

## 6 Pd-katalysierte Hydrodechlorierung von CKW in Grundwasser- und Gasphase

F.-D. KOPINKE<sup>1)</sup>, R. KÖHLER<sup>1)</sup>, K. MACKENZIE<sup>1)</sup>, D. FRITSCH<sup>2)</sup>, J. BATTKE<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Department Umwelttechnologie, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, e-mail: frank-dieter.kopinke@ufz.de

<sup>2)</sup>GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Max-Planck-Straße 1, 21502 Geesthacht

Das Teilprojekt B 3.1 (FKz.: 02WT9940/9) des Projektverbunds SAFIRA ("Reduktive Dechlorierung von Chloraromaten mit elektrochemischen Methoden und Membrangestützten Katalysatoren zur in-situ-Behandlung von kontaminierten Grundwässern") hatte die Entwicklung und experimentelle Prüfung eines weitgehend passiven, in-situ-tauglichen Verfahrens zur abiotischen Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen (CKW) im Aquifer, das insbesondere auf chlorierte aromatische Verbindungen anwendbar ist, zum Ziel.

Der Schwerpunkt des zu entwickelnden Verfahrens lag dabei auf dem reduktiven Abbau von chlorierten Verbindungen im Grundwasserleiter. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten experimentellen Untersuchungen fanden im Hinblick auf eine „Modellsanierung“ des Grundwassers der Bitterfelder Industrieregion statt und wurden im Labor mit CKW-haltigem destilliertem Wasser und realem Grundwasser sowie im Feld sowohl direkt im Grundwasserleiter als auch überirdisch mit realem Grundwasser durchgeführt. Detaillierte Erläuterungen aller im Rahmen des Projektes erzielten Ergebnisse und deren umfassende Diskussion enthält KOPINKE et al. (2003 a).

Die Suche nach geeigneten Ansätzen zur in-situ-Dechlorierung von CKW begann mit Experimenten, bei denen die Dechlorierung durch einen direkten Elektronentransfer von z. B. einer Eisen- oder Elektrodenoberfläche zum CKW-Molekül stattfindet. Wir konnten zeigen, dass die Dechlorierung einer Vielzahl aliphatischer CKW diesem Reaktionsmechanismus folgt. Für die Dechlorierung aromatischer CKW, wie z. B. Chlorbenzol (MCB), ist der direkte Elektronentransfer aber kinetisch gehemmt und findet praktisch nicht statt.

Die Dechlorierung von MCB mit Wasserstoff als Reduktionsmittel gelang als Hydrodechlorierung mit Hilfe verschiedener Edelmetallkatalysatoren im Labormaßstab. Dabei wurde das Reduktionsmittel Wasserstoff durch Eisenkorrosion, aus einer externen Quelle oder in-situ elektrochemisch durch Wasserelektrolyse bereitgestellt. Die Simulation realer Bitterfelder Grundwasserbedingungen in Bezug auf im Grundwasser enthaltene Schwefelverbindungen zeigte erwartungsgemäß, dass bereits geringe Mengen an Schwefelverbindungen, wie z. B. Sulfit oder Sulfid, zur irreversiblen Desaktivierung der eingesetzten Palladiumkatalysatoren führen.

## 6.1 Mobile Testeinheit

Vor dem Start unserer Arbeiten in der Tiefbrunnenpilotanlage Bitterfeld wurde ein elektrochemisch-katalytischer Reaktor (s. Abb. 6.1) zur reduktiven Dechlorierung von CKW im Langzeitversuch über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr mit einem Gesamtdurchsatz von ca. 17 m<sup>3</sup> kontaminiertem Grundwasser in einer „Mobilen Testeinheit“ am Modellstandort in Bitterfeld betrieben (KÖHLER 1999).



Abbildung 6.1: „Mobile Testeinheit“ und elektrochemisch-katalytischer Reaktor

Als Katalysator setzten wir palladierte Aktivkohle ein. Die Bereitstellung des Reduktionsmittels H<sub>2</sub> erfolgte durch in-situ-Wasserelektrolyse. Der Reaktor ist eine Elektrolysezelle, wobei Anoden- und Katodenraum durch ein Diaphragma getrennt waren. Als Katode diente ein Elektrographitbett. Der Katalysator befand sich im Abstrombereich der Katode (s. Abb. 6.2).

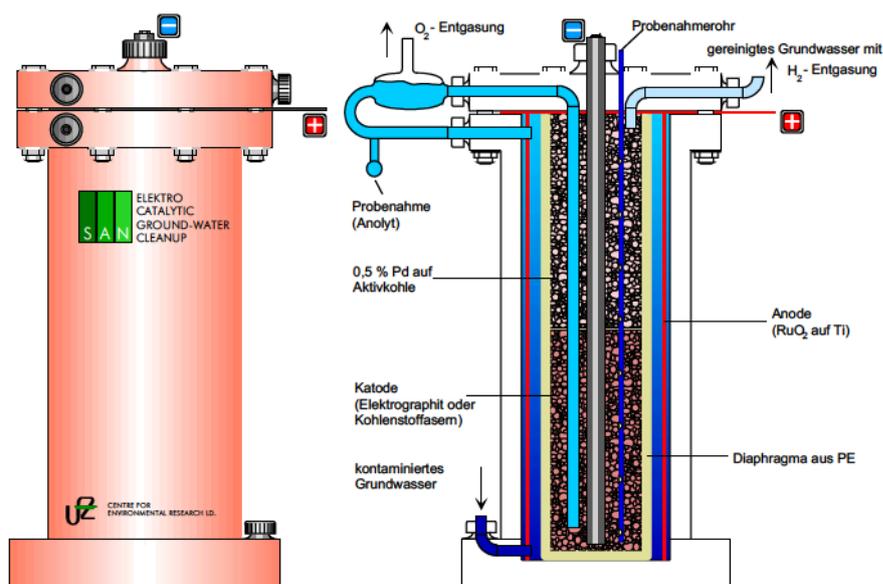


Abbildung 6.2: Elektrochemisch-katalytischer Reaktor

Das Grundwasser durchfloss Anoden- und Katodenraum nacheinander, so dass an der Anode entstandene unerwünschte Oxidationsprodukte an der Katode bzw. am Katalysator wieder reduziert werden konnten. Mit zunehmender Betriebsdauer wurde die Hydrodechlorierung der CKW durch vermutlich aerobe mikrobiologische Abbauprozesse im Reaktor überlagert bzw. verdrängt. Unsere Hoffnung, die Etablierung von Mikroorganismen im Reaktor durch an der Anode entstehendes Chlor zu verhindern, wurde nicht erfüllt.

Das Zusammenspiel von Adsorption, katalytischer Reduktion und mikrobiologischem Schadstoffabbau führte aber über einen Zeitraum von ca. 120 d zu einer Eliminierungsrate für MCB von > 98% ( $C_{0,MCB} \approx 30$  mg/l).

Nach einer Betriebsphase des Reaktors, in der auf Grund einer Betriebsstörung kein Grundwasser durch den Reaktor floss, aber weiterhin Elektrolyse stattfand - d. h.  $H_2$  stand zur Verfügung, der Katolyt enthielt aber keinen  $O_2$  - fiel die MCB-Eliminierungsleistung des Reaktors stark ab. Direkt vor diesem Leistungsabfall kam es im Reaktor zu einem starken Abfall der Sulfatkonzentration im Grundwasser während dessen Reaktorpassage (von 800 mg/l am Eingang auf 220 mg/l am Reaktorausgang). Der bei der Sulfatreduktion gebildete Schwefelwasserstoff ist ein sehr starkes Katalysatorgift und desaktivierte den Pd-Katalysator.

Diese und weitere Feldversuche, bei denen bei veränderter Reaktorkonfiguration ein kommerzieller Pd/ $Al_2O_3$ -Katalysator eingesetzt wurde, zeigten eindrucksvoll, dass dem Schutz des Katalysators vor Vergiftungen bei dessen Einsatz unter Grundwasserbedingungen unser besonderes Interesse gelten musste.

## **6.1 Membran-gestützte Pd-Katalysatoren**

Um die schnelle Vergiftung von Edelmetallkatalysatoren unter Grundwasserbedingungen zu verhindern, entwickelten wir Konzepte zum Schutz der Katalysatoren, also zur Realisierung hoher Katalysatorstandzeiten. Gemeinsam mit einer Forschungsgruppe der GKSS Geesthacht (Fritsch 2001) stellten wir neuartige Katalysatoren, bei denen erstmals die katalytisch aktive Edelmetallkomponente durch porenfreie, hydrophobe Polymermembranen geschützt wird, her. Es wurden sowohl kommerzielle Trägerkatalysatoren (z. B. Pd/ $Al_2O_3$ ) mit einer dünnen Silikonhülle ummantelt als auch porenfreie Polymermembranen mit Pd-Verbindungen (z. B. PdAc<sub>2</sub>) imprägniert und diese dann reduziert, so dass hoch disperses Pd in den Membranen erzeugt wurde. So entstanden Flachmembran- und Hohlfaserkatalysatoren. Das Membranmaterial schützt die katalytisch aktive Edelmetallkomponente vor ionischen Katalysatorgiften und Erosion und wirkt gleichzeitig als Adsorber für hydrophobe organische Kontaminanten. Abb. 6.3 veranschaulicht die Anreicherung hydrophober CKW in der Polymermembran, z. B. für MCB um einen Faktor von ca. 300. Mit Clustergrößen von ca. 5 nm weist das Pd in unseren Katalysatoren eine ausgesprochen hohe Dispersität auf (spez. Oberfläche  $\approx 120$  m<sup>2</sup>/g Pd).

