Ag	57,4	0,210	0,997	3,30	0,302	1,738	0,475	113,7
CS112	48,0	0,160	0,996	4,33	0,231	1,630	0,329	149,2
CS112-Ag*	62,1	0,236	0,973	3,25	0,261	4,340	0,701	112,2
CS122*	36,1	0,110	0,993	6,41	0,168	1,555	0,273	221,5
CS122-Ag	29,3	0,083	0,981	8,33	0,120	1,272	0,231	287,4
CS-B100	52,8	0,186	0,996	3,72	0,268	2,209	0,466	128,2
CS-B-1*	51,7	0,180	0,998	3,85	0,260	2,243	0,720	132,7
CS-B-2*	53,1	0,188	0,995	3,83	0,274	2,009	0,740	132,2
CS-BF60b*	59,1	0,219	0,994	3,16	0,317	1,806	0,202	108,9
CS-BF100b*	54,0	0,192	0,994	3,66	0,279	1,996	0,283	126,1
CS-UC300b*	55,4	0,201	0,996	3,50	0,290	2,128	0,602	120,7

* \emptyset ($n \geq 2$)

Tabelle A.58: TiO_2 -Photokatalyse mit nasschemischen Schichten auf Basis kommerzieller Präkursoren, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_I	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
TA06-1*	31,2	0,050	0,769	14,43	0,084	1,588	0,184	496,7
TA06-2*	27,1	0,047	0,765	19,52	0,079	1,400	0,223	673,2
TA06-3*	23,7	0,038	0,738	25,25	0,064	1,268	0,147	871,0
TA07-1*	39,6	0,092	0,918	8,84	0,149	1,902	0,076	304,0
TA07-2*	34,0	0,066	0,902	11,24	0,111	1,958	0,080	386,8
TA07-3*	40,0	0,086	0,925	8,26	0,145	2,200	0,071	284,0
TA19-1*	48,0	0,131	0,986	5,40	0,212	2,680	0,134	185,6
TA19-2*	53,0	0,156	0,897	6,27	0,244	2,595	0,183	215,0
TA19-3*	37,7	0,079	0,870	10,56	0,132	2,054	0,155	363,6

* \emptyset ($n \geq 2$)

Tabelle A.59: TiO_2 -Photokatalyse mit nasschemischen Schichten auf Basis kommerzieller Präkursoren, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
TA06-1*	12,8	0,036	0,974	23,47	0,041	0,823	0,781	810,7
TA06-2*	12,7	0,037	0,960	33,41	0,040	0,864	1,125	1154,3
TA06-3*	8,8	0,026	0,940	38,43	0,028	0,622	0,573	1327,8
TA07-1*	24,9	0,079	0,987	10,91	0,076	1,663	0,478	376,7
TA07-2*	17,7	0,053	0,994	14,08	0,050	1,693	0,435	486,2
TA07-3*	22,7	0,070	0,994	10,16	0,069	1,964	0,405	351,0
TA19-1*	35,6	0,123	0,988	5,80	0,113	3,132	1,019	200,4
TA19-2*	35,1	0,137	0,980	8,75	0,105	2,595	1,137	302,3
TA19-3*	22,0	0,067	0,986	14,25	0,063	1,925	0,944	492,1

* \emptyset ($n \geq 2$)

Tabelle A.60: TiO_2 -Photokatalyse mit PVD-Schichten, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
PVD-1*	20,2	0,022	0,521	31,87	0,040	1,073	0,316	1099,5
PVD-2*	33,4	0,048	0,710	14,39	0,087	1,725	0,158	494,9

* \emptyset ($n \geq 2$)

Tabelle A.61: TiO_2 -Photokatalyse mit PVD-Schichten, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
PVD-1*	4,2	0,008	0,770	89,77	0,010	0,303	0,686	3101,1
PVD-2*	11,9	0,028	0,927	25,62	0,033	0,776	0,535	885,0

* \emptyset ($n \geq 2$)

Tabelle A.62: TiO_2 -Photokatalyse bei abweichender MB-Anfangskonzentration: $C_0(MB) = 5 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-a1	64,7	0,308	0,997	2,25	0,370	2,456	0,167	78,1
WG5-B100	61,5	0,229	0,962	3,02	0,402	1,778	0,179	104,4
CS112	68,3	0,254	0,991	2,73	0,435	2,149	0,441	94,4
CS-B-2	57,4	0,209	0,999	3,32	0,301	1,354	0,499	114,5
CS-BF60b	70,1	0,294	0,998	2,35	0,424	1,421	0,159	81,2
CS-BF100b	63,2	0,253	0,997	2,74	0,364	0,936	0,133	94,3
CS-UC300b	72,3	0,319	0,996	2,17	0,469	1,256	0,355	74,8

Tabelle A.63: TiO_2 -Photokatalyse bei abweichender MB-Anfangskonzentration: $C_0(MB) = 15 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG5-B	59,9	0,229	1,000	3,03	0,330	4,263	0,836	104,6
CS-B-2	46,4	0,157	0,998	4,43	0,226	2,458	0,906	152,8
CS-BF60b	59,6	0,230	0,999	3,02	0,331	2,902	0,325	104,1
CS-BF100b	59,6	0,230	0,999	3,02	0,331	2,902	0,412	104,1

Tabelle A.64: TiO_2 -Photokatalyse bei abweichender MB-Anfangskonzentration: $C_0(MB) = 20 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-a1	15,0	0,042	0,798	16,61	0,025	7,492	1,280	573,8
CS113	11,0	0,028	0,975	24,63	0,041	1,065	0,078	850,8

Tabelle A.65: TiO_2 -Photokatalyse bei abweichender MB-Anfangskonzentration: $C_0(MB) = 30 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
CS113	11,3	0,038	0,986	18,14	0,025	12,606	2,774	626,7
CS112	56,1	0,204	0,986	3,40	0,295	7,788	1,545	116,8
CS112-Ag	39,1	0,117	0,971	5,93	0,209	4,343	1,403	204,5

Tabelle A.66: TiO_2 -Photokatalyse bei abweichendem Volumenstrom, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 30 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
CS-B-2	52,6	0,176	0,988	3,94	0,253	1,976	0,728	135,5
CS-BF60b	52,1	0,182	0,993	3,81	0,262	1,937	0,217	131,1
CS-BF100b	49,3	0,166	0,996	4,18	0,244	1,839	0,261	144,1
CS-UC300b	39,5	0,127	0,999	5,46	0,183	1,764	0,499	188,7

Tabelle A.67: TiO_2 -Photokatalyse bei abweichendem Volumenstrom, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 75 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
SPS-w0	31,0	0,087	0,995	7,96	0,129	1,577	0,759	274,7
WG-a3	39,4	0,098	0,495	7,09	0,109	2,858	0,180	245,0

