

7 GEWÄSSERSCHUTZ

6 MIKROORGANISMEN

5 GENETIK & ÖKOLOGIE

6 KIESABBAU

1 UFZ-ÜBERBLICK

5 UFERFILTRATE

5 KATALYSATOREN

3 ÖKOTOXIKOLOGIE

4 SCHWERMETALLE

4 GEOLOGIE

4 BUCHENWÄLDER

2 PROJEKTBEREICHE

2 ANALYTIK

3 BERGBAUFOLGE

3 SEKTIONEN

1 GENETIK

4 SOZIOLOGIE

5 LANDNUTZUNGSÄNDERUNG

2 KALTES PLASMA

3 ASTHMA-SENSOR

4 SUPER-BAKS

5 ORGANISATION

2 FAUSTREGELN

3 LINDAN

4 GEMEINSCHAFTS-EINRICHTUNGEN

1 EINFÜHRUNG

1 EINFÜHRUNG

2 BIOINDIKATOREN

1 EINFÜHRUNG



MIT NEUARTIGEN MEMBRANKATALYSA- TOREN GEGEN CKW IM GRUNDWASSER

Frank-Dieter Kopinke, Robert Köhler und
Katrin Mackenzie

Nach einer Studie von Teutsch und Grathwohl [1] von der Universität Tübingen sind in Deutschland 11 der 15 häufigsten Grundwasserkontaminanten chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW). Erschwerend kommt hinzu, dass die Persistenz von CKW im Grundwasser die anderer Schadstoffklassen deutlich übertrifft. Sie werden unter natürlichen Grundwasserbedingungen verhältnismäßig schlecht mikrobiologisch abgebaut und somit vom Grundwasserstrom über lange Strecken transportiert. Heute kennen wir für CKW die neben Methyltertiärbuthylether (MTBE) längsten Schadstoffzahlen im Grundwasser. Anfang der 90er Jahre sorgte ein Verfahren für Furore, das in Kanada von Gillham und Mitarbeitern [2] an der Universität Waterloo entwickelt wurde. Bei diesem passiven *in situ*-Verfahren wird Eisengranulat als Reduktionsmittel in den kontaminierten Grundwasserleiter eingebracht. Eisen ist umweltverträglich und preiswert. Die damit gefüllten »reaktiven Wände« sind in der Lage, über lange Zeiträume ohne Energiezufuhr oder Wartungsmaßnahmen CKW zu zerstören. Für leichte CKW kann die Dechlorierung mit Eisen bereits zu tolerierbaren Endprodukten (C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe) führen. Trichlorethylen wird beispielsweise stufenweise bis zum Ethylen reduziert. Allerdings reagieren niederchlorierte Zwischenprodukte, wie das hochtoxische Vinylchlorid, sehr langsam und verzögern damit die Geschwindigkeit des Reinigungsprozesses. Dennoch wären Eisenwände in vielen Fällen eine kos-

tengünstige und akzeptable Lösung für die Zerstörung chlorierter Grundwasserkontaminanten. Leider versagt Eisen als Reduktionsmittel vollständig für aromatische Chlorkohlenwasserstoffe, wie chlorierte Benzole oder Polychlorierte Biphenyle (PCB).

In der Sektion Sanierungsforschung des UFZ wurde eine Methode entwickelt, bei der ein neuartiger Palladiumkatalysator zur Reduktion aromatischer CKW im Grundwasser zur Anwendung kommt. Das ansonsten stark deaktivierungsgefährdete Palladium wird mit einer Polymermembran umhüllt, was den Katalysator resistent gegenüber ionischen Katalysatorgiften macht, das Ausbluten von Palladium auch über lange Betriebszeiten vollständig verhindert und darüber hinaus die Selektivität des Schadstoffabbaus verbessert.