Die Reaktanden diffundieren weitgehend ungehindert durch die Membran, d. h. die Membran ist für CKW, H<sub>2</sub> und die Reduktionsprodukte (HCl und chlorfreie Kohlenwasserstoffe) durchlässig.

Mit einer Vielzahl von Untersuchungen testeten wir die hydrophobierten Pd-Katalysatoren auf ihre Eignung zur CKW-Dechlorierung in wässrigem Medium im Labormaßstab erfolgreich.

Für eine Anwendung Membrangestützter Pd-Katalysatoren im Gate einer „Funnel & Gate“-Anordnung, wie sie die Bitterfelder Pilotanlage darstellt, favorisierten wir unsere Hohlfasermembrankatalysatoren (KOPINKE et al. 2001). Deren Geometrie gestattet einen steten H<sub>2</sub>-Überschuss am Reaktionsort. In der Praxis wurden gaspermeable Silikonschläuche (THOMAPLAST®) als Hohlfasern verwendet (s. Abb. 6.4). Die Präparationsprozedur der Katalysatoren ist bei KÖHLER (1999) detailliert beschrieben.

Die Vergiftungsstabilität der neuartigen Katalysatoren wurde im Laborversuch zur

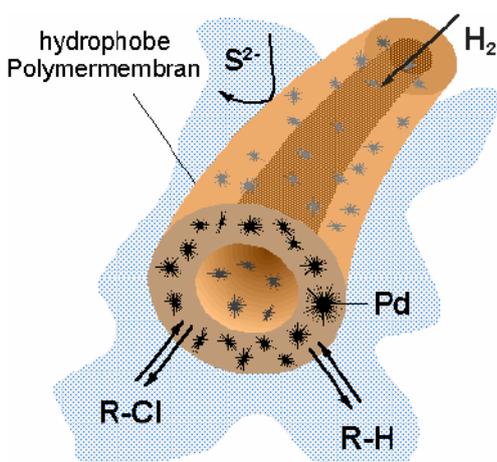


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung eines Hohlfasermembrankatalysators

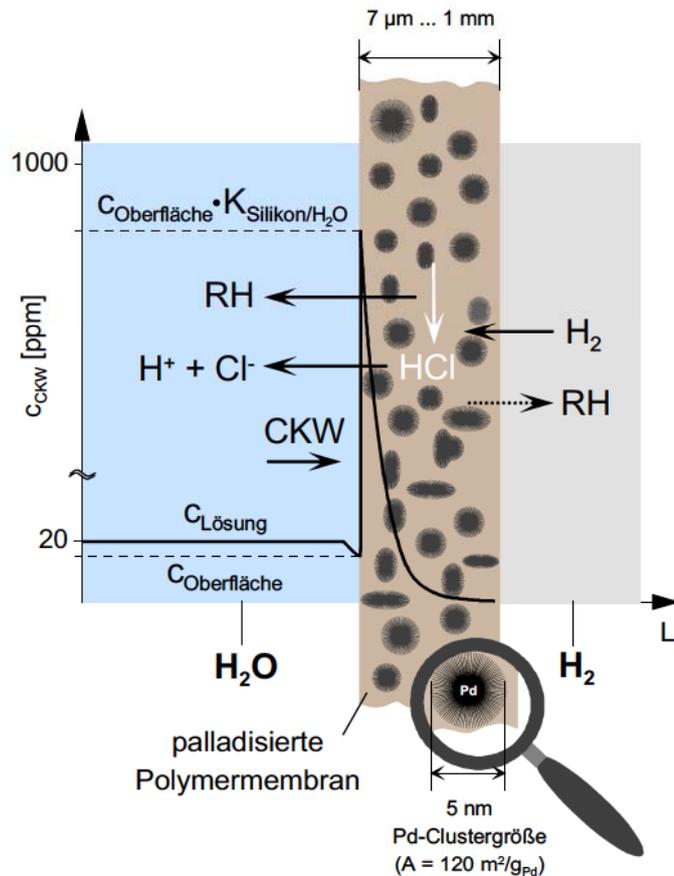


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung eines Membrankatalysators (trägerfreies Pd in Silikon)

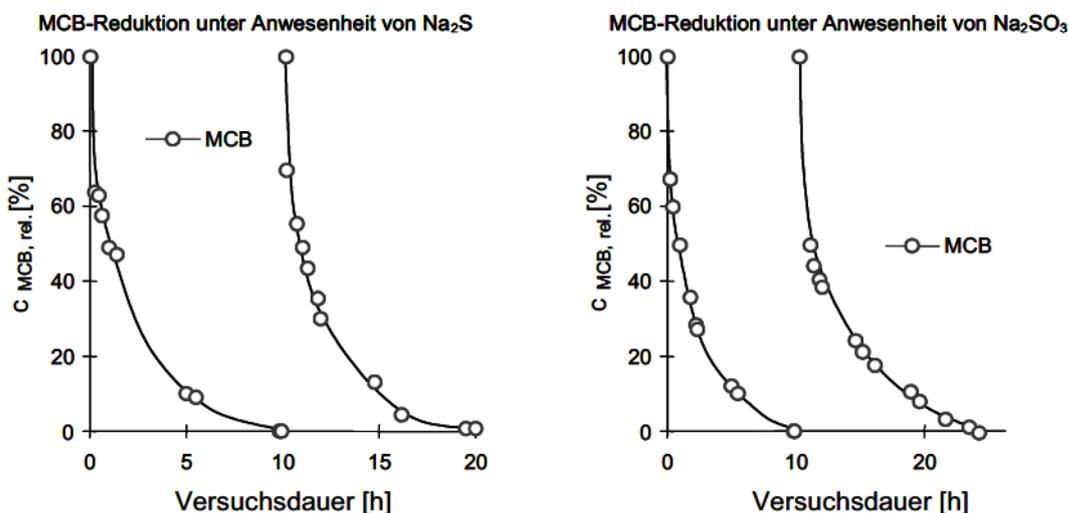
Reduktion von MCB unter Anwesenheit verschiedener Schwefelverbindungen (Na<sub>2</sub>S und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) untersucht. Abb. 6.5 zeigt exemplarisch die MCB- und Benzolkonzentrationsverläufe. Die Pufferkapazität des Na<sub>2</sub>S reichte in diesen Experimenten aus, um auch nach der vollständigen Dechlorierung einen pH-Wert über 9 einzuhalten. Darunter würden signifikante Konzentrationen an H<sub>2</sub>S vorliegen.

Der zur MCB-Reduktion benötigte H<sub>2</sub> wurde gasförmig im Silikonschlauch zur Verfügung gestellt. Trotz Anwesenheit der S-Verbindungen erfolgte die voll-

ständige MCB-Elimination aus beiden Versuchslösungen. Die Chloridausbeute entsprach jeweils einem Umsatz von ca. 85%, d. h. auch das Reduktionsprodukt HCl wird weitgehend aus der Membran freigesetzt.

Mit diesen Experimenten konnte die Schutzfunktion der Membranen für das Palladium vor Vergiftung durch sulfidischen Schwefel nachgewiesen werden. Die Stabilität der katalytischen Aktivität des Pd bei Anwesenheit sulfidischen Schwefels ist jedoch vom pH-Wert der Lösung abhängig.

Nach erfolgreicher reduktiver Dechlorierung von MCB am Hohlfaserkatalysator stellte sich die Frage nach der Bewertung unseres Membrankatalysators im Vergleich mit bekannten Katalysatoren. Dafür führen wir eine spezifische Pd-Aktivität als Gütekriterium ein. Diese berechnet sich aus dem Produkt der reziproken Pd-Konzentration und der reziproken Halbwertszeit der Hydrodechlorierungsreaktion:  $A_{Pd} = V_{Lsg.} / (m_{Pd} \cdot \tau_{1/2})$  [l/(g · min)]. Diese einfache Maßzahl ist dadurch gerechtfertigt, dass in vielen Fällen in guter Näherung eine Reaktionskinetik erster Ordnung beobachtet wurde. Die in den in Abb. 6.5 gezeigten Experimenten eingesetzten Katalysatoren wiesen beispielsweise eine Aktivität von ca. 0,5 l/(g · min) auf (vgl. Tab. 6.1).



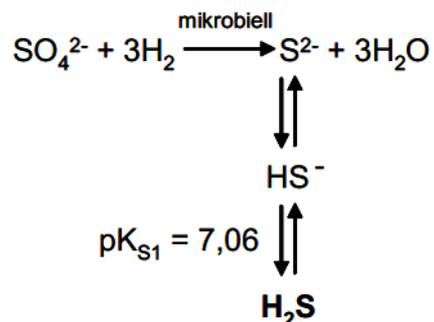
**Abbildung 6.5:** MCB-Reduktion an palladiertem THOMAPLAST<sup>®</sup>-Silikonschlauch bei Anwesenheit von Na<sub>2</sub>S bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (Schlauch: (4,2 x 1,0 x 500) mm; ca. 0,7 Ma-% Pd; c<sub>0, MCB</sub> = 50 ppm; Pd:S ≈ 1 Mol/Mol; V<sub>Lösung</sub> = 1,16 l; p<sub>H<sub>2</sub></sub> ≈ 0,135 MPa)

Zur Bestimmung der Langzeitstabilität unserer Membrankatalysatoren unter in-situ-Bedingungen in der SAFIRA-Pilotanlage entwickelten wir einen Membranreaktor, der mit einem Durchsatz von 25 l/h betrieben wurde. Abb. 6.6 zeigt diesen modular gestalteten Reaktor in 19 m Tiefe unter GOK.

