



**Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Umwelt-  
und Naturstoffverfahrenstechnik**  
Lehrstuhl für Thermische und Umweltverfahrenstechnik  
Prof. Dr. Ing. G. Härtel



## **Abschlussbericht Max-Buchner-Forschungstiftung**

**Bearbeiter: Dipl.-Ing. Benjamin Sachse**

**Thema: Photokatalytische Oxidation zur Entfernung von  
Trihalomethanen und Chloraminen aus  
Schwimmbadwässern**

**Kennziffer: 2735**

**Berichtszeitraum: 01.07.2008 bis 30.06.2009**

### **Abstract:**

Das abgeschlossene Projekt beschäftigt sich mit dem Abbau von Desinfektionsnebenprodukten in Schwimmbadwasser. Dazu wurden Versuche in einem Quarzglasreaktor mit UV-Bestrahlung und unter Zugabe von  $H_2O_2$  zur Initiation der Radikalbildung durchgeführt.

## 1. Einleitung

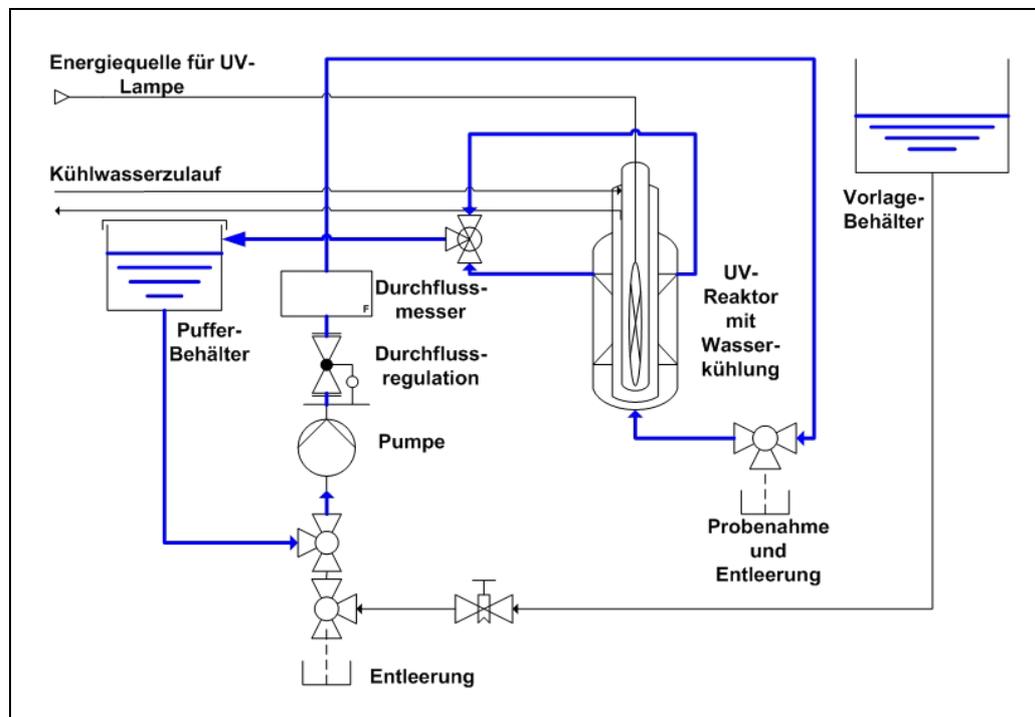
Das Projekt beschäftigt sich mit dem Abbau von halogenierten Kohlenwasserstoffen in wässrigen Lösungen, zum Beispiel den Trihalomethanen. Hintergrund ist die Anreicherung dieser Stoffe im Wasser von Schwimmbädern und den davon ausgehenden gesundheitlichen Gefahren.

