



Aufbereitung schwefelwasserstoffhaltiger Wässer durch katalytische Oxidation an porphyrinmodifizierten kohlenstoffhaltigen Materialien

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Jan Donner

Gutachter:

Prof. Dr. Eckhard Worch
Technische Universität Dresden, Institut für Wasserchemie

Prof. Dr. Wolfgang Uhl
Technische Universität Dresden, Institut für Siedlungs- und
Industriewasserwirtschaft

Prof. Dr. Wolfgang Calmano
Technische Universität Hamburg-Harburg, Institut für Umwelttechnik und
Energiewirtschaft

Dresden, 28. Januar 2009

Erklärung des Promovenden

Die Übereinstimmung dieses Exemplars mit dem Original der Dissertation zum Thema:

„Aufbereitung schwefelwasserstoffhaltiger Wässer durch katalytische Oxidation an porphyrinmodifizierten kohlenstoffhaltigen Materialien“

wird hiermit bestätigt.

Jan Donner

Annaberg-Buchholz, 02.02.2009

Inhalt

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Theoretischer Teil	4
2.1	Schwefelkreislauf.....	4
2.2	Eigenschaften von Schwefel und ausgewählten Schwefelverbindungen	5
2.2.1	Elementarer Schwefel.....	5
2.2.2	Schwefelwasserstoff, Hydrogensulfid, Sulfid	5
2.2.3	Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen	7
2.2.4	Polysulfide (Polysulfane)	7
2.2.5	Organische Schwefelverbindungen	8
2.2.6	Schwefelverbindungen im Wasser.....	9
2.2.6.1	Vorkommen von sulfidhaltigen Wässern.....	10
2.3	Sulfid(aut)oxidation durch im Wasser gelösten Sauerstoff	11
2.4	Sulfidentfernung bei der Wasseraufbereitung.....	14
2.4.1	Belüftung.....	14
2.4.2	Oxidationsverfahren.....	14
2.4.3	Katalytische Oxidation von Sulfid.....	16
2.4.3.1	Metallionen	17
2.4.3.2	Metallkomplexe	17
2.4.3.3	Metallkomplexe auf kohlenstoffhaltigen Trägermaterialien.....	18
2.4.3.4	Aktivkohle	19
2.5	Reaktionskinetik.....	19
2.6	Katalyse	21
2.6.1	Trägermaterialien.....	22
2.6.1.1	Herstellung von Katalysatoren.....	23
2.7	N ₄ -Chelate	23
2.7.1	Porphyrine	24
2.7.2	Phthalocyanine	25
2.8	Chelat-Kohlenstoff-Wechselwirkung	25
2.8.1	π - π -Wechselwirkung	25
2.8.2	Thermische Aktivierung des Katalysators durch Pyrolyse	26
2.9	Schwefelbakterien	29
2.10	Versuchsplanung	31
2.10.1	Erstellung eines 2 ⁿ -Faktorplans	31
2.10.2	Auswertung eines 2 ⁿ -Faktorplans	32

3	Materialien und Methoden	35
3.1	Katalysatoren	35
3.2	Katalysatorherstellung und -vorbehandlung	37
3.3	Untersuchung und Weiterentwicklung der Katalysatoren	38
3.4	Eingesetzte Säulenreaktoren	41
3.5	Apparaturen	42
3.5.1	Pyrolyseofen zur Katalysatorherstellung	42
3.5.2	Batch-Reaktor	43
3.5.3	Rohrreaktor	43
3.5.4	Festbettreaktor (Säulenreaktor)	45
3.5.5	Kleintechnische Versuchsanlage	46
3.6	Verwendete Lösungen und Wässer	47
3.6.1	Sulfidlösungen	47
3.6.2	Pufferlösungen	47
3.6.3	Weitere Lösungen	48
4	Analytik	49
4.1	Bestimmung der Sulfidkonzentration	49
4.1.1	Iodometrische Methode	49
4.1.2	Photometrische Bestimmung	50
4.1.3	H ₂ S-Elektroden	51
4.1.3.1	Amperometrischer Sensor	51
4.1.3.2	Potentiometrischer Sensor	52
4.2	Bestimmung der Sulfit-, Thiosulfat- und Sulfatkonzentration	53
4.3	Bestimmung der Schwefelkonzentration	54
4.3.1	Flüssigchromatographische Bestimmung	54
4.3.2	Schwefelanalysator	55
4.4	Messung des pH-Wertes, der Sauerstoffkonzentration, der Leitfähigkeit und der Temperatur mittels Elektroden	55
4.5	Bestimmung der Cobaltkonzentration der Katalysatoren mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie	56
4.6	Oberflächencharakterisierung	56
5	Ergebnisse und Diskussion	57
5.1	Batch-Versuche	57
5.1.1	Einfluss von pH-Wert, Sulfidausgangskonzentration und Temperatur auf den Sulfidumsatz (Faktorplan)	57

5.1.1.1	Kinetik	58
5.1.1.2	Bilanzierung	62
5.1.2	Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf den Sulfidumsatz.....	64
5.1.3	Einfluss der Trägermaterialien und aktiven Substanzen.....	65
5.1.3.1	Anthrazit.....	65
5.1.3.2	Filz	66
5.1.4	Reproduzierbarkeit und Fehlerrechnung	68
5.1.5	Fazit der Batch-Versuche	69
5.2	Versuche im Rohrreaktor	69
5.3	Säulenversuche	70
5.3.1	Katalysatoroptimierung im Hinblick auf das Trägermaterial.....	70
5.3.1.1	Acetylen Black	70
5.3.1.2	Anthrazit.....	71
5.3.1.3	Aktivkohle	72
5.3.1.4	Filz	73
5.3.2	Katalysatoroptimierung im Hinblick auf die aktive Substanz.....	77
5.3.2.1	Aufbringen der aktiven Substanz auf den KFA-Filz	77
5.3.3	Vergleich der Sulfidoxidation verschiedener N ₄ -Chelate	80
5.3.3.1	Kinetik	81
5.3.3.2	Bilanzierung	82
5.3.4	Einfluss von pH-Wert, Sulfidausgangskonzentration und Temperatur auf den Sulfidumsatz (Faktorplan).....	85
5.3.5	Einfluss des pH-Wertes auf den Sulfidumsatz.....	87
5.3.6	Einfluss der Temperatur auf den Sulfidumsatz	88
5.3.7	Aktivierungsenergie nach Arrhenius	90
5.3.8	Weiterführende Untersuchungen zur Kinetik	91
5.3.9	Katalysatorstabilität.....	92
5.3.9.1	Katalysatorstabilität bei schwankender Wasserqualität	92
5.3.9.2	Einfluss von Schwefelablagerungen auf die Langzeitstabilität	93
5.3.9.3	Vergleich der Langzeitstabilität von Aktivkohle (F300) und neu entwickeltem Katalysator (KFA+CoTPP).....	95
5.3.9.4	Regenerationsversuche.....	96
5.3.10	Katalysatorcharakterisierung	97
5.3.11	Fazit der Säulenversuche	98
5.4	Pilotversuche in der kleintechnischen Versuchsanlage	99
5.5	Sulfidoxidierende Bakterien	102

5.6	Vor- und Nachteile des neu entwickelten Katalysators	104
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	105
Literatur	107
Anhang	114
Rohdaten.....		135
Danksagung.....		157
Publikationen.....		158

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: pK_s -Werte von Sufanen.....	8
Tabelle 2.2: Henry-Koeffizienten ausgewählter Gase bei 25 °C.....	14
Tabelle 2.3: Untersuchungen und Reaktionsprodukte der katalytischen Sulfidoxidation in wässriger Lösung.....	16
Tabelle 2.4: Typische Katalysatorträgermaterialien (Kripylo et al., 1993).....	22
Tabelle 2.5: 2^3 -Faktorplan (normiert)	31
Tabelle 3.1: Eingesetzte Materialien und deren Eigenschaften.....	35
Tabelle 3.2: Eingesetzte aktive Substanzen	36
Tabelle 3.3: Aktive Substanzen und deren Halbstufenpotential in Volt (erste Redoxwelle)	40
Tabelle 3.4: Säulenmaße.....	41
Tabelle 3.5: Für die Puffergemische verwendete Lösungen.....	47
Tabelle 4.1: Wiederholungsmessungen (Standard je 1 mg · L ⁻¹ Sulfit, Sulfat, Thiosulfat; n = 40)	53
Tabelle 4.2: Überprüfung des Gesamtverfahrens.....	55
Tabelle 5.1: 2^3 -Faktorplan für Batch-Versuche	57
Tabelle 5.2: Untersuchte Katalysatoren.....	58
Tabelle 5.3: Formale Geschwindigkeitskonstanten des Sulfidumsatzes für unterschiedliche Katalysatoren und Prozessbedingungen (MW: Mittelwertwasser)	59
Tabelle 5.4: Vergleich der massebezogenen Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Katalysatoren am Beispiel des Mittelwertwassers.....	60
Tabelle 5.5: Mittelwert, Standardabweichung und Vertrauensintervall von 95 % für die k -Werte	68
Tabelle 5.6: Vertrauensintervalle für die Reaktionsprodukte Sulfat, Sulfit und Thiosulfat.....	68
Tabelle 5.7: Relativer Fehler ($=100 \cdot \text{Vertrauensintervall} / \text{Durchschnittswert}$) für k -Wert, Sulfat- und Thiosulfatkonzentration	68
Tabelle 5.8: Säulenmaße der Optimierungsversuche.....	73
Tabelle 5.9: Verfahrensoptimierung der Katalysatorherstellung mit Weichfilz als Trägermaterial.....	74
Tabelle 5.10: Zusammenhang zwischen Durchfluss, linearer Geschwindigkeit und Kontaktzeit	75

Tabelle 5.11:Sulfidumsatz von unterschiedlichen Katalysatoren mit KFA als Trägermaterial	81
Tabelle 5.12:Menge an Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen und Schwefel die aus dem in der Säule umgesetzten Sulfid gebildet wurden	83
Tabelle 5.13:Bilanzierung der Sulfidoxidation des Kreislaufversuchs	84
Tabelle 5.14:Formale Geschwindigkeitskonstanten des Sulfidumsatzes der einzelnen Parameterkombinationen des Faktorplans (MW: Mittelwertwasser).....	85
Tabelle 5.15:Erweiterter Faktorplan	87
Tabelle 5.16:Geschwindigkeitskonstanten und Sulfidumsatz in Abhängigkeit vom pH-Wert	87
Tabelle 5.17:Geschwindigkeitskonstanten und Sulfidumsatz in Abhängigkeit von der Temperatur	89

Bildverzeichnis

Bild 1.1: Brunnen (rote Punkte) in Israel und den palästinensischen Gebieten mit Sulfidgehalten über $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Hultsch et al., 2003).....	1
Bild 2.1: Schematische Darstellung des Schwefelkreislaufs.....	4
Bild 2.2: Struktur des S_8 -Moleküls	5
Bild 2.3: Anteile von H_2S , HS^- und S^{2-} in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	6
Bild 2.4: Stabilitätsfelder der Schwefelspezies bei 25°C , $101,3 \text{ kPa}$ und einer Gesamtschwefelaktivität von $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ im E_{H} -pH-Diagramm, (Hem, 1989).....	9
Bild 2.5: Beispiele für das Auftreten von sulfidhaltigem Wasser (rote Punkte).....	10
Bild 2.6: Schema der Sulfidoxidation	11
Bild 2.7: Sulfidoxidation durch Sauerstoffaktivierung (Goifman et al., 2004).....	18
Bild 2.8: Reaktionsverlauf nach erster Ordnung	20
Bild 2.9: Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs mit und ohne Katalysator	21
Bild 2.10: Struktur der Häm-Gruppe im Myoglobin (A), im Vitamin B12 (B) und im Chlorophyll (C).....	24
Bild 2.11: Bildung eines Metalloporphyrins (B) aus einem Porphin (A)	25
Bild 2.12: Phthalocyanin-Struktur	25
Bild 2.13: Adsorption von CoOEP, CoTPP und CoTMP auf einem Kohlenstoffträgermaterial (Yamasaki et al., 2005).....	26
Bild 2.14: Mikrobieller Schwefelumsatz im See (Bringmann, 1970)	29
Bild 2.15: <i>Desulfovibrio</i> -Arten (Schauder, 1997).....	30
Bild 2.16: Farblose Schwefelbakterien der Gattung <i>Beggiatoa</i> mit Schwefelablagerungen (Schauder, 1997)	30
Bild 2.17: Versuchsraum des 2^3 -Faktorplans.....	31
Bild 2.18: Erweiterter Faktorplan.....	32
Bild 3.1: REM-Aufnahme vom KFA-Filz.....	35
Bild 3.2: Strukturformeln (A: Tetraphenylporphyrin; B: Octaethylporphyrin; C: Phthalocyanin)	36
Bild 3.3: Filzfüllung.....	41
Bild 3.4: Apparatur zur Pyrolyse der Katalysatoren	42
Bild 3.5: Aufbau des Batch-Reaktors	43
Bild 3.6: Aufbau der Versuchsanordnung für den Einsatz der Rohrreaktoren.....	44

Bild 3.7: Versuchsaufbau für den parallelen Einsatz von Festbettreaktoren.....	45
Bild 3.8: Foto der kleintechnischen Versuchsanlage	46
Bild 4.1: Schematische Darstellung der Caro-Fischer-Reaktion	51
Bild 5.1: Abnahme der Sulfidkonzentration im Mittelwertwasser beim Einsatz verschiedener Katalysatoren; Kurven entsprechend einer Reaktion erster Ordnung berechnet	58
Bild 5.2: Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstanten des Sulfidumsatzes	61
Bild 5.3: Anteil an gebildetem Sulfat, Sulfit und Thiosulfat (Angaben in % bezogen auf den eingesetzten Sulfid-Schwefel) in Abhängigkeit vom Material und von den Randbedingungen entsprechend dem Faktorplan	62
Bild 5.4: Abnahme der Sulfidkonzentration in wässriger Lösung bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen unter Einsatz von F300 bzw. AB+CoTPP+Naf	64
Bild 5.5: Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Sulfidentfernung mittels Anthrazit (Für 760 und 880 °C sind die Regressionskurven für einen Abbau 1. Ordnung dargestellt. Gestrichelt – nur Anthrazit; durchgezogen – Anthrazit+CoTPP)	66
Bild 5.6: Vergleich des Sulfidumsatzes im Rohrreaktor mit verschiedenen AB- Katalysatoren	70
Bild 5.7: Sulfidentfernung unter Verwendung von reinem bzw. modifiziertem Anthrazit	72
Bild 5.8: Zeitlicher Verlauf der Sulfidentfernung mittels Aktivkohle F300 im Festbettreaktor	73
Bild 5.9: Vergleich der optimierten KFA- und GFA-Filze	74
Bild 5.10: Sulfidumsatz bei verschiedenen Durchflüssen unter Verwendung des optimierten KFA+CoTPP-Katalysators	76
Bild 5.11: Grafik zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante der Sulfidoxidation beim Einsatz des optimierten KFA+CoTPP-Katalysators	76
Bild 5.12: Sulfidumsatz in Abhängigkeit von der Cobaltkonzentration, die durch Tränken mit in Ethanol gelöstem CoTPP und anschließender Pyrolyse bei 800 °C auf dem KFA-Filz aufgebracht wurde.....	78
Bild 5.13: Sulfidumsatz von Katalysatoren mit KFA als Trägermaterial und unterschiedlichen aktiven Substanzen (Pyrolyse bei 500 °C bzw. 800 °C) ..	81

Bild 5.14: Vergleich der Schwefelspezies im Modellwasser nach dem Durchfließen der mit unterschiedlichen aktiven Substanzen modifizierten KFA-Filze (Pyrolyse bei 800 °C wenn nicht anders angegeben) bzw. Aktivkohle F300.....	83
Bild 5.15: Graphische Auswertung der mittels Faktorplan ermittelten k -Werte.....	86
Bild 5.16: Einfluss des pH-Wertes auf die Geschwindigkeitskonstante des Sulfidumsatzes sowie die Anteile von H_2S , HS^- und S^{2-} in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	88
Bild 5.17: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Sulfidumsatzes von der Temperatur	89
Bild 5.18: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur, entsprechend der Arrhenius-Gleichung (k in min^{-1})	90
Bild 5.19: Bestimmung der Kinetik der Sulfidoxidation mittels Kontaktzeitvariation durch Veränderung der Säulenlänge	91
Bild 5.20: Sulfidumsatz bei schwankendem pH-Wert	92
Bild 5.21: Sulfidumsatz bei schwankender Temperatur.....	93
Bild 5.22: Mittlere Schwefelbeladung des Katalysators in Abhängigkeit von der Säulenlaufzeit	94
Bild 5.23: Vergleich der Langzeitstabilität des KFA-Katalysators und der Aktivkohle F300.....	95
Bild 5.24: REM-Aufnahme von Schwefelablagerungen auf dem KFA-Katalysator.....	98
Bild 5.25: Verweilzeitspektrum von NaCl in der kleintechnischen Versuchsanlage.....	99
Bild 5.26: Sulfidumsatz an den Probenahmestellen der kleintechnischen Versuchsanlage in Abhängigkeit von der Zeit.....	100
Bild 5.27: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante in der kleintechnischen Versuchsanlage	101
Bild 5.28: Abnahme der Sauerstoffkonzentration über die Säulenlänge der kleintechnischen Versuchsanlage.....	102
Bild 5.29: Sulfidabbau durch sulfidoxidierende Bakterien.....	102
Bild 5.30: Trägermaterial, Vergrößerungen: 1:200 (links: Filz einer Säule ohne mikrobiologischen Bewuchs; rechts: mit Biofilm durchsetzter Filz).....	103
Bild 5.31: Sulfit- und Sulfatkonzentrationen beim Spülen im Kreislauf einer mit Bakterien besiedelten Säule mit gepuffertem MP-II-Wasser	104

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

a	Anstieg der Kalibriergeraden
α	Risikogrenze
A	Säulenfläche
A_F	Frequenzfaktor der Arrhenius-Gleichung
AB	Acetylen Black
AK	Aktivkohle
b	Achsenabschnitt der Kalibriergeraden
b_i	Regressionskoeffizienten
β	Massenkonzentration
β_0	Anfangsmassenkonzentration
BET	Brunauer, Emmet, Teller
c	Stoffmengenkonzentration
c_j	Anzahl der Versuche am i-ten Versuchspunkt
CC3	Aktivkohle CENTAUR 20 × 50
CoAc	Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat
CoMTMPP	Cobalt(II)-mesotetra-4-methoxyphenylporphyrin
CoOEP	Cobalt(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin
CoPC	Cobalt(II)-phthalocyanin
CoTCTPP	Cobalt(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-cyanophenyl)-porphyrin
CoTKSPP	Cobalt(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonato-phenyl)-porphyrin-tetranatriumsalz
CoTMP	Cobalt(II)-5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-mesityl)-porphyrin
CoTPP	Cobalt(II)-meso-tetraphenylporphyrin
d	Durchmesser
DOC	Dissolved Organic Carbon
DQS	Defektquadratsumme
$\Delta_R H^\circ$	molare Standardreaktionsenthalpie
ε	Porosität
E°_H	Standardredoxpotential
E	Extinktion
E_A	Aktivierungsenergie
\tilde{f}_i	mit Regressionsansatz berechneter y-Wert am i-ten Versuchspunkt
$F_{\alpha, FG1, FG2}$	Tabellenwert für den F-Test
F_{ber}	experimentelle Testgröße für den F-Test
F300	Aktivkohle FILTRASORB 300
FE	Flächeneinheiten
FeCIPC	Eisen(III)-chlorid-phthalocyanin

FePCTS	Eisen(III)-Sauerstoff-Komplex-phthalocyanin-4,4',4'',4'''tetrasulfonsäuremononatriumsalz-trihydrat
FeCITCTPP	Eisen(III)-chlorid-5,10,15,20-tetrakis(4-cyanophenyl)-porphyrin
FeTPP	Eisen(III)-chlorid-meso-tetraphenylporphyrin
<i>FG1</i>	Freiheitsgrade des Regressionsmodells
<i>FG2</i>	Freiheitsgrade des Versuchs
<i>FQS</i>	Fehlerquadratsumme
GAC+	Aktivkohle NORIT GAC 1240 PLUS
GFK	Graphit-Weichfilz
<i>h</i>	Höhe
<i>h_i</i>	Variationsschrittweite (in Verbindung mit dem Faktorplan)
<i>H_i</i>	Henry-Koeffizient
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IC	Ionenchromatographie
<i>g</i>	Temperatur
<i>k</i>	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
<i>κ</i>	Leitfähigkeit
Kat	Katalysator
KFA	Kohlenstoff-Weichfilz
<i>l</i>	Säulenlänge
<i>λ</i>	Wellenlänge
<i>M</i>	Molare Masse
<i>m</i>	Masse
MP-II-Wasser	Ultrareines Wasser aus einer Milli-Q PLUS-Anlage
MW	Mittelwert-Wasser
<i>n</i>	Anzahl
<i>N</i>	Gesamtzahl der Versuche
Naf	Nafion
<i>p_i</i>	Partialdruck
PC	Phthalocyanin
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Protonenaktivität
pK _s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
PtTPP	Platin(II)-meso-tetraphenylporphyrin
<i>Q</i>	Durchfluss
<i>r²</i>	Bestimmtheitsmaß der linearen Regression
<i>R</i>	universelle Gaskonstante
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
RNA	Ribonucleinsäure
RQS	Restsumme der Fehlerquadrate

s	Standardabweichung
s_F^2	Streuung des Versuchsfehlers
s_D^2	Streuung des Modellfehlers
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient
t	Zeit
$t_{n-1,\alpha}$	Wert der t-Verteilung
T	absolute Temperatur
t_r	Kontaktzeit
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
t_D	Durchbruchszeit
TKCPP	5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxyphenyl)-21,23,H-porphyrin
U	Potential
v_l	lineare Geschwindigkeit
v_f	Filtergeschwindigkeit
V	Volumen
v_i	normierte Niveaus (in Verbindung mit dem Faktorplan)
x_i	unabhängige Einflussgröße (in Verbindung mit dem Faktorplan)
$x_{i,0}$	Zentralwert (in Verbindung mit dem Faktorplan)
y_{ij}	V Versuchsergebnis für den i-ten Versuchspunkt in der j-ten Realisierung
\bar{y}_i	Mittelwert der Versuchsergebnisse im i-ten Versuchspunkt aus c_j Parallelversuchen

1 Einleitung und Zielsetzung

Schwefelwasserstoff (H_2S) ist aufgrund seines unangenehmen Geruchs (faule Eier) im Trinkwasser unerwünscht. Wegen des im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich liegenden Geruchsschwellenwertes ist in Deutschland praktisch eine vollständige Entfernung notwendig, um der Trinkwasserverordnung zu entsprechen. Gemäß Anlage 3 zu § 7 der Trinkwasserverordnung darf das Trinkwasser in Deutschland keinen starken Geruch aufweisen (TrinkwV, 2001). Anoxische, schwefelwasserstoffhaltige Grundwässer bedürfen deshalb einer Aufbereitung. Die derzeit dazu eingesetzten Verfahren beruhen auf Belüftung bzw. Oxidation.

Die zur mechanischen Entsäuerung und zur Eisenoxidation eingesetzte Belüftung ist für die meisten in Deutschland vorkommenden anoxischen Grundwässer ausreichend, um auch den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Aufgrund der vorhandenen Wasserressourcen müssen stärker belastete Wässer in Deutschland nicht für die Trinkwasserversorgung herangezogen werden. In ariden bzw. semiariden Ländern und Regionen mit Wassermangel ist dagegen auch die Nutzung sulfidreicher Grundwässer für die Trinkwassergewinnung unumgänglich (z. B. Südrussland bis $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Israel bis $6,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). So werden in Israel mehr als 150 Brunnen mit Schwefelwasserstoffgehalten über $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ für die Bereitstellung von Trinkwasser genutzt (Bild 1.1). Derzeit erfolgt die Schwefelwasserstoffentfernung in Israel zumeist mittels Belüftung über Rohrgitterkaskaden. Der Wirkungsgrad dieses Verfahrens ist jedoch, insbesondere bei höheren Sulfidkonzentrationen, unzureichend.



Bild 1.1: Brunnen (rote Punkte) in Israel und den palästinensischen Gebieten mit Sulfidgehalten über $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Hultsch et al., 2003)

Deshalb kann die Qualität des aufbereiteten Wassers häufig nicht auf das gewünschte Niveau angehoben werden. In der Umgebung können zudem Geruchsbelästigungen auftreten und es kann zur Bildung von unerwünschten Polysulfiden kommen (Gun et al., 2004), deren Geruchsschwellenwerte noch niedriger liegen als der des Schwefelwasserstoffs.

Daraus begründet sich die Suche nach alternativen Verfahren. Die katalytische Oxidation von Schwefelwasserstoff mit gelöstem Sauerstoff zu Sulfat ist ein möglicher Ansatz, um dieses Problem zu lösen (Goifman et al., 2004). Ein solches Verfahren wird hinsichtlich der Gesamtkosten sowie aus verfahrenstechnischen Gesichtspunkten (Konzept: heterogene Katalyse im Festbett) gegenüber anderen Technologien als vorteilhaft angesehen.

Die allgemeine Zielstellung dieser Arbeit, die im Rahmen eines deutsch-israelischen Forschungsprojekts angefertigt wurde, bestand darin, einen wirksamen und für den praktischen Einsatz bei der Wasseraufbereitung geeigneten Katalysator zu entwickeln, hinsichtlich verschiedener Verfahrensparameter und relevanter Randbedingungen zu erproben und zu optimieren.

Erste Untersuchungen in diese Richtung wurden bereits im Rahmen früherer Arbeiten unter Einsatz von Aktivkohle durchgeführt (Hultsch et al., 2001). Hierbei wurden verschiedene kommerziell verfügbare Kohlearten bezüglich der Sulfidoxidation getestet und verglichen, wobei kein Unterschied zwischen herkömmlichen und speziellen, katalytisch wirksamen Aktivkohlen festgestellt wurde.

Von Seiten des israelischen Partners wurde daraufhin ein neuer Ansatz verfolgt, indem natürlich vorkommende Strukturen (z. B. Häm-Gruppe) nachgeahmt und an eine katalytische Sulfidoxidation angepasst wurden. Entsprechende Materialien wurden bereits erfolgreich bei der Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen eingesetzt. Somit standen zu Beginn der Arbeit Katalysatoren zur Verfügung, bei denen es sich um sogenannte Porphyrine (organische Metallkomplexe) handelt, die auf einen Kohlenstoffträger (Acetylen-Black) aufgebracht waren.

Die wesentliche Aufgabe bestand jetzt darin, diese Materialien zunächst hinsichtlich ihrer Wirksamkeit und der praktischen Einsetzbarkeit zu testen und mit Aktivkohle zu vergleichen. Von entscheidender Bedeutung war dabei sowohl die Geschwindigkeit der Sulfidumsetzung als auch die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

Aufgrund der sehr geringen Teilchengröße des Trägermaterials Acetylen Black und der damit verbundenen sehr schwierigen technologischen Handhabbarkeit sollte im Verlauf der Arbeit nach weiteren geeigneten Trägermaterialien gesucht werden. Damit verbunden war die Aufgabe, die Aufbringung der entsprechenden katalytisch aktiven Substanzen technisch zu optimieren und die Wirksamkeit der selbst hergestellten Katalysatoren unter Variation verschiedener Versuchsbedingungen zu charakterisieren. Anhand dieser systematischen Untersuchungen sollten wesentliche chemisch-technische Kriterien wie Langzeitwirkung, Stabilität, Regenerierbarkeit oder Beeinflussung durch bestimmte Randbedingungen sowie mögliche Einsatzgrenzen aufgezeigt und diskutiert werden.

Eine Reihe verschiedener aktiver Substanzen sollte ausgewählt und getestet werden. Bezüglich der Reaktionsprodukte bestand das Ziel darin, den Reaktionsverlauf dahingehend zu gestalten, dass möglichst viel Sulfat entsteht, da gebildeter Schwefel zur Deaktivierung des Katalysators führen könnte.

In der letzten Phase der Arbeit sollten schließlich die bis dahin gewonnen Erkenntnisse in die Realisierung einer kleintechnischen Anlage fließen, mit der unter praxisnahen Bedingungen eine Behandlung sulfidhaltiger Rohwässer erfolgt.

2 Theoretischer Teil

2.1 Schwefelkreislauf

Schwefel ist allgegenwärtig und kommt in der Natur sowohl in anorganischen als auch in organischen Verbindungen vor. Er verteilt sich über die Litho-, Hydro-, Pedo-, Bio- und Atmosphäre. Der natürliche Schwefelkreislauf (Bild 2.1) setzt sich aus geochemischen und biologischen Stoffkreisläufen zusammen und muss in der heutigen Zeit noch um die anthropogenen Komponenten erweitert werden.

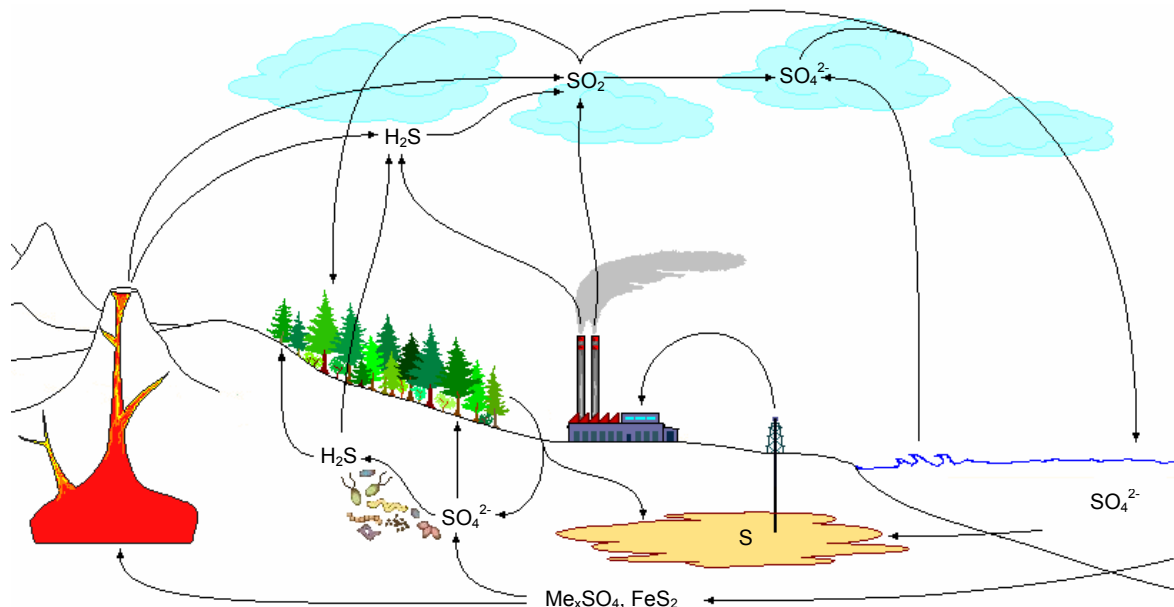


Bild 2.1: Schematische Darstellung des Schwefelkreislaufs

Hauptkomponenten des Schwefelkreislaufs sind:

- lithogener Schwefel
- atmosphärischer Schwefel
- schwefelhaltige Biomasse
- anthropogene Schwefeleinträge über Abgase, Düngemittel und Abwässer

Der lithogene Schwefel ist das Produkt vielfältiger geochemischer Vorgänge. Er kommt als Sulfid, elementarer Schwefel, Sulfat und in den Oxidationsstufen dazwischen vor.

Der Anteil des atmosphärischen Schwefels hat sich durch den anthropogenen Eintrag (z. B. durch Verbrennung fossiler Energieträger und Erdölraffination) stark erhöht. Schwefel tritt in der Atmosphäre als Aerosol, partikulär und gasförmig auf. Mengenmäßig überwiegt das Schwefeldioxid (SO_2), zu welchem auch die nicht unerheblichen Mengen an Schwefelwasserstoff (H_2S) in wenigen Stunden oxidiert werden. Das SO_2 reagiert mit dem Niederschlagswasser zu schwefliger Säure und Schwefelsäure und

wird somit wieder aus der Atmosphäre ausgewaschen.

Durch den Abbau von Biomasse, die in der Regel nur wenigen Prozenten des gesamten im Ökosystem enthaltenen S-Vorrats entspricht, werden Schwefelverbindungen in den Boden freigesetzt.

Durch Düngemittel erfolgt ein zusätzlicher Schwefeleintrag in landwirtschaftlich genutzte Böden (Schmalz et al., 2003).

Als Grund für die hohen Sulfidgehalte der israelischen Grundwässer werden sowohl mikrobielle Prozesse im Aquifer als auch geologische Ursachen vermutet.

2.2 Eigenschaften von Schwefel und ausgewählten Schwefelverbindungen

2.2.1 Elementarer Schwefel

Schon seit prähistorischen Zeiten ist Schwefel, welcher vielerorts in gediegener Form vorkommt, bekannt. Homer und Pilinius der Ältere berichteten von verschiedenen Verwendungen des Schwefels (Homer, ca. 800 v. Chr.; Pilinius, ca. 79 n. Chr.) und auch in der Bibel findet er häufig Erwähnung.

Schwefel kommt größtenteils als Achtring in Kronenform vor (Bild 2.2), weitere S_n -Ringe, mit $n = 6 \dots 13, 15, 18, 20, \infty$ sind bekannt. S_8 ist die stabilste Form, die unter gewöhnlichen Umweltbe-

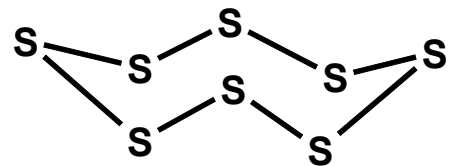


Bild 2.2: Struktur des S_8 -Moleküls

dingungen als rhombischer Schwefel oder α -Schwefel vorliegt.

Schwefel ist mit einer Sättigungskonzentration von ca. $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (LaMer und Kenyon, 1947) praktisch wasserunlöslich, weshalb im Wasser eine kolloidale Suspension entsteht. In Ethanol ist Schwefel schwer ($1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), in Trichlormethan (Chloroform) hingegen gut ($0,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) löslich.

Elementarer Schwefel ist für den Menschen nicht toxisch, sein typischer Geschmack ist im Trinkwasser allerdings nicht erwünscht.

2.2.2 Schwefelwasserstoff, Hydrogensulfid, Sulfid

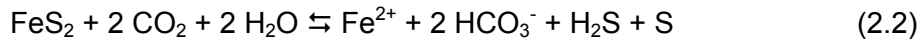
Im Altertum war Schwefelwasserstoff (H_2S) als "stinkende Schwefel-Luft" bekannt. Bei der Zersetzung von Metallsulfiden wurde H_2S erstmals von Libavius und Lémery in der Zeit des 17. Jahrhunderts beobachtet.

Schwefelwasserstoff kommt im Erdgas, im Erdöl und in vulkanischen Gasen vor. In „Schwefelquellen“ ist er ein wichtiger Bestandteil für die heilende Wirkung. Schwefelwasserstoff entsteht beim anaeroben Abbau organischer Substanzen oder durch Sulfatreduktion (Desulfurikation).

Sulfatreduktion (Desulfurikation).



Auch durch das Auflösen schwefelhaltiger Minerale (z. B. Pyrit) kann Schwefelwasserstoff freigesetzt werden.



Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas. Für Organismen ist Schwefelwasserstoff fast ebenso giftig wie Blausäure. Luft, die 0,035 % Schwefelwasserstoff enthält, wirkt bei längerer Einatmung lebensgefährlich und Luft mit höheren Schwefelwasserstoffgehalten ist innerhalb weniger Sekunden tödlich. Die Geruchsschwelle liegt zwar sehr niedrig ($0,04 \dots 0,15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$), doch mit steigender Konzentration sinkt die Geruchsempfindlichkeit. Der Henry-Koeffizient von Schwefelwasserstoff beträgt bei 25°C $102,2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$. Bei einem Partialdruck von 1 bar und 25°C löst ein Liter Wasser 2,2 Liter Schwefelwasserstoff. Dieser verhält sich in wässriger Lösung wie eine sehr schwache zweibasige Säure.



Der $\text{p}K_{\text{S}_1}$ -Wert liegt bei 7,1. Für den $\text{p}K_{\text{S}_2}$ -Wert existieren nur unsichere Werte, in dieser Arbeit wurde er mit 13 angenommen. Im Bild 2.3 sind die Anteile von H_2S , HS^- und S^{2-} in Abhängigkeit vom pH-Wert grafisch dargestellt.

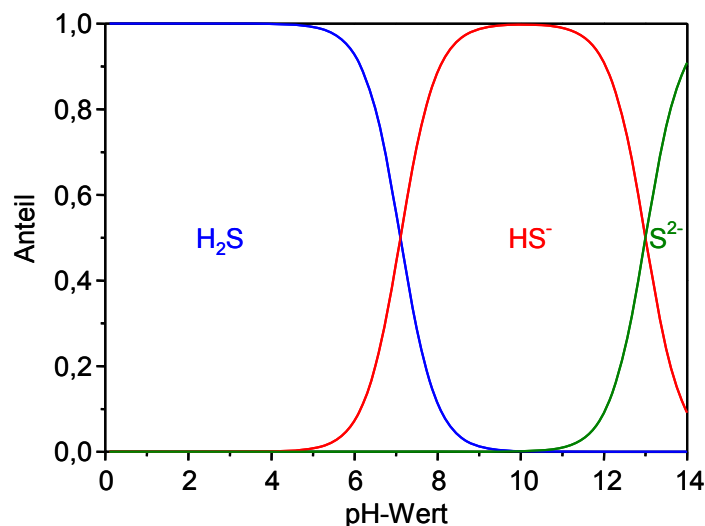


Bild 2.3: Anteile von H_2S , HS^- und S^{2-} in Abhängigkeit vom pH-Wert

Der Einfachheit halber wird im folgenden Teil der Arbeit immer nur von einer der drei Formen gesprochen. Bei Konzentrationsangaben wurde immer der Sulfidschwefel (Sulfid-S, im Folgenden nur Sulfid genannt) zugrunde gelegt.

2.2.3 Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen

Beim Verbrennen von Schwefel entsteht Schwefeldioxid (SO_2). Dieses wird auch beim Rösten sulfidischer Erze mit Luftsauerstoff erhalten. Im Wasser ist SO_2 mäßig gut löslich. Dabei entstehen geringe Mengen an Schwefliger Säure (H_2SO_3). Die Salze der Schwefligen Säure sind die Sulfite und Hydrogensulfide.

Schwefeltrioxid (SO_3) entsteht nicht direkt bei der Verbrennung des Schwefels, da die freiwerdende Wärmemenge das Gleichgewicht auf die Seite von SO_2 verschiebt.



Die Verbrennung des SO_2 zu SO_3 gelingt nur bei Temperaturen von 400...600 °C unter Verwendung von Katalysatoren (z. B. Vanadiumoxid, Platinschwamm). SO_3 ist das Anhydrid der Schwefelsäure (H_2SO_4), welches mit Wasser heftig zu dieser reagiert. Schwefelsäure ist eine der wichtigsten industriell hergestellten Chemikalien. Zur Synthese wird das Kontaktverfahren angewendet. Das Sulfat und das Hydrogensulfat sind die Salze der Schwefelsäure.

Eine weitere schwefelhaltige Verbindung ist das Thiosulfat. Es entspricht dem Sulfat, bei dem ein Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom ersetzt wurde. Thiosulfate können in wässriger Lösung durch die Reaktion von Sulfit und Schwefel entstehen.



2.2.4 Polysulfide (Polysulfane)

Vom Schwefelwasserstoff (Sulfan, Monosulfan, H_2S) leiten sich die Polysulfane (H_2S_n) ab, deren Anionen als Polysulfide bezeichnet werden. Die Polysulfide mit $n = 2 \dots 8$ konnten als reine Verbindungen isoliert werden. Alle sind bezüglich des Zerfalls in Hydrogensulfid und Schwefel thermodynamisch instabil.



Wie beim Schwefelwasserstoff gibt es bei den Polysulfanen ein Gleichgewicht im Wasser zwischen den verschiedenen Spezies. Die $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte der Sulfane sind niedriger als die des Schwefelwasserstoffs. Mit steigender Anzahl von S-Atomen nehmen die $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte ab (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: pK_s -Werte von Sufanen

Sulfan	pK_{S_1}	pK_{S_2}	Literatur
H ₂ S	7,1	≈ 13	Worch (1997)
H ₂ S ₂	5,0	9,7	Schwarzenbach
H ₂ S ₃	4,2	7,5	und Fischer
H ₂ S ₄	3,8	6,3	(1960)
H ₂ S ₅	3,5	5,7	

2.2.5 Organische Schwefelverbindungen

Als Bestandteil der Proteine ist Schwefel in biochemischen Verbindungen enthalten. Er ist ein lebensnotwendiges Element und kommt in allen Lebewesen massenmäßig an 5. Stelle vor. Schwefel spielt auch eine Hauptrolle in verschiedenen Cofaktoren, wie Thiamin und Biotin, in Coenzymen, in Sulfolipiden und Sulfopolysacchariden. Die üblen Gerüche bei Zersetzungsprozessen sind meist auf Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff, Thiole) zurückzuführen.

Schwefel kommt in den folgenden organischen Stoffklassen vor:

- Thiole (oder Mercaptane), die eine oder mehrere SH-Gruppen tragen
- Thioether mit der allgemeinen Struktur R-S-R' bzw. R-S_n-R', wobei R und R' organische Reste sind
- Dithiane (Dithiacyclohexan)
- Sulfoxide (wie Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel) mit der allgemeinen Struktur R-S(=O)-R'
- Sulfone mit der allgemeinen Struktur R-S(=O)₂-R'
- Sulfonsäuren mit der allgemeinen Struktur R-SO₃H
- schwefelhaltige Aminosäuren (Cystein, Cystin und Methionin)

2.2.6 Schwefelverbindungen im Wasser

Im Wasser dominieren die thermodynamisch stabilen Schwefelspezies Sulfat, Hydrogensulfid, Schwefelwasserstoff je nach pH-Wert und Redoxpotential. Im sauren Milieu befindet sich noch ein kleines Stabilitätsfeld des elementaren Schwefels (Bild 2.4).

Der Sauerstoffhaushalt und das Auftreten von Sulfat (OZ +6) oder Schwefelwasserstoff (OZ -2) sind stark miteinander verbunden. Schwefelwasserstoff ist deshalb auch ein Indikator für reduzierend wirkende Wässer.

Der Grenzwert für Sulfat im Trinkwasser ist auf $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ festgesetzt. Geogen bedingte Überschreitungen bleiben bis zu einem Grenzwert von $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ außer Betracht. Weiterhin sollte das Wasser nicht korrosiv wirken (TrinkwV, 2001). Die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff im Trinkwasser schließt sich aufgrund seines üblen Geruchs von selbst aus.

Dem natürlich organisch gebundenen Schwefel, wie z. B. in schwefelhaltigen Proteinen, biogenem Disulfid und in geringem Anteil auch in Huminsäuren, kommt nur eine geringe Bedeutung zu. Die anthropogen eingetragenen schwefelorganischen Verbindungen sind mit größeren Mengen vertreten, hierbei besonders die Sulfonate, welche bei der Zellstoffherstellung, durch Waschmittel oder die chemische Industrie ins Wasser gelangen. Durch ihre gute Löslichkeit und hohe Mobilität sind in deutschen Flüssen regelmäßig Konzentrationen an aromatischen Sulfonaten bis zu einigen $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ zu finden. Die schwere biologische Abbaubarkeit einiger aromatischer Sulfonate (z. B. Naphthalinsulfonate) macht diese zu Problemstoffen für die Trinkwassergewinnung aus Uferfiltraten (Worch, 1997).

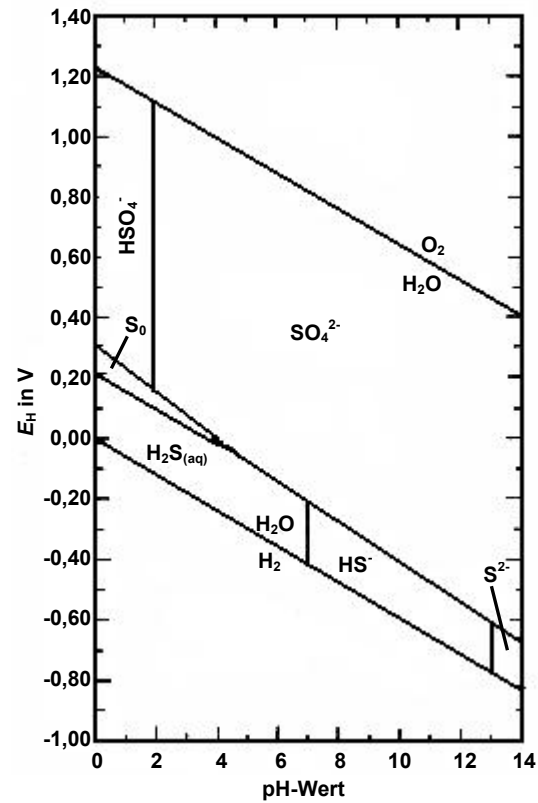


Bild 2.4: Stabilitätsfelder der Schwefelspezies bei 25 °C, 101,3 kPa und einer Gesamtschwefelaktivität von $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ im E_H -pH-Diagramm, (Hem, 1989)

2.2.6.1 Vorkommen von sulfidhaltigen Wässern

Sulfid tritt weltweit in anaeroben Wässern auf (Bild 2.5). So kommen in Israel Grundwässer mit bis zu $6,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Sulfid vor (Hultsch et al., 2003). Ähnliche Sulfidkonzentrationen ($7,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) wurden bei Untersuchungen von Grundwasser in Syrien und Jordanien durch Kattan (2002) festgestellt. In Südrussland, im Kuban-Kreis, treten im Grundwasser Sulfidkonzentrationen bis $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ auf (Trophimov, 2005).



Bild 2.5: Beispiele für das Auftreten von sulfidhaltigem Wasser (Punkte)

In tieferen anaeroben Zonen des Schwarzen Meeres wurden Sulfidgehalte bis zu $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt (Eremeeva und Degterev, 1993). Im Framvaren Fjord in Norwegen, welcher als permanent super-anoxisch gilt, wurde die höchste beschriebene Schwefelwasserstoffkonzentration für ein offenes anoxisches Becken gemessen. Am Grund, in 183 m Tiefe, treten Sulfidgehalte bis zu $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ auf (Yao und Millero, 1995). Ebenso gibt es in Australien (Lamontagne et al., 2006), Südpakistan (von Rad et al., 2000), Ostafrika (Adams und Ochola, 2002), Mexiko (Tobler et al., 2006), USA (Dohnalek und FitzPatrick, 1983) und Montserrat (kleine Antillen) (Chiodini et al., 1996) Fälle mit hohen Sulfidkonzentrationen im Wasser.

2.3 Sulfid(aut)oxidation durch im Wasser gelösten Sauerstoff

Sulfid kann mit Sauerstoff in wässriger Umgebung zu Sulfat reagieren. Der Reaktionsweg führt über verschiedene Zwischenprodukte, die mehr oder weniger stabil sind (Bild 2.6). So können unter bestimmten Reaktionsbedingungen metastabile Spezies entstehen.

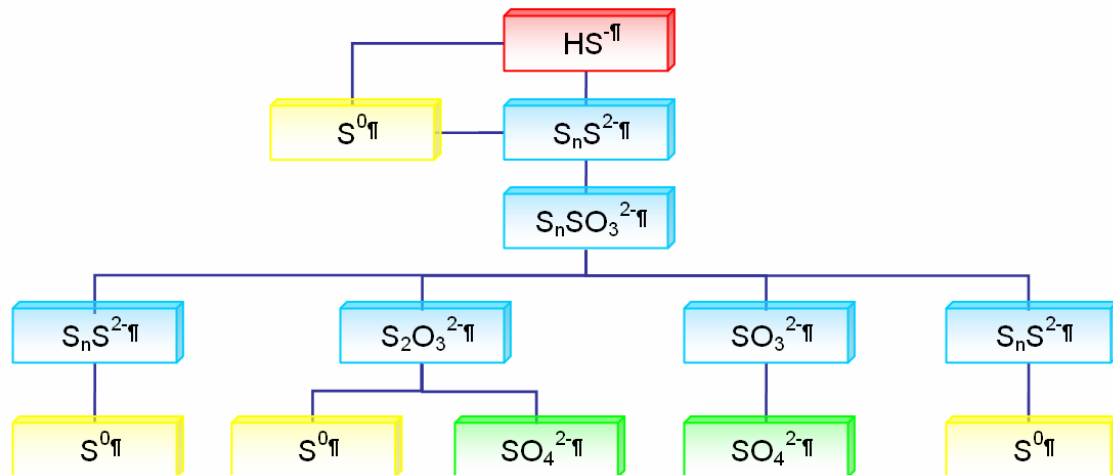


Bild 2.6: Schema der Sulfidoxidation

Der Reaktionsweg und damit das letztendlich entstehende Produkt hängen von verschiedenen Faktoren ab, so zum Beispiel vom pH-Wert (Chen und Morris, 1972a), der die vorliegende Form des Sulfids bestimmt, was wiederum einen Einfluss auf den Reaktionsweg hat. Die Verfügbarkeit an Sauerstoff (Chen und Morris, 1972a und O'Brien, 1977) und dessen Verhältnis zum Sulfid (Chen und Morris, 1972a) sind ebenfalls wesentliche Einflussfaktoren. Die Temperatur (Giggenbach, 1974) und die Anwesenheit von Metallionen (Zhang, 1993 und Steudel, 1996) sind zwei weitere Parameter, die den Reaktionsmechanismus beeinflussen.

Im folgenden Abschnitt werden Reaktionen beschrieben, die in natürlichen Wässern, aber auch zum Teil für die Trinkwasseraufbereitung, von Bedeutung sind.

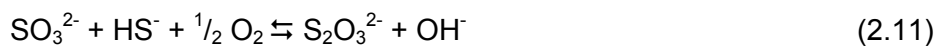
Neben Sulfat ist auch Schwefel bei der Oxidation von Schwefelwasserstoff durch Sauerstoff thermodynamisch begünstigt.



Die Oxidation von Sulfid läuft im Wasser nur sehr langsam ab, die Halbwertszeit beträgt ca. 50 Stunden. Der komplexe Mechanismus ist pH-abhängig und führt zu verschiedenen Reaktionsprodukten (Millero, 1986). Der genaue Reaktionsverlauf ist

jedoch noch nicht bis ins letzte Detail geklärt. Wegen ihrer Bedeutung ist diese Reaktion von vielen Autoren, mit oft widersprüchlichen Ergebnissen, sowohl im Süß- als auch im Meerwasser, untersucht worden.

In der Arbeit von Avrahami und Golding (1968) über die Oxidation von Sulfid im Wasser wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der die Bildung von Sulfat als Endprodukt über die Zwischenprodukte Sulfit und Thiosulfat beschreibt:



Hierbei wird angenommen, dass die Oxidation von Sulfid zu Sulfit (Gleichung (2.9)) die Gesamtgeschwindigkeit steuert. Das Sulfit reagiert schnell weiter, entweder durch die Oxidation zu Sulfat (Gleichung (2.10)) oder, unter Einwirkung von zusätzlichem Hydrogensulfid, durch die Bildung von Thiosulfat (Gleichung (2.11)). Das Thiosulfat reagiert seinerseits langsam zu Sulfat und Schwefel (Gleichung (2.12)). Bezüglich des Sulfids wurde eine Partialordnung von 1 bestimmt.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit der Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in alkalischen Lösungen untersucht. Zwischen pH 11 und 14 wurde eine Beschleunigung der Reaktion nachgewiesen. Nach Avrahami und Golding (1968) ist Hydrogensulfid die reagierende Spezies und es wird angenommen, dass Hydroxid-Ionen einen katalytischen Einfluss haben.

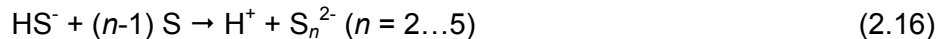
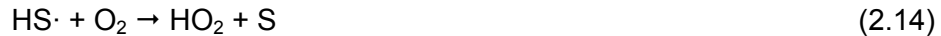
Cline und Richards (1969) bestätigten durch Untersuchungen von Meerwasser bei konstantem pH-Wert die Arbeit von Avrahami und Golding (1968). Im Gegensatz dazu konnten jedoch signifikante Konzentrationen von Sulfit nach der Sulfidoxidation nachgewiesen werden. Diese Tatsache wird später durch Millero (1986) erklärt. Sulfit kann durch Magnesium- oder Calciumkomplexe im Meerwasser stabilisiert werden. Von Cline und Richards (1969) wird auch die Bildung von Polysulfiden als Zwischenprodukte vermutet, aber nicht nachgewiesen. Sie haben festgestellt, dass ein Teil der Reaktionskurve dem Modell einer Kinetik zweiter Ordnung folgt, mit einer Partialordnung von 1 sowohl bezüglich des Sauerstoffs als auch des Sulfids.

In der Arbeit von Chen und Morris (1972a) ist der Nachweis der Bildung von Polysulfiden als Zwischenprodukte durch die Absorption im UV-Bereich erbracht worden. Des Weiteren wurde eine Begünstigung der Thiosulfatbildung gegenüber Schwefel bei höheren pH-Werten und höherem Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis nachgewiesen.

Diese Studie zeigte auch, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei pH = 6 zu steigen beginnt und ein Maximum bei pH = 8 erreicht. Diese Tatsache wird durch die höhere

Reaktivität von Hydrosulfid gegenüber Schwefelwasserstoff erklärt.

Die Autoren bestimmten eine komplexere Reaktionsordnung mit einer Partialordnung von 0,56 bezüglich des Sauerstoffs und 1,34 bezüglich des Sulfids. Außerdem wurde eine Induktionszeit zu Beginn der Reaktion hinzugerechnet. Diese beiden Elemente führten zu dem Vorschlag des folgenden Radikalkettenmechanismus bei $\text{pH} < 8$:



Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert, der Temperatur und der Ionenstärke wurde von Millero et al. (1987) untersucht. Für den Gesamtprozess der Sulfidoxidation im Wasser wurde ein Reaktionsverlauf nach pseudo-erster Ordnung bezüglich des Sulfids angenommen.

Die Untersuchungen im pH-Bereich von 1 bis 12 zeigten, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit nur zwischen pH 6 und 8 deutlich erhöht, während sich – im Widerspruch zu den vorherigen Arbeiten von Avrahami und Golding (1968) sowie Chen und Morris (1972a) – außerhalb dieses Bereichs die Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert unabhängig verhält. Als Erklärung wird die höhere Reaktivität von Sauerstoff gegenüber der Spezies HS^- im Vergleich zu H_2S genannt. Eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Ionenstärke wurde ebenfalls nachgewiesen.

In einer zusammenfassenden Arbeit von Brezouik (1994) über die chemischen Reaktionen im Wasser werden die widersprüchlichen Ergebnisse der Autoxidation von Sulfid in ihrer Gesamtheit analysiert. Der Autor schlussfolgert, dass die Unklarheiten über die Reaktionsmechanismen aus der Schwierigkeit, genaue Daten zu erhalten, abzuleiten sind. Das ist wiederum durch die große Anzahl von Reaktions- und Zwischenprodukten bedingt sowie durch den starken Einfluss von katalytisch oder hemmend wirkenden Verunreinigungen.

Die Sulfidoxidation beschleunigende Substanzen, katalytisch als auch nicht katalytisch wirkend, werden im nächsten Abschnitt betrachtet.

2.4 Sulfidentfernung bei der Wasseraufbereitung

2.4.1 Belüftung

Durch den Gasaustausch bzw. die Belüftung des Wassers werden unerwünschte Gase aus dem Wasser entfernt und wenn möglich, wird Sauerstoff eingetragen. In Deutschland wird die Belüftung vorrangig zur Entfernung der aggressiven Kohlensäure genutzt. Der Austrag aller flüchtigen Stoffe (z. B. Schwefelwasserstoff, Methan, leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe) kann durch eine entsprechende Belüftung realisiert werden. Der Gasaustausch folgt dem Henryschen Gesetz (Gleichung (2.17)). Danach ist im Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase die Konzentration c_i des im Wasser gelösten Gases proportional zum Partialdruck p_i des Gases über der Lösung.

$$c_i = H_i \cdot p_i \quad (2.17)$$

Der temperaturabhängige Henry-Koeffizient H_i ist für ausgewählte Gase in Tabelle 2.1 angegeben.

Tabelle 2.2: Henry-Koeffizienten ausgewählter Gase bei 25 °C

Gas	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ S	NH ₃
Henry-Koeffizient in mol · m ⁻³ · bar ⁻¹	0,65	1,25	33,42	102,2	59880,2

Der Eintrag von Sauerstoff ist vor allem dann notwendig, wenn Wasserinhaltsstoffe wie Eisen, Mangan oder Ammonium oxidiert werden sollen. Der Schwefelwasserstoff wird durch Sauerstoff allein nur sehr langsam oxidiert, so dass der Eintrag von diesem bei der Entgasung von Schwefelwasserstoff kaum eine Bedeutung für die Sulfidentfernung hat. Bei der beschriebenen Sulfidoxidation mittels katalytischer Verfahren (Abschnitt 2.4.3) hingegen ist das Vorhandensein von Sauerstoff Bedingung.

2.4.2 Oxidationsverfahren

Oxidationsmittel werden in der Trinkwasseraufbereitung zur Entfernung unerwünschter Verbindungen sowie zur Desinfektion eingesetzt.

In der Wasseraufbereitung dient **Ozon** als stärkstes zur Verfügung stehendes Oxidationsmittel unter anderem zur Entfernung von unerwünschten Wasserinhaltsstoffen (vor allem organische Substanzen, zum Teil auch Eisen und Mangan) und zur Entkeimung. Bereits 1904 beschrieb Erlwein die Anwendung von Ozon zur Trinkwasserreinigung. Bei der Reaktion von Ozon mit Sulfid entsteht entweder Schwefel oder Sulfat (Dohnalek und FitzPatrick, 1983). Da Ozon sehr instabil ist, muss es direkt vor Ort in der Wasseraufbereitungsanlage hergestellt werden. Dadurch entstehen hohe Investitions-

kosten, was ein Nachteil dieses Verfahrens ist.

Wasserstoffperoxid wird im Abwasserbereich zur Beseitigung von störenden Stoffen eingesetzt. Dass bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid nur Wasser und Sauerstoff entstehen, wirkt sich dabei positiv aus. Wasserstoffperoxid oxidiert die gelösten Sulfidspezies zu Schwefel oder zu Sulfat. Zwei Faktoren begünstigen die Bildung von Sulfat gegenüber Schwefel, einerseits ein hoher pH-Wert und zum anderen ein Konzentrationsüberschuss von Wasserstoffperoxid gegenüber Sulfid. Bei $\text{pH} = 8,5$ und einem Konzentrationsüberschuss an Wasserstoffperoxid von 10:1 wird Sulfid zu 99 % in Sulfat umgewandelt. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert zeigte, dass diese im Bereich von pH 5 bis 8 mit zunehmendem pH-Wert steigt. Dieses Verhalten erklärt sich durch die höhere Reaktivität des Hydrogensulfids gegenüber dem Schwefelwasserstoff (Hoffman, 1977).

Chlor wird bei der Trinkwasseraufbereitung sehr häufig als Desinfektionsmittel eingesetzt. Die Sulfidspezies werden zu Schwefel und Sulfat oxidiert. Der Oxidationsmechanismus hängt stark vom pH-Wert, der Temperatur, der Reaktionszeit und dem Verhältnis von Chlor zu Sulfid ab. Nachteilig wirkt sich die Bildung von Chlorverbindungen, insbesondere von Trihalogenmethanen, aus (Grenzwert nach TrinkwV (2001): $0,05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Kaliumpermanganat wird in der Trinkwasseraufbereitung häufig zur Konditionierung von Entmanganungsfiltern verwendet. Die Reaktion mit Sulfid verläuft je nach pH-Wert unterschiedlich. Im alkalischen Milieu oxidiert Kaliumpermanganat das Sulfid unter Bildung von Sulfat, während im neutralen pH-Wert-Bereich Schwefel entsteht. Bei der Anwendung von Kaliumpermanganat in der Wasseraufbereitung ist das Nachschalten eines geeigneten Filters unerlässlich, da der entstandene schwerlösliche Braunstein (MnO_2) wieder vollständig entfernt werden muss.

Eisen-(Hydr)oxid reagiert je nach Struktur unterschiedlich mit Sulfid. Der Oxidationsprozess zwischen Sulfid und Hämatit (Dos Santos und Stumm, 1992), Lepidokrokit (Peiffer et al., 1992) oder frisch zerfallenem amorphem Eisenoxid-Hydrat (Yao und Millero, 1996) wurde unter sauerstofffreien Bedingungen untersucht. Eine pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde in allen Fällen ermittelt. Im untersuchten pH-Bereich ($\text{pH} = 5 \dots 8$) wurde ein deutliches Maximum bei pH 7 gefunden. Was die Endprodukte der Oxidation betrifft, sind die Ergebnisse der drei aufgeführten Arbeiten widersprüchlich. Nach Dos Santos und Stumm (1992) sind Sulfat und Thiosulfat die Hauptendprodukte, nach Yao und Millero (1996) wird hauptsächlich Schwefel gebildet. Die Endprodukte sind möglicherweise von der Eisen-(Hydr)oxid-Form abhängig.

Neben der Oxidation muss bei den Eisenverbindungen auch die Fällung von Sulfid z. B. mit Eisen(II)-sulfat erwähnt werden. Dieses Verfahren wird zur Sulfidentfernung im Abwasser angewendet. Dabei bilden Eisen(II)-sulfat und Sulfid das im basischen pH-Bereich schwerlösliche Eisensulfid. Das Fällungsoptimum des Sulfides liegt bei einem pH-Wert von 10,2. Gefällte Eisensulfide lösen sich unterhalb eines pH-Wertes von 4,5 wieder auf (Zietz, 1978).

