

## 4.2 Untersuchungen zur elektrochemisch-katalytischen Dehalogenierung in der mobilen Testeinheit

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

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

In Laborversuchen war eindeutig gezeigt worden, daß Chlorbenzol rein elektrochemisch nicht, aber an Palladiumkontakten reduktiv mit Wasserstoff vollständig dechloriert werden kann. Diese Hydrodechlorierung konnte sowohl unter Nutzung von extern zugeführtem als auch mit elektrochemisch *in situ* erzeugtem Wasserstoff nachgewiesen werden.



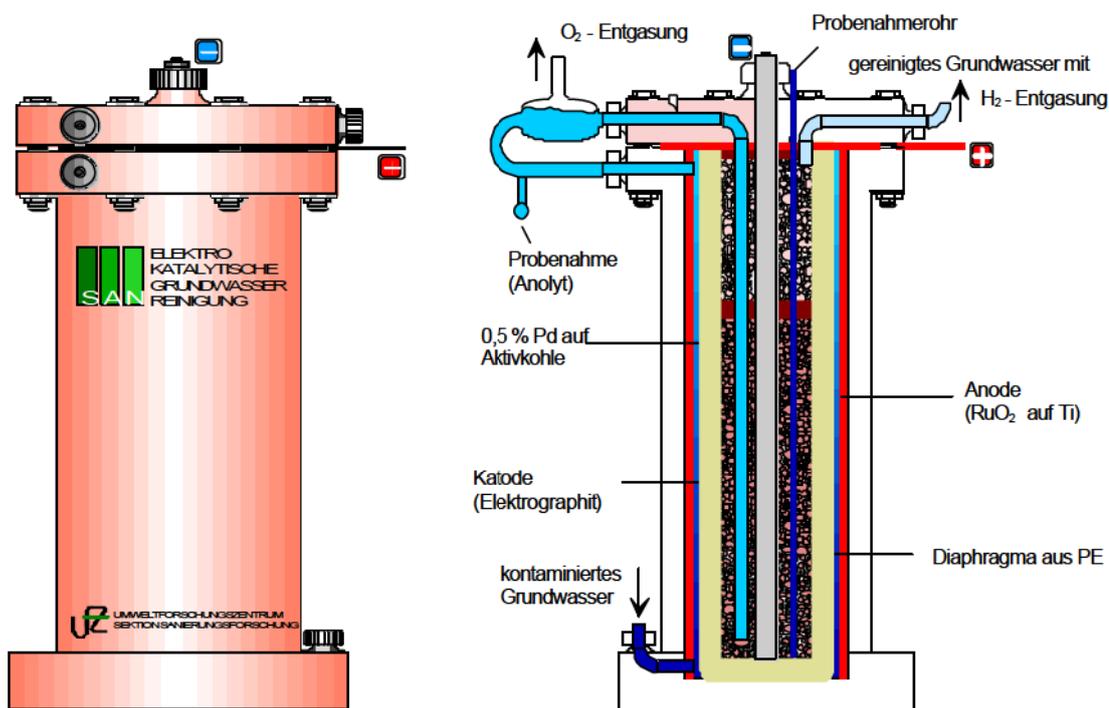
Die Erfahrungen, die bei der erfolgreichen Reduktion von Chlorbenzol in einem 20 l-Reaktor unter Laborbedingungen gesammelt wurden, dienten als Grundlage für die Erprobung des Moduls unter Feldbedingungen in der mobilen Testeinheit in Bitterfeld.

### Apparatetechnik

Als Ausgangsbasis für unseren Reaktor diente eine Zelle des Elektrolysesystems der Modulreihe ER der Firma *enViro-cell* (Oberursel). Der Reaktor (vgl. Abb. 1) ist als Durchflußreaktor ausgelegt, wobei das Grundwasser den Anoden- und Katodenraum nacheinander passiert. Die Trennung von Anoden- und Katodenraum ist durch ein Diaphragma aus geschäumtem PE realisiert, das elektrisch und hydraulisch durchlässig ist. Das Grundwasser durchströmt den Anodenraum vertikal von unten nach oben, wobei zwischen der Anode (RuO<sub>2</sub> auf Ti) und der Katode ein Strom fließt und Wasserelektrolyse stattfindet. Um die gewünschte Strömung durch den Reaktor sicherzustellen, wurde das Diaphragma in seiner oberen Hälfte durch eine Teflonumwicklung abgedichtet. Das Wasser wird während der Anodenraumpassage mit Sauerstoff angereichert. Um den Anteil an parasitärem Stromfluß durch Reduktion von Sauerstoff im Katodenraum gering zu halten, ist zwischen Anoden- und Katodenraum eine Entgasungsvorrichtung eingebaut, die gasförmigen Sauerstoff ableitet. Nur gelöster Sauerstoff gelangt in den Katodenraum.

Der Katodenraum wird ebenfalls vertikal von unten nach oben durchströmt. Die dreidimensionale Katode besteht aus einem Edelstahlstab, umgeben von einer Mischung aus Elektrographit und Eisenspänen. Diese Eisenspäne wurden der Elektrographitschüttung als 'Vorsichtsmaßnahme' beigemischt, um eventuell den mit dem Grundwasserstrom transportierten oder im Katodenraum entstehenden Schwefelwasserstoff zu binden. Die Katode dient vorrangig der Wasserstofferzeugung. Jedoch können

reaktive, aliphatische CKWs hier bereits reduktiv dechloriert werden. 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, Frankfurt; im folgenden Palladiumkontakt genannt). An diesem Palladiumkontakt (3,5 g Pd) wird der aus dem Katodenraum aufsteigende, elektrolytisch erzeugte Wasserstoff zur reduktiven Dechlorierung verwendet. Das Grundwasser verläßt den Reaktor am Katodenraumauslaß mit einer Restbeladung an gelösten Gasen (Wasserstoff und Sauerstoff) und chlorfreien Kohlenwasserstoffen.