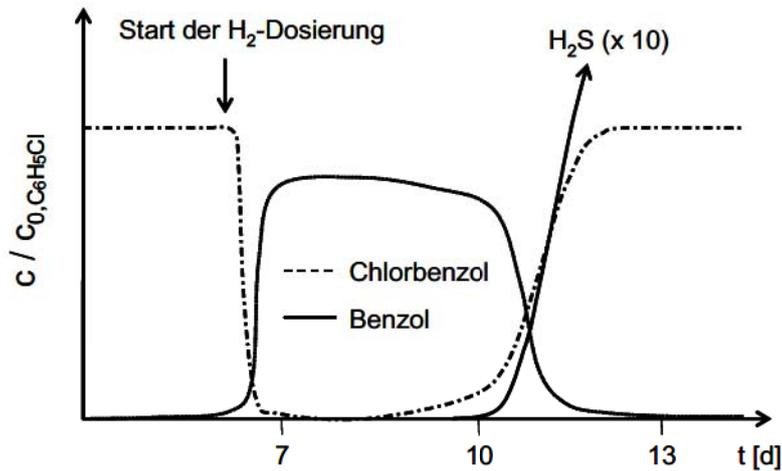


**Abbildung 6.6:** Modularer Reaktor mit Hohlfasermembranmodul in der Tiefbrunnengalerie Bitterfeld

Der Nachweis von Benzol und die Abreicherung von Chlorbenzol im Abstrom des Reaktors belegten das prinzipielle Funktionieren der Methode unter Feldbedingungen. Die Standzeit der verwendeten Membrankatalysatoren war jedoch unerwartet kurz. Bereits nach wenigen Tagen Betriebszeit sank bei ausbleibender MCB-Eliminierung die Benzolbildung im Reaktor drastisch ab (s. Abb. 6.8). Als Ursachen für den raschen Aktivitätsverlust des Hohlfaserkatalysators wurden Sulfide und organische Schwefelverbindungen angesehen (s. Abb. 6.7). Im Anstrom des Reaktors enthaltene Sulfide konnten als wesentliche Ursache ausgeschlossen werden, da sie durch Sorption in einer vorgeschalteten Eisenschüttung entfernt wurden.



**Abbildung 6.7:** Mikrobielle Sulfatreduktion



**Abbildung 6.8:** Chlorbenzolreduktion am Hohlfaserkatalysator im Pilotreaktor in Bitterfeld

Auf der Oberfläche der Hohlfaserkatalysatoren wurde die Ausbildung von Präzipitaten (s. Abb. 6.9) beobachtet. Proben dieser Präzipitate wurden thermogravimetrisch untersucht. Ein Zerzungsspeak bei ca. 220°C weist auf organisches Material und damit auf einen signifikanten Anteil an Biomasse auf der Katalysatoroberfläche hin.

Aktivitätsuntersuchungen im Labor mit gealterten Katalysatorproben aus dem Feldreaktor bestätigten den vollständigen Verlust der katalytischen Aktivität. Um die Standfestigkeit der Katalysatoren zu



**Abbildung 6.9:** Hohlfaserkatalysator vor und nach dem Feldeinsatz

erhöhen, untersuchten wir verschiedene Wege zur Verhinderung bzw. Inhibierung der mikrobiellen Sulfatreduktion. Neben der Dosierung von Gasgemischen aus  $H_2$  und  $O_2$  mit variierender Zusammensetzung an Stelle von reinem  $H_2$  wurde die Wirkung der Dosierung unterschiedlicher Oxidationsmittel, wie z. B.  $H_2O_2$ , in den Anstrom des Reaktors untersucht. Jedoch erbrachte keine dieser Maßnahmen den gewünschten Effekt, ohne ihrerseits komplexe Probleme zu verursachen. Auch Experimente zur oxidativen in-situ-Regenerierung der katalytischen Aktivität der Hohlfaserkatalysatoren im Pilotreaktor waren nicht oder nur in geringem Maße erfolgreich.

Fazit: Beim Einsatz von Pd-Katalysatoren in Grundwässern besteht stets das Problem rascher Inhibierung ihrer katalytischen Aktivität. Ursache der geringen Standzeit ist die Vergiftung des Pd mit sulfidischen Schwefelverbindungen, deren Quelle unter reduzierenden Bedingungen hauptsächlich mikrobiologischer Natur ist. Die Erfahrungen aus dem Betrieb von Membrankatalysereaktoren in der Bitterfelder

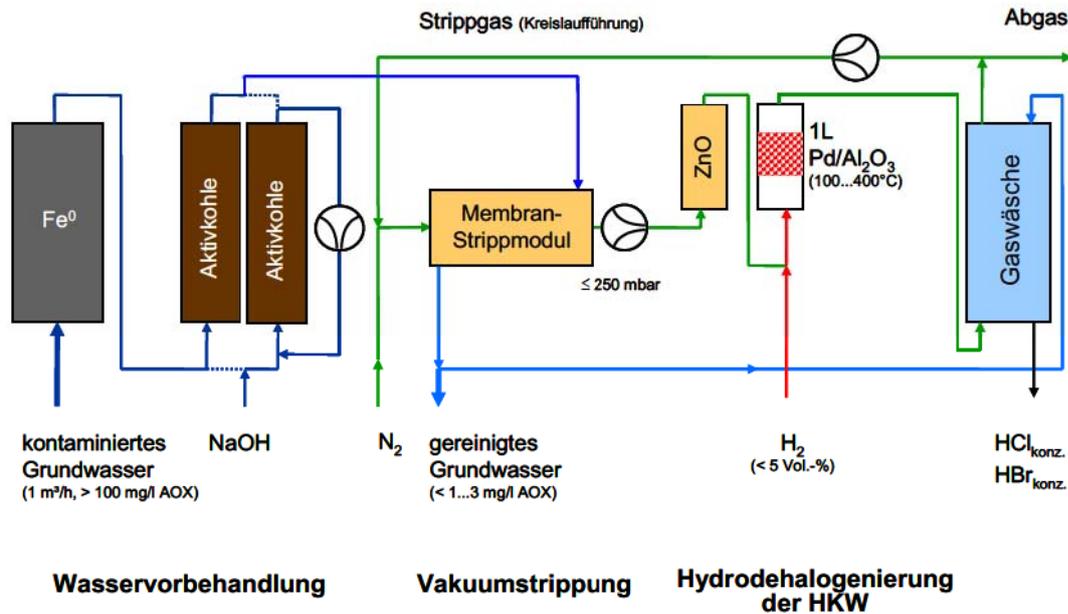
Pilotanlage führten im Hinblick auf die Etablierung eines Sanierungsverfahrens, bei dem die katalytische Dechlorierung der CKW im Grundwasser stattfinden soll, zu einer pessimistischen Prognose. Ein Einsatz der von uns entwickelten Membrankatalysatoren an anderen Standorten erscheint aber durchaus chancenreich. So konnten SCHÜTH et al. (2004) zeigen, dass Zeolith-gestützte Pd-Katalysatoren, die am Standort Bitterfeld ebenfalls schnell deaktiviert wurden, am Standort Backnang seit mehreren Jahren mit stabiler Aktivität in Betrieb sind (siehe Teilprojekt 3.2).

## 6.2 Kombinationsverfahren

### **Verlagerung der Pd-katalysierten CKW-Reduktion in die Gasphase**

Der Einsatz eines Edelmetall-katalysierten Prozesses zur Dekontamination CKW-belasteter Grundwässer setzt die Lösung der Vergiftungsproblematik voraus. Der Kerngedanke unseres Lösungsansatzes besteht in der räumlichen Trennung des Katalysators von der Grundwasserphase. Als Konsequenz aus den Resultaten des in-situ-Einsatzes von Pd-Katalysatoren wurde das ursprüngliche Projektziel - Entwicklung eines passiven in-situ-Verfahrens - modifiziert. Durch die Verlagerung der Pd-katalysierten Hydrodechlorierung aus dem Grundwasser in eine Gasphase und der dazu nötigen Strippung der Schadstoffe aus dem Grundwasser kann das entwickelte Verfahren nicht mehr als passiv bezeichnet werden. Aber gerade in der Verlagerung der Dechlorierungsreaktion in die Gasphase liegen die entscheidenden Vorteile des bereits patentierten Kombinationsverfahrens [PCT/EP02/07826].

Die Technologie stellt eine innovative Verknüpfung bekannter Verfahrensschritte und deren Ergänzung durch neue Verfahrensstufen dar. Der gesamte Prozess zielt auf die Entfernung *und* Zerstörung flüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe. Das oft breite Eigenschaftsspektrum realer Kontaminationen, z. B. große Unterschiede in der Flüchtigkeit, Adsorbierbarkeit oder der Reduktionsgeschwindigkeit an  $\text{Fe}^0$ , erschwert die Entwicklung eines „Universalverfahrens“. Das entwickelte Verfahren beinhaltet Dekontaminationsschritte in der Wasser- und in der Gasphase, die auf chemisch-katalytischen und Sorptionsmechanismen basieren. Abbildung 6.10 zeigt diese Verfahrensschritte schematisch. Die Hauptschritte sind: a) Wasservorbehandlung incl. eines Verfahrensschrittes zur Erhöhung der Flüchtigkeit von Kontaminanten, b) Vakuumstrippung der Kontaminanten aus dem Wasser und c) Hydrodechlorierung der HKW bei erhöhten Temperaturen in der Gasphase.