Chlorbenzol im Bitterfelder Grundwasser

Die Spezifik des für SAFIRA ausgewählten Modellstandortes Bitterfeld besteht in einer großflächigen heterogenen Kontamination des Grundwassers mit den verschiedensten CKW, vor allem aber der Verbindung Chlorbenzol. Das in seinen Grundlagen zu entwickelnde Verfahren muss deshalb prinzipiell in der Lage sein, Chlorbenzol zu zerstören. Wünschenswert wäre eine vollständige Mineralisierung der CKW zu den Produkten Wasser (H₂O), Kohlendioxid (CO₂) und Salzsäure (HCl). Das ist für Chlorbenzol aerob mikrobiologisch prinzipiell möglich. Oxidative Abbauewege, ob mikrobiologisch oder abiotisch-chemisch, erfordern zum einen eine radikale Umstellung des Redoxpotentials in den meist anoxischen Grundwasseraquiferen, zum anderen können dabei unerwünschte chlorierte Zwischenprodukte entstehen. Eine Alternative dazu stellt die reduktive Dechlorierung dar, bei der selektiv nur das Chlor in den CKW durch Wasserstoff ersetzt wird. Im allgemeinen verringert die Dechlorierung die Toxizität eines Schadstoffes und erleichtert seinen biologischen Abbau. Im Falle des Chlorbenzols kann die Dechlorierung jedoch nur in Verbindung mit einem nachfolgenden biologischen Abbau des Benzols betrachtet werden, da dieses ökotoxikologisch betrachtet bedenklicher ist. Deshalb wird eine Kombination von schnellen chemisch-physikalischen Methoden zur Dechlorierung mit einer mikrobiologischen *in situ*-Nachreini-



Bild 1: Reaktoren im Brunnen III (Grafik: Webster Design Atelier, Halle)

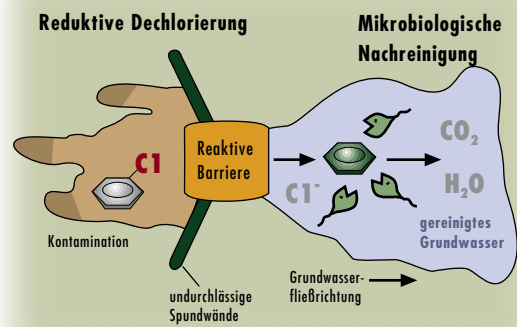


Bild 2: Schadstofffahne im Grundwasser (Draufsicht). Die mikrobiologische Nachreinigung setzt ein im Abstrombereich eines in situ-Reaktors in einer sogenannten Funnel&Gate-Anordnung



Bild 3: Membrangeschützte Katalyse im Labormaßstab (Foto: Norma Neuheiser, UFZ)

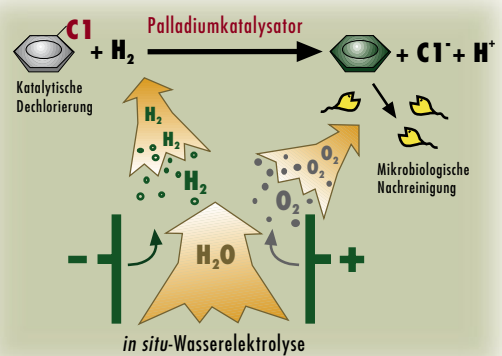


Bild 4: Dechlorierung von Chlorbenzol mit Pd-Katalysatoren, Wasserstoffbereitstellung durch Wasserelektrolyse. Der Überschussauerstoff kann in einer Nachreinigungsstufe gut verwertet werden.

gung des Grundwassers angestrebt. Die reduktive Dechlorierung kann in einem unterirdischen Reaktor (Bild 1) stattfinden, in dessen Abstrombereich dann der mikrobiologische Abbau der chlorfreien Kohlenwasserstoffe erfolgt.



Katalytische Dechlorierung

Weltweit existiert noch keine *in situ*-taugliche Methode, um Chlorbenzol im Grundwasser zu dechlorieren. Aus chemischer Sicht ist Chlorbenzol einer der stabilsten CKW. Eine Alternative zur direkten Reduktion durch Elektronentransfer am Eisen (der für Chlorbenzol nicht anwendbar ist) stellt die Nutzung von Wasserstoff als Reduktionsmittel dar. An Edelmetallkatalysatoren wie Palladium wird Wasserstoff gespeichert und aktiviert. Der aktivierte Wasserstoff ist dann in der Lage, CKW schnell und komplett zu dechlorieren. Die chemische Reaktion verläuft hier nach einem anderen Mechanismus – als Hydrogenolyse. Palladium ist relativ teuer (circa 20 DM pro Gramm), doch wird der Preis durch eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit und eine lange Standzeit von geschützten Katalysatoren ausgeglichen.

