



UFZ-Bericht

UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht

ORSCHUNGSZENTRUM LEIPZIG-HALLE GMBH

Nr. 5/2000

Dissertation

**Elektrochemische und katalytische
Dechlorierung von Chlorkohlenwasser-
stoffen im Grundwasser**

Robert Köhler

RS

00

299 MA

ISSN 0948-9452

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ)



00408134

Elektrochemische und katalytische Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen im Grundwasser

DISSERTATION
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)

vorgelegt von Dipl.-Ing. Robert Köhler
geboren am 21. August 1968 in Leipzig

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Archiv

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. A. Seidel-Morgenstern
Prof. Dr. rer. nat. habil. R. P. Schwarzenbach
Prof. Dr. rer. nat. habil. F.-D. Kopinke

Promotionskolloquium am 9.12.1999

Elektrochemische und katalytische Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen im Grundwasser

166 Seiten, 95 Abbildungen, 9 Tabellen, 84 Literaturangaben

Referat:

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und experimentelle Prüfung einer in-situ-tauglichen Methode zur abiotischen Dechlorierung von CKWs im Aquifer, die auf chlorierte Aromaten anwendbar ist - ein bisher im internationalen Maßstab ungelöstes Problem. Die Bearbeitung der Themenstellung umfaßte die kritische Überprüfung bekannter Dechlorierungsmethoden. Diese Methoden wurden im Hinblick auf ihre Eignung für eine in-situ-Sanierung des Grundwassers am Modellstandort Bitterfeld untersucht und modifiziert. Neben der Suche nach neuen Möglichkeiten der abiotischen Dechlorierung von CKWs stellte die Entwicklung neuartiger, durch eine hydrophobe Membran vor Vergiftung geschützter Edelmetallkatalysatoren einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen als Grundlage für eine Verfahrensentwicklung dienen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1996 bis Juni 1999 in der Sektion Sanierungsforschung am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH unter der Leitung von **Frau Dr. K. MACKENZIE** und **Herrn Prof. Dr. F.-D. KOPINKE** angefertigt.

Für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, die intensive Betreuung und Unterstützung und die ständige Bereitschaft zur förderlichen Diskussion während der Anfertigung der Arbeit gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. F.-D. KOPINKE.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil	5
2.1	Verfahren zur Grundwassersanierung	5
2.1.1	Pump & Treat	5
2.1.2	Mikrobieller Schadstoffabbau	6
2.1.3	Kapselung und Auskoffern von Schadstoffherden	7
2.1.4	Passive reaktive Verfahren	8
2.1.4.1	<i>Verfahrensgrundlagen</i>	8
2.1.4.2	<i>Permeable reaktive Wände</i>	9
2.1.4.3	<i>'Funnel & Gate'-Systeme</i>	12
2.2	Mechanismen der reduktiven Dechlorierung von Chlorbenzol	14
2.2.1	Vergleichende Betrachtungen zur Reduzierbarkeit von Chlorbenzol	14
2.2.2	Metallisches Eisen als Reduktionsmittel im Grundwasser	15
2.2.3	Palladiertes Eisen als Hydrodechlorierungskatalysator	19
2.2.4	Elektrochemische und elektrochemisch unterstützte Reduktion von CKWs	25
3	Experimenteller Teil	29
3.1	Materialien	29
3.2	Analysenmethoden	30
3.2.1	Gaschromatographie (GC)	30
3.2.2	Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)	31
3.2.3	Argentometrische Chloridbestimmung	32
3.2.4	Ionenchromatographie	32
3.2.5	AOX-Bestimmungen	33
3.2.6	BET-Oberflächenbestimmung	33
3.2.7	Röntgenfluoreszenzspektroskopie	33
3.2.9	TOC-Bestimmungen	34
3.2.10	UV-VIS-Spektroskopie	34
3.2.11	Unterstützte Lösungsmittelextraktion	34
3.3	Herstellung von Katoden und Katalysatormaterialien	34
3.3.1	Herstellung beschichteter EPOXY CARBON-Elektroden	34

3.3.2	Herstellung von Kohlenstoffaserelektroden	35
3.3.3	Palladisierung von Kohlenstoffasern und Elektrographit	35
3.3.4	Palladisierung von Eisenpartikeln	35
3.3.5	Herstellung von palladierten Polydimethylsiloxan-Membranen	36
3.3.6	Palladisierung von Silikonschläuchen	36
3.3.7	Hydrophobierung von Katalysatormaterialien mit SE 30	37
3.3.8	Rhodiumimprägnierung von Silikonkörpern	38
3.4	Versuche zur reduktiven Dechlorierung von CKWs in Batchversuchen	38
3.4.1	Allgemeiner Versuchsaufbau	39
3.4.2	Batchversuche an palladierten Membranen	40
3.4.3	Untersuchungen zur anodischen Oxidation von Sulfid	41
3.4.4	Dechlorierungsuntersuchungen mit palladierten Silikonschläuchen	41
3.4.5	Versuche zur elektrokatalytischen Dechlorierung von CKWs	42
3.5	Versuche zur reduktiven Dechlorierung im Labormembranreaktor	42
3.6	Reduktive Dechlorierung von MCB an palladierten Silikonschläuchen in der Gasphase	43
3.7	Permeationsuntersuchungen an Silikonschläuchen	44
3.8	Laboruntersuchungen im Reaktor der 'Mobilen Testeinheit'	45
4	Ergebnisse und Diskussion	48
4.1	Reduktive Dechlorierung von CKWs an Fe ⁽⁰⁾ und Pd-Kontakten	48
4.1.1	Fe ⁽⁰⁾ als Dechlorierungsmittel	48
4.1.2	Dechlorierung an palladiertem Eisen	49
4.1.3	Dechlorierung an palladiertem γ -Al ₂ O ₃	52
4.1.4	Dechlorierung an palladierter Aktivkohle	55
4.2	Elektrokatalytische Dechlorierung von CKWs	61
4.2.1	CKW-Reduktion an beschichteten EPOXY CARBON-Elektroden	61
4.2.2	CKW-Reduktion an reinen Kohlenstoffaserelektroden	65
4.2.3	CKW-Reduktion an dotierten Kohlenstoffaserelektroden	69
4.3	Reduktive Dechlorierung von MCB an hydrophobierten Katalysatoren	71
4.4	Reduktive Dechlorierung von CKWs an palladierten Polydimethylsiloxan-Membranen	77
4.4.1	Reduktive Dechlorierung von TCE und HCH	77
4.4.2	Reduktive Dechlorierung von MCB	80

4.5	Reduktive Dechlorierung von MCB im Labormembranreaktor	92
4.6	Modelluntersuchungen zur H ₂ S-Bindung durch Eisensulfidfällung	97
4.7	Reduktion und Hydrierung von MCB an Rh-haltigen Silikonkörpern	100
4.8	Untersuchungen an palladierten Silikonschläuchen	102
4.8.1	Reduktive Dechlorierung von MCB in wäßriger Lösung	102
4.8.2	Reduktive Dechlorierung von MCB in der Wasserstoffatmosphäre	108
4.8.3	Messungen von Diffusionskoeffizienten für Benzol und MCB in Silikongummi	112
4.8.3.1	<i>Vergleich von Gasphasen- und Flüssigphasen- experimenten zur Diffusion</i>	117
4.8.3.2	<i>Schlußfolgerungen zur Kinetik der Dechlorierung</i>	118
4.8.4	Messung der Permeation von Wasserstoff durch Silikongummi	120
4.9	Elektrochemisch-katalytischer Reaktor der 'Mobilen Testeinheit'	127
4.9.1	Laboruntersuchungen im 20-l-Reaktor	128
4.9.2	Bestimmung der Sorptionskoeffizienten für MCB und Benzol an palladiierter Aktivkohle	132
4.9.3	Betrieb des elektrochemisch-katalytischen Reaktors in der 'Mobilen Testeinheit' in Bitterfeld	133
4.9.3.1	<i>Erste Versuchsperiode (1. bis 63. Versuchstag)</i>	133
4.9.3.2	<i>Zweite Versuchsperiode (64. bis 128. Versuchstag)</i>	137
4.9.3.3	<i>Dritte Versuchsperiode (129. bis 180. Versuchstag)</i>	139
4.9.3.4	<i>Apparative Änderungen am Reaktoraufbau</i>	142
4.9.3.5	<i>Vierte Versuchsperiode (1. bis 65. Versuchstag nach Umbau)</i>	143
4.9.3.6	<i>Fünfte Versuchsperiode (66. bis 99. Versuchstag nach Umbau)</i>	145
4.9.3.7	<i>Sechste Versuchsperiode (100. bis 197. Versuchstag nach Umbau)</i>	148
4.9.4	Zusammenfassung der Ergebnisse beim Betrieb des elektro- chemisch-katalytischen Reaktors der 'Mobilen Testeinheit'	152
5	Ausblick	153
6	Zusammenfassung	157
7	Literaturverzeichnis	161

1 Einleitung

Unter den bekannten Schutzgütern nimmt das Schutzgut Grundwasser eine herausragende Stellung ein. In Deutschland wurden 1992 ca. 70% des Trinkwasserbedarfs, also ca. 230 l pro Kopf und Tag (BLIEFERT (1997)), durch Grundwasser gedeckt. Trotz ausreichenden Grundwasserdargebots ist deshalb eine Nutzung des Grundwassers nach den Regeln der Nachhaltigkeit erforderlich. Grundwasser wird zwar im Wasserkreislauf der Erde aus Niederschlagswasser gebildet und stellt damit eine erneuerbare Ressource dar, es ist jedoch extrem sensibel gegenüber Verschmutzungen. In den neuen deutschen Bundesländern sind aufgrund früherer massiver Verschmutzungen lediglich noch 40% der beprobten Grundwasserleiter als 'anthropogen unbeeinflusst' einzustufen (BMU (1998)). Der Schadstoffeintrag in den Aquifer, also der Eintrag von Substanzen, die prädestiniert sind, Gewässer zu verunreinigen oder sonst in ihren Eigenschaften nachteilig zu verändern, kann räumlich begrenzt oder diffus durch großflächige Kontaminationen erfolgen. Großräumige Grundwasserkontaminationen sind zur Zeit mit den zur Verfügung stehenden technischen Mitteln nicht mit vertretbarem Aufwand sanierbar. Im Abstrom räumlich begrenzter Kontaminationen bilden sich sogenannte Schadstofffahnen. Dabei werden die im Grundwasser gelösten oder dispers verteilten Schadstoffe durch Diffusion und Grundwasserneubildung mit dem Grundwasserstrom transportiert, so daß die Ausbreitung einer Schadstofffahne zunächst durch Verdünnungsprozesse beeinflusst wird. Dieser Ausbreitung entgegen wirken unter anderem die Sorption, insbesondere hydrophober organischer Verbindungen an der Bodenmatrix, der chemische Einbau in Huminstoffe und z. B. an Tonmineralen katalysierte abiotische Reaktionen der Kontaminanten.

Von besonderer Bedeutung für natürliche Gewässer ist deren Vermögen zur Selbstreinigung, also ihre Fähigkeit, mit Hilfe von Bakterien sowie pflanzlichen und tierischen Organismen organische Stoffe abzubauen und sie zu mineralisieren. Oft ist der Abbau jedoch nicht vollständig. Es entstehen nur bedingt oder überhaupt nicht biologisch abbaubare Substanzen. Einige Schadstoffe sind biologisch von vornherein nur schwer oder unter Umweltbedingungen praktisch nicht abbaubar und reichern sich in Gewässern, Sedimenten und im Wasser lebenden Organismen an. Zu diesen persistenten Stoffen werden neben z. B. mineralöhlhaltigen Rückständen,

Pflanzenschutzmitteln und Schwermetallen vor allem halogenierte Kohlenwasserstoffe gezählt. Mehr als die Hälfte aller organischen Produkte der chemischen Industrie werden - selbst wenn sie kein Chlor mehr im Zielmolekül enthalten - über chlorhaltige Zwischenprodukte oder unter Verwendung chlorhaltiger Lösungsmittel hergestellt. Diese Chlorkohlenwasserstoffe (CKWs) sind lipophile, zumeist human-toxische und zum Teil kanzerogene Verbindungen und durchdringen Zellmembranen verhältnismäßig leicht. So enthält z. B. menschliches Fettgewebe durchschnittlich 1,5 ppm Hexachlorbenzol und 10,2 ppm polychlorierte Biphenyle mit einem Chlorgewichtsanteil von ca. 60% (BLIEFERT (1997)).

Mit der vorliegenden Arbeit soll ein Beitrag zur Entwicklung eines möglichst passiven in-situ-Sanierungsverfahrens für CKW-belastete Grundwässer geleistet werden. Der Schwerpunkt des zu entwickelnden Verfahrens sollte dabei auf dem reduktiven Abbau von chlorierten aromatischen Verbindungen, vor allem des Chlorbenzols, im Grundwasserleiter liegen. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten experimentellen Untersuchungen fanden im Hinblick auf eine 'Modellsanierung' des Grundwassers der Bitterfelder Industrieregion statt und standen in engem Bezug zu dessen realer Kontamination.

In Bitterfeld befanden sich seit 1893 Betriebe der industriellen Chemieproduktion, z. B. die IG Farben und in der Zeit der DDR der VEB Chemiekombinat Wolfen-Bitterfeld. Mit deren Produktion einhergehend entstand eine Vielzahl von Deponien. Einige enthalten umweltbedenkliche Substanzen und befinden sich auf für derartige Lagerstätten ungeeignetem Terrain. In der unmittelbaren Umgebung des ehemaligen Werksgeländes befindet sich eine Vielzahl von Tagebaurestlöchern, von denen einige in der Vergangenheit zur Ablagerung von Chemieabfällen genutzt wurden. Das Gelände des ehemaligen Chemiekombinates, das den Schwerpunkt der Belastung der Region bildet, umfaßt eine Gesamtfläche von ca. 12 km². Durch die langandauernden Schadstoffeinträge ist das Grundwasser der Region Bitterfeld auf einer Fläche von ca. 25 km² mit einem geschätzten Volumen von 200 Mill. m³ zum Teil hochgradig kontaminiert (PETER et al. (1995)) und muß als eigener Schadensherd betrachtet werden. Allein das Bitterfelder Chemiebetriebsgelände wird jährlich von ca. 6 Mill. m³ Grundwasser durchströmt. Mit der Beendigung der Kohleförderung im Raum Bitterfeld ist ein Wiederanstieg des Grundwasserspiegels verbunden. Die

Entwicklung der hydraulischen Verhältnisse im Grundwasserleiter und damit die regionale Schadstoffmobilisierung wird entscheidend durch bevorstehende Flutungen nahegelegener Tagebaurestlochkomplexe beeinflusst werden (PETER et al. (1995)). Nach SCHULZ-TERFLOTH und WALKOW (1996) führen die vergrößerten Grundwasserabstrommengen zu einer vermehrten Mobilisierung der Schadstoffe aus vorhandenen Kontaminationsherden. Die Zusammensetzung dieser Kontamination im Bitterfelder Grundwasser ist ausgesprochen heterogen. Neben einer großen Zahl von chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen (z. B. Di-, Tri- und Perchlorethen) sind Phenole, Toluol und chlorierte Benzole nachgewiesen worden. Bohruntersuchungen zu Ablagerungen der chemischen Industrie in einem Braunkohletagebaurestloch (Grube Antonie) zeigten sehr hohe Konzentrationen von HCH-Isomeren und DDT. Historische Erkundungen (GROßMANN und LÜHR (1994)) zu diesem Standort ergaben, daß neben weiteren 260 kt verschiedener Chemikalien¹ allein 70 kt HCH-Isomere verkippt worden sind.

Als Ursache der lokal sehr hohen Konzentration an Chlorbenzol im Grundwasser werden mögliche biotische Umsetzungen der deponierten Abprodukte der γ -HCH-Produktion durch fakultativ anaerobe Bakterien diskutiert (LAMPE et al. (1995)). Jedoch kann diese Literaturquelle nicht als gesichert gelten. Chlorbenzol wurde auch als Lösungsmittel verwendet.

Da Chlorbenzol ein Hauptbestandteil der Kontamination des Bitterfelder Grundwassers und reduktiv schwer abbaubar ist, wurden chlorierte Benzole als Modellsubstanzen für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten praktischen Untersuchungen ausgewählt. Es wurde versucht, bereits erfolgreich angewendete Verfahren zur Grundwassersanierung, wie die Dechlorierung chlorierter aliphatischer

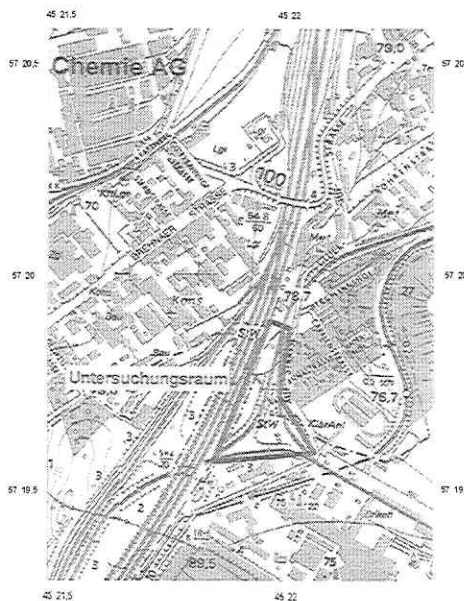


Abbildung 1.1: Lageplan des SAFIRA-Untersuchungsraumes

¹ Es handelt sich dabei um ca. 48 kt DDT-Schlamm in 60% H₂SO₄, ca. 19 kt Hexachlorethan, ca. 13 kt Destillationsrückstände, ca. 70 kt Entfallschwefelsäure und ca. 107 kt Neutralisationsschlamm.

Kohlenwasserstoffe mit permeablen $\text{Fe}^{(0)}$ -Reaktionswänden, zu modifizieren und weiterzuentwickeln. Die durchgeführten Arbeiten umfaßten neben umfangreichen Laboruntersuchungen den Betrieb eines elektrochemischen Reaktors unter Feldbedingungen in einer "Mobilen Testeinheit". Diese Pilotanlage (siehe Untersuchungsraum in Abbildung 1) wurde im Rahmen des Verbundprojektes SAFIRA (Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen) unter Leitung des UFZ am Modellstandort Bitterfeld betrieben.

Die in Bitterfeld herrschenden Umweltbedingungen weisen die Region als geeigneten Modellstandort aus, um an einem realen Schadensfall neue Technologien zur passiven in-situ-Sanierung zu entwickeln und im Feldversuch zu erproben.

2 Theoretischer Teil

2.1 Verfahren zur Grundwassersanierung

Im folgenden werden die nach dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Sanierungsverfahren vorgestellt und bewertet. Auf dieser Grundlage wird die Notwendigkeit der Anwendung eines in-situ-Verfahrens zur Sanierung des Modellstandortes Bitterfeld begründet.

2.1.1 Pump & Treat

Bei der Sanierung von kontaminierten Grundwasserleitern wird heute in den meisten Fällen das als 'pump & treat' bezeichnete hydraulische Verfahrensprinzip angewendet. Es wird überall dort eingesetzt, wo der Schadensherd nicht genau bestimmbar, nicht zugänglich oder in seinem Ausmaß zu groß ist, um ausgehoben oder eingekapselt zu werden. Dabei wird das Grundwasser entnommen (pump), oberirdisch dekontaminiert (treat) und wieder in den Grundwasserleiter eingespeist. Die Dekontamination des Wassers erfolgt im einfachsten Fall durch Aktivkohle-adsorption. Es werden aber auch Oxidations- und mikrobiologische Verfahren angewendet. Zur Grundwasserförderung und zum Betrieb der Aufbereitungsanlage ist eine permanente Energiezufuhr nötig. Neben zusätzlichen Umweltbelastungen resultieren daraus relativ hohe Betriebskosten. 'Pump & treat' -Verfahren werden aufgrund der oft geringen Wasserlöslichkeiten der Schadstoffe, der natürlichen Ungleichmäßigkeiten des Aquifermaterials und der ungleichmäßigen Schadstoffverteilung als uneffektiv beschrieben (TEUTSCH et al. (1996)). Oft sind unvorhersehbar lange Betriebszeiten nötig, da eine Rückdiffusion der meist über Jahre in die Bodenmatrix eingedrungenen Schadstoffe beobachtet wird. Am Standort Bitterfeld spielen schadstoffhaltige Kohleflöze im kontaminierten Aquiferbereich eine besondere Rolle. Um die angestrebten Reinigungsleistungen zu erreichen, sind oft enorme Aufwendungen notwendig. Besonders persistent und daher mit diesen Sanierungsverfahren nicht zu beseitigen sind Verunreinigungen mit organischen Schadstoffen, die in separaten Phasen im Aquifer vorliegen. Grundsätzlich teilt man diese Schadstoffe nach dem Verhältnis ihrer Dichte zur Dichte des Grundwassers in zwei Gruppen ein: LNAPL bzw. DNAPL (light- bzw. dense non-aqueous phase liquids).

Die Beseitigung dieser Schadstoffgruppen verläuft aufgrund der diffusionskontrollierten Schadstofffreisetzung besonders langsam. Als weiteren Nachteil der 'pump & treat'-Verfahren werden die in der Regel mit der Grundwasserförderung einhergehenden wesentlichen Änderungen des Grundwasserregimes eingeschätzt. Das Verfahren ist also lediglich zur Abwehr akuter Gefahren, die von einem Kontaminationsherd ausgehen, geeignet. Es eignet sich jedoch nur bedingt für Schadstoffquellensanierungen (MACDONALD, J. A. und KAVANAUGH, M. C. (1994)).

2.1.2 Mikrobieller Schadstoffabbau

Aus der Fachliteratur ist zwar bekannt, daß die meisten organischen Verbindungen, speziell auch halogenierte Kohlenwasserstoffe, biologisch abbaubar sind. Viele der publizierten Abbauresultate sind jedoch unter unrealistischen, technisch nicht umsetzbaren Laborbedingungen erzielt worden. Erfolgversprechende, bei Laboruntersuchungen nachgewiesene Abbauraten können demzufolge bei in-situ-Applikationen nur selten erreicht werden. In natürlicher Umgebung gestaltet sich die optimale Einstellung wichtiger Reaktionsparameter wie pH-Wert, Redoxpotential und Nährstoffzusammensetzung des Grundwassers im kontaminierten Bereich sehr schwierig, so daß mikrobielle in-situ-Sanierungsverfahren nur selten als praxisreif angesehen werden können. Untersuchungen von FIESELER et al. (1997) zur Sanierung von PCB-, PCDD/PCDF- und HCH-belasteten Böden verdeutlichen dieses Problem. Neben der 'Humifizierung' höherchlorierter PCBs und PCDD/PCDF, deren Irreversibilität allerdings nicht nachgewiesen wurde, wird eine mikrobiologische Bodensanierung lediglich für α - und γ -HCH-Kontaminationen als aussichtsreich erachtet.

In den Niederlanden sind zur Untersuchung des co-metabolischen Abbaus aliphatischer CKWs mit Phenolzusatz Experimente im Pilotmaßstab durchgeführt worden (TEUTSCH et al. (1997)). NOVAK et al. (1998) beschreiben einen durch Korrosion von Eisenpulver induzierten mikrobiellen Abbau von Dichlormethan mit methanotrophen Bakterien. Dabei diente das Eisen als H_2 -Quelle und Elektronendonator.

Ein vollständiger mikrobieller Chlorbenzolabbau (Mineralisierung) ist möglich, wenn eine Dehalogenierung erfolgt. Für einzelne aromatische CKWs sind vier Abbaumechanismen nachgewiesen worden: Dechlorierung nach Ringspaltung, oxidative,

Chlorbenzol 3-Chlor-brenzkatechin 2-Chlor-cis-, cis-muconsäure 4-Oxadipat-enol-lacton

2.1.3 Kapselung und Auskoffern von Schadstoffherden

Als ökonomischer gilt die Sicherung von Altlasten durch Einkapseln mit vertikalen und horizontalen, hydraulisch undurchlässigen Sperrmaterialien (Dicht- und Spundwände, Oberflächenabdichtungen). Mit diesen Sperrschichten wird der Wasseranfall im Abstrom der Kontamination minimiert und der Zustrom von Niederschlagswässern zum Kontaminationsherd verhindert, wodurch eine Mobilisierung der Schadstoffe durch Auswaschen vermieden wird. Oft wird das Einkapseln von Altlasten mit einer Absenkung des Grundwasserspiegels innerhalb der Sperrwände kombiniert (siehe 'pump & treat').

Prinzipiell wird durch diese Maßnahmen das Kontaminationsproblem nicht beseitigt. Auch sind wegen der großflächigen Kontamination diese Verfahren für die Sanierung des Bitterfelder Modellstandortes nicht geeignet. Es ist lediglich eine Anwendung zur Sicherung punktueller Kontaminationsherde und damit die Behinderung der weiteren Schadstoffausbreitung denkbar.

2.1.4 Passive reaktive Verfahren

2.1.4.1 Verfahrensgrundlagen

Da die skizzierten Verfahren das Sanierungsziel in vielen Anwendungsfällen entweder nicht oder nur mit hohem finanziellen Aufwand erreichen, wird international intensiv an der Entwicklung neuer, sogenannter passiver in-situ-Sanierungsverfahren gearbeitet.¹ In den USA konnte z. B. nach 10 Jahren Sanierungspraxis mit aktiven Methoden, wie 'pump & treat', keiner der Modellstandorte der Environmental Protection Agency (EPA) als saniert betrachtet werden. Die EPA (US-EPA (1995)) erachtet deshalb u. a. den Einsatz passiver reaktiver Wandsysteme als besonders innovativ und erfolgversprechend. Bereits 1989 verwiesen MACKAY und CHERRY (1989) mit Nachdruck auf die Grenzen des 'pump & treat' -Verfahrens und forderten eine Intensivierung der Forschung hin zu in-situ-Systemen. Als ideal ist dabei die Entwicklung von Verfahren anzusehen, die nach der apparativen Installation keine oder nur eine sehr geringe Energiezufuhr zur Aufrechterhaltung des Sanierungsvorgangs benötigen. In diesem Fall vergrößert sich der Kostenvorteil dieser Verfahren gegenüber beispielsweise dem 'pump & treat'-Verfahren mit steigender Sanierungszeit.

Allein die Tatsache, daß es sich bei dem Standort Bitterfeld um ein extrem großes Grundwasservolumen handelt, läßt eine lange Sanierungszeit erwarten. Zusätzlich beeinflußt die Sorptionskapazität des Aquifermaterials (Kohleflöz in 20 m Tiefe) die zu erwartende Sanierungsdauer. GRATHWOHL (1992) prognostizierte auf der Grundlage von Laboruntersuchungen für die vollständige Desorption und Diffusion schwerlöslicher organischer Verbindungen aus natürlichen Sedimenten Zeiträume von mehreren hundert Jahren. Im Fall des Modellstandortes 'garantiert' der Schad-

¹ Passiv im Sinne: Den Grundwasserstrom nicht störend.

stoffanteil, der in den teilweise massiv verbreiteten Braunkohlebereichen (sog. Linsen) sorbiert vorliegt, ein langandauerndes 'Ausbluten' und damit eine dauerhafte Grundwasserkontamination. Dieses Phänomen konnte mit der Analyse von Linermaterial abgeteufter Pegelbohrungen am Standort verdeutlicht werden (DERMIETZEL (1997)). Es wurde eine stark geschichtete Belastung des Aquifermaterials mit deutlichen Maxima in den Kohlehorizonten nachgewiesen. Die Kohle übernimmt somit die Rolle einer horizontalen Sorptionswand und wirkt als Schadstoffpuffer innerhalb der Bitterfelder Grundwasserleiter. Diese Konstellationen sind wohl die wichtigsten Argumente dafür, daß nur die Installation eines zuverlässigen passiven in-situ-Verfahrens am Standort Bitterfeld eine Sanierung wirtschaftlich vertretbar macht.

Bei den passiven reaktiven Sanierungsverfahren unterscheidet man prinzipiell zwei Realisierungsvarianten: permeable in-situ-Reaktionswände und das 'funnel & gate'-System. Welche Technologie für den konkreten Standort die günstigere ist, wird neben den geologischen Voraussetzungen vor allem durch die Art der Kontaminationen und deren Abbaugeschwindigkeit bestimmt. In beiden Fällen verzichtet man bewußt auf eine gezielte Sanierung der Schadstoffquelle, man unterbricht lediglich die Ausbreitungspfade der Schadstoffe. Die Effektivität beider Konzepte hängt entscheidend von der Art und den Eigenschaften der reaktiven Agenzien ab, die gut verfügbar, langzeitstabil und selbstverständlich umweltneutral sein sollten. Ist die weitgehende Erhaltung der hydraulischen Situation an dem zu sanierenden Standort wichtig, so ist die Verwendung der permeablen Reaktionswand zu bevorzugen.

2.1.4.2 Permeable reaktive Wände

Permeable Reaktionswände werden als permanente oder austauschbare Einrichtungen quer zur Schadstoffausbreitungsrichtung im kontaminierten Aquifer installiert. Der schadstoffbelastete Grundwasserstrom fließt passiv, d. h. infolge des natürlichen hydraulischen Gradienten (Gefälle oder Grundwasserspannung), durch die reaktive oder mit Sorptionsmaterial gefüllte Schüttung. Das Material der reaktiven Wand wird durch Verfüllen von Gräben oder durch Einbringen zwischen Spundwänden (bis zu einer Tiefe von 20 m) installiert. Der Aufbau einer permeablen Reaktionswand erfolgt über die gesamte Breite der kontaminierten Grundwasserfront, wobei sie insgesamt als reaktive Zone wirkt. Die Grundwasserkontaminanten

werden beim Durchfließen der Wand an den aktiven Zentren der Füllstoffe umgesetzt.

Bei der Dimensionierung von Reaktionswänden ist zu beachten, daß die hydraulische Durchlässigkeit der Wand mindestens der des umgebenden Aquifermaterials entsprechen muß. Nur so kann die Beibehaltung der Fließrichtung des kontaminierten Grundwassers und damit die Durchströmung der Wand (vergleiche Abbildung 2.2) gesichert werden. Die notwendige Bautiefe wird durch die Tiefe der Kontamination und die geologisch/hydrogeologischen Besonderheiten des Standortes wie z. B. die Verteilung von Sedimentschichten unterschiedlicher hydraulischer Durchlässigkeit und den vertikalen Anteil der Grundwasserströmung bestimmt. Umfang-

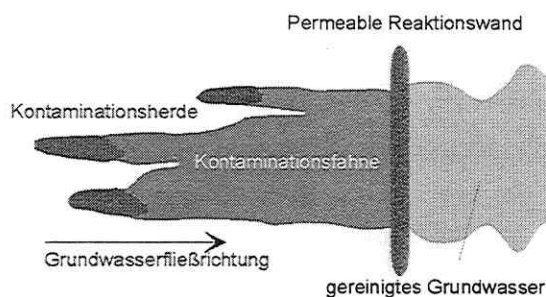


Abbildung 2.2: Abstromsanierung durch eine permeable Reaktionswand

reiche Studien zur Hydraulik an reaktiven Wänden wurden von FOCHT et al. (1997) sowohl im Labor als auch in Feldversuchen in Nordamerika durchgeführt.

Da das Einbringen der reaktiven Materialien meist nur einmal bei der Installation der Wand möglich ist, müssen deren Langzeitstabilität sichergestellt oder Ein-

bauten zu deren Regenerierung vorgesehen werden. Beeinträchtigungen der Langzeitstabilität von Reaktionswänden durch spezielle hydrogeochemische Milieubedingungen oder durch bestimmte Grundwasserfrachten werden von DAHMKE (1997) und O'HANNESIN und GILLHAM (1998) beschrieben. Es werden mechanische Veränderungen wie das Zusetzen des Porenraumes durch Ausfällungen oder Biomasse und Oberflächenpassivierungen durch Salzeinflüsse (z. B. durch SO_4^{2-} , NO_3^- , CrO_4^{2-}) als Ursachen für auftretende Aktivitätsverluste genannt. Die bekannteste praktische Anwendung sind $\text{Fe}^{(0)}$ -Reaktionswände, die von der Arbeitsgruppe um Prof. GILLHAM (Univ. Waterloo, Kanada) entwickelt wurden.

Abbildung 2.3 zeigt die Ausbreitung von verschiedenen Schadstoffen bei einem typischen Schadensfall eines Altstandortes.

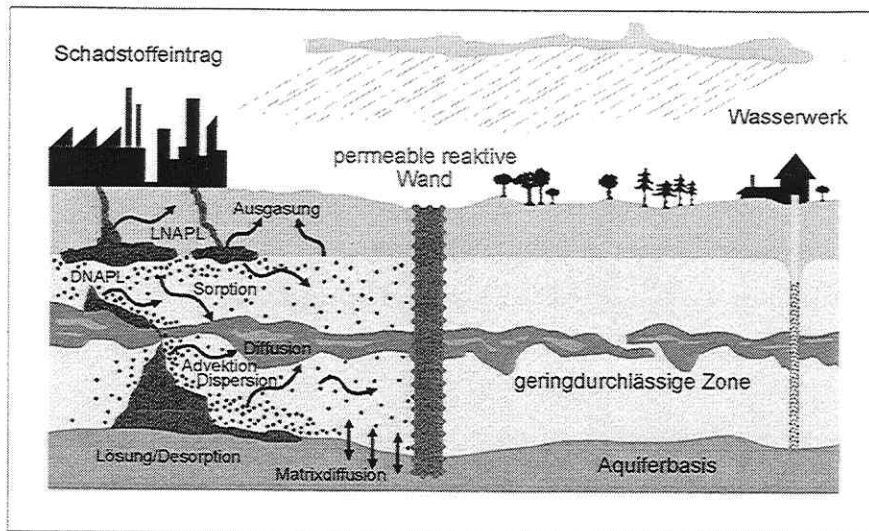


Abbildung 2.3: Skizze eines typischen Schadensfalls an einem Altstandort (nach TEUTSCH et al. (1996))

Als vielversprechende, wirkungsvolle Sanierungsstrategie vorrangig zur Dehalogenierung von aliphatischen CKWs (z. B. TCE) sowie zur Reduktion von Cr(VI)-Verbindungen werden sie bereits an einer Reihe von Demonstrationsprojekten, Pilotanlagen und mehreren 'realen' Standorten eingesetzt.

Tabelle 2.1: Technologien für in-situ-Sanierungen von Sicker- und Grundwässern (FOCHT et al. (1994), BRANDL (1998))

Kontamination	Abbauprozess/ Behandlungsmaterial	Anwendungsbeispiele/ Stand der Technologie
Halogenierte organische Lösungsmittel	Reduktion mit $\text{Fe}^{(0)}$	Borden (Ontario/Kanada) Sunnyvale (Kalifornien) Elizabeth City (North Carolina)
Chrom(VI)-Ionen	Reduktion mit $\text{Fe}^{(0)}$	Elizabeth City (North Carolina)
Hydrophobe organische Substanzen	Adsorption an Eisenhydroxiden, Aktivkohle, Zeolithen und Kohle	Laboruntersuchungen, Ausführungen z. T. in Planung
Schwermetallionen	Sulfidfällung ($\text{H}_2\text{S} + \text{Metallion} = \text{Sulfide}$, mgl. Voraussetzung: sulfatreduzierende Bakterien transformieren SO_4^{2-} zu H_2S)	Nickel Rim (Kanada)
BTEX-Aromaten	Mikrobieller Abbau mit Hilfe sauerstofffreisetzender Komposite (ORCs) (Mg- und Ca-Peroxide)	Feldversuche
Nitrat	Denitrifikation von Nitrat mit org. Stoffen (z. B. Zellulose) als Elektronendonator	Full-scale-Feldversuch

Nach BREITINGER et al. (1996) wird diese Technologie für die Sanierung unterschiedlicher Schadensfälle bereits kommerziell genutzt. In Borden (Ontario, Kanada) fanden Feldversuche zum Abbau von BTEX (vergleiche Tabelle 2.1) mit Hilfe sauerstofffreisetzender Verbindungen (Feststoff-Peroxid-Verbindungen), sogenannter ORCs¹, statt (BIANCHI-MOSQUERA et al. (1994)). Darüber hinaus befinden sich verschiedene Reaktions- und Sorptionswandtypen zur Sorption hydrophober Substanzen (wie z. B. PAKs) oder zur Reduktion und Festlegung anorganischer GW-Inhaltsstoffe (wie Schwermetallionen) in der Entwicklung. Tabelle 1 gibt einen Überblick über bereits angewendete Technologien für die in-situ-Dekontamination von Sicker- und Grundwässern und deren Bearbeitungsstand. Die Kosten einer Sanierung mit permeablen Fe⁽⁰⁾-Wänden sind nach Unterlagen der Firma EnviroMetal, die dieses Verfahren bereits bei verschiedenen Sanierungen CKW-kontaminierter Standorte in Kanada und den USA erfolgreich angewendet hat, um ca. 20% bis 40% geringer als bei einer Sanierung mit dem 'pump & treat' -Verfahren (DAHMEKE (1995)). Diese Kalkulation basiert auf einer Betriebszeit von 10 bis 20 Jahren und ist anhand fehlender Langzeitstudien noch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

2.1.4.3 'Funnel & Gate'-Systeme

Das 'funnel & gate'-Prinzip stellt einen Spezialfall der permeablen reaktiven Wand dar. Die Kontaminationsfahne, die die permeable Wand mit ihrer gesamten Breite erreicht, wird hier in einem Trichter [funnel] fokussiert. Diese Umleitung der eigentlichen Grundwasserströmung erfolgt meist mittels undurchlässiger Leitwände (Stahlspondwände), wie sie ebenfalls zur Einkapselung von Kontaminationsherden verwendet werden. Teilweise werden diese Leitsysteme auch durch sogenannte 'slurry walls' ('eingespülte Wände') realisiert, wobei diese Sperrschichten bis in Bautiefen von 50 m durch die Injektion einer Tonsuspension gebildet werden. Im Zentrum des Trichters befindet sich der permeable Reaktor [gate]. Gegenüber dem System der permeablen Wand hat diese Anordnung den Vorteil, einen kleineren Reaktor zu ermöglichen (Einsparung von reaktivem Material). Außerdem erlauben die kleineren Reaktorabmessungen den einfacheren Austausch der aktiven Materialien. Die

¹ Oxygen Releasing Compounds

Verweilzeiten des Grundwassers im Reaktor müssen ausreichend lang sein, um im Fall kinetisch kontrollierter Reaktionen die gewünschten Umsätze zu erreichen. Als nachteilig gegenüber der reaktiven Wand erweisen sich die Grundwasseraufstauungen vor dem 'funnel & gate'-System und die damit verbundenen nachhaltigen Veränderungen der hydraulischen Gegebenheiten am Standort. Um trotzdem eine effiziente Zuströmung zu erhalten, sollte nach TEUTSCH et al. (1996) die hydraulische Durchlässigkeit der Reaktorfüllung möglichst um bis zu eine Größenordnung besser als die des umgebenden Aquifermaterials sein. Bei der Dimensionierung des Systems ist besonders zu beachten, daß neben einem großen Durchfluß des Reaktors eine zum Abbau der Kontaminanten ausreichend lange Retention des Grundwassers im Reaktor gegeben ist. Weitere hydraulische Faktoren des 'funnel & gate'-Systems, wie die Gestaltung und die Länge des Trichters und dessen Öffnungswinkel, wurden von STARR und CHERRY (1994) und TEUTSCH (1995) unter Berücksichtigung von Schwankungen der Anstromfließrichtung des Systems eingehend untersucht und beschrieben.

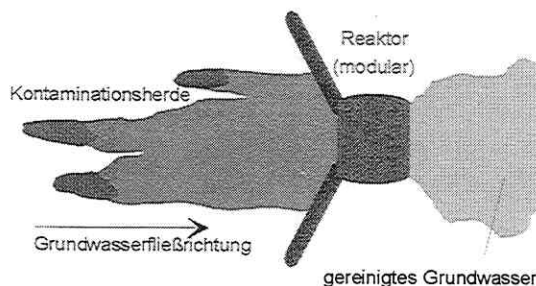


Abbildung 2.4: Abstromsanierung durch ein 'funnel & gate' - System

Vorteilhaft am 'funnel & gate'-System ist, daß mehrere Reaktoren hintereinander angeordnet werden können. Dadurch lassen sich verschiedene Schadstoffe sukzessiv mit unterschiedlichen Reagenzien behandeln. Der entscheidende Vorteil gegenüber Reaktionswänden besteht jedoch

darin, daß der Reaktor mit ökonomisch vertretbarem Aufwand technisch anspruchsvoll gestaltet werden kann. Man nimmt dabei Abstriche an der Passivität des Verfahrens in Kauf, steigert jedoch unter Umständen die Sanierungsleistung um Größenordnungen. TEUTSCH et al. (1996) beschrieben bereits 1996, daß das 'funnel & gate'-System besonders dort vorteilhaft einsetzbar ist, wo entweder Reaktoren in regelmäßigen Zeitabständen auszutauschen sind (z. B. Sorptionsreaktoren) oder eine effiziente und unter Umständen relativ teure Reaktorfüllung nur ein kleines Reaktorvolumen benötigt.

2.2 Mechanismen der reduktiven Dechlorierung von Chlorbenzol

2.2.1 Vergleichende Betrachtungen zur Reduzierbarkeit von Chlorbenzol

Monochlorbenzol ist aus chemischer Sicht einer der stabilsten chlorierten Kohlenwasserstoffe. Es besitzt im Vergleich zu anderen aromatischen CKWs das niedrigste Einelektronenreduktionspotential (vergleiche Tabelle 2.2). Der Einelektronenübergang vom Molekül zum Radikalanion ($R-X + e^- \rightarrow \cdot RX^-$) wird im allgemeinen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt einer elektrochemischen Reduktion betrachtet. Deshalb liefern Halbstufenreduktionspotentiale $E_{1/2}$ einen Hinweis auf die praktische Umsetzbarkeit einer Bruttoreaktion (kinetischer Aspekt). Für Reaktionen mit direktem Elektronentransfer kann man davon ausgehen, daß Methoden, die Chlorbenzol dechlorieren, auch erfolgreich auf andere CKWs übertragbar sind.

Tabelle 2.2: Reduktionspotentiale [V] einiger CKWs (gegen gesättigte Kalomelektrode) für den Einelektronenübergang zum Radikalanion (WILEY et al. (1991) und LIDE (1994))

Chlorbenzole		Chlorbiphenyle		Chlornaphthaline		aliphatische CKWs	
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

Aus thermodynamischer Sicht ist die freie Reaktionsenthalpie (ΔG_R) der vollständigen Reduktion ($H^+ + R-Cl + 2e^- \rightarrow R-H + Cl^-$) in wäßriger Phase das entscheidende Kriterium für die Triebkraft der Dechlorierung. Unter Berücksichtigung umweltrelevanter Bedingungen (pH = 7 und $c_{Cl^-} = 10^{-3} M$) kann man freie Reaktionsenthalpien gemäß

$$E_H^0(W) = \frac{-\Delta G_R}{n \cdot F} \quad (2.1)$$

in Reduktionspotentiale umrechnen (SCHWARZENBACH et al. (1993); ATKINS (1990)). Die Reduktion von Protonen zu molekularem Wasserstoff besitzt unter diesen Bedingungen ein negatives Reduktionspotential von - 0,42 V (gegen Standardwasserstoffelektrode), wohingegen die Reduktionspotentiale von aliphatischen CKWs (PCE, Chloroform, TCE, DCE: $E^0_{H(W)} = 0,65 \text{ V}$ bis $0,30 \text{ V}$) und Chlorbenzol ($0,64 \text{ V}$) positiv sind. Das bedeutet, daß die thermodynamische Triebkraft zur Reduktion von CKWs in neutraler wäßriger Lösung viel größer ist als die zur Wasserstoffbildung. Thermodynamisch sind die Reduktionsreaktionen von MCB und TCE gleichermaßen begünstigt. Jedoch ist eine direkte Dehalogenierung von MCB wegen der größeren energetischen Barriere gegen den ersten Elektronenübergang¹ auszuschließen. Bestätigung dafür sind umfangreiche Untersuchungen von SCHLIMM und HEITZ (1996), die unter Verwendung von Eisen und anderen unedlen Metallen als Reduktionsmittel den Abbau verschiedener CKWs (z. B. HCH, TCE, Chlorbenzol) untersuchten. Mit Ausnahme des Chlorbenzols wurden alle CKWs mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten abgebaut.

2.2.2 Metallisches Eisen als Reduktionsmittel im Grundwasser

Die Nutzung unedler Metalle (z. B. Al, Mg, Fe und Zn) als Dehalogenierungsagenzien in wäßriger Lösung ist in der organischen Chemie etabliert. Mittlerweile hat sich metallisches Eisen als Elektronendonator zur Reduktion von aliphatischen CKWs im Grundwasser durchgesetzt. Daß es sich dabei ausschließlich um abiotische Reaktionen handelt, wurde von GILLHAM und O'HANNESIN (1994) in Batchversuchen zur Reduktion von Chloroform unter Zugabe von Azid nachgewiesen. Auch die von ihnen beschriebenen ausgesprochen geringen Besiedlungsdichten von reaktiven $\text{Fe}^{(0)}$ -Wänden in Feldversuchen bestätigen dies. Unter bestimmten Umweltbedingungen ist nach NOVAK et al. (1998) allerdings ein biotischer Anteil an der Reduktion einzelner CKWs nicht auszuschließen. Die Autoren beobachteten, daß bei Anwesenheit von $\text{Fe}^{(0)}$ bzw. dem dabei infolge von Eisenkorrosion entstehenden Wasserstoff als Elektronendonator ein verstärkter mikrobieller Tetrachlormethanabbau stattfindet.

¹ Diese ergibt sich aus den Reduktionspotentialen zu Radikalanionen.

Ausgangspunkt der Verwendung von $\text{Fe}^{(0)}$ als Reduktionsmittel in reaktiven Wänden (sog. 'rusty walls') waren in den 80er Jahren Untersuchungen zur Sorption von Bromoform an Probenahmematerialien (REYNOLDS et al. (1990)). Es wurde eine Abnahme der Bromoformkonzentration in Gegenwart von verschiedenen Metallen beobachtet, die nicht durch Sorption erklärt werden konnte. Erst 1989 erkannte GILLHAM die Bedeutung dieser Beobachtungen und verband sie mit der genialen Idee, billiges Eisengranulat gemischt mit Sand als reaktive Wand zur Dechlorierung von CKWs in den Aquifer einzubringen.

Für die reduktive Dehalogenierung an der $\text{Fe}^{(0)}$ -Oberfläche sind nach MATHESON und TRATNYEK (1994) drei Mechanismen denkbar. Theoretisch möglich sind: ein direkter Elektronentransfer von der metallischen Eisenoberfläche zum CKW, die Reduktion von CKWs durch gelöstes Fe^{2+} oder eine katalysierte Umsetzung der CKWs mit H_2 (entstanden durch Eisenkorrosion). Da aber in Batchversuchen die Anwesenheit von $\text{Fe}^{(0)}$ im Unterschied zu gelöstem Fe^{2+} und H_2 als unverzichtbar für die Dechlorierung nachgewiesen wurde, wird der direkte Elektronentransfer von der metallischen $\text{Fe}^{(0)}$ -Oberfläche als die wesentliche Reaktion angesehen.

Bei Oberflächenuntersuchungen erkannten SIVAVEC et al. (1995 a, b) eine sich ständig durch Oxidation metallischen Eisens erneuernde, zusammenhängende Bedeckung des $\text{Fe}^{(0)}$ mit Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen, weshalb seitdem von der CKW-Reduktion durch 'strukturelles'¹ Fe^{2+} gesprochen wird. Die prinzipiellen Reaktionsmechanismen des Dechlorierungsprozesses sind durch die folgenden Gleichungen zur Eisenkorrosion und der Dechlorierung an metallischem und an strukturellem Eisen beschreibbar:

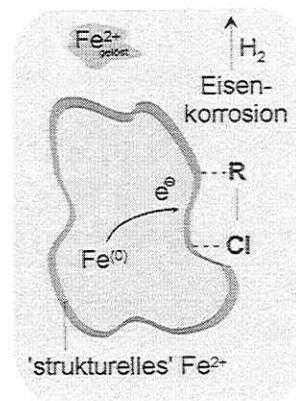
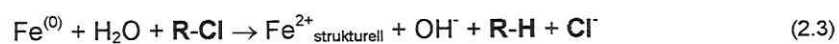


Abbildung 2.5:
Dechlorierung von CKWs mit $\text{Fe}^{(0)}$



¹ Strukturell heißt hier: an der Oberfläche des metallischen Eisens gebundenes, nicht vollständig von einer Hydrathülle umgebenes $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Die Dechlorierung mehrfach chlorierter CKWs an $\text{Fe}^{(0)}$ -Oberflächen wird von SIVAVEC et al. (1995) als mehrstufige Reaktion vermutet, wobei die Abbauprodukte der Zwischenstufen bis zur weiteren Dechlorierung an der Eisenoberfläche sorbiert bzw. gebunden bleiben, weshalb sie nicht in erhöhten Konzentrationen in der Lösung zu beobachten sind. Höherchlorierte Ethene können beispielsweise über π -Bindungen an der Eisenoberfläche verbleiben, so daß die Desorption temporär verhindert wird, und somit die vollständige Dechlorierung zum Ethen vorgezogen werden kann. Ergebnisse von ORTH und GILLHAM (1996) bestätigen die Vermutung, daß die CKWs bis zur vollständigen Reduktion am Metall adsorbiert bleiben, favorisieren aber die These einer kovalenten Bindung zwischen CKWs und $\text{Fe}^{(0)}$. Die Hypothese, daß die Sorption der CKWs an der $\text{Fe}^{(0)}$ -Oberfläche der erste Schritt der reduktiven Dehalogenierung ist, wurde 1995 von BURRIS et al. (1995) bestätigt und durch Adsorptionsisothermen quantitativ beschrieben. Dabei konnte konkurrierende Sorption verschiedener CKWs, jedoch keine Konkurrenz bei der Dehalogenierungsreaktion beobachtet werden. Auch DENG et al. (1997) bestätigen mit Reduktionsversuchen von Vinylchlorid an $\text{Fe}^{(0)}$, daß die Reaktion an der Eisenoberfläche abläuft. Von SIVAVEC und HORNEY (1995) wird die spezifische Oberfläche des verwendeten Eisens als entscheidende Größe für die Abbauraten eingeschätzt, da sie eine direkte Proportionalität zwischen der spezifischen Oberfläche von $\text{Fe}^{(0)}$ ($A_{\text{Fe}^{(0)}} [\text{m}^2/\text{l}]$) und Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Reduktion von CKWs beobachteten (Zahlenwerte für TCE):

$$k_{\text{beobachtet}} = \{1,27 \cdot 10^{-4} (A_{\text{Fe}^{(0)}}) + 8,45 \cdot 10^{-3}\} \cdot \text{h}^{-1} \quad (2.5)$$

Metallisches Eisen ist in der Lage, die meisten aliphatischen CKWs mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bis zum chlorfreien Kohlenwasserstoff zu reduzieren. Zum Beispiel zeigten Untersuchungen im Testfeld Borden (Ontario/Canada) einen nahezu vollständigen Abbau von TCE und PCE (DAHMEKE (1997)). Chlorierte Abbauprodukte waren ca. 10% DCE und VC im Spurenbereich. Die auf 1 m^2 Eisenoberfläche pro 1 ml Grundwasser normierte Halbwertszeit für die Dechlorierung von TCE beträgt nach GILLHAM und O'HANNESIN (1994) 0,7 h. Die Halbwertszeit für VC unter gleichen Bedingungen ist 20-fach größer. Von CIPOLLONE et al. (1995) und MILBURN

et al. (1995) wird die unterschiedliche Adsorption der CKWs an der $\text{Fe}^{(0)}$ -Oberfläche als Ursache für die langsame Dechlorierung von z. B. cis-DCE diskutiert.

Bei üblichen Grundwasserfließgeschwindigkeiten sind Halbwertszeiten im Stundenbereich (siehe TCE) durchaus akzeptabel und in Reaktionswänden realisierbar. Bei der Auslegung der Wände ist zu beachten, daß die Verweilzeit des Grundwassers in der Eisenschüttung lang genug ist, um bei Schadstoffgemischen auch die Reduktion der am schwersten zu reduzierenden CKWs zu ermöglichen.

Der Verwendung von Eisen als Reduktionsmittel sind jedoch, wie am Durchbruch von Dichlorethen im Testfeld Borden gezeigt wurde, auch Grenzen gesetzt. Die Reduktion aromatischer CKWs ist mit Eisen als Reduktionsmittel nicht möglich. Die Ursache dafür sind vermutlich die relativ hohen Halbstufenpotentiale dieser Verbindungen. Die Reduktionspotentiale für den 2-Elektronen-Transfer¹ zur Reduktion des CKWs zum KW und Cl^- gemäß $\text{R-X} + 2\text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{R-H} + \text{X}^-$ betragen ca. + 500 mV. Das Standardredoxpotential der Eisenelektrode ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{(0)}$) beträgt - 440 mV. Daraus folgt eine freie Reaktionsenthalpie für die Reduktion mit Eisen in der Größenordnung von -200 kJ pro Mol und Dechlorierungsschritt. Da diese starke thermodynamische Triebkraft jedoch nicht ausreicht, um z. B. aromatische CKWs reduktiv zu dechlorieren, ist dafür ein anderer Mechanismus nötig (siehe Kapitel 2.2.3).

Die Nettoreaktionsraten der Dehalogenierung aliphatischer CKWs mit $\text{Fe}^{(0)}$ werden von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst und von DAHMKE (1995) ausführlich beschrieben. GILLHAM und O'HANNESIN (1994) beobachteten einen Zusammenhang zwischen pH-Wert und CKW-Abbauraten in $\text{Fe}^{(0)}$ -Schüttungen. Die Autoren fanden, daß die Abbauraten für CKWs mit dem Fließweg des Grundwassers in der $\text{Fe}^{(0)}$ -Schüttung abnehmen, was annähernd mit dem Anstieg des pH-Wertes (bis zu ca. pH=10) korreliert. Bei erhöhten pH-Werten in der Eisenschüttung verringern geringporöse Ausfällungen auf der $\text{Fe}^{(0)}$ -Oberfläche die Eisenkorrosion (Oberflächenpassivierung) und damit den CKW-Abbau entscheidend. Da eine verstärkte Gasentwicklung in der Eisenschüttung deren Permeabilität deutlich verringert, wird ebenfalls die CKW-Abbauraten vermindert. So haben relativ geringe pH-Werte und die dadurch initiierte und mit starker H_2 -Bildung verbundene Eisenauflösung einen negativen Einfluß auf die CKW-Abbauraten. Die Wasserstoffbildung ist neben dem

¹ bei pH = 7 und $c_{\text{Chlorid}} = 10^{-3} \text{ M}$.

pH-Wert der Lösung auch von der 'Reaktivität' des verwendeten Eisens abhängig (DAHME (1997)). In der Elektrochemie wird diese Reaktivität als materialspezifische Überspannung bezeichnet. Sie ist von den Eigenschaften des Eisens und des Grundwassers abhängig und gibt die zusätzlich zum Standardpotential nötige Spannung an, die zur Redoxreaktion zwischen $\text{Fe}^{(0)}$ und z. B. H^+ nötig ist. Neben diesem Zusammenhang wird von DAHME (1997) die stufenweise Inhibierung der Reduktion von TCE mit $\text{Fe}^{(0)}$ durch Phosphat- und Sulfatzugabe genannt ($c_{\text{Sulfat}} = 0,1-1 \text{ g/l}$, $c_{\text{Phosphat}} = 10-100 \text{ mg/l}$). Auch wirken sich hohe O_2 -Konzentrationen im Zulauf von Eisenschüttungen durch vermehrte $\text{Fe}^{(III)}$ -Oxyhydratausfällungen und dem damit verbundenen Permeabilitätsverlust der Schüttung negativ auf den CKW-Abbau aus.

2.2.3 Palladiertes Eisen als Hydrodechlorierungskatalysator

Generell verläuft die Dechlorierung von CKWs mit Wasserstoff an einem Katalysator schneller und unselektiver als mit $\text{Fe}^{(0)}$. Als aktive Katalysatorkomponenten sind z. B. Pd, Pt, Rh oder auch Ni denkbar. Untersuchungen mit Nickel auf $\text{Fe}^{(0)}$ -Granulat werden beispielsweise von SIVAVEC et al. (1997) beschrieben. Rhodium birgt nach Coq et al. (1985) und eigenen Ergebnissen mit seiner Hydrieraktivität (z. B. wird Benzol zu Cyclohexan hydriert) die Gefahr der Erzeugung mikrobiologisch schwer abbaubarer Reaktionsprodukte, so daß meist Palladium als aktivster der oben genannten Katalysatoren verwendet wird. Einer möglichen Verwendung von palladiertem Eisen in reaktiven Wänden stehen der hohe Palladiumpreis und die recht hohe Toxizität des Pd gegenüber. Mögliche Wasserstoffquellen für die Hydrogenolyse sind die als Konkurrenzreaktion zur reduktiven Dechlorierung mit $\text{Fe}^{(0)}$ ablaufende Eisenkorrosion, die Zugabe gasförmigen Wasserstoffs oder die katodische Wasserstofferzeugung durch Wasserelektrolyse. Der so bereitgestellte molekulare Wasserstoff ist nicht in der Lage, CKWs zu

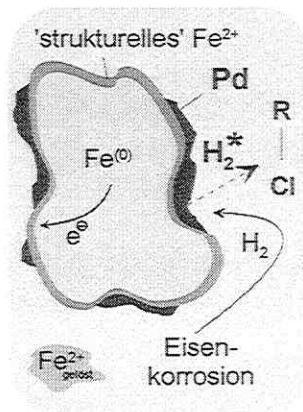


Abbildung 2.6: Dechlorierung von CKWs an Pd/Fe

¹ Palladium absorbiert bereits unter Normaldruck Wasserstoff bis zur Grenzstöchiometrie $\text{PdH}_{0,7}$.

und aktiviert werden. Als Trägersubstanzen des Palladiums werden verschiedene Materialien, wie z. B. Eisen, Aluminiumoxid oder Kohlenstoff verwendet. Palladiertes Eisen nimmt dabei als universelles Dechlorierungsmittel eine Sonderstellung ein. Seine Effizienz beruht darauf, daß sich zwei Reaktionsmechanismen (direkter Elektronentransfer vom reinen Eisen auf den CKW und Hydrogenolyse von C-Cl-Bindungen mit aktiviertem Wasserstoff) ergänzen. Die Reaktionsgleichung der Hydrodechlorierung lautet:



Die Pd-katalysierte Hydrogenolyse macht auch die Dechlorierung chlorierter Aromaten möglich. Der Reaktionsmechanismus der katalytischen Hydrodechlorierung ist nicht eindeutig geklärt. Voraussetzung für die Reaktion ist die Chemisorption und Homolyse des Wasserstoffs¹ und wahrscheinlich auch eine Anlagerung des CKWs am Katalysator. In Analogie zu katalytischen Hydrierungen mit Edelmetallkatalysatoren, die in der Flüssigphase im sauren Milieu und in polaren Lösungsmitteln rasch ablaufen, liegt als Mechanismus ein ionischer Verlauf nahe (nucleophile Addition). Aber auch ein radikalischer Verlauf der Hydrodechlorierung ist denkbar.

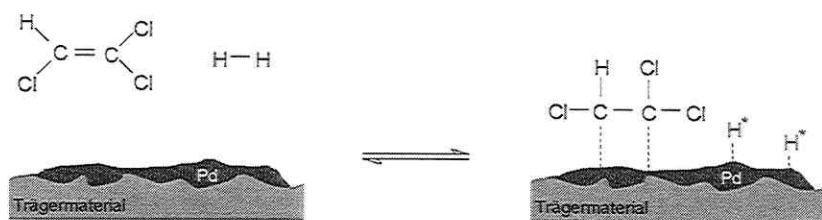


Abbildung 2.7: Chemisorption (und Aktivierung) von H₂ und CKW am Pd, dargestellt am Beispiel von TCE

Dabei sollte nach der homolytischen Spaltung des Wasserstoffmoleküls am Pd ein Angriff von aktiviertem, atomarem Wasserstoff am CKW-Molekül erfolgen.

¹ Es ist auch der Einbau von atomarem Wasserstoff auf Zwischengitterplätze des Pd möglich.

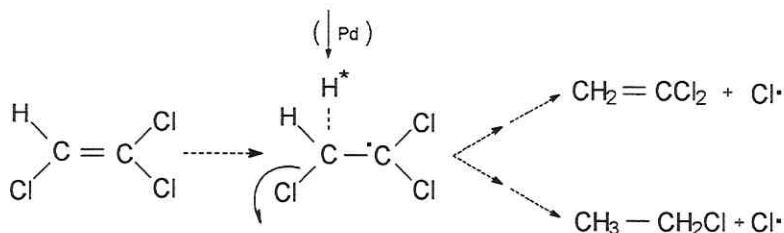


Abbildung 2.8: Darstellung eines möglichen Reaktionsmechanismus bei der katalytischen reduktiven Dechlorierung am Beispiel von TCE

Bei olefinischen CKWs verläuft die Dechlorierungsreaktion vermutlich mit einer Auflösung der Doppelbindung. Wie in Abbildung 2.8 skizziert, könnte $\text{Cl}^\bullet$ aus dem CKW-Molekül unter Rückbildung der Doppelbindung eliminiert werden. Aber auch eine Hydrierung zum Alkan mit weiterer Anlagerung von Wasserstoff ist denkbar. Die Hydrodechlorierung gesättigter aliphatischer CKWs erfolgt wahrscheinlich als Substitutionsreaktion entweder ionisch oder radikalisch.