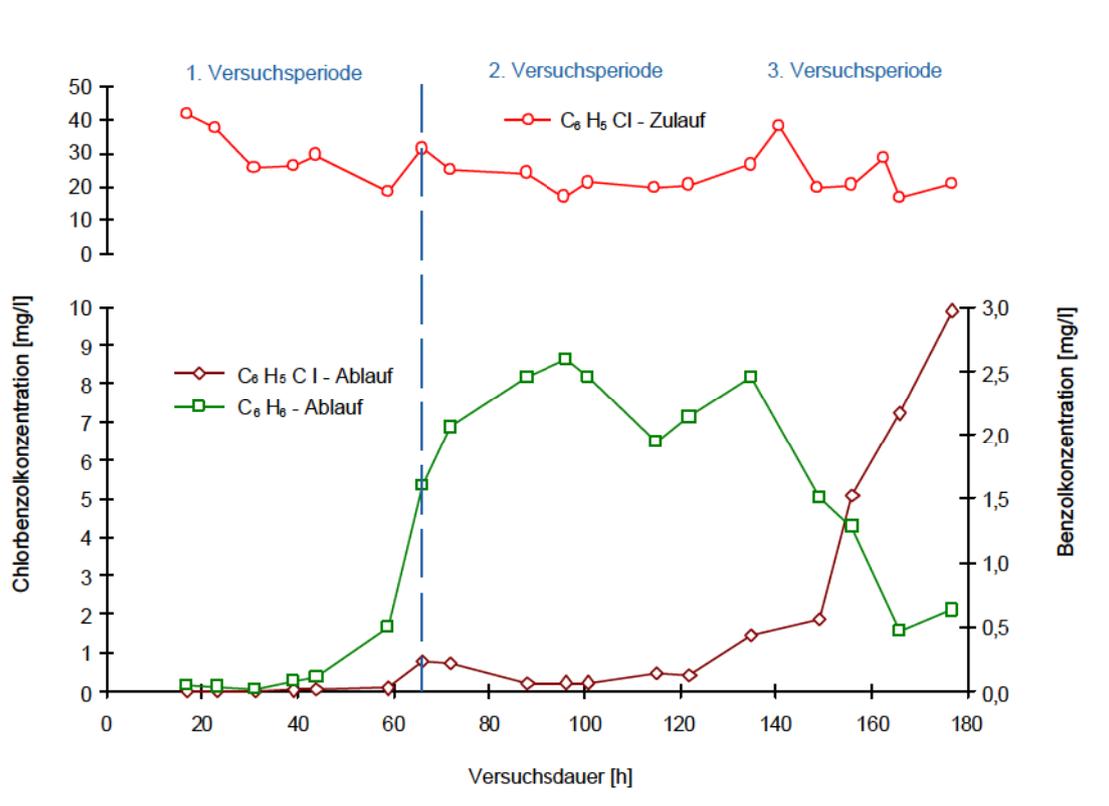
**Abb. 1:** Elektrokatalytischer Reaktor zur reduktiven Dechlorierung von Chlorbenzol

Die bisherige Betriebsdauer des Reaktors muß in mehrere Abschnitte unterteilt werden, da während des Betriebs einige Änderungen am apparativen Aufbau vorgenommen wurden: Der untere, elektrochemisch aktive Teil des PE-Diaphragmas wurde mit einer Kationenaustauschermembran (Nafion 450) beschichtet. Außerdem wurde die gesamte Katodenraumschüttung erneuert, wobei auf eine Eisenzumischung zum Elektrographit verzichtet wurde.

## Erste Versuchsperiode (1. bis 63. Versuchstag)

### Feldbetrieb

Am 9. März 1998 wurde der Reaktor mit einem Grundwasservolumenstrom von 1,28 l/h und einer Stromstärke von 1 A (Zellspannung 5 V) 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 oder einer Kontaktbelastung von 0,6 v/vh. Die routinemäßig gemessenen Konzentrationsverläufe für Chlorbenzol und Benzol (Sektion Analytik des UFZ, Dr. Popp) vom 1. bis 180. Versuchstag sind in Abb. 2 dargestellt.



