

Sonochemische Transformation von sauerstoffhaltigen Kraftstoffadditiven unter aquatischen Bedingungen

Dissertation

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

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl. Chem. (Umweltchemie) Jan Lifka

geboren am 01. März 1972 in Wolfen

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. B. Ondruschka

2. Prof. Dr. rer. nat. habil. G. Kreisel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 24. April 2002

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	5
2. Theoretischer Teil	7
2.1. Methyl-tert-butylether	7
2.1.1. Methyl-tert-butylether - ein sauerstoffhaltiges Kraftstoffadditiv	7
2.1.2. Methyl-tert-butylether in der Umwelt	10
2.1.3. Toxikologie von Methyl-tert-butylether	13
2.2. „Advanced Oxidation Processes“ in der Abwasserbehandlung	16
2.3. Ultraschall und Schallfelder	18
2.4. Kavitation und Aquasonolyse	23
3. Experimenteller Teil	28
3.1. Ultraschallsysteme	28
3.2. Versuchsanordnung	30
3.3. Analytik	32
4. Ergebnisse	34
4.1. Untersuchungen zum Einfluss gerätespezifischer Parameter	34
4.1.1. Frequenz des Ultraschalls	34
4.1.2. Leistung des Ultraschalls	37
4.1.3. Impulsschall	38
4.1.4. Reaktoreinbauten	40
4.2. Untersuchungen zum Einfluss substanzspezifischer Parameter	43
4.2.1. Konzentration des Schadstoffes	43
4.2.2. Temperatur	44
4.2.3. Co-Sonolysen	45
4.2.4. Zusatz von Radikalfängern	47
4.2.5. Abbau von Methyl-tert-butylether unter realeren Bedingungen	48
4.2.6. Abbauverhalten bei der Aquasonolyse	49
4.2.7. Abbauverhalten bei der Aquasonolyse durch Zugabe von Ozon	51
4.2.8. Abbauverhalten bei der Aquasonolyse durch Zugabe von Ozon und Wasserstoffperoxid	55
4.2.9. Abbau von tert-Butanol	61

4.3. Abbau von Methyl-tert-butylether mit anderen oxidativen Verfahren.....	62
4.3.1. Abbau von Methyl-tert-butylether mittels UV / Wasserstoffperoxid	62
4.3.2. Abbau durch katalytische Oxidation	64
5. Diskussion	65
5.1. Gerätespezifik.....	65
5.2. Substanzspezifik.....	72
5.3. Rolle zusätzlicher Oxidationsmittel bei der Aquasonolyse	76
5.4. Vergleich mit anderen Abbaumethoden	80
6. Zusammenfassung.....	82
7. Literatur	87
8. Anhang	A-I

1. Einführung

Sauerstoffhaltige Kraftstoffkomponenten finden zunehmend Einsatz in Vergaserkraftstoffen. Weltweit am bekanntesten ist die Verwendung von Methyl-tert-butylether (MTBE) als Kraftstoffzusatz zur Oktanzahl-Erhöhung und zur Verringerung von Schademissionen im Abgas [1]. Zu diesen so genannten „Öko-Ethern“ zählen auch, aber mit geringeren Einsatzvolumen, Ethyl-tert-butylether und tert-Amylmethylether.

Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass durch den Einsatz sauerstoffhaltiger Kraftstoffadditive (Ether oder Alkohole) die Verbrennung des Kraftstoffes verbessert wird, wodurch sich die Emission an Kohlenmonoxid verringert. Auch die Gehalte an unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Benzol im Abgas können gesenkt werden. Ein Nachteil ist die leichte Erhöhung der NO_x - und Aldehydkonzentrationen im Abgas. Im Allgemeinen kann eine deutliche Verbesserung der Luftqualität erzielt werden [2], [3].

<i>Veränderung der Zusammensetzung</i>	<i>CO</i>	<i>NO_x</i>	<i>KW</i>	<i>Benzol</i>	<i>Aldehyd</i>
mehr Ether (z.B. MTBE)	↓↓	↑	↓	↓	↑
mehr Alkohol	↓↓	↑	↓	↓	↑
weniger Benzol	•	•	•	↓↓	•
weniger Aromaten	↓	↑	↓	↓↓	↑↑
weniger Olefine	•	↓	↑	•	•
weniger Schwefel	↓	↓	↓	•	•
niedriger Dampfdruck	•	•	↓	•	•

Tabelle 1 : Auswirkung der Zusammensetzung des Kraftstoffes auf die Schadstoffemission

Beim Umgang mit diesen Ethern (Herstellung, Lagerung und Transport) ist das Eindringen in Wasserpfade nicht ohne weiteres auszuschließen [4]. Besonders in der Umgebung von Lagertanks wurden erhöhte Konzentrationen gemessen [5].

Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit und der geringen Adsorptionsfähigkeit gegenüber Bodenbestandteilen muss bei punktuellen Kontaminationen mit einer vergleichsweise schnellen Verteilung im Grundwasser gerechnet werden [6]. Die relativ schlechte biologische Abbaubarkeit [7], [8] von MTBE sorgt nicht nur für lange Verweilzeiten in der Umwelt [4], sondern ist auch ein Hindernis bei der Behandlung kontaminierten Wassers mit herkömmlichen biologischen Abwasserreinigungsmethoden. Andere herkömmliche Methoden, wie Adsorption an Aktivkohle oder der Einsatz der Stripping-Technik, liefern keine befriedigenden Ergebnisse und verlagern auch nur das Schadstoffproblem, da keine chemische Umwandlung erfolgt.

Neue Methoden zur chemisch-oxidativen Reinigung von kontaminiertem Wasser sind deshalb notwendig, die so genannten „Advanced Oxidation Processes“ (AOP). Ein Verfahren dabei ist der Einsatz von Ultraschall. Es liegen schon eine Vielzahl von Untersuchungen zum Schadstoffabbau im Wasser mittels Ultraschall vor [9], [10], [11], [12], [13], [14]. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass man auch ohne zusätzliche Chemikalien arbeiten kann.

Die Wirkung des Ultraschalls im Wasser beruht auf dem Phänomen der akustischen Kavitation [15], d.h. der Bildung und dem Kollaps von Mikroblasen. Dabei entstehen auf kleinstem Raum (Mikroreaktoren) sehr hohe Temperaturen und Drücke. Bei diesen extremen Bedingungen wird Wasser gespalten und es entstehen hoch reaktive Hydroxylradikale, welche zum Schadstoffabbau beitragen. Auch ein pyrolyseähnlicher Abbau in den Kavitationsblasen ist möglich, hauptsächlich bei leicht flüchtigen Schadstoffen.

In dieser Arbeit soll die Möglichkeit des Einsatzes von Ultraschall beim Abbau von MTBE in Wasser, der so genannten Aquasonolyse, untersucht werden. Es soll aufgezeigt werden, welche verschiedenen Bedingungen Einfluss auf die Aquasonolyse haben. Dazu zählen einerseits gerätespezifische Einflüsse, z.B. die Frequenz und die Leistung des Ultraschalls und andererseits substanzspezifische Einflüsse, z.B. die Konzentration. Das Ziel ist, Grundlagen für eine effektive Reinigung von MTBE-kontaminiertem Wasser durch den Einsatz von Ultraschall zu erarbeiten.

2. Theoretischer Teil

2.1. Methyl-tert-butylether

2.1.1. Methyl-tert-butylether - ein sauerstoffhaltiges Kraftstoffadditiv

Durch die Beimengung von sauerstoffhaltigen Verbindungen, den so genannten Oxygenaten, wird die Klopfestigkeit (Oktananzahl) von Benzin erheblich verbessert. Als sauerstoffhaltige Kraftstoffadditive werden verschiedene Ether, wie z.B. Methyl-tert-butylether, Ethyl-tert-butylether (ETBE) oder tert-Amylmethylether (TAME) und Alkohole, wie z.B. Ethanol, tert-Butanol oder Isopropanol, eingesetzt [1], [16]. Abbildung 1 zeigt die in Europa eingesetzten sauerstoffhaltigen Kraftstoffadditive und in welchen Konzentrationen sie dem Benzin zugesetzt werden.

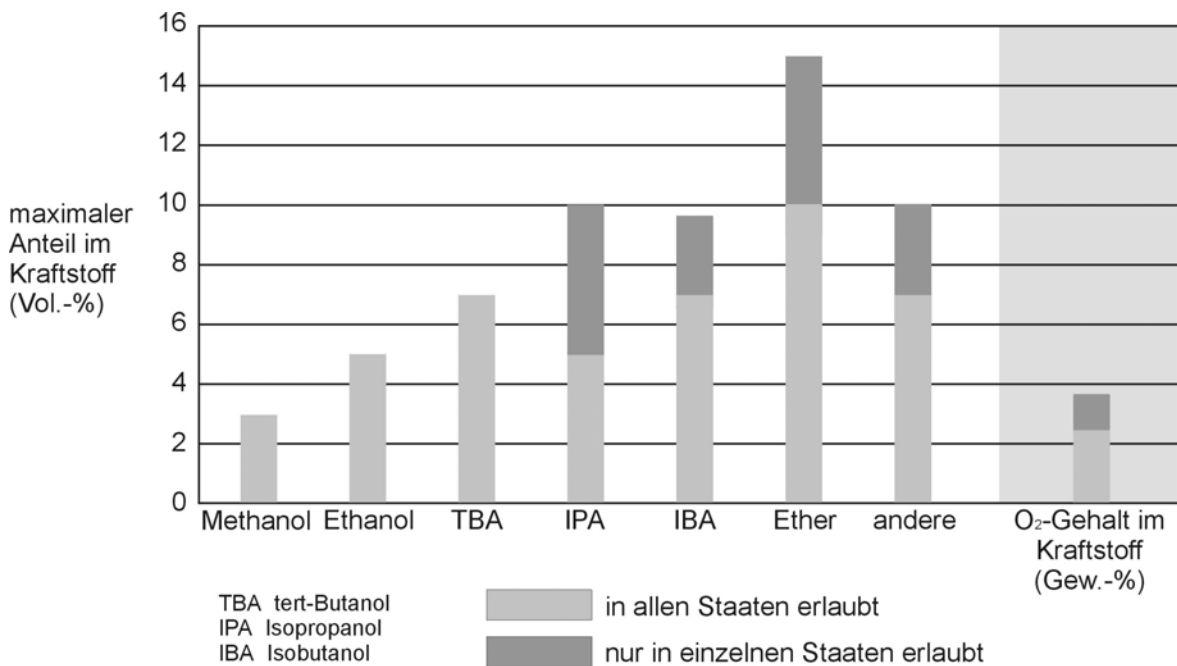


Abbildung 1 : Sauerstoffhaltige Kraftstoffkomponenten in europäischen Kraftstoffen, [Quelle: ARAL]

Insbesondere MTBE hat stark an Bedeutung gewonnen, nachdem die Gehalte an Benzol und Bleialkylverbindungen im Benzin gesetzlichen Beschränkungen unterliegen. Von den in den USA eingesetzten sauerstoffhaltigen Kraftstoffadditiven

entfallen 80 % auf MTBE, 15 % auf Ethanol und 5 % auf andere Ether und Alkohole [17]. Über 70 % des Benzins in den USA enthält MTBE in unterschiedlichen Konzentrationen.

In Tabelle 2 sind ausgewählte Kennwerte von marktüblichen Kraftstoffen zusammengestellt, u.a. die verschiedenen Gehalte an MTBE zur Erhöhung der Oktanzahl und des Sauerstoffgehaltes.

	<i>SuperPlus</i>	<i>Super</i>	<i>Normal</i>
<i>Klopffestigkeit</i>	ROZ 98,0 - 99,2	ROZ 95,0 - 97,5	ROZ 91,5 - 94,9
<i>(Oktanzahlen)</i>	MOZ 88,0 - 88,5	MOZ 85,0 - 85,4	MOZ 82,5 - 83,1
<i>Benzolgehalt</i>	0,5 - 0,7 Vol.-%	0,7 - 1,0 Vol.-%	0,6 - 0,9 Vol.-%
<i>Schwefelgehalt</i>	5 - 45 mg/kg	10 - 130 mg/kg	20 - 140 mg/kg
<i>Dichte (15°C)</i>	745 - 770 kg/m ³	740 - 760 kg/m ³	732 - 751 kg/m ³
<i>Sauerstoffgehalt</i>	0,0 - 2,6 M.-%	0,0 - 1,7 M.-%	0,0 - 0,2 M.-%
<i>Methanol</i>	0,0 - 0,3 Vol.-%	0,0 - 0,3 Vol.-%	0,0 - 0,1 Vol.-%
<i>MTBE</i>	0,0 - 13,5 Vol.-%	0,0 - 5,4 Vol.-%	0,0 - 1,1 Vol.-%
<i>Olefine</i>	0,4 - 12,3 Vol.-%	1,6 - 17,9 Vol.-%	3,5 - 20,5 Vol.-%
<i>Aromaten</i>	27,0 - 41,5 Vol.-%	25,5 - 38,5 Vol.-%	21,0 - 35,5 Vol.-%

Tabelle 2: Kennwerte marktüblicher Kraftstoffe, [Quelle ARAL]

Der Dampfdruck des Benzins wird durch Beimischung von MTBE herabgesetzt, so können Verdunstungsverluste vermindert werden. Der durch Additivierung erhöhte Sauerstoffgehalt führt weiterhin zu einer besseren Verbrennung des Benzins und zur Verminderung von (CO-, KW-, Benzol-) Emissionen im Abgas [18], [19]. Allerdings ist keine Verminderung sondern sogar ein Anstieg der NO_x- und Aldehyd-Emission (Formaldehyd) zu verzeichnen [20], [21].

Sauerstoffhaltige Kraftstoffadditive wurden eingeführt, um die Luftqualität besonders in Ballungsräumen zu verbessern. Aufgrund des novellierten amerikanischen Luftreinhaltegesetzes (Clean Air Act Amendments – CAAA) von 1990 wurde auf

Initiative der U.S. EPA in den USA zwei Programme gestartet, um die Luftqualität langfristig zu verbessern [22], [23].

Das 1992 angelaufene „Oxyfuel“ - Programm dient der Reduzierung von fahrzeugbedingten hohen CO-Emissionen, besonders in den Wintermonaten. Der Sauerstoffanteil in diesem „Oxyfuel“ beträgt durchschnittlich 2,7 Gew.-%, was einem MTBE-Gehalt von 15 Vol.-% entspricht.

Um die Emission von Ozon und Smog zu reduzieren, sind ganzjährige Maßnahmen erforderlich. Aus diesem Grund wurde 1995 in vielen Großstädten der USA das „Reformulated Gasoline (RFG)“ - Programm initiiert. Beim Einsatz von MTBE entspricht dessen Anteil im „reformulated fuel“ 11 Vol.-%.

Der Einsatz von MTBE bringt aber nicht nur Vorteile. Einerseits wird die Luftqualität verbessert, andererseits sind aber Grund- und Trinkwasserkontaminationen aufgetreten. Bei Betrachtung der Energiebilanz tritt ein weiterer Nachteil zu Tage, denn bei der Produktion von MTBE wird zusätzliche Energie verbraucht, wodurch die Herstellung von MTBE-freiem Benzin umweltfreundlicher wird als die Herstellung von MTBE-haltigem Benzin. In einem für Norwegen durchgerechnetem Beispiel betrug der Energiebedarf für die Herstellung von MTBE-freiem Benzin 9 % des Energiegehaltes des fertigen Produkts. Für die Herstellung von Benzin mit 10 Gew.-% MTBE musste 12 % des Energiegehaltes des fertigen Produktes aufgewandt werden [24].

Für 1988 wurde der MTBE-Verbrauch in Europa auf etwa 1,7 Millionen Tonnen geschätzt [25]. Nach einer Abschätzung des Umweltbundesamtes von 1999 lag die Produktionskapazität deutscher Raffinerien bei etwa 544 kt/a. Davon wurden rund 95 % als Kraftstoffadditiv verwendet [26]. Nach einer von der DGMK (Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.) im Jahre 1993 erstellten Marktübersicht über die Zusammensetzung von Otto- und Dieselmotorkraftstoffen im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland enthielt Ottokraftstoff im Sommer 1992 zwischen 0,0 und 7,9, durchschnittlich 1,1 Vol.-% MTBE und im Winter 1992/93 zwischen 0,0 und 4,1, durchschnittlich 0,5 Vol.-% MTBE [27]. In geringeren Konzentrationen waren auch noch weitere sauerstoffhaltige Verbindungen (Methanol und tert-Butanol) im Kraftstoff enthalten.

Aus den Kraftstoffabsätzen konnte für Deutschland in den Jahren 1992 und 1996, bei einem durchschnittlichen MTBE-Gehalt von 1,91 % bzw. 1,37 %, ein jährlicher MTBE-Verbrauch von 593800 t bzw. 411150 t berechnet werden [28].

2.1.2. Methyl-tert-butylether in der Umwelt

Beim Umgang mit MTBE bzw. MTBE-additiviertem Kraftstoff ist sein Eindringen in Wasserpfade nicht ohne Weiteres auszuschließen. Folgende Quellen für MTBE-Kontaminationen des Grundwassers sind bekannt:

- Industrieanlagen, in denen MTBE produziert oder dem Kraftstoff beigemischt wird,
- Emissionen bei Lagerung, Verteilung und beim Umfüllen von MTBE-haltigem Benzin sowie
- Verkleckerungen, Leckagen und Verflüchtigung beim Betanken von Fahrzeugen.

Der Haupteintrag von MTBE und anderer Oxygenate in das Grundwasser ist das Versickern von Benzin aus defekten Vorratstanks, Pipelines und Abfüllstationen (Tankstellen) [29]. Die höchsten gefundenen Konzentrationen in den USA schwankten von 20 µg/l bis über 200 mg/l MTBE im Grundwasser [30].

In den USA betrug 1992 die industrielle Gesamtemission an MTBE 1360 t (0,03 % der gesamten Produktion). 94 % der Gesamtemission wurden in die Atmosphäre und 3,5 % in Oberflächengewässer entlassen sowie 2,5 % in Brunnen [5], [30], [31].

Im Zeitraum von 1993 bis 1994 führte der U.S. Geological Survey Untersuchungen von oberflächennahen Aquiferen durch. Dabei wurde bei 27 % der 210 Messstellen in Ballungsgebieten [*Atlanta (Georgia), Connecticut Valley (New England), Albany (New York), Las Vegas (Nevada), Reno-Sparks (Nevada), Albuquerque (New Mexico), Denver (Colorado), Dallas-Fort Wroth (Texas)*] und bei 1,3 % der 524 Messstellen in ländlichen Gebieten MTBE nachgewiesen. Neben Chloroform

mit 28 % war MTBE mit 27 % die am häufigsten gefundene leicht flüchtige organische Verbindung in den Ballungsgebieten. Die gemessenen MTBE-Konzentrationen schwankten zwischen 0,2 µg/l und 23000 µg/l (Denver) [5], [31].

In Deutschland sind bisher drei größerflächige Grundwasserkontaminationen mit MTBE bekannt [28]:

- Leuna – nicht mehr genutztes großes Tanklager; Höchstkonzentration von 185 mg/l im Wasser
- Münchenbernsdorf/Gera – militärisches Tanklager; durchschnittliche MTBE-Belastung von 270 µg/l, großflächige Belastung der gesamten Liegenschaft
- Weiden/Oberpfalz – Tankstelle; 200 µg/l im Grundwasser nachgewiesen

Als weitere belastete Standorte zählen zurzeit eine Tankstelle im Raum Leipzig und eine Fläche im Stuttgarter Neckartal.

Die Wasserlöslichkeit der organischen Benzinbestandteile ist bei Benzin mit 10 Gew.-% MTBE etwa 40 mal so groß wie bei herkömmlichem, nicht additiviertem Benzin. Lösungsvermittlungseffekte werden ab einer Konzentration von 1 % (10000 mg/l) Lösungsvermittler im Wasser erwartet. Die Konzentrationen von MTBE liegen weit unter diesem Wert, so dass MTBE nicht als Lösungsvermittler (cosolvent) agiert [4].

Folgende Gründe sind u.a. dafür verantwortlich, dass MTBE in der Umwelt eine relativ langlebige Verbindung ist:

- Die Etherbindung ist stabil und benötigt saure Bedingungen zu ihrer Spaltung,
- die tert-Butyl-Gruppe verhindert einen leichten Zugang zur Etherbindung und
- MTBE befindet sich erst seit einer relativ kurzen Zeit in der Umwelt, so dass natürliche Mikroorganismen noch keine Zeit hatten, enzymatische Systeme für eine effektive Biotransformation zu entwickeln.

Studien haben gezeigt, dass MTBE von Bakterien nur sehr langsam unter aeroben [7], [32] und anaeroben [8] Bedingungen abgebaut wird. Der anaerobe Abbau erfolgt auch nur unter bestimmten Bedingungen, wie z.B. einem geringen Anteil von organischem Material im Boden und einem pH-Wert von 5,5 [33]. Leichter abbaubare organische Verbindungen inhibieren den Abbau von MTBE.

Aus diesen Gründen ist eine herkömmliche biologische Reinigung nur unzureichend. Auch bei anderen konventionellen Methoden zur Beseitigung von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen aus Wasser treten Probleme auf. Aufgrund der relativ hohen Wasserlöslichkeit (51,3 g/l bei 25°C) von MTBE gegenüber herkömmlichen VOC (Volatile Organic Compounds) ist bei Aufbereitung mittels Luft-Stripping ein viel größerer apparativer und darausfolgend auch finanzieller Aufwand notwendig [34]. Der Einsatz von Aktivkohle als Reinigungsmethode wird ebenfalls beeinträchtigt, da MTBE eine geringe Sorption gegenüber Feststoffen aufweist [35].

Die Möglichkeit zur „in situ“ - Sanierung einer Mineralölkontamination durch natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse wird bei Anwesenheit von MTBE erschwert. Da auch der aerobe und anaerobe Abbau gehemmt ist, ist MTBE im Untergrund möglicherweise persistent [30], [36].

Die Vor- und Nachteile von MTBE als Kraftstoffadditiv bezüglich der Auswirkung auf die Umwelt und letztlich auf den Menschen werden besonders in den USA kontrovers diskutiert [37], [38], [39]. Ein Resultat in den USA ist der Beschluss, dass MTBE bis 31. Dezember 2002 aus kalifornischen Kraftstoffen entfernt werden muss [40].

2.1.3. Toxikologie von Methyl-tert-butylether

Das „Health Effects Institute – Oxygenates Evaluation Committee“ ermittelte drei Gebiete für mögliche potenzielle gesundheitliche Beeinträchtigungen des Menschen durch MTBE [41]:

- Kopfschmerzen, Übelkeit und sensorische Beeinträchtigungen bei einigen, möglicherweise sensitiven Menschen; basierend auf Studien in Städten in welchen „Oxyfuel“ verwendet wurde.
- Akute, reversible, neurotoxische Effekte; basierend auf Beobachtungen im Wechsel der motorischen Aktivität bei Raten nach der Exposition mit MTBE.
- Krebs; basierend auf der Erhöhung der Tumorraten in verschiedenen Organen bei Mäusen und Ratten nach der Exposition mit MTBE.

Die geringe Anzahl verfügbarer Daten und ihre jeweilig mögliche Interpretation geben diesen Ergebnissen nur eingeschränkten Verallgemeinerungswert. Trotzdem weisen die Daten auf ein Gesundheitsrisiko von MTBE für den Menschen hin. Über die Toxizität der anderen Ether liegen noch nicht genug Daten für eine Risiko-Beurteilung vor.

Es wurden Studien durchgeführt, um die Geschmacks- bzw. Geruchsschwellenkonzentration von MTBE, ETBE und TAME im Wasser zu ermitteln. Dabei kam man zu folgenden Ergebnissen [42]:

- Geschmacksschwellenkonzentration: MTBE 39-134 µg/l, ETBE 47 µg/l und TAME 128 µg/l;
- Geruchsschwellenkonzentration: MTBE 45-95 µg/l, ETBE 49 µg/l und TAME 194 µg/l.

Diese Werte liegen deutlich unter den Werten, bei denen bei Tieren akute Effekte beobachtet wurden. Durch die Geschmacks- bzw. Geruchsbeeinträchtigung des Wassers durch diese Ether kann somit eine akute Intoxikation des Menschen vermieden werden.

Die U.S. EPA klassifiziert MTBE vorläufig als einen Stoff, der beim Menschen möglicherweise Krebs auslösen kann [4], [31], [43]. Tert-Butylformiat und Formaldehyd, die zu den Stoffwechsel- und Oxidationsprodukten von MTBE gehören, werden beide von der U.S. EPA ebenfalls als mögliche Karzinogene eingestuft.

Erste Berichte über Gesundheitsbeschwerden, die mit MTBE in der Luft in Verbindung gebracht werden, wie Kopfschmerz, Schwindel, Augenreizungen, Nasen- und Rachenbrennen, Verwirrung und Übelkeit stammen von November 1992 aus Fairbanks, Alaska. Ähnliche Gesundheitsbeschwerden wurden in Anchorage (Alaska), Missoula (Montana), Milwaukee (Wisconsin) und New Jersey registriert [31].

JOSEPH [44] vermutet aufgrund dieser und anderer epidemiologischer Hinweise eine neue, mit MTBE-Emissionen zusammenhängende Krankheit, die tausende von Menschen betrifft, bisher aber weit gehend unbekannt und unerkannt ist. Die Symptome sind respiratorisch, neurologisch oder allergisch (Entzündungen der oberen Atemwege, deutlicher Anstieg der Asthmamortalität sowie Kopfschmerz, Übelkeit, Sehstörungen und ein Gefühl der Leichtigkeit wie nach Genuss von Ethanol).

Das Wissen über die gesundheitlichen Auswirkungen der Verwendung von MTBE-haltigem Benzin ist noch sehr lückenhaft. Hersteller von MTBE und die US-Bundesumweltbehörde sind in ihren Bewertungen sehr zurückhaltend. Sie betrachten oft nur MTBE selber, nicht aber die Folgeprodukte, die durch chemische Reaktionen von MTBE in der Umwelt gebildet werden. JOSEPH [44] führt verschiedene beobachtete Gesundheitsbeschwerden auf MTBE oder seine Reaktionsprodukte zurück, wobei er sich des zum Teil noch hypothetischen Charakters seiner Theorien bewusst ist. In der öffentlichen politischen Auseinandersetzung werden diese Aussagen jedoch manchmal verkürzt dargestellt.

Untersuchungen an Ratten zur Verteilung einer MTBE - Injektion zeigten eine rasche Zunahme der MTBE-Konzentration, hauptsächlich im Fettgewebe. Die Konzentrationen in Leber, Niere und ZNS sowie in anderen Organen waren deutlich geringer. Die Konzentration im Fettgewebe war 24 Stunden nach Zufuhr um etwa das 20-fache abgesunken. In der Leber und im ZNS fiel die Konzentration um mehr als die Hälfte. Andererseits stieg sie in der Lunge etwas, in Schilddrüse, Ne-

benniere und Knochenmark deutlich an. Offensichtlich akkumulieren MTBE und seine Metaboliten nicht im lipidreichen Gewebe, unterliegen aber einer Umverteilung [45].

Neben tert-Butanol wurden auch 2-Methyl-1,2-propandiol, α -Hydroxyisobuttersäure, Formaldehyd und Ameisensäure als Metaboliten von MTBE nachgewiesen. Die Demethylierung von MTBE findet über oxidative Stoffwechselprozesse an Isozymen (Cytochrom P-450 II E1 und P-450 II B1) der Leber statt. Die Ausscheidung von MTBE und seinen Metaboliten erfolgt über Blase, Darm und Lunge. Nach intravenöser, oraler und inhalativer Zufuhr ergibt sich aus toxikokinetischen Daten für MTBE eine Eliminationshalbwertszeit von 30 min. Der Hauptmetabolit tert-Butanol hat bei gleicher Zufuhr eine Eliminationshalbwertszeit von einer bis drei Stunden [46].

Die am Tier (Ratte) beobachteten neurotoxischen Effekte lassen sich als reversible Depression des ZNS beschreiben. In einem Inhalationsexperiment zur chronischen Aufnahmen von MTBE wurde ein NOAEL von 1440 mg/m³ ermittelt [47]. Beim Menschen wurden ebenfalls neurologische Störungen beobachtet, allerdings nur nach akuter Aufnahme.

Die letale Konzentration für die Ratte wird bei vierstündiger Inhalation von MTBE in der Atemluft mit LC₅₀-Werten von 65000 bis 126000 mg/m³ angegeben. Auch die LD₅₀-Werte zwischen 3800 und 3900 mg/l nach oraler Zufuhr und 10 ml/kg nach dermalen Zufuhr beim Kaninchen sprechen für eine außerordentlich geringe akute Toxizität [48], [49].

Konzentrationen, die beim Tier mit einem Kanzerogenitätsrisiko verbunden sind (> 10000 mg/m³), liegen weit über den Konzentrationen mit anderen toxischen Wirkungen [50]. Es ist so gut wie ausgeschlossen, dass eine Exposition des Menschen gegenüber so hohen Konzentrationen auftritt. Somit ist ein Krebsrisiko durch MTBE für den Menschen kaum anzunehmen. Dennoch ist MTBE im 9. Report über Kanzerogene des National Toxicology Programme der US EPA in die Liste der zu überprüfenden Substanzen als RAHC (Reasonably Anticipated to be a Human Carcinogen) aufgenommen wurden [43].

2.2. „Advanced Oxidation Processes“ in der Abwasserbehandlung

Aufgrund der schon beschriebenen Probleme zur Beseitigung von MTBE-Kontaminationen in Wasser durch herkömmliche Reinigungsmethoden werden andere innovative Lösungen benötigt. Verschiedene alternative Prozesse wurden vorgeschlagen, wozu auch die so genannten „Advanced Oxidation Processes“ (AOP) gehören. Diese Verfahren basieren auf der Generierung von hochreaktiven Hydroxylradikalen mittels UV-Licht, Ozon, Wasserstoffperoxid, aber auch durch Katalysatoren oder dem Einsatz von nicht klassischen Energieformen, wie z.B. Ultraschall. Hydroxylradikale besitzen ein sehr hohes Oxidationspotenzial (+1,77 V). Der von ihnen initiierte oxidative Abbau der Schadstoffe kann entweder vollständig sein oder zu biologisch transformierbaren Intermediaten führen.

In Tabelle 3 sind die wichtigsten AOP und die jeweilige bestimmende Hydroxylradikal-Bildungsreaktion zusammengefasst. Die Freisetzung und die Wirkung der Hydroxylradikale verläuft meist als ein komplizierter Radikalkettenprozess, der mit der dargestellten Reaktionsgleichung nur näherungsweise reflektiert wird.

Methoden		Freisetzung der reaktiven Spezies
UV / O ₃	[51]	$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow O_2 + 2 \cdot OH$
UV / H ₂ O ₂ / O ₃	[51]	$O_3 + H_2O_2 + h\nu \rightarrow O_2 + \cdot OH + \cdot OOH$
UV / H ₂ O ₂	[52]	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot OH$
UV-VIS / TiO ₂ ,	[52]	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$
VIS/TiO ₂ / Ultraschall	[53]	$TiO_2(h^+) + OH^-_{ad} \rightarrow TiO_2 + \cdot OH_{ad}$
Photo-Fenton-Reaktion	[52]	$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + \cdot OH$
Fenton-Reaktion, UV / H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	[54], [55]	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$
Aquasonolyse	[11]	$H_2O \rightarrow \cdot OH + \cdot H$
Katalytische Oxidation	[56]	$H_2O_2 + Me^{x+} \rightarrow Me^{x+} + 2 \cdot OH$

Tabelle 3: „Advanced Oxidation Processes“ in der Abwasserbehandlung – wichtigste Reaktion zur Freisetzung der reaktiven Spezies

Der Einsatz von Ultraschall zum Abbau von Schadstoffen in Wasser (Aquasonolyse) wird hier den AOP zugeordnet.

Verschiedene Untersuchungen zur Oxidation von MTBE sind bekannt und zeigen, dass die AOP sich zur Beseitigung von MTBE aus kontaminiertem Wasser einsetzen lassen [57], [58], [59], [60], [61], [62], [63].

In der Umweltschutztechnik wird die chemische und physikalische Wirkung des Ultraschalls sowohl direkt als auch indirekt ausgenutzt. Je nach Aufgabenstellung kann Ultraschall in Kombination mit anderen Verfahrenstechniken zum Einsatz gebracht werden. In Tabelle 4 sind einige Beispiele aufgeführt.

<i>Einsatzgebiet</i>	<i>Wirkung</i>	
Entkeimung von Wasser	geringerer Einsatz an zusätzlichen Oxidationsmitteln	[64]
Abtötung von Algen	keine zusätzlichen Chemikalien notwendig	[65]
Klärschlammbehandlung	deutliche Verkürzung des anaeroben Abbaus	[66]
katalytische Oxidation	Aktivierung bzw. Regenerierung des Katalysators	[67]

Tabelle 4 : Beispiele zur Kombination von Ultraschall mit Methoden der Umweltschutztechnik

2.3. Ultraschall und Schallfelder

Als Ultraschall bezeichnet man Schallwellen oberhalb des menschlichen Hörvermögens im Frequenzbereich zwischen 20 kHz und 10 MHz (Abbildung 2). Ultraschall findet Anwendung bei der Reinigung verschiedener Oberflächen, z.B. von metallischen Bauteilen, Verpackungen oder medizinischer Geräte. Mit einer hohen Frequenz (> 2 MHz), aber geringer Leistung wird Ultraschall in der Sensortechnik und in der Medizin für diagnostische Zwecke verwendet. In der Chemie wird Ultraschall mit Frequenzen von 20 kHz bis etwa 2 MHz eingesetzt, wobei in der Synthesechemie hauptsächlich der untere Frequenzbereich (< 100 kHz) zum Einsatz kommt.