Bei der Benutzung durch die Badegäste werden im Schwimmbad verschiedene Schmutzstoffe sowie Krankheitskeime eingetragen. Um die vom Gesetzgeber geforderte Desinfektionsrate zu erfüllen, kann auf eine Wasserbehandlung mittels Chlorung nicht verzichtet werden. Jedoch reagieren die im Wasser vorhandenen Schmutzstoffe (Hautschuppen, Kosmetika, Körpersekrete) auch mit dem Chlor und bilden Desinfektionsnebenprodukte (DNP). Dabei entsteht hauptsächlich Chloroform, aber auch andere Chlor- und Brommethane sowie Chloramine werden gebildet. In entsprechenden Konzentrationen können diese Stoffe Reizungen der Augen, Schleimhäute und andere Gesundheitsgefährdungen im Bereich der Atemwege hervorrufen. [1]

Der Abbau dieser Desinfektionsnebenprodukte wurde im Rahmen dieses Projektes untersucht. Die Abbaubedingungen wurden variiert und der Einfluss verschiedener Faktoren auf den Abbau bestimmt. Als Energiequelle wurde eine UV-Lampe verwendet.

## 2. Experimentelles Vorgehen

In den durchgeführten Abbauersuchen sollte die Leistungsfähigkeit der photochemischen Umsetzung von Desinfektionsnebenprodukten (DNP) untersucht werden. Zunächst wurde anhand verschiedener Modellösungen das Abbauverhalten dieser Stoffe in Abhängigkeit von verschiedenen Versuchsparametern bestimmt. Anschließend wurde ein Schwimmbadwasser mit den entsprechenden chlorierten bzw. bromierten Kohlenwasserstoffen angereichert und den Schadstoffabbau ermittelt.



**Abbildung 1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage**

Dazu wurde ein Quarzglasreaktor mit zentral angeordnetem Quecksilber-Hochdruckstrahler genutzt. Der Aufbau der Laboranlage, welche zum Einsatz kam, ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Die Versuche wurden im Batchbetrieb durchgeführt. Die Vorlage der Lösung erfolgte im Pufferbehälter. Während des Versuches wurde das Wasser bei konstant

gehaltenem Durchfluss fortwährend umgewälzt. Weitere Versuchsparameter wie die Konzentration der DNP, die Temperatur, der pH-Wert der Lösung, sowie die Konzentration an  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden je nach Versuch variiert. Eine Kühlung mittels Thermostat erfolgte durch den um die UV-Lampe angeordneten Kühlmantel.

Die Analytik erfolgte mittels GC-MS zur Bestimmung der THM-Konzentrationen und mittels HPLC, sowie Ionenchromatographie zur Parachlorphenolbestimmung und Absicherung der Metabolitenbildung bei der Mineralisierung (Cl, Br).

### 3. Versuchsergebnisse

#### 3.1 Vorversuche zum p-Chlorphenolabbau

In den ersten durchgeführten Experimenten wurde der Abbau einer Parachlorphenol (pCP)-Modelllösung in einem UV- beziehungsweise in einem UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ -System untersucht, um prinzipielle Zusammenhänge zum Abbauverhalten zu ermitteln.

Dabei wurde eine definierte Menge pCP jeweils auf 1 Liter entionisiertes Wasser als Feed vorgegeben. Um den Abbau zu initiieren, wurde Wasserstoffperoxyd als Radikalbildner zugegeben. Eine Quecksilber-Hochdrucklampe erzeugte die notwendige UV-Strahlung. Zum Stoppen der Kettenreaktion erfolgte nach der Probenahme der Zusatz einer geringen Menge an Katalase. Die Konzentrationen an Wasserstoffperoxyd und p-Chlorphenol wurden im Verlauf der verschiedenen Versuche variiert.