**Abb. 2:** Chlorbenzol- und Benzolkonzentrationsverläufe am Reaktorzu- und -ablauf

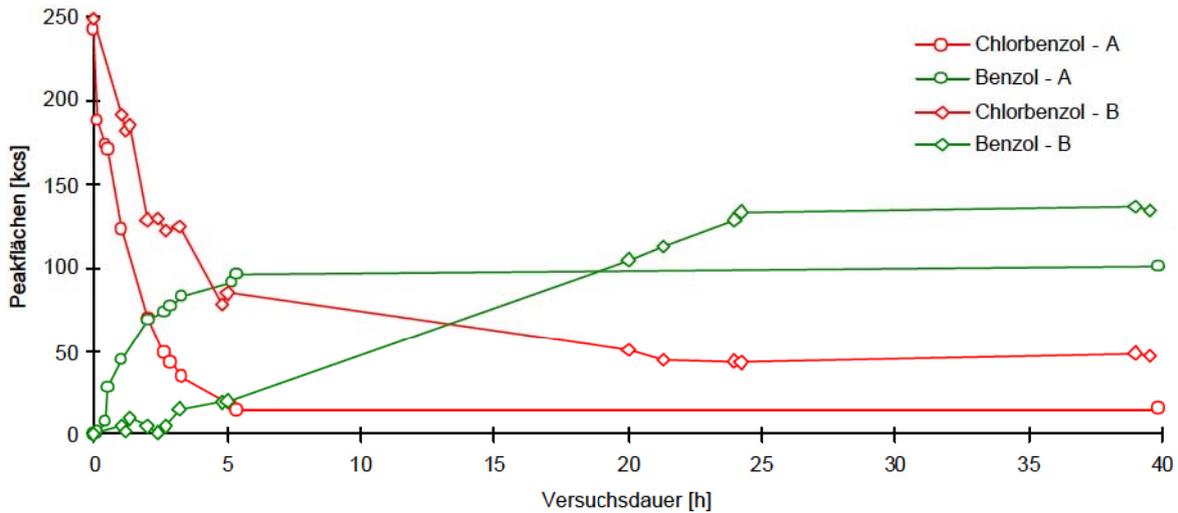
Bis etwa zum 50. Betriebstag wurden weder für Chlorbenzol noch für Benzol signifikante Konzentrationen am Reaktorausgang gefunden (Eliminierungsrate > 99,5 %). Dies allein sagt noch nichts über chemische Reaktionen aus, da beide Verbindungen an der Aktivkohle sorbiert werden.

Ab Betriebstag 59 trat Benzol als eindeutiger Beleg der reduktiven Dechlorierung am Reaktorausgang auf. Allerdings repräsentiert das Benzol über den gesamten Versuchszeitraum nur einen kleinen Teil des eliminierten Chlorbenzols. Die Extraktion und eine Aktivitätsuntersuchung des „gebrauchten“ Palladiumkontaktes sollten weitere Infor-

mationen über das Reaktionsgeschehen liefern. Dafür wurden am 64. Tag Proben aus den Horizonten 0 - 5 cm (Probe A) und 15 - 20 cm (Probe B) Tiefe sowie eine Elektrographitprobe entnommen. Bei der Öffnung des Reaktors wurde beobachtet, daß die dem Elektrographitbett zugemischten Eisenspäne vorrangig im sauren Bereich des Katolyteinlaufs in Lösung gehen. Mit steigendem pH-Wert, d.h. mit zunehmender Verweilzeit im Katodenraum, wird das Eisen als Oxidhydrat oder Hydroxid wieder ausgefällt und lagert sich im gesamten Katodenraum des Reaktors ab. Diese Ablagerungen könnten eine negative Wirkung auf die Aktivität und Langzeitstabilität des Palladiumkontaktes haben. Ursprünglich hatten wir erwartet, daß das katodische Potential den Prozeß der Eisenkorrosion stark verzögern würde. Voluminöse rotbraune Ablagerungen selbst in den Abflußleitungen des Reaktors ließen jedoch deutlich erkennen, daß die Verockerung den Palladiumkontakt bereits durchdrungen hatte. Metallisches Eisen als Präventivmaßnahme zur Schwefelentfernung sollte, falls überhaupt sinnvoll, besser vor als in dem elektrochemischen Reaktor positioniert werden. In keinem Falle würde dieses Eisen gegen die Wirkung von Sulfid, das durch mikrobielle Sulfatreduktion in der Kontaktschüttung gebildet wird, schützen (siehe unten). Weiterhin wurden bei der Inspektion des Reaktors Salzablagerungen, v. a.  $\text{CaCO}_3$ , an der aktiven Diaphragmaoberfläche beobachtet. Diese erhöhen wahrscheinlich den elektrischen (und hydraulischen) Widerstand der Membran. 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, zu verstehen (siehe unten).

#### Aktivitätstests und Extraktion von Palladiumkontakt im Labor

Je 5 g des feuchten Palladiumkontaktes (= 2,6 g TS) wurden in Batchversuchen auf ihre katalytische Aktivität untersucht (Abb. 3). Die Aktivitätstests fanden unter Standardbedingungen statt (30 ppm Chlorbenzol, 1,2 l dest. Wasser, wasserstoffgesättigt, Magnetrührer). Beide Proben besitzen noch eine signifikante Dechlorierungsaktivität. Die Halbwertszeiten von 1,1 bzw. 2,4 h weisen auf einen leichten Aktivitätsverlust im Vergleich zum frischen Katalysator hin ( $\tau \leq 1$  h). Dies ist angesichts der beobachteten Verockerung nicht überraschend. Aus der Chloridbestimmung folgen Dechlorierungsumsätze von 87 bzw. 77 % (Probe A bzw. B), was mit den gaschromatographisch bestimmten scheinbaren Umsätzen des Chlorbenzols (einschließlich Sorption) von 94 % und 85 % gut übereinstimmt. Die Restkonzentrationen an unumgesetztem Chlorbenzol sind ebenso wie der Verlauf der Benzolkurve für Probe A nicht einfach zu erklären.