Die Reduktion von CKWs mit Wasserstoff an Palladium ist weniger selektiv als an Eisen(0), jedoch werden CKWs ähnlicher Stoffklassen mit sehr unterschiedlicher Kinetik reduktiv dechloriert. MUFTIKIAN et al. (1995) dechlorierten sowohl TCE an $\text{Fe}^{(0)}$ und Pd/Fe als auch chlorierte Methane in wäßrigen Lösungen an Pd/Fe. Die Dechlorierung von TCE mit Pd/Fe verlief unabhängig von der Fe-Korngröße mit $\tau_{1/2} < 3$ min erwartungsgemäß um mehrere Größenordnungen schneller als mit reinem $\text{Fe}^{(0)}$. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus der chlorierten Methane verhielt sich gegenläufig zur Anzahl der Chlorsubstituenten. CCl_4 wurde innerhalb weniger Minuten, CHCl_3 in ca. 60 min und CH_2Cl_2 in 4 - 5 h vollständig dechloriert. Die Autoren vermuten, daß die Dechlorierungsgeschwindigkeit umso höher ist, je wahrscheinlicher die Ausbildung von $\text{Pd}^\bullet\text{-Cl}$ -Bindungen ist. Die Chance dazu ist beim CCl_4 am größten und nimmt zum CH_2Cl_2 hin ab¹. Untersuchungen von LOWRY et al. (1997) in deionisiertem Wasser zeigten, daß die Reduktionen verschiedener chlorierter Ethene, von Tetrachlorethan, Chloroform, 1,1,2-Trichlortrifluorethan und 1,2-Dibrom-3-chlorpropan an 1% Pd auf Al_2O_3 mit vergleichbaren Halbwertszeiten im Minutenmaßstab (ca. 4 - 70 min) stattfanden. Im Gegensatz dazu wurden

¹ Als Faustregel kann vielleicht der Satz gelten: Je größer das Verhältnis H/Cl im Molekül ist, umso geringer ist seine Dechlorierungswahrscheinlichkeit.

1,1- und 1,2-Dichlorethan fast nicht reaktiv dechloriert ($\tau_{1/2} \rightarrow \infty$). Aufgrund der kurzen Reaktionszeiten der rasch abgelaufenen Reduktionen ist nicht auszuschließen, daß diese Reaktionen transportkontrolliert verliefen und deshalb nicht die 'wahren' Halbwertszeiten ermittelt wurden. Gegen reine Transportlimitation spricht allerdings, daß für die Substanzen mit annähernd identischen Diffusionskoeffizienten, wie z. B. Chloroform ($D_{\text{eff}} = 9,46 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau_{1/2} = 70,6 \text{ min}$) und cis-Dichlorethan ($D_{\text{eff}} = 9,85 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau_{1/2} = 3,8 \text{ min}$), stark unterschiedliche Halbwertszeiten ermittelt wurden. Generell waren chlorierte Alkene reaktiver als chlorierte Alkane, was einen bereits 1995 von SCHREIER und REINHARD (1995) gefundenen Zusammenhang zwischen Reaktivität und Art der C-C-Bindung im Molekül bestätigte. Warum auch innerhalb einer Stoffgruppe, wie z. B. bei den chlorierten Alkanen, so extreme Unterschiede in der Reaktivität zwischen beispielsweise Chloroform und 1,1-Dichlorethan¹ oder HCH und 1,2-Dichlorethan bestehen, wurde von den Autoren nicht geklärt. Dieser Befund wird in Abbildung 2.9 am Beispiel Chloroform/1,1-Dichlorethan veranschaulicht. Die Aufdeckung der Ursache für die Differenz der Reduzierbarkeiten von C₁- und C₂-Alkanen an Pd/Fe ist wahrscheinlich zwingend nötig, um den genauen Mechanismus der katalysierten reduktiven Dechlorierung bestimmen zu können.

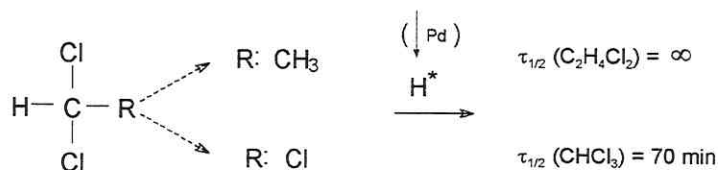


Abbildung 2.9: Vergleich der Halbwertszeiten der katalysierten reduktiven Dechlorierung von Chloroform und 1,1-Dichlorethan

Die Dechlorierung von aromatischen CKWs an Pd/Fe konnte von GRITTINI et al. (1995) gezeigt werden. PCBs wurden an palladisiertem Eisen (Pd reaktiv aus K_2PdCl_6 auf $\text{Fe}^{(0)}$ abgeschieden) in Methanol/Wasser/Aceton (1:3:1) mit Halbwertszeiten von $\tau_{1/2} = 5 - 10 \text{ min}$ zu vorrangig Biphenyl und Cl^- abgebaut.

Die Hydrodechlorierung aromatischer einkerniger CKWs ist ebenfalls ohne Probleme durch Pd-katalysierte Reduktion mit Wasserstoff möglich. NEURATH et al. (1997) dechlorierten 2,3-Dichlorphenol an Pd/Fe mit $\tau_{1/2} \approx 10 \text{ min}$ erfolgreich. Es

¹ 1,1-Dichlorethan ($D_{\text{eff}} = 9,38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau_{1/2} = \text{quasiunendlich}$)

konnten dabei vorrangig Phenol und nur ca. 10% Chlorphenole als Zwischenprodukte der Reduktion nachgewiesen werden. SCHÜTH und REINHARD (1997) beschreiben die Hydrodechlorierung von Chlorbenzolen an Pd/Al₂O₃ unter Bildung von Benzol in wäßriger Lösung. Die Dechlorierung

von 1,2-DCB erfolgte nahezu komplett zu Benzol. MCB wurde nur in Konzentrationen < 1% des eingesetzten DCB gefunden. Anhand der ermittelten Reaktionsraten zeigen die Autoren, daß die Dechlorierung DCB→Benzol in einem Schritt 15-fach schneller verläuft als

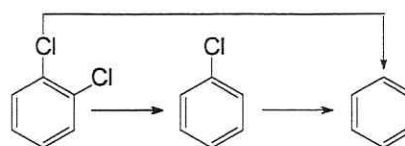


Abbildung 2.10:
Reaktionsvarianten der Reduktion von
DCB zu Benzol

die Reduktion DCB→ MCB. Die Dechlorierung MCB→Benzol erfolgt jedoch im Vergleich zur 'Einschrittreduktion' DCB→Benzol um 25% schneller. Diese Resultate verdeutlichen, daß die Dechlorierung von DCB immer noch schneller verläuft als die Ablösung des intermediär gebildeten MCBs von der Katalysatoroberfläche.

Eine mechanistische Auffassung des Dechlorierungsschrittes am Monochlorbenzol zeigt in Analogie zum radikalischen Mechanismus in homogenen Systemen Abbildung 2.11. Nach der Anlagerung von aktiviertem Wasserstoff bildet sich eine σ -Komplex¹-ähnliche Species mit endlicher Lebensdauer, bevor die Chloridabspaltung unter Benzolbildung stattfindet.

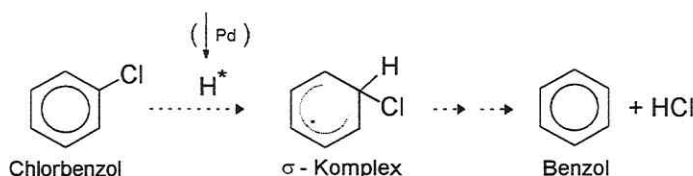


Abbildung 2.11: Möglicher Monochlorbenzol-Dechlorierungsmechanismus

Die unterschiedliche Kinetik von Reduktionen einer Substanz mit Wasserstoff an Pd auf verschiedenen Trägermaterialien (z. B. Al₂O₃ und Kohlenstoffaser) gleicher Pd-Beladung ist anscheinend auf morphologische Unterschiede der Trägermaterialien zurückzuführen. Prinzipiell sollten poröse Träger mit großer Oberfläche günstigere Bedingungen für die Pd-Abscheidung schaffen. Anhand des Zusammenhanges

¹ Chlorcyclohexadienyl-Radikal

zwischen Dechlorierung und A_{Pd} gilt: Je besser verteilt das Pd vorliegt, um so kleinere Pd-Cluster und umso mehr aktive Oberflächenzentren existieren.

MUNAKATA et al. (1997) fanden bei Untersuchungen zum Pd-katalysierten Abbau von TCE mit deionisiertem Wasser und stufenweiser Nitratzugabe, daß die Anwesenheit von Nitrat die Aktivität des Pd mit zunehmender Konzentration verringerte. Das Pd war jedoch durch Spülungen mit nitratfreiem Wasser innerhalb weniger Stunden regenerierbar. Die Zugabe von CO_2 verminderte ebenfalls die Pd-Aktivität und erschwerte die Regenerierbarkeit.

Ein großer Nachteil von Pd-haltigen Katalysatoren besteht offensichtlich in der hohen Empfindlichkeit des Palladiums gegenüber Katalysatorgiften. Schon geringe Konzentrationen von sulfidischem Schwefel unterbinden die Katalysatoraktivität des Pd. Auch die Anwesenheit von Schwermetallen, wie z. B. Pb, Hg, As ist für die Katalysatoraktivität kritisch¹. Es muß daher prinzipiell ein Mittel zum Schutz des Palladiums vor Vergiftung entwickelt werden. Mit der angestrebten Übertragung der Pd-katalysierten Dechlorierung vom Labormaßstab in den natürlichen Aquifer werden zwar die wesentlichen Vorteile von $Fe^{(0)}$ - billig und einfach zu sein - aufgegeben, doch ist dies bei Langzeitanwendung in Reaktoren von 'funnel & gate'-Systemen ökonomisch vertretbar.

Eine weitere Anwendung der Pd-katalysierten Dechlorierung stellt die katodisch unterstützte Reduktion von CKWs dar, wobei elektrisch leitendes Material (z. B. Kohlenstoffasern) als Träger des Palladiums dient, und das Pd damit selbst einen Teil der Katode darstellt (siehe Kapitel 2.2.4).

¹ Im Bitterfelder GW wurden für Hg und As jedoch nur folgende Gehalte ermittelt: Hg < 0,8 µg/l, As < 50 µg/l, weshalb dieses Problem im speziellen Anwendungsfall als unkritisch anzusehen ist.

2.2.4 Elektrochemische und elektrochemisch unterstützte Reduktion von CKWs

Zur Optimierung reaktiver $\text{Fe}^{(0)}$ -Wände führt ein kathodisches Potential an der Eisenschüttung nach FESTA et al. (1995) z. B. zur 35-fachen Steigerung der Abbaurrate von Tetrachlormethan. Zusätzlich wird damit durch Verminderung der Eisenkorrosion und somit der Eisenauflösung die 'Lebensdauer' der reaktiven Wand deutlich erhöht.

Die katodische Reduktion an $\text{Fe}^{(0)}$ -Katoden verläuft analog zur Reduktion an metallischem Eisen¹ (ohne zusätzliches Potential) für ungesättigte aliphatische CKWs nach einem Elektronenübergangs-Mechanismus (vergleiche Abbildung 2.12). Es bildet sich

zwischenzeitlich ein Carbanionenradikal, das durch Abspaltung von Chlorid unter Wasserstoffanlagerung dechloriert wird. Für gesättigte aliphatische CKWs ist der Reduktionsmechanismus mit einer nukleophilen Substitution vergleichbar. Nach der Elektronenaufnahme und Chloridabspaltung entsteht ein Alkylradikal, das unter Anlagerung von Wasserstoff zum Alkan reagiert.

Neben $\text{Fe}^{(0)}$ als Katodenmaterial ist die reduktive Dechlorierung von CKWs bereits an einer Vielzahl weiterer Metalle und vor allem an Kohlenstoffkatoden untersucht worden. Die Reduktion unterschiedlicher CKWs an Zn-Katoden wird von SCHLIMM und HEITZ (1996) beschrieben. Die Autoren beobachteten die vollständige reduktive Dechlorierung von Lindan (unter Bildung geringster Mengen chlorierter Benzole) zu Benzol. Weiterhin gelang die Reduktion von Trichlorethan zu Ethan und Ethen sowie von Chloroform zu Methan mit Umsätzen von > 95%.

1987 führten SCHMAL et al. (1987) Untersuchungen zur elektrochemischen Dechlorierung von Chlorphenolen an Graphitelektroden mit dem Ziel der Entwicklung einer praxisrelevanten Detoxifizierungsmethode für chlorierte Abwasserinhaltsstoffe durch. Dabei wurde ein stufenweiser Abbau von Pentachlorphenol über niederchlorierte Phenole zum Phenol beobachtet. Die Abbaugeschwindigkeit verringerte sich mit

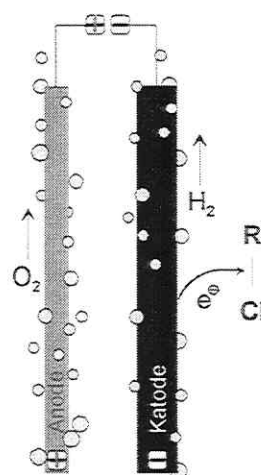


Abbildung 2.12: Katodischer CKW-Abbau

¹ Ohne Einbeziehung der Reaktionsmechanismen am strukturellen Fe^{2+} , dessen Bildung an Eisenkatoden weitgehend unterbunden wird.

abnehmendem Chlorierungsgrad der Phenole. Allerdings fand die Elektrolyse nicht unter praxisrelevanten Bedingungen statt. Als Elektrolyt wurde eine Lösung aus 0,1 M NaOH und 0,1 M Na₂SO₄ verwendet.

CHENG et al. (1997) konnten bei Versuchen, 4-Chlorphenol an reinen Kohlenstoffkathoden in 0,05 M Acetatspufferlösung (Natriumacetat + Essigsäure) zu reduzieren, keinen Abbau feststellen. KULIKOV et al. (1996) stellten vergleichende Untersuchungen zur HCH-Reduktion mit Kohlenstoff und Zn-beschichtetem Kohlenstoff als Kathodenmaterialien an. Die Reduktion von HCH erfolgte in beiden Systemen, doch waren die Reduktionsraten an der Zn-modifizierten C-Faserkathode deutlich höher. Dabei erfüllten die Kohlenstoffasern in beiden Systemen die Funktion des CKW-Sammlers. Dieses Aufkonzentrieren der Schadstoffe an der Elektrode wirkte sich begünstigend auf die Dechlorierung an der Oberfläche der C-Fasern aus. KULIKOV et al. zeigten, daß die Adsorption der CKWs an der Elektrode die Voraussetzung für effektive Dechlorierungsraten darstellt. Auch CHENG et al. (1997) beweisen dies am Beispiel des 4-Chlorphenolabbaus an Pd-modifizierten Kohlenstoffaserkathoden.

Bisher waren auch Versuche, Chlorbenzol in wäßrigem Medium zu reduzieren, überwiegend erfolglos (KULIKOV et al. (1996)). Nur eine partielle Dechlorierung von hexa- oder pentachlorierten Kohlenwasserstoffen, aber nicht die vollständige Reduktion zu chlorfreien Kohlenwasserstoffen wird als praktikabel eingeschätzt. Lediglich bei SCHMAL et al. (1991) finden sich Hinweise, wonach Trichlorbenzol mit einer Stromausbeute von 0,7% vollständig dechloriert werden soll. Sowohl KULIKOV et al. als auch SCHMAL et al. arbeiteten mit Kohlenstoffelektroden¹. Die elektrochemische reduktive Dechlorierung in wäßriger Lösung kann bisher nur für chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, jedoch nicht für aromatische CKWs als gesichert angesehen werden. Selbst der naszierende Wasserstoff, der in einer Konkurrenzreaktion zum CKW-Abbau an der Kathode primär entsteht, ist offensichtlich nicht ausreichend, um nichtaktivierte aromatische CKWs zu reduzieren.

Bei einem anderen Reaktionsmechanismus (Hydrogenolyse) ist der an der Kathode entstehende molekulare Wasserstoff an Katalysatorsystemen, die eine H₂-aktivierende Komponente (z. B. Pd) enthalten, zur Dechlorierung aromatischer CKWs

¹ Allerdings diskutieren die Autoren ihre Ergebnisse kaum und es werden keine zur Bilanzierung der Reduktionen nötigen Chloridkonzentrationen angegeben.

nutzbar (vergleiche Abbildung 2.13). Bei den bereits erwähnten Untersuchungen zum 4-Chlorphenolabbau an Kohlenstoffaserkatoden von CHENG et al. (1997) wurde nach einer Palladisierung der Fasern die vollständige Dechlorierung unter Phenolbildung mit einer Stromausbeute von 6% beobachtet. Auch LYON (1997) wies den Abbau von 3,4-Dichlorphenol zu Phenol an palladierten C-Fasern nach. HELVENTSTON et al. (1997) beschreiben eine Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit für Tetrachlormethan mit Pd/Graphit-Katoden gegenüber reinen Graphitkatoden. An Pd/Graphit-Katoden erfolgte die Reduktion von Tetrachlormethan unter Bildung von Methan und Chloroform als Hauptprodukte innerhalb von 6 h zu 80%. Im Gegensatz dazu wurden mit nicht palladierten Graphitkatoden auch nach 24 h Elektrolyse nur partiell dechlorierte Produkte (Methylenchlorid, Chloroform und Spuren von Methylchlorid) gefunden. Weiterhin berichten die Autoren über die erfolgreiche Dechlorierung von Chlorbenzol zu Benzol an palladierten Kohlenstoffaserkatoden.

McNAB und RUIZ (1998) führten Untersuchungen zur Reduktion aliphatischer CKWs (z. B. PCE, TCE, 1,1-DCE und Tetrachlormethan) im Grundwasserstrom mit Hilfe von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff an Pd/Al₂O₃ durch. Dabei bestand die Apparatur aus einer Elektrolysezelle und dem Katalysatorbett, welche in Reihe geschaltet waren. Da die Elektrolysezelle keine geteilten Elektrodenräume besaß, wurde der Grundwasserstrom nicht nur mit H₂, sondern auch mit O₂ angereichert. Damit trat die Rekombination von H₂ und O₂ am Katalysator in Konkurrenz zur CKW-Reduktion. Trotzdem konnte eine 95%ige reduktive Dechlorierung erreicht werden. Annähernd 10% der CKWs wurden bereits in der Elektrolysezelle entweder reduziert oder durch Strippeffekte oder Sorption eliminiert. Der überwiegende Teil der CKWs wurde im Katalysatorbett reduziert.

Probleme bei der elektrokatalytischen, reduktiven Dechlorierung von CKWs in ungeteilten Elektrolysezellen sind sowohl die Oxidation von entstehendem Chlorid, was zur Neubildung von chlorierten Verbindungen führen kann, als auch die Gefahr der anodischen Oxidation von CKWs zu schwer abbaubaren oligomeren- oder polaren

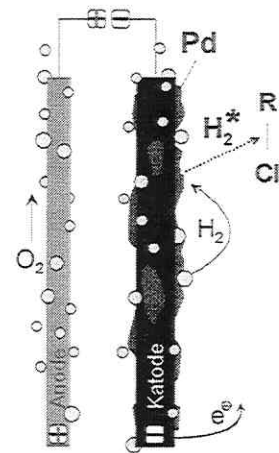


Abbildung 2.13:
Elektrokatalytischer CKW-Abbau

Verbindungen. Weiterhin muß davon ausgegangen werden, daß im Wasser gelöster Sauerstoff katodisch reduziert wird, was die Effizienz (Stromausbeute) der Methode verringert.

Die entscheidenden Vorteile der elektrokatalytischen, reduktiven Dechlorierung gegenüber dem Einsatz chemischer Redoxmittel für praktische Anwendungen sind:

1. Die Steuerbarkeit des Systems, da auf wechselnde Verhältnisse im Grundwasserstrom reagiert werden kann.
2. Es werden keine Chemikalien in den Aquifer eingebracht.
3. Der an der Anode zwangsläufig erzeugte Sauerstoff könnte in der Praxis in einer nachgeschalteten biologischen Reinigungsstufe, z. B. zum Benzolabbau, genutzt werden.

3. Experimenteller Teil

3.1 Materialien

Katodenmaterialien und Katalysatorkontakte

Firma Merck: Eisenpulver (Korngröße $\approx 10 \mu\text{m}$); Pd auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d < 100 \mu\text{m}$; 5% Pd; $A \approx 400 \text{ m}^2/\text{g}$); Pd auf Aktivkohle ($d < 64 \mu\text{m}$; 10% Pd; $A \approx 950 \text{ m}^2/\text{g}$); Lindlar-Katalysator Pd auf CaCO_3 (5% Pd); Palladium(II)-acetat; Rhodium(II)-acetat; *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*: K_2PdCl_6 (99%); *Degussa AG*: Pd auf Aktivkohlepulver, trocken (0,5% Pd); Pd auf Ruß-Pulver (E9201 XNN/D, 5%); *EnViro-Gran der Firma enViro-cell Umwelttechnik GmbH, Oberursel*: gekörnter Elektrographit ($d \approx 3 \text{ mm}$); *SGL Carbon Group, SGL Technik GmbH Meitingen*: Kohlenstoffasern, gebündelte Stränge von ca. 60000 Einzelfasern (KDK 8043)

Chlorierte Kohlenwasserstoffe

Sigma-Aldrich Chemie GmbH: γ -Hexachlorcyclohexan (97%); Chlorbenzol (99,8%); 1,2-Dichlorbenzol (99%); 1,2,4-Trichlorbenzol (99+); Trichlorethylen (99,5+%)

Weiterhin verwendete Materialien

2-Komponenten Epoxydharz (*EPOXY CARBON der Firma World Precision Instruments Inc., Sarasota, FL*); SE 30, hochmolekulares Polydimethylsiloxan (*PDMS, General Electric*); Silikonschläuche, $\varnothing_{\text{Innen}} = 1 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{Außen}} = 3 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{Innen}} = 2,5 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{Außen}} = 3 \text{ mm}$ (*Faust GmbH*); THOMAFLUID®-Silikon-Hochtemperatur-Chemieschläuche "high-flexible", Typ: THOMAPLAST®-High-Temperature (Additiv: Silicagel, 5 Ma%) $\varnothing_{\text{Innen}} = 1,0 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{Außen}} = 1,4 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{Innen}} = 2 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{Außen}} = 4 \text{ mm}$ (*Reichert Chemietechnik GmbH & Co.*); palladierte PDMS-Membranen (5% Pd, ca. 0,5 mm); poröse Silikonkugeln, $\varnothing \approx 2,5 \text{ mm}$ (*Prof. Vorlop, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkerode*); Wolframdraht (Feinrunddraht W/NSD; $\varnothing = 125 \mu\text{m}$); bezogen von *Merck*: Dibenzothiophen (>98%), Na_2SO_3 (98%); Na_2S -Hydrat (32-38%); Na_2SO_4 (99,5%); NaBH_4 (> 96%). Bitterfelder Grundwasser (*UFZ-Pegel SafBit 17/97 [Teufe $\approx 20 \text{ m}$]*). Die verwendeten Lösungsmittel (Aceton, Benzol, Xylol, Methanol, Ethanol, Pentan, Hexan), Säuren (HCl , HNO_3) und Natronlauge wiesen den Reinheitsgrad 'zur Analyse' auf. Die verwendeten technischen Gase und Sondergase (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Helium) wurden von der *Linde AG* bezogen und wiesen den Reinheitsgrad 5.0 auf.

3.2 Analysenmethoden

3.2.1 Gaschromatographie (GC)

Kapillarsäulen-GC/FID: Die gaschromatographischen Analysen erfolgten mit einem Gaschromatographen GC-14B der Firma Shimadzu. Als Detektor wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Für die Trennung der Verbindungen wurde mit einer Kapillarsäule der Firma J & W Scientific (35 m x 0,25 mm; DB-1; 0,25 µm Filmdicke) und den folgenden GC-Konditionen gearbeitet: Säulenvordruck $p = 0,9$ atm, Trägergasstrom (Helium), Split-Splitlos-Injektor ($T = 290^{\circ}\text{C}$) mit einem Splitverhältnis von 12:1. Die GC-Ofentemperatur verlief nach folgendem Temperaturprogramm: 3 min isotherm bei 40°C , mit 10 K/min auf 70°C , mit 35 K/min auf 255°C , 3 min isotherm. Die Detektortemperatur betrug 290°C .

Probennahme und Analyse mit SPME: Zur Konzentrationsbestimmung der Chlorbenzole und des Benzols in wässrigen Lösungen mit Festphasenmikroextraktion (SPME) wurden Fasern mit PDMS-Film (Dicke = 7 µm) der Firma Supelco verwendet. Zur Konditionierung wurden die Fasern vor ihrer ersten Verwendung ca. 8 h bei einer Injektortemperatur von 280°C ausgeheizt. Die Extraktionszeit für die Lösungen betrug jeweils 5 min und erfolgte bei 25°C unter intensivem Rühren der wässrigen Lösungen. Die Thermodesorption der Analyten aus der Polymerschicht der Faser fand im GC-Injektor bei 290°C statt und dauerte 3 min.

GC/FID mit gepackter Trennsäule: Zur Schnellanalyse hydrophober Verbindungen in wässriger Lösung wurden eine kurze, mit TENAX TA (60/80 mesh) gefüllte gepackte Säule ($\varnothing_{\text{Außen}} = 3$ mm, Länge = 35 cm) und ein GC-14B (Shimadzu) verwendet. Der Trägergasstrom betrug 33 ml/min. Die Analysen wurden isotherm bei einer Ofentemperatur von 160°C durchgeführt (290°C Injektortemperatur, 260°C Detektortemperatur). Dazu wurde jeweils 1 µl wässrige CKW-Lösung auf die 'Tenaxsäule' gegeben. Die Quantifizierung erfolgte durch externe Kalibrierung.

Gasanalysen mit GC/WLD: Zur Bestimmung von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff wurde ein GC-14B (Shimadzu), ausgerüstet mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) verwendet. Die Wasserstoffanalyse in wässrigen Proben erforderte eine besondere Vorgehensweise bei der Probenaufgabe. Das Wasser der

Probelösungen durfte möglichst nicht als Flüssigkeit in die GC-Säule gelangen. Um die 'Wasserverschleppung' aus dem Injektor zu verhindern, wurde das insgesamt injizierte Probenvolumen pro Insert auf maximal 60 µl begrenzt. Nach der entsprechenden Anzahl von Einspritzungen mußte das Insert ausgebaut und die feuchte Quarzglaswolle des Inserts gewechselt werden.

Als Trennsäule sowohl für wäßrige als auch für gasförmige Proben wurde eine mit Molekularsieb (0,5 nm, Korngröße: 0,2 mm bis 0,25 mm) gepackte Säule ($\varnothing_{\text{Außen}} = 3 \text{ mm}$, Länge = 2 m) verwendet. Der Trägergasstrom, Argon für H_2 bzw. Helium für N_2 und O_2 , betrug 30 ml/min, die Injektor- und die Ofentemperatur 50°C. Der Heizdrahtstrom des WLD betrug 50 mA bei Verwendung von Argon als Trägergas und 200 mA, wenn Helium als Trägergas verwendet wurde. Die WLD-Blockheiztemperatur betrug 50°C. Die Nachweisgrenze für H_2 in Argon betrug 3,5 Vol%. Die Nachweisgrenze für H_2 in wäßriger Lösung betrug ca. 2 mmol H_2 /l H_2O (2,5% der H_2 -Sättigungskonzentration).

Headspace GC/FID/ECD: Die Routineanalytik von CKWs der Zu- und Ablauflösungen des Reaktors der 'Mobilen Testeinheit' in Bitterfeld wurde mit einem GC-HP 5890 der Firma Hewlett Packard in der Sektion Analytik im UFZ durchgeführt. Es wurde eine Kapillartrennsäule CP SIL 5 CB (25 m x 0,32 mm) mit einer Filmdicke von 5 µm verwendet. Die Ofentemperatur verlief nach folgendem Programm: 3 min isotherm bei 35°C, mit 10 K/min auf 200°C, 5 min isotherm, mit 30 K/min auf 260°C, 3,5 min isotherm. Weitere GC-Parameter wurden wie folgt eingestellt: 250°C Injektortemperatur, 300°C Detektortemperatur, Probengefäßtemperierung bei 50°C, Probenventiltemperatur 80°C, Temperatur der Probentransferleitung 100°C. Zur Probenbereitstellung wurden 20 ml Glasgefäße mit einem Headspacevolumen von 10 ml verwendet. Das analysierte Headspacevolumen betrug 1 ml. Zum Unterstützen des Austreibens der organischen Substanzen aus der Wasserphase (Ausalzeffekt) wurden die Proben vor der Analyse mit 3 g Na_2SO_4 versetzt.

3.2.2 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

GC-14A gekoppelt mit MS-QP1100EX (Shimadzu):

Die Analysen wurden mit Hilfe einer gepackten Säule ($\varnothing = 3 \text{ mm}$, Länge = 2 m; SHIMADZU Kyoto, Japan), welche mit TENAX TA 60/80 mesh gefüllt war, durchge-

führt. GC-Bedingungen: - die H₂S-Analysen erfolgten isotherm bei 30°C Ofen- und Injektortemperatur; - Kohlenwasserstoffanalysen wurden mit folgendem Temperaturprogramm durchgeführt: 1 min bei 35°C, mit 10 K/min auf 265°C, 3 min bei 265°C, Trägergas: 30 ml/min He, MS-Bedingungen: Temperatur der Ionenquelle 250°C; GC-MS-Interfacetemperatur 250°C; 70 eV EI; Scanrate 1 s⁻¹; m/z: 40 bis 200.

GC-17A gekoppelt mit MS QP5000 (Shimadzu):

Die GC-MS-Analysen von Lösungsmittelextrakten fanden unter Verwendung einer Kapillarsäule der Firma J & W Scientific (30 m x 0,25 mm; DB-1; 0,25 µm Filmdicke) mit 250°C Injektortemperatur und folgendem Temperaturprogramm statt: 1 min bei 40°C, mit 10 K/min auf 70°C, mit 15 K/min auf 255°C, 1 min bei 255°C. Die Probenaufgabe erfolgte splitlos. Zur Probenaufbereitung wurden die wäßrigen Versuchslösungen mit Hexan extrahiert. Die Quantifizierung der Substanzen erfolgte mittels Xylol als internem Standard in den Extraktionsmitteln Toluol oder Pentan.

MS-Bedingungen: Interfacetemperatur 250°C; 70 eV EI; Scanrate 0,2 s⁻¹; m/z: 20 bis 250, Solvent-cut bis 2 min.

HPLC-MS-Analytik:

Diese Untersuchungen fanden an einer HPLC-Anlage der Firma Thermoseparation Products mit einem MS-SSQ 7000 der Firma Finnigan in der Sektion Analytik des UFZ statt.

3.2.3 Argentometrische Chloridbestimmung

Die Chloridkonzentrationen der Versuchslösungen wurden größtenteils durch argentometrische Titration bestimmt, mit einem automatischen Titriergerät der Firma Schott, TitroLine *alpha*, und einer Silber-Silberchloridelektrode (Ag 6280) sowie 0,01 M Silbernitratlösung (Merck). Die untere Nachweisgrenze der Bestimmungsmethode beträgt 0,02 mg Cl⁻, der Blindwert des verwendeten destillierten Wassers betrug 0,5 mg/l Cl⁻.

3.2.4 Ionenchromatographie

Die ionenchromatographischen Chlorid- und Sulfatbestimmungen erfolgten an einem DX-100 Ion Chromatograph mit einer AS4A-SC Säule (4 mm) und selbstregenerie-

rendem Suppresor der Firma DIONEX in der Sektion Sanierungsforschung des UFZ. Die argentometrische und ionenchromatographische Chloridbestimmung lieferten innerhalb der Fehlergrenzen beider Methoden ($\pm 1\%$) übereinstimmende Werte.

3.2.5 AOX-Bestimmung

Die halogenierten Verbindungen in den zu untersuchenden, mit Salpetersäure angesäuerten (pH-Wert ≈ 3) wäßrigen Proben wurden an Aktivkohle adsorbiert und anschließend im Sauerstoffstrom verbrannt. Die dabei entstehende Halogenwasserstoffsäure wurde mikrocoulometrisch bestimmt. Die AOX-Bestimmungen fanden mit einem ECS-1200 der Firma Euroglas statt und wurden in den Sektionen Analytik und Hydrogeologie des UFZ durchgeführt.

3.2.6 BET-Oberflächenbestimmung

BET-Oberflächenbestimmungen wurden nach Trocknung der Proben bei 105°C mit dem Gerät Gemini-2370 der Firma Micromeretics in der Sektion Hydrogeologie des UFZ durchgeführt.

3.2.7 Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Die Röntgenfluoreszenzmessungen zur Bestimmung von Palladiumgehalten unterschiedlicher Pd-Trägersysteme wurden mit einem SRS-3000 der Firma Siemens bei folgenden Analysenparametern in der Sektion Analytik des UFZ durchgeführt: Tube Voltage: 48 kV; Tube Current: 0,02 mA; Lifetime: 100 s; Luftatmosphäre.

Probenvorbereitung zur Pd-Bestimmung in palladisiertem Silikonschlauch: Um die zur Messung des Pd-Gehaltes eines palladierten Silikonschlauches nötigen Probenpellets pressen zu können, mußte der Silikonschlauch pulverisiert werden. Dazu wurde der Schlauch mit flüssigem Stickstoff versprödet und in kaltem Zustand mittels Handmörser und Kugelmühle zu Partikeln mit $d \approx 0,5\text{ mm}$ zerkleinert.

3.2.9 TOC-Bestimmung

TOC-Messungen erfolgten mit dem Gerät HydDoc der Firma Heraeus Instruments (Hanau) und fanden in den Sektionen Analytik und Hydrogeologie des UFZ statt.

3.2.10 UV-VIS-Spektroskopie

Die spektroskopischen Analysen zur Ermittlung der $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Konzentrationen einer Tracerlösung wurden mit einem UV-VIS-Spektrometer Cary 3 der Firma Varian mittels Auswertung der UV-Absorption bei $\lambda = 460 \text{ nm}$ und $\lambda = 700 \text{ nm}$ in 10 mm Glasküvetten durchgeführt.

3.2.11 Unterstützte Lösungsmittlextraktion

Die 'Accelerated Solvent Extraction' fand mehrstufig an einem Gerät (ASE 200) der Firma DIONEX mit Methanol als Extraktionsmittel bei 120 bar, 150 °C und 60 min Extraktionszeit mit anschließender Extraktvereinigung statt.

3.3 Herstellung von Katoden und Katalysatormaterialien

3.3.1 Herstellung beschichteter EPOXY CARBON-Elektroden

Das Gerüst der verwendeten Elektroden bestand aus einem Glasrohr und einer Glasplatte. Ein im Glasrohr eingeschmolzener Wolframdraht wurde auf der Glasplatte mit ca. $0,5 \text{ cm}^3$ eines elektrisch

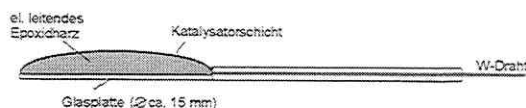


Abbildung 3.1:
Skizze der Pd-Kontakt-beschichteten Katoden

leitenden 2-Komponenten-Epoxydharzes der Firma World Precision Instruments Inc. (Sarasota, FL) vergossen. Vor dem Aushärten des Epoxydharzes fand eine Beschichtung mit je 33 mg Palladiumkontakt statt. Das Aushärten des Epoxydharzes erfolgte bei 120°C im Trockenschrank (ca. 3 h). Verwendete Palladiumkontakte waren folgende: 5% Pd auf Ruß-Pulver; 5% Pd auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 10% Pd auf Aktivkohle und 5% Pd auf CaCO_3 [Lindlar-Typ].

3.3.2 Herstellung von Kohlenstoffaserelektroden

Die verwendeten Kohlenstoffasern (KDK 8043; SGL Carbon Group, SGL Technik GmbH Meitingen) bestanden aus Strängen ($\varnothing \approx 10$ mm) von ca. 60000 gebündelten Einzelfasern. Die BET-Oberfläche dieser Faserstränge betrug $0,21 \text{ m}^2/\text{g}$. Um Kohlefaserbündel als Elektroden nutzen zu können, wurden definierte Faserlängen an einem Ende mit Wolframdraht (Feinrunddraht W/NSD; $\varnothing = 125 \mu\text{m}$) zusammengefaßt. Dieser Draht diente als elektrische Verbindung zwischen Stromversorgungsgerät und Kohlefaser. Er wurde durch ein Glasrohr geführt und im unteren Bereich mit diesem verschmolzen. Damit konnte die Wasserelektrolyse am Wolframdraht verhindert und die Elektrode sicher im Versuchsgefäß positioniert werden.

3.3.3 Palladisierung von Kohlenstoffasern und Elektrographit

Die Palladisierung der Kohlenstoffasern und des Elektrographits erfolgte in einer wäßrigen Lösung aus $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, deionisiertem Wasser und K_2PdCl_6 (99%; Aldrich Chem. Co., Milwaukee). Das K_2PdCl_6 (resultierender Pd-Gehalt 5 Ma% der Faser) wurde elektrolytisch (5 V , $I_0 \approx 3 \text{ mA}$; Platinanode) am zu palladisierenden Material katodisch reduziert und als $\text{Pd}^{(0)}$ an dessen Oberfläche abgeschieden. Die K_2PdCl_6 -Lösung wechselte im Verlauf der elektrochemischen Palladisierung ihre Farbe von orange-rot zu gelb. Gleichzeitig stieg die Stromstärke im Elektrolyten mit zunehmender Palladisierungsdauer (ca. 85 min) von 3 mA auf $6,5 \text{ mA}$ an.

3.3.4 Palladisierung von Eisenpartikeln

Zunächst wurde die Oxidschicht der zu palladisierenden Eisenpartikel (Korngröße $\approx 10 \mu\text{m}$) durch eine Wäsche mit 10%iger HCl entfernt und das Eisen anschließend in destilliertem Wasser chloridfrei gewaschen. Die Palladisierung des Eisens erfolgte in einer wäßrigen Lösung aus deionisiertem Wasser und K_2PdCl_6 (99%; Aldrich Chem. Co., Milwaukee). Das Palladium konnte so unter Ausnutzung der Spannungsreihe elektrolytisch gemäß $\text{Pd}^{4+} + 2 \text{Fe}^{(0)} \rightarrow \text{Pd}^{(0)} + 2 \text{Fe}^{2+}$ auf der Eisenoberfläche abgeschieden werden. Die K_2PdCl_6 -Lösung zeigte eine orange-rote Farbe und entfärbte sich während des Palladisierungsvorgangs nach schwach gelblich. Die Suspension wurde während der Palladisierungsprozedur intensiv

durchmischt. Um zu sichern, daß der entstandene Pd-Eisen-Kontakt chloridfrei ist, folgte eine Spülung mit destilliertem Wasser und Methanol. Der Pd/Fe-Kontakt wurde zentrifugiert, vakuumgetrocknet und unter N₂-Atmosphäre aufbewahrt. Der entstandene Katalysator enthielt 0,5 Ma% Palladium.

3.3.5 Herstellung von palladierten Polydimethylsiloxan-Membranen

Die verwendeten palladierten PDMS-Membranen (5% Pd) wurden von Herrn Dr. D. Fritsch (GKSS, Geesthacht) angefertigt und für Laboruntersuchungen zur Verfügung gestellt.

Zur Herstellung dieser Membranen wurden Dehesive 930 mit dem dazugehörigen Vernetzer (Wacker Chemie) und Palladiumacetat verwendet. Das Dehesive wurde im Vakuum von Toluol befreit und in Tetrahydrofuran gelöst. Diese Lösung wurde unter Rühren mit kalt gelöstem Palladiumacetat vermischt. Im Anschluß daran erfolgte die Zugabe des Vernetzers, wonach noch maximal 0,5 h gerührt wurde. Dieses Gemisch ist dann auf ebenen Glasplatten zu einer dünnen Schicht (ca. 0,75 mm) ausgezogen worden, wobei das Silikon 15 min bei 90°C vernetzte. Nach dem vollständigen Abdampfen der Lösungsmittel konnte die polymerisierte Silikonschicht von den Glasplatten abgezogen und das eingeschlossene Palladiumacetat mit Natriumborhydrid (NaBH₄) zu Pd⁽⁰⁾ reduziert werden.

3.3.6 Palladisierung von Silikonschläuchen

Es wurden handelsübliche Silikonschläuche der Fa. Faust GmbH und gaspermeable THOMAFLUID®-Silikon-Chemieschläuche (THOMAPLAST®) der Fa. Reichelt Chemietechnik GmbH & Co. mittels Palladiumacetat (Pd(ac)₂) palladiert.

Vor dem Palladisierungsvorgang wurden die Schläuche mit Methanol gewaschen. Nachdem sie im Vakuum getrocknet worden waren, fand eine Quellung des Silikons mittels Tetrahydrofuran (THF) statt. Parallel dazu wurde je nach angestrebtem Palladisierungsgrad (1 Ma% bzw. 5 Ma% Pd) die entsprechende Menge Pd(ac)₂ abgewogen und in THF gelöst. Nach 2 h Quellung der Schläuche wurden das überstehende THF dekantiert und die Silikonschläuche mit der Pd(ac)₂-Lösung in Kontakt gebracht. Um eine möglichst homogene Palladiumverteilung in den Schläuchen zu erreichen, wurden diese mittels einer Spritze auch an ihrer

Innenfläche mit $\text{Pd}(\text{ac})_2$ -Lösung benetzt. Während des anschließenden Abdampfens des THF (ca. 2 h bei 70°C) wurde das Gefäß geschüttelt. Danach wurden die Schläuche zur Entfernung von oberflächlich anhaftendem Pd intensiv mit Methanol und destilliertem Wasser gewaschen. Die Methanolwäsche erfolgte solange, bis keine Orangefärbung des Methanols durch gelöstes $\text{Pd}(\text{ac})_2$ mehr sichtbar war. Nach der anschließenden Trocknung der Schläuche erfolgte die Reduzierung des Pd^{2+} zu $\text{Pd}^{(0)}$ mit in Methanol bzw. in Methanol und THF gelöstem Natriumborhydrid (NaBH_4) im Überschuß. Dazu wurden die Schläuche außen und innen mit dieser Lösung gespült. Der Zusatz von THF zum Methanol ließ den Schlauch wieder soweit quellen, daß das Reduktionsmittel (NaBH_4) das gesamte im Silikon eingebettete Pd^{2+} erreichen konnte. Damit war jedoch auch die Gefahr der Rücklösung von $\text{Pd}(\text{II})$ -acetat aus der Silikonmatrix verbunden. Während der Pd-Reduktion verfärbten sich die Schläuche von braun (Pd^{2+}) zu schwarz ($\text{Pd}^{(0)}$), was als Indiz für die Pd-Reduktion gewertet wurde. Nach der vollständigen Pd-Reduktion erfolgte wieder eine intensive Wäsche der Schläuche mit Methanol und destilliertem Wasser. Die Schläuche wurden in H_2 -Atmosphäre aufbewahrt.

3.3.7 Hydrophobierung von Katalysatormaterialien mit SE 30

SE 30 ist ein hochviskoses ($9,5 \times 10^4$ S), hochmolekulares ($1 - 2,5 \times 10^6$ g/mol) Silikonmaterial mit einer Dichte von ca. $1,1 \text{ g/cm}^3$. Es wird als Filmmaterial für GC-Säulen von der Firma General Electric hergestellt.

SE 30-Beschichtung von $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt: Die Filmdicken wurde unter Berücksichtigung der Einwaagen des Pd-Kontaktes und des SE 30 sowie der geometrischen Al_2O_3 -Korngrößenverteilung berechnet und betrugen ca. $50 \mu\text{m}$ bzw. ca. $150 \mu\text{m}$. Für die Beschichtung wurde das SE 30 in Hexan gelöst und mit dem $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ vermischt. Anschließend wurde das Hexan mittels Vakuum-Rotationsverdampfer bei 50°C abgezogen, wodurch das zurückbleibende SE 30 an den palladierten Al_2O_3 -Partikeln anhaftete und die hydrophobe Beschichtung ausbildete.

SE 30-Beschichtungen von PDMS-Membranen: Es wurden PDMS-Membranen zur Verwendung im Labormembranreaktor mit einem ca. $200 \mu\text{m}$ (berechnet) dicken Silikonfilm beschichtet. Die praktisch erzielte Schichtdicke fiel jedoch dünner aus, da die Membran zur Beschichtung in einer Petrischale vollständig mit gelöstem SE 30

bedeckt wurde und nach dem Abdampfen des Hexans ein Teil des SE 30 in der Petrischale zurückblieb. Dennoch konnte eine zwar unspezifisch dicke, jedoch flächendeckende Beschichtung der Membran mit SE 30 erreicht werden.

3.3.8 Rhodiumimprägnierung von Silikonkörpern

Die Silikonkörper wurden von Herrn Prof. Vorlop (Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkerode) zur Verfügung gestellt. Es handelte sich dabei um hochporöse, nahezu kugelförmige Silikonpartikel ($\varnothing \approx 2,5 \text{ mm}$).

Vor der Imprägnierung (5 Ma% Rh) wurden die Partikel intensiv mit THF gewaschen. Das THF ist danach im Vakuum abgezogen worden, wobei die Silikonpartikel nach der vollständigen THF-Abscheidung in einem Kolben mit Silikonseptum bei Unterdruck verblieben. Das benötigte Rhodium(II)-acetat wurde in THF gelöst (türkisfarbene Lösung) und mittels einer Spritze durch das Septum des Kolbens auf die Silikonkörper gegeben. Daraufhin wurde der Kolben belüftet, wobei das gelöste Rh(II)-acetat in die offene Porosität der Silikonpartikel eindrang. Anschließend wurde das THF mittels Vakuumverdampfer bei 70°C abgezogen. Die lösungsmittel-freien, trockenen Silikonkörper wurden daraufhin solange mit Methanol gewaschen, bis keine Türkisfärbung des Methanols mehr erkennbar war. Danach folgte die Reduktion des Rh(II)-acetats mit methanolischem Natriumborhydrid im Überschuß, wobei sich die Silikonkügelchen von türkis zu schwarz verfärbten. Abschließend wurden die Silikonkörper zuerst mit Methanol und dann mit destilliertem Wasser gewaschen und danach getrocknet.

3.4 Versuche zur reduktiven Dechlorierung von CKWs in Batchversuchen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Dechlorierungsuntersuchungen fanden zu einem großen Teil in Batchversuchen statt. Dabei wurde die reduktive Dechlorierung von CKWs (HCH, TCE, MCB, DCB und TCB) an verschiedenen Agenzien wie $\text{Fe}^{(0)}$ und unterschiedlichen geträgerten Katalysatoren untersucht. Die prinzipielle Durchführung dieser Batchexperimente wird im folgenden dargestellt.

3.4.1 Allgemeiner Versuchsaufbau

Als Versuchsgefäße wurden dickwandige, mit DIN-Gewinden versehene Glasflaschen (Schott Glaswerke Mainz) von 120 ml, 320 ml, 635 ml, 1160 ml und 2350 ml Gefäßvolumen verwendet. Diese Flaschen waren mit chemisch und thermisch beständigen Schraubverschlußkappen und PTFE-beschichteten Septen verschlossen. Durch Öffnungen in den Kappen war die Zugabe von Agenzien und die Probenahme von Versuchslösung mittels Spritzen durch die Septen möglich. Für Untersuchungen mit längerer Versuchsdauer wurden zwei übereinanderliegende Septen verwendet. Damit war auch nach vermehrter Perforation der Septen durch häufige Probenahme die Dichtheit der Apparatur gegeben. Als Versuchslösungen wurde deionisiertes oder destilliertes Wasser bzw. für elektrochemische Experimente eine Lösung aus destilliertem Wasser und 300 mg/l SO_4^{2-} (Na_2SO_4) verwendet. Der zur reduktiven Dechlorierung der CKWs nötige Wasserstoff wurde durch verschiedene Methoden bereitgestellt. Für eisenfreie Systeme wurde der Wasserstoff entweder einer externen H_2 -Quelle entnommen oder elektrochemisch erzeugt. Die Bereitstellung von 'externem' Wasserstoff geschah durch H_2 -Sättigung der Versuchslösungen vor der CKW-Zugabe. Bei elektrochemischer Wasserstofferzeugung wurden entweder zwei Platinelektroden ($A \approx 1 \text{ cm}^2$), oder, bei Versuchen zur elektrokatalytischen Reduktion, eine Pt-Anode und als Katode das jeweilige elektrisch leitende Katalysator-trägermaterial verwendet. Die Ausgangskonzentrationen der CKWs wurden durch Zudosierung methanolischer oder ethanolischer Stammlösungen, die z.T. chlorfreie innere Standards (Tetralin, Mesitylen) enthielten, mit Mikroliterspritzen eingestellt. Die Lösungen wurden mit Magnetrührwerken (IKAMAG RCT basic der Firma IKA Labortechnik GmbH) und glasummantelten Magnetrührstäben intensiv gerührt. Arbeitselektroden, pH-Elektroden und andere spezielle Vorrichtungen wurden in Perforationen der Septen fixiert.

Die CKW-Konzentrationen wurden entweder mit Lösungs-SPME und Kapillarsäulen-GC/FID oder durch Direkteinspritzung der wäßrigen Lösungen und GC/FID-Analyse mit einer gepackten TENAX-Säule analysiert. Die Chloridkonzentrationen der Versuchslösungen wurden mittels argentometrischer Titration und Ionenchromatographie bestimmt.

In Batchansätzen wurden Untersuchungen zur reduktiven Dechlorierung an $\text{Fe}^{(0)}$ -Pulver und folgenden Katalysatoren durchgeführt: Pd/Eisenpulver, Pd/Aktivkohlepellets, Pd/ Al_2O_3 , in Silikonschlauch eingeschlossenes Pd/ Al_2O_3 , mit SE 30 beschichtetes Pd/ Al_2O_3 , palladierte Silikonkörper unterschiedlicher Geometrie einschließlich palladierter PDMS-Membranen, mit Rhodium imprägnierte Silikonkörper.

Bei Dechlorierungsversuchen an Palladiumkontakten sind den Versuchslösungen in einigen Fällen Schwefelverbindungen zur Verminderung der katalytischen Aktivität des Palladiums zugesetzt worden (Dibenzothiophen [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$] als organische Schwefelverbindung und die Schwefelsalze Natriumsulfit und Natriumsulfid).

3.4.2 Batchversuche an palladierten Membranen

Der apparative Aufbau der Batchversuche (siehe Kapitel 3.4.1) wurde für einzelne Untersuchungen mit palladierten PDMS-Membranen um eine Variante zur externen Wasserstoffbereitstellung ergänzt. Dazu wurde eine hydrostatische H_2 -Dosiervorrichtung am Versuchsgefäß installiert, mit deren Hilfe die Versuchslösung über längere Zeit mit einem konstanten H_2 -Druck ($p \leq 40$ mbar) beaufschlagt werden konnte. Um eine mechanische Beschädigung der Silikonmembranen durch die Magnetrührstäbe zu vermeiden, wurden die Membranen mittels einer speziellen Halterung aus Glas in der Mitte der Lösung fixiert (siehe Abbildung. 3.2).

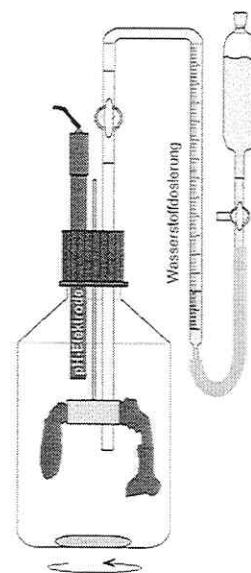


Abbildung 3.2:
Versuchsapparatur zur MCB-
Reduktion an Pd/Membran-
Katalysatoren

3.4.3 Untersuchungen zur anodischen Oxidation von Sulfid

In dem Versuch zur anodischen Oxidation von Sulfid befand sich die Anode am Boden eines Reagenzglases und wurde durch Zentrifugieren einer wäßrigen Pd/Fe-Suspension mit einer Pd/Fe-Schicht bedeckt. Der obere, im Lösungsbereich befindliche Teil der Anode war mit Glas isoliert (siehe Abbildung 3.3). Die Oxidationsuntersuchung fand mit Platindrahtelektroden bei einer Zellspannung von 30 V und Stromstärken zwischen 0,2 und 2 mA statt. Die Bestimmung des Sulfatgehaltes der Elektrolytlösung erfolgte ionenchromatographisch.

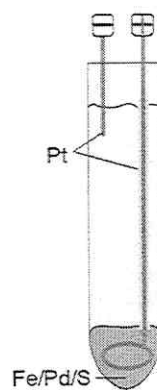


Abbildung 3.3:
Apparatur zur elektrochemischen Oxidation von S^{2-} an Pd/Fe-Oberflächen

3.4.4 Dechlorierungsuntersuchungen mit palladierten Silikonschläuchen

Zur Ergänzung des Batchversuchsaufbaus wurde bei einigen der durchgeführten Untersuchungen mit Schlauchmaterialien die Art der H_2 -Bereitstellung variiert. Dazu wurden die Schläuche über Edelstahlkapillaren mit einer externen Wasserstoffquelle verbunden und mit einem geringen Wasserstoffstrom ($< 0,5 \text{ l/h}$) permanent gespült. Zusätzlich war es möglich, durch Schließen eines Absperrhahns am Schlauchausgang den Gasfluß zu unterbrechen, so daß ein permanenter H_2 -Druck von ca. 1300 mbar im Schlauch auftrat (siehe Abbildung 3.4).

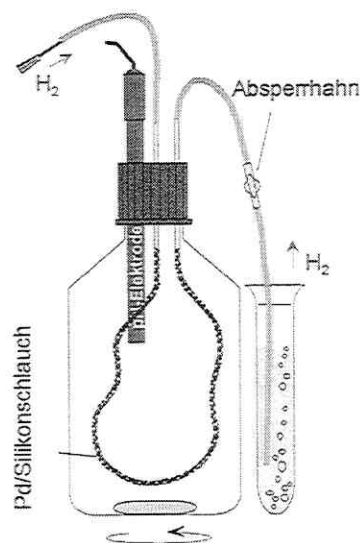


Abbildung 3.4:
Versuchsaufbau zur MCB-Reduktion an palladierten Silikonschläuchen

3.4.5 Versuche zur elektrokatalytischen Dechlorierung von CKWs

Für die Untersuchungen zur elektrokatalytischen Dechlorierung wurden dickwandige Glasflaschen mit DIN-Gewinden (Schott Glaswerke Mainz) und Volumina von 120 ml bzw. 320 ml mit einem zusätzlichen Flansch ausgestattet. Dieser Flansch, der als Anodenraum genutzt wurde, war durch eine Frittenplatte (G 3) von der Glasflasche abgetrennt, wodurch eine geteilte Elektrolysezelle entstand und die ungehinderte Vermischung von Anolyt und Katolyt unterbunden wurde. Als Elektrolyt wurden entweder eine Lösung aus 300 mg/l SO_4^{2-} als Na_2SO_4 in deionisiertem Wasser oder Bitterfelder Grundwasser des Pegels SafBit 17/97 (Teufe ≈ 20 m) verwendet. Die Elektrolyse erfolgte bei einer Zellspannung von 5 V, womit sich ein Elektrolysestrom von $I_0 \approx 1$ mA zwischen einer Platinanode (1 cm^2) und einer palladierten Katode einstellte.

Als Katoden zur elektrokatalytischen Dechlorierung von TCE, HCH, MCB, DCB und TCB wurden palladiumfreie und palladierte Kohlenstoffasern sowie EPOXY CARBON-Elektroden mit Beschichtungen aus $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pd/CaCO_3 , $\text{Pd}/\text{Ruß-Pulver}$ und $\text{Pd}/\text{Aktivkohle}$ verwendet.

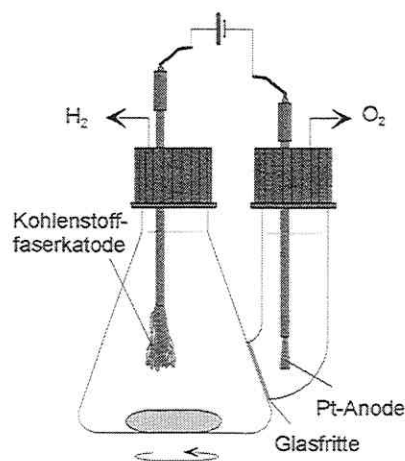


Abbildung 3.5:
Laboranordnung zur Elektrokatalyse
(Kohlenstoffaser als Katode)

3.5 Versuche zur reduktiven Dechlorierung im Labormembranreaktor

Zur Durchführung dieser Versuche wurde eine 'gerührte Druckfilterzelle' der Firma Berghof (Berghof Labor- und Automatisierungstechnik, Eningen) zum Labormembranreaktor (im folgenden mit LMR bezeichnet) modifiziert. Dieser LMR ermöglichte, ebenso wie die oben beschriebenen Schlauchmembranreaktoren, eine räumliche Trennung von Wasserphase und Wasserstoffbereitstellung. Dabei wurden dünne, kreisrunde palladierte PDMS-Membranen¹ (5 Ma% Pd, $\varnothing = 75,8$ mm) auf Polyacrylnitril als Stützpolymer auf einer porösen Teflonplatte am Boden des LMR ein-

¹ Diese Membranen wurden von Herrn Dr. D. Fritsch (GKSS) bereitgestellt (siehe Kapitel).

gebaut. Mit zwei Spannschrauben wurde ein Glaszylinder zwischen dem Deckel und dem Boden des LMR verschraubt. Dabei dichtete dieser Glaszylinder die Membranen samt Stützplatte mittels Dichtringen gegen den Reaktorboden (Polyvinylidendifluorid) ab. Wasserstoff wurde am Reaktorboden unter der Membran eingespeist. Über eine Glasbürette wurde der Wasserstoffverbrauch gemessen. Die Zelle wurde mit einem Magnetrührstab (Teflon) gerührt. Im Deckel des LMR war neben Sub-

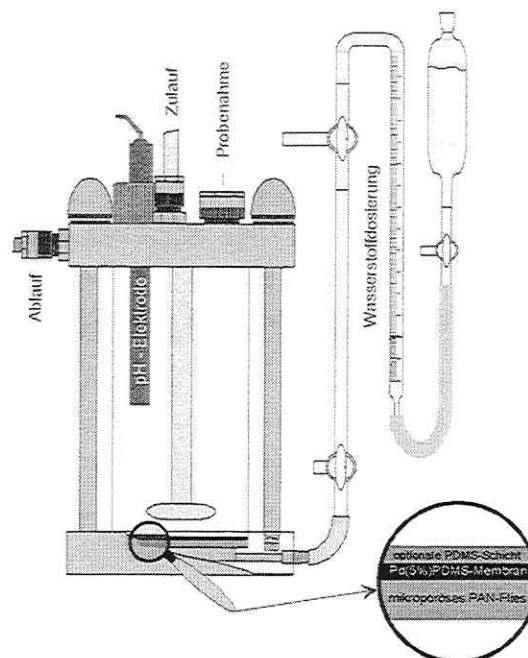


Abbildung 3.6: Darstellung des Labormembranreaktors

stratein- und -auslaufstutzen und einer Probenahmestelle eine pH-Elektrode montiert. Das Fassungsvermögen des LMR betrug 430 ml. Die palladierten Membranschichten waren 7 μm dick und wogen 35 mg, entsprechend 1,75 mg Pd. Die MCB-Konzentration der Versuchslösungen wurde in allen Versuchen durch direkte GC-Analyse auf einer gepackten Säule (siehe Kapitel 3.2.1) bestimmt.

3.6 Reduktive Dechlorierung von MCB an palladierten Silikonschläuchen in der Gasphase

Die Untersuchungen zur reduktiven Dechlorierung von MCB in der Gasphase erfolgten im Batchregime in Wasserstoff- bzw. Heliumatmosphäre.

Der apparative Aufbau ist mit dem in Kapitel 3.4.1 beschriebenen nahezu identisch. Zusätzlich zu diesem wurden palladierte Schläuche (über eine Probenschleuse, Länge $\approx 10\text{ cm}$, $d_i \approx 1,5\text{ mm}$) und ein mit 0,1 molarer Natronlauge oder NaOH-Plätzchen zum 'Einfangen' der entstehenden gasförmigen HCl gefülltes Becherglas im Reaktor platziert. Zur intensiven Mischung der Gasphase (2350 ml) wurde ein prismatischer ($\blacktriangle$) Magnetrührstab verwendet. Die so bestückte Glasflasche war auf

einem Magnetrührwerk (IKAMAG RCT basic der Firma IKA Labortechnik GmbH) montiert. Diese Apparatur wurde für Versuche mit flüssiger 0,1 M NaOH auf einem Schütteltisch (Horizontalschüttler HS 250 basic der Firma IKA Labortechnik GmbH) befestigt, wodurch die HCl-Absorption zusätzlich beschleunigt werden sollte. 30 µl MCB wurden mit einer Mikroliterspritze so in die Versuchsgefäße eingespritzt, daß sie sich mit einer möglichst großen Filmfläche an der Gefäßinnenwand verteilten. Danach wurde die vollständige Verdampfung des MCBs in die Gasphase des Versuchsgefäßes abgewartet. Der zur Dechlorierung nötige Wasserstoff war bei den meisten Untersuchungen in der Gasphase der Versuchsanordnung im Überschuß vorhanden. In einem Fall (Versuch mit zyklischer MCB-Zugabe) wurde der Wasserstoff mittels Diffusion durch den Silikonschlauch nachträglich zudosiert (Apparatur: siehe Kap. 3.4.4).