**Abbildung 6.10:** Schematische Darstellung des entwickelten Kombinationsverfahrens [PCT/EP02/07826]

Das entwickelte Verfahren wurde in einer Pilotanlage zur Behandlung von Wasserströmen bis ca. 1,5 m<sup>3</sup>/h realisiert (s. Abbildung 6.11) und im Industriepark Bitterfeld/Wolfen am Standort Greppin (Brunnen 1) eingesetzt.



**Abbildung 6.11:** Modular aufgebaute Forschungsanlage (Containerbauweise)

Das anstehende Grundwasser enthält dort eine Vielzahl aliphatischer CKW wie z. B. Vinylchlorid ( $c_{VC} \approx 7 \text{ mg/l}$ ), Trichlorethen ( $c_{TCE} \approx 30 \text{ mg/l}$ ), 1,1,2,2-Tetrachlorethan ( $c_{TeCA} \approx 80 \text{ mg/l}$ ), trans- und cis-Dichlorethen ( $c_{t-DCE} \approx 3 \text{ mg/l}$ ,  $c_{c-DCE} \approx 16 \text{ mg/l}$ ) und Tetrachlorethen ( $c_{PCE} \approx 10 \text{ mg/l}$ ) sowie Monochlorbenzol ( $c_{MCB} \approx 1 \text{ mg/l MCB}$ ) und ca. 100 ppb H<sub>2</sub>S. Der AOX-Wert des Grundwassers beträgt bis zu 150 mg/l

## Wasservorbehandlung

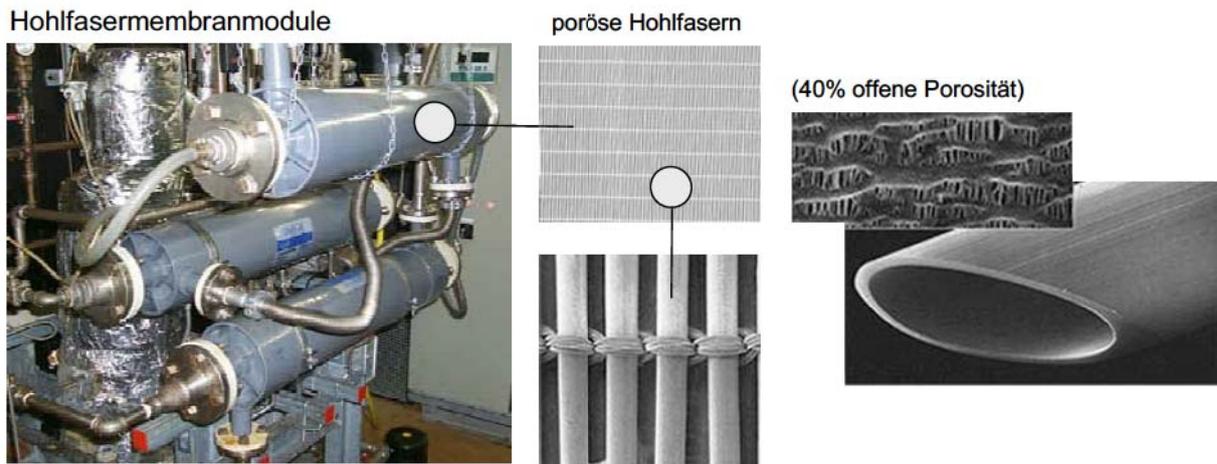
Das Grundwasser passiert zunächst die Wasservorbehandlungsstufe. Zwei mit Schwämmeisen gefüllte Reaktoren stehen am Anfang des Prozesses. Deren Aufgaben sind: a) Bindung von im Grundwasser enthaltenen Schwefelverbindungen, b) Anreicherung des Grundwassers mit dem Reduktionsmittel  $H_2$  und c) partielle oder vollständige Reduktion von an metallischem Eisen reduzierbaren aliphatischen CKW gemäß  $R - Cl + Fe^0 + H_2O \rightarrow R - H + Fe^{2+} + OH^- + Cl^-$ .

Danach passiert das Grundwasser zum Zweck der Sorption schwer flüchtiger Substanzen alternierend einen von zwei mit Aktivkohle gefüllten Reaktoren. Das Aktivkohlebett wirkt nicht nur als Adsorber, sondern auch als chemischer Reaktor. Dieser Schritt der Vorbehandlung des Grundwassers hat die Transformation schwer flüchtiger Substanzen, wie z. B. TeCA, in leichter strippbare Verbindungen zum Ziel. Solch eine Umwandlung ist oft einfacher als die vollständige Dechlorierung in der Wasserphase (siehe Kapitel TeCA-Hydrolyse).

## Vakuumstrippung der Kontaminanten aus dem Grundwasser

Die effektive Überführung der CKW aus dem Grundwasser in eine Strippphase stellt den Kernprozess des Verfahrens dar. Voraussetzung für die Stripppung der CKW und damit für den Reinigungserfolg ist die Flüchtigkeit der CKW, beschrieben durch den Henry-Koeffizienten ( $K_H = C_{i, Gas}/C_{i, Wasser}$ ). Je kleiner  $K_H$  ist, desto schlechter ist die Substanz strippbar und umso größer ist die zu ihrer Stripppung nötige Gasmenge. Die Flüchtigkeiten der Hauptschadstoffe des aus Brunnen 1 geförderten Grundwassers variieren in einem Bereich von zwei Größenordnungen. TeCA ist mit einem  $K_H = 0,014$  nur sehr ineffektiv strippbar, dominiert aber mit Konzentrationen von bis zu 80 mg/l im Grundwasser. TeCA stellt also eine besondere Herausforderung an unser Verfahren dar, deren Lösung durch einen separaten Verfahrensschritt in der Stufe der Wasservorbehandlung erfolgt.

Die Überführung der CKW aus der Grundwasser- in die Gasphase erfolgt in Hohlfasermembranmodulen der Firma Celgard®. Diese Module bestehen aus gebündelten, nanoporösen Polypropylenkapillaren, wodurch eine hohe Dichte an Austauschfläche von  $\geq 3 \text{ m}^2/\text{l}$  Modulvolumen und eine hohe Trennstufenzahl erreicht werden. Im Gegensatz zur Funktion herkömmlicher Strippanlagen wird der direkte Kontakt zwischen Wasser- und Strippphase vermieden. Beide Medien sind durch dünne, nanoporöse Membranen (siehe Abbildung 6.12) mit hydrophoben Eigenschaften voneinander getrennt und strömen im Gegenstrom aneinander vorbei. Die flüchtigen CKW permeieren aus dem Grundwasser ins Stripppgas, welches im Inneren der Hohlfasern strömt. Als Stripppgas wurde von uns technischer Stickstoff verwendet. Die Austauschfläche pro Modul der eingesetzten Bauart (6 x 28 inch) beträgt 42 m<sup>2</sup>. Reihen- oder Parallelschaltung von mehreren Modulen bewirkt eine Erhöhung der Austauschfläche.



**Abbildung 6.12:** Apparate-technische Realisierung der Vakuumstrippanlage

Der Einsatz von Hohlfasermembranmodulen ermöglicht die Absenkung des Strippgasdruckes und somit eine Minimierung des Gasvolumens bei gleicher Strippgüte. Der Betrieb der Module erfolgte in der Pilotanlage bei Gasdrücken zwischen 10 und 25 kPa. Die Absenkung des Gasdruckes ist in der Strippanlage durch eine Wasserringpumpe realisiert. Auf der Abgasseite der Vakuumpumpe wird der Strippgasstrom wieder verdichtet und der Katalytestufe zugeführt.

Durch die Verwendung von  $N_2$  an Stelle von Luft wird die Gefahr der Präzipitatabildung auf den Membranoberflächen, z. B. durch Ausfällungen nach Sauerstoffeintrag ins Grundwasser, minimiert. Präzipitate können die Strippeffizienz der Membranen negativ beeinflussen. Wir konnten feststellen, dass sich die langsam abnehmende Permeabilität der Membranen im realen Betrieb durch saure oder alkalische Spülungen der Module stets regenerieren ließ. Der CKW-freie Grundwasserstrom verlässt nach Passage eines Aktivkohle-„Polizeifilters“ die Anlage.

### **Hydrodechlorierung der CKW bei erhöhten Temperaturen in der Gasphase**

Die Verlagerung der katalytischen Reaktion in die Gasphase bedeutet eine Verringerung des zu behandelnden Massestroms im Vergleich zur Reaktionsführung in der Wasserphase um einen Faktor von ca. 1000. Dadurch ist es ökonomisch vertretbar, die Reaktionstemperatur zu erhöhen und so eine signifikante Steigerung der Reaktionsrate zu erreichen. Der Katalysereaktor der Pilotanlage kann bei Reaktionstemperaturen bis  $400^\circ\text{C}$  betrieben werden. Die Gasphasenreaktion weist weitere Vorteile auf. In der Wasserphase praktisch stabile CKW (z.B. Methylenechlorid) reagieren in der Gasphase mit akzeptablen Reaktionsraten. Die herrschenden Reaktionsbedingungen verhindern prinzipiell mikrobiologische Aktivität im Katalysereaktor. Außerdem wird die Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Transportschritte aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeiten der CKW in der Gasphase vermieden.

Mit der katalytischen Hydrodechlorierung an kommerziellen Pd-Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen in der Gasphase steht eine universell einsetzbare Dechlorierungsmethode für flüchtige CKW zur Verfügung, die nicht durch Biofouling oder Scalingprozesse beeinträchtigt wird. Die Reaktivität und die Selektivität des Pd-Katalysators werden maßgeblich durch die Reaktionstemperatur bestimmt. Um die Bildung relativ stabiler, gesättigter partiell chlorierter Zwischenprodukte (z.B. Ethylchlorid aus Vinylchlorid) zu vermeiden, sollten Mindesttemperaturen für den Katalysator eingehalten werden ( $\geq 150^\circ\text{C}$ ).