Der Wasserstoff sollte so einfach wie möglich bereitgestellt werden. Beispielsweise kann Wasserstoff vor Ort elektrochemisch direkt aus dem Grundwasser durch Wasserelektrolyse erzeugt werden. Diese Variante gestattet im Unterschied zur Eisenbarriere eine Steuerung der Vorgänge im unterirdischen Reaktor. Es werden keine Chemikalien ins Grundwasser eingebracht, und der stets als Koppelprodukt der Wasserelektrolyse anfallende Sauerstoff kann für nachfolgende biologische Abbaustufen im Aquifer genutzt werden (Bild 4).

Ein Nachteil von Pd-haltigen Reagenzien besteht in der großen Empfindlichkeit des ungeschützten Palladiums gegenüber Katalysatorgiften. Bereits sehr geringe Mengen an Schwermetallionen oder Schwefel in Form von Sulfid reichen aus, um die Katalysatoraktivität vollständig zu inhibieren.

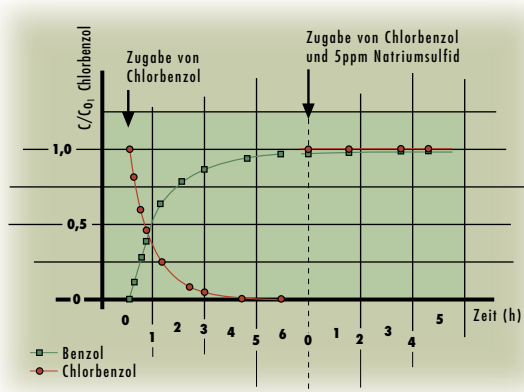


Bild 5: Dechlorierung von Chlorbenzol mit Pd auf Al_2O_3 (Links: Die Reaktion verläuft optimal. Rechts: Der Katalysator wurde durch Spuren von Natriumsulfid »vergiftet«)

Sowohl Pd auf Aluminiumoxid (Al_2O_3) als auch Pd auf Aktivkohle werden in Gegenwart der ionischen Schwefelverbindungen Natriumsulfit oder Natriumsulfid vergiftet. Bild 5 zeigt, wie drastisch sich geringe Mengen des Katalysatorgiftes Sulfid auf die Aktivität eines kommerziellen Palladiumkatalysators (Pd auf Al_2O_3) auswirken. In sulfathaltigen Grundwässern besteht unter bestimmten Bedingungen die Gefahr der mikrobiellen Sulfatreduktion. Hinzu kommt, dass anorganische Ablagerungen aller Art zur Blockierung der Katalysatoroberfläche führen können. Feldversuche mit handelsüblichen Pd-Katalysatoren einer Forschergruppe an der Stanford Universität haben gezeigt, dass diese Befürchtungen durchaus berechtigt sind [3]. Innerhalb weniger Stunden verlor ihr Katalysator 50% seiner Anfangsaktivität. Man braucht also eine Möglichkeit, die enorme Aktivität der Edelmetallkatalysatoren auch unter Grundwasserbedingungen nutzen zu können; das Palladium muss konsequent vor Katalysatorgiften geschützt werden.

Schutz des Katalysators durch eine Polymermembran

Am Umweltforschungszentrum wurden in Zusammenarbeit mit der GKSS in Geesthacht neuartige Katalysatorsysteme entwickelt, bei denen das Edelmetall mit einer Polymermembran geschützt wird [4]. Die reaktiven Palladiumcluster können entweder direkt in einer Membran erzeugt oder fertige kommerzielle Katalysatoren mit einer Membranhülle überzogen werden.