Bevor der palladierte Schlauch (0,5 m oder 1 m lang) durch das verschließbare Glasrohr ins Gefäß gegeben wurde, wurde die Ausgangskonzentration an MCB bestimmt. Der mit der Schlauchzugabe verbundene Lufteintrag ins Reaktionsgefäß war gering (<1 Vol%).

Zur Bestimmung der MCB-Konzentrationsverläufe wurden 25 µl-Gasproben entnommen und ebenso wie wäßrige Proben gaschromatographisch an einer gepackten Trennsäule analysiert. Zur Ermittlung der Chloridkonzentration im Versuchssystem wurde nach Abschluß der Dechlorierungen ein definiertes Volumen destilliertes Wasser in das noch verschlossene Reaktionsgefäß gespritzt. Mit diesem Wasser wurden ebenfalls die verwendeten Silikonschläuche gespült.

3.7 Permeationsuntersuchungen an Silikonschläuchen

Mit diesen Experimenten wurde die Permeation durch Silikonschläuche zum einen von gasförmigem H₂ in eine Argonphase bzw. in destilliertes Wasser und zum anderen von in destilliertem Wasser gelöstem H₂ durch den Schlauch in destilliertes Wasser untersucht. Dabei wurde der Wasserstoff entweder direkt durch die Silikonschläuche geleitet oder in H₂-gesättigtem destilliertem Wasser mit einer Kolbenpumpe (Ismatec MCP) durch die Silikonschläuche gepumpt.

Der apparative Aufbau für die Permeationsuntersuchungen glich dem in Kap. 3.4.1 beschriebenen. Dazu verwendet wurden jeweils 20 cm Silikonschlauch mit einer

Wandstärke von 0,2 mm und einem Außendurchmesser von 1,4 mm (Fa. Reichelt GmbH). Als Versuchsgefäße dienten Schraubverschlußflaschen mit einem Volumen von 127 ml. Während der Untersuchungen wurden die Probenvolumina mit modifizierten Magnetrührstäben (Vergrößerung der Angriffsflächen des Rührers) durchmischt. Bei den Experimenten zur Permeation von H_2 durch den Silikonschlauch in destilliertes Wasser wurde durch Variation der Rührbedingungen bzw. durch Verwendung anderer Mischmethoden (Vibration der Versuchsanlage, Kombination von Ultraschall und Rühren) der Einfluß des laminaren Grenzfilmes auf die Permeationsgeschwindigkeit untersucht.

Die Wasserstoffanalytik wurde mit GC/WLD und Argon als Trägergas durchgeführt. Dabei wurden sowohl gasförmige als auch wäßrige Proben mit kaltem Injektor und bei 30°C GC-Ofentemperatur analysiert.

3.8 Laboruntersuchungen im Reaktor der 'Mobilen Testeinheit'

Zur Übertragung der Ergebnisse der durchgeführten Laboruntersuchungen zur reduktiven Dechlorierung von CKWs (vor allem von MCB) auf Feldbedingungen mit originalem Grundwasser wurde ein Reaktor am Versuchsstandort in Bitterfeld betrieben. Um diesen Reaktor zu testen, wurden im Vorfeld einige Laboruntersuchungen durchgeführt. Der dazu verwendete apparative Aufbau war mit dem für den Feldversuch geplanten identisch.

Als Ausgangsbasis für den Reaktor diente eine Rundzelle des Elektrolysesystems der Modulreihe ER der Firma *enViro-cell* Umwelttechnik GmbH (Oberursel). Der Reaktor (vergleiche Abbildung 3.7) ist als Durchflußreaktor ausgelegt, wobei die Versuchslösung bzw. im Feldtest das Grundwasser den Anoden- und Katodenraum nacheinander passiert. Anoden- und Katodenraum sind durch ein Diaphragma aus geschäumtem, elektrisch und hydraulisch durchlässigem PE getrennt. Das Grundwasser durchströmt den Anodenraum vertikal von unten nach oben, wobei zwischen der Anode (RuO_2 auf Ti) und der Katode ein Stromfluß und Wasserelektrolyse stattfinden. Um die gewünschte Durchströmung des Reaktors sicherzustellen, wurde das Diaphragma in seiner oberen Hälfte durch eine Teflunumwicklung abgedichtet. Das Wasser wird während der Anodenraumpassage mit Sauerstoff angereichert. Um den Anteil an parasitärem Stromfluß infolge Reduktion von Sauerstoff im Katodenraum

gering zu halten, ist zwischen Anoden- und Katodenraum eine Entgasungsvorrichtung eingebaut, die gasförmigen Sauerstoff ableitet. Dadurch gelangt nur gelöster Sauerstoff in den Katodenraum. Der Katodenraum wird ebenfalls vertikal von unten nach oben durchströmt. Die dreidimensionale Katode besteht aus einem Edelstahlstab, umgeben von einem Schüttbett aus Elektrographit (mittlere Korngröße ca. 3 mm). Die Katode dient vorrangig der Wasserstofferzeugung. Die Elektrographitschüttung füllt ca. $\frac{2}{3}$ des Katodenraumes aus. Auf der Katode lagert als Trennschicht eine ca. 3 cm starke Schicht aus Glaskugeln. Im oberen Drittel des Katodenraumes befindet sich eine Schüttung von 700 g palladisierter Aktivkohle (0,5 Ma% Pd, Degussa AG). An diesem Palladiumkontakt (3,5 g Pd) wird der aus dem Katodenraum gasförmig und gelöst aufsteigende, elektrolytisch erzeugte Wasserstoff zur reduktiven Dechlorierung verwendet.

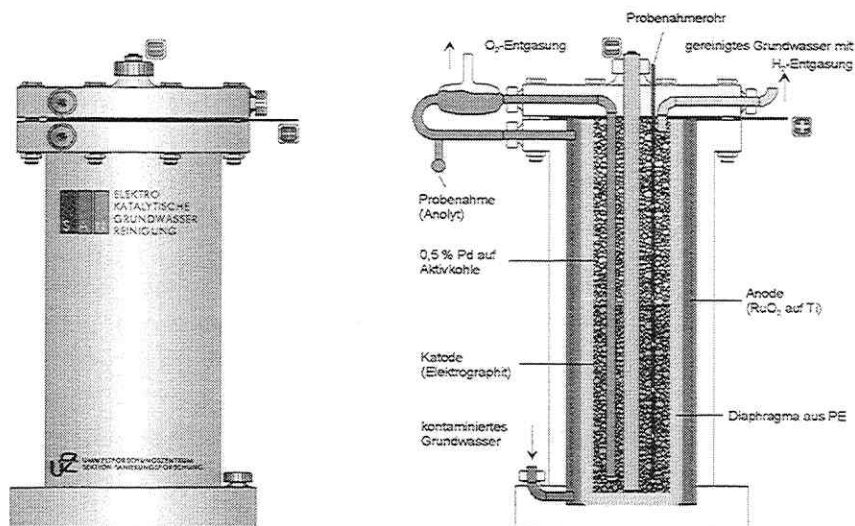


Abbildung 3.7: Elektrokatalytischer Reaktor zur reduktiven Dechlorierung von Chlorbenzol

Als Vorratsgefäß für die Versuchslösungen (MCB in destilliertem Wasser) wurde eine Glasflasche (2500 ml) mit Schraubverschlußkappe und PTFE-beschichtetem Septum verwendet. Der Reaktor war zu Versuchsbeginn jeweils vollständig mit einer Lösung von 300 mg/l SO_4^{2-} (Na_2SO_4) in destilliertem Wasser gefüllt. Mit einer Schlauchpumpe wurde die MCB-Lösung des Vorratsgefäßes in den Reaktor und die Versuchslösung damit im Kreislauf gepumpt (2 l/h). Im Septum der Schraubverschlußkappe waren eine pH-Elektrode und ein Meßfühler zur Bestimmung der

elektrischen Leitfähigkeit der Versuchslösungen installiert. Die Gleichspannung (5 V) zur Wasserelektrolyse wurde von einem Labornetzgerät EA-PS 7032-100 der Firma EA-Elektro-Automatik (Viersen) bereitgestellt. Während der Versuche wurden die Chlorid- und Sulfatkonzentrationen der Versuchslösungen im Abstand von ca. 8 h durch Chloridtitration und Ionenchromatographie analysiert. Die MCB-, TCE- und Benzolbestimmung erfolgte durch GC-Analyse auf einer gepackten Trennsäule.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Reduktive Dechlorierung von CKWs an $\text{Fe}^{(0)}$ und Pd-Kontakten

4.1.1 $\text{Fe}^{(0)}$ als Dechlorierungsmittel

Von mehreren Autoren (z. B. GILLHAM und O'HANNESIN (1994)) ist beschrieben, daß metallisches Eisen in der Lage ist, aliphatische CKWs zu dechlorieren. Angaben zur erfolgreichen reduktiven Dechlorierung von aromatischen CKWs an undotiertem $\text{Fe}^{(0)}$ wurden dagegen nicht gefunden. Zum Nachvollziehen der beschriebenen Untersuchungen fanden Experimente zur Dechlorierung von chlorierten Benzolen (MCB, DCB, TCB) und HCH als Vertreter der aliphatischen CKWs an Eisenpulver mit einer Korngröße von etwa $10\ \mu\text{m}$ in Batchversuchen statt. Um eine weitgehend oxidfreie Eisenoberfläche zu schaffen, wurde das Eisenpulver unmittelbar vor Versuchsbeginn mit 10%iger HCl gewaschen und anschließend durch Spülung mit destilliertem Wasser von Chlorid befreit. Abbildung 4.1 zeigt die Konzentrationsverläufe der untersuchten CKWs. Das Ergebnis bestätigt den in der Literatur beschriebenen Erkenntnisstand.

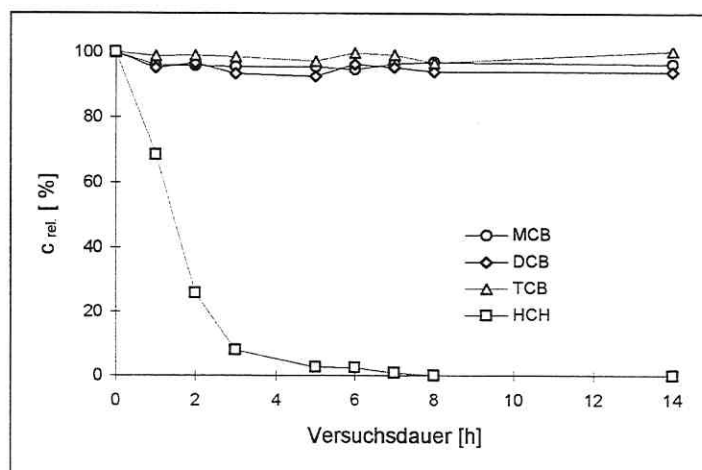


Abbildung 4.1: Reduktive Dechlorierung von MCB, DCB, TCB und HCH an Eisenpulver
($C_{0, \text{MCB}} = 150\ \text{ppm}$; $C_{0, \text{DCB}} = 46\ \text{ppm}$; $C_{0, \text{TCB}} = 15\ \text{ppm}$; $C_{0, \text{HCH}} = 11,8\ \text{ppm}$;
 $V_{\text{Lösung}} = 117\ \text{ml}$; $m_{\text{Fe}} = 415\ \text{mg}$)

Während der Versuchsdauer von 14 h wurden die CKW-Konzentrationen mittels SPME und GC/FID analysiert. Die Konzentrationen der drei Chlorbenzole blieben

über den gesamten Versuchsverlauf konstant. Neben der Passivität des Systems im Hinblick auf die Dechlorierung aromatischer CKWs konnte mit der Konzentrationskonstanz der als mittelflüchtig geltenden Substanzen (Henry-Koeffizient für MCB ca. $0,35 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ bei 25°C) die Dichtheit des Systems und die Reproduzierbarkeit der Analyseenergebnisse nachgewiesen werden. Die HCH-Konzentration verringerte sich innerhalb der ersten 3 h mit einer Halbwertszeit von $\tau_{1/2} \approx 87 \text{ min}$. Nach ca. 8 h Versuchsdauer war HCH nicht mehr in der Versuchslösung nachweisbar. Die Titration der Versuchslösung nach 14 h Reaktionszeit ergab bezogen auf HCH 100% Chloridausbeute.

4.1.2 Dechlorierung an palladiertem Eisen

Die Hydrodechlorierung von Chlorbenzolen an palladiertem Eisen unter Bildung von Benzol in wässriger Lösung wird in der Literatur z. B. von NEURATH et al. (1997) beschrieben. Für eigene Untersuchungen zur Pd-katalysierten Reduktion von MCB, DCB, TCB und HCH wurde Eisenpulver mit K_2PdCl_6 palladiert (siehe Kap. 3.3.4). Der Pd/Fe-Katalysator enthielt ca. 0,5 Ma% Pd. Die Eisenpulveroberfläche wurde vor Versuchsbeginn ebenfalls durch eine HCl-Wäsche und anschließende Spülung mit destilliertem Wasser von Oxiden und Chlorid befreit. Abbildung 4.2 zeigt die Konzentrationsverläufe der CKWs am Beispiel eines typischen Batchversuches.

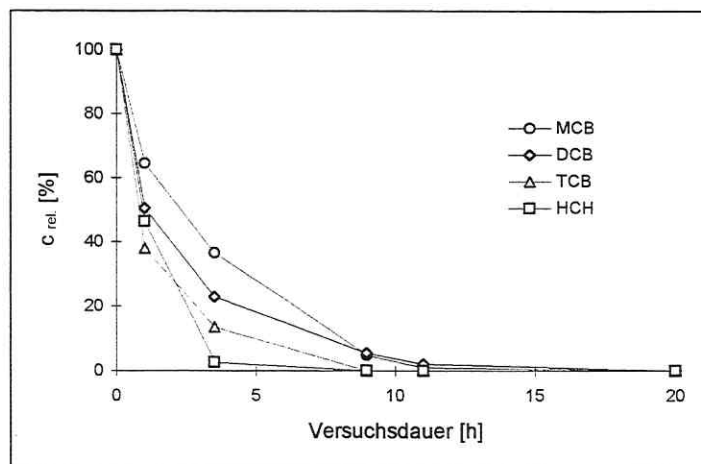


Abbildung 4.2: Reduktive Dechlorierung von MCB, DCB, TCB und HCH am Pd/Fe-Katalysator

($c_{0, \text{MCB}} = 150 \text{ ppm}$; $c_{0, \text{DCB}} = 46 \text{ ppm}$; $c_{0, \text{TCB}} = 15 \text{ ppm}$; $c_{0, \text{HCH}} = 11,8 \text{ ppm}$;

$V_{\text{Lösung}} = 117 \text{ ml}$; $m_{\text{Fe}} = 500 \text{ mg}$)

Die mit SPME ermittelten Konzentrationsverläufe der CKWs (Tetralin als interner Standard) veranschaulichen für HCH wie auch für die eingesetzten Chlorbenzole eine vollständige Reduktion innerhalb von 20 h mit Halbwertszeiten von $\tau_{1/2} \approx 1$ h für HCH, DCB und TCB und $\tau_{1/2} \approx 2,3$ h für MCB. Nach 20 h wurde eine Chloridkonzentration von ca. 85 mg/l in der Reaktionslösung titriert, welche einer 100%igen Dechlorierung aller CKWs entspricht. Es ist bemerkenswert, daß sich die Abbauraten für HCH in den Versuchen mit reinem und mit palladisierem Eisen nur wenig unterscheiden. Diese Beobachtung spricht dafür, daß auch mit palladisierem Eisen die nichtkatalysierte Dechlorierung von HCH dominiert.

Vergiftung des Pd/Fe-Kontaktes mit Schwefelverbindungen

Es ist bekannt, daß bereits geringe Konzentrationen an Schwefelverbindungen die Aktivität von Palladiumkatalysatoren beeinträchtigen. Ziel der folgenden Experimente war es, den Einfluß organischer und sulfidischer Schwefelverbindungen auf die Katalysatoraktivität des Pd/Fe-Kontaktes zu untersuchen.

Es wurde der Versuchslösung soviel Na_2S zugesetzt, daß sich ein stöchiometrisches Verhältnis Pd:S von 1:0,5 ergab. Bei dem pH-Wert der Lösung von 7 lagen ca. 50% des eingesetzten sulfidischen Schwefels als H_2S vor. In diesem Experiment wurde innerhalb von 40 h Kontaktzeit keine signifikante Abnahme der Chlorbenzolkonzentrationen beobachtet. Dies zeigt eine vollständige Inhibierung der katalytischen Aktivität des Palladiums durch sulfidischen Schwefel. Die Reduktion des eingesetzten HCH verlief jedoch vollständig, offenbar durch direkten Elektronentransfer unabhängig von der Pd-Vergiftung. Da das Ziel dieser Arbeit in der Entwicklung einer in-situ-tauglichen Dechlorierungsmethode bestand, stellte sich die Frage, ob ein mit Sulfid vergifteter Katalysator im Aquifer regenerierbar wäre. Möglicherweise kann das S^{2-} an der Palladiumoberfläche oxidiert und damit abgelöst werden, so daß das Palladium seine Katalysatoraktivität wiedergewinnen könnte. Um zu überprüfen, ob die Oxidation des S^{2-} zu SO_4^{2-} möglich ist, wurde der vergiftete Pd/Fe-Kontakt ca. 5 h als Anode in einer Wasserelektrolysezelle geschaltet ($U = 30$ V, $0,2 \text{ mA} < I < 2 \text{ mA}$, siehe Kapitel 3.4.3). Die ionenchromatographische Analyse der Elektrolytlösung ergab jedoch nur eine Umwandlung von ca. 10% des zugesetzten Sulfids zu Sulfat. Ein anschließendes HCH-Dechlorierungsexperiment mit diesem anodisch behandelten Pd/Fe-Kontakt zeigte im Vergleich zu HCH-Reduktionen am

schwefelfreien Pd/Fe-Kontakt (siehe Abbildung 4.3) eine ca. sechsfach höhere Halbwertszeit. Nach ca. 22 h war jedoch ebenfalls eine vollständige HCH-Reduktion erreicht. Dieses Experiment zeigt, daß durch die angewandte Prozedur auch die Dechlorierungsaktivität des Eisens vermindert wurde. Experimente zur Reduktion von MCB, DCB und TCB mit diesem 'regenerierten' Pd/Fe-Kontakt blieben erfolglos. Das Palladium konnte nicht regeneriert werden. In Abbildung 4.3 sind die Konzentrationsverläufe von MCB, DCB, TCB und HCH am anodisch behandelten Pd/Fe-Katalysator dargestellt.

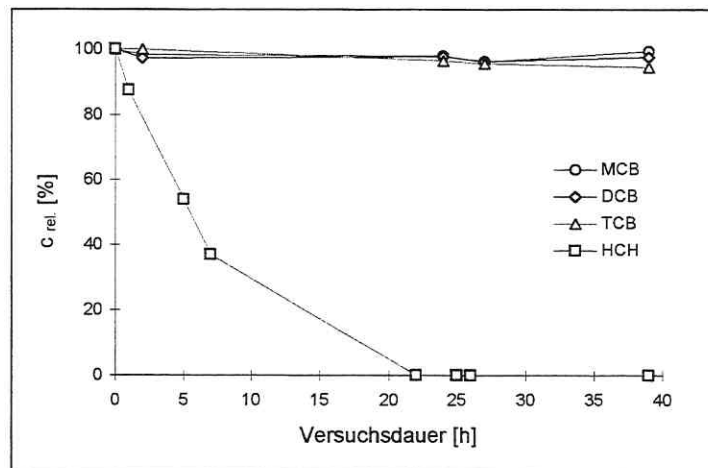


Abbildung 4.3: Konzentrationsverläufe von MCB, DCB, TCB am Pd/Fe-Katalysator mit Na_2S -Zusatz ($c_{0, \text{MCB}} = 150 \text{ ppm}$; $c_{0, \text{DCB}} = 46 \text{ ppm}$; $c_{0, \text{TCB}} = 15 \text{ ppm}$; Pd:S=1:0,5) und reduktive Dechlorierung von HCH am Pd/Fe-Katalysator nach dem Versuch der anodischen Oxidation von S^{2-} des Na_2S -Zusatzes ($c_{0, \text{HCH}} = 11,8 \text{ ppm}$; Pd:S=1:0,5; $V_{\text{Lösung}} = 117 \text{ ml}$; $m_{\text{Pd/Fe}} = 500 \text{ mg}$)

Vermutlich wird durch die anodische Oxidation ebenfalls die Oberfläche des Eisenpulvers oxidiert, so daß die reduktive Dechlorierung erschwert wird.

Zur Untersuchung des Einflusses einer organischen Schwefelverbindung auf die Katalysatoraktivität von Pd wurde Dibenzothiophen ausgewählt. Dazu wurden die Versuchslösungen (deionisiertes Wasser) mit unterschiedlichen Mengen Dibenzothiophen versetzt, so daß sich molare Pd:S-Verhältnisse von 1:0,5; 1:1; 1:2,5; 1:5 und 1:10 einstellten. Die inhibierende Wirkung von Schwefel aus $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$ auf die Aktivität des Pd/Fe-Katalysators ist in der folgenden Abbildung am Beispiel der CKW-Konzentrationsverläufe mit einem Pd:S-Verhältnis von 1:1 dargestellt.

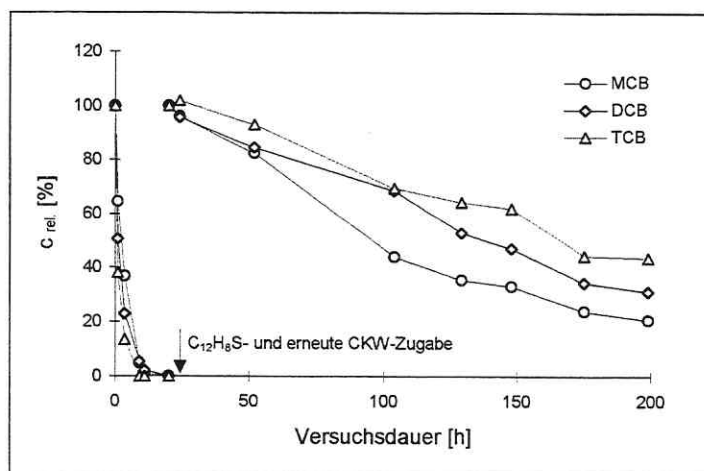


Abbildung 4.4: Reduktive Dechlorierung von MCB, DCB und TCB am Pd/Fe-Katalysator mit und ohne $C_{12}H_8S$ -Zusatz ($c_{0, MCB} = 100 \text{ ppm}$; $c_{0, DCB} = 27,7 \text{ ppm}$; $c_{0, TCB} = 10 \text{ ppm}$
 $V_{\text{Lösung}} = 117 \text{ ml}$; $m_{\text{Pd/Fe}} = 500 \text{ mg}$; Pd:S=1:1)

Im Vergleich zur Reduktion ohne Schwefelvergiftung verringerten sich die Reduktionsgeschwindigkeiten mit Dibenzothiophen (Pd:S = 1:1) um einen Faktor größer 100. Die Analyse der Versuchslösung nach 200 h ergab ca. 40% Chloridausbeute. Die Untersuchungen mit anderen Pd:S-Verhältnissen zeigten ähnliche Ergebnisse. Organisch gebundener Schwefel führt erwartungsgemäß ebenso wie sulfidischer Schwefel zu einer irreversiblen Vergiftung von Pd. Seine Wirkung scheint jedoch etwas schwächer zu sein, was aus der unvollständigen Vergiftung selbst bei hohen Pd:S-Verhältnissen folgt.

Die Reduktion von HCH an palladiertem Eisenpulver wird durch Dibenzothiophen nicht wesentlich inhibiert, was die oben aufgestellte These bestätigt, wonach für HCH die nichtkatalysierte Reaktion dominiert.

4.1.3 Dechlorierung an palladiertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Speist man die Versuchslösung mit H_2 aus einer externen Quelle, kann auf Eisen als 'Wasserstoffquelle' (durch Eisenkorrosion) und Trägermaterial des Palladiums verzichtet werden. Von SCHÜTH und REINHARD (1997) wird die Hydrodechlorierung von Chlorbenzolen an Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschrieben. Nachdem diese Ergebnisse durch eigene Arbeiten bestätigt werden konnten, wurden weitere Experimente zur

Schwefelresistenz dieses Katalysators durchgeführt. In Abbildung 4.5 sind typische Konzentrationsverläufe für Versuche in An- und Abwesenheit von Na_2S dargestellt. Die folgenden Experimente wurden durch direkte Einspritzung der wäßrigen Lösung auf eine gepackte GC-Trennsäule mit FID analysiert. Innerhalb eines Versuches wurden absolute Peakflächen (ohne inneren Standard) ausgewertet. Da Benzol und Chlorbenzol sehr ähnliche molare substanzspezifische Response-Faktoren besitzen, wurde auf die Einführung eines Korrekturfaktors verzichtet.

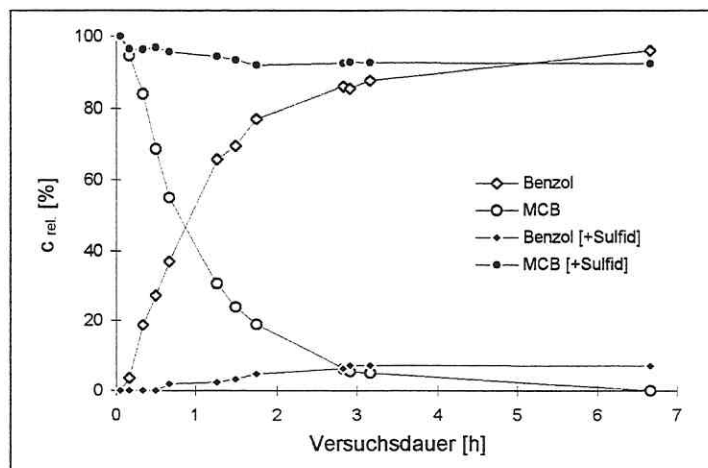


Abbildung 4.5: Reduktive Dechlorierung von MCB mit Bildung von Benzol am $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit und ohne Na_2S -Zusatz ($\text{Pd}:\text{S}=3,3:1$; $V_{\text{Lösung}} = 2350 \text{ ml}$; $m_{\text{Pd-Kat.}} = 100 \text{ mg}$; $C_{0, \text{MCB}} = 22,4 \text{ ppm}$)

Die MCB-Reduktion am unvergifteten $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator verlief innerhalb von ca. 7 h vollständig mit Halbwertszeiten von $\tau_{1/2} \leq 1 \text{ h}$. Die Chloridausbeute betrug 100%. Die pH-Wert-Absenkung von 6,5 auf 3,8 entspricht der gebildeten HCl -Menge. Vor der Zugabe des Na_2S wurde die Versuchslösung durch H_2 -gesättigtes destilliertes Wasser, gespikt mit 150 ppm MCB, ersetzt ($\text{pH}_0 = 6,4$). Nach der Na_2S -Zugabe wurde noch für einige Zeit eine geringe Dechlorierungsaktivität beobachtet. Nach ca. 3 h kam die MCB-Reduktion vollständig zum Erliegen. Die pH-Wert-Absenkung in der Versuchs-

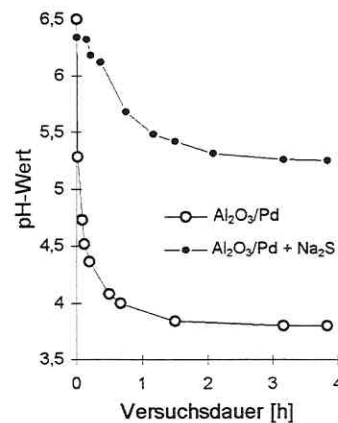


Abbildung 4.6: pH-Wert-Verläufe bei der MCB-Reduktion an $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit und ohne Na_2S -Zusatz

lösung entspricht ca. 2,5%, die Chloridausbeute ca. 3% MCB-Umsatz.

Reduktion mehrfach chlorierter CKWs

In der Literatur wird der Verlauf von Reduktionen mehrfach chlorierter Kohlenwasserstoffe kontrovers diskutiert. Untersuchungen von SCHÜTH und REINHARD (1997) zeigten, daß die Reduktion von DCB am Palladium nahezu komplett zu Benzol verläuft. MCB wurde nur in Konzentrationen < 1% des eingesetzten DCB detektiert. Eigene Versuche zur Aufklärung möglicher Zwischenprodukte, die nach partieller Reduktion höherchlorierter CKWs in der Versuchslösung analysierbar sein sollten, fanden mit DCB und HCH statt. Es wurde ein Experiment zur Reduktion von DCB ($c_0 = 53,2$ ppm) und HCH ($c_0 = 25,4$ ppm) in 2,35 l H_2 -gesättigtem destillierten Wasser durchgeführt. Dazu wurden in bestimmten Abständen während der Reaktion jeweils 3 ml der wäßrigen Versuchslösung entnommen, mit 0,5 ml Pentan (100 ppm p-Xylol als interner Standard) extrahiert, und die Extrakte mit GC-MS analysiert. Neben Benzol als Hauptprodukt (ca. 90%) konnte MCB als Zwischenprodukt mit einem Konzentrationsmaximum ($c_{\text{MCB}} = 2$ ppm) bei ca. 0,5 h ermittelt werden. Da für die Reduktion von HCH (außer MCB) keine niederchlorierten CKWs, wie z.B. TCB, gefunden wurden, scheint die HCH-Dechlorierung am Palladium in einem Zug ohne Freisetzung von Zwischenprodukten zu verlaufen.

Diese Befunde stützen somit die Aussagen von SCHÜTH und REINHARD (1997), wonach die Reduktionen von am Palladium sorbierten CKW-Molekülen meistens ohne die Freisetzung niederchlorierter CKWs in einem Schritt erfolgen.

Bemerkenswert ist das Endprodukt der Dechlorierung von HCH: Benzol und nicht Cyclohexan. Demzufolge findet im Fall des HCH als Bruttoreaktion eine Dechlorierung gemäß



statt und nicht eine Hydrodechlorierung, bei der der Chlorsubstituent durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird. Möglicherweise handelt es sich auch um eine Kombination von Dehydrochlorierungs- und Hydrodechlorierungsschritten, die sämtlich auf der Katalysatoroberfläche verlaufen und durch Produktanalyse allein nicht aufzuklären sind.

4.1.4 Dechlorierung an palladisierter Aktivkohle

Da die Verwendung von Pd auf Aktivkohlepellets (0,5% Pd) als Katalysator in für den elektrochemischen Reaktor der 'Mobilen Testeinheit' in Bitterfeld (siehe Kapitel 4.9) geplant war, wurden mit diesem Katalysator umfangreiche MCB-Reduktionsversuche mit und ohne Zusatz von Schwefelverbindungen durchgeführt. Ohne Zusatz von Schwefelverbindungen erfolgte die Reduktion von MCB, welche von Sorptionseffekten am Aktivkohleträger überlagert wurde, schnell und komplett (scheinbare Halbwertszeit < 0,5 h). Wegen der Überlagerung von Sorption und Reaktion an der Aktivkohle wurde der Verlauf der Dechlorierung zusätzlich anhand der Chlorid- und Protonenkonzentration verfolgt.

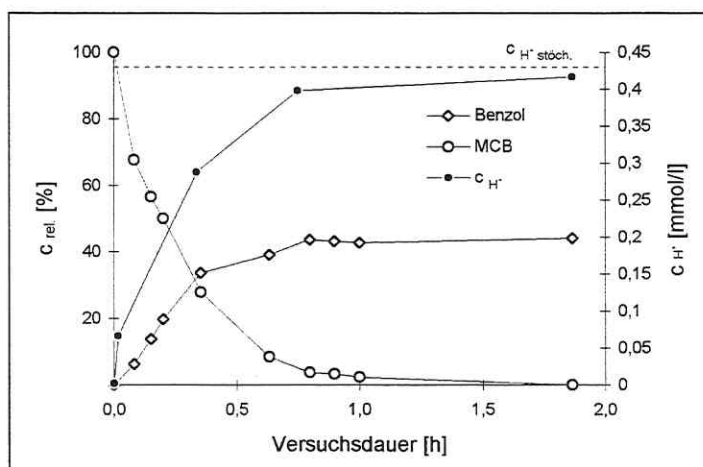


Abbildung 4.7: Reduktive Dechlorierung von MCB am Pd/Aktivkohle-Katalysator ($c_{0, \text{MCB}} = 48,2 \text{ ppm}$; $V_{\text{Lösung}} = 1160 \text{ ml}$; $m_{\text{Pd/Aktivkohle}} = 2 \text{ g}$)

Abbildung 4.7 zeigt die MCB-, Benzol- und Protonenkonzentrationsverläufe eines repräsentativen Batchversuches. Nach ca. 1 h Reaktionszeit ist die Dechlorierung abgeschlossen (100% Chloridausbeute).

Weitere Versuche waren auf die Vergiftung des Katalysators durch Schwefelverbindungen gerichtet, zunächst mit sulfidischen Schwefel aus Na_2SO_3 mit einem Pd:S-Verhältnis von 1:2 (Abbildung 4.8). Obwohl MCB nahezu vollständig aus der Lösung eliminiert wurde (Sorption), zeigen Benzol- und Chloridkonzentration (48% Ausbeute) eindeutig eine unvollständige Dechlorierung an.

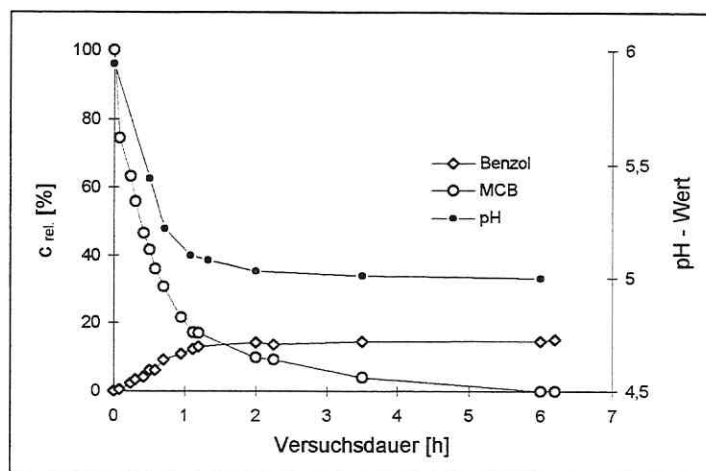


Abbildung 4.8: Reduktive Dechlorierung von MCB am Pd/Aktivkohle-Katalysator unter Zusatz von Na_2SO_3 ($C_{0, \text{MCB}} = 48,2 \text{ ppm}$; $V_{\text{Lösung}} = 1160 \text{ ml}$; $m_{\text{Pd/Aktivkohle}} = 2 \text{ g}$; $\text{Pd:S}=1:2$)

Mit dem erreichten MCB-Reduktionsgrad hätte theoretisch eine pH-Wert-Absenkung auf ca. 3,7 stattfinden müssen. Der pH-Wert der Lösung wurde aber lediglich auf 5 abgesenkt, was einer 5%igen MCB-Reduktion entsprechen würde. Verantwortlich für diese pH-Wert-Differenz ist die Pufferung des Lösungs-pH-Wertes durch Hydrogensulfitbildung.

Um eine eventuelle Reduktion des Sulfits durch aktiven Wasserstoff am Pd auszuschließen, wurde der Kontakt des Pd mit SO_3^{2-} und Wasserstoff zeitlich entkoppelt. Zuerst wurde der Pd-Katalysator ca. 15 h bei einem pH-Wert von 9,5 mit SO_3^{2-} in Kontakt gebracht, danach mehrfach intensiv mit destilliertem Wasser gewaschen. Das anschließende MCB-Reduktionsexperiment fand mit sulfittfreiem, H_2 -gesättigtem destilliertem Wasser ($\text{pH}_0 = 6$) statt (Abbildung 4.9).

Das Ergebnis ist ähnlich dem in Abbildung 4.8 dargestellten. Der etwas niedrigere End-pH-Wert ist hier auf die fehlende Pufferwirkung des Sulfits zurückzuführen. Einer vollständigen Dechlorierung würde ein pH-Wert von 4,0 entsprechen.

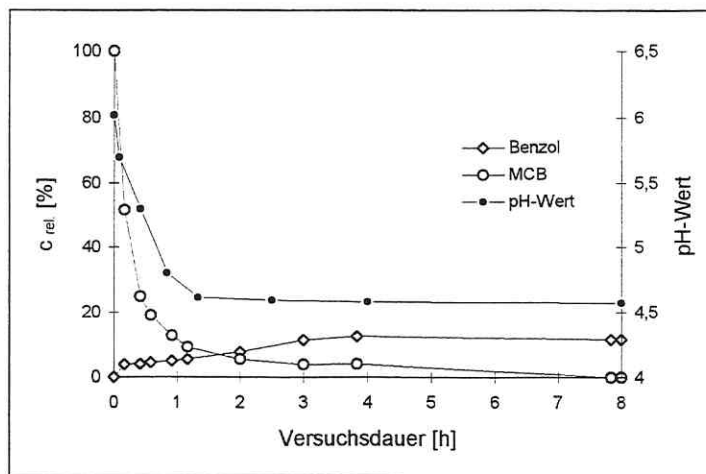


Abbildung 4.9: Reduktive Dechlorierung von MCB am Pd/Aktivkohle-Katalysator mit vorgeschalteter SO_3^{2-} -Vergiftung des Pd ($c_{0, \text{MCB}} = 27,6 \text{ ppm}$; $V_{\text{Lösung}} = 2350 \text{ ml}$; $m_{\text{Pd/Aktivkohle}} = 5 \text{ g}$; $\text{Pd:S} = 1:10$)

Das Experiment deutet darauf hin, daß Sulfid und nicht Sulfid den Pd-Aktivkohle-katalysator vergiftet. Das Vergiftungsbild - teilweise Dechlorierung, vollständige MCB-Eliminierung - kann mit der Überlagerung von MCB-Sorption und Vergiftung des Palladiums interpretiert werden.

Für die Untersuchung des Einflusses von sulfidischem Schwefel auf die Palladiumaktivität wurden die experimentellen Bedingungen der vorangegangenen Experimente beibehalten. Nach der Zugabe von $0,188 \text{ mmol Na}_2\text{S}$ stieg der pH-Wert der Versuchslösung von 6,5 auf 9,23 an. Der sich mit dem Auflösen von Na_2S einstellende pH-Wert kann nach ATKINS (1990) mit der vereinfachten Beziehung der Lösung eines Salzes einer schwachen Säure (z. B. H_2SO_3) und einer starken Base (z. B. NaOH) wie folgt berechnet werden:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_s + \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \log S \quad (4.2)$$

Mit dem verwendeten pK_s -Wert¹ hätte sich mit der Na_2S -Zugabe theoretisch ein pH-Wert von 11,6 bis 12,2 in der Lösung einstellen müssen. Der pH-Wert-Anstieg ist vor allem mit Blick auf die H_2S -Bildung von Bedeutung. Mit einem $\text{pK}_{s1} = 7,06$ für die Dissoziation von H_2S liegen bei $\text{pH} = 9,23$ weniger als 0,5% des Sulfids als H_2S vor.

¹ In der Literatur werden für den pK_{s2} -Wert von H_2S voneinander abweichende Werte gefunden (ACKERMANN et al. (1988): $\text{pK}_{s2} = 12,9$; ALBERT und SERJEANT (1984): $\text{pK}_{s2} = 14,0$).

Nach der MCB-Zugabe konnten mittels GC innerhalb von 6 h die Abnahme der MCB-Konzentration auf 8% der Ausgangskonzentration ($c_{0,MCB}$) und eine signifikante Benzolbildung (7% von $c_{0,MCB}$) beobachtet werden. Infolge der MCB-Reduktion nahm der pH-Wert der Versuchslösung auf 7 ab. Als Folge dieser pH-Wert-Verringerung muß mit einer Verschiebung der Sulfidprotonierung gerechnet werden (ca. 50% des Schwefels liegen bei pH = 7 als H_2S vor). Die Chloridanalyse ergab eine 50%ige MCB-Reduktion.

Ca. 24 h nach diesem Experiment wurde der Pd/Aktivkohle-Kontakt ausgiebig mit destilliertem Wasser gespült und unter analogen Versuchsbedingungen mit neuem, H_2 -gesättigten destillierten Wasser (48,2 ppm MCB) zu einem weiteren MCB-Reduktionsversuch verwendet. Der pH-Wert der Ausgangslösung stieg wiederum mit der Na_2S -Zugabe von pH = 6,5 auf pH = 9,1 an. Innerhalb von 6 h Versuchsdauer wurden eine MCB-Konzentrationsabnahme auf ca. 12%, bezogen auf $c_{0,MCB}$, und ein Anstieg der Benzolkonzentration auf etwa 7% von $c_{0,MCB}$ gaschromatographisch nachgewiesen. Abbildung 4.10 zeigt die CKW-Konzentrationsverläufe der MCB-Reduktionsexperimente nach geringer Sulfid-Pd-Kontaktzeit und nach 24 h Kontaktdauer mit der sulfidhaltigen Lösung bei pH = 7.

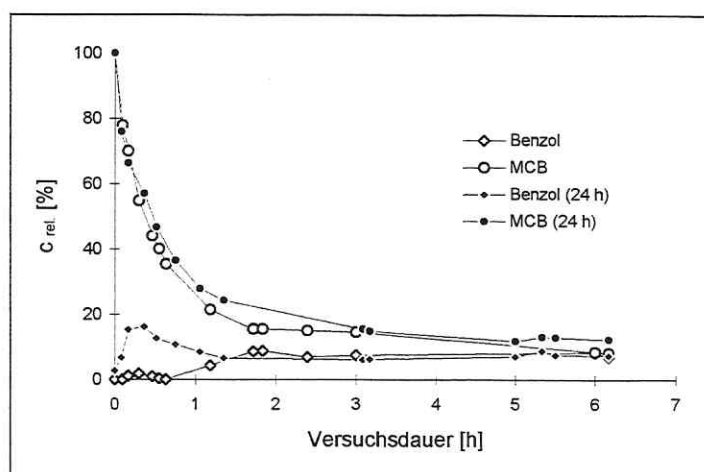


Abbildung 4.10: Reduktive Dechlorierung von MCB am Pd/Aktivkohle-Katalysator unter Zusatz von Na_2S mit unterschiedlichen Kontaktzeiten zwischen Pd-Kontakt und Sulfid ($c_{0,MCB} = 48,2 \text{ ppm}$; $V_{Lösung} = 1160 \text{ ml}$; $m_{Pd/Aktivkohle} = 2 \text{ g}$; $Pd:S=1:2$)

Die im zweiten Versuch gefundene Benzolkonzentration der Versuchslösung beruht nicht zwingend auf MCB-Reduktion. Das Benzol könnte auch aus dem vorangegangenen Experiment verschleppt worden sein und durch Desorption aus dem Pd/Aktivkohle-Kontakt herrühren. Der pH-Wert der Versuchslösung verringerte sich auf 7,8. Die Chloridkonzentration entsprach einer 20%igen MCB-Reduktion. Demzufolge wurde die katalytische Aktivität des Palladiums durch sulfidischen Schwefel und unter den in Abbildung 4.11 dargestellten Bedingungen nur teilweise inhibiert. Eine mögliche Ursache könnte darin bestehen, daß sulfidischer Schwefel an der Aktivkohle sorbiert wird und die tiefer in der Aktivkohlematrix liegenden Pd-Cluster dadurch geschützt werden.

Insgesamt ergibt sich für die Systeme Pd/Al₂O₃ + Sulfit und Pd/Aktivkohle + Sulfid ein ähnliches Bild: Die katalytische Aktivität wird inhibiert, aber nicht vollständig eliminiert. Die Dechlorierung wird nicht nur verlangsamt, sie bleibt bei Teilumsätzen stehen. Eine mechanistische Interpretation dieser Befunde ist schwierig. Sie sind am ehesten vereinbar mit der Vorstellung einer Wasserstofflimitierung. Allerdings gibt es dafür keinen experimentellen Beleg.

Da die geplante Konfiguration des Reaktors der 'Mobilen Testeinheit' eine Reihenschaltung von Katodenschüttbett und Katalysatorschüttung beinhaltet, sollte mit der folgenden Untersuchung festgestellt werden, ob die Art der Bereitstellung des zur MCB-Dechlorierung benötigten Wasserstoffs bzw. Nebeneffekte der Wasserelektrolyse die Dechlorierungsreaktion beeinflussen. Im Unterschied zu den vorausgegangenen Experimenten, deren Versuchslösungen vor Versuchsbeginn mit H₂ gesättigt wurden, erfolgte die H₂-Bereitstellung in diesem Experiment durch Wasserelektrolyse. Als Katode wurde ein Schüttbett aus gekörntem Elektrographit (EnViro-Gran der Firma enViro-cell Umwelttechnik GmbH) verwendet. Dieser dreidimensionalen Katodenschüttung, eingeschlossen in einem perforierten Glaszylinder,

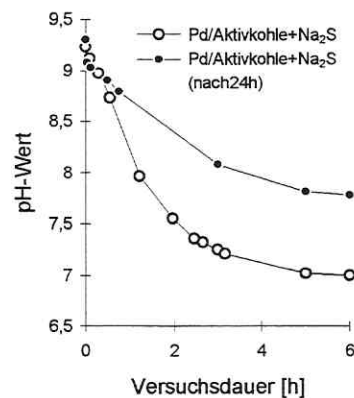


Abbildung 4.11:
pH-Werte der MCB-Dechlorierungen an Pd/Aktivkohle unter Na₂S-Zusatz bei verschiedenen Kontaktzeiten

wurden 5% palladierte Aktivkohle beigemischt. Das Palladium der Aktivkohle war so nicht elektrisch mit der Katode verbunden, jedoch lag der Bereich der Wasserstoffherzeugung in unmittelbarer räumlicher Nähe zur Wasserstoffaktivierung.

Um im Sinne der späteren Anwendung möglichst realitätsnahe Elektrolysebedingungen zu schaffen, wurde Bitterfelder Grundwasser verwendet, welches zur Entfernung der flüchtigen CKWs ca. 10 min mit Stickstoff gestrippt worden war.

Abbildung 4.12 zeigt typische Konzentrations-Zeit-Verläufe für eine Lösung von Mono-, Di- und Trichlorbenzolen in diesem Grundwasser. Bis zu einer Versuchsdauer von ca. 50 h wurde die Konstanz der Chlorbenzolkonzentrationen ohne Elektrolyse gemessen, um Sorptions- und sonstige Verluste zu erfassen. Mit dem Beginn der Wasserelektrolyse ist die Reduktion der Chlorbenzole innerhalb von ca. 50 h zu beobachten. Die dargestellten Sequenzen von Zugabe der Chlorbenzole und Elektrolyse sind ohne Aktivitätsverlust vielfach wiederholbar. Mögliche Ursachen für die in der ersten Versuchsperiode etwas geringere Dechlorierungsgeschwindigkeit sind eine Wasserstofflimitierung in der Ausgangslösung oder eine langsame Reduktion des Pd-Katalysators beim erstmaligen Kontakt mit Wasserstoff.

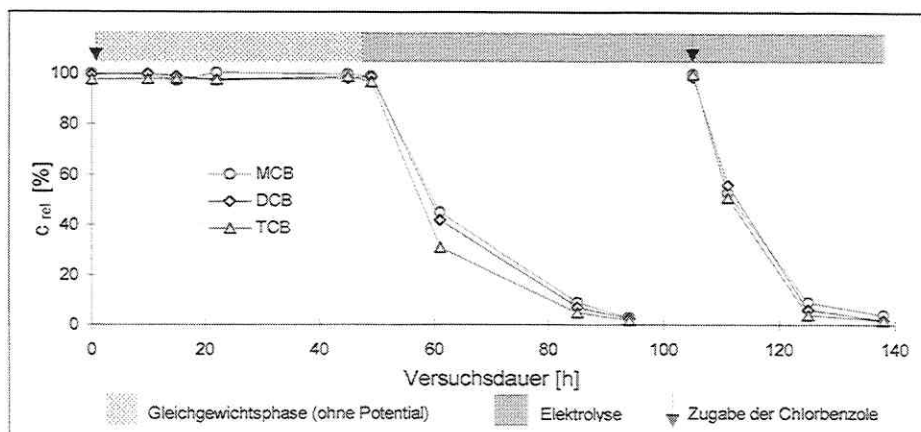


Abbildung 4.12: Reduktive Dechlorierung von MCB, DCB und TCB an Pd/Aktivkohle mit elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff ($c_{0,MCB} = 100 \text{ ppm}$, $c_{0,DCB} = 30 \text{ ppm}$; $c_{0,TCB} = 10 \text{ ppm}$
 $V_{\text{Lösung}} = 150 \text{ ml}$; $m_{\text{Pd/Aktivkohle}} = 15 \text{ mg}$; Katode: 150 mg Elektrographit;
 $U = 5 \text{ V}$; $I = 2 \text{ mA}$)

Als Reduktionsprodukte wurden ausschließlich Benzol und Chlorid nachgewiesen. Die Chloridkonzentration der Elektrolytlösung entsprach einer 90%igen Reduktion

der zudosierten Chlorbenzole. Das Bilanzdefizit könnte durch Strippen der Chlorbenzole mit dem Elektrolysegasstrom ($H_2 + O_2$) erklärt werden.

4.2 Elektrokatalytische Dechlorierung von CKWs

4.2.1 CKW-Reduktion an beschichteten EPOXY CARBON-Elektroden

Verschiedene palladierte Materialien wurden auf elektrisch leitendes Epoxydharz (EPOXY CARBON) aufgebracht und als Katodenmaterial eingesetzt, um zu untersuchen, ob die räumliche Nähe des Katalysators zum Ort der H_2 -Bildung oder ein am Palladium anliegendes elektrisches Potential die Reduktion von Chlorbenzolen beeinflussen können. Die Herstellung der entsprechenden Katoden ist in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Als Katalysatoren wurden kommerzielle Materialien wie Pd/Ruß-Pulver, Pd/ γ - Al_2O_3 , Pd/Aktivkohle und Pd/ $CaCO_3$ ausgewählt. Als Elektrolyt wurde entweder eine Lösung aus 440 mg/l Na_2SO_4 in deionisiertem Wasser oder Bitterfelder Grundwasser mit einem Sulfatgehalt von ca. 800 mg/l verwendet.

Vor Beginn der Hydrogenolyseuntersuchungen wurde das Sorptionspotential des EPOXY CARBON-Materials bestimmt. Selbst bei Einsatz des Vielfachen jener Menge an Epoxydharz, die für die Herstellung einer Elektrode benötigt wurde, konnte bei Sorptionsexperimenten ohne Stromfluß keine Verringerung der Konzentrationen der verwendeten Chlorbenzole in der Lösung festgestellt werden.

Die experimentellen Untersuchungen mit verschiedenen Epoxydharzelektroden begannen mit der Reduktion von MCB an einer mit palladiertem Ruß-Pulver beschichteten Elektrode. Lag an der Pd/Ruß-Elektrode eine Zellspannung von $U \approx 2,5 \text{ V}$ an, konnte über einen Versuchszeitraum von 50 h keine signifikante Abnahme der MCB-Konzentration in der Elektrolytlösung nachgewiesen werden.

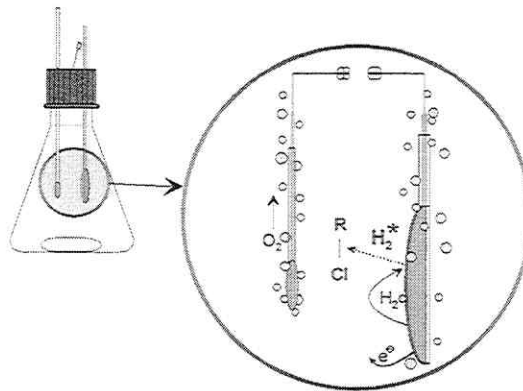


Abbildung 4.13: Elektrodenkonfiguration der Versuche mit EPOXY CARBON-Elektroden

Dieses Ergebnis steht im Kontrast zu den in der Literatur, z. B. von HELVENTSTON et al. (1997), beschriebenen Reduktionsergebnissen an palladierten Pd/Graphit-Katoden.

Erfolgte die H_2 -Erzeugung durch Wasserelektrolyse an zwei Platinelektroden und dieselbe Pd/Ruß-Elektrode befand sich ohne äußeres elektrisches Potential in der Elektrolytlösung, so konnte eine MCB-Reduktion beobachtet werden (50% Umsatz nach MCB-Abnahme und Chloridbildung nach 54 h). In Abbildung 4.14 sind drei Dechlorierungsexperimente mit palladiertem Ruß im Vergleich dargestellt. Die Dechlorierung verlief am schnellsten, wenn der palladierte Ruß in der Elektrolytlösung frei suspendiert vorlag. Die H_2 -Zufuhr erfolgte dabei wiederum durch Wasserelektrolyse an Platinelektroden (3 V; 4,5 mA).

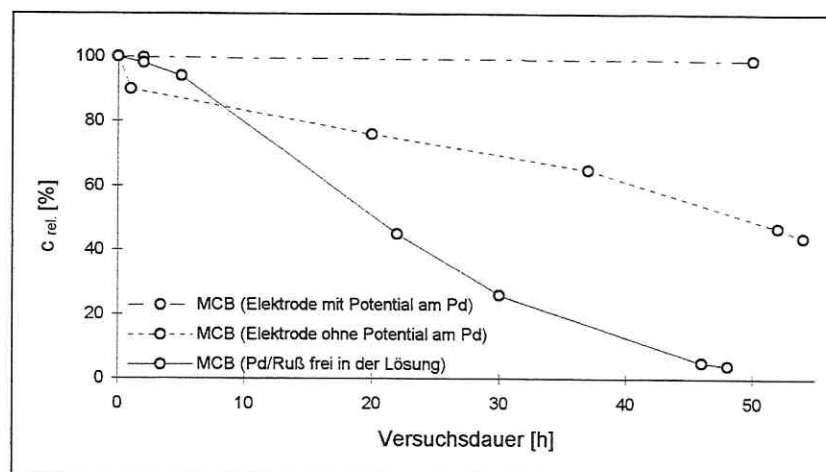


Abbildung 4.14: Reduktive Dechlorierung von MCB an palladiertem Ruß in unterschiedlicher Anordnung ($c_{0,MCB} = 100 \text{ ppm}$; $m_{Pd/Ruß} = 55 \text{ mg}$; $V_{Elektrolyt} = 117 \text{ ml}$)

Augenscheinlich wird das Palladium, wenn es auf einem elektrisch leitenden Trägermaterial (z.B. Ruß) aufgebracht ist, durch ein anliegendes Potential oder stattfindende Elektrolysereaktionen deaktiviert. Über die mechanistischen Ursachen für diesen überraschenden Effekt kann nur spekuliert werden. Möglicherweise beeinflusst das katodische Potential am Pd die Qualität der 'Bindung' zwischen Pd und adsorbiertem MCB oder die Aktivierung des H_2 am Pd. Allerdings steht der von uns gefundene Inhibierungseffekt im Gegensatz zu Ergebnissen aus der Literatur (z. B. LYON (1997), HELVENTSTON et al. (1997)), nach denen verschiedene CKWs an palladierten Katoden dechloriert werden können.

Abbildung 4.14 zeigt, daß die MCB-Reduktion an dem frei suspendiertem Katalysator innerhalb von 48 h vollständig erfolgte. Die geringere Reaktionsrate im Fall der gleichen Menge des fixierten Katalysators könnte auf dessen verringerte Oberfläche oder schlechtere Zugänglichkeit zurückzuführen sein. Vergleicht man die relativ langsame Dechlorierung an palladiertem Ruß mit den in Kapitel 4.1 dargestellten Versuchen an anderen Trägerkatalysatoren, so muß man berücksichtigen, daß hier der Wasserstoff erst elektrolytisch erzeugt wurde (bei 2 mA Stromfluß ≥ 20 h bis zur Sättigung), während in anderen Versuchsreihen wasserstoffgesättigte Lösungen eingesetzt wurden.

Die folgenden Untersuchungen zur Reduktion von MCB, DCB und TCB fanden an einer mit Pd/Aktivkohle (10% Pd) beschichteten EPOXY CARBON-Elektrode statt. Die Aktivkohle als elektrischer Isolator verhindert, daß am Pd ein Potential anliegt. Es findet also auch keine Wasserelektrolyse direkt am Palladiumcluster statt. In Abbildung 4.15 sind die Konzentrationsverläufe der Chlorbenzole in einem typischen Experiment zur Chlorbenzolreduktion bei mehrfacher Chlorbenzolzugabe dargestellt. Die vollständige Reduktion aller eingesetzten Chlorbenzole mit Reaktionsraten in der Größenordnung, wie sie für frei suspendiertes Rußpulver ermittelt wurden, läßt vermuten, daß die unmittelbare räumliche Nähe des Ortes der H_2 -Bildung zum Katalysator die Reduktion nicht entscheidend beeinflusst.

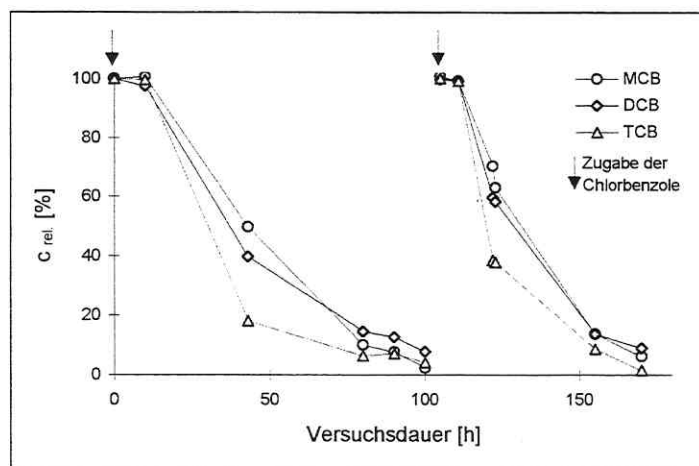


Abbildung 4.15: Reduktive Dechlorierung von MCB, DCB und TCB an einer mit Pd/Aktivkohle beschichteten EPOXY CARBON-Elektrode ($c_{0,MCB} = 100$ ppm; $c_{0,DCB} = 30$ ppm und $c_{0,TCB} = 10$ ppm; $U = 5$ V; $I \approx 1,5$ mA; $V_{Elektrolyt} = 117$ ml)

Der aus den dargestellten Konzentrationsverläufen erkennbare Anstieg der Reduktionsraten nach wiederholter Chlorbenzolzugabe ist auf den mit fortschreitender Versuchsdauer steigenden H_2 -Gehalt in der Lösung zurückzuführen. Die Chloridkonzentration der Elektrolytlösung repräsentierte nach ca. 175 h Versuchsdauer die 97,5%ige Reduktion der eingesetzten Chlorbenzole.

Außer den dargestellten Experimenten wurden noch weitere Katalysatoren ($Pd/\gamma-Al_2O_3$ und $Pd/CaCO_3$) auf EPOXY CARBON-Elektroden aufgebracht und zur MCB-Reduktion getestet. Dabei waren die Reduktionsraten und Umsätze von MCB an der mit $Pd/\gamma-Al_2O_3$ beschichteten Elektrode mit jenen der Pd /Aktivkohle-Beschichtung vergleichbar. Bei Verwendung von $Pd/CaCO_3$ als Katalysatorschicht wurde sowohl mit als auch ohne Potential keine signifikante MCB-Reduktion festgestellt. $Pd/CaCO_3$ ist ein selektiver Hydrierkatalysator („Lindlar“-Katalysator). Seine Selektivität bei der Hydrierung von Dreifachbindungen beruht auf einer partiellen Desaktivierung des Palladiums mit Blei, welche wahrscheinlich auch für das Fehlen der MCB-Reduktion verantwortlich ist.

Diese Experimente zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Reduktion von Chlorbenzolen an katalysatorbeschichteten EPOXY CARBON-Elektroden immer dann vollständig verlief, wenn der Katalysatorträger selbst einen elektrischen Isolator darstellte. Bemerkenswert ist, daß Pd , wenn es über ein elektrisch leitendes Trägermaterial selbst als Katode fungierte, katalytisch inaktiv war bzw. seine Aktivität infolge der ablaufenden Wasserelektrolyse (Bläschenbildung) nicht entfalten konnte. Offenbar bedeuten die Kombination von H_2 -Erzeugung und H_2 -Aktivierung auf einer Elektrode unter den notwendigen Bedingungen eines negativen Potentials nicht notwendigerweise einen Vorteil für die CKW-Hydrogenolysereaktion. Es kann ebenfalls festgestellt werden, daß höhere Pd -Gehalte (10 Ma% Pd auf Aktivkohle im Vergleich zu 5 Ma% Pd auf $\gamma-Al_2O_3$) nicht zwangsläufig zu erhöhten Reaktionsraten führen. Dieser Befund steht im Einklang mit den Befunden von CHENG et al. (1997), die mit sehr geringen Pd -Konzentrationen von weniger als 0,1 Ma% auf Kohlenstoff die besten Reduktionsergebnisse erzielt haben. Da die Effektivität des Palladiums entscheidend von seiner Dispersität abhängt, ist der vergleichsweise hohe Pd -Gehalt der verwendeten Aktivkohle (10 Ma% Pd) gerechtfertigt.