Das Problem der Desaktivierung von Pd-Katalysatoren ist auch bei ihrem Einsatz in der Gasphase nicht gänzlich zu vermeiden. Die Katalysatoraktivität ist durch nicht in den Eisenreaktoren zurückgehaltene, strippbare Schwefelverbindungen gefährdet. Eine beim Gasphaseneinsatz auftretende langsame Abnahme der Katalysatoraktivität kann jedoch durch Erhöhung der Reaktortemperatur minimiert oder kompensiert werden. Außerdem ist es einfach möglich, desaktivierte Katalysatoren durch eine oxidative Behandlung, z. B. mit Luft, innerhalb weniger Stunden zu regenerieren. Die oxidative Regenerierung ist eine Methode, die Hydrodechlorierungsraten im Feld trotz gestrippter Schwefelverbindungen auf hohem Niveau zu halten. Eine derartige Reaktivierung von in der Wasserphase desaktivierten Katalysatoren war nicht oder nur sehr eingeschränkt realisierbar. Um Vergiftungen des Pd vorzubeugen, ist dem Katalysator als Sicherungsmaßnahme eine ZnO-Adsorbenschüttung zur Adsorption von im Stripppgas enthaltenen Schwefelverbindungen im Anstrom des Katalysators vorgeschaltet.

Als Reduktionsmittel wird Wasserstoff verwendet, welcher dem Stripppgasstrom vor dem Katalysereaktor zudosiert wird. Das Katalyseabgas ist frei von CKW, enthält aber Reduktionsprodukte wie z. B. Methan, Ethan, Benzol und Chlorwasserstoff. Der Abgasstrom passiert zur Entfernung des Chlorwasserstoffs eine Gaswäsche. Die entstehende Salzsäure kann anlagenintern, z. B. zur Spülung der Strippanlage, verwendet werden. Der gewaschene Abgasstrom verlässt die Anlage oder kann nach Anreicherung mit Reduktionsmittel im Kreislauf geführt werden.

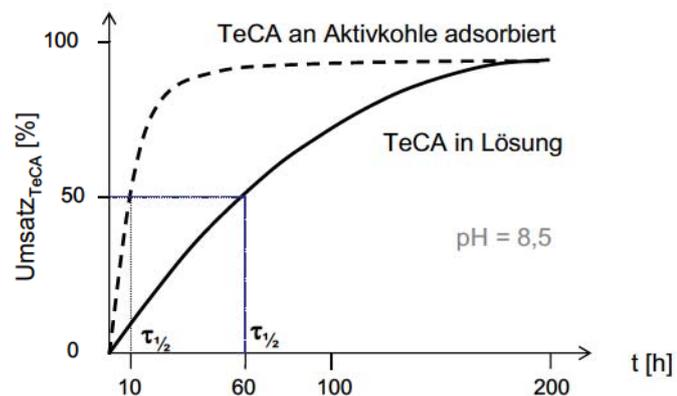
### **Hydrolyse von Tetrachlorethan (TeCA)**

Ziel unseres Verfahrens ist es, die Grundwasserkontaminanten durch Strippen in die Gasphase zu überführen, um sie dort katalytisch zu hydrodechlorieren. Die Hauptkontaminante 1,1,2,2-TeCA ist aufgrund ihres niedrigen Henry-Koeffizienten ( $K_H = 0,014$ ) schwer strippbar. TeCA unterliegt aber in alkalischer Lösung unter Abspaltung eines Chlorwasserstoffs gemäß  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$  ( $k_B \approx 1,5 \text{ l}/(\text{M} \cdot \text{s})$  bei  $20^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{1/2} \approx 7 \text{ min}$  bei  $\text{pH} = 11$  (SCHWARZENBACH et al. 1993)) einer raschen Hydrolyse zu TCE. Als allgemeiner Reinigungsschritt ist die TeCA-Hydrolyse ungeeignet. Wenn die Dechlorierung aber der Strippanlage vorgeschaltet wird, bewirkt sie eine Erhöhung der Flüchtigkeit des CKW um den Faktor 30 ( $K_H(\text{TCE}) = 0,4$ ) und ist damit zielführend. Die Halbwertszeit der TeCA-Hydrolyse

beträgt bei einem moderaten pH-Wert von 8,5, bei dem bereits Präzipitatbildung aus Greppiner Grundwasser auftritt, mehr als 60 h. Diese Reaktionsrate ist für eine technische Anwendung zu gering. Die nötigen Reaktoren hätten inakzeptable Dimensionen. Um die Kontaktzeit im Reaktor zu erhöhen, ist es sinnvoll, das TeCA zu retardieren. Zu diesem Zweck setzten wir Aktivkohle zur Erhöhung der Verweilzeit des TeCA ein. Entscheidend ist, dass auch an Aktivkohle sorbiertes TeCA hydrolysiert. In Laborexperimenten konnten wir zeigen, dass mehrmaliges Beladen der Aktivkohle mit TeCA und dessen alkalische Hydrolyse ohne Verlust an Sorptionskapazität möglich sind. Die Anhebung des pH-Wertes bewirkt auch im heterogenen System eine Steigerung der Hydrolysegeschwindigkeit.

In der Pilotanlage wird die Verweilzeit des TeCA in zwei Reaktoren der Wasservorbehandlungsstufe durch Adsorption an Aktivkohle verlängert. Diskontinuierlich betrieben, wird stets ein Reaktor mit TeCA beladen, während das Sorbat der anderen Aktivkohleschüttung hydrolysiert. Diese alternierende Betriebsweise macht die Alkalisierung eines stehenden Bettvolumens zur Beschleunigung der Hydrolyse ökonomisch vertretbar. Eine pH-Wertanhebung für den gesamten Grundwasserstrom während dessen Durchgang durch die Aktivkohleschüttung wäre wenig attraktiv (hoher Laugeverbrauch, Abtrennung von Ausfällungen). Nach Beendigung der Hydrolyse folgt ein Umschalten der Reaktoren. Das gebildete TCE wird mit dem Grundwasserstrom von der Adsorberschüttung desorbiert und so der Strippanlage zugeführt.

In Laborversuchen wurde zudem gefunden, dass die Hydrolyse des TeCA durch Aktivkohle katalysiert wird. Abb. 6.13 zeigt die Gegenüberstellung von kinetischen Untersuchungen zur TeCA-Hydrolyse in homogener Lösung und in Gegenwart von Aktivkohle. Die Hydrolysereaktion von adsorbiertem TeCA ist bei einem pH-Wert von 8,5 um einen Faktor von ca. 6 schneller.



**Abbildung 6.13:** Kinetik der TeCA-Hydrolyse in homogener Lösung und bei Anwesenheit von Aktivkohle im Labor-Batchregime

## Ergebnisse vom Betrieb der Pilotanlage

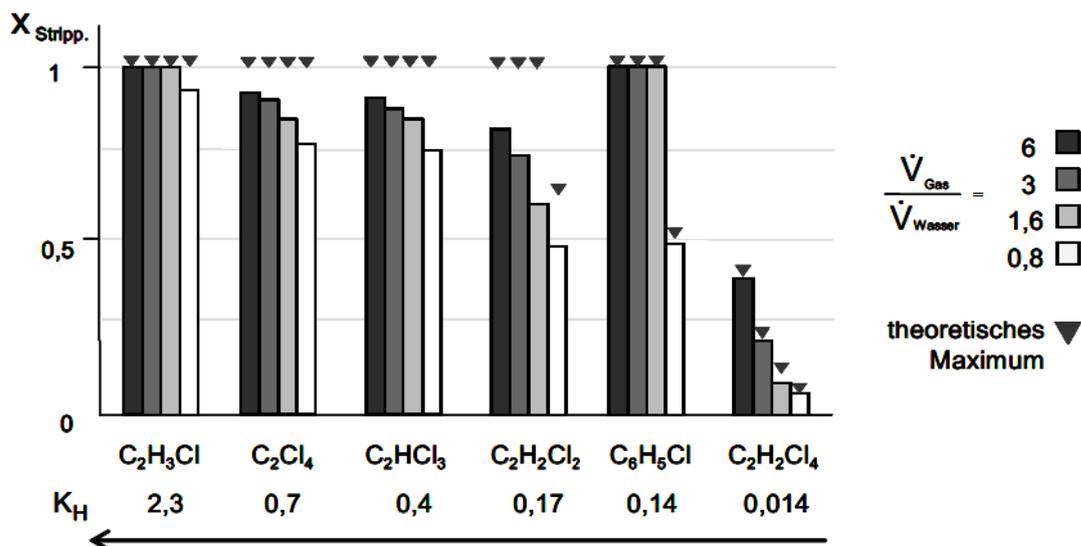
### Vakuumstrippung

Abbildung 5.14 zeigt die Strippeffizienzen verschiedener CKW bei Verwendung eines Hohlfasermembranmoduls (Fa. Celgard®, 6 x 28 inch) unter speziell gewählten experimentellen Bedingungen. Der Grundwasserfluss betrug 500 l/h und der Strippgasdruck 22,5 kPa. Das Verhältnis von Strippgasfluss zu Grundwasserfluss wurde in der Spanne von 6:1 bis 0,8:1 variiert. Dies entspricht extrem niedrigen Strippgasverbräuchen.