2.4.3 Katalytische Oxidation von Sulfid

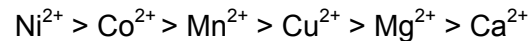
Die Sulfidautoxidation zum Sulfat ist für die Trinkwasseraufbereitung zu langsam, deshalb müssen Katalysatoren eingesetzt werden. Die im vorausgegangenen Projekt erstellte Übersicht der Untersuchungen zur katalytischen Sulfidoxidation in wässrigen Lösungen (Hultsch et. al. 2003) wurde hinsichtlich der Originalliteratur erweitert und ist in der Tabelle 2.3 dargestellt.

Tabelle 2.3: Untersuchungen und Reaktionsprodukte der katalytischen Sulfidoxidation in wässriger Lösung

Matrix	Katalysator	pH-Wert	Produkte	Literatur
Wasser	Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Ca	6,25...13	S^0 , $S_2O_3^{2-}$	Chen und Morris, 1972b
Wasser	Aktivkohle	9,7; 12	-	Lefers et al., 1978
Wasser	Phthalocyanin-Komplexe (Cu, Ni)	5...12	S^0 , $S_2O_3^{2-}$	Hoffmann und Lim, 1979
Seewasser	Phthalocyanin-Komplexe (Co)	7	S^0 , HS_n^- , SO_4^{2-}	Kotronarou und Hoffmann, 1991
Wasser	Phthalocyanin-Komplexe (variiert)	0...8,5	S^0 , wenig SO_4^{2-}	Harrup und Hill, 1994
Wasser	Phthalocyanin-Komplexe, Umkehrosiose-Prozess	7...13	S^0 , $S_2O_3^{2-}$	Ilinitch und Vetchinova, 1995
Wasser	β -Ni(OH) ₂	14	S^0	Andreev et al., 1996
Wasser	Fe, Cu, V	8,5...9	S^0	Steudel, 1996
Abwasser	Aktivkohle	4...10	S^0	Dalai et al., 1999
Wasser	Hämatit	< 8,5	S^0	De Smul und Verstraete, 1999
Wasser	Phthalocyanin-Komplexe (TiO ₂)	7,3	S^0 , $S_2O_3^{2-}$	Stuchinskaya et al, 1999
Wasser	Fe	5...7	SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$	Herszage und Afonso, 2000
Wasser	Phthalocyanin-Komplexe (variiert)	9	$S_2O_3^{2-}$	Iliev et al., 2000
Seewasser	Fe	7,8	S^0	Nanba et al., 2001
Wasser	Porphyrin-Komplex	13	SO_3^{2-} , SO_4^{2-}	Chen und Chiu, 2001
Wasser	Aktivkohle	8,3	(S^0)	Hultsch et al., 2001
Wasser	Porphyrin-Komplexe auf Acetylen Black	5...10	S^0 , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-}	Goifman et al., 2004
Wasser	CoN ₄ -Chelate	5...10	S^0 , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-}	Goifman et al., 2006

2.4.3.1 Metallionen

Schon geringe Konzentrationen von Metallionen beschleunigen die Sulfidoxidation durch ihre katalytische Wirkung. Chen und Morris (1972b) haben verschiedenen Metallionen hinsichtlich ihrer Aktivität bei der Sulfidoxidation im neutralen pH-Wert-Bereich untersucht und folgende Reihenfolge ermittelt:



Der Autor schlug zwei Reaktionsmechanismen vor. Beim ersten wird das Metallion durch Sauerstoff oxidiert und anschließend findet ein Elektronentransfer zwischen dem oxidierten Metallion und dem Sulfid statt. Bei Erdalkali-Ionen ist der Übergang in eine höhere Oxidationsstufe nicht möglich. Ihre katalytische Wirkung wird mit dem zweiten Mechanismus erklärt. Dieser beinhaltet die Bildung von Metallsulfidkomplexen, die die Aktivierungsenergie der Oxidation erniedrigen und zu einer schnellen Schwefelausfällung führen.

Nanba et al. (2001) untersuchten die katalytische Wirkung der Metallionen im Meerwasser und bestätigten die oben angegebene Reihenfolge der Metallionen. Zudem wurde die katalytische Wirkung von Eisen(II)-Ionen mit untersucht, die sich in dem Bereich der Nickel(II)-Ionen einordnen lässt.

2.4.3.2 Metallkomplexe

Hoffman und Lim (1979) untersuchten die katalytische Sulfidoxidation in homogenen Lösungen von tetrasulfonylierten Phthalocyaninen (PCTS) verschiedener zweiwertiger Metalle (CoPCTS, NiPCTS, CuPCTS).

Die katalytische Aktivität dieser Phthalocyanine nimmt in folgender Reihenfolge ab:



Die Reaktion verläuft über einen aktiven Komplex, der durch eine reversible Bindung von Sauerstoff und Sulfid an das Metallion gebildet wird. Nach einer Umordnung der Atome, die geschwindigkeitsbestimmend ist, zerfällt der instabile Komplex. Das Sulfid wird zu Sulfit, Sulfat und auch zu Thiosulfat oxidiert.

Die aufgetretene Erhöhung der katalytischen Aktivität mit steigendem pH-Wert wurde mit der Dissoziation des H_2S zu HS^- und der Deprotonierung der Pyrrolstickstoffatome des Phthalocyaninrings erklärt.

Kotronarou und Hoffmann (1991) bestätigten die Reihenfolge bei ihren Untersuchungen zur katalytischen Sulfidoxidation im Abwasser. Sie zeigten auch, dass das Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis die entstehenden Reaktionsprodukte – Schwefel oder Sulfat – beeinflusst.

Wasserlösliches Cobalt-tetrakis-(N-methyl-4-pyridyl)-porphyrin wirkt bei pH = 13

katalytisch auf die Oxidation von Sulfid durch gelösten Sauerstoff (Chen und Chiu, 2001). In einem ersten Schritt wird das Sulfid katalytisch zum Thiosulfat oxidiert. Dieses wird dann photokatalytisch zum Sulfat umgewandelt. Ohne Lichteinwirkung wurde nur Thiosulfat gebildet.

Der Einfluss des Lichtes auf die Oxidationswirkung wurde auch von Iliev et al. (2000) an Cobalt- und Zinkphthalocyaninen festgestellt.

2.4.3.3 Metallkomplexe auf kohlenstoffhaltigen Trägermaterialien

Zur Aufbereitung von sulfidhaltigem Wasser muss eine katalytische Substanz fest an ein Trägermaterial gebunden sein, um in Säulen eingesetzt werden zu können und nicht ins Trinkwasser zu gelangen. Goifman et al. (2004) untersuchten fünf verschiedene auf Kohlenstoff pyrolysierte Porphyrine und zwar das meso-Tetra-4-methoxyphenylporphyrin des Eisens (FeTMPP), Mangans (MnTMPP) und Cobalts (CoTMPP) sowie das meso-Tetraphenylporphyrin des Eisens (FeTPP) und Mangans (MnTPP). Sie ermittelten nachstehende Reihenfolge der Aktivitäten:



Zwei mögliche Mechanismen werden diskutiert. Im ersten Mechanismus findet eine Elektronenübertragung auf die Co-N₄-Einheit oder die am Kohlenstoff gebundenen Cobaltatome statt. Die Endprodukte (S₈ und H₂O) werden durch einen radikalischen Kettenmechanismus gebildet. Der zweite Mechanismus ist im Bild 2.7 dargestellt. Der Sauerstoff wird durch die Bindung an das zentrale Cobaltatom aktiviert. Nach und nach werden dann insgesamt vier Elektronen übertragen. Das Verfahren soll über die Bildung von Polysulfiden (HS_n⁻) gehen, was aber noch nicht nachgewiesen wurde. Auch hier wird primär Schwefel als Oxidationsprodukt gebildet.

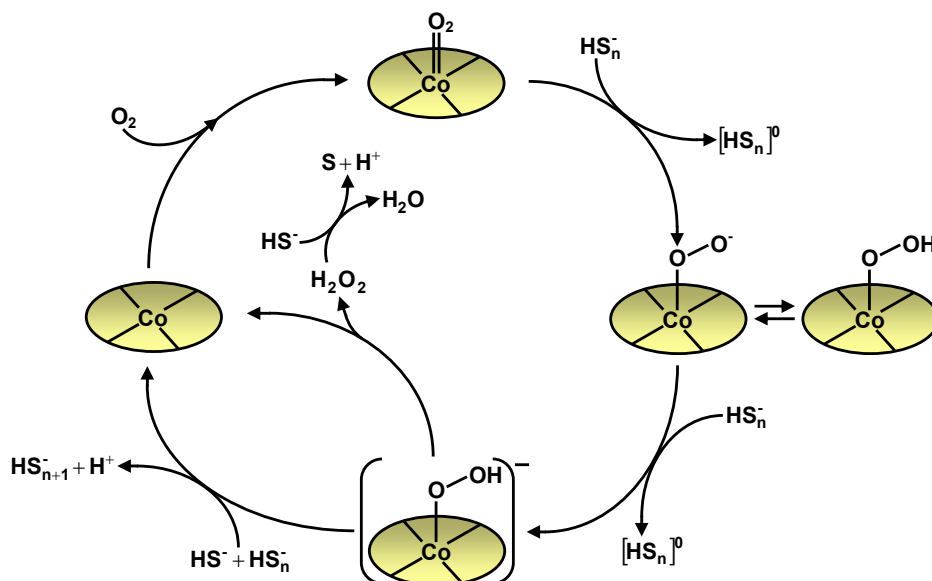


Bild 2.7: Sulfidoxidation durch Sauerstoffaktivierung (Goifman et al., 2004)

2.4.3.4 Aktivkohle

Lefers et al. (1978) stellten fest, dass sich Aktivkohle zur Entfernung von geringen Mengen an Sulfid im Wasser eignet.

Anhand eines CFST-Reaktors (*Continuous Flow Stirred Tank Reactor*) untersuchten Dallai et al. (1999) Möglichkeiten, ein Verfahren zum Abbau von Sulfid in Abwässern zu entwickeln. Genau wie bei der Umsetzung von H_2S in der Gasphase führen Ablagerungen des gebildeten Schwefels zur Blockierung des Katalysators.

Hultsch et al. (2001) verglichen herkömmliche Aktivkohle mit katalytisch aktiver Aktivkohle, die als Besonderheit eine modifizierte Oberfläche besitzt. Beim Sulfidumsatz soll zuerst das Sulfid an der Kohlenstoffoberfläche adsorbiert und dann in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff zu Sulfat oxidiert werden. Die Untersuchungen konnten die verbesserte Wirksamkeit der katalytischen Aktivkohle jedoch nicht belegen.

2.5 Reaktionskinetik

Die Reaktionsgeschwindigkeit r gibt den zeitlichen Verlauf chemischer Reaktionen an. Sie entspricht der Konzentrationsänderung der beteiligten Spezies pro Zeiteinheit. Für jedes Edukt ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu einer bestimmten Potenz seiner Konzentration. Diese Potenz ist die Reaktionsordnung des entsprechenden Edukts. Bei einer Reaktion mit mehreren Edukten ist die Gesamtordnung der Reaktion die Summe der einzelnen Ordnungen der Edukte.

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Reaktionen erster Ordnung von besonderem Interesse. Ergeben sich aus einem Edukt A ein oder mehrere Produkte, so ist die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme von A durch Gleichung (2.18) gegeben:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad (2.18)$$

wobei c_A die Konzentration des Edukts A zur Zeit t ist.

Die Integration mit $c_A = c_{A_0}$ bei $t = 0$ liefert die Gleichungen (2.19) und (2.20).

$$\ln \frac{c_A}{c_{A_0}} = -k \cdot t \quad (2.19)$$

bzw.

$$\frac{c_A}{c_{A_0}} = \exp(-k \cdot t) \quad (2.20)$$

Bei einer Abbaureaktion 1. Ordnung nimmt die Konzentration des Edukts A exponentiell mit der Zeit ab. Die Geschwindigkeitskonstante k entspricht dem logarithmischen Anstieg der Konzentrations-Zeit-Kurve (Bild 2.8).

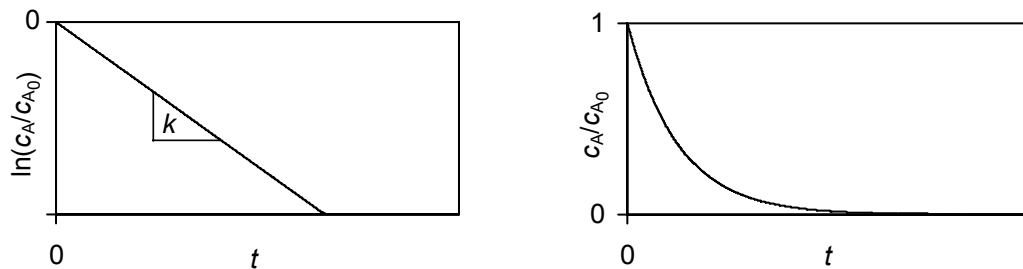


Bild 2.8: Reaktionsverlauf nach erster Ordnung

Die Geschwindigkeitskonstante k ist stark temperaturabhängig. Im Allgemeinen wird bei zunehmender Temperatur eine chemische Reaktion beschleunigt, da die Molekülbewegungen zunehmen und demzufolge mehr reaktive Zusammenstöße pro Zeiteinheit ermöglicht werden.

Die quantitative Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur wird durch die Arrhenius-Gleichung (2.21) beschrieben.

$$k = A_F \cdot e^{-\left(\frac{E_A}{R \cdot T}\right)} \quad (2.21)$$

- k : Geschwindigkeitskonstante
- E_A : Aktivierungsenergie
- R : Universelle Gaskonstante $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- T : Temperatur in Kelvin
- A_F : Frequenzfaktor

Der Frequenzfaktor A_F stellt eine Konstante dar, die sich aus einem sterischen Faktor und der Stoßzahl zusammensetzt. Demnach müssen die Reaktanten sowohl in der korrekten Orientierung als auch mit der nötigen kinetischen Energie zusammenstoßen, um miteinander reagieren zu können (Schwetlick et al., 1985).

Durch Logarithmieren der Gleichung (2.21) und mit Hilfe experimenteller Daten kann aus dem Anstieg der graphischen Darstellung $\ln k = f(T^{-1})$ die Aktivierungsenergie E_A ermittelt werden.

2.6 Katalyse

Die Katalyse ist die Beschleunigung einer chemischen Reaktion durch Zugabe einer Substanz (Katalysator), die in der Gesamtreaktion praktisch nicht verbraucht wird. Nach der noch heute gültigen Definition von Wilhelm Ostwald ist ein Katalysator jeder Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion verändert, ohne im Endprodukt zu erscheinen (Ertl, 1994; Fehlings et al., 1999). Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erklärt sich aus der Erniedrigung der Aktivierungsenergie durch den Katalysator im Reaktionsverlauf (Bild 2.9). Die Reaktionsenthalpie, d. h. der Energieunterschied zwischen den Edukten und den Produkten, bleibt unverändert.

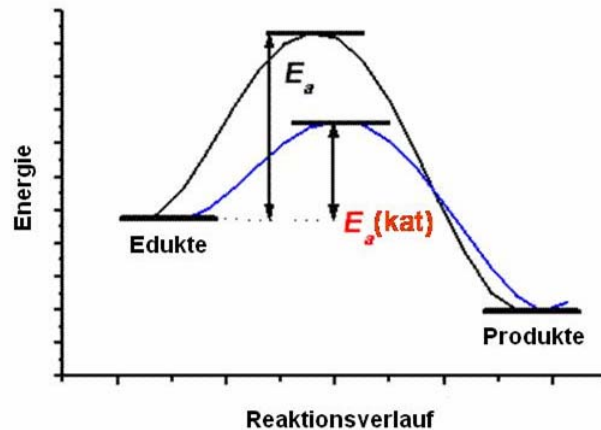


Bild 2.9: Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs mit und ohne Katalysator

Es werden zwei Gruppen von Verfahren unterschieden, die homogene Katalyse und die heterogene Katalyse. Bei der homogenen Katalyse liegen Edukte und Katalysator im selben Aggregatzustand vor. Bei der heterogenen Katalyse hingegen sind ihre Aggregatzustände verschieden. Bei der heterogenen Katalyse verlaufen die Reaktionen meistens im gasförmigen oder flüssigen Zustand mit Hilfe eines katalytischen Feststoffs.

Weiterhin sei auch die Biokatalyse erwähnt. Von ca. 7000 in der Natur vorkommenden Enzymen sind mehr als 3000 bekannt, die verschiedene chemische Reaktionen katalysieren. Nur rund 75 dieser Enzyme werden zurzeit industriell genutzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich katalytische Prozesse zwischen im Wasser gelöstem Sulfid und festen Kohlenstoffmaterialien (Aktivkohle, Anthrazit, Acetylen Black, Kohlenstoffweichfilz, Graphitweichfilz) mit aktiven oder ohne aktive Substanzen untersucht. Die Schritte der heterogenen Katalyse werden deshalb detaillierter beschrieben.

Bei porösen Stoffen findet der größte Teil der katalysierten Reaktion in den Poren des Katalysatorkorns statt, da die innere Oberfläche wesentlich größer ist als die äußere.

Die Reaktion durchläuft folgende Schritte:

- Der Stoffantransport der Edukte beginnt mit der Konvektion gefolgt von der Filmdiffusion an die Kornoberfläche und schließt mit der Porendiffusion ab.
- Die eigentliche chemische Reaktion beginnt mit der Adsorption eines oder mehrerer Edukte (Adsorptive) an der Oberfläche des Katalysators (Adsorbens) durch relativ schwache Van-der-Waals-Anziehung (Physisorption) oder durch chemische Bindung (Chemisorption). Daran schließt sich die Oberflächenreaktion der adsorbierten Edukte an. Die chemische Reaktion zwischen zwei oder mehreren adsorbierten Edukten verläuft nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus und die chemische Reaktion zwischen einem adsorbierten und einem freien Edukt nach dem Eley-Rideal-Mechanismus. Mit der Desorption der Produkte endet dieser Schritt.
- Abschließend erfolgt der Stoffabtransport der Produkte beginnend mit der Porendiffusion aus dem Korninneren, gefolgt von der Filmdiffusion durch die laminare Grenzschicht und der Konvektion in der flüssigen bzw. gasförmigen Phase.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird entweder durch den adsorptiven Prozess oder durch die chemische Reaktion bestimmt. Besonders bei Reaktionen in Lösung sind auch die Diffusionsprozesse am Katalysator für die Kinetik von Bedeutung, bei ungünstigen Bedingungen kann die Gesamtgeschwindigkeit auch durch die Diffusionsprozesse bestimmt werden.

2.6.1 Trägermaterialien

Katalysatorträger sind poröse Festkörper. Bei der Auswahl des Trägermaterials sind chemische (z. B. Wechselwirkung zwischen Träger und Aktivkomponentenlösung; Stabilität gegenüber Reaktanden) und physikalische Gesichtspunkte (z. B. thermische Stabilität; mechanische Festigkeit; Porenstruktur) zu berücksichtigen. In der Tabelle 2.4 sind einige typische Katalysatorträgermaterialien genannt.

Tabelle 2.4: Typische Katalysatorträgermaterialien (Kripylo et al., 1993)

Träger	Spezifische Oberfläche in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Mittlerer Porenradius in nm
Alumosilicate	180...600	3...4
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	160...250	2...4
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	5...10	6...12
Korundkeramik	0,5...1	$10^2 \dots 10^3$
Aktivkohle	600...1800	1...2

Die Oberfläche der Katalysatorträger wird durch die Wandfläche der Poren gebildet, deshalb ist es notwendig, dass die Poren für die Reaktanden gut zugänglich sind, so dass die Edukte schnell hinein und die Reaktionsprodukte schnell heraus transportiert werden können.

2.6.1.1 Herstellung von Katalysatoren

Katalysatoren lassen sich nach ihrer industriellen Herstellung in zwei Gruppen einteilen. Bei den „Fällungskatalysatoren“ wird die aktive Komponente des Katalysators durch Fällung als kristalliner Niederschlag oder als Gel aus wässriger Lösung auf das Trägermaterial aufgebracht, während bei der Herstellung von „Tränkkatalysatoren“ ein geeigneter Katalysatorträger schlicht mit einer Lösung der Aktivkomponente getränkt wird. Das Aufbringen der Aktivkomponente auf das Trägermaterial kann hierbei durch Tränkung mit überstehender Lösung, Besprühen des Trägermaterials mit einer Lösung der Aktivkomponente (sogenanntes Dragieren) oder mittels Ionenaustausch des Trägers mit einer Aktivkomponentenlösung erfolgen. Beim Tränken aus überstehender Lösung wird das Trägermaterial in die Aktivkomponentenlösung eingetaucht und unter Mischen in der Lösung belassen. Je nach dem eingesetzten Trägermaterial kann es hierbei zu einer selektiven Adsorption der Aktivkomponenten an der Trägeroberfläche kommen. Nach dem Tränken werden die Katalysatoren getrocknet. Die Tränkung durch Besprühen hat den Vorteil, dass keine Verluste an Tränklösung auftreten. Das Trägermaterial wird hierbei in einer sich drehenden und beheizten Dragiertrommel mit einer Lösung der Aktivkomponenten besprüht und der Katalysator wird auch direkt in der Trommel getrocknet.

2.7 N₄-Chelate

N₄-Chelatkomplexe spielen in der vorliegenden Arbeit eine besondere Rolle als Aktivkomponenten der Katalysatoren. Deshalb wird in diesem Abschnitt näher auf die Struktur der N₄-Chelate eingegangen. Besitzt ein Ligand mehrere Koordinationsstellen, die gleichzeitig für die Koordination am gleichen Metallzentralatom genutzt werden können, wird dieser als Chelatligand bezeichnet. Als N₄-Chelate werden Moleküle bezeichnet, bei denen das Metallzentralatom über vier Stickstoffatome koordiniert ist. Zu den N₄-Chelaten zählen auch die in dieser Arbeit untersuchten Porphyrine und Phthalocyanine.

2.7.1 Porphyrine

In der Natur laufen eine Vielzahl von komplexen Redox-Reaktionen ab, bei denen Sauerstoff als Oxidationsmittel (Elektronenakzeptor) eine bedeutende Rolle spielt. Die meisten Enzyme, die daran beteiligt sind, besitzen eine Häm- oder Pseudohäm-Gruppe. Eine Häm-Gruppe mit Eisen als zentralem Metall befindet sich z. B. im Hämoglobin und Myoglobin (Bild 2.10A) zum Sauerstofftransport oder im Cytochrom C zur Sauerstoffreduktion. Eine Häm-Gruppe mit Cobalt ist z. B. im Vitamin B12 (Cobalamin) (Bild 2.10B) oder mit Magnesium im Chlorophyll (Bild 2.10C) aufzufinden.

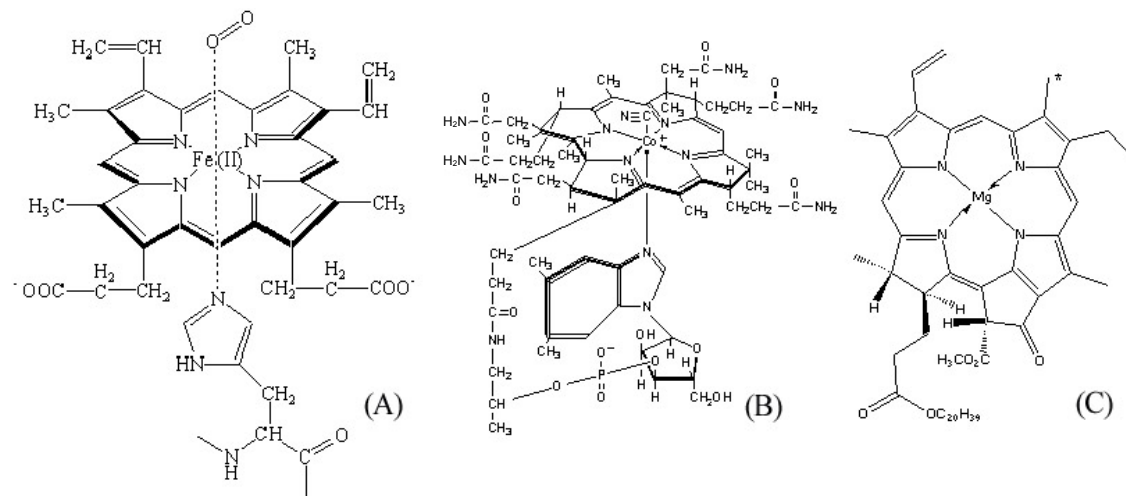


Bild 2.10: Struktur der Häm-Gruppe im Myoglobin (A), im Vitamin B12 (B) und im Chlorophyll (C)

Die Grundstruktur in diesen natürlichen Stoffen ist ein Metall-Porphyrin-Komplex. Die Porphyrin-Struktur ist eine Zusammensetzung von vier Pyrrol-Ringen, die durch Methyl-Brücken miteinander verbunden sind. Das Porphyrin-Gerüst ist ein vierzähliger Ligand, der ein Metallion (M^{x+}) mit einem maximalen Durchmesser von 3,7 Å aufnehmen und koordinativ binden kann (Smith, 1975). Die Porphyrin-Struktur, auch Porphin genannt, und ein Metall-Porphyrin-Molekül sind im Bild 2.11 dargestellt. Bei einigen Metall-Porphyrin-Komplexen besteht die Möglichkeit, weitere Liganden unter- und oberhalb der Porphyrin-Ebene zu binden, um oktaedrische Komplexe zu bilden (Biesaga et al., 2000). Das Porphyrin-Ringsystem und die Übergangsmetall-Porphyrin-Komplexe sind besonders stabil und besitzen aromatischen Charakter. Das durchkonjugierte π -Elektronen-System der Liganden bietet eine Art Elektronenreservoir und die Redoxchemie dieser Komplexe wird nicht nur durch die Redoxeigenschaften des Metalls, sondern ebenso durch die Art der Liganden bestimmt. Durch den Einbau von verschiedenen Nebengruppen (z. B. Alkyl-, Phenyl-, Halogen- oder Sulfon-Gruppen) am Porphyrin-Ring ist die Möglichkeit zum Erreichen vieler verschiedener physikalischer und chemischer Eigenschaften gegeben.

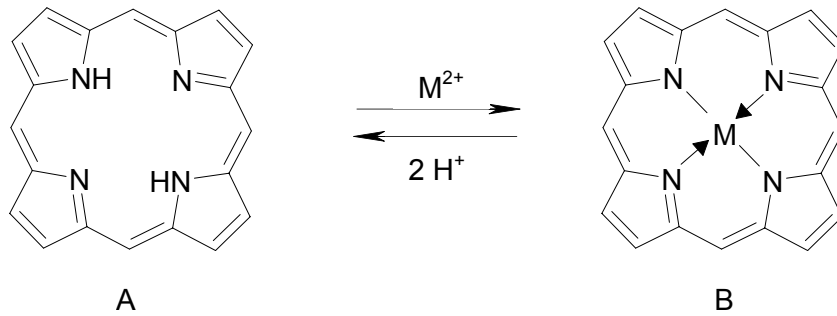


Bild 2.11: Bildung eines Metalloporphyrins (B) aus einem Porphin (A)

2.7.2 Phthalocyanine

Das Phthalocyanin (Bild 2.12) ist strukturell mit dem Porphyrin verwandt. Im Phthalocyanin-Molekül sind vier Tetrabenzopyrrol-Einheiten über Aza-Brücken miteinander verbunden. Die Eigenschaften ähneln denen der Porphyrine und so sind auch die Phthalocyanine von hoher chemischer und thermischer Stabilität. Phthalocyanine finden vor allem als Farbstoffe Verwendung.

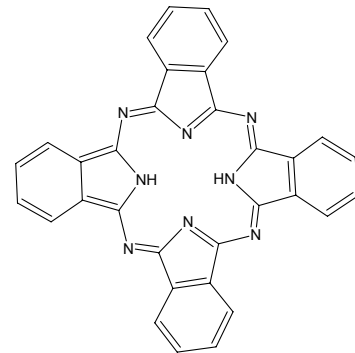


Bild 2.12: Phthalocyanin-Struktur

2.8 Chelat-Kohlenstoff-Wechselwirkung

2.8.1 π - π -Wechselwirkung

Yamazaki et al. (2005) untersuchten die nicht-kovalente Wechselwirkung zwischen verschiedenen meso-substituierten Cobaltporphyrinen und Carbon Black (Vulcan XC 72R). Sie zeigten auf, dass die Struktur und die Orientierung der meso-Substituenten die Menge des auf dem Trägermaterial adsorbierten Porphyrins stark beeinflussen. Die Reihenfolge der adsorbierten Mengen:



(Cobaltoctaethylporphyrin – CoOEP; Cobaltteträphenylporphyrin – CoTPP; Cobalttetrakisäthylporphyrin – CoTMP) zeigte, dass der Abstand zwischen dem Porphyrinring und der Kohlenstoffoberfläche ein wichtiger Faktor ist. Eine plausible Darstellung der Porphyrinadsorption ist im Bild 2.13 dargestellt.

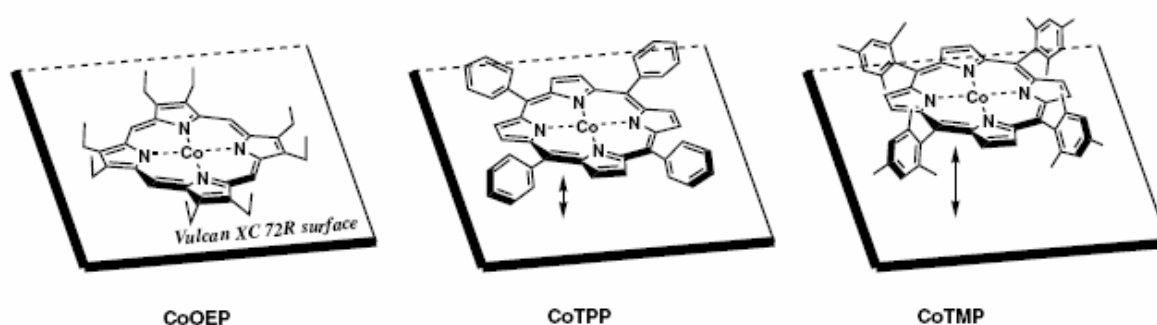


Bild 2.13: Adsorption von CoOEP, CoTPP und CoTMP auf einem Kohlenstoffträgermaterial (Yamasaki et al., 2005)

Die Ethylgruppen des CoOEP können sich vom Trägermaterial weg orientieren, wodurch die π - π -Wechselwirkung ungestört bleibt. Die senkrechten meso-Phenylgruppen beim CoTPP erniedrigen die π - π -Wechselwirkung. Allerdings ist die Rotation dieser Phenylgruppen in Lösung noch sehr leicht möglich. Beim CoTMP hingegen verhindern die ortho-ständigen Methylgruppen die Rotation der meso-Phenylgruppen durch die starken Abstoßungskräfte der Pyrrolwasserstoffe. Die π - π -Wechselwirkung ist beim CoTMP am geringsten.

2.8.2 Thermische Aktivierung des Katalysators durch Pyrolyse

Da für die meisten zur Sauerstoffreduktion eingesetzten Katalysatoren Edelmetalle als aktive Zentren zur Anwendung kommen, deren Kosten aber enorm hoch sind und deren Verfügbarkeit begrenzt ist, sind die Bestrebungen groß, alternative edelmetallfreie Katalysatoren zu entwickeln. So wurden Katalysatoren auf Basis von Kohlenstoff und Übergangsmetallen (z. B. Eisen und Cobalt) sowie einer Stickstoffquelle (N_4 -Chelate) hergestellt. Zur katalytischen Aktivität dieser Katalysatoren hinsichtlich der Sulfidoxidation gibt es kaum Untersuchungen. Da der Pyrolysevorgang aber unabhängig von der späteren Nutzung ist, wird an dieser Stelle auf die Erkenntnisse zurückgegriffen, die bei der Pyrolyse der Katalysatoren zur Sauerstoffreduktion gewonnen wurden.

Die Synthesen zur Katalysatorherstellung verliefen unter einer inerten Atmosphäre bei Temperaturen bis 1000 °C und führten zu einer beträchtlichen Erhöhung der Aktivität zur Sauerstoffreduktion sowie einer Steigerung der Stabilität des Katalysators. Bei Temperaturen über 1000 °C hingegen verringerten sich sowohl die Aktivität als auch die Stabilität sprunghaft (Jahnke et al. 1976).

Zuerst wurde das Verhalten der nicht auf Kohle-Trägermaterialien aufgebrachten Chelate bei der Pyrolyse untersucht. Weiterhin wurde zwischen dem metallfreien Tetramethoxyphenylporphyrin und den zugehörigen Eisen- (FeTMPP) und Cobalt-

komplexen (CoTMPP) unterschieden. Es zeigten sich bis zu einer Temperatur von 300 °C keine Veränderungen der Struktur. Im nachfolgenden Temperaturbereich bis 400 °C traten erste exotherme Zersetzungsprozesse der Liganden ein, was sich durch einen 15 %igen Gewichtsverlust bemerkbar machte. Danach setzten stark exotherme Prozesse ein, welche dann bei Temperaturen um 500 °C (metallhaltige Chelate) bzw. 700 °C (metallfreie Chelate) zur vollständigen Zerstörung der Struktur führten. Auch kam es neben der Abspaltung der Methoxy- und Phenylgruppen und dem Aufbrechen des Porphyrinrings zu einer „Verdichtung“ des Systems, durch Neuverknüpfung der Bindungen zu polycyclischen Kohlenwasserstoffen (Neumann, 1992).

Untersuchungen zur Aktivität und Stabilität verschiedener Co-N₄-Chelate auf Kornkohle führten bereits Bagotzki et al. (1977) durch. Es zeigte sich nach einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 700...800 °C eine hohe Aktivität für die Zersetzung von Wasserstoffperoxid.

Erste Aussagen zum Vorliegen des pyrolysierten CoTMPP wurden von Wiesener und Fuhrmann (1980) getroffen. Seinen Untersuchungen zur Folge soll das Cobaltatom an der Kohleoberfläche fixiert sein. Allerdings bleibt die Frage offen, ob es sich um Carbide, Nitride oder um Schichtverbindungen wie im Graphit handelt.

Gojković et al. (1998) haben die thermische Behandlung von auf Kohlenstoff (Black Pearls) adsorbierten FeTMPP untersucht. Bis 200 °C blieb das Porphyrin unverändert, zwischen 400 und 600 °C begann seine Zersetzung. Ab 700 °C wurden Fe-Partikel gebildet, was zur Erhöhung der katalytischen Aktivität führte. Zudem vergrößerte sich die Menge an gebundenen Fe-Partikeln mit steigender Temperatur.

Derselbe Effekt wurde von Ladouceur et al. (1993) bei Cobaltphthalocyaninen festgestellt. Die besten Katalysatoren wurden hier bei einer Pyrolysetemperatur zwischen 700 und 1150 °C erreicht. Die katalytische Aktivität konnte mit einer höheren Menge an auf dem Trägermaterial adsorbierten Co-Partikeln noch erhöht werden, die Sublimation des Phthalocyanins wirkte dem aber entgegen.

Scherson et al. (1983) erkannten, dass die Pyrolyse unter Argon-Atmosphäre keinen Erfolg brachte. Es konnte keine Stickstoffumgebung des Co-Atoms festgestellt werden und auch keine Aktivität zur Sauerstoffreduktion. Cobalt lag in oxidischer Form vor. Dies könnte mit der Reaktion der auf der Kohleoberfläche vorliegenden Cobaltpartikel mit dem nach der Pyrolyse angeströmten Luftsauerstoff zusammenhängen.

Tarasevich et al. (2004) berichteten von einer Art Pyropolymeren. Diese sollen sich durch Pyrolyse von Co-N-Verbindungen an Kohlepartikeln unter Inertgas bilden.

Marcotte et al. (2004) stellten bei ihren Untersuchungen der auf Cobalt basierenden Katalysatoren hinsichtlich der Aktivität zur Sauerstoffreduktion fest, dass sich eine

reduzierende Umgebung, welche reich an Ammoniak ist, hervorragend zur Pyrolyse eignet.

Jaouen et al. (2003) bestätigten die Notwendigkeit von NH_3 in der Atmosphäre während der Pyrolyse. Im Speziellen nutzten sie Eisen(II)-acetat und Ammoniak als Precursor-Verbindungen zur Herstellung von Fe-N_4 -Chelaten auf Kohlenstoffoberflächen. Auch fanden sie heraus, dass die Aktivität sehr stark von der Porenverteilung abhängt, speziell den Makro- und Mesoporen. In einer neueren Veröffentlichung untersuchten Jaouen et al. (2006) wiederum am Beispiel von Eisen(II)-acetat, ob auch die Mikroporen die Aktivität beeinflussen. Das Ergebnis war, dass während der Pyrolyse folgende drei Teilschritte ablaufen:

- Anlagerung der Stickstoffatome an die Oberfläche der Kohle
- Beeinflussung der Mikroporen durch die Reaktion zwischen Kohle und Ammoniak
- Komplettierung der aktiven Zentren in den Mikroporen durch Reaktion des Eisens mit Ammoniak

Dabei ist der zweite Schritt geschwindigkeitsbestimmend. Letztendlich bestimmt das Verhältnis Oberfläche der Mikroporen zu Masse des Katalysators die Aktivität. Mit zunehmender Anzahl an Mikroporen steigt die Aktivität an. Die Pyrolyse von stickstofffreien Verbindungen brachte keine Erhöhung der Aktivität mit sich.

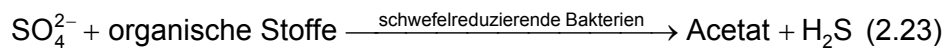
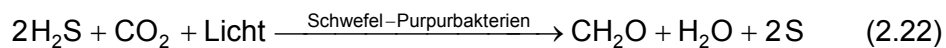
Nach Ladouceur et al. (1993) gibt es keinen direkten Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt und der katalytischen Aktivität. Dagegen steht nach Kalvelage et al. (2000) außer Zweifel, dass Stickstoff in irgendeiner Form an der Bildung der aktiven Substanz beteiligt ist. Bei pyrolysierten Komplexen, die keinen Stickstoff enthielten, wurde keine katalytische Aktivität festgestellt. Durch die Bestimmung der während der Pyrolyse gebildeten Substanzen wurde herausgefunden, dass bei Phthalocyaninen noch vier Stickstoffatome pro Phthalocyanin auf der Trägermaterialoberfläche verbleiben.

Goifman et al. (2004) untersuchten den Einfluss der Temperatur des Heizvorgangs auf die katalytische Aktivität zur Sulfidoxidation des CoTMPP. Bei 580 und 880 °C wurde ein Maximum festgestellt. Bei 500...600 °C erhöht sich die Aktivität durch die Bildung von M-N_4 -Strukturen auf der Oberfläche. Bei ungefähr 700 °C wurden die M-N_4 -Cluster in Cobalt-Graphit-Cluster umgewandelt, was aus unbekannten Gründen wiederum zur Erhöhung der Aktivität führt. Temperaturen über 880 °C zerstörten dann die Ordnung im Graphit, wodurch die katalytische Wirkung verloren ging.

2.9 Schwefelbakterien

Mikrobielle Prozesse sind eine mögliche Ursache für das Auftreten von H_2S im Grundwasser. Außerdem ergaben sich bei den Langzeitversuchen zur Sulfidoxidation Hinweise auf biologische Prozesse. Daher sollen im Folgenden die bekannten mikrobiellen Schwefelumsetzungen in wässrigen Systemen kurz erläutert werden.

In Gewässern tritt Schwefel überwiegend in Form von Sulfat auf. In dieser Form kann Schwefel von Phytoplankton und anderen Photoautotrophen aufgenommen werden. Neben rein chemischen Vorgängen im Schwefelhaushalt spielen die Mikroorganismen eine sehr wichtige Rolle. So entsteht beim mikrobiellen Abbau von organischer Materie unter aeroben Bedingungen Sulfat und im anaeroben Bereich Schwefelwasserstoff. Folgende Reaktionen können dann weiter ablaufen, wobei Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel und Sulfat oxidiert bzw. Sulfat zu Schwefelwasserstoff reduziert wird.



Der gesamte Schwefelkreislauf im limnischen System ist vor allem von den Sauerstoff- und den Lichtverhältnissen abhängig. Diese Faktoren sind im Gewässer als vertikale Gradienten vorhanden, wodurch auch die mikrobiellen Prozesse dieses Schwefelkreislaufes (Bild 2.14) vertikal stark geschichtet auftreten.

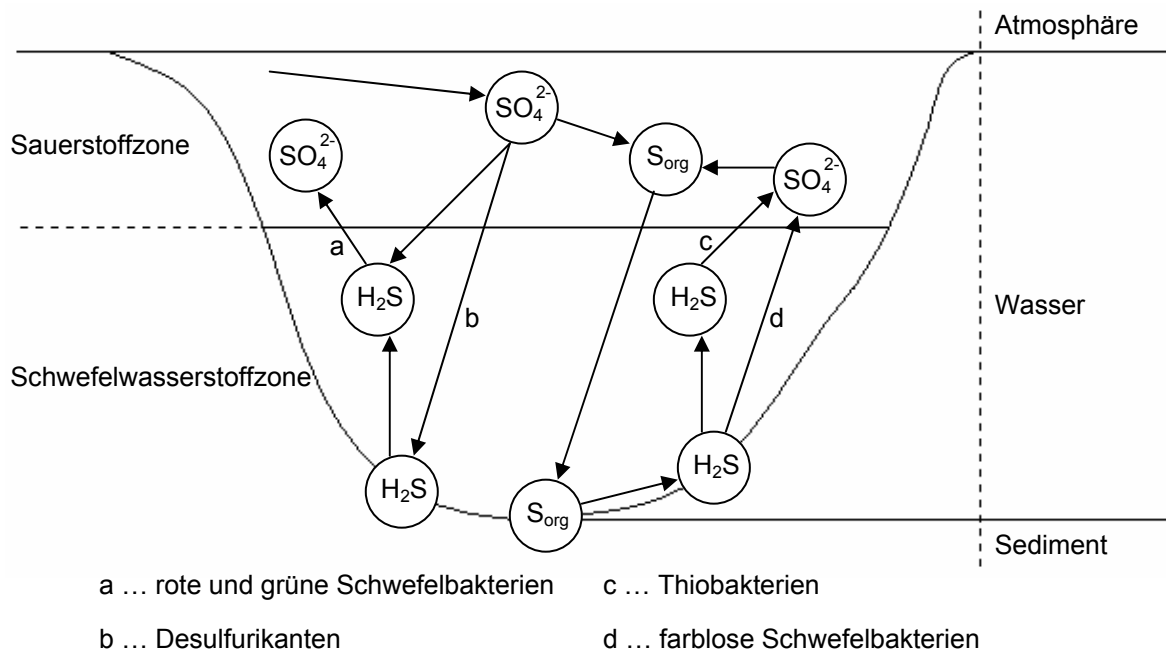
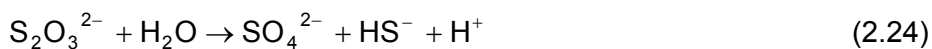


Bild 2.14: Mikrobieller Schwefelumsatz im See (Bringmann, 1970)

Im Profundal eutropher Seen liegen anaerobe Bedingungen vor. Dort erfolgt die dissimilatorische Sulfatreduktion (Desulfurikation) durch anaerobe, sulfidogene Bakterien sowie durch verschiedene *Desulfovibrio*-Arten (Bild 2.15). Dazu zählt auch das chemolithotrophe Bakterium *Desulfovibrio sulfodismutans*, welches anorganische Schwefelverbindungen nach Gleichung (2.24) und Gleichung (2.25) disproportioniert (Bak und Pfennig, 1987).



Vom gebildeten H_2S wird ein Teil im Sediment abgelagert und ein Teil steigt in die euphotische Zone auf, wo er von Schwefel-Purpurbakterien (*Chromatiaceae*) oxidiert wird. Dies ist jedoch nur an der Grenzschicht zwischen sauerstoff- und schwefelwasserstoffhaltigem Wasser möglich, wenn dort ausreichend Energie in Form von Licht eingestrahlt wird. Dabei lagern die Schwefel-Purpurbakterien in sulfidreichen Umgebungen intrazellulär Schwefel ab, der bei Sulfidarmut weiter zu Sulfat oxidiert werden kann. Sie treten in sauerstoffarmen Zonen von Gewässern auf oder in Schwefelquellen mit ausreichender Lichtintensität.

Grüne Schwefelbakterien (Gattungen *Chlorobium*, *Chlorochromatium* u. a.) lagern ebenfalls intrazellulär elementaren Schwefel ab, wachsen strikt anaerob und obligat phototroph mit CO_2 und reduzierten Schwefelverbindungen. Demnach können sie im Dunkeln keinen chemotrophen Stoffwechsel durchführen.

Chemotrophe, aerobe, farblose Schwefelbakterien (*Beggiatoa*-Arten) sowie Thiobakterien (*Thiobacillus*-Arten) oxidieren als Sulfurikanten Schwefelwasserstoff zu Schwefel, welcher auch intrazellulär eingelagert wird (Bild 2.16). Dabei dient der Schwefelwasserstoff als Energiequelle zur CO_2 -Assimilation. Durch die sich anschließende assimilatorische Sulfatreduktion bei Pflanzen und Mikroorganismen wird Sulfat zur Bildung schwefelhaltiger Zellkomponenten genutzt.

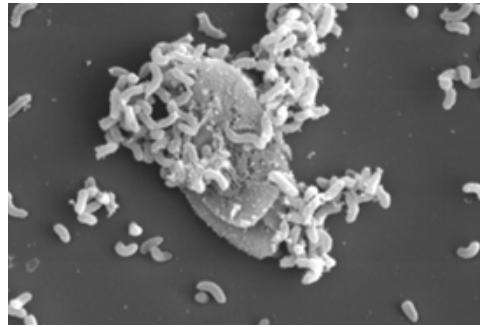


Bild 2.15: *Desulfovibrio*-Arten (Schauder, 1997)



Bild 2.16: Farblose Schwefelbakterien der Gattung *Beggiatoa* mit Schwefelablagerungen (Schauder, 1997)

2.10 Versuchsplanung

2.10.1 Erstellung eines 2^n -Faktorplans

Ein Optimum zwischen Versuchsaufwand und gesicherten Aussagen kann durch die Anwendung eines 2^n -Faktorplans erreicht werden. Dabei wird für alle auftretenden unabhängigen Einflussgrößen x_i ein Zentralwert $x_{i,0}$ und eine Variationsschrittweite h_i festgelegt. Jede Einflussgröße ist also mit zwei Werten im Versuchsplan vertreten ($x_{i,0} + h_i$ und $x_{i,0} - h_i$). Ein vollständiger 2^n -Faktorplan besteht aus 2^n Versuchspunkten, die alle möglichen Kombinationen aus den zwei Werteniveaus der beteiligten unabhängigen Einflussgrößen realisieren (n = Anzahl der unabhängigen Einflussgrößen). Die realen Werteniveaus werden nach Gleichung (2.26) in die normierten Niveaus v_i umgerechnet.

$$v_i = \frac{x_i - x_{i,0}}{h_i} \quad \text{mit} \quad x_i = x_{i,0} \pm h \quad (2.26)$$

Die für die katalytische Sulfidoxidation ausgewählten relevanten Parameter pH-Wert, Temperatur und Sulfidausgangskonzentration mussten hinsichtlich Art und Größe kombiniert werden. Die 8 Kombinationsmöglichkeiten sind in Form des normierten 2^3 -Faktorplans in der Tabelle 2.5 dargestellt. Die Ziffer -1 steht für den kleinsten, die Ziffer $+1$ für den größten und die Ziffer 0 für den Mittelwert (MW).

Ein 2^3 -Faktorplan kann durch einen Würfel gut veranschaulicht werden (Bild 2.17). Jede Raumachse entspricht dabei einem Parameter, die Ecken stellen die 8 Versuchspunkte der möglichen Kombinationen dar und der Mittelpunkt steht für den Mittelwertversuch.

Tabelle 2.5: 2^3 -Faktorplan (normiert)

Parameter	A	B	C
Versuch			
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
MW	0	0	0

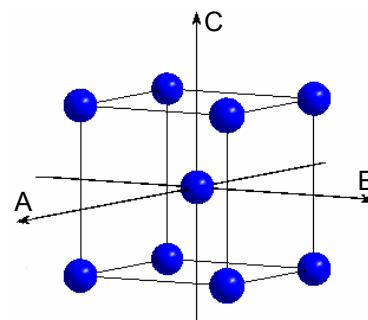


Bild 2.17: Versuchsraum des 2^3 -Faktorplans

Durch den 2^n -Faktorplan gelingt es mit wenigen Versuchen, wesentliche von unwesentlichen Variablen zu unterscheiden sowie das System hinsichtlich der optimalen Bedingungen zu überprüfen.

2.10.2 Auswertung eines 2ⁿ-Faktorplans

Die statistische Versuchsplanung ermöglicht es, Versuchsserien mit mehreren Einflussgrößen durchzuführen. Durch eine sinnvolle Planung mit mathematisch-statistischen Methoden kann eine statistisch gesicherte Interpretation der Ergebnisse auch mit einer Reduzierung des experimentellen Aufwands erfolgen. Das entstehende Gleichungssystem wurde über Matrizenrechnung gelöst. Umfassende Ausführungen dazu sind in der Literatur (z. B. Scheffler, 1984; Bandemer und Bellmann, 1994) zu finden. Die verwendeten Gleichungen stammen aus Pippel und Iseke (1977). Die Auswertung des verwendeten Faktorplans erfolgte mittels eines linearen (Gleichung (2.27)), eines gemischten (Gleichung (2.28)) und eines quadratischen Regressionsansatzes (Gleichung (2.29)) im normierten System.

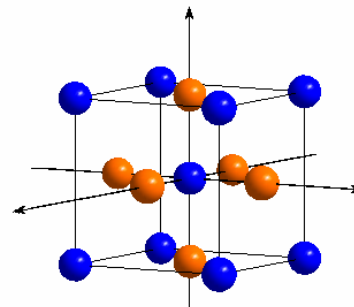
$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i \quad (2.27)$$

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{i,j} x_i x_j \quad (2.28)$$

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{i,j} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 \quad (2.29)$$

Zur Auswertung des quadratischen Regressionsansatzes mussten, um die benötigten Freiheitsgrade zu gewährleisten, zusätzliche Versuchspunkte bestimmt werden. Diese stellen im Versuchsraum die Mittelpunkte der Flächen des Versuchswürfels dar (Bild 2.18).

Das den Berechnungen der Regressionskoeffizienten (b_i) zugrunde liegende Schema ist beispielhaft für den



gemischten Regressionsansatz im Anhang 1 veranschaulicht. Den Ausgangspunkt bildet der 2³-Faktorplan mit allen möglichen Kombinationen der Parameter (Spalten A bis C in Matrix (G)). Um die fiktive Veränderlichkeit des absoluten Gliedes zu simulieren, wird eine Spalte hinzugefügt, die immer Eins ist. Im Anschluss an die Spalte C folgen die Spalten mit den Produkten der Wechselwirkungen. Die so erhaltene Matrix (G) ist die Grundlage für die Berechnung der Koeffizientenwerte. Die transponierte Matrix (G^T) wird mit ihrer Ausgangsmatrix G multipliziert. Eine Planmatrix ($G^T G$), die die Orthogonalitätsbedingungen erfüllt, liefert im normierten System eine Diagonalmatrix als Produkt, diese wird in eine inverse Matrix ($(G^T G)^{-1}$), die ebenfalls eine Diagonalmatrix darstellt, umgewandelt. Des Weiteren müssen die Messwerte ($f(x)$) mit der transponierten Matrix multipliziert

werden. Die so erhaltene Spaltenmatrix ($G^T f(x)$) dient als Zwischenprodukt und muss mit der inversen Matrix multipliziert werden. Die gebildete Produktmatrix (a_k) entspricht den gesuchten Regressionskoeffizienten (b_i).

An dieser Stelle muss nachträglich die Adäquatheit des gewählten Modellansatzes geprüft werden.

Ein Modellansatz verhält sich adäquat, wenn der Modellfehler kleiner als der Versuchsfehler ist. Es ist dabei aber darauf zu achten, dass bei einem großen Versuchsfehler auch bei einem schlecht passenden Modell eine Adäquatheit vorliegen kann, und wiederum kann bei einem sehr kleinen Versuchsfehler ein passendes Modell als nicht passend ausgelegt werden. Deshalb ist es wichtig, die Aussage auch praktisch auf ihre Richtigkeit zu überprüfen.

Zur Abschätzung des Versuchsfehlers muss mindestens in einem Punkt eine Mehrfachmessung erfolgt sein. Mit steigender Anzahl an Mehrfachmessungen an einem Versuchspunkt (c_j) erhöht sich die Genauigkeit. Zwischen Zeitaufwand und ausreichender Genauigkeit muss ein Kompromiss gefunden werden. Bei dem für die Säulenversuche verwendeten Faktorplan wurden alle Parameterkombinationen doppelt, das Mittelwertwasser sechsfach gemessen.

Die Fehlerquadratsumme, das Maß für den Versuchsfehler, lässt sich wie folgt berechnen:

$$FQS = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{c_j} (\bar{y}_i - y_{ij})^2 \quad (2.30)$$

Aus der Differenz der Gesamtzahl der Versuche (N) und der Zahl der Versuchspunkte (n) werden die Freiheitsgrade ($FG2$) ermittelt.

$$FG2 = N - n \quad (2.31)$$

Der Quotient aus der Fehlerquadratsumme und den Freiheitsgraden liefert die Streuung der Messwerte (s_F^2).

$$s_F^2 = \frac{FQS}{FG2} \quad (2.32)$$

Die Defektquadratsumme (DQS), das Maß für den Modellfehler, wird wie folgt berechnet:

$$DQS = \sum_{i=1}^n c_j (\bar{y}_i - \tilde{f}_i)^2 \quad (2.33)$$

Die Berechnung von DQS ist beispielhaft für die mit dem gemischten Regressionsansatz berechneten y -Werte am i -ten Versuchspunkt (\tilde{f}_i) im Anhang 2 dargestellt.

Die durch den Modellfehler entstehende Streuung (s_D^2) wird wiederum mittels Division durch die Freiheitsgrade erhalten. Die Freiheitsgrade ($FG1$) hierfür werden aus der Differenz zwischen den Versuchspunkten und der Anzahl an Koeffizienten gebildet.

$$s_D^2 = \frac{DQS}{FG1} \quad (2.34)$$

Ein Modellansatz ist adäquat, wenn der Quotient aus der Streuung des Modellfehlers und der Streuung des einzelnen Versuches kleiner als ein bestimmter Wert der F-Verteilung ist. Dieser Wert ist für bestimmte Irrtumswahrscheinlichkeiten aus Tabellen ablesbar (Anhang 3).

$$F_{ber} = \frac{s_D^2}{s_F^2} < F_{\alpha, FG1, FG2} \quad (2.35)$$

Des Weiteren kann die Signifikanz der Koeffizienten ermittelt werden. Da dies für die vorliegenden Ergebnisse (Abschnitt 5.3.4) keine zusätzlichen Erkenntnisse geliefert hätte, wird darauf nicht weiter eingegangen.

3 Materialien und Methoden

3.1 Katalysatoren

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf dem Einsatz trägergestützter Katalysatoren (Träger + aktive Substanz). Als Träger kamen Acetylen Black, Kohlenstoff-Weichfilze sowie Anthrazit und Aktivkohlen zum Einsatz. Da Aktivkohle eine eigene katalytische Aktivität aufweist, wurden auch vergleichende Untersuchungen mit Aktivkohlen ohne zusätzlich aufgebrauchte aktive Substanz durchgeführt.

Hinsichtlich des Trägermaterials verlagerte sich der Schwerpunkt im Verlauf der Arbeit. Zunächst wurden vom israelischen Partner bereitgestellte Katalysatoren mit Acetylen Black als Träger verwendet. Da diese aber eine sehr geringe Partikelgröße (ca. 50 nm)

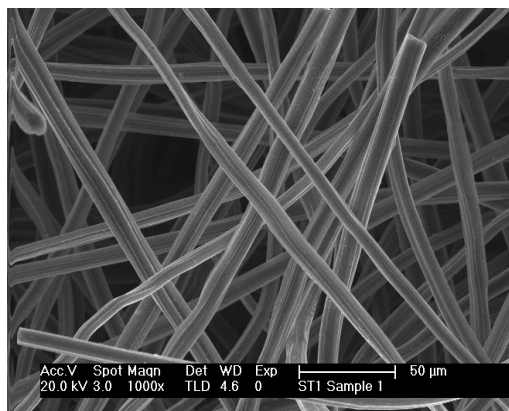


Bild 3.1: REM-Aufnahme vom KFA-Filz

aufwiesen, was mit erheblichen Nachteilen für den praktischen Einsatz verbunden war, musste nach Alternativen gesucht werden. Ein entsprechend geeignetes Trägermaterial auf Kohlenstoffbasis sollte gut in Säulen gepackt werden können, bei der Pyrolyse unter Stickstoff (zur Aufbringung der aktiven Substanz) beständig sein und eine stabile Verbindung mit der aktiven Substanz eingehen. Vorversuche mit filzartigen Materialien zeigten für zwei Sigratherm Weichfilze (Bild 3.1) Erfolg versprechende Ergebnisse, so dass sich die weiteren Untersuchungen dann auf dieses Material konzentrierten.

Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der als Träger oder zu Vergleichszwecken eingesetzten Feststoffe.

Tabelle 3.1: Eingesetzte Materialien und deren Eigenschaften

Kurz- bezeichnung	Trägermaterial	Partikelgröße in µm		BET-Oberfläche* in m ² · g ⁻¹
		Batch-Reaktor	Säulen-reaktor	
AB	Acetylen Black	ca. 0,05	-	75
KFA	®Sigratherm Kohlenstoff-Weichfilz	300	Pellets	> 1,5
GFA	®Sigratherm Graphit-Weichfilz	-	Pellets	< 1,0
F300	A-Kohle FILTRASORB® 300	600...800	63...300 300...400	681
CC3	A-Kohle CENTAUR® 20 × 50	600...800	-	776
GAC+	A-Kohle NORIT GAC 1240 PLUS®	600...800	-	873
Anthrazit	Anthrazit EVERZIT® N	800...1600	800...1600	-

* Die spezifische BET-Oberfläche bei den Aktivkohlen bezieht sich auf den Korngrößenbereich 0,6...0,8 mm.

Im Rahmen der Arbeit wurde eine Vielzahl verschiedener aktiver Substanzen untersucht. Im Mittelpunkt standen dabei Chelat-Verbindungen vom Porphyrin- bzw. Phthalocyanin-Typ. Diese Verbindungen enthalten ein von 4 Stickstoffatomen umgebenes Metallatom (N_4 -Chelate).

Im Bild 3.2 sind die Grundstrukturen dieser Substanzen dargestellt. Die zugehörigen Metallatome und Seitenketten sind aus der Tabelle 3.2 ersichtlich.

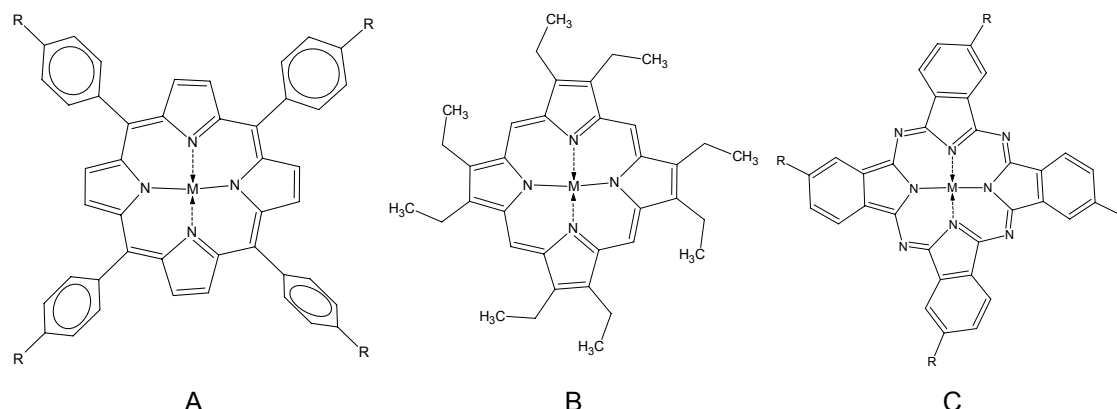


Bild 3.2: Strukturformeln (A: Tetraphenylporphyrin; B: Octaethylporphyrin; C: Phthalocyanin)

Tabelle 3.2: Eingesetzte aktive Substanzen

	Substanz	Abkürzung	Strukturformel	M	R
Porphyrine	Cobalt(II)-meso-tetraphenylporphyrin	CoTPP	A	Co	-H
	Cobalt(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin	CoOEP	B	Co	-
	Cobalt(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-cyanophenyl)-porphyrin	CoTCTPP	A	Co	-C≡N
	Eisen(III)-chlorid-meso-tetraphenylporphyrin	FeTPP	A	Fe-Cl	-H
	Eisen(III)-chlorid-5,10,15,20-tetrakis(4-cyanophenyl)-porphyrin	FeCITCTPP	A	Fe-Cl	-C≡N
	5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxyphenyl)-21,23,H-porphyrin	TKCPP	A	-	-COOH
	Platin(II)-meso-tetraphenylporphyrin	PtTPP	A	Pt	-H
	Cobalt(II)-mesotetra-4-methoxyphenylporphyrin	CoMTMPP	A	Co	-O-CH ₃
	Cobalt(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)-porphyrin-tetranatriumsalz	CoTKSP	A	Co	-SO ₃ Na
	Cobalt(II)-phthalocyanin	CoPC	C	Co	-H
Phthalocyanine	Eisen(III)-chlorid-phthalocyanin	FeCIPC	C	Fe-Cl	-H
	Eisen(III)-Sauerstoff-Komplex-phthalocyanin-4,4',4'',4'''-tetrasulfonsäuremononatriumsalz Trihydrat	FePCTS	C	FeO ₂ · x H ₂ O	-SO ₃ Na
	Phthalocyanin	PC	C	-	-H
Cobalt-salze	Cobalt(II)-chlorid	CoCl ₂	-	Co	-
	Cobalt(II)-acetat Tetrahydrat	CoAc	-	Co	-
	Cobalt(II)-thiocyanat	CoSCN	-	Co	-
	Imidazol	-	-	-	-

Um Erkenntnisse über die nach der Pyrolyse der Katalysatoren vorliegende Form des Cobalts zu erhalten, wurden auch Cobaltsalze einzeln und in Verbindung mit stickstoffhaltigen Heterocyclen auf das entsprechende Trägermaterial aufgebracht und untersucht. Diese Verbindungen sind ebenfalls in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Im Vorfeld der Arbeit wurden vom israelischen Partner auch Porphyrine mit Mangan und Nickel als Zentralatom untersucht. Da diese keine Vorteile gegenüber Cobalt und Eisen aufwiesen, wurden sie in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

3.2 Katalysatorherstellung und -vorbehandlung

Um vergleichbare und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die Rohträgermaterialien zunächst gewaschen. Die verwendeten Aktivkohlen (AK) wurden durch Sieben in verschiedene Korngrößenfraktionen aufgeteilt und anschließend mit 0,01 molarer HCl im Becherglas gewaschen. Danach wurden die Aktivkohlen mit Reinstwasser (Milli-Q Plus) bis zum Erreichen des pH-Wertes 7 gespült und 72 Stunden im Soxhlet mit Wasser gewaschen. Anschließend wurden sie bei 120 °C ausgeheizt und bis zur Verwendung im Exsikkator über Blaugel aufbewahrt.