Eine Abschätzung der Energiebilanz für die Laborexperimente mit noch nicht optimierten Reaktionsbedingungen, z. B. an einer Pd/Aktivkohle-Elektrode, ergab einen spezifischen Energieverbrauch von $2,2 \text{ kWh/m}^3$ für eine ca. 95%ige Reduktion der Chlorbenzole bei einer Stromausbeute von ca. 5%.

Die konstatierte katalytische Inaktivität des Palladiums bei anliegender Zellspannung wurde durch ein MCB-Reduktionsexperiment mit selbst palladiertem Elektrographit (EnViro-Gran der Firma enViro-cell Umwelttechnik GmbH) bestätigt. Dieser Pd/Elektrographit-Katalysator ($A_{\text{Pd/Graphit}} = 1,13 \text{ m}^2/\text{g}$) befand sich in einem perforierten Glaszylinder und wurde als Katode in einer Elektrolysezelle ($U = 5 \text{ V}$) geschaltet. Als Anodenmaterial wurde wiederum Platin verwendet. Die MCB-Konzentration der Elektrolytlösung blieb über einen Versuchszeitraum von 50 h bei einem Elektrolysestrom von ca. 1,5 mA nahezu konstant, die Lösung enthielt am Versuchsende kein Chlorid. Ein nachfolgender Aktivitätstest mit demselben palladierten Elektrographit in H_2 -gesättigtem Wasser ergab jedoch eine signifikante Reduktion des eingesetzten MCBs. Damit wurde auch für dieses Versuchsregime bestätigt, daß eine katodische Polarisierung unter den Bedingungen der Wasserelektrolyse die katalytische Aktivität von Pd inhibiert.

4.2.2 CKW-Reduktion an reinen Kohlenstoffaserkatoden

In der Literatur wird die Dechlorierung chlorierter Kohlenwasserstoffe an Kohlenstoff- oder Graphitkatoden von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben. So gelang z. B. SCHMAL et al. (1987) die Dechlorierung von 4-Chlorphenol zu Phenol an Graphitkohlenstoffkatoden. Als Elektrolyt wurde eine Lösung von 0,1 M NaOH und 0,1 M Na_2SO_4 verwendet. CHENG et al. (1997) konnten diese Befunde unter Verwendung von Kohlenstoffaserkatoden und 0,05 M Acetatpufferlösung als Elektrolyt nicht bestätigen. Von KULIKOV et al. (1996) wird die erfolgreiche Reduktion von HCH an Kohlenstoffkatoden beschrieben.

Mit den durchgeführten eigenen Arbeiten sollten zunächst die beschriebenen Reduktionsergebnisse überprüft werden. Darauf aufbauend wurde nach einer Methode zur Erhöhung der Dechlorierungsaktivität des Kohlenstoffs gesucht. Es wurden Experimente zur Vergrößerung und Modifikation der spezifischen Oberfläche der Fasern durchgeführt. Weiterhin wurden Kohlenstoffasern durch katodische

Abscheidung von Metallen modifiziert. Die verwendeten Kohlenstoffaserkatoden, deren Herstellung in Kapitel 3.3.2 erläutert wurde, bestanden aus Strängen von ca. 60000 gebündelten Einzelfasern (KDK 8043; SGL Carbon Group, SGL Technik GmbH Meitingen). Die spezifische Oberfläche dieser Faserstränge betrug ohne Vorbehandlung ca. $0,21 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET-Bestimmung mit N_2). Als Elektrolyt diente bei diesen Untersuchungen eine Na_2SO_4 -Lösung ($300 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$). Die Batchversuche fanden in Gefäßen mit getrennten Zellen für Anolyt und Katolyt und einer Platinanode statt.

Vor dem Beginn der CKW-Reduktionsexperimente wurde die Sorptionskapazität der unbehandelten Kohlenstoffasern untersucht. Dazu wurde ein 20 cm langer Faserstrang in eine MCB-Lösung bekannter Konzentration gegeben, wobei über einen Zeitraum von ca. 16 h keine Abnahme der MCB-Konzentration beobachtet werden konnte.

Das prinzipielle Ergebnis der umfangreichen Untersuchungen zur Reduktion von HCH und MCB an unbehandelten Kohlenstoffasern ist in Abbildung 4.16 an einem ausgewählten Beispiel dargestellt. Als unbehandelt galten dabei auch Faserstränge, die vor ihrem Einsatz zur Entfernung von eventuell anhaftenden Produktionsrückständen, wie z. B. öligen Verbindungen, mit organischen Lösungsmitteln gewaschen wurden.

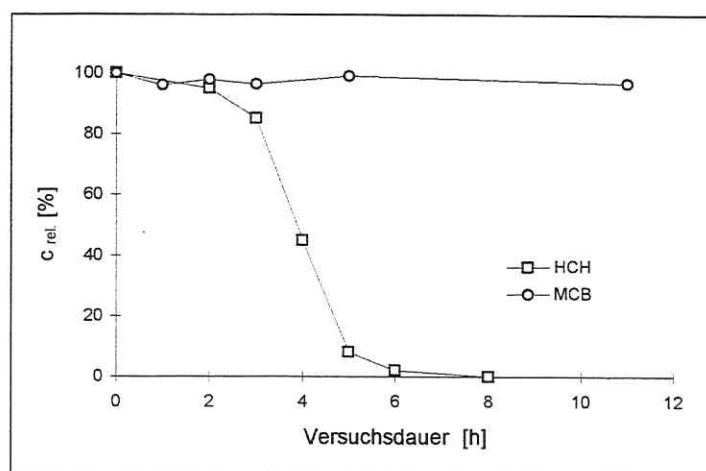


Abbildung 4.16: Reduktive Dechlorierung von HCH und MCB an unbehandelten Kohlenstoffaser-

katoden ($L_{\text{Faserstrang}} = 20 \text{ cm}$; $m_{\text{Faserstrang}} = 700 \text{ mg}$; $U = 5 \text{ V}$; $I \approx 1,6 \text{ mA}$;

$c_{0,\text{HCH}} = 40 \text{ ppm}$; $c_{0,\text{MCB}} = 100 \text{ ppm}$; Elektrolytlösung: $300 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l H}_2\text{O}$;

$V_{\text{Elektrolyt}} = 117 \text{ ml}$)

HCH wurde mit einer Halbwertszeit von $\tau_{1/2} \approx 3,9$ h nach ca. 8 h vollständig reduziert, wobei, außer der möglichen Existenz zunächst noch reaktionshemmender Oberflächenschichten auf den Kohlenstoffasern, keine Ursache für die nur langsam einsetzende HCH-Konzentrationsverringerung zu Beginn des Experimentes ermittelt werden konnte. Die Chloridkonzentration der Elektrolytlösung verifizierte eine 100%ige HCH-Dechlorierung. Mittels GC-MS konnte ausschließlich Benzol als Reduktionsprodukt des HCH ermittelt werden. MCB wurde hingegen über einen Versuchszeitraum von ca. 11 h mit konstanter Konzentration in der Elektrolytlösung nachgewiesen.

Um eine Dechlorierungsaktivität des Fasermaterials gegenüber MCB zu erzeugen, wurden verschiedene oxidative Methoden zur Vorbehandlung der Oberfläche der Kohlenstoffasern angewendet. Primär wurde mit diesen Methoden eine Vergrößerung der Oberfläche der Kohlenstoffasern und somit eine Vermehrung von sorptionsaktiven Zentren angestrebt. Als einfachste Methode fand die anodische Oxidation der Kohlenstoffasern Anwendung. Schaltet man die Kohlenstoffaser als Anode, sollte der entstehende aktivierte Sauerstoff die Oberfläche partiell oxidieren, wodurch möglicherweise die Faseroberfläche vergrößert würde. Der Versuch ergab bei einer Zellspannung von 5 V eine intensive Braunfärbung der zu Beginn farblosen Elektrolytlösung. Die Analyse der Elektrolytlösung zeigte erhöhte DOC-Konzentrationen. Weiterhin wurden folgende Vorbehandlungen der Kohlenstoffasern durchgeführt:

- Kochen der Kohlenstoffasern in konzentrierter HNO_3 bei 100°C ($t \approx 4$ h) (DARMSTADT et al. (1997));
- Oxidativ-thermische Behandlung im Luftstrom bei 500°C (1 h);
- Oxidation mit naszierendem Sauerstoff ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$);
- Oxidation mit Caro'scher Säure ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$);
- Reduktiv-thermische Behandlung im Stickstoffstrom (hexanbeladener N_2 -Strom bei 800°C im Rohrfen, 1 h).

Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen (BET-Methode mit N_2) der so behandelten Kohlenstoffasern ergab teilweise eine deutliche Zunahme der spezifischen Oberfläche (siehe Tabelle 4.1).

Tabelle 4. 1: Spezifische Oberflächen der vorbehandelten Kohlenstoffasern
(bestimmt mit BET-Methode)

Vorbehandlungsmethode	$A_{\text{Kohlenstofffaser}} [\text{m}^2/\text{g}]$
keine (kommerzieller Faserstrang)	0,21
8 h bei 100°C in HNO_3	0,54
1 h bei 500°C in Luft-Atmosphäre	0,63
Behandlung mit H_2O_2 und NaOH	0,26
Behandlung mit H_2O_2 und H_2SO_4	0,38
1 h bei 800°C im Hexan/ N_2 -Gasstrom	0,50

Dennoch zeigten die Fasern in den anschließenden Experimenten zur MCB-Reduktion keine Dechlorierungsaktivität. Es wurde selbst über Versuchszeiträume von teilweise mehr als 40 h keine Abnahme der MCB-Konzentrationen in den Elektrolytlösungen gefunden.

Nachdem die erhoffte Erhöhung der Dechlorierungsaktivität der Kohlenstoffasern auch mit extremer oxidativer Vorbehandlung nicht erreicht werden konnte, sollte getestet werden, ob eine gepulste Elektrolyse den gewünschten Erfolg erbringt, bei der die Elektrode abwechselnd als Adsorber und Reaktor fungiert. Mit diesem Versuchsregime könnte außerdem der spezifische Energieverbrauch der Elektrolyse wesentlich gesenkt werden. Doch auch diese Untersuchungen (je 15 min Elektrolyse und Leerlauf der Zelle) erbrachten keinen Erfolg bei der MCB-Reduktion.

Zur Erweiterung des untersuchten Substanzspektrums wurde die Reduktion von TCE an einer ca. 24 h anodisch vorbehandelten Kohlenstofffaser in einer Elektrolysezelle mit geteilten Elektrolyträumen getestet. Wie Abbildung 4.17 zeigt, fand eine TCE-Reduktion mit sehr geringen Reduktionsraten ($\tau_{1/2} \approx 50 \text{ h}$) statt.

Die nach Abbruch des Experimentes ermittelte Chloridkonzentration der Elektrolytlösung entsprach einer ca. 48%igen Dechlorierung des TCE, was gut mit der gaschromatographisch ermittelten TCE-Konzentration nach 75 h Versuchsdauer (ca. 46% von $c_{0,\text{TCE}}$) korreliert.

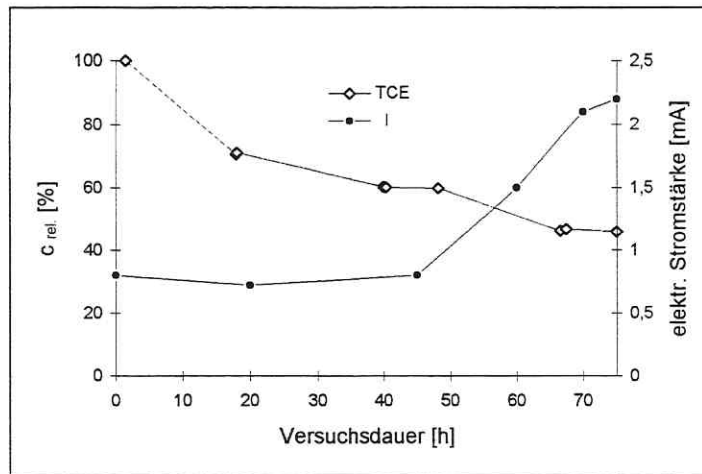


Abbildung 4.17: Reduktive Dechlorierung von TCE an einer anodisch vorbehandelten

Kohlenstoffaserkatode ($I_{\text{Faserstrang}} = 20 \text{ cm}$; $m_{\text{Faserstrang}} = 700 \text{ mg}$; $U = 5 \text{ V}$;

$c_{0,\text{TCE}} = 100 \text{ ppm}$; $V_{\text{Elektrolyt}} = 330 \text{ ml}$)

Nachdem durch die verschiedenen oxidativen Vorbehandlungsmethoden keine MCB-Reduktion erreicht werden konnte, wurde die katodische Abscheidung von Metallen auf der Faseroberfläche untersucht (siehe Kapitel 4.2.3). Dabei wurden katalytisch aktive Metalle wie z. B. Palladium, aber auch Eisen, das selbst in der Lage ist, CKWs zu reduzieren, auf den Kohlenstoffasern abgeschieden.

4.2.3 CKW-Reduktion an dotierten Kohlenstoffaserkatoden

Mit eigenen Experimenten zur MCB-Reduktion an Pd-beschichteten Kohlenstofffasern sollten aus der Literatur bekannten Reaktionen, wie sie z. B. HELVENTSTON et al. (1997) beschreiben, bestätigt werden. Darüber hinaus sollte der Einfluß einer oxidativen Vorbehandlung der zu beschichtenden Fasern auf die Reduktionsaktivität ermittelt werden.

Die entsprechenden Untersuchungen fanden in einem Elektrolysegefäß mit separaten Zellen für Anolyt und Katolyt (Bitterfelder Grundwasser als Elektrolyt) sowie unter Verwendung einer Platinanode statt. Die Palladisierung der Kohlenstoffasern erfolgte durch katodische Abscheidung aus einer K_2PdCl_6 -Lösung (siehe Kapitel 3.3.3). Bei vollständiger Abscheidung des Palladiums an der Kohlenstofffaser kann von einem Palladisierungsgrad von 5 Ma% ausgegangen werden. In Abbildung 4.18 sind die MCB-Konzentrationsverläufe je eines Reduktionsexperi-

menten an palladisierter Kohlenstoffaser ohne und mit anodischer Vorbehandlung dargestellt.

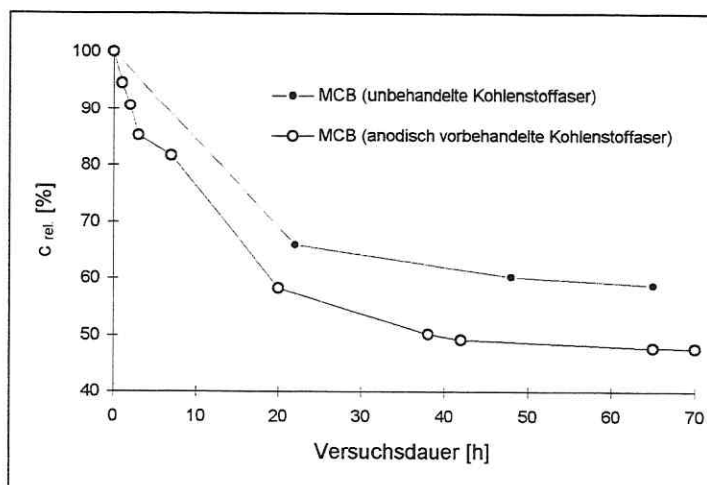


Abbildung 4.18: Reduktive Dechlorierung von MCB an einer palladierten Kohlenstoffaserkatode

($l_{\text{Faserstrang}} = 20 \text{ cm}$; $m_{\text{Faserstrang}} = 700 \text{ mg}$; $U = 3 \text{ V}$; $I \approx 2 \text{ mA}$; $c_{0,\text{MCB}} = 45 \text{ ppm}$;
 $V_{\text{Elektrolyt}} = 117 \text{ ml}$)

Nach ca. 70 h Versuchsdauer wurden beide Experimente abgebrochen und die Chloridkonzentrationen der Elektrolytlösungen bestimmt. Aus der Chloridkonzentration der Lösung des Experimentes mit anodisch vorbehandelter Kohlenstoffaser konnte eine ca. 46%ige Dechlorierung des eingesetzten MCBs errechnet werden. Die Cl^- -Bestimmung im Elektrolyten des Experimentes mit unbehandelter Kohlenstoffaser repräsentierte dagegen nur eine 11%ige MCB-Reduktion. Für das Experiment mit anodisch vorbehandelter Kohlenstoffaser korrelierte die ermittelte Cl^- -Konzentration gut mit der Konzentration an MCB und Benzol im Elektrolyt nach ca. 70 h. Die Differenz zwischen der Chloridkonzentration im Elektrolyt und der MCB-Konzentration nach 70 h mit nicht voroxidierte palladierte Kohlenstoffaser als Katode konnte nicht aufgeklärt werden, zumal die analysierte Benzolkonzentration den anhand der Cl^- -Konzentration ermittelten Reduktionsgrad bestätigte.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen an EPOXY CARBON-Elektroden zeigen die palladierten Kohlenstoffaserkatoden trotz Potentialführung des Pd-Trägers eine gewisse katalytische Aktivität.

Bemerkenswert hohe MCB-Eliminationsraten wurden unter Verwendung von ungeteilten Elektrolysezellen und unvorbehandelten Kohlenstoffaserkatoden erzielt (z.B. 85% bis 99% innerhalb von 72 h bei Stromausbeuten von ca. 2%). Als Reaktionsprodukt wurde in diesen Fällen lediglich Chlorid (80% Ausbeute), jedoch kein Benzol nachgewiesen. Die HPLC-Analyse der Elektrolytlösung zeigte Spuren von Dicarbonsäuren (Oxal-, Malein-, Fumar- und Bernsteinsäure) an. Eine Extraktion der wäßrigen Lösung mit n-Hexan nach Abschluß der Elektrolyse (95% Umsatz an Chlorbenzol) ergab neben Spuren von Chlorphenolen und p-Chinon keine durch GC detektierbaren Produkte. Eine Produktbilanzierung (DOC- und AOX-Analysen, HPLC, UV-Spektroskopie) führte zu dem Ergebnis, daß Chlorbenzol unter den Versuchsbedingungen in der ungeteilten Elektrolysezelle überwiegend oxidativ polymerisiert worden war. Ein Strukturvorschlag für ein Reaktionsprodukt, der die vorliegenden analytischen Befunde berücksichtigt, ist in Abbildung 4.19 dargestellt.

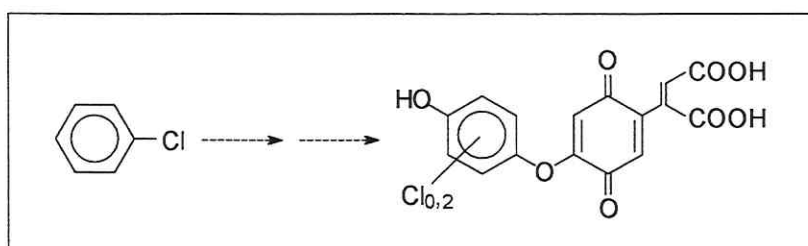


Abbildung 4.19: Strukturvorschlag für ein Reaktionsprodukt von Chlorbenzol nach der Elektrolyse in einer ungeteilten Zelle (Kohlenstoffaserkatode und Pt-Anode)

Die anodische Oxidation reduziert den DOC-Wert der Lösung infolge CO_2 -Bildung nur wenig (< 30%). Das oligomere oder polymere Produkt enthält noch signifikante Chloranteile (10% bis 20% des Anfangswertes) und chinoide Strukturen. Aus diesen Gründen ist die unvollständige oxidative Wandlung des Chlorbenzols eine ausgesprochen unerwünschte Reaktion.

4.3 Reduktive Dechlorierung von MCB an hydrophobierten Katalysatoren

Ein Nachteil in der Anwendung von Pd-haltigen Katalysatoren 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 (siehe Abbildung 4.20). Diese Schutzschicht

müßte für CKWs, Chlorwasserstoff und Wasserstoff (gegebenenfalls auch Wasser) durchlässig und für anorganische Ionen weitgehend undurchlässig sein. Diese Forderungen werden prinzipiell von nichtporösen, hydrophoben Polymermembranen erfüllt. Zusätzlich zu ihrer Schutzfunktion besitzen organische Polymere auch eine Sammlerfunktion: organische Schadstoffe werden in unmittelbarer Nähe des Katalysators aufkonzentriert.

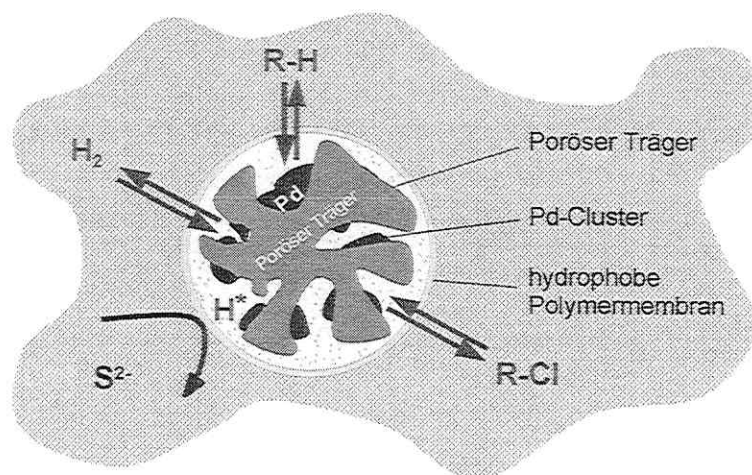


Abbildung 4.20: Modellvorstellung zur Beschichtung von Pd-Trägerkatalysatoren mit einer hydrophoben Membran

Zuerst sollte mit einer einfachen Anordnung getestet werden, ob ein Pd-Kontakt nach Hydrophobierung seine katalytische Aktivität beibehält. Dazu wurden ca. 200 mg Pd/Al_2O_3 in einen Silikonschlauch gegeben, dieser mit destilliertem Wasser aufgefüllt und diese Aufschlämmung im Silikonschlauch eingeschlossen. Der Schlauch befand sich bereits während der H_2 -Sättigung in der Versuchslösung, wodurch der Katalysator unter Umständen vorreduziert wurde. Der Verlauf der MCB-Reduktion wurde durch GC-Analysen verfolgt (Abbildung 4.21).

Am zeitlichen Verlauf der Benzolkonzentration in der Versuchslösung ist die schnell einsetzende Hydrodechlorierung zu erkennen. Die zur vollständigen Bilanz fehlende Benzolmenge ($C_{Benzol} = 0,64 \cdot C_{0, MCB}$) ist offenbar im Silikonschlauch sorbiert. Zur Bestimmung der Gesamtkonzentration an Chlorid wurde der Schlauch nach ca. 40 h geöffnet, und der Inhalt (Wasserphase plus Pd/Al_2O_3) mit der Versuchslösung vereinigt. Die Chloridkonzentration entsprach einer 98%igen MCB-Reduktion.

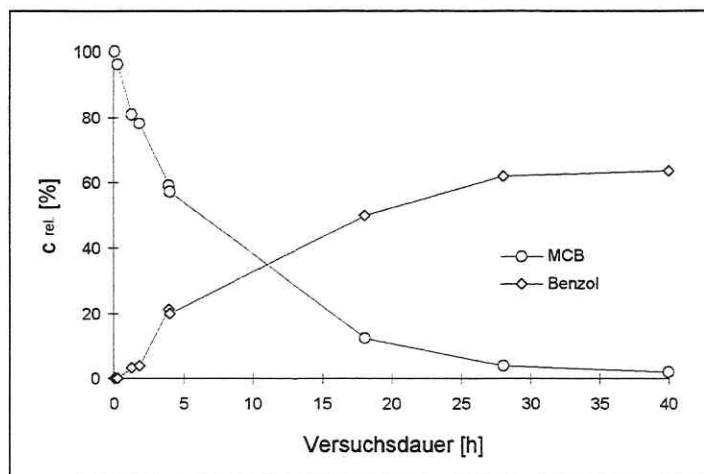


Abbildung 4.21: Reduktive Dechlorierung von MCB durch in Silikonschlauch eingeschlossenes $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($V_{\text{Lösung}} = 1160 \text{ ml}$; $c_{0,\text{MCB}} = 43,4 \text{ ppm}$; Schlauch ($3 \times 0,5 \times 50$) mm)

Mit diesem Experiment konnte gezeigt werden, daß die hydrophobe Ummantelung eines Pd-Trägerkatalysators die reduktive Dechlorierung von CKWs nicht verhindert. Erwartungsgemäß werden jedoch die Reduktionsraten durch den zusätzlichen Transportwiderstand verringert, im vorliegenden Fall um einen Faktor von ca. 6.

Mit den folgenden Experimenten sollte die Barrierewirkung der Siliconbeschichtung einzelner Katalysatorpartikel für sulfidisch gebundenen Schwefel untersucht werden. Für die Beschichtungen wurde das hochmolekulare Silikonöl SE 30 der Firma General Electric verwendet. Die Schichtdicken des Überzuges wurden unter Zugrundelegen der äußeren, geometrischen Kornoberfläche berechnet und betrugen für die erste Versuchsreihe ca. $50 \mu\text{m}$. Die Beschichtungsprozedur ist in Kapitel 3.3.7 beschrieben.

Die katalytische Aktivität der mit SE 30 beschichteten $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel wurde durch Experimente zur Reduktion von MCB getestet (Abbildung 4.22). Die Katalysatorpartikel befanden sich frei suspendiert in der mit Wasserstoff gesättigten, intensiv gerührten Versuchslösung. Die vollständige Chloridausbeute und die finale Benzolkonzentration von 93% bezogen auf $c_{0,\text{MCB}}$ nach 33 h Reaktionszeit belegen, daß auch eine direkte Beschichtung der Katalysatorpartikel die Reduktion nicht unterbindet, sondern nur die Reduktionsraten gegenüber dem ungeschützten Pd-Katalysator verringert ($\tau_{1/2} \approx 4,5 \text{ h}$).

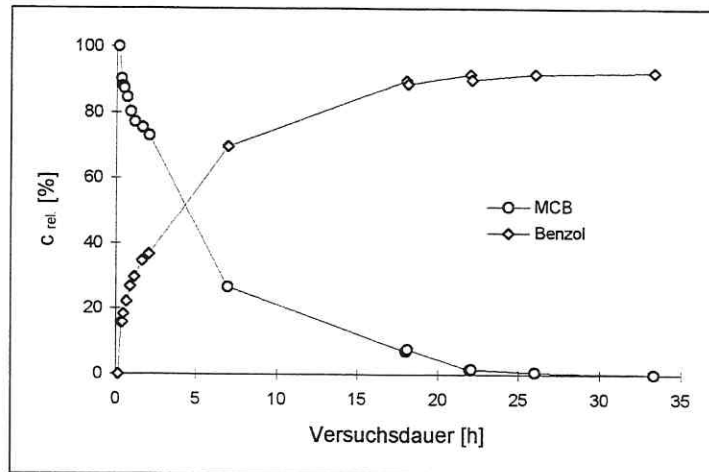


Abbildung 4.22: Reduktive Dechlorierung von MCB an mit SE 30 beschichtetem Pd/Al₂O₃ (SE 30-Schichtdicke $\approx 50 \mu\text{m}$; $V_{\text{Lösung}} = 635 \text{ ml}$; $c_{0,\text{MCB}} = 44 \text{ ppm}$; $m_{\text{Pd-Kontakt/SE 30}} = 200 \text{ mg}$)

Nach diesen Voruntersuchungen wurde die MCB-Reduktion am beschichteten Pd/Al₂O₃ in Anwesenheit von sulfitischem Schwefel aus Na₂SO₃ untersucht (Pd:S = 1:1). Nach den bisher entwickelten Vorstellungen sollte die SE 30-Beschichtung für sulfitischen Schwefel undurchlässig sein. In Abbildung 4.23 sind Ergebnisse von zwei Experimenten mit unterschiedlichen Kontaktzeiten zwischen Sulfid und Pd/Al₂O₃-SE 30 abgebildet.

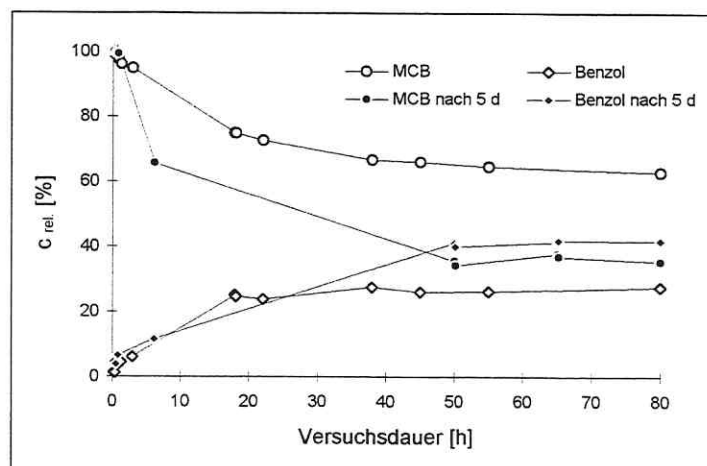


Abbildung 4.23: Reduktive Dechlorierung von MCB an mit SE 30-beschichtetem Pd/Al₂O₃ unter Zusatz von Na₂SO₃ (SE 30-Schichtdicke $\approx 50 \mu\text{m}$; Pd:S = 1; $V_{\text{Lösung}} = 635 \text{ ml}$; $c_{0,\text{MCB}} = 44 \text{ ppm}$; $m_{\text{Pd-Kontakt/SE 30}} = 200 \text{ mg}$), 0,5 h nach Na₂SO₃-Zusatz und nach 5 d Kontaktzeit

Die Graphen mit leeren Symbolen zeigen die Konzentrationsverläufe nach 30 min Kontaktzeit des Katalysators mit Na_2SO_3 , die Graphen mit gefüllten Symbolen jene desselben Versuchsansatzes nach 5 d Kontaktzeit zwischen Katalysator und Sulfit, nachdem die Lösung erneut mit H_2 gesättigt und mit MCB gespikt wurde.

Die jeweils nach Beendigung der Experimente festgestellten Chloridkonzentrationen ergaben für den 1. Versuch 13% und für den 2. Versuch 47% Reduktion des eingesetzten MCB. Eine erschöpfende Interpretation der analysierten Konzentrationsverläufe ist aufgrund der Überlagerung von Sorption und Desorption der MCB- und Benzolfrachten beider Experimente an der Silikonbeschichtung nicht möglich. Vor allem die größere MCB-Abreicherung im 2. Experiment ist schwer erklärbar. Auch ist die jeweils ab ca. 40 h Versuchsdauer einsetzende Stagnation der MCB-Reduktion wenig plausibel. Entweder sollte die Silikonschicht für SO_3^{2-} undurchlässig sein und die Reduktion vollständig verlaufen, oder das SO_3^{2-} durchdringt die Silikonschicht, wodurch nach hinreichend langer Kontaktzeit die MCB-Reduktion vollständig inhibiert würde. Die experimentellen Befunde sprechen dafür, daß ein inhibierender Effekt des sulfidischen Schwefels nicht a priori, sondern erst im Zusammenhang mit der Dechlorierung wirksam wird. Am ehesten könnte eine lokale pH-Wert-Abenkung durch Dechlorierung als Ursache vermutet werden, wobei der genaue Mechanismus jedoch unklar bleibt.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß das Silikonmaterial SE 30 bzw. die angewandte Ummantelungsprozedur keinen zuverlässigen Schutz des Palladiums vor sulfidischem Schwefel gewährleisten.

Um auszuschließen, daß der beobachtete Effekt darauf beruht, daß die Silikonschicht bei einer angestrebten Schichtdicke von 50 μm die Katalysatorpartikel nur unvollständig umschloß, wurde eine weitere Charge mit einer berechneten Filmdicke von 150 μm hergestellt. In Abbildung 4.24 sind die Ergebnisse der Reduktion von MCB gegenübergestellt, welche mit und ohne Sulfitzusatz erhalten wurden. Bei beiden Versuchen konnte MCB nicht vollständig aus der Versuchslösung eliminiert werden.

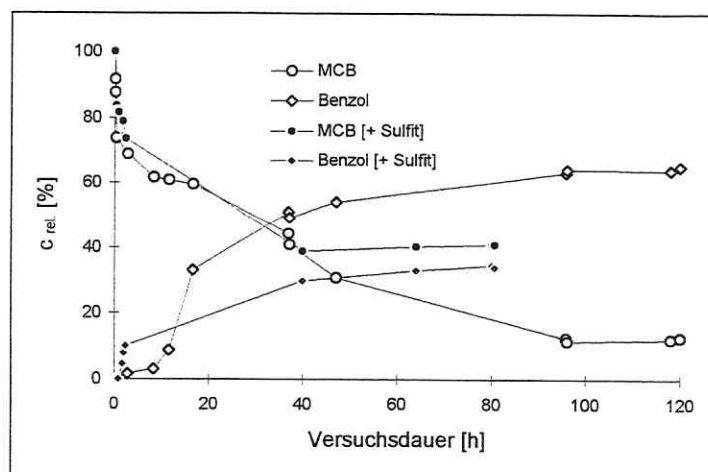


Abbildung 4.24: Reduktive Dechlorierung von MCB an mit SE 30 beschichtetem $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit und ohne Zusatz von Na_2SO_3 (SE 30-Schichtdicke $\approx 150 \mu\text{m}$; $\text{Pd}:\text{S} = 1$; $V_{\text{Lösung}} = 635 \text{ ml}$; $c_{0,\text{MCB}} = 44 \text{ ppm}$; $m_{\text{Pd-Kontakt/SE 30}} = 200 \text{ mg}$; Kontaktzeit zwischen Sulfite und Pd-Kontakt vor Versuchsbeginn = 5 h)

Anhand der Chloridkonzentration der Lösung des Versuches ohne Na_2SO_3 -Zusatz wurde eine 85%ige MCB-Reduktion festgestellt. Die gaschromatographische Bestimmung der MCB-Konzentration der Versuchslösung nach 120 h ergab noch 12,5% der Anfangskonzentration. Damit konnte die MCB-Bilanz dieses Versuches als geschlossen betrachtet werden, da angenommen werden durfte, daß die fehlenden 2,5% der $c_{0,\text{MCB}}$ im Silikon der Beschichtungen sorbiert waren. Warum die MCB-Reduktion selbst nach 120 h noch nicht vollständig abgeschlossen war, konnte nicht geklärt werden. Eine H_2 -Limitation ist bei der eingesetzten MCB-Konzentration ausgeschlossen. Die gesättigte Lösung enthielt theoretisch 0,53 mmol H_2 , während die vollständige Reduktion des MCB nur 0,28 mmol H_2 benötigte. Die Chloridkonzentration der Lösung des Vergiftungsversuches repräsentierte eine 45%ige MCB-Reduktion. Fazit: eine $150 \mu\text{m}$ starke SE 30-Schicht verlangsamt aber verhindert die Vergiftungserscheinungen offenbar nicht.

Die Ergebnisse der Reduktionsexperimente mit SE 30-beschichtetem $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zeigen, daß eine den Pd-Kontakt umgebende, unporöse Silikonschicht die MCB-Reduktion nicht unterbindet, aber erwartungsgemäß zu einer Verringerung der Reaktionsraten führt. Die angestrebte Schutzfunktion der Silikonbeschichtung, ionische Schwefelverbindungen vom Katalysator fernzuhalten, konnte nicht nach-

gewiesen werden. Eine stichhaltige Begründung hierfür kann jedoch nicht abgegeben werden.

Für weitere Untersuchungen zur Hydrophobierung von Katalysatoren sollten deshalb andere Silikonmaterialien Verwendung finden. Gleichzeitig wurde im folgenden untersucht, ob es möglich ist, auf poröse Trägermaterialien für das Pd zu verzichten und katalytisch aktive Palladiumcluster direkt in die Silikonmatrix einzubringen.

4.4 Reduktive Dechlorierung von CKWs an palladierten Polydimethylsiloxan-Membranen

Die in dieser Arbeit verwendeten palladierten Polydimethylsiloxan-Membranen (5 Ma% Pd; im folgenden Pd/PDMS-Membranen genannt) wurden im Rahmen der Vorbereitung eines gemeinsamen Forschungsprojektes von Herrn Dr. D. Fritsch (GKSS, Geesthacht) angefertigt und für Laboruntersuchungen zur Verfügung gestellt. Die Herstellung dieser Pd/PDMS-Membranen ist in Kapitel 2.3.5 beschrieben.

4.4.1 Reduktive Dechlorierung von TCE und HCH

Zur Untersuchung, ob in PDMS-Membranen dechlorierungsaktive Pd-Cluster erzeugt werden können, wurden erste Dechlorierungsexperimente mit relativ leicht reduzierbaren aliphatischen CKWs (TCE und HCH) durchgeführt. Die Reduktionsexperimente fanden in H₂-gesättigtem destilliertem Wasser statt. Während des H₂-Sättigungsprozesses der Lösung wurde gleichzeitig die Membran mit H₂ gespült, um eventuell oxidierte Palladiumcluster in der Membran zu reduzieren. Zur Vereinfachung der Analytik wurde nicht die Abnahme der Konzentration des CKW, sondern das Fortschreiten der Reduktionen anhand der Zunahme der Protonenkonzentration analysiert. Als erstes Experiment mit diesen palladierten PDMS-Membranen fand die Reduktion von TCE statt. Der Anstieg der Protonenkonzentration in der Versuchslösung ist in Abbildung 4.25 dargestellt.

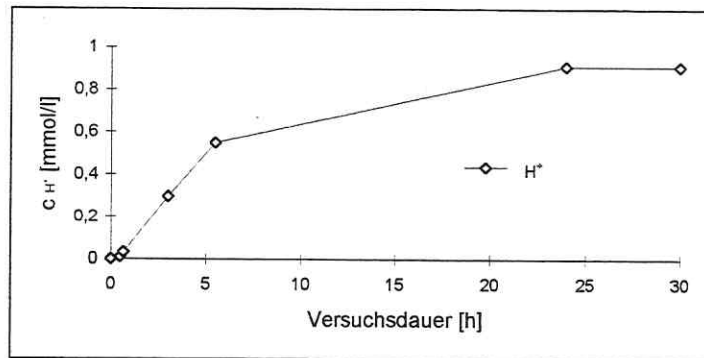


Abbildung 4.25: Reduktive Dechlorierung von TCE an einer Pd/PDMS-Membran, dargestellt anhand der zeitlichen Änderung der Protonenkonzentration in der Lösung ($m_{\text{Membran}} = 211 \text{ mg}$; $V_{\text{Lösung}} = 1160 \text{ ml}$; $c_{0,\text{TCE}} = 44,3 \text{ ppm}$)

Die nach 30 h analysierte Chloridkonzentration der Lösung repräsentierte eine 90%ige Reduktion des eingesetzten TCE, was näherungsweise mit der vollständigen Ausnutzung des in Lösung verfügbaren Wasserstoffs ($0,84 \text{ mmol H}_2/\text{l}$ gegenüber $1,17 \text{ mmol Cl/l}$) korrespondiert.

Nach der erfolgreichen Dechlorierung von TCE wurde die HCH-Reduktion an den Pd/PDMS-Membranen untersucht (Abbildung 4.26).

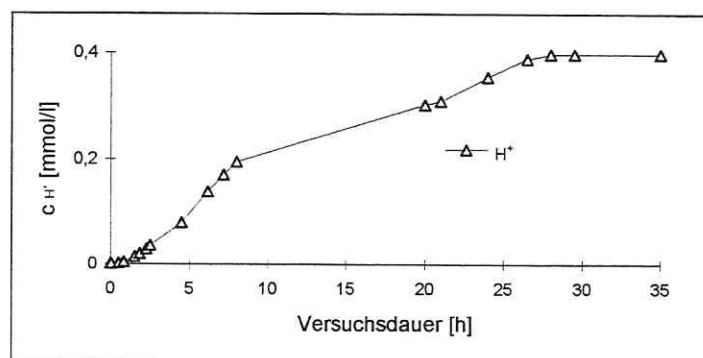


Abbildung 4.26: Reduktive Dechlorierung von HCH an einer Pd/PDMS-Membran, dargestellt anhand der zeitlichen Änderung der Protonenkonzentration in der Lösung ($m_{\text{Membran}} = 596,4 \text{ mg}$; $V_{\text{Lösung}} = 635 \text{ ml}$; $c_{0,\text{HCH}} = 15,7 \text{ ppm}$)

Die nach 35 h ermittelte Chloridkonzentration in der Versuchslösung entspricht der 100%igen Reduktion des eingesetzten HCH. Im Gegensatz zur H_2 -Limitation, wie sie bei der TCE-Reduktion beobachtet wurde, lag der Wasserstoff bei der HCH-Reduktion im Überschuss in der Versuchslösung vor ($0,53 \text{ mmol H}_2$ gegenüber $0,206 \text{ mmol Cl}$). Anders als für die reduktive Dechlorierung von TCE oder MCB wird

im Fall des HCH nur $\frac{1}{2}$ Mol H_2 pro Val Chloratom verbraucht, weil die Stöchiometrie der Reaktion hier formal einer Dechlorierung statt einer Hydrodechlorierung entspricht.

Um die Speicherkapazität der Pd/PDMS-Membranen für H_2 zu ermitteln, wurde eine Membran ($m_{\text{Membran}} = 596,4 \text{ mg}$) ausgiebig mit Wasserstoff gespült und danach zur Reduktion in eine H_2 -freie HCH-Lösung gegeben. Die Protonenkonzentration der Versuchslösung stieg deutlich langsamer an als bei der Reduktion in H_2 -gesättigtem Wasser, was zeigt, daß die Reduktionsgeschwindigkeit in diesem Experiment von der H_2 -Verfügbarkeit beeinflusst wurde. Die Chloridausbeute betrug nach 50 h Reaktionszeit $68 \mu\text{mol}$, woraus eine H_2 -Speicherkapazität von $57 \mu\text{mol } H_2/\text{g}$ palladierte Membran resultiert. Der experimentell ermittelte Wert von $57 \mu\text{mol}$ gespeichertem H_2/g Membranmaterial stimmt mit dem berechneten Wert von $63 \mu\text{mol}$ gut überein.

Um abschätzen zu können, ob der H_2 vorrangig im Pd gespeichert vorlag, wurden verschiedene Literaturdaten zur H_2 -Speicherung ausgewertet. BRANDRUP und IMMERGUT (1989) geben die Löslichkeit von H_2 in vulkanisiertem Silikongummi (10% Additiv) mit $S_{H_2} = 0,94 \cdot 10^{-6} \text{ ml}/(\text{ml} \cdot \text{Pa})$ an.

Für die H_2 -Löslichkeit in Pd wurden unterschiedliche Angaben gefunden. D'ANS · LAX (1992) gibt die Löslichkeit von H_2 in Palladium mit $S_{H_2 \text{ in Pd}}^{300^\circ\text{C}} = 0,87 \text{ mol } H_2/\text{l Pd}$ an, woraus sich mit $\Delta H_s = -7,2 \text{ kJ/mol}$ ca. $3,65 \text{ mol } H_2/\text{l Pd}$ bei 25°C ($87,6 \text{ ml/ml}$) ergeben. Bei FALBE und REGITZ (1991) finden sich folgende H_2 -Löslichkeiten für verschiedene Pd-Spezies: 350 bis 380 ml/ml in reinem metallischen Pd, 3000 ml/ml in Pd in kolloidaler Pd-Lösung, 870 ml/ml in Pd-Mohr bzw. 12000 ml/ml in wäßriger Suspension von Pd-Mohr.

Leider stimmen die verschiedenen Löslichkeitsangaben für H_2 in Pd nicht überein, geben jedoch eine Größenordnung an. Vermutlich ist auch die Dispersität des Palladiums für sein H_2 -Lösungsvermögen ausschlaggebend. Aus diesen Werten resultiert, daß mit 5 Ma% Pd palladierte Membranen ca. 15 bis $150 \mu\text{mol } H_2/\text{g}$ Membranmaterial (bei Annahme des Literaturwertes $S_{H_2} = 350 \text{ ml/ml}$ resultieren $60 \mu\text{mol } H_2$) aufnehmen können. Im Silikongummi dieser Membranen sind dabei jedoch lediglich $2,8 \mu\text{mol } H_2/\text{g}$ Membranmaterial enthalten.

Trotz erheblicher Unsicherheiten in den verwendeten Löslichkeitsdaten zeigt diese Abschätzung, daß der überwiegende Teil des Wasserstoffs in der Membran im Pd

und nicht im Silikongummi gespeichert war. Diese Aussage gilt auch noch für Pd-Gehalte um 1 Ma%, wie sie typischerweise in den präparierten Silikonschläuchen vorlagen (siehe Kapitel 9.8).

Nach dem prinzipiellen Nachweis der CKW-Reduktion an der Pd/PDMS-Membranen für aliphatische CKWs wurde die reduktive Dechlorierung von MCB an diesen Membranen untersucht.

4.4.2 Reduktive Dechlorierung von MCB

Vor dem Beginn der Experimente zur MCB-Reduktion ist das Sorptionsvermögen der verwendeten Pd/PDMS-Membranen für MCB bestimmt worden. Dazu wurden 6,5 mg MCB in 140 ml destilliertem Wasser gelöst.

Nach der analytischen Bestimmung der Anfangskonzentration wurde eine Membran ($m_{\text{Membran}} = 982,5 \text{ mg}$) in die Lösung gegeben und die Verringerung der Konzentration an frei gelöstem MCB beobachtet. Bereits nach 2 h waren etwa 90% der maximalen MCB-Abreicherung aus der Lösung erreicht. Nach 20 h waren noch 27% des MCB im Wasser nachweisbar. Aus Gleichung 4.3 lässt sich unter Verwendung der Gleichgewichtskonzentrationen der Verteilungskoeffizient für MCB zwischen PDMS (siehe Kapitel 8.4.3, $\rho_{\text{PDMS}} \approx 1,2$) und Wasser berechnen.

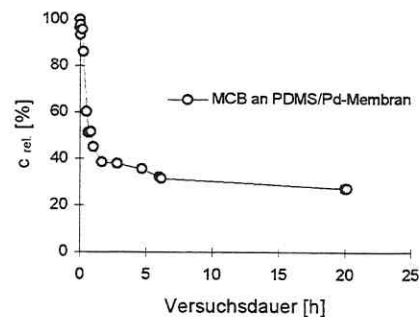


Abbildung 4.27:
MCB-Konzentration in wässriger Lösung bei der Sorption an einer Pd/PDMS-Membran
($V_{\text{Lösung}} = 140 \text{ ml}$; $m_{\text{Membran}} = 982,5 \text{ mg}$;
 $c_{0, \text{MCB}} = 46,3 \text{ ppm}$)

$$K_{\text{PDMS, H}_2\text{O}} = \frac{c_{\text{MCB, sorbiert}}}{c_{\text{MCB, gelöst}}} = \frac{(m_{\text{MCB, gesamt}} - m_{\text{MCB, gelöst}}) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{MCB, gelöst}} \cdot V_{\text{PDMS}}} \quad (4.3)$$

$K_{\text{PDMS, H}_2\text{O}}$ beträgt 455 ($\log K_{\text{PDMS, H}_2\text{O}} = 2,65$). Im Vergleich dazu beträgt der aus der Literatur entnommene Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{OW}) für MCB 692 ($\log K_{\text{OW}} = 2,84$; LIDE, D. R. (1994)). Weiterführende Betrachtungen zur Sorption von MCB und Benzol an Silikon enthält Kapitel 4.8.

Für das erste Experiment zur reduktiven Dechlorierung von MCB an einer Pd/PDMS-Membran wurde diese zunächst 20 h in reiner H₂-Atmosphäre aufbewahrt, um eventuell entstandene Pd-Oxide zu reduzieren.

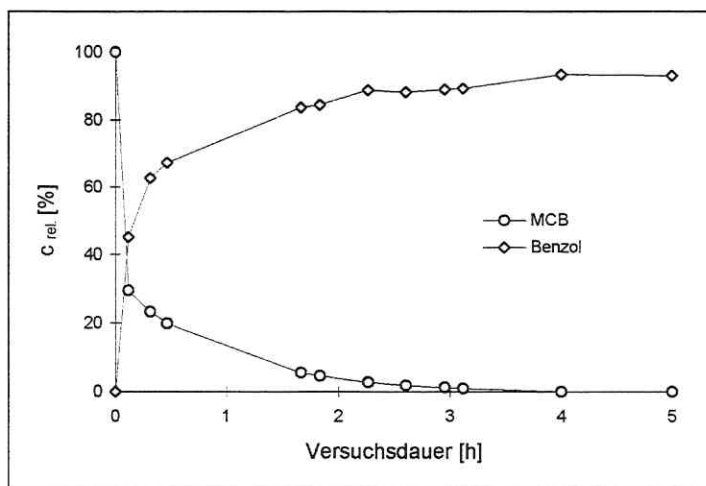


Abbildung 4.28: Reduktive Dechlorierung von MCB an einer Pd/PDMS-Membran

($m_{\text{Membran}} = 757 \text{ mg}$; $V_{\text{Lösung}} = 320 \text{ ml}$; $c_{0,\text{MCB}} = 100 \text{ ppm}$)

Wie aus dem Verlauf der MCB-Konzentration zu erkennen ist (Abbildung 4.28), erfolgte mit Beginn des Versuches eine extrem schnelle Abreicherung des MCBs aus der Versuchslösung. Die gemessenen Konzentrationsverläufe stellen eine Überlagerung von Reaktions- und Transportkinetik dar. Die Halbwertszeit der MCB-Konzentration kann mit $\tau_{1/2} \approx 5 \text{ min}$ angegeben werden. Parallel dazu steigt die Benzolkonzentration steil an ($\tau_{1/2, \text{Benzol}} \approx 10 \text{ min}$), was eine schnelle Dechlorierung und nicht bloße Sorption anzeigt. Chloridausbeute und Protonenkonzentration belegen eine vollständige Dechlorierung nach 5 h. Mit diesem Ergebnis konnte die prinzipielle Funktionsfähigkeit der Pd/PDMS-Membranen für die Dechlorierung aromatischer CKWs nachgewiesen werden.

Mit den folgenden Experimenten wurde der Schutz der Palladiumcluster vor vergiftenden Schwefelverbindungen durch die PDMS-Matrix der Membran detailliert untersucht:

Da jede der verwendeten Membranen einzeln angefertigt wurde, mußte vor dem Vergiftungsversuch jeweils die Dechlorierungsaktivität gegenüber MCB getestet werden. Die neue Membran reduzierte dabei stets das eingesetzte MCB vollständig. Sowohl gaschromatographisch als auch anhand der Chloridkonzentration der Versuchslösung konnte innerhalb von ca. 8 h die 100%ige MCB-Reduktion nachgewiesen werden. Im Unterschied zur Kinetik der MCB-Elimination des vorangegangenen Experimentes wurde für $\tau_{1/2}$ dieser Untersuchung eine Zeit von etwa 0,75 h ermittelt (siehe Abbildung 4.30). Vor der weiteren experimentellen Verwendung dieser Membran wurde sie ausgiebig mit destilliertem

Wasser gespült, getrocknet und anschließend ca. 2 h zur Desorption einer eventuell vorhandenen Restbeladung an MCB und Benzol durch Evakuierung von flüchtigen organischen Verbindungen befreit.

Die Vergiftungsversuche begannen mit einem Experiment, bei dem der H_2 -gesättigten Versuchslösung sulfitischer Schwefel aus Na_2SO_3 in einem molaren Verhältnis Pd:S von 1:3 zugegeben wurde. Die zeitlichen Änderungen der MCB- und Benzolkonzentrationen während dieses Experimentes sind in Abbildung 4.30 den Konzentrationsverläufen der MCB-Reduktion ohne Schwefelzusatz an derselben Pd/PDMS-Membran gegenübergestellt.

Wie in Abbildung 4.30 zu erkennen ist, verlief die MCB-Reduktion unter Anwesenheit von Sulfid innerhalb von ca. 6 h vollständig. Es wurde keinerlei inhibierende Wirkung auf die katalytische Aktivität des Palladiums beobachtet. Nach Abschluß beider Experimente wurden 80% Benzol- und 100% Chloridausbeute in den Versuchslösungen analysiert.

Nach 48 h Kontaktzeit zwischen der Pd/PDMS-Membran und dem sulfidischen Schwefel wurde die Versuchslösung erneut mit H_2 -gesättigt und ein weiteres Experiment zur MCB-Reduktion durchgeführt. Die ermittelten zeitlichen Verläufe der MCB-

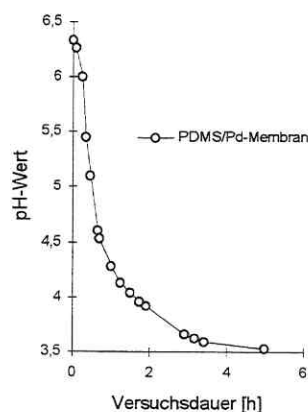


Abbildung 4.29:
pH-Wert-Verlauf der MCB-Reduktion an einer Pd/PDMS-Membran (siehe Abbildung 4.30)

und Benzolkonzentrationen und der MCB-Reduktionsgrad waren mit den Ergebnissen des vorangegangenen Experimentes identisch.

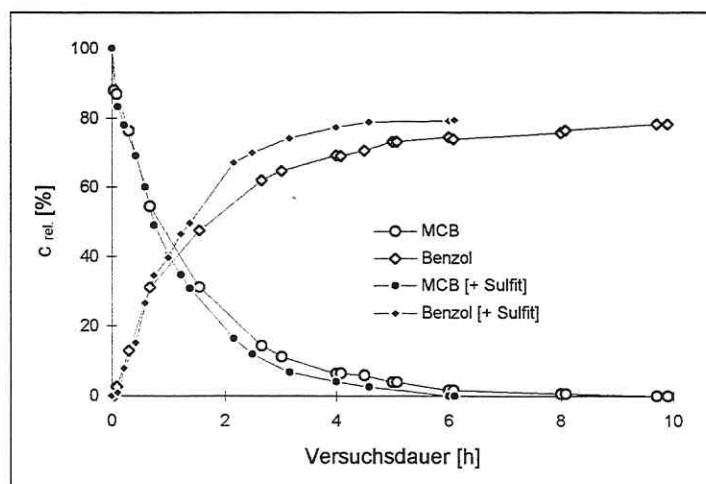


Abbildung 4.30: Reduktive Dechlorierung von MCB an einer Pd/PDMS-Membran mit und ohne Zusatz von Na_2SO_3 ($\text{Pd}:\text{S} = 1:3$; $m_{\text{Membran}} = 599 \text{ mg}$; $V_{\text{Lösung}} = 635 \text{ ml}$; $c_{0,\text{MCB}} = 83 \text{ ppm}$)

Mit den Ergebnissen dieser drei Experimente ist ein zuverlässiger Vergiftungsschutz des Palladiums durch die PDMS-Matrix der Membran gegenüber sulfitischem Schwefel erwiesen.

Nachdem die verwendete Pd/PDMS-Membran zur Regenerierung gewaschen, getrocknet und vakuumbehandelt worden war, wurde sie in einem Versuch zur MCB-Reduktion in Anwesenheit von Na_2S eingesetzt. Um die Ausbildung von freiem H_2S in der Versuchslösung zu vermeiden, wurde der pH-Wert der Lösung vor deren H_2 -Sättigung auf 11,8 eingestellt. Bei einem $\text{pK}_{\text{S}1}$ von 7,06 sollte der sulfidische Schwefel unter diesen Bedingungen fast vollständig als Hydrosulfid vorliegen. Analog zu den Experimenten mit Na_2SO_3 als Vergiftungsmittel wurde die Membran unterschiedlich lange mit Na_2S in Kontakt gebracht und danach ihre Dechlorierungsaktivität untersucht. Dazu wurde Na_2S im molaren Verhältnis $\text{Pd}:\text{S} = 3,45:1$ in die alkalische Versuchslösung gegeben. Danach erfolgte jeweils nach H_2 -Sättigung der Versuchslösung die MCB-Reduktion direkt nach der Na_2S -Zugabe sowie nach 5 d Kontaktzeit zwischen Na_2S und der Pd/PDMS-Membran. Die MCB- und Benzolkonzentrationsverläufe dieser Experimente sind in Abbildung 4.31 dargestellt.

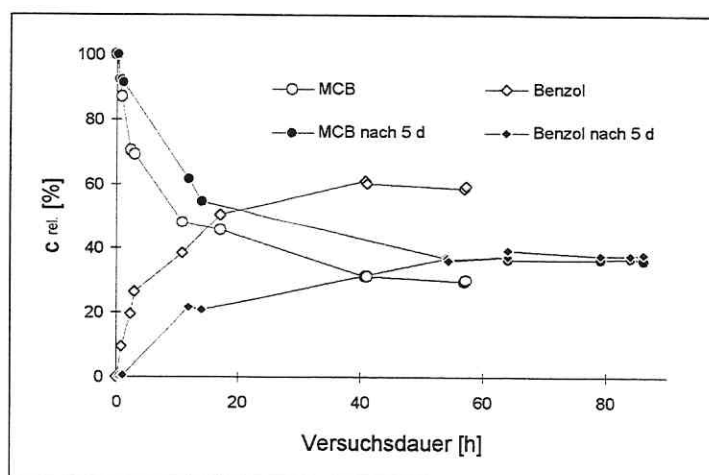


Abbildung 4.31: Reduktive Dechlorierung von MCB an einer Pd/PDMS-Membran mit Zusatz von Na_2S : sofort nach der Na_2S -Zugabe sowie nach 5 d Kontaktzeit zwischen Na_2S und der Pd/PDMS-Membran ($\text{pH}_0 \geq 11,8$; $\text{Pd}:\text{S} = 3,45:1$; $m_{\text{Membran}} = 599 \text{ mg}$; $V_{\text{Lösung}} = 635 \text{ ml}$; $C_{0,\text{MCB}} = 83 \text{ ppm}$)

Die MCB-Reduktion verlief in beiden Versuchen unvollständig. Die Chloridausbeuten betrugen 55% bzw. 47%. Die Produktbilanzen in beiden Experimenten lieferten eine Wiederfindung von etwa 96% (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: MCB-Bilanzierung zweier Experimente zur MCB-Reduktion an einer Pd/PDMS-Membran bei Anwesenheit von Na_2S

m_{MCB}	Experiment 1 (direkt nach Na_2S -Zugabe)	Experiment 2 (nach 5 d Kontaktzeit)
sorbiert	5,7 mg	6,8 mg
gelöst	30% von $m_{0,\text{MCB}} = 15,8 \text{ mg}$	36% von $m_{0,\text{MCB}} = 18,8 \text{ mg}$
reduziert	29,0 mg	24,9 mg
bilanziert	50,4 mg	50,5 mg
eingesetzt	52,7 mg	52,7 mg

Ähnlich wie bei vorangegangenen Vergiftungsexperimenten ist auch hier keine einfache Interpretation der Befunde möglich. Offensichtlich ist nicht die Kontaktzeit zwischen Schwefelverbindung und Katalysator entscheidend. Vielmehr scheint eine teilweise reversible Vergiftung vorzuliegen, die erst unter den Bedingungen der Dechlorierung wirksam wird. Dies würde erklären, daß die Dechlorierungsreaktion auch nach langer Kontaktzeit zwischen Katalysator und Sulfid noch anspringt, dann aber abbricht. Obwohl bei einem pH_0 -Wert von $\geq 11,8$ praktisch ausschließlich

ionische Schwefelspezies in der wäßrigen Lösung vorliegen, könnten im laminaren Grenzfilm an der Pd/PDMS-Membran durch Rückdiffusion von HCl lokal niedrigere pH-Werte auftreten. Als Folge davon könnte undissoziierter H_2S entstehen und in die Polymermembran eindringen. Allerdings ist mit dieser Hypothese schwerlich eine reversible Katalysatorvergiftung zu erklären, wie sie im oben beschriebenen 2. Vergiftungsexperiment beobachtet wurde.

Um die Hypothese eines sauren Films auf der Membranoberfläche zu prüfen, wurde die Pd/PDMS-Membran im folgenden Experiment in Abwesenheit von Chlorbenzol ca. 48 h in eine alkalische Na_2S -Lösung ($\text{pH} = 10$) mit einem molaren S:Pd-Verhältnis von 50 eingelegt. Danach wurde die Membran zur Entfernung von anhaftendem Schwefel ausgiebig mit destilliertem Wasser gewaschen. Der anschließende Test ihrer Dechlorierungsaktivität fand in schwefelfreiem, H_2 -gesättigtem Wasser statt.

Aufgrund des Verhältnisses $c_{0, \text{MCB}}/V_L$ trat zum Zeitpunkt $t = 24 \text{ h}$ eine erwartete Wasserstofflimitierung auf. Um erneut H_2 zudosieren zu können, wurden mittels einer Spritze 15 ml der Lösung abgenommen und durch eine H_2 -Headspacephase im Gefäß ersetzt. Die Bestimmung der Chloridkonzentration der abgenommenen 15 ml Lösung zeigte bereits die 55%ige Reduktion des MCBs an. Der maximal mögliche Reduktionsgrad betrug 57%. Wie in Abbildung 4.32 zu erkennen ist, setzte die MCB-Reduktion mit frischem Wasserstoff erneut ein. Nachdem bei $t = 35 \text{ h}$ gaschromatographisch kein MCB mehr in der Lösung nachweisbar war, wurde das Experiment abgebrochen. Die Bestimmung der Chloridkonzentration der Versuchslösung ergab 91%ige Dechlorierung. Eine Ursache der Bilanzlücke könnten Verluste von MCB während der Schaffung der Headspacephase gewesen sein.