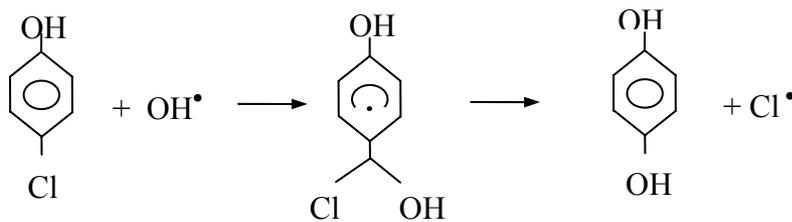
Die Ergebnisse der ersten Vorversuche sind in Tabelle 1 dargestellt. Dabei konnte ein Abbau des p-Chlorphenol von über 99% innerhalb von 5 Minuten ermittelt werden. Bereits nach 2 Minuten wurde beim Versuch mit 50 mg/l pCP ein Abbau von 95% gemessen. Bei der doppelten Konzentration an p-Chlorphenol erfolgte der Abbau des Schadstoffes erwartungsgemäß langsamer. Jedoch konnte auch hier nach 5 bis 6 Minuten ein Abbau von über 99% pCP festgestellt werden. Der unterschiedlich schnelle Abbau bei verschiedenen Konzentrationen lässt sich darauf zurückführen, dass bei konstanter Energiezufuhr durch die UV-Lampe gleich viele Radikale gebildet werden, bei höheren Konzentrationen jedoch mehr Reaktionspartner (pCP) abreagieren müssen. [2]

|                   | 100 mg/l pCP             |                          | 50 mg/l pCP              |                          |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                   | dest. Wasser             | Solewasser               | dest. Wasser             | Solewasser               |
| Abbau nach 2 min  | 85%                      | 83%                      | 95%                      | 92%                      |
| Geschw.-konstante | $0,869 \text{ min}^{-1}$ | $0,886 \text{ min}^{-1}$ | $0,841 \text{ min}^{-1}$ | $0,895 \text{ min}^{-1}$ |

**Tabelle 1: Ergebnisse der Vorversuche mit para-Chlorphenol**

Ebenso wurden Versuche mit einem Solewasser aus einem Schwimmbad durchgeführt. Wie zu erwarten ist der Abbau in dieser Wassermatrix etwas langsamer. Das lässt sich damit begründen, dass auch die anderen Wasserinhaltsstoffe zu einem gewissen Teil mit den gebildeten Radikalen reagieren und somit als Scavenger fungieren, also der Abbaureaktion OH-Radikale entziehen.

Beim Parachlorphenolabbau führen die mit Hilfe von UV-Strahlung aus Wasserstoffperoxid gebildeten OH-Radikale eine elektrophile Addition an das  $\pi$ -System durch. Die Startreaktion ist in der Abbildung 2 dargestellt.