Tabelle A.68: TiO_2 -Photokatalyse bei abweichendem Volumenstrom, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 90 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG5-B100	65,9	0,263	0,993	2,63	0,382	2,278	0,193	90,4
WG5-B	58,4	0,211	0,986	3,28	0,311	2,154	0,423	112,6
CS-B-2	54,7	0,198	0,995	3,50	0,285	1,879	0,693	120,6
CS-BF60b	62,4	0,246	0,999	2,81	0,355	1,816	0,203	97,1
CS-BF100b	57,2	0,210	0,997	3,30	0,303	1,968	0,279	113,5
CS-UC300b	42,6	0,136	0,991	5,10	0,196	1,618	0,458	175,6

Tabelle A.69: TiO_2 -Photokatalyse bei pH 3, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-a1	62,1	0,240	0,996	2,89	0,345	2,587	0,180	99,5
CS113	65,9	0,266	0,998	2,61	0,383	2,491	1,056	89,7

Tabelle A.70: TiO_2 -Photokatalyse bei pH 11, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-a1	43,1	0,142	0,978	4,90	0,204	1,245	0,087	168,7
CS113	61,4	0,241	0,988	3,13	0,352	1,895	0,803	107,5

Tabelle A.71: TiO_2 -Photokatalyse mit Spiegelfolie an den Paneelkanten, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG5-B100	70,5	0,297	0,990	2,34	0,288	4,537	0,257	80,5
WG5-B	73,1	0,337	0,986	2,06	0,279	5,217	0,601	70,8
WG-B100	15,2	0,042	0,996	16,39	0,061	0,825	0,050	566,3
CS-B100	44,2	0,143	1,000	4,83	0,211	2,155	0,455	166,9
CS-B-2	59,9	0,225	0,990	3,09	0,323	2,238	0,825	106,0
CS-BF60b	57,0	0,207	0,996	3,35	0,298	1,833	0,205	115,4
CS-BF100b	62,5	0,245	0,991	2,83	0,353	2,019	0,286	97,1
CS-UC300b	59,7	0,219	0,983	3,16	0,316	1,929	0,546	108,2
TA06-1	13,6	0,034	0,917	20,65	0,037	0,993	0,828	713,5
TA06-2*	33,6	0,108	0,956	6,59	0,081	2,371	2,024	227,6
TA06-3	10,5	0,026	0,886	26,49	0,028	0,860	0,697	915,1
TA07-1*	10,0	0,027	0,887	25,48	0,018	1,063	0,207	880,3
TA07-2*	11,8	0,030	0,908	22,90	0,022	1,398	0,277	791,1
TA07-3*	17,8	0,051	0,890	16,46	0,035	2,078	0,316	568,7
TA19-1*	33,5	0,096	0,934	7,20	0,098	2,675	0,897	248,7
TA19-2*	25,1	0,068	0,975	10,28	0,063	2,214	0,906	355,0
TA19-3*	28,5	0,090	0,946	7,79	0,069	2,910	1,255	269,1
PVD-1	4,9	0,011	0,851	64,20	0,006	0,662	0,732	2217,8
PVD-2*	19,1	0,053	0,865	14,17	0,034	2,424	0,950	489,3

* \emptyset (n = 2)

Tabelle A.72: TiO_2 -Photokatalyse mit langsam pulsierender LED-Bestrahlung, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_I	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	7,3	0,017	0,984	40,49	0,025	0,376	0,047	645,6
CS113	51,4	0,176	0,908	3,94	0,147	4,097	1,946	62,7
CS112-Ag	39,8	0,117	0,926	5,92	0,096	3,765	1,067	94,3
CS-B100	46,9	0,151	0,997	4,58	0,222	2,225	0,946	72,9
CS-B-2	59,5	0,222	0,997	3,13	0,319	2,331	1,719	49,7
CS-BF60b	63,1	0,249	1,000	2,78	0,359	3,000	0,672	44,3
CS-BF100b	58,6	0,215	0,997	3,22	0,310	2,142	0,608	51,1
CS-UC300b	61,6	0,233	0,996	2,98	0,342	1,967	1,113	47,2

Tabelle A.73: TiO_2 -Photokatalyse mit schnell pulsierender LED-Bestrahlung, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_I	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-a1*	69,5	0,289	0,961	2,45	0,317	4,259	0,406	39,0
WG5-B**	71,7	0,298	0,927	2,34	0,293	4,270	0,991	37,0
WG-B100	7,6	0,018	0,978	39,38	0,025	0,409	0,051	627,8
CS113***	58,0	0,212	0,916	3,70	0,178	4,706	2,016	58,8
CS112-Ag*	29,7	0,083	0,954	8,31	0,047	4,503	0,881	132,5
CS-B100	7,6	0,018	0,978	39,38	0,025	0,409	1,079	57,3
CS-B-2	54,9	0,193	0,999	3,60	0,283	2,556	1,428	52,6
CS-BF60b	56,9	0,210	0,998	3,30	0,302	1,937	0,447	47,2
CS-BF100b	60,6	0,233	0,996	2,97	0,336	1,997	0,680	46,9
CS-UC300b	62,3	0,235	0,998	2,95	0,346	2,396	1,433	44,0

* \emptyset (n = 2)** \emptyset (n = 3)*** \emptyset (n = 6)

Tabelle A.74: TiO_2 -Photokatalyse mit langsam pulsierender LED-Bestrahlung und Spiegelfolie, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_I	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	9,2	0,024	0,991	28,64	0,035	0,534	0,066	456,7
CS-B100	16,8	0,044	0,997	15,75	0,065	0,956	0,403	251,1

Tabelle A.75: TiO_2 -Photokatalyse mit schnell pulsierender LED-Bestrahlung und Spiegelfolie, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	6,3	0,017	0,974	39,91	0,025	0,389	0,050	636,4
CS-B100	32,2	0,097	0,997	7,16	0,139	1,736	0,732	114,0

Tabelle A.76: TiO_2 -Photokatalyse mit blauer LED-Bestrahlung, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	4,6	0,010	0,944	67,71	0,015	0,227	0,003	2339,3
CS112-Ag*	31,4	0,095	0,887	12,27	0,073	2,832	0,026	423,4
CS-B100	9,3	0,021	0,924	32,77	0,030	0,505	0,006	1132,0

* \emptyset (n = 2)

Tabelle A.77: TiO_2 -Photokatalyse mit weißer LED-Bestrahlung, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	8,4	0,021	0,989	32,97	0,030	0,466	0,010	1139,2
CS112-Ag*	27,0	0,067	0,814	10,30	0,036	3,916	0,038	355,5
CS-B100	12,6	0,030	0,927	23,07	0,043	0,674	0,013	796,9

