



Photokatalytische Oxidation von Arsenit in geringen Konzentrationen in Reinst- und Flusswasserproben mittels Titandioxid

Viktoria Berger - Masterarbeit

Veranlassung

Durch den langjährigen Konsum von Wasser mit erhöhten Arsenkonzentrationen leiden weltweit Millionen Menschen an Krebs und Herz-Kreislauf-Erkrankungen. Arsen gelangt vornehmlich durch geologische Prozesse in oberflächennahe Gewässer. Diese Gewässer liegen meist in Entwicklungsländern (s. Abb. 1)) und dienen dort als Trinkwasserquelle, daher muss die Arsenkonzentration minimiert werden.

In äußerst geringen Mengen wird Arsen vom menschlichen Körper benötigt, in großen Mengen ist es stark toxisch. Probleme in der Trinkwasserversorgung werden durch geringe Konzentrationen verursacht, welche an sich nicht toxisch sind, sich aber im Körper anreichern. Erst nach fünf bis zehn Jahren treten erste Zeichen einer Erkrankung (Arsenikose) auf. Diese entwickelt sich meist weiter zu Krebs. Zum Schutz der Konsumenten hat die WHO 1993 einen Grenzwert von 10 µg/l im Trinkwasser festgelegt. Gerade in Entwicklungsländern fällt es schwer diesen Wert einzuhalten.