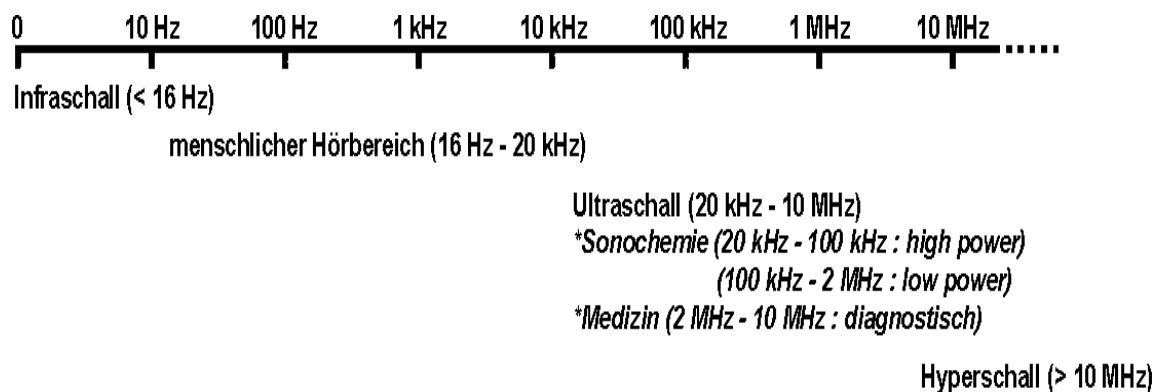


Abbildung 2 : Einteilung des Schallspektrums nach Frequenzen

Ultraschall kann durch mechanische, thermische, optische und elektromechanische Prozesse erzeugt werden.

Mechanische Ultraschallerzeugung:

Die Ultraschallschwingungen werden mittels Pfeifen erzeugt. Dabei werden an so genannten Ultraschallscheiden Abrisswirbel gebildet, welche Resonanzräume bzw. Resonanzkörper anregen.

Thermische Ultraschallerzeugung:

Das Verfahren basiert auf der periodischen Überhitzung von Gasen oder Festkörpern. Dadurch werden lokal mechanische Druckschwankungen ausgelöst. Bedeutung besitzt dieses Verfahren vor allem zur Erzeugung höchster Ultraschallfrequenzen.

Optische Ultraschallerzeugung:

Die Anregung erfolgt durch Einstrahlung von Licht in Flüssigkeiten. Wenn die dabei absorbierte Energie die Schwelle überschreitet, welche zur Verdampfung der Flüssigkeit führt, entstehen explosionsartig Dampfblasen. Von diesen breiten sich Stoßwellen in der Flüssigkeit aus. Bei geringerer absorbierter Energie kommt es zu lokalen thermischen Expansions- und Kompressionswellen.

Elektro-mechanische Ultraschallerzeugung:

- Elektrostatische Wandler bringen eine Membran, welche Teil eines Kondensators ist, der in einem Schwingkreis integriert ist, zum Schwingen. Hierbei bestimmt die Membran die Eigenfrequenz.
- Das elektrodynamische Verfahren basiert auf der Lorentz-Kraft. Der Ultraschallemitter besteht aus einer Membran auf welcher sich eine flache Spule befindet. Diese Membran umschließt einen Permanentmagneten und schwingt bei Anlegen einer Wechselspannung.
- Ferromagnetische Materialien werden in einem wechselnden elektromagnetischen Feld zum Schwingen angeregt.
- Magnetostriktive Wandler nutzen den Effekt, dass bestimmte Stoffe ihre magnetischen Eigenschaften bei Längenvariationen verändern. Diese Systeme sind mechanisch sehr stabil, zeigen aber meist schlechte Wirkungsgrade.
- Zur Ultraschallerzeugung werden piezoelektrische Materialien eingesetzt. Die Piezoelektrizität ist eine Eigenschaft von Festkörpern und kann nur in Materialien mit einem Zustand wahrer oder induzierter Polarisierung existieren. Wird ein solcher Festkörper einer mechanischen Spannung ausgesetzt, ändert sich die Polarisierung. Dieser Effekt ist umkehrbar, d.h. beim Anlegen einer elektrischen Wechselspannung wird ein piezoelektrisches Material zu mechanischen

Schwingungen angeregt. Die Verfahren, welche auf diesem Effekt der Ultraschallerzeugung basieren, haben die größte Bedeutung erlangt. Die piezoelektrischen Wandler haben sehr gute Wirkungsgrade, sind aber mechanisch instabiler als magnetostriktive Wandler.

Bei chemischen Anwendungen haben sich die elektro-mechanischen Ultraschallwandler durchgesetzt. Dazu gehören z.B. die Ultraschallbäder und Planschwinger. In der Sonochemie wird aufgrund der allgemeinen Verfügbarkeit der Gerätesysteme (Ultraschallbad; Sonotroden) vorzugsweise Ultraschall mit Frequenzen von 20 bis 40 kHz eingesetzt. Für die Aquasonolyse eignen sich insbesondere die höheren Frequenzen von 100 kHz bis 1 MHz. Frequenzen über 2 MHz sind für die Sonochemie ungeeignet, da in diesem Frequenzbereich die Kavitationsschwelle zu hoch ist und die Zahl der Kavitationsblasen sinkt.

Ultraschall breitet sich in Form einer Longitudinalwelle aus, d.h. die Schwingungsrichtung entspricht der Ausbreitungsrichtung. Somit bilden, je nach Art des Ultraschallschwingers, in eine Flüssigkeit abgegebenen Schallwellen unterschiedliche Schallfelder aus. Bei Visualisierung und zur Untersuchung der verschiedenen Schallfelder nutzt man häufig das Prinzip der Chemolumineszenz aus. Als chemisch aktive Verbindung wird dabei zur Untersuchung von Ultraschallfeldern eine alkalische Lösung von 3-Aminophthalhydrazid (Luminol) verwendet und beschallt [68], [69]. Die dabei ablaufenden Reaktionen werden in Abbildung 3 vereinfacht wiedergegeben.

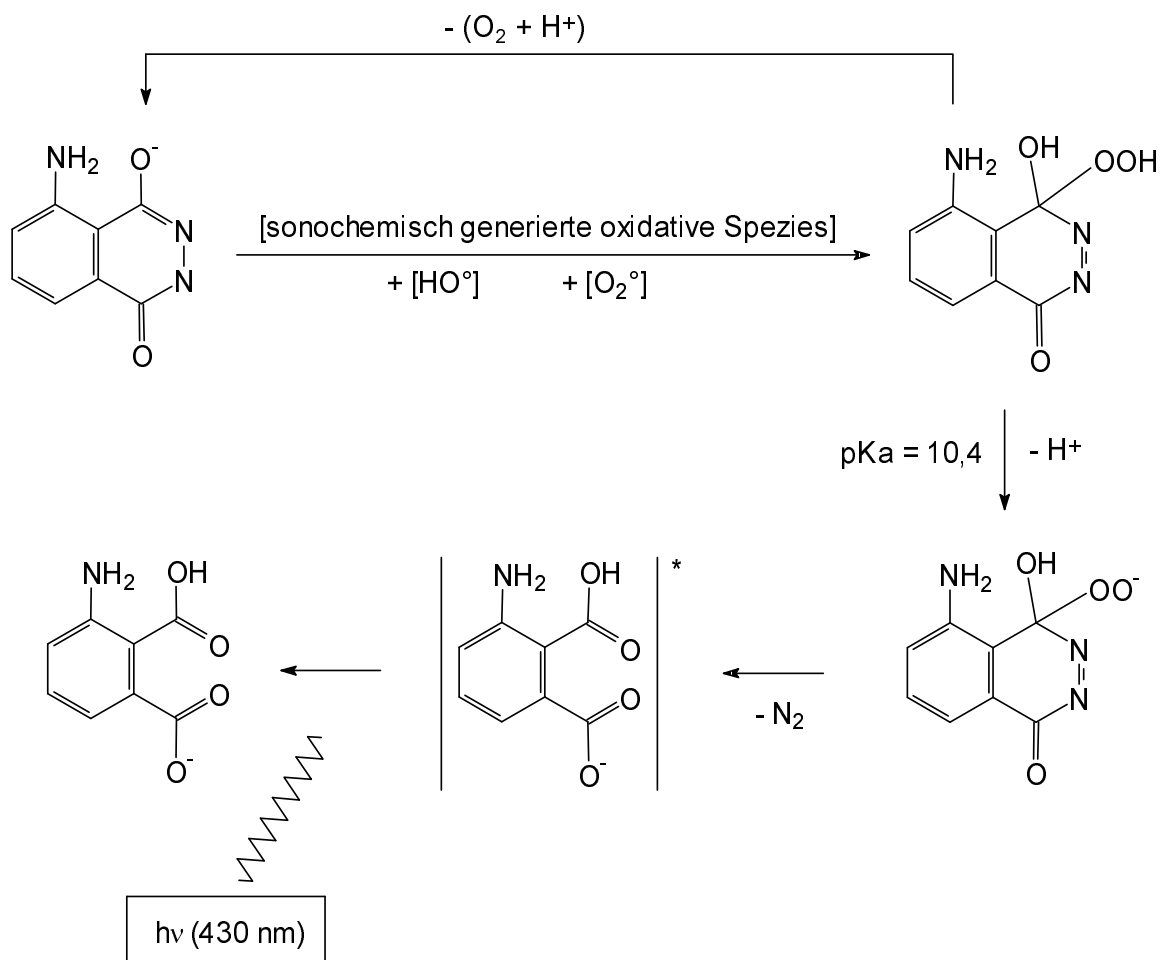


Abbildung 3: Reaktion von 3-Aminophthalhydrazid (Luminol) – ultraschallinduzierte Chemolumineszenz, nach [70]

Unter Bildung eines schwach bläulichen Leuchtens, hervorgerufen durch die Reaktion der über die akustische Kavitation freigesetzten oxidativen Spezies (hauptsächlich OH-Radikale und Wasserstoffperoxid) mit Luminol, wird das Schallfeld sichtbar gemacht (Abbildung 4 und Abbildung 5).



Abbildung 4 : Visualisierung des Ultraschallfeldes bei Verwendung einer alkalischen Luminollösung (500 kHz – Schwinger; Meinhardt Ultraschalltechnik, Leipzig)

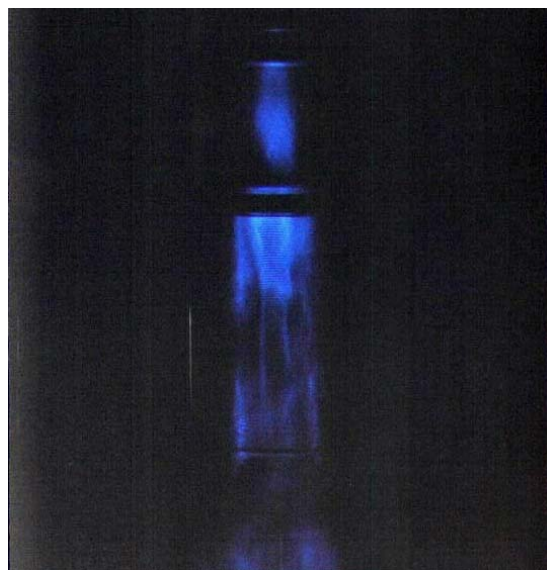


Abbildung 5 : Visualisierung des indirekten Eintrages von Ultraschall in ein Headspace-Gefäß (850 kHz - Schwinger; Meinhardt Ultraschalltechnik, Leipzig)

2.4. Kavitation und Aquasonolyse

Ultraschallwellen bewirken eine periodische Kompression und Expansion des durchlaufenden Mediums. Bei Kompression wird ein positiver Druck auf die Flüssigkeit ausgeübt, Moleküle werden dabei zusammengedrückt. In der Expansionsphase wirkt ein negativer Druck auf die Flüssigkeit, Moleküle werden auseinander gezogen. Haben Ultraschallwellen eine genügend hohe Intensität, werden in der Expansionsphase kleinste Hohlräume (Kavitationsblasen) erzeugt.

Dem System innehabende Anziehungskräfte bestimmen den Zusammenhalt (Zugfestigkeit) einer Flüssigkeit. Für die Bildung von Kavitationsblasen muss sich ein starker negativer Druck zur Überwindung der Attraktionskräfte aufbauen. Die Art und Reinheit der jeweiligen Flüssigkeit bestimmen dabei die Höhe des benötigten Druckes. Je reiner diese ist, desto höher ist der benötigte Druck. Für reines Wasser ist z.B. ein negativer Druck von über 1000 Atmosphären (10^8 Pascal) notwendig. Die Zugfestigkeit einer Flüssigkeit wird darüber hinaus durch Gas in Spalten kleinster Feststoffteilchen stark herab gesetzt, vergleichbar mit Rissen in Festkörpern. Aufgrund dieser Tatsache genügt für die Ausbildung von Kavitationsblasen in Leitungswasser schon ein negativer Druck von wenigen Atmosphären.

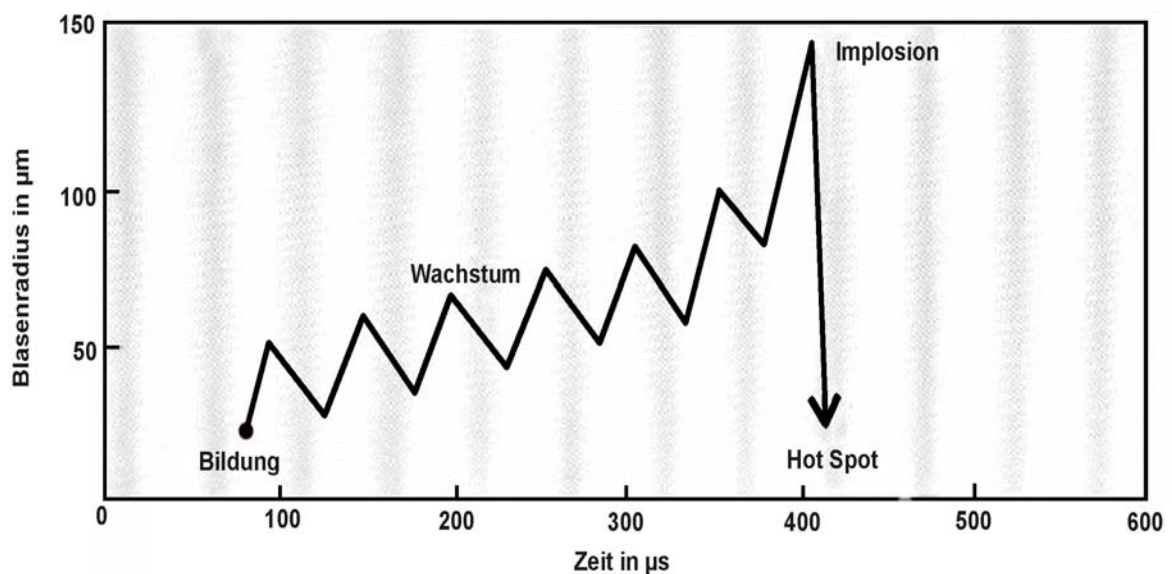


Abbildung 6 :Bildung, Wachstum und Implosion einer Kavitationsblase bei der Einwirkung von Ultraschall auf eine Flüssigkeit; nach [15]

Die auf die Kavitationsblasen einwirkenden Ultraschallwellen führen zu deren Oszillation, wobei sich das Volumen der Kavitationsblasen vergrößert und Energie aufgenommen wird (Abbildung 6).

Die Volumenzunahme ist auf folgendes Phänomen zurückzuführen: Die Blasenoberfläche ist während der Expansionsphase größer als in der Kompressionsphase. Da wiederum die Gasdiffusion von der Oberfläche abhängig ist, kann beim Expandieren mehr Gas in die Blase hinein- als bei der Kompression herausdiffundieren („rectified diffusion“). So wächst die Blase pro Zyklus mehr als sie schrumpft. Nach einer gewissen Zeit erlangt das Volumen der Kavitationsblase eine kritische Größe (Resonanzradius ist frequenzabhängig – Kap. 5.1., Tabelle 11), bei welcher sie Ultraschallenergie besonders gut absorbiert. Es erfolgt eine starke Aufblähung bei nur noch einem weiteren Zyklus (Kompression - Expansion). Eine effektive Absorption der Ultraschallenergie durch die Blase ist danach nicht mehr möglich, so dass ohne äußere Energiezufuhr die Kavitationsblase instabil wird und unter dem äußeren Flüssigkeitsdruck kollabiert. Die sich in der Kavitationsblase befindlichen Gase und Dämpfe werden dabei schlagartig komprimiert und erhitzt, es entstehen so genannte „hot spots“. Untersuchungen haben ergeben, dass beim Phänomen der Kavitation Aufheiz- und Abkühlraten von etwa 10^9 K s^{-1} auftreten können.

Die Temperaturen und Drücke, welche beim Kollaps von Kavitationsblasen auftreten, lassen sich experimentell nur sehr schwer bestimmen. Theoretische Näherung ist die Methode der Wahl. So wurden z.B. ca. 5500°C und ca. 500 atm für das Innere einer kollabierenden Kavitationsblase abgeschätzt. Die angrenzende Flüssigkeit soll dabei eine Temperatur von nur etwa 2100°C aufweisen.

Die beim Kollabieren der Kavitationsblasen auftretenden starken hydrodynamischen Scherkräfte führen zu einer mechanischen Spaltung von Makromolekülen bzw. Polymeren und zu ihrer Umwandlung in niedermolekulare Verbindungen.

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften der gelösten Schadstoffe bestimmen, in welche Reaktionszonen sie gelangen und nach welchen Mechanismen sie sonochemisch abgebaut werden. Abbildung 7 zeigt den schematischen Aufbau einer Kavitationsblase und die unterschiedlichen Reaktionszonen bei der Aquasonolyse. Prinzipiell werden drei Reaktionszonen bei der Aquasonolyse diskutiert [71].

1. Zone: *Inneres der Kavitationsblase*

Aufgrund ihres hohen Dampfdruckes gelangen leicht flüchtige Verbindungen in die oszillierende Kavitationsblase und werden während des Kollabierens unter den extremen Bedingungen durch Pyrolysereaktionen und bei Anwesenheit von Sauerstoff durch radikalische Oxidationsreaktionen umgesetzt.

2. Zone: *Flüssigkeitsgrenzschicht um die Kavitationsblase*

In der Flüssigkeitsgrenzschicht reagieren hydrophile und schwer flüchtige Verbindungen ggf. durch überkritische Zersetzungsreaktionen.

3. Zone: *Flüssigkeitsgrenzschicht und Umgebungsphase*

Die unter den extremen Bedingungen in der Kavitationsblase gebildeten OH-Radikale (Spaltung von Wasser) gelangen über die Flüssigkeitsgrenzschicht in die Umgebungsphase. Die OH-Radikale und das durch Rekombination entstehende Wasserstoffperoxid bauen gelöste Schadstoffe oxidativ ab.

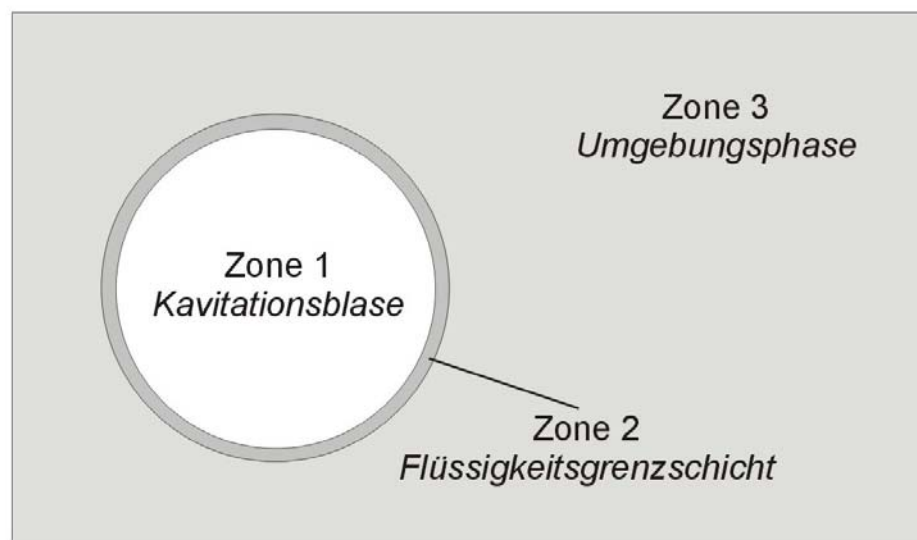


Abbildung 7 : Schematischer Aufbau einer Kavitationsblase mit unterschiedlichen Reaktionszonen

Auf das Phänomen der Kavitation und letztendlich auch auf die damit verbundene Aquasonolyse haben eine Vielzahl von Parametern Einfluss. Einige ausgewählte Parameter und deren Wirkung sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

<i>Parameter</i>	<i>beeinflusste physikalische Größe</i>	<i>Auswirkung</i>
Frequenz	Kollapsperiode	Resonanzblasengröße
Leistung	Größe der Reaktionszone	Kavitation pro Volumen
Dauer-, Impulsschall	Ausnutzung von Nachreaktionszeiten	primäre u. sekundäre Sono- chemie Energiebedarf
Temperatur	Dampfdruck des Wassers thermische Aktivierung	Kollapsintensität erhöhte sekundäre Reaktions- geschwindigkeit
gelöste Schadstoffe	Dampfdruck Oberflächenspannung chemische Reaktivität	Kollapsintensität transiente Kavitationsbarriere primäre u. sekundäre Sono- chemie
Reaktorgeometrie, Diffusor, Reflektor	Ultraschallfeld	Verteilung der Kollapsintensität im Reaktor

Tabelle 5 : Ausgewählte Einfluss-Parameter für Kavitation und Aquasonolyse, nach [72]

Die durch den Ultraschall im Wasser erzeugte akustische Kavitation lässt sich, noch einmal anders formuliert, vorteilhaft ausnutzen:

- zur Ausbildung von OH-Radikalen durch sonolytische Spaltung von Wasser,
- zur oxidativen Transformation von Schadstoffen durch OH-Radikale,
- zum Abbau von Schadstoffen durch Pyrolysereaktionen und
- zum Abbau von höhermolekularen Wasserschadstoffen durch hydromechanische Scherkräfte.

Beim Einsatz von Ultraschall finden demnach äußerst komplexe Vorgänge in und um die Kavitationsblasen statt, so dass – auch ohne Zusatz weiterer Hilfsstoffe

(Chemikalien) – neben den Oxidationsreaktionen zusätzliche Abbauwege erschlossen werden. So gesehen verwundert es nicht, dass die Aquasonolyse zur Abwasserbehandlung zunehmend an Bedeutung gewinnt.

Im Allgemeinen wird zumeist angenommen, dass die Aquasonolyse im größerem Maßstab ein sehr energieaufwändiger Prozess zur Abwasserbehandlung ist. Neuere Untersuchungen an eine Pilotanlage (612 kHz, 3000 W) haben aber gezeigt, dass über ein Drittel der eingesetzten Leistung für sonochemische Prozesse zur Verfügung stehen können. In Abbildung 8 sind die dabei ermittelten Leistungsdaten grafisch dargestellt.

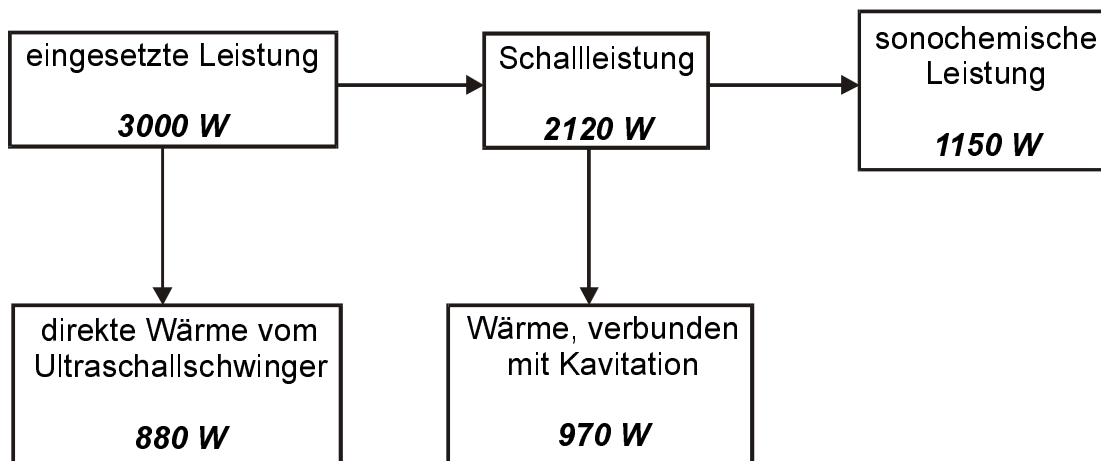


Abbildung 8 : Leistungsanalyse für eine Pilotstation zur sonochemischen Reinigung von Abwasser, nach [73]

3. Experimenteller Teil

3.1. Ultraschallsysteme

Bei den Untersuchungen zur Aquasonolyse kamen folgende Ultraschallsysteme zu Einsatz:

- Planschwinger der Fa. Allied Signal ELAC Nautic GmbH, Kiel
 - Doppelfrequenzsysteme mit 207 und 612 kHz bzw. 353 und 1045 kHz
- Planschwinger der Fa. Meinhardt Ultraschalltechnik, Leipzig
 - Einzelfrequenzsysteme mit 400, 500 und 850 kHz;
 - Multifrequenzsystem mit 534, 1708 und 2864 kHz
- Ultraschallbad der Fa. Bandelin electronic, Berlin
 - SONOREX RK 106 mit 35 kHz



Abbildung 9 : 850 kHz – Planschwinger mit Ultraschallgenerator (Meinhardt Ultraschalltechnik, Leipzig)



*Abbildung 10 : Multifrequenzschwinger mit angeflanschem Glasreaktor (Meinhardt
Ultraschalltechnik, Leipzig)*

Die Glasreaktoren hatten unterschiedliche Volumina und waren doppelwandig ausgelegt, so dass über einen Thermostaten eine Temperaturregelung der Reaktionslösung möglich war. Der jeweilige Ultraschallschwinger wurde unten am Reaktor angeflanscht.

3.2. Versuchsaapparatur

Als Reaktor diente ein an den Ultraschallschwinger angeflanshtes Doppelmantelgefäß mit einem Volumen von 1000 ml (Abbildung 11). Die Manteltemperatur konnte mit Hilfe eines Kryostaten (Julabo F25) auf die jeweilig gewünschte Temperatur (20°C) eingestellt werden.

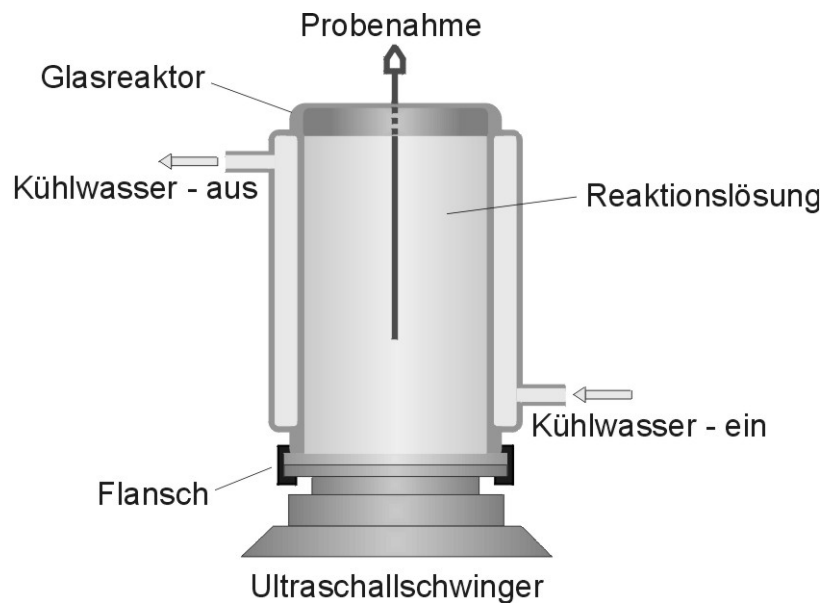


Abbildung 11 : Schematischer Aufbau der verwendeten Versuchsaapparatur (Glasreaktor und Ultraschallschwinger)

Um Ozon in die Versuchsaapparatur einzuleiten, wurden einige Modifikationen vorgenommen. So konnte Ozon von unten in den Reaktor mit einem Volumenstrom von 2 l/h eingeleitet werden. Über eine Kanüle war eine Probenahme bei geschlossenem Reaktor möglich. In Abbildung 12 ist die verwendete Versuchsanordnung schematisch dargestellt.

Zur Herstellung des Ozon-Sauerstoff-Gemisches diente der Ozongenerator OZ 500 der Fa. Fischer. Als Ausgangsgas diente Sauerstoff mit einem Volumenstrom von 40 l/h. Die Ozonkonzentration im eingesetzten Ozon-Sauerstoffgemisch wurde mit etwa 1,5 Gew.-% durch iodometrische Bestimmung ermittelt. Überschüssiges Ozon wurde chemisch ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) und anschließend katalytisch (Glaswolle- MnO_2) vernichtet.

Die Zugabe an unterschiedlichen Mengen Wasserstoffperoxid (30 %-ig) erfolgte jeweils durch Injektion in die Reaktionslösung zu Beginn des jeweiligen Versuches. Bei der Herstellung der Reaktionslösungen kam Reinstwasser (Millipore Milli-Q gradient A-10; $R = 18,4 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) zum Einsatz. Die Reaktionslösungen wurden während der Beschallungen nicht gepuffert, es konnte ein leichter Abfall des pH-Wertes gemessen werden.

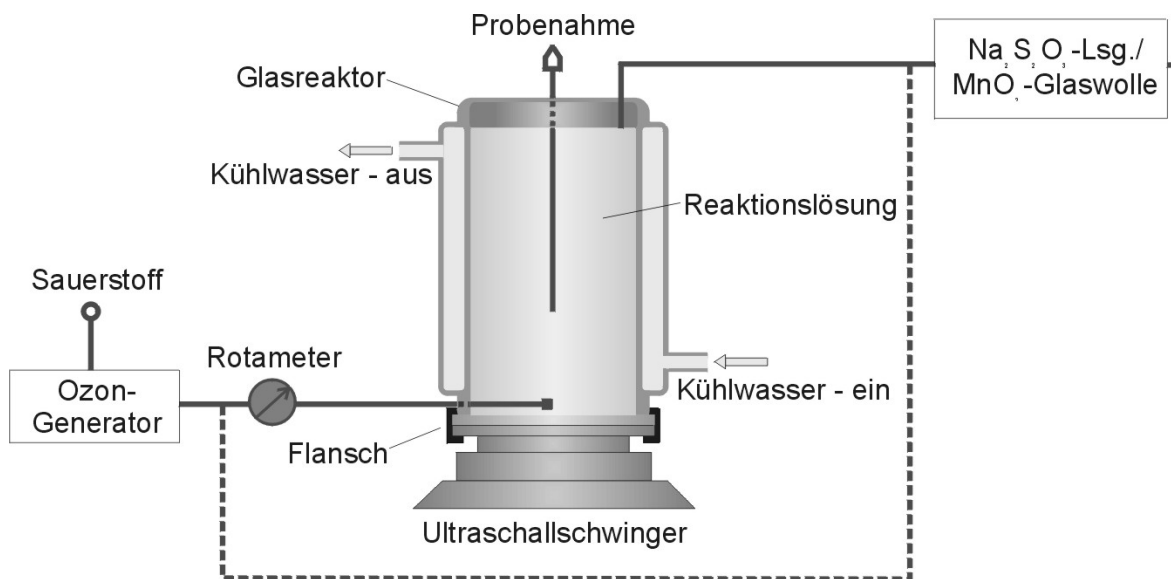


Abbildung 12 : Versuchsanordnung mit Modifikationen für die Einleitung von Ozon

Die bei den Untersuchungen eingesetzten Ether (MTBE, ETBE, TAME) wurden von der Fa. Fluka bezogen. Der eingesetzte Kraftstoff der Marke SuperPlus stammt von der Fa. ARAL. Zur Herstellung der Reaktionslösung für Untersuchungen mit einer realen Kraftstoffprobe wurden 10 ml des Kraftstoffes mit 1000 ml Wasser einmal extrahiert und anschließend die abgetrennte wässrige Phase mit reinem Wasser verdünnt. Es wurde mit zwei Verdünnungen gearbeitet, so dass die Konzentration an MTBE 0,1 bzw. 0,2 mmol/l betrug.

Für Untersuchungen zur Pyrolyse der Ether kam ein elektrisch beheizter (Eigenbau) und ein IR-Pyrolyseofen (behr, IRF 10) zum Einsatz. Als Trägergas diente Stickstoff. Die Reaktortemperatur betrug 700°C bei einer Reaktionszeit von 0,6 s.

3.3. Analytik

Die Konzentration der Ether und gebildeter Intermediate in den Reaktionslösungen wurde hauptsächlich durch Headspace-Gaschromatografie bestimmt. In den dazu verwendeten 20 ml - Headspace-Gefäßen befanden sich jeweils 10 ml der zu untersuchenden Probe. Folgende Geräte und GC-Säulen kamen zum Einsatz:

- Gaschromatograf HP 5890 series II
 - SE-30 Kapillarsäule (50 m x 0,25 mm x 0,3 µm)
 - VA 5 Kapillarsäule (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
 - HP 5 Kapillarsäule (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm)
 - HP 5 MS Kapillarsäule (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
 - 5 min isotherm bei 35°C (Verwendung der Substanzen; MTBE, ETBE, TAME)
 - 2 min isotherm bei 35 °C, 18 K/min auf 70°C, 35 K/min auf 200°C (Verwendung der Kraftstoffprobe; SuperPlus)
 - Detektor : FID, MSD (HP 5972 series)

 - PLOT (KCl, Al₂O₃)
 - 80°C, 5 min, 4 K/min, 200°C, 25 min
 - Detektor : FID

- Headspace-Autosampler – HSS 8650 DANI
 - Ofentemperatur 70°C
 - Konditionierung 30 min

Die qualitative Identifizierung der Reaktionsintermediate erfolgte durch GC-MS-Messungen und Vergleich von Retentionszeiten mit den jeweiligen Testsubstanzen. Die Messungen wurden durchgeführt am Gaschromatograf Varian 3800 mit Detektor Varian Saturn 2000 GC/MS/MS. Es kam eine HP 5 MS – Kapillarsäule zum Einsatz. Die Temperaturprogramme waren identisch mit denen am Gaschromatografen HP 5890 series II.

Als zusätzliche Methode der qualitativen Identifizierung von Reaktionsintermediaten wurde die Ionenchromatographie eingesetzt.