Neben der gaschromatographischen Bestimmung der MCB- und Benzolkonzentration der Lösung wurde die MCB-Reduktion kontinuierlich über den pH-Wert verfolgt. Bei einer 100%igen MCB-Reduktion hätte die Protonenkonzentration der Lösung ($c_{\text{H}^+ \text{stöch.}}$) 0,147 mmol/l betragen. Die analysierte Protonenkonzentration betrug 0,138 mmol/l, womit ein MCB-Reduktionsgrad von ca. 93% repräsentiert wird. Im Anschluß an dieses Experiment wurde die verwendete Pd/PDMS-Membran erneut ca. 4 h in eine Na_2S -Lösung (S:Pd = 100) eingelegt. Der pH-Wert dieser Lösung betrug $\text{pH} = 5$, wodurch der überwiegende Teil des sulfidischen Schwefels

als H_2S vorlag. Danach erfolgte eine ca. 2-stündige Spülung der Pd/PDMS-Membran mit destilliertem Wasser.

Für das folgende MCB-Reduktionsexperiment wurde frisches destilliertes, mit Wasserstoff gesättigtes Wasser verwendet. In Abbildung 4.32 ist der MCB-Konzentrationsverlauf dieses Experimentes den zeitlichen Änderungen der MCB-, Benzol- und Protonenkonzentration des Experimentes mit alkalischer Na_2S -Vergiftung gegenübergestellt.

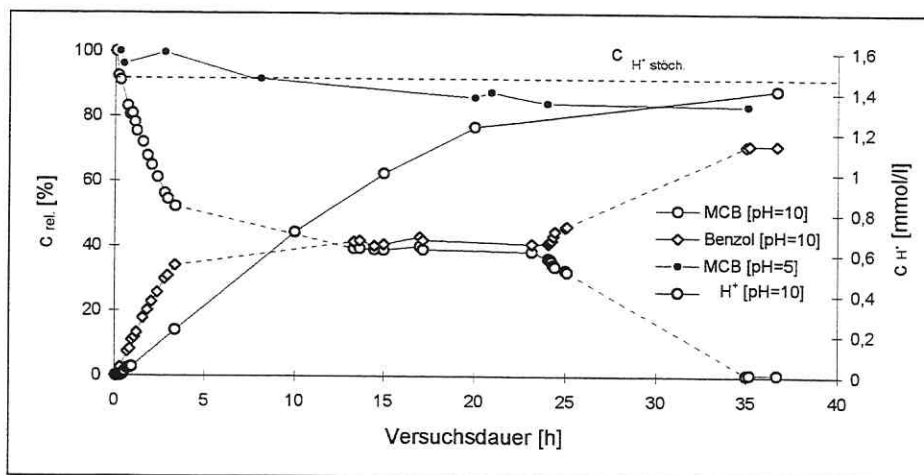


Abbildung 4.32: Reduktive Dechlorierung von MCB an einer Pd/PDMS-Membran, welche vorher in alkalischer ($\text{pH}=10$) bzw. saurer ($\text{pH}=5$) Lösung mit Na_2S kontaktiert und anschließend gewaschen wurde ($\text{Pd}:\text{S} = 1:100$; $m_{\text{Membran}} = 185,5 \text{ mg}$; $V_{\text{Lösung}} = 320 \text{ ml}$; $c_{0,\text{MCB}} = 164,5 \text{ ppm}$)

Die Chloridkonzentration der Versuchslösung repräsentierte nach $t = 35 \text{ h}$ keine Reduktion des eingesetzten MCBs. Mit diesem Experiment konnte eindeutig gezeigt werden, daß die PDMS-Matrix keinen Schutz für das Palladium gegenüber freiem H_2S darstellt.

Bei Anwesenheit von ausschließlich ionisch vorliegendem sulfidischen Schwefel wurde jedoch kein signifikanter Aktivitätsverlust beobachtet. Dieses Ergebnis und die ausbleibende Desaktivierung durch Na_2SO_3 sprechen für beide Teile der Hypothese, wonach zum einen ionische Verbindungen die Pd/PDMS-Membran nicht passieren und zum anderen die PDMS-Membran keinen Vergiftungsschutz gegenüber undissoziiertem H_2S bietet.

Zur Abschätzung der Realisierbarkeit der MCB-Reduktion an Pd/PDMS-Membranen mit elektrochemischer Wasserstoffherzeugung wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden an einem charakteristischen Beispiel dargestellt sind. Als Elektrolysegefäß wurde ein in Kapitel 3.4.5 beschriebenes Reaktionsgefäß mit einem separaten, durch eine Glasfritte abgeteilten Anodenraum verwendet. Die Elektroden bestanden aus Platinblech ($A \approx 1 \text{ cm}^2$), als Elektrolyt wurde eine wäßrige Na_2SO_4 -Lösung mit $300 \text{ mg/l SO}_4^{2-}$ in deionisiertem Wasser ($\text{pH} = 7,23$) verwendet.

Der Katodenraum der Elektrolysezelle wurde als Reaktionsraum zur MCB-Reduktion genutzt. Dazu wurde die Membran in den Katodenraum eingebracht, MCB zugesetzt und an den Elektroden die Zellspannung von 5 V angelegt, womit sich eine Stromstärke von $I = 0,3 \text{ mA}$ einstellte. Zu Beginn dieses Experimentes war eine, überwiegend durch Sorption verursachte, schnelle Verringerung der MCB-Konzentration ($\tau_{1/2} \approx 10 \text{ min}$) in der Versuchslösung zu beobachten. Die Benzolkonzentration nahm nur sehr langsam zu und erreichte ihren Maximalwert (ca. 51% von $c_{0, \text{MCB}}$) nach ca. 57 h . Die geringen Reduktionsraten dieses Experimentes sind auf Besonderheiten der elektrochemischen H_2 -Erzeugung zurückzuführen. Nach Gleichung 4.4 ist unter den gegebenen Elektrolysebedingungen bereits nach ca. 2 h die zur vollständigen MCB-Reduktion benötigte H_2 -Menge von $0,23 \text{ mmol}$ gebildet worden.

$$V_{\text{H}_2} = \frac{\frac{1}{2} \cdot I \cdot t_v \cdot V_{\text{molar}}}{F} \quad (4.4)$$

Da dieser Wasserstoff jedoch größtenteils gasförmig aus der Lösung entwich, stand der MCB-Reduktion nur ein geringer Teil dieser Wasserstoffmenge in gelöster Form zur Verfügung. Diese Ausgasung war ebenfalls zu einem geringen Teil für die Abnahme der MCB- und Benzolkonzentrationen verantwortlich.

In der folgenden Versuchsphase wurde die Elektrolytlösung mit Na_2SO_3 in einem molaren Verhältnis Schwefel zu Pd in der PDMS-Membran von 3 versetzt. Damit stellte sich bei gleichbleibender Elektrolysespannung von 5 V eine Stromstärke von $0,5 \text{ mA}$ ein. Nach erneuter Zugabe von MCB konnte dessen vollständige Reduktion innerhalb von 20 h beobachtet werden. Ein adäquater Anstieg der Benzolkonzentration der Versuchslösung konnte erneut nicht beobachtet werden. Nachdem gaschromatographisch kein MCB mehr in der Versuchslösung detektiert werden

konnte, wurde sulfidischer Schwefel aus Na_2S in einem Pd:S-Verhältnis von 1:0,6 mol/mol zudosiert. Die anschließende Reduktion des erneut zugegebenen MCBs erfolgte jetzt nur zu 85% innerhalb von 20 h. Danach kam es zur Stagnation der MCB-Reduktion, also zum Aktivitätsverlust der Pd/PDMS-Membran.

Nach Beendigung der Versuchsserie wurden die pH-Werte des Anolyten (pH = 1,9) und des Katolyten (pH = 11,8) bestimmt. Da im alkalischen Milieu des Katolyten das Dissoziationsgleichgewicht des Schwefelwasserstoffs stark in Richtung S^{2-} verschoben ist, wird der beobachtete Aktivitätsverlust der Pd/PDMS-Membran wiederum auf lokale pH-Wert-Absenkungen als Folge der Dechlorierungsreaktion zurückgeführt. Die Chlorid- und Benzolabschüttelung entsprechen einer 50%igen Reduktion des insgesamt in allen drei Versuchsphasen zudosierten MCB. Die Ursachen für die Bilanzlücke sind nicht klar. Die Versuchsreihe läßt somit nur qualitative Aussagen über die Wirkungen der verschiedenen Schwefelverbindungen auf die Katalysatoraktivität zu, welche die bereits bekannten Phänomene bestätigen.

Zu Erhöhung der Schutz- und CKW-Anreicherungsfunktion der PDMS-Matrix wurde eine Pd/PDMS-Membran zusätzlich mit einer ca. 200 μm dicken, palladiumfreien PDMS-Schicht überzogen. Den Untersuchungen zur Vergiftungsresistenz des Palladiums dieser Membran ging wieder ein Experiment zur MCB-Reduktion in schwefelfreier Lösung voraus. Die Reduktion verlief innerhalb von ca. 47 h mit einer von Sorptionseffekten überlagerten 'Halbwertszeit' von ' $\tau_{1/2}$ ' $\approx$ 3 h vollständig, was durch die gaschromatographischen MCB-Analysen und die Chloridkonzentration der Lösung verdeutlicht wurde. Im Vergleich zu früheren Experimenten mit unbeschichteten Pd/PDMS-Membranen war die Reaktionsgeschwindigkeit hier um rund eine Größenordnung langsamer. Nach Abschluß des Experimentes konnten gaschromatographisch ca. 90% des eingesetzten MCBs reduziert zu Benzol in der Versuchslösung analysiert werden.

Vor dem anschließenden MCB-Reduktionsexperiment unter Anwesenheit von SO_3^{2-} wurde die Membran ausgiebig mit destilliertem Wasser gespült. Die in der Lösung eingestellte Sulfitkonzentration entsprach einem Pd:S-Verhältnis von 1 mol/mol. Die durchgeführten MCB-Reduktionsexperimente erfolgten jeweils nach H_2 -Sättigung der Versuchslösung, einmal direkt nach der Na_2SO_3 -Zugabe und erneut nach 5 d Kontaktzeit zwischen der Membran und dem gelösten sulfidischen Schwefel. Beide

Reduktionen verliefen ebenfalls vollständig. Jedoch wurde eine langsamere Abnahme der MCB-Konzentration ($\tau_{1/2} \approx 13$ h) gegenüber der Reaktion in schwefelfreier Lösung ($\tau_{1/2} \approx 3$ h) beobachtet. In vergleichbaren Untersuchungen an unbeschichteten Pd/PDMS-Membranen wurde diese Verlangsamung in Anwesenheit von sulfidischem Schwefel nicht beobachtet.

Vor den Untersuchungen zur Beeinträchtigung der Aktivität des Palladiums der PDMS-beschichteten Membran durch die Anwesenheit von sulfidischem Schwefel wurde abermals die Versuchslösung durch frisches H_2 -gesättigtes destilliertes Wasser ersetzt. Das durch Zugabe von Na_2S eingestellte Pd:S-Verhältnis der Versuchslösung betrug ebenfalls 1 mol/mol. Der sich durch das Auflösen von Na_2S einstellende pH-Wert wurde mit Gleichung 4.2 (als vereinfachte Berechnung des pH-Wertes bei Lösung des Salzes einer schwachen Säure und einer starken Base) mit $pH = 9,67$ berechnet. Bei diesem pH-Wert lagen anhand des $pK_{S1} = 7,06$ von H_2S ca. 0,5% des Schwefels als H_2S vor, wodurch schon zu Beginn der MCB-Reduktion von einer Beeinträchtigung der Pd-Aktivität ausgegangen werden mußte. Die Abnahme der MCB-Konzentration in der Versuchslösung wurde mit $\tau_{1/2} \approx 16$ h beobachtet. Ab $t \approx 73$ h stagnierte jedoch die Konzentrationsabnahme, das Experiment wurde nach 87 h abgebrochen. Die Chloridkonzentration der Versuchslösung ergab einen MCB-Reduktionsgrad von 73%. Im Anschluß an dieses Experiment wurde die Pd/PDMS-Membran 24 h in der Na_2S -Lösung belassen und danach intensiv mit destilliertem Wasser gespült. Mit dieser Membran erfolgte anschließend in schwefelfreier H_2 -gesättigter Versuchslösung ($pH = 6,5$) ein weiteres Experiment zur MCB-Dechlorierung. Dabei wurde eine noch langsamere Dechlorierung beobachtet. Allerdings ergab die Analyse der Chloridkonzentration eine ca. 70%ige MCB-Reduktion nach ca. 80 h Versuchsdauer, wobei noch keine Stagnation der Abnahme der MCB-Konzentration auftrat.

Die experimentellen Befunde können zusammenfassend so beschrieben werden, daß in Gegenwart von sulfidischem Schwefel eine teilweise, jedoch auch nach längerer Kontaktzeit keine vollständige Desaktivierung des Katalysators eintritt. In Abbildung 4.33 sind die Konzentrationsverläufe der Experimente zur MCB-Reduktion an der zusätzlich mit PDMS beschichteten palladierten PDMS-Membran zusammengefaßt dargestellt.

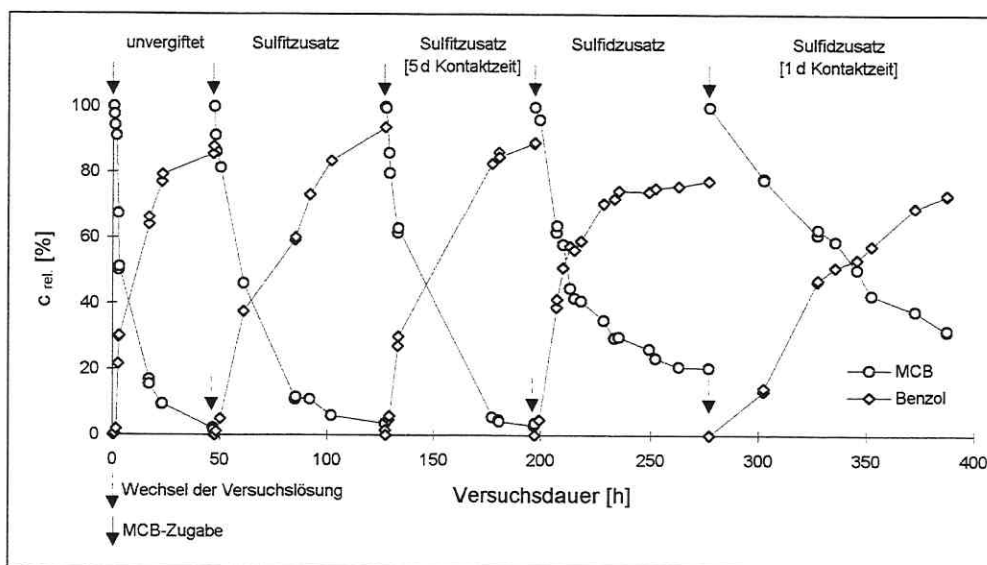


Abbildung 4.33: Reduktive Dechlorierung von MCB an einer zusätzlich mit PDMS beschichteten Pd/PDMS-Membran in An- und Abwesenheit von Na_2SO_3 oder Na_2S ($\text{Pd}:\text{S} = 1:1$; $m_{\text{Membran}} = 222,5 \text{ mg}$; $V_{\text{Lösung}} = 2350 \text{ ml}$; $c_{0,\text{MCB}} = 23,8 \text{ ppm}$)

Neben der Beibehaltung der Reduktionsfunktion der Pd/PDMS-Membran trotz zusätzlicher PDMS-Beschichtung konnte mit diesen Experimenten der nur teilweise Verlust der Pd-Aktivität unter Anwesenheit von Na_2S gezeigt werden. Die Ursache der schwachen Verringerung der Reduktionsraten unter Anwesenheit sulfidischen Schwefels konnte nicht aufgeklärt werden.

Um eine kontinuierliche Wasserstoffbereitstellung bei längeren Experimenten und solchen mit zyklischer Wiederholung der MCB-Zugabe zu gewährleisten und damit eine Stagnation der Dechlorierung durch Verarmung der Lösung an Wasserstoff zu vermeiden, mußte eine Möglichkeit gefunden werden, den Wasserstoff ohne Strippung der flüchtigen organischen Verbindungen zuzudosieren. Die in Abbildung 4.34 dargestellte Anordnung erfüllte die gestellten Anforderungen (siehe auch Kapitel 3.3.2).

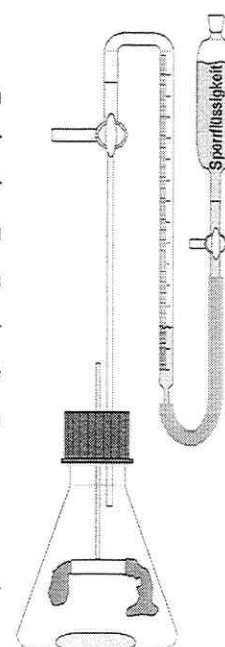


Abbildung 4.34: Versuchsanordnung zur kontinuierlichen Wasserstoffversorgung

In einem ersten Experiment sollte die Funktionsweise der H_2 -Bereitstellung durch gezielte H_2 -Limitation getestet werden. Dazu wurde einer H_2 -gesättigten Versuchslösung soviel MCB zugegeben (0,47 mmol MCB), daß mit dem in der Versuchslösung gelösten H_2 (0,27 mmol) nur eine ca. 60%ige Reduktion des eingesetzten MCBs möglich war. Der H_2 -Vorrat der Dosiereinrichtung blieb während dieser Versuchsphase abgetrennt. Erst nach Stagnation der MCB-Reduktion ($t \approx 10$ h) wurde das H_2 -Reservoir geöffnet, wodurch erneut H_2 zur MCB-Reduktion bereitgestellt wurde. Abbildung 4.35 zeigt die erwarteten Konzentrationsverläufe von MCB und Benzol:

Solange gelöster Wasserstoff in der Versuchslösung zur Verfügung stand, verlief die MCB-Reduktion rasch mit $\tau_{1/2} \approx 0,5$ h. Die gaschromatographische Analyse der MCB-Konzentration während der Stagnationsphase ergab ca. 25% von $c_{0, MCB}$, was durch Überlagerung von Reaktion und Sorption bzw. durch im Steigrohr der Dosiereinrichtung noch verfügbaren Wasserstoff leicht zu erklären ist.

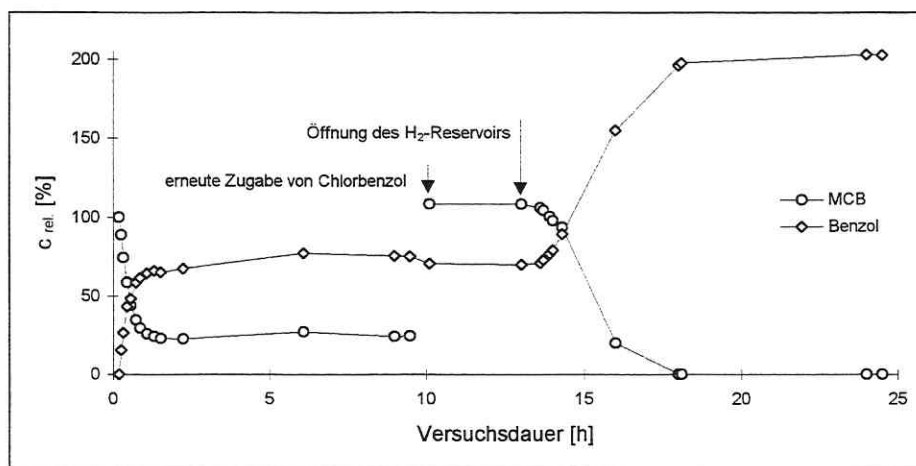


Abbildung 4.35: Reduktive Dechlorierung von MCB an einer Pd/PDMS-Membran mit zyklischer MCB-Zugabe bei H_2 -Limitation sowie unter Verwendung der H_2 -Dosiereinrichtung ($m_{Membran} = 757$ mg; $V_{Lösung} = 320$ ml; $c_{0, MCB} = 163$ ppm)

Nach 10 h Versuchsdauer wurden der Versuchslösung erneut 52,6 mg MCB zudosiert, was zu einer MCB-Konzentration der Lösung von ca. 200 ppm führte. Anschließend wurde zur Beobachtung der Einstellung einer konstanten MCB-Konzentration 3 h gewartet und danach das H_2 -Reservoir geöffnet. In der folgenden Versuchsstunde konnte erneut eine langsam fortschreitende MCB-Reduktion

beobachtet werden. Da der Wasserstoff nur an einer relativ kleinen Kontaktfläche zwischen Gasraum und Versuchslösung in die Lösung gelangen konnte, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der MCB-Reduktion in dieser Versuchsphase wahrscheinlich von der Kinetik des Lösungs- und Verteilungsvorgangs bestimmt. Nach ca. 25 h konnte anhand der Chloridkonzentration der Versuchslösung die vollständige MCB-Reduktion festgestellt werden.

4.5 Reduktive Dechlorierung von MCB im Labormembranreaktor

Die im folgenden erläuterten Untersuchungen zur MCB-Reduktion fanden in einem Labormembranreaktor (LMR) statt, dessen Aufbau und Funktionsweise in Kapitel 3.5 beschrieben sind. Dieser LMR ermöglichte die Bereitstellung des Wasserstoffs nicht nur im gelösten Zustand, sondern auch als Gas über die gesamte Membranfläche. Dazu wurde H_2 gasförmig an der Unterseite der Pd/PDMS-Membran aus einem H_2 -Reservoir (Dosiervorrichtung analog Kapitel 4.4) bereitgestellt, wodurch auf eine vorherige H_2 -Sättigung der Versuchslösungen verzichtet werden konnte (siehe Abbildung 3.6). Die verwendeten ca. 7 μm starken palladierten PDMS-Membranen ($m_{\text{Membran}} = 34,7 \text{ mg}$; $\varnothing = 75,8 \text{ mm}$; 5 Ma% Pd) waren zur mechanischen Stabilisierung auf einem mikroporösen Polyacrylnitrilvlies aufgezogen. Durch die reaktive Membran wurden also Gas- und Wasserphase getrennt. Die hydrophobe Verbindung MCB sollte sich aus der Wasserphase in der Membran anreichern und mit Hilfe des im Überschuß bereitgestellten Wasserstoffs am Pd reduziert werden. Die durchgeführten MCB-Reduktionen wurden mittels GC-Analysen (MCB- und Benzol), pH-Wert-Messung und volumetrischer Messung des Wasserstoffverbrauchs verfolgt.

Mit dem ersten Experiment zur MCB-Reduktion an Pd/PDMS-Membranen im LMR konnte deren prinzipielle Funktionsfähigkeit nachgewiesen werden. Vor Versuchsbeginn wurde das H_2 -Reservoir mit Wasserstoff gespült, gefüllt und verschlossen. Die H_2 -freie Versuchslösung wurde mit MCB versetzt. Nachdem die Einstellung einer konstanten MCB-Konzentration dessen vollständige Lösung und die Einstellung des MCB-Verteilungsgleichgewichtes zwischen der Versuchslösung und der Pd/PDMS-Membran verdeutlichte, erfolgte der Versuchsstart durch Öffnen des Absperrhahnes des H_2 -Reservoirs. Aufgrund des bereits an der Pd/PDMS-Membran sorbierten MCBs konnte sofort mit Beginn der H_2 -Bereitstellung die Reduktion des sorbierten

MCBs erfolgen und Benzol als Reduktionsprodukt in der Versuchslösung nachgewiesen werden. Die zeitlichen Änderungen der MCB- und Benzolkonzentrationen zeigt Abbildung 4.36.

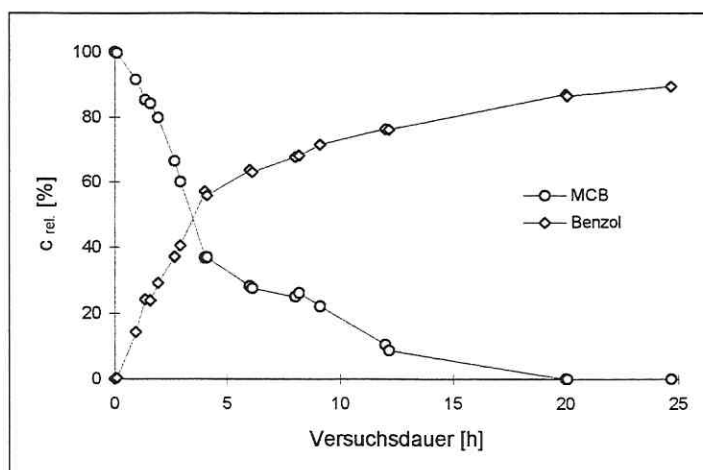


Abbildung 4.36: Reduktive Dechlorierung von MCB an einer Pd/PDMS-Membran im LMR

($V_{\text{Lösung}} = 430 \text{ ml}$; $c_{0,\text{MCB}} = 65 \text{ ppm}$; $\text{Dicke}_{\text{Membran}} = 7 \text{ }\mu\text{m}$; $m_{\text{Membran}} = 34,7 \text{ mg}$;
 $\varnothing = 75,8 \text{ mm}$)

Die Reduktion des eingesetzten MCBs erfolgte mit einer Halbwertszeit von $\tau_{1/2} \approx 3 \text{ h}$ innerhalb von ca. 20 h vollständig. Nach 12 h waren 5,9 ml H_2 , das sind 99% des zur vollständigen MCB-Reduktion benötigten Wasserstoffs, aus dem Reservoir entnommen. Die Protonenkonzentration der Versuchslösung entsprach mit $\text{pH} = 3,95$ zu diesem Zeitpunkt jedoch nur einer ca. 20%-igen Dechlorierung des eingesetzten MCB. Auch nach 20 h entsprach die Protonenkonzentration in der Lösung (0,26 mM) nur ca. 45% des theoretischen Wertes (Abbildung 4.37). Eine Erklärung für diesen Befund konnte nicht gefunden werden, zumal die Chloridkonzentration

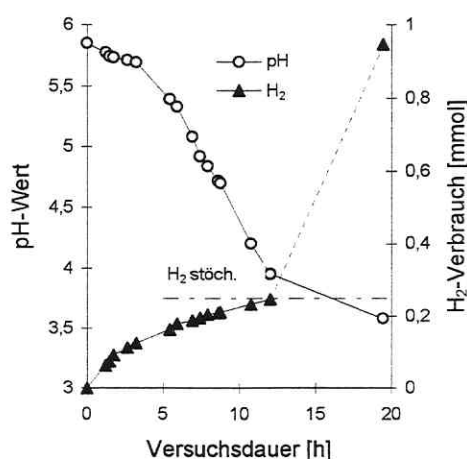


Abbildung 4.37:

pH-Wert-Verlauf und H_2 -Verbrauch bei der MCB-Reduktion an einer Pd/PDMS-Membran im LMR (siehe Abbildung 4.36)

der Versuchslösung und die gemessene Benzolkonzentration die vollständige MCB-Reduktion belegen.

Im Versuchszeitraum $12 \text{ h} < t < 20 \text{ h}$ trat wahrscheinlich eine Leckage im H_2 -Reservoir auf, weshalb der ermittelte H_2 -Verbrauch nach 20 h nicht ausgewertet werden konnte.

Für die folgenden Experimente wurden die verwendeten Pd/PDMS-Membranen zur Erhöhung ihrer Sorptionskapazität für MCB und zum Schutz des Palladiums vor Katalysatorgiften mit palladiumfreiem Silikon beschichtet.

Zuerst wurde die MCB-Reduktion an einer mit hochviskosem hochmolekularen Silikon (SE 30) beschichteten Pd/PDMS-Membran untersucht. Die aufgebrachte SE 30-Beschichtung war unregelmäßig stark ausgebildet, bedeckte die Membranoberfläche jedoch vollständig. Wie Abbildung 4.38 zeigt, erfolgte die MCB-Reduktion mit einer Halbwertszeit von $\tau_{1/2} \approx 9 \text{ h}$ innerhalb von 100 h vollständig. Die Chloridkonzentration der Versuchslösung bestätigte die 100%ige Dechlorierung. Der Vergleich mit Reduktionsraten an unbeschichteten Membranen zeigt deutlich, daß die zusätzliche Silikonschicht die Reaktion erwartungsgemäß verlangsamt.

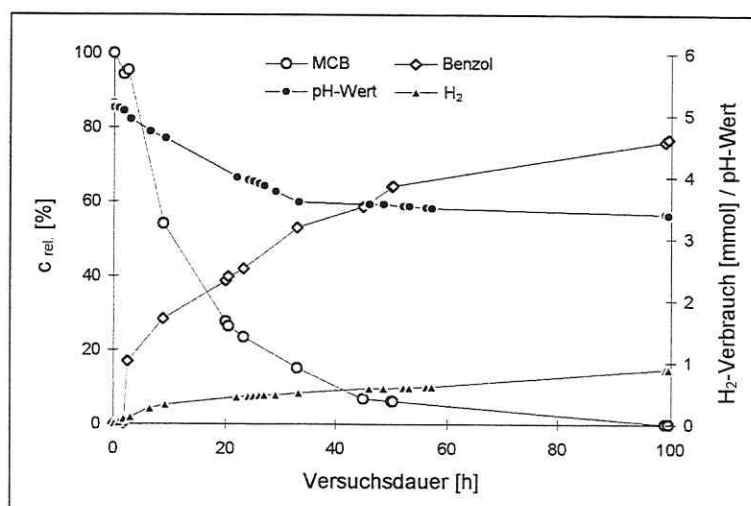


Abbildung 4.38: Reduktive Dechlorierung von MCB an einer mit SE 30 beschichteten Pd/PDMS-Membran im LMR ($V_{\text{Lösung}} = 430 \text{ ml}$; $c_{0,\text{MCB}} = 65 \text{ ppm}$; $\text{Dicke}_{\text{Membran}} = 7 \text{ }\mu\text{m}$; $m_{\text{Membran}} = 34,7 \text{ mg}$; $\varnothing = 75,8 \text{ mm}$)

Im Gegensatz zum Reduktionsprodukt Chlorid, welches offenbar quantitativ in die wäßrige Phase zurückdiffundierte, konnte Benzol nur mit ca. 75% Ausbeute in der

Versuchslösung analysiert werden. Der verbleibende Anteil liegt wahrscheinlich sorbiert im Polymermaterial vor. Die Protonenkonzentration der Versuchslösung erreichte, ebenso wie im vorangegangenen Experiment, nicht den theoretischen Endwert (pH = 3,23; 77% des erwarteten Wertes).

Der Einfluß von sulfidischem Schwefel (S^{2-} aus Na_2S) auf die Aktivität des Palladiums einer zusätzlich beschichteten Pd/PDMS-Membran wurde im LMR an einer mit palladiumfreiem PDMS (Dicke ca. 200 μm) überzogenen Membran untersucht. Vor Beginn dieser Vergiftungsexperimente wurde auch an dieser 'PDMS-Pd/PDMS-Membran' die MCB-Reduktion in schwefelfreier Lösung getestet. Der Verlauf der MCB-Konzentration zeigte, daß die MCB-Reduktion innerhalb von ca. 21 h vollständig verlief. Im Vergleich zu der PDMS-Membran ohne zusätzliche Beschichtung kommt es nicht zu einer Verlangsamung der Reaktion durch die zusätzliche Barriere, wie sie bei der selbst aufgetragenen SE 30-Beschichtung beobachtet wurde. Dies legt die Schlußfolgerung nahe, daß in diesem Falle nicht die Permeation der Reaktanten in die Membran, sondern wahrscheinlich ein Reaktionsschritt am Katalysator für die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend war.

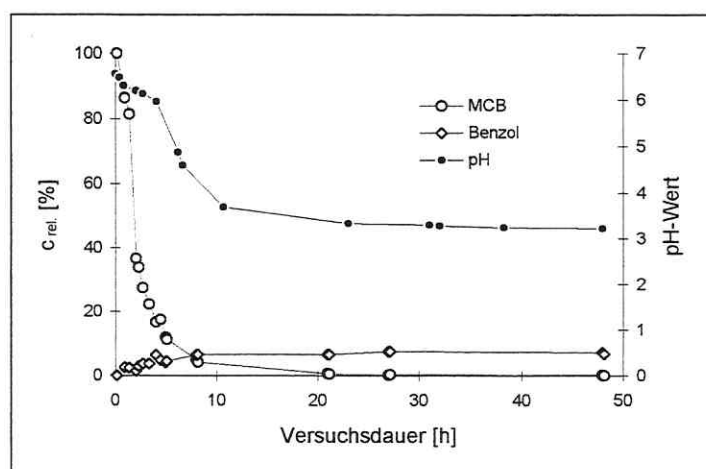


Abbildung 4.39: Reduktive Dechlorierung von MCB an einer PDMS-beschichteten Pd/PDMS-Membran im LMR ($V_{Lösung} = 430 \text{ ml}$; $c_{0, MCB} = 130 \text{ ppm}$; $Dicke_{Membran} = 7 \text{ }\mu m$; $m_{Membran} = 34,7 \text{ mg}$; $\varnothing = 75,8 \text{ mm}$)

Im Unterschied zu den Ergebnissen der vorangegangenen Experimente war Benzol nach 21 h nur zu ca. 7% (bezogen auf $c_{0, MCB}$) in der Versuchslösung nachweisbar. Die Chloridausbeute entsprach 65%, der H_2 -Verbrauch (9 ml) 76% und die

Protonenkonzentration der Versuchslösung ($\text{pH} = 3,23$; $0,6 \text{ mM}$) 53% der theoretisch zu erwartenden Werte bei vollständigem Umsatz (siehe Abbildung 4.39).

Die auch nach 48 h Reaktionszeit unvollständige Stoffbilanz in der Versuchslösung beruhte wahrscheinlich auf Sorptionseffekten an der PDMS-Matrix, die allerdings im einzelnen nicht aufgeklärt wurden. So ist z. B. nicht verständlich, warum für Chlorbenzol nicht eine dem Sorptionsgleichgewicht entsprechende Konzentration in wäßriger Lösung nachweisbar war.

Zur MCB-Reduktion in Anwesenheit von sulfidischem Schwefel wurden der Versuchslösung neben $50 \text{ mg Na}_2\text{S}$ ($\text{Pd:S} \approx 1:10$) 10 g Eisenpulver mit einer mittleren Korngröße von ca. $10 \mu\text{m}$ zugegeben. Mit der Eisenzugabe stieg der pH-Wert der Lösung von $6,45$ auf $8,8$ an. Sulfid bildet mit Eisen schwerlösliche Sulfide, wodurch die Konzentration an H_2S in der Versuchslösung signifikant verringert werden sollte. Die Methode der Fe-Fällung schließt, anders als eine reine pH-Wert-Erhöhung, auch den sauren Film an der Membranoberfläche ein. In Kapitel 4.6 wird anhand von Experimenten zur pH-Wert-Abhängigkeit der Wasserlöslichkeit verschiedener Eisen-Schwefel-Verbindungen die Ausfällung von sulfidischem Schwefel mittels Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Salzen näher diskutiert. Aufgrund der pH-Wert-Pufferung war die Verfolgung der MCB-Reduktion anhand der Zunahme der Protonenkonzentration in der Lösung nicht möglich.

Mit der im folgenden beschriebenen Versuchsreihe sollte neben der Wirkung des Eisens als zusätzlicher Katalysatorschutz auch die Langzeitstabilität der Pd/PDMS-Membran untersucht werden. Die Versuchslösung wurde dazu dreimal, zu den Versuchszeitpunkten 0 h , 180 h und 680 h , mit MCB gespikt. In allen drei Versuchsphasen fand die vollständige Eliminierung des MCB aus der Versuchslösung statt. Jedoch erfolgte die Zunahme der Benzolkonzentration in der Versuchslösung, in Abbildung 4.40 an der rechten Ordinate aufgetragen, nicht im erwarteten stöchiometrischen Verhältnis zur Abnahme von c_{MCB} . Die Endkonzentration an Benzol in der Versuchslösung konnte mit ca. 67% der Summe der MCB-Anfangskonzentrationen aller drei Versuchsphasen ermittelt werden, wobei in jeder Versuchsphase annähernd $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge an Benzol gebildet wurde.

Anhand der Chloridkonzentration der Versuchslösung konnte nach Abschluß der Experimente die 100%ige Reduktion des eingesetzten MCB nachgewiesen werden.

Die gaschromatographisch nicht erfaßten Benzolanteile lagen wahrscheinlich im PDMS sorbiert vor oder waren in das Wasserstoffreservoir diffundiert.

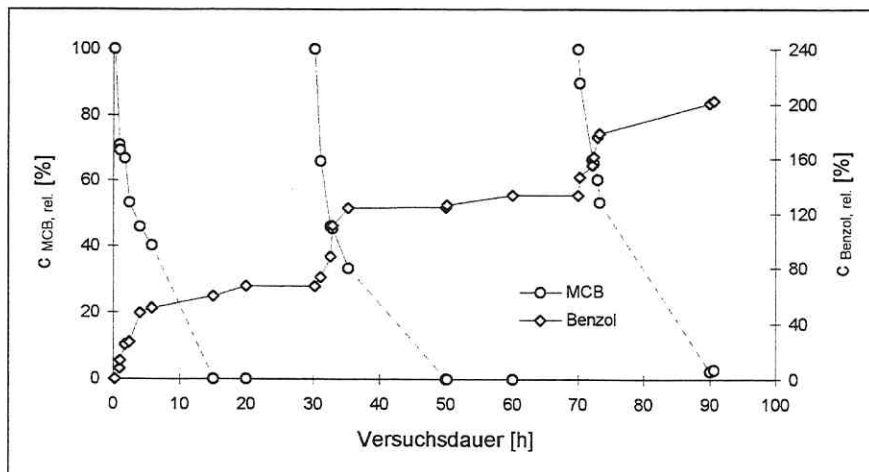


Abbildung 4.40: Reduktive Dechlorierung von MCB an einer mit PDMS beschichteten Pd/PDMS-Membran unter Anwesenheit von Na_2S und Fe-Pulver im LMR ($m_{\text{Eisen}} = 10 \text{ g}$; $V_{\text{Lösung}} = 430 \text{ ml}$; $c_{0, \text{MCB}} = 107 \text{ ppm}$; $\text{Pd:S} = 1:10$; $\text{Dicke}_{\text{Membran}} = 7 \mu\text{m}$; $m_{\text{Membran}} = 34,7 \text{ mg}$; $\varnothing = 75,8 \text{ mm}$)

Mit diesen Experimenten konnte eindeutig gezeigt werden, daß metallisches Eisen sulfidischen Schwefel als Katalysatorgift unter den herrschenden Versuchsbedingungen hinreichend vollständig bindet. Weiterhin wurde die Beibehaltung einer stabilen Dechlorierungsaktivität der Pd/PDMS-Membran über einen Versuchszeitraum von ca. 30 d nachgewiesen. Die MCB-Elimination verlief auch nach 30 d Kontaktzeit noch mit einer Halbwertszeit von rund 3 h und innerhalb von 20 h vollständig.

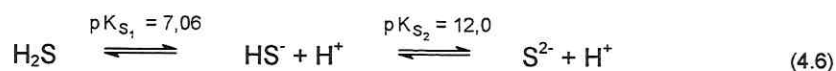
4.6 Modelluntersuchungen zur H_2S -Bindung durch Eisensulfidfällung

Eine hydrophobe Membran, deren Verwendung in den Kapiteln 4.4 und 4.5 beschrieben wird, ist nicht in der Lage, die Permeation von gelöstem Schwefelwasserstoff zu verhindern. Aufgrund seiner Ladungsneutralität und der relativ kleinen Solvatationshülle permeiert H_2S mit einer organischen Verbindungen vergleichbaren Geschwindigkeit durch Polymermembranen. Um den Palladiumkatalysator trotzdem vor einem Kontakt mit H_2S zu schützen, mußte ein Weg zur Bindung von H_2S gefunden werden.

Sulfid bildet bekanntlich mit einer Vielzahl von Metallionen schwer lösliche Salze. Im Hinblick auf die in-situ-Anwendung der katalytischen CKW-Reduktion im Aquifer ist aus ökologischen und ökonomischen Gründen von den für die Sulfidfällung in Frage kommenden Metallen wahrscheinlich nur die Verwendung von Eisen praktikabel. Gibt man Eisenpulver zu einer sulfidhaltigen Versuchslösung, so bleibt die katalytische Aktivität der Pd/PDMS-Membran über lange Zeit erhalten, was auf eine quantitative Sulfidfällung in Gegenwart von $\text{Fe}^{(0)}$ schließen lässt. FeS besitzt mit $K_L = 3,7 \cdot 10^{-19} (\text{mol/l})^2$ nach HOLLEMANN und WIBERG (1995) ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt. LIDE (1994) gibt die Wasserlöslichkeiten von FeS und FeS_2 mit 6,2 ppm ($7,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) bzw. 4,9 ppm ($4,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) an. Fe_2S_3 ist extrem schwer löslich: SYNOWIETZ und SCHÄFER (1984) geben die Wasserlöslichkeit für Fe_2S_3 mit $3 \cdot 10^{-18} \text{ mol/l}$ bei 20°C an, was unter Annahme der vollständigen Dissoziation des Fe_2S_3 einem Löslichkeitsprodukt von $K_L = 10^{-52} (\text{mol/l})^n$ ¹ entspricht. Bei KALTOFEN et al. (1973) wird dieses Löslichkeitsprodukt sogar mit $K_L = 10^{-88} (\text{mol/l})^n$ bei 22°C angegeben. Beide Werte unterstreichen die extrem geringe Wasserlöslichkeit von Fe_2S_3 . Unter den reduzierenden Bedingungen, unter denen die reduktive Dechlorierung von CKWs ablaufen soll, ist mit Fe^{2+} als vorherrschender Eisenspezies zu rechnen. Die Löslichkeit von FeS ist über das Gleichgewicht:



vom pH-Wert der Lösung abhängig. Hintergrund dieser Abhängigkeit ist das Säure-Base-Gleichgewicht:



Um die Fällung des sulfidischen Schwefels näher zu untersuchen, fanden Experimente bei Variation des pH-Wertes und unter Verwendung von Fe^{2+} und Fe^{3+} als Fällungsmittel statt.

Die H_2S -Bestimmung erfolgte über Headspace-Probenahme (500 µl) mit GC-MS-Analyse im SIM-Mode bei Verwendung einer mit Tenax gefüllten, gepackten Trennsäule. Das Massenspektrum des H_2S -Peaks wies neben den erwarteten Ionen ($m/z = 32, 33$ und 34) auch geringe Anteile von Dimeren und Trimeren ($m/z = 64$ und

¹ Da SYNOWIETZ und SCHÄFER das Löslichkeitsprodukt K_L ohne Dimension angeben, ist der Exponent nicht definiert und wird hier mit n benannt ($n = 2 \dots 5$).

$m/z = 96$) auf, die anhand ihrer Isotopenmuster eindeutig als Polysulfide identifiziert werden konnten. Dies läßt auf eine thermisch initiierte Oligomerisationsreaktion, die wahrscheinlich im GC-MS-Interface oder in der Ionenquelle (250°C) des Massenspektrometers abläuft, schließen. Durch Absenken der Temperaturen auf 100°C konnte die Bildung von Polysulfiden weitgehend vermieden werden. Die Nachweisgrenze ($S/N \geq 3$) dieser Analysenmethode lag bei ca. 100 ppb H_2S in wäßriger Lösung.

Zur Dimensionierung der Sulfid-Fällungsexperimente mußte zunächst die vom pH-Wert abhängige Gleichgewichtskonzentration an H_2S in der Lösung berechnet werden. Dafür sind das Löslichkeitsprodukt von FeS $K_{L,FeS}$ sowie die Dissoziationskonstanten K_{S1} und K_{S2} von H_2S erforderlich (siehe Gleichung 4.7).

$$c_{H_2S} = \frac{c_{H^+}^2}{c_{Fe^{2+}}} \cdot \frac{K_{L,FeS}}{K_{S1} \cdot K_{S2}} \quad (4.7)$$

Für das Löslichkeitsprodukt von FeS wurden in der Literatur zwei verschiedene Angaben gefunden, die nicht konsistent sind. HOLLEMANN und WIBERG (1995) geben $K_L = 3,7 \cdot 10^{-19} \text{ (mol/l)}^2$ an. Daraus ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante K für die Reaktion $FeS + 2 H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2S$ von $K = 3,7$. Nach LIDE (1994) beträgt K für diese Reaktion jedoch 600. Wegen dieser Differenz der Literaturwerte können die entstehenden H_2S -Konzentrationen nur mit einer erheblichen Unsicherheit (Faktor ca. 160) vorausberechnet werden. Unter Verwendung des höheren Löslichkeitswertes nach LIDE errechnet sich für eine 1 mM-Lösung von Fe^{2+} bei $pH = 7$ eine maximale H_2S -Konzentration von 0,002 ppm, die pro abnehmende pH-Wert-Einheit allerdings um 2 Größenordnungen ansteigt. Diese Berechnungen verdeutlichen, daß signifikante Konzentrationen an gelöstem H_2S in Gegenwart von gelösten Eisen-(II)-Salzen erst in schwach saurer Lösung ($pH < 5$ bis 6) zu erwarten sind.

Die Analyse von H_2S über einer sauerstofffreien wäßrigen Na_2S -Lösung (0,5 mM, $pH = 2$ bis 10) zeigte in Übereinstimmung mit der Theorie, daß pH-Werte unter 6,4 keine signifikante Zunahme der H_2S -Konzentration bewirkten und bei $pH = 10$ kein freies H_2S mehr nachweisbar war. Durch Zugabe von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Salzen ($FeSO_4$, $Fe(NO_3)_3$, je 5 mM) und $Fe^{(0)}$ in Form von Eisenspänen wurde anschließend bei $pH = 7$ die Sulfidkonzentration der Lösung erniedrigt. Die verbleibende H_2S -Konzentration lag in allen Fällen unterhalb der Nachweisgrenze von ca. 0,1 ppm. Während

im Falle der Fe^{3+} -Fällung auch nach einer pH-Wert-Absenkung auf $\text{pH} < 2$ kein H_2S nachweisbar war, wurde in den beiden Lösungen, in denen der Schwefel als Fe(II) -Sulfid gebunden vorlag, erwartungsgemäß erneut H_2S freigesetzt.

Die Installation einer Schüttung aus Eisenspänen vor einem Pd-Katalysator als Schutz gegen bereits vorhandenen Schwefelwasserstoff erscheint sinnvoll, wenn das anströmende Grundwasser einen neutralen oder schwach sauren pH-Wert besitzt. Hinzu kommt die puffernde bzw. alkalisierende Wirkung des Eisens selbst. Wenn jedoch H_2S durch Desulfurikation, stimuliert durch einen Überschuß an Wasserstoff, direkt in der Reduktionszone gebildet wird, ist diese Maßnahme wahrscheinlich nicht ausreichend. In diesem Fall sollte eine Inhibierung der mikrobiologischen Aktivität im Reaktor (z.B. durch Silberdotierung, siehe Kapitel 5) versucht werden.

4.7 Reduktion und Hydrierung von MCB an Rh-haltigen Silikonkörpern

Von Rhodium ist bekannt, daß es sowohl die Hydrodechlorierung von CKWs als auch die Hydrierung von Aromaten effektiv katalysiert. Aus MCB könnte so in einem Zuge Cyclohexan gebildet werden. Cyclohexan ist zwar humantoxikologisch weniger bedenklich als Benzol, es stellt aber im Hinblick auf seine biologische Abbaubarkeit im Aquifer und seine Phytotoxizität im Vergleich zu Benzol ein nachteiliges Produkt dar. Verglichen mit Benzol wird Cyclohexan von HOWARD (1990) als schwerer abbaubar beschrieben. Humantoxikologisch wird jedoch Benzol mit seiner nachgewiesenen krebserzeugenden und erbgutschädigenden Wirkung kritischer bewertet (ROTH (1990)). Benzol ist in der Wassergefährdungsklasse 3 als stark wassergefährdend eingestuft. Die letale Dosis für Ratten (LD_{50} , bei oraler Aufnahme) beträgt nach ROTH $\text{LD}_{50, \text{Benzol}} = 3,8 \text{ g/kg}$. Cyclohexan wird als schwach wassergefährdend (WGK 1) eingeschätzt. Mit $\text{LD}_{50, \text{Cyclohexan}} = 29,8 \text{ g/kg}$ (WELLBACHER und STÖRMANN (1996)) für Ratten ist die letale Dosis um fast eine Größenordnung höher als für Benzol. Die Hydrierung von Benzol wurde trotzdem stellvertretend für andere erwünschte Reaktionen wie die partielle Hydrierung polychlorierter Biphenyle oder polycyclischer Aromaten untersucht. Als Katalysatorträger wurden hochporöse, sphärische Silikonkörper ($\varnothing \approx 2,5 \text{ mm}$) verwendet. Die Prozedur ihrer Imprägnierung mit Rhodium ist in Kapitel 3.3.8 beschrieben.

In einem Batchexperiment wurde ca. 1 g Rh-dotierter Silikonkugeln ($m_{Rh} \leq 50 \text{ mg}$) in H_2 -gesättigtem destilliertem Wasser mit MCB in Kontakt gebracht. Die Abnahme der MCB-Konzentration und der pH-Wert-Verlauf sind in Abbildung 4.41 dargestellt. Das Experiment wurde nach 18 h abgebrochen.

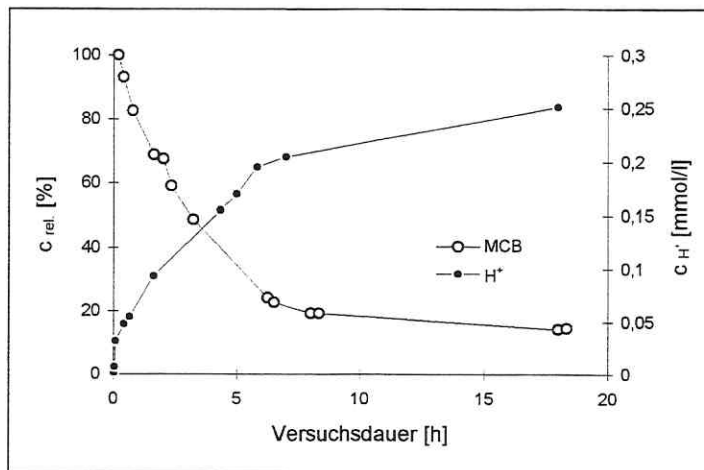


Abbildung 4.41: Reduktive Dechlorierung von MCB an Rh-dotierten Silikonkugeln

($V_{Lösung} = 1160 \text{ ml}$; $c_{0, MCB} = 39,8 \text{ ppm}$; $m_{Rh-Kontakt} = 1 \text{ g}$ (ca. 5 Ma% Rh))

Die MCB-Eliminierung aus der Versuchslösung erfolgte mit $\tau_{1/2} \approx 3 \text{ h}$ innerhalb der Versuchsdauer zu 85%. Die Protonenkonzentration entspricht einer ca. 70%igen MCB-Dechlorierung. Nach ca. 5 h Reaktionszeit und nach Beendigung des Experiments wurden jeweils 3 ml der Versuchslösung entnommen und mit 0,5 ml Pentan extrahiert. Die Analysen der Extrakte ergaben ein Produktverhältnis Benzol : Cyclohexan von 1 : 1,44. Die unvollständigen Umsätze sowohl der Dechlorierung als auch der Hydrierung sind auf ein Wasserstoffdefizit zurückzuführen (0,35 mM MCB gegenüber 0,8 mM H_2). Gerade der Teilumsatz gestattet aber einen interessanten Einblick in die Kinetik des Reaktionsgeschehens. Offenbar konkurrieren beide Reaktionen, Dechlorierung und Hydrierung, mit vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeit am Katalysator um den Wasserstoff. Benzol wird schnell genug desorbiert, um zumindest teilweise der Folgereaktion Hydrierung zu entgehen. Der Anteil an Cyclohexan in der Rh-katalysierten Reaktion ist viel höher als in der Pd-katalysierten Reaktion (nur Spuren an Cyclohexan). Die Hydrodechlorierungsselektivität des Rh ist geringer. Dies verbraucht Wasserstoff, erzeugt aber ein anderes Produktmuster, das noch nicht abschließend bewertet werden kann.

4.8 Untersuchungen an palladierten Silikonschläuchen

4.8.1 Reduktive Dechlorierung von MCB in wässriger Lösung

Um das Reduktionsmittel Wasserstoff nicht nur in hochverdünnter, gelöster Form zuführen zu müssen, sondern ständig für einen H_2 -Überschuß am Reaktionsort zu sorgen und gleichzeitig eine größere Katalysatoroberfläche nutzen zu können, wurden Membrankatalysatoren in Form von Hohlfasern entwickelt und untersucht. Im Hinblick auf die Anwendung membrangestützter Pd-Katalysatoren im Gate einer 'Funnel & Gate'-Anordnung im Grundwasser ist folgender Membranreaktor eine denkbare Ausführungsform:

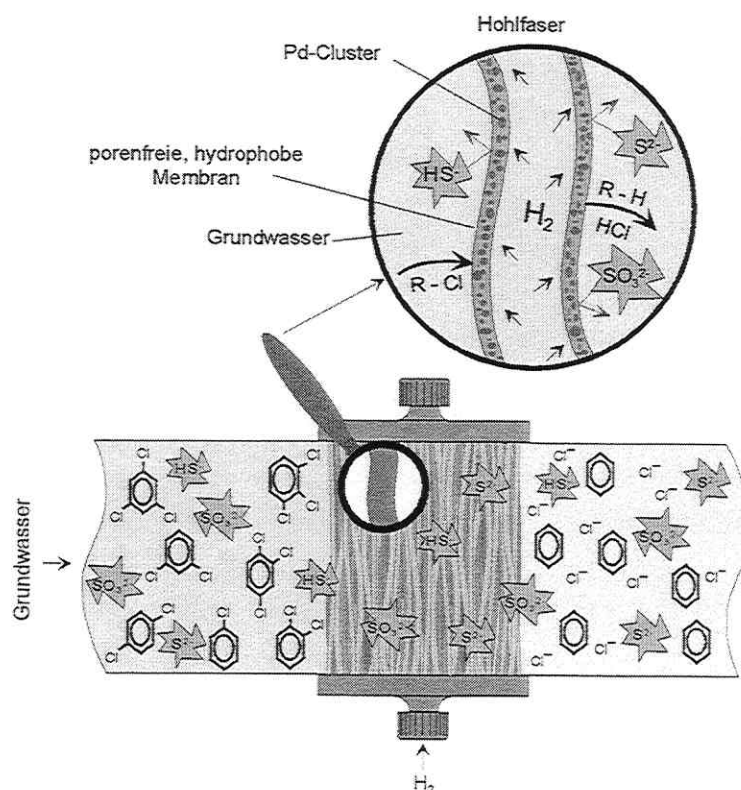


Abbildung 4.42: Grundschemata eines Membranreaktors

Die H_2 -Versorgung könnte dabei durch eine externe H_2 -Quelle oder durch in-situ-Wasserelektrolyse erfolgen. Bei langsamer Durchströmung des Membranmoduls ist es denkbar, daß die Filmdurchtrittskinetik der Reaktanten für die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend wird. Eventuell verursacht die Rückdiffusion des Chlorwasser-

stoffs aus der Membran in das Grundwasser eine relativ hohe lokale Protonenkonzentration im stationären Grenzfilm. Dies hätte zur Folge, daß für eine Abschätzung der Konzentration an Spezies, deren Konzentration vom pH-Wert abhängt (z. B. H_2S), an der Membranoberfläche nicht der pH-Wert des Grundwassers maßgebend ist. Die Effizienz eines derartigen Reaktoraufbaus konnte bisher durch Batchexperimente, deren Durchführung in den Kapiteln 3.3.1 und 3.4.4 erläutert ist, im Labormaßstab nachgewiesen werden. Als Hohlfasern wurden dabei handelsübliche Silikonschläuche der Firma Faust GmbH und unporöse, gaspermeable THOMAFLUID®-Silikonschläuche (THOMAPLAST®) der Firma Reichelt Chemietechnik GmbH & Co. verwendet. Die Einbringung katalytisch aktiver Palladiumcluster in Silikonschläuche ist in Kapitel 3.3.6 beschrieben. Röntgenfluoreszenzmessungen zur Bestimmung des Palladiumgehaltes eines typischen Silikonschlauches ergab einen Palladisierungsgrad von 0,71 Ma%.

Erste Experimente zur MCB-Reduktion an palladierten Silikonschläuchen ergaben, daß sich gaspermeable THOMAPLAST®-Silikonschläuche der Firma Reichelt besonders gut eignen. In diesen Experimenten wurde der benötigte Wasserstoff noch durch H_2 -Sättigung der Versuchslösung bereitgestellt. Zu Beginn des Experimentes ist der Einfluß der MCB-Sorption am Silikon deutlich an der schnellen Abnahme der MCB-Konzentration (MCB-Elimination mit $\tau_{1/2, \text{MCB}} \approx 2 \text{ h}$) zu erkennen (siehe Abbildung 4.43).

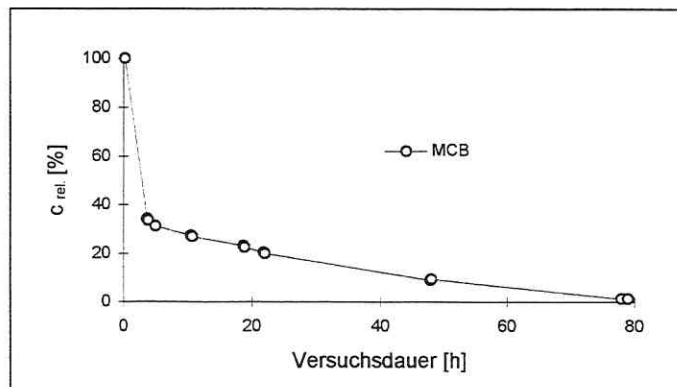


Abbildung 4.43: Reduktive Dechlorierung von MCB an palladiertem THOMAPLAST®-Silikonschlauch in H_2 -gesättigtem Wasser (Schlauchabmessungen: $(1,4 \times 0,2 \times 200) \text{ mm}$; ca. 0,7 Ma% Pd; $V_{\text{Lösung}} = 2,35 \text{ l}$; $C_{0, \text{MCB}} = 25,1 \text{ ppm}$)

Die analysierte Chloridmenge entsprach einer ca. 97%igen MCB-Reduktion.

Mit dem in Abbildung 3.4 dargestellten Versuchsaufbau konnte in den folgenden Experimenten auf die H_2 -Sättigung der Versuchslösung verzichtet werden. Die H_2 -Bereitstellung erfolgte durch permanente Spülung (ca. 60 ml H_2 /min) der Silikon-schläuche mit H_2 , womit jedoch die Gefahr des Ausstrippens von MCB und Benzol aus der Versuchslösung verbunden war. Um die vermuteten Strippeffekte abzu-schätzen, wurde in einem Experiment Helium statt Wasserstoff verwendet. In Abbil-dung 4.44 sind die Verläufe der MCB-Konzentrationen während der Reduktion mit H_2 -Spülung des Silikonschlauches und während des Strippexperimentes mit Helium-spülung gegenübergestellt.

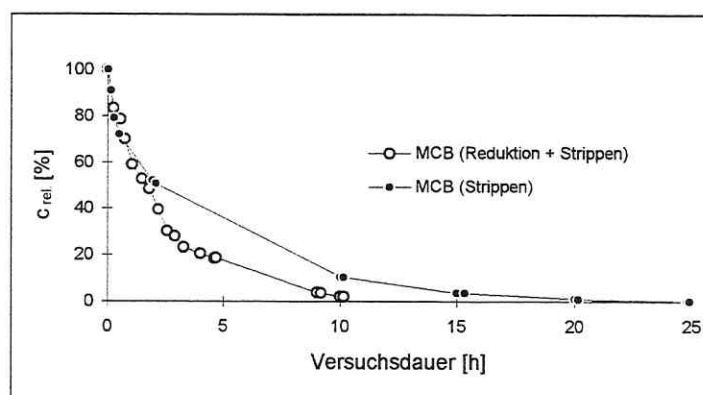


Abbildung 4.44: Entfernung von MCB aus einer wäßrigen Lösung durch reduktive Dechlorierung mit H_2 und durch Strippen mit He (THOMAPLAST®-Silikonschlauch, Schlauchabmessungen: $(1,4 \times 0,2 \times 1000)$ mm; ca. 0,7 Ma% Pd; $C_{0, MCB} = 50,8$ ppm; $V_{Lösung} = 1,16$ l)

Die Gesamtmenge an Chlorid ergab einen MCB-Reduktionsgrad von ca. 50%. Der Chloridanteil, der durch Spülen des Schlauchinnenraums erfaßt wurde, betrug 13% der Chloridgesamtmenge. Vermutlich handelt es sich dabei um HCl, die sich in einem Wasserfilm an der inneren Schlauchoberfläche gelöst hat und deshalb nicht als gasförmige HCl in die Wasserbulkphase zurückdiffundieren kann. Diese Beobachtung besitzt große Bedeutung für das Verfahrenskonzept, weil ein extrem niedriger pH-Wert des inneren Wasserfilms zur Zersetzung des Silikongummis durch Hydrolyse führen könnte.