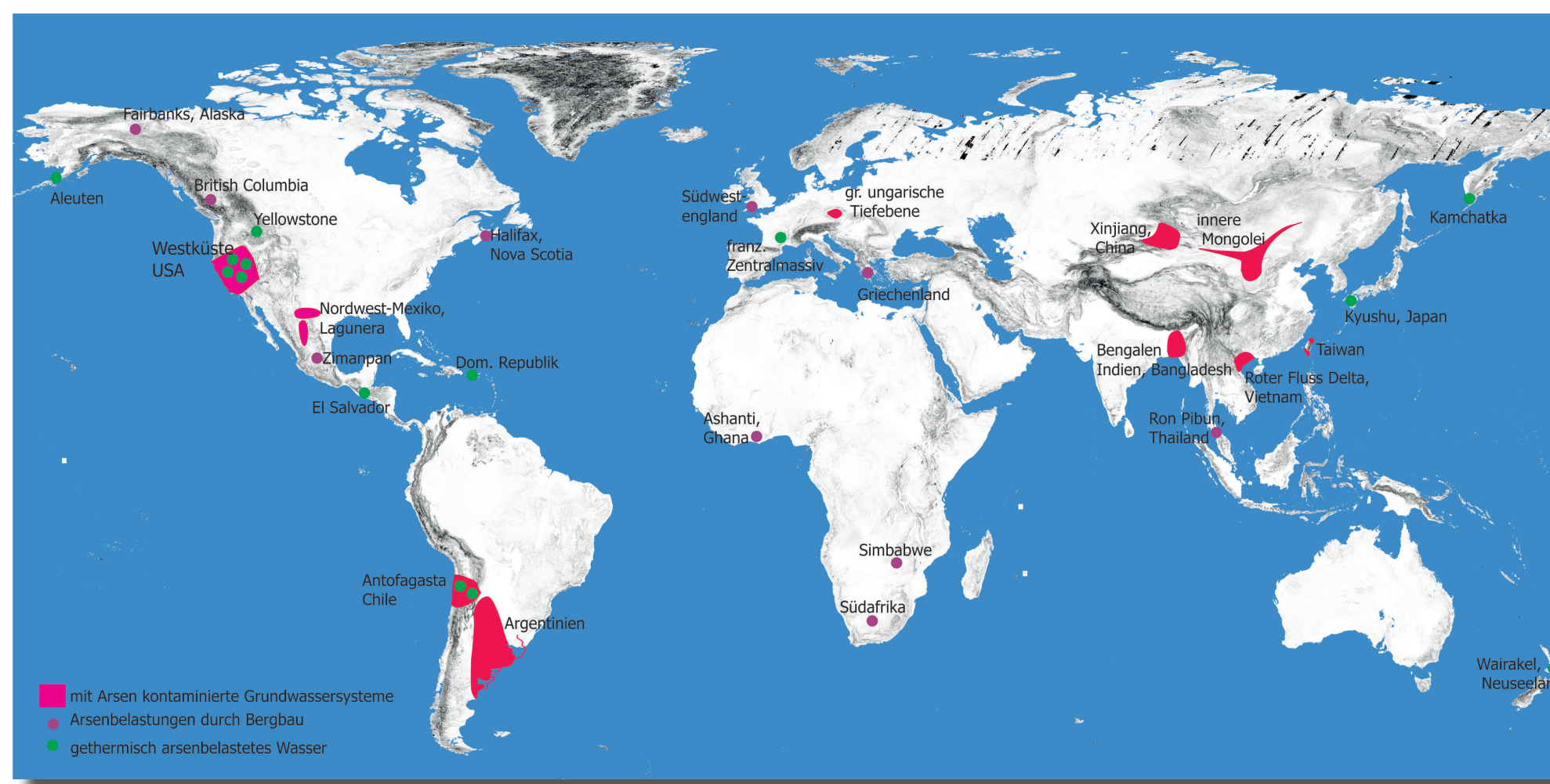


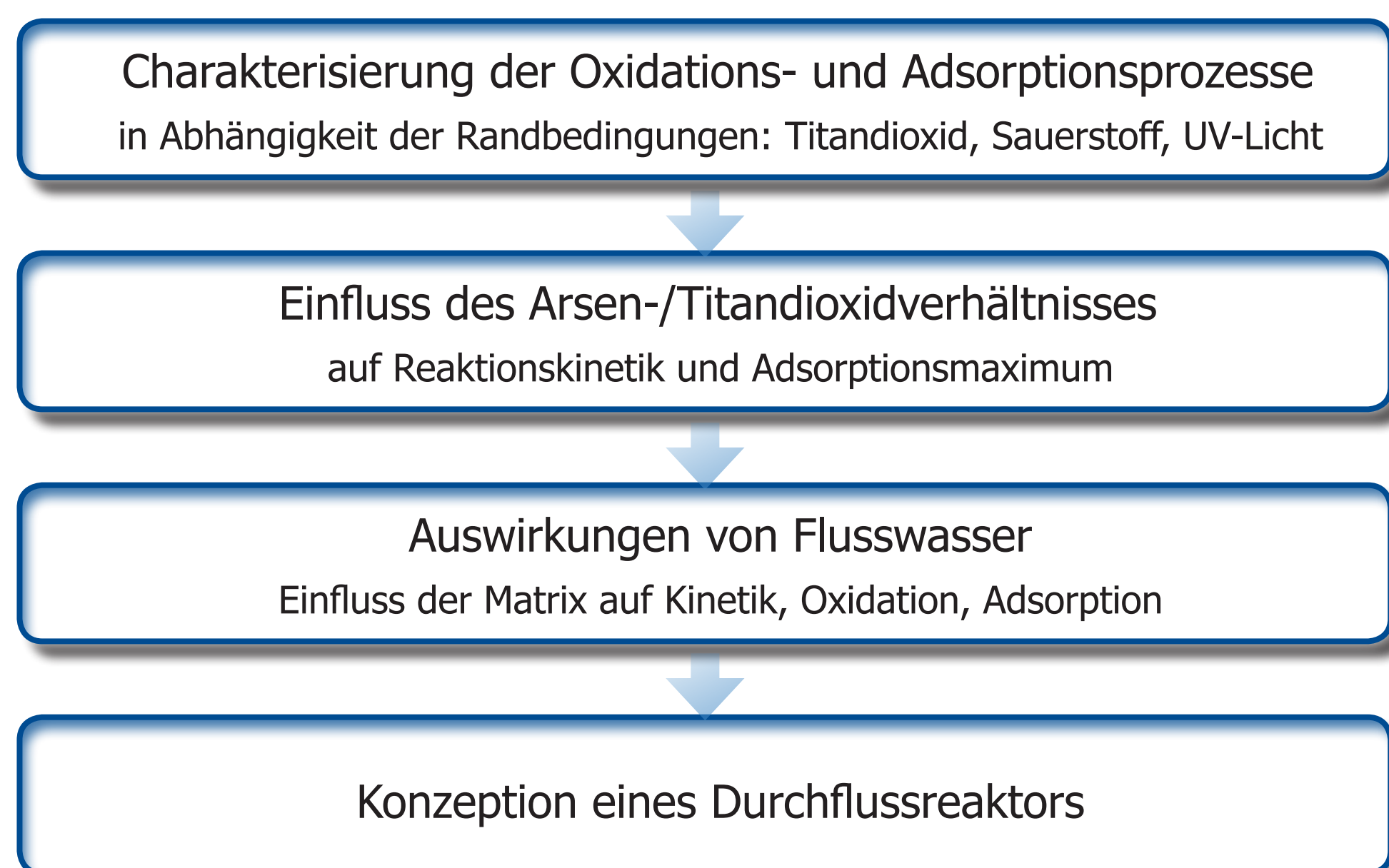
Abb. 1 Weltweites Vorkommen arsenbelasteter Gewässer (nach Smedley, P. & Kinniburgh, D. (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. In: Applied Geochemistry, Vol. 17, No. 5, S. 517-568)