Diese Schutzschicht muss für CKW und Wasserstoff durch-

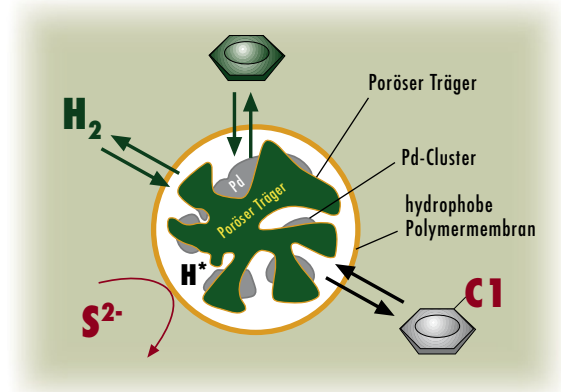


Bild 6: Schutz eines Katalysatorkorns durch eine Polymerhülle

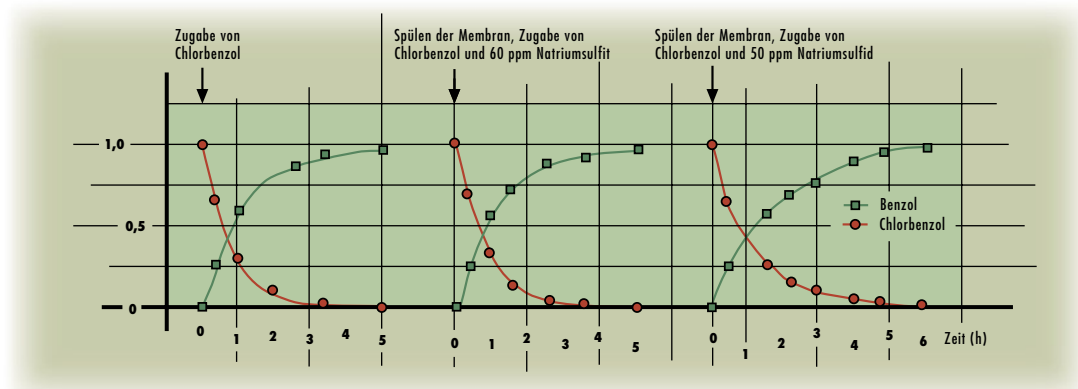


Bild 7: Dechlorierung von Chlorbenzol mit einem Pd-Membrankatalysator (Links: Die Reaktion verläuft optimal. Mitte: Die Reaktion verläuft ungestört trotz Anwesenheit von Natriumsulfit. Rechts: Minimale Verzögerung der Reaktion durch Natriumsulfit)

lässig und für anorganische Ionen – die Katalysatorgifte – weitgehend undurchlässig sein (Bild 6). Mit nichtporösen, hydrophoben Polymermembranen sind diese Forderungen prinzipiell erfüllt. Als Schutzhülle wurde vorzugsweise Polydimethylsiloxan (PDMS) gewählt. Dieses Silicon ist hydrophob (wasserabweisend), verhindert also den Durchtritt von ionischen Katalysatorgiften und ist gut passierbar für Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und die Reaktionsprodukte der Dechlorierung.

Im Labormaßstab verliefen die Experimente mit verschiedenen Ausführungsformen membran-geschützter Katalysatoren erfolgreich und vielversprechend. Diese neuartigen Katalysatoren zeigen eine hinreichend hohe Dechlorierungsaktivität und Resistenz gegenüber ionischen Katalysatorgiften. Die Geschwindigkeit der Dechlorierungsreaktion verringert sich jedoch gegenüber ungeschützten Systemen durch die zusätzliche Transportbarriere Membran. Das ist der Preis, den man für die Erhöhung der Standfestigkeit zahlen muss. Bild 7 zeigt, dass das System selbst durch hohe Konzentrationen an Natriumsulfit nicht beeinträchtigt wird. Im dargestellten Laborbeispiel bot die Polymermembran auch einen hinreichenden Schutz gegen sulfidischen Schwefel als Katalysatorgift. Sulfid liegt aber (abhängig vom pH-Wert der Lösung) im Gleichgewicht mit Hydrogensulfid und freiem Schwefelwasserstoff vor. Eine hydrophobe Membran wird a priori nicht in der Lage sein, auf die Dauer die Permeation von gelöstem Schwefelwasserstoff ($[H_2S]_{\text{aqu}}$) zu verhindern. H_2S und der CKW sind beide hydrophob, beide sind ungeladen und vergleichbar groß, so dass die Polymerschicht nicht zwischen beiden Verbindungen unterscheiden kann. Aus diesem Grund