Die Grundwasserkontaminanten sind, geordnet nach ihrer Flüchtigkeit, auf der Abszisse aufgetragen. Die Ordinate verdeutlicht die Strippeffizienz der Anlage für die Einzelsubstanzen. Der Stripppgrad  $X$  einer Substanz kann durch verschiedene thermodynamische oder kinetische Faktoren limitiert werden. Der maximal mögliche Stripppgrad ist abhängig von den apparativen Bedingungen (Gas- und Wasserfluss, Gasdruck) und den Henry-Koeffizienten der betrachteten Verbindung und kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$1 \geq X_{\text{Stripp.}}^{\text{max.}} \leq K_H \cdot \frac{\dot{V}_{\text{Gas}}}{\dot{V}_{\text{Wasser}}} = K_H \cdot \frac{\dot{V}_{\text{Gas}} [\text{NL/h}]}{\dot{V}_{\text{Wasser}}} \cdot \frac{100 \text{ kPa}}{p_{\text{Gas}} [\text{kPa}]}$$

Der so berechnete Wert gilt für eine unendlich große Zahl theoretischer Böden im Modul, was in der Realität natürlich nicht erfüllt ist. Die entsprechend berechneten Effizienzmaxima sind in Abbildung 6.14 durch die Dreiecke angegeben. Die Nähe der tatsächlich erzielten Strippeffizienzen zu den theoretischen Maxima verdeutlicht die Qualität der Stripppung.



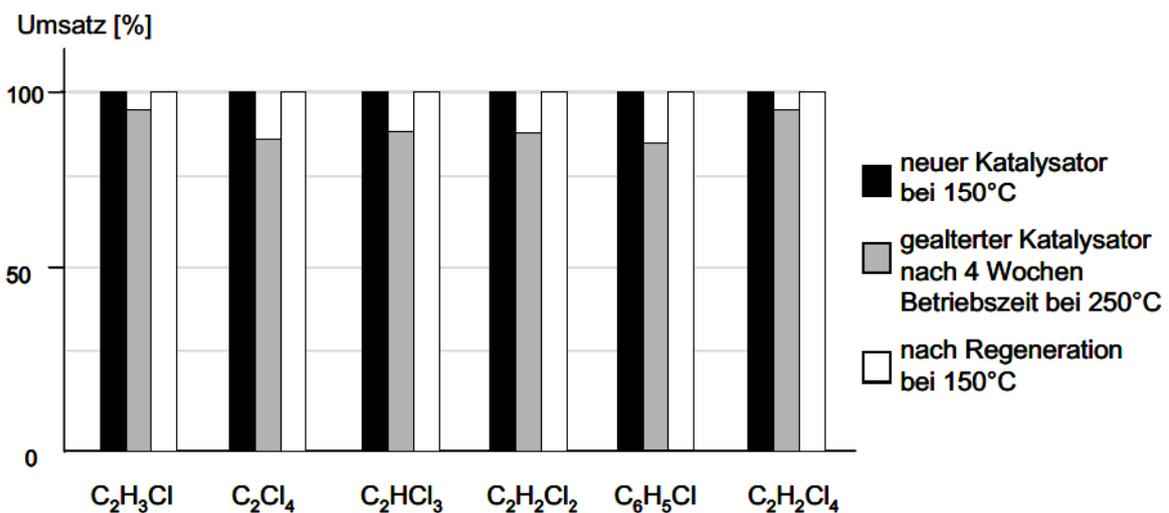
**Abbildung 6.14:** Effizienz der Stripppung von CKW in Abhängigkeit vom Strippgasfluss (Grundwasserfluss = 500 l/h,  $p = 22,5$  kPa, 42 m<sup>2</sup> Austauschfläche)

Für die flüchtigen CKW wurden hohe Strippeffizienzen nahe der theoretischen Maxima, d. h. den thermodynamischen Limits bestimmt. Eine weitere Erhöhung des Stripgrades ist durch Vergrößerung der Austauschfläche, also durch Kombination mehrerer Stripptmodule, problemlos möglich. Auch durch weitere Variationen der Versuchsparameter Gas- und Wasserfluss und Gasdruck lassen sich die Strippeffizienzen steigern.

Die Stripptung des Tetrachlorethans erfolgte etwa so effektiv wie thermodynamisch möglich, was die Übereinstimmung von Praxis und Theorie verdeutlicht, aber dennoch nur sehr unvollständig. Ursache dafür ist die geringe Flüchtigkeit des TeCA.

### Hydrodechlorierung in der Gasphase

In Abbildung 6.15 sind typische Umsätze der CKW an frischem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 150°C Reaktionstemperatur, an gealtertem, partiell desaktiviertem Katalysator nach 4 Wochen Betriebszeit bei 250°C Katalysatortemperatur und an regeneriertem Katalysator gegenübergestellt. Dem wassergesättigten Stripptgas wurden 5 Vol-% Wasserstoff als Reduktionsmittel zudosiert.



**Abbildung 6.15:** Hydrodechlorierung von CKW an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5 Ma-% Pd) unter variierenden Katalysebedingungen (Zusammensetzung des Stripptgases: wassergesättigter technischer N<sub>2</sub> incl. ≈ 1 Vol-% Summe CKW, 5 Vol-% H<sub>2</sub>).

An frischem Katalysator werden alle im Stripptgas enthaltenen CKW bei Temperaturen unterhalb 150°C vollständig umgesetzt. Mit zunehmender Betriebszeit wurde eine Abnahme der Aktivität des Katalysators beobachtet. Beim Gasphaseneinsatz auftretende Desaktivierungen können aber durch Erhöhung der Reaktionstemperatur nahezu kompensiert werden (siehe oben). Die Umsätze der verschiedenen HKW betragen nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 250°C noch zwischen 85 und 99%.

Desaktivierte Katalysatoren lassen sich in der Gasphase regenerieren, was beim Einsatz von Pd-Katalysatoren in der Wasserphase nicht oder nur teilweise möglich

ist. Durch eine oxidative Behandlung des Katalysators mit Luft konnte dessen Ausgangsaktivität wieder hergestellt werden (Abb. 6.15, regenerierter Katalysator bei 150 °C getestet).

Resümierend kann festgestellt werden, dass der Katalysator unter diesen Bedingungen sehr effizient arbeitet und im Vergleich zur Katalyse in der Wasserphase ausgesprochen robust ist.

### **Oxidative Stripppgasbehandlung**

Sollte die mit dem Stripppgas zugeführte Menge an Schwefelverbindungen so groß sein, dass die Arbeitszyklen des Katalysators trotz Temperaturerhöhung zu kurz werden, ist es möglich, das Stripppgas am gleichen Katalysator oxidativ zu behandeln (KOPINKE et al. 2003 b), da Pd nicht nur ein effektiver Katalysator für Reduktionsreaktionen ist, sondern bei erhöhten Temperaturen auch Oxidationsreaktionen katalysiert. Allerdings sind die benötigten Reaktionstemperaturen für die Oxidation um 200 bis 300 K höher als für die Reduktion. Zur Realisierung der oxidativen Betriebsweise in der Pilotanlage wird vor dem Katalysereaktor an Stelle von Wasserstoff Sauerstoff in den Stripppgasstrom dosiert.

Ein Vorteil der oxidativen Betriebsweise besteht darin, dass Schadstoffe nicht nur dechloriert, sondern im Idealfall vollständig in  $H_2O$ ,  $CO_2$  und  $HCl$  umgewandelt werden (KOPINKE et al. 2003 a, Kap. 4.3). Dies ist insbesondere für chlorierte Benzole wichtig, weil das Dechlorierungsprodukt Benzol stets eine Nachbehandlung erfordert. Zur oxidativen Stripppgasbehandlung in der Pilotanlage wurde der beladene Gasstrom mit  $O_2$  angereichert. Die Gesamtkonzentration an organischen Verbindungen verringerte sich während der Passage des Stripppgases durch den Katalysereaktor beispielsweise bei einer Katalysatortemperatur von 430°C und einer effektiven, ca. 96%igen Ausnutzung des  $O_2$  um 98,5%.

## **6.3 Weitere Aktivitäten**

### **Erweiterung des behandelten Schadstoffspektrums (Kombinationsverfahren)**

Neben dem Einsatz im Chemiepark Bitterfeld/Wolfen wurde die Pilotanlage mit Erfolg an zwei Brunnen auf dem Gelände der Berlin-Chemie AG in Berlin Adlershof betrieben. Der Anlagenbetrieb an Standorten, deren Grundwässer durch unterschiedliche Kontaminanten in sehr verschiedenen Konzentrationsbereichen belastet sind, war vor allem im Sinne der Bestimmung des Leistungsvermögens unseres Verfahrens von besonderer Bedeutung.

Das Spezifikum des auf dem Gelände der Berlin-Chemie AG behandelten Grundwassers besteht neben einem breiten Spektrum an CKW mit Konzentrationen von bis zu 250 mg/l im Auftreten von *bromierten Kohlenwasserstoffen* (BKW). Trotz positiver Prognose war es wichtig, die Eignung unseres Kombinationsverfahrens zur Stripppung und Debromierung von BKW aus Grundwasser unter realen Bedingungen

nachzuweisen. Innerhalb des Betriebes gelang uns der Nachweis der Eignung dieses Kombinationsverfahrens zur Sanierung komplex und stets extrem hoch belasteter Grundwässer. Detaillierte Ergebnisse sind im ausführlichen Abschlussbericht dargestellt (KOPINKE et al. 2003 a). Bei der Optimierung der Pilotanlage lag der Fokus auch auf der Schaffung idealer Up-scaling-Bedingungen für geplante großtechnische Umsetzungen und damit Verwertungen unserer Erfindung.