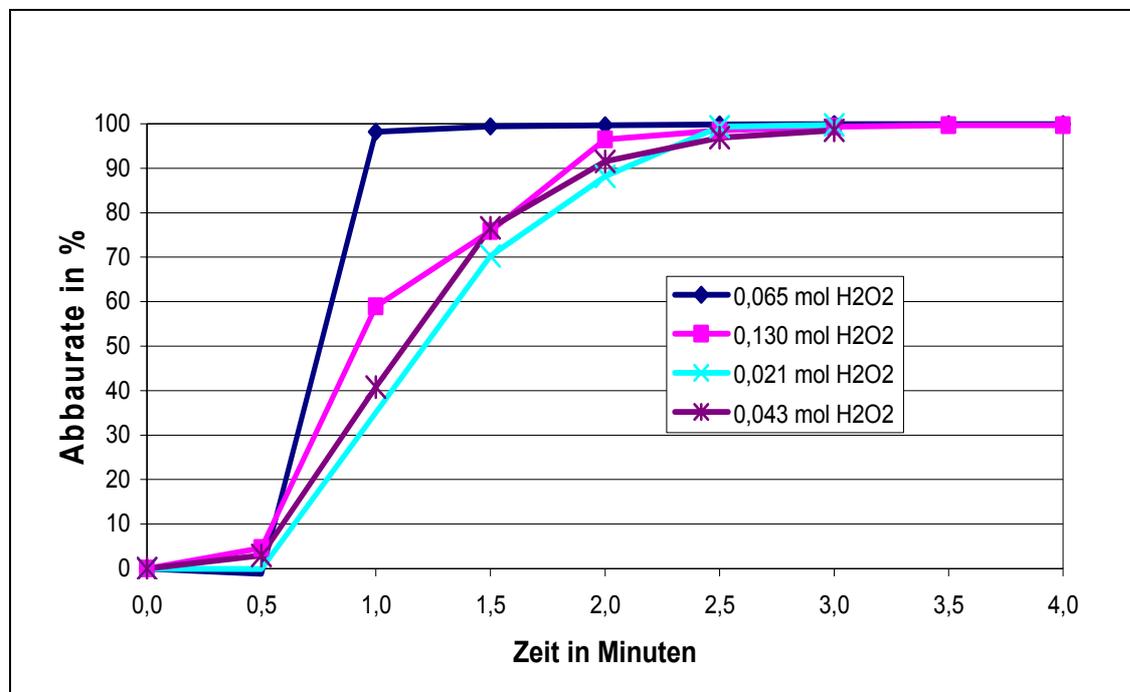


**Abbildung 2: Reaktionsprodukte des p-Chlorphenol-Abbaus durch OH-Radikale**

Das dabei als Intermediat gebildete Hydrochinon wird im Idealfall weiter umgesetzt, so dass letztlich eine vollständige Mineralisierung eintritt. In den durchgeführten Versuchen lässt sich allerdings während des Abbaus eine zunehmende Braunfärbung der Flüssigkeit feststellen, welche auf die Bildung des Hydrochinons zurückzuführen ist. Es kann sich in der Flüssigkeit anreichern. Damit wird ein Teil der UV-Strahlung absorbiert und die Radikalbildung sowie der Abbau behindert.

Der pCP-Abbau kann, wie auch bei anderen AOPs in der Literatur beschrieben, mit einer Kinetik pseudo-erster Reaktionsordnung beschrieben werden. Bei einer p-Chlorphenolkonzentration von 100 mg/l beträgt die Geschwindigkeitskonstante  $0,869 \text{ min}^{-1}$  und bei 50 mg/l  $1,013 \text{ min}^{-1}$ . Für den pCP-Abbau in Solewasser ermittelt man entsprechend etwas kleinere Geschwindigkeitskonstanten. In allen Fällen wurde die Reaktionsordnung durch Regression bestätigt.

In weiteren Versuchen wurde der Einfluss verschiedener  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen auf das Abbauverhalten untersucht. Die dabei ermittelten Abbaukurven sind in Abbildung 3 dargestellt.



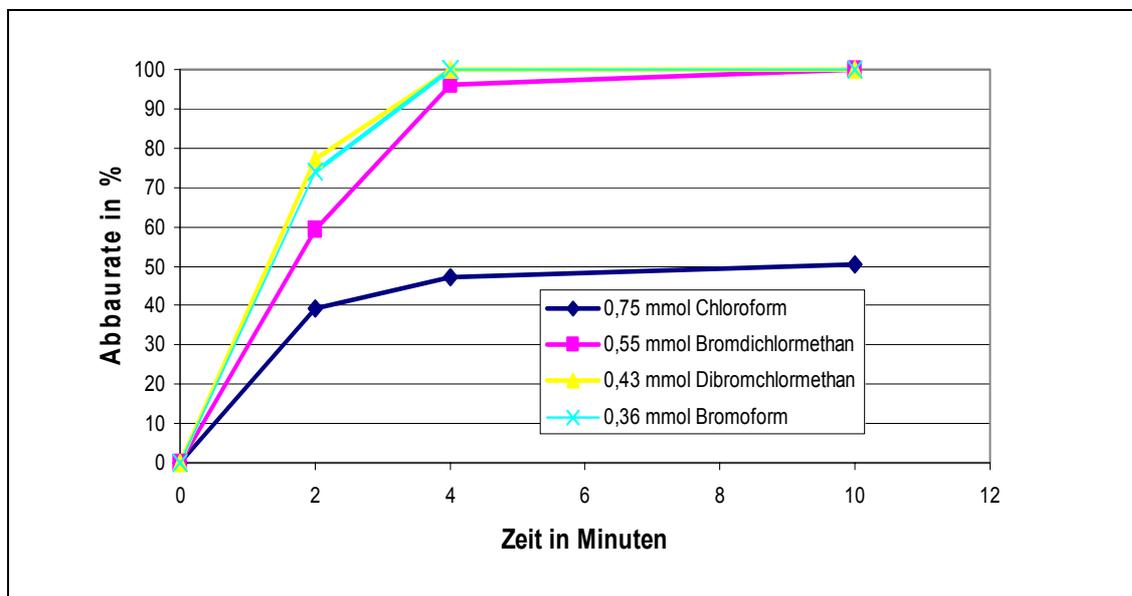
**Abbildung 3: Abbau von 1,5 mmol pCP in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxidmenge**