Die Ergebnisse belegen eindeutig, daß bei einer Membrandicke von 200 μ m neben der erwünschten Dechlorierung auch eine Permeation von unumgesetztem MCB stattfindet. Durch Verwendung dickerer Membranen, längerer Schläuche, höherer

Pd-Gehalte und geringerer H_2 -Flußraten könnten theoretisch die Anteile von Strippen und Dechlorierung zugunsten letzterer verschoben werden. Insofern ist ein Verhältnis beider Prozesse von ca. 1 : 1 unter den angewandten experimentellen Bedingungen durchaus ermutigend.

Um die beschriebenen Strippeffekte auszuschließen, wurde der Schlauch an einem Ende verschlossen und ein H_2 -Überdruck von ca. 300 mbar im Schlauchinneren eingestellt. Die anhand der Cl^- -Konzentration ermittelte 100%ige MCB-Reduktion mit dieser Anordnung zeigte die prinzipielle Funktionsfähigkeit der Hohlfaserkatalysatoren.

Um die Schutzfunktion der Silikonschläuche für Pd zu testen, wurde die MCB-Reduktion unter Anwesenheit von Na_2SO_3 und Na_2S untersucht. Abbildung 4.45 zeigt typische MCB-Konzentrationsverläufe in diesen Experimenten. Dabei wurde eine neue, nominell identische Charge Silikonschlauch verwendet, deren tatsächliche Abmessungen jedoch (1,8 x 0,4) mm betrugen.

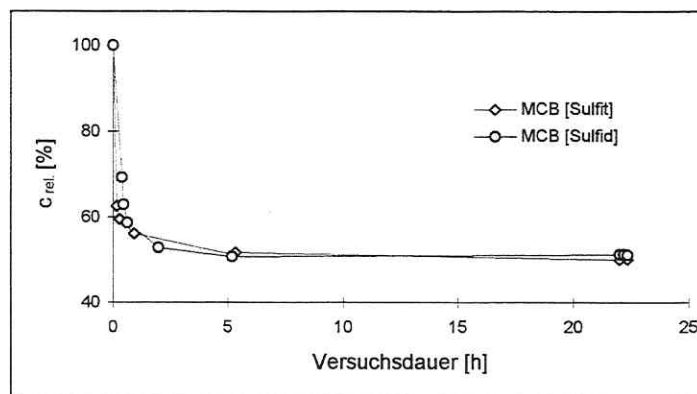


Abbildung 4.45: MCB-Sorption an palladisiertem THOMAPLAST®-Silikonschlauch unter Anwesenheit von Na_2S bzw. Na_2SO_3 (Schlauchabmessungen: (1,8 x 0,4 x 1000) mm; ca. 0,7 Ma% Pd; $c_{0, MCB} = 50,8 \text{ ppm}$; $V_{Lösung} = 1,16 \text{ l}$; Pd:S $\approx$ 1; $p_{H_2} \approx 1,3 \text{ bar}$)

Nach Abschluß beider Experimente konnten keine signifikanten Chloridkonzentrationen in den Versuchslösungen (pH = 6,5) analysiert werden. Sowohl sulfitischer als auch sulfidischer Schwefel führte zum vollständigen Verlust der katalytischen Aktivität des Palladiums. Bemerkenswert ist vor allem, daß die Pd-Aktivität auch bei Anwesenheit von sulfitischem Schwefel inhibiert war, obwohl die Silikonmatrix ionische Verbindungen ausschließen sollte. Die MCB-Eliminierung aus den Versuchslösungen (jeweils nahezu 50%) ist ausschließlich der Einstellung eines Sorp-

tionsgleichgewichtes zwischen der palladierten Silikonmatrix und der Lösung zuzuschreiben.

Mit Hilfe von Gleichung 4.2 wurde der Verteilungskoeffizient für MCB zwischen palladiertem Silikonschlauch und H_2O mit $K_{Pd/Silikon, H_2O} = 660$ ($\log K_{Pd/Silikon, H_2O} = 2,82$) berechnet. Er ist mit dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten für Chlorbenzol ($K_{ow} = 690$) nahezu identisch und liegt in derselben Größenordnung wie der von PAULI (1999) ermittelte Wert $K_{Silikon, H_2O} = 417$ und der für palladierte PDMS-Membranen berechnete Wert $K_{PDMS, H_2O} \approx 455$.

Nach der Vergiftung der palladierten Silikonschläuche ((1,8 x 0,4) mm) wurden THOMAPLAST®-Silikonschläuche mit einer Wandstärke von 1 mm und einem Außendurchmesser von 4,2 mm nach der gleichen Prozedur palladiert und die MCB-Reduktion ohne und mit Zusatz von Schwefelverbindungen untersucht.

Abbildung 4.46 zeigt die Konzentrationsverläufe von MCB und Benzol bei mehrfacher MCB-Zugabe an palladiertem Silikonschlauch ((4,2 x 1 x 500) mm) mit statischer H_2 -Versorgung (1,3 bar) ohne Anwesenheit von Schwefelverbindungen.

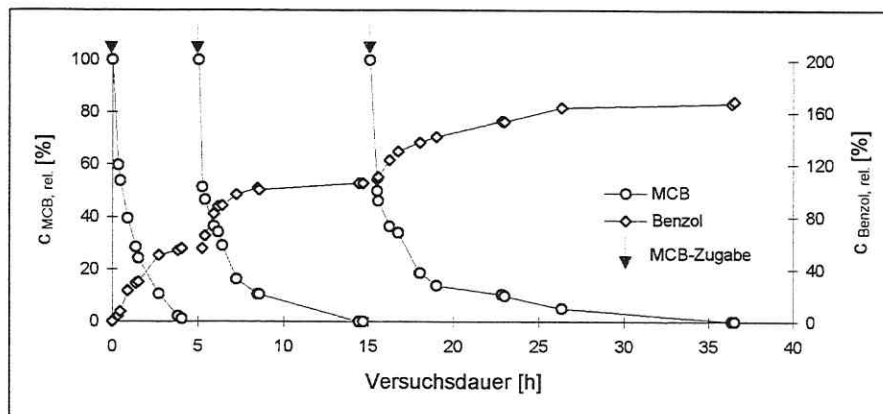


Abbildung 4.46: MCB-Reduktion an palladiertem THOMAPLAST®-Silikonschlauch
(Schlauchabmessungen: (4,2 x 1,0 x 500) mm; ca. 0,7 Ma% Pd; $c_{0, MCB} = 50,8$ ppm;
 $V_{Lösung} = 1,16$ l; $p_{H_2} \approx 1,3$ bar)

Mit jedem Reduktionszyklus ist eine Verringerung der Reduktionsrate zu erkennen. Die Halbwertszeiten für MCB der einzelnen Zyklen sind mit $\tau_{1/2, MCB} \approx 0,5$ h nahezu identisch, verdeutlichen jedoch lediglich den stark durch die MCB-Sorption am Silikongummi beeinflussten Teil der MCB-Elimination. Die Betrachtung der Versuchs-

zeiten bis zur 90%igen MCB-Abreicherung ($\tau_{90\%, \text{MCB}}$ bezogen auf $c_{0, \text{MCB}}$) zeigt deutlich die Verringerung der Reduktionsraten mit zunehmender Zyklenzahl ($\tau_{90\%, \text{(I)}} \approx 2,7 \text{ h} < \tau_{90\%, \text{(II)}} \approx 3,5 \text{ h} < \tau_{90\%, \text{(III)}} \approx 7,8 \text{ h}$). Die gleiche Tendenz zeigen die Benzolbildungsraten. Mögliche Ursachen für den Aktivitätsverlust des Katalysators bei sequentieller Dechlorierung, der mit gelöstem Wasserstoff nicht beobachtet wurde, könnten die Anreicherung von Chlorwasserstoff im Inneren des Silikon-schlauches und eine damit verbundene Alterung des Silikons oder eine 'Chlorid-vergiftung' des Palladiums sein.

Zur Untersuchung der Vergiftungsstabilität der Pd-Cluster dieses Schlauches wurde die Versuchslösung mit Na_2S versetzt ($\text{S}:\text{Pd} \approx 7$) und der pH-Wert auf 13 eingestellt. Die Reduktion des eingesetzten MCB verlief vollständig und wurde bei erneuter MCB-Zugabe reproduziert. Im stark alkalischen Medium kann Sulfid seine vergiftende Wirkung wie erwartet nicht entfalten. Abbildung 4.47 zeigt die MCB- und Benzolkonzentrationsverläufe bei der MCB-Reduktion in Anwesenheit von Na_2SO_3 und Na_2S ohne vorhergehende Alkalisierung der Lösung.

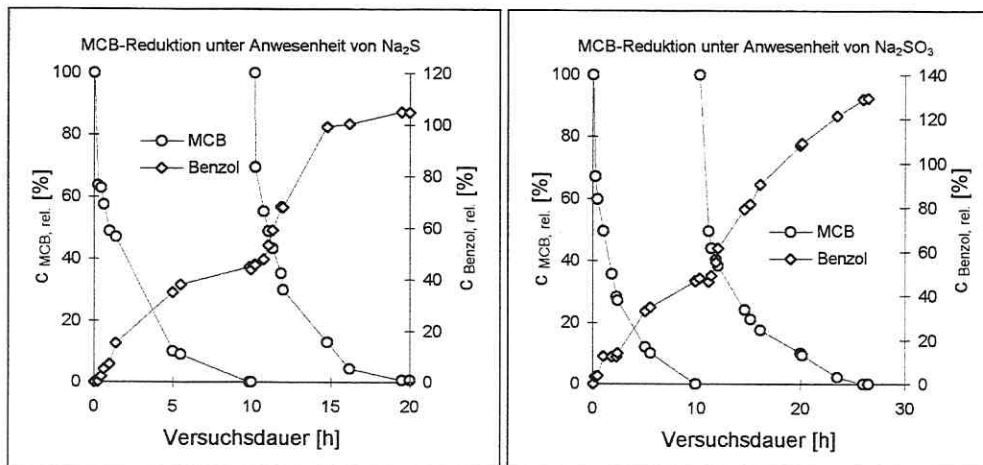


Abbildung 4.47: MCB-Reduktion an palladiertem THOMAPLAST[®]-Silikonschlauch unter Anwesenheit von Na_2S bzw. Na_2SO_3 (Schlauchabmessungen: $(4,2 \times 1,0 \times 500) \text{ mm}$; ca. $0,7 \text{ Ma\% Pd}$; $c_{0, \text{MCB}} = 50,8 \text{ ppm}$; $V_{\text{Lösung}} = 1,16 \text{ l}$; $\text{Pd}:\text{S} \approx 1$; $p_{\text{H}_2} \approx 1,35 \text{ bar}$)

Im Fall der sulfidhaltigen Lösung reicht die Pufferkapazität des Na_2S aus, um auch nach der vollständigen Dechlorierung einen pH-Wert über dem kritischen Bereich von ≤ 9 , in dem signifikante Konzentrationen von H_2S vorliegen, einzuhalten. Der zur

MCB-Reduktion benötigte H_2 wurde wieder gasförmig mit einem Überdruck von ca. 350 mbar im Silikonschlauch zu Verfügung gestellt.

Trotz Anwesenheit der S-Verbindungen wurde hier die vollständige MCB-Elimination aus beiden Versuchslösungen erreicht. Die gemessenen Benzolkonzentrationen (ohne sorbierten Anteil) betrugen 52% bzw. 62% von $c_{0,MCB}$, die Chloridausbeute entsprach 85% Dechlorierungsgrad. Mit diesen Experimenten konnte im Gegensatz zu Untersuchungen an sehr dünnen palladierten Silikonschläuchen ((1,8 x 0,4) mm) der Schutz des Palladiums vor Vergiftung durch sulfidischen Schwefel nachgewiesen werden. Die Beibehaltung der katalytischen Aktivität des Palladiums bei Anwesenheit von sulfidischem Schwefel ist auf die geringe Protonenkonzentration in der Versuchslösung und damit die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes zugunsten ionischen Schwefels zurückzuführen. Warum jedoch das Phänomen der 'lokalen Übersäuerung' keinen merklichen Einfluß auf die Stabilität des Pd ausübte, blieb ungeklärt und sollte in weiterführenden Experimenten untersucht werden. Die Ursache für die negativen Ergebnisse mit dem dünnen Silikonschlauch wurde nicht aufgeklärt. Eventuell handelte es sich bei der entsprechenden Katalysatorprobe um eine Fehlcharge bei der Palladisierung.

4.8.2 Reduktive Dechlorierung von MCB in der Wasserstoffatmosphäre

In allen MCB-Reduktionsexperimenten und Untersuchungen zum Transport der Reaktanten zwischen wäßriger Phase und Silikongummi war mit ausgeprägten Filmeffekten an den Schlauchoberflächen zu rechnen. Es wurde vermutet, daß auch in der intensiv gerührten Wasserphase nicht die Reaktion, sondern der Transport der Reaktanten durch den laminaren Grenzfilm an den Schlauchoberflächen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Reduktionsvorganges darstellen. Um den Einfluß von Filmeffekten zu minimieren, wurde MCB statt in wäßriger Lösung gasförmig vorgelegt.

Abbildung 4.48 zeigt die MCB- und Benzolkonzentrationsverläufe eines MCB-Reduktionsexperimentes in einer H_2 -Atmosphäre. Der Versuchsaufbau und Ablauf dieser Experimente sind in Kapitel 3.6 beschrieben.

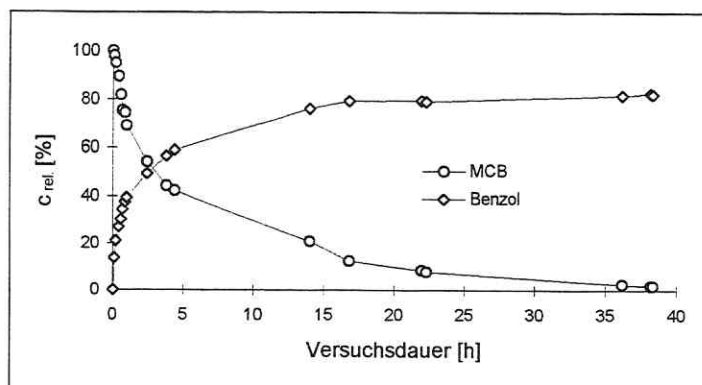


Abbildung 4.48: MCB-Reduktion an palladiertem THOMAPLAST®-Silikonschlauch
(Schlauchabmessungen: (1,8 x 0,4 x 1000) mm; ca. 0,7 Ma% Pd;
 $c_{0, \text{MCB}} = 3070 \text{ ppmv}$; $V_{\text{H}_2} = 2,35 \text{ l}$)

Innerhalb von ca. 38 h konnte die vollständige MCB-Elimination aus der H_2 -Phase beobachtet werden, wobei die Benzolkonzentration nach 38 h ca. 80% von $c_{0, \text{MCB}}$ betrug. Die Halbwertszeit der MCB-Elimination ist mit $\tau_{1/2, \text{MCB}} \approx 2,5 \text{ h}$ mit der von Experimenten in H_2 -gesättigter Versuchslösung an palladierten Schläuchen vergleichbar. Der Verlauf der Benzolbildungskurve macht deutlich, daß die chemische Reaktion (nicht die Sorption!) anfangs sehr schnell verläuft. Nach etwa 40% Dechlorierung wird die Reaktion deutlich langsamer. Unter Einbeziehung weiterer Befunde (siehe unten) wird dieser Kurvenverlauf als Hinweis auf eine Selbstinhibierung der Dechlorierung - vermutlich durch Chlorid - interpretiert.

Nach ca. 14 h Versuchsdauer wurde der H_2 -Gehalt der Versuchsatmosphäre mit annähernd 100% bestimmt. Die Chloridbilanzierung erfolgte nach Extrahieren des gelösten Chlorwasserstoffs mit 50 ml destilliertem Wasser und Spülen des Silikonschlauchs. Sie ergab einen Dechlorierungsgrad von ca. 30%, welcher damit wesentlich unter dem anhand der Benzolkonzentration ermittelten Reduktionsgrad von $\geq 80\%$ lag. Dieser Vergleich zeigt, daß die angewandte Waschprozedur für den entstandenen Chlorwasserstoff nicht vollständig war. Der Verbleib des Chlorids bei Durchführung der Reaktion in trockener Wasserstoffatmosphäre konnte nicht aufgeklärt werden.

Um eine vollständige Chloridbilanzierung zu erreichen, wurde im folgenden Experiment ein Becherglas mit 0,1 M NaOH-Lösung im Versuchsgefäß plaziert. Die Natronlauge sollte durch Absorption der entstehenden HCl aus der H_2 -Phase eine

Aufkonzentrierung von HCl im Silikonschlauch verhindern. Wie in Abbildung 4.49 dargestellt, verlief die MCB-Elimination in Anwesenheit von 10 ml NaOH schneller und die gemessene Benzolkonzentration entsprach einer vollständigen MCB-Reduktion.

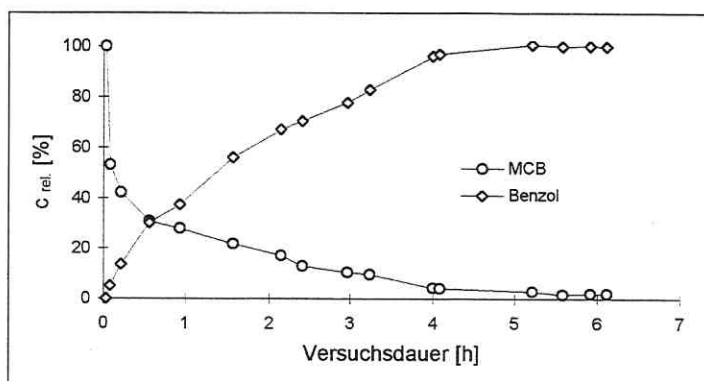


Abbildung 4.49: MCB-Reduktion an palladiertem THOMAPLAST®-Silikonschlauch unter Anwesenheit von 10 ml 0,1 M NaOH (Schlauchabmessungen: (1,8 x 0,4 x 1000) mm; ca. 0,7 Ma% Pd; $c_{0, \text{MCB}} = 3070 \text{ ppmv}$; $V_{\text{H}_2} = 2,35 \text{ l}$)

Nach Abschluß des Experimentes wurde der Silikonschlauch wiederum mit 50 ml destilliertem Wasser gespült. Die Summe der analysierten Cl^- -Mengen entsprach einer 62%igen Dechlorierung, wobei der in der NaOH-Lösung gefundene Cl^- -Anteil lediglich ca. 15% der insgesamt gefundenen Cl^- -Menge ausmachte. Das Problem der unvollständigen Chloridwiederfindung bei Platzierung des Silikonschlauchs in einer Gasatmosphäre konnte auch durch die Anwesenheit von wäßriger NaOH nicht gelöst werden.

Wenn NaOH-Plätzchen (2 g) an Stelle von wäßriger Natronlauge verwendet wurden, wurde HCl gebunden ohne gleichzeitig die Gasatmosphäre anzufeuchten. Ein entsprechendes Experiment mit trockener Wasserstoffatmosphäre bestätigte die Vermutung, daß die Feuchte einen signifikanten Einfluß auf die Dechlorierungsreaktion besitzt. Die MCB-Reduktion (verdeutlicht durch die Benzolbildung) verlief unter trockenen Bedingungen nur sehr langsam (siehe Abbildung 4.50).

Über die Ursache des positiven Effektes von Wasser auf die Dechlorierungsreaktion kann nur spekuliert werden. Die Vermutung liegt nahe, daß Wasser die Desorption und den Abtransport von Chlorid vom Katalysator unterstützt. Es ist denkbar, daß

die Aufkonzentration von HCl in unmittelbarer Nähe des Palladiums zur (vermutlich reversiblen) Inhibierung von dessen katalytischer Aktivität führt.

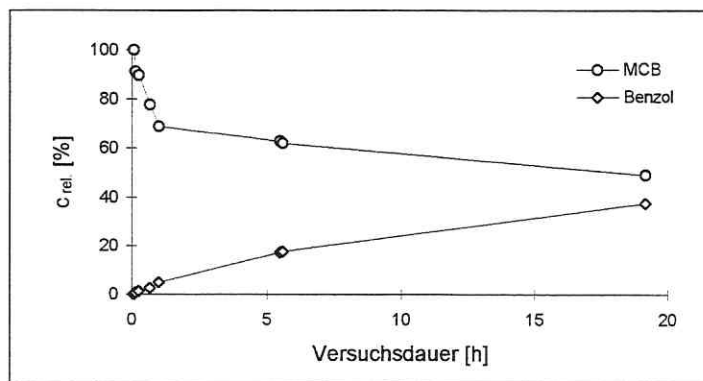


Abbildung 4.50: MCB-Reduktion an palladisiertem THOMAPLAST®-Silikonschlauch unter Anwesenheit von 2 g NaOH-Plätzchen (Schlauchabmessungen: $(1,8 \times 0,4 \times 1000)$ mm; ca. 0,7 Ma% Pd; $c_{0, MCB} = 3070$ ppmv; $V_{H_2} = 2,35$ l)

In weiteren Experimenten mit wiederholter MCB-Zugabe wurde in Anwesenheit von 0,1 M NaOH als 'HCl-Fänger' und gleichzeitig als 'Befeuchter' der Gasatmosphäre gearbeitet. Zur Untersuchung der Langzeitstabilität wurde die H_2 -Atmosphäre zyklisch (6 Zyklen) mit MCB versetzt und das Reaktionsgeschehen gaschromatographisch verfolgt. Abbildung 4.51 zeigt den stufenweisen Anstieg der Benzolkonzentration, wobei die horizontalen Linien die jeweilige maximal mögliche relative Benzolkonzentration (bezogen auf $c_{0, MCB}$) anzeigen.

Mit diesem Experiment konnte die Stabilität der katalytischen Aktivität des Palladiums über einen Zeitraum von mindestens 75 h Versuchsdauer bestätigt werden. Innerhalb dieser Zeit wurde keine Verlangsamung der Reaktion beobachtet. Die MCB-Elimination erfolgte mit Halbwertszeiten von $\tau_{1/2, MCB} \approx 10$ bis 30 min, die jedoch überwiegend auf Sorption beruhen. Die Halbwertszeit der Benzolbildung $\tau_{1/2, Benzol}$ ist ein besseres Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Sie lag im Bereich von 2 bis 3 h.

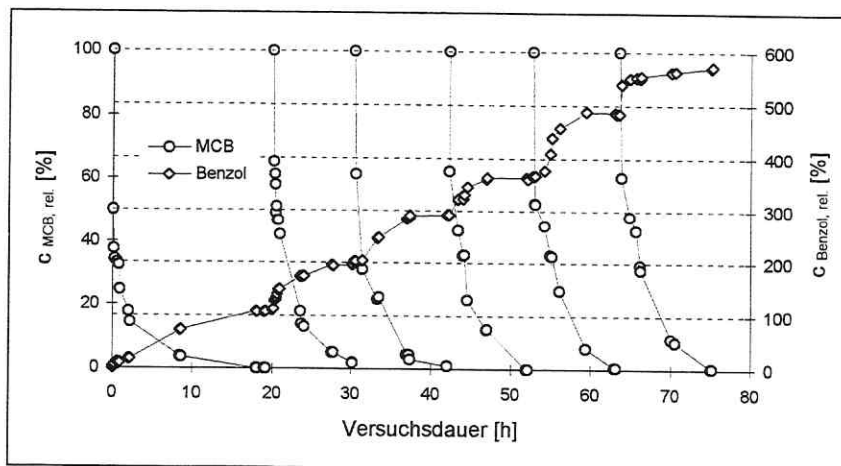


Abbildung 4.51: Zyklische MCB-Reduktion an palladiertem THOMAPLAST®-Silikonschlauch unter Anwesenheit von 10 ml 0,1 M NaOH (Schlauchabmessungen: (1,8 x 0,4 x 1000) mm; ca. 0,7 Ma% Pd; $c_{0, \text{MCB}} = 3070 \text{ ppmv}$; $V_{\text{H}_2} = 2,35 \text{ l}$)

Gemessen an der Benzolabgabe betrug der MCB-Reduktionsgrad annähernd 100%. Die Chloridabgabe repräsentierte jedoch lediglich eine 65%ige MCB-Reduktion, wobei der Anteil des in der Natronlauge gefundenen Chlorids nur ca. 2,5% der Gesamtchloridmenge entsprach.

Das Problem der unvollständigen Chloridbilanz bei Gasphasenexperimenten muß im Rahmen dieser Arbeit als offene Frage betrachtet werden. Da die Benzolbilanz eine vollständige Dechlorierung von MCB ausweist, handelt es sich entweder um einen experimentellen Artefakt, oder der gebildete Chlorwasserstoff entzieht sich durch Abreaktion (eventuell mit PDMS?) einem direkten Nachweis.

4.8.3 Messung von Diffusionskoeffizienten für Benzol und MCB in Silikongummi

Für das Konzept der Membrankatalyse ist der schnelle Transport von Reaktanten in der Polymermatrix eine entscheidende Voraussetzung. Aus diesem Grund haben wir Transportuntersuchungen ohne Überlagerung durch chemische Reaktionen besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die Messungen wurden in Analogie zu einer von Guo et al. (1992) beschriebenen Methode durchgeführt. 10 mm lange Stücke von zwei verschiedenen Silikon-

schläuchen (Firma Reichelt Chemietechnik GmbH, Heidelberg; nominelle Abmessungen: $(4,0 \times 1,0)$ mm und $(1,4 \times 0,2)$ mm, tatsächliche Abmessungen $(4,2 \times 1,0)$ mm bzw. $(1,8 \times 0,4)$ mm; PDMS mit 5 Ma% Silicagel als Additiv) wurden in verschlossenen Wägegläschen für 24 h mit Benzol bzw. Chlorbenzol über die Gasphase equilibriert. Danach wurden die Schläuche zur Registrierung ihrer Gewichtsabnahme schnell auf eine offene Waage (Halbmikrowaage MC1, Firma Sartorius, Auflösung 10^{-2} mg) gelegt.

Die Gewichtsabnahme der Schläuche mit 0,4 mm Wandstärke war innerhalb von 15 min für Benzol und nach 30 min für Chlorbenzol abgeschlossen. Die Schläuche mit 1 mm Wandstärke wurden nach ca. 15 min Desorptionszeit bei Atmosphärendruck in einer Thermowaage (TGA 50, Firma Shimadzu, Auflösung 10^{-3} mg) plaziert, und es wurde weiterhin unter ständiger Evakuierung der Waage ($p \approx 50$ Pa) ihre Gewichtsabnahme verfolgt. Die Umgebungstemperatur betrug $(26 \pm 2)^{\circ}\text{C}$, wobei keine Maßnahmen zur Thermostatierung der Proben getroffen wurden.

In Tabelle 4.3 sind experimentelle Parameter und Ergebnisse der Desorptionsversuche zusammengestellt. Die Abbildungen 4.52 und 4.53 zeigen typische Desorptionsgraphen.

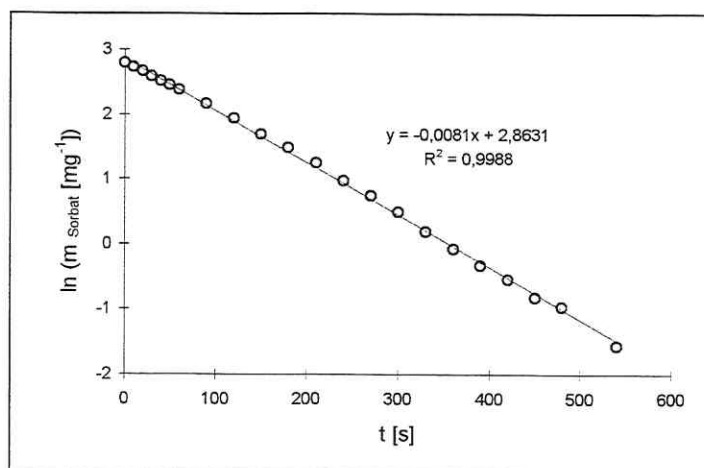


Abbildung 4.52: Desorption von Benzol aus Silikongummi ($(10 \times 1,8 \times 0,4)$ mm) bei einem Druck von 0,1 MPa; $T = (26 \pm 2)^{\circ}\text{C}$

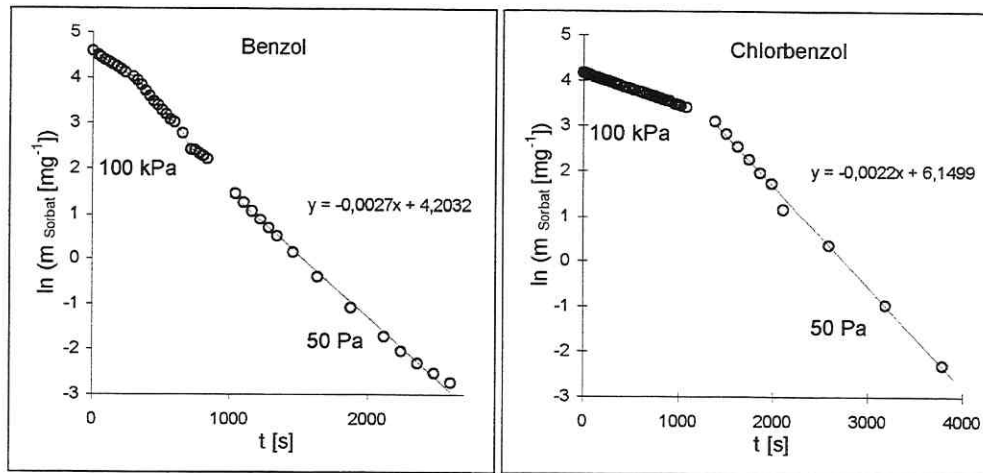


Abbildung 4.53: Desorption von Benzol und Chlorbenzol aus Silikongummi ((10 x 4,2 x 1) mm) bei Normaldruck und im Vakuum, $T = (26 \pm 2)^\circ\text{C}$

Tabelle 4.3: Parameter und Ergebnisse von Desorptionsexperimenten mit Benzol und Chlorbenzol in Silikongummi

Silikonschlauch	(10x1,8x0,4) mm	(10x4,2x1,0) mm	(10x1,8x0,4) mm	(10x4,2x1,0) mm
Geometriefaktor [cm ⁻²] ¹⁾	6200	1000	6200	1000
Sorptiv	Benzol		Chlorbenzol	
ρ_{Silikon} [g/cm ³] ²⁾	1,13	1,24	1,13	1,41
m_0 , unbeladen [mg]	20,43	124,27	19,56	141,35
m_0 , beladen [% von m_0 , unbeladen]	180	179	151	152
Endgewicht nach Desorption [% von m_0 , unbeladen]	100,05	99,8	100,3	100,0
D [10 ⁻⁶ cm ² /s]	(1,3) ⁴⁾	2,7	(0,52) ⁴⁾	2,2
R^2 für ³⁾ das Desorptionszeit- intervall [s] und für Sorbat [Ma%]	0,999 0 - 600 80 - 1,0	0,996 1000 - 2600 20 - 0,3	0,993 960 - 1320 2,8 - 0,3	0,997 1400 - 3800 16 - 0,1

¹⁾ siehe Text

²⁾ aus Gewicht und Abmessungen des Schlauches berechnet

³⁾ Bestimmtheitsmaß für lineare Regression von $\ln(m_{\text{Sorbat}}) = f(t)$ im angegebenen Desorptionsintervall [s und Ma%]

⁴⁾ scheinbare Diffusionskoeffizienten, durch Filmeffekte beeinflusst

Die Auswertung der Meßwerte $m_{\text{Probe}} = f(t)$ erfolgte nach der Formel

$$\frac{d\{\ln(m_{\text{Sorbat}})\}}{dt} = -D_{0,i}\pi^2\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right) \quad (4.8)$$

mit $m_{\text{Sorbat}} = m_{\text{Probe},t} - m_{\text{Probe},t \rightarrow \infty}$ als zum Zeitpunkt t sorbierter Masse an diffundierender Substanz (Benzol oder MCB), $D_{0,i}$ als Diffusionskoeffizient der Komponente i bei infinitesimal kleiner Konzentration an diffundierender Substanz und a, b, c als Kantenlängen eines Parallelepipeds. Der Wert des Geometriefaktors $\pi^2(1/a^2 + 1/b^2 + 1/c^2)$ wird durch die Größe der kleinsten Kantenlänge des Probekörpers (des kürzesten Diffusionsweges) bestimmt. Dies ist im vorliegenden Fall die Dicke des Silikon-schlauches. Durch Auftragen von $\ln(m_{\text{Sorbat}})$ über der Desorptionszeit erhält man aus der Steigung der Regressionsgeraden den Diffusionskoeffizienten.

Der von Guo et al. (1992) und in dieser Arbeit verwendete exponentielle Ansatz stellt eine Langzeitapproximation der exakten Lösung des 2. Fickschen Gesetzes dar. Sie sollte in der Nähe der Gleichgewichtseinstellung (hier bei vollständiger Desorption) unter zwei Voraussetzungen gelten:

- a) die diffundierende Substanz beeinflusst die Polymereigenschaften (z.B. durch Quellung) nicht signifikant und
- b) Filmeffekte sind gegenüber der Diffusionskinetik zu vernachlässigen.

Überraschend konnten in drei von vier Fällen sehr weite Bereiche der Desorptionskurven mit der Langzeitapproximation beschrieben werden (vergleiche Tabelle 4.3 und Abbildung 4.52). Da die Diffusionskoeffizienten in der Gasphase sehr hoch sind ($D \approx 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$), sollte eine Transportlimitierung durch Filmeffekte in der Gasphase keine Rolle spielen. In einem Fall, für Chlorbenzol im dickeren Silikon-schlauch (Abbildung 4.53), wurde eine deutliche Erhöhung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten beim Übergang von Atmosphärendruck zu Vakuum beobachtet (Faktor 3), was als Hinweis auf Filmeffekte gewertet werden könnte. Für Benzol konnte ein derartiger Druckeffekt nicht beobachtet werden.

Mit beiden Schlauchmustern ergaben sich signifikant unterschiedliche Werte für $D_{0,i}$. Wir vermuten, daß dies nicht auf geometrische Faktoren oder unterschiedliche Polymereigenschaften, sondern auf die unterschiedlichen Desorptionsdrücke in diesen Experimenten zurückzuführen ist. Gerade bei dünnen Schläuchen, aus denen die Desorption sehr schnell verläuft, scheint trotz angrenzender Gasphase ein Filmeffekt

die Diffusionskinetik zu überlagern. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind um einen Faktor 2 bis 4 niedriger.

Die im Vakuum, also ohne äußere Filmeffekte, erhaltenen Diffusionskoeffizienten stimmen in der Größenordnung mit den von Guo et al. (1992) angegebenen Werten (interpoliert auf 26°C) überein. Die Autoren geben folgende Werte für die Diffusionskoeffizienten von Benzol sowie p- und o-Xylol in Silikongummi bei 20°C an: 2,81; 2,30; 1,80 (in $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). Bei Temperaturerhöhung um 10 K steigt $D_{0,i}$ um den Faktor 1,50 ($\pm 0,05$). Daraus folgt bei 26°C für $D_{0, \text{Benzol}} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ im Vergleich zu $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ aus der eigenen Messung bzw. $2,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ für p-Xylol im Vergleich zu $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ für Chlorbenzol aus unserer Messung. Bei diesem Vergleich sollte man berücksichtigen, daß unterschiedliche Silikongummisorten durchaus unterschiedliche Diffusionskoeffizienten aufweisen können.

Der Diffusionskoeffizient von Benzol in Wasser (20°C) liegt nach LIDE (1994) bei $D_{\text{Benzol}} = 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Der Unterschied zwischen Wasser und Silikongummi als Diffusionsmedien ist relativ gering und ein Ausdruck der (bekannten) hohen Beweglichkeit der Polymersegmente im Silikongummi. Für die Anwendung von Silikonpolymeren als dünne Schutzschicht über einem Katalysator oder als Katalysatorträger ist diese Eigenschaft erwünscht. Sie bildet die Voraussetzung für einen schnellen An- und Abtransport der Reaktanten. Eine Verlangsamung der Diffusion um einen Faktor von ca. 4 im Silikonpolymer gegenüber Wasser erscheint uns bei hinreichend dünner Polymerschicht als durchaus tolerierbar für die Anwendung in Membrankatalysatoren.

Auch die Abstufung der Diffusionskoeffizienten zwischen Benzol und Chlorbenzol (Faktor 1,23) ist plausibel, wenn man sie mit der zwischen Benzol und p-Xylol (Faktor 1,22) nach Guo et al. (1992) vergleicht.

GRATHWOHL (1998) gibt neben einer ausführlichen Darstellung der Modellierung von Diffusionsprozessen auch experimentelle Daten zur Diffusion in synthetischen Polymeren an, die mittels einer Gaspermeationsmethode bestimmt wurden. Für Trichloräthylen in Silikon bei 20°C wird z. B. der Wert $D_{0, \text{TCE}} = 21,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ angegeben, der sogar noch größer als D_{TCE} in Wasser ($8,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) ist. Dieser Wert bestätigt in der Tendenz die außerordentlich hohe Diffusivität in Silikon, erscheint aber absolut zu hoch.

Aus der Sättigungsbeladung des Silikons im Gleichgewicht mit dem reinen Sorptiv erhält man keine brauchbare Information über Sorptionskoeffizienten aus wäßriger Lösung. Eine hohe Beladung verursacht eine starke Polymerquellung, die in hochverdünnten wäßrigen Lösungen nicht auftritt. Formal kann man folgende Verteilungskoeffizienten zwischen Polymer und Gasphase berechnen:

$$K_{\text{Benzol}} \left[\frac{\text{Silikon}_{\text{gequ.}}}{\text{Luft}} \right] = \frac{0,8 \frac{\text{g Benzol}}{\text{g Silikon}}}{C_{\text{Benzol in Luft}}^{25^\circ\text{C}}} = 0,8 \left/ \left(\frac{12,7 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} \cdot \frac{78 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{24,45 \frac{\text{l}}{\text{mol}}} \right) \right. = 2,0 \text{ l/g} \quad (4.9)$$

$$K_{\text{Chlorbenzol}} \left[\frac{\text{Silikon}_{\text{gequ.}}}{\text{Luft}} \right] = \frac{0,515 \frac{\text{g Chlorbenzol}}{\text{g Silikon}}}{C_{\text{Chlorbenzol in Luft}}^{25^\circ\text{C}}} = 0,8 \left/ \left(\frac{1,6 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} \cdot \frac{112,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{24,45 \frac{\text{l}}{\text{mol}}} \right) \right. = 7,0 \text{ l/g} \quad (4.10)$$

Für eine reaktionstechnische Bewertung der Sorptions- und Desorptionskinetik ist es anschaulicher, an Stelle von Diffusionskoeffizienten die Halbwertszeiten für die Gleichgewichtseinstellung zu verwenden. Reziproke Halbwertszeiten ($\ln 2 / \tau_{1/2}$) können in guter Näherung auch als Geschwindigkeitskonstanten betrachtet werden. Die gemessenen Halbwertszeiten für Benzol und Chlorbenzol unter Normaldruck betragen 100 s und 330 s für den dünnen bzw. 300 s und 780 s für den dicken Silikonschlauch.

4.8.3.1 Vergleich von Gasphasen- und Flüssigphasenexperimenten zur Diffusion

An dieser Stelle ist es nützlich, die in Gasphasenexperimenten erhaltenen Daten mit solchen aus wäßriger Lösung zu vergleichen. PAULI (1999) findet als Verteilungskoeffizienten zwischen ungequollenem Silikon und Wasser für Benzol $K = 133$ und für MCB $K = 417$. Beide Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die zugehörigen Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW} für Benzol: 135, für Chlorbenzol: 690), was durchaus plausibel ist. Das bedeutet, daß das Edukt Chlorbenzol im 'Reaktionsmedium' Silikongummi um einen Faktor von rund 400 gegenüber dem Reaktionsmedium Grundwasser aufkonzentriert wird. Diese Aufkonzentrierung übertrifft bei weitem die Verringerung des Diffusionskoeffizienten in Silikon im Vergleich zu Wasser als Diffusionsmedium, so daß man von einem geringeren Transportwiderstand ($1/[D \cdot \Delta c]$) der Dechlorierung im Silikongummi im Vergleich zur (ungerührten) Wasserphase ausgehen kann. Allerdings sagt diese Abschätzung nichts

darüber aus, wie sich das polymere Medium auf die Sorptions-, Desorptions- und Reaktionsgeschwindigkeit an der Katalysatoroberfläche im Vergleich zum Lösungsmittel Wasser auswirkt. Große Unterschiede sind insbesondere für die Desorptionsgeschwindigkeit des hydrophilen Reaktionsproduktes Chlorwasserstoff zu erwarten. Die Halbwertszeiten für die Sorption aus intensiv gerührten wäßrigen Benzol- und MCB-Lösungen (je 30 ppm) betrugen bei den Messungen von PAULI (1999) 2 bis 3 min für Benzol und 3 bis 6 min für MCB mit dem dünnen Silikonschlauch bzw. 8 min (Benzol) und 11 min (MCB) für den dicken Silikonschlauch, wobei für letzteren die Sorptions- und Desorptionsmessungen gleiche Halbwertszeiten ergaben. Diese Halbwertszeiten sind nahezu identisch mit jenen der Gasphasenexperimente unter Normaldruck. Der Befund überrascht, weil trotz intensiven Rührens in der Wasserphase ein stärker ausgeprägter Filmeffekt als in der Gasphase erwartet wurde.

4.8.3.2 *Schlußfolgerungen zur Kinetik der Dechlorierung*

Um eine Aussage darüber treffen zu können, ob der Transportwiderstand oder der Reaktionswiderstand für den Gesamtprozeß der Dechlorierung geschwindigkeitsbestimmend ist, ist ein Vergleich von Halbwertszeiten der Transportvorgänge mit jenen der Reaktionskinetik der Dechlorierung an palladierten Silikonschläuchen sinnvoll. Der Konzentrationsverlauf für das Edukt MCB in der Wasserphase setzt sich aus einem steilen Abfall - der Sorptionsphase - gefolgt von einem langsamen Abfall - der Reaktionsphase - zusammen. Für ein typisches Dechlorierungsexperiment mit einem palladierten Silikonschlauch (1 mm Wandstärke) stehen z. B. 11 min 'Transporthalbwertszeit' ca. 120 min 'Reaktionshalbwertszeit' gegenüber (1,2 l Wasser, 50 ppm MCB, 50 cm Schlauch mit 0,7 Ma% Pd, vergleiche Abbildung 4.46). Die Halbwertszeit der Dechlorierung ergibt sich aus der Abnahme des MCB in der langsamen Reaktionsphase und der parallel dazu verlaufenden langsamen Zunahme der Benzolkonzentration. Für das oben beschriebene Experiment beträgt die schnelle MCB-Abnahme infolge Sorption ca. 60% der Ausgangskonzentration, d.h. der Silikonschlauch verfügt über ein hinreichend großes Sorptionspotential, um genügend MCB schnell zu binden. Wenn die chemische Reaktion im Schlauch schneller wäre als die Sorption, dürfte die 'Gesamthalbwertszeit' nur wenig größer als die 'Transporthalbwertszeit' sein. Tatsächlich aber wird das Gegenteil gefunden.

Die chemische Reaktion (einschließlich der Sorption und Desorption am Pd) ist um ca. eine Größenordnung langsamer als der An- und Abtransport der Kohlenwasserstoffe aus einer intensiv durchmischten Wasserphase durch die 1 mm dicke Silikonschicht.

Ähnliche Befunde ergeben sich aus Dechlorierungsversuchen mit palladisiertem Silikonschlauch, bei denen alle Reaktanten in der Gasphase vorlagen (vergleiche Kapitel 4.8.2).

Vergleichen wir nun die spezifische Aktivität der Metallkomponente Pd

- a) eingebettet in einen Silikonschlauch (0,7 Ma% Pd, im Rahmen dieser Arbeit präpariert),
- b) eingebettet in eine Silikonflachmembran (5 Ma% Pd, präpariert in der GKSS, Dr. D. Fritsch),
- c) in einem kommerziellen Pd/Al₂O₃-Trägerkatalysator (5 Ma% Pd)

für ein typisches Dechlorierungsexperiment mit MCB in wasserstoffgesättigter wäßriger Lösung. Da keine Daten über die Dispersität des Pd in den Katalysatoren zur Verfügung stehen, wird der Aktivitätsvergleich auf die eingesetzte Menge an Pd bezogen. Für das in Kapitel 4.1.3 beschriebene Experiment (vergleiche Abbildung 4.5; 2350 ml Wasser; 22,4 ppm MCB; 100 mg Pd/Al₂O₃) betrug die Halbwertszeit für MCB ca. 60 min. Als Maß für die spezifische Aktivität des Pd wird folgende Beziehung verwendet:

$$\text{Aktivität} = \frac{1}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Pd}}} \quad [\text{ml}/(\text{mg} \cdot \text{min})] \quad (4.11)$$

Die spezifische Aktivität des Pd auf Al₂O₃ betrug rund 8 ml/(mg · min) [1/60 x 2350/5], die des Pd im Silikonschlauch 0,3 ml/(mg · min) [1/120 x 1200/33] und in der Flachmembran 0,35 bis 1,7 ml/(mg · min) [1/60 x 635/30; 1/5 x 320/38; vergleiche z. B. Abbildungen 4.28 und 4.30].

Zusammenfassend werden die dargestellten Ergebnisse mit Blick auf den geringen Transportwiderstand von Silikonfilmen als ermutigend bewertet. Gleichzeitig weisen sie auf eine in der Mehrzahl der Fälle verringerte Reaktivität des Pd in der Silikonmatrix hin, verglichen mit konventionellen Trägern hoher Porosität und hoher spezifischer Oberfläche. Dafür werden zunächst drei mögliche Ursachen gesehen:

- a) geringere Dispersität des Pd im selbst präparierten Katalysator oder
- b) langsame Desorption des Reaktionsproduktes HCl von der Pd-Oberfläche in eine hydrophobe Umgebung
- c) geringe lokale Konzentration des 'Coreaktanten' H₂O am Katalysator.

Die geringe Halbwertszeit von 5 min in einem Dechlorierungsexperiment mit einer palladierten Flachmembran zeigt, daß unter optimalen Präparationsbedingungen durchaus hochaktive Palladiumcluster ($A = 1,7 \text{ ml}/(\text{mg} \cdot \text{min})$) in einer Silikonmatrix erzeugt werden können.

4.8.4 Messung der Permeation von Wasserstoff durch Silikongummi

BRANDRUP und IMMERGUT (1989) geben für die Permeation von Wasserstoff durch vulkanisierten Silikongummi mit 10% Additiv folgende Werte für die Löslichkeit S, den Diffusionskoeffizienten D und den Permeationskoeffizienten P an (Angaben auf 25°C umgerechnet):

$$S_{\text{H}_2} = 0,94 \cdot 10^{-6} \text{ ml}/(\text{ml} \cdot \text{Pa}),$$

$$D_{\text{H}_2} = 67 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$P_{\text{H}_2} = 5,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa}).$$

Das Produkt $P_{\text{H}_2} = S_{\text{H}_2} \cdot D_{\text{H}_2}$ ergibt allerdings $6,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa})$, statt, wie tabelliert, $5,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa})$.

Vergleicht man den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Silikon mit jenem in Wasser ($58 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 20°C), so zeigt sich, daß H₂ praktisch 'frei' diffundieren kann, d.h. das Polymer setzt der H₂-Diffusion keinen größeren Widerstand entgegen als ein flüssiges Lösungsmittel.

Für Permeationsmessungen wurden 20 cm Silikonschlauch ((1,4 x 0,2) mm) in einer verschlossenen Glasflasche plaziert und von einem wasserstoffhaltigen Medium so schnell durchströmt, daß während der Schlauchpassage keine signifikante Abreicherung des Wasserstoffs auftrat. Abbildung 4.54 zeigt die verwendete Versuchsanordnung.

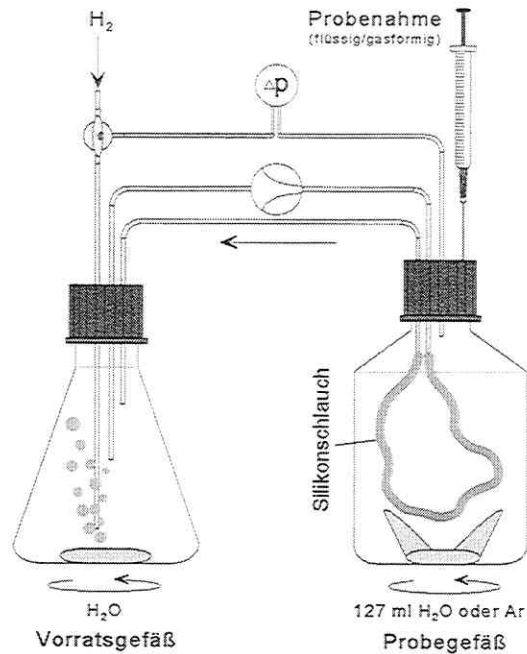


Abbildung 4.54: Versuchsanordnung für Permeationsmessungen durch THOMAPLAST®-Silikonschlauch in wäßrige Lösung und in Gasphasen

Es wurden zwei verschiedene Systeme untersucht:

- Der Schlauch wurde von einer mit Wasserstoff gesättigten wäßrigen Lösung durchströmt. Im Probegefäß befand sich Wasser, dessen H_2 -Konzentration gaschromatographisch gemessen wurde (GC/WLD).
- Der Schlauch wurde von gasförmigem Wasserstoff durchströmt. Im Probegefäß befand sich Argon, dessen H_2 -Konzentration ebenfalls gaschromatographisch bestimmt wurde (GC/WLD).

Die GC-Analysen wurden auf die H_2 -Konzentrationen der jeweiligen Vorratsgefäße ($c_{\text{relativ}} = 1$) normiert. Im Fall des argongefüllten Probegefäßes wurde zusätzlich der Differenzdruck zwischen Probegefäß und Wasserstoffschlauch gemessen.

In den Abbildungen 4.55 und 4.56 sind die Ergebnisse der Permeationsexperimente dargestellt.

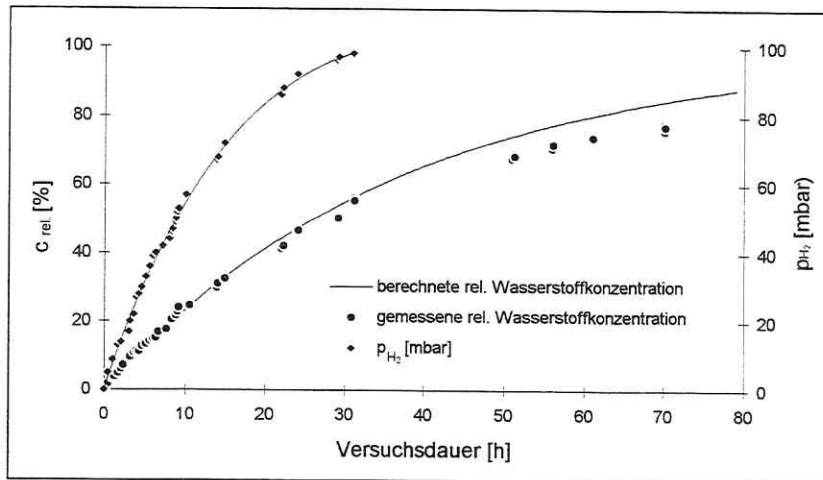


Abbildung 4.55: Permeation von Wasserstoff aus einer wasserstoffgesättigten Lösung durch THOMAPLAST®-Silikonschlauch ((1,4 x 0,2 x 200) mm) in Wasser (Pumprate durch den Schlauch 40 ml/min)

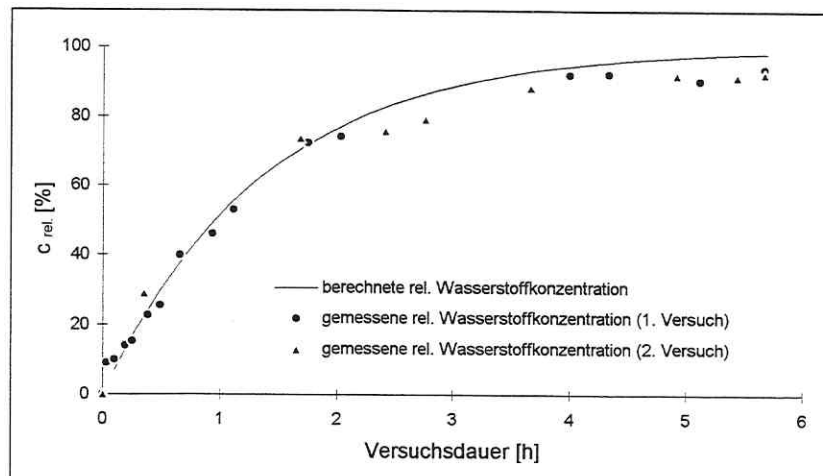


Abbildung 4.56: Permeation von gasförmigem Wasserstoff durch THOMAPLAST®-Silikonschlauch ((1,4 x 0,2 x 200) mm) in eine Argonatmosphäre

Der effektive Permeationskoeffizient P_{eff} kann direkt aus den Anfangssteigungen der Kurvenverläufe gemäß

$$P_{\text{eff}} = \dot{V} \cdot \frac{d}{A} \cdot \frac{1}{\Delta p} = V_{\text{Probegefäß}} \cdot \frac{dc}{dt} \cdot \frac{d}{A} \cdot \frac{1}{\Delta p(t)} \quad (4.12)$$

mit d (Wanddicke des Silikonschlauchs), A (mittlere Oberfläche des Silikonschlauchs, $A = \{A_{\text{außen}} - A_{\text{innen}}\} / \{\ln A_{\text{außen}} - \ln A_{\text{innen}}\} \approx \frac{1}{2} \cdot \{A_{\text{innen}} + A_{\text{außen}}\}$), $\dot{V}$ (Volumenstrom des permeierenden Wasserstoffs), dc/dt (zeitliche Änderung der Wasserstoffkonzentration im Probegefäß [ml/(ml·s)]) und Δp (Partialdruckdifferenz des Wasserstoffs zwischen Vorrats- und Probegefäß) entnommen werden.

Im wäßrigen System ergibt sich diese Partialdruckdifferenz aus den entsprechenden relativen Sättigungskonzentrationen gemäß $\Delta p(t) = 100 \text{ kPa} \cdot (1 - c_t/c_{\text{sätt}})$.

Die (einschränkende) Bezeichnung 'effektiver' Permeationskoeffizient ist deshalb notwendig, weil insbesondere bei kondensierten Phasen zusätzlich zum Diffusionswiderstand des Silikonschlauchs noch Filmeffekte an der inneren oder äußeren Schlauchoberfläche auftreten können, die die gemessenen Stofftransportraten verringern. In den durchgeführten Experimenten wurde versucht, die Auswirkungen dieser Filmeffekte durch intensives Rühren im Probegefäß (in Gasphasen wurde ein spezieller Flügelrührer verwendet, siehe Abbildung 4.54) und hohe Strömungsgeschwindigkeiten im Schlauch (80 cm/s) gering zu halten. Die Messungen waren gut reproduzierbar, wie man aus dem Vergleich von zwei unabhängigen Experimenten in Abbildung 4.56 ersehen kann.

Aus Abbildung 4.55 kann für das wäßrige System eine Anfangswasserstoffflußrate von $\dot{V}_{t=0} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$ entnommen werden. Daraus folgt nach Gleichung 4.12 ein effektiver Permeationskoeffizient $P_{\text{eff}} = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa})$.

Aus Abbildung 4.56 kann in analoger Weise für das Gasphasensystem eine Anfangswasserstoffflußrate von $\dot{V}_{t=0} = 0,95 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$ entnommen werden. Daraus ergibt sich ein Permeationskoeffizient von $P = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa})$. Da Filmeffekte in Gasphasensystemen jedoch keine signifikante Rolle spielen sollten, kann hier der Zusatz 'effektiv' unterbleiben. Der so gemessene Permeationskoeffizient liegt um einen Faktor 2,3 unter dem Literaturwert (BRANDRUP und IMMERGUT (1989)), was als akzeptable Übereinstimmung gelten kann.

Die Permeation von Wasserstoff durch denselben Silikonschlauch ist im Gasphasensystem etwa doppelt so schnell wie in wäßriger Lösung. Wenn man Filmeffekte in den wäßrigen Lösungen als Ursache für diesen Unterschied diskutieren möchte, muß man den Permeationskoeffizienten von Wasserstoff durch einen stagnierenden Wasserfilm abschätzen. Da die Diffusionskoeffizienten von H_2

in beiden Medien - Wasser und Silikon - nahezu gleich sind (siehe oben), ergibt sich der Unterschied aus den entsprechenden Löslichkeiten. Sie betragen 18 $\mu\text{l/ml}$ bzw. 94 $\mu\text{l/ml}$ bei 25°C und 100 kPa Wasserstoffpartialdruck. Der Silikonschlauch reichert also Wasserstoff um einen Faktor von etwa 5 gegenüber Wasser an. Demzufolge ist die Permeation von Wasserstoff in einer Silikonschicht um diesen Faktor schneller als in einem stagnierenden Wasserfilm. Betrachtet man nun Wasserfilme und Silikonschlauch als Reihenschaltung von drei Transportwiderständen, müßten die beiden Wasserfilme zusammen etwa $1/5$ mal so dick sein wie der Silikonschlauch (200 μm), um eine Absenkung des effektiven Permeationskoeffizienten um einen Faktor von 2 zu erklären. Da beide Wasserphasen im laminaren Bereich bewegt werden ($Re_{\text{innen}} \approx 900$), ist eine solche Annahme durchaus realistisch. Selbst für eine turbulente Rohrströmung im Silikonschlauch ($Re \geq 2300$) würde sich noch eine Dicke des Grenzfilms von $\delta \approx d_{\text{innen}} \cdot Re^{-1/2} \leq 20 \mu\text{m}$ ergeben.

Mit den sich aus den Anfangssteigungen der Graphen in den Abbildungen 4.55 und 4.56 ergebenden Permeationskoeffizienten lassen sich durch Integration von Gleichung 4.13 die vollständigen Kurvenverläufe berechnen.

$$\ln(1 - c_{\text{rel}}) = -k \cdot t \quad (4.13)$$

Diese folgen einer Kinetik erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstanten

$$k = \frac{P_{\text{eff}} \cdot \frac{A}{d} \cdot 10^5 \text{ Pa}}{c_{\text{sätt}} \cdot V_{\text{Probegefäß}}} \quad (4.14)$$

Die Sättigungskonzentration $c_{\text{sätt}}$ beträgt für Wasser als Zielmedium 1,6 mg/l (0,0192 ml $\text{H}_2/\text{ml H}_2\text{O}$) und für die Argonphase als Zielmedium 1 Nml H_2/ml Probegefäßvolumen. Daraus resultieren für $k_{\text{Gas}} = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ und für $k_{\text{Wasser}} = 202 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Die zugehörigen Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ für Wasserstoff betragen 0,95 h bzw. 26 h und stimmen sehr gut mit den gemessenen Halbwertszeiten überein (vergleiche Abbildungen 4.55 und 4.56).

Die Permeation von Wasserstoff aus einem Vorratsreservoir mit $p = 100 \text{ kPa}$ in eine Argonatmosphäre mit dem gleichen Anfangsdruck führt zu einer Druckerhöhung im Zielmedium (siehe Abbildung 4.56). Die Triebkraft dafür ist der Entropiegewinn bei der Mischung von zwei (oder mehr) reinen Gasen. Der Druckanstieg im Probegefäß

führt bei der Berechnung der Wasserstoffkonzentration aus den GC-Analysen zu einem systematischen Fehler, weil die Peakflächen nur die Zusammensetzung der Gasphase und nicht die absolute Wasserstoffkonzentration wiedergeben. Dieser Fehler ist für die Berechnung der Anfangssteigungen nicht signifikant (und wurde deshalb nicht korrigiert), erklärt aber die Lage der experimentell ermittelten relativen Wasserstoffkonzentrationen in Abbildung 4.56 unterhalb der berechneten Kurve.

PAULI (1999) beschreibt ähnliche Experimente zur Permeation von Wasserstoff durch gleichartigen Silikonschlauch, wie er in dieser Arbeit verwendet wurde. Ein methodischer Unterschied besteht darin, daß er im Probegefäß eine genau definierte Headspace-Phase (2 ml bis 4 ml) über der wäßrigen Lösung (115 ml) zuließ. Dadurch konnte die Wasserstoffkonzentration in einer Gasphase analysiert werden, womit die Direkteinspritzung von Wasser in den GC-Injektor vermieden wurde. Allerdings wird die Annahme zugrunde gelegt, daß die Gleichgewichtseinstellung zwischen Wasser- und Headspacephase im Vergleich zur Permeation durch den Schlauch schnell ist. Eine Rekalkulation des Permeationskoeffizienten unter Verwendung der Daten von PAULI ergibt $P_{\text{eff}} = (0,63 \pm 0,06) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa})$. Dieser Wert ist nur halb so groß wie der in der vorliegenden Arbeit ermittelte. Der Unterschied unterstreicht die Bedeutung von Filmeffekten bei Permeationsuntersuchungen in flüssigen Phasen.

Vor der Inbetriebnahme eines Hohlfasermembranmoduls in der Pilotanlage in Bitterfeld (siehe Kapitel 5) wurden Wasserstoff-Permeationsmessungen mit einem 60 m langen palladierten Silikonschlauch (ca. 1,3 Ma% Pd, $(4,2 \times 1) \text{ mm}$, $A_{\text{Schlauch, außen}} = 0,75 \text{ m}^2$) durchgeführt. Dafür wurde ein hochempfindlicher Schwebekörperströmungsmesser ('Rotameter') im H_2 -Strom vor dem Schlauchmodul verwendet. Das Modul befand sich bei diesen Messungen entweder in einem leeren oder in einem mit Wasser gefüllten Becherglas. Bei einem Wasserstoffdruck von 175 kPa im Silikonschlauch betrug der durch den Silikonschlauch permeierende H_2 -Strom ca. 20 Nml/min in Luft und ca. 5 Nml/min in Wasser.

Für die Berechnung der Permeationskoeffizienten wurden folgende Annahmen getroffen: Der Wasserstoffpartialdruck in der den Schlauch umgebenden Gasatmosphäre sei $p_{\text{H}_2} \ll 100 \text{ kPa}$; die Wasserphase sei bei 100 kPa mit Wasserstoff gesättigt. Aus diesen Annahmen folgt $\Delta p_{\text{H}_2} \approx 175 \text{ kPa}$ bzw. 75 kPa. Beide Annahmen

sind plausibel. Letztere Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß sich bereits nach wenigen Minuten blasenfreier H₂-Begasung des Wassers kleine Gasblasen auf der Schlauchoberfläche ausbildeten, was eine Wasserstoffübersättigung der Wasserphase anzeigte. Aus Gleichung 4.12 ergibt sich für den Permeationskoeffizienten von Wasserstoff in Luft:

$$P = \frac{20 \text{ ml}}{60 \text{ s}} \cdot \frac{0,1 \text{ cm}}{7500 \text{ cm}^2} \cdot \frac{1}{175 \text{ kPa}} = 2,5 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{Pa}}$$

und für den effektiven Permeationskoeffizienten in Wasser:

$$P_{\text{eff}} = \frac{5 \text{ ml}}{60 \text{ s}} \cdot \frac{0,1 \text{ cm}}{7500 \text{ cm}^2} \cdot \frac{1}{75 \text{ kPa}} = 1,5 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{Pa}}$$

Beide Werte stimmen ausgezeichnet mit den oben berechneten Permeationskoeffizienten für einen dünnen Silikonschlauch überein.

Welche Konsequenzen ergeben sich daraus für den Einsatz des Hohlfasermembranmoduls im Pilotreaktor (siehe Kapitel 5)? Einerseits soll jederzeit eine ausreichende Versorgung des Pd-Katalysators mit dem Reduktionsmittel Wasserstoff für die Hydrodechlorierungsreaktion sichergestellt werden. Bei einer angenommenen Permeationsrate von 20 Nml H₂/min und 20 ppm Monochlorbenzol im Grundwasser reicht der Wasserstoff für einen Grundwasserfluß von 4,6 l/min durch das Hohlfasermembranmodul aus. Eine so hohe Flußrate (etwa 30 s Verweilzeit im Reaktor) wird praktisch wahrscheinlich nicht erreicht. Die Stofftransportverhältnisse werden noch dadurch komplizierter, daß der Wasserstoff unter Reaktionsbedingungen nicht die gesamte Schlauchwand durch Diffusion überwinden muß, sondern schon im Schlauch abreagieren kann. Das heißt, daß der effektive Stofftransportwiderstand geringer sein wird als für die durchgeführten Laborexperimente ohne chemische Reaktion angenommen wurde.

Andererseits soll eine möglichst blasenfreie H₂-Begasung des Grundwassers im Schlauchmodul erfolgen, um ein nachgeschaltetes Flachmembranmodul ebenfalls mit gelöstem Wasserstoff zu versorgen. Bei einer Löslichkeit des Wasserstoffs von ca. 4 mg/l unter Aquiferbedingungen (200 kPa, 15°C) müßten mindestens 0,4 l

Grundwasser pro Minute das Modul durchströmen, um eine Übersättigung und damit Blasenbildung zu vermeiden.

Das Fenster, in dem beide Bedingungen erfüllt sind, gestattet eine Variation der Flußrate um mehr als eine Größenordnung. Darüber hinaus kann die Wasserstoffversorgung in bestimmten Grenzen über den H_2 -Vordruck gesteuert werden.

Die oben beschriebenen Abschätzungen dienen dem Ziel, den Arbeitsbereich und die Grenzen des entwickelten Membranmoduls zu erkunden. Die bevorstehenden Experimente in der Pilotanlage in Bitterfeld (siehe Kapitel 5) werden Prüfstein für die Richtigkeit dieser Überlegungen sein.

4.9 Elektrochemisch-katalytischer Reaktor der 'Mobilen Testeinheit'

Auf den im Labormaßstab durchgeführten Untersuchungen zur Pd-katalysierten CKW-Reduktion aufbauend, wurde im Rahmen des SAFIRA-Projektes ein elektrokatalytischer Reaktor konzipiert, welcher nach einer Testphase im Labor in einer 'Mobilen Testeinheit' am Modellstandort Bitterfeld betrieben wurde.

Das Ziel des SAFIRA-Projektes ist es, Technologien und Methoden zu entwickeln und bereitzustellen, mit denen modellhaft an einer großflächigen Grundwasserbelastung mit komplexem Schadstoffgemisch der Einsatz von in-situ-Sanierungsverfahren demonstriert werden kann. Dazu wurde ein Aquifer im Raum Bitterfeld als geeignetes Versuchsobjekt ausgewählt. Im Projektverbund SAFIRA sollen verschiedene Verfahrenskonzepte parallel entwickelt, getestet und anschließend bewertet werden. Die Verfahren umfassen neben der katalytischen Dehalogenierung von CKWs deren mikrobiologischen Abbau (anaerob und aerob) und die Adsorption an Aktivkohle in Kombination mit Biofilmbildung. An diesem Projekt sind Arbeitsgruppen des UFZ sowie der Universitäten Tübingen, Stuttgart, Dresden, Halle, Leipzig und Berlin beteiligt.

Als erster Schritt zur Umsetzung des SAFIRA-Verbundvorhabens erfolgten umfangreiche Laboruntersuchungen (WEIß et al. (1997)). Danach folgte als nächster Schritt, vor der Errichtung einer unterirdischen Pilotanlage zur in-situ-Grundwasser-sanierung, eine Maßstabsvergrößerung der bisher im Labor durchgeführten Experimente. In Abbildung 4.57 ist die 'Mobile Testeinheit' im Zusammenhang mit einem

schematischen geologischen Schnitt des sich im Abstrom des ehemaligen Chemiekombinates befindlichen Modellstandortes dargestellt.

Am Standort wurde ein Brunnen abgeteuft, aus dem aus ca. 20 m Tiefe Grundwasser ohne Kontakt mit Luftsauerstoff in einen Vorratsbehälter gefördert. Von dort aus werden fünf Versuchsreaktoren parallel mit kontaminiertem Grundwasser versorgt, wobei die Grundwasserqualität beibehalten wird (Vermeidung von Stripp- und Ausgasungseffekten) (Weiß et al. (1998)).

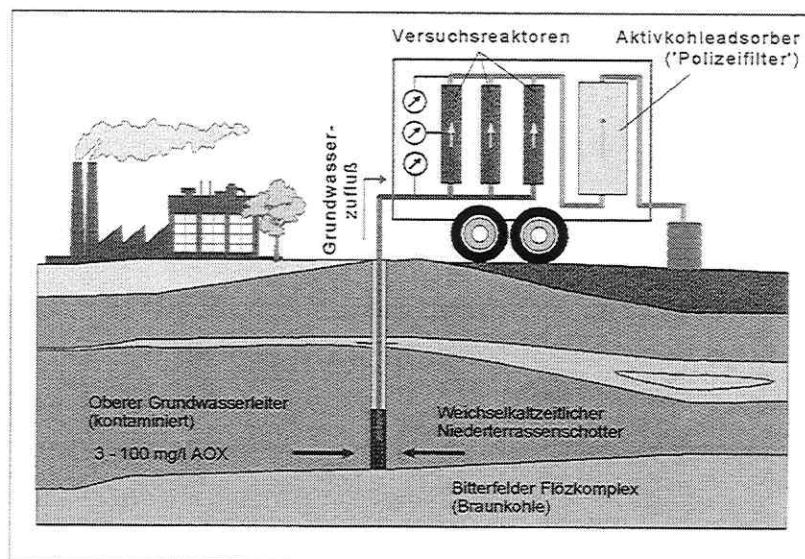


Abbildung 4.57: Skizze des Querschnitts durch den Grundwasserleiter mit 'Mobiler Testeinheit'

4.9.1 Laboruntersuchungen im 20-l-Reaktor

Die Funktion des 20-l-Reaktors wurde vor seinem Einsatz in der 'Mobilen Testeinheit' in Bitterfeld im Laborversuch getestet. Die Bereitstellung der MCB-Lösung erfolgte dabei aus einem 2,5-l-Vorratsgefäß (1,1 g MCB/2,5 l). Das Gesamtvolumen des Versuchsaufbaus betrug 20,5 l. Der Reaktor wurde vor Versuchsbeginn mit einer Elektrolytlösung (300 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ destilliertes Wasser) gefüllt. Mittels einer Schlauchpumpe konnte die Versuchslösung unter Einbeziehung des Vorratsgefäßes im Kreislauf gepumpt werden. Der Volumenstrom betrug 4 l/h.

Da die Sorption des Chlorbenzols an der palladierten Aktivkohleschüttung eine analytische Verfolgung der Dechlorierung über c_{MCB} verhinderte, wurde allein die Chloridkonzentration als Maß dafür genutzt. Zusätzlich wurden nach Abschluß des

Experimentes Mischproben aus unterschiedlichen Horizonten der Pd-Kontaktschüttung extrahiert und deren MCB- und Benzolbeladung bestimmt.

Der erste Abschnitt des Experimentes diente lediglich zur Beladung des Pd-Kontaktes mit MCB. Dazu wurde die Versuchslösung im Kreislauf gepumpt. Nach ca. 5 h war kein MCB mehr am Reaktorauslauf detektierbar. Um eine höhere MCB-Beladung der Aktivkohle zu erreichen, wurden nochmals 1100 mg MCB im Vorratsbehälter gelöst. Nach weiteren 5 h Pumpzeit war wiederum am Reaktorauslauf kein MCB mehr nachweisbar. Im anschließenden zweiten Versuchsabschnitt wurde mit der Wasserelektrolyse zur H_2 -Bereitstellung begonnen. Die Zellspannung betrug 5 V. In Abbildung 4.58 sind die zeitlichen Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten am Reaktorausgang (ermittelt mit Hilfe einer Tetracon 96-Elektrode und eines Multi-Lab P5 der Firma WTW), der Elektrolysestromstärke und der Chloridkonzentration der Versuchslösung dargestellt. Ein Vergleich des Bruttostromes mit der Leitfähigkeit des Wassers in der Bulkphase unterstreicht, daß sich in Elektrodennähe offenbar im Verlauf der Reaktion eine erhöhte Leitfähigkeit einstellt.

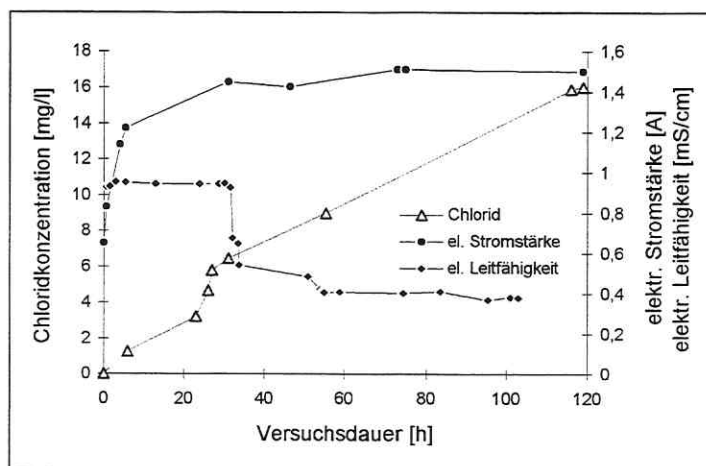


Abbildung 4.58: Elektrische Leitfähigkeit und Chloridkonzentration der Versuchslösung sowie elektrische Stromstärke beim Betrieb des 20-l-Reaktors im Labor ($V = 20,5$ l; $m_{Pd-Kontakt} \approx 700$ g; $m_{Graphit} \approx 6000$ g; $m_{MCB} = 2 \cdot 1100$ mg; $U = 5$ V)

Die Chloridkonzentration der Versuchslösung betrug nach Beendigung des Experimentes 33,5 mg/l. Eine mögliche Chloridfreisetzung aus der Katodenraumschüttung wurde separat untersucht und konnte ausgeschlossen werden. Damit ergab sich ein

MCB-Reduktionsgrad von ca. 90%. Die verbleibenden ca. 10% des zu Versuchsbeginn organisch am MCB gebundenen Chlorids wurden wahrscheinlich entweder aufgrund der Kreislaufführung der Versuchslösung anodisch zu Chlor (Hypochlorit) oxidiert oder waren noch als MCB an der Aktivkohle sorbiert. Die Analysen von Extrakten verschiedener Aktivkohleproben ergaben jedoch nur sehr geringe MCB-Mengen. Da auch Benzol als Reduktionsprodukt nicht annähernd quantitativ im Verhältnis zum MCB-Reduktionsgrad extrahiert wurde, bestehen Zweifel an der vollständigen Extrahierbarkeit der Benzole, zumindest mit der angewandten Extraktionsmethode. Die Extraktionen von je 5 g Probe wurde mit Ultraschallunterstützung in 3 Stufen durchgeführt: 2 x 20 ml Methanol und 1 x 5 ml Ethanol, Zusatz von 2 ml n-Hexan (mit 30 ppm Toluol als internem Standard) zu den vereinigten Extrakten und Zusatz von 10 ml destilliertem Wasser zur Phasenbildung.

Mit zunehmendem pH-Wert-Gradienten zwischen Anolyt und Katolyt war ein Anstieg der elektrischen Stromstärke von anfangs 0,7 A auf 1,5 A zu beobachten, der eventuell auf den Beitrag von Protonen zur elektrischen Leitfähigkeit zurückgeführt werden kann. Der Abfall der elektrischen Leitfähigkeit in der Lösung außerhalb des Reaktors nach ca. 30 h geht mit einer Verringerung der Sulfatkonzentration um ca. 25% einher. Aus welchem Grund dies nach 30 h Betriebszeit geschah und in welche Produkte Sulfat überführt (ausgefällt?) wurde, konnte nicht aufgeklärt werden. Sulfid dürfte als Reduktionsprodukt auszuschließen sein, da keine Vergiftung des Katalysators erfolgte.

Untersuchung der elektrochemischen Chlorbildung

Die anodische Oxidation von Chlorid zu Chlor ist eine unerwünschte, aber unvermeidliche Nebenreaktion bei der Elektrolyse von chloridhaltigem Wasser. Ihr Umfang ist sowohl vom Anodenmaterial, das heißt dessen Überspannung für Sauerstoff bzw. Chlor, als auch von der Chloridkonzentration der Elektrolytlösung abhängig. Das anodisch erzeugte Chlor disproportioniert teilweise zu Chlorid und Hypochlorit. In dem verwendeten Fließmodus werden Chlor und Hypochlorit anschließend an der Katode wieder zu Chlorid reduziert. Das Ausmaß der Chloridoxidation wurde im 20-l-Reaktor für zwei verschiedene Chloridkonzentrationen untersucht (PAULI (1999)). Danach wurden bei einer Cl^- -Konzentration von 1 g/l maximal 30% und bei 100 mg/l Cl^- bis zu 5% des Stromflusses zur Chloridoxidation

verbraucht. Für die Cl^- -Konzentration von 1 g/l war der Anteil des parasitären Stromflusses nahezu unabhängig von der Stromdichte ($2,4 \text{ V} < U < 5,8 \text{ V}$; $0,6 \text{ A} < I < 2,5 \text{ A}$). Bei geringer Cl^- -Konzentration (100 mg/l Cl^- + 1 g/l Na_2SO_4) sank dieser Anteil mit zunehmender Stromdichte von 5% bei 0,5 A ($U = 3,5 \text{ V}$) auf 1,7% bei 2,2 A ($U = 8 \text{ V}$). Dies könnte auf eine Diffusionslimitierung des Chlorid-antransportes zurückzuführen sein.

Bei keiner der getesteten Elektrolysebedingungen wurden am Ausgang des Reaktors Chlor oder Hypochlorit nachgewiesen. Offenbar ist ihre katodische Reduktion schnell genug, um einen Durchbruch zu verhindern.

Um zu untersuchen, ob beim Zusammentreffen von oxidativ an der Anode entstehendem, reaktiven Chlor mit Kohlenwasserstoffen eine Chlorierung (z. B. Neubildung von Chlorbenzol aus Benzol) stattfindet, wurde eine wäßrige Lösung (ca. 22 l) mit 300 mg/l Cl^- und 2,5 mg/l Benzol versetzt und unter Elektrolysebedingungen 70 h im Reaktor behandelt (Kreislauffahrweise). Obwohl dabei ca. 75% des eingesetzten Chlorids, basierend auf dem Ergebnis des vorangegangenen Experimentes zu erwarten, mindestens einmal oxidiert wurden, konnte keinerlei MCB detektiert werden.

Untersuchung zur Entstehung von H_2O_2

Der nach der Passage des Anodenraumes in der Versuchslösung gelöste Sauerstoff wird im Elektrographitbett katodisch reduziert. Dabei ist als Intermediat der O_2 -Reduktion prinzipiell die unerwünschte Bildung von H_2O_2 möglich. Nach RAJESHWAR und IBANEZ (1997) ist H_2O_2 das erste Produkt der katodischen Reduktion von gelöstem O_2 .



Wasserstoffperoxid und seine Zerfallsprodukte könnten als Oxidationsmittel für MCB wirken. Um die Möglichkeit eines oxidativen MCB-Abbaus im Katodenraum bewerten zu können, mußte die Bildung von H_2O_2 näher untersucht werden. Dazu wurde ein Elektrolyseexperiment mit Bitterfelder Grundwasser als Elektrolyt, einer Elektrographitkatode und einer Pt-Anode in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchgeführt. Nach 48 h Wasserelektrolyse (10 V, 450 mA) unter Beobachtung starker O_2 - und H_2 -Bildung wurde die Elektrolytlösung zum H_2O_2 -Nachweis mit wäßriger TiO^{2+} -Lösung

versetzt (Methode nach LANGE und VEJDĚLEK (1987)). Das Titanylkation reagiert in Anwesenheit von H_2O_2 zum Peroxotitanylkation (TiO_2^{2+}) mit einem sehr empfindlichen Farbumschlag (Orangefärbung) der Lösung. Ein derartiger Farbumschlag konnte in der Versuchslösung nicht nachgewiesen und somit die Bildung von H_2O_2 an dem verwendeten Elektrographit nahezu ausgeschlossen werden.

4.9.2 Bestimmung der Sorptionskoeffizienten für MCB und Benzol an palladierter Aktivkohle

Die Sorptionsuntersuchungen verfolgten das Ziel, das Sorptionspotential des Katalysators, der in der mobilen Testeinheit verwendet wurde, abzuschätzen. Es war nicht Gegenstand der Arbeit, die komplexen Phänomene der reversiblen und irreversiblen Sorption von aromatischen Verbindungen an Aktivkohle im Detail zu beschreiben.

Zur Bestimmung der Sorptionskoeffizienten von MCB und Benzol aus wässriger Lösung an palladierter Aktivkohle kamen zwei Methoden zum Einsatz. Zum einen wurde das Sorptionsgleichgewicht zwischen Pd/Aktivkohle und destilliertem Wasser für MCB und Benzol jeweils im Konzentrationsbereich 10 ppm bis 30 ppm analysiert. Dazu wurden 2,6 g Pd/Aktivkohle und 1,16 l destilliertes Wasser 7 d in einem Überkopfschüttler intensiv durchmischt.

Die Bestimmung der MCB- und Benzolkonzentrationen der Lösungen erfolgte gaschromatographisch. Die aus den Konzentrationsabnahmen ermittelten Sorptionsisothermen sind in Abbildung 4.59 dargestellt. Die Sorptionskoeffizienten K_d betragen für Benzol im Konzentrationsbereich 1 ppm bis 8 ppm 3000 ml/g bis 1000 ml/g und für MCB im Konzentrationsbereich 0,2 ppm bis 0,5 ppm ca. $2 \cdot 10^4$ ml/g.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden Bitterfelder Grundwasser und destilliertes Wasser (mit je 50 ppm MCB und Benzol)

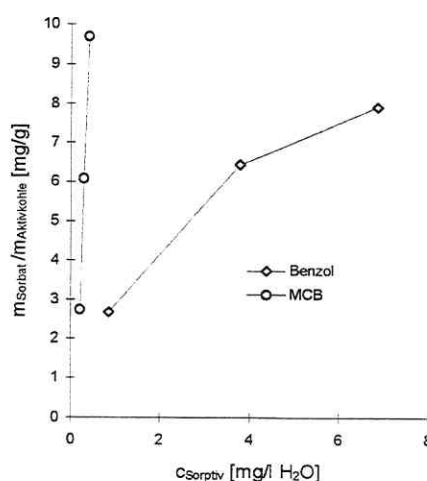


Abbildung 4.59:

Sorptionsisothermen für MCB und Benzol an palladierter Aktivkohle

mit unterschiedlichen Mengen an palladisierter Aktivkohle versetzt und die zeitlichen Verläufe der Konzentrationen an MCB und Benzol in diesen Lösungen über 7 Tage hinweg analysiert. Die mit Grundwasser als Lösungsmittel gemessenen Sorptionskoeffizienten sind rund 25% kleiner als jene mit destilliertem Wasser. Im Konzentrationsbereich von 10 ppm bis 30 ppm Benzol wurde mit destilliertem Wasser ein K_d von (1380 ± 210) ml/g und mit Grundwasser ein K_d von (1090 ± 520) ml/g ermittelt. Für MCB im Gleichgewichtskonzentrationsbereich von 2 ppm bis 20 ppm ergab sich mit destilliertem Wasser ein $K_d = (9900 \pm 4200)$ ml/g und mit Grundwasser $K_d = (7200 \pm 3300)$ ml/g.

Die Sorptionskoeffizienten aus beiden Versuchsreihen stimmen hinreichend gut überein und sollten zur groben Abschätzung der MCB- und Benzolsorption an der Pd-Kontaktschüttung im elektrochemischen Reaktor ausreichend sein.

4.9.3 Betrieb des elektrochemisch-katalytischen Reaktors in der „Mobilen Testeinheit“ in Bitterfeld

Die Erfahrungen, die beim erfolgreichen Test des 20-l-Reaktors unter Laborbedingungen gesammelt wurden, dienten als Grundlage für die Erprobung des Reaktors unter Feldbedingungen in der „Mobilen Testeinheit“ in Bitterfeld.

Im Unterschied zur Reaktorkonfiguration während der Laboruntersuchungen wurde die Elektrographitschüttung für den Einsatz in der 'Mobilen Testeinheit' mit Eisenspänen vermischt. Die Eisenspäne dienten als 'Vorsichtsmaßnahme', um eventuell mit dem Grundwasserstrom transportierten oder im Katodenraum entstehenden sulfidischen Schwefel zu binden (siehe Kapitel 4.6).

Die bisherige Betriebsdauer des Reaktors muß, bedingt durch Variation des Betriebsregimes und Änderungen im apparativen Aufbau, in mehrere Versuchsperioden unterteilt werden.

4.9.3.1 Erste Versuchsperiode (1. bis 63. Versuchstag)

Am 9. März 1998 wurde der Reaktor in Bitterfeld mit einem Grundwasservolumenstrom von 1,28 l/h (Zellspannung 5 V, Stromstärke 1 A) in Betrieb genommen. Dies entspricht einer mittleren Verweilzeit des Grundwassers in der Kontaktschicht ($\rho_{\text{Schüttung}} = 0,33 \text{ kg/l}$, $\varepsilon \approx 0,75$) von ca. 75 min bzw. einer Kontaktbelastung von

0,6 v/(v · h) ($V_{\text{Schüttung}} = 8,5 \text{ l}$). Die Konzentrationsverläufe für Chlorbenzol und Benzol vom 1. bis zum 180. Versuchstag sind in Abbildung 4.60 dargestellt.

Bis etwa zum 50. Betriebstag wurden weder für Chlorbenzol noch für Benzol signifikante Konzentrationen am Reaktorausgang gefunden (Eliminierungsrate > 99,5%). Dies allein sagt jedoch noch nichts über chemische Reaktionen aus, da beide Verbindungen an der Aktivkohle sorbiert werden.

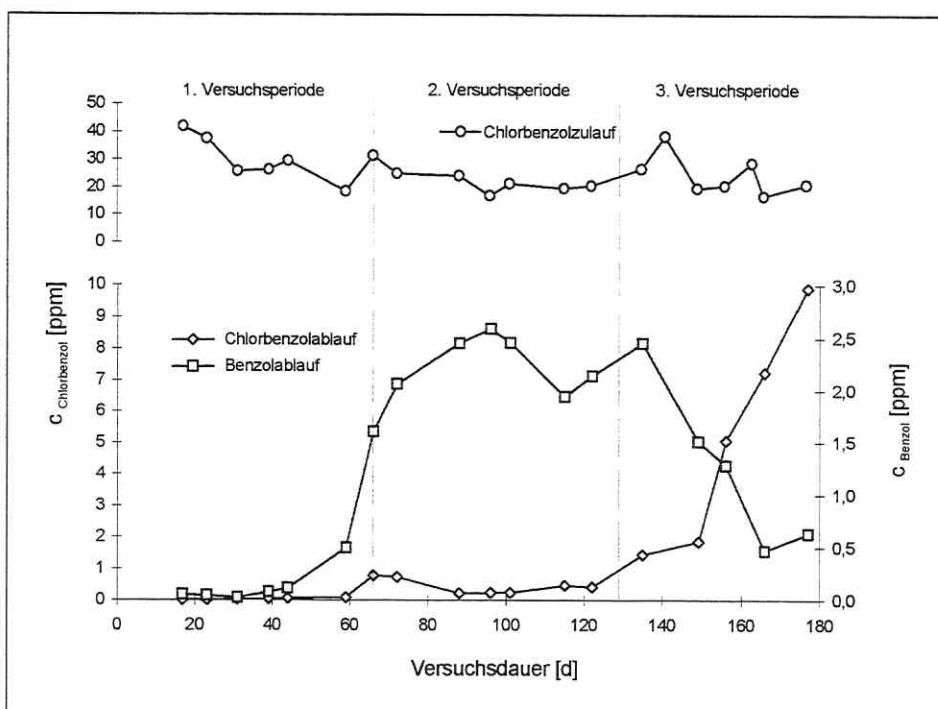


Abbildung 4.60: Chlorbenzol- und Benzolkonzentrationsverläufe am Reaktorzu- und -ablauf

Ab Betriebstag 59 trat Benzol als eindeutiger Beleg für die reduktive Dechlorierung von MCB am Reaktorausgang auf. Allerdings repräsentierte die Benzolkonzentration über den gesamten Versuchszeitraum nur einen geringen Teil des eliminierten Chlorbenzols.

Die Extraktion und eine Aktivitätsuntersuchung des verwendeten Palladiumkontaktes sollten weitere Informationen über das Reaktionsgeschehen liefern. Dafür wurden am 64. Tag Proben aus den Horizonten 0 bis 5 cm (Probe A) und 15 bis 20 cm (Probe B) Schüttungstiefe sowie eine Elektrographitprobe entnommen. Bei der Öffnung des Reaktors war erkennbar, daß die dem Elektrographitbett zugemischten

Eisenspäne vorrangig im unteren, sauren Bereich des Katodenraumeinlaufs in Lösung gingen. Mit steigendem pH-Wert, d. h. mit zunehmender Verweilzeit des Grundwassers im Katodenraum, wurde das Eisen als Oxidhydrat oder Hydroxid wieder ausgefällt und lagerte sich im gesamten Katodenraum des Reaktors ab. Diese Ablagerungen könnten eine negative Wirkung auf die Aktivität und Langzeitstabilität des Palladiumkontaktes gehabt haben. Ursprünglich wurde erwartet, daß das katodische Potential den Prozeß der Eisenkorrosion stark verzögern würde. Voluminöse, rotbraune Ablagerungen selbst in den Abflußleitungen des Reaktors ließen deutlich erkennen, daß die Verockerung den Palladiumkontakt bereits durchdrungen hatte. Deshalb sollte die Eisenschüttung als Präventivmaßnahme zur Schwefelbindung besser vor als im elektrokatalytischen Reaktor positioniert werden. In keinem Falle würde diese Eisenschüttung jedoch gegen die Wirkung von Sulfid schützen, das eventuell durch mikrobielle Sulfatreduktion innerhalb der Kontaktschüttung gebildet wird. Weiterhin wurden bei der Inspektion des Reaktors Salzablagerungen, vor allem CaCO_3 , an der aktiven Diaphragmaoberfläche beobachtet, die wahrscheinlich den elektrischen (und hydraulischen) Widerstand des Diaphragmas erhöht hatten. Die Ausfällung von Carbonaten im Reaktor ist nur bei Störung der regulären Betriebsbedingungen, unter denen in weiten Teilen des Reaktors ein saures Milieu herrschen sollte (Ursache: Reihenschaltung von Anoden- und Katodenraum), zu verstehen (siehe Kapitel 4.9.4.3).

Aktivitätstests und Extraktion von Palladiumkontakt im Labor

Je 5 g des feuchten Palladiumkontaktes (entsprechend 2,6 g Trockensubstanz) wurden in Batchversuchen auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. Die ermittelten Konzentrationsverläufe für Benzol und MCB sind in Abbildung 4.61 dargestellt. Die Aktivitätstests fanden unter Standardbedingungen ($C_{0, \text{MCB}} = 30 \text{ ppm}$, $V_L = 1,2 \text{ l}$ H_2 -gesättigtes destilliertes Wasser) statt. Beide Katalysatorproben besaßen noch eine signifikante Dechlorierungsaktivität. Die Halbwertszeiten für die Reduktion von MCB an den gebrauchten Katalysatorproben ($\tau_{1/2, \text{Probe A}} \approx 1,1$ und $\tau_{1/2, \text{Probe B}} \approx 2,4 \text{ h}$) wiesen auf einen leichten Aktivitätsverlust im Vergleich zum unbenutzten Pd-Kontakt ($\tau_{1/2} \leq 1 \text{ h}$) hin. Ein Aktivitätsverlust der Anstromprobe (Probe B) war angesichts der beobachteten Verockerung nicht überraschend. Aus der Chloridbestimmung folgten Dechlorierungsgrade von 87% bzw. 77% (Probe A bzw. B), was

mit den gaschromatographisch bestimmten Eliminierungsraten von MCB (einschließlich Sorption) von 94% und 85% relativ gut übereinstimmte. Die Restkonzentrationen an nicht umgesetztem MCB in diesen Experimenten waren vermutlich auf Wasserstofflimitation zurückzuführen.

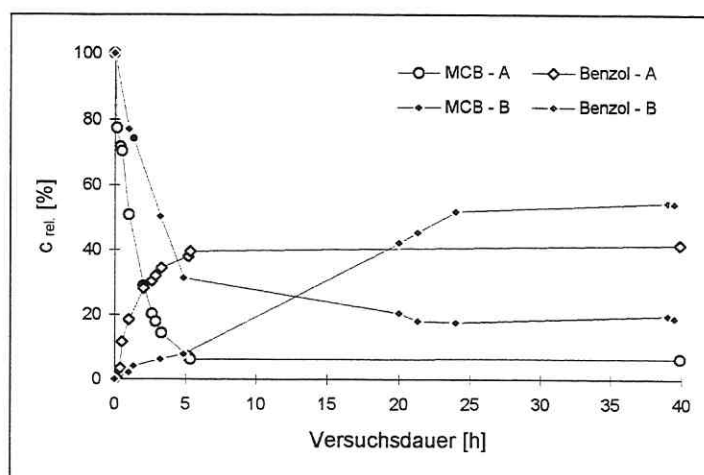


Abbildung 4.61: Konzentrationsverläufe von MCB und Benzol bei Pd-Aktivitätsuntersuchungen an Proben von gebrauchtem Pd-Kontakt des Reaktors nach 64 Tagen Betriebsdauer ($V_{\text{Lösung}} = 1,2 \text{ l}$, $c_{0, \text{MCB}} = 30 \text{ ppm}$), (A = Probe aus den oberen 5 cm der Pd-Kontaktschüttung, B = Probe aus 15 - 20 cm Tiefe)

Für die Extraktion des Aktivkohlekontakts und des Elektrographits wurden verschiedene Prozeduren getestet:

- die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff bei 65 °C am Rückfluß,
- die ultraschall-unterstützte Extraktion mit CS_2 und Methanol bei 25 °C,
- die 'Accelerated Solvent Extraction' (ASE 200 der Firma DIONEX) und
- Kombinationen dieser Extraktionsverfahren.

Die mehrstufige Methanolextraktion bei 120 bar und 150 °C mit Hilfe der ASE erwies sich im vorliegenden Fall als das effektivste Verfahren (höchste Extraktionsausbeuten), obwohl die drastischen Extraktionsbedingungen gerade für katalytisch aktive Proben die Gefahr unerwünschter chemischer Reaktionen in sich bergen. Neben den erwarteten Verbindungen MCB und Benzol enthielten die ASE-Extrakte Cyclohexan und Spuren von n-Hexan, Phenol und Chlorphenolen. Im Extrakt des Elektrographits konnten nur vernachlässigbar geringe Produktmengen gefunden werden.

Benzol war in allen Proben Hauptkomponente. Folgende Produktverhältnisse wurden gefunden: Benzol : Cyclohexan : Chlorbenzol = 1 : 0,37 : 0,53 im unteren Teil (Anstrombereich) der Pd-Kontaktschicht und 1 : 0,23 : 0,08 im oberen Teil (Abstrombereich), wobei die Kohlenwasserstoffkonzentration in der Abstromprobe nur ca. 10% jener in der Anstromprobe betrug. Das Konzentrationsgefälle in der Aktivkohleschüttung entlang der Strömungsrichtung des Grundwassers ist plausibel. Eine Bilanzierung der extrahierbaren Verbindungen ergab ca. 5,9 g Benzol plus Cyclohexan und 1,6 g MCB, entsprechend 13,3% bzw. 2,5% der zugelaufenen Menge an MCB (64 g). Daraus folgt ein Bilanzdefizit von ca. 85%, das bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Es wurde als Hinweis auf mikrobiologische Metabolisierung des Benzols und/oder Chlorbenzols als Folge- oder Parallelreaktion zur katalytischen Hydrodechlorierung gewertet. Inwieweit der anodisch erzeugte, gelöste Sauerstoff katodisch reduziert wurde oder am Pd-Kontakt mit Wasserstoff rekombinierte, ist nicht untersucht worden. Es konnte nicht ausgeschlossen werden, daß im Reaktor aerobe Bereiche existierten, in denen relativ schnelle mikrobiologische Umsetzungen stattfinden konnten. Da anodisch stets die starken Bakterizide Chlor und Hypochlorit erzeugt wurden, sollten biotische Umsetzungen erst nach deren vollständiger Reduktion, also im oberen Teil des Katodenraums und im Aktivkohlebett, möglich gewesen sein. Um Gewißheit über die Existenz einer mikrobiellen Besiedlung des Reaktors zu erhalten, wurden Keimzahlbestimmungen an verschiedenen Feststoffproben durchgeführt (Sektion Umweltmikrobiologie des UFZ). Danach lagen sowohl im Elektrographit als auch in der Aktivkohle erhöhte Keimzahlen vor. Dieser Befund stützte die Vermutung über eine mikrobielle Komponente des Benzol- und/oder MCB-Abbaus.

4.9.3.2 Zweite Versuchsperiode (64. bis 128. Versuchstag)

Die MCB-Eliminierung war ab dem 64. Versuchstag mit mehr als 98% der $C_{\text{MCB, Zulauf}}$ weiterhin nahezu vollständig. Die Benzolkonzentration im Ablauf stellte sich auf ca. 2,5 ppm ein und entsprach damit ca. 18 % der zuströmenden MCB-Konzentration. Nach 128 Betriebstagen fand eine zweite Inspektion des Reaktors statt, welcher eine Verstopfung am Reaktorauslaß durch nicht näher charakterisierten Schlamm vorausgegangen war. Die gesamte Katodenraumfüllung wurde prophylaktisch ausgebaut, mit Grundwasser gespült und wieder eingebaut.

Aktivitätstest und Extraktion von Palladiumkontakt im Labor

Der Aktivitätstest einer Katalysatorprobe aus dem Anstrombereich der Pd-Kontaktschüttung zeigte im Laborexperiment unter Standardbedingungen eine weitere Aktivitätsabnahme ($\tau_{\frac{1}{2}, \text{ MCB}} \approx 4 \text{ h}$, MCB-Reduktionsgrad ca. 90 % nach 35 h).

Die Extraktion des Pd-Kontaktes ergab für den Anstrombereich Massenverhältnisse von Benzol : Cyclohexan : Chlorbenzol = 1 : 0,5 : 17 und für den Abstrombereich 1 : 0,15 : 1,15 ($c_{\text{Benzol, Abstrom}} = 3 \cdot c_{\text{Benzol, Anstrom}}$). Im Unterschied zur Beladung des Pd-Kontaktes nach 64 Betriebstagen war nach 128 Betriebstagen nicht Benzol, sondern unumgesetztes MCB Hauptkomponente des Extraktes.

Die Bilanzierung der Zuflüsse, Abflüsse und Aktivkohleextrakte bis zum 128. Versuchstag ergab 103 g MCB im Reaktorzulauf und 7,9 g MCB im Extrakt (7,7%) sowie 3,6 g Benzol im Extrakt (5,0%) und 4,5 g Benzol im Reaktorablauf (6,3%). Die verbleibende MCB-Bilanzlücke von ca. 81% bezogen auf $m_{\text{MCB, Zulauf}}$ wurde wiederum mikrobiologischen Umsetzungen und - zu einem geringeren Teil - abiotischen Oxidationsreaktionen im Anodenraum zugeschrieben. In der folgenden Betriebszeit mußte eine fortschreitende Verschlechterung der MCB-Eliminierungsrate, gekoppelt mit einer Verringerung der Benzolkonzentration im Auslauf, beobachtet werden. Beides deutete auf eine zunehmende Katalysatordeaktivierung hin. Die Parallelität zwischen der Abnahme der Benzolkonzentration und der Zunahme der MCB-Konzentration im Reaktorabfluß könnte als Hinweis darauf interpretiert werden, daß die katalytische Dechlorierung einem mikrobiologischen Angriff auf den aromatischen Ring des MCBs vorgeschaltet ist. Andere Befunde (siehe unten) favorisieren jedoch einen direkten mikrobiologischen Angriff auf das MCB ohne den Umweg über Benzol.

Die These über mikrobielle Aktivität im Katodenraum konnte durch ein weiteres Experiment gestützt werden: Eine O_2 -gesättigte Nährlösung ($c_{0, \text{ MCB}} = 30 \text{ ppm}$; $V_L = 1 \text{ l}$) wurde im Batchversuch mit wenigen mg der flockigen Ablagerungen aus dem Reaktorauslauf inkubiert. Nach 3 Tagen Kontakt war in der Lösung kein MCB mehr nachweisbar. Allerdings konnten keine Metabolite des mikrobiologischen MCB-Abbaus durch GC-MS- (Methylenchlorid-Extrakt) und HPLC-Analysen nachgewiesen werden. Der niedrige AOX-Wert der Lösung ($126 \mu\text{g/l}$ entsprechen 1,4% $c_{0, \text{ MCB}}$) belegte jedoch eine nahezu vollständige MCB-Dechlorierung. In einem ähnlichen Batchexperiment mit Leitungswasser an Stelle von chloridreicher Nährlösung wurde

nach 7 Tagen ebenfalls die vollständige MCB-Eliminierung, gekoppelt mit der Wiederfindung von 85% des organisch gebundenen Chlors als Chlorid (AOX-Wert: 112 µg/l) analysiert. UV-spektroskopische Untersuchungen der Lösung zeigten eine deutliche pH-Wert-Abhängigkeit des Spektrums. Die Extinktion im Wellenlängenbereich um 200 nm nahm mit steigendem pH-Wert (6 bis 11) zu, was als Hinweis auf funktionalisierte Kohlenwasserstoffe, z. B. oligomere Phenole, interpretiert werden kann.

4.9.3.3 Dritte Versuchsperiode (129. bis 180. Versuchstag)

Nach rund 6 Monaten Betriebszeit wurde der erste Langzeitversuch des Reaktors in der mobilen Testeinheit beendet. Der Reaktor wurde demontiert und auf betriebsbedingte Veränderungen hin untersucht. Dabei wurden wiederum Salzablagerungen auf dem Diaphragma, besonders stark im unteren, weniger intensiv durchströmten Bereich, gefunden (siehe Abbildung 4.62).

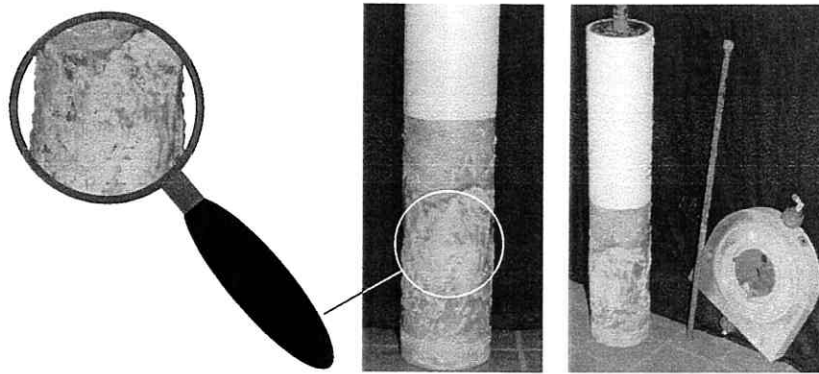


Abbildung 4.62: Salzablagerungen auf der Diaphragmaoberfläche (Anolytseite)

Da im Anodenraum unter regulären Betriebsbedingungen stets ein saures Milieu herrschen sollte, unter denen keine Carbonatablagerungen auftreten dürften, wurde als deren Ursache eine lokale Alkalisierung während aufgetretener Betriebsstörungen (z. B. Verstopfung) vermutet. Ein alkalischer Bereich an der Diaphragmaoberfläche könnte auftreten, wenn der untere Bereich des Katodenbettes unzu-

reichend durchströmt wurde. Im mit Teflon beschichteten, elektrochemisch passiven, oberen Bereich des Diaphragmas waren keinerlei Ablagerungen erkennbar.

Aktivitätstests des Palladiumkontakts im Labor

In Abbildung 4.63 sind die MCB-Konzentrationsverläufe von Testexperimenten zur katalytischen Aktivität mit Katalysatorproben aus unterschiedlichen Schichten der Pd-Kontaktschüttung dargestellt. Sie zeigen eine weitgehende Desaktivierung des Pd-Kontaktes. Um mögliche Ablagerungen auf dem Pd-Kontakt zu entfernen, wurde dieser mehrmals mit verdünnter Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen. Die Waschprozedur erhöhte die Sorptionsaktivität der Aktivkohle ($K_{d, \text{MCB}} \approx 10^3 \text{ ml/g}$, im Vergleich zu $K_{d, \text{MCB}} \approx 10^4 \text{ ml/g}$ für frische Aktivkohle), regenerierte jedoch nicht ihre katalytische Aktivität.

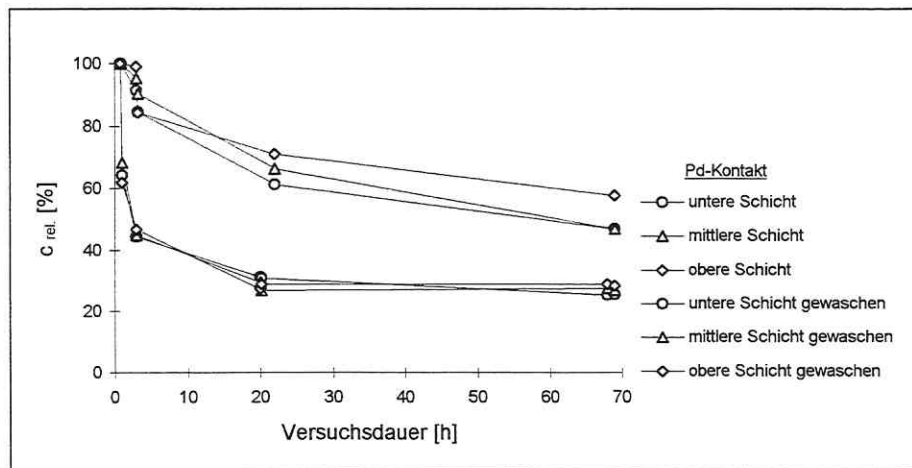


Abbildung 4.63: Konzentrationsverläufe von MCB bei Aktivitätsuntersuchungen an Proben von verockerter und mit HCl gewaschenem Pd-Kontakt aus unterschiedlichen Schichten der Schüttung des Reaktors nach 180 Tagen Betriebsdauer

Eine Pd-Bestimmung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ergab identische Pd-Gehalte für eine gewaschene Probe aus dem Reaktor und eine ungebrauchte Referenzprobe, so daß Pd-Verluste als Ursache der Katalysatordeaktivierung ausgeschlossen werden können. Abbildung 4.64 zeigt den Verlauf der MCB-Eliminierungsrate über der Betriebszeit für die ersten drei Betriebsperioden dieses Langzeitversuches.

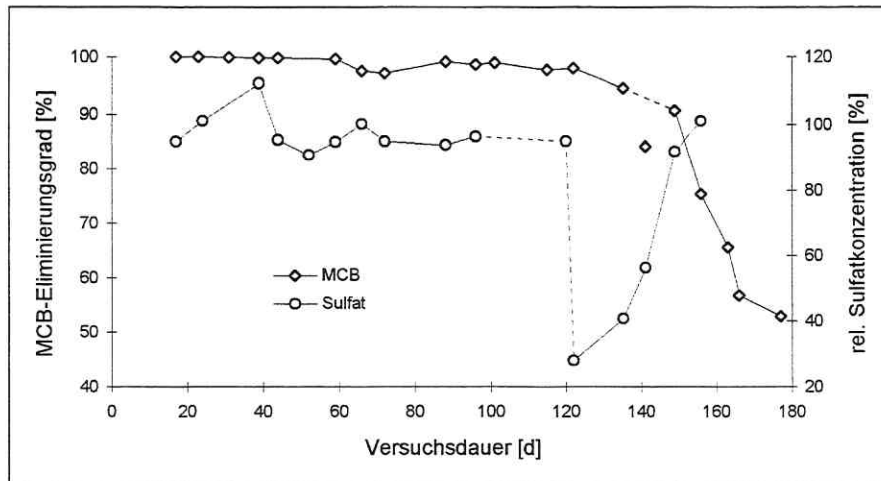


Abbildung 4.64: Eliminierungsrate für Chlorbenzol im elektrokatalytischen Reaktor und relative Sulfatkonzentration am Reaktorauslauf

Einen Hinweis auf die mögliche Ursache für den Leistungsabfall des Reaktors nach 120 Betriebstagen entnehmen wir Analysen der anorganischen Grundwasserbestandteile, die routinemäßig in Abständen von 1 bis 4 Wochen durchgeführt wurden. Am 121. Versuchstag wurde ein drastischer Abfall der Sulfatkonzentration von 800 mg/l im Zulauf auf 220 mg/l im Reaktorablauf festgestellt (siehe Abbildung 4.64). Unter normalen Betriebsbedingungen waren dagegen die Zu- und Ablaufkonzentrationen mit Differenzen von lediglich $\pm 5\%$ nahezu identisch. Eventuell hatte mikrobielle Sulfatreduktion zur Bildung von reduzierten Schwefelverbindungen geführt. Der Aktivitätsverlust der Pd-Kontaktschüttung als Antwort auf die Katalysatorvergiftung wurde wegen der Pufferwirkung der Aktivkohle nur verzögert beobachtet. Über den Eintritt der plötzlichen Sulfatreduktion kann nur spekuliert werden. Eine mögliche Erklärung könnten mikrobiologische Phänomene sein, die im Zusammenhang mit dem Ausbleiben der Zufuhr von gelöstem Sauerstoff in den Katodenraum während einer längeren Unterbrechung des Grundwasserflusses durch den Reaktor infolge Verstopfung stehen. Während dieser Zeit lief die Elektrolyse und damit die Wasserstoffproduktion weiter, so daß ausreichend Reduktionsmittel, aber kein Sauerstoff zur Verfügung stand. Eine andere Ursache für die Katalysatordesaktivierung könnte das Aufwachsen eines Biofilms gewesen sein.

Auswertung der AOX-Bestimmungen

Nachdem sich die Hinweise auf mikrobiologische Aktivität im elektrokatalytischen Reaktor verdichtet hatten, wurden ab dem 140. Betriebstag (3. Versuchsperiode) AOX-Bestimmungen der Anolytlösungen und des Reaktorauslaufs durchgeführt. Tabelle 4.4 zeigt eine Zusammenstellung dieser Daten.

Tabelle 4.4: Vergleich von Chlorbenzolkonzentrationen und AOX-Werten während der 3. Versuchsperiode (Angaben in mg/l)

Versuchstag (vor Reaktorumbau)	Chlorbenzol im		AOX (als % von Cl_{MCB}) im	
	Zulauf	Ablauf	Anolyt	Reaktorablauf
140	38,4	6,1	8,6 (71)	6,5 (340)
163	28,7	9,9	9,3 (103)	4,1 (130)
170	16,7	7,2	7,0 (133)	4,5 (200)
177	21,0	9,9	3,6 (55)	2,7 (86)

Die AOX-Werte der Anolytlösungen streuen in einem weiten Bereich und sind schwer verständlich. Relativwerte >100% bedeuten, daß im Anodenraum eine Chlorierung organischer Verbindungen stattgefunden hat; umgekehrt bedeuten Relativwerte <100% eine oxidative Dechlorierung. Beides erscheint in diesem Umfang unwahrscheinlich. Die Anolytprobe mit dem höchsten AOX-Gehalt (9,3 mg/l) wurde durch Strippen mit Stickstoff von leicht flüchtigen Verbindungen (einschließlich MCB) befreit. Der danach verbleibende AOX-Gehalt (2,3 mg/l) ist wahrscheinlich polaren Verbindungen zuzuordnen, die erst im Anodenraum gebildet wurden. Die Spannweite der AOX-Werte im Reaktorauslauf reicht von 86% bis 340% der gaschromatographisch bestimmten MCB-Konzentrationen. Relativwerte <100% dürften an dieser Stelle nicht auftreten. In der Tendenz deuten die AOX-Werte im Reaktorauslauf auf weitere CKWs neben MCB hin (z. B. Chlorphenole), welche jedoch nicht nachgewiesen werden konnten.

4.9.3.4 Apparative Änderungen am Reaktoraufbau

Um alle in den ersten drei Versuchsperioden gewonnenen Erfahrungen effektiv umsetzen zu können, ging dem Neustart des Reaktors in der 'Mobilen Testeinheit' eine Laborphase zur Optimierungen der Reaktorkonfiguration voraus.

Nach der Regenerierung der Reaktoreinbauten, vor allem des salzbeladenen Diaphragmas, wurden Untersuchungen zur Aufklärung der Strömungsverhältnisse im

Reaktor durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß das Diaphragma dem Grundwasser keinen ausreichenden Strömungswiderstand bot, um Querströmungen auszuschließen. Teile des Grundwasserstromes passierten so den Anodenraum nur bis zur Höhe der Teflonbeschichtung des Diaphragmas. Durch diese Kurzschlußströmungen wurde die Ausbildung von pH-Wert-Gradienten, insbesondere die Alkalisierung des Katolyten im unteren, weniger durchströmten Bereich des Elektrographitbettes, verstärkt.

Die Barrierewirkung des Diaphragmas sollte mindestens dem Strömungswiderstand der Katodenraumschüttung entsprechen, um das gewünschte Strömungsregime - eine Reihenschaltung von Anoden- und Katodenraum - zu gewährleisten. Dafür mußte entweder der Strömungswiderstand der Katodenraumschüttung verringert oder der Strömungswiderstand des Diaphragmas unter Beibehaltung seiner Ionenleitfähigkeit erhöht werden. Als zusätzliche Barriere wurde eine kationenleitende Membran aus Nafion (Nafion 450, Firma Berghof, Filtrations- und Anlagentechnik GmbH & Co. KG) auf die vorhandene Membran aus porösem PE aufgebunden und an der Stoßfuge mit Silikon verklebt. Damit konnten Querströmungen vollständig unterbunden werden, wobei nur eine geringe Erhöhung des elektrischen Widerstands der Elektrolysezelle (Stromfluß 1 A bei 5 V) zu verzeichnen war.

Auf die Einbringung von Eisen als Schwefelfänger wurde wegen der beobachteten schnellen Eisenkorrosion im weiteren Betrieb verzichtet.

4.9.3.5 Vierte Versuchsperiode (1. bis 65. Versuchstag nach Umbau)

Wegen der Neubefüllung des Reaktors mit Elektrographit und unbenutztem Pd-Kontakt wird die Zählung der Betriebstage im Feldversuch erneut mit eins begonnen. Der Grundwasserstrom betrug 1,9 l/h. Nach vier Tagen Reaktorspülung wurde die Wasserelektrolyse eingeschaltet (5 V/1 A). In Abbildung 4.65 ist der MCB-Eliminierungsgrad ($100\% \cdot [1 - \{C_{\text{MCB, Ablauf}} / C_{\text{MCB, Zulauf}}\}]$) in der 4. bis 6. Versuchsperiode dargestellt. Die hohe Chlorbenzolkonzentration im Reaktorablauf zu Beginn der 4. Versuchsperiode (45%) zeigt, daß das Rückhaltepotential der Aktivkohleschüttung (ohne Elektrolyse) relativ gering war, was durchaus mit den in Laborexperimenten für frische Aktivkohle gemessenen Sorptionskoeffizienten übereinstimmt. Nach dem Start der Elektrolyse wurde MCB zu 90% eliminiert. Zu diesem Zeitpunkt sollte der biotische Beitrag zur MCB-Eliminierungsrate noch gering sein, weil

während der Spülphase anoxische Bedingungen im Reaktor geherrscht haben. Die Eliminierung von MCB ist in dieser Phase vollständig auf abiotische, elektrochemische oder katalytische, Reaktionen zurückzuführen.

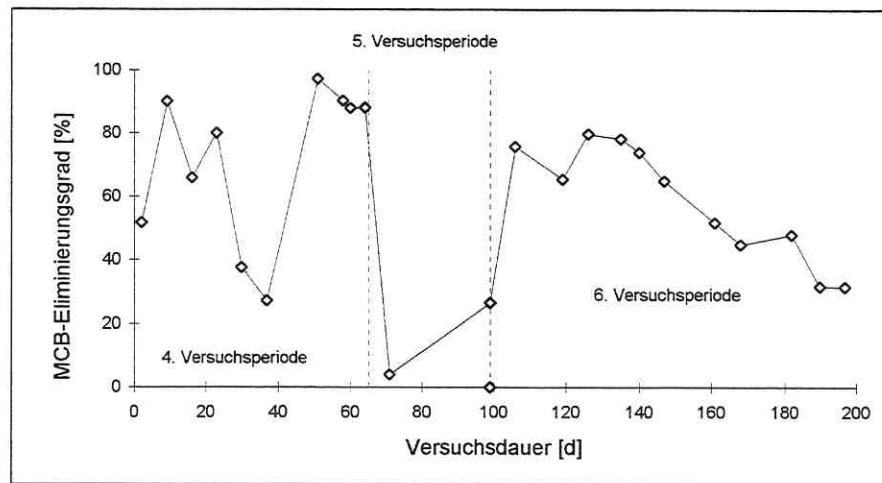


Abbildung 4.65: Chlorbenzoleliminierung im elektrokatalytischen Reaktor, 4. bis 6. Versuchsperiode

Benzol wird erst mit einer Verzögerung von einigen Tagen im Reaktorauslauf gefunden. Seine maximale Konzentration von 1,5 ppm liegt ebenso wie in den vorangegangenen Versuchsperioden weit unter der stöchiometrischen Konzentration, die für die Hydrodechlorierung des Chlorbenzols zu erwarten wäre.

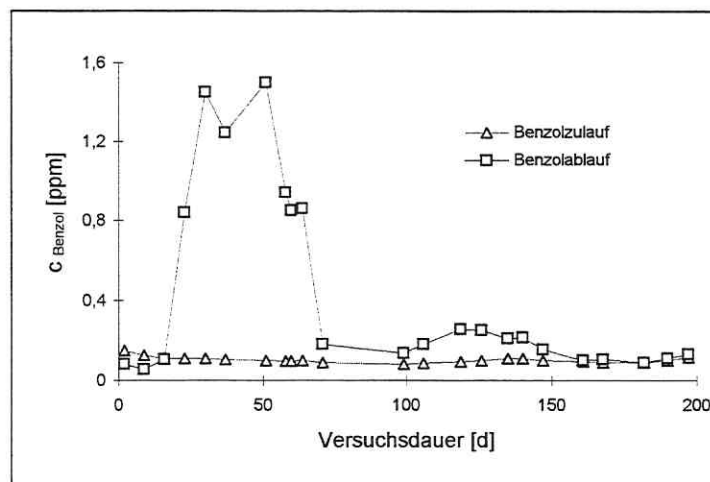


Abbildung 4.66: Benzolkonzentrationsverläufe im Reaktorzu- und -ablauf in der 4. bis 6. Versuchsperiode

Zwischen dem 23. und 38. Betriebstag wurde ein deutlicher Rückgang der MCB-Eliminierungsrate auf 30% bis 40% beobachtet. Nach dem 51. Betriebstag stieg sie ohne erkennbaren Grund erneut auf Werte zwischen 90% und 99% an. Im gleichen Zeitraum fiel die Benzolkonzentration im Auslauf von 1,5 ppm auf 0,2 ppm (Abbildung 4.66). Abbildung 4.67 zeigt die Verläufe der MCB-Konzentration am Reaktorzu- und -ablauf.

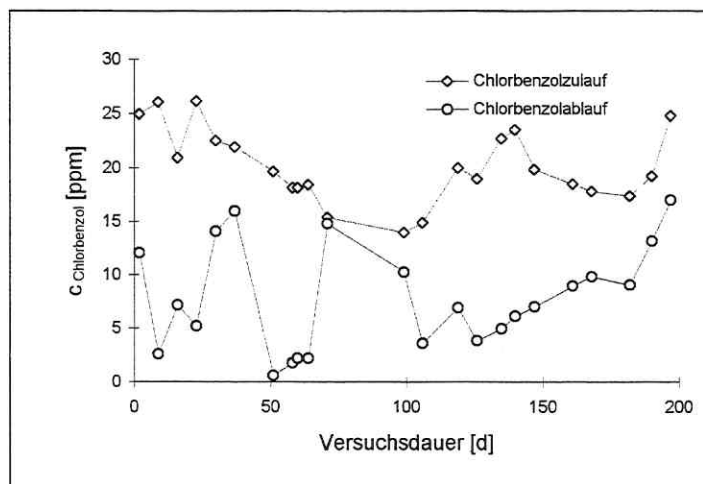


Abbildung 4.67: MCB-Konzentrationsverläufe im Reaktorzu- und -ablauf der 4. bis 6. Versuchsperiode

Die fehlende Korrelation zwischen Chlorbenzoleliminierung und Benzolbildung spricht für einen weiteren Abbauweg, zusätzlich zur reinen Hydrodechlorierung.

Insbesondere der steile Anstieg der MCB-Eliminierungsrate nach dem 51. Betriebstag spricht gegen eine reine Sorption an der Aktivkohle als dominantem Eliminierungsprozeß. Es gibt keinen plausiblen Grund für einen plötzlichen Anstieg des Sorptionspotentials. Wohl aber ist der Beginn aerober mikrobiologischer Prozesse denkbar.

4.9.3.6 Fünfte Versuchsperiode (66. bis 99. Versuchstag nach Umbau)

Ob der Pd-Kontakt neuerlich von Mikroorganismen besiedelt war, sollte durch den Ausbau der Katalysatorschicht (Aktivkohle ist prädestiniert als Träger der Mikrobiologie) ermittelt werden. Vor der Entfernung der Pd-Kontaktschüttung wurde zur Bestimmung der Grundwasserströmungsverhältnisse im Reaktor ein Tracerversuch durchgeführt.

Tracerversuch

Als Tracer wurde Eisen(II)-sulfat verwendet. Diese Verbindung war nicht im Grundwasser enthalten, ist nicht toxisch (nicht humantoxisch und für die Mikrobiologie vor Ort nicht giftig), vergiftet den Pd-Kontakt nicht und wird nicht an der Aktivkohle sorbiert. Auch sollten Fe^{2+} -Ionen unter Grundwasserbedingungen nicht zu Fe^{3+} oxidiert werden, das als Hydroxid ausfallen würde. Die FeSO_4 -Lösung (5 g FeSO_4 in 80 ml Wasser) wurde durch Schleifendosierung (1 m Schlauch) innerhalb von 2,5 min in den Anodenraum des Reaktors gespült. Am Reaktorauslauf sind danach im Abstand von 0,5 h Proben entnommen worden. Die Konzentration von Fe^{2+} in diesen Proben wurde UV-spektroskopisch nach dessen Oxidation zu Fe^{3+} mit H_2O_2 und Komplexierung mit Rhodanid gemessen. Die Absorption des Rhodanidkomplexes wurde bei $\lambda = 460 \text{ nm}$ gemessen und um einen Beitrag der Lichtstreuung zur Extinktion in leicht getrübbten Proben ($A_{700\text{nm}}$) korrigiert (Abbildung 4.68).

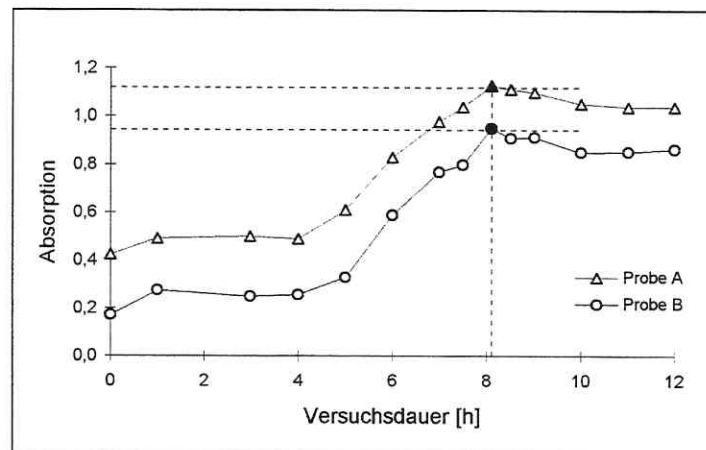


Abbildung 4.68: Absorptionen der Proben bei $\lambda=460 \text{ nm}$ (Probe A) und durch Subtraktion der Absorption bei $\lambda=700 \text{ nm}$ korrigierte Absorptionen bei $\lambda=460 \text{ nm}$ (Probe B)

Der erste Nachweis des Tracers am Reaktorausgang erfolgte nach ca. 5 h. Nach 8 h erreichte die Eisenkonzentration am Reaktorausgang ein breites Maximum. Die mittlere Verweilzeit des Grundwassers betrug bei dem eingestellten Volumenstrom von 1,9 l/h und einem Wasservolumen von ca. 20 l im Reaktor rund 10,5 h. Da nach 12 h Beobachtungszeit die Probenahme abgebrochen wurde, ist eine vollständige Auswertung der Tracerkurve nicht möglich. Die wesentliche Erkenntnis aus diesem Experiment besteht in der Gewißheit, daß nach Modifizierung der Membran keine

signifikanten Kurzschlußströmungen durch den Elektrolysereaktor mehr auftreten. Die Breite der Durchbruchskurve drückt ein hohes Maß an Rückvermischung beim Reaktordurchgang aus, was in Anbetracht der Reaktorgeometrie und der geringen Strömungsgeschwindigkeiten nicht anders zu erwarten war.

Das primäre Ziel der fünften Versuchsperiode war es nicht, lange stabile Betriebsperioden zu realisieren. Vielmehr sollten Erkenntnisse über unterschiedliche Betriebsregimes gewonnen werden. Deshalb wurde am 65. Betriebstag trotz noch relativ hoher MCB-Eliminierungsrate der Pd-Kontakt ausgebaut und durch eine Kiesfüllung (Korngröße: 5 bis 15 mm) ersetzt. Der entnommene Katalysator zeigte in Labortests keine Hydrodechlorierungsaktivität mehr. Bei Ansäuerung des Pd-Kontaktes wurde H_2S freigesetzt.

Die erste Analyse des Reaktorablaufs nach Entfernung des Pd-Kontakts ergab am 71. Versuchstag den vollständigen MCB-Durchbruch (Zulauf: 15,4 ppm, Ablauf: 14,8 ppm). Dieser Befund läßt sich mit dem Wegfallen sowohl des Adsorbers als auch des Trägers für die mikrobiologische Aktivität erklären. Träger der biologischen Aktivität war offenbar ausschließlich das Aktivkohlebett (2 l Volumen) und nicht der elektrochemisch aktive Katodenraum (6 l Volumen). Dies ist plausibel, da zumindest Teile des Katodenraums extreme Milieubedingungen aufwiesen (Anwesenheit von Hypochlorit, $\text{pH} \leq 3$). Gleichzeitig belegen diese Ergebnisse, daß die anodische Oxidation keinen wesentlichen Beitrag zur Chlorbenzoleliminierung leistet.

In der folgenden Betriebszeit (77. bis 99. Betriebstag) wurde ein leichter Anstieg der Eliminierungsrate beobachtet, der wahrscheinlich auf eine zunehmende mikrobielle Besiedlung des Kiesbettes zurückzuführen ist.

Es ist mehr von akademischem als von praktischem Interesse, daß auch ohne Pd-Kontakt die Benzolkonzentration im Auslauf signifikant über jener im Zulauf lag (Ablauf: 0,18 ppm bis 0,14 ppm, Zulauf: $0,09 \text{ ppm} \pm 0,01 \text{ ppm}$). Dies könnte auf einen kleinen Anteil an direkter elektrochemischer Hydrodechlorierung an der Graphitkatode hindeuten.

Auswertung der AOX-Messungen in der 4. und 5. Versuchsperiode

In Tabelle 4.5 sind einige Chlorbenzolkonzentrationen und AOX-Werte aus der 4. und 5. Versuchsperiode zusammengefaßt. Die AOX-Werte am Ausgang des Anodenraums sind annähernd konstant ($9,2 \text{ mg/l} \pm 0,5 \text{ mg/l}$). Sie korrelieren nicht

mit der fallenden Tendenz der Chlorbenzolkonzentration im Zulauf (26 mg/l bis 15 mg/l), und sie liegen stets signifikant (um 1,5 mg/l bis 4,5 mg/l) über der Konzentration an gebundenem Chlor des MCB. Die Möglichkeit der anodischen Chlorierung organischer Verbindungen in Gegenwart hoher Chloridkonzentrationen ist bekannt (siehe Kapitel 4.9.2). Es stellt sich jedoch die Frage, welche Verbindungen chloriert worden sind, da das Chlorbenzol selbst im Anodenraum nicht umgesetzt wurde (vergleiche Tab. 4.5, 71. und 77. Versuchstag). Auch mit dem Anteil an hochmolekularem DOC von wenigen mg/l, wie er häufig in Grundwässern auftritt, sind diese AOX-Werte von bis zu 4,5 mg/l schwerlich zu erklären.

Tabelle 4.5: Vergleich von Chlorbenzolkonzentrationen und AOX-Werten während der 4. und 5. Versuchsperiode (Angaben in mg/l)

Versuchstag (nach Umbau)	Chlorbenzol		AOX (AOX – Cl _{MCB})	
	Zulauf	Ablauf	Anolyt	Ablauf
16	20,9	7,15	8,7 (2,1)	n.b.
23	26,2	5,2	9,8 (1,6)	2,7 (1,1)
30	22,5	14,1	9,7 (2,6)	6,8 (2,3)
37	21,9	16,0	9,0 (2,1)	8,0 (2,9)
51	19,6	0,6	8,9 (2,7)	1,0 (0,8)
58	18,2	1,8	9,7 (3,9)	1,7 (1,1)
64	18,5	2,2	9,5 (3,7)	3,0 (2,3)
71	15,4	14,8	9,3 (4,5)	9,2 (4,5)
77	14,9	16,1	8,2 (3,5)	8,3 (3,2)

Analog zum Anolyt enthält der Reaktorablauf einen AOX-Überschuß über den Gehalt an gebundenem Chlor des unumgesetzten Chlorbenzols hinaus (0,8 bis 4,5 mg/l). Dieser Überschuß war um so kleiner, je effektiver die Dechlorierung arbeitete (51. und 58. Versuchstag). Das heißt, die neu erzeugten CKWs wurden, zumindest teilweise, ebenfalls katalytisch hydrodechloriert.

Die Aufklärung der Verbindungsklasse, der dieser AOX-Gehalt zuzuordnen ist, stellt eine wichtige Aufgabe zukünftiger Arbeiten dar.

4.9.3.7 Sechste Versuchsperiode (100. bis 197. Versuchstag nach Umbau)

Um die Arbeitshypothese weiter abzusichern, wurde der ausgebaute Pd-Kontakt zusammen mit der deaktivierten Kontaktcharge der ersten drei Versuchsperioden (insgesamt 1400 g) nach zusätzlicher Vergiftung mit Schwefelwasserstoff im Labor

am 99. Betriebstag erneut in den Reaktor eingebaut und der Versuch unter gleichen Bedingungen fortgesetzt. Bereits bei der nächsten Probenahme am 106. Betriebstag konnte ein vermutlich sorptionsbedingter Anstieg der MCB-Eliminierungsrate auf 76% festgestellt werden. Leider traten in der Folge erneut Verstopfungen des Reaktorausgangs ($d_i = 0,6 \text{ cm}$) durch Kohlepartikel und Schlammaustrag auf, welche zu Reinigungsarbeiten zwangen. Als Verstopfung wurde bereits ein Druckanstieg um 10 kPa bezeichnet, da die Anodenraumentgasung nur mit einer Wassersäule von 1 m Höhe abgesichert war. Die Elektrographitschüttung und der vergiftete Pd-Kontakt wurden ausgebaut und mit gereinigtem Grundwasser gewaschen. Nach dem Wiedereinbau am 114. Betriebstag wurde die Anodenraumentgasung geschlossen, so daß auch der gasförmige Sauerstoff durch den Reaktor transportiert wurde. Dies geschah mit der Absicht, eine höhere Betriebssicherheit im 'elektrochemisch-biologischen' Regime zu erzielen.

Der pH-Wert des Grundwassers wurde durch die elektrochemische Behandlung in der Regel nur wenig verändert. Einem mittleren pH-Wert des Zulaufs von $6,46 \pm 0,18$ stand ein Ablaufwert von $6,13 \pm 0,23$ in der 4. und 5. Versuchsperiode gegenüber. Nach Wiedereinbau des vergifteten Kontaktes trat eine Tendenzumkehr ein. Der pH-Wert des ablaufenden Grundwassers lag um 0,3 bis 0,5 Einheiten über dem des Zulaufs.

Tabelle 4.6: Vergleich von Chlorbenzolkonzentrationen und AOX-Werten während der 6. Versuchsperiode (Angaben in mg/l)

Versuchstag (nach Umbau)	Chlorbenzol		AOX (AOX – Cl_{MCB})		
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Anolyt	Ablauf
127	18,96	3,85	6,97 (1,09)	7,85	1,71 (0,52)
135	22,73	4,95	8,12 (1,07)	-	1,47 (-0,06)
140	23,56	6,12	8,0 (0,7)	-	-
147	19,87	6,98	-	7,92	3,47 (1,31)
161	18,51	8,94	7,52 (1,78)	8,18	4,92 (2,15)
168	17,84	9,83	7,69 (2,15)	7,97	4,71 (1,66)

Der Reaktorzulauf enthielt durchschnittlich ca. 1,4 mg/l mehr AOX, als die MCB-Konzentration des Reaktorzulaufs repräsentierte. Dieser Wert der AOX-Konzentration weist darauf hin, daß im zulaufenden Grundwasser neben MCB weitere chlorierte Verbindungen in signifikanten Konzentrationen enthalten waren. Die geringen

Konzentrationen der mit Headspaceanalysen des Reaktorzulaufs neben MCB erfaßten flüchtigen CKWs (z. B. 1,4-DCB und TCE) können diesen 'AOX-Überschuß' nicht erklären. Die Diskussion des 'AOX-Überschusses' setzt jedoch voraus, daß die beiden Analysenmethoden (Headspace-GC und AOX-Bestimmung) konsistente Werte liefern. Diese Konsistenzbedingung war mit vorangegangenen Meßreihen überprüft und als mögliche Fehlerquelle erkannt worden.

Im Reaktorzulauf wurden durchschnittlich 7,4 mg/l nicht strippbaren organischen

Kohlenstoffs (NPOC, Bestimmung Dr. J. Dermietzel, Sektion Hydrogeologie des UFZ) gemessen. Dieser Wert veränderte sich praktisch nicht beim Durchgang durch den Elektrolyseaktor (7,5 mg/l und 7,6 mg/l im Anolyt bzw. im Reaktorauslauf). Die Gegenüberstellung dieser NPOC-Konzentration mit dem ermit-

Tabelle 4.7: NPOC-Konzentrationen der 6. Versuchsperiode (Angaben in mg/l)

Versuchstag	NPOC		
	Zulauf	Anolyt	Auslauf
127	6,63	6,57	-
140	6,60	7,22	6,94
147	6,58	6,93	7,90
161	7,28	7,94	6,61
168	7,66	8,63	9,82
190	9,50	8,13	7,42
197	7,44	7,29	6,74

telten 'AOX-Überschuß' im Grundwasser läßt die Existenz von chlorierten Verbindungen mit einem atomaren C:Cl-Verhältnis von ca. 17:1 vermuten. Die AOX-Konzentration des Grundwassers war nach Passage des Anodenraumes, im Unterschied zu vorangegangenen Versuchsperioden, nur unwesentlich erhöht. Das heißt, in dieser Versuchsperiode fand nahezu keine oxidative Neubildung von CKWs im Anodenraum statt. Die durchschnittliche AOX-Konzentration im Reaktorauslauf betrug 3,25 mg/l. Abzüglich des durch MCB repräsentierten Anteils (2,1 mg/l) betrug der 'AOX-Überschuß' im Reaktorauslauf noch ca. 1,14 mg/l.

Am 168. Versuchstag wurde die Wasserelektrolyse abgeschaltet und somit die Sauerstoffzufuhr unterbunden (Absterben der vermuteten aeroben Mikrobiologie). Dadurch sollte nach einer kurzen Versuchsphase, in der der restliche, im Reaktor enthaltene Sauerstoff verbraucht wird, die MCB-Konzentration im Reaktorablauf signifikant ansteigen.

Der nur langsame Rückgang der MCB-Eliminierung nach Abschalten der Wasser-

elektrolyse und die Auswertung der Eliminationsrate für 1,4-DCB im Reaktor gab jedoch Anlaß zur Annahme, daß die MCB-Abreicherung in der 6. Versuchsperiode vorrangig auf Sorption an der Aktivkohleschüttung zurückzuführen ist.

Die DCB-Konzentration am Reaktorzulauf variierte während dieser Versuchsperiode zwischen 0,2 und 0,4 ppm. DCB ist hydrophober als MCB ($\log K_{OW}^{MCB} = 2,84$, $\log K_{OW}^{1,4-DCB} = 3,38$ nach KAMLET et al. (1988)) und sollte daher noch besser an Aktivkohle adsorbiert werden. Zusätzlich ist jedoch der mikrobiologische DCB-Abbau erschwert. Abbildung 4.69 zeigt eine Gegenüberstellung der Eliminierungsraten von MCB und DCB nach dem Einbau des katalytisch inaktiven Pd/Aktivkohle-Kontaktes (1400 g) am 100. Versuchstag.

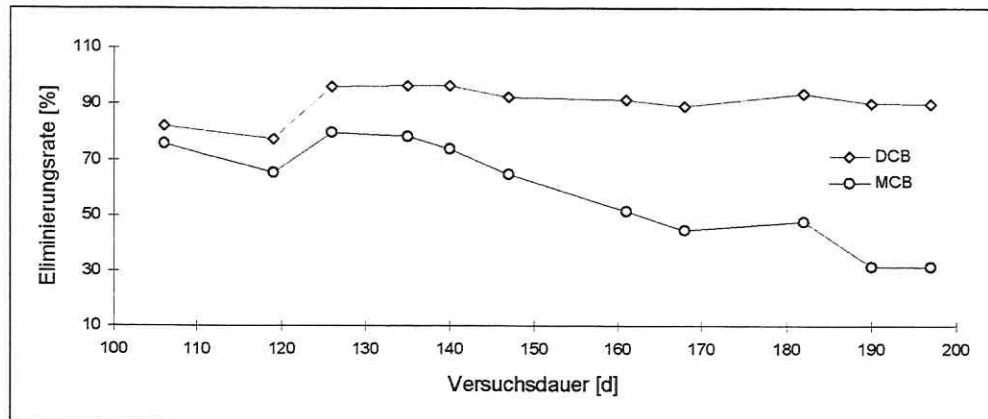


Abbildung 4.69: Gegenüberstellung der Eliminierungsraten von MCB und 1,4-DCB nach Einbau des katalytisch inaktiven Pd/Aktivkohle-Kontaktes

Die im betrachteten Zeitraum auf hohem Niveau konstante DCB-Elimination verdeutlicht, daß die Sorptionskapazität der Aktivkohle nicht erschöpft war. Das heißt, daß auch die MCB-Elimination vermutlich mehr auf Sorption als auf mikrobiologischem Abbau beruhte. Eine überschlägige Abschätzung der Sorptionskapazität der verwendeten Aktivkohle für MCB unter Anwendung des ermittelten Sorptionskoeffizienten für MCB in Grundwasser ($K_d \approx 7200 \text{ ml/g}$, siehe Kapitel 4.9.2) ergab, daß 1400 g frische Aktivkohle, im Gleichgewicht mit Grundwasser, das mit 20 ppm MCB kontaminiert ist, ca. 200 g MCB sorbieren kann. Im relevanten Zeitraum wurden ca. 86,5 g MCB mit dem Grundwasser in den Reaktor eingetragen, wovon ca. 36,5 g an der Aktivkohle retardiert worden sind. Die Umstände, daß sich die Sorptionskapazität der Aktivkohle mit aufwachsendem Biofilm verringert und die

verwendete Aktivkohle bereits in früheren Versuchsperioden eingesetzt wurde, weshalb sie nicht als unbeladen angesehen werden kann, könnten eine Verringerung der Sorptionskapazität der Aktivkohle begründen.

4.9.4 Zusammenfassung der Ergebnisse beim Betrieb des elektrochemisch-katalytischen Reaktors der 'Mobilen Testeinheit'

Der Reaktor wurde über einen Versuchszeitraum von insgesamt ca. 375 Tagen mit einem Durchsatz von rund 17.000 l Bitterfelder Grundwasser und sehr unterschiedlichen Regimes betrieben.

Die ursprünglich beabsichtigte Hydrodechlorierung von Chlorbenzol an einem Palladiumkatalysator wurde bei längerem Reaktorbetrieb vermutlich durch aerobe mikrobiologische Prozesse überlagert und verdrängt. Die Grundlage dafür liefern der durch in-situ-Wasserelektrolyse erzeugte Sauerstoff und der Katalysatorträger Aktivkohle. Das Zusammenspiel dieser Faktoren führte zeitweise zu einer überraschend hohen Eliminierungsleistung für Chlorbenzol (> 98% bei einer Kontaktbelastung von 0,6 v/(v · h)).

Als Nebenprodukt der Elektrolyse des chloridreichen Bitterfelder Grundwassers entstehen zusätzliche chlorierte Verbindungen, die als 'AOX-Überschuß' erfaßt wurden, deren chemische Struktur aber bisher nicht aufgeklärt werden konnte.

Die hier beschriebenen Feldversuche mit einem kommerziellen Katalysator dienen als Vorstufe für die Anwendung von neuartigen Hydrodechlorierungskatalysatoren, die sich gegenwärtig noch in der Laborerprobung befinden.

5 Ausblick

Im Anschluß an die erfolgreiche Durchführung der beschriebenen Laborexperimente und der Langzeitversuche im 20-l-Reaktor der 'Mobilen Testeinheit' sollen im Rahmen des SAFIRA-Projektes verschiedene Grundwassersanierungsverfahren in einer Pilotanlage unter in-situ-Bedingungen getestet werden. Ergebnisse dieser Feldstudie konnten in der vorliegenden Arbeit noch nicht berücksichtigt werden.

Die Pilotanlage besteht aus fünf niedergebrachten, 23 m tiefen Brunnenschächten ($\varnothing = 3$ m) zur Installation von Reaktoren, in denen die verschiedenen Verfahren simultan getestet werden können. Abbildung 5.1 zeigt den modular aufgebauten membrankatalytischen Reaktor und mit Aquifermaterial gefüllte Säulen im Abstrom des Reaktors. Das kontaminierte Grundwasser gelangt über Horizontalfilterbrunnen aus definierten Teufen in die Schächte und durchströmt die Reaktoren vertikal von unten nach oben. Die Druck- und Temperaturbedingungen in den Reaktoren entsprechen denen des Grundwasserleiters.

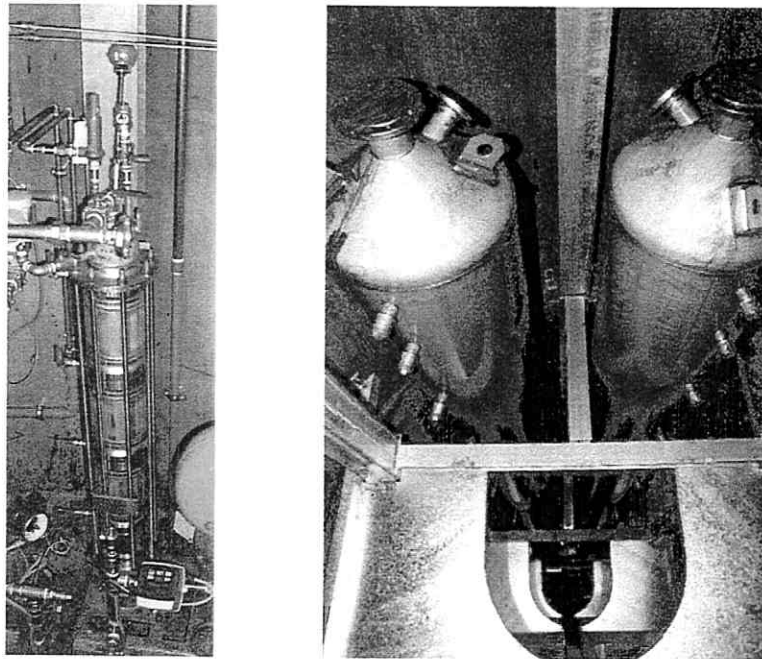


Abbildung 5.1: Modular aufgebauter membrankatalytischer Reaktor in 19 m Tiefe (linke Abbildung), mit Aquifermaterial gefüllte Säulen im Abstrom des membrankatalytischen Reaktors (rechte Abbildung)

Der membrankatalytische Reaktor enthält ein Hohlfasermembranmodul bestehend aus 60 m palladiertem THOMAPLAST®-Silikonschlauch (siehe Abbildungen 5.2 und 5.3).

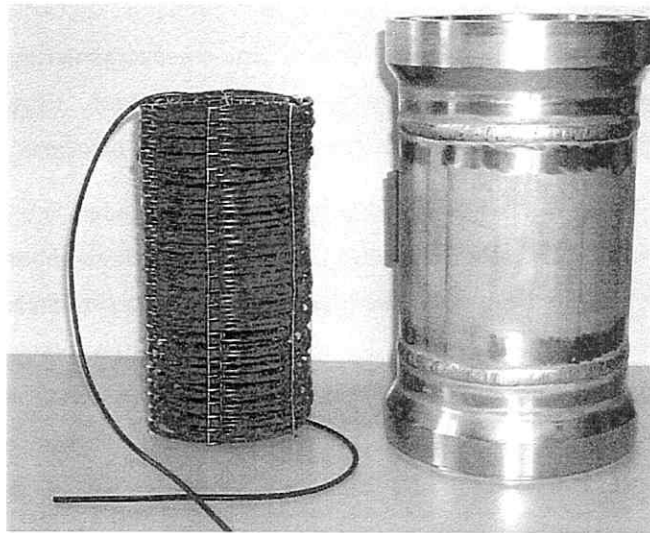


Abbildung 5.2: Hohlfasermembranmodul des membrankatalytischen Reaktors ($A = 0,75 \text{ m}^2$)

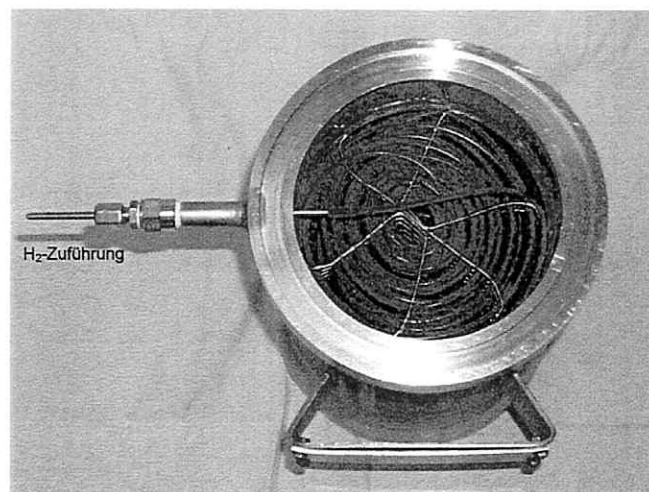


Abbildung 5.3: Hohlfasermembranmodul (Draufsicht)

Die Wasserstoffversorgung des Hohlfasermembranmoduls erfolgt aus einer externen Wasserstoffquelle (H_2 -Generator oder H_2 -Druckgasflasche).

Zur Verhinderung einer mikrobiellen Besiedlung des Silikonschlauches durch autochthone Bakterien wird im Reaktorfuß eine Schüttung aus mit Silber (Verfahren nach ALTHAUS (1971)) dotierten hochporösen Füllkörpern installiert. Neben periodischen Analysen des zu- und ablaufenden Grundwassers ermöglichen am Ausgang jedes Reaktormodules installierte Probenahmekapillaren eine detaillierte Bilanzierung der 'Reinigungsleistung' des jeweiligen Moduls.

In einem zweiten Modul des Reaktors wurde eine von Herrn Dr. D. Fritzsche (GKSS, Geesthacht) angefertigte ca. 10 μm dicke palladierte PDMS-Flachmembran (5 m x 0,25 m), welche durch ein Polyacrylnitrilfließ stabilisiert wird, installiert. Der Einbau dieser Membran erfolgte als gemeinsame Wicklung mit einer als Abstandshalter fungierenden hochporösen Kautschukmatte, so daß das Modul vollständig ausgefüllt wird und unerwünschte Bypass- bzw. Randströmungen ausgeschlossen werden können.

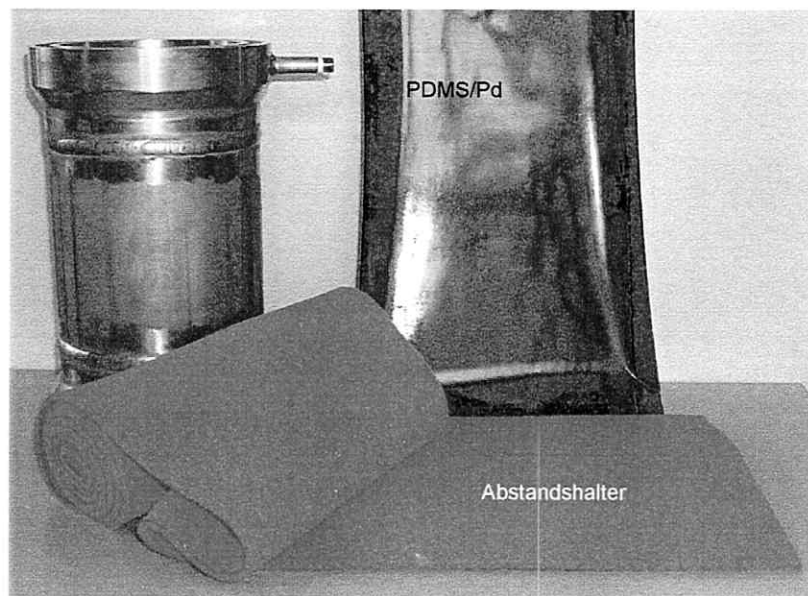


Abbildung 5.4: Einzelteile des Flachmembranmoduls des membrankatalytischen Reaktors
($A = 2,5 \text{ m}^2$)

Das kontaminierte Grundwasser wird zuerst das Hohlfasermodule durchströmen, wobei es sich mit durch den Silikonschlauch permeierendem Wasserstoff anreichert. Anschließend durchströmt es eine Schüttung aus gewaschenem Kies ($d_{50} \approx 1 \text{ cm}$)

und das darüberliegende Flachmembranmodul. Der nach dem Hohlfasermodule im Grundwasserstrom gelöste H_2 kann an der Flachmembran zur reduktiven Dechlorierung von nicht im Hohlfasermodule reduzierten CKWs genutzt werden. Die Kombination von Hohlfaser- und Flachmembranmodul ermöglicht somit auch einen Leistungsvergleich hinsichtlich der unterschiedlichen Form der H_2 -Bereitstellung. Im Hohlfasermembranmodul wird der Wasserstoff größtenteils konzentriert auf der Membraninnenseite, im Flachmembranmodul ausschließlich in gelöster Form zur Verfügung gestellt.

6 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und experimentelle Prüfung einer in-situ-tauglichen Methode zur abiotischen Dechlorierung von CKWs im Aquifer, die auf chlorierte Aromaten anwendbar ist - ein bisher im internationalen Maßstab ungelöstes Problem. Die Bearbeitung der Themenstellung umfaßte die kritische Überprüfung bekannter Dechlorierungsmethoden wie der Reduktion mit metallischem Eisen, der elektrochemischen Dechlorierung und der edelmetall-katalysierten Reduktion mit Wasserstoff. Die Methoden wurden im Hinblick auf ihre Eignung für eine in-situ-Sanierung des Grundwassers am Modellstandort Bitterfeld mit seiner speziellen Problematik - einer signifikanten Kontamination mit Chlorbenzolen - untersucht. Neben der Suche nach neuen Möglichkeiten der abiotischen Dechlorierung von CKWs stellte die Entwicklung neuartiger, durch eine hydrophobe Membran vor Vergiftung geschützter Edelmetallkatalysatoren einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollten als Grundlage für eine Verfahrensentwicklung dienen.

Es konnte bestätigt werden, daß durch direkten Elektronentransfer von metallischem Eisen oder von Kohlenstoffkathoden aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe dechloriert werden können. Für aromatische CKWs versagt dieser Reaktionsmechanismus vollständig. Obwohl die reduktive Spaltung der C-Cl-Bindung auch für aromatische CKWs thermodynamisch begünstigt ist, ist hier der direkte Elektronentransfer kinetisch entscheidend gehemmt. Die Dechlorierung von Chlorbenzol mit Wasserstoff als Reduktionsmittel verläuft dagegen unproblematisch mit Hilfe von Edelmetallkatalysatoren (z. B. Pd) als Hydrogenolysereaktion. Dabei wurde das Reduktionsmittel durch Eisenkorrosion, aus einer externen Quelle oder in-situ elektrochemisch durch Wasserelektrolyse bereitgestellt.

Geringe Mengen an Katalysatorgiften (wie SO_3^{2-} und S^{2-}) führen erwartungsgemäß zur Desaktivierung von Palladiumkatalysatoren. Die Desaktivierung des Palladiums durch Sulfid- und Sulfidionen ist irreversibel. Der Versuch, desaktivierte Pd-haltige Eisenelektroden dadurch zu regenerieren, daß durch eine anodische Schaltung der Elektrode die Pd-S-Bindung oxidativ gespalten wird, führte nicht zum Erfolg.

Die elektrochemische Dechlorierung an Kohlenstoffaserkatoden in rein wäßriger Lösung war für Hexachlorcyclohexan als Vertreter der aliphatischen CKWs erfolgreich, nicht aber für Chlorbenzol. Der Versuch, durch oxidative und thermische Vorbehandlungsmethoden die aktive Oberfläche der Kohlenstoffasern, ihr Sorptionspotential und resultierend ihre Reaktivität gegenüber hydrophoben Schadstoffen zu erhöhen, gelang nicht.

Durch Verwendung von Katoden, die mit verschiedenen palladierten Trägermaterialien beschichtet waren, konnte gezeigt werden, daß die Aktivität des Pd-Katalysators entscheidend von den elektrischen Eigenschaften seines Trägermaterials bestimmt wird. So waren Pd-Cluster, die über ein elektrisch leitendes Trägermaterial (z. B. Graphit) selbst als Katode fungierten, katalytisch inaktiv. Wurde als Katalysatorträger ein elektrischer Isolator gewählt (z. B. Aktivkohle), verlief die CKW-Reduktion vollständig.

In einem 20-l-Reaktor wurde ein Langzeitversuch über insgesamt 375 Tage mit einem Durchsatz von ca. 17000 l kontaminiertem Grundwasser am Modellstandort Bitterfeld durchgeführt. Als Katalysator kam palladierte Aktivkohle zum Einsatz. Die Bereitstellung des Reduktionsmittels Wasserstoff erfolgte durch in-situ-Wasserelektrolyse. Der Betrieb des Reaktors erfolgte über den Versuchszeitraum mit sehr unterschiedlichen Regimes. Die Hydrodechlorierung der Chlorkohlenwasserstoffe wurde mit zunehmender Betriebsdauer durch vermutlich aerobe mikrobiologische Abbauprozesse im Reaktor überlagert bzw. unterbunden, wobei das Zusammenspiel von katalytischer Reduktion und mikrobiologischem Schadstoffabbau zeitweise zu einer Eliminierungsleistung für Chlorbenzol von nahezu 100 % führte.

Es wurden neuartige, durch unporöse hydrophobe Polymermembranen geschützte Palladiumkatalysatoren hergestellt und auf ihre Eignung als Dechlorierungskatalysatoren in wäßrigem Medium getestet. Das Palladium lag dabei entweder geträgert vor (z. B. auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) und wurde mit einer dünnen Polymerhülle überzogen, oder es wurden Palladiumcluster erzeugt, die in eine Silikonmatrix (z. B. PDMS) eingebettet waren. Diese Katalysatoren wurden als Flachmembranen oder Hohlfasern eingesetzt.

Es konnte die prinzipielle Eignung membrangestützter Pd-Katalysatoren zur Dechlorierung von CKWs in wäßriger Phase nachgewiesen werden. Die Silikonmembranen setzen Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff nur einen geringen Transportwiderstand entgegen. Gleichzeitig weisen die Ergebnisse, verglichen mit konventionellen Trägern hoher Porosität und hoher spezifischer Oberfläche, auf eine in der Mehrzahl der Fälle verringerte Reaktivität des Pd in der Silikonmatrix hin. Da hydrophobe Schadstoffe im Polymerfilm eine vielfach höhere Löslichkeit als in Wasser besitzen, wird die diffusionsbedingte Beeinflussung der Reduktionsraten durch die 'Sammlerfunktion' der Membran kompensiert. Durch den Einsatz von Membranen wurde es außerdem möglich, den Reaktionspartner Wasserstoff nicht nur in Wasser gelöst, sondern gasförmig bereitzustellen - von der Wasserphase nur durch den Katalysator selbst getrennt, so daß beide Reaktionspartner (Wasserstoff und der sorbierte CKW) in hohen Konzentrationen am Reaktionsort angereichert werden konnten.

Die Hydrogenolysereaktion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Dechlorierung mit palladierten Silikonmembranen. Die chemische Reaktion (einschließlich der Sorption und Desorption am Pd) ist um rund eine Größenordnung langsamer als der An- und Abtransport der Kohlenwasserstoffe Chlorbenzol und Benzol durch eine 1 mm dicke Membran aus einer intensiv durchmischten Wasserphase. Ähnliche Befunde ergaben sich aus Dechlorierungsversuchen mit palladierten Hohlfasern, bei denen alle Reaktanten in der Gasphase vorlagen.

Die unporösen hydrophoben Silikonmembranen bieten einen sicheren Schutz für direkt in das Polymer eingebettetes Palladium vor Vergiftung mit ionischen Verbindungen (z. B. Sulfitionen). Durch Hydrophobierung von Pd-Trägerkontakten (z. B. Pd auf γ - Al_2O_3) konnte nur ein teilweiser Schutz des Palladiums vor Sulfitionen erreicht werden.

Nach Zusatz von Natriumsulfid als Katalysatorgift, das abhängig vom pH-Wert der Lösung teilweise als H_2S vorliegen kann, zu palladiumhaltigen Silikonmembranen wurden widersprüchliche Dechlorierungsergebnisse erzielt. Werden diese Pd-Katalysatoren mit Natriumsulfid in alkalischem Milieu in Kontakt gebracht, erfolgt keine Vergiftung des Palladiums. Das verdeutlicht den wirksamen Schutz des Palladiums

gegen ionische Katalysatorgifte durch die Membran. Erst mit fortschreitender Dechlorierung, die durch HCl-Bildung zur lokalen Absenkung des pH-Wertes und damit zur Bildung von H_2S an der Membranoberfläche führt, findet man eine Katalysatordesaktivierung. Allerdings wurde in keinem der Fälle eine vollständige Desaktivierung des Pd-Katalysators beobachtet, vielmehr scheint eine teilweise reversible Vergiftung vorzuliegen, die erst unter den Bedingungen der Dechlorierung wirksam wird.

Die Vergiftung der membrangestützten Pd-Katalysatoren bei Anwesenheit von Na_2S in der Lösung und Bildung von H_2S im laminaren Grenzfilm der Membran konnte durch Zusatz von Eisen als Sulfidfänger vollständig unterbunden werden, so daß der Katalysator über einen Beobachtungszeitraum von 30 Tagen seine ursprüngliche Dechlorierungsaktivität beibehielt.

Es konnte gezeigt werden, daß die Desaktivierungsneigung der Membrankatalysatoren von der Wandstärke der Silikonmembran abhängt; ein dickerer Polymerfilm bietet einen besseren Schutz vor Vergiftung.

Im Ergebnis der voranstehenden Untersuchungen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Membranreaktor entwickelt, der als aktive Katalysator-komponente palladierte Hohlfasern enthält und von einer externen Wasserstoffquelle gespeist wird. Die Dechlorierungsleistung dieses Reaktors im Feldbetrieb am Modellstandort Bitterfeld wird entscheidend für eine Verfahrensentwicklung sein, konnte aber im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr untersucht werden.

7 Literaturverzeichnis

- ACKERMANN, G., JUGELT, W., MÖBIUS, H.-H., SUSCHKE, H. D., WERNER, G. **1988**: Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, 5. durchges. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, S. 147
- ALBERT, A., SERJEANT, E. P. **1984**: The determination of ionization constants, 3rd edition, Chapman and Hall (eds.)
- ALTHAUS, H. **1971**: Arch. f. Hyg., Band 154, S. 574-575
- ATKINS, P. W. **1990**: Physikalische Chemie, 2. korrigierter Nachdruck der 1. Auflage von 1987, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- BIANCHI-MOSQUERA, R. M., ALLEN-KING, R. M., MACKEY, D. M. **1994**: Enhanced degradation of dissolved benzene and toluene using a solid oxygen-releasing compound, Groundw. Monit. and Remediation, Winter, 120-128
- BLIEFERT, C. **1997**: Umweltchemie, zweite erweiterte Auflage, Wiley VCH-Verlagsgesellschaft mbH, S. 308
- BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit) **1998**: Nachhaltige Entwicklung in Deutschland, Entwurf eines umweltpolitischen Schwerpunktprogramms
- BRANDL, H. B. **1998**: Bautechnische Aspekte passiver Sanierungsverfahren für Böden- und Grundwasserkontaminationen, Darmstädter Geotechnikkolloquium, S. 153-161
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H. **1989**: Polymer Handbook, 3rd Edition, A Wiley-Interscience Publication, J. Wiley & Sons, VI, 444
- BREITINGER, E., END, C., KOPPE, S. (WCI Umwelttechnik GmbH) **1996**: Durchströmte Wände zur In-situ-Grundwassersanierung, Zeitschrift für Altlasten und Bodenschutz - Sonderdruck/TerraTech
- BURRIS, D. R., CAMPBELL, T. J., MANORANJAN **1995**: Sorption of trichloroethylene in a batch reactiv metallic iron-water system, Environ. Sci. Technol., 29, 2850-2855
- CIPOLLONE, M. G., WOLFE, N. L., HASSAN, S. M. **1995**: Kinetic studies on the use of metallic iron to reduce organic compounds in water under environmental conditions, 209th American Chemical Society National Meeting, Anaheim, CA, Division of Environmental Chemistry Preprint of Papers, 35(1), 812-814
- CHENG, F., FERNANDO, Q., KORTE, N. **1997**: Electrochemical dechlorination of 4-chlorophenol to phenol, Environ. Sci. Technol. 1997, 31(4), 1074-1078
- COQ, B., FERRAT, G., FIGUERAS, F. **1986**: Conversion of chlorobenzene over palladium and rhodium catalysts of widely varying dispersion, J. Catal., 101, 434-445
- DAHMKKE, A. **1995**: Technischer Bericht Nr. 95/21 (HG 223), Literaturstudie "Reaktive Wände"/pH-Redox-reaktive Wände, Uni. Stuttgart, Institut für Wasserbau

- Dahmke, A. **1996**: Reaktive Wände/pH-Redox-reaktive Wände, Literaturstudie im Auftrag der LfU Baden-Württemberg, <http://www.uis-extern.um.bwl.de/lfu/abt5/altlasten/berichte/tba24-96/reaktiv.html>
- DAHMKKE, A. **1997**: Technischer Bericht Nr. 97/14 (HG 257), Aktualisierung der Literaturstudie "Reaktive Wände"/pH-Redox-reaktive Wände, Uni Stuttgart, Institut für Wasserbau
- DAHMKKE, A., EBERT, M., SCHÄFER, P., SCHLICKER, O., WÜST, W. **1998**: Prognosen zur Langzeitreaktivität praxisrelevanter Materialien für "funnel and gate" Systeme, Vortrag, 6. Dresdner Grundwasserforschungstage, Dresden, 24.-25.3.1998
- DARMSTADT, H., SÜMMCHEN, L., TING, J.-M., ROLAND, U., KALLIAGUINE, S., ROY, C. **1997**: Effects of surface treatment on the bulk chemistry and structure of vapor grown carbon fibers, Carbon, 35(10-11), 1581-1585
- D'ANS • LAX **1992**: Herausgeber: Lechner, M. D., Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 4. neubearbeitete und revidierte Auflage, Springer-Verlag, Berlin
- DENG, B., CAMPBELL, T. J., BURRIS, R. D. **1997**: Kinetic of vinylchloride reduction by metallic iron in zero-headspace systems, 213th American Chemical Society National Meeting, Division of Environmental Chemistry, San Francisco, CA, Preprints of Papers, 37(1), 31-33
- DERMIETZEL, J. **1997**: Analysenprotokolle - Vorstudie SAFIRA 1996/97
- EPA **1995**: Emerging abiotic in situ remediation technologies for ground water and soil, Summary Report, Solid Waste and Emergency Response, EPA542-S-95-001
- FALBE, J., REGITZ, M. **1991**: Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neu bearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag
- FESTA, K. D., ARNOLD, R. G., BETTERTON, E. A. **1995**: Kinetics and free energy change during the reductive dehalogenation of carbon tetrachloride by elemental iron, 209th American Chemical Society National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Anaheim, CA, Preprints of Papers, 35(1), 711-715
- FIESELER, C., GELLER, A., GLIED, B., JOHNE, S., KOHLER, H.-P., KÖHLER, H., NAUMANN, C., NOLL, B., RASCHKE, H. **1997**: Biologischer Abbau von chlorierten Aromaten in Feststoffen, Altlasten Spektrum, 9-14
- FOCHT, R. M., VOGAN, J. L., O'HANNESIN, S. F. **1996**: Field application of reactive iron walls for in-situ degradation of volatile organic compounds in groundwater, Remediation, 6(3), 81-94
- FOCHT, R. M., VOGAN, J. L., O'HANNESIN, S. F. **1997**: Hydraulic studies of in-situ permeable reactive barriers, Presented at the 1997 Int. Containment Technology Conference and Exhibition, St. Petersburg, Florida, 9.-12.2.
- FRITSCHKE, W. **1998**: Umwelt - Mikrobiologie: Grundlagen und Anwendungen, Jena, Gustaf Fischer Verlag, S. 85-89
- GILLHAM, R. W., O'HANNESIN, S. F. **1994**: Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, Ground Water, 32(6), 958-967

- GRATHWOHL, P. **1992**: Die molekulare Diffusion als limitierender Faktor bei der Sanierung von Boden- und Grundwasserkontaminationen, Zeitschrift Umweltchemie - Ökotoxikologie 4(4), 231-236
- GRATHWOHL, P. **1998**: Diffusion in natural porous media, Kluwer Academic Publ., Boston
- GRITTINI, C., MALCOMSON, M., FERNANDO, Q., KORTE, N. **1995**: Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyl on the surface of a Pd/Fe bimetallic system, Environ. Sci. Technol., 29(11), 2898-2900
- GROßMANN, J., LÜHR, H.-P. **1994**: Sanierungskonzept für das Großprojekt Bitterfeld-Wolfen
- GUO, C. J., DE KEE, D., HARRISON, B. **1992**: Effect of molecular structure on diffusion of organic solvents in rubbers, Chem. Engineer. Sci., 47(7), 1525-1532
- HELVENSTON, M. C., PRESLEY, R. W., ZHAO, B. **1997**: Electro-reductive dehalogenation on palladized graphit electrodes, 213th American Chemical Society National Meeting, Division of Environmental Chemistry, San Francisco, CA, Preprints of Papers, 37(1), 294-297
- HOLLEMANN, A. F., WIBERG, E. **1995**: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. verbesserte und stark erweiterte Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin, S. 210
- HOWARD, P. H. **1990**: Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals, Lewis publishers, Inc. USA
- KALTOFEN, R., OPITZ, R., SCHUMANN, K., ZIEMANN, J. **1973**: Tabellenbuch Chemie, 6. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- KAMLET, M. J., DOHERTY, R. M., ABRAHAM, M. H., MARCUS, Y., TAFT, R. W. **1988**: Linear solvation energy relationship. An improved equation for correlation and prediction of octanol/water partition coefficients of organic nonelectrolytes (including strong hydrogen bond donor solutes), J. Phys. Chem., 92(18), 5244-5255
- 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 cathods, Electrochimica Acta, 41, 527
- LAMPE, V., NEEF, U., VILLWOCK, G. **1995**: Untersuchungen zum Gefährdungspotential einer Schadstoffablagerung der chemischen Industrie in der Region Bitterfeld, Altlasten Spektrum, März, 138-147
- LANGE, B., VEJDĚLEK, Z. J. **1987**: Photometrische Analysen, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- LIDE, D. R. **1994**: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th Edition, CRC Press, Boca Raton

- LOWRY, G., ROBERTS, P., McNAB, JR. W., REINHARD, M. **1997**: Catalytic reduction of halogenated ethenes, ethanes and methanes using hydrogen and palladium catalyst, 213th American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA, Division of Environmental Chemistry, Preprint of Papers, 37(1), 171-173
- LYON, J. M. **1997**: Electrochemical hydrodechlorination of chlorinated aromatic compounds at a palladium modified carbon electrode, 213th American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA, Division of Environmental Chemistry, Preprint of Papers, 37(1), 143-144
- MACDONALD, J. A., KAVANAUGH, M. C. **1994**: Restoring contaminated groundwater: An achievable goal?, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 362a
- MACKAY, D. M., CHERRY, J. A. **1989**: Groundwater Contamination: Pump-&-treat remediation, *Environ. Sci. Technol.*, 23(6), 630-636
- MATHESON, L. J., TRATNYEK, P. G. **1994**: Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2045-2053
- MARCH, J. **1985**: *Advanced Organic Chemistry*, 3. Edition, Wiley & Sons, New York
- McNAB, W. W., RUIZ, R. **1998**: Palladium-catalyzed reductive dehalogenation of dissolved chlorinated aliphatic using electrolytically-generated hydrogen, *Chemosphere*, 37(5), 925-936
- MEYER, J. **1963**: *Gmelins Handbuch der organischen Chemie - Schwefel*, 8. völlig überarbeitete Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße
- MILBURN, R., HARMS, S., LIPCZYNSKA-KOCHANY, E. RAVARY, C., SPRAH, G. **1995**: Iron (Fe^0) induced dehalogenation of polychlorinated aliphatic compounds, 209th American Chemical Society National Meeting, Anaheim, CA, Division of Environmental Chemistry, Preprint of Papers, 35(1), 822-824
- MUFTIKAN, R., FERNANDO, Q., KORTE, N. **1995**: A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water, *Wat. Res.*, 29(10), 2434-2439
- MUNAKATA, N., McNAB, W., HAAG, W., ROBERTS, P. V., REINHARD, M. **1997**: Effects of water on Pd-catalyzed hydrodehalogenation, 213th American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA, Division of Environmental Chemistry, Preprint of Papers, 37(1), 168-170
- NEURATH, S. A., FERGUSON, W. J., DEAN, S. B., FOOSE, D., AGRAWAL, A. **1997**: Rapid and complete dehalogenation of chlorinated phenols by Fe-Pd bimetallic reductants in bench-scale reactors: implication for soil and ground water remediation, 213th American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA, Division of Environmental Chemistry, Preprint of Papers, 37(1), 159-161
- NOVAK, P. J., DANIELS, L., PARKIN, G. F. **1998**: Enhanced dechlorination of carbon tetrachloride and chloroform in the presence of elemental iron and *methanosarcina* bacteri, *methanosarcina thermophila*, or *methanosaeta concillii*, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1438-1443
- O'HANNESIN S. F., GILLHAM R. W. **1998**: Long-term performance of an In situ "Iron Wall" for remediation of VOC's, *Groundwater*, 36(1), 164-170

- ORTH, W. S., GILLHAM, R. W. **1996**: Dechlorination of trichlorethene in aqueous solution using Fe₀, Environ. Sci. Technol., 30(1), 66-71
- PAULI, C. **1999**: Untersuchungen zur abiotischen Entfernung chlororganischer Schadstoffe aus Grundwässern, Bericht am UFZ Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung
- PETER, H., GROSSMAN, J., SCHULZ-TERFLOTH, G. **1995**: Rahmensanierungskonzept des Großprojektes "Bitterfeld/Wolfen", IWS Schriftenreihe, 23, 123-138; Berlin, Erich-Schmidt-Verlag
- RAJESHWAR, K., IBANEZ, J. G. **1990**: Environmental electrochemistry, fundamentals and applications in pollution abatement, Academic Press Inc., p. 79-80
- REYNOLDS, G. W., HOFF, J. T., GILLHAM, R. W. **1990**: Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater, Environ. Sci. Technol., 24(1), 135-142
- ROTH **1990**: Wassergefährdende Stoffe, 3. Auflage, Ecomed Verlagsgesellschaft
- SCHLIMM, C., HEITZ, E. **1996**: Reductive dehalogenation of chlorinated hydrocarbons by metals, Environmental Progress, 15(1), 38-47
- SCHMAL, D., VAN ERKEL, J., DE JONG, A. M. C. P., VAN DUIN, P. J. **1987**: Electrochemical treatment of organohalogens in process waste water, Environ. Technol. Proc. Eur. Conf., Amsterdam, 284-293
- 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, p. 241
- SCHREIER, C. G., REINHARD, M. **1995**: Catalytic hydrodehalogenation of chlorinated ethylenes using palladium and hydrogen for the treatment of contaminated water, Chemosphere, 31(6), 3475-3487
- SCHÜTH, C., REINHARD, M. **1997**: Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hydrogen-saturated water, Applied Catalysis B: Environmental, 18, 215-221
- SCHULZ-TERFLOTH, G., WALKOW, F. **1996**: Maßnahmen zur Sanierung des Grundwassers unter Berücksichtigung der wasserwirtschaftlichen und bergbaulichen Situation im Großprojekt Bitterfeld-Wolfen, IWS Schriftenreihe, 27, S. 307-320, Berlin, Erich-Schmidt-Verlag
- SCHWARZENBACH, R. P., GSCHWEND, D. M., IMBODEN, D. M. **1993**: Environmental Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, 399-435
- SIVAVEC, T. M., HORNEY, D. P. **1995 a**: Reductive dechlorination of chlorinated ethenes by iron metal, 209th American Chemical Society National Meeting, Anaheim, CA, Environmental Chemistry, 35(1), 695-698
- SIVAVEC, T. M., HORNEY, D. P. **1995 b**: Reductive dechlorination of chlorinated ethenes and ethanes by iron and iron sulfide minerals, Special Symposium of the American Chemical Society "Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII", Atlanta Georgia, Extended Abstracts, p. 42-45

- SIVAVEC, T. M., MACKENZIE, P. D., HORNEY, P. D. **1997**: Effect of site groundwater on reactivity of bimetallic media: Deactivation of nickel-plated granular iron, 213th American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA, Division of Environmental Chemistry, Preprint of Papers, 37(1), 83-85
- SPAIN, J. C., NISHINO, S. F. **1987**: Degradation of 1,4-dichlorobenzene by a *pseudomonas* sp., *Appl. Environ. Microbiol.*, 53, 1010-1019
- STARR, R. C., CHERRY, J. A. **1994**: In-situ remediation of contaminated ground water: The funnel-and-gate system, *Ground Water* 32(3), 465-476
- SNOWIETZ, C., SCHÄFER, K. **1984**: Chemiker-Kalender, Dritte völlig neu bearbeitete Auflage, Springer Verlag, S. 105
- TEUTSCH, G. **1995**: Flow and transport modelling for permeable reactive wall systems in heterogeneous porous media, International Containment Technology Workshop, August 29-31, Baltimore, Maryland
- TEUTSCH, G., GRATHWOHL, P., SCHAD, H., WERNER, P. **1996**: In-situ-Reaktionen wände - ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen, *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie*, Universität Tübingen, Januar, 12-20
- TEUTSCH, G., GRATHWOHL, P. **1997**: Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser, Uni. Tübingen, Geologisches Institut, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Technischer Bericht LAG 11/97
- WEIß, H., TEUTSCH, G., DAUS, B. **1997**: SAFIRA UFZ-Bericht zur standort-spezifischen Machbarkeitsstudie am Modellstandort Bitterfeld
- WEIß, H., DAUS, B., FRITZ, P., KOPINKE, F.-D., POPP, P., WÜNSCHE, L. **1998**: In-situ groundwater remediation research in the Bitterfeld region in eastern Germany (SAFIRA); In: Herbert, M. & Kovar, K.: *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, IAHS Publication no. 250, 443 - 450
- WELLBACHER, STÖRMANN **1996**: Praxissoftware Gefahrstoffe, Version 2.1, WEKA Verlag Augsburg
- WILEY, J. R., CHEN, E. C. M., CHEN, E. S. D., RICHARDSON, P., REED, W. R., WENTWORTH, W. E. **1991**: The determination of absolute electron affinities of chlorobenzenes, chloronaphthalenes and chlorinated biphenyls from reduction potentials, *J. Electroanal. Chem.*, 307, 169-182

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AOX	adsorbierbares, organisches Halogen
ASE	'Accelerated Solvent Extraction' (ASE 200 der Fa. DIONEX)
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
CKW	Chlorkohlenwasserstoff
DCB	1,2-Dichlorbenzol
DCE	Dichlorethylen
DDT	4,4-Dichlordiphenyltrichlorethan
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquid
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GW	Grundwasser
GWL	Grundwasserleiter
HCH	γ -Hexachlorcyclohexan
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
KW	Kohlenwasserstoff
LCKW	leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
LNAPL	Light Non-Aqueous Phase Liquid
MCB	Monochlorbenzol
MS	Massenspektrometrie
NPOC	Non Purchable Organic Carbon
PCB	polychloriertes Biphenyl
PCDD	polychloriertes Dibenzodioxin
PCDF	polychloriertes Dibenzofuran
PCE	Perchlorethylen
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
SAFIRA	<u>S</u> Anierungs <u>F</u> orschung <u>I</u> n <u>R</u> egional kontaminierten <u>A</u> quiferen
SPME	Solid-Phase Microextraktion

TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TCE	Trichlorethylen
TOC	Total Organic Carbon
TS	Trockensubstanz
UFZ	Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
UMB	Umweltmikrobiologie
VC	Vinylchlorid
WGK	Wassergefährdungsklasse
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Symbole

A_x	Oberfläche der Substanz x
c	Konzentration
$c_{0, x}$	Ausgangskonzentration der Substanz x
$c_{rel.}$	relative, auf c_0 des Kohlenwasserstoffs normierte Konzentration
d	Durchmesser
D	Diffusionskoeffizient
D_{eff}	Diffusionskoeffizient einer Substanz in Wasser
d_i	Innendurchmesser von Rohrleitungen und Schläuchen
δ	Grenzfilmdicke
E^0_H	Reduktionpotential
$E_{1/2}$	Halbstufenreduktionspotential
ε	Porosität von Schütttschichten
F	Faraday'sche Konstante
ΔG_R	freie Reaktionsenthalpie
ΔH_s	Lösungsenthalpie
I	elektrische Stromstärke
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
K_L	Löslichkeitsprodukt
$K_{AKW, x}$	Verteilungskoeffizient eines Analyten zwischen Aktivkohle und einer wäßrigen Lösung
K_d	Verteilungskoeffizient eines Sorptivs zwischen einem Feststoff und der diesen umgebenden wäßrigen Phase
K_L	Löslichkeitsprodukt
K_p	Siedetemperatur
$K_{OW, x}$	Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient der Substanz x
l	Länge
λ	Wellenlänge
m_x	Masse der Substanz x
p	Druck
pK_s	Säurestärke

P	Permeationskoeffizient
P_{eff}	effektiver Permeationskoeffizient
Re	Reynolds-Zahl
ρ_x	Dichte der Substanz x
S_x	Wasserlöslichkeit der Substanz x
T	Temperatur
t	Versuchsdauer
τ	Verweilzeit
$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit
U	elektrische Spannung
V	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
V_{mo}	molares Normvolumen eines Gases

Hiermit bedanke ich mich bei allen, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützten und zu ihrem Gelingen beigetragen haben:

Frau Dr. KATRIN MACKENZIE gilt mein besonderer Dank für zahlreiche wertvolle Hinweise, die Beantwortung vieler Fragen, ihre ständige Bereitschaft zur Diskussion, die Einführung in chemische Arbeitstechniken, das angenehme Laborklima und die Durchsicht dieser Arbeit.

Frau Dr. ANETT GEORGI und Herrn Dr. ULF ROLAND danke ich sehr herzlich für die vielen wertvollen Tips und interessanten Diskussionen sowie die Durchsicht dieser Arbeit.

Bei der physikalisch-chemischen Arbeitsgruppe der Sektion Sanierungsforschung am UFZ möchte ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre und stete Hilfsbereitschaft bedanken. Besonders danke ich Frau BIRGIT DOMMSCH für ihr Interesse am Fortgang der Arbeit, zahlreiche Hilfestellungen in praktischen Belangen und die sehr gute Laboratmosphäre.

Frau Dr. BIRGIT DAUS, Herrn Dr. HOLGER WEIß und Herrn Dipl.-Ing. RALF TRABITZSCH vom Projektbereich Bergbaufolgelandschaften am UFZ danke ich für ihre Unterstützung bei der Vorbereitung und Durchführung der Feldversuche und viele interessante Diskussionen.

Frau SABINE TÄGLICH und Herrn Dr. BERND FEIST möchte ich für die schöne und effektive Zusammenarbeit bei der Absolvierung der Feldversuche in Bitterfeld danken.

Für die Durchführung der ionenchromatographischen Analysen danke ich Frau GISELA PLÖTZE, Sektion Sanierungsforschung am UFZ.

Frau PETRA FIEDLER, Sektion Analytik am UFZ, und Frau SILKE LEIDER, Sektion Hydrogeologie am UFZ, danke ich für die Anfertigung der AOX- und OC-Analysen.

Herrn Dipl.-Ing. HANS-JÜRGEN ROST, Herrn PETER PORTIUS, Herrn DIETER HALM und Herrn HANS-GÜNTER MILITSCH danke ich für ihre praktische Hilfe. Sie waren in dankenswerter Weise um praktische Dinge der verwendeten experimentellen Anlagen bemüht.

Lebenslauf

Name: Robert Köhler

Geburtsdatum/-ort: 21.08.1968, Leipzig

Ausbildungen

- 1975 - 1985 Allgemeinbildende polytechnische Oberschule Dresden
1985 - 1987 Berufsausbildung zum Elektronikfacharbeiter
1987 - 1989 Grundwehrdienst (18 Monate)
1989 - 1990 Erwerb der Hochschulreife (Abitur) an der TU Dresden
1990 - 5/1996 Studium an der TU Dresden
Studienrichtung: Umweltverfahrenstechnik
Studiengang: Verarbeitungs- und Verfahrenstechnik
Diplomarbeit: „Untersuchungen zum Sorptionsverhalten ausgewählter Umweltschadstoffe an braunkohlehaltigen Böden mittels Batch- und Säulenversuchen“

Praktikum

- 1993 - 1994 16-wöchiges Ingenieurpraktikum im ERGO Umweltinstitut GmbH
Thema: „Begutachtung von Altablagerungen/Altstandorten im Rahmen des Altlastenprogramms des Freistaates Sachsen“

Berufserfahrungen

- 1987 - 1989 Elektronikfacharbeiter im Zentrum für Forschung und Technologie der Mikroelektronik Dresden
1994 - 1995 Gutachtertätigkeit im ERGO Umweltinstitut GmbH als Werkstudent
6/1996 - 6/1999 Doktorand in der Sektion Sanierungsforschung des Umweltforschungszentrums Leipzig/Halle GmbH

Leipzig, 29.6.1999



UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Sanierungsforschung
Permoserstraße 15
D-04318 Leipzig
Telefon 0341/235-2220
Telefax 0341/235-2492