**Abbildung 6.16:** Forschungsanlage und Umweltmessmobil des UFZ im Feldeinsatz  
(Standort: Gelände der Berlin-Chemie AG)

### Alternative Wasserstoffdonatoren

Als innovativen Ansatz zur Substitution gasförmigen Wasserstoffs als Reduktionsmittel für in-situ-Verfahren untersuchten wir die Einsatzmöglichkeiten weiterer, leichter handhabbarer und technisch relevanter Reduktionsmittel. Das Handling von gasförmigem Wasserstoff wird neben bestimmten Sicherheitsrisiken auch durch seine geringe Wasserlöslichkeit von nur 1,6 mg/l ( $p_{H_2} = 100 \text{ kPa}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ) erschwert. Für hohe HKW-Konzentrationen muss ggf. gasförmiger  $H_2$  mehrfach dosiert werden (SCHÜTH et al. 2004). Wir untersuchten, inwieweit leicht dosierbare, flüssige Wasserstoffdonatoren wie Hydrazin, Ameisensäure oder Isopropanol gasförmigen Wasserstoff als Reduktionsmittel ersetzen können (KOPINKE et al. 2004 a).

In Laborexperimenten setzten wir Ameisensäure, Isopropanol und Hydrazin zur Pd-katalysierten Hydrodechlorierung von MCB in wässriger Lösung als Reduktionsmittel ein. In saurem und neutralem Milieu waren die Hydrodechlorierungsgeschwindigkeiten mit Ameisensäure mit denen in Gegenwart von  $H_2$  vergleichbar. In alkalischer Lösung ist Formiat wenig reaktiv. Die beobachteten Reaktionskinetiken lassen in Abhängigkeit vom pH-Wert zwei Reaktionsmechanismen vermuten, die als H-Atom- und Hydridtransfer interpretiert werden können. CKW und auch  $O_2$  stimulieren als Wasserstoffakzeptoren die Ameisensäurezersetzung.

Isopropanol ist um ca. 5 Größenordnungen weniger reaktiv als Ameisensäure und deshalb für eine technische Anwendung nicht von Interesse.

Hydrazin ist im Gegensatz zur Ameisensäure nur unter alkalischen Bedingungen ein effektiver H-Donator für die Hydrodechlorierung. Die Reaktion verläuft auch im alkalischen Milieu um einen Faktor von ca. 30 langsamer als mit  $H_2$  als Reduktionsmittel.

Im Ergebnis dieser Laborversuche haben wir gezeigt, dass Ameisensäure und Hydrazin molekularen Wasserstoff als Reduktionsmittel durchaus ersetzen können. Wir sind uns der Tatsache bewusst, dass Hydrazin selbst ein wassergefährdender Stoff ist. Trotzdem wird Hydrazin nach dem Stand der Technik zur Aufbereitung von Reinstwässern (Kesselspeisewasser) in der Industrie angewendet. Bevor die reaktiv behandelten Abwässer in den Bio-Geozyklus abgegeben werden, lässt sich Hydrazin leicht oxidativ zerstören – beispielsweise durch Zugabe von Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxid.

Nach unseren Erkenntnissen stellt Ameisensäure als Reduktionsmittel zur Pd-katalysierten Hydrodechlorierung von CKW aus technischer und ökonomischer Sicht eine aussichtsreiche Alternative zu gasförmigem  $H_2$  dar.

### **Verminderung des Einflusses der Transportlimitation auf den Umsatz**

Beim Einsatz von Pd-Trägerkatalysatoren werden die tatsächlichen Reaktionsraten häufig durch technische Randbedingungen, wie z. B. Form und Größe der Katalysatorpartikel, limitiert (SCHÜTH et al. 2004). Meist sind die auf die Aktivkomponente Pd bezogenen Reaktionsraten gepulverter Katalysatoren um mehrere Größenordnungen höher als für pelletierte Katalysatoren. Ursache für diese Verringerung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit sind äußere und vor allem innere Transportwiderstände (Film- und Porendiffusion der Reaktanten in der mikroporösen Trägermatrix). Der Vorteil der konkurrenzlos hohen Reaktionsraten der *katalytischen* Reaktionen geht somit verloren. In der Minimierung von Transportlimitationen besteht also ein großes Potenzial zur Steigerung der Reaktionsraten. Tab. 6.1 veranschaulicht dies anhand spezifischer Aktivitäten verschiedener Pd-Katalysatoren für die Reduktion von MCB.  $A_{Pd}$  stellt ein Maß für die mögliche Reinigungsleistung des eingesetzten Pd dar. Anschaulich bedeutet ein Wert von  $A_{Pd} = 1 \text{ l}/(\text{g} \cdot \text{min})$ , dass mit einem Gramm Pd die CKW-Konzentration in einem Liter Wasser bei einer Verweilzeit im Reaktor von 7 Minuten um 99,2% abgesenkt werden kann ( $1 - 0,5^7 = 0,992$ ). Der Vergleich der spezifischen Aktivitäten der verschiedenen Pd-Katalysatoren in Tab. 6.1 verdeutlicht große Unterschiede.

**Tabelle 6.1:** Spezifische Aktivität von Pd in verschiedenen Katalysatoren für die Reduktion von MCB; (T = (23 ± 2)°C; 0,1 MPa H<sub>2</sub>; c<sub>0, MCB</sub> = 5...50 ppm, Batchversuche unter Schütteln)

Katalysator	$A_{Pd} = V_{Lsg.}/(m_{Pd} \cdot \tau_{1/2})$ [l/(g · min)]
0,7...1,15% Pd in Silikonhohlfaser, Wandstärke = 1mm, d <sub>Pd-Cluster</sub> ≈ 5 nm	0,3...0,6
0,5% Pd auf Y-Zeolith, 3 mm Pellets, d <sub>Cluster</sub> ≈ 2...50 nm	0,6
0,5% Pd auf Y-Zeolith, pulverisiert	3,6
0,5% Pd auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Eggshell-Imprägnierung, 3 mm Pellets	1,0
0,5% Pd auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , pulverisiert	8,0
0,5% Pd auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , feinst pulverisiert, mit NaBH <sub>4</sub> aktiviert	100...300
Pd-Kolloide, durch in-situ-Reduktion von Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ca. 500

Eine Pulverisierung pelletierter Katalysatoren erhöht die spezifische Aktivität um einen Faktor von 6...8. Eine starke Aktivitätserhöhung wurde auch durch Aktivierung (Nachreduktion) des kommerziellen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit Natriumborhydrid erreicht. Die auf diesem Weg erzielte hohe Aktivität ist allerdings nicht dauerhaft stabilisierbar. Innerhalb weniger MCB-Reduktionszyklen verringerte sich A<sub>Pd</sub> wieder auf den Wert von H<sub>2</sub>-aktivierten Katalysatorproben. Die vergleichsweise geringe spezifische Aktivität des in Silikon eingeschlossenen Pd trotz geringer Clustergröße ist ein Sonderfall, zurückzuführen auf Intramembrantransportwiderstände oder das nichtwässrige Milieu, das die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit negativ beeinflussen könnte. Der Verlust an Katalysatoraktivität ist der Preis für den Schutz des Palladiums durch die Silikonmatrix. Jedoch ist die spezifische Aktivität des Membrangetragerten Palladiums mit der pelletierter Katalysatoren vergleichbar. Durch Membran- und Intrapellettdiffusion verursachte Transportlimitierungen liegen in der gleichen Größenordnung.

Die Hydrodechlorierung mit Pd-Kolloiden zeigt eindrucksvoll, wie hoch die „intrinsische“ Aktivität des Pd sein kann, wenn Transportlimitierungen weitgehend ausgeschaltet werden. Die spezifische Aktivität der Kolloidkatalysatoren ist mit Werten von bis zu 500 l/(g · min) außerordentlich hoch. Die verwendeten Pd-Kolloide wurden durch in-situ-Reduktion von Palladiumsalzen mit Wasserstoff erzeugt. Zur Aktivitätsbestimmung wurden Lösungen mit Pd-Konzentrationen von 0,1 bis 1 mg/l verwendet.

Die Verwendung von Pd-Kolloidkatalysatoren zur Grund- und Abwasserbehandlung ist nur in Suspension, nicht im Festbett möglich, womit das Problem der Pd-Rückgewinnung oder -Rückhaltung in Durchflussreaktoren auftritt. Aus ökonomischer Sicht ist eine Pd-Rückgewinnung aufgrund des relativ niedrigen aktuellen Preises von 4,85 €/g Pd (Stand Januar 2004) nicht zwingend notwendig.

Die Katalysatorkosten würden bei einer Pd-Konzentration von 0,1 mg Pd pro Liter Grundwasser und der vollen Ausnutzung der ermittelten spezifischen Aktivität von

500 l/(g · min) ca. 0,5 € betragen. Palladium ist aber als Schwermetall mit toxischen Eigenschaften zu betrachten, weshalb ein Eintrag ins Grundwasser nicht tolerierbar erscheint.

Um die hohe katalytische Aktivität von Pd-Kolliden ohne zusätzliche Verunreinigung der behandelten Wässer ausnutzen zu können, erproben wir gegenwärtig gemeinsam mit einer Arbeitsgruppe im Forschungszentrum Karlsruhe ein neues Konzept, das auf der Magnetoseparation ferromagnetischer Teilchen beruht. Dazu wird Pd auf ferromagnetischen Fe-Kolloiden abgeschieden (s. Ausblick).