Für 0,021 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  lässt sich ein verhältnismäßig langsamer Abbau feststellen. Bei steigender Konzentration erhöht sich zunächst die Abbaugeschwindigkeit und sie erreicht bei 0,065 mol/l Wasserstoffperoxid ihr Maximum. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration auf 0,130 mol/l verschlechtert sich der Abbau jedoch wieder, was sich darauf zurückführen

lässt, dass Wasserstoffperoxid als Scavenger fungieren kann und dem Prozess OH-Radikale entzieht. So existieren für jeden abzubauenen Stoff in Abhängigkeit von der jeweiligen Konzentration individuelle Optima der Wasserstoffperoxidkonzentration. Für eine praktische Anwendung macht demzufolge eine höhere Dosierung an Wasserstoffperoxid keinen Sinn. [3]

### 3.2 Versuche zum Abbau der Trihalomethanen

In einer Reihe weiterer Versuche wurden jeweils verschiedene Trihalomethane (THM) mit Hilfe von Methanol als Lösungsvermittler in Lösung gebracht und im Laborversuch abgebaut. (siehe Abbildung 4) Dabei ist zu beachten, dass sowohl die Trihalomethane als auch das Methanol umgesetzt werden und sich die beiden Prozesse gegenseitig beeinflussen. Dennoch lassen sich deutliche Unterschiede in der Abbaubarkeit der verschiedenen THM ableiten. In den beschriebenen Versuchen wurden jeweils 90 mg THM bei einem Feedvolumen von einem Liter eingesetzt.