muss man nach anderen Wegen zur Bindung von H_2S suchen. Sulfid bildet mit einer Vielzahl von Metallionen schwerlösliche Salze. Für eine *in situ*-Anwendung im Aquifer kommt das toxikologisch unbedenkliche Eisen als Fällungsgagens in Betracht. Eisen erfüllt sogar eine Doppelfunktion: An der Eisenoberfläche werden aliphatische CKW dechloriert und Sulfidionen als schwerlösliche Eisensalze ausgefällt. Das Chlorbenzol wird dann am geschützten Palladiumkatalysator dechloriert. Mit diesem Konzept sollte die Langzeitstabilität der neuen membran-geschützten Katalysatoren gewährleistet werden.

Membrankatalysatoren im Grundwasserleiter

Bild 9 zeigt das Grundschemata eines Membranreaktors, bei dem die katalytisch aktive Membran in Form einer Hohlfa-



Bild 8: Flachmembrankatalysatoren, Palladium in Silikon (Foto: Norma Neuheiser, UFZ)

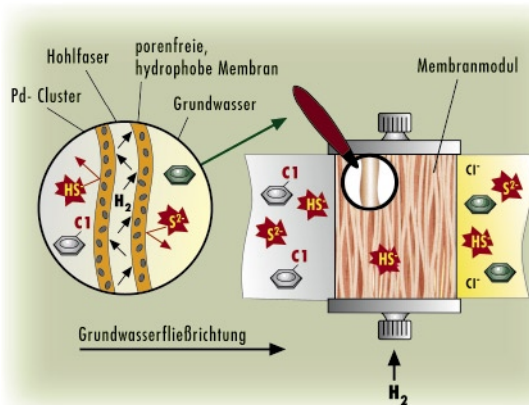


Bild 9: Schema eines Membranreaktors

ser angeordnet ist. Dieses Reaktorkonzept zur *in situ*-Grundwasserreinigung wird derzeit am Modellstandort Bitterfeld in einer Pilotanlage getestet. Dazu werden zwei mit Membrankatalysatoren bestückte Reaktormodule (siehe Bild 10) in einer Tiefe von circa 20 Metern mit Originalgrundwasser gespeist und auf ihre Langzeitstabilität geprüft. Die Versorgung des Membranmoduls erfolgt wahlweise durch eine externe Wasserstoffquelle oder *in situ* durch die Elektrolyse des Grundwassers.

Das Konzept der Grundwasserreinigung mit membran-geschützten Dechlorierungskatalysatoren wurde vom UFZ als Patent angemeldet. Während der neuartige Katalysator gegenwärtig im Feldversuch auf seine Langzeitstabilität hin getestet wird, laufen gleichzeitig im Labor Untersuchungen, bei denen der Membrankatalysator auf Aktivität und Selektivität im Vergleich zu bekannten, kommerziellen Katalysatorsystemen geprüft wird.

Die spezifische Aktivität des Palladiums in der Silikonmembran ist sehr hoch. Die Raum-Zeit-bezogene Aktivität



Bild 10: Membranmodul (wird derzeit vor Ort in Bitterfeld getestet; 60 m Silikonschlauch, 4,75 g Pd)

der Membrankatalysatoren liegt wegen der zusätzlichen Transportwiderstände erwartungsgemäß unter der herkömmlicher Trägerkatalysatoren. Interessante Befunde liefern die Membrankatalysatoren, wenn man Produktelektivitäten betrachtet. Dazu zwei Beispiele:

Bringt man konventionelle Palladiumkatalysatoren in einen Grundwasserleiter, so können am Palladium neben den Chlorkohlenwasserstoffen auch andere reduzierbare Grundwasserinhaltsstoffe reagieren. Im Falle von Nitrat ist das eine unerwünschte Nebenreaktion. Nitrat wird am Palladium zu molekularem Stickstoff und Ammoniumionen umgesetzt (Bild 11). Die Grenzwerte für den zulässigen Gehalt an Ammoniumionen im Trinkwasser sind deutlich niedriger als die für Nitrationen. Ist das Palladium durch eine Polymermembran geschützt, gelangt das ionische Nitrat gar nicht an die Palladiumoberfläche und passiert damit ungestört den Reaktor – das unerwünschte Nebenprodukt Ammonium wird nicht gebildet. Das Reduktionsmittel Wasserstoff wird somit ausschließlich für die gewünschte Dechlorierung verwendet.