## 6.4 Ausblick

### **Kombinationsverfahren**

Ein Schwerpunkt unserer zukünftigen Arbeit besteht in der Weiterentwicklung unseres Kombinationsverfahrens, um möglichst flexibel hochkontaminierte und variabel zusammengesetzte Wässer behandeln zu können. Unser Ziel ist es, durch ergänzende Verfahrensschritte den bestehenden Prozess so zu komplettieren, dass ein noch breiteres Spektrum an kontaminierten Grund- und Abwässern behandelt werden kann.

### **Magnetoseparation palladierter Kolloidkatalysatoren**

Ein weiterer Fokus unserer Forschungen liegt auf der Entwicklung eines Verfahrensschrittes zur Abscheidung kolloidalen Palladiums aus Abwässern. Wie in Kap. 4.3 erläutert, macht der Einsatz der hochaktiven Pd-Kolloidkatalysatoren zur CKW-Reduktion in Grund- und Abwässern deren anschließende Abscheidung aus dem behandelten Wasser nötig. An der Entwicklung der dazu notwendigen Technologie werden wir gemeinsam mit dem Forschungszentrum Karlsruhe im Rahmen des Helmholtz-Programms „Nachhaltigkeit und Technik“ arbeiten.

Die Grundidee besteht in der Erzeugung von Pd-Clustern auf kolloidalen, ferromagnetischen Trägermaterialien. Dabei soll die hohe spezifische Aktivität des Pd als Folge minimierter Stofftransportwiderstände erhalten bleiben. Dies schließt mikroporöse Träger a priori aus. Die Abscheidung des Pd erfolgt im einfachsten Fall spontan beim Kontakt zwischen gelöstem Pd und metallischem Eisen. Der Eisenträger kann durch anaerobe Korrosionsprozesse selbst als Wasserstoffdonator dienen. Aus reaktionstechnischen Gründen sollte der Katalysereaktor als Strömungsrohr oder als Kaskade von Rührkesseln ausgelegt werden. Am Reaktorausgang werden Pd/Fe-Kolloide durch Magnetoseparation aus dem Wasserstrom abgetrennt und recycelt.

Das kritische Problem der Langzeitstabilität von Pd-Katalysatoren, an dem bisher ihr Einsatz im technischen Maßstab häufig gescheitert ist, wird auf diese Weise nicht gelöst, aber umgangen. Kolloidale Pd-Katalysatoren müssen nur noch für kurze Reaktionszeiten (wenige Minuten) ihre hohe spezifische Aktivität entfalten. Nach

ihrer Abtrennung aus dem Wasserstrom ist eine physikalische (z. B. durch Ultraschallbehandlung) oder chemische Reaktivierung des Katalysators (z. B. durch Oxidation von adsorbierten Schwefelverbindungen) möglich, bevor er erneut in den kontaminierten Wasserstrom eingespeist wird.

Eine weitere verfahrenstechnische Vereinfachung zielt auf den Einsatz von Ameisensäure an Stelle von gasförmigem Wasserstoff. Am Ende der Entwicklung könnte ein einfaches technisches Verfahren stehen, bei dem geringe Konzentrationen zweier flüssiger Agenzien – Ameisensäure und Pd-haltige Katalysatorsuspension – optimal in den zu behandelnden Wasserstrom dosiert werden, der mit hoher Geschwindigkeit (→ geringer äußerer Stofftransportwiderstand) einen leeren Rohrreaktor passiert. Am Ausgang des Reaktors wird der ferromagnetische Katalysator abgetrennt, ggf. reaktiviert und erneut eingesetzt. Durch die um zwei bis drei Größenordnungen höhere spezifische Aktivität von kolloidalem Pd im Vergleich zu Trägerkatalysatoren in Festbettreaktoren wird der neuartige Reaktor kleiner und der Pd-Einsatz geringer sein als nach dem bisherigen Stand der Technik.

Die entscheidenden zu lösenden Aufgaben sind die Erzeugung, Stabilisierung und das Handling von kolloidalen, ferromagnetischen Pd-Katalysatoren im Zusammenspiel mit Ameisensäure in neutralem oder leicht saurem Milieu. Die Verwendung von kolloidalem Eisen und bimetallicen Reagenzien (z. B. Pd/Fe) zur reduktiven Dechlorierung sind aus der aktuellen Literatur bekannt (ZHANG 2003, KOPINKE et al. 2004 b). Die Kombination von katalytisch hochwirksamen Kolloiden mit der Magnetoseparationstechnik zur Wasserreinigung ist unseres Wissens neu und besitzt ein beachtliches Innovationspotenzial.

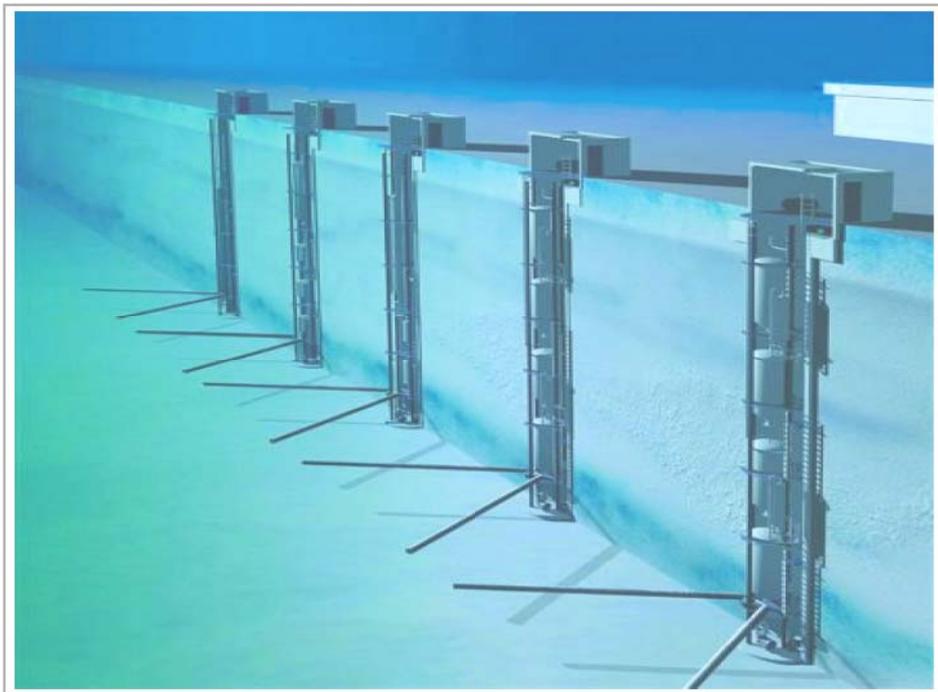
## Literatur

- FRITSCH, D. 2001: Schlussbericht und Ergebnisbericht für 2001 zum FuE-Vertrag Nr. RA-1070 "Elektrochemie und Membran-gestützte Katalysatoren", GKSS Forschungszentrum, Institut für Chemie.
- KÖHLER, R. 1999: Elektrochemische und katalytische Dechlorierung von Chlor-kohlenwasserstoffen im Grundwasser, Dissertation, Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (UFZ-Bericht Nr. 5/2000).
- KOPINKE, F.-D., MACKENZIE, K., ROLAND, U., KÖHLER, R., WEIß, H., FRITSCH, D. 2001: "Verfahren zur reduktiven Dehalogenierung von organischen Halogenverbindungen in Wässern und Membran-gestützte Edelmetall-Katalysatoren"; Offenlegungsschrift DE 199 52 732 A 1, 10.5.2001.
- KOPINKE, F.-D., MACKENZIE, K., KÖHLER, R., BATTKE, J. 2003 a: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Projektverbund SAFIRA – Teilprojekt B 3.1; "Reduktive Dechlorierung von Chloraromaten mit elektrochemischen Methoden und Membran-gestützten Katalysatoren zur in-situ-Behandlung von kontaminierten Grundwässern"; Berichtszeitraum: 1.7.1999-30.6.2002; Förderkennzeichen des BMBF: 02WT9940/9.
- KOPINKE, F.-D., KÖHLER, R., MACKENZIE, K. 2003 b: "Catalytic Hydrodechlorination of Groundwater Contaminants in Water and in the Gas Phase using Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"; Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 44, pp 15-24.

- 
- KOPINKE, F.-D., MACKENZIE, K., KÖHLER, R., GEORGI, A. 2004 a: „Alternative sources of hydrogen for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in water on Pd catalysts“, J. Appl. Cat. A, subm. 11/2003.
- KOPINKE, F.-D., WEIß, H., GEORGI, A. 2004 b: Letter to the Editor on: Zhang, W.-X. 2003; J. Nanoparticle Res. 5, 323-332, J. Nanoparticle Res., in press.
- SCHWARZENBACH, R. P., GSCHWEND, D. M.; IMBODEN, D. M. 1993: Environmental Organic Chemistry, J. Wiley & Sons.
- SCHÜTH, C., KUMMER, N. A., WEIDENTHALER, C., SCHAD, H. 2004: Field application of a tailored catalyst for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater, Applied Catalysis B: subm.
- ZHANG, WEI-XIAN 2003: “Nanoscale iron for environmental remediation: An overview”, J. Nanoparticle Res. 5, 323-332.

Zusammenfassender Abschlussbericht -  
Projektverbund

**SAFIRA**



(Quelle: wda)

Herausgeber:  
Holger Weiß, Georg Teutsch, Birgit Daus

*UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH in der Helmholtz-Gemeinschaft,  
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig*