

8.1 Arbeiten zur elektrochemischen Dechlorierung von Chlorbenzenen im Grundwasser

F.-D. KOPINKE, K. MACKENZIE, R. KÖHLER

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

Ein Teilziel des SAFIRA-Projektes ist die Erkundung neuer Technologien für die *in situ*-Sanierung von mit CKW kontaminierten Grundwässern. Die Spezifik des für SAFIRA ausgewählten Modellstandortes Bitterfeld besteht in einer Kontamination des Grundwassers mit der Verbindung Chlorbenzen. Das in seinen Grundlagen zu entwickelnde Verfahren muß deshalb prinzipiell in der Lage sein, Chlorbenzen zu zerstören. Wünschenswert wäre eine vollständige Mineralisierung zu den Produkten H_2O , CO_2 und HCl . Der erste Schritt dafür könnte die reduktive Dechlorierung zu Benzen und HCl sein. Im allgemeinen verringert die Dechlorierung die Toxizität eines Schadstoffes und erleichtert seinen biologischen Abbau. Für leichte CKW führt die Dechlorierung bereits zu tolerierbaren Endprodukten (C_1 - und C_2 -KW). Im Falle des Chlorbenzens kann die Dechlorierung jedoch nur in Verbindung mit einem nachfolgenden biologischen Abbau des Benzens betrachtet werden.

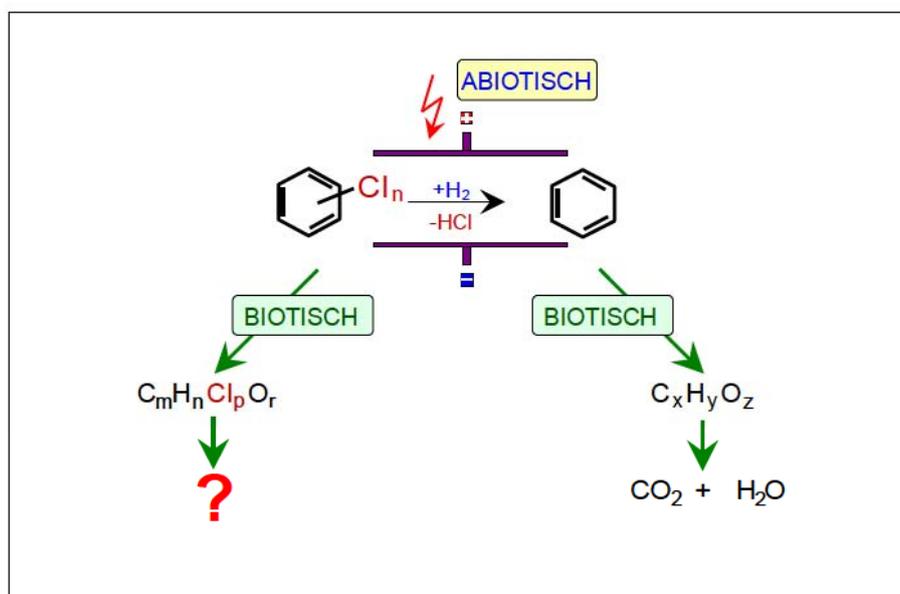


Abb. 1: Biotische und abiotische Wege zum Abbau von Chlorbenzenen

Stand der Erkenntnis und der Technik

Der Grundgedanke unserer Arbeiten besteht darin, den zur reduktiven Dechlorierung benötigten Wasserstoff in situ elektrochemisch zu erzeugen. Diese Variante gestattet im Unterschied zur Eisenbarriere eine Steuerung der Vorgänge im Reaktor. Es werden keine Chemikalien ins Grundwasser eingebracht. Der stets als Koppelprodukt der Wasserelektrolyse anfallende Sauerstoff könnte für nachfolgende biologische Abbaustufen im Aquifer genutzt werden.

Kohlenstoff als Katodenmaterial bietet neben anderen Vorteilen (Verfügbarkeit, niedriger Preis, chemische Resistenz, relativ hohe Wasserstoffüberspannung) die Möglichkeit, durch Adsorption die abzubauenen organischen Verbindungen an der Elektrodenoberfläche aufzukonzentrieren und so die Effizienz von elektrochemischen Reaktionen zu steigern.

Aus chemischer Sicht ist Chlorbenzen einer der stabilsten CKW. Es besitzt das niedrigste Reduktionspotential in der Reihe der aromatischen CKW (Tabelle 1).

Tabelle 1: Reduktionspotentiale einiger CKW ($E_{1/2}$ in V vs. SCE) für den Einelektronenübergang zum Radikalanion [1-3]

Chlorbenzene		Chlorbiphenyle		Chlor-naphthaline			
n_{Cl}	$-E_{1/2}$	n_{Cl}	$-E_{1/2}$	n_{Cl}	$-E_{1/2}$		$-E_{1/2}$
0	-	0	2,76	0	2,55	1,1-DCE	2,5
1	2,79			1	2,33	TCE	2,25
2	2,55 ¹⁾	2	2,30 ¹⁾	2	2,15 ¹⁾	PCE	2,0
3	2,35 ¹⁾	3	2,20 ¹⁾	3	1,90 ¹⁾	Trichlorphenol	1,82
4	2,15 ¹⁾					Chloroform	1,68
5	1,92					Tetrachlorkohlenstoff	0,78
6	1,67	10	1,76	8	1,29	$H^+ \rightarrow H\cdot$	-2,75 ²⁾

¹⁾Mittelwert für verschiedene Isomere, ²⁾pH = 7,0

Man kann davon ausgehen, daß Methoden, die in der Lage sind, Chlorbenzen zu reduzieren, auch auf andere CKW übertragbar sind. Der Einelektronenübergang vom Molekül zum Radikalanion ist in vielen Fällen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer elektrochemischen Reduktion. Deshalb

liefert die Betrachtung von Halbstufenreduktionspotentialen ($E_{1/2}$ in Tabelle 1) einen nützlichen Hinweis auf die praktische Umsetzbarkeit einer Reaktion (kinetischer Aspekt) [4]. Aus thermodynamischer Sicht ist jedoch die freie Reaktionsenthalpie (ΔG_R) der vollständigen Reduktion ($2\text{H}^+_{\text{aq}} + \text{R-Cl}_{\text{aq}} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{R-H}_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$) in wäßriger Phase das entscheidende Kriterium. Unter Einbeziehung umweltrelevanter Bedingungen ($\text{pH} = 7$ und $c_{\text{Chlorid}} = 10^{-3} \text{ M}$) kann man freie Reaktionsenthalpien in Reduktionspotentiale umrechnen gemäß $E^0_{\text{H}}(\text{W}) = -\Delta G_R/n \cdot F$ [4]. Die Reduktion von Protonen zu molekularem Wasserstoff besitzt unter diesen Bedingungen ein negatives Reduktionspotential von $-0,42 \text{ V}$ (vs. SHE), wohingegen die Reduktionspotentiale von aliphatischen CKW (PCE, Chloroform, TCE, DCE: $E^0_{\text{H}}(\text{W}) = 0,65$ bis $0,30 \text{ V}$) und Chlorbenzen ($0,64 \text{ V}$) positiv sind. Das bedeutet, daß die thermodynamische Triebkraft für die Reduktion von CKW in neutraler wäßriger Lösung viel größer ist als jene für die Wasserstoffbildung.

Bisher waren Versuche, Chlorbenzen in wäßrigem Medium zu reduzieren, überwiegend nicht erfolgreich [5, 6]. Lediglich bei Schmal et al. (TNO, Delft) finden sich Hinweise, wonach Trichlorbenzen an einer Kohlenstoff-Faser vollständig dechloriert werden soll (Stromausbeute $0,7\%$) [7, 8].

Eine Alternative zur direkten elektrochemischen Reduktion an der Katode stellt die Aktivierung von Wasserstoff an Palladium dar. Die chemische Reaktion verläuft hier nach einem anderen Mechanismus, als Hydrogenolyse an Stelle des direkten Elektronentransfers.

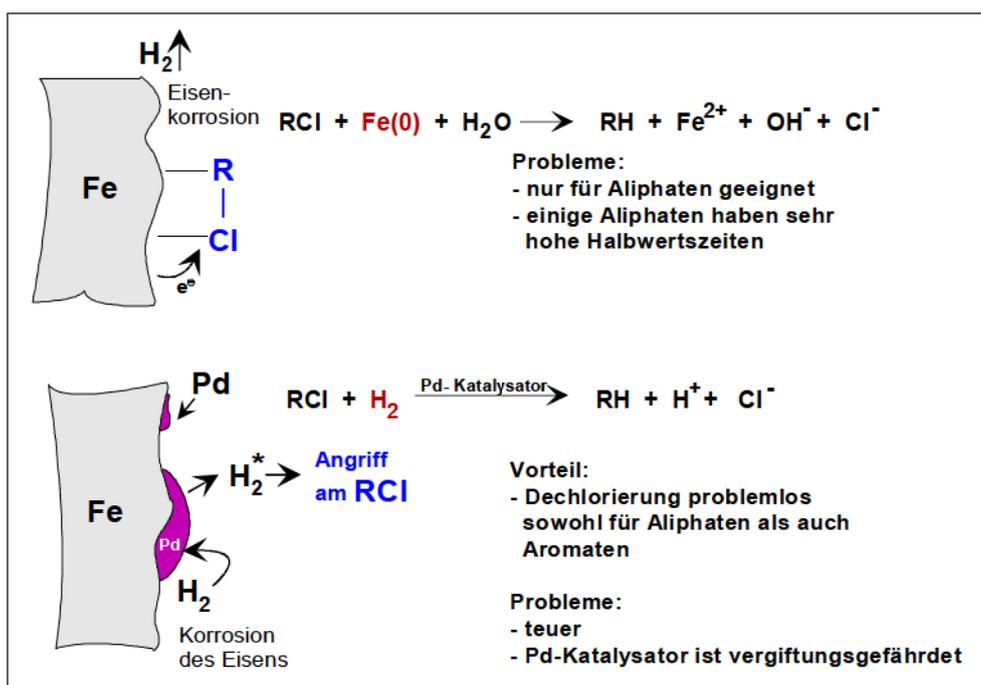


Abb. 2: Reaktionsmechanismen für die reduktive Dechlorierung von CKW

Die Hydrogenolyse ist auch auf chlorierte Aromaten anwendbar. Das Reduktionsmittel Wasserstoff kann dabei durch Korrosion eines unedlen Metalls (z.B. Eisen) oder elektrochemisch erzeugt werden. Nach Korte et al. [9] ist die unmittelbare Nachbarschaft zwischen dem reaktiven Zentrum (z.B. Palladium) und dem sorbierten Schadstoff an der Elektrodenoberfläche die entscheidende Voraussetzung für das Zustandekommen der chemischen Reaktion. Weder reine Kohlenstoffelektroden noch palladierte Eisenelektroden oder Katoden aus massivem Palladium zeigten eine nennenswerte Reduktionsaktivität für Chlorphenol. Auch Schüth und Reinhardt [10,11] beschreiben einen starken Einfluß des Trägermaterials auf die Dechlorierungsgeschwindigkeit an Pd-Kontakten.

Versuche mit palladiertem Eisen

Aus der Literatur ist bekannt, daß palladiertes Eisen ein sehr wirksames Dechlorierungsmittel ist. Seine Anwendung auf Chlorbenzen ist jedoch unseren Wissens bisher nicht beschrieben. Wir konnten zeigen, daß mit Fe/Pd ($\leq 0,5$ Ma-%) eine vollständige Dechlorierung von Chlorbenzen und anderen CKW innerhalb von 24 h Reaktionszeit im gerührten Batchversuch möglich ist (Abb. 3).

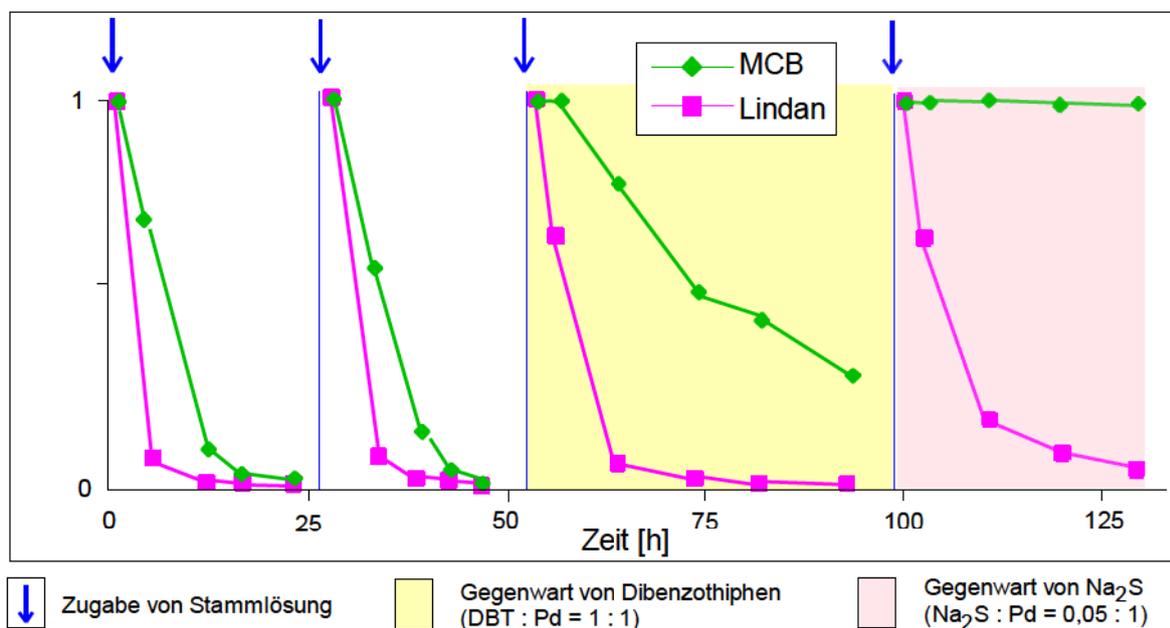


Abb. 3: Dechlorierung von Chlorbenzen an palladiertem Eisen im Batchversuch (400 mg Fe/Pd pro 100 ml Grundwasser mit 100 ppm Monochlorbenzen und 5 ppm Lindan; $1,1 \text{ m}^2 \text{ l}^{-1}$ 'Fe-Oberflächenkonzentration')

Dahmke [5] weist darauf hin, daß Batchversuche ein zu optimistisches Bild liefern können. In Säulenversuchen beobachtete er einen relativ schnellen Abfall der

Dechlorierungsaktivität, den er auf die Ablagerung mineralischer Niederschläge auf den Pd-Clustern zurückführt. Derartige Ablagerungen sind ein spezifisches Problem von Eisenbarrieren. Verwendet man eine andere Wasserstoffquelle als die Eisenkorrosion (z.B. in unseren Experimenten Wasserelektrolyse), sollte dieses Problem weniger kritisch sein.

Bei Versuchen zur gezielten Vergiftung des palladierten Eisens zeigte sich, daß bereits sehr geringe Mengen an Schwefel in Form von Sulfid ($n_{\text{Na}_2\text{S}} : n_{\text{Pd}} = 0,05$) ausreichen, um die Dechlorierung von Chlorbenzenen (Mono- bis Trichlorbenzen) vollständig zu inhibieren, während die Dechlorierung von Lindan weiterhin glatt verläuft (vgl. Abb. 4).

Das unterschiedliche Verhalten beider CKWs ist Ausdruck unterschiedlicher Reaktionsmechanismen: Lindan wird ebenso wie andere aliphatische CKW an der Eisenoberfläche dechloriert, während chlorierte Aromaten die Bereitstellung von aktiviertem Wasserstoff am Palladium benötigen. Dibenzothiophen als Beispiel für eine organische Schwefelverbindung wirkt weniger stark inhibierend als Sulfid. Selbst stöchiometrische Mengen an Dibenzothiophen (bez. auf Pd) verzögern nur die Dechlorierung von Chlorbenzen, können sie aber nicht vollständig unterbinden.

Versuche, mit Sulfid vergiftete Pd-Kontakte durch anodische Oxidation wieder zu reaktivieren ($\text{Pd}\cdots\text{S} \rightarrow \text{Pd} + \text{SO}_4^{2-}$), waren nicht erfolgreich. Vermutlich wird dabei die Oberfläche des Eisenkorns soweit oxidiert, daß sie nicht mehr als Reduktionsmittel zur Verfügung steht.

Ein Nachteil von Pd-haltigen Reagenzien besteht offensichtlich in der großen Empfindlichkeit des Palladiums gegenüber Katalysatorgiften. Ein Weg, diesen Nachteil zu überwinden, könnte darin bestehen, den Katalysator durch eine hydrophobe Ummantelung zu schützen (Abb. 4).

Diese Schutzschicht müßte für CKW und Wasser oder Wasserstoff durchlässig und für anorganische Ionen weitgehend undurchlässig sein. Mit nichtporösen Polymermembranen sollten diese Forderungen prinzipiell erfüllbar sein. Wir haben versucht, palladiertes Eisen durch Lösungsmittelfällung mit Polystyrol einzukapseln. Die Wasserstoffentwicklung in den so erzeugten Mikrokapseln ($\text{Fe}^0 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$) war jedoch schneller als der Verbrauch und der diffusive Abtransport des Wasserstoffs durch die Membranwände, so daß die Membranen nach kurzer Zeit barsten. Diese Probleme sollten jedoch prinzipiell lösbar sein.

Eine denkbare Alternative zur Erzeugung des Wasserstoffs *in den Mikrokapseln* wäre dessen elektrochemische Erzeugung im Grundwasserstrom. Der Wasserstoff würde dann ebenso wie die CKW an den Palladiumkontakt auf inertem Träger (statt Fe^0) durch Diffusion herantransportiert (Abb. 4).

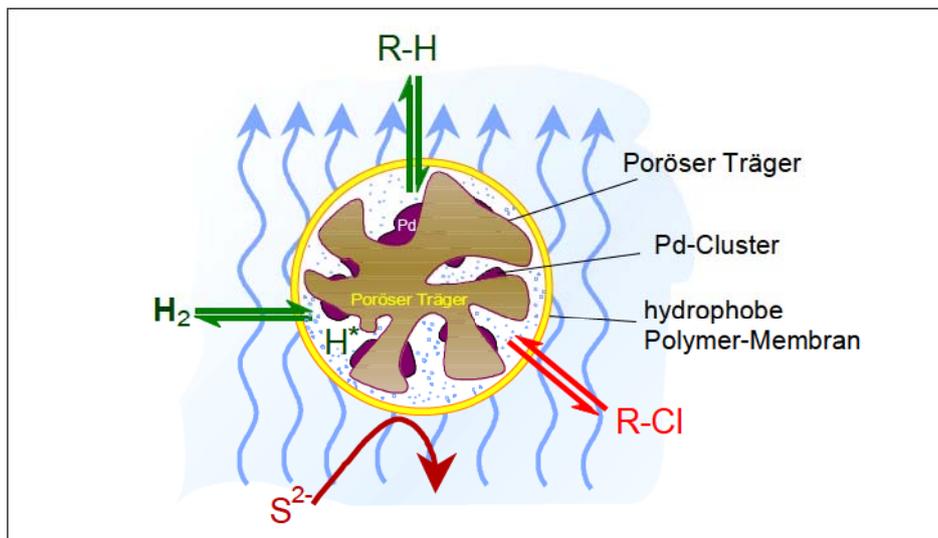


Abb. 4: Modellvorstellung zur Ummantelung von Pd-Trägerkatalysator mit einer hydrophoben Membran

Elektrochemische Dechlorierung

Grundsätzlich kann man zwei Ansätze zur elektrochemischen Dechlorierung unterscheiden: Systeme mit Palladium als Katalysator zur Wasserstoffaktivierung und solche ohne Palladium. Erstere sind Stand der Forschung, letztere für Chlorbenzen bisher nicht beschrieben (mit Ausnahme der Hinweise in [7] und [8]). Für Experimente mit Pd-haltigen Systemen haben wir u.a. die in Abb. 5 skizzierte Anordnung gewählt.

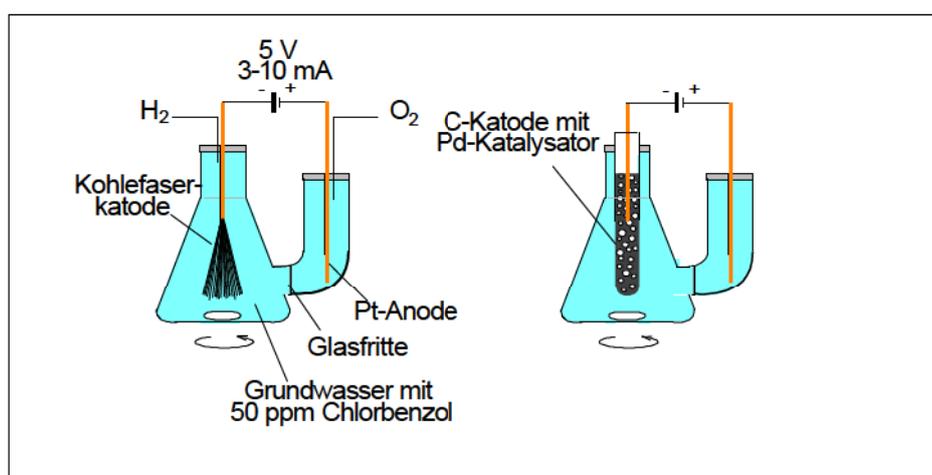


Abb. 5: Laborapparaturen zur elektrochemischen Dechlorierung von Chlorbenzen

Als Katode wurde ein Schüttbett aus gekörntem Elektrographit (EnViro-Gran der Fa. enViro-cell Umwelttechnik GmbH) oder Kohlenstoff-Fasern (KDK 8043, Fa. SGL Carbon Group, SGL Technik GmbH, Meitingen, $d \leq 10 \mu\text{m}$, BET-Oberfläche ca. $0,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) verwendet. Pd wurde entweder elektrochemisch auf der Kohlenstoffkatode abgeschieden oder als Trägerkatalysator (z.B. 5 % Pd auf Aktivkohle) dem Katodenmaterial beigemischt. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Varianten besteht darin, daß im ersten Fall das Pd auf Elektrodenpotential liegt, dagegen im zweiten Fall nicht leitend mit der Elektrode verbunden ist. In beiden Varianten liefert die Wasserelektrolyse molekularen Wasserstoff, der an der Pd-Oberfläche aktiviert wird. Die Konzentration an Chlorbenzenen im Elektrolyten (Bitterfelder Grundwasser) betrug bei diesen Versuchen 50 bis 150 ppm. In vielen Fällen konnte Chlorbenzenen vollständig abgebaut werden.

Abb. 6 zeigt einen typischen Konzentrations-Zeit-Verlauf für ein Gemisch aus Mono-, Di- und Trichlorbenzenen. Bis 450 h wurde die Konstanz der Chlorbenzenkonzentrationen ohne Elektrolyse gemessen, um Sorptions- und sonstige Verluste zu erfassen. Nach dem Starten der Wasserelektrolyse werden die Chlorbenzene innerhalb von ca. 50 h weitgehend abgebaut. Die blauen Pfeile markieren die erneute Zugabe des Chlorbenzengemisches, die braunen Pfeile den Beginn der Elektrolyse. Diese Sequenz läßt sich ohne Aktivitätsverlust mehrfach wiederholen.

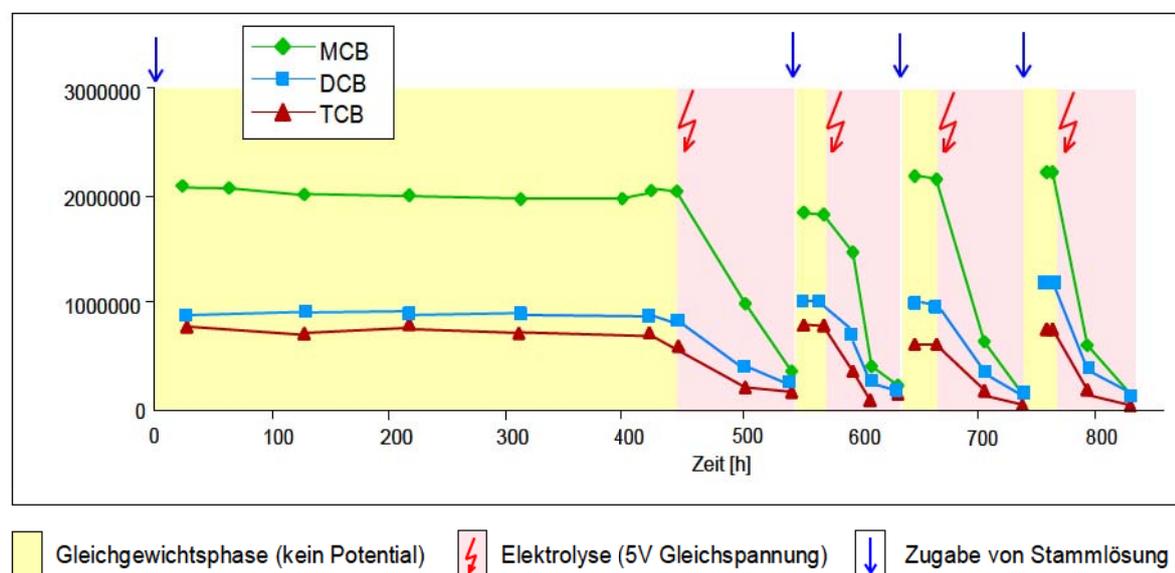


Abb. 6: Reduktive Dechlorierung von Chlorbenzenen ($c_0 = 100 \text{ ppm}$ MCB, 30 ppm DCB und 10 ppm TCB) an Pd (5 Ma-% auf 15 mg Aktivkohle) mit elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff (Katode: 150 mg Elektrographit, $U = 5 \text{ V}$, $I = 2 \text{ mA}$, Elektrolyt: 150 ml Grundwasser)

Als Reaktionsprodukte wurden nur Benzen und Chlorid (>90% der umgesetzten Chlorbenzene) nachgewiesen. Ähnliche Ergebnisse erhielten wir, wenn Pd auf unterschiedlichen Trägern (Aktivkohle, Ruß) als Pulver im Grundwasser frei suspendiert vorlag. Es ist bemerkenswert, daß die reduktive Dechlorierung an Pd, das direkt auf der Katodenoberfläche abgeschieden worden war, oft deutlich langsamer verlief als für Pd auf inertem Träger. Offenbar bedeuten die größere räumliche Nähe zwischen Wasserstoffzeugung und Wasserstoffaktivierung und das negative Katodenpotential nicht notwendigerweise einen Vorteil für die CKW-Hydrogenolysereaktion. Geringe Pd-Gehalte ($\ll 1$ Ma-%) führen zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten als hohe Pd-Gehalte. Dieser Befund ist wichtig für die praktische Anwendung Pd-haltiger Systeme und erklärt die negativen Ergebnisse von Heitz et al. [6], die mit hochpalladisierem Glaskohlenstoff als Katode (16 Ma-% Pd!) erhalten wurden und steht im Einklang mit den Befunden von Korte et al. [9], die mit sehr geringen Pd-Konzentrationen (<0,1 Ma-%) die besten Ergebnisse erzielt haben. Der vergleichsweise hohe Pd-Gehalt des von uns verwendeten Aktivkohlekontaktes (5 Ma-%) ist durch die hohe spezifische Oberfläche des Trägers (ca. 1000 gegenüber $0,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für unbehandelte C-Fasern) gerechtfertigt.

Eine Energiebilanz für die Laborexperimente unter noch nicht optimierten Reaktionsbedingungen führt zu einem spezifischen Energieverbrauch in der Größenordnung von $\leq 4 \text{ kJ l}^{-1}$ (95% Umsatz von 100 ppm Chlorbenzen). Dieser Wert entspricht einer adiabatischen Erwärmung des Grundwassers um ca. 1 K. Mit speziell präparierten Dünnschicht-Elektroden (palladierte A-Kohle auf Epoxy-Carbone) konnten Stromausbeuten bis 20% erreicht werden.

Für Experimente mit Pd-freien Systemen haben wir überwiegend Katoden aus Kohlenstoff-Fasern als loses Bündel in gerührten Batch-Ansätzen verwendet (Abb. 5). Als Elektrolyt diente hier nicht Grundwasser, sondern eine Natriumsulfatlösung (500 mg l^{-1}), weil der hohe native Chloridgehalt des Grundwassers eine Chlorbilanz erschwert. Mit unbehandeltem Elektrographit als Katodenmaterial wurde keine Dechlorierung von Chlorbenzen beobachtet.

In ungeteilten Elektrolysezellen mit Pd-freien Kohlenstoff-Fasern als Katode und Pt-Anode wurden unterschiedliche und z.T. schlecht reproduzierbare Ergebnisse erhalten. Die Gründe dafür sind bisher nicht klar. Mit unvorbehandelten Fasern können teilweise hohe Abbauraten für Chlorbenzen erzielt werden (Umsätze an Chlorbenzen von 85 bis 99 % innerhalb von 72 h bei Stromausbeuten von ca. 1 - 2 %). Als Reaktionsprodukt wurde Chlorid, nicht jedoch Benzen nachgewiesen. Die HPLC-Analyse des Elektrolyten zeigte nur Spuren von Dicarbonsäuren (Oxalsäure, Malein- und Fumarsäure, Bernsteinsäure[!]) an. Die Wiederfindung von rund 80% des organisch gebundenen Chlors als Chlorid weist auf eine extensive Dechlorierung hin. Eine Extraktion der wäßrigen Lösung mit n-Hexan nach Abschluß der Elektrolyse (95% Umsatz an Chlorbenzen) ergab keine GC-detektierbaren

Produkte (Spuren von Chlorphenolen und Chinon neben unumgesetztem Chlorbenzen). Hohe Chloridkonzentrationen wirken inhibierend auf die Umsetzung von Chlorbenzen. Durch Dotierung der verwendeten C-Fasern mit bestimmten Nichtedelmetallen konnte diese Inhibierung aufgehoben werden. Eine genauere Produktanalyse (HPLC, Säure-Base-Titration, UV-Spektrum, DOC- und AOX-Analysen) führte zu dem Ergebnis, daß Chlorbenzen unter diesen Bedingungen überwiegend oxidativ polymerisiert wird. Ein Strukturvorschlag für das Reaktionsprodukt, der die vorliegenden analytischen Befunde berücksichtigt, ist in Abb. 7 dargestellt.

Die anodische Oxidation reduziert den DOC-Wert der Lösung nur wenig (<30 %). Das polymere (oder oligomere) Produkt enthält noch signifikante Chloranteile (10 - 20 % des Anfangswertes) und chinoide Strukturen. Aus diesen Gründen ist eine unvollständige oxidative Wandlung des Chlorbenzens keine erwünschte Reaktionsrichtung.

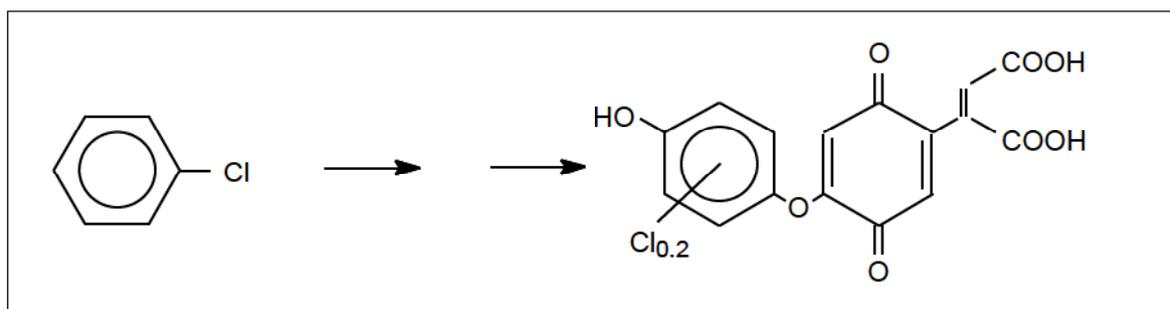


Abb. 7: Strukturvorschlag für das Reaktionsprodukt von Chlorbenzen nach Elektrolyse in einer ungeteilten Zelle (C-Faser-Katode und Pt-Anode)

Literatur

- [1] WILEY J. R. (1991): The determination of absolute electron affinities of chlorobenzenes, chloronaphthalenes and chlorinated biphenyls from reduction potentials. J. Electroanal. Chem. 307, 169-182.
- [2] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th Edition, 1994-1995, CRC Press, Boca Raton, p. 8-32.
- [3] STARNICK, J. & SIEDERSLEBEN, M., TU Berlin, Arbeitsergebnisse 1996.
- [4] SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M. & IMBODEN, D.M. (1993): Environmental Organic Chemistry. J. Wiley & Sons, p.399-435.
- [5] DAHMKE, A., SAFIRA-Seminar, 15.04.1997, UFZ Leipzig

- [6] KULIKOV, S.M., PLEKHANOV, V.P., TSYGANOK, A.I., SCHLIMM, C.& HEITZ, E (1996): Electrochemical reductive dechlorination of chlororganic compounds on carbon cloth and metal-modified carbon cloth cathodes. *Electrochimica Acta* 41, 527.
- [7] SCHMAL, D., VAN ERKEL, J., DE JONG, A.M.C.P.& VAN DUIN, P.J. (1987): Electrochemical treatment of organohalogens in process waste waters. 2nd *Environ. Technol. Proc. Eur. Conf.*, Amsterdam, p. 284.
- [8] SCHMAL, D., VAN DUIN, P.J. & DE JONG, A.M.C.P. (1991): Electrochemical dehalogenation of toxic organic compounds in industrial waste waters. *Dechema-Monographien*, VCH-Verlagsgesellschaft, Bd. 124, 241.
- [9] CHENG, I.F., FERNANDO, Q. & KORTE, N. (1997): Electrochemical dechlorination of 4-chlorophenol to phenol. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1074.
- [10] SCHÜTH, CH. & REINHARD, M. (1997): Katalysatoren zum beschleunigten Abbau von organischen Schadstoffen im Grundwasser. Tübingen, 11.04.1997.
- [11] SCHÜTH, CH. & REINHARDT, M. (1997): Catalytic hydrodehalogenation of some aromatic compounds using palladium on different support materials. 213. *ACS Meet.*, San Francisco, Vol. 37, 1, p.173.

Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA)

Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld

Holger Weiß¹⁾, Georg Teutsch²⁾, Birgit Daus¹⁾ (Hrsg.)

1) UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
PB Industrie- und Bergbaufolgelandschaften
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

2) Eberhard-Karls-Universität
Geologisches Institut
Sigwartstraße 10, 72076 Tübingen