Fachlicher Hintergrund

Arsen kommt in Gewässern vornehmlich in seinen anorganischen Formen als Arsenit [As(III)] oder Arsenat [As(V)] vor. Da Arsenat aufgrund seiner negativen Ladung leichter aus dem Wasser zu entfernen ist, muss ungeladenes Arsenit zunächst zu Arsenat oxidiert werden. Da diese Reaktion verhältnismäßig träge ist, muss sie z.B. durch Photokatalyse beschleunigt werden. Hierfür soll ein gleichermaßen kostengünstiges wie leicht anwendbares Verfahren entwickelt werden.

Titandioxid (TiO₂) ist ein kostengünstiger Halbleiter der Arsenit zu Arsenat photo-oxidieren kann. Im Rahmen dieser Masterarbeit werden die Oxidation und Adsorption von Arsen mittels Titandioxid genauer charakterisiert um abschließend einen Durchflussreaktor zu konzipieren.

Vorgehen



Methodik

Die Experimente werden im Labormaßstab in einem von UV-Lampen umgebenen Quarzglas-Reaktor durchgeführt (Abb. 2). Für den Nachweis, die Quantifizierung und die Trennung von Arsenit und Arsenat werden Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS) verwendet. Die Trennung von Arsenit und Arsenat erfolgt mittels HPLC und der Nachweis sowie die indirekte Quantifizierung mittels AFS.



Abb. 2: Der für die Experimente genutzte Versuchsaufbau; ein von sechs UV-Lampen umgebener Quarzglas-Reaktor

Abb. 3 veranschaulicht die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten und Adsorptionskapazitäten in Abhängigkeit vom Titandioxidangebot. Es zeigt sich, dass die Oxidationsleistung mit der Titandioxidmenge abnimmt. Ferner beeinflusst das Verhältnis von Arsen zu Titandioxid die Oxidationsgeschwindigkeit. Je höher die anfängliche Arsenkonzentration ist, desto schneller findet eine Oxidation statt. Ist jedoch zu viel Arsen vorhanden, kann nicht die gesamte vorhandene Menge ausreichend schnell oxidiert werden.