- Ionenchromatograf DIONEX DX-100
 - Säule: AS12A, Innendurchmesser 4 mm
 - Suppressor: ASR-I
 - Eluent: 2,7 mmol Natriumcarbonat / 0,3 mmol Natriumhydrogencarbonat
 - Leitfähigkeitsdetektor

4. Ergebnisse

4.1. Untersuchungen zum Einfluss gerätespezifischer Parameter

4.1.1. Frequenz des Ultraschalls

Der Einfluss der Frequenz auf die Aquasonolyse von MTBE wurde im Bereich zwischen ca. 200 und 3000 kHz untersucht. Dabei konnte gerätebedingt nicht im gesamten Frequenzbereich mit der gleichen Leistung gearbeitet werden. Grund hierfür waren die unterschiedlichen Leistungsparameter der verwendeten Ultraschallschwinger. Die Frequenzabhängigkeit wird deshalb für drei unterschiedliche Versuchsanordnungen (Monofrequenzschwinger Meinhardt Ultraschalltechnik: 400; 500; 850 kHz; Multifrequenzschwinger Meinhardt Ultraschalltechnik: 534; 1708; 2864 kHz; Monofrequenzschwinger Allied Signal ELAC Nautic GmbH: 207 / 612 und 353 / 1045 kHz) getrennt diskutiert. Es ist jedoch möglich, die ermittelten Tendenzen in andere Leistungsbereiche unter 100 W zu übertragen.

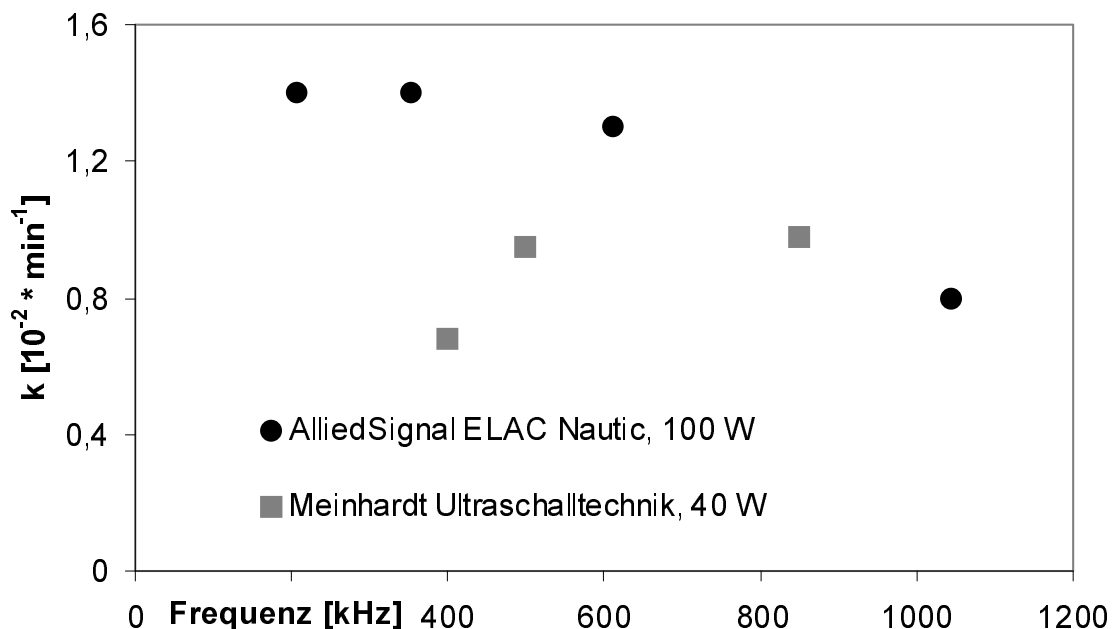


Abbildung 13: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Aquasonolyse von MTBE von der Ultraschallfrequenz (Monofrequenzschwinger, 500 ml, 25 mg/l, 20°C)

Abbildung 13 zeigt die berechneten Geschwindigkeitskonstanten (Auswertung nach 1. Ordnung) in Abhängigkeit von der Ultraschallfrequenz für die Monofrequenz-Ultraschallsysteme. Mit ca. 100 W geben die bei 207, 353, 612 und 1045 kHz arbeitenden Ultraschallsysteme (Allied Signal ELAC Nautic GmbH, Kiel) die höchste Leistung ab, dementsprechend sind die Umsätze und die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten am größten. Im untersuchten Frequenzbereich von 207 bis 612 kHz ist die Geschwindigkeit der Aquasonolyse interessanterweise nahezu unabhängig von der Frequenz. Bei höheren Frequenzen (bis 1045 kHz) sinkt die Effektivität.

Eine scheinbar entgegengesetzte Tendenz zeigen die Ergebnisse der Frequenzabhängigkeit der Aquasonolyse für die Monofrequenzsysteme 400, 500 und 850 kHz der Firma Meinhardt Ultraschalltechnik. Da die Leistung des 400 kHz Ultraschall-Systems nur ca. 30 W (statt 40 W) beträgt, wurde zwangsläufig auch der k-Wert anteilig zu niedrig ermittelt. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass im Bereich von 200 bis 850 kHz die Aquasonolyse von MTBE praktisch unabhängig von der Frequenz ist.

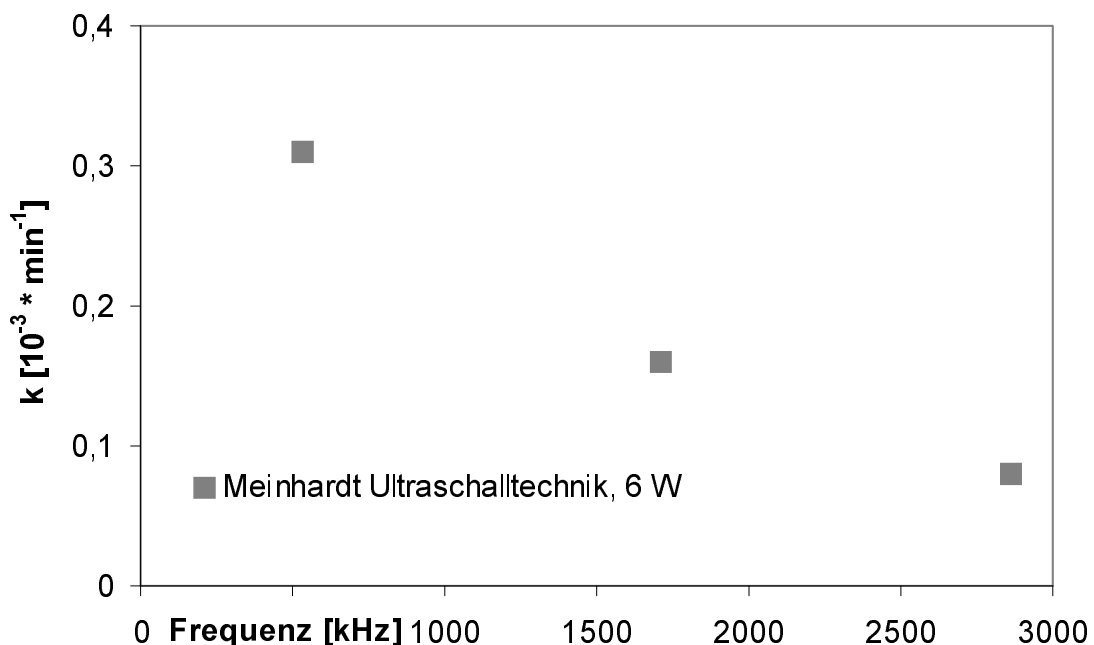


Abbildung 14 : Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Aquasonolyse von MTBE von der Ultraschallfrequenz (Multifrequenzschwinger, 6 W, 360 ml, 25 mg/l, 20°C)

Mit Hilfe des Multifrequenzschwingers (Meinhardt Ultraschalltechnik) lassen sich u.a. die Frequenzen 534; 1708 und 2864 kHz mit weniger als je 6 W Leistung generieren. Abbildung 14 zeigt die berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Aquasonolyse von MTBE in Abhängigkeit von der Frequenz.

Bei steigender Ultraschallfrequenz sinkt die Effektivität deutlich und erreicht bei 1708 kHz 50 % sowie bei 2864 kHz 25 % des Wertes von 534 kHz. Orientierende Versuche mit höheren Ultraschallfrequenzen (4010 und 5155 kHz) haben darüber hinaus gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Abbaureaktionen und damit die Effektivität noch weiter absinken.

Mit ETBE und TAME sind ebenfalls Untersuchungen bei höheren Ultraschallfrequenzen durchgeführt wurden. Wie zu erwarten, zeigen ETBE und TAME eine vergleichbare Frequenzabhängigkeit der Aquasonolyse bei höheren Ultraschallfrequenzen, d.h. eine deutliche Abnahme der Abbaugeschwindigkeit bei Frequenzen über 1 MHz. In Abbildung 15 sind die berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Aquasonolyse von MTBE, ETBE und TAME für die Frequenzen 534, 1708 und 2864 kHz grafisch dargestellt.

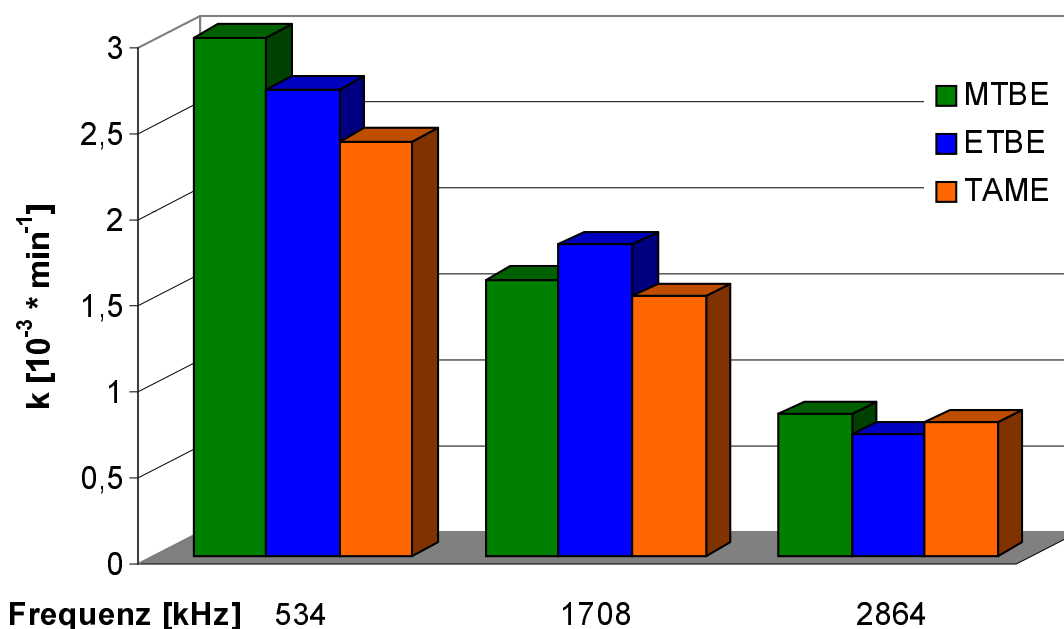


Abbildung 15 : Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Aquasonolyse von MTBE, ETBE und TAME von der Ultraschallfrequenz (Multifrequenzschwinger, 6 W, 500 ml, 25 mg/l, 20°C)

Versuche in einem Ultraschallbad mit einer Frequenz von 35 kHz zur Bestimmung des Einflusses sehr niedriger Ultraschallfrequenzen wurden mit MTBE, ETBE und TAME durchgeführt. Aufgrund des sehr inhomogenen Ultraschallfeldes im Ultraschallbad waren die ermittelten Ergebnisse stark unterschiedlich und zudem schlecht reproduzierbar. Im Allgemeinen kann man aber sagen, dass bei niedrigen Ultraschallfrequenzen die Effektivität des Abbaus schlechter ist als im Frequenzbereich zwischen 200 und etwa 1000 kHz. Die gebildeten Kavitationsblasen sind bei niedrigen Frequenzen relativ groß und bedingen auch eine relativ lange Kollapszeit. Die beim Kollaps erreichbaren Temperaturen und Drücke sind geringer und damit weniger effektiv für den Abbau der Schadstoffe.

4.1.2. Leistung des Ultraschalls

Die Leistungsabhängigkeit der Aquasonolyse wurde mit Hilfe des 353 kHz-Ultraschallschwingers ermittelt. In erster Näherung sind die Ergebnisse und Schlussfolgerungen auf die anderen Schwinger übertragbar. Die Energieabgabe der Ultraschallschwinger wurde in Vorversuchen kalorimetrisch bei Beschallung von Wasser quantifiziert.

Die experimentell ermittelten Temperatur-Zeit-Verläufe stiegen linear mit der Leistungsangabe am Ultraschallgenerator an. Die auf Basis des Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Aquasonolyse von MTBE in Abhängigkeit von der Ultraschalleistung zeigt Abbildung 16.

Bei einer eingestrahnten Ultraschalleistung kleiner 100 W steigt die Geschwindigkeitskonstante linear an. Der Anstieg wird kleiner bei Leistungen über 100 W. Die Steigerung der Leistung von 166 auf ca. 200 W führt zu keiner Erhöhung der Geschwindigkeit der Aquasonolyse von MTBE. Aus diesen Ergebnissen ergibt sich für die Ultraschalleistung ein Schwellenwert, bis zu dem die Abbaugeschwindigkeit linear mit der Leistung verknüpft ist, von ca. 100 W. Bei einem Durchmesser der verwendeten Ultraschallschwinger von 50 mm (ca. 19 cm^2) entspricht dies einer Leistungsdichte von 5 W/cm^2 .

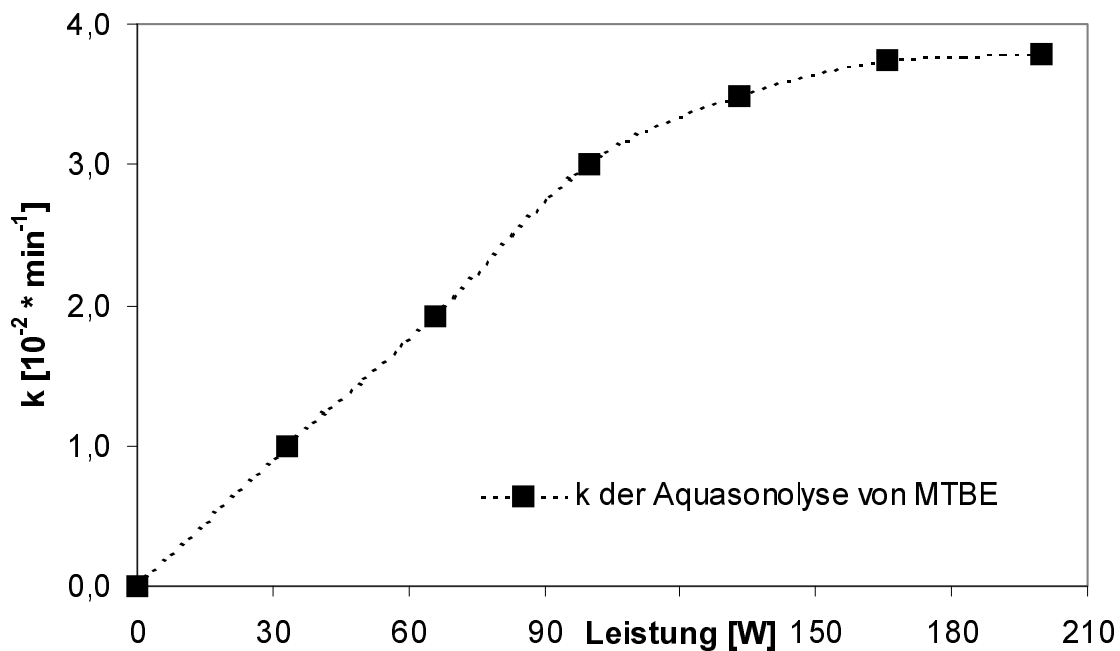


Abbildung 16 : Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Aquasonolyse von MTBE von der Ultraschalleistung (Allied Signal ELAC Nautic, 353 kHz, 25 mg/l, 20°C)

4.1.3. Impulsschall

Der Einsatz von Impulsschall zum Abbau von MTBE wurde mit einem 850 kHz - Ultraschallschwinger der Firma Meinhardt Ultraschalltechnik untersucht. Es wurde mit einem Impuls-Pause-Verhältnis von 1 : 1 bei Impulsfrequenzen von 75 min⁻¹ bzw. 200 min⁻¹ gearbeitet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 und Abbildung 18 dargestellt.

Ein Impuls-Pause-Verhältnis von 1:1 bedeutet, dass die Schall- bzw. Ruhephasen die gleiche Länge besitzen, d.h. 60 min (120 min) Impulsschall entspricht einem zeitlichen Ultraschalleintrag von 30 min (60 min) Dauerschall.

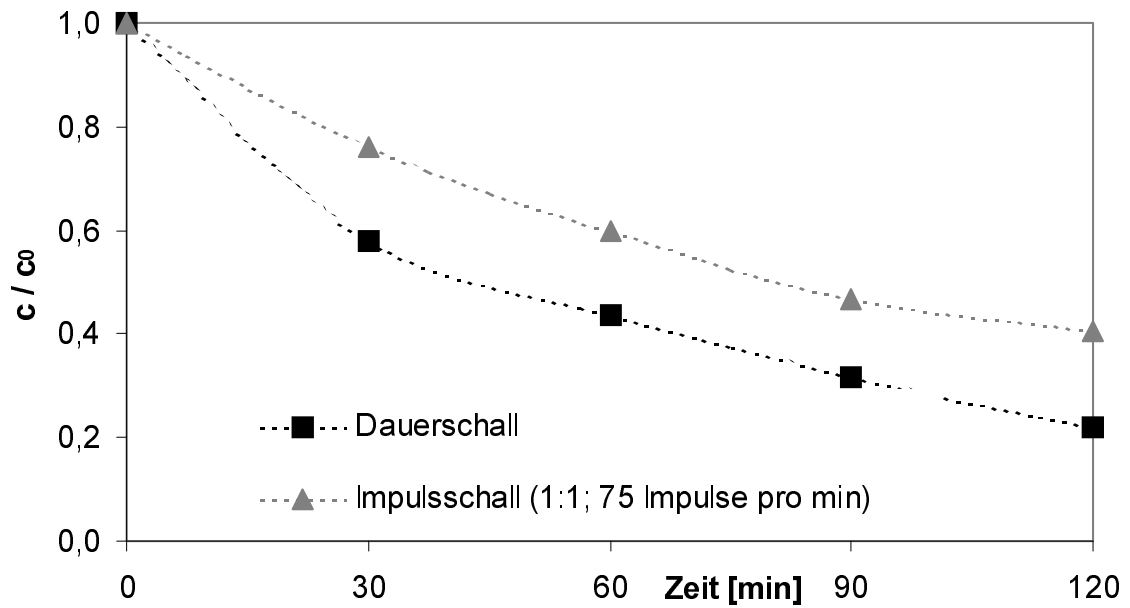


Abbildung 17 : Einfluss von Impulsschall mit 75 Impulsen pro Minute auf die Aquasonolyse von MTBE (Meinhardt Ultraschalltechnik, 850 kHz, 35 W, 25 mg/l, 20°C, 590 ml)

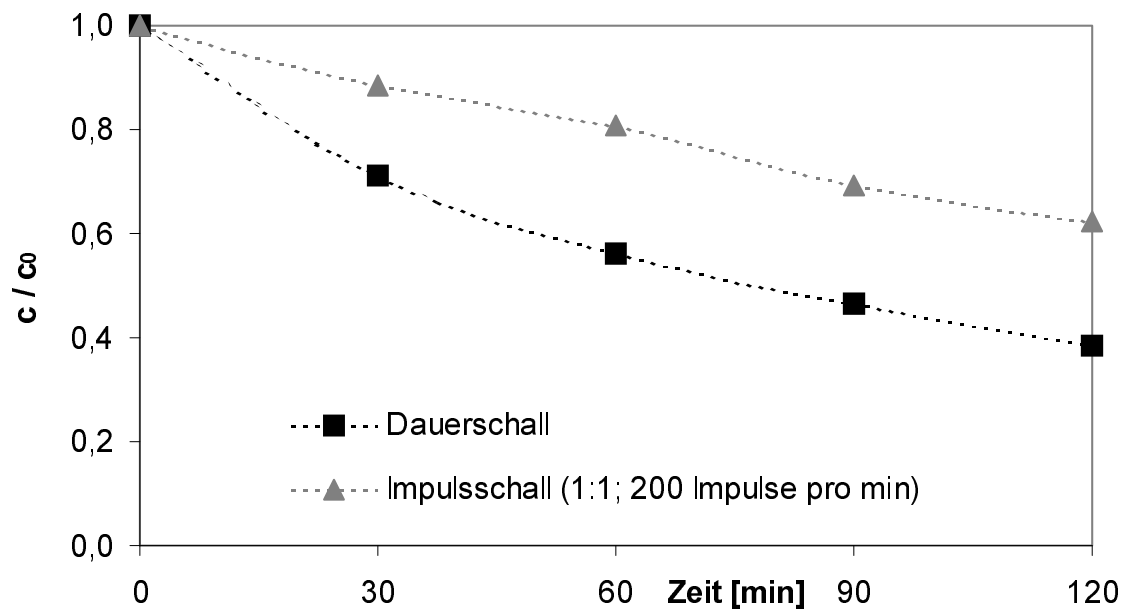


Abbildung 18 : Einfluss von Impulsschall mit 200 Impulsen pro Minute auf die Aquasonolyse von MTBE (Meinhardt Ultraschalltechnik, 850 kHz, 20 W, 25 mg/l, 20°C, 590 ml)

4.1.4. Reaktoreinbauten

Ultraschallwellen werden an allen Phasengrenzflächen gebrochen und reflektiert sowie an allen Hindernissen gebeugt. Aus diesem Grund ist für die Ausbildung eines weit gehend homogenen Ultraschallfeldes der Reaktoraufbau entscheidend. Für die Untersuchungen wurde das Schallfeld mit Hilfe von Luminol sichtbar gemacht (ultraschallinduzierte Chemolumineszenz). In Abbildung 19 ist das ungestörte Schallfeld des 850 kHz – Schwingers dargestellt. Abbildung 20 zeigt das Schallfeld des gleichen Schwingers, allerdings werden hier die Schallwellen am oberen Teil des Reaktors reflektiert.



Abbildung 19 : Ungestörtes Ultraschallfeld des 850 kHz – Schwingers



Abbildung 20 : Reflektiertes Ultraschallfeld des 850 kHz – Schwingers

Bei der Reflexion von Ultraschallwellen hat das Material einen entscheidenden Einfluss. An mechanisch relativ weichen Materialien, wie z.B. Gummi, wird der Ultraschall nicht reflektiert (Abbildung 21). Bei metallischen Flächen oder Glas erfolgt die Reflexion nahezu vollständig (Abbildung 22).



Abbildung 21 : Keine Reflexion des Ultraschallfeldes an Gummiflächen



Abbildung 22 : Fast vollständige Reflexion des Ultraschallfeldes an Glasflächen

Um den Einfluss von Reflexionserscheinungen auf die Aquasonolyse zu ermitteln, wurden Untersuchungen mit verschiedenen Reaktoreinbauten durchgeführt. Zum Einsatz kamen dabei ein konisch aufgebauter Diffusor, welcher das Ultraschallfeld zerstreut und ein planar aufgebauter Reflektor, welcher das Schallfeld um 180° zurückreflektiert. Ein Vergleich der ermittelten Ergebnisse zeigt, dass nur bei einem relativ ungestörtem Ultraschallfeld der Umsatz einen maximalen Wert erreicht (Abbildung 23). Die Position des Diffusors bzw. Reflektors scheint dabei keine entscheidende Rolle zu spielen.

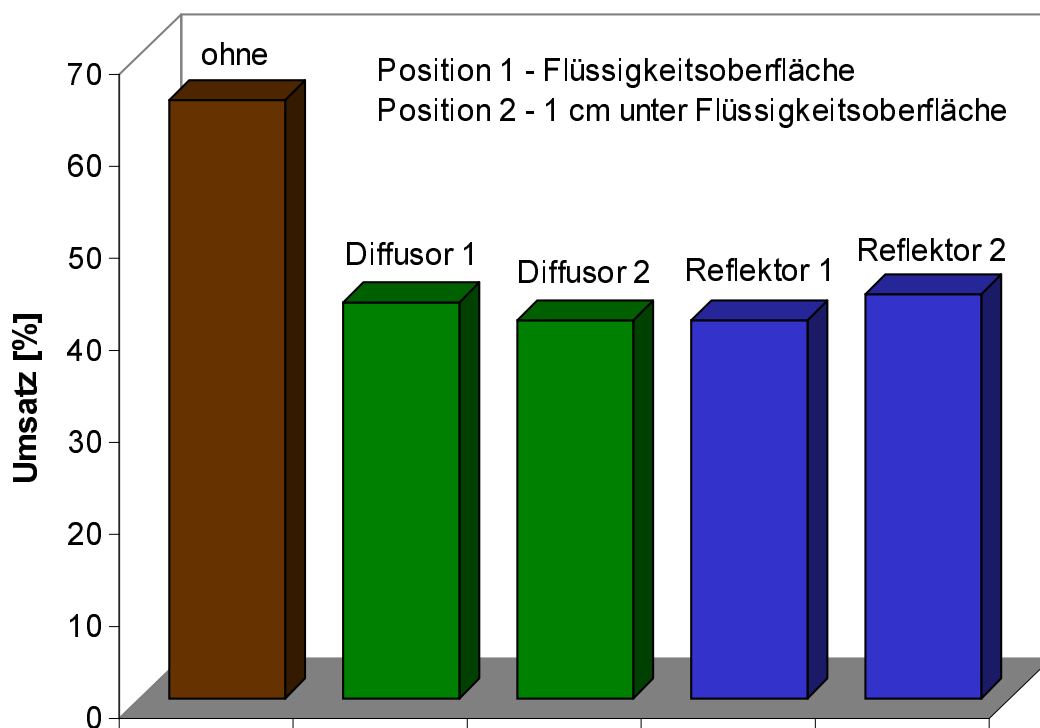


Abbildung 23: Einfluss von Reaktoreinbauten auf die Aquasonolyse von MTBE (Allied Signal ELAC Nautic, 612 kHz, 100 mg/l, 500 ml, 25°C, 60 min)

4.2. Untersuchungen zum Einfluss substanzspezifischer Parameter

4.2.1. Konzentration des Schadstoffes

Der Einfluss der Konzentration auf die Aquasonolyse von MTBE wurde im Bereich zwischen 2 bis 200 mg/l untersucht. Der Eintrag an Ultraschalleistung in das wässrige System war bei jeder der verschiedenen Konzentrationen gleich. Bis zu Konzentrationen von 25 mg/l ist die Aquasonolyse von MTBE nahezu unabhängig von der Ausgangskonzentration, wie aus Abbildung 24 zu entnehmen ist. Aufgrund des gleichen Leistungseintrages nimmt die Abbaugeschwindigkeit bei Konzentrationen über 25 mg/l ab.

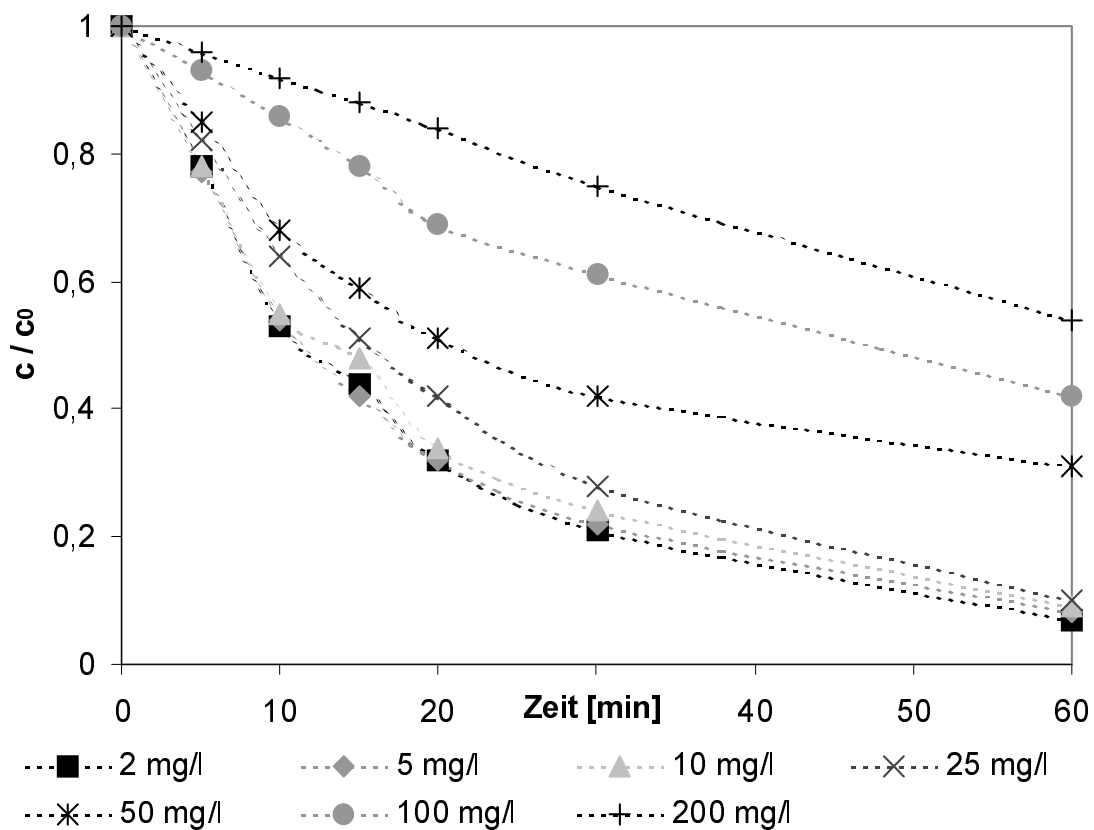


Abbildung 24 : Einfluss der Konzentration auf die Aquasonolyse von MTBE (Allied Signal ELAC Nautic, 353 kHz, 100 W, 500 ml, 25°C)

4.2.2. Temperatur

Für die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit kam der Ultraschallschwinger mit einer Frequenz von 353 kHz zum Einsatz. Die Konzentration von MTBE im Wasser betrug bei den Versuchen jeweils 25 mg/l. Es wurde in einem Temperaturbereich zwischen 5°C und 35°C gearbeitet. In Abbildung 25 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

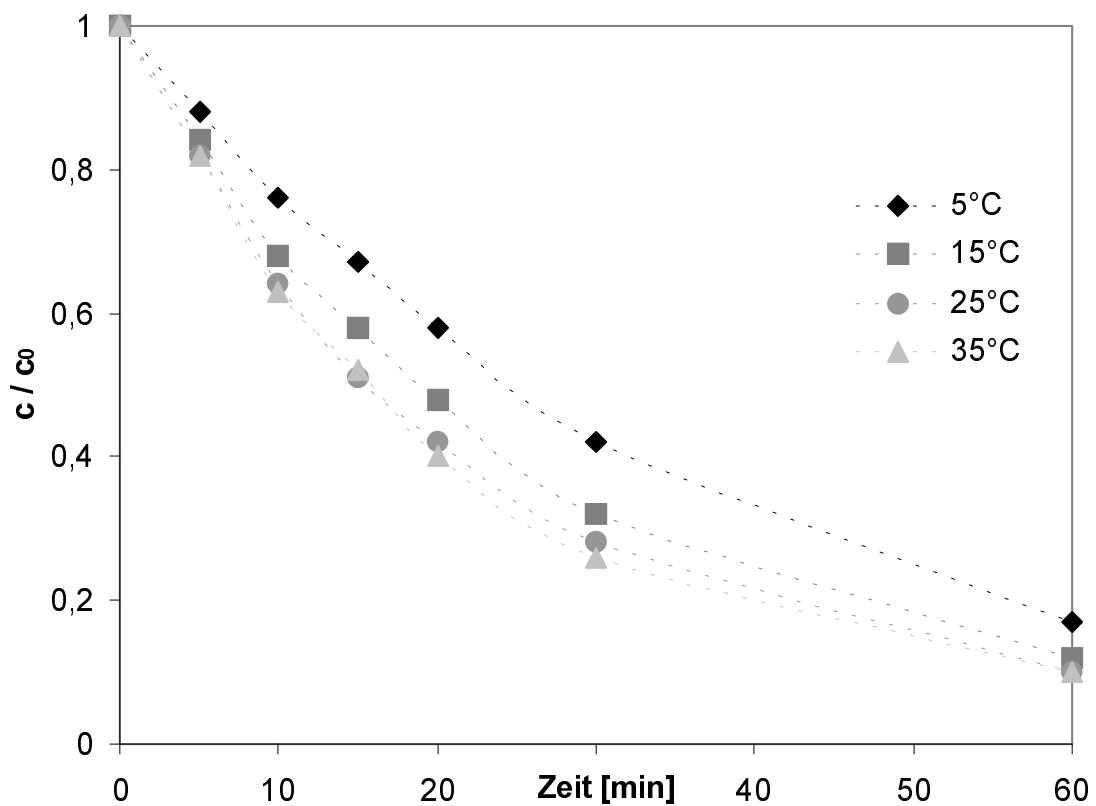


Abbildung 25: Einfluss der Temperatur auf die Aquasonolyse von MTBE (Allied Signal ELAC Nautic, 353 kHz, 100 W, 500 ml, 25 mg/l)

Wie zu erwarten, nahm die Abbaugeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu. Allerdings trat schon bei Temperaturen über 25°C ein gewisses Gleichgewicht ein, und es erfolgte keine signifikante Steigerung der Abbaugeschwindigkeit bei weiterer Temperaturerhöhung, wie die Werte bei 35°C zeigen.