**Abb. 3:** Konzentrationsverläufe von Chlorbenzol und Benzol in den Batchversuchen mit Proben von gebrauchtem Katalysator des Reaktors nach 64 Tagen Betriebsdauer (A = Probe aus den oberen 5 cm Kontaktschüttung, B = Probe aus 15 - 20 cm Tiefe)

Für die Extraktion des Aktivkohlekontakts und Elektrographits wurden verschiedene Prozeduren getestet: a) die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff bei 65 °C am Rückfluß, b) die Ultraschall-unterstützte Extraktion mit CS<sub>2</sub> und Methanol bei 25 °C, c) die 'Accelerated Solvent Extraction' (ASE 200 der Fa. DIONEX), sowie 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 bergen. Neben den erwarteten Verbindungen Chlorbenzol und Benzol enthielten die ASE-Extrakte Cyclohexan und Spuren von n-Hexan, Phenol und Chlorphenolen. Der Elektrographit enthielt nur vernachlässigbar geringe Produktmengen.

Benzol ist in allen Proben Hauptkomponente. Folgende Produktverhältnisse wurden gefunden: Benzol : Cyclohexan : Chlorbenzol = 1 : 0,37 : 0,53 im unteren (Anstrom-) Teil der Katalysatorschicht und 1 : 0,23 : 0,08 im oberen (Abstrom-)Teil, wobei die Benzolmenge in der Abstromprobe nur rund 14 % jener in der Anstromprobe betrug. Eine Bilanzierung der extrahierbaren Verbindungen ergab rund 5,9 g Benzol (zzgl. Cyclohexan) und 1,6 g Chlorbenzol, entsprechend 13,3 % bzw. 2,5 % der zuge laufenen Menge an Chlorbenzol (64 g). Daraus folgt ein Bilanzdefizit von ca. 85 %, das bisher nicht aufgeklärt wurde. Wir werten dies als Hinweis auf mikrobiologische Metabolisierung des Benzols und/oder Chlorbenzols als Folge- oder Parallelreaktion zur katalytischen Hydrodechlorierung. Inwieweit der anodisch erzeugte, gelöste Sauerstoff katodisch reduziert wird oder am Pd-Kontakt mit Wasserstoff rekombiniert, ist nicht untersucht worden. Wir

gehen davon aus, daß im Reaktor aerobe Bereiche existieren, in denen relativ schnelle mikrobiologische Umsetzungen stattfinden können. Da anodisch stets die starken Bakterizide Chlor und Hypochlorit erzeugt werden, sollten biotische Umsetzungen erst nach deren vollständiger Reduktion, also im Katodenraum und im Aktivkohlebett, möglich sein. Um Gewißheit über die Existenz einer mikrobiellen Besiedlung des Reaktors zu erhalten, wurden Keimzahlbestimmungen für verschiedene Feststoffproben durchgeführt (Sektion UMB des UFZ, Herr Lorbeer). Danach liegen sowohl im Elektrographit als auch in der Aktivkohle hohe Keimzahlen vor. Dieser Befund stützt unsere Vermutung über eine mikrobielle Komponente des Benzol- und/oder Chlorbenzolabbaus.

### **Zweite Versuchsperiode** (64. bis 128. Versuchstag)

Die Eliminierungsrate für Chlorbenzol ab dem 64. Versuchstag war weiterhin hoch ( $\geq 98\%$ ). Die Benzolkonzentration im Ablauf stellte sich auf rund 2,5 ppm ein, was ca. 18 % des zuströmenden Chlorbenzols entspricht. Nach 128 Betriebstagen fand eine zweite Inspektion des Reaktors statt, der eine Verstopfung im Reaktorauslaß durch nicht näher charakterisierten Schlamm vorausgegangen war. Die gesamte Katodenraumfüllung wurde prophylaktisch ausgebaut, mit Grundwasser gespült und ohne Veränderungen wieder eingebaut. Der Aktivitätstest einer Katalysatorprobe aus dem unteren Schichtbereich zeigte im Laborexperiment eine weitere Aktivitätsabnahme (Testbedingungen wie oben beschrieben,  $\tau_{1/2} \cong 4$  h, Umsetzungsgrad des Chlorbenzols 90 % nach 35 h). Die Extraktion der Aktivkohle ergab für den unteren (Anstrom-) Bereich Massenverhältnisse von Benzol : Cyclohexan : Chlorbenzol = 1 : 0,5 : 17 und für den oberen (Abstrom-) Bereich 1 : 0,15 : 1,15 (3 mal mehr Benzol als im Anstrombereich). Im Unterschied zur Beladung des Kontaktes nach 64 Betriebstagen ist hier nicht Benzol, sondern unumgesetztes Chlorbenzol Hauptkomponente.

Die Bilanzierung der Zuflüsse, Abflüsse und Aktivkohleextrakte bis zum 128. Versuchstag ergab für Chlorbenzol 103 g im Zulauf und 7,9 g im Extrakt (7,7 %) sowie für Benzol 3,6 g im Extrakt (5,0 %) und 4,5 g im Abfluß (6,3 %). Die verbleibende Bilanzlücke (81 %) schreiben wir wiederum mikrobiologischen Umsetzungen und - zu einem kleineren Teil - abiotischen Oxidationsreaktionen im Anodenraum zu. In der Folge trat eine fortschreitende Verschlechterung der Eliminierungsrate für Chlorbenzol, gekoppelt mit einer Verringerung der Benzolkonzentration im Auslauf ein. Beides deutet auf eine zunehmende Katalysatordesaktivierung hin. Die Parallelität zwischen Chlorbenzolzunahme und Benzolabnahme interpretieren wir als Hinweis darauf, daß hier die katalytische Dechlorierung einem mikrobiologischen Angriff auf den aromatischen Ring vorgeschaltet ist.