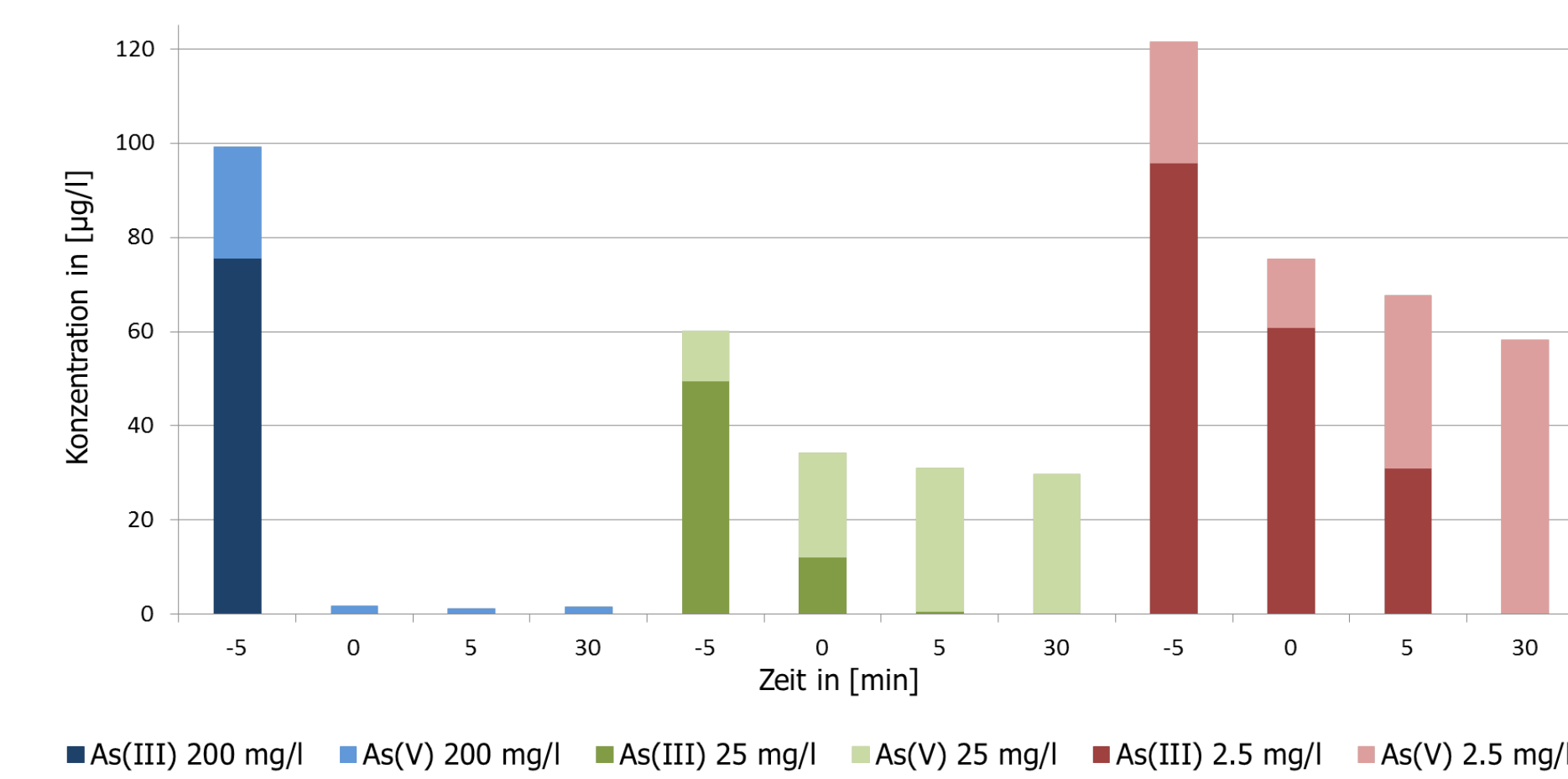


Abb. 3: Vergleich der Reaktionen mit 100 µg/l Arsen bei 200 mg/l (blau), 25 mg/l (grün) und 2,5 mg/l (rot) Titandioxid

Das Adsorptionsverhalten lässt sich durch eine Langmuir-Isotherme beschreiben (vgl. Abb. 4). Bei einem Titandioxidangebot von 200 mg/l (blau) entsteht, auch im Rahmen von Messungenauigkeiten, eine große Steigung. Es sind mehr Oberflächenplätze vorhanden als nötig, daher findet eine schnelle und umfassende Adsorption statt. Bei einem Titandioxidangebot von 25 mg/l (grün) ist die Adsorptionskapazität fast vollständig ausgeschöpft, bei einem Titandioxidangebot von 2,5 mg/l (rot) ist die maximale Oberflächenbelegung erreicht. Das Adsorptionsmaximum entspricht 3 µg adsorbiertem Arsen je mg Titandioxid.