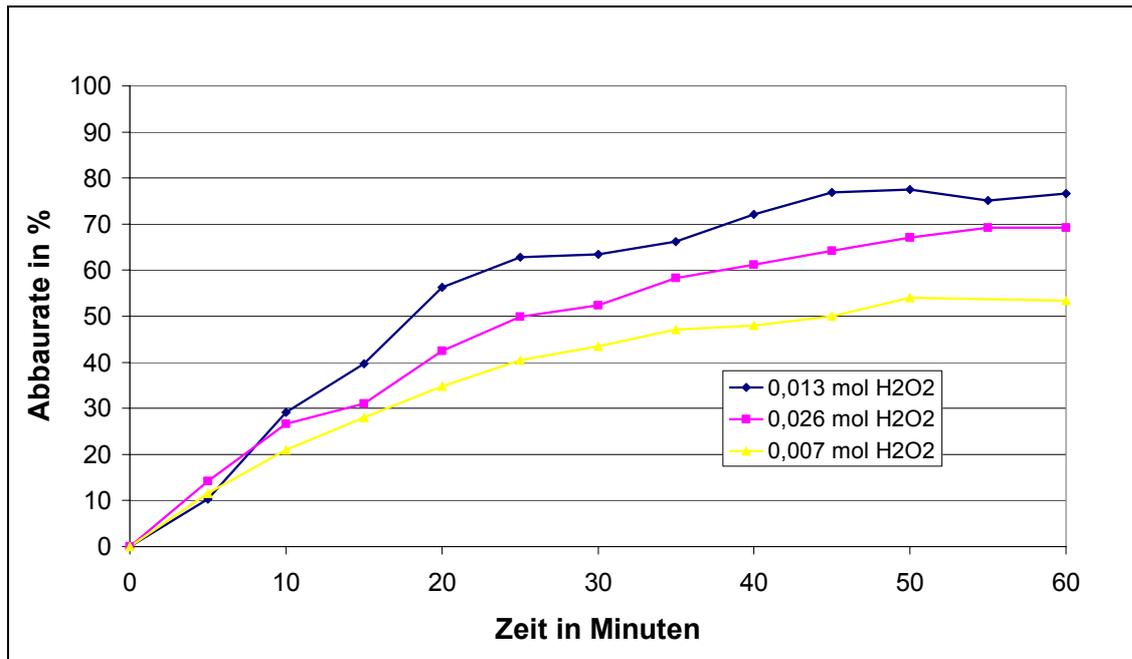


**Abbildung4: Abbau verschiedener Trihalomethane mit jeweils 0,03 mol  $H_2O_2$**

Es lässt sich feststellen, dass bei bromierten THM ein rascher und vollständiger Abbau erfolgt. Beim Einsatz einer Chloroformlösung ist bei ähnlichem Verlauf unter diesen Versuchsbedingungen nur ein Abbau von etwas über 50% zu verzeichnen. Das Chloroform ist somit von den untersuchten Trihalomethanen mit Abstand am schwierigsten abbaubar und soll deshalb in den folgenden Versuchen im Mittelpunkt stehen.

### 3.3 Versuche zum Chloroformabbau

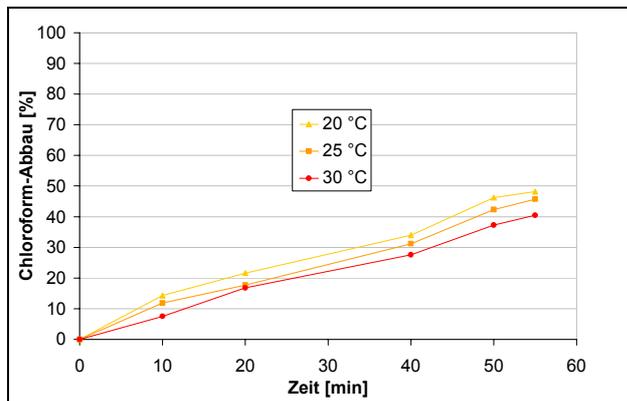
In den folgenden Versuchen wurde die Abhängigkeit des Chloroformabbaus von der Zugabe an Wasserstoffperoxid, sowie von Temperatur und pH-Wert untersucht. Es wurden jeweils 0,84 mol Chloroform eingesetzt und im Gegensatz zu den vorangegangenen Versuchen erfolgte keine Zugabe eines Lösungsvermittlers. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5 bis 7 dargestellt.



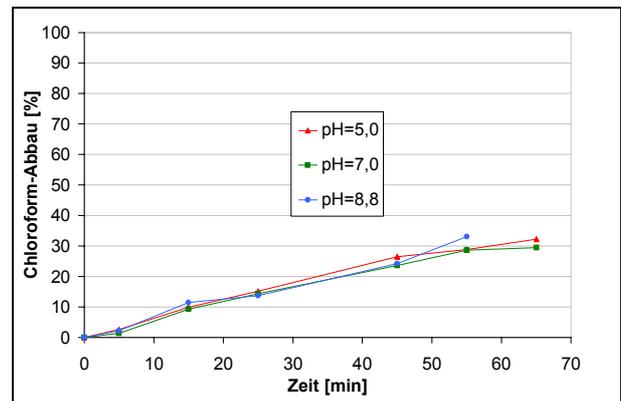
**Abbildung 5: Abbaureate in % in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxidmenge**

Auch in diesem Versuch ließ sich eine klare Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der Wasserstoffperoxidkonzentration feststellen. Ein optimales Abbauverhalten ergab sich bei der Zugabe einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration von 0,013 mol auf 0,84mmol Chloroform.