4.2.3. Co-Sonolysen

Zur Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung der drei Ether MTBE, ETBE und TAME bei der Aquasonolyse wurden drei binäre Gemische (MTBE-ETBE, MTBE-TAME und ETBE-TAME) sowie ein ternäres Gemisch (MTBE-ETBE-TAME) hergestellt und mit Ultraschall behandelt. Die Ether lagen dabei im gleichen Molverhältnis 1 : 1 vor. Die Gesamtkonzentration der Ether eines binären Gemisches betrug 0,2 mmol/l und im ternären Gemisch 0,3 mmol/l, d.h. im Gemisch lag die Einzelkonzentration bei 0,1 mmol/l. Ein Vergleich der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (Auswertung nach 1. Ordnung) des Abbaus im Gemisch mit dem der jeweiligen Einzelsubstanz bei einer Konzentration von 0,1 – 0,2 – 0,3 mmol/l ist in Abbildung 26, Abbildung 27, Abbildung 28 dargestellt.

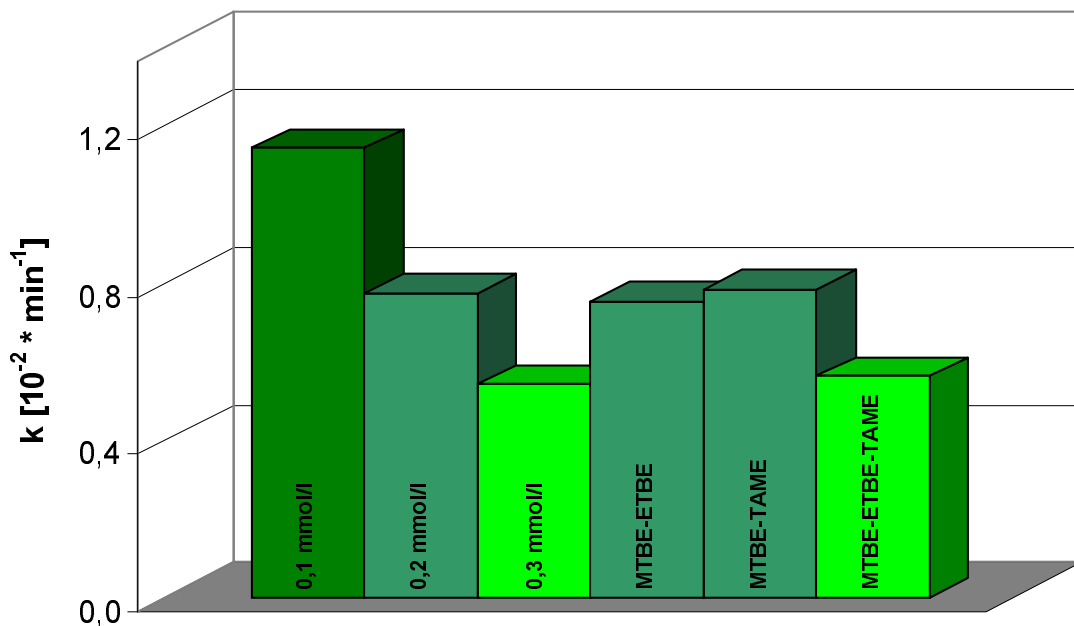


Abbildung 26 : Geschwindigkeitskonstanten k der Aquasonolyse der Einzelsubstanz (MTBE) und in binären und ternären Ethergemischen (Meinhardt Ultraschalltechnik, 850 kHz, 50 W, 1000 ml, 20°C)

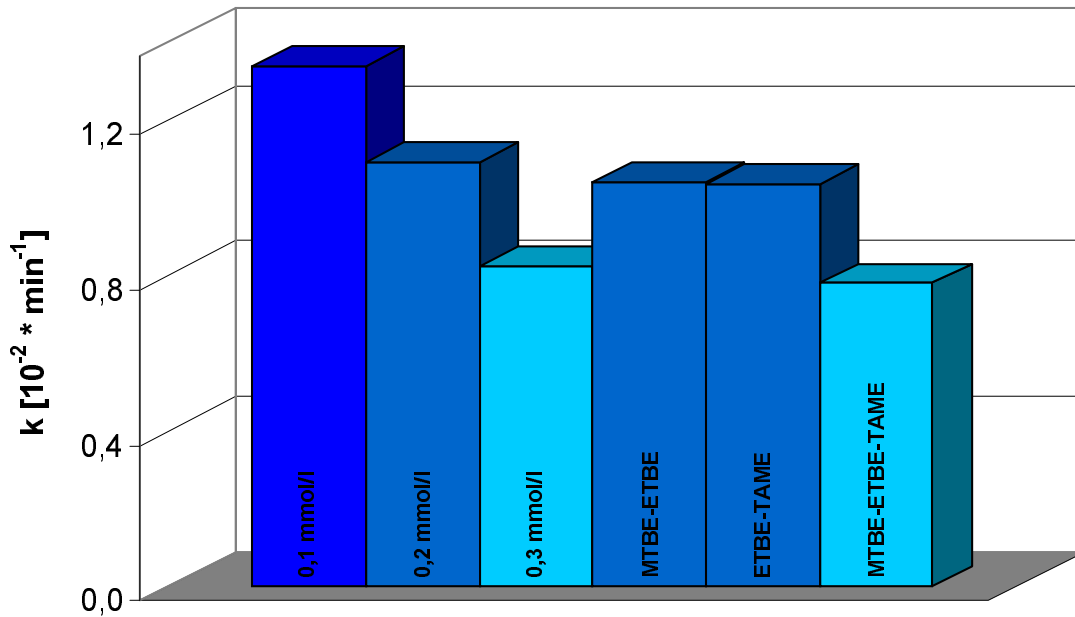


Abbildung 27 : Geschwindigkeitskonstanten k der Aquasonolyse der Einzelsubstanz (ETBE) und in binären und ternären Ethergemischen (Meinhardt Ultraschalltechnik, 850 kHz, 50 W, 1000 ml, 20°C)

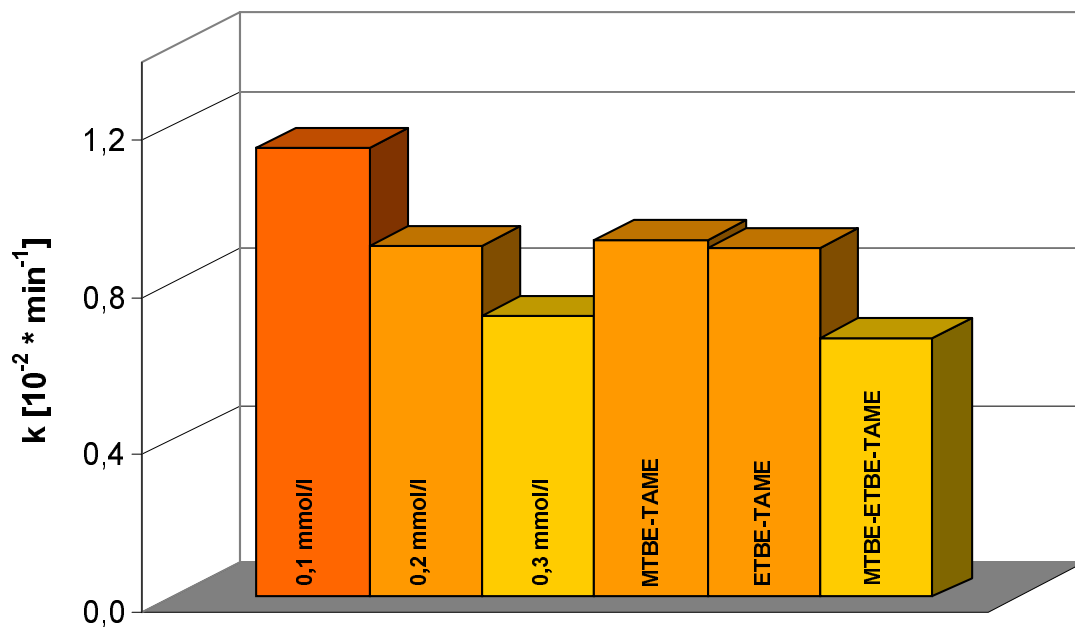


Abbildung 28 : Geschwindigkeitskonstanten k der Aquasonolyse der Einzelsubstanz (TAME) und in binären und ternären Ethergemischen (Meinhardt Ultraschalltechnik, 850 kHz, 50 W, 1000 ml, 20°C)

4.2.4. Zusatz von Radikalfängern

Um aufzuzeigen, dass Hydroxylradikale beim sonolytischen Abbau von MTBE in Wasser nur eine untergeordnete Rolle spielen können, wurden Radikalfänger eingesetzt. Alkohole, wie z.B. tert-Butanol, sind als Radikalfänger bekannt und führen zu einer deutlichen Verringerung der Konzentration von hoch reaktiven OH-Radikalen in der wässrigen Phase [74], [75]. Eine Zugabe von tert-Butanol zu einer wässrigen Lösung von MTBE dürfte, unter der Voraussetzung dass OH Radikale beim aquasonolytischen Abbau nur eine untergeordnete Rolle spielen, zu keiner signifikanten Verringerung der Abbaugeschwindigkeit führen. Wie in Abbildung 29 zu sehen, konnte diese Aussage bestätigt werden.

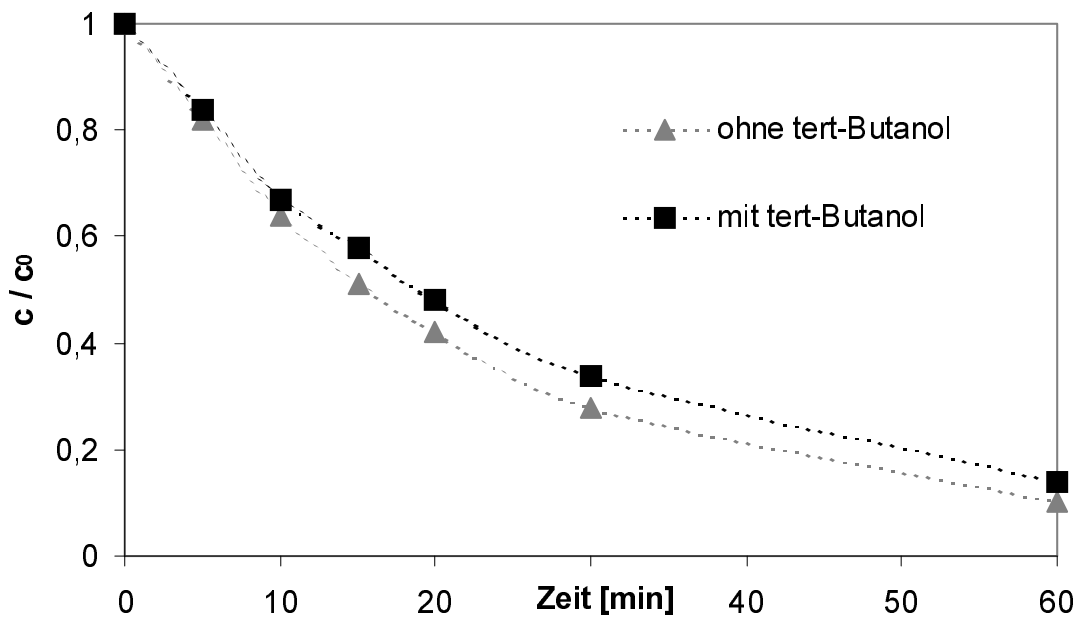


Abbildung 29 : Einfluss des Radikalfängers tert-Butanol ($c = 15 \text{ mg/l}$) auf die Aquasonolyse von MTBE; (Allied Signal ELAC Nautic, 353 kHz; 500 ml; 25°C; 25 mg/l MTBE)

4.2.5. Abbau von Methyl-tert-butylether unter realeren Bedingungen

Kraftstoff – ARAL SuperPlus

Zur Untersuchung des Abbaues von MTBE durch Aquasonolyse unter realeren Bedingungen fand ein Kraftstoffgemisch der Marke SuperPlus der Fa. ARAL Verwendung. Die Konzentration von MTBE in den unterschiedlich verdünnten wässrigen Lösungen des Kraftstoffgemisches betrug 0,1 bzw. 0,2 mmol/l. Neben MTBE konnten unter anderem auch Benzol, Toluol und Xylol nachgewiesen werden (Abbildung 30).

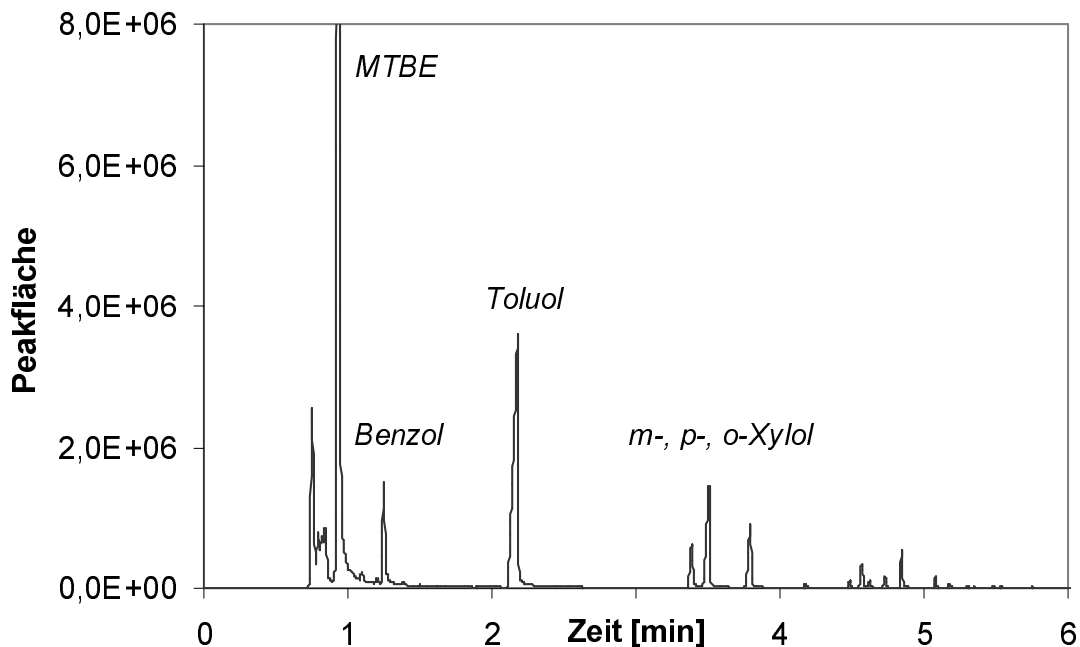


Abbildung 30 : Einige Inhaltsstoffe des wässrigen Kraftstoffgemisches (ARAL SuperPlus mit Wasser extrahiert; HP5890 series II, Säule: HP-5MS, 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm, 2 min isotherm bei 35 °C, 18 K/min auf 70°C, 35 K/min auf 200°C, MSD).

Aufgrund der Tatsache, dass hierbei ein komplexes Gemisch an verschiedenen Verbindungen der Aquasonolyse unterzogen wurde, war dementsprechend die Abbaugeschwindigkeit von MTBE im Gemisch geringer als beim individuellen Abbau.

Das bei der Aquasonolyse von Substanzgemischen nicht die jeweilige Einzelkonzentration, sondern die Gesamtkonzentration entscheidend ist, konnte schon in früheren Untersuchungen am Beispiel binärer und ternärer Gemische von MTBE, ETBE und TAME aufgezeigt werden (vgl. Kap. 4.2.3.).

Eingehendere Untersuchungen mit wässrigen Kraftstoffgemischen wurden im Zusammenhang mit zusätzlichen Oxidationsmitteln durchgeführt (vgl. Kap. 4.2.7. und 4.2.8.).

Flusswasser

Um den Einfluss einer realeren Wassermatrix zu untersuchen, wurde Wasser der Saale eingesetzt. Die Entnahme des Flusswassers erfolgte jeweils in Ufernähe (Jena, Griesbrücke). Vor der Verwendung erfolgte stets eine Filtration, um Schwebstoffe und ungelöste Bestandteile abzutrennen. Das Saalewasser hatte einen pH-Wert von 8. Der Chloridgehalt schwankte im Bereich von 50 bis 60 mg/l. Natrium konnte mit einem Gehalt von etwa 25 mg/l nachgewiesen werden. Die Konzentration anderer Erdalkali bzw. Alkalimetallen lag unter 2 mg/l. Der Gesamtkohlenstoffgehalt (TC, anorganisch+organisch) des Wassers lag jeweils bei durchschnittlich 30 mg/l. Nach Ansäuern und Ausblasen der Proben (Karbonat als Kohlendioxid ausgetrieben) wurde ein organischer Kohlenstoffgehalt (TOC) von rund 4 mg/l gemessen. Für den organischen Kohlenstoff sind u.a. Huminstoffe verantwortlich. Unter der Annahme, dass keine leicht flüchtigen organischen Inhaltsstoffe ausgetrieben wurden, ergibt sich somit ein Karbonatgehalt von rund 26 mg/l.

Untersuchungen im Saalewasser wurden mit MTBE und Kraftstoff und unter Zugabe von Ozon durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Kap. 4.2.7. aufgeführt.

4.2.6. Abbauverhalten bei der Aquasonolyse

Für die Bruttokinetik des Abbaus der drei Ether MTBE, ETBE und TAME wird ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung angenommen. Die aufgezeigten Geschwindigkeitskonstanten der Aquasonolyse wurden unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen auf o.g. Basis ermittelt.

Bei der Aquasonolyse von MTBE konnten qualitativ gleiche Produktspektren wie bei der pyrolytischen Zersetzung (elektrisch beheizter Quarzreaktor, 700°C, Verdünnungsgas: Stickstoff, Reaktionszeit: 0,6 s) ermittelt werden (Abbildung 31). Diese Tatsache spricht dafür, dass MTBE als relativ leicht flüchtige Verbindung hauptsächlich in den Kavitationsblasen auf thermischen Weg abgebaut wird und Hydroxylradikale nur eine untergeordnete Rolle spielen.

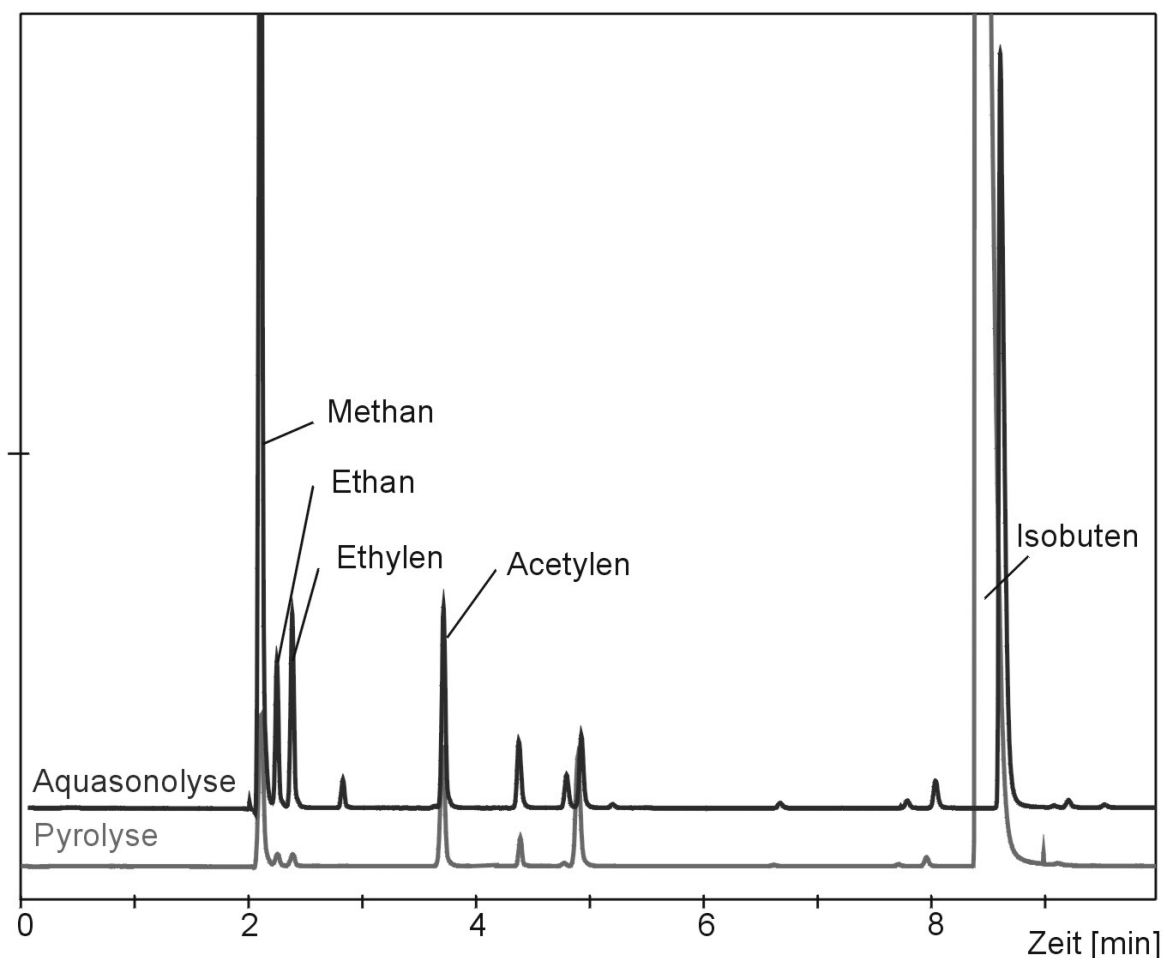


Abbildung 31 : Produkte der Aquasonolyse und der Pyrolyse von MTBE

Tert-Butanol, ein Hauptprodukt der Oxidation von MTBE, entsteht über Hydroxylradikale bei der Aquasonolyse, im Gegensatz zur UV / Wasserstoffperoxid-Oxidation, nur in geringen Mengen. Die Bildung niederer organischer Säuren (z.B. Ameisen-, Essigsäure) war bei der UV-Oxidation größer (vgl. Kapitel 4.3.1.). Oxalsäure konnte bei der Aquasonolyse von MTBE nicht nachgewiesen werden.

4.2.7. Abbauverhalten bei der Aquasonolyse durch Zugabe von Ozon

Bei den durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss zusätzlicher Oxidationsmittel auf die Aquasonolyse wurde jeweils mit einer Ausgangskonzentration von 0,1 mmol/l des entsprechenden Ethers in Wasser gearbeitet.

Bei allen drei Ethern konnte gegenüber der reinen Aquasonolyse bei Zugabe von Ozon eine Steigerung der Abbaugeschwindigkeit beobachtet werden. Dies ist am Beispiel von MTBE in Abbildung 32 dargestellt.

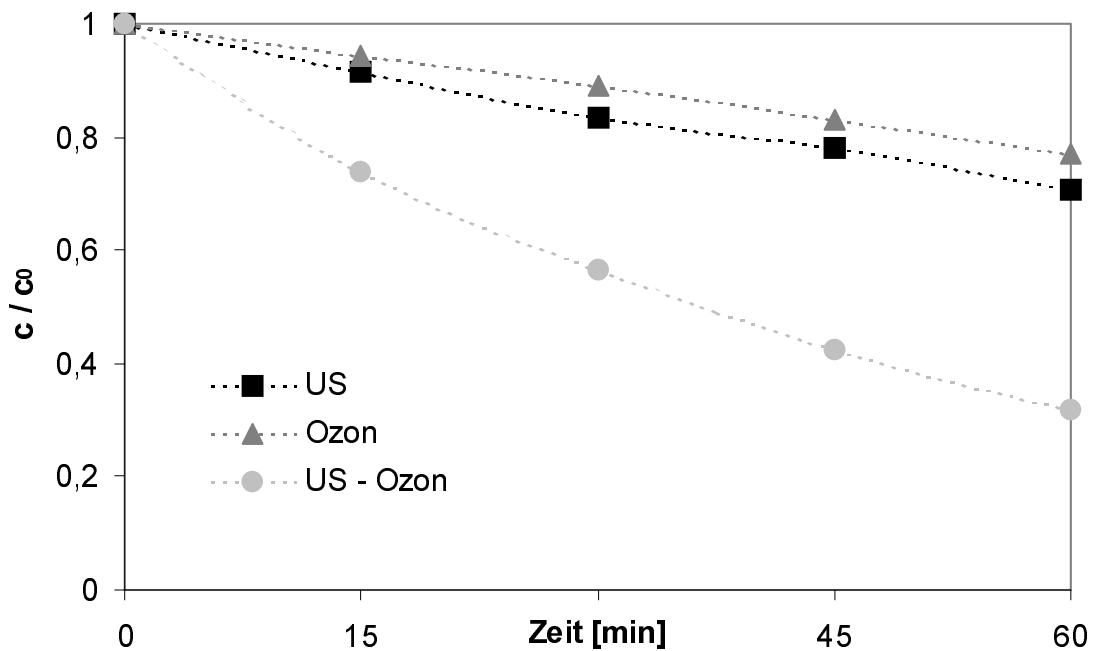


Abbildung 32 : Einfluss von Ozon auf die Aquasonolyse von MTBE ($c_0 = 0,1 \text{ mmol/l}$, 850 kHz, 50 W, 1000 ml, 20°C, 1,5 Gew.-% Ozon mit 2 l/h, 60 min).

Der Abbau in der Kombination Ultraschall – Ozon erfolgte schneller als in der Summe der jeweiligen Einzelverfahren. Dieser synergistische Effekt trat beim TAME am deutlichsten zu Tage, gefolgt von MTBE und ETBE. In Tabelle 6 sind die Verstärkungsfaktoren E ($E = k_{\text{US-Ozon}} / (k_{\text{US}} + k_{\text{Ozon}})$) des Systems Ultraschall – Ozon für die untersuchten Ether zusammengefasst.

	$k_{US} [10^{-3} \text{ min}^{-1}]$	$k_{Ozon} [10^{-3} \text{ min}^{-1}]$	$k_{US-Ozon} [10^{-3} \text{ min}^{-1}]$	$k_{US-Ozon} / (k_{US} + k_{Ozon})$
MTBE	$5,7 \pm 0,7$	$4,4 \pm 0,7$	$20,1 \pm 1,7$	2,0
ETBE	$7,8 \pm 0,9$	$13,6 \pm 0,8$	$31,1 \pm 5,2$	1,5
TAME	$5,7 \pm 0,6$	$6,4 \pm 1,8$	$25,1 \pm 3,6$	2,1

Tabelle 6 : Geschwindigkeitskonstanten und Verstärkungsfaktoren für den Abbau von MTBE, ETBE und TAME im System Ultraschall – Ozon ($c_0 = 0,1 \text{ mmol/l}$; 1000 ml; 20°C; 850 kHz; 50 W; 1,5 Gew.-% Ozon mit 2 l/h; 60 min).

Aus Tabelle 7 sind die ermittelten Verstärkungsfaktoren für die untersuchten wässrigen Kraftstofflösungen ersichtlich. Es zeigte sich, dass auch hierbei noch synergistische Effekte auftreten, welche für eine technische Anwendung von Vorteil sind.

	$k_{US} [10^{-3} \text{ min}^{-1}]$	$k_{Ozon} [10^{-3} \text{ min}^{-1}]$	$k_{US-Ozon} [10^{-3} \text{ min}^{-1}]$	$k_{US-Ozon} / (k_{US} + k_{Ozon})$
0,1	$5,1 \pm 0,8$	$7,6 \pm 1,3$	$18,5 \pm 3,5$	1,5
0,2	$4,2 \pm 0,7$	$6,6 \pm 0,9$	$15,3 \pm 0,3$	1,4

Tabelle 7 : Geschwindigkeitskonstanten und Verstärkungsfaktoren für den Abbau von MTBE im wässrigen Kraftstoffgemisch im System Ultraschall – Ozon ($c_0 = 0,1$ bzw. $0,2 \text{ mmol/l}$, 850 kHz, 50 W, 1000 ml, 20°C, 1,5 Gew.-% Ozon mit 2 l/h, 60 min).

Da Ozon als Oxidationsmittel direkt mit vorhandenen ungesättigten Verbindungen reagiert, führte der alleinige Einsatz von Ozon schon zu einer deutlichen Erhöhung des Abbaus an aromatischen Inhaltsstoffen im untersuchten wässrigen Kraftstoffgemisch. Dies ist am Beispiel von Benzol in Abbildung 33 ersichtlich (vgl. Abbildung 32).

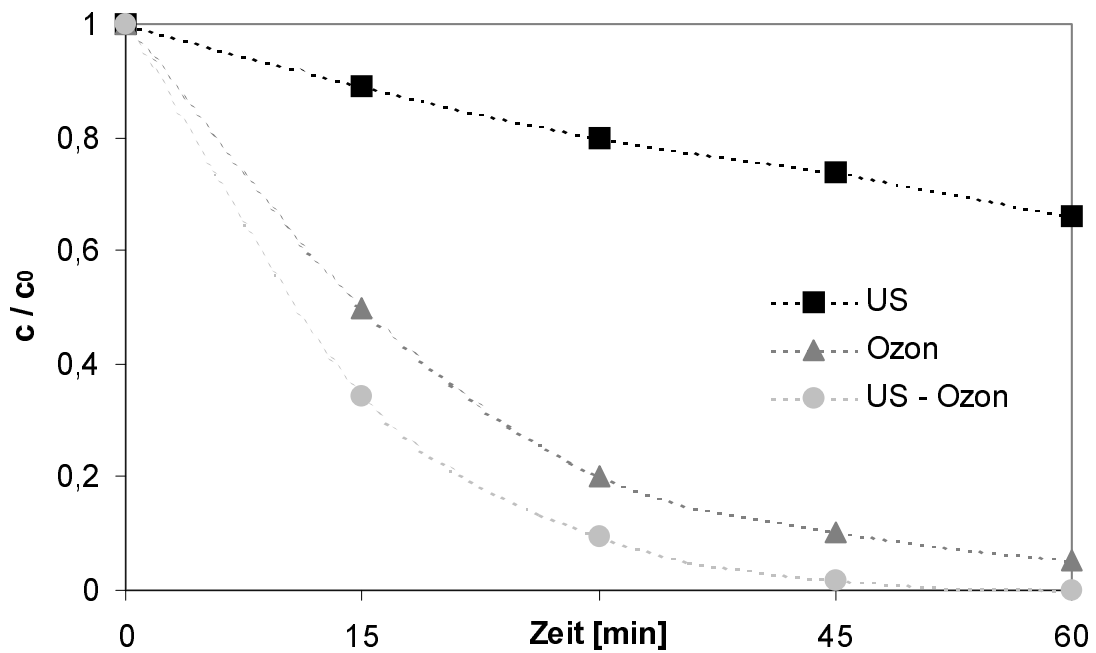


Abbildung 33 : Einfluss von Ozon auf den Abbau des im wässrigen Kraftstoffgemisch befindlichen Benzols ($c_0 = 8 \mu\text{mol/l}$, 850 kHz, 50 W, 1000 ml, 20°C, 1,5 Gew.-% Ozon mit 2 l/h, 60 min).

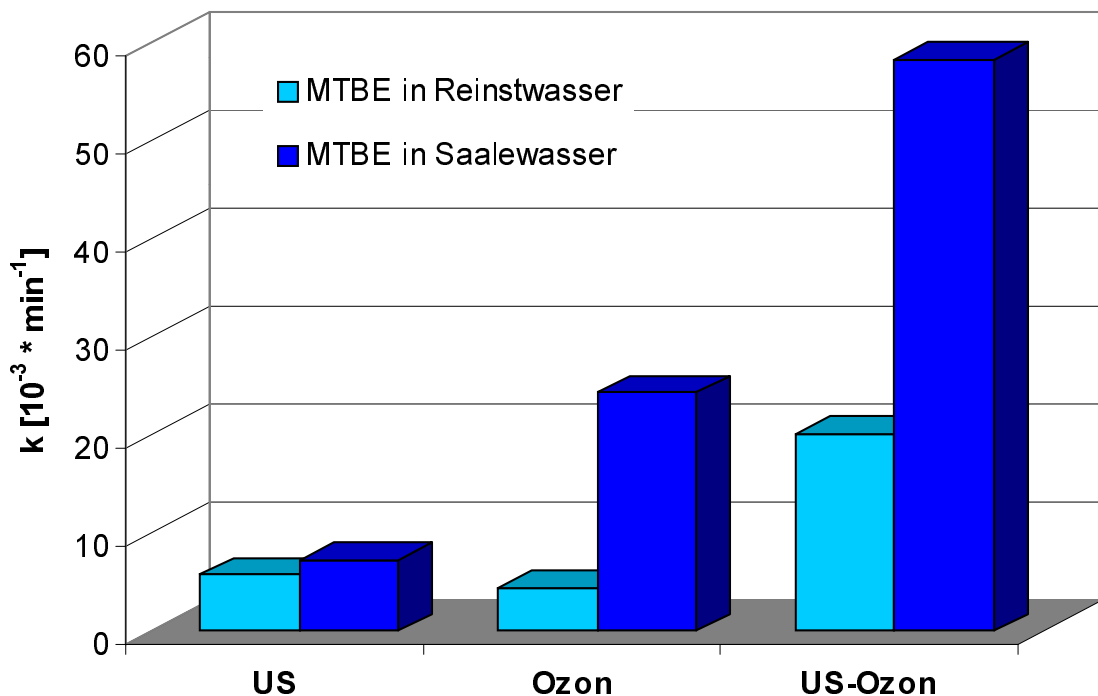


Abbildung 34 : Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von MTBE in Reinst- und Saalewasser ($c_0 = 0,1 \text{ mmol/l}$; 1000 ml; 20°C; 850 kHz; 50 W; 1,5 Gew.-% Ozon mit 2 l/h; 60 min)

Bei den Untersuchungen zur Aquasonolyse von MTBE im Saalewasser hat sich gezeigt, dass ein beschleunigter Abbau gegenüber der Verwendung von Reinstwasser erfolgte. Diese Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit war besonders bei der Zugabe von Ozon und in der Kombination von Ultraschall – Ozon zu beobachten (Abbildung 34). Für den Verstärkungsfaktor des Systems Ultraschall – Ozon wurde ein Wert von 1,8 ermittelt.

Der Abbau von MTBE in der wässrigen Kraftstofflösung wurde bei Verwendung von Saalewasser ebenfalls beschleunigt. Wie schon bei den Untersuchungen mit MTBE als Einzelsubstanz trat dieser Effekt besonders bei Zugabe von Ozon und in der Kombination von Ultraschall – Ozon zu Tage (Abbildung 35). Als Verstärkungsfaktor für das System Ultraschall – Ozon wurde ein Wert von 1,3 ermittelt (0,2 mmol/l MTBE).