Die Annahme von mikrobieller Aktivität im Katodenraum wird durch ein weiteres Experiment gestützt: Eine sauerstoffgesättigte Nährlösung (1 l, 30 ppm Chlorbenzol) wurde im Batchversuch mit einigen mg der flockigen Ablagerungen aus dem Reaktor-auslauf inkubiert. Nach drei Tagen war kein Chlorbenzol in der Lösung mehr nachweisbar. Allerdings waren auch keine Metabolite durch GC-MS- (Methylenchlorid-Extrakt) und HPLC-Analyse nachweisbar. Der niedrige AOX-Wert der Lösung (126 µg/l entsprechend 1,4 % der Anfangskonzentration) zeigt eine nahezu vollständige Dechlorierung an. In einem ähnlichen Batchexperiment mit Leitungswasser an Stelle von chloridreicher Nährlösung wurde nach 7 Tagen ebenfalls vollständige Eliminierung des Chlorbenzols gefunden, gekoppelt mit einer Wiederfindung von 85 % des eingesetzten Chlors als Chlorid (AOX-Wert: 112 µg/l).

UV-spektroskopische Untersuchungen der Lösung zeigten eine deutliche pH-Wert-abhängigkeit des Spektrums. Die Extinktion im Wellenlängenbereich um 200 nm nimmt mit steigendem pH-Wert (6 bis 11) zu, was als Hinweis auf funktionalisierte Kohlenwasserstoffe, z. B. oligomere Phenole, interpretiert werden kann.

### **Dritte Versuchsperiode** (128. bis 180. Versuchstag)

#### Katalysatordeaktivierung und mögliche Ursachen

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 am Diaphragma, besonders stark im unteren, weniger intensiv durchströmten Teil beobachtet (Abb. 4).

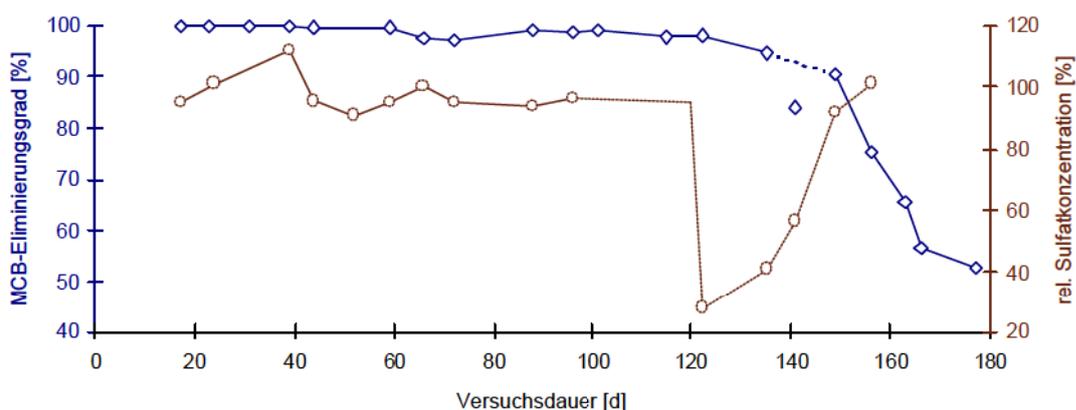
Da im Anodenraum unter regulären Betriebsbedingungen stets ein saures Milieu herrscht, so daß keine Carbonatablagerungen auftreten dürften, vermuten wir als deren Ursache eine lokale Alkalisierung während Betriebsstörungen (z.B. Verstopfung) oder als Folge eines Filmeffektes an der Diaphragmaoberfläche. Letzterer könnte auftreten, wenn der untere Bereich des Katodenbettes unzureichend durchströmt wird und infolgedessen alkalische Bereiche entstehen. Im mit Teflon beschichteten, elektrochemisch passiven Teil des Diaphragmas waren keinerlei Ablagerungen erkennbar.

Aktivitätstest mit Katalysatorproben aus unterschiedlichen Schichttiefen zeigten eine weitgehende Desaktivierung des Pd-Kontaktes. Um mögliche Ablagerungen auf dem Pd-Kontakt zu entfernen, wurde dieser mehrmals mit 20 %-iger Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen. Die Waschprozedur regenerierte teilweise die Sorptionsaktivität der Aktivkohle ( $K_{d, MCB} \approx 10^3$ , im Vergleich zu  $> 10^4$  für frische Aktivkohle), jedoch nicht ihre katalytische Aktivität.



**Abb. 4:** Salzablagerungen auf der Diaphragmaoberfläche (Anolytseite)

Eine Pd-Bestimmung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (Sektion Analytik des UFZ, Dr. Morgenstern) ergab identische Werte für eine gewaschene Probe aus dem Reaktor und eine ungebrauchte Referenzprobe, so daß Pd-Verluste als Ursache für die Katalysator-desaktivierung ausgeschlossen werden können. Abbildung 5 zeigt den Verlauf dieses ersten Langzeitversuchs im Überblick als Eliminierungsrate für Chlorbenzol über der Betriebszeit.