Der Anthrazit wurde mit Reinstwasser von kleinen anhaftenden Partikeln befreit.

Die aus einem 5 mm dicken Bogen ausgestochenen Filzstücke wurden nach zwei verschiedenen Varianten gereinigt. Es war ausreichend, den Filz in einem Erlenmeyerkolben mit Reinstwasser bzw. Ethanol auf einer Schüttelmaschine bei $100 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ zu waschen. Beide Waschpläne befinden sich im Anhang 4 bzw. im Anhang 5. Für die Batch-Versuche wurde der Filz gemörsert, gesiebt und gewaschen.

Je nach Trägermaterial und aktiver Substanz kamen unterschiedliche Verfahren zur Katalysatorherstellung zum Einsatz. Bei den Trägermaterialien handelte es sich einerseits um pulver- (AB, gemörserter Filz) bzw. kornförmige Materialien (AK, Anthrazit) und andererseits um Pellets (Filz). Zur Herstellung der pulver- und kornförmigen Katalysatoren wurde die Menge an aktiver Substanz in 50 mL Lösungsmittel gelöst, so dass die Menge der zentralen Schwermetallatome (Co, Fe, Pt) in der Lösung immer $1,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ betrug. In der Regel konnte die entsprechende Menge an aktiver Substanz im Ethanol gelöst werden, als Alternative stand Dichlormethan zur Verfügung. Für das FePCTS wurde Reinstwasser verwendet. Dem Gemisch wurde 1 g des Trägermaterials zugesetzt. Um die Langzeitstabilität zu erhöhen, wurde einem Katalysator auf AB-Basis noch zusätzlich das technisch eingesetzte Polymer Nafion beigefügt. Die Suspensionen wurden 10 min im Ultraschallbad behandelt, um eine homogene Mischung zu erhalten. Das Lösungsmittel wurde anschließend mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und die trockene Substanz für 3...8 h unter reinem

Stickstoff auf 300...880 °C erhitzt. Die resultierende maximale Beladung mit aktiver Substanz beträgt 0,8 %, bezogen auf das Zentralatom.

Zum Aufbringen der aktiven Substanzen auf die Filzpellets wurden diese analog zum oben beschriebenen Verfahren gelöst und dann die Filzpellets unter Schütteln bei $100 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ in der Lösung getränkt. Danach wurden diese unter dem Abzug getrocknet und anschließend unter Stickstoff pyrolysiert. Die Optimierung der Dauer des Tränkvorgangs sowie der Temperatur und der Dauer des Heizvorgangs waren ein Teil dieser Arbeit. Die genauen Angaben sind in der Tabelle 5.9 im Abschnitt 5.3.1.4 zusammengefasst. Die für die Pyrolyse verwendete Apparatur ist im Bild 3.4 schematisch dargestellt.

Unmittelbar vor den Experimenten wurden die einzelnen Katalysatoren bzw. die anderen zu Vergleichszwecken eingesetzten Feststoffe noch folgendermaßen behandelt: Das AB und der gemörserte Filz wurden je nach Benetzbarkeit 3...20 Minuten im Ultraschallbad mit 10 mL Reinstwasser homogenisiert. Beim mit Nafion versetzten AB musste das Reinstwasser durch 5 mL Methanol ersetzt werden, um die Benetzbarkeit zu verbessern. Die Aktivkohle und der Anthrazit wurden 20 Minuten im Ultraschallbad mit Reinstwasser benetzt und anschließend eine Stunde im Reinstwasser unter Vakuum aufbewahrt, um die restliche Luft aus den Poren zu entfernen. Die Filzpellets wurden direkt in der Säule vor deren Nutzung 2 Stunden bei einem Durchfluss von $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ mit Reinstwasser gespült, um alle losen Partikel aus der Säule zu eliminieren.

3.3 Untersuchung und Weiterentwicklung der Katalysatoren

Zunächst wurden die vom israelischen Partner hergestellten Katalysatoren untersucht. Hierbei handelte es sich um mit Cobalt(II)-tetraphenylporphyrin (CoTPP) modifiziertes Acetylen Black (AB) bzw. um mit CoTPP modifiziertes AB, welches zusätzlich noch mit dem technisch eingesetzten Polymer Nafion versetzt war, um die Langzeitstabilität zu erhöhen. Diese beiden Katalysatoren wurden im Batch-Reaktor und im Rohrreaktor untersucht. Um deren Wirksamkeit einschätzen zu können, wurden sie im Batch-Reaktor mit verschiedenen Aktivkohlen verglichen. In einem 2^n -Faktorplan wurden die Prozessbedingungen Temperatur, pH-Wert und Sulfid Ausgangskonzentration variiert. Ziel war die Ermittlung der Prozessbedingungen für eine schnelle und möglichst vollständige Schwefelwasserstoffumsetzung. Die Untersuchungen konzentrierten sich daher auf die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit und die Erfassung der gebildeten Produkte.

Die neuen Katalysatoren wiesen eine sehr hohe Reaktivität für den Sulfidumsatz auf, waren aber aufgrund der sehr geringen Partikelgröße (ca. 50 nm) für den technischen Einsatz nicht geeignet. Um dennoch einen gut handhabbaren Katalysator zu erhalten, wurden am Institut für Wasserchemie Versuche zur Auswahl und Erprobung neuer Trägermaterialien durchgeführt. Dabei wurde die aktive Substanz CoTPP genutzt, da die Oxidation von Schwefelwasserstoff an CoTPP auf Acetylen Black in den Batch-Reaktoren schon eingehend untersucht worden war und gute Ergebnisse erbracht hatte. Um ein geeignetes Trägermaterial zu finden, wurde CoTPP auf verschiedene Kohlenstoffmaterialien aufgebracht. Die Trägermaterialien KFA und GFA waren für den technischen Einsatz nutzbar und Erfolg versprechend in Hinsicht auf die Sulfidentfernung. Um einen optimalen Katalysator auf dieser Basis herstellen zu können, wurden das Lösungsmittel und die Menge des darin gelösten CoTPPs, die Dauer des Tränkvorgangs sowie die Temperatur und die Dauer des Heizvorgangs optimiert. Die Experimente zur Bewertung der katalytischen Aktivität wurden in Säulenreaktoren durchgeführt. Zusätzlich wurden auch Anthrazit und Aktivkohle als Trägermaterial für CoTPP getestet. Weiterhin erfolgten zu Vergleichszwecken Säulenversuche mit einer handelsüblichen Aktivkohle.

Mit dem optimierten porphyrinmodifizierten KFA-Katalysator lag ein technisch handhabbares Produkt vor, welches einen schnellen Sulfidumsatz gewährleistete. Allerdings war der Anteil an gebildetem elementarem Schwefel noch zu groß. Deshalb bestand ein wesentliches Ziel weiterer Untersuchungen darin, neben dem bereits realisierten vollständigen und schnellen Umsatz des Schwefelwasserstoffes den Anteil an Sulfat in den Reaktionsprodukten zu erhöhen.

Bei der Suche nach Katalysatoren mit höherer Sulfatausbeute wurde auf Erkenntnisse der Sauerstoffreduktion zurückgegriffen, welche für den Prozess der katalytischen Sulfidoxidation von hoher Bedeutung ist. Die Sauerstoffreduktion kann auf zwei Reaktionswegen erfolgen. Das Sauerstoffmolekül kann durch die Aufnahme von 2 Elektronen zum Wasserstoffperoxid oder durch 4 Elektronen direkt zum Wasser reagieren. Welcher der beiden Mechanismen bevorzugt abläuft, hängt von mehreren Faktoren ab, unter anderem von der Art des Zentralatoms und den Liganden. Verschiedene Zentralatome wurden bereits vom israelischen Partner untersucht, ohne dass ein merklicher Einfluss auf die Verteilung der Reaktionsprodukte festgestellt wurde. Da sich die cobalthaltigen N_4 -Chelate in den bisherigen Versuchen als die reaktivsten Verbindungen herausstellten, wurden in erster Linie weitere aktive Substanzen mit Cobalt als Zentralatom aber unterschiedlichen Liganden verglichen. Ob bei einer aktiven Substanz nach dem Aufbringen auf das Trägermaterial durch Pyrolyse

der 2- oder der 4-Elektronenübergang dominiert, kann nicht vorausgesagt werden. Eine mögliche Modifikation der aktiven Substanz während der Pyrolyse (Abschnitt 2.8.2) erschwert eine Vorhersage zusätzlich. Um dennoch die Auswahl der cobalthaltigen N₄-Chelate zu begrenzen, wurden diese nach ihrem Halbstufenpotential ausgewählt, da ein Zusammenhang zwischen Elektronenübergang und damit zur Sulfidoxidation zur Verfügung stehende Elektronen und Halbstufenpotential der aktiven Substanz als denkbar erschien. Katalysatoren, die den seltener vorkommenden 4-Elektronenübergang ermöglichen, sollten die vollständige Oxidation des Sulfids bis hin zum Sulfat bevorzugen. Um dieser Vermutung nachzugehen, wurden Verbindungen mit möglichst weit auseinander liegenden Halbstufenpotentialen eingesetzt. Dies könnte als ein Ansatz dafür gesehen werden, durch Ausnutzung verschiedener in Abhängigkeit von der Art der aktiven Substanz auftretende Mechanismen die Produktzusammensetzung zu beeinflussen. Zusätzlich wurden Verbindungen in Betracht bezogen, bei denen ein 4-Elektronenübergang bei der Sauerstoffreduktion festgestellt wurde (Neumann, 1991).

In der Tabelle 3.3 sind einige eingesetzte aktive Substanzen mit den jeweiligen in der Literatur angegebenen Halbstufenpotentialen aufgelistet. Diese wurden gegen eine gesättigte Kalomelektrode gemessen (SCE). Da die Halbstufenpotentiale von Randbedingungen wie dem Lösungsmittel (Lever, 1976) und dem Trägermaterial (Yamazaki, 2004) abhängig sind, ist die Vergleichbarkeit der Literaturdaten begrenzt.

Tabelle 3.3: Aktive Substanzen und deren Halbstufenpotential in Volt (erste Redoxwelle)

Abkürzung	E _{1/2} gegen SCE	Lösungsmittel	Literatur
CoTCTPP	-0,27	DMF/CIO ₄ ⁻	Mairanovskii, 1990
CoTPP	-0,82	DMF/CIO ₄ ⁻	Mairanovskii, 1990
CoOEP	-1,05	DMF/CIO ₄ ⁻	Mairanovskii, 1990
CoPC	-0,62	Py/CIO ₄ ⁻	Lever, 1976
FePC	-0,56	DMF/CIO ₄ ⁻	Lever, 1976

DMF – Dimethylformamid, Py – Pyridin, ClO₄⁻ – Perchlorat als Tetrabutylammoniumsalz

Um eine Vorauswahl treffen zu können, wurden zunächst weniger zeitintensive Batch-Versuche mit gemörsertem KFA durchgeführt, welche dann noch für ausgewählte KFA-Katalysatoren durch Säulenversuche ergänzt wurden. Die Produktzusammensetzung konnte jedoch mit keinem der untersuchten Katalysatoren wesentlich verbessert werden. Daher wurde für die folgenden Prozessuntersuchungen nur noch der mit CoTPP modifizierte KFA-Filz eingesetzt.

Mit diesem, hinsichtlich der Herstellung optimierten Katalysator, wurden Säulenversuche durchgeführt, bei denen die Prozessbedingungen Temperatur, pH-Wert und Sulfid Ausgangskonzentration in einem 2ⁿ-Faktorplan variiert wurden.

Bei den parallel durchgeführten Langzeitversuchen mit Katalysatoren auf CoTPP-Basis

zeigten sich zwar Schwefelablagerungen auf dem Katalysator, diese führten jedoch nicht zu Aktivitätseinbußen. Daraufhin wurde dieser Katalysator auch in einer kleintechnischen Versuchsanlage im Labormaßstab eingesetzt.

3.4 Eingesetzte Säulenreaktoren

Die Länge (bezogen auf die Katalysatorfüllung) der im Labor eingesetzten Glassäulen variierte im Bereich von 17 bis 310 mm, wobei zumeist 40-mm-Säulen eingesetzt wurden. Aktivkohle und Anthrazit wurden als lose Schüttung in die Säulen gegeben und durch Klopfen in eine möglichst dichte Packung gebracht.

Bei den Versuchen mit Filz als Träger wurde der Durchmesser der Filzpellets genau an den Säulenquerschnitt (9 mm) angepasst,

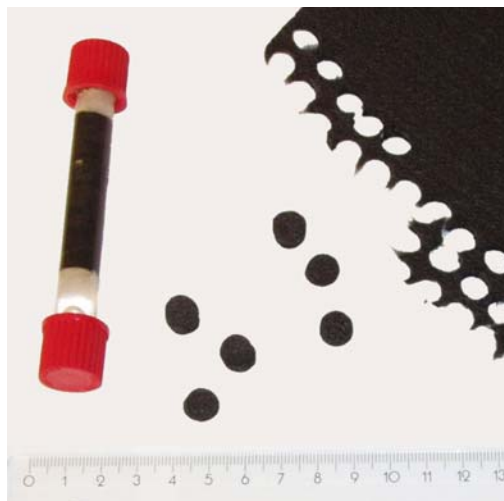


Bild 3.3: Filzfällung

um Randeffekte zu vermeiden. Von den Filzzylindern wurden jeweils 10 in die Säule gepackt und das Material anschließend von 50 mm (10 × 5 mm) auf 40 mm komprimiert. Bei den längeren Säulen wurden entsprechend mehr Filzstücke verwendet. Bild 3.3 zeigt einen Filzbogen, die Filzpellets und eine gefüllte Säule.

Für die kleintechnische Versuchsanlage wurden zylindrische Filzpellets mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Höhe von 5 mm ausgestochen und als Schüttung in das Glasrohr gegeben. Dort wurden sie mit einem feststellbaren Stempel auf das gewünschte Volumen zusammengepresst.

In Tabelle 3.4 sind die wichtigsten Daten der verwendeten Säulen zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Säulenmaße

Säulenfüllung	Länge (in mm)	Durchmesser (in mm)	Katalysatormasse (in mg)	Porosität
F300	17...40	9	430...1050	0,4
KFA	40...120	9	400...1200	0,8
GFA	40	9	400	0,8
Anthrazit	150	9	5000	-
KFA (kleintechnische Versuchsanlage)	310	45	50 000	ca. 0,9

3.5 Apparaturen

3.5.1 Pyrolyseofen zur Katalysatorherstellung

Das Bild 3.4 zeigt die schematische Darstellung einer für die Katalysatorpyrolyse verwendeten Apparatur. In einem bis 1000 °C heizbaren Ofen wurden die Katalysatoren mit Quarzschiffchen eingeschoben. Der Gasraum wurde anfangs während der gesamten Heizdauer mit Stickstoff gespült. Da hierbei ein Teil der aktiven Substanz mit dem Gasstrom ausgetragen wurde, erfolgte die Untersuchung verschiedener Möglichkeiten der Pyrolyse unter Druck und ohne kontinuierlichen Gasfluss, um die Konzentration der aktiven Substanz auf dem Trägermaterial möglichst hoch zu halten. Eine Variante war das Ersetzen der Waschflasche (Gasfalle) durch ein ca. ein Meter langes, mit Wasser gefülltes Rohr. So konnte ein Überdruck von 0,1 bar aufgebaut und während der Pyrolyse der Gasfluss abgeschaltet werden, ohne dass Luftsauerstoff in das Ofensystem gelangen konnte. Weiterhin wurden Edelstahlbomben und Quarzampullen eingesetzt. Für die Bomben war aber ein größerer Ofen nötig, der nicht mehr über das Standardstromnetz betrieben werden konnte und so erst im letzten Jahr der Arbeit zum Einsatz kam. Da pro Quarzampulle nur einmal eine kleine Menge an Katalysator hergestellt werden konnte und das Zuschmelzen der Ampulle sehr aufwändig war, wurde diese Variante nur vereinzelt genutzt.

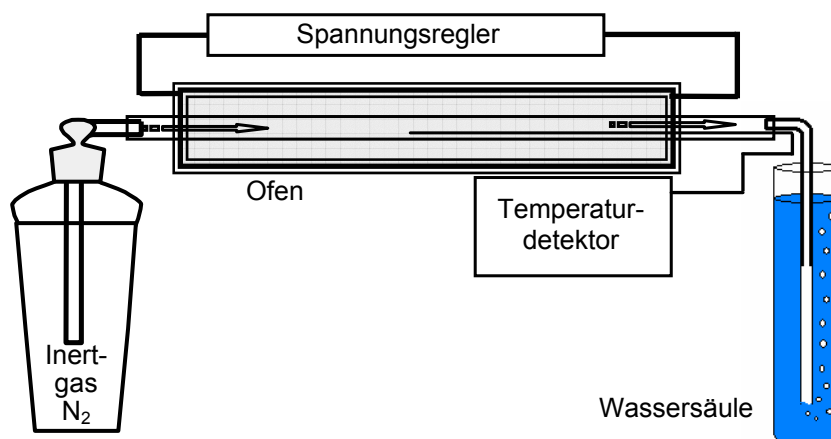


Bild 3.4: Apparatur zur Pyrolyse der Katalysatoren

Während mit den Quarzschiffchen immer nur 6 Filzpellets hergestellt werden konnten, waren es in den Quarzampullen 16 und in den Edelstahlbomben 25...175. Für die Katalysatorfüllung der kleintechnischen Versuchsanlage wurde ein Quarzrohr mit 5,1 cm Innendurchmesser im großen Ofen genutzt und durch eine Wassersäule wurden 0,15 bar Überdruck im Rohr erzeugt. Im Anhang 6 sind die für die Pyrolyse verwendeten Teile abgebildet. Anhang 7 enthält ein Foto des größeren eingesetzten Ofens.

3.5.2 Batch-Reaktor

Der Apparaturlaufbau für die Batch-Versuche ist im Bild 3.5 schematisch dargestellt.

Ein Foto ist im Anhang 8 beigefügt. Der Batch-Reaktor aus Glas mit einem Volumen von 440 mL besaß drei Öffnungen mit Gewinde. Durch diese konnten die gewünschten Elektroden und Spritzen zur Probenahme in die Lösung getaucht werden. Die Messdaten wurden mit den entsprechenden Messgeräten aufgezeichnet. Die Elektroden wurden durch Lochkappen mit Quetschdich-

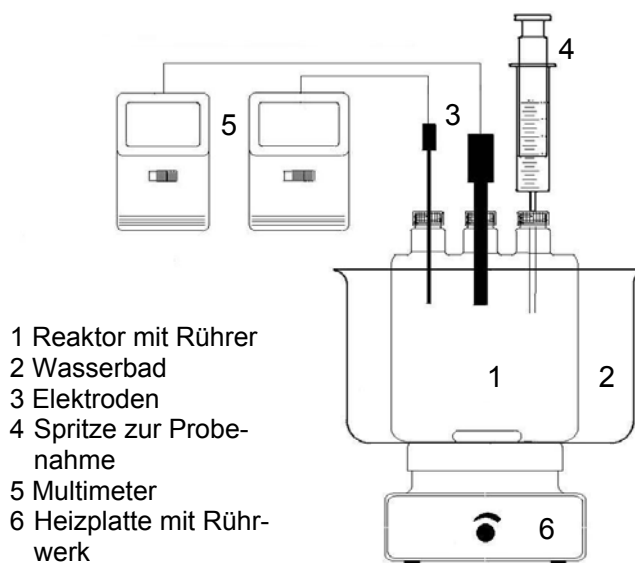


Bild 3.5: Aufbau des Batch-Reaktors

tungen, die mit Gewinden versehen waren, eingeschraubt. Dies ermöglichte es, den Reaktor während der Versuchsdauer luftdicht abgeschlossen zu halten. Zur Probenahme wurde mit der Spritze ein Septum durchstoßen. Der Reaktor wurde durch ein Wasserbad temperiert (Fehlerrange: $\pm 1^\circ\text{C}$). Ein Magnetrührer sorgte für eine ausreichende Durchmischung der Reaktionslösung (Rührergeschwindigkeit $500\text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$).

3.5.3 Rohrreaktor

Es wurde eine Versuchsanlage entworfen, in der verschiedene Reaktortypen eingesetzt werden konnten. Getestet wurden Rohr-, Säulen- und Wirbelschichtreaktoren. In diese Apparatur war ein coulometrischer H_2S -Generator (G 200e, AMT) mit dem dazugehörigen Entgaser eingebaut. Das Kernstück des Generators ist eine Elektrode aus einem Quecksilbersulfid- und/oder Bleisulfidgemisch mit Schwefel und Kohlepulver. Der Schwefelwasserstoff wird durch katodische Reduktion der Generatorelektrode erzeugt (Jeroschewski und Schmuhl, 1993; Jeroschewski et al., 1998). Der H_2S -Generator ermöglichte die Erzeugung einer Lösung mit konstanter H_2S -Konzentration über einen beliebigen Zeitraum hinweg, was insbesondere für die Kalibrierung der H_2S -Elektroden von großer Bedeutung war.

Im Bild 3.6 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Die verwendete Pumpe war eine Vierkanalschlauchpumpe (ISMATEC, Reglo-Analog ISM827). In der Lösung B wurde im Falle des Rohrreaktors der Katalysator mit einer Pufferlösung (Phosphatpuffer nach Sörensen) vermischt. Der für die Oxidation des Schwefelwasserstoffs im Reaktor notwendige Sauerstoff wurde mit der Lösung B eingetragen. Die Pufferlösung konnte je nach gewünschtem pH-Wert variiert werden. Die Lösung A bestand aus Phosphorsäure. Um eine definierte Menge Schwefelwasserstoff am Ende des Generators zu erhalten, war eine vorherige Entgasung der Trägerlösung notwendig. Da bei der Verwendung des H_2S -Generators spezielle Bedingungen ($\text{pH} < 4$; $\kappa > 3,2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, metallionenfrei) eingehalten werden mussten und kein zusätzliches Sulfat zu den Reaktionsprodukten in die Lösung eingetragen werden sollte, war die Auswahl geeigneter anorganischer Trägerlösungen begrenzt. Alternativ zur verwendeten Phosphorsäure konnte auch eine Ammoniumtetrafluoroboratlösung benutzt werden.

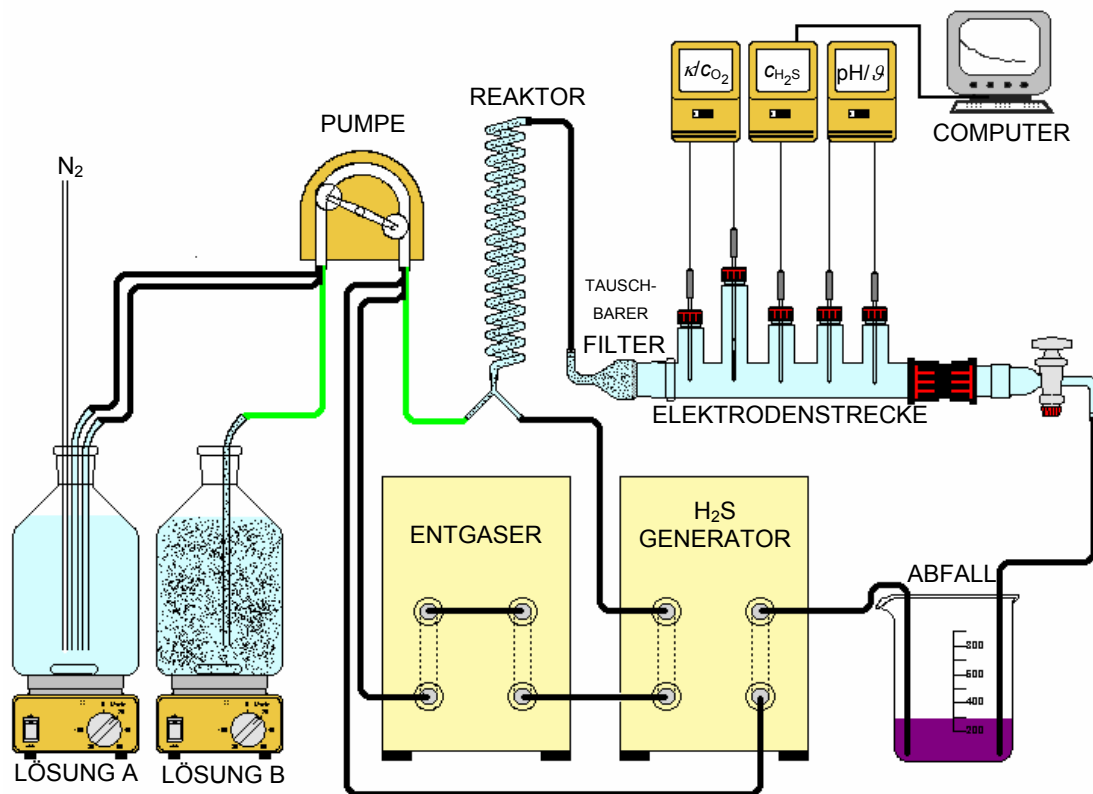


Bild 3.6: Aufbau der Versuchsanlage für den Einsatz der Rohrreaktoren
(Leicht modifiziert wurde die Apparatur auch für Festbettreaktoren und die Elektrodenkalibrierung verwendet.)

Die Rohrreaktoren aus Teflon hatten einen Innendurchmesser von 2 mm und eine Wandstärke von 1 mm. Die Länge wurde von 25 bis 200 cm variiert. Als Filter wurde dicht gepackte Glaswolle verwendet, die in regelmäßigen Abständen erneuert wurde, um einen zusätzlichen Umsatz durch den zurückgehaltenen Katalysator zu verhindern.

3.5.4 Festbettreaktor (Säulenreaktor)

Bei den Experimenten im Festbettreaktor mit der im vorherigen Abschnitt 3.5.3 beschriebenen Apparatur ist der Katalysator in einer Säule fixiert, ansonsten konnten die gleichen Lösungen genutzt werden. Vor dem Festbettreaktor wurde allerdings noch eine Mischungseinheit eingesetzt, um eine homogene Ausgangslösung zu gewährleisten.

Da die Kapazität des H_2S -Generators begrenzt ist und hier immer nur ein Säulenreaktor betrieben werden konnte, wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen die Ausgangslösung mit Natriumsulfid hergestellt wurde. Hier konnte auf die für den Generator nötige Trägerlösung verzichtet werden, was sich bei der Analyse der Reaktionsprodukte positiv auswirkte. Mit dem Generator konnte allerdings durch die Online-Kopplung eine gewünschte Konzentration über einen beliebig langen Zeitraum ohne aufwendige Schutzgaszufuhr garantiert werden.

Der Apparaturaufbau für eine größere Zahl an Säulenversuchen ist im Bild 3.7 schematisch dargestellt. Ein Foto befindet sich im Anhang 9.

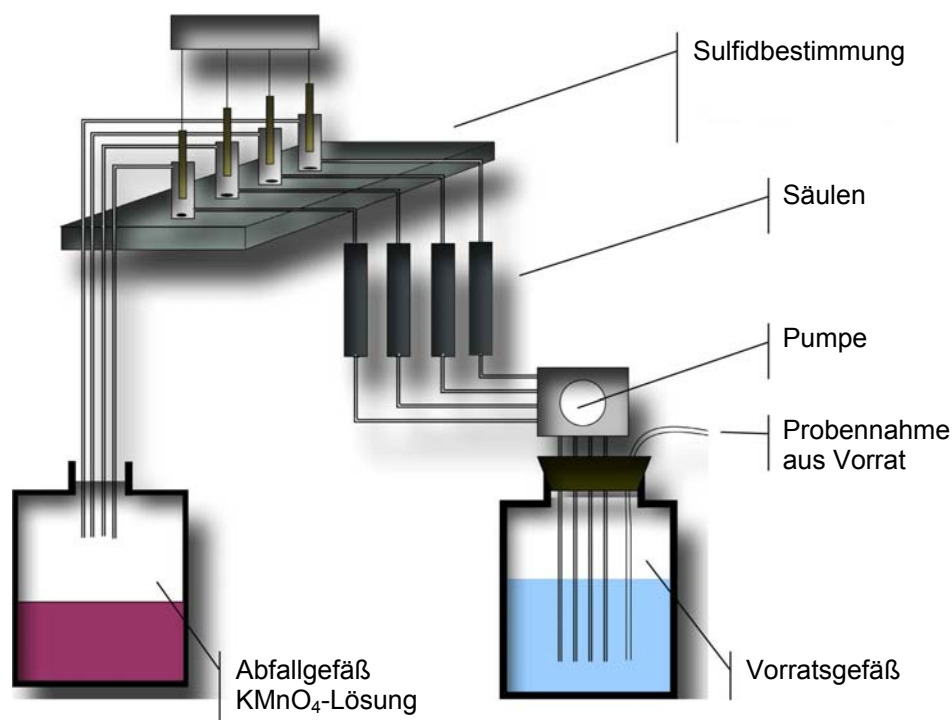


Bild 3.7: Versuchsaufbau für den parallelen Einsatz von Festbettreaktoren

Als Vorratsgefäße dienten wahlweise eine 20-L-Flasche, deren Gasraum mit Inertgas (Argon oder Stickstoff) gefüllt war, oder 12...30-L-Gefäße mit Schwimmdeckeln zur Vermeidung der Ausgasung. Es wurden Einkanalkolbenpumpen (FMI, Lab Pump Jr Model RHSY) und eine Vierkanalschlauchpumpe (ISMATEC, Reglo-Analog ISM827)

verwendet. Der Pumpenschlauch war aus Tygon, alle weiteren Schläuche aus Teflon. Die Vierkanalpumpe ermöglichte es, vier Säulen gleichzeitig zu untersuchen. Nach den Säulen wurden Proben mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette bzw. einer Spritze zur Sulfid-, Sulfit-, Sulfat- und Thiosulfatkonzentrationsbestimmung genommen. Die Sulfidkonzentration wurde zusätzlich mit Hilfe der H_2S -Elektroden kontrolliert. Das Abfallgefäß enthielt Kaliumpermanganat, um das restliche Sulfid zu oxidieren.

Die Säulen aus Glas hatten einen Innendurchmesser von 9 mm und eine Wandstärke von 1 bis 2 mm. Die Katalysatoren wurden durch zwei 10 mm dicke Glaswollschichten an den Säulenden fixiert. Die Säulendaten der einzelnen Säulengruppen sind im Abschnitt 3.4 in der Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Zur Einstellung einer bestimmten Temperatur wurden ummantelte Säulen mit Wasser temperiert oder die Anlage im Thermoschrank (Liebherr, Aqualytic FSK 3600) betrieben.

3.5.5 Kleintechnische Versuchsanlage

Für die abschließende Beurteilung der neuen Katalysatoren hinsichtlich Effektivität und technischer Handhabbarkeit wurde eine kleintechnische Versuchsanlage aufgebaut. Der Festbettreaktor aus Glas hatte einen Innendurchmesser von 4,5 cm. Im Gegensatz zu den sonstigen Säulenversuchen war der Innendurchmesser der Säule größer als der Durchmesser der Filzpellets. Die Höhe des Festbettes, welches durch zwei Glasfritten (Porennennweite 160...250 μm) fixiert war, von denen eine beweglich war, konnte von 1 bis 35 cm variiert werden. Alle 4 cm, beginnend bei einem Zentimeter, waren Probenahmestellen angebracht, um den Sulfidumsatz im Verlauf der Säule messen zu können. Durch eine Schlauchpumpe (Multifix, MEL 3000) wurden Durchflüsse bis zu $16 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ (ca. $10 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$) realisiert.



Bild 3.8: Foto der kleintechnischen Versuchsanlage

3.6 Verwendete Lösungen und Wässer

Alle verwendeten Chemikalien hatten mindestens den Reinheitsgrad p. a. Das Reinstwasser wurde aus einer zweistufigen Milli-Q-PLUS-Anlage entnommen.

3.6.1 Sulfidlösungen

Die Sulfidstammlösung (Batch-Versuche: $\beta_{\text{Sulfid}} \approx 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Säulenversuche: $\beta_{\text{Sulfid}} \approx 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) wurde jede Woche frisch hergestellt. Natriumsulfidkristalle ($\text{Na}_2\text{S} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $x = 7 \dots 9$) wurden mit Reinstwasser zur Entfernung der Oxide an der Oberfläche gewaschen und mit saugfähigem Papier getrocknet. 1,5 g bzw. 3 g des vorbereiteten Natriumsulfids wurden in einem Liter mit Stickstoff entgastem Reinstwasser gelöst. Die genaue Konzentration der so hergestellten Sulfidstammlösung wurde mit Hilfe der iodometrischen Methode (Abschnitt 4.1.1) bestimmt. Die Stammlösung wurde je nach Konzentrationsbedarf mit Reinstwasser verdünnt.

Für kleine Lösungsmengen ($< 2 \text{ L}$) und sehr genaue Konzentrationen ($\pm 0,02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), wie zum Beispiel zur Kalibrierung, wurde ein coulometrischer H_2S -Generator (G 200e, AMT) benutzt. Als Trägerlösung konnte neben der mit Stickstoff entgasten Phosphorsäure auch die vom Hersteller empfohlene Schwefelsäure ($0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) verwendet werden, da an dieser Stelle der Eintrag von Sulfat keine Bedeutung hatte. Diese wurde mit Hilfe einer Pumpe durch ein Entgasungsmodul bis zum H_2S -Generator gefördert. Die H_2S -Konzentration ergab sich aus der vorgewählten Generatorstromstärke und der Fließgeschwindigkeit.

3.6.2 Pufferlösungen

Zur Einstellung der gewünschten pH-Werte wurden die in der Tabelle 3.5 angegebenen Lösungen verwendet. Die zur Herstellung der Puffergemische benötigten Mengen der Lösungen sind an den entsprechenden Stellen im Ergebnisteil angegeben.

Tabelle 3.5: Für die Puffergemische verwendete Lösungen

Lösung	Natriumacetat	Essigsäure	Borsäure	Borax
Formel	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	CH_3COOH	H_3BO_3	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
Konzentration in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,2	0,1	0,2	0,05
Eingewogene Masse (in g) für 1 L Lösung	27,22	6,01	12,63	19,07

3.6.3 Weitere Lösungen

Um das in Israel vorkommende Grundwasser ($\beta_{\text{Sulfid}} = 0,05 \dots 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,5 \dots 7,4$) simulieren zu können, wurde ein Uferfiltrat der Elbe ($\text{pH} = 7,3$; $\beta_{\text{DOC}} = 3,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\kappa = 659 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) als Realwasser verwendet. Dieses wurde mit Sulfidstammlösung versetzt. Die natürliche Pufferkapazität des Uferfiltrats reichte aus, um einen pH-Anstieg durch die Sulfidzugabe zu verhindern.

Zur Kontrolle des Schwefelanalyseverfahrens für kolloidalen Schwefel wurde eine wässrige Standardlösung benötigt. Zur Herstellung dieser Schwefelsuspension wurden 50 mg elementarer Schwefel in 150 mL Ethanol eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde die noch warme Lösung in einen 1-L-Messkolben überführt und mit Reinstwasser aufgefüllt. Dabei bildete sich der kolloidale Schwefel. Die Suspension wurde nach dem Abkühlen noch bis zur Eichmarke aufgefüllt und zeitnah verwendet.

4 Analytik

4.1 Bestimmung der Sulfidkonzentration

4.1.1 Iodometrische Methode

Im sauren Bereich reagiert Schwefelwasserstoff mit Iod vollständig unter Bildung von Schwefel und Iodid.



Auch Thiosulfat und Iod reagieren vollständig, es entstehen Iodid und Tetrathionat.



Um die Sulfidkonzentration einer Probe zu ermitteln, wurden 10 mL der zu bestimmenden Lösung mit 5 mL einer 0,05 molaren I_2 -Lösung versetzt und mit weiteren 3 mL einer H_3PO_4 - H_2SO_4 -Mischung (400 mL Wasser und je 50 mL konzentrierte Säure) angesäuert. Nach 5 Minuten im Dunkeln konnte das überschüssige Iod mittels einer 0,02 molaren Thiosulfat-Lösung zurücktitriert werden. Beim Farbwechsel der Lösung von tiefgelb nach hellgelb wurden 5 Tropfen einer $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Stärke-Lösung zugegeben und die Mischung wurde weiter bis zu einem 20 Sekunden andauernden Farbumschlag von blau nach farblos titriert.

Die Sulfidkonzentration der unbekannten Probe wurde nach Gleichung (4.3) berechnet. In der Probe vorhandenes Thiosulfat wurde mit Hilfe eines ionenchromatographischen Verfahrens (Abschnitt 4.2) ermittelt und zum Thiosulfatverbrauch addiert. Der Gesamtfehler dieser Methode war $< 10 \%$.

$$c_{\text{Sulfid}} = \frac{c_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2}}{V_{\text{stam}}} - \frac{c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{equ}}}{2 \cdot V_{\text{stam}}} \quad (4.3)$$

mit:

- c_{Sulfid} : Sulfidkonzentration der unbekannten Probe (in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- c_{I_2} : Konzentration der Iod-Lösung (in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- $c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$: Konzentration der Thiosulfat-Lösung (in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- V_{I_2} : Volumen der eingesetzten Iod-Lösung (in L)
- V_{stam} : Volumen der unbekannten Sulfidlösung (in L)
- V_{equ} : Volumen der Thiosulfat-Lösung bis zum Farbumschlag (in L)

4.1.2 Photometrische Bestimmung

Für die Bestimmung geringerer Sulfidkonzentrationen wurde die photometrische Methylenblau-Methode angewendet. Der Anwendungsbereich dieses Verfahrens liegt nach DIN 38405, Teil 26, zwischen $0,04$ und $1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Durch Verdünnen wurden auf diese Weise Konzentrationen bis $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt. In einem kleinen Glasgefäß wurden die Probe und die Reagenzien in der unten angegebenen Reihenfolge vermischt (modifiziert nach Greenberg et al., 1995):

- $500 \text{ } \mu\text{L}$ Reagenz 1: N,N'-Dimethyl-1,4-phenylendiaminoxalat, $6,75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ in $3,6$ molarer Schwefelsäure
- 7 mL Probe: pur, 1:2 oder 2:7 verdünnt
- $150 \text{ } \mu\text{L}$ Reagenz 2: $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $125 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ in Reinstwasser
- $500 \text{ } \mu\text{L}$ Reagenz 3: konzentrierte Schwefelsäure

Nach frühestens 15 bis spätestens 120 Minuten wurde die Extinktion bei 743 nm mit einem Spektralphotometer (DR LANGE CADAS 100) in einer 10 mm Quarz-Küvette gemessen.

Die Kalibriergerade für den Bereich von $\beta_{\text{Sulfid}} = 0,15 \dots 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ist im Anhang 10 dargestellt. Die Kalibrierlösungen wurden durch Verdünnung einer frisch hergestellten Stammlösung mit entgastem Reinstwasser hergestellt. Die Methode wurde mit Hilfe des H_2S -Generators kontrolliert, wobei eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt wurde.

Die ablaufende Caro-Fischer-Reaktion ist im Bild 4.1 schematisch dargestellt. Das Sulfid reagiert mit N,N'-Dimethyl-1,4-phenylendiamin zu 3-Mercapto-N,N'-di-methyl-1,4-phenylendiamin. In einer Kupplungsreaktion zwischen Letzterem und einem zusätzlichen N,N'-Dimethyl-1,4-phenylendiamin entsteht unter Abspaltung einer Ammonium-Gruppe Leucomethylenblau. Leucomethylenblau wird durch Zugabe von Fe(III)-Ionen zu Methylenblau oxidiert. Im sauren Bereich ($\text{pH} = 0,5$) zeigt Methylenblau ein Extinktionsmaximum bei 743 nm .

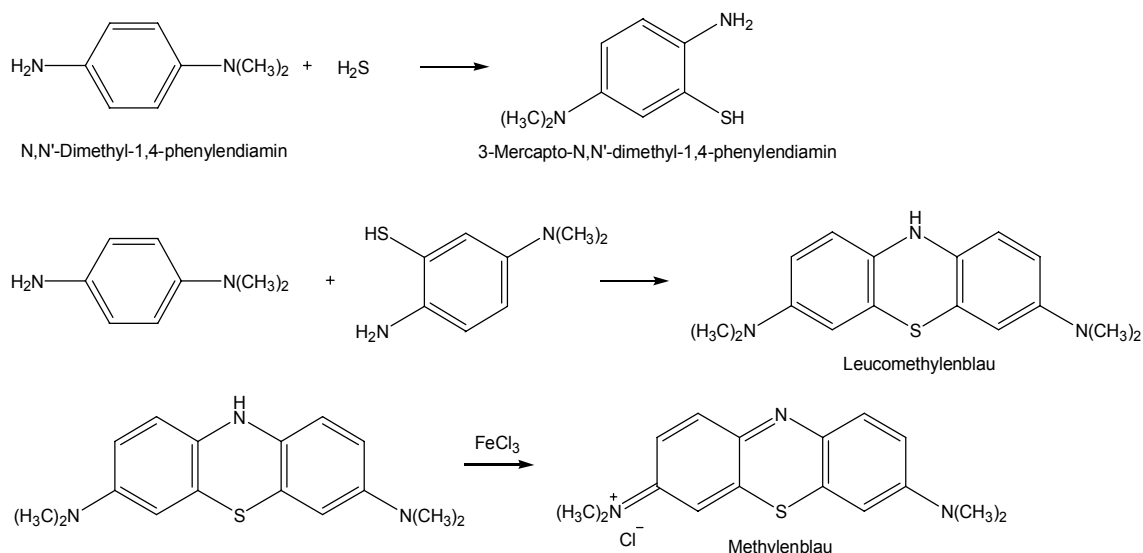


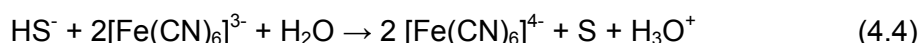
Bild 4.1: Schematische Darstellung der Caro-Fischer-Reaktion

4.1.3 H₂S-Elektroden

Um die Sulfidkonzentration schnell und kontinuierlich zu messen, wurden zwei verschiedene Typen von H₂S-Elektroden bei Online-Messungen eingesetzt. Die Kalibrierung der Elektroden erfolgte mittels eines coulometrischen H₂S-Generators in einem fließenden System.

4.1.3.1 Amperometrischer Sensor

Das Messsystem der Firma AMT Analysenmesstechnik GmbH setzt sich aus dem austauschbaren amperometrischen Mikrosensor mit einer sehr feinen sensitiven Spitze, dem Elektrodenschaft mit der integrierten Elektronik und einem speziellen Pikoamperemeter zusammen. Das Prinzip des Mikrosensors besteht darin, dass im Analyten gelöstes gasförmiges H₂S aufgrund der Partialdruckdifferenz zwischen Sensorinnerem und Sensoräußerem über eine nur für Gase durchlässige Membran in das Innere des Sensors gelangt. Die Sensorspitze ist mit einer Pufferlösung mit Redoxmediator gefüllt. An den drei Sensorelektroden im Inneren wird mit Hilfe einer Polarisationsspannung ein Gleichgewicht zwischen der oxidierten und reduzierten Form des Redoxmediators eingestellt. Dieses wird durch eintretendes H₂S gestört. In der alkalischen Sensorlösung läuft folgende Reaktion ab (Jeroschewski et al., 1994):



Das System ist bestrebt, den alten Zustand wiederherzustellen. Der resultierende Stromfluss ist direkt proportional zur H₂S-Konzentration des Analyten. Da der Sensor H₂S-sensitiv ist, muss eine pH-Korrektur vorgenommen werden. Je nach Sensorkopf variiert der messbare Konzentrationsbereich. Die üblichen Sensorköpfe decken den

Bereich von 0,01...3; 0,05...10 bzw. 0,5...50 mg · L⁻¹ ab. Im Temperaturbereich von 0...30 °C und bei pH-Werten von 0...8,5 kann der Sensor eingesetzt werden (AMT Analysenmesstechnik GmbH, 2001). In der Literatur (Jeroschewski et al., 1993, 1996a, 1996b) wurde der Aufbau der Elektrode detailliert beschrieben.

Die große Bruchgefahr der Sensorspitze sowie der sich im Sensorinneren bildende Schwefel machten diese Elektrode für dauerhafte Online-Messungen ungeeignet.

Im Anhang 11 ist eine Kalibrierung für einen Sensorkopf im Bereich 0,05...10 mg · L⁻¹ dargestellt.

4.1.3.2 Potentiometrischer Sensor

Die WT-573 H₂S-Elektrode (Water Test Co. Ltd.) wurde an ein Multimeter (WTW pH530) mit Datenaufzeichnung durch einen Computer oder an einen Titrator (Schott TZ2825) mit automatischer Speicherung der Werte angeschlossen.

Die Elektrode besteht aus einer Glas//Ag/Ag₂S-Messkette. Das Potential der Messkette wird durch die Silber- sowie durch die Protonenaktivität bestimmt. Die Silberionenaktivität wird über das Löslichkeitsprodukt von Ag₂S auch durch die Sulfidionenaktivität der Lösung beeinflusst. Der gemessene Potentialunterschied ist proportional zum Logarithmus der H₂S-Aktivität (Peiffer et al., 1987). Nach den Herstellerangaben liegt der Anwendungsbereich zwischen 0,3 µg · L⁻¹ und 3 g · L⁻¹. Die Elektrode kann bei Temperaturen von 0...50 °C eingesetzt werden. Der vom Hersteller angegebene optimale pH-Bereich von 2...12 kann nicht nachvollzogen werden, deshalb wurde auch hier die Grenze von pH = 8,5 als realistischer Wert angesehen.

Neben der Kalibrierung mittels H₂S-Generator können auch Eichlösungen mit bekannter konstanter Ag⁺-Aktivität und unterschiedlichen pH-Werten zur Kalibrierung der WT-573 H₂S-Elektrode genutzt werden (Peiffer et al., 1986). Eine 3-tägige Konditionierung der Elektroden in einer im Messbereich liegenden Sulfidlösung hat sich als vorteilhaft erwiesen. Da die Elektrode H₂S-spezifisch reagiert, ist bei pH-Werten über 5 ein Faktor zu berücksichtigen, um das gesamte Sulfid zu erfassen oder eine gesonderte Kalibrierung bei dem entsprechenden pH-Wert durchzuführen. Eine frisch hergestellte Sulfidstammlösung wurde mit einer Borsäure-Borax-Puffermischung für die entsprechenden Standards ($\beta_{\text{Sulfid}} = 0,1...6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) verdünnt. Die Kalibriergerade ist im Anhang 12 dargestellt.

4.2 Bestimmung der Sulfit-, Thiosulfat- und Sulfat-konzentration

Die Sulfit-, Sulfat- und Thiosulfatkonzentrationen wurden mittels eines Ionenchromatographie-Systems (DX-100 von Dionex) mit einem Leitfähigkeitsdetektor bestimmt. Die Trennung erfolgte über eine IonPac-Säule (AS12A, 4 mm). Als Eluent wurde ein Dinatriumcarbonat-Natriumhydrogencarbonat-Gemisch verwendet. Die Fließgeschwindigkeit betrug $1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und das Injektionsvolumen $100 \mu\text{L}$. Die im Institut für Wasserchemie bereits vorhandene Methode mit zwei verschiedenen Dinatriumcarbonat-Natriumhydrogencarbonat-Gemischen wurde in der ersten Phase der Untersuchungen genutzt.

Eluent 1: Na_2CO_3 $2,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und NaHCO_3 $0,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Eluent 2: Na_2CO_3 $10,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und NaHCO_3 $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Die Analysezeit betrug 32 Minuten. Die ersten 14 Minuten der Analyse wurde der Eluent 1 verwendet, danach bis zur Minute 22 der Eluent 2 und dann für weitere 10 Minuten wieder der Eluent 1.

Um den Aufwand für die Herstellung zweier Eluenten zu verringern, wurde nach einem Eluentengemisch gesucht, mit dem alle drei Substanzen ohne Gradient zufriedenstellend getrennt werden konnten. Dies wurde mit dem folgenden Gemisch erreicht:

Na_2CO_3 $3,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und NaHCO_3 $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ein zusätzlicher Vorteil dieser Methode bestand darin, dass die Analysezeit so um 5 Minuten auf 27 Minuten verkürzt werden konnte. Die Retentionszeiten von Sulfit, Sulfat und Thiosulfat lagen jetzt bei 6,9; 7,8 und 19,9 Minuten. Die Rohdaten wurden mit der Software PeakNet 5.10 ausgewertet. Je ein typisches Chromatogramm befindet sich im Anhang 13 bzw. Anhang 14. Zur Kontrolle des Systems wurde bei jeder Messreihe ein Mischstandard mit je $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ mitgeführt. In der Tabelle 4.1 sind die Mittelwerte, die Standardabweichungen und die Vertrauensintervalle ($\alpha = 95 \%$, $n = 40$, $t_{n-1,\alpha} = 1,96$) für beide Methoden für den Zeitraum eines Jahres angegeben.

Tabelle 4.1: Wiederholungsmessungen (Standard je $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Sulfit, Sulfat, Thiosulfat; $n = 40$)

Methode	„Gradient“			„Isokratisch“		
Ion	Sulfit	Sulfat	Thiosulfat	Sulfit	Sulfat	Thiosulfat
Mittelwert (in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,94	1,02	1,14	1,00	1,13	0,96
Standardabweichung (in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,12	0,12	0,14	0,09	0,14	0,13
Vertrauensintervall (in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,94 $\pm 0,04$	1,02 $\pm 0,04$	1,14 $\pm 0,05$	1,00 $\pm 0,03$	1,13 $\pm 0,04$	0,96 $\pm 0,04$

4.3 Bestimmung der Schwefelkonzentration

4.3.1 Flüssigchromatographische Bestimmung

Der elementare Schwefelgehalt der wässrigen Lösungen wurde mit einer nach Henschaw et al. (1997) modifizierten HPLC-Methode bestimmt.

Der kolloidale Schwefel wurde mit Trichlormethan (Chloroform) extrahiert. Diese Methode wurde im Laufe der Arbeit mehrfach angepasst. Je nach Probenmenge, Scheidetrichterform und Reaktortyp mussten verschiedenen Varianten der Extraktion angewendet werden. Bei den Batch-Versuchen wurde mit dem Ausschütteln bereits im Reaktor begonnen, um Sorptionsverluste an den Wandungen zu vermeiden. Die Lösung nach den Säulenreaktoren wurde direkt in Scheidetrichtern aufgefangen und dort ausgeschüttelt. Ein starkes Schütteln per Hand (3 min) brachte reproduzierbare Ergebnisse. Bei geringeren Schwefelkonzentrationen der wässrigen Lösung ($< 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) wurde die organische Trichlormethanphase eingeengt und so die Empfindlichkeit der Methode erhöht.

Die Trichlormethanphase wurde mit einem HPLC-System analysiert. Hierzu diente ein Gerät von Merck-Hitachi mit UV-VIS-Detektor. Die Säule stammte von Trentec Analystechnik (Reposil-Pur 120 C18 AQ, $5 \mu\text{m}$, $150 \times 4,6 \text{ mm}$) und wurde bei 25°C temperiert. Die Fließgeschwindigkeit betrug $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und das Injektionsvolumen $250 \mu\text{L}$. Der Eluent war während der ersten sechs Minuten ein Methanol-Wasser-Gemisch (90:10). Nachfolgend wurde 8 Minuten lang reines Methanol verwendet, danach wurde die Säule mit dem Ausgangseluentengemisch gespült, so dass die Gesamtanalysenzeit 19 Minuten betrug. Die Auswertung erfolgte über den HPLC-Manager (D-6000 Ver. 2). Um den im Rahmen der Regenerationsversuche vom Katalysator gewaschenen Schwefel bestimmen zu können, wurden die Säulen mit Ethanol gespült und diese Lösung direkt auf den Schwefelgehalt untersucht. Die verwendete Methode war die gleiche, es musste aber aufgrund der abweichenden Peakform eine weitere Kalibrierung erfolgen. Je ein typisches Chromatogramm ist im Anhang 15 bzw. Anhang 16 wiedergegeben.

Die Kalibrierung wurde mit Standardlösungen von in Trichlormethan gelöstem Schwefel mit Konzentrationen $\beta_{S(\text{org})}$ von $0,2 \dots 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ aufgenommen.

Die ursprüngliche Konzentration im Wasser wurde nach Gleichung (4.5) berechnet. Es wurde dabei angenommen, dass es zu keiner Verflüchtung von Trichlormethan kam und dass die Menge an Trichlormethan, die während der Extraktion durch Auflösung im Wasser verloren ging, die gleiche Menge an Schwefel aufgenommen hatte, wie das abgetrennte Trichlormethan.

$$\beta_{S(aq)} = \frac{\beta_{S(org)} \cdot V_{0(org)} \cdot V_{1(org)}}{V_{2(org)} \cdot V_{(aq)}} \quad (4.5)$$

- mit: $\beta_{S(aq)}$: Massenkonzentration an Schwefel in der wässrigen Probe (in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
 $\beta_{S(org)}$: Massenkonzentration an Schwefel im Trichlormethan (in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
 $V_{0(org)}$: Volumen des eingesetzten Trichlormethans (in L)
 $V_{2(org)}$: Volumen des Trichlormethans nach der Trennung (in L)
 $V_{1(org)}$: Volumen des Trichlormethans nach dem Einengen (in L)
 $V_{(aq)}$: Volumen der eingesetzten wässrigen Probe (in L)

Die Messungen wurden mit Hilfe von zwei verschiedenen Standards kontrolliert:

- Trichlormethan-Standard mit $\beta_{S(org)} = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ zur Kontrolle der HPLC-Messung
- Kolloidaler, wässriger Standard mit $\beta_{S(aq)} = 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ zur Kontrolle des gesamten Schwefelanalyseverfahrens (Abschnitt 3.6.3)

Die Standardabweichung für das Gesamtverfahren wurde durch fünf Wiederholungsversuche mit dem kolloidalen, wässrigen Standard ($\beta_{S(aq)} = 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ermittelt (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Überprüfung des Gesamtverfahrens

Sollwert (in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1
Durchschnittswert (in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,96
Standardabweichung (in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,03

4.3.2 Schwefelanalysator

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts der Katalysatoren wurden diese in einem Schwefelanalysator (Eltra CS-500) bei 800°C verbrannt und nachfolgend das entstehende SO_2 detektiert. Zu Kontrollzwecken wurde ein Referenzmaterial (elementarer Schwefel auf Kohle) mit einem definierten Schwefelgehalt von $2,04 \pm 0,04 \%$ bzw. reiner elementarer Schwefel verbrannt.

4.4 Messung des pH-Wertes, der Sauerstoffkonzentration, der Leitfähigkeit und der Temperatur mittels Elektroden

Mittels Elektroden, die an ein Multimeter (WTW, Multi 340i) angeschlossen waren, wurden der pH-Wert (WTW, Sentix 41), die Leitfähigkeit (WTW, TetraCon 325), die Sauerstoffkonzentration (WTW, CelloX 325) und die Temperatur (integriert) gemessen. In Klammern sind die genauen Bezeichnungen der verwendeten Elektroden aufgeführt. Die Elektroden wurden entsprechend der jeweiligen Gerätebeschreibung mit den mitgelieferten WTW-Standardlösungen kalibriert.

4.5 Bestimmung der Cobaltkonzentration der Katalysatoren mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie

Bevor der Cobaltgehalt der Katalysatoren mit dem Atom-Absorptions-Spektralphotometer (AAS5 EA von ZEISS) mit Graphitrohr bestimmt werden konnte, mussten diese wie folgt aufgeschlossen werden.

- Waschen des Katalysators mit Reinstwasser
- Trocknen des Katalysators bei 120 °C
- Vorlegen des Katalysators (ca. 80 mg) in Abdampfschale aus Glas
- Dazugeben von 15 mL konz. HNO_3
- Erhitzen des Gemischs, bis gesamtes HNO_3 verdampft ist
- Zugabe von $4 \times 20 \text{ mL } 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ (zur Aufnahme des gelösten Cobalts)
- Filtrieren (Teflonfritten)
- Auffüllen des Filtrats mit $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ auf 100 mL

Für die Messung wurde den Proben Magnesiumnitrat ($\beta_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}} = 40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) als Modifizier zugesetzt. Die Wellenlänge betrug 240,7 nm und die Spaltbreite 0,5 nm. Das Heizprogramm ist im Anhang 17 aufgeführt. Der zur Kontrolle gemessene Standard mit einer Konzentration von $25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ wurde auf $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ genau bestimmt.

4.6 Oberflächencharakterisierung

Die BET-Messungen wurden nach der DIN ISO 9277 mit einem Gerät der Firma Carlo Erba Instruments am Institut für Physikalische Chemie an der TU Dresden aufgenommen.

Für die Charakterisierung der Katalysatoroberfläche wurde ein XPS/ESCA-Spektrometer Axis Ultra (Kratos Analytical) und ein Raster-Elektronen-Mikroskop (JEOL JXA-8600 Superprobe) am Nanocenter der Hebrew University in Jerusalem benutzt. Weitere Raster-Elektronen-Mikroskopie-Aufnahmen erfolgten mit dem Gerät DSM 982 GEMINI der Firma ZEISS am Institut für Physikalische Chemie der TU Dresden. Röntgenphasenuntersuchungen des Katalysators wurden mit dem Pulverdiffraktometer Siemens D5000 am Institut für Anorganische Chemie der TU Dresden durchgeführt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Batch-Versuche

Die Batch-Versuche wurden mittels der in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die Herstellung der Ausgangslösungen erfolgte in einem 500-mL-Kolben. Hierzu wurden 200 mL Pufferlösung vorgelegt, dazu das Volumen an Sulfidstammlösung ($\beta_{\text{Sulfid}} \approx 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) (Abschnitt 3.6.1) für die gewünschte Ausgangskonzentration gegeben und mit Reinstwasser aufgefüllt. 440 mL des Ausgangsgemisches wurden in den Batch-Reaktor überführt, temperiert und anschließend mit dem Katalysator versetzt. Die Zugabe des Katalysators entsprach dem Zeitpunkt Null der kinetischen Versuche. Um den gewünschten pH-Wert einzustellen, wurden die Pufferlösungen aus Abschnitt 3.6.2 wie folgt vermischt:

pH 5:	Natriumacetat-Lösung (58 %)	– Essigsäure-Lösung (42 %)
pH 7:	Borax-Lösung (5 %)	– Borsäure-Lösung (95 %)
pH 9:	Borax-Lösung (82 %)	– Borsäure-Lösung (18 %)

5.1.1 Einfluss von pH-Wert, Sulfidausgangskonzentration und Temperatur auf den Sulfidumsatz (Faktorplan)

Die als wesentlich eingeschätzten Einflussparameter Temperatur, pH-Wert und Sulfidausgangskonzentration wurden nach einem Faktorplan variiert. Als Ausgangspunkt für die Variation wurden die typischen Parameter der in Israel genutzten Rohwässer ausgewählt (Anhang 18). Die entsprechenden mittleren Bedingungen ($\vartheta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) werden nachfolgend als Mittelwertwasser bezeichnet. Die Maxima mit

$\vartheta = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 9$,
 $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ und die
 Minima mit $\vartheta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5$,
 $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ liegen im
 praxisrelevanten Bereich. Die
 sich daraus ergebenden
 Kombinationen sind in der
 Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Tabelle 5.1: 2^3 -Faktorplan für Batch-Versuche

Parameter Einheit	pH-Wert	$\beta_{\text{Sulfid}, 0}$ in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	ϑ in $^{\circ}\text{C}$
Wasser 1	5	1	15
Wasser 2	5	1	35
Wasser 3	5	4	15
Wasser 4	5	4	35
Wasser 5	9	1	15
Wasser 6	9	1	35
Wasser 7	9	4	15
Wasser 8	9	4	35
Mittelwertwasser	7	2	25

Die zum Faktorplan gehörenden Versuche wurden für die in Tabelle 5.2 aufgelisteten Katalysatoren durchgeführt. Der Sauerstoffgehalt lag im Bereich der Luftsättigung. Die Kontrolle der Sauerstoffkonzentration zu Versuchsende ergab, dass stets in ausrei-

chender Menge Sauerstoff vorhanden war ($> 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Bei den Versuchen zum Faktorplan trat somit keine Limitierung der Sulfidumsetzung aufgrund von Sauerstoffmangel auf.