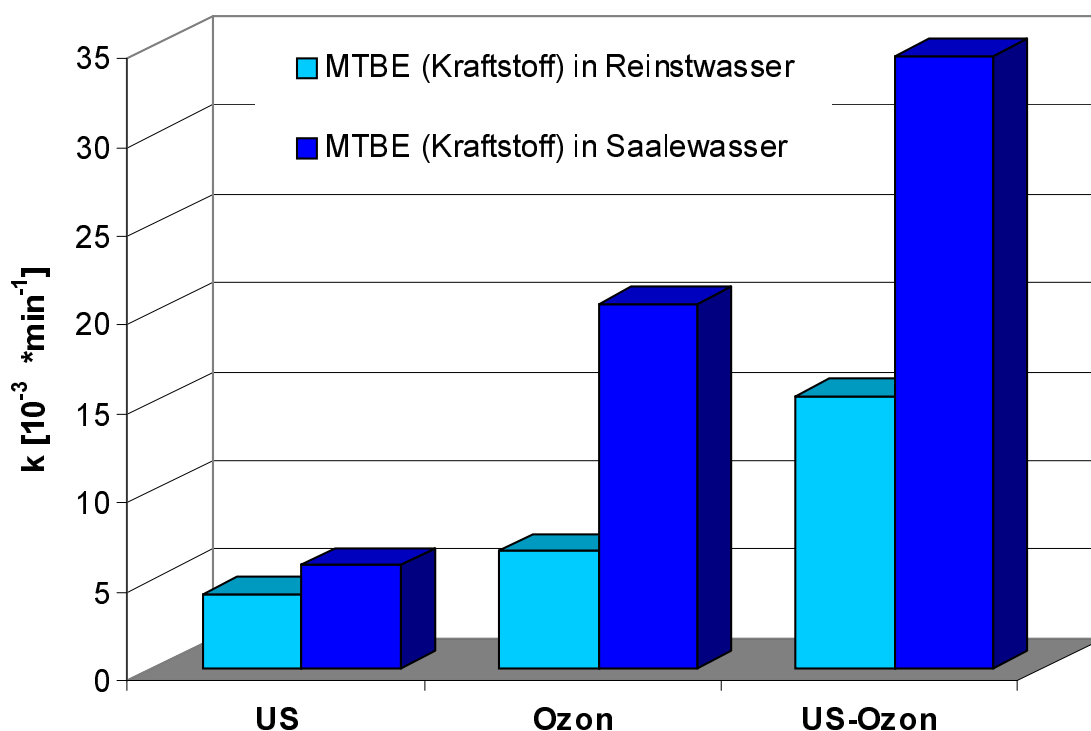


Abbildung 35: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von MTBE im wässrigen Kraftstoffgemisch in Reinst- und Saalewasser ($c_0 = 0,2 \text{ mmol/l}$, 850 kHz , 50 W , 1000 ml , 20°C , $1,5 \text{ Gew.-% Ozon}$ mit 2 l/h , 60 min).

4.2.8. Abbauverhalten bei der Aquasonolyse durch Zugabe von Ozon und Wasserstoffperoxid

Weiterführende Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Konzentrationen an Wasserstoffperoxid auf das System Ultraschall – Ozon wurden am Beispiel von MTBE durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Zugabe an Wasserstoffperoxid eine nochmalige Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit bewirkt. Untersuchungen haben ergeben, dass das Verfahren Ozon-Wasserstoffperoxid (Peroxon) bei der Behandlung von MTBE-kontaminiertem Wasser effizienter und billiger ist als das UV-Wasserstoffperoxid-Verfahren [76]. Des Weiteren erfolgt die Oxidation von MTBE im Wasser beim Peroxon-Verfahren deutlich schneller als beim alleinigen Einsatz von Ozon [77]. Da das System Ozon – Wasserstoffperoxid allein schon ein starkes Oxidationssystem darstellt, ist hierbei der Anteil des Ultraschalls am Gesamtergebnis allerdings geringer als beim alleinigen Einsatz von Ozon (Abbildung 36).

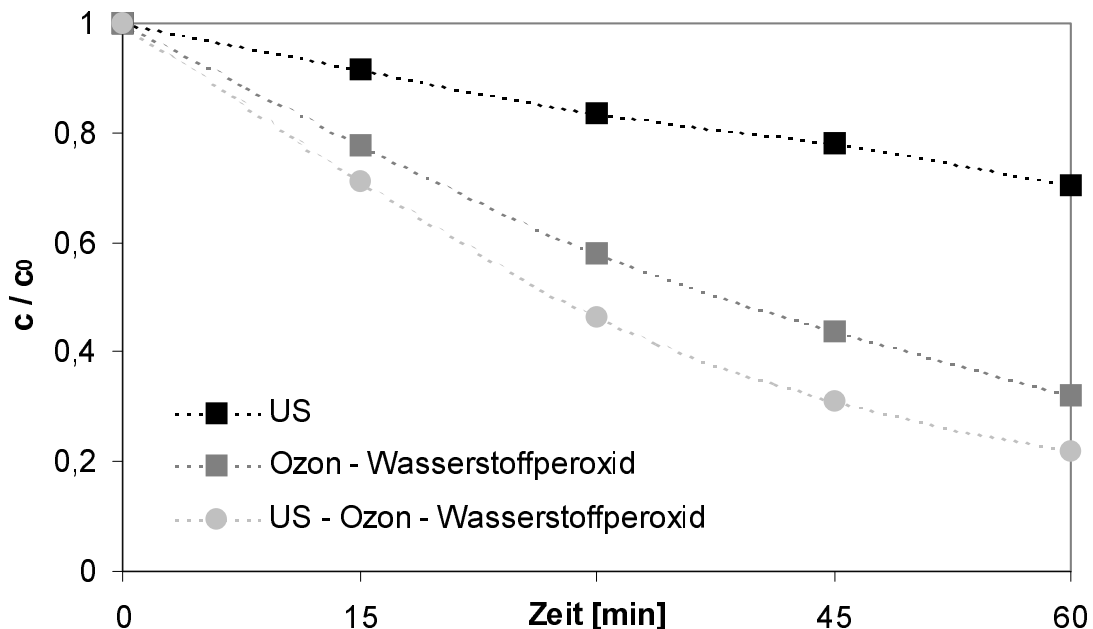


Abbildung 36 : Einfluss von Ozon und Wasserstoffperoxid auf die Aquasonolyse von MTBE im System Ultraschall – Ozon – Wasserstoffperoxid ($c_0 = 0,1 \text{ mmol/l}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,1 \text{ mmol/l}$, 850 kHz, 50 W, 1000 ml, 20°C, 1,5 Gew.-% Ozon mit 2 l/h, 60 min).

Diese Tatsache geht auch aus den niedrigeren Verstärkungsfaktoren hervor, welche in Tabelle 8 aufgezeigt sind. Synergistische Effekte treten hier kaum noch zu Tage.

$k_{US-O_3-H_2O_2} / (k_{US} + k_{O_3-H_2O_2})$	$E (1:1)$	$E (5:1)$	$E (10:1)$	$E (50:1)$
MTBE	1,1	1,0	1,0	1,1

Tabelle 8 : Verstärkungsfaktoren für den Abbau von MTBE im System Ultraschall – Ozon – Wasserstoffperoxid bei unterschiedlichen molaren Verhältnissen an Wasserstoffperoxid ($c_0 = 0,1 \text{ mmol/l}$; $c_{H_2O_2} = 0,1; 0,5; 1,0$ und $5,0 \text{ mmol/l}$, 850 kHz , 50 W , 1000 ml , 20°C , $1,5 \text{ Gew.-% Ozon}$ mit 2 l/h , 60 min).

Es wurde mit molaren Verhältnissen an Wasserstoffperoxid bezüglich MTBE von 1:1, 5:1 und 10:1 gearbeitet. Eine Erhöhung der Wasserstoffperoxid-Konzentration bewirkt dabei auch eine Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit (Abbildung 37).

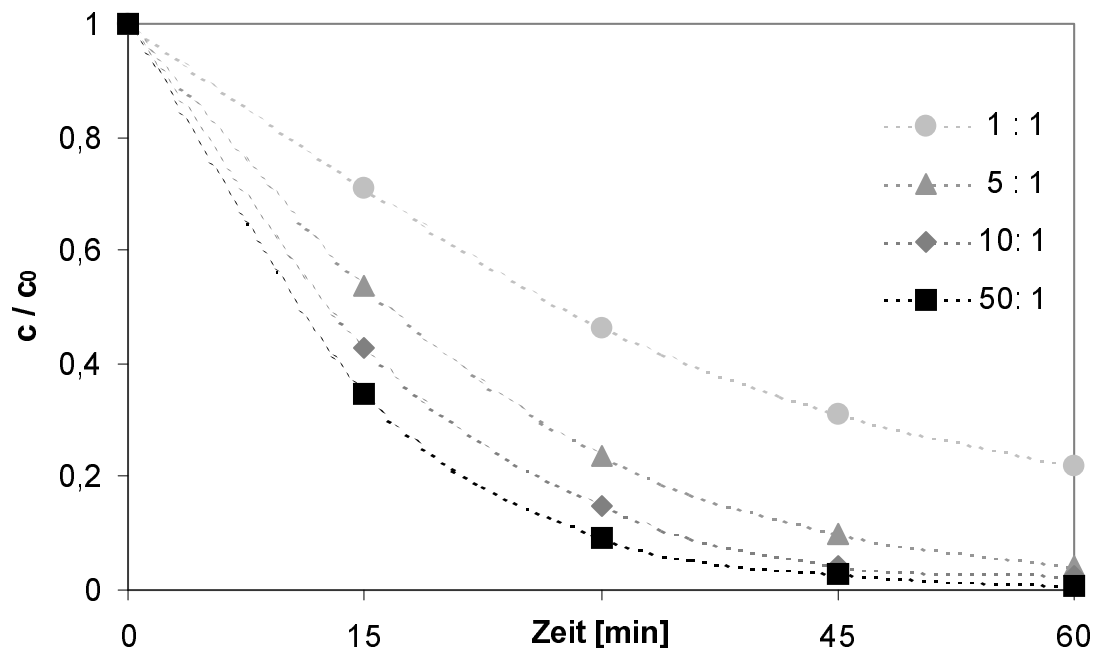


Abbildung 37 : Einfluss unterschiedlich molarer Zugaben von Wasserstoffperoxid auf den Abbau von MTBE im System Ultraschall – Ozon – Wasserstoffperoxid ($c_0 = 0,1 \text{ mmol/l}$, $c_{H_2O_2} = 0,1; 0,5; 1,0$ und $5,0 \text{ mmol/l}$, 850 kHz , 50 W , 1000 ml , 20°C , $1,5 \text{ Gew.-% Ozon}$ mit 2 l/h , 60 min).

Orientierende Versuche mit einem höheren molaren Verhältnis Wasserstoffperoxid zu MTBE (50:1) zeigten ab 10:1 eine geringere Steigerung des Abbaus an MTBE. Ein gleiches Verhalten konnte im System Ultraschall – UV – Wasserstoffperoxid beobachtet werden [78].

Untersuchungen an MTBE in wässrigen Kraftstoffgemischen im System Ultraschall – Ozon – Wasserstoffperoxid haben ergeben, dass auch hierbei die synergistischen Effekte deutlich geringer ausfallen als bei der individuellen Behandlung von MTBE (Tabelle 9). Die Zugabe von Wasserstoffperoxid erfolgte jeweils bezüglich der Konzentration von MTBE im Gemisch.

$k_{US-Ozon-H_2O_2} / (k_{US} + k_{Ozon-H_2O_2})$	$E (1:1)$	$E (5:1)$	$E (10:1)$
0,1 mmol/l	1,3	1,3	1,3
0,2 mmol/l	1,1	1,1	1,1

Tabelle 9: Verstärkungsfaktoren für den Abbau von MTBE im wässrigen Kraftstoffgemisch im System Ultraschall – Ozon – Wasserstoffperoxid bei unterschiedlichen molaren Verhältnissen an Wasserstoffperoxid ($c_0 = 0,1$ bzw. $0,2$ mmol/l, $c_{H_2O_2} = 0,1; 0,5$ und $1,0$ mmol/l, 850 kHz, 50 W, 1000 ml, 20°C, 1,5 Gew.-% Ozon mit 2 l/h, 60 min).

Der alleinige Einsatz von Wasserstoffperoxid unter kräftigem Rühren führte weder beim MTBE noch beim eingesetzten wässrigen Kraftstoffgemisch zu nennenswerten Abbauergebnissen.

Im Gegensatz zur reinen Aquasonolyse von MTBE, wo hauptsächlich pyrolyseähnliche Abbaureaktionen stattfinden und eine Oxidation über Hydroxylradikale nur eine untergeordnete Rolle spielt, führt die Zugabe von Oxidationsmitteln zu einer Verlagerung der Abbaumechanismen in Richtung Oxidation. Der oxidative Abbau von MTBE bei der Aquasonolyse unter Zugabe von Ozon bzw. Ozon und Wasserstoffperoxid sollte nach dem in Abbildung 38 dargestellten Reaktionsschema verlaufen. Bei Analyse der Reaktionslösungen konnten tert-Butylformiat (TBF), tert-Butanol (TBA), Aceton und Methanol als Produkte des oxidativen Abbaus identifiziert werden (Abbildung 39).

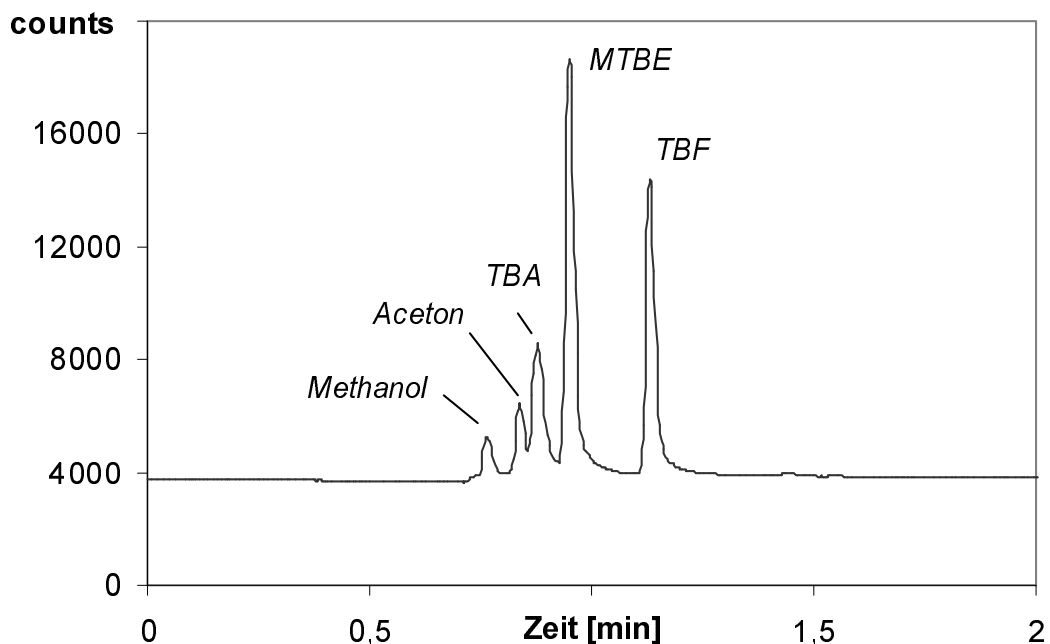


Abbildung 39 : Produkte des oxidativen Abbaus von MTBE im System Ultraschall – Ozon – Wasserstoffperoxid ($c_0 = 0,1 \text{ mmol/l}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5,0 \text{ mmol/l}$, 850 kHz, 50 W, 1000 ml, 20°C, 1,5 Gew.-% Ozon mit 2 l/h, 45 min - HP5890 series II, Säule: HP-5, 30 m \times 0,32 mm \times 0,25 μm , 2 min isotherm bei 35°C, FID).

Der Bildungsverlauf einiger Zwischenprodukte des oxidativen Abbaus von MTBE im System Ultraschall – Ozon – Wasserstoffperoxid ist am Beispiel von tert-Butanol und Aceton in Abbildung 40 und Abbildung 41 dargestellt. Eine Erhöhung der Wasserstoffperoxid-Konzentration führt zu einem Anstieg der Zwischenprodukt-Konzentration. Im Falle von tert-Butanol ist bei fortschreitender Zeit eine Konzentrationsabnahme zu verzeichnen, dies ist auf Folgereaktionen zurückzuführen und entspricht dem in Abbildung 38 dargestellten Reaktionsmechanismus.

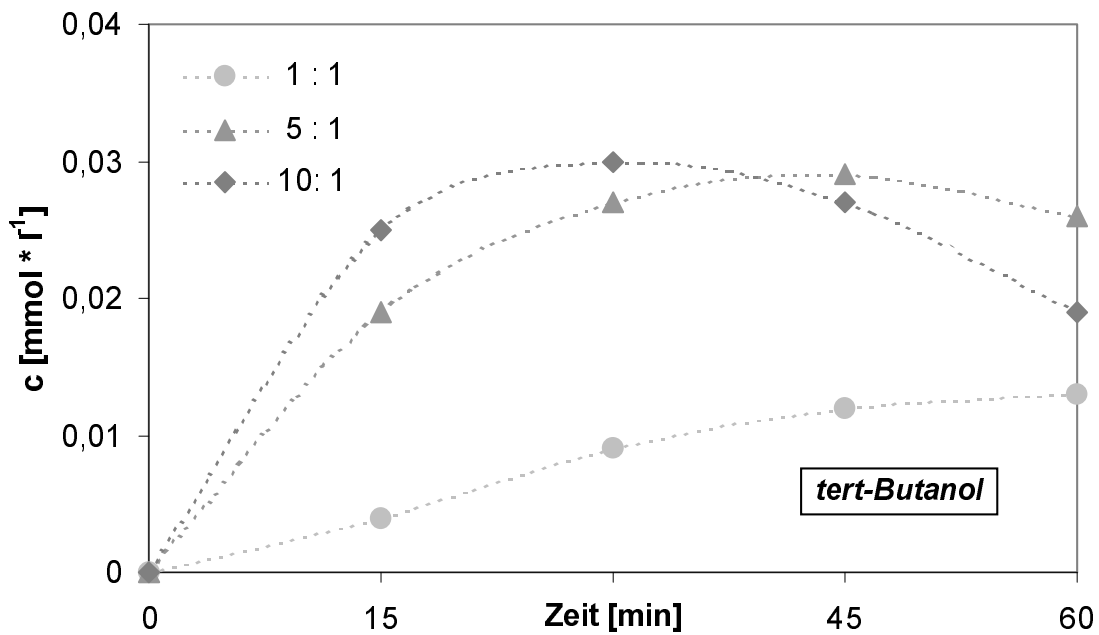


Abbildung 40 : Bildung von tert-Butanol beim Abbau von MTBE im System Ultraschall – Ozon – Wasserstoffperoxid ($c_0 = 0,1 \text{ mmol/l}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,1; 0,5 \text{ und } 1,0 \text{ mmol/l}$, 850 kHz , 50 W , 1000 ml , 20°C , $1,5 \text{ Gew.-%}$ Ozon mit 2 l/h , 60 min).

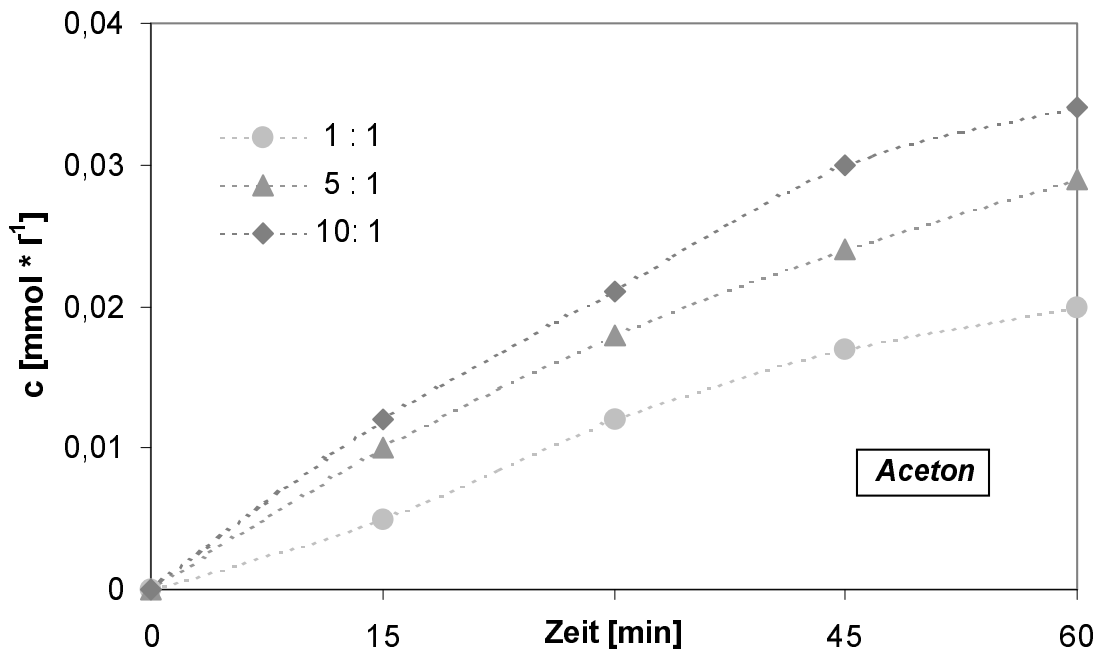


Abbildung 41 : Bildung von Aceton beim Abbau von MTBE im System Ultraschall – Ozon – Wasserstoffperoxid ($c_0 = 0,1 \text{ mmol/l}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,1; 0,5 \text{ und } 1,0 \text{ mmol/l}$, 850 kHz , 50 W , 1000 ml , 20°C , $1,5 \text{ Gew.-%}$ Ozon mit 2 l/h , 60 min).

4.2.9. Abbau von tert-Butanol

Tert-Butanol ist ein Hauptprodukt beim oxidativen Abbau von MTBE in der Umwelt [4], wie auch Hauptmetabolit beim biologischen Abbau von MTBE in der Natur und im Körper [45]. Aus diesem Grund wurde auch der aquasonolytische Abbau von tert-Butanol untersucht. Zum Einsatz kam der 850 kHz – Schwinger und der Multi-frequenzschwinger (534 kHz, Meinhardt Ultraschalltechnik). Abbildung 42 zeigt den Vergleich des tert-Butanol-Abbaus mit dem von MTBE.

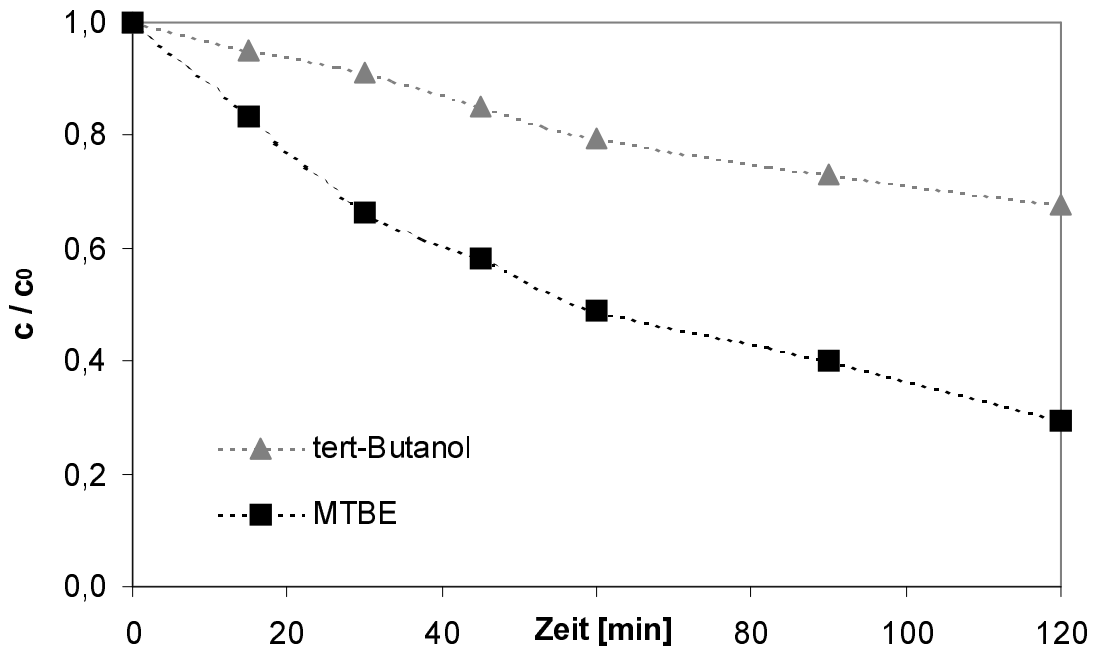


Abbildung 42 : Vergleich der Aquasonolyse von tert-Butanol und MTBE (Meinhardt Ultraschalltechnik, 850 kHz, 53 W, 500 ml, 25 mg/l, 20°C)

Aus den berechneten Geschwindigkeitskonstanten k (Auswertung nach 1. Ordnung) bei unterschiedlichen Frequenzen kann man schlussfolgern, dass der Abbau von tert-Butanol mittels Ultraschall etwa dreimal langsamer erfolgt als der Abbau von MTBE bei gleicher Konzentration (Tabelle 10).

	534 kHz bei 24 W	850 kHz bei 53 W
MTBE	6,7	10,7
tert-Butanol	2,3	3,4

Tabelle 10 : Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k [10^{-3} min^{-1}] der Aquasonolyse von tert-Butanol und MTBE (25 mg/l, 20°C)

4.3. Abbau von Methyl-tert-butylether mit anderen oxidativen Verfahren

4.3.1. Abbau von Methyl-tert-butylether mittels UV / Wasserstoffperoxid

Als eine weitere Methode zur Reinigung MTBE-kontaminierten Wassers bietet sich der Einsatz von UV-Strahlung in Kombination mit Wasserstoffperoxid an.

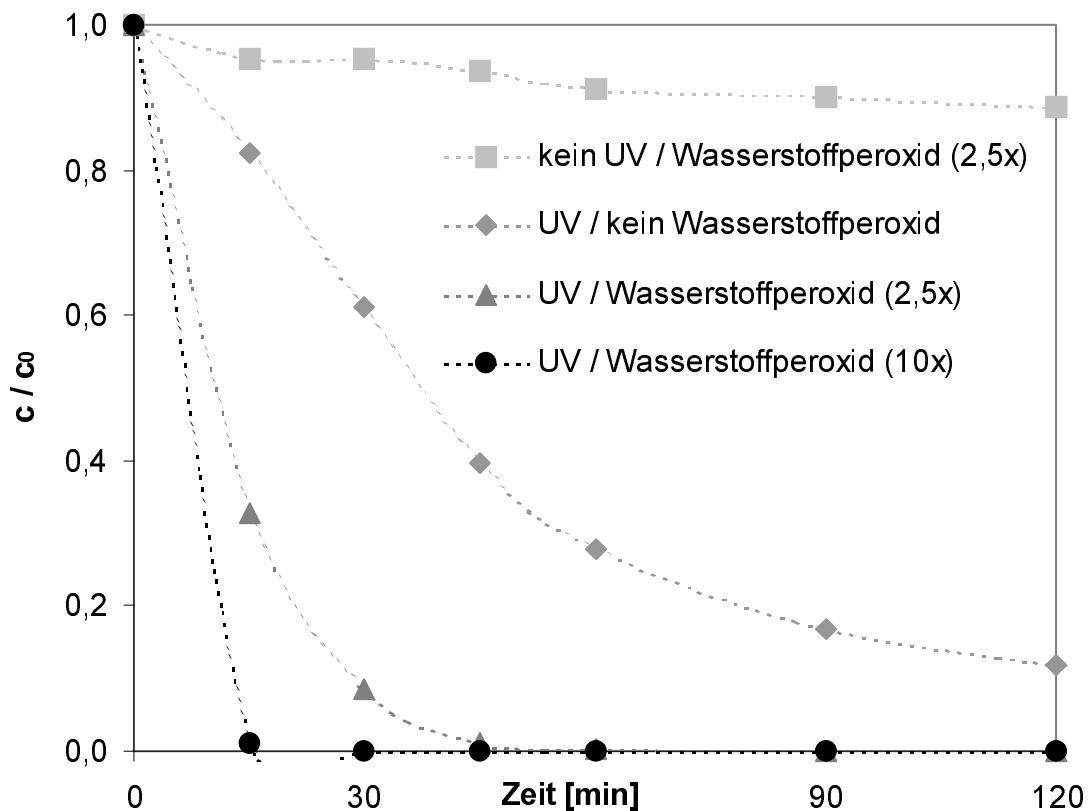


Abbildung 43 : Abbau von MTBE in Wasser (25 mg/l) mittels UV / Wasserstoffperoxid bei unterschiedlichen Wasserstoffperoxid-Konzentrationen (0; 2,5 bzw. 10-molarer Überschuss)

Hierzu wurden Untersuchungen mit unterschiedlichen Wasserstoffperoxid-Konzentrationen durchgeführt (ohne, 2,5 - und 10 - molarer Überschuss Wasserstoffperoxid). Die Versuche fanden in einem Tauchreaktor statt und als UV-Quelle diente ein 15 W – Quecksilber-Niederdruckstrahler der Firma Heraeus

Noblelight GmbH. Ausgewählte Ergebnisse sind in Abbildung 43 zusammengefasst.

Ein qualitativer Produktvergleich zeigt, dass der Abbau von MTBE unter UV / Wasserstoffperoxid oxidativ erfolgt, im Gegensatz zur reinen Aquasonolyse, wo pyrolyseähnliche Abbaureaktionen eine Rolle spielen (Abbildung 44).

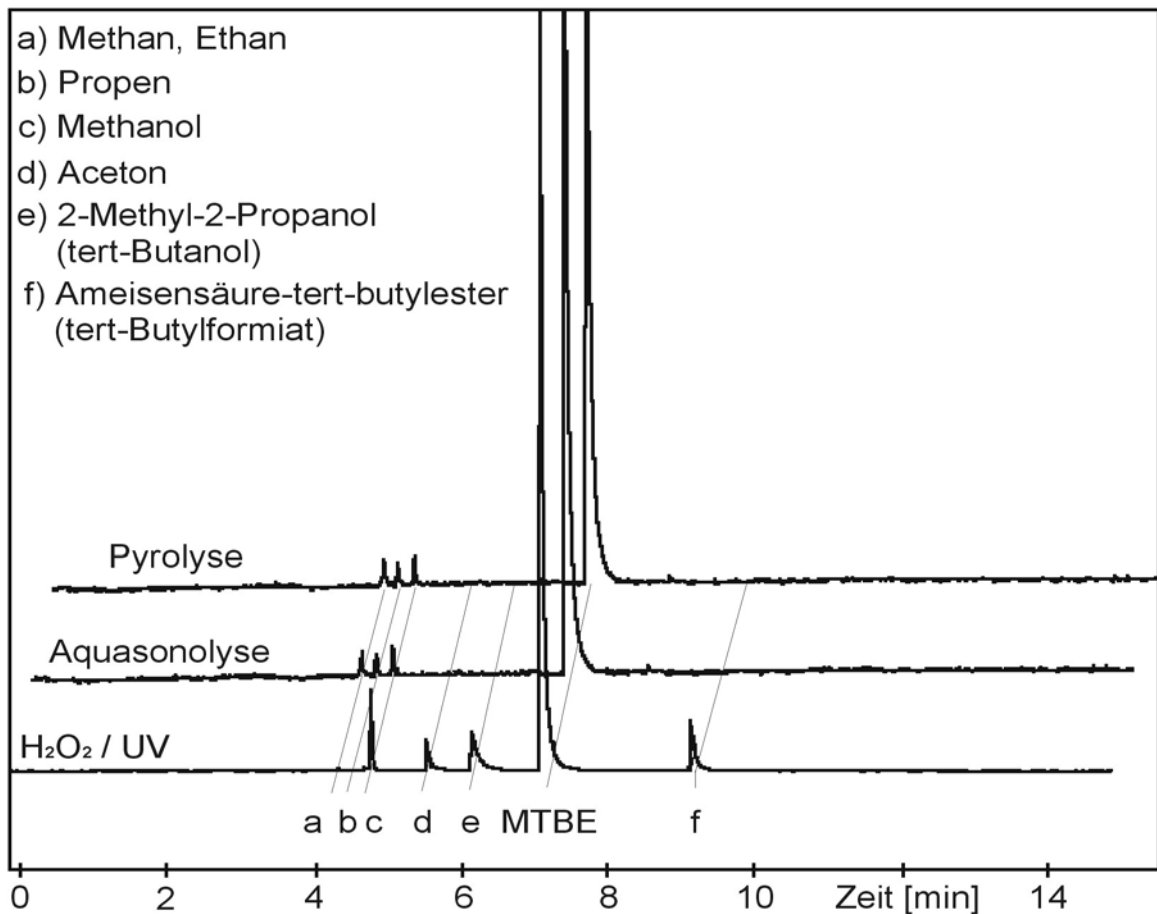


Abbildung 44 : Qualitativer Vergleich der Produkte beim Abbau von MTBE durch Aquasonolyse, Pyrolyse und UV / Wasserstoffperoxid

Unterschiede zwischen der Aquasonolyse und dem Abbau mittels UV / Wasserstoffperoxid sind auch den Ionenchromatogrammen zu entnehmen. Abbildung 45 zeigt den Vergleich zweier Proben mit einer Ausgangskonzentration von je 25 mg/l MTBE. Die Konzentrationen an Essigsäure und deren weitere Oxidationsprodukte sind bei der Oxidation von MTBE mittels UV / Wasserstoffperoxid signifikant höher. Oxalsäure konnte bei der Aquasonolyse von MTBE nicht nachgewiesen werden. Die Bildung von Nitrit und Nitrat bei der

Aquasonolyse ist auf die Oxidation von Stickstoff in der luftgesättigten Probelösung zurückzuführen [79].