**Abb. 5:** Eliminierungsrate für Chlorbenzol im elektrokatalytischen Reaktor und relative Sulfatkonzentration an dessen Auslauf

Einen Hinweis auf die mögliche Ursache für den Leistungsabfall des Reaktors nach 120 Tagen entnehmen wir der Analyse der anorganischen Grundwasserbestandteile, die

routinemäßig in Abständen von 1 bis 4 Wochen durchgeführt wurde (Sektion Analytik des UFZ, Dr. Wennrich). Am 121. Versuchstag wurde ein drastischer Abfall der Sulfatkonzentration von 800 mg/l im Zulauf auf 220 mg/l im Reaktorauslauf gemessen, während unter normalen Bedingungen Zulauf- und Auslaufkonzentration nahezu gleich waren ( $\pm 5\%$ ). Die vermutlich mikrobielle Sulfatreduktion führt zu Schwefelverbindungen (u.a. Sulfid), die als äußerst wirksame Katalysatorgifte bekannt sind. Die Antwort auf diese Katalysatorvergiftung wird wegen der Pufferwirkung der Aktivkohle verzögert sichtbar.

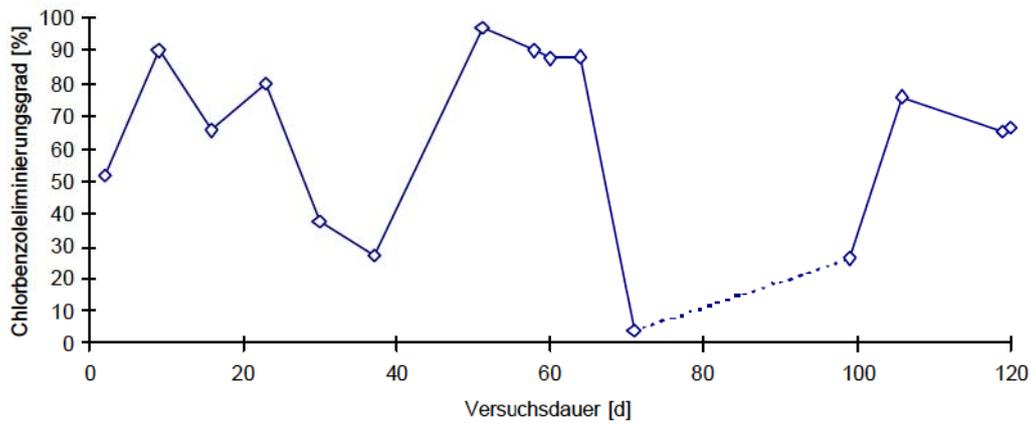
Über die Ursache der plötzlich aktivierten Sulfatreduktion können wir nur spekulieren. Eine mögliche Erklärung ist das Ausbleiben der Zufuhr von gelöstem Sauerstoff in den Katodenraum während einer längeren Unterbrechung des Grundwasserflusses durch den Reaktor infolge Verstopfung. Während dieser Zeit lief die Elektrolyse und damit die Wasserstoffproduktion weiter, so daß ausreichend Reduktionsmittel, aber kein Inhibitor für die Sulfatreduktion zur Verfügung stand. Eine weitere Ursache für die Katalysatordeaktivierung könnte das Aufwachsen eines Biofilms sein.

### **Apparative Änderungen im Reaktor**

Um die im ersten Feldversuch erkannten Probleme beheben zu können, wurde zunächst eine kurze Laborversuchsphase eingeschoben. Als ungünstig hatte sich der geringe hydraulische Widerstand des PE-Diaphragmas erwiesen, wodurch eine bevorzugte Querdurchströmung an Stelle der beabsichtigten vertikalen Durchströmung des Reaktors auftreten konnte. Durch Aufbringen einer hydraulisch undurchlässigen Kationenaustauschermembran (Nafion 450) auf das PE-Diaphragma konnte das Problem der Querströmungen gelöst werden. Auf die Einbringung von Eisen als Schwefelfänger wurde für den weiteren Betrieb verzichtet.

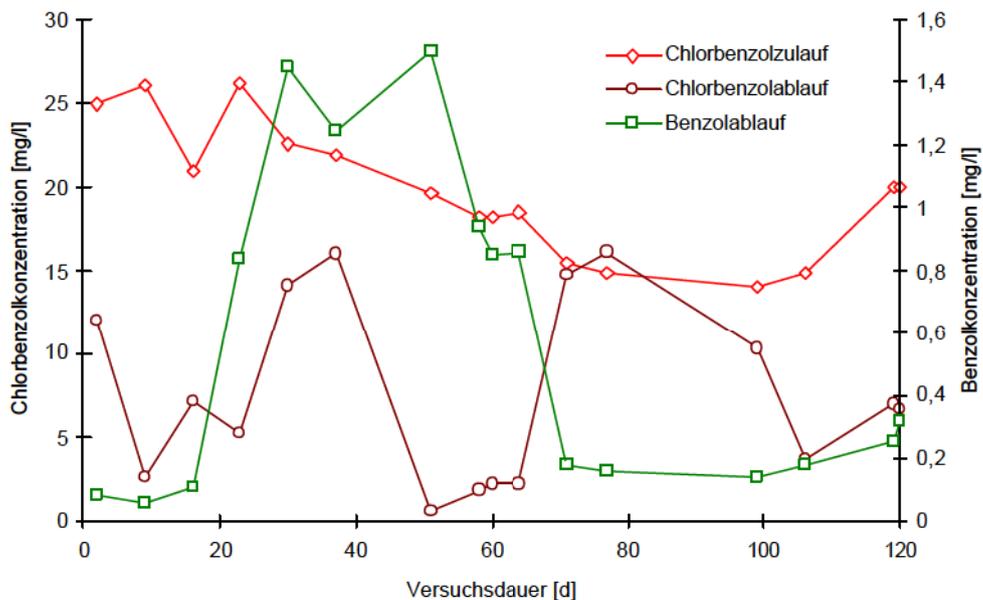
### **Vierte Versuchsperiode (1. bis 65. Versuchstag nach Umbau)**