Tabelle 5.2: Untersuchte Katalysatoren

Kurz- Bezeichnung	Trägermaterial	Material Aktive Substanz	Zusatz
AB+CoTPP	Acetylen Black (AB)	CoTPP	-
AB+CoTPP+Naf	Acetylen Black	CoTPP	Nafion®
CC3	Aktivkohle CENTAUR® 20 x 50		-
F300	Aktivkohle FILTRASORB® 300		-
GAC+	Aktivkohle NORIT GAC 1240 PLUS®		-

5.1.1.1 Kinetik

Die ermittelten Umsetzungsraten beim Einsatz der synthetisierten Katalysatoren sowie der Aktivkohlen weisen insgesamt auf eine rasche und vollständige Umsetzung der Sulfidspezies hin. Die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten bei Verwendung des mit Porphyrin modifizierten Acetylen Blacks sind größer als die beim Einsatz der Aktivkohlen. Der typische Kurvenverlauf ist am Beispiel des Mittelwertwassers im Bild 5.1 dargestellt.

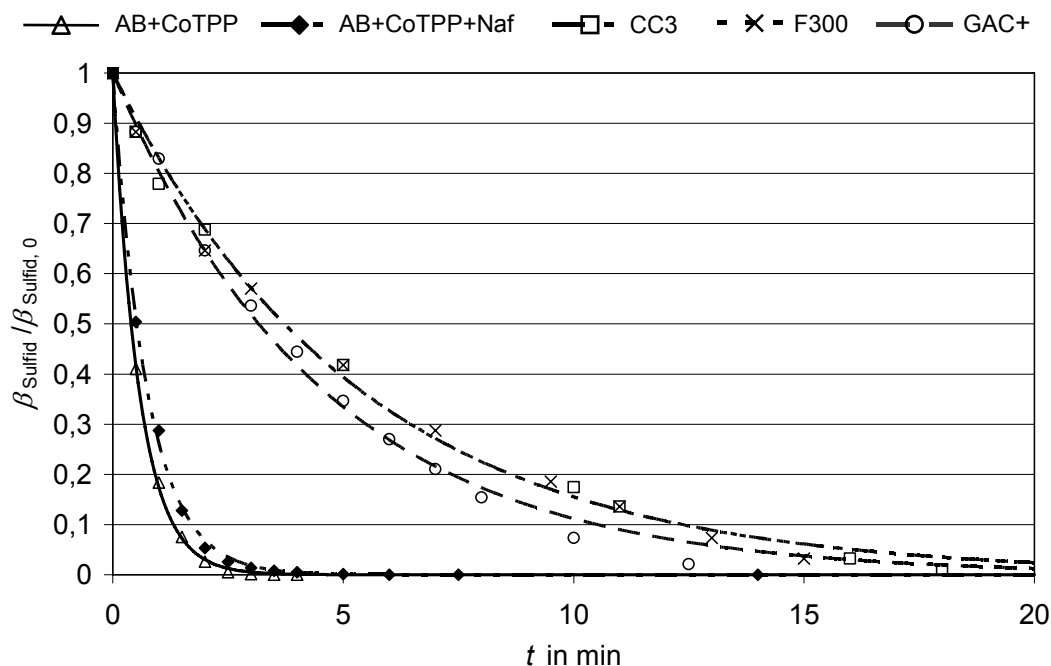


Bild 5.1: Abnahme der Sulfidkonzentration im Mittelwertwasser beim Einsatz verschiedener Katalysatoren; Kurven entsprechend einer Reaktion erster Ordnung berechnet ($\vartheta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1 \text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02 \text{ g}$, $V = 440 \text{ mL}$)

Zu beachten ist, dass aus experimentellen Gründen unterschiedliche Massen der Katalysatoren (AK 1 g, behandeltes AB 0,02 g) verwendet wurden. Dies war wegen der sehr unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten erforderlich, da ein Einsatz

vergleichbarer Katalysatormengen mit extremen Unterschieden in den Versuchszeiten verbunden wäre. Die Umsetzungsprozesse an den Katalysatoren sind äußerst komplex (Goifman et al., 2004). Für vergleichende Betrachtungen sollte jedoch eine Auswertung der Versuche mit einem formalkinetischen Ansatz ausreichend sein. Wird angenommen, dass die Umsetzung formal einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (Kotronarou und Hoffmann, 1991) folgt, so gilt:

$$-\frac{dc_{\text{Sulfid}}}{dt} = k \cdot c_{\text{Sulfid}} \quad (5.1)$$

bzw.

$$\frac{c_{\text{Sulfid}}}{c_{\text{Sulfid},0}} = \frac{\beta_{\text{Sulfid}}}{\beta_{\text{Sulfid},0}} = e^{-k \cdot t} \quad (5.2)$$

k : experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante

c : Stoffmengenkonzentration

β : Massenkonzentration

Tabelle 5.3: Formale Geschwindigkeitskonstanten des Sulfidumsatzes für unterschiedliche Katalysatoren und Prozessbedingungen (MW: Mittelwertwasser)

Kombination		1	2	3	4	5	6	7	8	MW
pH-Wert		5	5	5	5	9	9	9	9	7
$\beta_{\text{Sulfid},0}$ in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		1	1	4	4	1	1	4	4	2
Temperatur in $^{\circ}\text{C}$		15	35	15	35	15	35	15	35	25
Katalysator	Masse in mg^*	k in min^{-1}								
AB+CoTPP	20	0,79	2,26	0,54	1,72	1,61	1,57	1,87	1,65	1,98
AB+CoTPP+Naf	20	0,32	0,62	0,19	0,29	0,53	1,42	0,16	1,31	1,43
CC3	1000	0,17	0,27	0,10	0,22	0,14	0,32	0,15	0,17	0,21
F300	1000	0,10	0,26	0,07	0,16	0,14	0,28	0,22	0,18	0,20
GAC+	1000	0,16	0,29	0,08	0,18	0,13	0,25	0,14	0,22	0,27

* eingesetzte Katalysatormasse in 440 mL Lösung

Tabelle 5.3 enthält die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k . Die hohen Regressionskoeffizienten (zwischen 0,83 und 1) sowie der Verlauf der Messdaten (Bild 5.1) bestätigen die Anwendbarkeit des einfachen kinetischen Ansatzes nach Gleichung (5.1). Die in der Tabelle 5.3 zusammengestellten Werte belegen auch, dass der Nafionzusatz die Umsetzung am Porphyrinkatalysator verlangsamt. Zwischen den drei untersuchten Aktivkohlen gibt es kaum Unterschiede bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Trotz der wesentlich geringeren eingesetzten Masse des Katalysators AB+CoTPP sind die Geschwindigkeitskonstanten höher als die für die Aktivkohlen gemessenen.

Die Überlegenheit der neuen Katalysatoren gegenüber den Aktivkohlen zeigt sich noch

deutlicher bei der Gegenüberstellung der auf die Katalysatormasse bezogenen Geschwindigkeitskonstanten. Wird die Katalysatormasse in das Geschwindigkeitsgesetz einbezogen, ergibt sich:

$$-\frac{dc_{\text{Sulfid}}}{dt} = k_m \cdot m_{\text{Kat}} \cdot c_{\text{Sulfid}} \quad (5.3)$$

m_{Kat} : Masse des Katalysators

k_m :- spezifische (massebezogene) Geschwindigkeitskonstante

Für den Zusammenhang zwischen der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstante und der spezifischen Konstante k_m gilt dementsprechend:

$$k_m = \frac{k}{m_{\text{Kat}}} \quad (5.4)$$

Wie aus der Tabelle 5.4 ersichtlich wird, ist die spezifische Geschwindigkeitskonstante k_m für AB+CoTPP fast 500mal größer als die der Aktivkohlen.

Tabelle 5.4: Vergleich der massebezogenen Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Katalysatoren am Beispiel des Mittelwertwassers

Katalysator	AB+CoTPP	AB+CoTPP+Naf	CC3	F300	GAC+
k_m (in $\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$)	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$

Wie erwartet, steigt die Geschwindigkeit der Sulfidumsetzung bei allen untersuchten Materialien mit erhöhter **Temperatur** (Bild 5.2). Bei den mit Porphyrin modifizierten Katalysatoren ist dieser Effekt im Vergleich zu den Aktivkohlen deutlich stärker ausgeprägt. Die höchste Geschwindigkeit der Sulfidoxidation im untersuchten Bereich wurde bei Verwendung von AB+CoTPP bei einer Temperatur von 35 °C beobachtet.

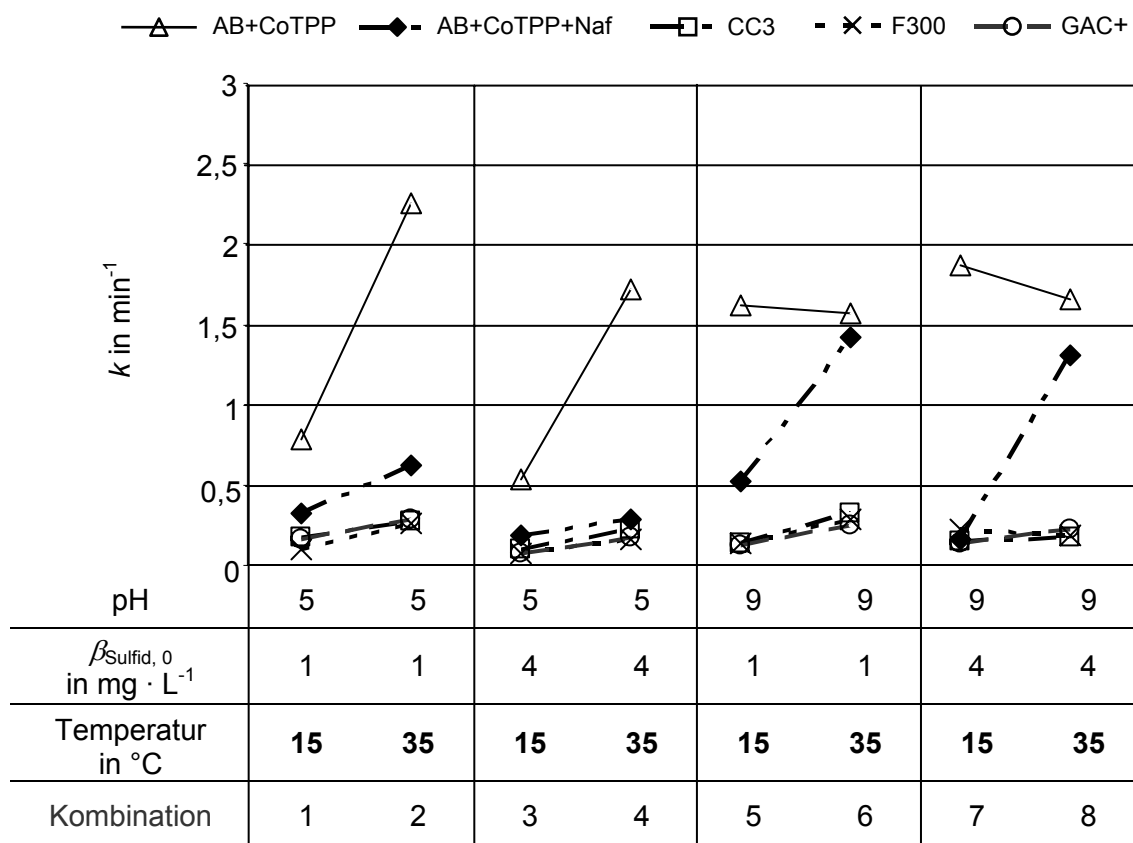


Bild 5.2: Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstanten des Sulfidumsatzes
($m_{\text{AK}} = 1 \text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02 \text{ g}$, $V = 440 \text{ mL}$)

Im Gegensatz zu den Aktivkohlen wurde für die Materialien AB+CoTPP und AB+CoTPP+Naf ein kombinierter Einfluss von **Temperatur und pH-Wert** festgestellt. In Gegenwart von AB+CoTPP ist die pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfidoxidation besonders deutlich zu erkennen. Im Allgemeinen führt eine Erhöhung des pH-Wertes zu einem etwas schnelleren Sulfidumsatz, da HS^- eine höhere Reaktivität als H_2S gegenüber Sauerstoff aufweist (Millero et al., 1987; Chen und Morris, 1972a). Die Versuchsergebnisse weisen demgemäß auf eine verstärkte Temperaturabhängigkeit der Katalysatorwirksamkeit bei niedrigen pH-Werten hin. In dem untersuchten Bereich nimmt die Katalysatoraktivität bei niedrigen Temperaturen und pH-Werten für AB+CoTPP am stärksten ab, aber selbst dann ist die Wirkung des AB+CoTPP-Katalysators noch größer als die der anderen Materialien.

Bei der Verwendung von AB+CoTPP+Naf ist die Umsetzungsgeschwindigkeit stets geringer als beim Einsatz von AB+CoTPP. Der Zusatz von Nafion hemmt somit die katalytische Wirksamkeit. Des Weiteren steigt die Geschwindigkeitskonstante in Gegenwart von AB+CoTPP+Naf nur dann deutlich an, wenn sowohl der pH-Wert als auch die Temperatur hoch sind. Dies bestätigt die bereits erwähnte Bedeutung der Temperatur für den Sulfidumsatz in Gegenwart der neuen Katalysatoren.

Auf die Wirksamkeit der untersuchten Aktivkohlen hat der pH-Wert entgegen den Erwartungen keinen signifikanten Einfluss.

Im untersuchten Bereich wurde bei keinem der Materialien ein signifikanter Einfluss der **Sulfidausgangskonzentration** auf die Geschwindigkeitskonstante des Sulfidumsatzes festgestellt.

5.1.1.2 Bilanzierung

Das eingesetzte Sulfid wurde in allen Versuchen vollständig umgesetzt. Als Reaktionsprodukte entstanden Sulfit, Sulfat und Thiosulfat sowie Schwefel, welcher sowohl kolloidal in der Lösung vorlag als auch auf der Katalysatoroberfläche gebunden wurde. Im Bild 5.3 ist für jede Versuchskombination die Summe von Sulfat, Sulfit und Thiosulfat in prozentualen Anteilen des eingesetzten Schwefels dargestellt. Die gemessenen Schwefelkonzentrationen sind nicht gesondert dargestellt, da diese aufgrund des hohen Blindwertgehaltes der Katalysatoren mit einem großen Fehler behaftet waren. Es wird aber davon ausgegangen, dass die Differenz zu 100 % der Menge an entstandenem Schwefel entspricht, da keine anderen Schwefelspezies nachgewiesen werden konnten.

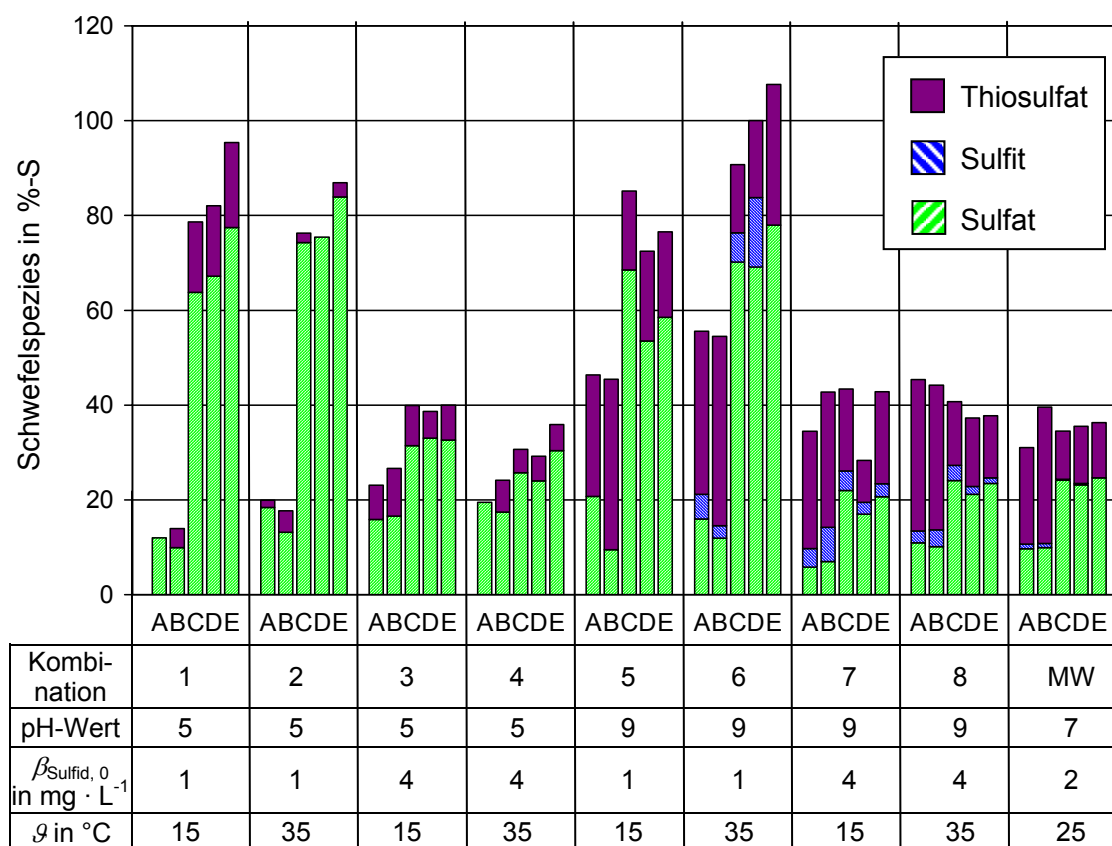


Bild 5.3: Anteil an gebildetem Sulfat, Sulfit und Thiosulfat (Angaben in % bezogen auf den eingesetzten Sulfid-Schwefel) in Abhängigkeit vom Material und von den Randbedingungen entsprechend dem Faktorplan (A: AB+CoTPP, B: AB+CoTPP+Naf, C: CC3, D: F300, E: GAC+) ($m_{\text{AK}} = 1 \text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02 \text{ g}$, $V = 440 \text{ mL}$)

Bei allen eingesetzten Katalysatoren und unter allen untersuchten Bedingungen ist der prozentuale Anteil des Thiosulfats an den Reaktionsprodukten bei einem **pH-Wert** von 9 bedeutend größer (15...40 %) als bei einem pH-Wert von 5 (0...15 %). Die größere Stabilität des Thiosulfats im alkalischen Milieu ist eine Erklärung dafür. Bei den neuen Katalysatoren ist der pH-Einfluss besonders ausgeprägt. Zum Teil wurde unter Verwendung der neuen Katalysatoren bei einem pH-Wert von 5 kein Thiosulfat gebildet. Bei pH-Wert von 9 war der Anteil an Thiosulfat bei den mit Porphyrin modifizierten Katalysatoren immer größer als bei den Aktivkohlen.

Eine Erhöhung der **Temperatur** hat bei den untersuchten Katalysatoren keinen erkennbaren Einfluss auf die Verteilung der Oxidationsprodukte.

Bei den mit Porphyrin modifizierten Katalysatoren beeinflusst die **Sulfidkonzentration** bzw. das Verhältnis der Ausgangsstoffe Sulfid und Sauerstoff im untersuchten Bereich nicht die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Die Versuche mit unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen bestätigen diese Aussage.

Bei den verwendeten Aktivkohlen ist der prozentuale Anteil der entstandenen Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen beim Einsatz der geringeren Sulfidausgangskonzentration ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) stets deutlich größer als bei der hohen Konzentration ($4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Bei einer Anfangskonzentration von $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ wurden 70 bis 100 %, bei $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ nur 30 bis 50 % des eingesetzten Sulfid-Schwefels als Sulfat, Sulfit bzw. Thiosulfat wiedergefunden. Eine Erhöhung des Sauerstoff-Sulfid-Verhältnisses bewirkt demnach eine verstärkte Bildung von Sulfit, Thiosulfat und insbesondere Sulfat. Es ist anzunehmen, dass die Reaktion zu den gewünschten Schwefel-Sauerstoff-Produkten durch einen Überschuss an gelöstem Sauerstoff gefördert wird (Chen und Morris, 1972a).

Beim späteren Einsatz der Aktivkohle in Säulenreaktoren konnten die hohen Anteile (bis 100 %) an Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen in den Reaktionsprodukten nicht annähernd erreicht werden (5.3.3.2).

5.1.2 Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf den Sulfidumsatz

Extrem niedrige bzw. hohe Sauerstoffkonzentrationen in dem zu behandelnden Wasser beeinflussen die Geschwindigkeit der Sulfidumsetzung. Beispielhaft wurden deshalb für die Aktivkohle F300 und den neuen Katalysator AB+CoTPP+Naf zusätzliche Untersuchungen zum Einfluss der Sauerstoffkonzentration ($\beta_{O_2} = 1; 8 \text{ und } 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) im Mittelwertwasser durchgeführt (Bild 5.4).

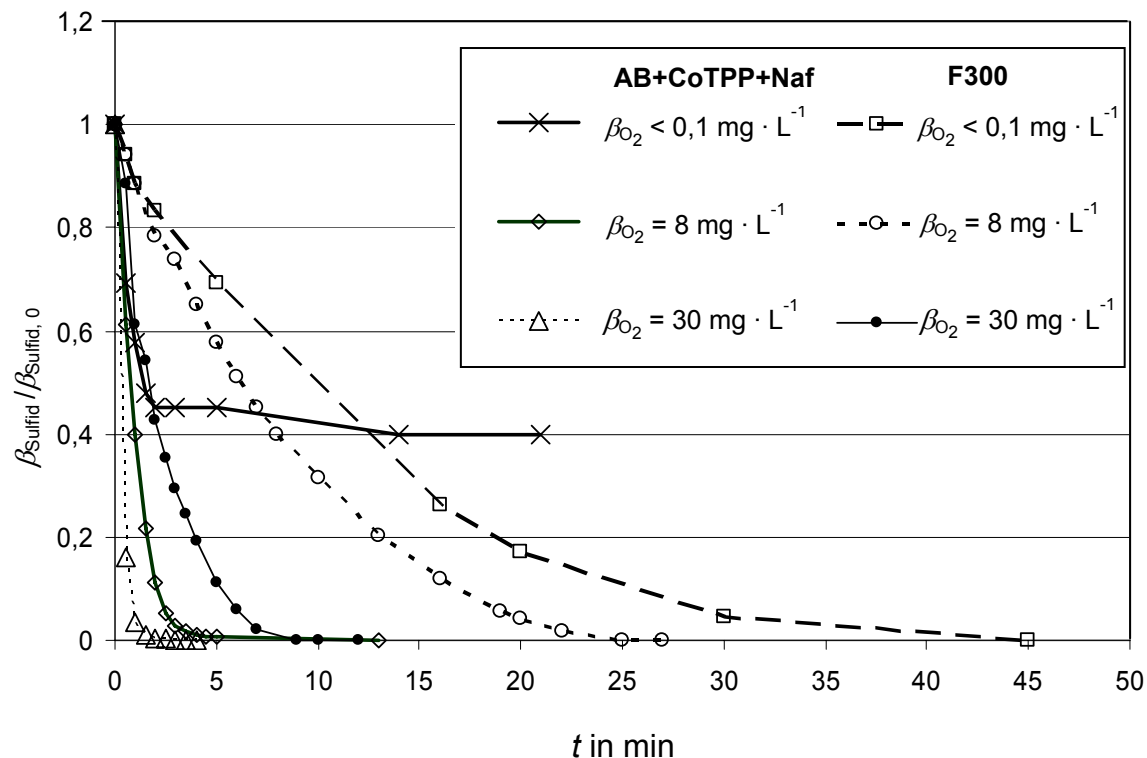


Bild 5.4: Abnahme der Sulfidkonzentration in wässriger Lösung bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen unter Einsatz von F300 bzw. AB+CoTPP+Naf ($\vartheta = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1 \text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02 \text{ g}$, $V = 440 \text{ mL}$)

Bei der Verwendung von AB+CoTPP+Naf wurden insgesamt deutlich schnellere Umsetzungsraten als bei F300 beobachtet. Sobald der im Wasser gelöste Sauerstoff verbraucht war, brach der Sulfidumsatz bei Einsatz von AB+CoTPP+Naf abrupt ab. Eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration beschleunigte die Sulfidumsetzung hingegen nur geringfügig. In Gegenwart von F300 erhöhte sich die Geschwindigkeit des Sulfidumsatzes mit steigender Sauerstoffkonzentration. Selbst nachdem kein gelöster Sauerstoff mehr zur Verfügung stand, wurde das Sulfid noch vollständig abgebaut. Die Ursache dafür besteht wahrscheinlich darin, dass, im Gegensatz zum modifizierten AB, auch ein Teil des Sulfids an der Aktivkohlenoberfläche adsorbiert wird. Bei der Sulfidentfernung mittels Aktivkohle muss davon ausgegangen werden,

dass sich Oxidations- und Sorptionsprozesse überlagern. Die Stärke des Einflusses dieser beiden Prozesse kann sich entsprechend der vorliegenden Bedingungen (z. B. Sauerstoffangebot) ändern.

Der beobachtete Einfluss der Sauerstoffkonzentration macht deutlich, dass die Reaktion nicht nach erster Ordnung verläuft und der formalkinetische Ansatz daher nur für vergleichbare Sauerstoffkonzentrationen und bei ausreichendem Sauerstoffüberschuss anwendbar ist.

Bei den Variationen der Sauerstoffkonzentration wies die Bilanzierung bei der Verwendung von AB+CoTPP+Naf eine ähnliche Verteilung der Produkte auf wie bei den Untersuchungen zum Faktorplan (Abschnitt 5.1.1.2). Bei einer für die vollständige Sulfidentfernung unzureichenden Menge an Sauerstoff ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) wurde für den umgesetzten Teil des Sulfids das gleiche Verhältnis der entstehenden Produkte ermittelt.

Die Erhöhung des Anteils an Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen in den Produkten in Gegenwart von F300 war mit steigendem Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis geringer als nach den Ergebnissen des Faktorplans erwartet. Insbesondere bei geringen Sauerstoffkonzentrationen ist der Anteil der Sulfidadsorption an der Aktivkohle nicht vernachlässigbar.

5.1.3 Einfluss der Trägermaterialien und aktiven Substanzen

Wie aus den bisher vorgestellten Ergebnissen erkennbar wird, zeigen die mit Porphyrin modifizierten Katalysatoren die mit Abstand höchste Wirksamkeit. Da die geringe Teilchengröße von Acetylen Black als Trägermaterial dessen technischen Einsatz in Festbettreaktoren stark einschränkt, wurden auch Aktivkohle, Anthrazit sowie zwei Kohlenstoffweichfilze als Trägermaterialien in Betracht gezogen.

Bei der Aktivkohle erhöhte sich die Reaktivität durch das Aufbringen einer aktiven Substanz nicht, deshalb werden im folgenden Abschnitt nur die anderen Trägermaterialien diskutiert

5.1.3.1 Anthrazit

Auch beim Anthrazit waren keine Unterschiede hinsichtlich des Sulfidumsatzes zwischen den mit CoTPP modifizierten und dem Ausgangsmaterial festzustellen. Allerdings hatte die Pyrolysetemperatur beim Aufbringen der aktiven Substanz einen Einfluss auf die Aktivität des Anthrazits. Hierbei war es aber unerheblich, ob dabei CoTPP aufgebracht wurde oder nicht. Bei der Pyrolyse unter Stickstoff erfolgte vermutlich eine Modifikation der Oberfläche. Der Anthrazit wurde 5 Stunden bei 550°C , 760°C und 880°C unter Stickstoff pyrolysiert. Für die Experimente wurden

440 mL Mittelwertwasser und 1 g Anthrazit eingesetzt. Bild 5.5 fasst die Ergebnisse zusammen. Während der bei 550 °C pyrolysierte Anthrazit keine katalytische Wirkung auf den Sulfidumsatz zeigte, wurde das Sulfid durch den bei 760 °C und 880 °C behandelten Anthrazit umgesetzt. Die Geschwindigkeitskonstanten bei der Annahme einer Formalkinetik 1. Ordnung betrugen $0,01 \text{ min}^{-1}$ (760 °C) und $0,02 \text{ min}^{-1}$ (880 °C). Somit ist der k -Wert des pyrolysierten Anthrazits um eine Zehnerpotenz geringer als bei den eingesetzten handelsüblichen Aktivkohlen.

In den Versuchen, in denen das Sulfid vollständig umgesetzt wurde, lagen nach der Reaktion 10 % Sulfat, 20 % Thiosulfat und 5 % Sulfit als Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen vor. Die restlichen 65 % der Produkte waren Schwefel.

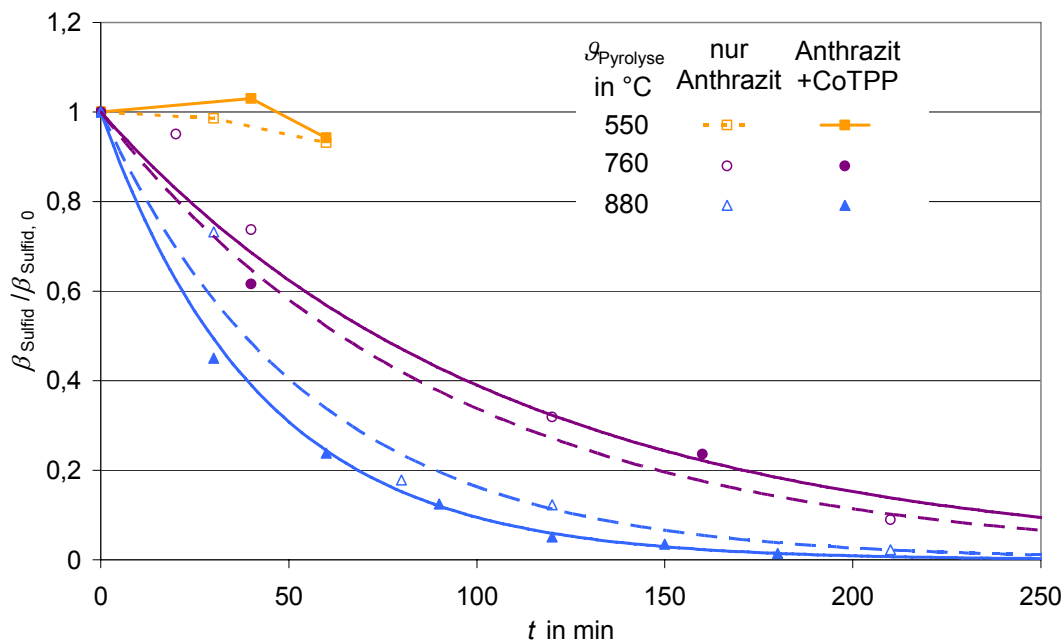


Bild 5.5: Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Sulfidentfernung mittels Anthrazit (Für 760 und 880 °C sind die Regressionskurven für einen Abbau 1. Ordnung dargestellt. Gestrichelt – nur Anthrazit; durchgezogen – Anthrazit+CoTPP) ($\vartheta = 25 \text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 2,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Anthrazit}} = 1 \text{ g}$, $V = 440 \text{ mL}$)

5.1.3.2 Filz

Die in diesem Abschnitt diskutierten Versuche wurden in 400 mL Mittelwertwasser mit 100 mg Katalysator durchgeführt. Bei der Herstellung der Katalysatoren wurde stets das gleiche Verhältnis an aktiver Substanz (bezogen auf das Metallatom: 0,074 mmol) und an Filz (1 g) eingesetzt. Die Pyrolysetemperatur betrug 800 °C.

Der Filz wurde in erster Linie aufgrund seiner Eigenschaft als gut in Säulen einsetzbares Material ausgewählt. Um den am besten geeigneten Weichfilz zu finden, wurde, anders als bei den bisherigen Versuchen, mit den Experimenten im Säulenreaktor begonnen (Abschnitt 3.5.4). Der Kohlenstoffweichfilz (KFA) stellte sich als der güns-

tigste heraus (Abschnitt 5.3.1.4). Der mit CoTPP modifizierte Filz zeigte sowohl in den Säulenversuchen als auch in gemörserter Form in den daraufhin durchgeführten Batch-Versuchen die Fähigkeit, Sulfid wirksam umzusetzen. Da ein großer Teil des Sulfids zum Schwefel und nicht zum gewünschten Sulfat reagierte, wurden in den weniger zeitintensiven Batch-Versuchen weitere aktive Substanzen auf den Filz aufgebracht und hinsichtlich ihrer Sulfatbildung untersucht. Die aktiven Substanzen wurden nach deren Halbstufenpotential (Abschnitt 3.3, Tabelle 3.3) so ausgewählt, dass ein möglichst großer Bereich abgedeckt wurde. Weiterhin wurden das für einen 4-Elektronenübergang prädestinierte FePCTS (Neumann, 1991) sowie die Tetraphenylporphyrine mit Fe und Pt als Zentralatom untersucht.

Außer beim FePCTS wurde bei keinem der in diesem Teil der Arbeit untersuchten Katalysatoren mehr als 10 % Sulfat gebildet. Durch den mit FePCTS modifizierten Katalysator konnte die Menge an gebildetem Sulfat zwar auf 20 % verdoppelt werden, allerdings war das mit einer erheblichen Verringerung der Umsatzleistung verbunden. Während die mit CoPC, CoTCTPP bzw. CoTPP modifizierten Katalysatoren k -Werte von 0,1 bis 0,05 min⁻¹ erreichten, betrugen diese bei CoOEP, FePC, FeCITCTPP und FePCTS nur 0,03 bis 0,02 min⁻¹. Der mit PtTPP modifizierte Katalysator hatte genau so wie der reine Filz praktisch keine katalytische Wirkung.

Des Weiteren wurde versucht, die Materialkosten des Katalysators zu senken. Das sollte mit Hilfe von Pseudoporphyrinen erreicht werden. Hierbei wurden während des Pyrolysevorgangs ein Cobaltsalz (z. B. CoAc) und ein stickstoffhaltiger 5- oder 6-Ring (z. B. Imidazol) zusammen auf das Trägermaterial aufgebracht, um eine dem Porphyrin äquivalente Struktur auszubilden. Zur Aufklärung der Ursache der nachgewiesenen katalytischen Aktivität wurde das Trägermaterial mit metallatomfreien TKTPP und PC pyrolysiert. Um Erkenntnisse über die nach dem Heizvorgang vorliegende Cobaltform zu erhalten, wurden auch reine Cobaltsalze aufgebracht.

Die nur mit Cobaltsalzen allein behandelten Filze beschleunigten den Sulfidumsatz deutlich (CoAc und CoCl₂: 0,12 min⁻¹ bzw. CoSCN 0,06 min⁻¹). Der Zusatz von Imidazol zum CoAc zeigte dagegen keine weitere Erhöhung des k -Wertes. Während PC allein den Umsatz zumindest geringfügig beschleunigte, war das bei TKTPP nicht der Fall. Inwiefern die Cobaltsalze längere Zeit als Katalysator wirken, oder schnell verbraucht werden, wurde durch Säulenversuche (Abschnitt 5.3.2) festgestellt. Eine stöchiometrische Reaktion kann ausgeschlossen werden, da dafür die auf dem Filz vorhandene Cobaltmenge nicht ausreichend gewesen wäre. Die katalytische Wirkung von Metallionen ist bekannt (Abschnitt 2.4.3.1). Nach der Pyrolyse konnte kein Stickstoff des

Imidazols auf dem Filz mittels XPS nachgewiesen werden. Es ist denkbar, dass erst bei einer Pyrolyse unter höherem Druck das Imidazol mit in den Katalysator eingebaut werden kann, was möglicherweise dann zu anderen Ergebnissen führt.

Das Verhältnis der gebildeten Produkte war bei den mit Cobaltsalzen modifizierten Katalysatoren annähernd gleich (Sulfat: 10...20 %; Thiosulfat: 13 %; Sulfit: 2 %; Schwefel: 65...75 %).

5.1.4 Reproduzierbarkeit und Fehlerrechnung

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen statistisch auswerten zu können, wurde der Versuch mit dem Mittelwertwasser ($\text{pH} = 7$; $\vartheta = 25\text{ °C}$; $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) für die im Faktorplan untersuchten Materialien fünfmal wiederholt (GAC+ dreimal). Die Ergebnisse sind im Anhang 19 (k -Wert-Bestimmungen) und Anhang 20 (IC-Messungen) grafisch dargestellt.

Der Mittelwert und die Standardabweichung wurden errechnet und das Vertrauensintervall von 95 % ermittelt. Für die k -Werte sind diese Angaben in der Tabelle 5.5 und die Vertrauensintervalle der Abbauprodukte in der Tabelle 5.6 zusammengestellt.

Tabelle 5.5: Mittelwert, Standardabweichung und Vertrauensintervall von 95 % für die k -Werte

	AB+CoTPP	AB+CoTPP+Naf	CC3	F300	GAC+
Durchschnittswert in min^{-1}	1,98	1,43	0,21	0,20	0,27
Standardabweichung in min^{-1}	0,4	0,1	0,1	0,05	0,1
Vertrauensintervall in min^{-1}	$2,0 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,20 \pm 0,05$	$0,3 \pm 0,1$

Tabelle 5.6: Vertrauensintervalle für die Reaktionsprodukte Sulfat, Sulfit und Thiosulfat

Reaktionsprodukte	AB+CoTPP	AB+CoTPP+Naf	CC3	F300	GAC+
Sulfat (in %-S)	10 ± 3	10 ± 4	24 ± 4	23 ± 5	25 ± 3
Sulfit (in %-S)	1 ± 1	1 ± 1	0	0	0
Thiosulfat (in %-S)	20 ± 3	23 ± 3	10 ± 4	12 ± 3	12 ± 1

Die Vertrauensintervalle, die unter diesen Bedingungen ermittelt wurden, wurden für alle Batch-Versuche als gültig angenommen. Um diese auf andere Werte übertragen zu können, wurde ein relativer Fehler als Quotient aus Vertrauensintervall und Durchschnittswert definiert. Die so erhaltenen relativen Fehler sind in der Tabelle 5.7 angegeben.

Tabelle 5.7: Relativer Fehler ($=100 \cdot \text{Vertrauensintervall} / \text{Durchschnittswert}$) für k -Wert, Sulfat- und Thiosulfatkonzentration

Relativer Fehler (in %)	AB+CoTPP	AB+CoTPP+Naf	CC3	F300	GAC+
k-Wert	20	4	28	10	24
Sulfat	30	40	17	22	12
Thiosulfat	15	13	40	25	8

Für das Sulfit war der relative Fehler sehr groß (ca. 100 %) bzw. die gemessenen Konzentrationen sehr gering, so dass der Faktor „Sulfit“ für die Versuche in den Batch-Reaktoren nicht weiter in Betracht gezogen wurde. Es wurde davon ausgegangen, dass Sulfit unter den gegebenen Bedingungen instabil ist und sofort weiter zum Sulfat reagiert.

5.1.5 Fazit der Batch-Versuche

Die katalytische Wirksamkeit der neuen Katalysatoren bezüglich der Sulfidoxidation ist bedeutend größer als die der Aktivkohle. Der Zusatz von Nafion auf dem Katalysator erwies sich hingegen als eher hemmend. Die Annahme einer Reaktion pseudo-erster Ordnung bezüglich Sulfids wurde durch die Batch-Versuche bestätigt.

Die Erhöhung der Temperatur führte zu einer Beschleunigung der Sulfidoxidation, die Zunahme des pH-Werts zu einem größeren prozentualen Anteil an Thiosulfat unter den Abbauprodukten.

Das Cobaltporphyrin (CoTPP) erwies sich als eine der wirksamsten aktiven Substanzen bei der Oxidation von Sulfid.

5.2 Versuche im Rohrreaktor

Aufgrund der kleinen Partikelgröße kann Acetylen Black mit dem Wasserstrom transportiert werden. Die sulfidhaltige Lösung wurde mit einem H₂S-Generator hergestellt (Abschnitt 3.6.1) und anschließend durch die Pufferlösung um den Faktor fünf verdünnt. Die im Bild 5.6 dargestellten Umsatzkurven wurden bei einem pH-Wert von 8 (Phosphatpuffer nach Sørensen) und einer Durchflussgeschwindigkeit von 0,4 mL · min⁻¹ gemessen. Jede Rohrlänge entspricht einer bestimmten Kontaktzeit, zu der ein entsprechender Sulfidumsatz gehört. Damit sind im Rohrreaktor durch Variation der Rohrlänge kinetische Untersuchungen möglich.

Der Verlauf der Sulfidkonzentrationsabnahme der verdünnten Lösung als auch der mit reinem AB-Zusatz war gleich und ist in der Kurve „ohne Katalysator“ dargestellt. Die Trägersubstanz AB verhielt sich bei den durchgeführten Versuchen inert. Die Abnahme der Sulfidkonzentration ohne Katalysator wurde auf die Reaktion mit einem Teil des in der Pufferlösung vorhandenen Sauerstoffs zurückgeführt. Beim Einsatz von 16,7 mg Katalysator pro Liter Lösung war ein deutlich höherer Abbau des Sulfids zu verzeichnen. Es war kein Einfluss des Nafion-Zusatzes auf die katalytische Aktivität zu erkennen.

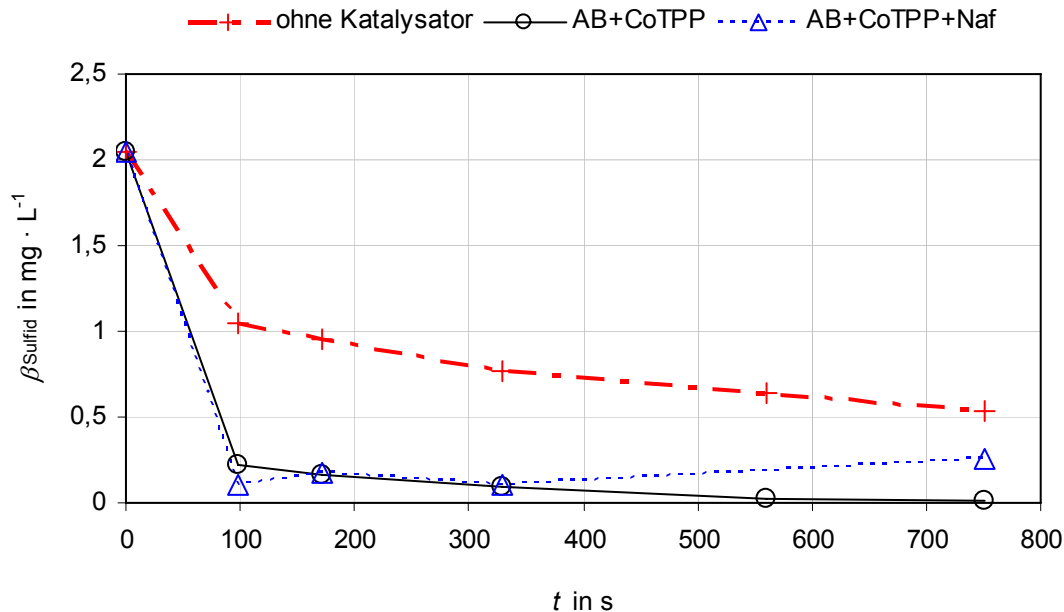


Bild 5.6: Vergleich des Sulfidumsatzes im Rohrreaktor mit verschiedenen AB-Katalysatoren ($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 8$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\beta_{\text{AB}} = 16,7\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q = 0,4\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Eine technische Anwendung durch Kombinieren des Rohrreaktors mit einem Sandfilter zur Abtrennung der Katalysatorpartikel wäre denkbar gewesen. Allerdings hätte in diesem Falle noch eine geeignete Rückgewinnung des relativ kostenintensiven Katalysators erarbeitet werden müssen. Deshalb wurde als Alternative der Einsatz der Katalysatoren in Festbettreaktoren weiter forciert, dies wird im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

5.3 Säulenversuche

Um 5 Liter Modellwasser mit einer Sulfidkonzentration von $5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ für die Säulenversuche herzustellen, wurden (wenn nicht anders beschrieben) bei $\text{pH} = 7$ 490 mL Borsäurelösung, 10 mL Boraxlösung und 110 μL Salzsäure, bei $\text{pH} = 5$ 1160 mL Natriumacetatlösung und 840 mL Essigsäurelösung und bei $\text{pH} = 9$ 360 mL Borsäurelösung und 1640 mL Boraxlösung vorgelegt, 60 mL Sulfidstammlösung ($\beta_{\text{Sulfid}} \approx 400\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) zugegeben und mit Reinstwasser auf 5 L aufgefüllt.

5.3.1 Katalysatoroptimierung im Hinblick auf das Trägermaterial

5.3.1.1 Acetylen Black

Nachdem unter Verwendung von modifiziertem Acetylen Black in den Batch-Versuchen und den Versuchen im Rohrreaktor gute Umsatzleistungen erzielt wurden, erfolgte der Versuch, dieses Material in Säulen zu packen und damit im Festbettreaktor zu erproben. Auch hier wurde ein deutlich positiver Einfluss der Katalysatoren auf die

Sulfidumsetzung sichtbar. Bei Anwesenheit der AB-Katalysatoren konnte zunächst eine vollständige Umsetzung des Schwefelwasserstoffs registriert werden. Bei dem mit Cobalttetraphenylporphyrin (CoTPP) und Nafion (Naf) modifizierten Acetylen Black (AB) war jedoch bereits nach 10 Minuten eine deutliche verringerte Abbauleistung festzustellen. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die stark hydrophobe Oberfläche des mit Nafion versetzten Katalysators zurückzuführen, die eine verminderte Wechselwirkung zwischen den Phasen zur Folge hat. Unter Verwendung des mit CoTPP behandelten AB erfolgte dagegen auch noch nach 70 Minuten eine vollständige Umsetzung des Schwefelwasserstoffs. Die Versuche der mit AB gefüllten Säulen mussten aber schon nach 70 Minuten beendet werden, da der sich aufbauende Gegendruck durch eine zunehmende Verstopfung zu groß und somit die Durchflussgeschwindigkeit zu gering wurde. Aus diesem Grund wurde das AB mit Seesand (Partikeldurchmesser 0,2...0,4 mm) vermischt. Die Durchflussgeschwindigkeit konnte somit deutlich erhöht werden. Die Umsatzleistung war jedoch bei den Mischungen mit Sand deutlich geringer, was mit der kürzeren Kontaktzeit und der kleineren Menge an eingesetztem Katalysator begründet werden kann. Die Einsatzzeiten der Katalysatoren auf AB-Basis waren zu gering und aufgrund der geringen Partikelgrößen erwies sich deren Einsatz für einen Säulenreaktor als problematisch. Deshalb sollte das AB durch andere Trägermaterialien ersetzt werden.

5.3.1.2 Anthrazit

Bei den Batch-Versuchen zeigte der bei 880 °C pyrolysierte Anthrazit die größte Aktivität und wurde deshalb auch für die Säulenversuche verwendet. In der Säule, die mit dem CoTPP modifizierten Anthrazit gefüllt war, wurde etwas mehr Sulfid umgesetzt. Jedoch konnte das Sulfid trotz einer relativ großen Menge an eingesetztem Anthrazit (5 g) bei einem Durchfluss von $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ nicht vollständig entfernt werden (Bild 5.7). Demzufolge war Anthrazit sowohl als Katalysator als auch als Trägermaterial nicht akzeptabel.

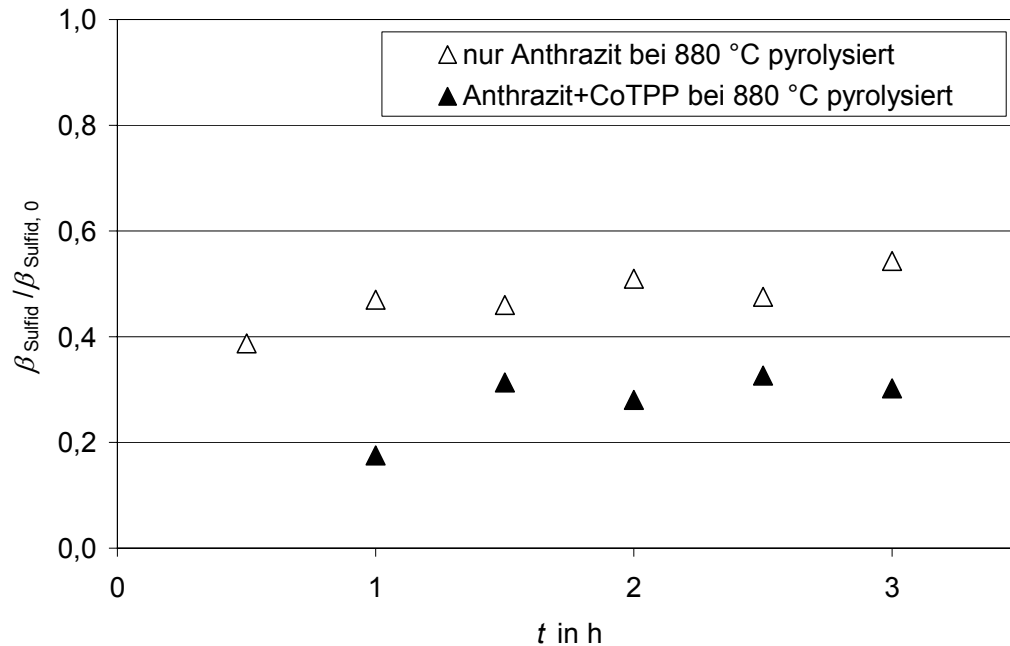


Bild 5.7: Sulfidentfernung unter Verwendung von reinem bzw. modifiziertem Anthrazit
 ($\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Anthrazit}} = 5\text{ g}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

5.3.1.3 Aktivkohle

Das Aufbringen einer aktiven Substanz verbessert die katalytische Aktivität der Aktivkohle nicht. Die Aktivkohle besitzt bereits ohne Modifikation eine katalytische Wirksamkeit im Hinblick auf die Sulfidoxidation. Wie in den Batch-Versuchen ersichtlich wurde, ist ein vollständiger Sulfidumsatz möglich. Für die nachfolgend diskutierten Versuche wurden verschieden große Säulen mit F300 unterschiedlicher Korngröße gefüllt und untersucht. Die Ergebnisse sind im Bild 5.8 zusammengefasst.

Der zeitliche Verlauf der Sulfidumsetzung durch die mit F300 gefüllten Säulen ähnelt eher einer Durchbruchskurve. In der mit Aktivkohle gefüllten Säule wurde das Sulfid zunächst vollständig entfernt. Nachdem eine Beladung von ca. 400 mg Schwefel pro Gramm Aktivkohle erreicht war, stieg die Sulfidkonzentration am Säulenausgang jedoch deutlich an. Bei der Säule F300 I, welche mit 430 mg Aktivkohle der Korngröße 0,063...0,3 mm gefüllt war, kam die katalytische Aktivität bereits nach sehr kurzer Behandlungszeit zum Erliegen. Die Aktivkohle wurde durch die Akkumulation von elementarem Schwefel vergiftet. Anhand separater Messungen (Abschnitt 4.6) konnte nachgewiesen werden, dass im Falle der Säule F300 I die BET-Oberfläche der Aktivkohle von $800\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $40\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ verringert wurde, so dass das Sulfid nicht mehr vollständig entfernt werden konnte. Eine mittels REM durchgeführte Oberflächenanalyse zeigte, dass der Anteil an Schwefel auf der Oberfläche der Aktivkohle aus der Säule F300 I von 0,8 % auf 26,4 % anstieg.

Die Säule F300 II verhielt sich ähnlich. Aufgrund der größeren Aktivkohlemenge (1050 mg, Korngröße 0,3...0,4 mm) verzögerte sich der Durchbruch des Sulfids. Der erkennbare Einfluss der Korngröße auf die Steilheit der Kurve spricht ebenfalls für einen diffusionskontrollierten Beladungsvorgang.

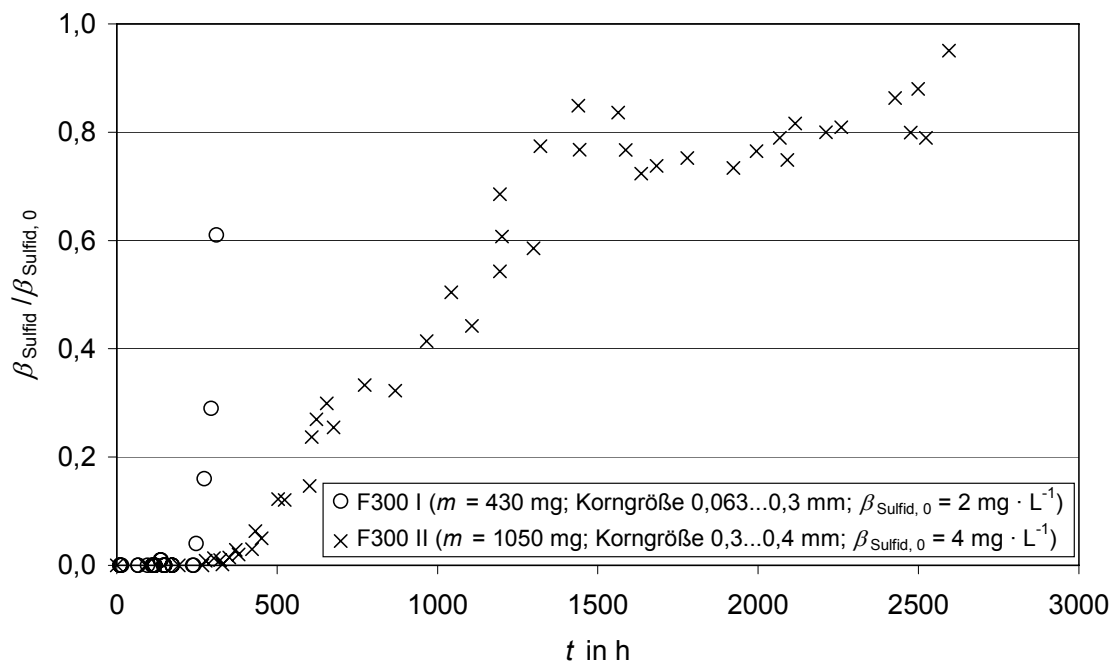


Bild 5.8: Zeitlicher Verlauf der Sulfidentfernung mittels Aktivkohle F300 im Festbettreaktor ($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

5.3.1.4 Filz

Der Kohlenstoff-Weichfilz (KFA-Filz) stellte sich bei den Untersuchungen als das am besten geeignete Trägermaterial heraus. Der Graphit-Weichfilz (GFA-Filz) erwies sich als ungeeignet (Bild 5.9). Für den KFA-Filz wurde das Verfahren zum Aufbringen der aktiven Substanz optimiert. Die wesentlichen Kennwerte der für die Optimierung eingesetzten Säulen sind in der Tabelle 5.8 aufgelistet. Die jeweils gewählten Randbedingungen sowie die Ergebnisse

Tabelle 5.8: Säulenmaße der Optimierungsversuche

Säulenmaß	Symbol	Wert
Höhe (in cm)	h	4,0
Durchmesser (in cm)	d	0,9
Porosität	ε	$0,8 \pm 0,05$

der Verfahrensoptimierung sind in der Tabelle 5.9 zusammengefasst. Als optimal erwies sich die folgende Variante: Der gewaschene KFA-Filz wird 24 Stunden in Ethanol mit einer CoTPP-Konzentration von $220\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bei $100\text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ getränkt und drei Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei 800 °C thermisch behandelt.

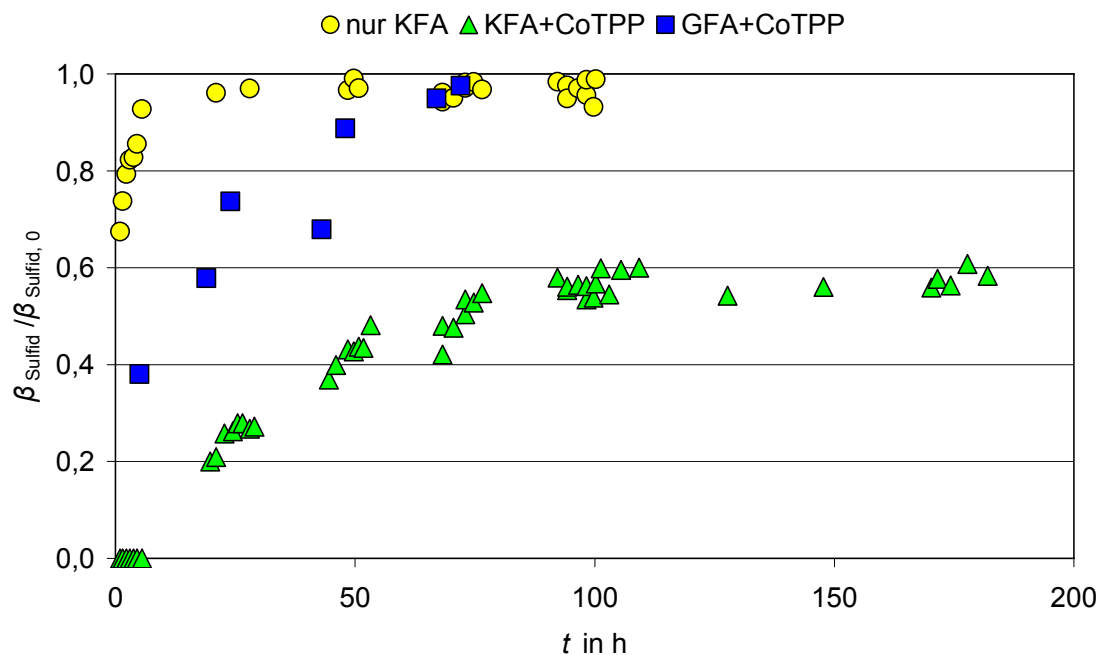


Bild 5.9: Vergleich der optimierten KFA- und GFA-Filze
 ($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400\text{ mg}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Tabelle 5.9: Verfahrensoptimierung der Katalysatorherstellung mit Weichfilz als Trägermaterial

Filz	Lösungsmittel	Tränkzeit	CoTPP-Konzentration	Ofen Temperatur	Zeit	Umsatz nach 100 h
KFA	Ethanol	48 h	$1000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	500 °C	5 h	32 %
KFA	Methanol	48 h	$1000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	500 °C	5 h	30 %
KFA	Tetrahydrofuran	48 h	$1000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	500 °C	5 h	29 %
GFA	Ethanol	48 h	$1000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	500 °C	5 h	8 %
GFA	Methanol	48 h	$1000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	500 °C	5 h	2 %
GFA	Tetrahydrofuran	48 h	$1000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	500 °C	5 h	4 %
KFA	Ethanol	24 h	$1000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	500 °C	5 h	35 %
KFA	Ethanol	96 h	$1000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	500 °C	5 h	35 %
KFA	Ethanol	24 h	$220\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	500 °C	5 h	22 %
KFA	Ethanol	24 h	$600\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	500 °C	5 h	18 %
KFA	Ethanol	24 h	$220\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	300 °C	5 h	2 %
KFA	Ethanol	24 h	$220\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	800 °C	5 h	36 %
KFA	Ethanol	24 h	$220\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	800 °C	3 h	40 %
KFA	Ethanol	24 h	$220\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	800 °C	7 h	40 %

Optimierte Parameter

Die Optimierung orientierte sich in erster Linie an der umgesetzten Sulfidmenge nach 100 Stunden, da die Unterschiede in der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nur geringfügig variierten.

Zusätzlich wurde für den nach der optimierten Variante hergestellten Katalysator die Geschwindigkeitskonstante durch Durchflussvariationen ermittelt. Hier kamen die gleichen Säulen zum Einsatz. Aus den Säulendaten und dem Durchfluss Q können die lineare Geschwindigkeit v_l und die Kontaktzeit t_r berechnet werden.

$$v_l = \frac{4 \cdot Q}{\varepsilon \cdot \pi \cdot d^2} \quad (5.5)$$

$$t_r = \frac{h}{v_l} \quad (5.6)$$

Die linearen Geschwindigkeiten und die Kontaktzeiten, die den untersuchten Durchflüssen entsprechen, sind in der Tabelle 5.10 angegeben. Bei der Annahme einer

Tabelle 5.10: Zusammenhang zwischen Durchfluss, linearer Geschwindigkeit und Kontaktzeit

Durchfluss in mL · min ⁻¹	Lineare Geschwindigkeit in m · h ⁻¹	Kontaktzeit in min
2	2,36	1,02
5	5,89	0,41
7	8,25	0,29
10	11,79	0,20
15	17,68	0,14
20	23,58	0,10

Formalkinetik erster Ordnung ist der Logarithmus des Verhältnisses zwischen der Sulfidkonzentration β_{Sulfid} zum Zeitpunkt t und der Sulfid Ausgangskonzentration $\beta_{\text{Sulfid}, 0}$ proportional zur Kontaktzeit.

$$\ln\left(\frac{\beta}{\beta_0}\right) = -k \cdot t_r = -k \cdot \frac{h}{v_l} \quad (5.7)$$

Im Bild 5.10 ist der Umsatz am optimierten KFA+CoTPP-Katalysator für verschiedene Durchflüsse dargestellt. Bild 5.11 enthält die dazugehörige Darstellung der Ergebnisse bei der die Geschwindigkeitskonstante k aus dem Anstieg der Geraden ablesbar ist. Diese beträgt unter Verwendung von Modellwasser ($\vartheta = 25^\circ\text{C}$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$) für den optimierten KFA+CoTPP-Katalysator 2 min^{-1} .

Des Weiteren wurde die Geschwindigkeitskonstante bei einem Durchfluss von $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ nach Erreichen eines konstanten Umsatzes nach der Gleichung (5.8) ermittelt. Der k -Wert von 2 min^{-1} wurde hierbei bestätigt. Diese weniger zeitaufwendige Variante wurde bei den weiteren Versuchen zum Teil auch verwendet.

$$k = \frac{v_l}{h} \cdot \ln\left(\frac{\beta_0}{\beta}\right) \quad (5.8)$$

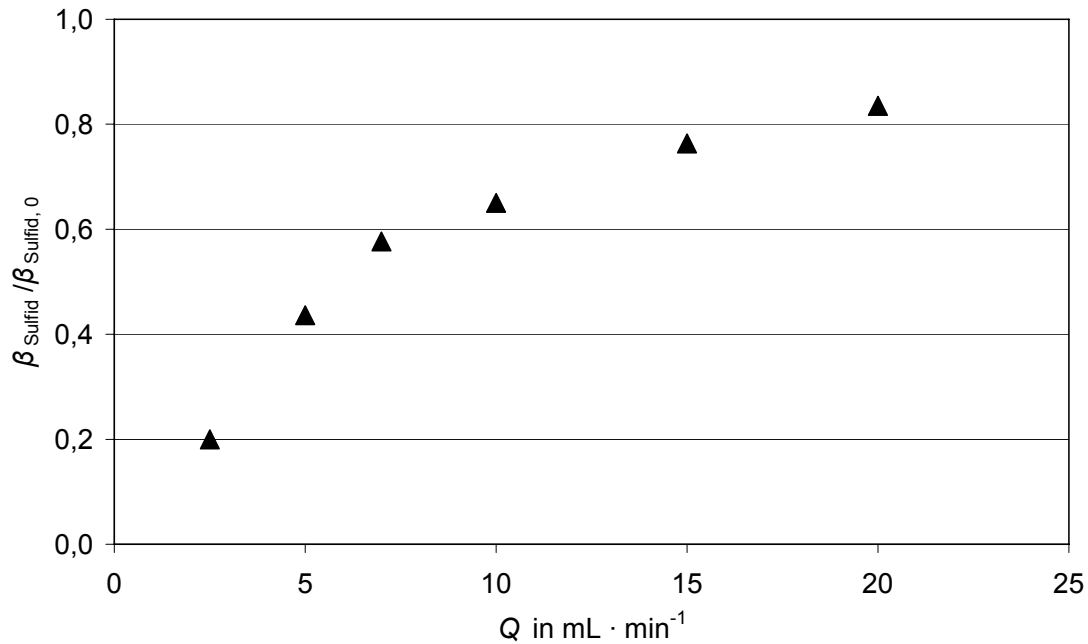


Bild 5.10: Sulfidumsatz bei verschiedenen Durchflüssen unter Verwendung des optimierten KFA+CoTPP-Katalysators
($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400\text{ mg}$)

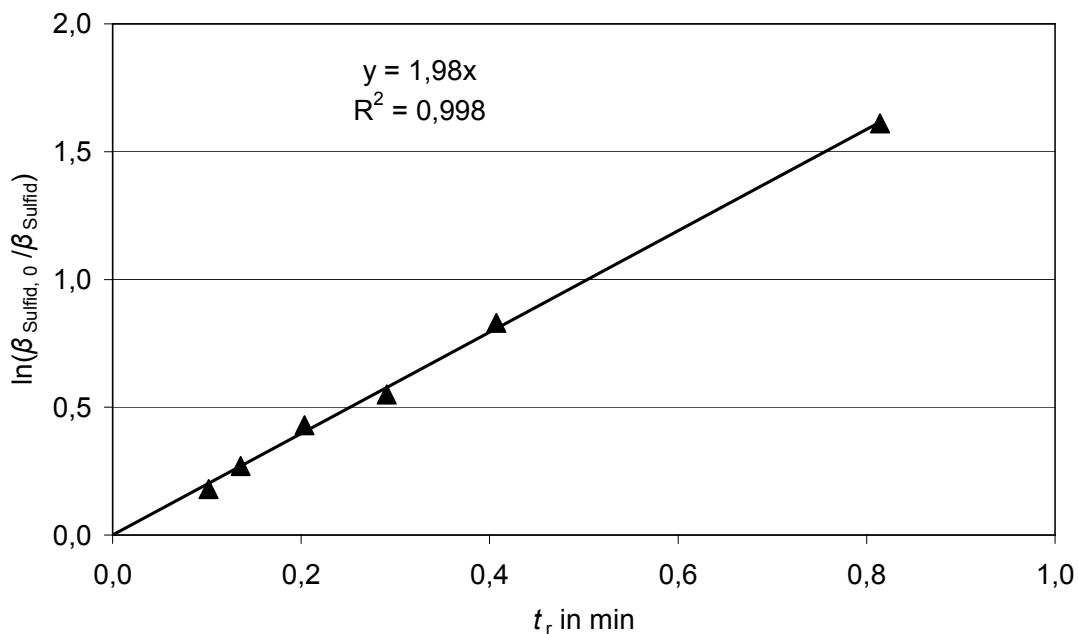


Bild 5.11: Grafik zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante der Sulfidoxidation beim Einsatz des optimierten KFA+CoTPP-Katalysators
($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400\text{ mg}$)

Neben der Geschwindigkeit der Sulfidoxidation waren auch Art und Menge der Reaktionsprodukte von Interesse. Neben Schwefel als Hauptreaktionsprodukt entstanden noch Sulfat, Thiosulfat und Sulfid. Das Verhältnis zwischen den Reaktionsprodukten war jedoch unabhängig von der Art der Katalysatorherstellung während der Verfahrensoptimierung und wurde nicht zur Katalysatorbewertung herangezogen. Auf

die Verteilung der entstehenden Produkte wird im Abschnitt 5.3.3.2 genauer eingegangen. Im Gegensatz zur Aktivkohle war keine Verringerung der katalytischen Aktivität durch die Schwefelablagerungen nachweisbar. Die Ergebnisse der hierzu durchgeführten Langzeitversuche werden im Abschnitt 5.3.9.3 diskutiert.

Anhand der vorgestellten Ergebnisse kann der Kohlenstoff-Weichfilz (KFA) grundsätzlich als ein geeignetes Trägermaterial eingestuft werden.

5.3.2 Katalysatoroptimierung im Hinblick auf die aktive Substanz

Nach der Optimierung des Herstellungsprozesses hinsichtlich Tränkvorgang, Pyrolysetemperatur und Pyrolysezeit wurden Möglichkeiten gesucht, um die Menge an aktiver Substanz auf dem Katalysator zu erhöhen, mit dem Ziel, die Wirksamkeit des Materials weiter zu steigern. Dazu wurden das Tränken und der nachfolgende Heizschritt mehrfach hintereinander durchgeführt. Ein weiterer Ansatzpunkt bestand darin, den beobachteten Austrag von aktiver Substanz durch den Stickstoffstrom beim Heizprozess durch geeignete Veränderungen an der Apparatur zu vermindern.

5.3.2.1 Aufbringen der aktiven Substanz auf den KFA-Filz

Die Fähigkeit des Katalysators, Sulfid zu oxidieren, ist auf das thermisch aufgebrachte CoTPP zurückzuführen. Der Austrag an aktiver Substanz während der Pyrolyse durch den Gasstrom, erkennbar anhand von rotbraunen Abscheidungen an kälteren Stellen des Glasrohres außerhalb des Ofens, sollte durch Modifizierungen der Apparatur verhindert bzw. verringert werden. Zunächst wurde lediglich der Gasstrom während der Pyrolyse abgestellt, wobei das Eindringen von Sauerstoff durch Installation einer Gasfalle (Waschflasche) am Ende der Säule verhindert wurde. Da dies keine wesentlichen Vorteile erbrachte, wurde die Gasfalle durch eine längere mit Wasser gefüllte Säule ersetzt, so dass ein Druck von einem Meter Wassersäule erzeugt wurde (Abschnitt 3.5.1, Bild 3.4). Auch hier wurde der Gasstrom während der Pyrolyse abgeschaltet. Mit Hilfe dieser Verfahrensweise konnte ein geringfügiger positiver Effekt auf die Beladung des Filzmaterials mit Katalysator erreicht werden.

Um die Menge an aktiver Substanz auf der Oberfläche des Trägermaterials und somit die Aktivität weiter zu erhöhen, wurde der Tränk- und Pyrolysevorgang nach dem zuletzt beschriebenen Verfahren bis zu viermal wiederholt. Die Konzentration der aktiven Substanz wurde indirekt über den Cobaltgehalt des Katalysators gemessen. Die Erhöhung der aktiven Substanz auf dem Trägermaterial durch mehrmaliges Tränken und die damit verbundene Verbesserung des Sulfidumsatzes ist im Bild 5.12 (Markierung) sowie im Anhang 22 bzw. Anhang 23 dargestellt.

Während der ersten drei Tränk- und Pyrolysevorgänge wurde jeweils etwa die gleiche Menge an CoTPP aufgebracht. Beim vierten Tränken und Erhitzen war kaum noch eine Erhöhung des Cobaltgehaltes zu verzeichnen. Die maximale CoTPP-Konzentration, die unter diesen Bedingungen auf der KFA-Oberfläche aufgebracht werden kann, wurde somit erreicht. Für den KFA-Filz (Oberfläche von ca. $1,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) wurde eine Cobaltbeladung von 0,016 % (bezogen auf die Masse des Trägermaterials) bestimmt. Für Acetylen Black (AB) wurden wesentlich höhere Beladungen, bezogen auf die Masse des Trägermaterials, erreicht. Wird als Bezugsgröße die Oberfläche betrachtet (AB: $75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), sind die Beladungen jedoch gut vergleichbar (KFA-Filz: $0,11 \text{ mg Cobalt} \cdot \text{m}^{-2}$, AB: $0,09 \text{ mg Cobalt} \cdot \text{m}^{-2}$).

Im Rahmen weiterer Versuche unter höherem Druck durch Verwendung einer Edelstahlbombe oder einer Quarzampulle konnte der Cobaltgehalt nicht bzw. nur geringfügig erhöht werden. Auch das spricht für das Erreichen einer maximal aufbringbaren Menge an aktiver Substanz auf der Oberfläche des Trägermaterials.

Obwohl der Cobaltgehalt des in der Edelstahlbombe hergestellten Katalysators mit 0,014 % (bezogen auf die Masse des Trägermaterials) in dem Bereich des drei- bzw. viermal getränkten und pyrolysierten Filzes liegt, ist der erreichte Sulfidumsatz geringer. Im Bild 5.12 sind die Sulfidumsätze der einzelnen Herstellungsvarianten in Abhängigkeit vom Cobaltgehalt des Katalysators aufgetragen. Alle unter Stickstoffatmosphäre hergestellten Katalysatoren folgen dem Trend, dass mit steigendem Cobaltgehalt auch die Sulfidoxidation zunimmt.

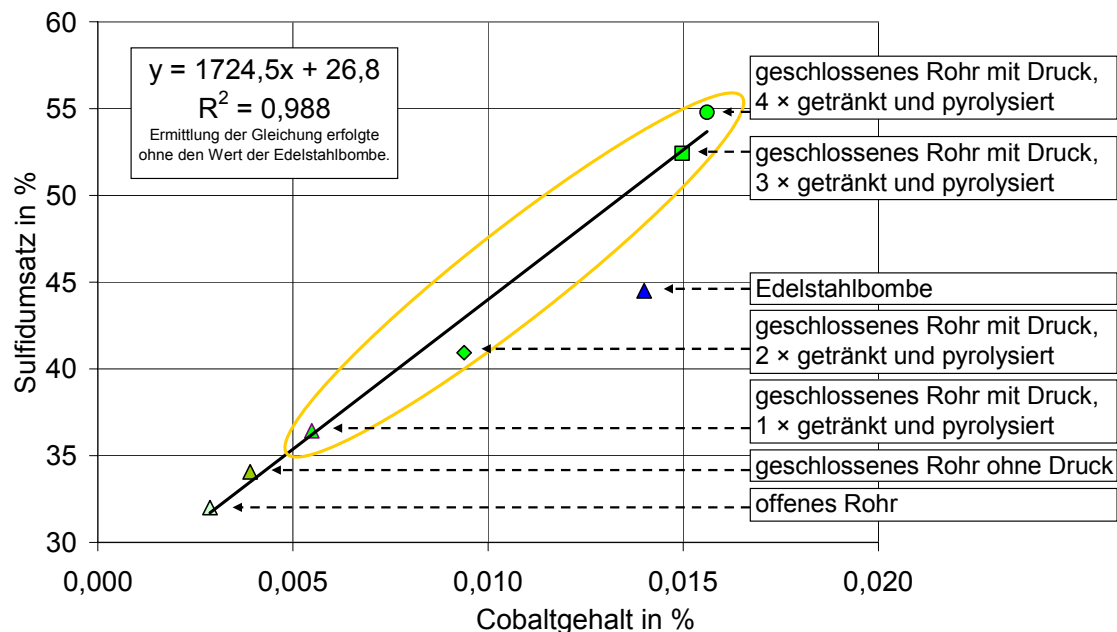


Bild 5.12: Sulfidumsatz in Abhängigkeit von der Cobaltkonzentration, die durch Tränken mit in Ethanol gelöstem CoTPP und anschließender Pyrolyse bei 800 °C auf dem KFA-Filz aufgebracht wurde.

($\vartheta = 25 \text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400 \text{ mg}$, $Q = 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Die Regressionsgleichung gilt nur für den untersuchten Bereich. Der reine KFA-Filz zeigte entgegen der Regressionsgleichung (Schnittpunkt mit der y-Achse bei 26,8 %) keinen Sulfidumsatz. Daraus wird geschlossen, dass schon Spuren der aktiven Substanz die Sulfidoxidation katalysieren und einen sprunghaften Anstieg des Sulfidumsatzes bewirken. Durch den reinen KFA-Filz wird die durch die Aktivierungsenergie vorgegebene Reaktionsschwelle nicht erniedrigt, dies geschieht erst durch die aufgebrachte aktive Substanz.

Die Edelstahlbomben wurden vor dem Verschließen mit Argon gespült, um eine inerte Atmosphäre zu schaffen. Das Edelgas wurde dem Stickstoff aufgrund der höheren Dichte vorgezogen, um eine Rückvermischung mit der Luft zu minimieren. Der im Vergleich zu den unter Stickstoff pyrolysierten Materialien geringere Umsatz könnte auf das Fehlen einer stickstoffhaltigen Atmosphäre zurückgeführt werden, was auch mit Literaturangaben übereinstimmt (Abschnitt 2.8.2). Der Katalysator zeigte dennoch eine hohe Aktivität, da im CoTPP je Cobaltatom vier Stickstoffatome vorhanden sind. Trotz der etwas geringeren Aktivität ist die Pyrolyse in Edelstahlbomben aus praktischer Sicht als positiv einzuschätzen, da in einem Ansatz eine wesentlich größere Menge an Filzpellets hergestellt werden konnte (Abschnitt 3.5.1) und schon nach einem Tränk- und Pyrolysevorgang vergleichsweise hohe Sulfidumsätze sowie reproduzierbare Ergebnisse erzielt wurden. Für alle weiteren Versuche (Kreislaufversuch zur Bilanzierung, Säulenexperimente zum Parametereinfluss, einschließlich Faktorplan, Kaskaden-, Stabilitäts-, Langzeit- und Regenerierungsversuche sowie erste Versuche zur mikrobiellen Umsetzung) wurde deshalb diese Form der Katalysatorherstellung verwendet.

Zur Pyrolyse des Katalysators in Quarzampullen wurden jeweils 15 Filzstücke in einem Ethanol-CoTPP-Gemisch getränkt, getrocknet und anschließend unter Vakuum eingeschlossen. Somit befand sich kein stickstoffhaltiges Gas im Reaktionsraum. Nach dem analog zu den anderen Verfahren durchgeführten Heizvorgang (3 h bei 800 °C) wurden die Ampullen geöffnet. Dabei zerbarsten diese explosionsartig, was auf einen enormen Überdruck in den Ampullen schließen lässt. Dieser bildete sich bei der Zersetzungsreaktion des Porphyrins. Der Cobaltgehalt auf dem Filz betrug dennoch 0,02 %. Da der so hergestellte Katalysator aber keinen Sulfidabbau zeigte, kann davon ausgegangen werden, dass Cobalt allein nicht die aktive Substanz bildet. Im Gegensatz zur Herstellung in der Edelstahlbombe konnten vermutlich die gebundenen Stickstoffatome aufgrund der fehlenden Atmosphäre leichter in die Gasphase übergehen und standen so zur Bildung der aktiven Substanz nicht mehr im ausreichenden Maße zur Verfügung. Demzufolge ist neben der Verwendung von N_4 -Liganden auch eine stickstoffhaltige Atmosphäre bei der Katalysatorpyrolyse vorteilhaft.

Während im Batch-Versuch (Abschnitt 5.1.3.2) auch der mit Cobaltacetat (CoAc) modifizierte KFA-Filz eine Entfernung des Sulfids aufwies, konnte im Säulenversuch nur innerhalb einer Laufzeit von ca. 50 Stunden eine Sulfideliminierung verzeichnet werden. Der mit CoAc und Imidazol modifizierte KFA-Filz verhielt sich analog.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die in den Bildern dieses Abschnittes verglichenen Cobaltkonzentrationen stets in Form von CoTPP auf das Trägermaterial aufgebracht wurden. Ein alleiniger Vergleich der Cobaltmengen, die in Form verschiedener Cobaltverbindungen aufgebracht wurden, ist nicht zulässig. Die Cobaltkonzentrationen, die bei der Pyrolyse verschiedener Substanzen auf den KFA-Filz aufgetragen wurden, sind im Anhang 24 zusammengefasst.

5.3.3 Vergleich der Sulfidoxidation verschiedener N₄-Chelate

Das gewünschte Produkt der Sulfidoxidation ist das Sulfat, da die entstehende Menge im Vergleich zu den üblicherweise in Rohwässern vorkommenden Sulfatkonzentrationen unerheblich ist und daher keine Beeinträchtigung der Wasserqualität erfolgt. Sulfat lagert sich das im Gegensatz zum Schwefel auch nicht auf dem Katalysator ab.

Da der unter Verwendung von CoTPP gebildete Sulfatanteil noch als zu gering angesehen wurde, erfolgten Experimente mit weiteren aktiven Substanzen. Bei den hierzu bereits durchgeführten Batch-Versuchen (Abschnitt 5.3.1.4) konnte keine wesentliche Verbesserung festgestellt werden. Im Hinblick auf die Kinetik erwies sich mit CoTPP modifizierter Filz als am besten geeignet. Da der gemörserte und behandelte Filz im Batch-Reaktor je nach aktiver Substanz z. T. schlecht benetzbar war, lagerte er sich unterschiedlich stark an der Gefäßwand an. Deshalb wurde ein Teil der Katalysatoren auch in Säulenversuchen verglichen. Diese hatten den Vorteil, dass sich ein stationärer Zustand einstellte und immer 4 Säulen mit derselben Vorratslösung parallel betrieben werden konnten. Aufgrund der begrenzten Zeit konzentrierten sich die Versuche hauptsächlich auf den Einfluss der Seitenketten und die damit verbundenen unterschiedlichen Halbstufenpotentiale (Abschnitt 3.3, Tabelle 3.3). Ein wesentliches Kriterium bei der Auswahl bestand, wie schon bei den Batch-Versuchen beschrieben, darin, dass mit den eingesetzten Substanzen ein möglichst breites Spektrum unterschiedlicher Halbstufenpotentiale (möglicher Zusammenhang zur Anzahl von Elektronenübergängen bei der Reaktion) untersucht werden konnte.

Da vom CoTPP der Einfluss der Pyrolysetemperatur bekannt war, wurde auch der größte Teil der anderen Katalysatoren bei zwei verschiedenen Pyrolysetemperaturen (500 °C und 800 °C) erprobt. Für den Fall, dass eine aktive Substanz dem CoTPP überlegen ist, sollte diese bei weiteren Pyrolysetemperaturen hergestellt werden.

5.3.3.1 Kinetik

Der Sulfidumsatz nach 96 Stunden unter Verwendung verschiedener aktiver Substanzen auf KFA-Filz bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C bzw. 800 °C ist in der Tabelle 5.11 zusammengefasst. Im Bild 5.13 sind die dazugehörigen Kurvenverläufe für die Pyrolysetemperatur, mit der der höhere Umsatz erreicht wurde, dargestellt. Die angegebenen Sulfidumsätze gelten immer nur für die definierten Versuchsbedingungen, es wurden nur Umsätze bei gleicher Verweilzeit verglichen.

Tabelle 5.11: Sulfidumsatz von unterschiedlichen Katalysatoren mit KFA als Trägermaterial ($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400\text{ mg}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

aktive Substanz Pyrolyse- temperatur	CoPC	FeCIPC	CoTCTPP	CoOEP	CoTPP	FePCTS	FeTPP
500 °C	15 %	10 %	15 %	0 %	20 %	-	-
800 °C	0 %	0 %	25 %	8 %	35 %	25 %	30 %
Säulenlaufzeit	96 h					72 h	

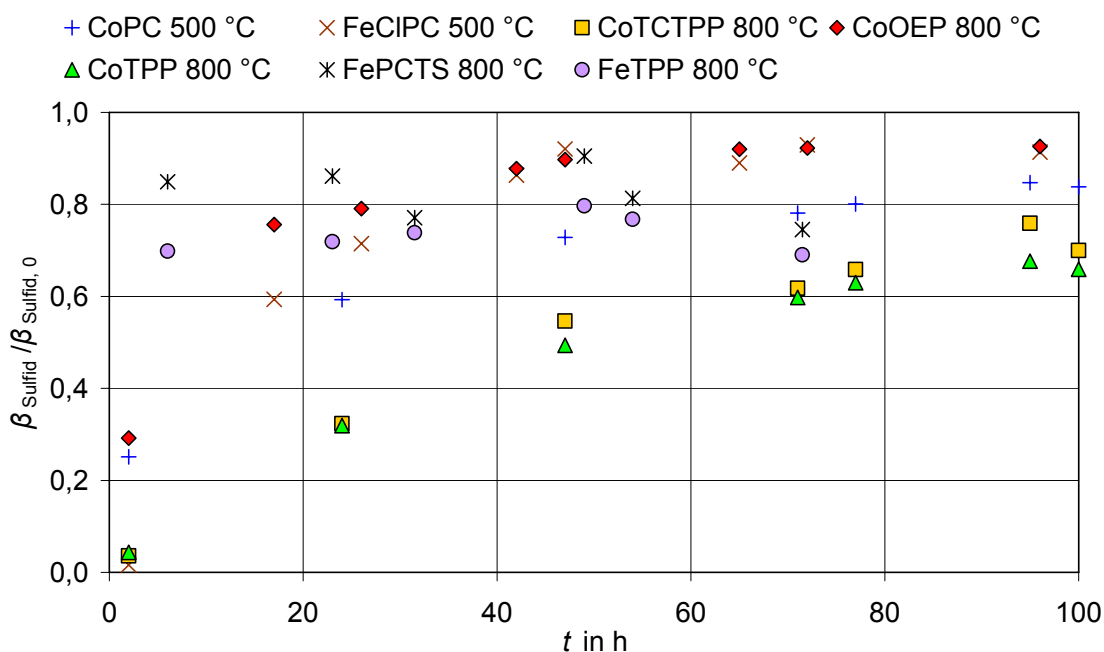


Bild 5.13: Sulfidumsatz von Katalysatoren mit KFA als Trägermaterial und unterschiedlichen aktiven Substanzen (Pyrolyse bei 500 °C bzw. 800 °C) ($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400\text{ mg}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Weder bei 500 °C noch bei 800 °C zeigte einer der mit den unterschiedlichen aktiven Substanzen modifizierten Katalysatoren eine größere Aktivität als der bei 800 °C mit CoTPP modifizierte KFA-Filz. Während bei den untersuchten Porphyrinen die Aktivität der bei 800 °C behandelten Katalysatoren größer ist als die der bei 500 °C behandelten, oxidieren das CoPC und das FeCIPC das Sulfid nur, wenn die Pyrolyse bei 500 °C abläuft. Die bei 800 °C mit Phthalocyaninen hergestellten Katalysatoren sind inaktiv. Im Gegensatz zu den Batch-Versuchen sind die Unterschiede der Umsatzraten zwischen

den Katalysatoren mit Eisenverbindungen und denen mit Cobaltverbindungen relativ gering. Selbst wenn nachgewiesen werden konnte, dass auch beim Langzeitbetrieb der Säulen kein Cobalt aus den Säulen desorbiert wird und damit keine Kontamination des zu behandelnden Wassers auftritt, könnte bei der Wasseraufbereitung ein Ersatz des zentralen Cobaltatoms durch Eisen aus Akzeptanzgründen von Vorteil sein. In dieser Arbeit wurde dieser Aspekt jedoch aus zeitlichen Gründen nicht weiter verfolgt. Auch war die Fortsetzung der Arbeiten mit dem bereits auf anderen Trägermaterialien und in verschiedenen Reaktortypen untersuchten CoTPP für die Vergleichbarkeit aller Ergebnisse sinnvoll.

5.3.3.2 Bilanzierung

Anhand der Ergebnisse der Batch-Versuche wurde angenommen, dass FePCTS aufgrund einer möglicherweise wesentlichen Verschiebung der Reaktionsprodukte in Richtung Sulfat eine interessante Alternative zu CoTPP darstellen könnte. Dies konnte jedoch anhand der Säulenversuche nicht bestätigt werden. Die nach Erreichen einer konstanten Sulfidoxidation vorliegenden Schwefelverbindungen sind für die Katalysatoren, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen mehr als 10 % des Sulfides oxidierten, im Bild 5.14 zusammengefasst. Da die Unterschiede zwischen dem mit CoTCTPP bzw. CoTPP bei 500 °C und bei 800 °C pyrolysiertem KFA-Filz vernachlässigbar sind, beschränken sich die weiteren Betrachtungen jeweils auf den aktiveren, bei 800 °C pyrolysierten Katalysator. Da keine Schwefelspezies außer denen in der Grafik angegebenen nachgewiesen wurden, sind die Balken im Bild 5.14 durch Schwefel, welcher sowohl den kolloidal ausgetragenen als auch den auf der Katalysatoroberfläche haftenden enthält, zu 100 % ergänzt worden (Ausgangskonzentration $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Sulfid). Die Menge der bereits im Vorrat vorliegenden Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen wurde stets mit erfasst und bei der Bilanzierung berücksichtigt. Da sich die Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen in den Säulen zum Teil auch untereinander umwandelt, müssen diese immer als Gruppe und nicht als die Einzelverbindungen Sulfat, Sulfit und Thiosulfat gesehen werden. Die Bilanzierung der Reaktionsprodukte wurde auf das in den Säulen umgesetzte Sulfid bezogen.

Aus der Grafik wird ersichtlich, dass in der Ausgangslösung bereits 22 % an Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen vorliegen, die nicht der Umsatzleistung der Katalysatoren zugeordnet werden dürfen. Elementarer Schwefel wurde in der Ausgangslösung nicht nachgewiesen. Die Zusammensetzung der Ausgangslösung änderte sich im Vorratsgefäß nicht.

Ein besserer Vergleich der Katalysatoren ergibt sich aus der Tabelle 5.12. In dieser sind die zusätzlich gebildeten Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen und der Schwefel auf das in den Säulen umgesetzte Sulfid bezogen. Bei den mit Aktivkohle, CoTCTPP+KFA bzw. CoPC+KFA gefüllten Säulen entstand nur Schwefel, während bei den mit CoTPP+KFA, FeTPP+KFA bzw. FePCTS+KFA gefüllten Säulen sowohl Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen als auch Schwefel gebildet wurden, wobei letzterer überwog. Die Ergebnisse der Batchversuche mit Aktivkohle (Abschnitt 5.1.1.2) und die dort erreichten hohen Anteile an Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen (bis 100 %) in den Reaktionsprodukten sind nicht auf die Säulenreaktoren übertragbar.

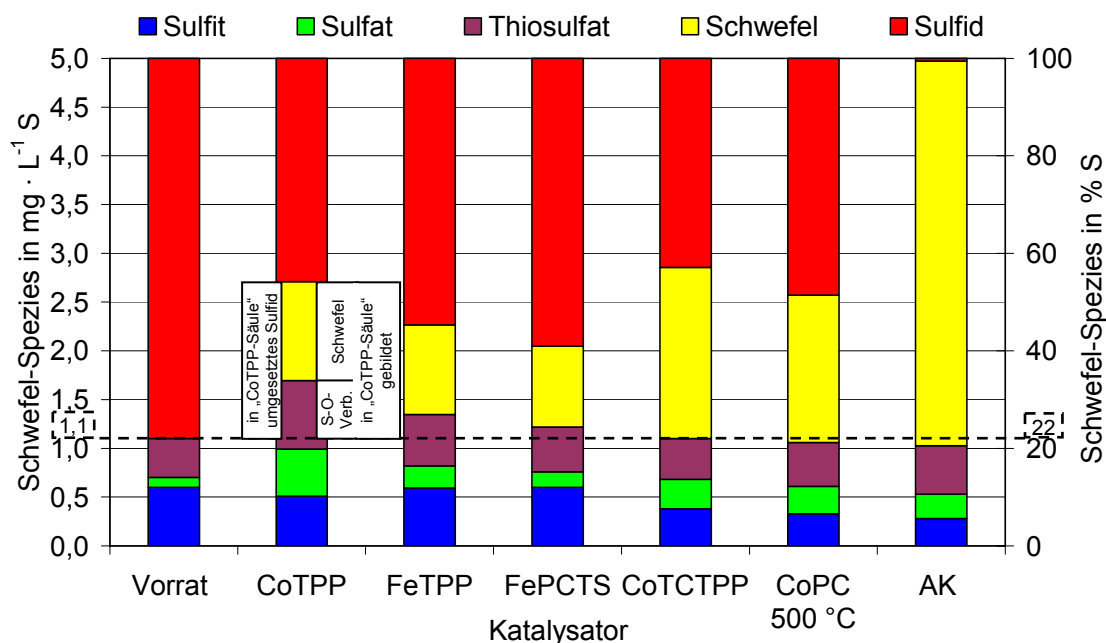


Bild 5.14: Vergleich der Schwefelspezies im Modellwasser nach dem Durchfließen der mit unterschiedlichen aktiven Substanzen modifizierten KFA-Filze (Pyrolyse bei 800 °C wenn nicht anders angegeben) bzw. Aktivkohle F300 (siehe auch Tabelle 5.12) ($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400\text{ mg}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Tabelle 5.12: Menge an Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen und Schwefel die aus dem in der Säule umgesetzten Sulfid gebildet wurden (siehe auch Bild 5.14)

aktive Substanz	CoTPP	FeTPP	FePCTS	CoTCTPP	CoPC (500 °C)	AK
Schwefel in %	63	79	87	100	100	100
S-O-Verb. in %	37	21	13	-	-	-

S-O-Verb.: Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen (Sulfit, Sulfat, Thiosulfat)

Beispielrechnung zu Tabelle 5.12 für CoTPP:

in „CoTPP-Säule“ umgesetztes Sulfid: $1,61\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{ S}$
in „CoTPP-Säule“ gebildeter Schwefel: $1,01\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{ S}$
in „CoTPP-Säule“ gebildete S-O-Verb.: $1,70\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{ S}$ (Ende „CoTPP-Säule“) – $1,10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{ S}$ (Vorrat) = $0,60\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{ S}$

Edukt	Produkte
Sulfid	Schwefel S-O-Verb.
$1,61\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{ S}$	$= 1,01\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{ S} + 0,60\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{ S}$
100 %	$= 63\% + 37\%$

Der vermutete Zusammenhang zwischen dem Halbstufenpotential (Abschnitt 3.3) einer aktiven Substanz und den gebildeten Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen konnte nicht bestätigt werden. Insgesamt muss festgestellt werden, dass bei allen eingesetzten

Materialien Schwefel als wesentliches Reaktionsprodukt mit entsteht. Anhand weiterer Untersuchungen sollte geklärt werden, inwiefern dieser gebildete Schwefel für die katalytische Langzeitwirkung ein Problem darstellt (Abschnitt 5.3.9.2).

Die hier beschriebenen Säulenversuche dienten in erster Linie dem Vergleich verschiedener aktiven Substanzen. Hierfür wurden immer nur einfach getränkte (Abschnitt 3.2) und im geschlossenen Rohr unter Druck hergestellte Filzpellets verwendet (Abschnitt 3.5.1). Die Umsatzraten der Katalysatoren entsprechen somit noch nicht dem Maximum. Auch erfolgte die Bilanzierung hierbei ohne eine separate Schwefelmessung. Der Vergleich zeigte insgesamt jedoch recht deutlich, dass der mit CoTPP modifizierte KFA-Filz den gewünschten Anforderungen am nächsten kommt. Deshalb wurde nur dieser für die weiteren Untersuchungen eingesetzt.

Für den mit CoTPP modifizierten KFA-Filz wurde weiterführend eine vollständige Produktbilanzierung durchgeführt. Während des kontinuierlichen Betriebs der Säulenreaktoren konnten nur die Sulfid-, die Sulfit-, die Sulfat- und die Thiosulfatkonzentrationen bestimmt werden. Der elementare Schwefel auf dem Katalysator konnte nur am Ende des Versuches durch Verbrennen des Katalysators gemessen werden. Zur Bestimmung des kolloidalen Schwefels, der stoßweise mit dem Wasser ausgetragen wurde (Anhang 25), hätte das gesamte Versuchswasser, welches die Säulenreaktoren durchströmte, aufgefangen und quantitativ analysiert werden müssen. Dies war aus praktischen Gründen nicht realisierbar.

Deshalb erfolgte zur vollständigen Bilanzierung ein gesondertes Experiment, in dem 400 mL Modellwasser in Kreislaufführung (Anhang 26) mit einer mit KFA+CoTPP gefüllten Säule (Abschnitt 3.4) aufbereitet wurden. Um den Sulfidabbau zu überwachen, kam eine H_2S -selektive Elektrode zum Einsatz. Am Anfang und am Ende des Versuchs wurden Sulfid, Schwefel sowie die weiteren Oxidationsprodukte Sulfit, Sulfat und Thiosulfat bestimmt (Tabelle 5.13).

Tabelle 5.13: Bilanzierung der Sulfidoxidation des Kreislaufversuchs

($\vartheta = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $m_{\text{Filz}} = 400\text{ mg}$, $V = 400\text{ mL}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Schwefelspezies	$t = 0\text{ min}$		$t = 500\text{ min}$	
	$m\text{ in mg}$	$m\text{ in \%}$	$m\text{ in mg}$	$m\text{ in \%}$
Sulfid-S	1,39	66,2	0	0
Sulfit-S	0,24	11,4	0,05	2,2
Sulfat-S	0,07	3,3	0,26	11,7
Thiosulfat-S	0,40	19,0	0,60	27,0
Ausgetragener kolloidaler Schwefel-S	< 0,01	< 0,5	< 0,01	< 0,5
Schwefelbeladung der Säule-S	0,00	0,0	1,3	58,6
Schwefel gesamt-S	2,11	100	2,22	100

Das Sulfid wurde vollständig oxidiert. Auch das in der Vorratslösung vorhandene Sulfit

wurde zum größten Teil umgesetzt. Hauptsächlich entsteht bei der katalytischen Oxidation des Sulfids mittels des mit CoTPP modifizierten KFA-Filzes elementarer Schwefel. Als weitere Reaktionsprodukte werden nur die Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen Sulfat und Thiosulfat gebildet. Wie sich Schwefelbeladung und Austrag an kolloidalem Schwefel mit zunehmender Säulenlaufzeit verhalten, wird im Abschnitt 5.3.9.2 diskutiert.

5.3.4 Einfluss von pH-Wert, Sulfidausgangskonzentration und Temperatur auf den Sulfidumsatz (Faktorplan)

Der mit CoTPP modifizierte KFA-Filz, der sich bei den vorangegangenen Untersuchungen als der am besten geeignete Katalysator herausgestellt hatte, wurde nach dem optimierten Verfahren in Edelstahlbomben hergestellt und hinsichtlich seiner Wirksamkeit zur Sulfidoxidation bei verschiedenen Rohwassereigenschaften charakterisiert. Wie schon bei den Batch-Versuchen (Abschnitt 5.1.1), wurden die Parameter Temperatur, Sulfidausgangskonzentration und pH-Wert variiert und deren Einfluss untersucht. Im oberen Teil der Tabelle 5.14 sind die Parameter des Faktorplans zusammengestellt. Die zu den einzelnen Kombinationen gehörenden Geschwindigkeitskonstanten sowie die Umsätze sind im unteren Teil der Tabelle 5.14 aufgelistet. Die Ergebnisse der sechsfachen Bestimmung des Mittelwertwassers befinden sich im Anhang 21. Bei den hier beschriebenen Versuchen wurden Säulen ($l = 4$ cm, $d = 0,9$ cm), die mit ca. 400 mg Katalysator (10 Filzpellets) gefüllt waren und mit einem Durchfluss von $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ betrieben wurden, verwendet. Die Umsätze gelten für die entsprechende Verweilzeit, die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus dem Umsatz nach Gleichung (5.8) ermittelt und zum Teil durch Durchflussvariationen überprüft.

Tabelle 5.14: Formale Geschwindigkeitskonstanten des Sulfidumsatzes der einzelnen Parameterkombinationen des Faktorplans (MW: Mittelwertwasser)
($m_{\text{Filz}} = 400 \text{ mg}$, Sulfidumsatz bei $Q = 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Kombination	MW	1	2	3	4	5	6	7	8
pH-Wert	7	5	5	5	5	9	9	9	9
$\beta_{\text{Sulfid}, 0}$ in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2,5	1	1	4	4	1	1	4	4
ϑ in $^{\circ}\text{C}$	25	15	35	15	35	15	35	15	35
k in min^{-1}	1,90	0,06	0,64	0,05	0,67	0,28	2,38	0,51	2,68
Umsatz in %	54	2	23	2	24	10	62	19	67

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom pH-Wert und von der Temperatur bei konstanten Sulfidausgangskonzentrationen ($1; 2,5; 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ist im Bild 5.15 graphisch dargestellt.

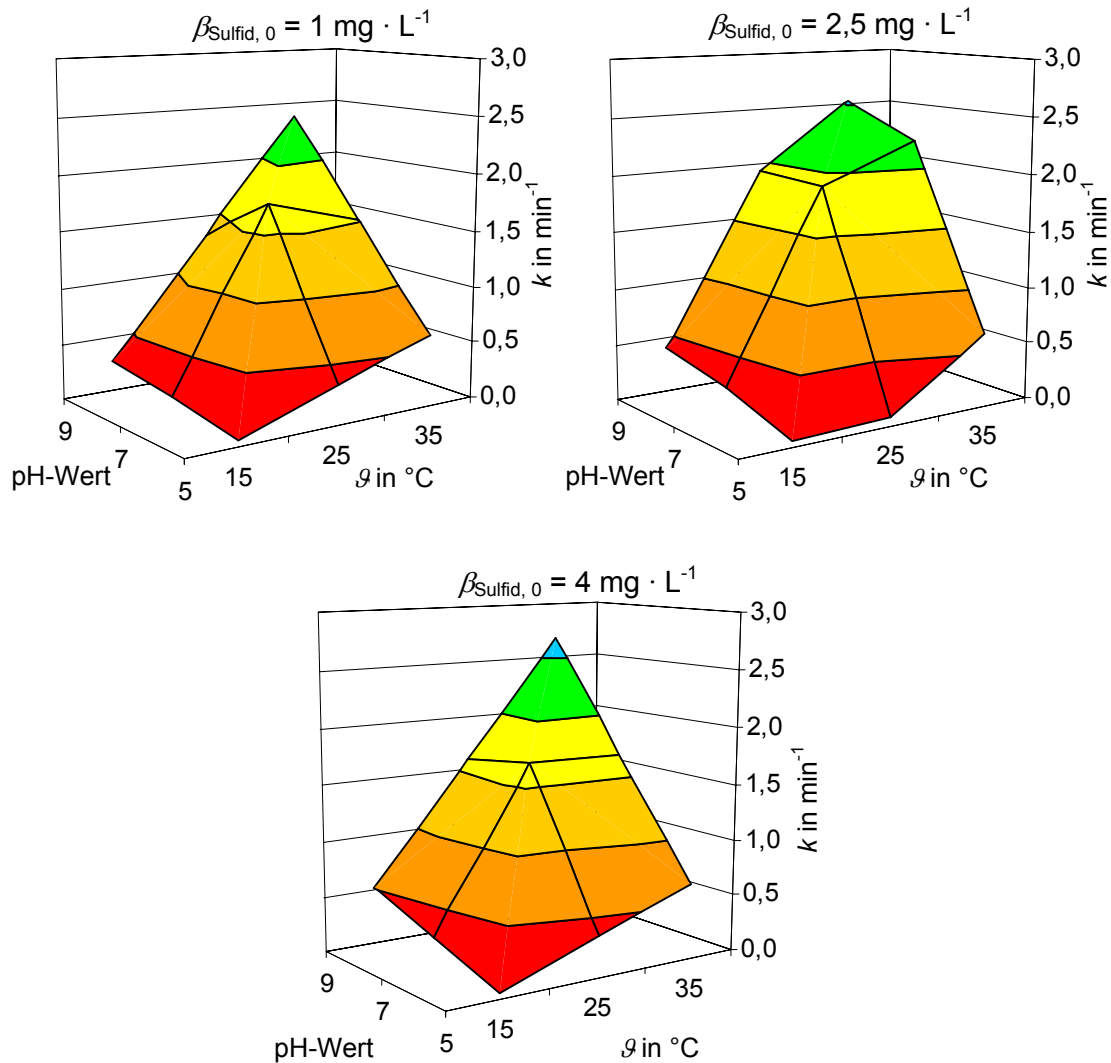


Bild 5.15: Graphische Auswertung der mittels Faktorplan ermittelten k -Werte ($m_{\text{Filz}} = 400 \text{ mg}$)

Da die Sulfidausgangskonzentration kaum einen Einfluss auf die k -Werte hat, sind die drei abgebildeten Diagrammflächen in Form und Größe nahezu identisch. Die vereinfachte Annahme einer Formalkinetik erster Ordnung ist somit auch an dieser Stelle anwendbar. Ein steigender pH-Wert sowie erhöhte Temperaturen begünstigen im untersuchten Bereich die Sulfidoxidation. Um diese Effekte genauer beschreiben zu können, wurden weitere Versuchspunkte ausgewählt, bei denen sich nur einer der Parameter (pH-Wert bzw. Temperatur) änderte. Die Ergebnisse sind in den beiden folgenden Abschnitten dargestellt und werden dort diskutiert.

Um neben dem linearen und dem gemischten Regressionsansatz auch den quadratischen Ansatz anwenden zu können, wurde der Faktorplan um sechs Parameterkombinationen erweitert. Diese sind in der Tabelle 5.15 dargestellt.

Tabelle 5.15: Erweiterter Faktorplan
($m_{\text{Filz}} = 400 \text{ mg}$, Sulfidumsatz bei $Q = 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Kombination	9	10	11	12	13	14
pH-Wert	7	7	5	9	7	7
$\beta_{\text{Sulfid},0}$ in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1	4	2,5	2,5	2,5	2,5
ϑ in $^{\circ}\text{C}$	25	25	25	25	15	35
k in min^{-1}	1,75	1,69	0,08	1,93	0,25	2,24
Umsatz in %	51	50	4	54	10	59

Der lineare, der gemischte sowie der quadratische Modellansatz wurden, wie im Abschnitt 2.10.2 beschrieben, ausgewertet. Die Ergebnisse der Adäquatheitstests der verwendeten Regressionsansätze sind im Anhang 27 zusammengefasst. Für keinen der verwendeten Regressionsansätze konnte ein adäquates Modell festgestellt werden. Um den untersuchten Bereich mathematisch beschreiben zu können, müsste ein komplexeres Modell angewendet werden, wofür erheblich mehr Versuchspunkte benötigt würden. Dies war nicht Ziel der Arbeit und konnte im zur Verfügung stehenden Zeitrahmen nicht realisiert werden.

Auch wenn keines der betrachteten Modelle adäquat ist, konnten einige wesentliche Aussagen getroffen werden. Damit war der Einfluss der untersuchten Parameter größenordnungsmäßig abschätzbar und konnte für nachfolgende Untersuchungen berücksichtigt werden. Im Folgenden wurden daher pH-Wert- und Temperatureinfluss separat betrachtet.

5.3.5 Einfluss des pH-Wertes auf den Sulfidumsatz

Um den Einfluss des pH-Wertes auf den Sulfidumsatz genauer zu untersuchen, wurden die Parameter Temperatur (25°C) und Sulfidausgangskonzentration ($2,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) konstant gehalten und nur der pH-Wert im Bereich von 3...13 variiert. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 5.16 zusammengefasst.

Tabelle 5.16: Geschwindigkeitskonstanten und Sulfidumsatz in Abhängigkeit vom pH-Wert
($\vartheta = 25^{\circ}\text{C}$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 2,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400 \text{ mg}$, Sulfidumsatz bei $Q = 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

pH-Wert	3	5	7	9	11	13
k in min^{-1}	0,007	0,08	1,90	1,93	1,98	1,96
Sulfidumsatz in %	0,2	4	54	54	56	55

Bei einem pH-Wert von 3 wird praktisch kein Sulfid umgesetzt. Die Sulfidoxidation beginnt um den pH-Wert von 5 und steigt dann sprunghaft an. Im pH-Bereich von 7...13 beträgt die Geschwindigkeitskonstante konstant $1,9\text{...}2,0 \text{ min}^{-1}$. Zur Begründung dieses Verhaltens wurden die ermittelten k -Werte und die je nach pH-Wert vorliegenden Sulfid-Spezies im Bild 5.16 übereinandergelegt.

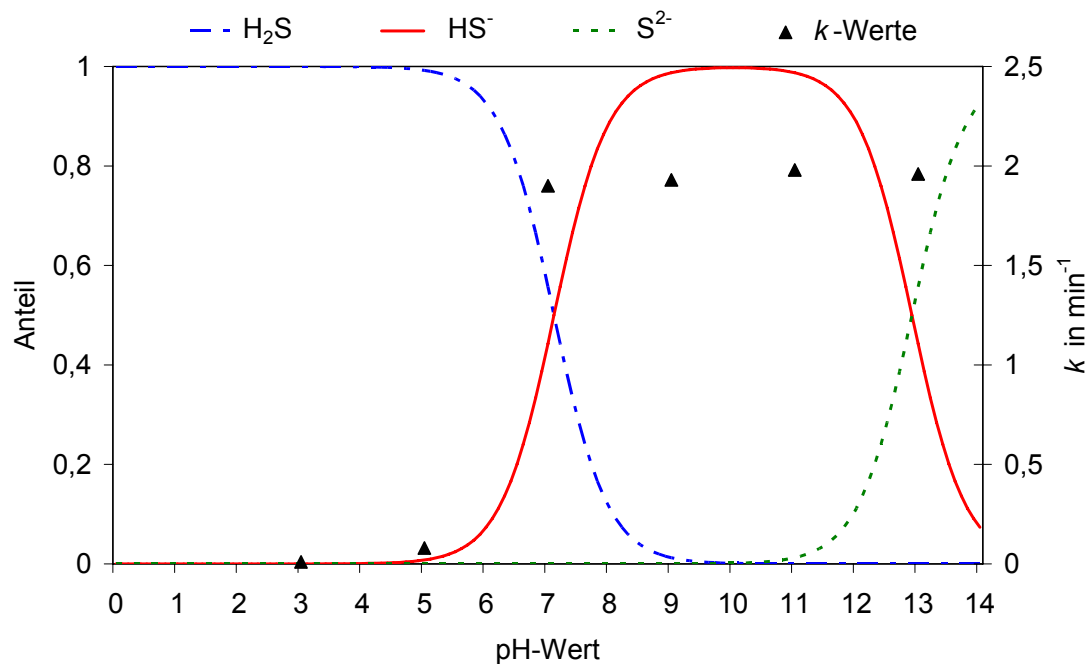


Bild 5.16: Einfluss des pH-Wertes auf die Geschwindigkeitskonstante des Sulfidumsatzes sowie die Anteile von H_2S , HS^- und S^{2-} in Abhängigkeit vom pH-Wert ($\vartheta = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 2,5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filtz}} = 400\text{ mg}$)

Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass die katalytische Oxidation erst ab dem Punkt einsetzt, bei dem neben Schwefelwasserstoff (H_2S) auch ein höherer Anteil an Hydrogensulfid (HS^-) vorliegt. Das neutrale Schwefelwasserstoffmolekül reagiert offensichtlich nicht am KFA-Katalysator. Inwieweit sich das einfach negativ geladene Hydrogensulfidmolekül und das zweifach negativ geladene Sulfidmolekül hinsichtlich ihrer Oxidierbarkeit unterscheiden, lässt sich nicht eindeutig feststellen, da S^{2-} nur bei extrem hohen pH-Werten dominiert und außerdem der $\text{pK}_{\text{S}^{2-}}$ -Wert (hier mit 13 angenommen) unsicher ist. Dieser Bereich hoher pH-Werte ist ohnehin nicht von praktischem Interesse und wurde daher auch nicht weiter untersucht.

Der sprunghafte Anstieg der k -Werte in Abhängigkeit vom pH-Wert und der damit zustande kommende stufenartige Verlauf der Kurve sind der Grund, dass keines der untersuchten Regressionsmodelle den Vorgang beschreiben konnte.

5.3.6 Einfluss der Temperatur auf den Sulfidumsatz

Separate Untersuchungen wurden auch zur Temperaturabhängigkeit der katalytischen Reaktion durchgeführt. Die Temperatur wurde im Bereich von $5\text{...}45\text{ }^\circ\text{C}$ bei einem pH-Wert von 7 und einer Sulfid Ausgangskonzentration von $2,5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ variiert. Die experimentell bestimmten k -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur sind in der Tabelle 5.17 zusammengefasst.

Tabelle 5.17: Geschwindigkeitskonstanten und Sulfidumsatz in Abhängigkeit von der Temperatur
(pH = 7, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 2,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400 \text{ mg}$, Sulfidumsatz bei $Q = 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

ϑ in °C	5	15	25	35	45
k in min^{-1}	0,08	0,25	1,90	2,24	4,04
Sulfidumsatz in %	4	10	54	59	80

Wie im Bild 5.17 zu sehen ist, findet bei 5 °C nur eine sehr langsame Oxidation des Sulfids statt. Ab 15 °C steigt die Reaktionsgeschwindigkeit dann deutlich an.

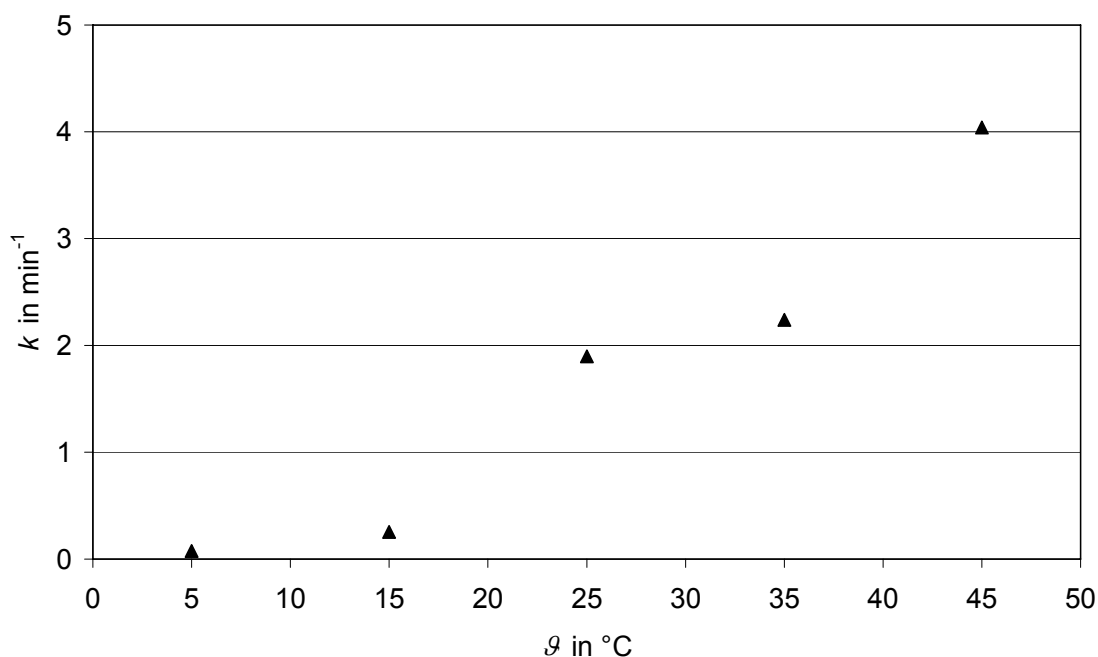


Bild 5.17: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Sulfidumsatzes von der Temperatur
(pH = 7, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 2,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 0,4 \text{ g}$)

Das in Israel aufzubereitende Wasser hat eine Temperatur von 22...31 °C. In diesem Temperaturbereich ist der KFA-Katalysator mit einer zufriedenstellenden Aktivität einsetzbar. Sowohl in unseren Breiten als auch in nördlicher gelegenen Gebieten betragen die Temperaturen der für die Trinkwassergewinnung eingesetzten Rohwässer meist weniger als 10 °C. Somit ist dort der Katalysator aufgrund der geringen Effizienz nicht einsetzbar, da ein vollständiger Sulfidumsatz nur mit extrem langen Verweilzeiten erreicht werden kann. Die dafür notwendigen sehr geringen Durchflüsse oder sehr langen Säulen wären zu kostenintensiv.

5.3.7 Aktivierungsenergie nach Arrhenius

Die Aktivierungsenergie E_A wurde durch Auftragen der logarithmierten k -Werte über den Kehrwert der Temperatur ermittelt. Unter der Voraussetzung, dass die katalytische Reaktion der Arrhenius-Beziehung folgt, gilt (Atkins, 2000):

$$\ln k = \ln A_F - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (5.9)$$

Der Anstieg der Regressionsgeraden von $\ln k$ über T^{-1} entspricht dem Quotienten

$$m_x = -\frac{E_A}{R}. \quad (5.10)$$

Aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse kann der Frequenzfaktor bestimmt werden ($A_F = 9,67 \cdot 10^{12} \text{ min}^{-1}$). Die Aktivierungsenergie beträgt $75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Das entsprechende Diagramm ist im Bild 5.18 dargestellt.

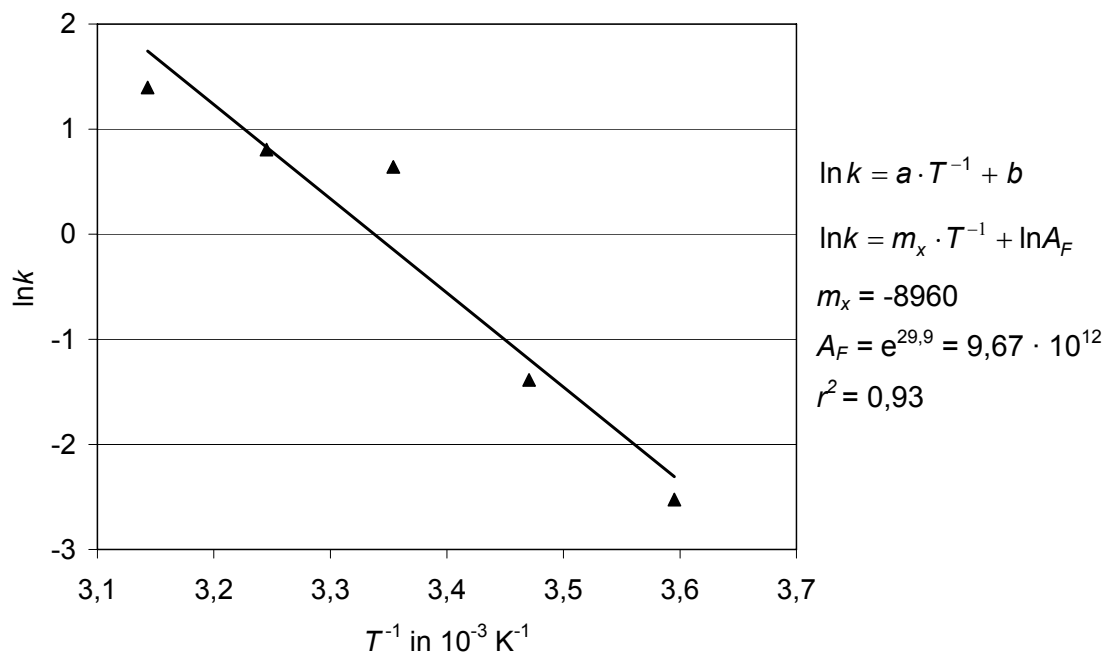


Bild 5.18: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur, entsprechend der Arrhenius-Gleichung (k in min^{-1})
 ($\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 2,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400 \text{ mg}$)

5.3.8 Weiterführende Untersuchungen zur Kinetik

Die Ordnung und die Geschwindigkeitskonstante der katalytischen Reaktion im Festbettreaktor lassen sich durch Bestimmung des Umsatzes bei verschiedenen Kontaktzeiten ermitteln. Diese können durch Variation des Durchflusses wie bei den bisherigen Versuchen oder mittels unterschiedlich langer Säulen eingestellt werden. In diesem Experiment wurden sechs Säulen hintereinandergeschaltet, dazwischen befand sich immer ein Probenahmegefäß. Der Vorteil der Kaskade ist, dass die Proben für die verschiedenen Kontaktzeiten zum gleichen Zeitpunkt genommen werden können. Hierbei muss sich nur einmal das Gleichgewicht einstellen, so dass ein stationärer Zustand vorliegt. Bei der Durchflussvariation benötigt das System nach jeder Änderung eine gewisse Zeit bis das Gleichgewicht wieder erreicht ist, insbesondere bei sehr geringen Durchflüssen kann das geraume Zeit in Anspruch nehmen. Der Kaskadenversuch ist als der genauere Ansatz anzusehen, konnte jedoch aufgrund des deutlich höheren experimentellen Aufwands nur für den mit CoTPP modifizierten KFA-Katalysator mit Mittelwertwasser durchgeführt werden. Im Anhang 28 ist ein Foto der Anlage und im Bild 5.19 die Abnahme der Sulfidkonzentration mit zunehmender Kontaktzeit zu sehen. Nach Erreichen einer konstanten Sulfidentfernung wurden nach jeder Säule mehrere Proben entnommen, gemittelt und für die Berechnung des k -Wertes verwendet.

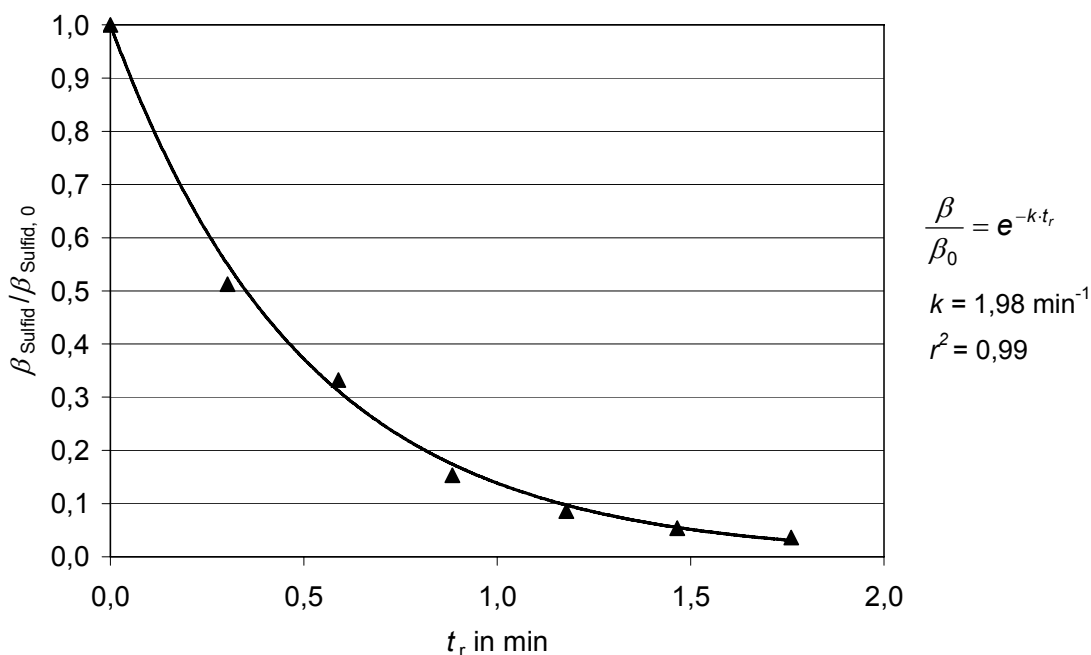


Bild 5.19: Bestimmung der Kinetik der Sulfidoxidation mittels Kontaktzeitvariation durch Veränderung der Säulenlänge
 ($\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 2,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Füllz je Säule}} = 400 \text{ mg}$, $Q = 5,75 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Die Konzentration des Sulfids nimmt exponentiell mit der Zeit ab, was einem Zeitgesetz erster Ordnung entspricht (Abschnitt 2.5). Anhand des Regressionskoeffizienten von 0,97 kann eingeschätzt werden, dass die Sulfidoxidation in ihrer Gesamtheit nach einem formalen Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung verläuft. Die erhaltene Geschwindigkeitskonstante ($k = 2,0 \text{ min}^{-1}$) stimmt gut mit der überein, die für den Säulenversuch mit Mittelwertwasser innerhalb des Faktorplans (Tabelle 5.14) ermittelt wurde ($k = 1,9 \text{ min}^{-1}$).

5.3.9 Katalysatorstabilität

5.3.9.1 Katalysatorstabilität bei schwankender Wasserqualität

Nachdem die grundsätzlichen Einsatzgrenzen des Katalysators hinsichtlich pH-Wert und Temperatur bestimmt wurden, sollte untersucht werden, inwiefern die Aktivität des Katalysators im Falle von stark schwankenden pH-Werten bzw. Temperaturen beeinflusst werden könnte. So wäre beispielsweise eine Verringerung der katalytischen Leistung infolge einer Ablösung aktiver Substanz vom Trägermaterial bei niedrigeren pH-Werten denkbar.

Eine Säule wurde bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ und $\beta_{\text{Sulfid}} = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pH-Wert-Schwankungen im Bereich von 3...11 ausgesetzt. Die Sulfidumsätze (Bild 5.20) stimmen mit den bereits ermittelten Werten aus Tabelle 5.16, in welcher die Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom pH-Wert zusammengestellt sind, gut überein.