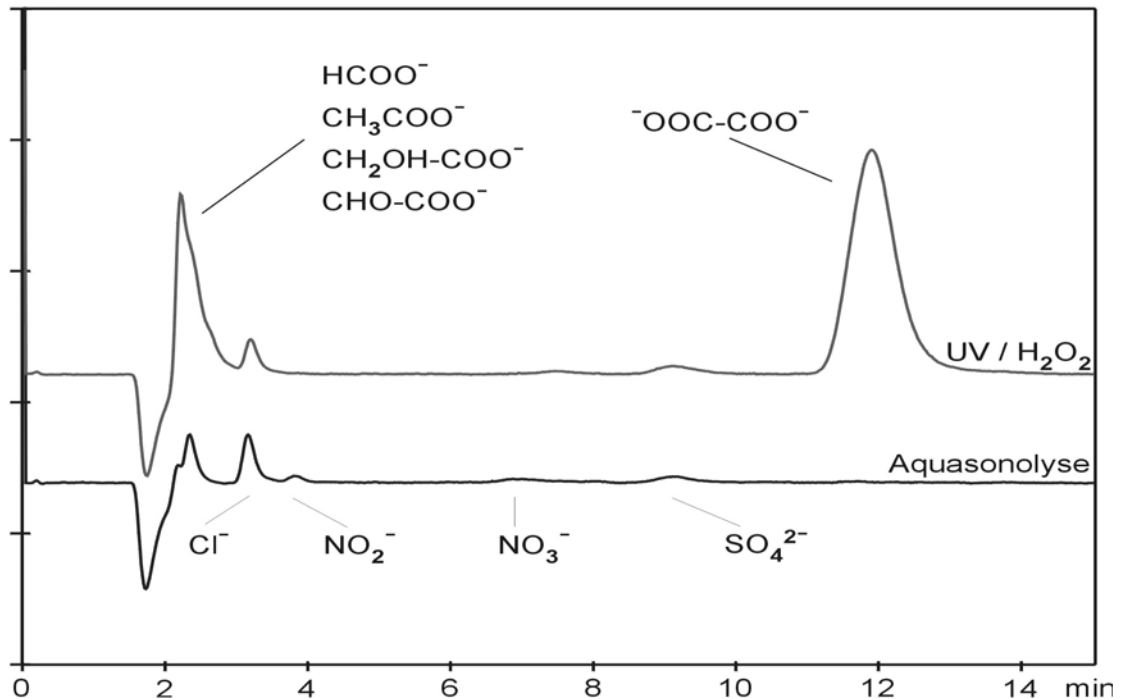


Abbildung 45 : Vergleich der Ionenchromatogramme zwischen Aquasonolyse und Abbau mittels UV / Wasserstoffperoxid nach 60 min, Ausgangskonzentration 25 mg/l MTBE

4.3.2. Abbau durch katalytische Oxidation

Zusätzlich zum Verfahren UV / Wasserstoffperoxid wurden orientierende Versuche zur Reinigung von MTBE-kontaminierten Wassers mittels katalytischer Oxidation durchgeführt. Erste Ergebnisse haben gezeigt, dass auch mit diesen Verfahren ein Abbau von MTBE erfolgt, allerdings sind auf diesen Gebieten noch weitere Untersuchungen notwendig.

5. Diskussion

Bei der Aquasonolyse laufen nebeneinander die Sonolyse von Wasser sowie die Sonochemie von Gasen, anorganischen und organischen Verbindungen in Wasser ab.

Die Vergleichbarkeit von publizierten Abbauergebnissen verschiedener Autoren ist nach wie vor problematisch, da meist mit recht unterschiedlichen gerätetechnischen Ausstattungen gearbeitet wird. Teilweise sind die zum Versuchsaufbau gemachten Angaben lückenhaft. So wird z.B. oft nur die theoretische, allenfalls die elektrische Leistung eines Ultraschallgenerators angegeben, nicht aber die dem System zugeführte Ultraschallleistung. Neben der Schwingergeometrie und der abgegebenen Ultraschallleistung spielt die Reaktorgeometrie und damit das im Wasser ausgebildete Ultraschallfeld eine entscheidende Rolle. Zusätzlich beeinflussen physikalische Parameter, wie Temperatur und Druck, sowie gelöste Verbindungen oder suspendierte Feststoffe den Kavitationsprozess bzw. das Ultraschallfeld. Aufgrund der Vielzahl von technischen Einfluss-Parametern ist es sehr schwierig bzw. unmöglich, die publizierten Ergebnisse direkt zu vergleichen oder zu reproduzieren.

5.1. Gerätespezifik

Verschiedene Untersuchungen [66], [80], [81], [82], [83] zum Einfluss der Frequenz auf die Aquasonolyse unterschiedlicher Verbindungen zeigen, dass der optimale Frequenzbereich hauptsächlich von der Substanzeigenschaft (leicht, schwer flüchtig) abhängt. Die Geschwindigkeit der Aquasonolyse schwer flüchtiger Verbindungen ist in dem Bereich am größten, wo die Bildung von Hydroxylradikalen bzw. Wasserstoffperoxid ein Maximum erreicht. In Abbildung 46 ist dieser Zusammenhang am Beispiel von 4-Chlorphenol dargestellt. Phenol zeigte eine vergleichbare Frequenzabhängigkeit beim Ultraschallabbau [80].

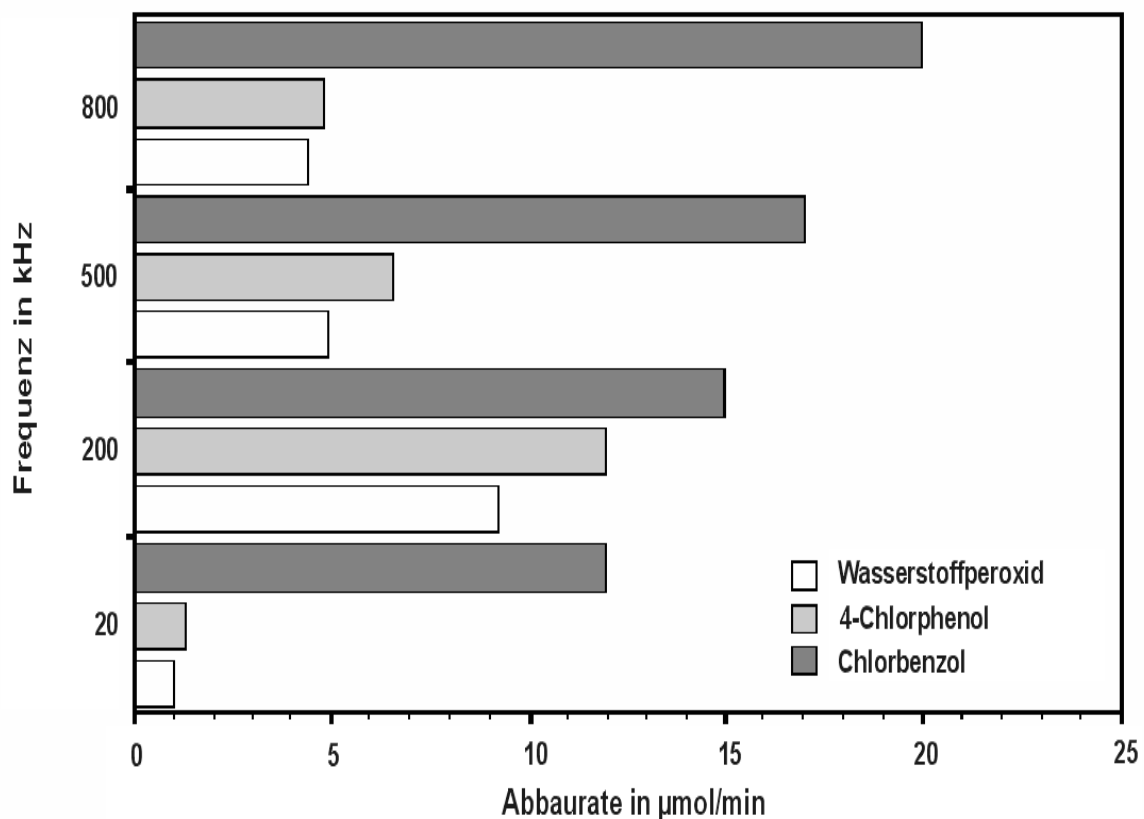


Abbildung 46 : *Bildung von Wasserstoffperoxid und Abbau von 4-Chlorphenol und Chlorbenzol bei unterschiedlichen Frequenzen (Ultraschallleistung 30 W); nach [84]*

Die Abbaurrate leicht flüchtiger Verbindungen steigt mit Erhöhung der Ultraschallfrequenz, wie für Chlorbenzol abgebildet (Abbildung 46). Die Untersuchungen mit MTBE zeigten, dass oberhalb des dargestellten Frequenzbereichs die Abbaugeschwindigkeit auch bei dieser Verbindungsklasse absinkt.

Ferner beeinflussen die Frequenz des Ultraschalls und im Wasser gelöste Stoffe den Kavitationsprozess nachhaltig. Eine Erhöhung der Frequenz des Ultraschalls führt sowohl zu einer Verringerung der Größe als auch der Implosionszeit einer Kavitationsblase (Tabelle 11).

Frequenz (kHz)	Kollaps-Zeit (μs)	Resonanzradius (μm)	Oberfläche (μm^2)	Volumen (μm^3)	A_0 / V (μm^{-1})
20,2	16,2	178,0	$3,96 \cdot 10^5$	$2,34 \cdot 10^7$	$1,68 \cdot 10^{-2}$
39,4	8,1	88,8	$9,91 \cdot 10^4$	$2,93 \cdot 10^6$	$3,37 \cdot 10^{-2}$
80,6	4,1	44,4	$2,48 \cdot 10^4$	$3,66 \cdot 10^5$	$6,75 \cdot 10^{-2}$
513,0	0,65	7,1	$6,34 \cdot 10^2$	$1,50 \cdot 10^3$	$4,22 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 11 : Abgeschätzte Eigenschaften von Kavitationsblasen in Wasser;
nach [85]

Durch die Verringerung der Implosionszeit kann die beim Kollaps frei werdende Energie nur noch eingeschränkt an die Umgebungsphase abgegeben werden, und der Kollaps verläuft nahezu adiabatisch. Dadurch erhöhen sich die maximal erreichbaren Temperaturen (T_{max}) und Drücke (P_{max}), deren Werte sich nach den Gleichungen (1) und (2) näherungsweise berechnen lassen [86].

$$T_{\text{max}} = T_0 \left[\frac{P_m (K - 1)}{P} \right] \quad (1)$$

$$P_{\text{max}} = P \left[\frac{P_m (K - 1)}{P} \right]^{[K/(K-1)]} \quad (2)$$

T_0 Umgebungstemperatur

P_m Druck in der Flüssigkeit zurzeit des Kollapses

P Druck in der Kavitationsblase bei ihrer maximalen Größe

K spezifische Heizrate = C_p / C_v .

Der optimale Frequenzbereich für die Aquasonolyse von leicht flüchtigen Schadstoffen liegt zwischen 200 und 1000 kHz. Für die Generierung von Hydroxylradikalen und den Abbau von schwer flüchtigen Verbindungen liegt der optimale Frequenzbereich des Ultraschalls erfahrungsgemäß um 200 kHz. Wie sind die beiden Maxima der Frequenzabhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit erklärbar? Auf der

einen Seite hat ein Ansteigen der Frequenz zur Folge, dass sich die beim Kollaps erreichbaren Temperaturen und Drücke erhöhen und so trotz sinkendem Blasen- volumens die Abbaugeschwindigkeit zunimmt. Auf der anderen Seite steigt aber die Kavitationsschwelle, d.h. die Energie, die zur Erzeugung von Kavitationsblasen notwendig ist. Dies hat zur Folge, dass sich bei gleichem Energieeintrag und stei- gender Ultraschallfrequenz die Anzahl der Kavitationsblasen verringert.

Diese zwei gegenläufigen Effekte sind ein Grund für das ermittelte optimale Fre- quenzband der Aquasonolyse von MTBE im Bereich von 200 bis ca. 1000 kHz (vgl. Kap. 4.1.1. Abbildung 13). Bei Frequenzen größer 1 MHz überwiegt der Ein- fluss der Kavitationsschwelle. Die Abbaugeschwindigkeit nimmt stark ab (vgl. Kap. 4.1.1., Abbildung 14).

Bei Untersuchungen zum Einfluss der Ultraschalleistung auf den Schadstoffabbau in wässrigen Systemen zeigt sich, dass bis zu einer bestimmten Leistungsdichte bzw. Intensität eine Erhöhung der eingetragenen Ultraschalleistung sowohl bei schwer als auch bei leicht flüchtigen Schadstoffen zu einer Erhöhung der Ge- schwindigkeit der Aquasonolyse führt. Allerdings tritt ab einer bestimmten Leis- tungsdichte eine gewisse Stagnation ein, d. h. trotz Erhöhung des Leistungsein- trages ist eine Steigerung der Abbaurrate nicht mehr möglich. Der zusätzliche Leis- tungseintrag führt dann hauptsächlich nur zu einer weiteren Temperaturerhöhung der beschallten Lösung.

In Abbildung 47 sind die Geschwindigkeitskonstanten des aquasonolytischen Ab- baus des schwer flüchtigen p-Nitrophenol bei verschiedenen Leistungen darge- stellt. Die dabei verwendeten hohen Leistungen wurden mit einem so genannten „parallel-plate near-field“ – Ultraschallprozessor erzeugt. Hierbei fließt die wässri- ge Lösung zwischen zwei parallel angeordneten Stahlplatten, welche durch Ultra- schallschwinger angeregt werden.

Bei den Untersuchungen mit MTBE konnte ein ähnlicher Zusammenhang ermittelt werden. Aus den Ergebnissen ergibt sich für das verwendete Ultraschallsystem, dass die eingetragene Ultraschalleistung bis zu einem Schwellenwert von 100 W linear mit der Abbaugeschwindigkeit von MTBE verknüpft ist. Bei einem Durch-

messer des eingesetzten Ultraschallschwingers von 50 mm (ca. 19 cm²) entspricht dies einer Leistungsdichte von 5 W/cm².

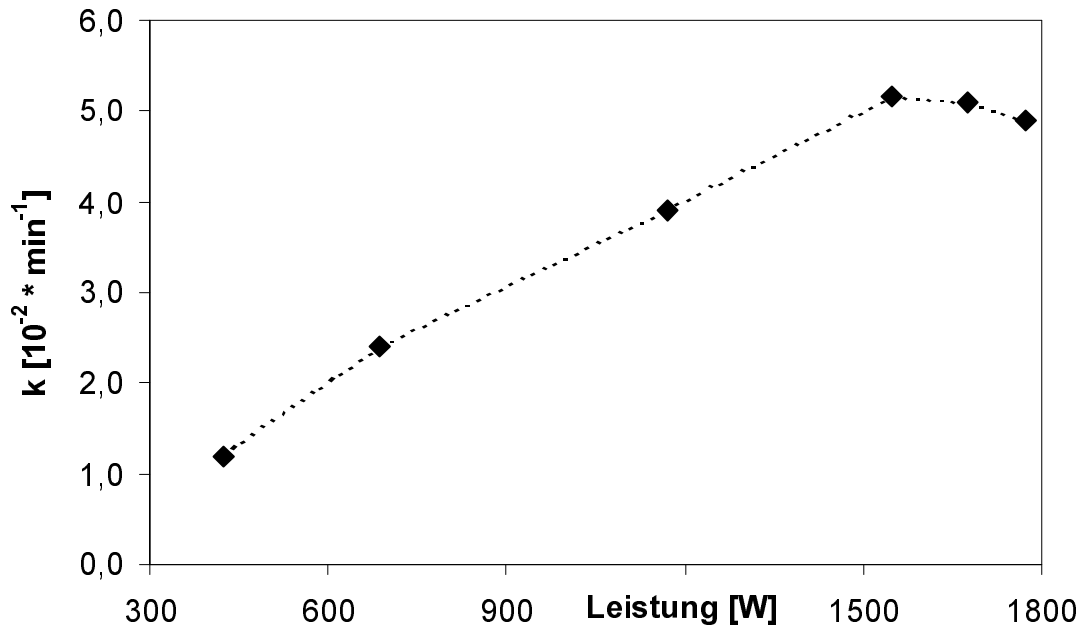


Abbildung 47: Abhängigkeit der Aquasonolyse von der Ultraschalleistung (20 kHz; 244 ml; 100 µmol/l p-Nitrophenol); nach [87]

Wie ist die Limitierung des Leistungseintrages bei der Aquasonolyse erklärbar? Wie aus Gleichung (3) hervorgeht, ist die Ultraschallintensität I mit dem akustischen Schalldruck P_A^2 der Ultraschallwellen verknüpft.

$$I = \frac{P_A^2}{2 \rho c} \quad (3)$$

Die Dichte ρ des Wassers und Schallgeschwindigkeit c in Wasser ($\sim 1500 \text{ ms}^{-1}$) gehen ebenfalls mit in die Gleichung ein. Durch einen höheren Schalldruck wird sowohl die Anzahl der Kavitationsblasen als auch die Intensität während deren Kollaps erhöht. Daraus ergibt sich eine höhere Reaktivität bei einer Steigerung des Schalldruckes. Die Kollapsintensität kann aber nicht grenzenlos gesteigert werden, denn eine stetige Erhöhung des Schalldruckes führt schließlich zu einer

Entkopplung zwischen Ultraschallschwinger und Flüssigkeit und somit zu einem Rückgang der Energietransfereffizienz [88]. Des Weiteren kommt es bei zu hohen Ultraschallintensitäten zu einer Abschwächung bzw. Abschirmung der emittierten Schallwellen infolge einer erhöhten Bildung von Kavitationsblasen (Blasenwolke) auf der Oberfläche bzw. in unmittelbarer Nähe des Ultraschallschwingers.

Die Tatsache der Leistungsabhängigkeit der Aquasonolyse ist für eine spätere technische Umsetzung wichtig, denn ein höherer Leistungseintrag entspricht auch einem höheren Kostenaufwand. Fazit : Nur soviel Ultraschalleistung sollte in ein System eintragen werden, wie real benötigt wird, um optimale Ergebnisse zu erreichen.

Ultraschallschwinger können außer mit Dauerschall auch mit Impulsschall arbeiten, d.h. es wird nicht ständig Ultraschall emittiert, sondern Phasen von Impulsen und Pausen lösen sich ab. Untersuchungen zur Anwendung von Impulsschall sind vielfach durchgeführt wurden; u.a in [82], [89], [90] und [91].

Nach Einschalten des Ultraschalls wird eine gewisse Zeit t_1 benötigt, um das System der Bildung und des Wachstums von chemisch aktiven Kavitationsblasen zu aktivieren (Abbildung 48-1).

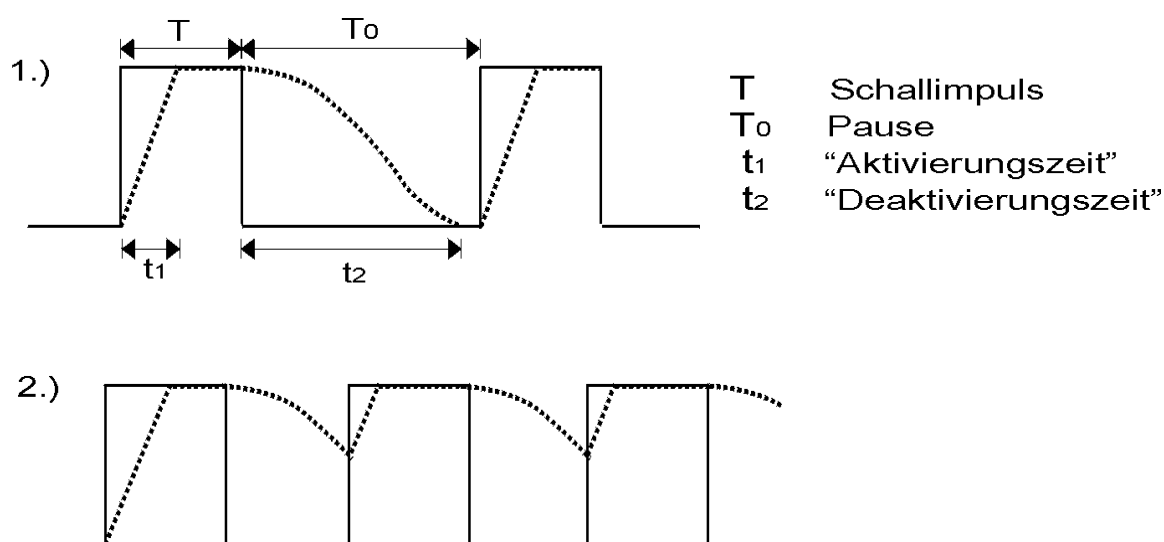


Abbildung 48 : Impulsschall und Aktivierung des Systems; nach [53]

Erst danach werden chemische Reaktionen/Abbaureaktionen unterstützt. Nach Abschalten des Ultraschalls sind noch chemisch aktive Kavitationsblasen im System vorhanden, ihre Anzahl nimmt aber sehr schnell ab. Ist die Pause T_0 zwischen zwei Schallimpulsen kleiner als diese Deaktivierungszeit t_2 , wird beim nächsten Impuls eine kürzere Zeit benötigt, um das gesamte System vollständig zu aktivieren (Abbildung 48-2).

In den Pausenzeiten können Nachreaktionen ausgenutzt werden. Dadurch wäre bei denkbarem Einsatz von Impulsschall eine Energieeinsparung gegenüber dem Dauerschall möglich.

Wenn Impulsschall einen positiven Effekt auf die Aquasonolyse von MTBE besitzt, dann müsste der Abbaugrad bei den erwähnten Zeiten und Verwendung von Impulsschall (60 bzw. 120 min) größer sein als bei Dauerschall (30 bzw. 60 min). Ein Vergleich dieser Werte ergab, dass offenbar kein signifikanter Einfluss auf den Abbau von MTBE durch Einsatz von Impulsschall vorlag und so kein Vorteil gegenüber Dauerschall zu erzielen war.

5.2. Substanzspezifik

Der Grund, weshalb eine Erhöhung der Konzentration von MTBE zu einer Verringerung der Abbaugeschwindigkeit führt, ist vergleichbar mit dem Einfluss eines gelösten Gases auf das Phänomen der Kavitation.

Der Einfluss eines gelösten Gases auf den Kollaps von Kavitationsblasen beruht auf dessen Wärmeleitfähigkeit (spezifische Heizrate K in Gleichung (1)) und den daraus resultierenden unterschiedlichen Temperaturen während der Implosion. Welche maximalen T -Werte dabei erreicht werden können, kann nach vorstehend genannter Gleichung (vgl. Kap. 5.1. Gleichungen (1) und (2)) näherungsweise berechnet werden.

Einen ähnlichen Einfluss haben auch die in der Blase enthaltenen Schadstoffmoleküle mit der Folge, dass der Blasen kollaps gestört wird. Mit steigender Konzentration der Schadstoffmoleküle in der Flüssigphase erhöht sich der Partialdruck in der Kavitationsblase (siehe oben). Dies hat wiederum niedrigere Kollapstemperaturen zur Folge und damit eine verringerte Abbaugeschwindigkeit.

Die physikalischen Eigenschaften eines Schadstoffes (Löslichkeit und Dampfdruck) und der damit verbundene Abbaumechanismus haben eine entscheidende Bedeutung für die Temperaturabhängigkeit der Aquasonolyse. Bei leicht flüchtigen Schadstoffen (z.B. MTBE) ist die Abbaugeschwindigkeit näherungsweise proportional dem Partialdruck in der Kavitationsblase (Reaktion 1. Ordnung: $r = k [p]$). Der Abbau erfolgt überwiegend in den Kavitationsblasen durch thermische Prozesse. Da der Dampfdruck mit zunehmender Temperatur steigt (Clausius-Clapeyron) nimmt auch der Partialdruck in den Kavitationsblasen bei gleich bleibender Flüssigphasenkonzentration zu. Unter der Voraussetzung, dass die in den Kavitationsblasen erreichten Temperaturen und damit die Geschwindigkeitskonstante des Abbaus nicht beeinflusst werden, führt eine Temperaturerhöhung (in Bereichen unter dem Siedepunkt des Wassers) bei leicht flüchtigen Verbindungen zu einer Steigerung der Abbaugeschwindigkeit. Aufgrund des hohen Dampfdruckes des Wassers sinkt dagegen bei Temperaturen über 60 °C die Effektivität der Kavitation.

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Aquasonolyse von Chlorbenzol, eine ebenfalls relativ leicht flüchtige Verbindung, führten auch zum Ergebnis, dass eine Temperaturerhöhung die Sonolysegeschwindigkeit steigert [82]. Dabei wurde im Temperaturbereich zwischen 11°C und 51°C und mit einer Frequenz von 850 kHz gearbeitet.

Die Untersuchungen zur Co-Sonolyse, d.h. der Aquasonolyse von Gemischen der verschiedenen Ether (MTBE, ETBE und TAME) haben gezeigt, dass die Gesamtkonzentration der Ether im Wasser eine entscheidende Rolle spielt. Bei den binären und ternären Ethergemischen (Ether im Molverhältnis 1 : 1) lag die Gesamtkonzentration bei jeweils 0,2 bzw. 0,3 mmol/l. Ein Vergleich des Abbaus der Einzelsubstanzen und der jeweiligen Gemische zeigt, dass die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Ether im binären und ternären Gemisch trotz niedrigerer Einzelkonzentration (je 0,1 mmol/l) mit den Geschwindigkeitskonstanten des Abbaus der entsprechenden Einzelsubstanzen (bei gleicher Gesamtkonzentration von 0,2 bzw. 0,3 mmol/l) weitgehend vergleichbar sind. Beim Abbau von Gemischen leicht flüchtiger Verbindungen ist also nicht die jeweilige Einzelkonzentration sondern die Gesamtkonzentration für die Abbaugeschwindigkeit entscheidend. Dieses Verhalten konnte auch bei der Aquasonolyse von MTBE unter realeren Bedingungen (Kraftstoffprobe) beobachtet werden.

Diese Untersuchungen zeigten, dass auch unter realeren Bedingungen der Einsatz von Ultraschall zur Reinigung von MTBE-kontaminierten Wasser möglich ist. Unter idealen Bedingungen erfolgt der Abbau von MTBE mittels Aquasonolyse allerdings schneller. Die Tatsache, dass MTBE im wässrigen Kraftstoffgemisch langsamer abgebaut wird, ist auf verschiedene Gründe zurückzuführen. Auf der einen Seite spielt hier der Konzentrationseinfluss eine Rolle. Die Gesamtkonzentration an flüchtigen Bestandteilen ist in den Kavitationsblasen der wässrigen Kraftstoffgemische höher als in idealen Probelösungen, da nicht nur MTBE, sondern mit hoher Sicherheit auch andere leicht flüchtige Bestandteile des Kraftstoffes in die Kavitationsblasen gelangen. Durch die erhöhte Konzentration wird, wie schon zuvor beschrieben, der Kollaps beeinflusst und die Abbaugeschwindigkeit sinkt.

Auf der anderen Seite gelangen leichterflüchtige Verbindungen schneller in die Kavitationsblasen und werden dort ebenfalls abgebaut, was wiederum die Abbaugeschwindigkeit von MTBE - im Vergleich zu den idealen Bedingungen - verringert.

Die Zugabe eines Radikalfängers (tert-Butanol) führte zu keiner signifikanten Beeinflussung der Abbaugeschwindigkeit von MTBE. Auch für andere relativ leicht flüchtige Verbindungen, wie 1,1,1-Trichlorethan [74] und Trichlorethylen [75], konnte eine signifikante Beeinflussung der Abbaugeschwindigkeit durch Zusatz von Radikalfängern bei der Aquasonolyse nicht bestätigt werden.

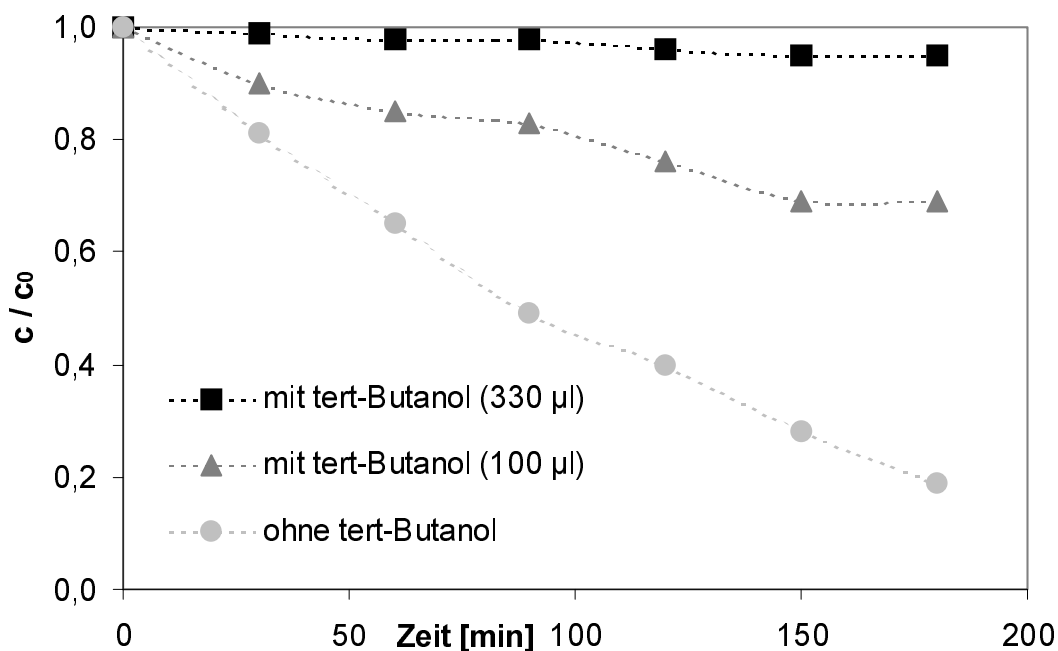


Abbildung 49 : Einfluss eines Radikalfängers auf die Aquasonolyse von Monuron (862 kHz; 500 ml; 50 mg/l); nach [83]

Bei schwer flüchtigen Verbindungen, welche wiederum aquasonolytisch hauptsächlich über Hydroxylradikale abgebaut werden sollten, führt die Zugabe von Radikalfängern zu einer deutlichen Verringerung der Abbaugeschwindigkeit. In Abbildung 49 wird das am Beispiel von 3-(4-Chlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (Monuron), einem Pflanzenschutzmittel, verdeutlicht.

Wie schon beschrieben, gelangen leicht flüchtige Verbindungen aufgrund ihres relativ hohen Dampfdruckes in die Kavitationsblasen und werden vorwiegend auf pyrolytischen Weg abgebaut. Aus diesem Grund ist für MTBE mit einem Dampfdruck von 32,6 kPa bzw. 244,5 Torr (25°C) als bevorzugter Abbauweg die pyrolytische Zersetzung in den Kavitationsblasen anzunehmen. Ein Vergleich zwischen dem Abbau von MTBE durch Pyrolyse und Aquasonolyse müsste demzufolge ein ähnliches qualitatives Produktspektrum ergeben. Hierzu wurden Versuche durchgeführt, welche die Annahme hinsichtlich vergleichbarer Produktspektren bestätigen (vgl. Abbildung 31, Kap. 4.2.6.).

Da MTBE relativ gut wasserlöslich ist (51,3 g/l bei 25°C), sind auch Abbaureaktionen über Hydroxylradikale in der Flüssigphase (Umgebungsphase) möglich. Hierzu wurden qualitative Produktvergleiche für den Abbau von MTBE mit UV / Wasserstoffperoxid durchgeführt. Es zeigten sich aber deutlich unterschiedliche Produktzusammensetzungen (vgl. Abbildung 44, Kap. 4.3.1). Man kann schlussfolgern, dass der Hauptabbauweg bei der Aquasonolyse von MTBE die pyrolytische Zersetzung in den Kavitationsblasen ist. Der oxidative Abbau über Hydroxylradikale in der Flüssigkeitsgrenzschicht der Kavitationsblasen bzw. in der Umgebungsphase (Wasser) spielt im Falle der Aquasonolyse nur eine untergeordnete Rolle. Dies bestätigten auch die Untersuchungen bei Zugabe eines Radikalfängers.

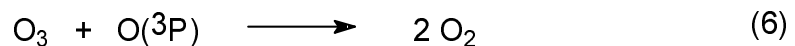
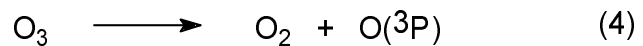
Mit 1,2-Dichlorethan wurden ebenfalls Produktvergleiche nach unterschiedlichen Abbaumethoden durchgeführt [75]. Auch hier konnte man ein ähnliches Produktspektrum bei der Aquasonolyse wie der Pyrolyse finden, eine Bestätigung dafür, dass bei der Aquasonolyse leicht flüchtige Verbindungen hauptsächlich in den Kavitationsblasen auf pyrolytischen Weg abgebaut werden.

Beim Einsatz zusätzlicher Oxidationsmittel (z.B. Ozon) erfolgt allerdings eine Verlagerung des Abbauweges der Aquasonolyse von der thermischen Zersetzung hin zur Oxidation. Diese Tatsache konnte durch die nachgewiesenen Zwischenprodukte und den vorgestellten Reaktionsmechanismus (Abbildung 38) beim MTBE bestätigt werden. Welche Rolle zusätzliche Oxidationsmittel bei der Aquasonolyse spielen, wird im Folgenden beschrieben.

5.3. Rolle zusätzlicher Oxidationsmittel bei der Aquasonolyse

Infolge des sonolytischen Abbaus in den Kavitationsblasen und in der wässrigen Lösung wird die Konzentration an gelösten Ozon drastisch reduziert. Die dadurch für das betrachtete System nunmehr produzierten aktiven Sauerstoffspezies sind für o.g. synergistische Effekte verantwortlich zumachen.

Im Gegensatz zur Spaltung von Wasser in den Kavitationsblasen erfolgt die Zersetzung des Ozons schon bei relativ niedrigen Temperaturen. Der dabei gebildete atomare Sauerstoff rekombiniert zu molekularem Sauerstoff bzw. reagiert mit Wasser zu Hydroxylradikalen. Eine Reaktion des Ozons mit atomarem Sauerstoff ist ebenfalls möglich.



Die Reaktionen (4), (5) und (6) finden in der Gasphase der Kavitationsblasen statt. Über die Flüssigkeitsgrenzschicht können die Produkte in die wässrige Phase transferiert werden. Die Kombination des Ultraschalls mit Ozon ist somit ein relativ effektives Oxidationssystem, da je Ozonmolekül zwei Hydroxylradikale gebildet werden.

Das restliche gelöste Ozon in der wässrigen Phase kann direkt mit den ozonverbrauchenden Zielmolekülen (Schadstoff, in diesem Fall Ether) oder mit Produkten der Ozon- bzw. Wassersonolyse reagieren.

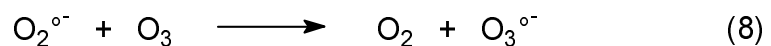




Abbildung 50 zeigt den Zusammenhang der Reaktionen (7), (8), (9) und (10) beim Abbau von Ozon in wässrigen Lösungen unter dem Einfluss von Ultraschall.

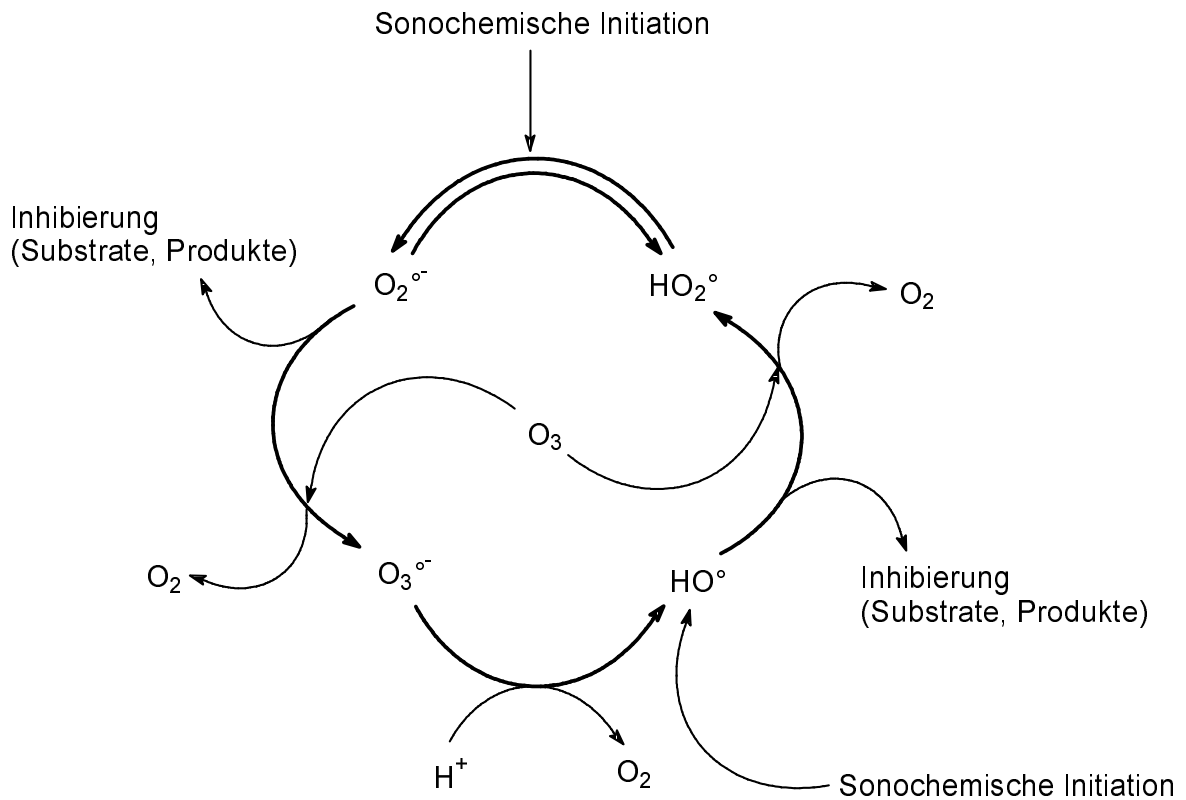


Abbildung 50 : Reaktionsschema des sonolytischen Abbaus von Ozon in wässrigen Lösungen, nach [92]

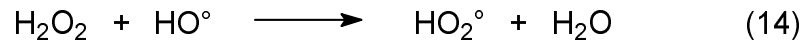
Demgegenüber ist die katalytische Zersetzung des Ozons durch Hydroxydionen langsam und wird hierbei nicht berücksichtigt.

Die Zugabe von Wasserstoffperoxid in das System Ultraschall – Ozon führt zu einer weiteren Erhöhung der Hydroxylradikalkonzentration durch die Reaktion des Ozons mit Hydroperoxidanionen (Reaktionen (12) und (13)),



oder die direkte Reaktion mit Wasserstoffperoxid (Reaktionen (10) und (11)).

Zu hohe Konzentrationen führen allerdings zu einer Konkurrenzreaktion des Wasserstoffperoxides mit Hydroxylradikalen [93]. Ein Produkt ist das Hydroperoxylradikal, welches eine geringere Reaktivität als das Hydroxylradikal besitzt (14).



Durch den Einsatz zusätzlicher Oxidationsmittel bei der Aquasonolyse können alternative Abbauege begangen werden, da die Zielverbindung und deren Folgeprodukte zusätzlich zur rein sonolytischen Reaktion auch direkt mit Ozon oder den daraus generierten aktiven Spezies reagieren können.

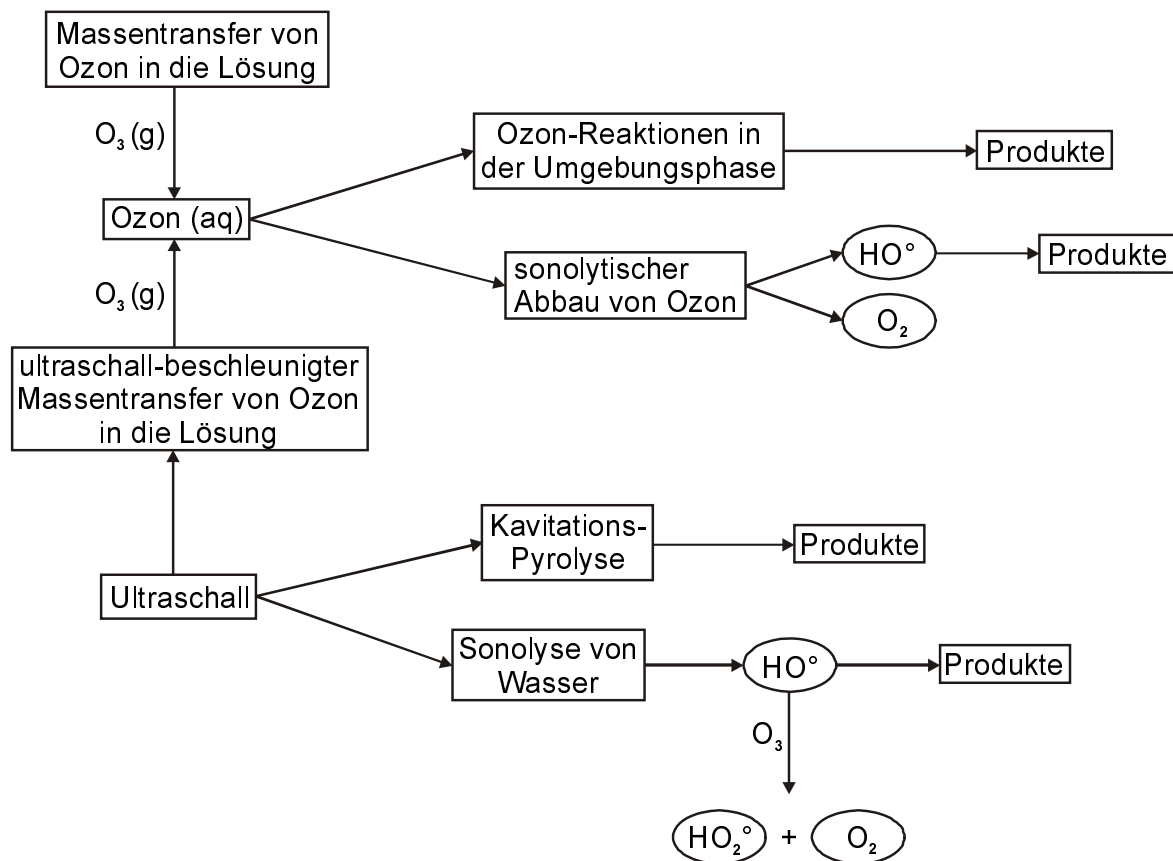


Abbildung 51 : Mögliche Reaktionswege bei Kombination Ultraschall – Ozon;
nach [94]

Einen Überblick dieser möglichen Reaktionswege ist in Abbildung 51 aufgezeigt. Im System Ultraschall – Ozon bzw. Ultraschall – Ozon – Wasserstoffperoxid wur-

de ein oxidativer Abbau von MTBE nachgewiesen, wobei im System Ultraschall – Ozon deutliche synergistische Effekte beobachtet wurden.

Die Beschleunigung des Abbaus von MTBE als Einzelsubstanz und im wässrigen Kraftstoffgemisch beim Einsatz von Saalewasser als realere Wassermatrix könnte verschiedene Ursachen haben. Es ist bekannt, dass die Aquasonolyse von Schadstoffen durch eine Erhöhung des Salzgehaltes der wässrigen Phase beschleunigt wird [95]. Die Wirkung wird dadurch erklärt, dass durch den Salzgehalt die Ionenstärke des Wassers erhöht wird und somit ein beschleunigter Transport der Schadstoffe zu den Kavitationsblasen erfolgt, wo der Abbau nach schon beschriebenen Mechanismen erfolgt.

Die deutliche Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit bei Zugabe von Ozon und im System Ultraschall – Ozon kann durch den Effekt der katalytischen Ozonierung erklärt werden. Es ist bekannt, dass bei der Ozonierung von organischen Verbindungen in wässrigen Lösungen verschiedene Metalle bzw. Metallsalze katalytische Wirkungen vorweisen [96], [97], [98]. Besonders die katalytische Wirkung von Mangan(II)-Ionen ist vielfach untersucht wurden, diese finden sich auch in vielen natürlichen Wässern.

5.4. Vergleich mit anderen Abbaumethoden

Auch der Abbau von MTBE durch UV / Wasserstoffperoxid ist für die Reinigung von MTBE-kontaminiertem Wasser geeignet. Bei alleinigem Einsatz von UV-Strahlung wurden gute Ergebnisse erhalten. Durch Zugabe von Wasserstoffperoxid in das UV-Reaktionssystem konnte der oxidative Abbau von MTBE noch gesteigert werden. Höhere Wasserstoffperoxid-Konzentrationen bei der UV-Bestrahlung führten zu einer deutlich schnelleren Abnahme der MTBE-Konzentration in der Probelösung. Da der Anteil durch die ausschließliche Oxidation mit Wasserstoffperoxid nur gering ausfällt, ist die Zunahme der Abbau-geschwindigkeit im Falle des UV / Wasserstoffperoxid – Abbaus auf eine Erhö-hung der Konzentration an Hydroxylradikalen zurückzuführen.

Das im Primärschritt gebildete tert-Butylformiat (TBF) hydrolysiert im Wasser, es bildet sich tert-Butanol, welches der weiteren Oxidation durch Hydroxylradikale unterliegt. Die nach einigen Reaktionsschritten gebildete Essigsäure wird bis zur Oxalsäure oxidiert. Mittels Ionenchromatografie konnten die dabei gebildeten or-ganischen Säuren nachgewiesen werden (Abbildung 52).

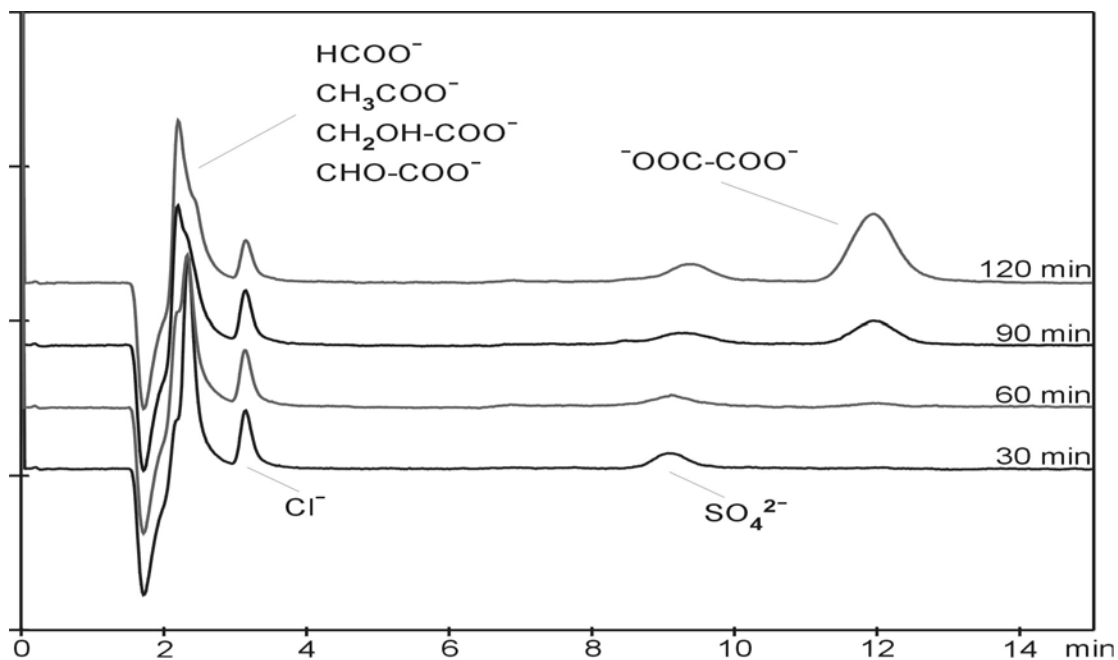


Abbildung 52 : Abbau von MTBE in Wasser (25 mg/l) mittels UV / H_2O_2 – Bildung niederer organischer Säuren

Ein direkter Vergleich zwischen den Verfahren der UV-Oxidation und der Aquasonolyse von MTBE ist schon aufgrund der unterschiedlichen apparativen Voraussetzungen schlecht möglich. Bei gleicher Ausgangskonzentration führt die UV-Oxidation zu einem schnelleren Abbau von MTBE. Daraus aber zu schlussfolgern, dass deshalb die UV-Oxidation besser geeignet ist als die Aquasonolyse, wäre verfrüht, denn erst an einem konkreten Anwendungsfall und einer danach entsprechenden Anpassung und Optimierung kann das geeignetste Verfahren ermittelt werden. Bei trüben Lösungen beispielsweise ist der Einsatz von UV-Strahlung schon stark eingeschränkt.

6. Zusammenfassung

Methyl-tert-butylether (MTBE) wird seit Anfang der 80er Jahre als sauerstoffhaltiges Kraftstoffadditiv (Oxygenate) eingesetzt. Zu einem wesentlich geringeren Anteil werden auch Ethyl-tert-butylether (ETBE) und tert-Amylmethylether (TAME) verwendet. Diese sauerstoffhaltigen Verbindungen dienen dazu, die Verbrennung des Kraftstoffes zu verbessern, die Emission an Kohlenmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu senken und somit die Luftqualität zu verbessern. Aus diesem Grund, der Verbesserung der Luftqualität, besonders in Ballungsgebieten, wurden Anfang der 90er Jahre in den USA verschiedene Programme (1992 – Oxyfuel, 1995 – Reformulated Gasoline) aufgestellt, bei denen MTBE als Kraftstoffadditiv eine entscheidende Rolle spielt. Die Konzentration an MTBE im Kraftstoff liegt dabei zwischen 11 und 15 Vol.-%. Die Konzentration in europäischen Kraftstoffen ist geringer. In Deutschland erhältliche Kraftstoffe enthalten durchschnittlich nur 1 – 5 Vol.-% MTBE, das etwas teurere SuperPlus bis zu 13 Vol.-%. Das durch den Einsatz von MTBE angestrebte Ziel, die Verbesserung der Luftqualität, konnte erreicht werden. Es trat allerdings ein neues Problem auf. Besonders in der Umgebung von Tanklagern wurde MTBE im Grundwasser nachgewiesen. Diese Tatsache ist eigentlich nicht verwunderlich bei den riesigen Mengen an Kraftstoff, die jährlich produziert, verteilt und umgefüllt werden. So gelangen in den USA jedes Jahr etwa 38 Mio. Liter Benzin und somit auch eine unbekannte Menge an MTBE aus Tanklagern in den Boden. Mehr als 80 % aller unterirdischen Anlagen wurde untersucht und bei 70 % davon MTBE-Konzentrationen im Grundwasser bis zu 430 ppm gemessen.

MTBE ist nicht akut toxisch und auch die chronische Toxizität tritt erst bei relativ hohen Konzentrationen auf. Es liegen allerdings viele Meldungen über gesundheitliche Beschwerden von Menschen in Gebieten mit einem hohen Anteil an MTBE im Kraftstoff vor. Ein weiter wichtiger Punkt in der MTBE-Problematik ist die Tatsache, dass die U.S. EPA, die amerikanische Umweltbehörde, MTBE vorläufig als mögliches potenzielles Karzinogen eingestuft hat. Dies ist u.a. auch ein Grund dafür, dass in Kalifornien bis 2002 MTBE im Kraftstoff entfernt bzw. durch andere Stoffe ersetzt werden muss.

Da in Deutschland die verwendeten Mengen an MTBE im Vergleich zu den USA deutlich niedriger sind, ist die MTBE-Problematik geringer oder wird nicht so deutlich hervorgehoben. Es liegen zumindest nur sehr wenig Daten zu diesem Problem in Deutschland und Europa vor, um direkte Vergleiche mit den Daten aus den USA durchzuführen.

Durch den Einsatz von MTBE wurde somit nur ein Problem aus der Luft ins Wasser verlagert. Es gilt nun Methoden zu finden, MTBE-kontaminiertes Grundwasser zu reinigen. Ein großes Gebiet davon sind die so genannten „Advanced Oxidation Processes“ (AOP). Diese basieren u.a. auf der Generierung oxidativer Spezies, z.B. hoch reaktive Hydroxylradikale.

Eine Methode, die diesem Verfahren zugeordnet wird, ist der Einsatz von Ultraschall. Die Verwendung von Ultraschall zum Schadstoffabbau im Wasser wird Aquasonolyse genannt. In dieser Arbeit wurde die Aquasonolyse von MTBE und auch ETBE bzw. TAME untersucht. Besonderes Interesse galt dabei den verschiedenen geräte- bzw. substanzspezifischen Einflüssen. Dazu zählten u.a. die Frequenz und die Leistung des eingetragenen Ultraschalls oder die Konzentration der Stoffe im Wasser. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen sind im Folgenden zusammengefasst.

Die Untersuchungen zur Frequenzabhängigkeit bei der Aquasonolyse der Ether haben gezeigt, dass ein optimaler Frequenzbereich vorhanden ist, welcher 200 kHz bis etwa 1 MHz umfasst. Bei niedrigeren bzw. höheren Frequenzen nimmt die Abbaugeschwindigkeit ab und sind deshalb für diese Anwendung nicht geeignet.

Bei einer Erhöhung der eingetragenen Ultraschalleistung ist nur bis zu einer gewissen Grenze einer Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit erreichbar. Bei der Aquasonolyse von MTBE liegt der lineare Bereich dieser Steigerung bei einer Leistung bis 100 W. Dieser Wert entspricht bei einem Durchmesser der eingesetzten Ultraschallschwinger von 50 mm einer Leistungsdichte von etwa 5 W / cm^2 . Darüber hinaus wird der Anstieg kleiner, bis keine Erhöhung mehr möglich ist. Um bei der Aquasonolyse unnötige Energiekosten aufgrund eines zu hohen Leistungseintrages zu vermeiden, ist die Leistungsabhängigkeit zu beachten.

Durch den Einsatz von Impulsschall kann gegenüber dem Dauerschall eine Energieeinsparung und somit auch eine Kosteneinsparung ermöglicht werden. Bei der Aquasonolyse von MTBE lieferte die Verwendung von Impulsschall keine überzeugenden Ergebnisse, welche für den Einsatz von Impulsschall gegenüber Dauerschall sprechen.

Es wurden mit verschiedenen Reaktoreinbauten Untersuchungen durchgeführt, um die Wirkung dieser Einbauten auf die Aquasonolyse zu klären. Zum Einsatz kamen Reflektoren und Diffusoren, welche auf bzw. unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche positioniert wurden. Als Ergebnis zeigte sich, dass nur in einem ungestörten Ultraschallfeld (keine Einbauten) die Abbaugeschwindigkeit am größten ist. Qualitative Produktvergleiche zwischen dem Abbau von MTBE mittels Aquasonolyse, Pyrolyse und UV / Wasserstoffperoxid haben ergeben, dass bei der Aquasonolyse und der Pyrolyse ähnliche Produktspektren entstehen. Bei der Aquasonolyse von MTBE entstehen hauptsächlich gasförmige Produkte, wie z.B. Isobuten, Propen, Methan und Ethan. Daraus ist zu schließen, dass der Abbau von MTBE bei der Aquasonolyse durch pyrolyseähnliche Reaktionen in der Kavitationsblase während deren Kollaps erfolgt. Dass beim aquasonolytischen Abbau von MTBE Hydroxylradikale (gebildet durch thermische Spaltung von Wasser) nur eine untergeordnete Rolle spielen, konnte durch den Zusatz eines Radikalfängers gezeigt werden. Es erfolgte keine signifikante Verringerung der Abbaugeschwindigkeit.

Eine Temperaturerhöhung kann bis zu einem Punkt ($\sim 25\text{ °C}$) die Abbaugeschwindigkeit von MTBE steigern. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit der Temperaturerhöhung der Dampfdruck steigt und der Ether leichter bzw. schneller in die Kavitationsblasen gelangt und dort abgebaut werden kann.

Eine Erhöhung der Konzentration der Schadstoffe (z.B. MTBE) im Wasser führt zu einer Abnahme der Abbaugeschwindigkeit. Diese Tatsache ist auf die Beeinträchtigung der Implosion der Kavitationsblasen durch die Erhöhung der Konzentration der in ihnen befindlichen Schadstoffmoleküle zurückzuführen. Untersuchungen zur Aquasonolyse von binären und ternären Gemischen von MTBE, ETBE und TAME haben ergeben, dass die Abbaugeschwindigkeit von der Gesamtkonzentration der Ether im Wasser abhängt. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den

Abbau der Ether im Gemisch entsprechen denen der Einzelsubstanzen bei vergleichbaren Ausgangskonzentrationen (binär 0,2 mmol/l; ternär 0,3 mmol/l).

Um die Effektivität der Aquasonolyse zu steigern, wurden Untersuchungen mit zusätzlichen Oxidationsmitteln wie Ozon und Wasserstoffperoxid durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass bei Kombination dieser Oxidationsmittel mit Ultraschall eine Effektivitätssteigerung möglich ist. In der Kombination konnten synergistische Effekte gemessen werden. Die Zugabe von Oxidationsmitteln bewirkt eine Verschiebung der Abbaureaktionen. Die beim sonochemisch-oxidativen Abbau von MTBE in Gegenwart von Ozon und Wasserstoffperoxid nachgewiesenen Zwischen- und Endprodukte (tert-Butylformiat, tert-Butanol, Aceton und Methanol) sind innerhalb des vorgestellten Reaktionsmechanismus erklärbar.

Um die Aquasonolyse unter realeren Bedingungen zu untersuchen, wurden sowohl die Schadstoff- als auch die Wassermatrix modifiziert. Als Schadstoffmatrix kam ein Kraftstoff der Marke SuperPlus (ARAL) zum Einsatz. Der Abbau des darin enthaltenen MTBE's diente als Vergleichswert zum Abbau unter idealen Bedingungen (MTBE als Einzelsubstanz). Bei der Aquasonolyse von MTBE in einer realeren wässrigen Kraftstofflösung zeigte sich, dass der Abbau verglichen mit der idealen Probe (nur MTBE im Wasser) langsamer erfolgt. Dies ist wiederum darauf zurückzuführen, dass die Gesamtkonzentration der Schadstoffe in den Kavitationsblasen eine entscheidende Rolle spielt. Außerdem gelangen leichterflüchtige Verbindungen schneller in die Kavitationsblasen und verlangsamen somit den Abbau von MTBE.

Als realere Wassermatrix diente Flusswasser der Saale (Jena, Griesbrücke). Sowohl beim Einsatz von MTBE als Einzelsubstanz als auch im Kraftstoff erfolgte eine Beschleunigung des aquasonolytischen MTBE-Abbaus. Dieser Effekt trat in der Kombination mit Ozon bzw. Wasserstoffperoxid besonders zu Tage. Die Ursache hierfür kann zum einen auf eine salz-induzierte Beschleunigung der Aquasonolyse, zum anderen auf eine katalytische Ozonierung zurückzuführen sein.

Als weitere Methode der AOP wurde der Abbau von MTBE mittels UV / Wasserstoffperoxid untersucht. Dabei hat sich ergeben, dass eine Erhöhung der Wasserstoffperoxid-Konzentration einen schnelleren Abbau von MTBE bedingt. Die

Ursache ist eine Erhöhung der Konzentration an Hydroxylradikalen (Spaltung von Wasserstoffperoxid durch UV-Strahlung), welche für den Abbau von MTBE verantwortlich sind. Bei gleicher Ausgangskonzentration an MTBE erfolgte unter den gegebenen apparativen Bedingungen mit UV / Wasserstoffperoxid ein schnellerer Abbau gegenüber der Aquasonolyse.

Abschließend und zusammenfassend ist festzustellen, dass der Einsatz von Ultraschall eine innovative Methode zur Reinigung von MTBE-kontaminiertem Wasser darstellt. Aufgrund der verschiedenen Einflussparameter muss bei einer Anwendung im technischen Maßstab und unter realen Bedingungen eine Optimierung an das konkrete Problem vorgenommen werden, um bestmögliche Resultate zu erzielen.

7. Literatur

- [1] Gomez J., Brasil T., Chan N., *An Overview of the Use of Oxygenates in Gasoline*, California Air Resources Board, State of California, USA, 1998
[\[http://www.arb.ca.gov/cbg/pub/oxyrprt.pdf\]](http://www.arb.ca.gov/cbg/pub/oxyrprt.pdf)
- [2] *MTBE*, Briefing Paper prepared by the California Environmental Protection Agency, 24 April 1997 (updated 3. September 1998)
[\[http://www.arb.ca.gov/cbg/oxy/Mtbebp.pdf\]](http://www.arb.ca.gov/cbg/oxy/Mtbebp.pdf)
- [3] McCarthy, J. E., Tiemann, M., *MTBE in Gasoline: Clean Air and Drinking Water Issues*, CRS Report for Congress, 07 July 1998, (98-290 ENR)
[\[http://www.csa.com/hottopics/ern/99may/air-26.html\]](http://www.csa.com/hottopics/ern/99may/air-26.html)
- [4] Squillace, P. J., Pankow, J. F., Korte, N. E., Zogorski, J. S., *Environ. Toxicol. Chem.* 16 (1997) 1836
- [5] Squillace, P. J., Zogorski, J. S., Wilber, W. G., Price, C. V., *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1721
- [6] *MTBE Fact Sheet #2 – Remediation of MTBE contaminated soil and groundwater*, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Underground Storage Tanks, EPA 510-F-97-015, January 1998
[\[http://www.epa.gov/swerust1/mtbe/mtbef2.pdf\]](http://www.epa.gov/swerust1/mtbe/mtbef2.pdf)
- [7] Steffan R. J., McClay K., Vainberg S., Condee C. W., Zhang D., *Applied Environ. Microbiology* 63 (1997) 4216
- [8] Suflita J. M., Mormile M. R., *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 976
- [9] Petrier, Ch., Francony, A., *Wat.-Sci.-Technol.* 35 (1997) 175
- [10] Drijvers, D., van Langenhove, H., Vervaet, K., *Ultrasonics Sonochemistry* 5 (1998) 13
- [11] Tauber, A., d'Alessandro, N., Mark, G., Schuchmann, H.-P., von Sonntag, C., TU Hamburg-Harburg Reports on Sanitary Engineering 25, 1999, A. Tiehm, U. Neis (ed.): *Ultrasound in Environmental Engineering*, 123
- [12] Kotronarou, A., Mills, G., Hoffmann, M. R., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3630
- [13] D'Silva, A. P., Laughlin, K. S., Weeks, S. J., Buttermore, W. H., *Polycyclic Aromatic Compounds* 1 (1990) 125
- [14] David, B., Lhote, M., Faure, V., Boule, P., *Wat. Res.* 32 (1998) 2451

- [15] Suslick K. S., *Scientific American*, 260 (1989) 80
- [16] Garibaldi, P., *Fuel Oxygenates: The Key Components For Reformulated Gasoline*, 13. World Petroleum Congress, Buenos Aires 1991
- [17] *MTBE Fact Sheet #3 – Use and Distribution of MTBE and Ethanol*, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Underground Storage Tanks, EPA 510-F-97-016, January 1998
[\[http://www.epa.gov/swerust1/mtbe/mtbefs3.pdf\]](http://www.epa.gov/swerust1/mtbe/mtbefs3.pdf)
- [18] Osman, M. M., Matar, M. S., Koreish, S., *Fuel Science and Technology Int.* 11 (1993) 1331
- [19] Franklin, P. M., Koshland, C. P., Lucas, D., Sawyer, R. F., *Chemosphere* 42 (2001) 861
- [20] Han, S., Chang, C. D., *Fuels, Synthetic (Liquid)*. - In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Aufl., Bd. 12, 155, New York u. a. (Wiley) 1994
- [21] Al-Farayedhi, A. A., Al-Dawood, A. M., Gandhidasan, P., *J. Energy Res. Technol. – Trans. ASME* 122 (2000) 239
- [22] *MTBE Fact Sheet #1 – Overview*, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Underground Storage Tanks, EPA 510-F-97-014, January 1998
[\[http://www.epa.gov/swerust1/mtbe/mtbefs1.pdf\]](http://www.epa.gov/swerust1/mtbe/mtbefs1.pdf)
- [23] *Health and Environmental Assessment of MTBE*, Vol. III, Chapter 1 – *Evaluation of Automotive MTBE Combustion Byproducts*, University of California 1998, [\[http://tsrtp.ucdavis.edu/mtberpt/vol3_1.pdf\]](http://tsrtp.ucdavis.edu/mtberpt/vol3_1.pdf)
- [24] Furuholt, E., *Resources Conservation & Recycling*, 14 (1998) 251
- [25] RIPPEN Handbuch der Umweltchemikalien: Stichwort Methyl-tert.-butylether 7. Erg. Lfg 8/90: S. 1
- [26] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Methyl tert.-Butyl Ether, Vol. A 16, 543
- [27] DGMK, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., Forschungsbericht 409. Chemisch-physikalische Daten von Otto- und Dieselkraftstoffen. Hamburg 1993
- [28] Pahlke, G., Leonhard, H., Tappe, M., *Erdöl Erdgas Kohle*, 10 (2000) 498

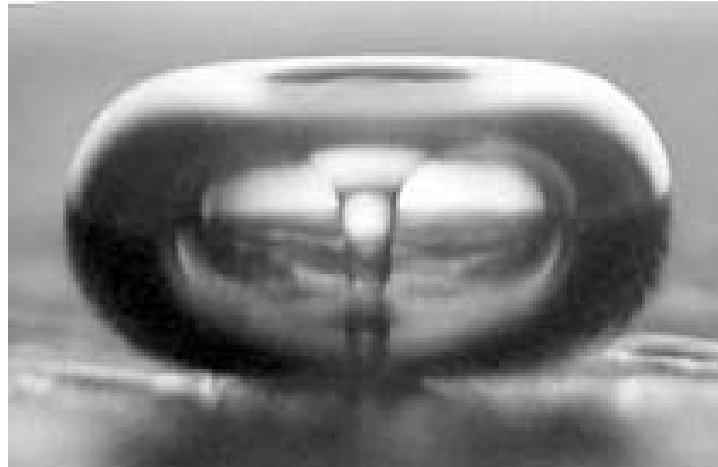
- [29] Zogorski, J. S., Morduchwitz, A., Baehr, A. L., Bauman, B. J., Conrad, D. L., Drew, R. T., Korte, N. E., Lapham, W. W., Pankow, J. F., Fuel Oxygenates and Water Quality: Current Understanding of Sources, Occurrence in Natural Waters, Environmental Behaviour, Fate, and Significance, U.S. Geological Survey, Office of Science and Technology Policy 1996,
[\[http://sd.water.usgs.gov/nawqa/pubs/abstracts/zogorski/ostp.exec.sum.html\]](http://sd.water.usgs.gov/nawqa/pubs/abstracts/zogorski/ostp.exec.sum.html)
- [30] *Chemical Summary for Methyl-tert-Butyl Ether*, prepared by Office of Pollution Prevention and Toxics, U.S. Environmental Protection Agency, August 1994, EPA 749-F-94-017a,
[\[http://www.epa.gov/opptintr/chemfact/s_mtbe.txt\]](http://www.epa.gov/opptintr/chemfact/s_mtbe.txt)
- [31] Squillace, P. J., Pope, D. A., Price, C. V., U.S. Geological Survey Fact Sheet FS-114-95, National Water-Quality Assessment (NAWQA),
[\[http://wwwsd.cr.usgs.gov/nawqa/pubs/factsheet/fs114.95/fact.html\]](http://wwwsd.cr.usgs.gov/nawqa/pubs/factsheet/fs114.95/fact.html)
- [32] Mo K., Lora C. O., Wanken A. E., Javanmardian M., Yang X., Kulpa C. F., Appl. Microbiol. Biotechnol. 47 (1997) 69
- [33] Yeh C. K., Novak J. T., Water Environmental Research 66 (1994) 744
- [34] Hall, S., *The fuel additive MTBE – a groundwater protection issue?*, Environment Agency, National Groundwater and Contaminated Land Centre,
[\[http://www.environment-agency.gov.uk/commondata/105385/112967\]](http://www.environment-agency.gov.uk/commondata/105385/112967)
- [35] *Health and Environmental Assessment of MTBE*, Vol. V, Chapter 3 – *Cost and Performance Evaluation of Treatment Technologies for MTBE-Contaminated Water*, University of California 1998,
[\[http://tsrtp.ucdavis.edu/mtberpt/vol5_3.pdf\]](http://tsrtp.ucdavis.edu/mtberpt/vol5_3.pdf)
- [36] Vance, D. B., *MTBE - Reality and Consequences*, 1998
- [37] Faulk, R. O., Gray, J. S., Environ. For. 2 (2001) 29
- [38] Davis, M. J., Farland, W. H., Tox. Sci. 61 (2001) 211
- [39] Powers, S. E., Rice, D., Doohar, B. Alvarez, P. J. J., Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 24A
- [40] California EPA, EPC Resolution, January 18, 2000
[\[http://www.calepa.ca.gov/programs/MTBE/EPCResolution.htm\]](http://www.calepa.ca.gov/programs/MTBE/EPCResolution.htm)
- [41] *Program Summary: Research on Oxygenates Added to Gasoline*,
[\[http://www.healtheffects.org/pubs/oxyprog.htm\]](http://www.healtheffects.org/pubs/oxyprog.htm)

- [42] *Health and Environmental Assessment of MTBE*, Vol. I, Chapter 1 – *Executive Summary, Recommendations, Summary*, University of California 1998, [\[http://tsrtp.ucdavis.edu/mtberpt/vol1.pdf\]](http://tsrtp.ucdavis.edu/mtberpt/vol1.pdf)
- [43] Department of Health and Human Services, Public Health Service, Federal Register February 3, 1998 (Volume 63, Number 22, page 5565-5567), [\[http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/liason/9th ROC FRA 1 98.html\]](http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/liason/9th ROC FRA 1 98.html)
- [44] Joseph, P. M., *Reformulated Gasoline: A Source of Illness? An Open Letter to Physicians*, 1997, [\[http://www.oxybusters.com/mtbe_med.htm\]](http://www.oxybusters.com/mtbe_med.htm)
- [45] Tesseraux, I., Koss, G., *Bundesgesundheitsbl. – Gesundheitsforsch. – Gesundheitsschutz* 42 (1999) 332
- [46] Miller, M. J., Ferdinandi, E. S., Klan, M., Andres, L. S., Douglas, J. F., Kneiss, J. J., *J. Appl. Toxicol.*, 17 (1997) 3
- [47] Leuscher, U., Hellstern, A., Schmidt, K. Fischer, H., Güldütuna, S., Hübner, K., Leuschne, M., *Digest Dis. Sc.* 36 (1991) 193
- [48] Kirwin, C. J., Sandmeyer, E. E., *Ethers*. In: Clayton, G. D., Clayton, F. E. (eds) *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology Vol. 2A*, 3rd ed. John Wiley and Sons, New York, 1981, 2491
- [49] Reese, E., Kimbrough, R., *Environ. Hlth. Persp.* 101(Suppl. 6) (1993) 115
- [50] Bird, M. G., Burleigh-Flaye, H. D., Chun, J. S., Douglas, J. F., Kneiss, J. J., Andrews, L. S., *J. Appl. Toxicol.* 17 (1997) 45
- [51] Barreto R. D., Gray K. A., Anders K., *Water Res.* 29 (1995) 1243
- [52] Kang, J. W., Hoffmann, M. R., *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3194
- [53] Raupp, G. B., Junio, C. T., *Applied Surface Science* 72 (1993) 312
- [54] Smith D. F., Kleindienst T. E., Hudgens E. E., McIver C. D., *Intern. Journ. Chem. Kin.* 23 (1991) 907
- [55] Venkatadri, R., Peters, R. W., *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 10 (1993) 107
- [56] Yeh C. K., Novak J. T., *Water Environmental Research* 67 (1995) 828
- [57] Sinkaset, N., Nishimura, A. M., Sohn, H., Trogler, W. C., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 221 (2001) 586
- [58] Camel, V., Bermond, A., *Wat. Res.* 33 (1998) 3208

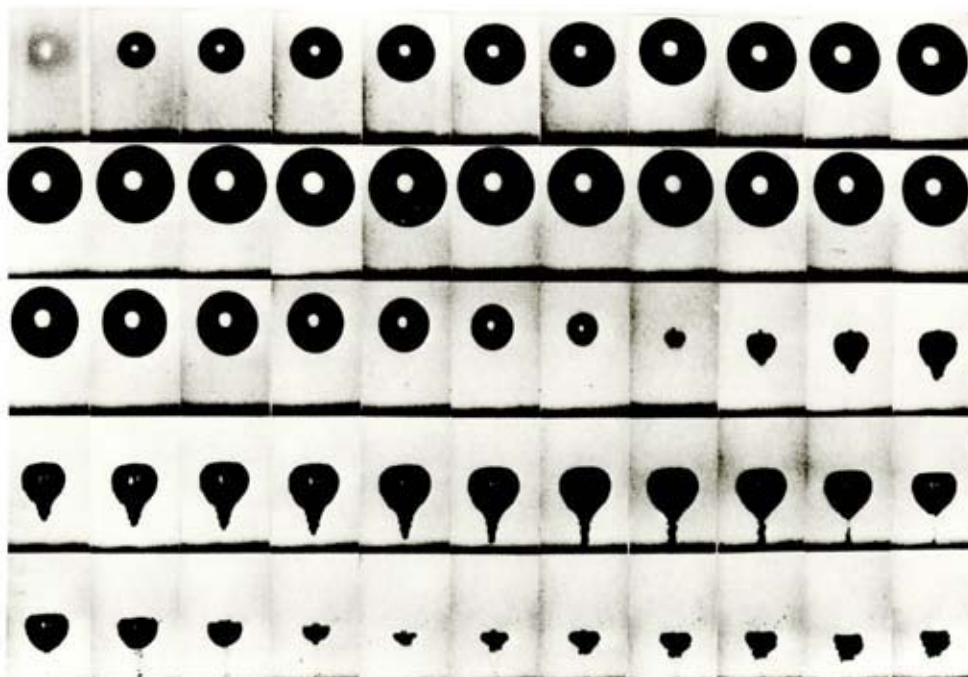
- [59] Ruppert, G., Bauer, R., Heisler, G., *Chemosphere* 28 (1994) 1447
- [60] Shirgaonkar, I. Z., Pandit, A. B., *Ultrasonics Sonochemistry* 5 (1998) 53
- [61] Prousek, J., *Chem. Listy* 89 (1995) 11
- [62] Yang, M., Hu, J., Ito, K., *Environ. Technol.* 19 (1998) 183
- [63] Hofmann, J., Tauchnitz, H., Vanselow, H., *Chem.-Ing.-Tech.* 71 (1999) 399
- [64] Phull, S. S., Newman, A. P., Lorimer, J. P., Pollet, B., Mason, T. J., *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 157
- [65] Mues, A.; Allied Signal ELAC Nautic; Proceed 6th Meeting of European Society of Sonochemistry, Rostock 1998, 53
- [66] Tiehm, A., TU Hamburg-Harburg Reports on Sanitary Engineering 25, 1999, A. Tiehm, U. Neis (ed.): *Ultrasound in Environmental Engineering*, 167
- [67] Hofmann, J., Tauchnitz, H., 4. GVC-Abwasser-Kongress 1999 Bremen, Preprints Band 1, 387
- [68] Renaudin, V., Gondrexon, N., Boldo, P., Petrier, Ch., Bernis, A., Gonthier, Y., *Ultrasonics Sonochemistry* 1 (1994) 81
- [69] Walton, D. J., Phull, S. S., Bates, D. M., Lorimer, J. P., Mason, T. J., *Ultrasonics* 30 (1992) 186
- [70] McMurray, H. N., Wilson, B. P., *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 3955
- [71] Mason, T. J., *Practical Sonochemistry – user's guide to applications in chemistry and chemical engineering*, Ellis Horwood, 1991, 25
- [72] Suslick, K. S.; *Ultrasound*, VCH, Weinheim 1988, 123
- [73] Destailats, H., Lesko, T. M., Knowlton, M., Wallace, H., Hoffmann, M. R., *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 3855
- [74] Inazu, K., Nagata, Y., Maeda, Y., *Chemistry Letters* (1993) 57
- [75] Hofmann, J., Ondruschka, B., 12. Dechema Fachgespräch „Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer“, Leipzig 1996, Poster 2.10
- [76] Safarzadeh-Amiri, A., *Water Research* 35 (2001) 3706
- [77] Liang, S., Yates, R. S., Davis, D. V., Pastor, S. J., Palencia, L.S., Bruno, J. M., *J. Am. Water Works Ass.* 93 (2001) 110
- [78] Fung P.C., Sin K.M., Tsui S.M., *J. Soc. Dyers Colour.* 116 (2000) 170

- [79] Petrier, Ch., Lamy, M.F., Francony, A., Benahcene, A., David, B., J. Phys. Chem. 98 (1994) 10514
- [80] Petrier, Ch., Francony, A., Ultrasonics Sonochemistry 4 (1997) 295
- [81] Spurlock, L. A., Reifsneider, S. B., J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 6112
- [82] Ondruschka, B., Hofmann, J., TU Hamburg-Harburg Reports on Sanitary Engeneering 25, 1999, A. Tiehm, U. Neis (ed.): Ultrasound in Environmental Engeneering, 139
- [83] Ondruschka, B., Lifka, J., Hofmann, J., 4. GVC Abwasserkongress 1999 Bremen, Poster 3.109, Band 1, 409
- [84] Petrier, Ch., Jiang, Y., Francony, A., Lamy, M.-F., TU Hamburg-Harburg Reports on Sanitary Engeneering 25, 1999, A. Tiehm, U. Neis (ed.): Ultrasound in Environmental Engeneering, 23
- [85] Hua, I., Hoffmann, M. R., Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2237
- [86] Henglein, A., Ultrasonics 25 (1987) 6
- [87] Hua, I., Höchemer, R. H., Hoffmann, M. R., Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 2790
- [88] Mason, T. J., Practical Sonochemistry – user’s guide to applications in chemistry and chemical engineering, Ellis Horwood, 1991, 186
- [89] Dekerckheer, C., Bartik, K., Lecomte, J.-P., Reisse, J., J. Phys. Chem. 102 (1998) 9177
- [90] Gutierrez, M., Henglein, A., J. Phys. Chem. 94 (1990) 3625
- [91] Henglein, A., Ultrasonics Sonochemistry 2 (1995) S115
- [92] Destailats H., Colussi A.J., Joseph J.M., Hoffmann M.R., J. Phys. Chem. 104 (2000) 8930
- [93] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Chem. Rev. 93 (1993) 671
- [94] Weavers, L.K., Ling F.H., Hoffmann M.R., Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 2727
- [95] Seymour, J.D., Gupta, R.B., Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 3453
- [96] Lengube, B., Leitner, N.K.V., Catalysis Today 53 (1999) 61
- [97] Andreozzi, R., Marotta, R., Sanchirico, R., J. Chem. Tech. Bio. 75 (2000) 59
- [98] Andreozzi, R., Caprio, V., Damore, M.G., Insola, A., Environ. Tech. 16 (1995) 885

8. Anhang

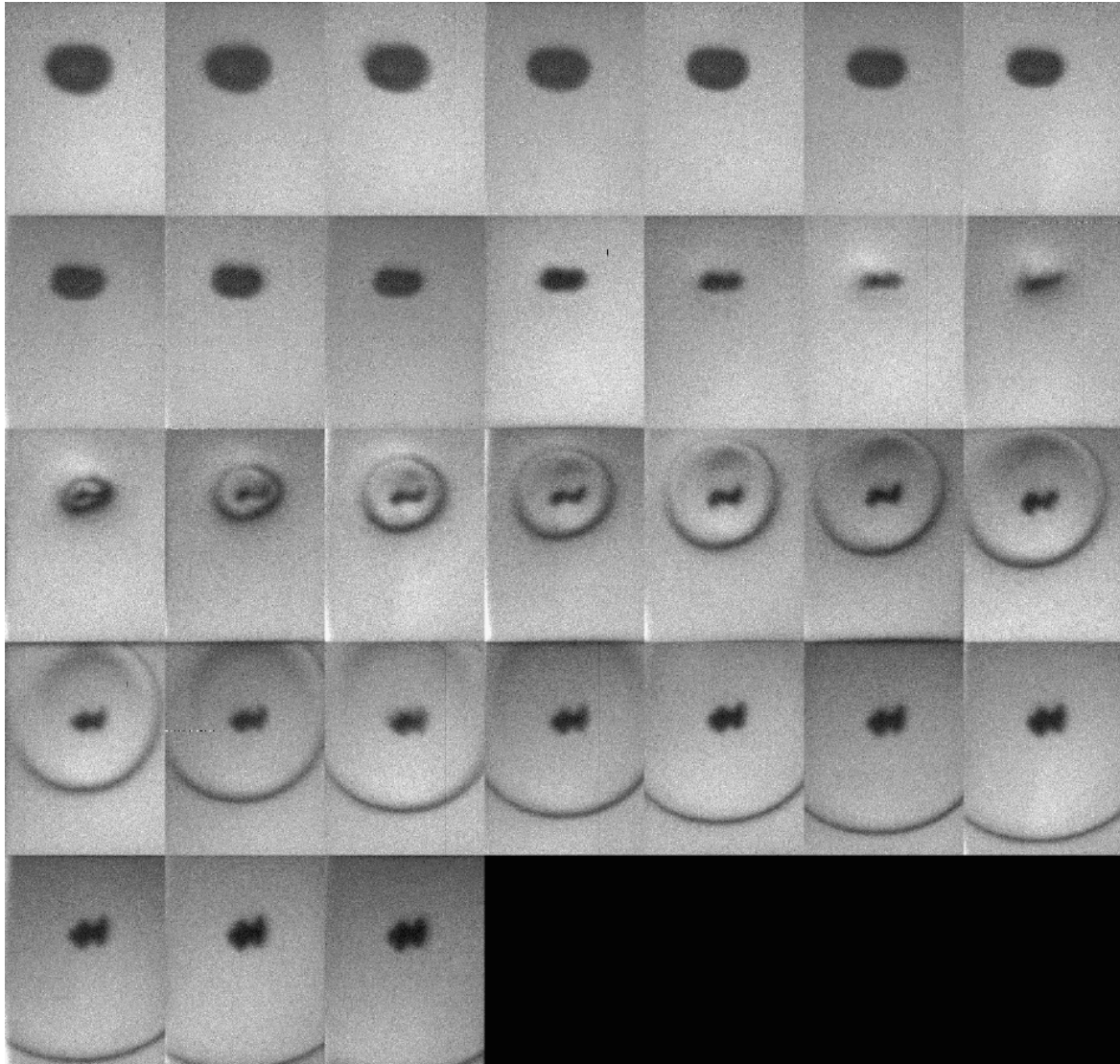


Anhang – 1 : *Asymmetrischer Kollaps einer Kavitationsblase an einer Grenzfläche – Ausbildung eines Mikrojets,*
[<http://focus.hut.fi/projects/sonolumi/bubble.jpeg>]



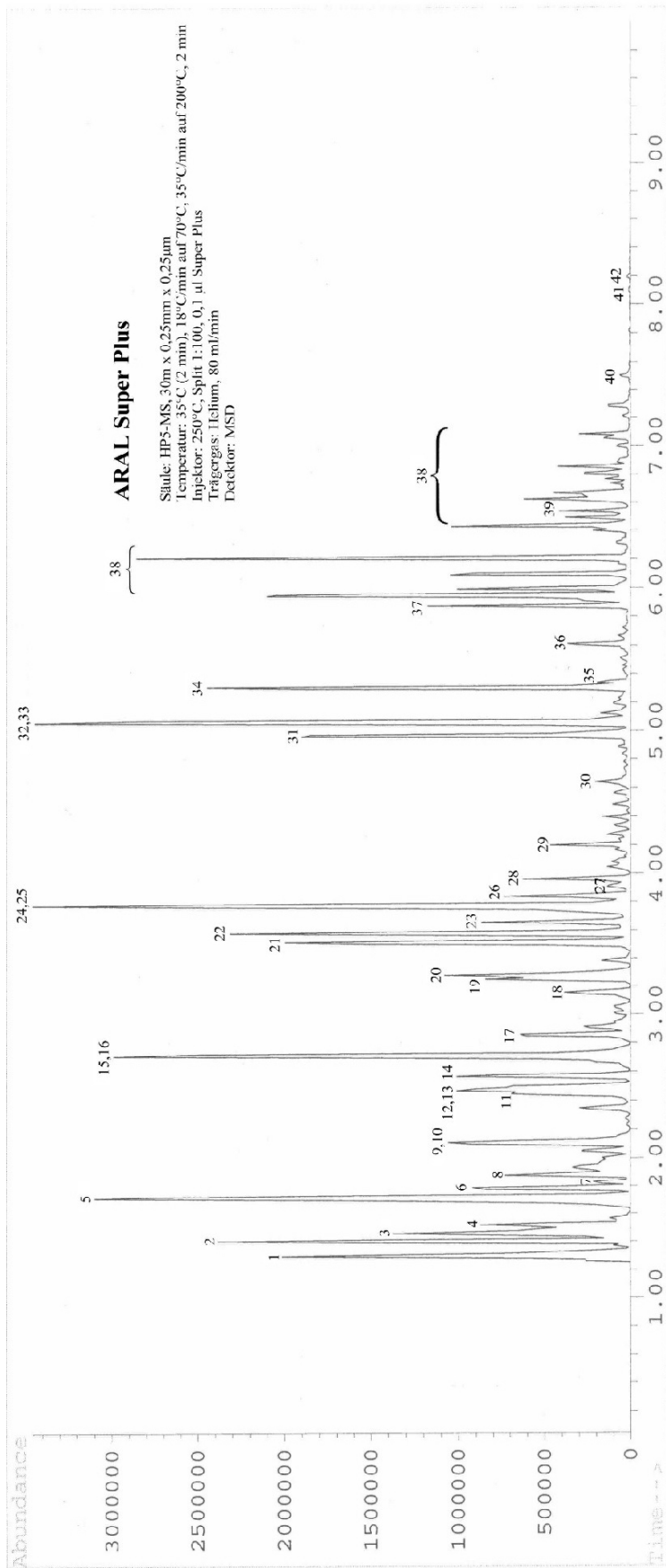
Anhang – 2 : *Sequenz des Kollapses einer Kavitationsblase in der Nähe einer Grenzfläche – Ausbildung eines Mikrojets mit einer Geschwindigkeit von etwa 400 km/h*

[Foto: W. Lauterborn; <http://www.scs.uiuc.edu/suslick/britannica.html>]



Anhang – 3 : Ausbildung einer Schockwelle beim Kollaps einer Kavitationsblase in einer Flüssigkeit,

[<http://www.physik3.gwdg.de/~ohl/cologfb.gif>]



- | | | | |
|----------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| 1. Butan | 12. 2-Methylhexan | 23. 2,3-Dimethylhexan | 34. o-Xylol |
| 2. 2-Methylbutan | 13. 2,3-Dimethylpentan | 24. 2-Methylheptan | 35. Nonan |
| 3. Pentan | 14. 3-Methylhexan | 25. Toluol | 36. 1-Ethyl-3-methylbenzol |
| 4. 1,2-Dimethylcyclopropan | 15. 1,3-Dimethylcyclopentan | 26. 3-Methylheptan | 37. Propylbenzol |
| 5. Methyl-tert-butylether | 16. 2,2,4-Trimethylpentan | 27. Dimethylcycloheptan | 38. Methyl-, Ethyl-, subst. Benzole |
| 6. 3-Methylpentan | 17. Heptan | 28. 2,2,5-Trimethylhexan | 39. Indan |
| 7. Cyclohexan | 18. Methylcyclohexan | 29. Octan | 40. Naphthalen |
| 8. Hexan | 19. 2,5-Dimethylhexan | 30. 2,5-Dimethylheptan | 41. 2-Methylnaphthalen |
| 9. 2,4-Dimethylpentan | 20. 2,4-Dimethylhexan | 31. Ethylbenzol | 42. 1-Methylnaphthalen |
| 10. Methylcyclopentan | 21. 2,3,4-Trimethylpentan | 32. m-Xylol | |
| 11. Benzol | 22. 2,3,3-Trimethylpentan | 33. p-Xylol | |

Anhang – 4: Qualitative Zusammensetzung des eingesetzten Kraftstoffes

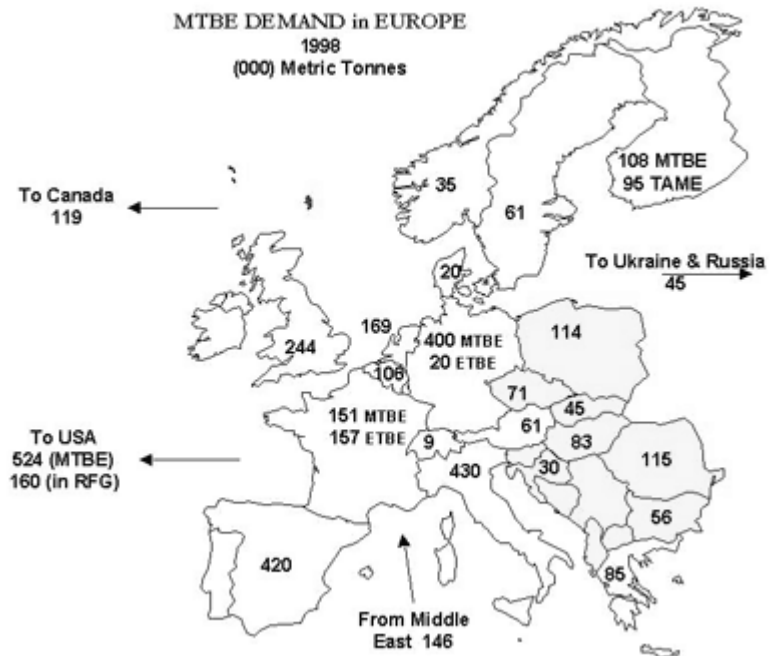
Typische Zusammensetzung von Ottokraftstoffen in %(m/m)*

Kohlenwasserstoff	C-Zahl	SuperPlus	Super	Normal
Summe Alkane/Cykloalkane (Paraffine/Naphtene)		35 bis 55	40 bis 60	50 bis 65
Propan	3	<0,1	<0,1	<0,1
i-Butan/n-Butan	4	6,7	5,0	4,7
i-Pentan/n-Pentan	5	10,6	15,4	17,8
i-Hexan/n-Hexan	6	9,0	13,7	17,3
i-Heptan/n-Heptan	7	6,6	4,5	6,8
i-Octan/n-Octan	8	16,6	8,0	7,9
Nonane	9	0,8	1,3	1,3
Decane	10	1,1	1,1	2,5
Summe Alkane (Olefine)		0 bis 18	0 bis 18	0 bis 21
Butene	4	1,3	0,3	2,5
Pentene	5	3,8	3,0	3,3
Hexene	6	2,1	2,0	2,2
Heptene	7	0,8	0,8	0,9
Octene	8	0,3	0,4	0,4
Nonene	9	0,7	1,0	1,2
Decene	10	0,4	0,8	1,2
Summe Aromaten		25 bis 42	25 bis 42	25 bis 42
Benzol	6	0,5	0,8	0,7
Toluol	7	8,4	10,9	6,9
Xylol	8	8,1	6,0	5,5
Ethylbenzol	8	2,2	2,1	1,4
Trimethylbenzol	9	7,0	12,3	9,3

*) Die Daten sind Richtwerte, da die Zusammensetzung der Kraftstoffe in Abhängigkeit von Roh-1/Raffinerieausstattung schwankt. Zu diesen Kohlenwasserstoffen können Beimischungen von Alkoholen und Ethern entsprechend der EG-Regelung kommen.

Anhang – 5: Typische Zusammensetzung von Ottokraftstoffen,

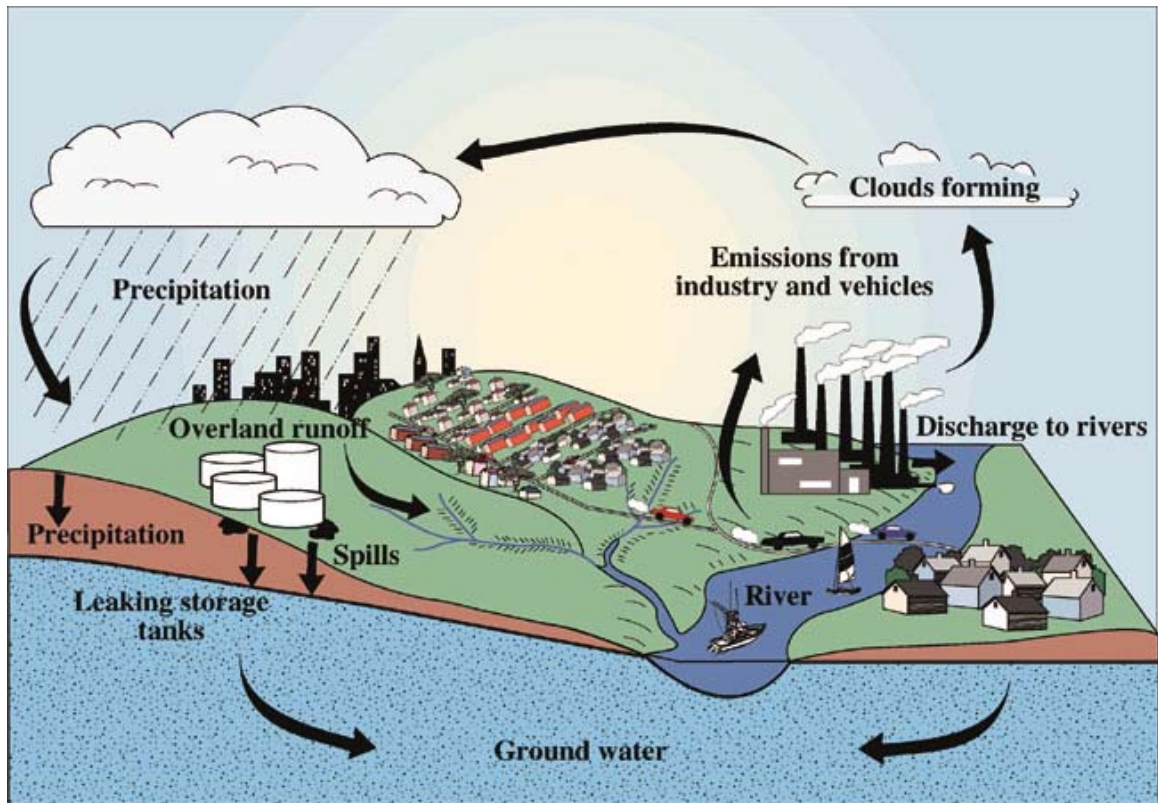
[Quelle ARAL; http://www.aral.de/corporate/download/kraftstoffe/cont_4_2_5/15i.pdf]



Anhang – 6: MTBE-Bedarf in Europa im Jahr 1998 in tausend Tonnen, aus: *After California, a Breath of Fresh Air from Germany*, K. Dexter Miller, jr.
[www.ofa.net/doc/intl/doc/worldox/OfaFebruary2000.html]



Anhang – 7: Lage der Entnahmestelle für Saalewasser an der Griesbrücke in Jena



Anhang – 8: Pfade von MTBE in der Umwelt,

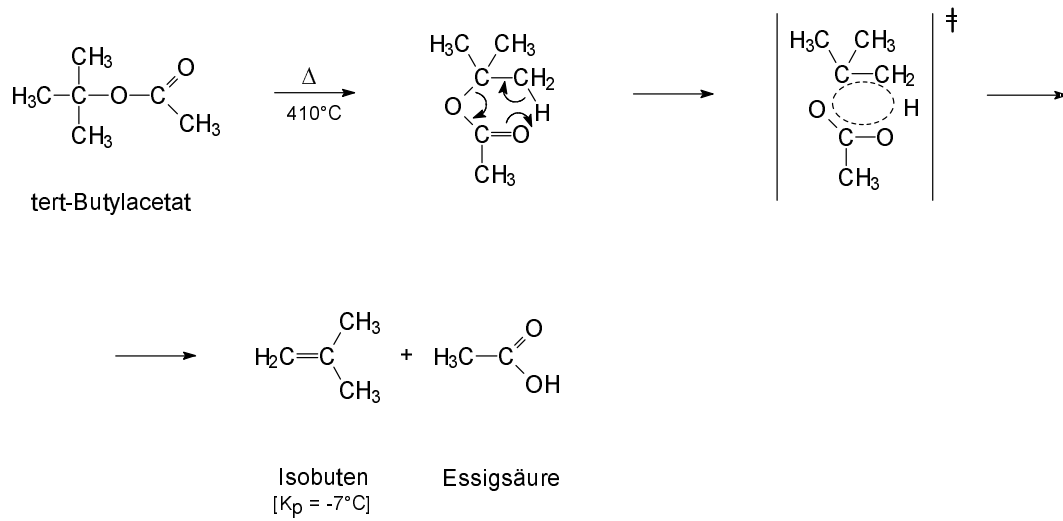
[\[http://www.nwrc.usgs.gov/world/images/grndwtr.jpg\]](http://www.nwrc.usgs.gov/world/images/grndwtr.jpg)



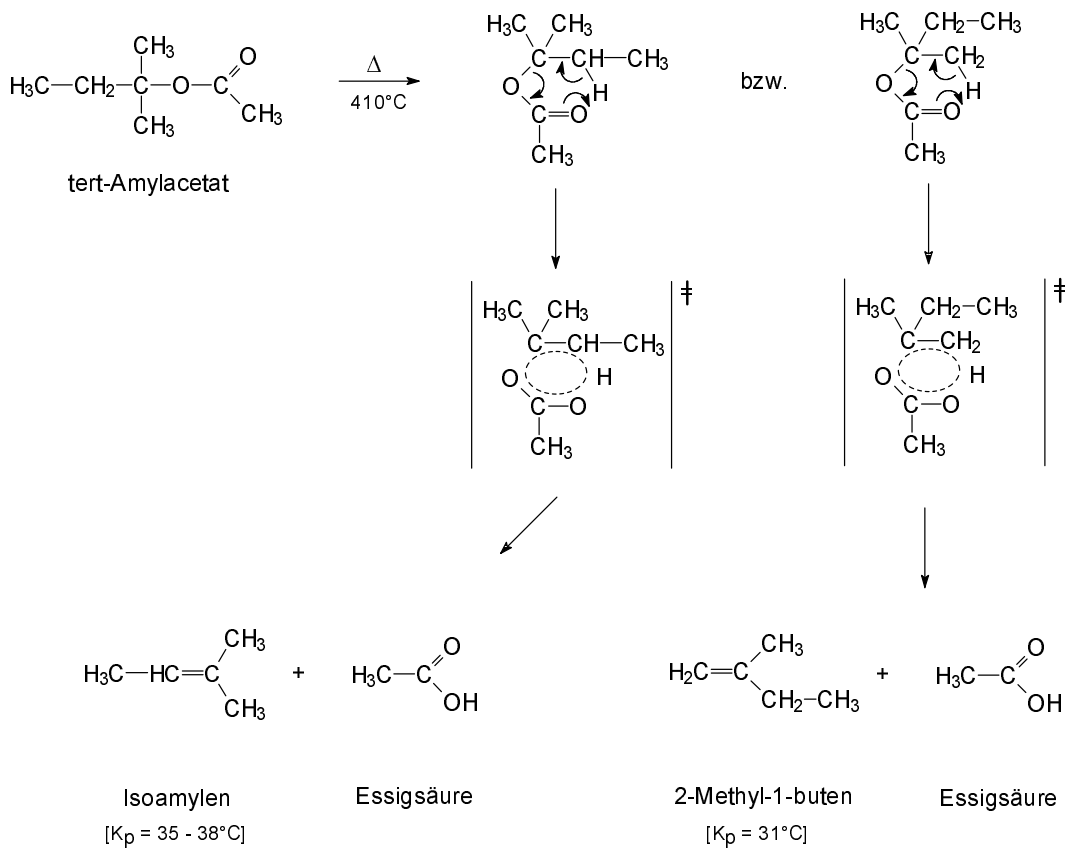
Anhang – 9: Beispiel für die Diskussion über den weiteren Einsatz von MTBE als Kraftstoffadditiv,

[\[http://www.metroactive.com/papers/cruz/05.23.01/gifs/nuz-0121.jpg\]](http://www.metroactive.com/papers/cruz/05.23.01/gifs/nuz-0121.jpg)

2-Methylpropen (Isobuten) durch Pyrolyse von tert-Butylacetat



2-Methyl-2-buten (Isoamylen) und 2-Methyl-1-buten durch Pyrolyse von tert-Amylacetat



Anhang – 10: Herstellung von Isobuten bzw. Isoamylen durch Esterpyrolyse von tert-Butylacetat bzw. tert-Amylacetat

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. B. Ondruschka für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Arbeit und die gewährte Unterstützung in Form von Gesprächen, Anregungen und Ratschlägen.

Bei Herrn Dr. J. Hofmann und seinen Mitarbeitern am Institut für Nichtklassische Chemie e.V. an der Universität Leipzig bedanke ich mich für die Zusammenarbeit und die Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung von Untersuchungen meiner Arbeit.

Weiterer Dank gilt den Firmen Meinhardt Ultraschalltechnik, Leipzig und Allied-Signal ELAC Nautic GmbH, Kiel (jetzt L-3 Communications ELAC Nautik GmbH), für die Bereitstellung der Ultraschalltechnik und die Hilfe bei während der Arbeit entstandenen Fragen und Problemen.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung während der Anfertigung dieser Dissertation bedanken.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern des Institutes für Technische Chemie und Umweltchemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danken.

Zum Schluss möchte ich mich auch noch ganz herzlich bei meinen Eltern und Großeltern für die geleistete Unterstützung bedanken.

Lebenslauf

Name: Jan Lifka
Geburtsdatum: 01.03.1972
Geburtsort: Wolfen
Familienstand: ledig

September 1978 - August 1988 Polytechnische Oberschule „Helene Lange“

September 1988 - August 1990 Erweiterte Oberschule „Ernst Thälmann“
Abschluss: Abitur

September 1990 - September 1991 Grundwehrdienst

Oktober 1991 - März 1993 Technische Universität Ilmenau,
Studiengang: Elektrotechnik

April 1993 - September 1998 Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Studiengang: Umweltchemie

11. September 1998 Hochschulabschluss:
Dipl. Chem. (Umweltchemie)

seit Oktober 1998 wiss. Mitarbeiter am Institut für Technische
Chemie und Umweltchemie der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

Sonstiges: Führerschein Klasse III

Jena,

Jan Lifka

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena,

Jan Lifka