Durch die Spaltung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter UV-Einstrahlung werden die bereits genannten Hydroxyl-Radikale gebildet. Bei niedriger Dosierung erfolgt der Abbau unvollständiger, weil zu wenige dieser Radikale als Reaktionspartner für den Abbau zur Verfügung stehen. Bei einem Überschuss von Wasserstoffperoxid fungieren die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle, wie bereits im Vorversuch mit pCP festgestellt, als Scavenger, was zu einer Beeinträchtigung des Abbaus führt.



**Abbildung 6: Chloroform-Abbau in Abhängigkeit von der Temperatur**

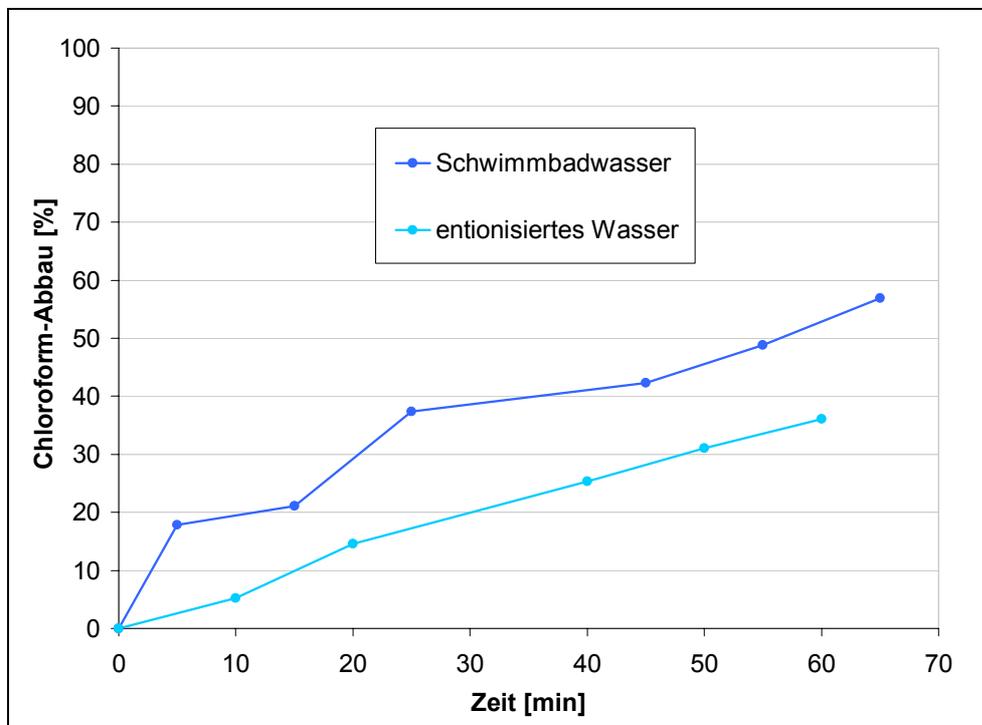


**Abbildung 7: Chloroform-Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert**

Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurde jeweils die Menge von 25 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugegeben, auf den pH-Wert wurde kein Einfluss genommen. Aus der Abbildung 6 geht hervor, dass mit steigender Temperatur eine verringerte Abbaugeschwindigkeit verbunden ist. Die Ursache dafür ist, dass bei höheren Temperaturen nicht nur die Abbaureaktion sondern auch Parallelreaktionen schneller ablaufen. Dem Prozess werden dadurch Radikale entzogen, welche nicht mehr zum Chloroformabbau zur Verfügung stehen. Außerdem läuft auch die Zerfallsreaktion von Wasserstoffperoxyd schneller ab. Dieser Zusammenhang ließ sich auch in anderen Abbaueversuchen mit AOP's feststellen. [4]