Am 24. September 1998 wurde die vierte Versuchsperiode in der mobilen Testeinheit begonnen. Wegen der Neufüllung des Reaktors mit Elektrographit und Pd-Kontakt begannen wir die Zählung der Betriebstage im Feldversuch erneut mit eins. Der Grundwasserstrom betrug 1,9 l/h. Nach vier Tagen Reaktorspülung wurde die Wasserelektrolyse eingeschaltet (5 V/1 A). Die Konzentrationsverläufe von Chlorbenzol und Benzol sind in den Abbildungen 6 und 7 dargestellt.



**Abb. 6:** Chlorbenzoleliminierung im elektrokatalytischen Reaktor, 4. und 5. Versuchsperiode

Die hohe Chlorbenzolkonzentration im Reaktorablauf zu Beginn der 4. Versuchsperiode zeigt, daß das Rückhaltepotential der Aktivkohleschüttung (ohne Elektrolyse) relativ gering ist, was durchaus mit den in Laborexperimenten für frische Aktivkohle gemessenen Sorptionskoeffizienten übereinstimmt. Nach dem Start der Elektrolyse wird Chlorbenzol zu 90 % eliminiert. Zu diesem Zeitpunkt sollte der biotische Beitrag zur Eliminierungsrate noch gering sein, weil während der Spülphase anoxische Bedingungen im Reaktor geherrscht haben. Die Eliminierung von Chlorbenzol ist in dieser Phase vollständig auf abiotische, elektrochemische oder katalytische Reaktionen zurückzuführen.



**Abb. 7:** Chlorbenzol- und Benzolkonzentrationsverläufe am Reaktorzu- und -ablauf

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 bei Hydrodechlorierung des Chlorbenzols.

Zwischen dem 23. und 38. Betriebstag wurde ein deutlicher Rückgang der Eliminierungsrate auf 30 - 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. Die fehlende Korrelation zwischen Chlorbenzoleliminierung und Benzolbildung spricht für einen zusätzlichen Abbauweg, zusätzlich zur reinen Hydrodechlorierung, für den wir auch hier aerobe mikrobiologische Prozesse favorisieren.

#### **Fünfte Versuchsperiode** (65. bis 120. Versuchstag nach Umbau)

Es war nicht das primäre Ziel dieses Versuches, lange, stabile Betriebsperioden zu realisieren, sondern Erkenntnisse über unterschiedliche Betriebsregime zu gewinnen. Deshalb wurde am 65. Betriebstag trotz hoher Eliminierungsrate der Pd-Kontakt ausgebaut und durch eine Kiesfüllung (4 - 15 mm) ersetzt. Der entnommene Katalysator zeigte in Labortests keine Hydrodechlorierungsaktivität mehr. Beim Ansäuern wurde H<sub>2</sub>S freigesetzt. Die erste Analyse nach Entfernung des Pd-Kontakts am 71. Versuchstag zeigte einen vollständigen Durchbruch von Chlorbenzol (Zulauf: 15,4 ppm, Ablauf: 14,8 ppm). Dieser Befund spricht in Verbindung mit der Desaktivierung des Hydrodechlorungskatalysators eindeutig für einen direkten mikrobiologischen Angriff auf das Chlorbenzol. Eine vorgeschaltete Dechlorierungsstufe ist nicht erforderlich. Träger der biologischen Aktivität ist offenbar ausschließlich das Aktivkohlebett (2 l Volumen) und nicht der elektrochemisch aktive Katodenraum (6 l Volumen). Dies ist plausibel, weil zumindest Teile des Katodenraums äußerst ungünstige Milieuverhältnisse aufweisen (Anwesenheit von Hypochlorit, pH ≥ 3). Gleichzeitig belegen diese Ergebnisse, daß die anodische Oxidation keinen wesentlichen Beitrag zur Chlorbenzoleliminierung leistet.

In der Folge (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 liegt (Ablauf: 0,18 – 0,14 ppm, Zulauf: 0,09 ± 0,01 ppm). Dies könnte auf einen kleinen Anteil an direkter elektrochemischer Hydrodechlorierung an der Graphitkatode hindeuten. Um unsere Arbeitshypothese weiter abzusichern, wurde der ausgebaut Pd-Kontakt zusammen mit der desaktivierten Kontaktcharge des ersten Versuches (zus. 1400 g) nach zusätzlicher