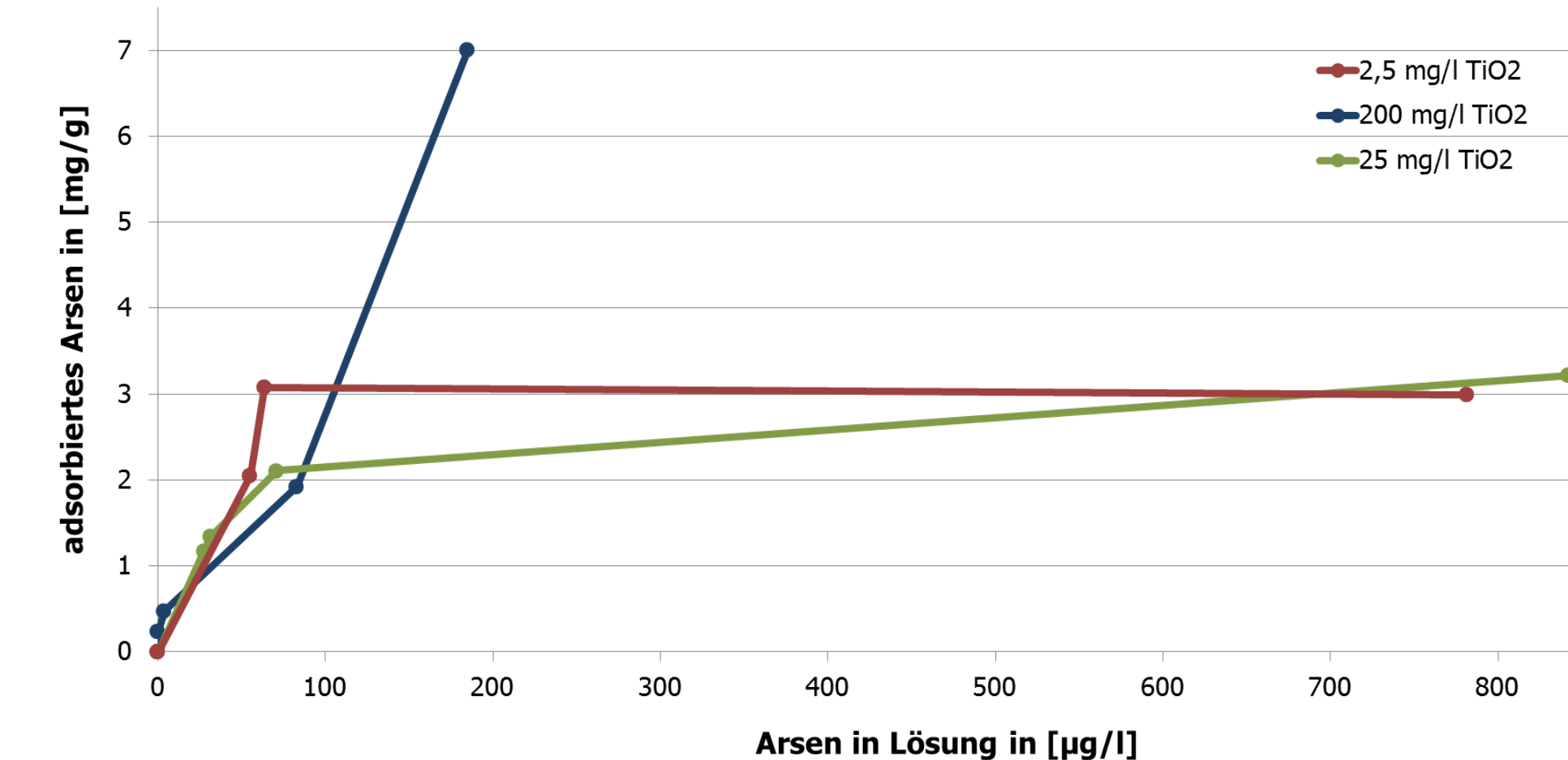


Abb. 4: Adsorptionsgraphen der Experimente mit 200 mg/l (blau), 25 mg/l (grün) und 2,5 mg/l (rot) Titandioxid

Abschließend werden die Einflüsse von Flusswasser des Don/Aberdeen untersucht. Die Experimente zeigen, dass diese komplexere Matrix die Oxidation durch die Oberflächenbelegung durch andere Ionen erschwert (vgl. Abb. 5). Die Adsorption hingegen wird durch Kationen deutlich verbessert. Flusswasser stellt eine komplexe Matrix dar; es können nicht alle Mechanismen genau definiert werden. Generell bleibt festzuhalten, dass Flusswasser des Don die Oxidation in geringem Maße erschwert und die Adsorption deutlich verbessert.

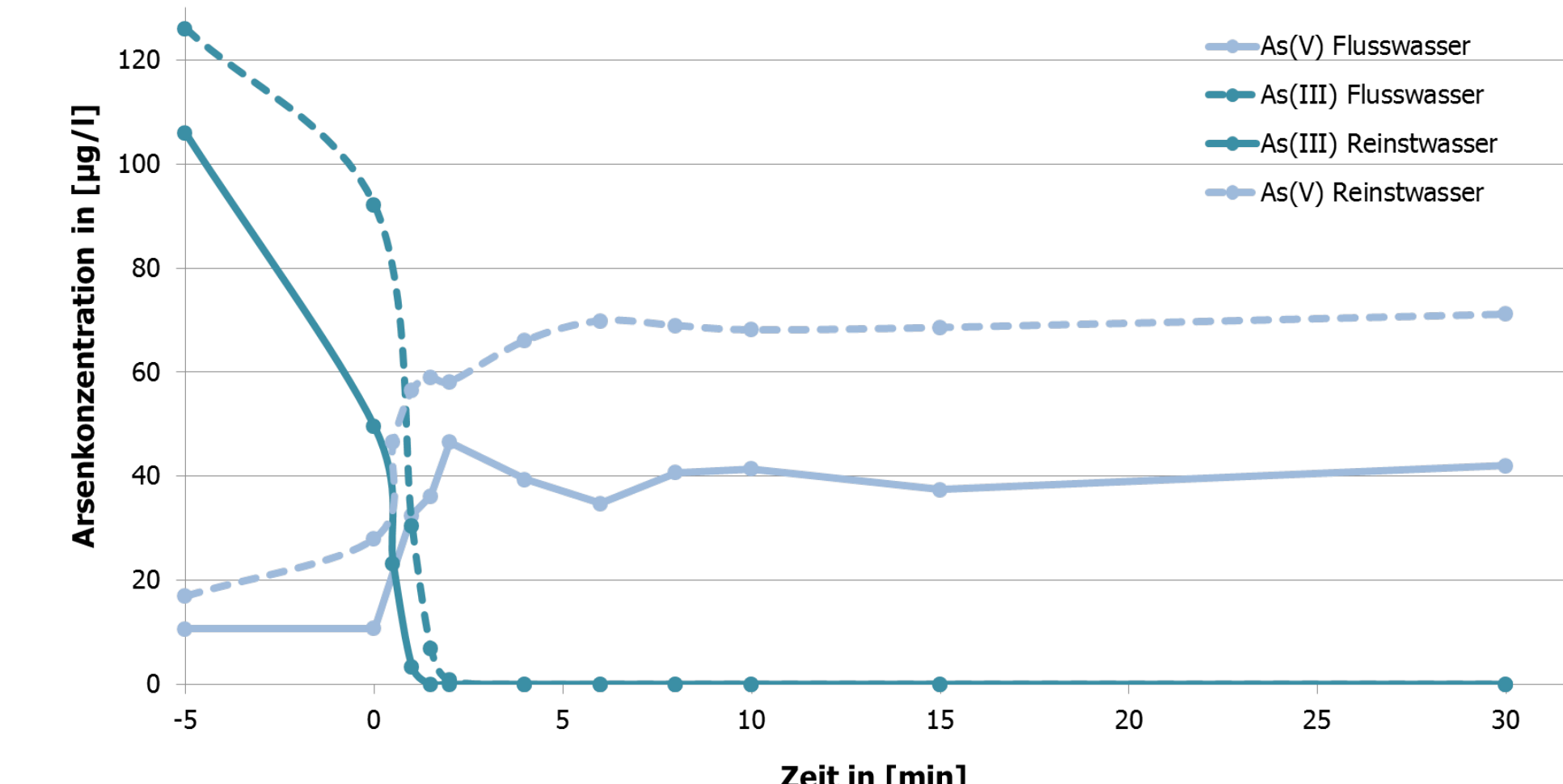


Abb. 5: Kinetik der photokatalytischen Oxidation von 100 µg/l Arsenit mit 25 mg/l Titandioxid in Reinst- und Flusswasser

Ergebnisse

- Die Experimente zeigen, dass
- UV-Licht unabdingbar für die photokatalytische Oxidation ist
 - Sauerstoff in geringen Mengen als Elektronenakzeptor notwendig ist
 - In den meisten Fällen der gelöste Sauerstoff für die photokatalytische Oxidation ausreicht; in Einzelfällen genügt eine Begasung mit Luft
 - Das Verhältnis der Titandioxidkonzentration zu der Arsenkonzentration die Reaktionszeit wesentlich beeinflusst
 - Die Reaktion umso länger dauert, je mehr Arsen im Verhältnis zu Titandioxid vorhanden ist
 - Eine hohe Titandioxid- und eine geringe Arsenkonzentration eine hinreichende Wasseraufbereitung in einem einzigen Schritt garantieren
 - eine umfassende Oxidation innerhalb von fünf Minuten garantiert ist; eine Adsorption, idealerweise an Eisenoxid, sollte folgen
 - Sich eine Maximalbelegung der Titandioxidoberfläche einstellt; jedoch ist die reale Maximalbelegung (Adsorptionskapazität) nur halb so groß wie die rechnerische
 - Sich die Belegung der Titandioxidoberfläche durch eine Langmuir-Isotherme beschreiben lässt
 - Flusswasser die Oxidation in geringem Maße erschwert, jedoch die Adsorption durch Kationen deutlich verbessert wird

Ausblick

Mit diesen Ergebnissen wird ein Durchflussreaktor für den Einsatz in Entwicklungsländern konzipiert. Daher ist eine Nutzung allein mit Sonnenlicht und ohne elektrisches UV-Licht angezeigt. Ferner sollte der Reaktor simpel konstruiert und leicht zu warten sein. Für Feldversuche wird ein zylindrischer Reaktor von 5 cm Durchmesser, 25 cm Länge und einem Volumen von 491 cm³ vorgeschlagen. Darin müssen 12,5 mg Titandioxid in einem Festbett aus mit Titandioxid-Silicagel überzogenen Glasperlen enthalten sein.

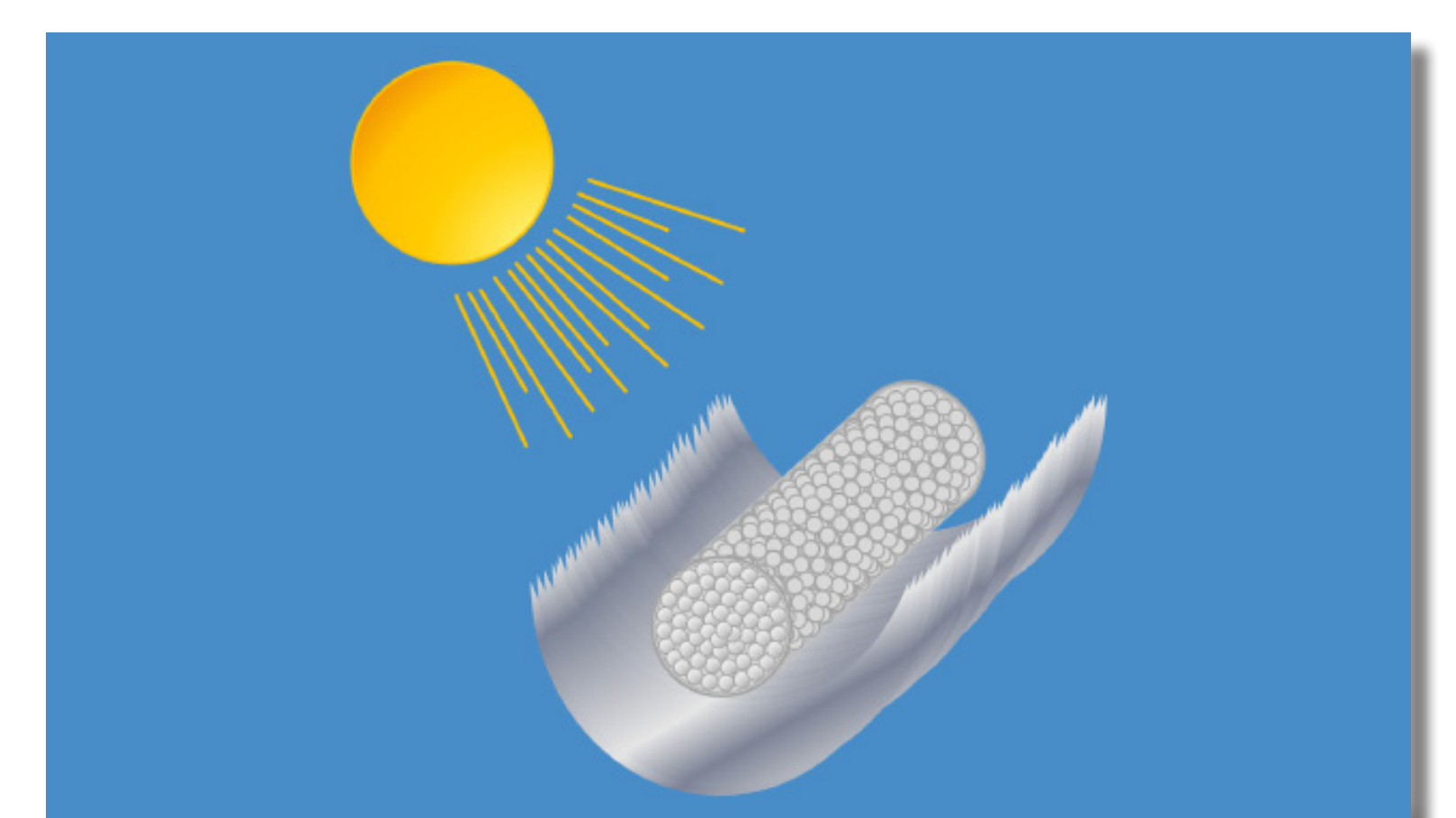


Abb. 6: Prinzipskizze des konzipierten Durchflussreaktors für den Einsatz in Entwicklungsländern; ein mit überzogenen Glaskugeln gefüllter Quarzglasreaktor, sowie ein unterhalb angeordneter Parabolspiegel zur Reflektion des Sonnenlichts

Bei einer Reaktionszeit von 2 Minuten ergibt dies einen Durchfluss von 250 ml/min. Mit diesem System können 720 l/d bzw. 30 l/h für die Selbstversorgung bereitgestellt werden.

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt dem Ruhrverband für die Bewilligung des Wasserstipendiums Ruhr 2010, dass mich bei meinem Auslandsaufenthalt an der University of Aberdeen zur Bearbeitung dieser Masterarbeit unterstützt hat.