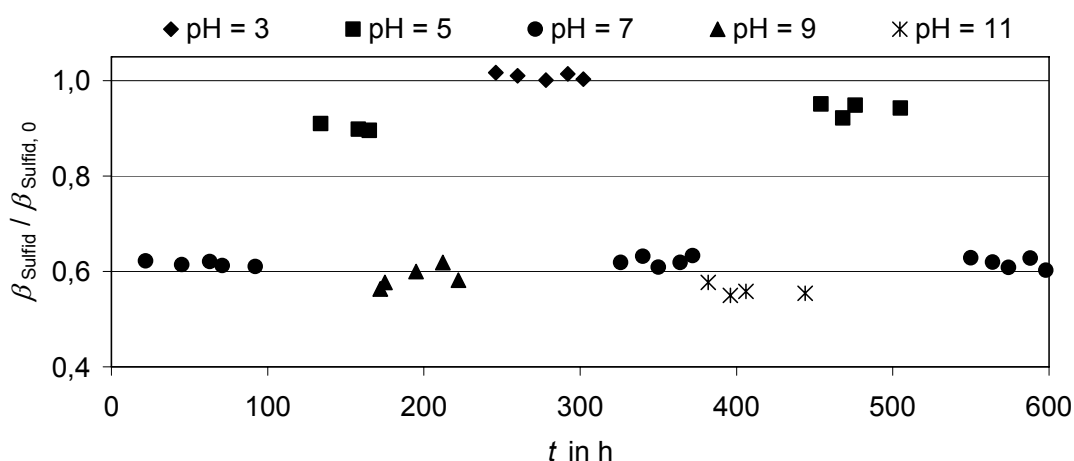


Bild 5.20: Sulfidumsatz bei schwankendem pH-Wert
($\vartheta = 25^\circ\text{C}$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Füll}} = 400 \text{ mg}$, $Q = 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Von besonderer Bedeutung ist jedoch, dass der ursprünglich beobachtete Sulfidumsatz von ca. 40 % bei einem pH-Wert von 7 nach verschiedenen pH-Wert-Änderungen wieder erreicht wird. Die reproduzierbare Aktivität des Katalysators bei schwankenden pH-Werten stellt ein wichtiges Kriterium für den Einsatz in der Praxis dar.

Temperaturschwankungen im Bereich von 5...40 °C sollten keinen Einfluss auf die Stabilität des Katalysators haben, da dieser aufgrund der Pyrolyse unter Stickstoff bei 800 °C gegen Temperatureinflüsse beständig sein müsste. Um dies zu bestätigen, wurde der Sulfidumsatz einer Säule bei pH = 7 und $\beta_{\text{Sulfid}} = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ im oben angegebenen Temperaturbereich untersucht. Die Ergebnisse sind im Bild 5.21 graphisch dargestellt.

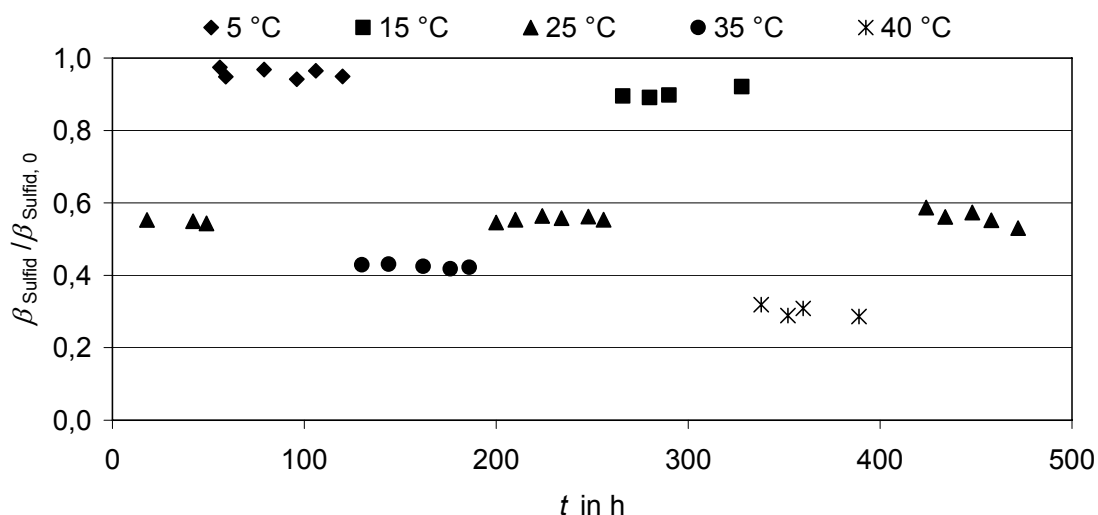


Bild 5.21: Sulfidumsatz bei schwankender Temperatur
(pH = 7, $\beta_{\text{Sulfid, 0}} = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400 \text{ mg}$, $Q = 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Wie erwartet, wurde der zu Versuchsbeginn bei 25 °C bestimmte Sulfidumsatz von ca. 45 % nach allen Temperaturvariationen wieder erreicht. Die einzelnen Ergebnisse entsprechen denen vorangegangener Versuche (Temperatureinfluss auf die Sulfidoxidation, Tabelle 5.17).

Im untersuchten Bereich ist der mit CoTPP modifizierte KFA-Katalysator gegen pH-Wert- als auch Temperaturschwankungen unempfindlich. Die anfänglichen Sulfidumsätze wurden in allen Fällen wieder erreicht.

5.3.9.2 Einfluss von Schwefelablagerungen auf die Langzeitstabilität

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität des Katalysators wurde dessen Fähigkeit zur Sulfidoxidation über einen Zeitraum von 3000 Stunden verfolgt. Da aus den vorangegangenen Versuchen bekannt war, dass sich Schwefel auf der Katalysatoroberfläche ablagerte, sollten die sich ansammelnde Schwefelmenge und die sich eventuell ergebenden Einflüsse auf die Katalysatoraktivität untersucht werden. Hierfür wurden 14 Säulenversuche mit Laufzeiten von 100...3000 Stunden durchgeführt, wobei nach Versuchsende die Filzstücke jeweils verbrannt wurden, um die Menge an akkumuliertem Schwefel zu bestimmen. Das Modellwasser hatte einen pH-Wert von 7, eine

Temperatur von 25 °C und eine Sulfidausgangskonzentration von $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Der Durchfluss betrug $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Der Sulfidumsatz wurde kontinuierlich überwacht und war bei allen untersuchten Säulen über die gesamte Laufzeit konstant. Die Schwefelbeladung der einzelnen Säulen wurde nach der im Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Methode bestimmt. Vor der Schwefel-Analyse durch Verbrennen wurden die Säulen 30 Minuten mit MP-II-Wasser gespült, um Rückstände des Puffers zu entfernen, da dieser durch Auskristallisieren die Massebestimmung verfälschen kann. Vorversuche ergaben, dass hierbei kein Schwefel ausgetragen wurde. Die Ergebnisse sind im Bild 5.22 dargestellt.

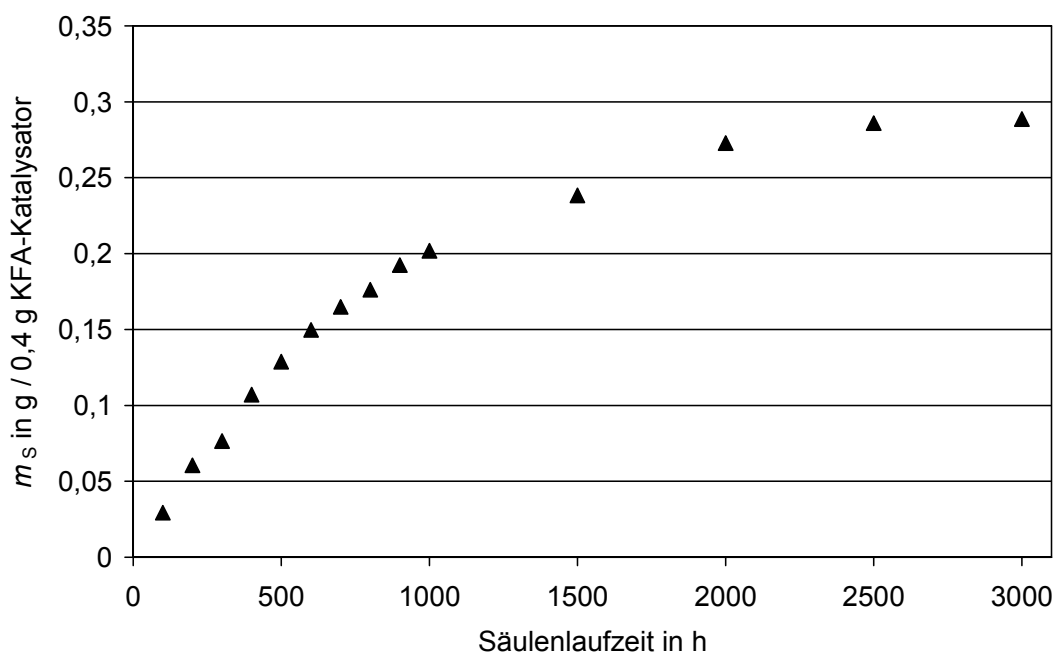


Bild 5.22: Mittlere Schwefelbeladung des Katalysators in Abhängigkeit von der Säulenlaufzeit ($\vartheta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz je Säule}} = 400 \text{ mg}$, $Q = 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Die Schwefelbeladung stieg mit zunehmender Säulenlaufzeit bis zu einem Plateauwert von 0,7 g Schwefel pro 1 g Katalysator an. Der KFA-Filz besteht aus einer offenen faserartigen Struktur und besitzt keine engen Poren wie die Aktivkohle. Trotz einer deutlichen Akkumulation von Schwefel tritt deshalb kein Aktivitätsverlust des KFA-Katalysators auf, da die aktiven Zentren nicht blockiert werden. Die Schwefelkonglomerate können sich auf den Kohlefasern bis zu einer gewissen Größe anreichern, werden dann aber durch das den Filzkörper durchströmende Wasser und durch die dabei auftretenden Scherkräfte wieder ausgetragen. Untersuchungen hinsichtlich der Menge und des zeitlichen Verlaufs des Austrags des kolloidalen Schwefels mit Hilfe der HPLC-Methode (Abschnitt 4.3.1) zeigten, dass der Schwefel nicht kontinuierlich, sondern in unregelmäßigen Abständen in größeren Mengen abgeschert wird

(Anhang 25). Ein Grund könnten hydrodynamische Änderungen sein, die durch die Ablagerungen hervorgerufen werden.

Beim mit Porphyrin modifizierten KFA-Katalysator tritt im Gegensatz zur Aktivkohle (Donner et al., 2006) im untersuchten Zeitraum keine partielle Vergiftung der aktiven Zentren des Katalysators (Porenblockierung) auf. Mehr als 235.000 Bettvolumina konnten durchgesetzt werden, ohne dass sich die Aktivität des neu entwickelten Katalysators auf KFA-Basis verringerte. Der Katalysator kann somit als langzeitstabil bezeichnet werden.

5.3.9.3 Vergleich der Langzeitstabilität von Aktivkohle (F300) und neu entwickeltem Katalysator (KFA+CoTPP)

Um die bisherigen Aussagen zur Langzeitstabilität zu untermauern, erfolgte ein direkter Vergleich zwischen dem mit CoTPP modifizierten KFA-Katalysator und der Aktivkohle F300 (Korngröße 0,3...0,4 mm). Im Bild 5.23 ist der Verlauf der Sulfidentfernung für die mit diesen beiden Materialien gefüllten Säulen sowie zusätzlich für eine mit unbehandeltem Filz gefüllte Säule (Blindversuch) dargestellt. Der Versuch bestätigte die Ergebnisse vorangegangener Experimente.

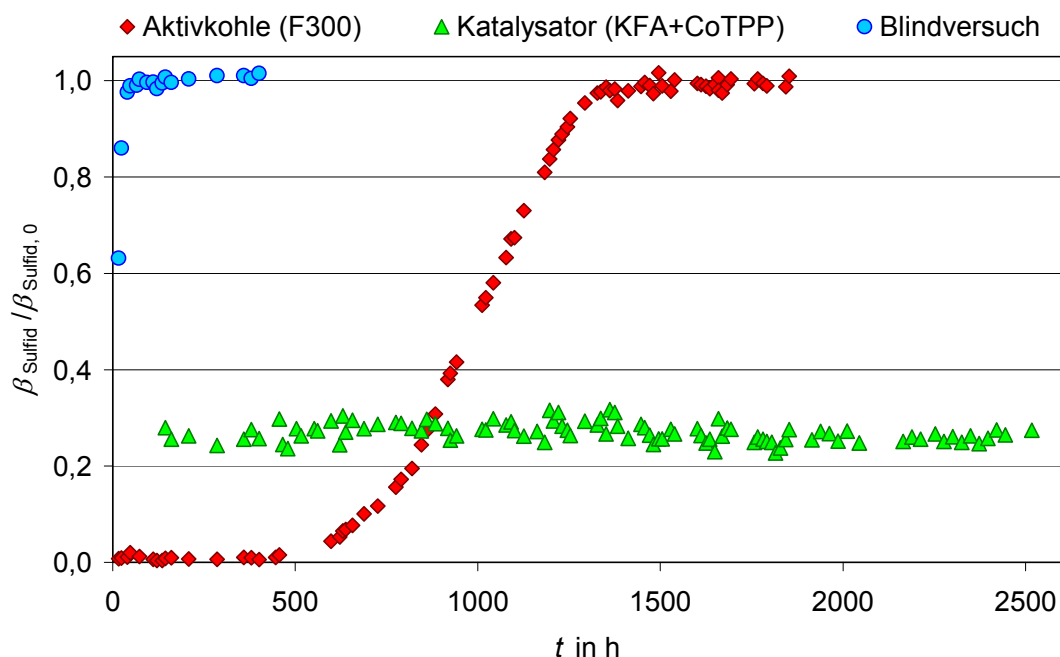


Bild 5.23: Vergleich der Langzeitstabilität des KFA-Katalysators und der Aktivkohle F300
 ($\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz/AK}} = 1\text{ g}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Der modifizierte KFA-Filz oxidierte über die gesamte Laufzeit konstant 75 % des Sulfids. Die Sulfidentfernung entsprach unter Berücksichtigung der längeren Säule (10 cm) der Größenordnung des Mittelwertversuches im Rahmen des Faktorplans (Abschnitt 5.3.4). Mit nur 1 g des Katalysators konnten innerhalb von 2500 Stunden aus 750 Litern Wasser 2,6 g Sulfid entfernt werden, ohne dass sich die Katalysatoraktivität verringerte. Als Oxidationsprodukte entstanden Schwefel, Sulfit, Sulfat und Thiosulfat.

Die Vergiftung der Aktivkohle ist in diesem Experiment besonders gut sichtbar geworden. Bereits nach 450 Stunden begann die Sulfidentfernung mittels Aktivkohle nachzulassen, bis schließlich die Aktivkohle nach 1300 Stunden Laufzeit vollständig erschöpft war. Mit 1 g Aktivkohle konnten lediglich 0,65 g Sulfid entfernt werden. Im vorliegenden Fall wurden 130 Liter Modellwasser aufbereitet, bis 1 % der Sulfidausgangskonzentration am Ende der Säule nachgewiesen wurde. Vorteilhaft bei der Aktivkohle ist allerdings, dass selbst mit geringen Mengen kurzzeitig 100 % des Sulfids entfernt werden können. Neben Schwefel entstand noch Sulfat als Reaktionsprodukt.

Die Ergebnisse belegen, dass der neu entwickelte Katalysator eine erheblich längere Laufzeit als die Aktivkohle besitzt. Durch eine Verlängerung der Säule kann das Sulfid bei sonst gleich bleibenden Bedingungen vollständig entfernt werden. Um beispielsweise 95 % des Sulfids entfernen zu können, müsste eine Säule unter den gegebenen Bedingungen ($\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) und einer Geschwindigkeitskonstante von $1,4 \dots 1,9\text{ min}^{-1}$ zwischen 15 und 20 cm lang sein.

5.3.9.4 Regenerationsversuche

Im Rahmen der Versuche dieser Arbeit wurde keine Verringerung der Aktivität des mit CoTPP modifizierten KFA-Katalysators beobachtet. Dennoch könnte unter bestimmten Bedingungen (extrem lange Laufzeiten, längere Phasen der Stagnation bzw. geringere Fließgeschwindigkeiten) eine Entfernung der auftretenden Schwefelablagerungen notwendig werden. Deshalb wurden Möglichkeiten der Regeneration des Katalysators im Hinblick auf die Schwefelentfernung vom KFA-Filz untersucht. Dafür wurden zwei Säulen nach 100 Stunden Laufzeit mit verschiedenen Lösungsmitteln (Trichlormethan, Ethanol) gespült, um den dort abgelagerten Schwefel vollständig von der Katalysatoroberfläche zu entfernen.

In einem Liter Trichlormethan (Chloroform) können 22,4 g Schwefel gelöst werden. Für die Auflösung der maximal möglichen Schwefelmenge sollten demzufolge die in der Apparatur benötigten 25 mL Trichlormethan ausreichen. Die Säule wurde 4 Stunden im Kreislaufbetrieb gespült. Mittels HPLC-System (Abschnitt 4.3.1) wurde die aus der

Säule entfernte Schwefelmenge (30,8 mg) bestimmt, das entspricht einer Schwefelbeladung der Säule von 7,8 Masse-%.

Bei der Verwendung von Ethanol musste aufgrund der geringeren Löslichkeit (0,51 g Schwefel pro Liter Ethanol) ein größeres Volumen (200 mL) eingesetzt werden, um auch hier den Schwefel möglichst vollständig zu entfernen. Aus demselben Grund wurde die Säule über einen längeren Zeitraum von 24 Stunden im Kreislauf mit Ethanol gespült. Die entfernte Schwefelmenge betrug 31,4 mg und entspricht somit ebenfalls einer Beladung von 7,8 Masse-% Schwefel.

Beide Schwefelmengen bestätigen den nach Abschnitt 5.3.9.2 erwarteten Wert von 7,3 Masse-% nach einer Säulenlaufzeit von 100 Stunden. So kann von einer vollständigen Schwefelentfernung ausgegangen werden.

Im Hinblick auf die technische Verwendbarkeit der Lösungsmittel zur Regeneration muss vor allem darauf geachtet werden, dass die aktive Substanz (CoTPP) nicht von der Katalysatoroberfläche gelöst wird. Beim Einsatz von Trichlormethan scheint ein solcher unerwünschter Effekt aufzutreten, da der Sulfidumsatz unter Verwendung des KFA-Katalysators nach der Regeneration nur noch bei 80 % des Ausgangswertes lag. Anhand der Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass sich Ethanol zur Regeneration des Katalysators bei einer möglichen Verblockung durch Schwefelablagerungen besser eignet. Die Umsatzleistung des KFA-Katalysators verringerte sich im Gegensatz zum Trichlormethan nicht. Auch ist Ethanol leichter technisch zu handhaben, kostengünstiger und weniger gesundheitsgefährdend.

5.3.10 Katalysatorcharakterisierung

Mittels AAS wurde nachgewiesen, dass auf dem KFA-Filz nur relativ wenig Cobalt aufgebracht worden ist (0,003 bis 0,084 %, bezogen auf die Masse des Trägermaterials; vgl. auch Abschnitt 5.3.2.1 und Anhang 24). Aufgrund dieser geringen Cobaltkonzentrationen war eine exakte Charakterisierung der Katalysatoroberfläche nicht möglich. Mittels verschiedener Messverfahren konnten jedoch einige erste Hinweise über die Katalysatorbeschaffenheit gewonnen werden. Um die Art der Cobaltverbindung zu ermitteln, erfolgten Röntgenphasenuntersuchungen. Beugungsreflexe konnten den Substanzen Cobalt(II)-oxid (CoO), Cobalt(III)-oxid (Co_2O_3) und Cobalt-Oxid in Spinellform (Co_3O_4) zugeordnet werden. Das starke Untergrundrauschen, welches durch den amorphen Kohlenstoff des Trägermaterials aus verkohlter Zellulose (KFA) hervorgerufen wird, behindert aber eine zweifelsfreie Identifizierung. Die gemessenen Beugungsreflexe lagen unterhalb von 5 %. Entsprechend der typischen Verfahrensweise zur Auswertung von Röntgenbeugungsdiagrammen gilt, dass solche geringen

Signale nicht zur Auswertung herangezogen werden, da diese im Messfehlerbereich des Gerätes liegen.

Durch die XPS-Messungen wurden auf dem mit CoTPP modifizierten Katalysator sowohl Cobalt als auch Stickstoff nachgewiesen (Anhang 29).

Mittels REM-Aufnahmen konnten Erkenntnisse über die Oberflächenbeschaffenheit gewonnen werden. Außerdem wurden Ablagerungen auf dem KFA-Filz erfasst (Bild 5.24). Diese wurden mittels Röntgenphasenuntersuchungen als Schwefel identifiziert (Anhang 30).

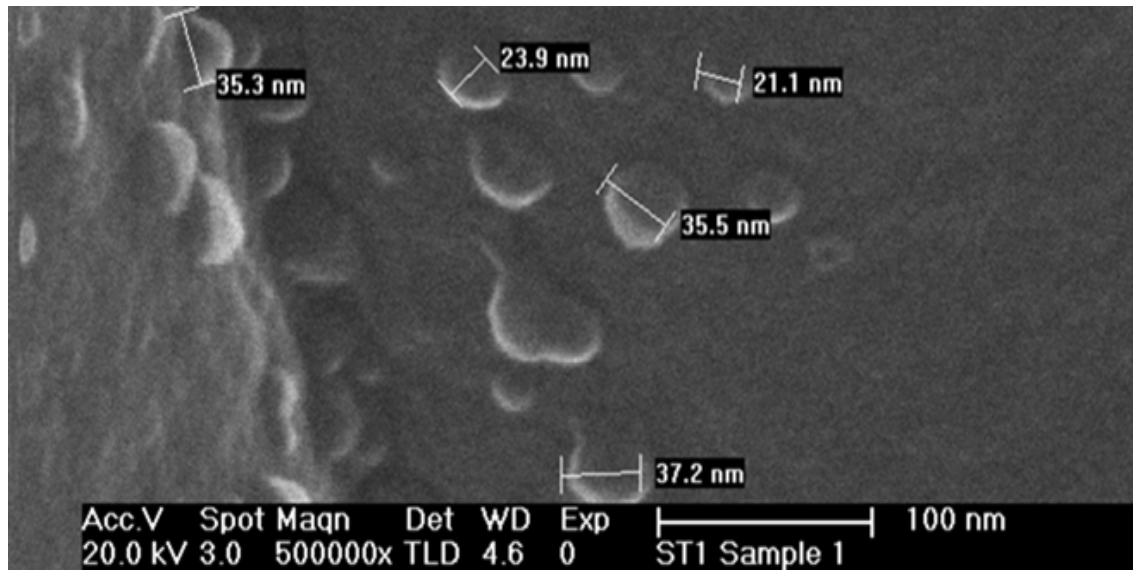


Bild 5.24: REM-Aufnahme von Schwefelablagerungen auf dem KFA-Katalysator

5.3.11 Fazit der Säulenversuche

Bei der Katalysatorherstellung beeinflusst vor allem die Temperatur des Heizvorgangs die spätere Aktivität des Katalysators. Durch eine Erhöhung der Menge an aktiver Substanz auf dem Trägermaterial kann ein Anstieg der Katalysatoraktivität erzielt werden. Die maximal aufbringbare Menge an aktiver Substanz ist durch die Oberfläche des Trägermaterials begrenzt und liegt beim Cobalttetraphenylporphyrin (CoTPP) bei 0,1 mg Cobalt pro 1 m² KFA-Filz.

Der KFA-Filz erwies sich im Vergleich zu Acetylen Black, Anthrazit, Aktivkohle und GFA-Filz als das am besten geeignete Trägermaterial.

Wie bereits bei den Batch-Versuchen nachgewiesen wurde, war CoTPP die Substanz mit der höchsten Aktivität hinsichtlich der Sulfidoxidation.

Bei allen eingesetzten katalytisch wirksamen Substanzen wurde das Sulfid hauptsächlich zum Schwefel oxidiert. Der Anteil an gebildeten Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen betrug maximal 37 %.

Für die Sulfidentfernung mittels Katalysator wurde ein formales Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ermittelt. Für das Mittelwertwasser ($\text{pH} = 7$, $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\beta_{\text{Sulfid}} = 2,5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) betrug die Geschwindigkeitskonstante beim Einsatz von mit CoTPP modifiziertem KFA-Filz ca. 2 min^{-1} .

Die Sulfidumsatzraten nehmen sowohl mit steigendem pH-Wert als auch mit steigender Temperatur zu. Anhand von Untersuchungen zum Einfluss des pH-Werts konnte bestätigt werden, dass der Katalysator nur mit den Sulfid-Spezies HS^- und S^{2-} reagiert. Die Sulfidausgangskonzentration hat im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf den Sulfidumsatz. Keiner der betrachteten Parameter Temperatur ($5\ldots 45\text{ }^{\circ}\text{C}$), pH-Wert ($3\ldots 13$) und Sulfidausgangskonzentration ($1\ldots 4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) bewirkt eine veränderte Verteilung der entstehenden Oxidationsprodukte.

Bei den Untersuchungen zur Langzeitstabilität mit Laufzeiten von mehr als 3000 Stunden kam es beim KFA-Katalysator im Gegensatz zur Aktivkohle zu keiner Blockierung der aktiven Zentren durch gebildeten Schwefel.

5.4 Pilotversuche in der kleintechnischen Versuchsanlage

Die Pilotversuche in der kleintechnischen Versuchsanlage (Abschnitt 3.5.5) dienten zur Überprüfung der praktischen Anwendbarkeit des entwickelten Katalysators. Nachdem die Säule ($l = 31\text{ cm}$, $d = 4,5\text{ cm}$) gefüllt war, wurde die Porosität bestimmt, da diese zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante benötigt wurde. Dies erfolgte mittels Natriumchlorid (NaCl) als Tracer und der Tracer-Impuls-Methode von der ersten bis zur letzten Entnahmehöhe (1 cm bis 29 cm). Eine Leitfähigkeitselektrode detektierte den Durchbruch des Tracers. Im Bild 5.25 ist der aufgezeichnete Kurvenverlauf des Tracer-Versuchs über die gesamte Länge der Säule wiedergegeben.

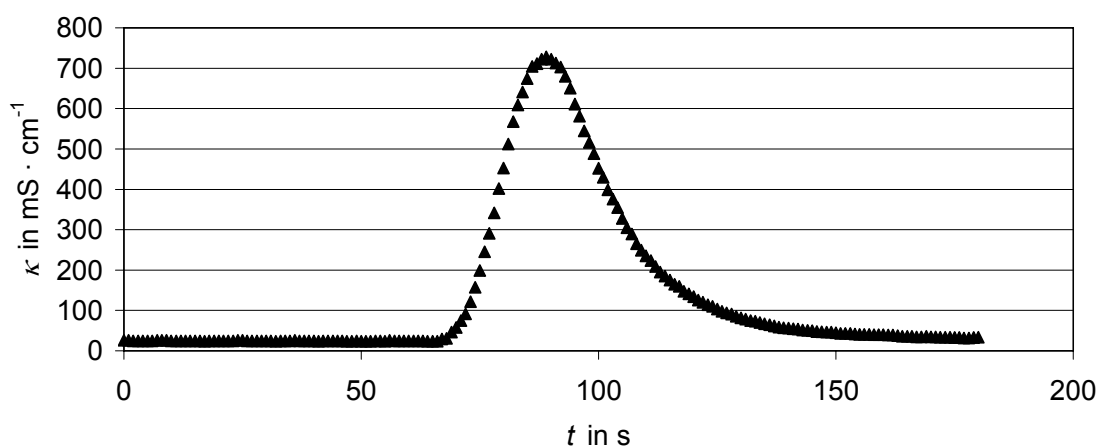


Bild 5.25: Verweilzeitspektrum von NaCl in der kleintechnischen Versuchsanlage ($h = 28\text{ cm}$)

Aus dem Volumenstrom Q ($270 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) und der Säulenquerschnittsfläche A ($15,9 \text{ cm}^2$) wurde die Filtergeschwindigkeit v_f berechnet. Diese betrug für die durchgeführten Experimente $17 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ($10 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$).

$$v_f = \frac{Q}{A} \quad (5.11)$$

Anhand der Filtergeschwindigkeit und der experimentell ermittelten Durchbruchzeit t_D sowie der Höhe des durchströmten Säulenabschnitts h wurde die Porosität ε ermittelt.

$$\varepsilon = \frac{(t_D \cdot v_f)}{h} \quad (5.12)$$

Die mittlere Porosität für die gesamte Säulenlänge betrug $\varepsilon = 0,91$. Dieser Wert wurde zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Sulfidoxidation in der kleintechnischen Versuchsanlage verwendet.

Der Verlauf der Sulfidoxidation in Abhängigkeit von der Zeit (Gesamtversuchsdauer 55 Betriebsstunden) in der kleintechnischen Versuchsanlage ist im Bild 5.26 dargestellt. In dieser Zeit wurde das Sulfid, welches als Lösung über eine 2. Pumpe zudosiert wurde, aus ca. einem Kubikmeter modifiziertem Realwasser ($\vartheta = 18,4 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7,3$; $\beta_{\text{DOC}} = 3,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\kappa = 659 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\beta_{\text{Sulfid},0} = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\beta_{\text{Sauerstoff},0} = 6,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) nahezu vollständig entfernt. Weiterhin ist anhand der Abbildung eine Verringerung der absoluten Menge an umgesetztem Sulfid von Horizont zu Horizont in Fließrichtung zu erkennen. Dies entspricht den Erwartungen bei der Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes erster Ordnung.

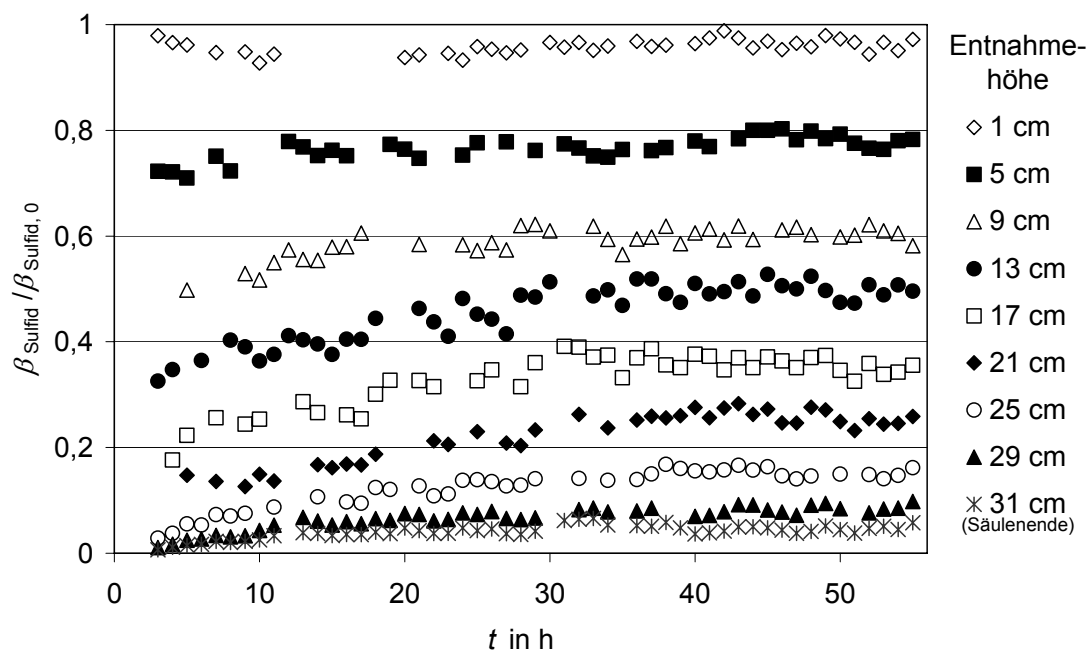


Bild 5.26: Sulfidumsatz an den Probenahmestellen der kleintechnischen Versuchsanlage in Abhängigkeit von der Zeit
($\vartheta = 18,4 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7,3$; $\beta_{\text{Sulfid},0} = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $m_{\text{Filtz}} = 50 \text{ g}$; $Q = 270 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Die Entnahmehöhen sind bestimmten Kontaktzeiten zuzuordnen, die über die Strömungsgeschwindigkeit ermittelt werden können. Aus den gemessenen Konzentrationen und den Kontaktzeiten konnte über eine lineare Regression gemäß Bild 5.27 die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt werden.

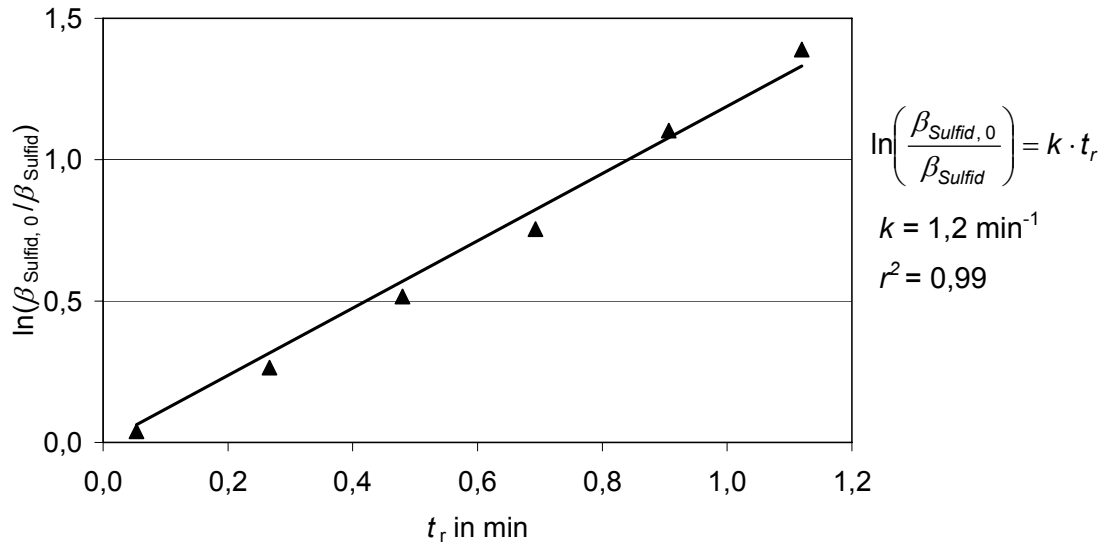


Bild 5.27: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante in der kleintechnischen Versuchsanlage ($\vartheta = 18,4 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7,3$; $\beta_{\text{Sulfid},0} = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $m_{\text{Filz Gesamtlänge}} = 50 \text{ g}$; $Q = 270 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Die Auswertung ergab eine Geschwindigkeitskonstante der katalytischen Sulfidoxidation von $k = 1,2 \text{ min}^{-1}$ ($\vartheta = 18,4 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Geschwindigkeitskonstante entspricht größenordnungsmäßig dem Wert, der unter vergleichbaren Bedingungen in den Versuchen zur Temperaturabhängigkeit der Sulfidumsetzung bestimmt wurde (Abschnitt 5.3.6, Tabelle 5.17). Der etwas erhöhte Wert wird den Wechselwirkungen mit der Matrix des Realwassers zugeschrieben. Eine Bilanzierung der entstehenden Produkte konnte nicht vorgenommen werden, da bereits das verwendete Realwasser eine vergleichsweise hohe Sulfatkonzentration aufwies.

Parallel zur Sulfidmessung erfolgte an jeder Probenahmestelle auch eine Sauerstoffmessung, um die Sauerstoffkonzentration als limitierenden Faktor der Sulfidoxidation auszuschließen. Im Bild 5.28 ist der Verlauf der Sauerstoffkonzentration über die Säulenlänge aufgetragen.

Die Ergebnisse unter Verwendung der kleineren Säulen ($m_{\text{Filz}} = 0,4 \text{ g}$) werden durch die mit der kleintechnischen Versuchsanlage ($m_{\text{Filz}} = 50 \text{ g}$) erhaltenen Resultate bestätigt. Insgesamt konnte damit gezeigt werden, dass der KFA-Filz als Trägermaterial für technische Anwendungen einsetzbar ist.

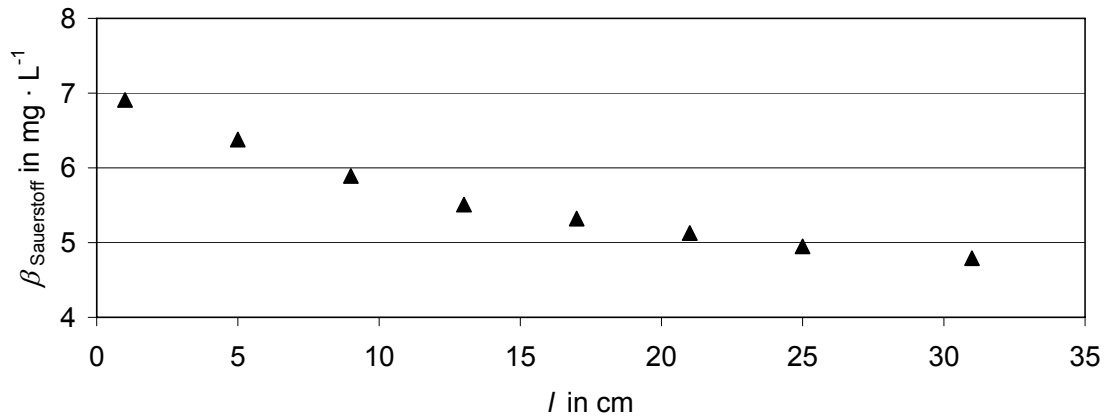


Bild 5.28: Abnahme der Sauerstoffkonzentration über die Säulenlänge der kleintechnischen Versuchsanlage
($\vartheta = 18,4\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 7,3$; $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $m_{\text{Filz}} = 50\text{ g}$; $Q = 270\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

5.5 Sulfidoxidierende Bakterien

Bei den Langzeitversuchen wurde die Entstehung von sulfidoxidierenden Bakterien nachgewiesen, welche sich vorrangig auf dem Filzmaterial aber auch in allen anderen Teilen der Versuchsanlage ansiedelten. Erkannt wurde der Effekt, als der Sulfidabbau in einer Säule, der zunächst ca. 2000 Stunden lang etwa 60 % betrug, in relativ kurzer Zeit auf 100 % anstieg. Dies wurde bis zu diesem Zeitpunkt bei allen vorangegangenen Untersuchungen im Rahmen der Arbeit nicht beobachtet. Die erste Ansiedlung von Mikroorganismen fällt in den Zeitraum, in dem die ersten Säulen durch eine umgestellte Versuchsführung auch über das Wochenende hinweg kontinuierlich betrieben wurden. Im Bild 5.29 ist der Sulfidabbau in einer solchen Säule dargestellt.

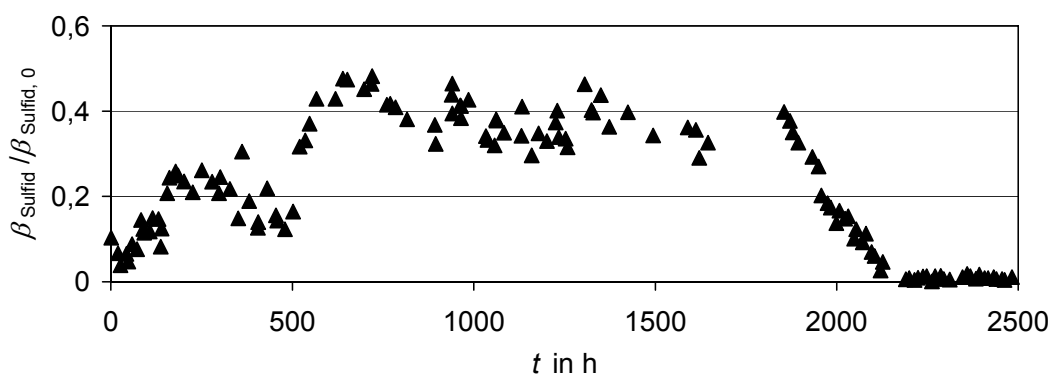


Bild 5.29: Sulfidabbau durch sulfidoxidierende Bakterien
($\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $m_{\text{Filz}} = 1,2\text{ g}$; $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Die angesiedelten Bakterien wandelten das Sulfid vollständig um, wobei wiederum vorrangig Schwefel entsteht. Nach 2500 Stunden wurde der Versuch beendet, um die Filzstücke zu untersuchen.

Die Entwicklung eines Biofilms konnte durch REM-Aufnahmen bestätigt werden. Im Bild 5.30 ist die Biomasse deutlich zu erkennen.

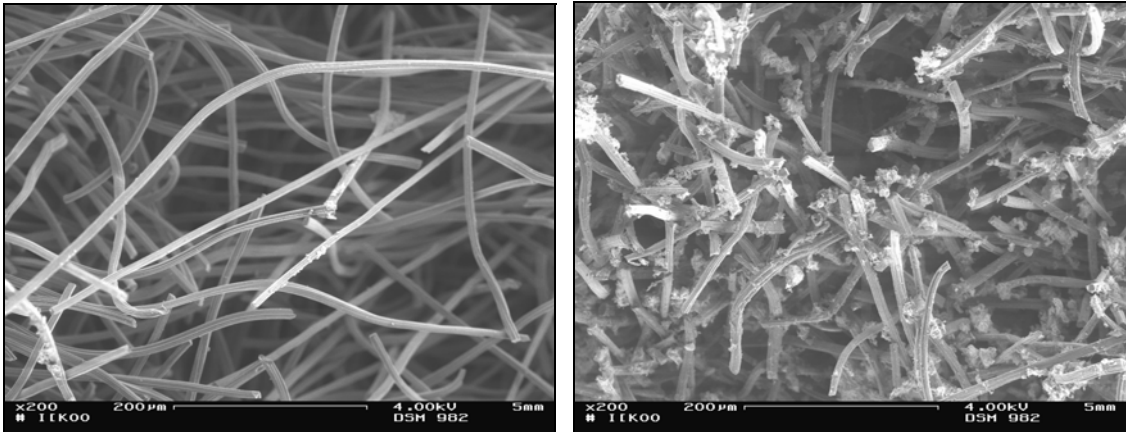


Bild 5.30: Trägermaterial, Vergrößerungen: 1:200 (links: Filz einer Säule ohne mikrobiologischen Bewuchs; rechts: mit Biofilm durchsetzter Filz)

Da somit eine biologische Wasseraufbereitung alternativ zur katalytischen Sulfidentfernung möglich erscheint, erfolgte eine genauere Untersuchung der auf dem Filz ablaufenden mikrobiologischen Prozesse. Durch das verwendete Modellwasser (MP-II-Wasser) waren kaum Nährstoffe im System vorhanden, was die Auswahl an möglichen Bakterien erheblich eingrenzte. Als Nährstoffe lagen nur das Puffergemisch sowie Sulfid und Schwefel vor. Aus diesem Grunde musste es sich um chemolithoautotrophe Bakterien handeln. Diese Bakterien gewinnen ihre komplette Energie aus Reduktions-Oxidations-Mechanismen. Des Weiteren besitzen sie die Fähigkeit, Schwefelwasserstoff oder elementaren Schwefel verwerten zu können. Die überwiegende Menge an Zellkohlenstoff (Biomasse) wird durch die Fixierung von CO_2 erworben.

Über zwei unterschiedliche Verfahren wurde ein Nachweis möglicher intra- und interzellulärer Anhäufungen des Oxidationszwischenproduktes Schwefel durchgeführt. Einerseits war eine außergewöhnlich hohe Schwefelbeladung der ersten Filzstücke am Säulenbeginn durch die in Abschnitt 4.3.2 beschriebene Analytik bestimmt worden. Andererseits wird, wenn kein Sulfid mehr vorhanden ist, der zwischengelagerte Schwefel weiter zu Sulfat oxidiert. Dazu wurde eine Säule, auf der ein Bakterienbewuchs bereits bestand, mit gepuffertem MP-II-Wasser im Kreislauf gespült. Der Anstieg der Sulfatkonzentration ist im Bild 5.31 deutlich zu erkennen.

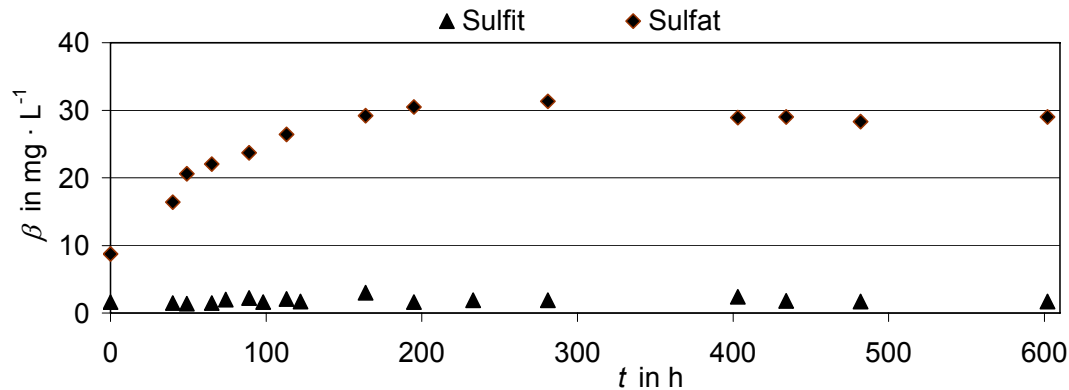


Bild 5.31: Sulfit- und Sulfatkonzentrationen beim Spülen im Kreislauf einer mit Bakterien besiedelten Säule mit gepuffertem MP-II-Wasser ($\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $m_{\text{Filz}} = 400\text{ mg}$, $V = 500\text{ mL}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Eine genaue Bestimmung von Gattung und Art der Bakterien fand am Institut für Mikrobiologie der TU Dresden statt. Die 16S rRNA des mikrobiologischen Bewuchses hat eine sehr große Ähnlichkeit zu RNA-Sequenzen, welche aus Bakterien (*Thiomonas* sp.) in einer Schwefelquelle in Taiwan isoliert wurden (Liao et al., 2005). Die erhaltene RNA-Sequenz deutet auf eine Reinkultur einer noch nicht bestimmten Art von Schwefelbakterien hin. Bemerkenswert ist die Ausbildung einer reinen Population einer einzelnen Gattung. Dieser interessante Aspekt konnte im Rahmen dieser Arbeit leider nicht weiter verfolgt werden.

5.6 Vor- und Nachteile des neu entwickelten Katalysators

Abschließend soll der neu entwickelte Katalysator hinsichtlich seiner Vor- und Nachteile beurteilt werden.

Prinzipiell ist der Katalysator mit KFA-Filz als Träger zur katalytischen Oxidation des Sulfids geeignet. Die Umsetzung erfolgt – ähnlich wie bei der Aktivkohle – überwiegend zum Schwefel. Gegenüber der Aktivkohle besitzt er jedoch den Vorteil, dass keine Verblockung erfolgt, so dass deutlich längere Reaktorlaufzeiten realisiert werden können. Eine ständige Regenerierung wie beim Einsatz von Aktivkohle ist nicht notwendig.

Für die dezentrale Wasseraufbereitung an den Brunnen in Israel ist der entwickelte Katalysator sehr gut geeignet, da er einfach als Festbettreaktor mit geringem Bedienungsaufwand eingesetzt werden kann.

Eine Kombination mit den bereits vorhandenen Belüftungsanlagen, die allein nicht ausreichend sind, wird als eine sinnvolle Lösung zur Sulfidentfernung erachtet.

Nachteilig beim Katalysator sind die relativ hohen Material- und Herstellungskosten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit, die im Zusammenhang mit einem deutsch-israelischen Forschungsprojekt entstand, sollte ein neues Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Rohwässern entwickelt und durch systematische Laborversuche erprobt und optimiert werden.

Da andere Verfahren wie Belüftung, nasschemische Oxidation oder Fällung als ineffizient oder zu kostenintensiv eingestuft wurden, sollte die oxidative Umsetzung des Sulfids auf katalytischem Wege erfolgen.

Von Seiten der Projektpartner an der Hebrew University in Jerusalem wurde das Konzept entwickelt, bestimmte N_4 -Chelate, sogenannten Porphyrine bzw. Phthalocyanine, die bereits erfolgreich zur Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen eingesetzt werden, als katalytisch aktive Substanzen bei der Sulfidoxidation zu nutzen. Da für den technischen Einsatz die heterogene Katalyse die günstigste Variante darstellt, sollten die aktiven Substanzen auf einen Feststoffträger aufgebracht werden. Zunächst stand hierzu mit Acetylen Black ein Kohlenstoffträgermaterial zur Verfügung, welches allerdings eine sehr geringe Teilchengröße aufwies.

Diese katalytisch aktiven Substanzen wurden in der vorliegenden Arbeit bezüglich ihrer Wirksamkeit charakterisiert. Mit Hilfe von Batch-Versuchen konnte eine grundsätzliche Eignung der ausgewählten aktiven Substanzen festgestellt werden, wobei insbesondere mit Cobalttetraphenylporphyrin eine sehr effektive Sulfidoxidation erfolgte. Die Sulfidumsetzung lief sowohl bei höheren pH-Werten als auch mit zunehmender Temperatur schneller ab. Mit Aktivkohle konnte ebenfalls eine katalytische Sulfidumsetzung erzielt werden, jedoch lag die Aktivität hier im Vergleich zum Cobalttetraphenylporphyrin deutlich niedriger.

Die Untersuchungen zeigten, dass Acetylen Black aufgrund der sehr geringen Teilchengröße technisch kaum einsetzbar ist, weshalb weitere Trägermaterialien erprobt wurden. Im Gegensatz zu Aktivkohle oder Anthrazit erwiesen sich Weichfilze, insbesondere der Sigratherm Kohlenstoff-Weichfilz, als sehr gut geeignete Trägermaterialien. Der Herstellungsprozess wurde dahingehend optimiert, dass der resultierende Katalysator eine große Wirksamkeit zur Sulfidoxidation und eine hohe Langzeitstabilität bei möglichst geringem technischem Aufwand aufweist.

Um die Sulfidoxidation verstärkt in Richtung des gewünschten Sulfats zu lenken, wurden sowohl verschiedene aktive Substanzen getestet als auch unterschiedliche

Prozessparameter optimiert. Dennoch entstand bei allen eingesetzten Katalysatoren stets vorrangig Schwefel, gebildete Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen wie Sulfat und Thiosulfat waren von untergeordneter Bedeutung.

Beim Einsatz von Aktivkohle lagerte sich der gebildete Schwefel in den Porenräumen ab, was zu einer erheblichen Verringerung der katalytischen Aktivität führte. Dagegen wurde unter Verwendung des modifizierten Filzmaterials auch bei sehr langen Laufzeiten (bis 3000 Stunden) keine Abnahme der katalytischen Wirksamkeit beobachtet. Durch diese Katalysatormatrix konnte somit die Deaktivierung des Katalysators durch elementaren Schwefel verhindert werden.

Bei abschließenden Versuchen unter Verwendung einer kleintechnischen Versuchsanlage konnte gezeigt werden, dass der Katalysator für den großtechnischen Einsatz geeignet ist. Das Ziel, einen effizienten, technisch einsetzbaren Katalysator zur oxidativen Sulfidentfernung aus Wässern zu entwickeln, wurde somit erreicht.

Weiterführende Experimente in einer Pilotanlage in einem Wasserwerk in Israel wären wünschenswert, um das hier entwickelte Katalysatorsystem unter Realbedingungen zu testen.

Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur der aktiven Substanz auf dem KFA-Trägermaterial nach dem Heizvorgang werden empfohlen, da die Pyrolyse mit diesen Erkenntnissen weiter optimiert werden könnte, was wiederum eine mögliche Senkung der Herstellungskosten des Katalysators nach sich ziehen würde.

Bei Langzeituntersuchungen wurde die Ansiedlung von sulfidoxidierenden Bakterien im Reaktor registriert, was zu einer Verbesserung der Sulfidentfernung führte. Da trotz dieser Biofilmbildung auch nach längerem Betrieb keine Blockierung der Säulen beobachtet wurde, sollten weiterhin die Einsatzmöglichkeiten eines separaten biologischen Filters zur Sulfidentfernung bei der Wasseraufbereitung sowie in Kombination mit dem neu entwickelten Katalysator untersucht werden.

Literatur

Adams, D. D.; Ochola, S. O.:

A review of sediment gas cycling in lakes with reference to Lake Victoria and sediment gas measurements in Lake Tanganyika. The East African Great Lakes: Limnology, Palaeolimnology and Biodensity, Kluwer Academic Publishers, **2002**, 277-305

AMT Analysenmesstechnik GmbH:

Allgemeine Informationen zum amperometrischen H₂S-Mikrosensor. Produktinformation, **2001**

Andreev, A.; Khristov, P.; Losev, A.:

Catalytic oxidation of sulphide ions over nickel hydroxides. Applied Catalysis B, 7, **1996**, 225-235

Atkins, P. W.:

Kurzlehrbuch Physikalische Chemie. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **2000**

Avrahami, M.; Golding, R. M.:

The oxidation of the sulphide ion at very low concentrations in aqueous solutions. Journal of the Chemical Society A 3, **1968**, 647-651

Bagotzki, W. S.; Tarasjewitsch, M. R.; Radjuschkina, K. A.; Levina, O.A.; Andrusyova, S. I:

Electrocatalysis of the oxygen reduction process on metal chelates in acid electrolyte. Journal of Power Sources, 2, **1977**, 223-240

Bak, F.; Pfennig, N.:

Chemolithotrophic growth of Desulfovibrio sulfodismutans sp. Nov. by disproportionation of inorganic sulfur compounds. Archives of Microbiololy, 147, **1987**, 184-189

Bandemer, H.; Bellmann, A.:

Statistische Versuchsplanung. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Leipzig **1994**

Biesaga, M.; Pyrzynska, K.; Trojanowicz, M.:

Porphyrins in analytical chemistry. A Review. Talanta, 51, **2000**, 209-224

Brezonik, P. L. W.:

Chemical kinetics and process dynamics in aquatic systems. CRC Press, USA, **1994**

Bringmann, G.:

Mikrobiologie des Wassers. Handbuch der Lebensmittelchemie, Springer Verlag, Heidelberg, **1970**, 119-162

Chen, K. Y.; Morris, J. C.:

Kinetics of oxidation of aqueous sulphide by O₂. Environmental Science and Technology, 6, **1972a**, 529-537

Chen, K. Y.; Morris, J. C.:

Oxidation of sulphide by O₂: catalysis and inhibition. Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers, SA1, **1972b**, 215-227

Chen, S.-M.; Chiu, S.-W.:

The catalytic and photocatalytic autoxidation of S_x²⁻ to SO₄²⁻ by water-soluble cobalt porphyrin. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 166, **2001**, 243-253

Chiodini, G.; Cioni, R.; Frullani, A.; Guidi, M.; Marini, L.; Prati, F.; Raco, B.:

Fluid geochemistry of Montserrat Island, West Indies. Bulletin of Volcanology, 58, **1996**, 380-392

- Cline, J. D.; Richards, F. A.:
Oxygenation of hydrogen sulphide in seawater of constant salinity, temperature and pH. *Environmental Science and Technology*, 3, **1969**, 838-843
- Dalai, A. K.; Majumdar, A.; Tollefson, E. L.:
Low temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide in sour produced wastewater using activated carbon catalysts. *Environmental Science and Technology*, 33, **1999**, 224-2246
- De Smul, A.; Verstraete, W.:
The phenomenology and the mathematical modelling of the silicone supported chemical oxidation of aqueous sulfide to elemental sulfur by ferric sulfate. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, **1999**, 456-466
- Dohnalek, D. A.; FitzPatrick, J. A.:
The chemistry of reduced sulfur species and their removal from groundwater supplies. *Journal of American Water Works Association*, 75, **1983**, 298-308
- Donner, J.; Wagener, T.; Börnick, H.; Worch, E.; Goifman, A.; Gun, J.; Lev, O.:
Aufbereitung schwefelwasserstoffhaltiger Wässer durch katalytische Oxidation. *Vom Wasser* 104, **2006**, (2), 17-22
- Dos Santos, A.; Stumm, W.:
Reductive dissolution of iron(III)-(hydr)oxides by hydrogen sulfide. *Langmuir*, 8, **1992**, 1671-1675
- Eremeeva, L. V.; Degterev, A. K.:
Estimation of the upwelling rate of deep waters in the Black Sea from the H₂S vertical distribution. *Physical Oceanography*, 4, **1993**, 85-87
- Erlwein, G.:
Über Trinkwasserreinigung durch Ozon und Ozonwasserwerke. Verlag von F. Leineweber, Leipzig, **1904**
- Ertl, G.:
Reaktionen an Festkörper-Oberflächen. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 98, **1994**, 1413-1420
- Fehlings, M.; Drochner, A.; Vogel, H.:
Katalysatorforschung Heute. *Technische Universität Darmstadt Thema Forschung* 1, **1999**, 136-142
- Giggenbach, W. F.:
Equilibria involving polysulfide ions in aqueous sulphide solutions up to 240 °C. *Inorganic Chemistry*, 13, **1974**, 1724-1730
- Greenberg, A. E.; Clesceri, L. S.; Eaton, A. D.:
Standard methods for the examination of water and wastewater. AWWA, APHA, WEF, 19th Edition, Washington D.C., **1995**, 4-126 – 4-128
- Goifman, A.; Gun, J.; Gitis, V.; Kamysny Jr., A.; Lev, O.; Donner, J.; Börnick, H.; Worch, E.:
Pyrolysed carbon supported cobalt porphyrin: a potent catalyst for oxidation of hydrogen sulfide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54, **2004**, 225-235
- Goifman, A.; Gun, J.; Gelman, F.; Ekelchik, I.; Lev, O.; Donner, J.; Börnick, H.; Worch, E.:
Catalytic oxidation of hydrogen sulfide by dioxygen on CoN₄ type catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63, **2006**, 296-304

- Gojković, S. L.; Gupta, S.; Savinell, R. F.:
Heat-treated iron(III)-tetramethoxyphenyl porphyrin supported on high-area carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction. *Journal of the Electrochemical Society*, 145, **1998**, 3493-3499
- Gun, J.; Modestov, A. D.; Kamysny, A.; Ryzkov, D.; Gitis, V.; Goifman, A.; Lev, O.; Hultsch, V.; Grischek, T.; Worch, E.:
Electrospray ionization mass spectrometric analysis of aqueous polysulfide solutions. *Microchimica Acta*, 146, **2004**, (3-4), 229-237
- Haenni, W.; Rycken, P.; Fryda, M.; Comninellis, C.:
Industrial applications of diamond electrodes. *Semiconductors and Semimetals*, 77, **2004**, 149-196
- Harrup, M. K.; Hill, C. L.:
Polyoxometalate catalysis of the aerobic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur. *Inorganic Chemistry*, 33, **1994**, 5448-5456
- Hem, J. D.:
Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U. S. Geological Survey Water-Supply Paper, 2254, 3. revised printing, Washington D. C., **1989**, 112
- Henshaw, P. F.; Bewtra, J. K.; Biswas, N.:
Extraction of elemental sulfur from an aqueous suspension for analysis by high performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 69, **1997**, 3119-3123
- Herszage, J.; dos Santos Afonso, M.:
The autooxidation of hydrogen sulfide in the presence of hematite. *Colloids and Surfaces A*, 168, **2000**, 61-69
- Hoffman, M. R.:
Kinetics and mechanism of oxidation of hydrogen sulfide by hydrogen peroxid in acidic solutions. *Environmental Science and Technology*, 11, **1977**, 61-66
- Hoffman, M. R.; Lim, B. C.:
Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfide by oxygen: catalysis by homogeneous metal phthalocyanine complexes. *Environmental Science and Technology*, 13, **1979**, 1406-1414
- Homer: *Odyssee*. Buch 22, 481, **ca. 800 v. Chr.**
- Hultsch, V.; Grischek, T.; Wolff, D.; Gun, J.; Worch, E.:
Katalytische Oxidation von Sulfid bei der Trinkwasseraufbereitung: Aktivkohle als Katalysator. *Vom Wasser*, 97, **2001**, 115-124
- Hultsch, V.; Grischek, T.; Worch, E.:
Untersuchung der Bedeutung von Polysulfiden für die Trinkwasseraufbereitung. Abschlussbericht zum BMBF-Forschungsprojekt 02WT9962/6, **2003**, 7
- Iliev, V.; Prahov, L.; Bilyarsha, L.; Fisher, M.; Schulz-Ekloff, G.; Wöhrle, D.; Petrov, L.:
Oxidation and photooxidation of sulfide and thiosulfate ions catalyzed by transition metal chalcogenides and phthalocyanines complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 151, **2000**, 161-169
- Ilinitch, O. M.; Vetchinova, Y. S.:
Membrane assisted liquid phase catalytic oxidation of sulfides. *Catalysis Today*, 25, **1995**, 423-428
- Jahnke, H.; Schönborn, M.; Zimmermann, G.:
Organic dyestuffs as catalysts for fuel cells. *Topics in Current Chemistry*, 61, **1976**, 133-181

Jaouen, F.; Marcotte, S.; Dodelet, J. P.; Lindbergh, G.:
Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of iron acetate adsorbed on various carbon supports. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, **2003**, 1376-1386

Jaouen, F.; Lefèvre, M.; Dodelet, J. P.; Cai, M.:
Heat-treated Fe/N/C catalysts for O₂ electroreduction: Are active sites hosted in micropores? *Journal of Physical Chemistry B*, 110, **2006**, 5553-5558

Jeroschewski, P.; Schmuhl, A.:
Coulometrische Herstellung von Schwefelwasserstoffstandardlösungen. *Rostock Meeresbiologie*, 1, **1993**, 117-122

Jeroschewski, P.; Haase, K.; Trommer, A.; Gründler, P.:
Galvanic sensor for the determination of hydrogen sulphide/sulphide in aqueous media. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 346, **1993**, 930-933

Jeroschewski, P.; Haase, K.; Trommer, A.; Gründler, P.:
Galvanic sensor for determination of hydrogen sulfide. *Electroanalysis*, 6, **1994**, 769-772

Jeroschewski, P.; Braun, S.:
A flow analysis system with an amperometric detector for the determination of hydrogen sulphide in waters. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354, **1996a**, 169-172

Jeroschewski, P.; Steuckart, C.; Kühl, M.:
An amperometric microsensor for the determination of H₂S in aquatic environments. *Analytical Chemistry*, 68, **1996b**, 4351-4357

Jeroschewski, P.; Schmuhl, A.; Haushahn, P.:
Elektrode und ihre Verwendung zur Herstellung von Schwefelwasserstoff-/Sulfid-Standardlösungen und Verfahren zur Regenerierung der Elektrode. *Patentschrift DE 4244428C2*, **1998**

Kattan, Z.:
Effects of sulphate reduction and geogenic CO₂ incorporation on the determination of ¹⁴C groundwater ages – a case study of the Palaeogene groundwater systems in north-eastern Syria. *Hydrogeology Journal*, 10, **2002**, 495-508

Kalvelage, H.; Mecklenburg, A.; Kunz, U.; Hoffmann, U.:
Electrochemical reduction of oxygen at pyrolyzed iron and cobalt N₄-chelates on carbon black supports. *Chemical Engineering and Technology*, 23, **2000**, 803-807

Kotronarou, A.; Hoffmann, M. R.:
Catalytic autoxidation of hydrogen sulfide in wastewater. *Environmental Science and Technology*, 25, **1991**, 1153-1160

Kripylo, P.; Wendlandt, K. P.; Vogt, F.:
Heterogene Katalyse in der chemischen Technik. *Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie*, Leipzig, Stuttgart, **1993**

Ladouceur, M.; Lalande, G.; Guay, D.; Dodelet, J. P.:
Pyrolyzed cobalt phthalocyanine as electrocatalyst for oxygen reduction. *Journal of the Electrochemical Society*, 140, **1993**, 1974-1981

LaMer, V. K.; Kenyon, A. S.:
Kinetics of the formation of monodispersed sulfur sols from thiosulfate and acid. *Journal of Colloid Science*, 2, **1947**, 257-264

- Lamontagne, S.; Hicks, W. S.; Fitzpatrick, R. W.; Rogers, S.:
Sulfidic materials in dryland river wetlands. *Journal of Marine and Freshwater Research*, 57, **2006**, 775-788
- Lever, A. B. P.; Wilshire, J. P.:
Redox potentials of metal phthalocyanines in non-aqueous media. *Canadian Journal of Chemistry*, 54, **1976**, 2514-2516
- Lefers, J. B.; Koetsier, W. T.; Van Swaaij, W. P.:
The oxidation of sulfide in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 15, **1978**, 111-120
- Liao, P.C.; Wang, C. H. T.; Huang, B. H.; Chen, C. H.; Huang, S.:
The microbial community structure of a sulfur spring, Milk Lake in Taiwan and the population genetic structure of the dominant species, *Thiomonas* sp. National Taiwan Normal University, Taipei, **2005**
- Limoni, B.:
Date of H₂S rich wells in Israel. Mekorot Ltd., Nazareth Illit, **1999**
- Mairanovskii, V. G.; Muratov, I. M.:
Porphyrin electrochemistry. IX. Half-wave potentials of porphyrins and their prediction. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 60, 3, **1990**, 672-678
- Marcotte, S.; Villers, D.; Guillet, N.; Roué, L.; Dodelet, J. P.:
Electroreduction of oxygen on Co-based catalysts: Determination of the parameters affecting the two-electron transfer in an acid medium. *Electrochimica Acta*, 50, **2004**, 179-188
- Millero, F. J.:
The thermodynamics and kinetics of the hydrogen sulfide system in natural waters. *Marine Chemistry*, 18, **1986**, 121-147
- Millero, F. J.; Hubinger, S.; Fernandez, M.; Garnett, S.:
Oxidation of H₂S as a function of temperature, pH and ionic strength. *Environmental Science and Technology*, 21, **1987**, 439-443
- Nanba, K.; Matsuo, T.; Nimara, Y.:
Enhancement of sulfide auto-oxidation by metal ion in artificial seawater and seawater which is possible source of aoshio. *Fisheries Science*, 67, **2001**, 14-20
- Neumann, V.:
Untersuchungen zur katodischen Sauerstoffreduktion an N₄-Chelat-modifizierten Oberflächen in sauren Elektrolyten mit Hilfe der Zyklovoltammetrie und der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode. Dissertation, TU Dresden, **1991**
- O'Brien, D. J.; Birkner, F. B.:
Kinetics of oxygenation of reduced sulphur species in aqueous solution. *Environmental Science and Technology* 11, **1977**, 114-1120
- Peiffer, S.; Peters, K.; Frevert, T.:
Ein neues vereinfachtes Eichverfahren der direktpotentiometrischen pH₂S-Meßkette. *Gwf-wasser/abwasser*, 127, **1986**, 31-32
- Peiffer, S.; Frevert, T.:
Potentiometric-determination of heavy metal sulphide solubilities using a pH₂S (Glass|Ag⁰, Ag₂S) electrode cell. *Analyst*, 112, **1987**, 951-954
- Peiffer, S.; dos Santos Afonso, M.; Wehrli, B.; Gächter, R.:
Kinetics and mechanism of the reaction of H₂S with lepidocrocite. *Environmental Science and Technology*, 26, **1992**, 2408-2413

Pilinius (der Ältere): Naturalis Historia. **ca. 79 n. Chr.**

Pippel, W.; Iseke, K.:

Technisch-chemisches Praktikum. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1977**

Schauder, W.:

Microbial Diversity Course. MBL, Woods Hole, **1997**

Scheffler, E.:

Einführung in die Praxis der statistischen Versuchsplanung. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1984**

Scherson, D. A.; Gupta, S. L.; Fierro, C.; Yeager, E. B.; Kordesch, M. E.; Eldridge, J.; Hoffman, R. W.; Blue, J.:

Cobalt tetramethoxyphenyl porphyrin – emission mossbauer spectroscopy and O₂ reduction electrochemical studies. *Electrochimica Acta*, 28, **1983**, 1205

Schmalz, V.; Grischek, T.; Worch, E.:

Eigenschaften, Umwandlungs- und Transportprozesse von Schwefelverbindungen. Handbuch Wasserversorgung und Sulfatbelastung des Grundwassers unter land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen. (Hrsg.: Nestler, W.; Grischek, T.), **2003**, 18-27

Schwarzenbach, G.; Fischer, A.:

Die Acidität der Sulfane und die Zusammensetzung wäßriger Polysulfidlösungen. *Helvetica Chimica Acta* 43, **1960**, 1365-1390

Schwetlick, K.; Dunken, H.; Pretzschner, G.; Scherzer, K.; Tiller, H. J.:

Chemische Kinetik. Lehrwerk Chemie, Lehrbuch 6, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1985**

Smith, K. M.:

Porphyrins and metalloporphyrins. A new edition based on the original volume by J. E. Falk. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, **1975**

Steudel, R.:

Mechanism for the formation of elemental sulfur from aqueous sulfide in chemical and microbiological desulfurization processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35, **1996**, 1417-1423

Stuchinskaya, T. L.; Kundo, N.; Gogina, L.; Schubert, U.; Lorenz, A.; Maizlish, V.:

Cobalt phthalocyanine derivatives supported on TiO₂ by sol-gel processing. Part 2. Activity in sulphide and ethanethiol oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A*, 140, **1999**, 235-240

Tarasevich, M. R.; Radyushkina, K. A. Zhutaeva, G. V.:

Electrocatalysis of the oxygen reaction by pyropolymers of N₄-complexes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 40, **2004**, 1174-1187

Tobler, M.; Schlupp, I.; Heubel, K. U.; Riesch, R.; Garcia de Leon, J. F.; Giere, O.; Plath, M.:

Live on the edge: Hydrogen sulfide and the fish communities of a Mexican cave and surrounding waters. *Extramorphiles*, 10, **2006**, 577-585

TrinkwV:

Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001. Bundesgesetzblatt Teil I Nr. 24, Bonn, 28. Mai **2001**

Trophimov, B.:

Amt für Umwelt und Geologie, Kuban-Kreis, Südrussland, Persönliche Mitteilung, **2005**

von Rad, U.; Berner, U.; Delisle, G.; Dooze-Rolinski, H.; Fechner, N.; Linke, P.; Lückge, A.; Roeser, H. A.; Schmaljohann, R.; Wiedicke, M.:
Gas and fluid venting at the Makran accretionary wedge off Pakistan. *Geo-Marine Letters*, 20, **2000**, 10-19

Wiesener, K.; Fuhrmann, A.:

Die Verwendung von Tetramethoxyphenylporphyrinato-Cobalt-II und seiner Pyrolyseprodukte als Katalysatoren für die katodische Sauerstoffreduktion in sauren Brennstoffzellen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 261, **1980**, 411-424

Worch, E.:

Wasser und Wasserinhaltsstoffe - Eine Einführung in die Hydrochemie. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Leipzig, **1997**

Yamazaki, S.; Yamada, Y.; Ioroi, T.; Fujiwara, N.; Siroma, Z.; Yasuda, K.; Miyazaki, Y.:

Estimation of specific interaction between several Co porphyrins and carbon black: Its influence on the electrocatalytic O₂ reduction by the porphyrins. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 576, **2005**, 253-259

Yao, W.; Millero, F. J.:

The chemistry of the anoxic waters in the Framvaren Fjord, Norway. *Aquatic Geochemistry*, 1, **1995**, 53-88

Yao, W.; Millero, F. J.:

Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater. *Marine Chemistry*, 52, **1996**, 1-16

Zhang, J. Z.; Millero, F. J.:

The products from the oxidation of H₂S in seawater. *Geochimica et Cosmochimica* 57, **1993**, 1705-1718

Zietz, U.:

Die Anwendung chemischer Verfahren zur Vermeidung von Geruchs- und Korrosionsproblemen in Abwassertransportleitungen. *Technisch-wissenschaftliche Schriftenreihe der Abwassertechnischen Vereinigung e.V.*, St. Augustin, Internationaler Workshop in München, **1978**, 125-146

Anhang

Anhang 1: Schema zur Berechnung der Regressionskoeffizienten im normierten System des gemischten Regressionsansatzes	116
Anhang 2: Berechnung des Modellfehlers als Defektquadratsumme des gemischten Regressionsansatzes	116
Anhang 3: Werte der F-Verteilung für eine Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 5\%$	117
Anhang 4: Ausführlicher Waschplan des KFA- und GFA-Trägermaterials	117
Anhang 5: Gekürzter Waschplan des KFA- und GFA-Trägermaterials	117
Anhang 6: Accessoires (Quarzschißchen, Edelstahlbomben, Quarzampulle) zur Katalysatorpyrolyse	118
Anhang 7: Größerer Pyrolyseofen	118
Anhang 8: Batch-Reaktor	119
Anhang 9: Versuchsaufbau der Säulenversuche	119
Anhang 10: Kalibriergerade für photometrische Methylenblaubestimmung	120
Anhang 11: Kalibriergerade des amperometrischen Sensors bei pH = 2	120
Anhang 12: Kalibriergerade des potentiometrischen Sensors bei pH = 7	121
Anhang 13: Bestimmung der Sulfid-, Sulfat- und Thiosulfatkonzentrationen mittels IC	122
Anhang 14: Bestimmung der Sulfid-, Sulfat- und Thiosulfatkonzentrationen mittels IC	122
Anhang 15: Bestimmung der Schwefelkonzentration mittels HPLC	123
Anhang 16: Bestimmung der Schwefelkonzentration mittels HPLC	123
Anhang 17: Parameter der Cobaltbestimmung mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie	124
Anhang 18: Kenndaten schwefelwasserstoffreicher Brunnen in Israel nach Limoni (1999)	124
Anhang 19: Reproduzierbarkeit der k -Wert-Bestimmung im Batch-Versuch	125
Anhang 20: Reproduzierbarkeit der Bestimmung der Reaktionsprodukte im Batch-Versuch	125
Anhang 21: Reproduzierbarkeit der k -Wert-Bestimmung im Säulenversuch	126
Anhang 22: Erhöhung der Cobaltkonzentration durch wiederholtes Tränken mit in Ethanol gelöstem CoTPP und anschließendes Pyrolysieren	127
Anhang 23: Sulfidumsatz in Abhängigkeit von der Anzahl der Tränkvorgänge	127
Anhang 24: Mittlere Cobaltgehalte einzelner Katalysatoren	128
Anhang 25: Zeitlicher Verlauf des diskontinuierlichen Schwefelaustrags über eine Zeit von 24 h	129
Anhang 26: Versuchsaufbau für Kreislaufbetrieb	129

Anhang 27:Test der verwendeten Regressionsansätze auf Adäquatheit	129
Anhang 28:Versuchsaufbau zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	130
Anhang 29:Ergebnisse der XPS-Messung des mit CoTPP modifizierten KFA-Filzes	131
Anhang 30:Röntgenbeugungsdiagramme des mit Schwefel beladenen Katalysators	132
Anhang 31:Zusammenstellung der verwendeten Chemikalien.....	133

Anhang 1: Schema zur Berechnung der Regressionskoeffizienten im normierten System des gemischten Regressionsansatzes

										pH	β_{Sulfid}	ϑ						
										A	B	C	A · B	A · C	B · C	A · B · C		
										G		$f(x)$						
G^T										$G^T G$		$G^T f(x)$						
										$(G^T G)^{-1}$		a_k						
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0,06
-1	-1	0	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0,64
-1	-1	0	1	1	-1	-1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1,90
-1	1	0	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0,05
1	1	0	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	0,67
1	1	0	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	0,28
1	-1	0	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	2,38
1	-1	0	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	0,51
-1	1	0	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2,68
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,16
0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,43
0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,57
0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,47
0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,51
0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,07
0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	0,11
0	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0,03
0,11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,02
0	0,13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,55
0	0	0,13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,07
0	0	0	0	0,13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,68
0	0	0	0	0	0	0	0,13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,06
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,13	0	0	0	0	0	0	0	0	0,38
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,13	0	0	0	0	0	0	0,01
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,13	0	0,00

Anhang 2: Berechnung des Modellfehlers als Defektquadratsumme des gemischten Regressionsansatzes

Wasser	Regressionskoeffizienten								berechnet	gemessen	$(y_{\text{gem}} - y_{\text{ber}})^2$	$\sum (y_{\text{gem}} - y_{\text{ber}})^2$
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7				
	1,02	0,55	0,07	0,68	0,06	0,38	0,01	0,00				
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0,166	0,056	0,012	0,024
2	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0,745	0,636	0,012	0,024
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0,160	0,050	0,012	0,024
4	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	0,780	0,670	0,012	0,024
5	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	0,386	0,276	0,012	0,024
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	2,488	2,378	0,012	0,024
7	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0,622	0,512	0,012	0,024
8	1	1	1	1	1	1	1	1	2,790	2,680	0,012	0,024
MW	1	0	0	0	0	0	0	0	1,017	1,897	0,773	4,641
											0,870	4,834
											RQS	DQS

Anhang 3: Werte der F-Verteilung für eine Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 5\%$

FG2 \ FG1	1	2	3	4	5	6	12	24
1	164,4	99,5	215,7	224,6	230,2	234,0	241,9	219,0
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3
20	4,3	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1

Anhang 4: Ausführlicher Waschplan des KFA- und GFA-Trägermaterials

Lösungsmittel	Eintauchzeit in min	Trockenzeit unterm Abzug in min	Trockenzeit im Trockenschrank in min	Trockenschrank- temperatur in °C
MP-II-Wasser	2 x 60	-	90	120
Tetrahydrofuran	45	30	30	80
MP-II-Wasser	60	-	90	120
Tetrahydrofuran	45	30	30	80
Ethanol	45	30	30	80
Hexan	45	30	45	80
Methanol	45	30	45	80
MP-II-Wasser	60	-	90	120

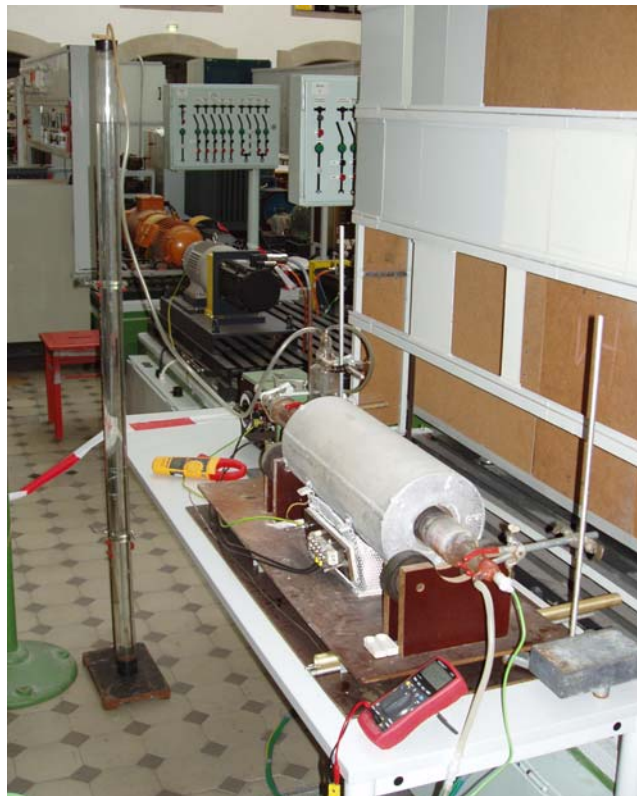
Anhang 5: Gekürzter Waschplan des KFA- und GFA-Trägermaterials

Lösungsmittel	Eintauchzeit in min	Trockenzeit unterm Abzug in min	Trockenzeit im Trockenschrank in min	Trockenschrank- temperatur in °C
MP-II-Wasser	2 · 60	-	60	120
Ethanol	60	30	30	80
MP-II-Wasser	60	-	60	120

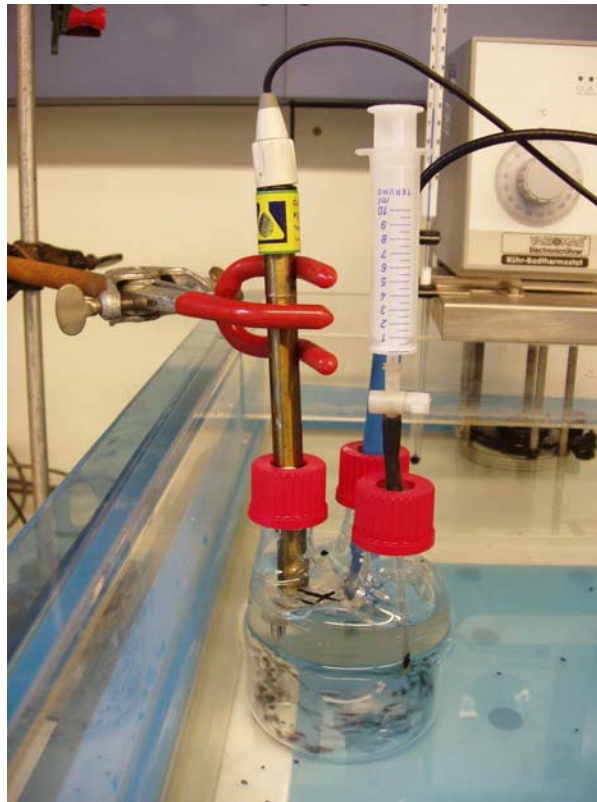
Anhang 6: Accessoires (Quarzscheffchen, Edelstahlbomben, Quarzampulle) zur Katalysatorpyrolyse



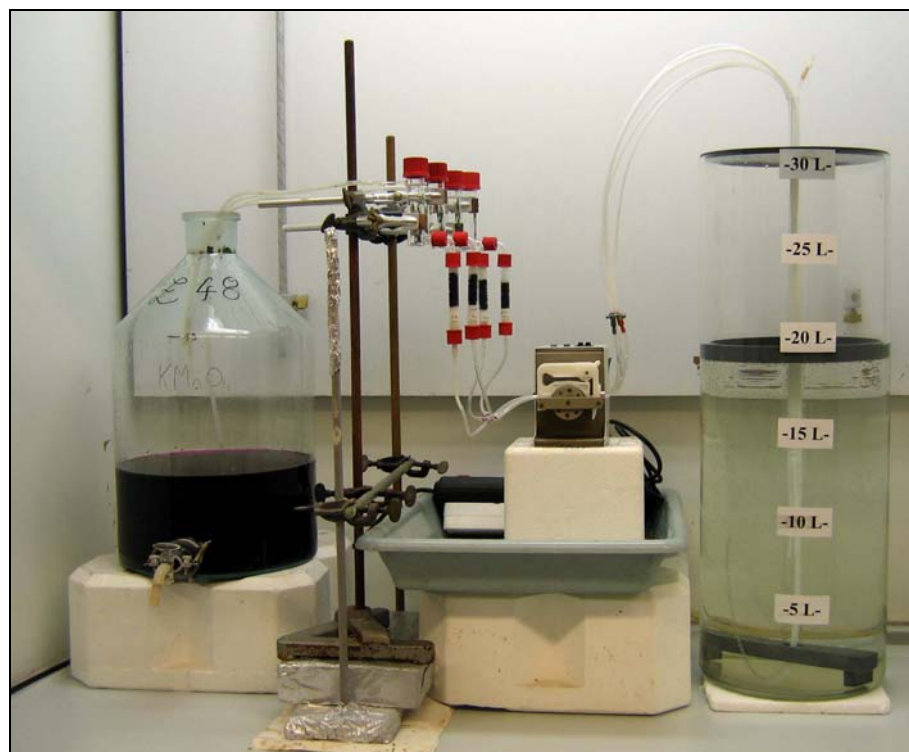
Anhang 7: Größerer Pyrolyseofen



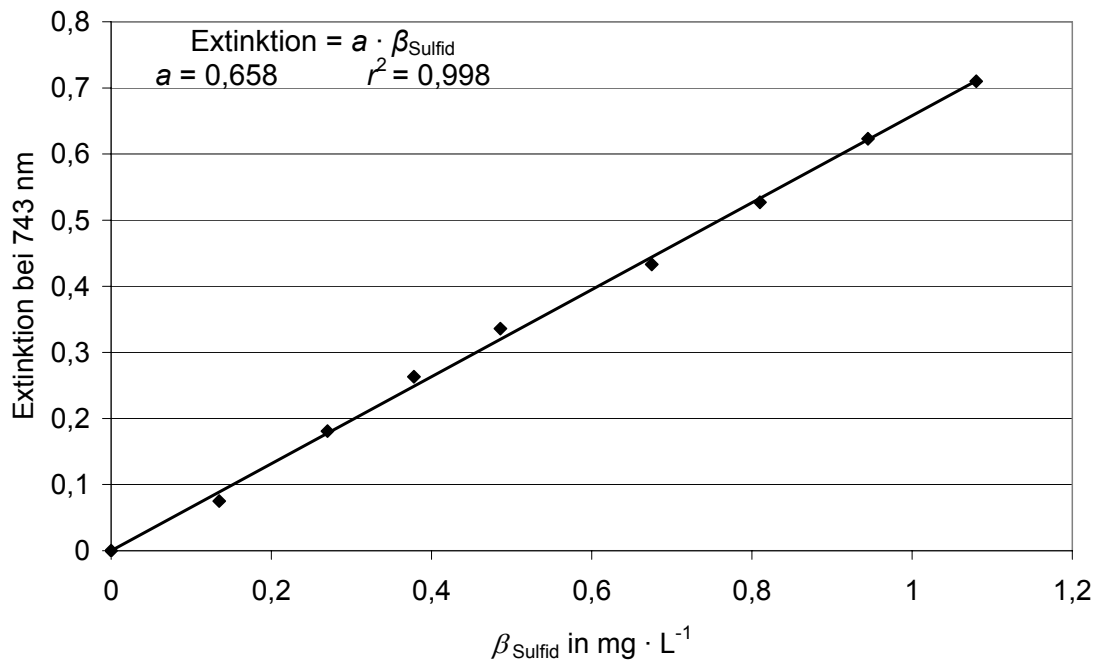
Anhang 8: Batch-Reaktor



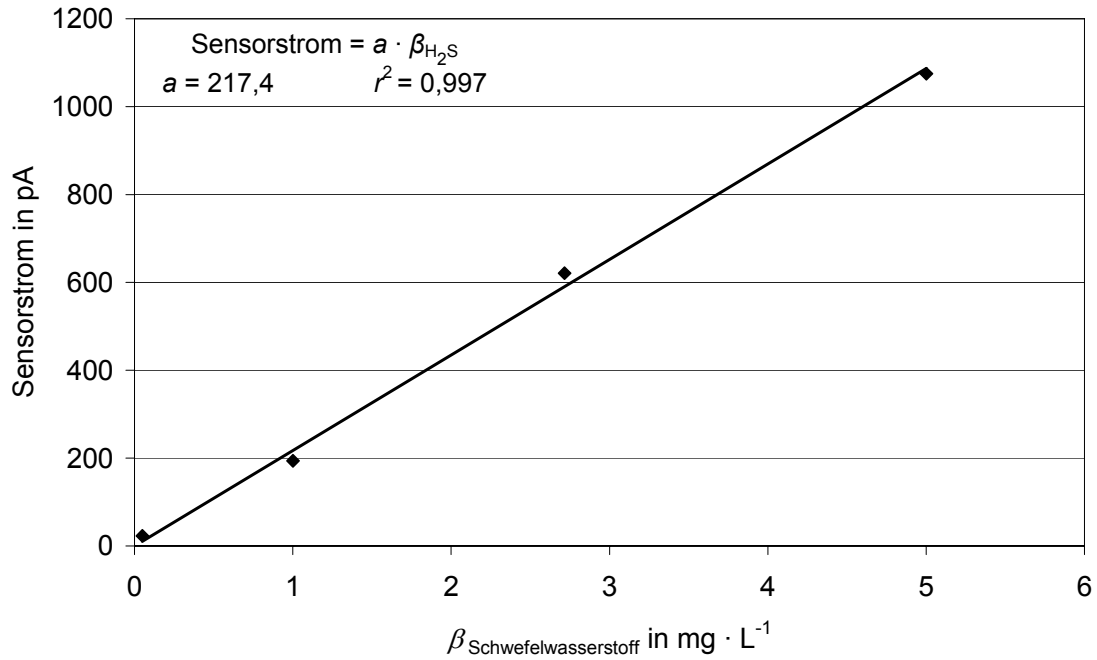
Anhang 9: Versuchsaufbau der Säulenversuche

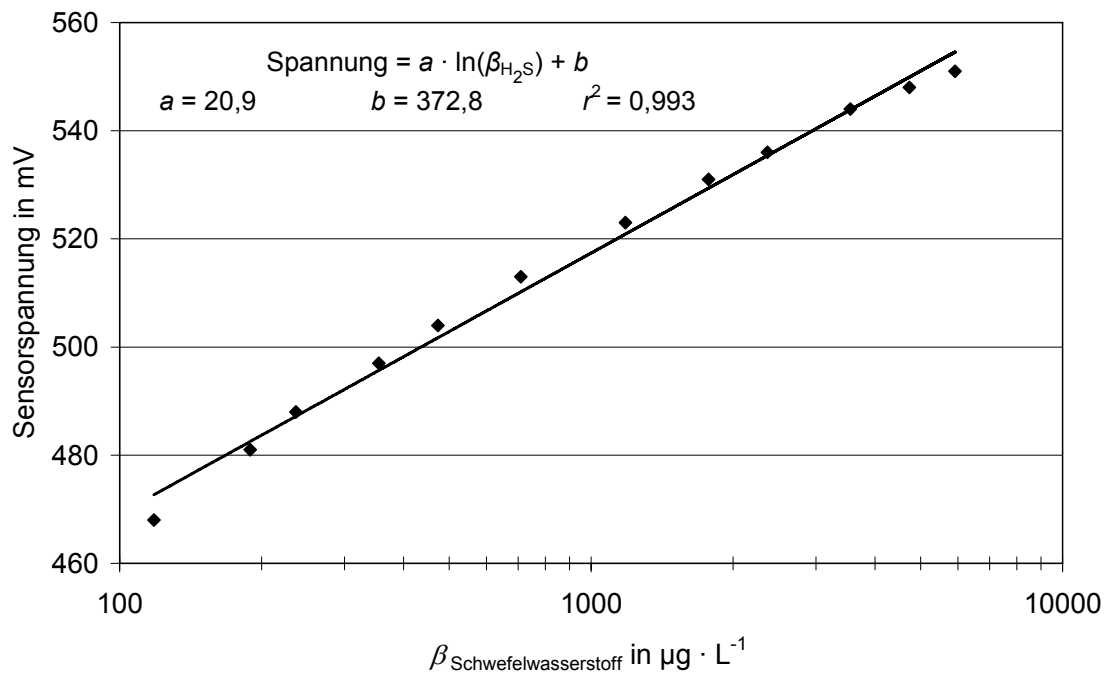


Anhang 10: Kalibriergerade für photometrische Methylenblaubestimmung

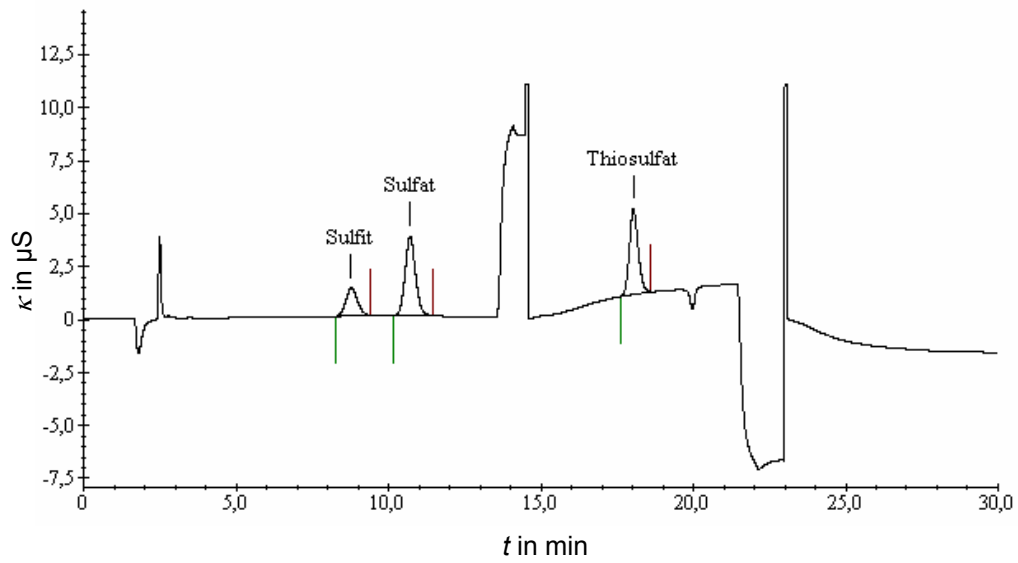


Anhang 11: Kalibriergerade des amperometrischen Sensors bei pH = 2

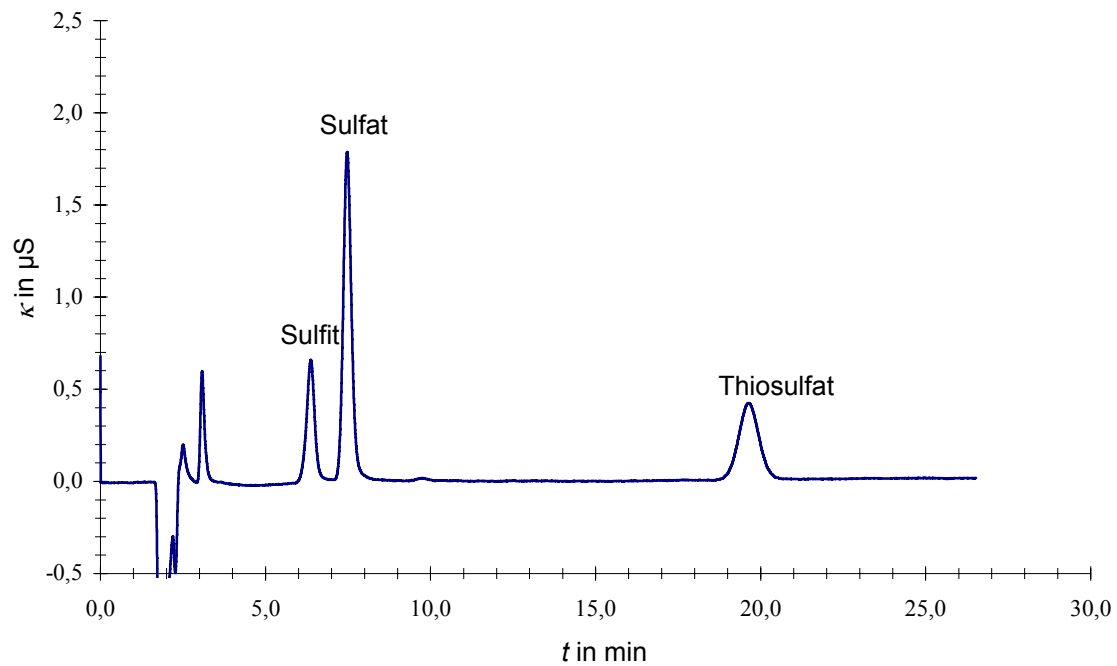


Anhang 12: Kalibriergerade des potentiometrischen Sensors bei pH = 7

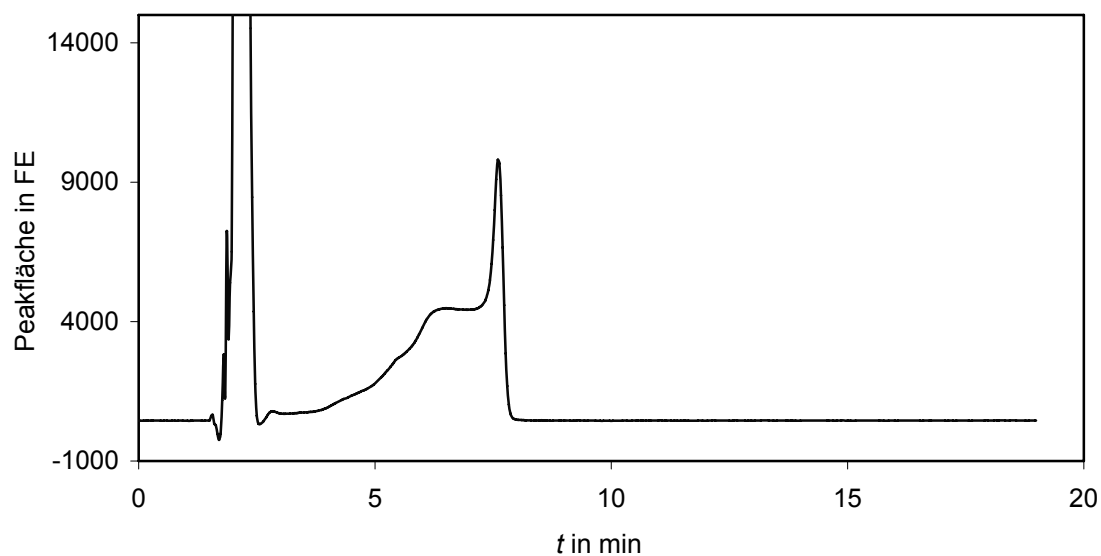
Anhang 13: Bestimmung der Sulfit-, Sulfat- und Thiosulfatkonzentrationen mittels IC
(Beispiel 1)



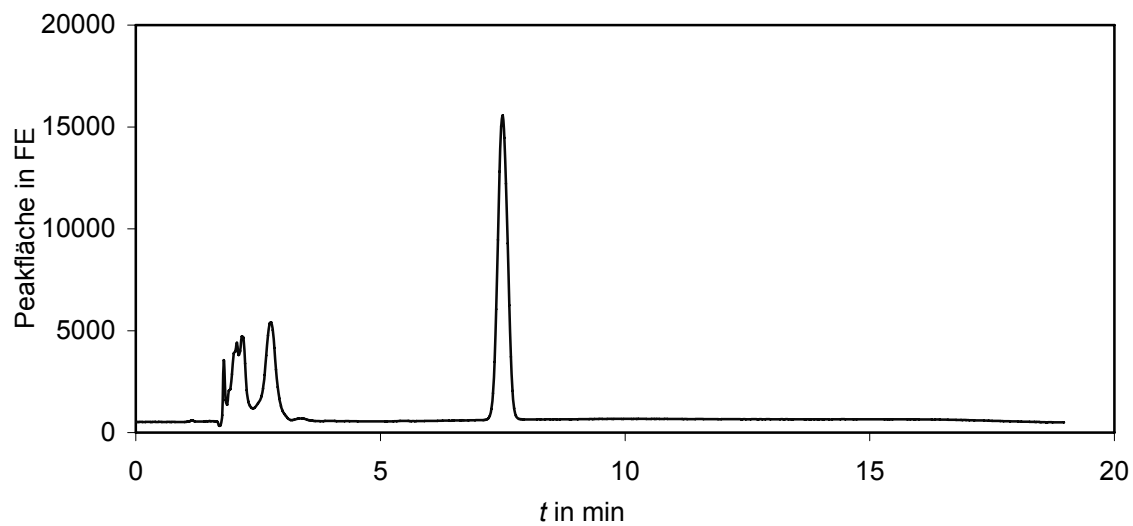
Anhang 14: Bestimmung der Sulfit-, Sulfat- und Thiosulfatkonzentrationen mittels IC
(Beispiel 2)



Anhang 15: Bestimmung der Schwefelkonzentration mittels HPLC
(Beispiel für die Extraktion mit Trichlormethan)



Anhang 16: Bestimmung der Schwefelkonzentration mittels HPLC
(Beispiel für die Extraktion mit Ethanol)



Anhang 17: Parameter der Cobaltbestimmung mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie

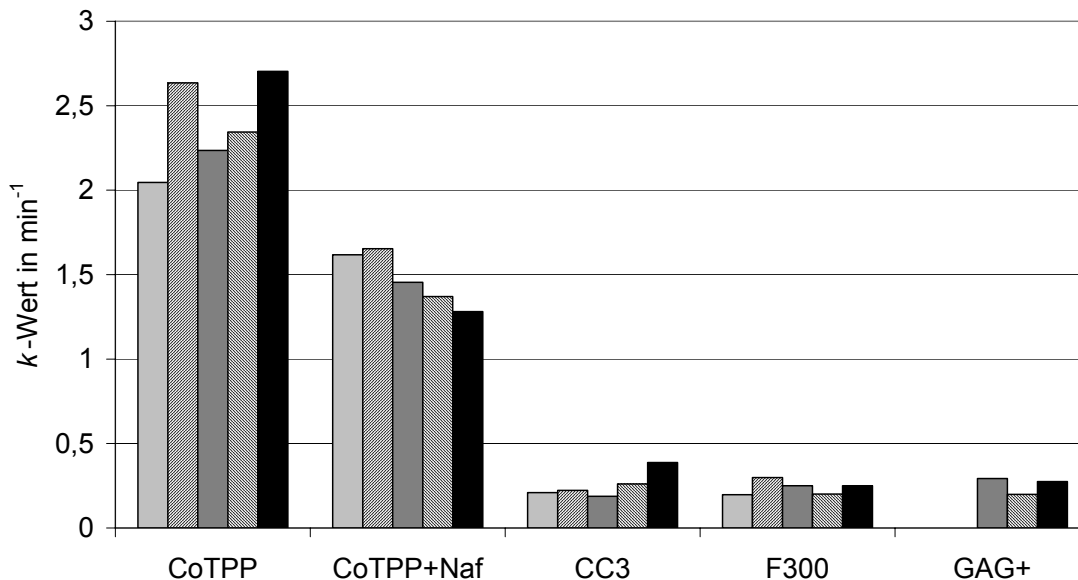
Wellenlänge und relative Intensität des ausgewerteten Peaks	240,7 nm
Spaltbreite	0,5 nm
Stromstärke HKL	5 mA
Art des Rohres / Atomisierungsort	Graphitrohr / Rohrwand
Modifier	Mg(NO ₃) ₂ (25 g·L ⁻¹)
injiziertes Modifiervolumen	5 µL
injiziertes Probevolumen	20 µL
Ofenprogramm (Temperatur / Heizrate, Haltezeit)	
Trocknen der Probe	105 / 37 K · s ⁻¹
Pyrolyse	1050 / 4,4 K · s ⁻¹
Nullabgleich	1050 / 5 s
Atomisierung	2200 / 3,8 K · s ⁻¹
Ausheizen	2300 / 4,1 K · s ⁻¹

Anhang 18: Kenndaten schwefelwasserstoffreicher Brunnen in Israel nach Limoni (1999)

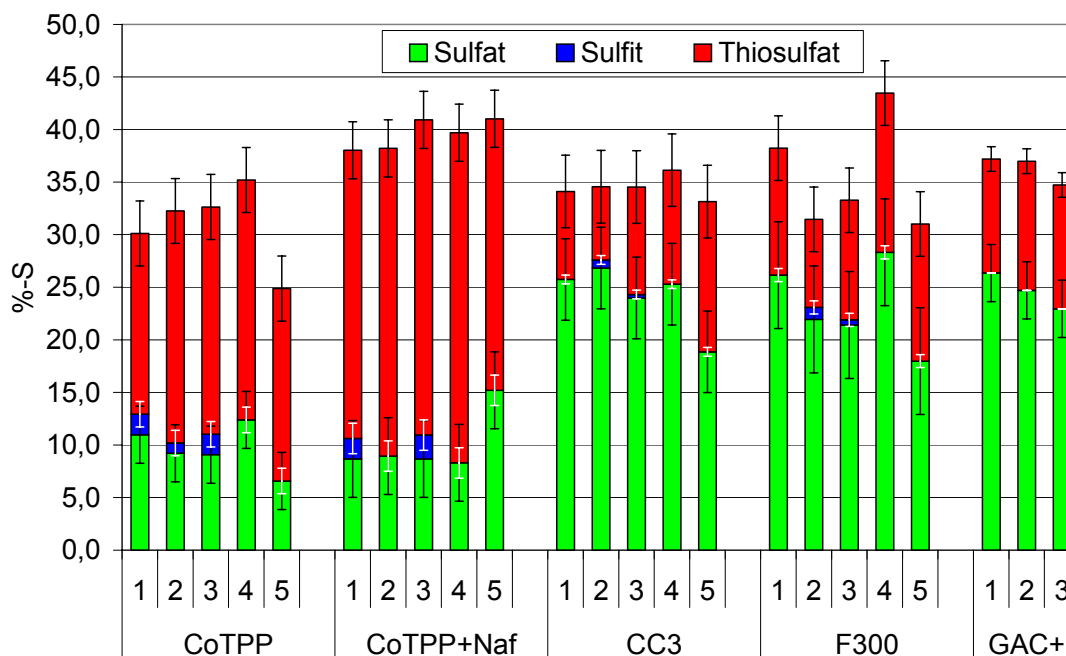
Parameter	Wertebereich
pH-Wert	6,5...7,4
β_{Sulfid} in mg·L ⁻¹	0,05...5
ϑ in °C	22...30

Anhang 19: Reproduzierbarkeit der k -Wert-Bestimmung im Batch-Versuch
($\text{pH} = 7$; $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\beta_{\text{Sulfid}} = 2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

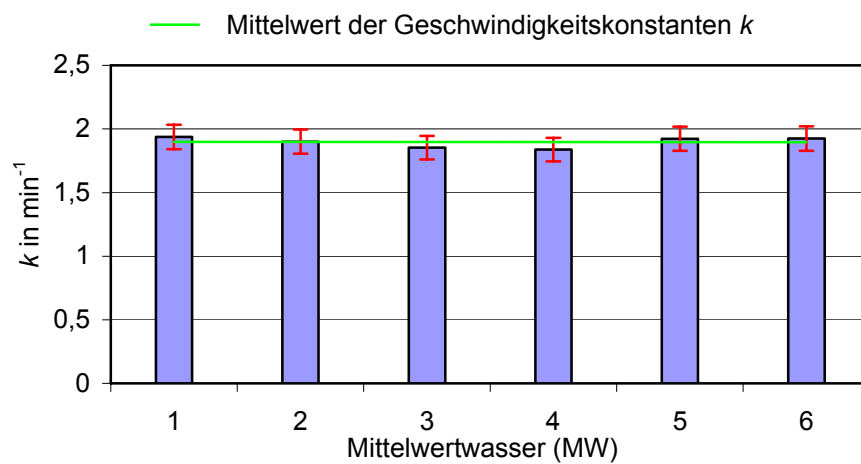
■ Wiederholung 1 ■ Wiederholung 2 ■ Wiederholung 3 ■ Wiederholung 4 ■ Wiederholung 5



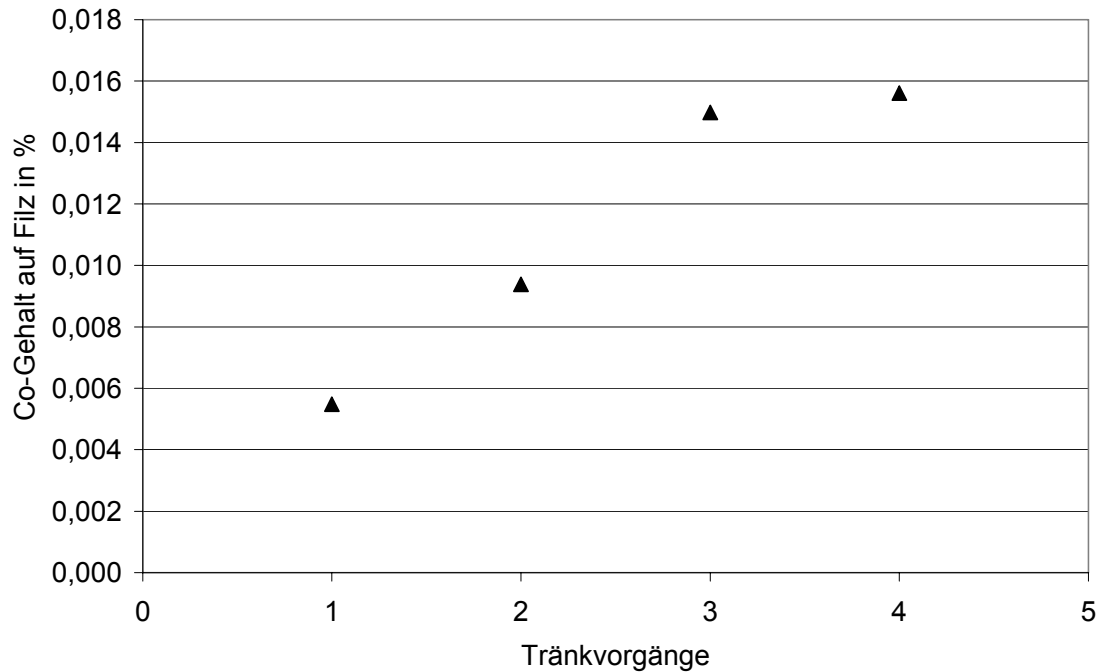
Anhang 20: Reproduzierbarkeit der Bestimmung der Reaktionsprodukte im Batch-Versuch
($\text{pH} = 7$; $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\beta_{\text{Sulfid}} = 2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)



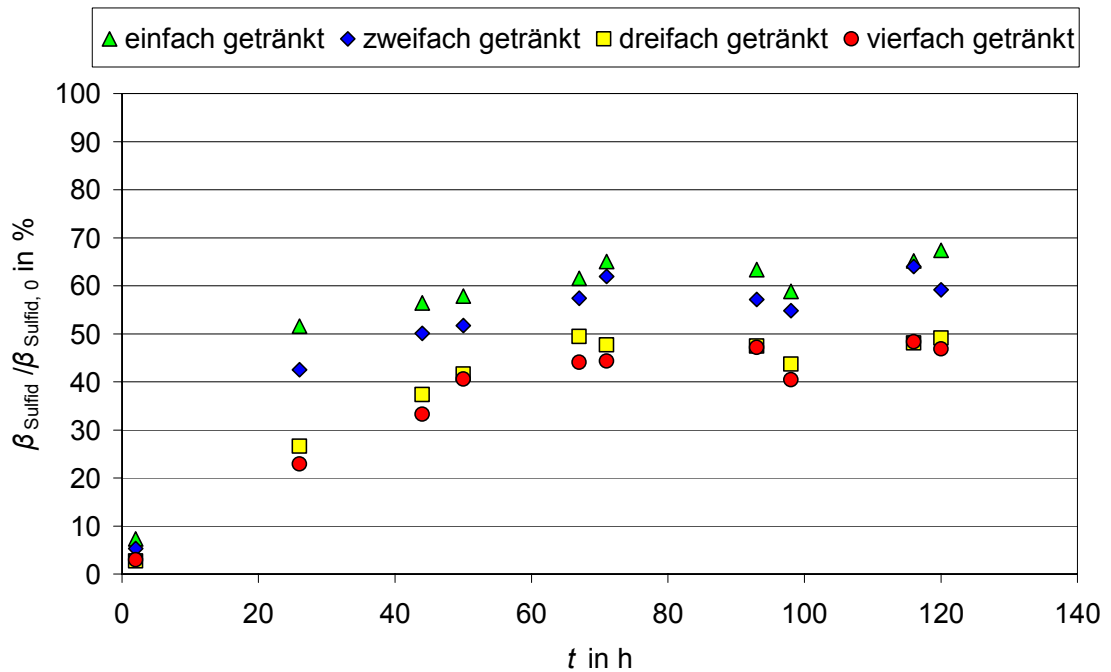
Anhang 21: Reproduzierbarkeit der k -Wert-Bestimmung im Säulenversuch
(pH = 7; $\vartheta = 25\text{ °C}$; $\beta_{\text{Sulfid}} = 2,5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) (Fehler $\pm 5\%$)



Anhang 22: Erhöhung der Cobaltkonzentration durch wiederholtes Tränken mit in Ethanol gelöstem CoTPP und anschließendes Pyrolysieren



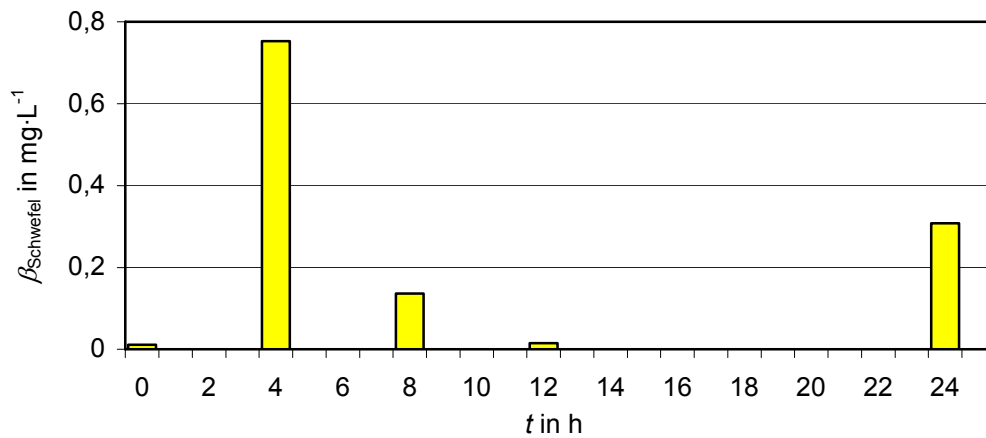
Anhang 23: Sulfidumsatz in Abhängigkeit von der Anzahl der Tränkvorgänge
(pH = 7; $\vartheta = 25\text{ °C}$; $\beta_{\text{Sulfid}} = 2,5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)



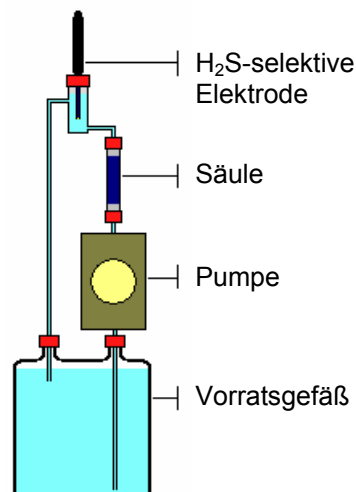
Anhang 24: Mittlere Cobaltgehalte einzelner Katalysatoren

aktive Substanz auf...	Anzahl Tränk- und Heizvorgang	Pyrolyse- temperatur in °C	Cobalt-Gehalt auf Trägermaterial in %
KFA-Filz-Pellets			
nur Filz	-	800	0,001
CoTPP, offenes Rohr	1	800	0,003
CoTPP, geschlossenes Rohr ohne Druck	1	800	0,004
CoTPP, geschlossenes Rohr mit Druck	1	800	0,005
CoTPP, geschlossenes Rohr mit Druck	2	800	0,009
CoTPP, geschlossenes Rohr mit Druck	3	800	0,015
CoTPP, geschlossenes Rohr mit Druck	4	800	0,016
CoTPP, Edelstahlbombe	1	800	0,014
CoPC, geschlossenes Rohr mit Druck	1	800	0,012
CoPC, geschlossenes Rohr mit Druck	1	500	0,041
CoOEP, geschlossenes Rohr mit Druck	1	800	0,004
CoOEP, geschlossenes Rohr mit Druck	1	500	0,005
CoTCTPP, geschlossenes Rohr mit Druck	1	800	0,015
CoTCTPP, geschlossenes Rohr mit Druck	1	500	0,029
CoAc, Edelstahlbombe	1	800	0,032
CoAc + Imidazol, Edelstahlbombe	1	800	0,032
CoTPP, kleintechnische Versuchsanlage	1	800	0,012
CoTPP, Ampulle	1	800	0,015
CoAc, Ampulle	1	800	0,084
CoAc + Imidazol, Ampulle	1	800	0,049
Anthrazit			
nur Anthrazit, geschlossenes Rohr mit Druck	Rotationsverdampfer	800	0,002
CoTPP, geschlossenes Rohr mit Druck	Rotationsverdampfer	800	0,006
Acetylen Black (AB)			
nur AB unter Druck	Rotationsverdampfer	880	0,002
CoTPP unter Druck	Rotationsverdampfer	880	0,674
KFA-Filz gesiebt			
CoCl ₂ , geschlossenes Rohr mit Druck	Rotationsverdampfer	800	0,400
CoTPP, geschlossenes Rohr mit Druck	Rotationsverdampfer	800	0,321
CoAc + Imidazol, geschlossenes Rohr mit Druck	Rotationsverdampfer	800	0,395

Anhang 25: Zeitlicher Verlauf des diskontinuierlichen Schwefelaustrags über eine Zeit von 24 h (Schwefelkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit, bestimmt mittels HPLC) ($\text{pH} = 7$; $\vartheta = 25\text{ °C}$; $\beta_{\text{Sulfid}} = 2,5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)



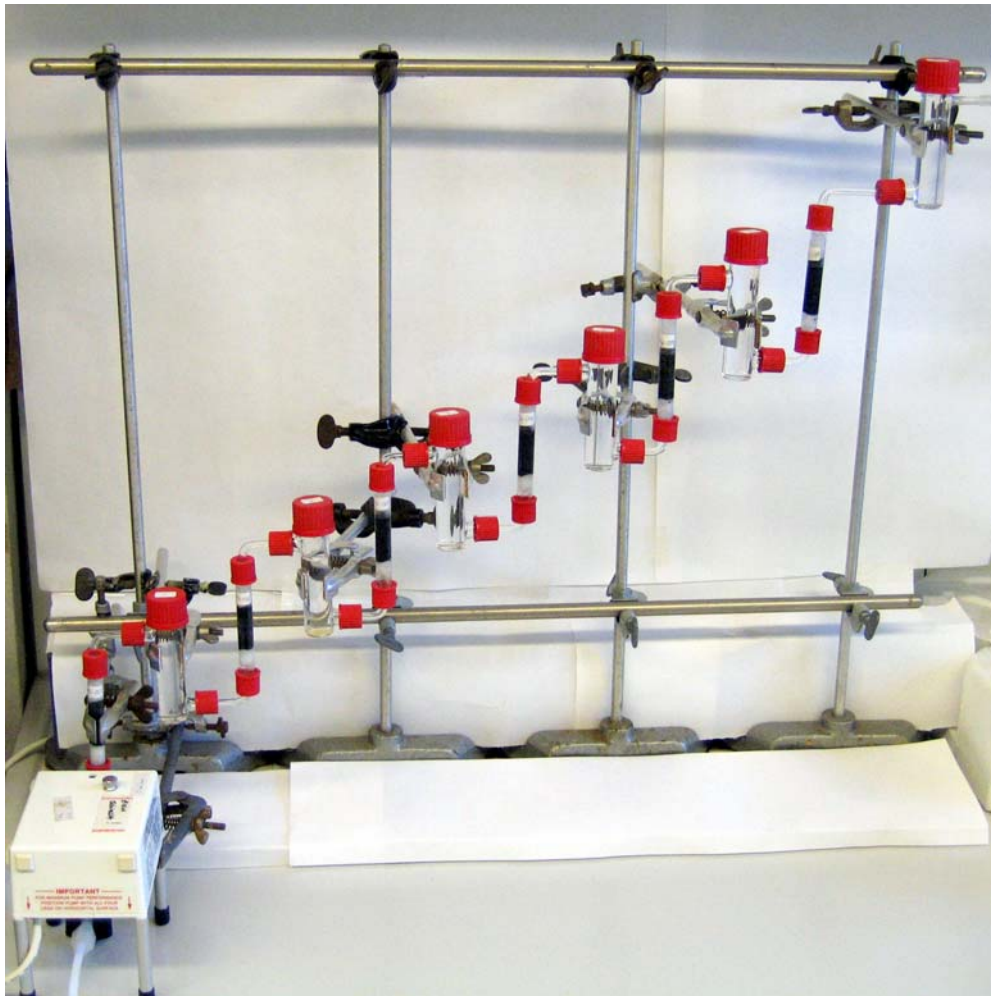
Anhang 26: Versuchsaufbau für Kreislaufbetrieb

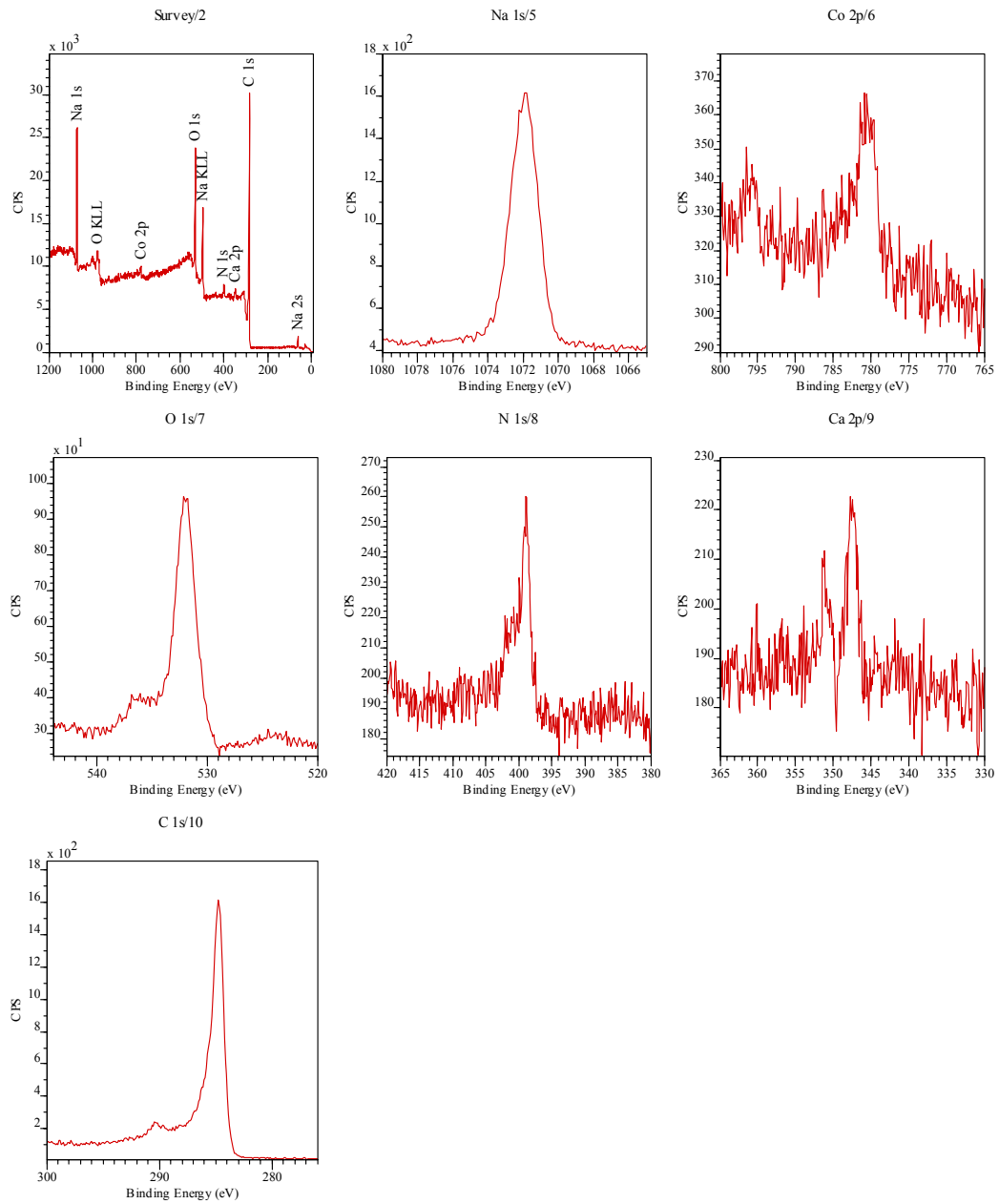


Anhang 27: Test der verwendeten Regressionsansätze auf Adäquatheit

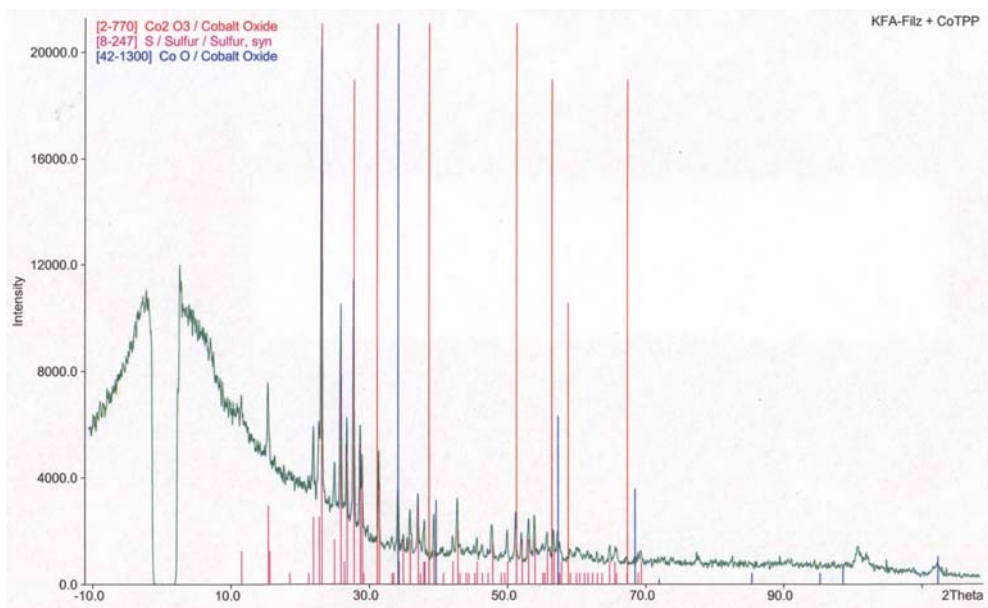
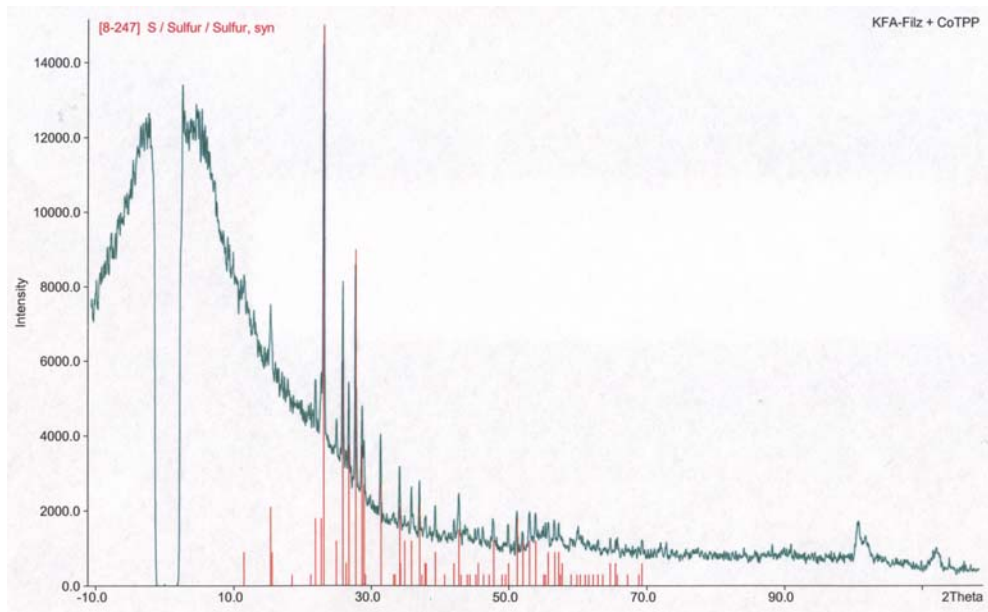
Modellansatz	linear	gemischt	quadratisch
F_{QS}	0,01	0,01	0,01
$FG2$	13	13	13
s_F^2	0,0008	0,0008	0,0008
DQS	7,26	4,83	0,89
$FG1$	5	1	4
s_D^2	1,45	4,83	0,22
F_{ber}	1815	6043	278
$F_{\alpha, FG1, FG2} (\alpha = 5\%)$	3,0	4,7	3,2
adäquat	nein	nein	nein

Anhang 28: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten



Anhang 29: Ergebnisse der XPS-Messung des mit CoTPP modifizierten KFA-Filzes

Anhang 30: Röntgenbeugungsdiagramme des mit Schwefel beladenen Katalysators



Anhang 31: Zusammenstellung der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Aceton	Merck	≥ 99 %
2-Amino-3-sulfanyl-propansäure	Sigma-Aldrich	99 %
Ammoniumtetrafluoroborat	Fluka	p. a.
Borsäure	Riedl-de Haën	99 %
Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat	Fluka	p. a.
Cobalt(II)-chlorid	Fluka	p. a.
Cobalt(II)-mesotetra-4-methoxyphenylporphyrin	Porphyrin Systems	98 %
Cobalt(II)-meso-tetraphenylporphyrin	Porphyrin Systems	98 %
Cobalt(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin	Porphyrin Systems	98 %
Cobalt(II)-phthalocyanin	Sigma-Aldrich	99 %
Cobalt(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-cyanophenyl)-porphyrin	Porphyrin Systems	98 %
Cobalt(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonato-phenyl)-porphyrin-tetranatriumsalz	Porphyrin Systems	98 %
Cobalt(II)-thiocyanat	Sigma-Aldrich	p. a.
Eisen(III)-chlorid-hexahydrat	Merck	≥ 99 %
Eisen(III)-chlorid-meso-tetraphenylporphyrin	Porphyrin Systems	98 %
Eisen(III)-chlorid-phthalocyanin	Sigma-Aldrich	99 %
Eisen(III)-chlorid-5,10,15,20-tetrakis(4-cyanophenyl)-porphyrin	Porphyrin Systems	98 %
Eisen(III)-Sauerstoff-Komplex-phthalocyanin-4,4',4'',4'''-tetrasulfonsäure-mononatriumsalz-trihydrat	Sigma-Aldrich	99 %
Essigsäure	Reactivul	p. a.
Ethanol	J. T. Baker	99 %
Formaldehyd	J. T. Baker	37,50 %
Glaswolle	VEB Laborchemie Apolda	-
Imidazol	Fluka	p. a.
Kaliumpermanganat	VEB Laborchemie Apolda	technisch
Magnesiumnitrat	Merck	p. a.
Methanol	J. T. Baker	99 %
N,N-Dimethyl-4-phenyl-diaminoxalat	Acros	99 %
Natriumacetat	Merck	99,5%
Natriumazid	Merck	≥ 99%
Natriumcarbonat	Merck	≥ 99%
Natriumhydrogencarbonat	Merck	≥ 99,5%
Natriumhydroxid	Lachema	≥ 98%
Natriumsulfat, wasserfrei	Merck	≥ 99%
Natriumsulfid-hydrat	Fluka	p. a.
Natriumtetraborat	Riedl-de Haën	99,50 %
Natriumthiosulfat	Riedl-de Haën	Fixanal
Platin(II)-meso-tetraphenylporphyrin	Porphyrin Systems	98 %

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Phosphorsäure	Merck	99 %
Phthalocyanin	Sigma-Aldrich	p. a.
Quarzwolle, aufbereitet	Umkat	-
Schwefel, gereinigt (gewaschen)	Merck	≥ 99 %
Schwefelsäure	KMF	95-97 %
Seesand	VEB Laborchemie Apolda	p. a.
2-Sulfanylbzenzoesäure	Fluka	p. a.
5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxyphenyl)-21,23,H-porphyrin	Porphyrin Systems	98 %
Trichlormethan	J. T. Baker	HPLC grade

Rohdaten

Daten der Batch-Versuche

Ermittlung der k -Werte im Mittelwertwasser (Bild 5.1 und Tabelle 5.3); Wiederholungsversuche; SQF: kleinste Summe der Fehlerquadrate beim Erstellen der Regressionsgleichung mittels des im MS-Excel-Programm integrierten Solver

($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$, Daten zum Bild 5.1)

AB+CoTPP		AB+CoTPP+Naf		CC3		F300		GAG+	
t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00
0,5	0,41	0,5	0,50	0,5	0,88	0,5	0,88	0,5	0,88
1	0,18	1	0,29	1	0,78	2	0,65	1	0,83
1,5	0,08	1,5	0,13	2	0,69	3	0,57	2	0,65
2	0,03	2	0,05	5	0,42	5	0,42	3	0,54
2,5	0,01	2,5	0,03	10	0,17	7	0,29	4	0,44
3	0,00	3	0,01	11	0,14	9,5	0,19	5	0,35
3,5	0,00	3,5	0,01	16	0,03	11	0,14	6	0,27
4	0,00	4	0,00	18	0,01	13	0,07	7	0,21
		5	0,00			15	0,03	8	0,15
		6	0,00					10	0,07
		7,5	0,00					12,5	0,02
		14	0,00						
k in min^{-1}	1,75	k in min^{-1}	1,34	k in min^{-1}	0,19	k in min^{-1}	0,19	k in min^{-1}	0,22
SFQ	0,000	SFQ	0,001	SFQ	0,005	SFQ	0,005	SFQ	0,006

($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

AB+CoTPP		AB+CoTPP+Naf		CC3		F300		GAG+	
t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00
0,5	0,31	0,5	0,49	0,5	1,00	0,5	0,84	0,5	0,88
1	0,11	1	0,24	1	0,91	1	0,77	1	0,83
1,5	0,03	1,5	0,08	1,5	0,84	1,5	0,70	1,5	0,57
2	0,01	2	0,02	2	0,77	2	0,64	2	0,50
2,5	0,00	2,5	0,01	3	0,64	2,5	0,59	2,5	0,42
3	0,00	3	0,00	4	0,54	3	0,54	3,5	0,29
3,5	0,00	3,5	0,00	5	0,49	4	0,45	4	0,21
4,5	0,00	4	0,00	6	0,45	5	0,38	5	0,15
		4,5	0,00	10	0,22	9	0,20	7	0,09
		5	0,00	14	0,11	10	0,17	10	0,04
		11	0,00	16	0,06	12,5	0,11	20	0,00
				18	0,03	15	0,06		
				20	0,01	20	0,01		
				22	0,00	23	0,00		
				26	0,00	24	0,00		
				31	0,00	35	0,00		
k in min^{-1}	2,30	k in min^{-1}	1,51	k in min^{-1}	0,15	k in min^{-1}	0,20	k in min^{-1}	0,34
SFQ	0,000	SFQ	0,003	SFQ	0,018	SFQ	0,014	SFQ	0,020

Fortsetzung

 $(\vartheta = 25\text{ °C}, \text{pH} = 7, \beta_{\text{Sulfid},0} = 2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, m_{\text{AK}} = 1\text{ g}, m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}, V = 440\text{ mL})$

AB+CoTPP		AB+CoTPP+Naf		CC3		F300		GAG+	
t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00
0,5	0,41	0,5	0,49	0,5	0,84	0,5	0,84	0,5	0,83
1	0,22	1	0,26	1	0,77	1	0,77	1	0,73
1,5	0,12	1,5	0,12	1,5	0,70	1,5	0,70	1,5	0,69
2	0,06	2	0,03	2	0,64	2	0,64	2	0,61
2,5	0,03	2,5	0,01	3	0,54	2,5	0,59	2,5	0,57
3	0,01	3	0,00	4	0,45	3	0,54	3,5	0,44
3,5	0,00	3,5	0,00	5	0,38	4	0,45	4	0,39
4	0,00	4	0,00	6	0,34	6	0,31	5	0,31
4,5	0,00	4,5	0,00	8	0,24	9	0,17	7	0,19
5	0,00	5	0,00	10	0,17	11	0,11	10	0,04
6	0,00	5,5	0,00	12	0,12	14	0,05	20	0,00
7	0,00	6	0,00	15	0,05	16	0,02		
		7,5	0,00	20	0,00	22	0,00		
		11	0,00	24	0,00	26,5	0,00		
		13	0,00	27,5	0,00				
k in min^{-1}	1,60	k in min^{-1}	1,42	k in min^{-1}	0,20	k in min^{-1}	0,21	k in min^{-1}	0,24
SFQ	0,003	SFQ	0,002	SFQ	0,016	SFQ	0,009	SFQ	0,009

 $(\vartheta = 25\text{ °C}, \text{pH} = 7, \beta_{\text{Sulfid},0} = 2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, m_{\text{AK}} = 1\text{ g}, m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}, V = 440\text{ mL})$

AB+CoTPP		AB+CoTPP+Naf		CC3		F300			
t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$		
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00		
0,5	0,42	0,5	0,49	0,5	0,84	1	0,77		
1	0,17	1	0,26	1	0,77	2	0,70		
1,5	0,06	1,5	0,10	2	0,64	3	0,59		
2	0,02	2	0,04	3	0,54	4	0,49		
2,5	0,00	2,5	0,02	4	0,45	5	0,41		
3	0,00	3	0,01	5	0,38	7,5	0,29		
3,5	0,00	3,5	0,00	7	0,26	10	0,17		
6,5	0,00	4	0,00	11	0,14	12,5	0,11		
		4,5	0,00	13	0,09	17	0,03		
		5	0,00	15	0,06	24	0,00		
		6	0,00	20	0,01	27,5	0,00		
		7	0,00	28	0,00				
		8	0,00						
k in min^{-1}	1,78	k in min^{-1}	1,44	k in min^{-1}	0,20	k in min^{-1}	0,18		
SFQ	0,000	SFQ	0,002	SFQ	0,010	SFQ	0,006		

Fortsetzung

($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

AB+CoTPP		AB+CoTPP+Naf		CC3		F300		GAG+	
t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00		
0,25	0,54	0,25	0,65	0,5	0,78	0,5	0,83		
0,5	0,29	0,5	0,47	1	0,69	1	0,78		
1	0,08	1	0,27	2	0,54	2	0,61		
1,5	0,01	1,5	0,12	3	0,44	3	0,50		
2	0,00	2	0,05	4	0,33	4	0,42		
2,5	0,00	2,5	0,02	5	0,24	5	0,35		
5	0,00	3	0,01	6	0,19	7	0,21		
		4	0,01	7	0,12	9	0,12		
		5,5	0,00	8	0,08	11	0,06		
		7	0,00	9	0,04	12	0,04		
				10	0,03	17	0,00		
				11	0,01	20	0,00		
				12	0,01				
				15	0,00				
k in min^{-1}	2,50	k in min^{-1}	1,47	k in min^{-1}	0,30	k in min^{-1}	0,23		
SFQ	0,000	SFQ	0,004	SFQ	0,014	SFQ	0,008		
Mittelwerte der oben angegebenen k -Werte (Daten zur Tabelle 5.3)									
AB+CoTPP		AB+CoTPP+Naf		CC3		F300		GAG+	
1,98		1,43		0,21		0,20		0,27	

Ermittlung der k -Werte (Tabelle 5.3); SQF: kleinste Summe der Fehlerquadrate beim Erstellen der Regressionsgleichung mittels des im MS-Excel-Programm integrierten Solver
($\vartheta = 15\text{ °C}$, $\text{pH} = 5$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

AB+CoTPP		AB+CoTPP+Naf		CC3		F300		GAG+	
t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00
0,5	0,69	0,5	0,78	0,5	0,88	0,5	0,94	0,5	0,94
1	0,47	1	0,69	1	0,88	1	0,94	1	0,88
1,5	0,31	1,5	0,57	2	0,73	2	0,88	2	0,78
2	0,21	2	0,50	3	0,65	3	0,83	3	0,69
2,5	0,13	3	0,39	4	0,54	5	0,69	5	0,50
3	0,09	4,5	0,27	5	0,44	6	0,61	6	0,42
3,5	0,06	5	0,24	7	0,29	12	0,25	7	0,35
4	0,03	6	0,17	10	0,13	15	0,14	8	0,27
4,5	0,02	7	0,13	15	0,02	19	0,04	9	0,20
5	0,01	9	0,07	23	0,00	23	0,01	10	0,14
6	0,00	11	0,03			28	0,00	18	0,00
7	0,00	13	0,01			30	0,00	20	0,00
		15	0,00					22	0,00
		16	0,00						
k in min^{-1}	0,79	k in min^{-1}	0,32	k in min^{-1}	0,17	k in min^{-1}	0,10	k in min^{-1}	0,16
SFQ	0,001	SFQ	0,014	SFQ	0,014	SFQ	0,059	SFQ	0,024
($\vartheta = 35\text{ °C}$, $\text{pH} = 5$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)									
AB+CoTPP		AB+CoTPP+Naf		CC3		F300		GAG+	
t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00
0,5	0,31	0,5	0,64	0,5	0,84	0,5	0,84	0,5	0,84
1	0,12	1	0,49	1	0,77	1	0,77	2	0,59
1,5	0,04	1,5	0,38	2	0,64	2	0,64	4	0,31
2	0,01	2	0,31	3	0,49	3	0,49	5	0,24
2,5	0,00	2,5	0,24	4	0,34	4	0,38	6	0,17
3	0,00	3	0,18	5	0,24	5	0,29	9	0,04
3,5	0,00	3,5	0,14	6	0,17	6	0,22	13,5	0,00
4	0,00	4	0,11	8	0,08	8	0,11	16	0,00
4,5	0,00	5	0,06	12	0,01	9	0,07	18	0,00
5	0,00	6	0,03	14	0,00	10	0,04	22	0,00
		7	0,01	17	0,00	12	0,01		
		8	0,00	18	0,00	14	0,00		
		9	0,00	20	0,00	17	0,00		
		10	0,00			18	0,00		
		11	0,00			20	0,00		
		12	0,00						
		13	0,00						
k in min^{-1}	2,26	k in min^{-1}	0,62	k in min^{-1}	0,27	k in min^{-1}	0,26	k in min^{-1}	0,29
SFQ	0,000	SFQ	0,015	SFQ	0,011	SFQ	0,009	SFQ	0,003

Fortsetzung

 $(\vartheta = 15\text{ °C}, \text{pH} = 5, \beta_{\text{Sulfid},0} = 4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, m_{\text{AK}} = 1\text{ g}, m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}, V = 440\text{ mL})$

AB+CoTPP		AB+CoTPP+Naf		CC3		F300		GAG+	
t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00
0,5	0,78	0,5	0,83	0,5	0,88	0,5	1,00	0,5	1,00
1	0,61	1	0,78	1	0,88	1	0,94	2,5	0,88
1,5	0,47	1,5	0,73	2	0,83	2,5	0,88	6	0,69
2	0,37	2	0,69	3	0,78	4	0,78	8	0,57
2,5	0,27	3	0,57	4	0,69	7	0,65	12	0,42
3	0,19	3,5	0,54	5	0,65	10	0,54	19	0,20
3,5	0,14	4	0,47	7	0,54	12	0,44	26	0,07
4	0,09	4,5	0,44	10	0,39	16	0,31	31	0,02
4,5	0,06	5	0,42	12	0,31	19	0,22	34	0,01
5	0,04	6	0,33	15	0,21	21	0,17	36	0,00
6	0,01	7	0,27	20	0,11	26	0,09	38	0,00
7,5	0,00	8,5	0,19	27	0,03	32	0,04	43	0,00
9	0,00	10	0,13	31	0,01	44	0,00		
		11	0,11	35	0,00				
		13	0,07						
		15	0,04						
		17	0,03						
		20	0,01						
		23	0,00						
k in min^{-1}	0,54	k in min^{-1}	0,19	k in min^{-1}	0,10	k in min^{-1}	0,07	k in min^{-1}	0,08
SFQ	0,007	SFQ	0,013	SFQ	0,015	SFQ	0,021	SFQ	0,030

 $(\vartheta = 35\text{ °C}, \text{pH} = 5, \beta_{\text{Sulfid},0} = 4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, m_{\text{AK}} = 1\text{ g}, m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}, V = 440\text{ mL})$

AB+CoTPP		AB+CoTPP+Naf		CC3		F300		GAG+	
t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00
0,5	0,44	0,5	0,83	0,5	0,88	0,5	0,88	0,5	0,88
1	0,19	1	0,73	1	0,78	1	0,88	1	0,83
1,5	0,05	2	0,54	2	0,65	2	0,73	2	0,73
2	0,01	3	0,42	3	0,54	3	0,65	3	0,61
2,5	0,00	4	0,33	4	0,44	4	0,57	4	0,54
3	0,00	5	0,27	5	0,35	5	0,47	5	0,44
		7	0,17	7	0,21	6	0,42	7	0,31
		10	0,06	9	0,11	7	0,35	9	0,20
		12	0,01	13	0,02	10	0,19	10	0,15
		15	0,00	15	0,00	12	0,11	12	0,09
		17	0,00	17,5	0,00	14	0,05	14	0,04
				21	0,00	17,5	0,01	16	0,02
						20,5	0,00	19	0,00
						24	0,00	20,5	0,00
								24	0,00
k in min^{-1}	1,72	k in min^{-1}	0,29	k in min^{-1}	0,22	k in min^{-1}	0,16	k in min^{-1}	0,18
SFQ	0,002	SFQ	0,006	SFQ	0,006	SFQ	0,017	SFQ	0,013

Fortsetzung

($\vartheta = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 9$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

AB+CoTPP		AB+CoTPP+Naf		CC3		F300		GAG+	
t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00
0,5	0,41	0,5	0,69	1	0,95	1	0,81	1	0,99
1,5	0,14	1	0,45	3	0,71	3	0,65	3	0,81
2	0,05	2	0,41	5	0,47	5	0,56	5	0,51
3	0,00	3	0,26	10	0,23	10	0,24	10	0,25
5	0,00	5	0,17	15	0,07	15	0,07	15	0,04
7	0,00	10	0,01	30	-0,01	30	0,01	30	0,00
10	0,00	15	0,00						
k in min^{-1}	1,61	k in min^{-1}	0,53	k in min^{-1}	0,14	k in min^{-1}	0,14	k in min^{-1}	0,13
SFQ	0,007	SFQ	0,044	SFQ	0,015	SFQ	0,010	SFQ	0,041

($\vartheta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 9$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

AB+CoTPP		AB+CoTPP+Naf		CC3		F300		GAG+	
t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00
0,5	0,41	0,5	0,39	1	0,66	1	0,75	1	0,77
1	0,22	1	0,30	3	0,37	3	0,45	3	0,51
2	0,12	2	0,14	5	0,25	5	0,27	5	0,28
3	0,06	3	0,05	10	0,08	10	0,00	10	0,07
5	0,03	4	0,00	15	0,02	15	0,00	15	0,00
7	0,01	5	0,00	30	0,00	25	0,00	30	0,00
		7	0,00						
k in min^{-1}	1,57	k in min^{-1}	1,42	k in min^{-1}	0,32	k in min^{-1}	0,28	k in min^{-1}	0,25
SFQ	0,011	SFQ	0,025	SFQ	0,010	SFQ	0,013	SFQ	0,004

($\vartheta = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 9$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

AB+CoTPP		AB+CoTPP+Naf		CC3		F300		GAG+	
t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00
0,5	0,40	0,5	0,97	1	0,70	1	0,67	1	0,68
1	0,15	1	0,92	3	0,57	3	0,64	3	0,64
2	0,02	2	0,75	6	0,38	5	0,30	5	0,52
3	0,00	3	0,60	10	0,34	10	0,11	10	0,29
5	0,00	5	0,42	15	0,16	15	0,01	15	0,15
10	0,00	10	0,18	30	0,01	30	0,00	30	0,00
k in min^{-1}	1,87	k in min^{-1}	0,16	k in min^{-1}	0,15	k in min^{-1}	0,22	k in min^{-1}	0,14
SFQ	0,011	SFQ	0,009	SFQ	0,046	SFQ	0,035	SFQ	0,039

Fortsetzung

($\vartheta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 9$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

AB+CoTPP		AB+CoTPP+Naf		CC3		F300		GAG+	
t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00
0,5	0,45	0,5	0,40	1	0,67	1	0,85	1	0,64
1	0,18	1	0,31	3	0,59	3	0,62	3	0,56
2	0,05	2	0,18	5	0,43	5	0,42	5	0,40
3	0,00	3	0,09	10	0,23	10	0,12	10	0,11
5	0,00	5	0,01	15	0,12	15	0,02	15	0,00
7	0,00	7	0,00	30	0,00	30	0,00	30	0,00
k in min^{-1}	1,65	k in min^{-1}	1,31	k in min^{-1}	0,17	k in min^{-1}	0,18	k in min^{-1}	0,22
SFQ	0,005	SFQ	0,035	SFQ	0,034	SFQ	0,012	SFQ	0,042

Anteil an gebildetem Sulfat, Sulfit und Thiosulfat (Angaben in % bezogen auf den eingesetzten Sulfid-Schwefel) in Abhängigkeit vom Material im Mittelwertwasser (Wiederholungsversuche)

($\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

	AB+CoTPP	AB+CoTPP+Naf	CC3	F300	GAG+
Sulfat-S in %	11,0	8,7	25,7	26,2	26,4
Sulfit-S in %	2,0	2,0	0,0	0,0	0,0
Thiosulfat-S in %	17,2	27,4	8,4	12,1	10,8
Sulfat-S in %	9,2	8,9	26,8	22,0	24,7
Sulfit-S in %	1,0	0,0	0,8	1,1	0,0
Thiosulfat-S in %	22,1	29,3	7,0	8,4	12,3
Sulfat-S in %	9,1	8,7	24,0	21,4	23,0
Sulfit-S in %	2,0	2,3	0,3	0,5	0,0
Thiosulfat-S in %	21,6	30,0	10,2	11,4	11,8
Sulfat-S in %	12,4	8,3	25,3	28,3	
Sulfit-S in %	0,0	0,0	0,0	0,0	
Thiosulfat-S in %	22,8	31,4	10,8	15,1	
Sulfat-S in %	6,6	15,2	18,9	18,0	
Sulfit-S in %	0,0	0,0	0,0	0,0	
Thiosulfat-S in %	18,3	25,8	14,3	13,0	
Mittelwerte der oben angegebenen Daten (Daten zum Bild 5.3)					
	AB+CoTPP	AB+CoTPP+Naf	CC3	F300	GAG+
Sulfat-S in %	9,6	10,0	24,1	23,2	24,7
Sulfit-S in %	1,0	0,8	0,2	0,3	0,0
Thiosulfat-S in %	20,4	28,8	10,1	12,0	11,6

Anteil an gebildetem Sulfat, Sulfit und Thiosulfat (Angaben in % bezogen auf den eingesetzten Sulfid-Schwefel) in Abhängigkeit vom Material und von den Randbedingungen entsprechend dem Faktorplan (Daten zum Bild 5.3)

($\vartheta = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

	AB+CoTPP	AB+CoTPP+Naf	CC3	F300	GAG+
Sulfat-S in %	12,0	9,9	63,8	67,2	77,4
Sulfit-S in %	0	0	0	0	0
Thiosulfat-S in %	0	4,0	14,8	14,8	18,0

($\vartheta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

	AB+CoTPP	AB+CoTPP+Naf	CC3	F300	GAG+
Sulfat-S in %	18,4	13,2	74,3	75,4	83,9
Sulfit-S in %	0	0	0	0	0
Thiosulfat-S in %	1,5	4,5	2,0	0,0	3,0

($\vartheta = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

	AB+CoTPP	AB+CoTPP+Naf	CC3	F300	GAG+
Sulfat-S in %	15,9	16,6	31,4	33,0	32,6
Sulfit-S in %	0	0	0	0	0
Thiosulfat-S in %	7,2	10,1	8,5	5,6	7,3

($\vartheta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

	AB+CoTPP	AB+CoTPP+Naf	CC3	F300	GAG+
Sulfat-S in %	19,4	17,5	25,7	24,0	30,4
Sulfit-S in %	0	0	0	0	0
Thiosulfat-S in %	0	6,7	5,0	5,2	5,5

($\vartheta = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 9$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

	AB+CoTPP	AB+CoTPP+Naf	CC3	F300	GAG+
Sulfat-S in %	20,7	9,4	68,5	53,5	58,5
Sulfit-S in %	0	0	0	0	0
Thiosulfat-S in %	25,6	36,0	16,6	18,9	18,0

($\vartheta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 9$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

	AB+CoTPP	AB+CoTPP+Naf	CC3	F300	GAG+
Sulfat-S in %	16,0	11,9	70,2	69,1	78,0
Sulfit-S in %	5,2	2,6	6,2	14,6	0
Thiosulfat-S in %	34,4	40,0	14,4	16,3	29,7

($\vartheta = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 9$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

	AB+CoTPP	AB+CoTPP+Naf	CC3	F300	GAG+
Sulfat-S in %	5,8	7,0	21,9	17,0	20,6
Sulfit-S in %	4,0	7,2	4,2	2,5	2,8
Thiosulfat-S in %	24,7	28,6	17,3	8,9	19,4

($\vartheta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 9$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

	AB+CoTPP	AB+CoTPP+Naf	CC3	F300	GAG+
Sulfat-S in %	10,9	10,1	24,0	21,1	23,5
Sulfit-S in %	2,5	3,6	3,2	1,7	1,2
Thiosulfat-S in %	32,0	30,5	13,4	14,5	13,1

Abnahme der Sulfidkonzentration in wässriger Lösung bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen unter Einsatz von F300 bzw. AB+CoTPP+Naf (Daten zum Bild 5.4)

($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $m_{\text{AB}} = 0,02\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

$\beta_{\text{Sauerstoff},0} = 0,1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		$\beta_{\text{Sauerstoff},0} = 8\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$		$\beta_{\text{Sauerstoff},0} = 30\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
AB+CoTPP+Naf	F300	AB+CoTPP+Naf	F300	AB+CoTPP+Naf	F300
t in min $\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min $\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min $\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min $\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min $\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min $\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
0 1,00	0 1,00	0 1,00	0 1,00	0 1,00	0 1,00
0,5 0,69	0,5 0,94	0,5 0,61	0,5 0,94	0,5 0,16	0,5 0,88
1 0,58	1 0,88	1 0,40	1 0,88	1 0,03	1 0,61
1,5 0,48	2 0,83	1,5 0,22	2 0,78	1,5 0,01	1,5 0,54
2 0,45	5 0,69	2 0,11	3 0,74	2 0,00	2 0,43
3 0,45	16 0,26	2,5 0,05	4 0,65	2,5 0,00	2,5 0,35
5 0,45	20 0,17	3 0,03	5 0,58	3 0,00	3 0,29
14 0,40	30 0,04	3,5 0,02	6 0,51	3,5 0,00	3,5 0,25
21 0,40	45 0,00	4 0,01	7 0,45	4 0,00	4 0,19
		4,5 0,01	8 0,40		5 0,11
		5 0,01	10 0,31		6 0,06
		13 0,00	13 0,20		7 0,02
			16 0,12		9 0,00
			19 0,06		10 0,00
			20 0,04		12 0,00
			22 0,02		
			25 0,00		
			27 0,00		

Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Sulfidentfernung mittels Anthrazit (Daten zum Bild 5.5)

($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 2,5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Anthrazit}} = 1\text{ g}$, $V = 440\text{ mL}$)

Anthrazit			Anthrazit+CoTPP		
550 °C	760 °C	880 °C	550 °C	760 °C	880 °C
t in min $\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min $\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min $\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min $\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min $\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in min $\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
0 1,00	0 1,00	0 1,00	0 1,00	0 1,00	0 1,00
30 0,99	20 0,95	30 0,73	40 1,03	40 0,62	30 0,45
60 0,93	40 0,74	80 0,18	60 0,94	160 0,24	60 0,24
	120 0,32	120 0,12		1050 0,00	90 0,12
	210 0,09	210 0,02			120 0,05
					150 0,03
					180 0,01

Daten der Rohrreaktor-Versuche

Vergleich des Sulfidumsatzes im Rohrreaktor mit verschiedenen AB-Katalysatoren (Daten zum Bild 5.6) ($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 8$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\beta_{\text{AB}} = 16,7\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q = 0,4\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

ohne Katalysator			AB+CoTPP			AB+CoTPP+Naf		
$l_{\text{Rohrreaktor}}$ in cm	t in s	β_{Sulfid} in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$l_{\text{Rohrreaktor}}$ in cm	t in s	β_{Sulfid} in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$l_{\text{Rohrreaktor}}$ in cm	t in s	β_{Sulfid} in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
0,00	0	2,04	0,00	0	2,04	0,00	0	2,04
0,25	98	1,05	0,25	98	0,22	0,25	98	0,11
0,50	171	0,96	0,50	171	0,16	0,50	171	0,18
1,00	329	0,77	1,00	329	0,09	1,00	329	0,11
1,50	561	0,64	1,50	561	0,02	2,00	751	0,25
2,00	751	0,53	2,00	751	0,01			

Daten der Säulen-Versuche

Sulfidentfernung unter Verwendung von reinem bzw. modifiziertem Anthrazit (Daten zum Bild 5.7) ($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Anthrazit}} = 5\text{ g}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Anthrazit 880 °C		Anthrazit+CoTPP 880 °C	
t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$
0,5	0,39	1	0,18
1	0,47	1,5	0,31
1,5	0,46	2	0,28
2	0,51	2,5	0,33
2,5	0,48	3	0,30
3	0,54		

Zeitlicher Verlauf der Sulfidentfernung mittels Aktivkohle F300 im Festbettreaktor
(Daten zum Bild 5.8) ($\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

F 300 I		F 300 II	
t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$
10	0,00	0	0,00
11	0,00	91	0,00
11	0,00	194	0,00
12	0,00	267	0,00
16	0,00	277	0,01
66	0,00	303	0,01
67	0,00	322	0,01
96	0,00	329	0,00
111	0,00	350	0,01
112	0,00	371	0,03
113	0,00	380	0,02
116	0,00	421	0,03
119	0,00	432	0,06
120	0,00	451	0,05
136	0,01	504	0,12
138	0,01	524	0,12
146	0,00	602	0,15
147	0,00	608	0,24
149	0,00	623	0,27
149	0,00	655	0,30
150	0,00	676	0,25
172	0,00	773	0,33
173	0,00	869	0,32
174	0,00	966	0,41
237	0,00	1043	0,50
240	0,00	1108	0,44
247	0,04	1195	0,69
273	0,16	1195	0,54
295	0,29	1202	0,61
311	0,61	1300	0,59
		1321	0,77
		1439	0,85
		1443	0,77
		1563	0,84
		1587	0,77
		1635	0,72
		1683	0,74
		1779	0,75
		1923	0,73
		1995	0,76
		2067	0,79
		2091	0,75
		2115	0,82
		2211	0,80
		2259	0,81
		2427	0,86
		2475	0,80
		2499	0,88
		2523	0,79
		2595	0,95

Vergleich zwischen dem optimierten KFA- und GFA-Filz (Daten zum Bild 5.9)

($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400\text{ mg}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

GFA+CoTPP		KFA+CoTPP		KFA	
t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
5	0,38	1	0,00	1	0,67
19	0,58	2	0,00	2	0,74
24	0,74	2	0,00	2	0,79
43	0,68	3	0,00	3	0,82
48	0,89	4	0,00	4	0,83
67	0,95	5	0,00	5	0,86
72	0,98	6	0,00	6	0,93
		20	0,20	20	1,02
		21	0,21	21	0,96
		23	0,26	23	1,01
		25	0,26	25	1,02
		26	0,28	26	1,03
		27	0,28	27	1,03
		28	0,27	28	0,97
		29	0,27	29	1,01
		45	0,37	45	1,03
		46	0,40	46	1,01
		49	0,43	49	0,97
		50	0,43	50	0,99
		51	0,44	51	0,97
		52	0,43	52	1,05
		53	0,48	53	1,04
		68	0,42	68	0,96
		68	0,48	68	0,94
		71	0,48	71	0,95
		73	0,50	73	0,97
		73	0,53	73	0,98
		75	0,53	75	0,98
		77	0,55	77	0,97
		92	0,58	92	0,98
		94	0,55	94	0,98
		94	0,56	94	0,95
		97	0,56	97	0,97
		98	0,53	98	0,96
		98	0,56	98	0,99
		100	0,54	100	0,93
		100	0,57		
		101	0,60		
		103	0,55		
		106	0,60		
		109	0,60		
		128	0,54		
		148	0,56		
		170	0,56		
		172	0,58		
		174	0,56		
		178	0,61		
		182	0,58		
		201	0,59		

Sulfidumsatz bei verschiedenen Durchflüssen unter Verwendung des optimierten KFA+CoTPP-Katalysators und die daraus resultierende Grafik zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante der Sulfidoxidation (Daten zum Bild 5.10 und 5.11) (Säulendaten: $d = 0,9 \text{ cm}$; $h = 4 \text{ cm}$; $\varepsilon = 0,8$) ($\vartheta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400 \text{ mg}$)

Durchfluss in $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Lineare Geschwindigkeit in $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ in $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$		Kontaktzeit in min	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$	$\ln(\beta_{\text{Sulfid}, 0} / \beta_{\text{Sulfid}})$
2,5	4,91	2,95	0,81	0,20	1,61
5	9,82	5,89	0,41	0,44	0,83
7	13,75	8,25	0,29	0,58	0,55
10	19,65	11,79	0,20	0,65	0,43
15	29,47	17,68	0,14	0,76	0,27
20	39,30	23,58	0,10	0,84	0,18

Sulfidumsatz in Abhängigkeit von der Cobaltkonzentration, die durch Tränken mit in Ethanol gelöstem CoTPP und anschließender Pyrolyse bei $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf dem KFA-Filz aufgebracht wurde. (Daten zum Bild 5.12)

($\vartheta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400 \text{ mg}$, $Q = 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Herstellungsart	Anzahl der Tränk- und Heizvorgänge	Pyrolyse- Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Cobalt-Gehalt des KFA-Katalysators in %	Umsatz nach 100 h Laufzeit in %
offenes Rohr	1	800	0,003	32,0
geschlossenes Rohr ohne Druck	1	800	0,004	34,1
geschlossenes Rohr mit Druck	1	800	0,005	36,4
geschlossenes Rohr mit Druck	2	800	0,009	40,9
geschlossenes Rohr mit Druck	3	800	0,015	52,4
geschlossenes Rohr mit Druck	4	800	0,016	54,8
Edelstahlbombe	1	800	0,014	44,5

Sulfidumsatz von Katalysatoren mit KFA als Trägermaterial und unterschiedlichen aktiven Substanzen (Pyrolyse im geschlossenen Rohr mit Druck bei $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

(Daten zum Bild 5.13) ($\vartheta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400 \text{ mg}$, $Q = 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

CoPC (500°C)		FeCIPC(500°C)		CoTCTPP (800°C)		CoOEP(800°C)	
t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$
2	0,25	2	0,02	2	0,04	2	0,29
24	0,59	17	0,59	24	0,32	17	0,76
47	0,73	26	0,71	47	0,55	26	0,79
71	0,78	42	0,86	71	0,62	42	0,88
77	0,80	47	0,92	77	0,66	47	0,90
95	0,85	65	0,89	95	0,76	65	0,92
100	0,84	72	0,93	100	0,70	72	0,92
		96	0,91			96	0,93

CoTPP (800°C)		FePCTS		FeTPP	
t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$
2	0,04	6	0,85	6	0,70
24	0,32	23	0,86	23	0,72
47	0,49	32	0,77	32	0,74
71	0,60	49	0,91	49	0,80
77	0,63	54	0,81	54	0,77
95	0,68	72	0,74	72	0,69
100	0,66				

Vergleich der Schwefelspezies im Modellwasser nach dem Durchfließen der mit unterschiedlichen aktiven Substanzen modifizierten KFA-Filze (Pyrolyse bei 800 °C wenn nicht anders angegeben) bzw. Aktivkohle F300 (Daten zum Bild 5.14)

($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400\text{ mg}$, $m_{\text{AK}} = 1\text{ g}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

aktive Substanz	Sulfit-S in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Sulfat-S in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Thiosulfat-S in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Schwefel-S in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Sulfid-S in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Vorrat	0,60	0,10	0,40	0,00	3,90
CoTPP	0,51	0,49	0,70	1,01	2,29
FeTPP	0,59	0,23	0,53	0,92	2,73
FePCTS	0,60	0,16	0,46	0,83	2,95
CoTCTPP	0,38	0,30	0,42	1,76	2,14
CoPC 500 °C	0,33	0,28	0,45	1,51	2,43
AK	0,28	0,25	0,50	3,94	0,03

Bestimmung der Kinetik der Sulfidoxidation mittels Kontaktzeitvariation durch Veränderung der Säulenlänge (Daten zum Bild 5.19) (Säulendaten: $d = 0,9\text{ cm}$; $\varepsilon = 0,74$)

($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 2,5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz je Säule}} = 400\text{ mg}$, $Q = 5,75\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Säulenlänge in cm	3,7	7,2	10,8	14,4	17,9	21,5
Kontaktzeit in min	0,30	0,59	0,88	1,18	1,47	1,76
$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$	0,51	0,33	0,15	0,09	0,05	0,04

Sulfidumsatz bei schwankendem pH-Wert
(Daten zum Bild 5.20)

($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\beta_{\text{Sulfid, 0}} = 4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $m_{\text{Filz}} = 400\text{ mg}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

pH-Wert	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid, 0}}$
7	22	0,62
7	45	0,61
7	63	0,62
7	71	0,61
7	92	0,61
5	134	0,91
5	158	0,90
5	165	0,90
9	172	0,57
9	175	0,56
9	195	0,58
9	212	0,60
9	222	0,62
3	246	1,02
3	260	1,01
3	278	1,00
3	292	1,01
3	302	1,00
7	326	0,62
7	340	0,63
7	350	0,61
7	364	0,62
7	372	0,63
11	382	0,58
11	396	0,55
11	406	0,56
11	444	0,55
5	454	0,95
5	468	0,92
5	476	0,95
5	505	0,94
7	550	0,63
7	564	0,62
7	574	0,61
7	588	0,63
7	598	0,60

Sulfidumsatz bei schwankender Temperatur
(Daten zum Bild 5.21)

($\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid, 0}} = 4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz}} = 400\text{ mg}$,
 $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

ϑ in °C	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid, 0}}$
25	18	0,55
25	42	0,55
25	49	0,54
5	56	0,97
5	59	0,95
5	79	0,97
5	96	0,94
5	106	0,96
5	120	0,95
35	130	0,43
35	144	0,43
35	162	0,42
35	176	0,42
35	186	0,42
25	200	0,55
25	210	0,55
25	224	0,56
25	234	0,56
25	248	0,56
25	256	0,55
15	266	0,90
15	280	0,89
15	290	0,90
15	328	0,92
40	338	0,32
40	352	0,29
40	360	0,31
40	389	0,29
25	434	0,59
25	448	0,56
25	458	0,57
25	472	0,55
25	482	0,53

Mittlere Schwefelbeladung des Katalysators in Abhängigkeit von der Säulenlaufzeit (Daten zum Bild 5.22) ($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz je Säule}} = 400\text{ mg}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

t in h	m_{S} in g / 0,4 g KFA-Katalysator
100	0,03
200	0,06
300	0,08
400	0,11
500	0,13
600	0,15
700	0,16
800	0,18
900	0,19
1000	0,20
1500	0,24
2000	0,27
2500	0,29
3000	0,29

Vergleich der Langzeitstabilität des KFA-Katalysators und der Aktivkohle F300 (Daten zum Bild 5.23) ($\vartheta = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{Filz/AK}} = 1\text{ g}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

F 300		KFA+CoTPP		KFA	
t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
16	0,01	144	0,28	16	0,63
24	0,01	160	0,26	24	0,86
40	0,01	208	0,26	40	0,98
48	0,02	286	0,24	48	0,99
73	0,01	359	0,26	66	0,99
111	0,01	380	0,28	73	1,00
121	0,00	401	0,26	94	1,00
136	0,00	456	0,30	111	1,00
144	0,01	466	0,24	121	0,98
160	0,01	479	0,24	136	1,00
208	0,01	503	0,28	144	1,01
286	0,01	516	0,26	160	1,00
359	0,01	552	0,28	208	1,00
380	0,01	561	0,27	286	1,01
401	0,01	598	0,29	359	1,01
446	0,01	622	0,24	380	1,00
456	0,02	630	0,30	401	1,02
598	0,04	638	0,27		
622	0,05	657	0,30		
630	0,07	688	0,28		
638	0,07	726	0,29		
657	0,08	775	0,29		
688	0,10	790	0,29		
726	0,12	820	0,28		
775	0,16	845	0,27		
790	0,17	860	0,30		
820	0,19	884	0,29		
845	0,24	918	0,28		
860	0,27	925	0,25		
884	0,31	942	0,26		
918	0,38	1012	0,28		
925	0,39	1022	0,28		
942	0,42	1042	0,30		
1012	0,53	1077	0,29		
1022	0,55	1091	0,29		
1042	0,58	1100	0,27		
1077	0,63	1126	0,26		
1091	0,67	1163	0,27		
1100	0,67	1183	0,25		
1126	0,73	1197	0,32		
1183	0,81	1207	0,29		
1197	0,84	1221	0,31		
1207	0,86	1231	0,28		
1221	0,88	1245	0,27		
1231	0,89	1253	0,26		
1245	0,90	1293	0,29		
1253	0,92	1327	0,29		
1293	0,95	1337	0,30		
1327	0,97	1351	0,27		

Fortsetzung

F 300		KFA+CoTPP		KFA	
t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid}, 0}$
1337	0,98	1361	0,32		
1351	0,99	1375	0,31		
1361	0,98	1383	0,28		
1375	0,98	1412	0,26		
1383	0,96	1447	0,29		
1412	0,98	1457	0,28		
1447	0,99	1471	0,26		
1457	1,00	1481	0,24		
1471	0,99	1495	0,26		
1481	0,97	1505	0,26		
1495	1,02	1529	0,28		
1505	0,99	1539	0,27		
1529	0,98	1601	0,28		
1539	1,00	1611	0,26		
1601	0,99	1625	0,25		
1611	0,99	1635	0,26		
1625	0,99	1649	0,23		
1635	0,98	1659	0,30		
1649	0,99	1669	0,26		
1659	1,01	1683	0,28		
1659	0,98	1693	0,28		
1669	0,97	1757	0,25		
1683	0,99	1767	0,26		
1693	1,00	1781	0,26		
1757	0,99	1791	0,25		
1767	1,00	1805	0,25		
1781	0,99	1815	0,23		
1791	0,99	1829	0,24		
1843	0,99	1843	0,25		
1853	1,01	1853	0,28		
		1915	0,25		
		1939	0,27		
		1963	0,27		
		1987	0,25		
		2011	0,27		
		2045	0,25		
		2165	0,25		
		2189	0,26		
		2213	0,26		
		2253	0,27		
		2277	0,25		
		2301	0,26		
		2325	0,25		
		2349	0,26		
		2373	0,25		
		2397	0,26		
		2421	0,28		
		2445	0,26		
		2517	0,27		

Daten der Experimente in der kleintechnischen Versuchsanlage

Verweilzeitspektrum von NaCl in der kleintechnischen Versuchsanlage (Daten zum Bild 5.25)
 ($h = 28 \text{ cm}$; $A = 15,9 \text{ cm}$; $Q = 270 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; $\kappa_0 = 9000 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)

t in s	κ in $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	t in s	κ in $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	t in s	κ in $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	t in s	κ in $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	t in s	κ in $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	t in s	κ in $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	t in s	κ in $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	t in s	κ in $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
0	26	31	25	62	25	93	680	124	110	155	41				
1	26	32	24	63	25	94	650	125	103	156	41				
2	25	33	25	64	24	95	611	126	98	157	41				
3	25	34	25	65	24	96	581	127	94	158	40				
4	25	35	25	66	24	97	545	128	91	159	40				
5	25	36	26	67	29	98	516	129	86	160	40				
6	25	37	25	68	31	99	488	130	82	161	39				
7	26	38	25	69	46	100	452	131	79	162	39				
8	26	39	25	70	58	101	430	132	75	163	38				
9	26	40	25	71	75	102	399	133	73	164	36				
10	25	41	24	72	92	103	376	134	70	165	36				
11	25	42	25	73	122	104	355	135	67	166	36				
12	25	43	25	74	157	105	328	136	65	167	35				
13	25	44	25	75	199	106	305	137	62	168	35				
14	25	45	25	76	245	107	289	138	59	169	36				
15	25	46	25	77	291	108	265	139	57	170	35				
16	25	47	24	78	342	109	249	140	56	171	35				
17	24	48	24	79	402	110	235	141	55	172	34				
18	25	49	25	80	453	111	224	142	54	173	34				
19	25	50	24	81	512	112	209	143	52	174	34				
20	25	51	24	82	568	113	195	144	51	175	33				
21	25	52	24	83	609	114	185	145	50	176	33				
22	25	53	25	84	641	115	175	146	48	177	32				
23	25	54	25	85	674	116	165	147	47	178	32				
24	26	55	24	86	704	117	160	148	46	179	33				
25	26	56	26	87	711	118	147	149	46	180	34				
26	25	57	25	88	722	119	141	150	45						
27	25	58	25	89	728	120	134	151	43						
28	25	59	25	90	722	121	126	152	43						
29	25	60	25	91	713	122	120	153	43						
30	25	61	25	92	703	123	114	154	42						

Sulfidumsatz an den Probenahmestellen der kleintechnischen Versuchsanlage in Abhängigkeit von der Zeit (Daten zum Bild 5.26)

($\vartheta = 18,4\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 7,3$; $\beta_{\text{Sulfid},0} = 4\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $m_{\text{Filtz}} = 50\text{ g}$; $Q = 270\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

t in h	Entnahmehöhen und $\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$								
	1 cm	5 cm	9 cm	13 cm	17 cm	21 cm	25 cm	29 cm	31 cm
3	0,98	0,72		0,33			0,03	0,01	0,01
4	0,97	0,72		0,35	0,18		0,04	0,02	0,01
5	0,96	0,71	0,50		0,22	0,15	0,06	0,02	0,01
6				0,36			0,05	0,03	0,02
7	0,95	0,75			0,26	0,14	0,07	0,03	0,02
8		0,72		0,40			0,07	0,03	0,02
9	0,95		0,53	0,39	0,24	0,13	0,08	0,03	0,02
10	0,93		0,52	0,36	0,25	0,15		0,04	0,03
11	0,94		0,55	0,38		0,14	0,09	0,05	0,03
12		0,78	0,57	0,41					
13		0,77	0,56	0,40	0,29			0,07	0,04
14		0,75	0,55	0,40	0,27	0,17	0,11	0,06	0,04
15		0,76	0,58	0,38		0,16		0,05	0,03
16		0,75	0,58	0,40	0,26	0,17	0,10	0,06	0,04
17			0,61	0,40	0,25	0,17	0,09	0,06	0,04
18				0,44	0,30	0,19	0,12	0,07	0,04
19		0,77			0,33		0,12	0,06	0,04
20	0,94	0,76						0,08	0,05
21	0,94	0,75	0,58	0,46	0,33		0,13	0,07	0,04
22				0,44	0,31	0,21	0,11	0,06	0,04
23	0,95			0,41		0,21	0,11	0,06	0,04
24	0,93	0,75	0,58	0,48			0,14	0,08	0,05
25	0,96	0,78	0,57	0,45	0,33	0,23	0,14	0,07	0,04
26	0,95		0,59	0,44	0,35		0,14	0,08	0,05
27	0,95	0,78	0,57	0,41		0,21	0,13	0,07	0,04
28	0,95		0,62	0,49	0,31	0,20	0,13	0,06	0,04
29		0,76	0,62	0,48	0,36	0,23	0,14	0,07	0,04
30	0,97		0,61	0,51					
31	0,96	0,77			0,39				0,06
32	0,97	0,77			0,39	0,26	0,14	0,08	0,06
33	0,95	0,75	0,62	0,49	0,37			0,09	0,07
34	0,96	0,75	0,59	0,50	0,37	0,24	0,14	0,08	0,05
35		0,76	0,57	0,47	0,33				
36	0,97		0,59	0,52	0,37	0,25	0,14	0,08	0,05
37	0,96	0,76	0,60	0,52	0,39	0,26	0,15	0,09	0,05
38	0,96	0,77	0,62	0,49	0,36	0,26	0,17		0,06
39			0,59	0,47	0,35	0,26	0,16		0,05
40	0,96	0,78	0,61	0,51	0,38	0,28	0,16	0,07	0,04
41	0,97	0,77	0,61	0,49	0,37	0,26	0,15	0,07	0,04
42	0,99		0,59	0,49	0,35	0,27	0,16	0,08	0,04
43	0,97	0,78	0,62	0,51	0,37	0,28	0,17	0,09	0,05
44	0,96	0,80	0,59	0,49	0,35	0,26	0,16	0,09	0,05
45	0,97	0,80		0,53	0,37	0,27	0,16	0,08	0,05
46	0,95	0,80	0,61	0,51	0,36	0,25	0,15	0,08	0,04
47	0,96	0,78	0,62	0,50	0,35	0,25	0,14	0,07	0,04
48	0,96	0,80	0,60	0,52	0,37	0,28	0,15	0,09	0,04
49	0,98	0,78		0,50	0,37	0,27		0,09	0,05
50	0,97	0,79	0,60	0,47	0,35	0,25	0,15	0,08	0,04
51	0,97	0,78	0,60	0,47	0,33	0,23			0,04
52	0,94	0,77	0,62	0,51	0,36	0,25	0,15	0,08	0,05
53	0,97	0,76	0,61	0,49	0,34	0,24	0,14	0,08	0,05
54	0,95	0,78	0,61	0,51	0,34	0,25	0,15	0,09	0,04
55	0,97	0,78	0,58	0,50	0,36	0,26	0,16	0,10	0,06

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante in der kleintechnischen Versuchsanlage

(Daten zum Bild 27) (Säulendaten: $d = 4,5 \text{ cm}$; $\varepsilon = 0,91$)

($\vartheta = 18,4 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7,3$; $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $m_{\text{Filz Gesamtlänge}} = 50 \text{ g}$; $Q = 270 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Entnahmehöhe	1 cm	5 cm	9 cm	13 cm	17 cm	21 cm
Kontaktzeit in min	0,05	0,27	0,48	0,69	0,91	1,12
$\ln(\beta_{\text{Sulfid}, 0} / \beta_{\text{Sulfid}})$	0,04	0,26	0,52	0,75	1,10	1,39

Abnahme der Sauerstoffkonzentration über die Säulenlänge der kleintechnischen Versuchsanlage (Daten zum Bild 5.28)

($\vartheta = 18,4 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7,3$; $\beta_{\text{Sulfid}, 0} = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $m_{\text{Filz}} = 50 \text{ g}$; $Q = 270 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Entnahmehöhe	1 cm	5 cm	9 cm	13 cm	17 cm	21 cm	25 cm	31 cm
$\beta_{\text{Sauerstoff}}$ in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	6,91	6,38	5,89	5,51	5,32	5,13	4,95	4,79

Daten der Säulen-Versuche mit sulfidoxidierenden Bakterien

Sulfidabbau durch sulfidoxidierende Bakterien (Daten zum Bild 5.29)

($\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\beta_{\text{Sulfid},0} = 5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $m_{\text{Filz}} = 1,2\text{ g}$; $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$	t in h	$\beta_{\text{Sulfid}} / \beta_{\text{Sulfid},0}$
1	0,10	459	0,14	1133	0,41	2048	0,10
20	0,07	480	0,12	1160	0,30	2054	0,12
27	0,04	502	0,16	1179	0,35	2072	0,09
43	0,07	520	0,32	1202	0,33	2081	0,11
48	0,05	536	0,33	1226	0,37	2096	0,07
58	0,09	548	0,37	1230	0,40	2105	0,06
73	0,08	567	0,43	1234	0,34	2121	0,03
84	0,15	619	0,43	1253	0,34	2127	0,05
90	0,12	639	0,48	1258	0,32	2191	0,01
92	0,12	651	0,47	1306	0,46	2200	0,01
108	0,12	698	0,45	1324	0,40	2215	0,00
115	0,15	719	0,46	1329	0,40	2224	0,01
132	0,15	720	0,48	1350	0,44	2238	0,01
138	0,08	761	0,41	1374	0,36	2248	0,01
140	0,12	770	0,42	1425	0,40	2263	0,00
156	0,21	785	0,41	1495	0,34	2271	0,01
162	0,24	816	0,38	1589	0,36	2287	0,01
179	0,26	893	0,37	1612	0,36	2295	0,01
186	0,25	895	0,32	1621	0,29	2312	0,01
202	0,24	939	0,44	1645	0,33	2347	0,01
226	0,21	941	0,46	1855	0,40	2360	0,02
251	0,26	941	0,39	1871	0,38	2368	0,01
279	0,23	963	0,41	1879	0,35	2384	0,01
298	0,21	965	0,41	1895	0,33	2393	0,02
302	0,25	965	0,38	1933	0,29	2408	0,01
328	0,22	985	0,43	1950	0,27	2417	0,01
351	0,15	1033	0,34	1958	0,20	2433	0,01
361	0,30	1038	0,33	1975	0,18	2440	0,01
381	0,19	1058	0,32	1983	0,17	2456	0,01
405	0,13	1062	0,38	1999	0,14	2463	0,00
406	0,14	1063	0,38	2007	0,17	2483	0,01
431	0,22	1083	0,35	2023	0,15	2513	0,01
455	0,16	1131	0,34	2032	0,15	2528	0,01

Sulfit- und Sulfatkonzentrationen beim Spülen im Kreislauf einer mit Bakterien besiedelten Säule mit gepuffertem MP-II-Wasser (Daten zum Bild 5.31)

($\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $m_{\text{Filz}} = 400\text{ mg}$, $V = 500\text{ mL}$, $Q = 5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

t in h	0	40	49	65	74	89	98	113	122
β_{Sulfit} in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1,6	1,5	1,4	1,5	2,0	2,2	1,6	2,1	1,7
β_{Sulfat} in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	8,8	16,4	20,6	22,1		23,7		26,4	

t in h	164	195	233	281	403	434	482	602
β_{Sulfit} in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3,0	1,6	1,9	1,9	2,4	1,8	1,7	1,7
β_{Sulfat} in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	29,2	30,5		31,3	28,9	29,0	28,3	29,0

Danksagung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit entstanden im Rahmen eines Forschungsprojekts der Deutsch-Israelischen Wassertechnologie-Kooperation. Die Untersuchungen erstrecken sich von Mai 2003 bis März 2007 und wurden zum größten Teil am Institut für Wasserchemie der Technischen Universität Dresden durchgeführt. Die finanzielle Unterstützung erfolgte durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WT0253.

Bedanken möchte ich mich bei allen, die mir beim Erstellen der Arbeit hilfreich zur Seite standen.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Professor Dr. rer. nat. habil. E. Worch für die Betreuung der vorliegenden Arbeit. Aufgrund der vielen wertvollen Hinweise in fachlichen Diskussionen trug Herr Professor Dr. rer. nat. habil. E. Worch wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit bei.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. rer. nat. H. Börnick für die Betreuung sowie die vielen Anregungen und Tipps, die er und Herr Dr. rer. nat. V. Schmalz, bei dem ich mich ebenfalls bedanke, mir in zahlreichen Gesprächen gaben.

Sehr herzlich bedanke ich mich bei Thibaut Wagener, Fanny Brulez, Michael Köhler und Roland Wagner die mit ihren gelungenen Diplomarbeiten die Grundlage für diese Arbeit schufen.

Frau C. Grützner und Frau H. Franz sowie allen Praktikanten danke ich für Ihre Hilfe bei der Durchführung der Laborarbeiten und allen Mitarbeitern des Instituts für Wasserchemie für die angenehme Atmosphäre.

Unseren israelischen Partnern danke ich für die gute Zusammenarbeit und vor allem für die freundliche Aufnahme während meines Aufenthalts am Casali Institute of Applied Chemistry der Hebrew University of Jerusalem.

Allen nicht genannten Fachkollegen, Mitarbeitern sowie Freunden und ganz besonders meiner Familie danke ich für die weitreichende Unterstützung.

Abschließend erweise ich meine Dankbarkeit meiner Freundin Madlen, die für die oft zeitaufwendige Arbeit immer viel Verständnis und mir den nötigen Ausgleich erbracht hat.

Publikationen

Köhler, M.; Donner, J.; Gun, J.; Börnick, H.; Worch, E.: Aufbereitung schwefelwasserstoffhaltiger Wässer durch katalytische Oxidation unter Verwendung modifizierter Cobalttetraphenylporphyrin-Katalysatoren. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, **2007**, Passau, S. 255-259

Donner, J.; Wagener, T.; Börnick, H.; Worch, E.; Goifman, A.; Gun, J.; Lev, O.: Aufbereitung schwefelwasserstoffhaltiger Wässer durch katalytische Oxidation. Vom Wasser 104, **2006**, 2, S. 17-22

Donner, J.; Brulez, F.; Börnick, H.; Worch, E.; Gun, J.: Aufbereitung schwefelwasserstoffhaltiger Wässer durch katalytische Oxidation unter Verwendung von porphyrinmodifizierten Kohlenstoff-Weichfilzen. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, **2006**, Celle, S. 33-37

Schmalz, V.; Donner, J.; Worch, E.: Einsatz von Diamantelektroden zur Wasserbehandlung – elektrochemische Oxidation von Schwefelwasserstoff und organischen Stoffen. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, **2006**, Celle, S. 235-237

Goifman, A.; Gun, J.; Gelman, F.; Ekelchik, I.; Lev, O.; Donner, J.; Börnick, H.; Worch, E.: Catalytic oxidation of hydrogen sulfide by dioxygen on CoN₄ type catalyst. Appl. Catal. B: Environ. 63, **2006**, S. 296-304

Donner, J.; Worch, E.; Börnick, H.; Gun, J.; Wagener, T.: Aufbereitung schwefelwasserstoffhaltiger Wässer durch katalytische Oxidation. Tagungsband zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, **2005**, Bad Mergentheim, S. 342-344

Goifman, A.; Gun, J.; Gitis, V.; Kamysny Jr., A.; Lev, O.; Donner, J.; Börnick, H.; Worch, E.: Pyrolysed carbon supported cobalt porphyrin: a potent catalyst for oxidation of hydrogen sulfide. Appl. Catal. B: Environ. 54, **2004**, S. 225-235

Donner, J.; Worch, E.; Börnick, H.; Gun, J.: Oxidation von Schwefelwasserstoff an katalytisch wirksamen Substanzen bei der Trinkwasseraufbereitung. Tagungsband zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, **2004**, Bad Saarow, S. 401-405

Donner, J.; Fischer, R.; Reißig, H.; Rahner, D.: Einfluss der Wasserqualität und der Temperatur auf das Korrosionsverhalten von Messing. Vom Wasser 100, **2003**, S. 141-154

Donner, J.; Fischer, R.; Rahner, D.: Einfluss der Wasserqualität und der Temperatur auf die Entzinkung von Messing. Tagungsband zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, **2002**, Eichstätt/Altmühltal, S. 449-453