Vergiftung mit Schwefelwasserstoff am 99. Betriebstag erneut in den Reaktor eingebaut und der Versuch unter gleichen Bedingungen fortgesetzt. Bereits bei der nächsten Probenahme am 106. Betriebstag wurde ein Anstieg der Eliminierungsrate auf 76 % festgestellt. Leider kam es in der folgenden Woche erneut zu Verstopfungen am Reaktorausgang ( $d_i = 0,6 \text{ cm}$ ) durch Kohlepartikel und Schlammaustrag, die zu Reinigungsarbeiten zwangen. An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß als Verstopfung bereits ein Druckanstieg um 10 kPa bezeichnet wird, da die Anodenraumentgasung nur mit einer Wassersäule von 1 m Höhe abgesichert ist. Elektrographitschüttung und vergifteter Pd-Kontakt wurden ausgebaut und mit gereinigtem Grundwasser gewaschen. Nach Wiedereinbau am 114. Betriebstag wurde die Anodenraumentgasung geschlossen, so daß auch der gasförmige Sauerstoff durch den Reaktor transportiert wird. Wir erhoffen uns durch diese Maßnahme eine höhere Betriebssicherheit im „elektrochemisch-biologischen“ Regime.

Der pH-Wert des elektrochemisch behandelten Grundwassers wird 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 Einheiten über dem des Zulaufs.

### 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 (Sektion Analytik des UFZ, Dr. Flachowsky). Eine Zusammenstellung der Daten zeigt Tabelle 1.

**Tab. 1:** Vergleich von Chlorbenzolkonzentrationen und AOX-Werten während der 3. Versuchsperiode (Angaben in mg/l)

Versuchstag (vor Umbau)	Chlorbenzol im		AOX (als % von $\text{Cl}_{\text{MCB}}$ ) im	
	Reaktorzulauf	Reaktorablauf	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 uns in diesem Umfang unwahrscheinlich. Die Anolytprobe mit dem höchsten AOX-Gehalt (9,3 mg/l) wurde durch Strippen mit Stickstoff von leicht flüchtigen Verbindungen (incl. Chlorbenzol) befreit. Der danach verbleibende AOX-Gehalt (2,3 mg/l) ist polaren Verbindungen zuzuordnen, die erst im Anodenraum gebildet werden. Die Spannweite der AOX-Werte im Reaktorauslauf reicht von 86 % bis 340 % der gaschromatographisch bestimmten Chlorbenzolkonzentration. In der Tendenz deuten diese Werte auf weitere CKW neben Chlorbenzol im Reaktorauslauf hin. Einzelne CKW, z. B. Chlorphenole, konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

In Tabelle 2 sind einige Chlorbenzolkonzentrationen und AOX-Werte aus der 4. und 5. Versuchsperiode gegenübergestellt. Die AOX-Werte am Ausgang des Anodenraums sind annähernd konstant ( $9,2 \pm 0,5$  mg/l). Sie korrelieren nicht mit der fallenden Tendenz der Chlorbenzolkonzentration im Zulauf (26 - 15 mg/l) und sie liegen stets signifikant (um 1,5 - 4,5 mg/l) über der Konzentration an gebundenem Chlor aus dem Chlorbenzol. Die Möglichkeit der anodischen Chlorierung organischer Verbindungen in Gegenwart hoher Chloridkonzentrationen ist bekannt. Es stellt sich jedoch die Frage, welche Verbindungen chloriert werden, da das Chlorbenzol selbst im Anodenraum nicht umgesetzt wird (vgl. Tab. 2, 71. und 77. Versuchstag). Auch ein Anteil an hochmolekularem DOC von wenigen mg/l, wie er häufig in Grundwässern auftritt, kann schwerlich AOX-Werte von bis zu 4,5 mg/l erklären.

**Tab. 2:** Vergleich von Chlorbenzolkonzentrationen und AOX-Werten während der 4. und 5. Versuchsperiode (Angaben in mg/l)

Versuchstag (nach Umbau)	Chlorbenzol		AOX (AOX – Cl <sub>MCB</sub> )	
	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 - 4,5 mg/l). Dieser Überschuß ist um so kleiner, je effektiver die katalytische Dechlorierung arbeitet (51. und 58. Versuchstag). Das heißt, die neu erzeugten CKW unterliegen, zumindest teilweise, ebenfalls der katalytischen Hydrodechlorierung.

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

## **Zusammenfassung**

Der Bericht stellt die Ergebnisse eines Feldversuchs zur Grundwasserreinigung mit einem Elektrolysereaktor (Leistung 5 W) in der mobilen Testeinheit des UFZ dar. Der Reaktor wurde über einen Versuchszeitraum von insgesamt 300 Tagen mit einem Durchsatz von rund 11.000 l Bitterfelder Grundwasser und sehr unterschiedlichen Regimes betrieben.

Die ursprünglich beabsichtigte Hydrodechlorierung von Chlorbenzol an einem Palladiumkatalysator wurde bei längerem Reaktorbetrieb durch aerobe mikrobiologische Prozesse verdrängt. Die Grundlage dafür liefern der durch Wasserelektrolyse *in situ* 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/mh).

Als Nebenprodukt der Elektrolyse des chloridreichen Bitterfelder Grundwassers entstehen zusätzliche chlorierte Verbindungen, die als AOX-Wert erfaßt wurden, deren Ursprung aber bisher nicht erklärt 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.



## 2. Statusbericht

Modellstandort, Mobile Testeinheit, Pilotanlage

Holger Weiß<sup>1)</sup>, Birgit Daus<sup>1)</sup>, Georg Teutsch<sup>2)</sup>

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

<sup>2)</sup> Eberhard-Karls-Universität  
Geologisches Institut  
Sigwartstraße 10, 72076 Tübingen