Ein weiteres Beispiel für einen positiven Effekt der Membrankatalysatoren ist die Reduktion mehrfach chlorierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe. In der Regel erfolgt die Dechlorierung schrittweise. Dabei können weniger chlorierte Zwischenprodukte entstehen, die entweder stark toxisch sind (z.B. Vinylchlorid aus Trichlorethylen) oder deren weitere Reaktionsgeschwindigkeit drastisch sinkt. So können aus Tetrachlorkohlenstoff Chloroform und Methylchlorid gebildet werden. Chloroform reagiert an Pd-Katalysatoren um mehr als eine Größenordnung langsamer als Tetrachlorkohlenstoff, Methylchlorid überhaupt nicht mit messbarer Geschwindigkeit. Wie in Bild 12 ge-

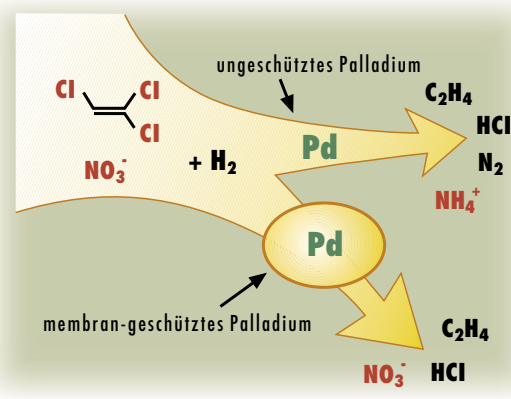


Bild 11: Dechlorierung von Trichlorethylen mit Pd-Katalysatoren (Oben: Am ungeschützten Pd wird auch Nitrat reduziert zu N₂ und Ammonium-Ionen. Unten: Die Polymermembran verhindert die Reaktion von Nitrat)

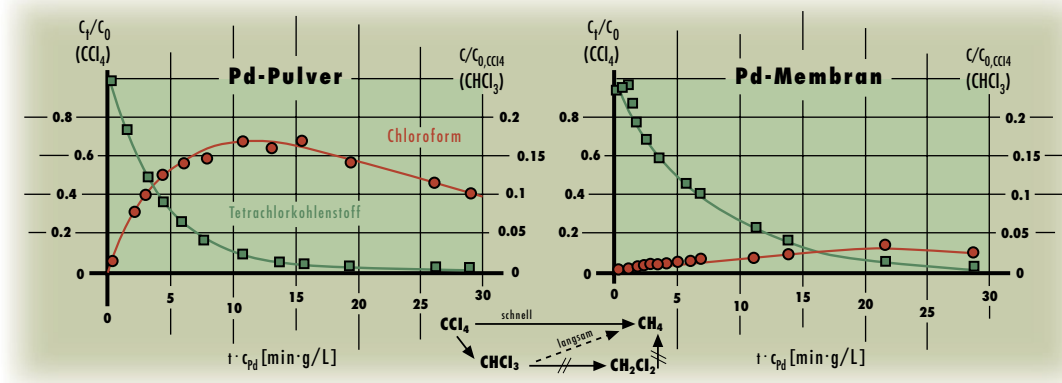


Bild 12: Dechlorierung von Tetrachlorkohlenstoff (Links: Rund 17% des CCl_4 werden zu Chloroform reduziert, das nur sehr langsam weiterreagiert. Rechts: Am neuen Membrankatalysator entsteht nur wenig unerwünschtes Chloroform.)

zeigt ist, dominiert an Palladium die vollständige Hydrodechlorierung von Tetrachlorkohlenstoff zu Methan. Dieser Reduktionsweg verläuft in einem Zug, ohne die Freisetzung von Zwischenprodukten. Auf einem zweiten Reaktionsweg wird auch Chloroform gebildet, das seinerseits wiederum in einem Zug zum Methan weiterreagiert. Die zweite Reaktionsstufe, die Umsetzung des Chloroforms, bestimmt allerdings die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses. Beim konventionellen Palladiumkatalysator (z.B. Pd-Pulver) werden rund 17% des Ausgangsstoffes über den sequentiellen Weg abgebaut, was man anhand der Chloroformkonzentration (rote Kurve) beobachten kann. Im rechten Diagramm zeigt Bild 12 den Konzentrationsverlauf für Chloroform während der Dechlorierung mit membran geschützten Palladiumkatalysatoren. Die Abnahme des Tetrachlorkohlenstoffs (grüne Kurve) verläuft nicht wesentlich langsamer als beim ungeschützten Katalysatorsystem, aber nur circa 2,5% des Schadstoffs werden in Chloroform umgewandelt; was den Gesamtprozess bis zur Unterschreitung einer tolerierbaren CKW-Restkonzentration verkürzt. Die gezeigten Beispiele sollen verdeutlichen, dass bei der Wahl des Katalysators nicht ausschließlich seine Aktivität betrachtet werden kann, sondern auch Produktselektivitäten und Langzeitstabilität eine wichtige Rolle spielen. Die neuartigen Katalysatoren bieten Schutz vor ionischen Katalysatorgiften und der Erosion des Edelmetalls. Die Frage eines möglichen ‚Biofouling‘, das unerwünschte Aufwachsen von Biofilmen auf der Membranoberfläche, wird in Langzeitexperimenten unter Feldbedingungen geprüft.

Literatur

- [1] Teutsch, G., Grathwohl, P. 1997: Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser, Universität Tübingen, Geologisches Institut, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Technischer Bericht IAG 11/97.
- [2] Gillham, R.W., O'Hannesin, S. F. 1994: Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, Ground Water, 32(6), 958-967.
- [3] McNab, W. W., Ruiz, R. 1998: Palladium-Catalyzed Reductive Dehalogenation of Dissolved Chlorinated Aliphatics using Electrolytically-Generated Hydrogen, Chemosphere, 37, 925-936.
- [4] Köhler, R. 1999: Elektrochemische und katalytische Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen im Grundwasser, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik.



English Abstract

With a new type of membrane catalyst against CHCs in groundwater

Frank-Dieter Kopinke, Robert Köhler und
Katrin Mackenzie

According to a study performed by Teutsch & Grathwohl (1997) at the University of Tübingen, 11 of the 15 most common groundwater contaminants are chlorinated hydrocarbons (CHCs). To make matters worse, the persistence of CHCs in groundwater is significantly higher than that of other groups of contaminants. They are relatively poorly microbiologically degradable under groundwater conditions, and are therefore transported over long distances. We now know that CHCs exhibit the statistically longest pollutant plumes in groundwater.

At the beginning of the 1990s, a method developed by Gillham & co-workers (1994) at the University of Waterloo in Canada caused worldwide interest. In this passive *in situ* process, granular metallic iron is introduced into the contaminated groundwater stream, where it acts as a reducing agent. Iron is environmentally acceptable and relatively inexpensive. These »reactive barriers« are capable of destroying CHCs over long time periods without maintenance. For light CHCs, dechlorination with iron can already lead to tolerable end-products (C_1 and C_2 hydrocarbons). For example, trichloroethylene is reduced step-by-step to ethylene. However, lightly-chlorinated intermediates such as the toxic vinyl chloride react very slowly and thus reduce down the reaction rate of the whole process. In principle, the iron barriers (»rusty walls«) would be an acceptable solution for the destruction of chlorinated groundwater contaminants. Unfortunately, iron fails completely as a reducing agent for aromatic CHCs, such as chlorinated benzenes or PCBs.

At the UFZ's Department of Remediation Research, a method has been developed in which a new type of palladium catalyst for the reduction of aromatic CHCs in groundwater is being tested. The palladium, which would otherwise be rapidly deactivated under groundwater conditions, is enclosed in a polymer membrane, which makes the catalyst resistant to ionic catalyst poisons and improves the pollutant degradation selectivity.