* \emptyset (n = 2)

Tabelle A.78: TiO_2 -Photokatalyse mit 20 mg/l H_2O_2 , $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	54,1	0,082	0,763	8,41	0,148	2,924	0,181	286,3
WG-B	50,5	0,107	0,905	6,48	0,193	2,611	0,177	221,5
CS-B100	73,6	0,216	0,970	3,21	0,389	4,013	0,846	107,5
CS-B-1	70,3	0,214	0,976	3,24	0,385	3,850	1,236	109,5

Tabelle A.79: TiO_2 -Photokatalyse mit 20 mg/l H_2O_2 , $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	21,3	0,056	0,987	12,40	0,081	0,837	0,052	428,1
WG-B	28,6	0,082	0,971	8,49	0,118	1,282	0,087	292,9
CS-B100	53,4	0,193	0,996	3,59	0,278	2,061	0,435	123,8
CS-B-1	53,0	0,190	0,990	3,65	0,273	2,295	0,737	125,6

Tabelle A.80: TiO_2 -beschichtete Paneele mit 20 mg/l H_2O_2 ohne Bestrahlung, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	35,0	0,010	0,069	66,50	0,019	1,957	n. a.	n. a.
WG-B	31,1	0,037	0,655	18,90	0,066	1,697	n. a.	n. a.
CS-B100	47,9	0,075	0,664	9,18	0,136	2,589	n. a.	n. a.
CS-B-1	63,9	0,141	0,874	4,93	0,253	3,486	n. a.	n. a.

Tabelle A.81: TiO_2 -beschichtete Paneele mit 20 mg/l H_2O_2 ohne Bestrahlung, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	0,0	0,003	0,157	228,7	0,004	< 0,001	n. a.	n. a.
WG-B	7,9	0,020	0,954	35,44	0,028	0,407	n. a.	n. a.
CS-B100	15,8	0,039	0,924	17,68	0,056	0,661	n. a.	n. a.
CS-B-1	36,1	0,106	0,973	6,52	0,156	1,361	n. a.	n. a.

Tabelle A.82: TiO_2 -Photokatalyse mit 340 mg/l H_2O_2 , $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	86,3	0,346	0,984	2,01	0,622	4,515	0,280	65,5
WG-B	87,4	0,402	0,993	1,72	0,724	4,679	0,317	57,7
CS-B100	84,8	0,310	0,962	2,23	0,558	4,499	0,949	72,9
CS-B-1	81,7	0,316	0,980	2,19	0,568	4,284	1,375	73,3

Tabelle A.83: TiO_2 -Photokatalyse mit 340 mg/l H_2O_2 , $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	71,4	0,317	0,996	2,19	0,456	2,237	0,081	75,2
WG-B	77,4	0,378	0,995	1,84	0,544	2,890	0,118	62,8
CS-B100	67,7	0,265	0,986	2,61	0,382	2,109	0,278	89,5
CS-B-1	67,7	0,280	0,992	2,48	0,403	2,513	0,273	84,8

Tabelle A.84: TiO_2 -beschichtete Paneele mit 340 mg/l H_2O_2 ohne Bestrahlung, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	16,7	0,047	0,996	14,88	0,067	0,744	n. a.	n. a.
WG-B	14,3	0,038	0,979	18,08	0,055	0,550	n. a.	n. a.
CS-B100	32,6	0,096	0,973	7,26	0,138	1,282	n. a.	n. a.
CS-B-1	57,3	0,216	0,991	3,20	0,311	2,075	n. a.	n. a.

Tabelle A.85: TiO_2 -beschichtete Paneele mit 340 mg/l H_2O_2 ohne Bestrahlung, $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h inkl. Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	45,7	0,060	0,759	11,51	0,108	2,500	n. a.	n. a.
WG-B	50,0	0,064	0,649	10,79	0,116	2,644	n. a.	n. a.
CS-B100	62,2	0,127	0,870	5,47	0,228	3,490	n. a.	n. a.
CS-B-1	77,3	0,246	0,967	2,82	0,443	4,217	n. a.	n. a.

A.19 Tabellarische Ergebnisdarstellung bei unterschiedlicher Hintergrundmatrix

Tabelle A.86: UV-A Photolyse (Hintergrundmatrix: Brunnenwasser), $C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY ($\text{mmol/m}^3 \cdot \text{h}$)	η (‰)	EEO ($\text{kWh/m}^3 \cdot \text{O}$)
B	6,8	0,016	0,969	44,29	0,034	0,255	0,458	1530,2
BF60b	7,7	0,018	0,983	37,69	0,039	0,287	0,016	1302,0
BF100b	3,9	0,010	0,937	71,44	0,021	0,134	0,007	2468,1
UC	2,7	0,006	0,772	110,9	0,013	0,105	0,172	3829,8
UC300b	8,1	0,019	0,965	36,78	0,040	0,297	0,031	1270,6

Tabelle A.87: UV-A Photolyse (Hintergrundmatrix: Ablauf Mikrosieb), $C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY ($\text{mmol/m}^3 \cdot \text{h}$)	η (‰)	EEO ($\text{kWh/m}^3 \cdot \text{O}$)
B	2,0	0,005	0,937	129,8	0,011	0,077	0,168	4485,7
BF60b	2,8	0,007	0,908	100,1	0,015	0,114	0,007	3457,4
BF100b	2,9	0,007	0,927	99,45	0,015	0,127	0,006	3435,8
UC	2,2	0,004	0,785	157,3	0,009	0,096	0,148	5433,1
UC300b	2,6	0,005	0,868	131,9	0,011	0,112	0,012	4555,5

Tabelle A.88: Photolyse von $20 \text{ mg/l H}_2\text{O}_2$ (Hintergrundmatrix: Brunnenwasser), $C_0 = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY ($\text{mmol/m}^3 \cdot \text{h}$)	η (‰)	EEO ($\text{kWh/m}^3 \cdot \text{O}$)
B	12,0	0,031	0,981	22,29	0,067	0,498	0,896	770,0
BF60b	12,2	0,033	0,989	21,11	0,072	0,458	0,025	729,1
BF100b	14,7	0,040	0,987	17,44	0,087	0,557	0,028	602,4
UC	8,8	0,023	0,972	29,79	0,050	0,373	0,596	1029,0
UC300b	9,5	0,024	0,968	29,43	0,050	0,415	0,044	1016,6

Tabelle A.89: Photolyse von 20 mg/l H₂O₂ (Hintergrundmatrix: Ablauf Mikrosieb), C₀ = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	9,6	0,025	0,953	28,17	0,054	0,398	0,717	973,1
BF60b	10,1	0,027	0,987	25,25	0,059	0,434	0,023	872,5
BF100b	7,6	0,016	0,949	42,06	0,035	0,350	0,018	1453,1
UC	6,3	0,015	0,966	47,55	0,031	0,276	0,426	1642,6
UC300b	9,1	0,026	0,975	26,76	0,056	0,358	0,037	924,5

Tabelle A.90: Photolyse von 340 mg/l H₂O₂ (Hintergrundmatrix: Brunnenwasser), C₀ = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	79,8	0,393	1,000	1,76	0,861	2,186	1,513	60,9
BF60b	74,0	0,334	1,000	2,07	0,717	2,043	0,076	71,7
BF100b	77,7	0,367	1,000	1,89	0,803	2,290	0,066	65,3
UC	63,3	0,247	0,998	2,80	0,541	1,891	1,671	96,6
UC300b	54,0	0,194	0,995	3,57	0,416	1,663	0,112	123,1

Tabelle A.91: Photolyse von 340 mg/l H₂O₂ (Hintergrundmatrix: Ablauf Mikrosieb), C₀ = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ ·O)
B	26,3	0,077	0,980	9,04	0,164	0,933	1,679	312,0
BF60b	42,6	0,137	0,999	5,05	0,294	1,620	0,088	174,4
BF100b	37,1	0,111	0,999	6,25	0,243	1,311	0,066	215,9
UC	25,7	0,074	0,998	9,41	0,158	1,017	1,573	325,0
UC300b	34,8	0,103	0,999	6,81	0,225	1,404	0,146	235,2

Tabelle A.92: TiO₂-Photokatalyse (Hintergrundmatrix: Brunnenwasser), C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ ·h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ ·O)
WG-B100	13,2	0,034	0,995	20,16	0,050	0,740	0,046	696,3
WG-B*	11,5	0,030	0,830	79,13	0,043	0,583	0,040	2733,7

Anhang

CS-B100	61,9	0,241	1,000	2,88	0,347	2,509	0,529	99,3
CS-B-1	46,9	0,156	0,991	4,44	0,225	2,270	0,735	152,9

* Ø (n = 2)

Tabelle A.93: TiO₂-Photokatalyse (Hintergrundmatrix: Ablauf Mikrosieb), C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	11,5	0,030	0,989	23,01	0,043	0,604	0,037	795,0
WG-B	9,6	0,024	0,990	28,82	0,035	0,583	0,040	995,7
CS-B100	41,7	0,133	0,999	5,22	0,191	1,970	0,416	180,0
CS-B-1	17,9	0,050	0,994	14,00	0,071	1,101	0,354	483,8

Tabelle A.94: TiO₂-Photokatalyse mit 20 mg/l H₂O₂ (Hintergrundmatrix: Brunnenwasser), C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100*	17,0	0,046	0,992	15,01	0,067	0,947	0,059	518,5
WG-B	31,5	0,091	0,977	7,64	0,133	1,659	0,113	263,7
CS-B100**	31,6	0,095	0,993	7,35	0,136	1,653	0,349	253,8
CS-B-1	45,5	0,145	0,989	4,78	0,213	2,296	0,738	164,6

* Ø (n = 2) ** Ø (n = 3)

Tabelle A.95: TiO₂-Photokatalyse mit 20 mg/l H₂O₂ (Hintergrundmatrix: Ablauf Mikrosieb), C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	24,4	0,067	0,966	10,34	0,097	1,254	0,078	356,7
WG-B	28,0	0,083	0,998	8,32	0,120	1,598	0,108	287,4
CS-B100	24,8	0,068	0,992	10,24	0,098	1,282	0,270	353,4
CS-B-1	22,4	0,062	0,995	11,16	0,089	1,410	0,453	385,5

Tabelle A.96: TiO₂-Photokatalyse mit 340 mg/l H₂O₂ (Hintergrundmatrix: Brunnenwasser), C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 60 ml/min, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ h)	η (‰)	EEO (kWh/m ³ O)
WG-B100	72,4	0,326	0,998	2,12	0,470	3,124	0,194	73,1

WG-B*	84,3	0,471	0,999	1,49	0,678	3,560	0,241	51,6
CS-B100	70,8	0,299	0,966	2,32	0,431	2,559	0,540	78,5
CS-B-1*	58,7	0,243	0,996	3,52	0,350	2,456	0,789	121,4

* \emptyset (n = 2)

Tabelle A.97: TiO_2 -Photokatalyse mit 340 mg/l H_2O_2 (Hintergrundmatrix: Ablauf Mikrosieb), $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 60 \text{ ml/min}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

Paneel	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m³h)	η (‰)	EEO (kWh/m³O)
WG-B100	62,2	0,241	0,999	2,87	0,348	2,824	0,175	99,0
WG-B	57,6	0,218	1,000	3,19	0,313	3,068	0,208	110,2
CS-B100	61,6	0,235	0,986	2,96	0,338	2,685	0,566	101,3
CS-B-1	42,2	0,137	0,991	5,07	0,197	2,324	0,746	174,8

A.20 Tabellarische Ergebnisdarstellung der halbtechnischen Pilotversuche

Tabelle A.98: UV-A Photolyse und Photolyse von H_2O_2 , Hintergrundmatrix Trinkwasser, $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 0,7 \text{ m}^3/\text{h}$, Reaktionszeit 5 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
ohne $H_2O_2^*$	11,5	0,020	0,818	47,37	0,076	0,272	0,218	281,7
20 mg/l $H_2O_2^{**}$	21,7	0,043	0,877	19,60	0,162	0,553	0,444	116,5
340 mg/l H_2O_2	25,9	0,050	0,919	13,84	0,187	0,686	0,551	82,2

* \emptyset (n = 2) ** \emptyset (n = 3)

Tabelle A.99: UV-A Photolyse und Photolyse von H_2O_2 , Hintergrundmatrix Trinkwasser, $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 0,7 \text{ m}^3/\text{h}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
ohne $H_2O_2^*$	6,0	0,013	0,912	78,45	0,040	0,164	0,132	466,58
20 mg/l $H_2O_2^{**}$	12,1	0,032	0,950	28,15	0,094	0,337	0,271	167,39
340 mg/l H_2O_2	14,9	0,038	0,977	18,32	0,113	0,430	0,345	108,90

* \emptyset (n = 2) ** \emptyset (n = 3)

Tabelle A.100: UV-A Photolyse und Photolyse von H_2O_2 , Hintergrundmatrix Brunnenwasser, $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 0,7 \text{ m}^3/\text{h}$, Reaktionszeit 5 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
ohne $H_2O_2^*$	5,6	0,011	0,774	73,01	0,041	0,130	0,104	434,2
20 mg/l $H_2O_2^*$	10,1	0,018	0,883	45,53	0,066	0,265	0,213	270,8
340 mg/l H_2O_2	12,0	0,017	0,324	40,35	0,064	0,363	0,606	239,9

* \emptyset (n = 2)

Tabelle A.101: UV-A Photolyse und Photolyse von H_2O_2 , Hintergrundmatrix Brunnenwasser, $C_0(MB) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 0,7 \text{ m}^3/\text{h}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
ohne $H_2O_2^*$	3,4	0,008	0,676	138,0	0,023	0,097	0,078	820,87
20 mg/l $H_2O_2^*$	5,7	0,015	0,979	72,06	0,044	0,180	0,148	428,59
340 mg/l H_2O_2	8,2	0,016	0,190	43,08	0,049	0,301	0,742	256,24

* \emptyset (n = 2)

Tabelle A.102: UV-A Photolyse und Photolyse von H₂O₂, Hintergrundmatrix Ablauf Mikrosieb, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 0,7 m³/h, Reaktionszeit 5 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
ohne H ₂ O ₂	6,7	0,015	0,966	47,62	0,054	0,180	0,144	283,2
20 mg/l H ₂ O ₂	8,7	0,016	0,911	42,71	0,061	0,225	0,180	254,0
340 mg/l H ₂ O ₂ *	12,0	0,021	0,654	33,93	0,079	0,333	0,425	201,7

* Ø (n = 2)

Tabelle A.103: UV-A Photolyse und Photolyse von H₂O₂, Hintergrundmatrix Ablauf Mikrosieb, C₀(MB) = 10 µmol/l, Q = 0,7 m³/h, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
ohne H ₂ O ₂	5,5	0,014	0,941	50,24	0,041	0,181	0,146	298,83
20 mg/l H ₂ O ₂	4,7	0,012	0,997	58,46	0,035	0,147	0,118	347,67
340 mg/l H ₂ O ₂ *	8,6	0,020	0,585	36,27	0,060	0,289	0,482	215,74

* Ø (n = 2)

Tabelle A.104: Heterogene Photokatalyse mit TiO₂-beschichteten Paneelen, Hintergrundmatrix Trinkwasser, C₀(MB) = 5 µmol/l, Q = 0,7 m³/h, Reaktionszeit 5 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
P-WG	29,2	0,045	0,870	15,31	0,092	0,717	0,430	90,8
P-CS	47,7	0,168	0,991	4,12	0,249	1,445	2,419	19,0

Tabelle A.105: Heterogene Photokatalyse mit TiO₂-beschichteten Paneelen, Hintergrundmatrix Trinkwasser, C₀(MB) = 5 µmol/l, Q = 0,7 m³/h, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R ²	t _{1/2} (h)	Da ₁	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
P-WG	13,5	0,034	0,994	20,33	0,056	0,331	0,199	120,91
P-CS	34,1	0,159	0,940	4,37	0,096	2,000	1,883	20,23

Tabelle A.106: Heterogene Photokatalyse mit TiO_2 -beschichteten Paneelen, Hintergrundmatrix Trinkwasser (TW), Brunnenwasser (BW) oder Ablauf Mikrosieb (MS), $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 0,7 \text{ m}^3/\text{h}$, Reaktionszeit 5 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
P-WG (TW) **	23,1	0,061	0,956	14,19	0,104	1,114	0,669	84,3
P-CS (TW) ***	44,8	0,164	0,992	5,11	0,243	2,554	4,275	23,6
P-WG (BW) *	12,0	0,025	0,920	52,18	0,051	0,563	0,353	310,3
P-CS (BW) *	21,5	0,048	0,907	17,59	0,096	1,022	1,710	81,3
P-WG (MS)	19,5	0,039	0,986	17,60	0,080	0,923	0,554	104,6
P-CS (MS)	24,0	0,047	0,965	14,84	0,094	1,136	1,901	68,6

* \emptyset (n = 2) ** \emptyset (n = 4) *** \emptyset (n = 6)

Tabelle A.107: Heterogene Photokatalyse mit TiO_2 -beschichteten Paneelen, Hintergrundmatrix Trinkwasser (TW), Brunnenwasser (BW) oder Ablauf Mikrosieb (MS), $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 0,7 \text{ m}^3/\text{h}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
P-WG (TW) **	17,0	0,055	0,955	16,98	0,069	1,046	0,567	100,97
P-CS (TW) ***	35,0	0,156	0,972	5,42	0,169	2,358	3,637	25,05
P-WG (BW) *	9,7	0,026	0,996	40,57	0,042	0,544	0,326	241,30
P-CS (BW) *	15,5	0,040	0,863	24,44	0,064	0,851	1,424	113,05
P-WG (MS)	14,0	0,037	0,993	18,99	0,060	0,759	0,455	112,91
P-CS (MS)	14,8	0,040	0,993	17,33	0,065	0,779	1,306	80,16

* \emptyset (n = 2) ** \emptyset (n = 4) *** \emptyset (n = 6)

Tabelle A.108: Heterogene Photokatalyse mit TiO_2 -beschichteten Paneelen und 20 mg/l, Hintergrundmatrix Trinkwasser (TW), Brunnenwasser (BW) oder Ablauf Mikrosieb (MS), $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 0,7 \text{ m}^3/\text{h}$, Reaktionszeit 5 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
P-WG (TW) *	15,7	0,055	0,804	12,68	0,066	2,702	1,621	75,4
P-CS (TW) *	47,2	0,170	0,945	4,09	0,251	5,798	9,707	18,8
P-WG (BW) *	18,7	0,042	0,966	16,91	0,084	0,920	0,577	100,6
P-CS (BW) *	27,6	0,064	0,989	13,16	0,129	1,350	2,261	60,8
P-WG (MS) *	20,1	0,044	0,973	19,35	0,090	0,965	0,603	115,1
P-CS (MS) *	26,4	0,054	0,969	12,91	0,108	1,286	2,153	59,6

* \emptyset (n = 2)

Tabelle A.109: Heterogene Photokatalyse mit TiO_2 -beschichteten Paneelen und 20 mg/l, Hintergrundmatrix Trinkwasser (TW), Brunnenwasser (BW) oder Ablauf Mikrosieb (MS), $C_0(\text{MB}) = 10 \mu\text{mol/l}$, $Q = 0,7 \text{ m}^3/\text{h}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
P-WG (TW) *	28,5	0,082	0,985	8,61	0,132	1,467	0,880	51,14
P-CS (TW) *	41,7	0,136	0,992	5,25	0,219	1,868	3,127	24,28
P-WG (BW) *	13,2	0,035	0,992	19,88	0,057	0,751	0,450	118,25
P-CS (BW) *	20,7	0,058	0,997	14,19	0,095	1,127	1,886	65,66
P-WG (MS) *	15,5	0,040	0,981	22,33	0,066	0,844	0,506	132,78
P-CS (MS) *	17,0	0,047	0,993	14,81	0,076	0,921	1,542	68,48

* $\bar{\sigma}$ (n = 2)

Tabelle A.110: Heterogene Photokatalyse mit TiO_2 -beschichteten Paneelen, Hintergrundmatrix Trinkwasser, $C_0(\text{MB}) = 20 \mu\text{mol/l}$, $Q = 0,7 \text{ m}^3/\text{h}$, Reaktionszeit 5 h

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
P-WG	15,7	0,055	0,804	12,68	0,066	2,702	1,621	75,4
P-CS	47,2	0,170	0,945	4,09	0,251	5,798	9,707	18,8

Tabelle A.111: Heterogene Photokatalyse mit TiO_2 -beschichteten Paneelen, Hintergrundmatrix Trinkwasser, $C_0(\text{MB}) = 20 \mu\text{mol/l}$, $Q = 0,7 \text{ m}^3/\text{h}$, Reaktionszeit 5 h ohne Berücksichtigung der ersten Stunde

	Abbau (%)	k' (1/h)	R^2	$t_{1/2}$ (h)	Da_1	STY (mmol/m ³ h)	η (%)	EEO (kWh/m ³ O)
P-WG	4,3	0,022	0,923	31,62	0,018	0,973	0,583	188,08
P-CS	29,2	0,126	0,985	5,50	0,085	5,885	6,158	25,43

Tabelle A.112: Eliminationsraten ausgewählter Mikroverunreinigungen mit verschiedenen Photo-Oxidationsverfahren im halbtechnischen LED-Panelreaktor

Substanz	UV-A Photolyse		UV-A + 20 mg/l H ₂ O ₂		Photo-Fenton (UV-A + 1,7 mg/H ₂ O ₂ + 4,6 mg/l FeSO ₄)	
	90 min	300 min	90 min	300 min	90 min	300 min
1H-BZT	14,3%	21,6%	12,6%	29,0%	7,3%	11,4%
4H/5H-BZT	0,0%	0,8%	14,0%	27,6%	0,0%	0,0%
MTP	n. a.	n. a.	24,2%	48,0%	2,9%	5,9%
SMX	n. a.	n. a.	0,0%	17,1%	0,0%	0,0%
GPT	11,1%	15,0%	12,9%	25,6%	18,3%	19,9%
CMZ	0,0%	14,0%	9,3%	20,3%	3,9%	6,0%
DCF	0,0%	0,0%	0,7%	5,1%	0,0%	4,5%
IST	10,3%	20,6%	33,3%	41,1%	51,9%	55,0%
CST	0,0%	0,0%	12,9%	25,3%	2,3%	3,4%
HCT	5,2%	6,2%	7,0%	2,5%	9,4%	17,2%
	P-WG		P-CS		P-CS + 20 mg/l H ₂ O ₂	
	90 min	300 min	90 min	300 min	90 min	300 min
1H-BZT	7,3%	24,1%	7,3%	24,1%	23,1%	26,2%
4H/5H-BZT	0,0%	17,1%	0,0%	17,1%	0,0%	2,0%
MTP	18,3%	19,9%	18,3%	19,9%	8,8%	31,5%
SMX	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
GPT	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	7,9%	15,7%
CMZ	1,1%	2,1%	1,1%	2,1%	8,6%	9,9%
DCF	0,0%	4,4%	0,0%	4,4%	10,9%	28,4%
IST	14,7%	29,0%	14,7%	29,0%	39,0%	44,0%
CST	4,0%	4,3%	4,0%	4,3%	0,0%	0,7%
HCT	2,9%	8,2%	2,9%	8,2%	2,8%	20,0%

Tabelle A.113: Eliminationsraten ausgewählter Mikroverunreinigungen mit ozonbasierten Oxidationsverfahren im halbtechnischen LED-Paneelreaktor

Substanz	1,3 mg/l O ₃	1,3 mg/l O ₃ + UV-A	2,7 mg/l O ₃ *		2,7 mg/l O ₃ + UV-A *		2,7 mg/l O ₃ + 20 mg/l H ₂ O ₂ + UV-A *	
	90 min	90 min	90 min	120 min	90 min	120 min	90 min	120 min
1H-BZT	16,1%	10,8%	20,9%	24,3%	13,6%	20,0%	33,3%	42,2%
4H/5H-BZT	25,8%	6,7%	9,5%	12,5%	26,3%	32,6%	30,4%	39,0%
MTP	n. a.	n. a.	3,2%	20,6%	19,2%	12,0%	10,2%	24,0%
SMX	n. a.	n. a.	8,9%	53,5%	0,0%	29,9%	0,0%	24,8%
GPT	0,6%	13,2%	49,7%	51,1%	18,5%	18,9%	25,8%	29,8%
CMZ	12,7%	23,4%	51,1%	65,9%	49,6%	59,8%	47,9%	64,8%
DCF	28,6%	26,2%	63,1%	76,7%	58,4%	70,0%	60,6%	76,2%
IST	15,1%	14,8%	28,7%	34,1%	28,5%	33,5%	68,8%	79,9%
CST	18,3%	12,9%	26,9%	36,0%	26,6%	29,8%	85,2%	93,3%
HCT	7,5%	10,6%	19,0%	23,3%	18,3%	24,6%	34,3%	40,8%

* Ø (n = 2)

**Verzeichnis der in der Schriftenreihe
„Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft“
seit 2008 erschienenen Veröffentlichungen**

Band 192	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Zukunftsfähige Wasserversorgung – Von der lokalen zur globalen Herausforderung 22. Trinkwasserkolloquium am 14.02.2008 (2008) 116 S., 29 Abb., 4 Tab. (34,80 €)
Band 193	Hassan H. Shawly	Urban Water – Integrated Resource Planning to Meet Future Demand in Jeddah – Saudi Arabia (2008) 182 S., 38 Abb., 30 Tab. (34,80 €)
Band 194	Holger Kauffmann	Arsenelimination aus Grundwasser (2008) 151 S., 55 Abb., 22 Tab. (34,80 €)
Band 195	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Betrieb und Sanierung von Entwässerungssystemen 83. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 09.10.2008 (2008) 160 S., 45 Abb. 7 Tab. (34,80 €)
Band 196	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Von der Ressource bis zum Lebensmittel höchster Qualität 23. Trinkwasserkolloquium am 12.02.2009 (2009) 151 S., 59 Abb., 17 Tab. (34,80 €)
Band 197	Khaja Zillur Rahman	Treatment of arsenic containing artificial wastewater in different laboratory-scale constructed wetlands (2009) 184 S., 36 Abb., 10 Tab. (34,80 €)
Band 198	Juliane Gasse	Quantifizierung der Emissionen aus Abwasseranlagen und deren Auswirkungen auf die hygienische Qualität von Fließgewässern (2009) 220 S., 66 Abb., 77 Tab. (34,80 €)
Band 199	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Abwasserbewirtschaftung im Spannungsfeld politischer, klimatischer und technischer Entwicklungen 84. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 08.10.2009 (2009) 213 S., 56 Abb., 24 Tab. (34,80 €)
Band 200	Darla Nickel	Erfassung und Bewertung des Einflusses von gebietsstrukturellen Eigenschaften auf Trinkwasserpreise (2009) 174 S., 27 Abb., 43 Tab. (34,80 €)

Band 201	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Grundwasser und Grundwasserleiter – Nutzungskonflikte und Lösungsansätze 24. Trinkwasserkolloquium am 25.02.2010 (2010) 168 S., 81 Abb., 12 Tab. (34,80 €)
Band 202	Alexander Weideler	Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) (2010) 165 S., 69 Abb., 15 Tab. (34,80 €)
Band 203	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Kanalsanierung – Werterhalt durch Wissensvorsprung 1. Stuttgarter Runde am 15.04.2010 (2010) 70 S., 26 Abb., 16 Tab. (24,80 €)
Band 204	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Regenwasserbehandlung in Abwasseranlagen – Prozesse und Lösungsansätze 85. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 14.10.2010 (2010) 213 S., 73 Abb., 11 Tab. (34,80 €)
Band 205	Fabio Chui Pressinotti	Anpassung der Tropfkörpertechnologie an heiße Klimazonen (2010) 196 S., 82 Abb., 22 Tab. (34,80 €)
Band 206	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Herausforderungen und Lösungen für die Wasserversorgung - Wettbewerb, Versorgungssicherheit, Innovation, Effizienzsteigerung 25. Trinkwasserkolloquium am 24.02.2011 (2011) 160 S., 47 Abb., 1 Tab. (34,80 €)
Band 207	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Kanalsanierung – Werterhalt durch Wissensvorsprung 2. Stuttgarter Runde am 14.04.2011 (2011) 80 S., 27 Abb., 1 Tab. (24,80 €)
Band 208	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Neue Verfahren und Betriebsstrategien in der Abwasserbehandlung 86. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 13.10.2011 (2011) 172 S., 71 Abb., 25 Tab. (34,80 €)
Band 209	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Wasserversorgung und Energie – Nutzungskonflikte; Management und Technik zur Optimierung der Energieeffizienz 26. Trinkwasserkolloquium am 16.02.2012 (2012) 156 S., 81 Abb., 15 Tab. (34,80 €)

- Band 210** Geremew Sahilu Gebrie
Integrated Decision Support Tools for Rural Water Supply based on Ethiopian Case-Studies
(2012) 310 S., 101 Abb., 110 Tab.
(34,80 €)
- Band 211** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Mikroschadstoffe und Nährstoffrückgewinnung – Praxiserfahrungen und Umsetzungspotenzial in der Abwasserreinigung
87. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 11.10.2012
(2012) 102 S., 44 Abb., 19 Tab.
(34,80 €)
- Band 212** Christian Johannes Locher
Anaerobe Behandlung von Abwasserkonzentraten aus der Halbstoffherzeugung von Papierfabriken
(2012), 206 S., 67 Abb., 40 Tab.
(34,80 €)
- Band 213** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Trinkwasserqualität und Gewässerschutz – Trinkwasserverordnung, Gewässerschutzkonzepte, Spurenstoffe
27. Trinkwasserkolloquium am 21.02.2013
(2013) 134 S., 77 Abb., 10 Tab.
(34,80 €)
- Band 214** Olaf Jerzy Kujawski
Entwicklung eines anlagenweiten Steuerungs- und Regelungskonzeptes für Biogasanlagen
(2013) 238 S., 78 Abb., 35 Tab.
(34,80 €)
- Band 215** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Kanalsanierung – Werterhalt durch Wissensvorsprung
3. Stuttgarter Runde am 18.04.2013
(2013) 84 S., 109 Abb., 2 Tab.
(24,80 €)
- Band 216** Iosif Mariakakis
A two stage process for hydrogen and methane production by the fermentation of molasses
(2013) 202S., 33 Abb., 34 Tab.
(34,80 €)
- Band 217** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Management des urbanen Wasserhaushalts – mehr als nur Kanalnetzplanung
88. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 10.10.2013
(2013) 178 S., 74 Abb., 18 Tab.
(34,80 €)
- Band 218** Özgül Demet Antakyali
An Evaluation of Integrated Wastewater and Solid Waste Management in Large Tourist Resorts
(2013) 185 S., 71 Abb., 59 Tab.
(34,80 €)
- Band 219** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Zukünftige Herausforderungen für die Wasserversorgung – Vom Klimawandel über die Demografie bis hin zur Organisation
28. Trinkwasserkolloquium am 13.02.2014
(2014) 150 S., 45 Abb., 7 Tab.
(34,80 €)

- Band 220** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Kanalsanierung – Werterhalt durch Wissensvorsprung / Grundlagen, Konzepte und Innovation
4. Stuttgarter Runde am 10.04.2014
(2014) 108 S., 90 Abb.
(24,80 €)
- Band 221** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Energiepotenziale kommunaler Kläranlagen erkennen, nutzen und kritisch bewerten
89. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 09.10.2014
(2014) 146 S. 58 Abb., 11 Tab.
(34,80 €)
- Band 222** Kristy Peña Muñoz
Integrated sludge management concepts for green energy production in wastewater treatment plants in Heujotzingo City, Mexico
(2014) 268 S., 34 Abb., 79 Tab.
(34,80 €)
- Band 223** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Zukunftsfähigkeit und Sicherheit der Wasserversorgung – Ressourcen / Tarife / Neue Technologien
29. Trinkwasserkolloquium am 26.02.2015
(2015) 132 S., 76 Abb., 32 Tab.
(34,80 €)
- Band 224** Timo Pittmann
Herstellung von Biokunststoffen aus Stoffströmen einer kommunalen Kläranlage
(2015) 244 S., 54 Abb., 53 Tab.
(34,80 €)
- Band 225** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Wasser Schutz Mensch
5. Aqua Urbanica und 90. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 07. und 08.10.2015
(2015) 338 S., 147 Abb., 28 Tab.
(34,80 €)
- Band 226** Sebastian Tews
Aerob-biologische und oxidative Verfahren zur Behandlung von Membrankonzentraten aus der Holzstoff- und Altpapieraufbereitung
(2015) 245 S., 62 Abb., 31 Tab.
(34,80 €)
- Band 227** Peace Korshiwor Amoatey
Leakage Management in the Urban Water Supply System of Ghana: Estimation and Detection Modeling
(2015) 245 S., 67 Abb., 62 Tab.
(34,80 €)
- Band 228** Sebastian Platz
Charakterisierung, Abtrennung und Nachweis von Pulveraktivkohle in der Abwasserreinigung
(2015) 256 S., 74 Abb., 51 Tab.
(34,80 €)
- Band 229** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
3 Jahrzehnte Trinkwasserkolloquium
3 Jahrzehnte Entwicklung in Wasserversorgung und Gewässerschutz
30. Trinkwasserkolloquium am 18.02.2016
(2016) 160 S., 78 Abb., 3 Tab.
(34,80 €)

- Band 230** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Stickstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen im Spannungsfeld von Gewässerschutz, Energieeffizienzsteigerung und Industrieabwässern
91. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 13.10.2016
(2016) 132 S., 38 Abb., 15 Tab.
(34,80 €)
- Band 231** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Stand des Umwelt- und Arbeitsschutzes bei der Verchromung von Metall und Kunststoff
Kolloquium zum integrierten industriellen Umwelt- und Arbeitsschutz am 30.11.2016
(2016) 126 S., 54 Abb., 9 Tab.
(34,80 €)
- Band 232** Mehari Goitom Haile
Accounting for Uncertainties in the Modelling of Emissions from Combined Sewer Overflow Structures
(2016) 197 S., 93 Abb., 22 Tab.
(34,80 €)
- Band 233** Eduard Rott
Untersuchungen zur Elimination von Phosphor aus phosphonathaltigen Industrieabwässern
(2016) 258 S., 57 Abb., 26 Tab.
(34,80 €)
- Band 234** Kenan Güney
Investigating Water Reusability in Cotton Processing Textile Dye-house by Applying Membrane Filtration
(2017) 219 S., 64 Abb., 57 Tab.
(34,80 €)
- Band 235** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Risiken in der Wasserversorgung
Vorsorge/Management/Minimierung/Kommunikation
31. Trinkwasserkolloquium am 06.04.2017
(2017) 132 S., 79 Abb., 6 Tab.
(34,80 €)
- Band 236** Pengfei Wang
Phosphorus recovery from wastewater via struvite crystallization in a fluidized bed reactor: Influence of operating parameters and reactor design on efficiency and product quality
(2017) 202 S., 72 Abb., 20 Tab.
(34,80 €)
- Band 237** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Chemikalienmanagement und Umweltschutz in der textilen Kette
Kolloquium zur nachhaltigen Textilproduktion am 21.09.2017
(2017) 174 S., 48 Abb., 9 Tab. (34,80 €)
- Band 238** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Spurenstoffe im Regen- und Mischwasserabfluss
Abwasserkolloquium 2017 am 26.10.2017
(2017) 130 S., 48 Abb., 13 Tab.
(34,80 €)

- Band 239** Marie Alexandra Launay
Organic micropollutants in urban wastewater systems during dry and wet weather – Occurrence, spatio-temporal distribution and emissions to surface waters
(2018) 240 S., 65 Abb., 38 Tab.
(34,80 €)
- Band 240** Asya Drenkova-Tuhtan
Phosphorus Elimination and Recovery from Wastewater with Reusable Nanocomposite Magnetic Particles
(2018) 259 S., 78 Abb., 25 Tab.
(34,80 €)
- Band 241** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Integrated Best Available Wastewater Management in the Textile Industry
Colloquium on Textile Wastewater Management 2018-09-19
(2018) 182 S., 99 Abb., 14 Tab.
(34,80 €)
- Band 242** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Spurenstoffe und antibiotikaresistente Bakterien – Schnittstelle Abwasserent- und Wasserversorgung
Abwasserkolloquium 2018 am 08.11.2018
(2018) 118 S., 26 Abb., 8 Tab.
(34,80 €)
- Band 243** Karen Mouarkech
Combined energy and phosphorus recovery from black water, co-substrates and urine
(2019) 296 S., 69 Abb., 107 Tab.
(34,80 €)
- Band 244** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Minimisation of Wastewater Emission from Textile Finishing Industries
Colloquium on Textile Wastewater Management 2019-09-19
(2019) 148 S., 60 Abb., 20 Tab.
(34,80 €)
- Band 245** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Ansprüche an die Siedlungswasserwirtschaft – Kernaufgaben versus weitergehende Anforderungen
Abwasserkolloquium 2019 am 10.10.2019
(2019) 143 S., 43 Abb., 2 Tab.
(34,80 €)
- Band 246** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart
Sichere Trinkwasserversorgung trotz Klimawandel - wie resilient sind unsere Systeme und wo besteht Handlungsbedarf?
32. Trinkwasserkolloquium am 20.02.2020
(2020) 107 S., 52 Abb.
<http://dx.doi.org/10.18419/opus-10799>
- Band 247** Michael Seeger
Entwicklung und Validierung eines CSB-basierten und temperatursensitiven Bemessungsansatzes für Tropfkörper – Untersuchungen an technischen und halbtechnischen Tropfkörpern in warmen Klimazonen
(2020) 308 S., 63 Abb., 46 Tab.
<http://dx.doi.org/10.18419/opus-10942>

- Band 248** Stephan Wasielewski
Ammoniumrückgewinnung aus Schlammwasser
mittels Ionenaustausch an Klinoptilolith
(2021) 273 S., 40 Abb., 52 Tab.
<http://dx.doi.org/10.18419/opus-11464>
- Band 249** Jovana Husemann
Development of a Decision Support Tool for
Integrated Wastewater and Organic Material Flows
Management in the Scope of Circular Economy
(2021) 216 S., 52 Abb., 30 Tab.
<http://dx.doi.org/10.18419/opus-11891>
- Band 250** Tobias David Reinhardt
Adsorptive Removal of Phosphonates and Ortho-
phosphate From Membrane Concentrate Using
Granular Ferric Hydroxide
(2022) 214 S., 43 Abb., 18 Tab.
<http://dx.doi.org/10.18419/opus-12183>
- Band 251** Nikolai Otto
Evaluierung eines UV-A-LED-Paneelreaktor-
konzepts für Photo-Oxidationsverfahren in der
(Ab-)Wasserreinigung
(2022) 387 S., 84 Abb., 42 Tab.



Forschungs- und Entwicklungsinstitut für
Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft
sowie Abfallwirtschaft e.V. (FEI)