Beim pH-Wert ließ sich in den durchgeführten Versuchen kein Einfluss auf den Abbau feststellen. (siehe Abbildung 7) In der Literatur wird angeführt, dass vor allem gelöstes Carbonat als Scavenger fungiert und damit den Abbauprozess beeinflusst. [5] Allerdings ließ sich in den Versuchen dieser Einfluss nicht verifizieren.

In der Abbildung 8 wird der Chloroformabbau in destilliertem Wasser und in einer Schwimmbadwassermatrix miteinander verglichen. Die zugegebene Menge an Chloroform war gleich und die Temperatur wurde bei 25°C konstant gehalten. Entgegen den Erwartungen lässt sich hier für das Schwimmbadwasser ein etwas schnellerer Abbau feststellen. Normalerweise würde man vermuten, dass durch die zusätzlichen im Wasser enthaltenen Inhaltsstoffe OH-Radikale abreagieren und dadurch nicht mehr für den Abbau zur Verfügung stehen. Möglicherweise werden aber durch die andere Zusammensetzung auch andere Reaktionswege beschritten, die eine schnellere Umwandlung des Chloroforms ermöglichen. Da der Nachweis indirekt also über die entstandenen Chloridionen geführt wurde, besteht auch die Möglichkeit, dass der Chloroformabbau, aufgrund anderer im Schwimmbadwasser vorhandener Chloridquellen, überschätzt wurde. Das könnte man durch weitere Versuche mit einer direkten Chloroformanalyse umgehen und damit aussagekräftigere Ergebnisse erzielen.



**Abbildung 8: Vergleich des Chloroformabbaus im Schwimmbadwasser und entionisiertem Wasser**

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

In den Versuchen konnte belegt werden, dass ein Abbau von Desinfektionsnebenprodukten im Schwimmbadwasser mit UV-Licht möglich ist. Dazu ist die Zugabe von  $H_2O_2$  zur Initiierung der Abbaureaktion notwendig. Die Menge an Wasserstoffperoxyd ist ein wichtiger Einflussfaktor und besitzt ein Optimum ab dem sich der Abbau wieder verschlechtert. Während mit steigender Temperatur eine Verlangsamung des Abbaus auftritt, lässt sich für den Einfluss des pH-Wertes kein eindeutiger Zusammenhang feststellen.

In den durchgeführten Versuchen ließ sich eine stärkere Chloridbildung für das Schwimmbadwasser im Vergleich mit destilliertem Wasser feststellen, was auf eine Veränderung der Reaktionswege hindeutet. Um den Einfluss der Wassermatrix auf den Abbau genauer beschreiben zu können sind noch weitere Versuche unter Anwendung einer detaillierteren Analytik notwendig.

## 5. Literatur

- [1] Reemtsma T. et al.; *Organic Pollutants in the Water Cycle*; 2006; WILEY-VCH Verlag, Weinheim
- [2] Gebhardt N.; *Einsatz der UV-Oxidation zur Aufbereitung stark salzhaltiger Schwimmbadwässer*; 2005; TU-Bergakademie Freiberg
- [3] Ghaly M.Y. et al.; *Photochemicaloxidation of p-chlorphenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study*; 2000; Waste Management, Vol. 21, Issue 1, p. 41-47
- [4] Bernecker A.; *Untersuchungen zum Verhalten von insektizidhaltigen Wässern bei Prozessen der chemischen Nassoxidation*; 1999; Dissertation Universität Bremen
- [5] Ray M.B. et al.; *Advanced Pysicochemical Processes*; 2006; Human Press Verlag