

Vollständige Mineralisierung von Perchlorethylen

M. W. Tausch, C. Mundt und V. Kehlenbeck

1 Technische und ökotoxikologische Daten

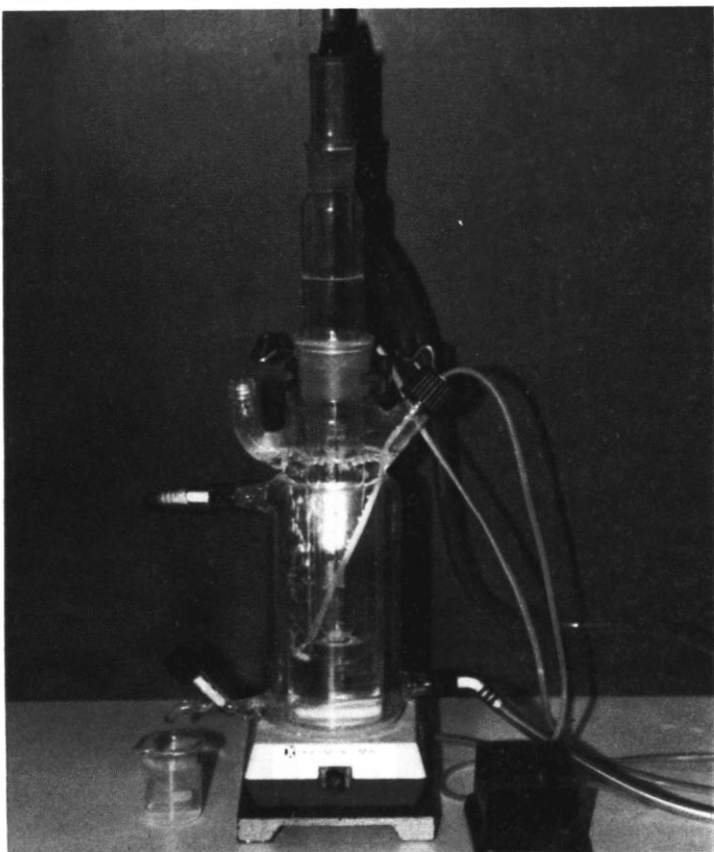
Perchlorethylen (PER) gehört neben Methylenchlorid, Trichlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan zu den vier wichtigsten chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW), die in hoher Tonnage produziert und als Lösungs- und Extraktionsmittel eingesetzt werden. Die Jahresproduktion von PER liegt in der Bundesrepublik bei ca. 50 000 t [1]. Davon werden 30 000 t/a bei der Metallentfettung und -befettung im industriellen und gewerblichen Bereich eingesetzt, ca. 18 000 t/a bei der Textilreinigung im gewerblichen Bereich und ca. 2 000 t/a bei Lackierungen in der Elektronik. Im Zuge der allgemeinen Reduzierung der Produktion und der Verwendung von CKW wird PER bei der Metallentfettung durch wäßrige Verfahren ersetzt werden; bei der chemischen Textilreinigung gibt es vorläufig jedoch keine akzeptable Alternative. PER hat bei Raumtemperatur einen relativ niedrigen Dampfdruck (vgl. Tab. 1 auf S. 7), so daß nur geringe Mengen PER-Dampf in die Atmosphäre gelangen. Hier beträgt die mittlere Lebensdauer von PER (Abbau durch Sauerstoff und UV-Licht) ca. 100 Tage (zum Vergleich: Alkene, Alkane und Alkanale haben mittlere Lebensdauern von weniger als 10 Tagen, CFKW dagegen von mehr als 10 Jahren). Trotz der geringen Wasserlöslichkeit (Sättigungswert ca. 200 ppm Massenanteile PER) gelangen PER-Reste in

Abwässer und in das Grundwasser. In der Bundesrepublik Deutschland liegt der zugelassene Grenzwert im Trinkwasser für die vier CKW Trichlorethylen, 1,1,1-Trichlorethan, Methylenchlorid und PER zusammen bei $25 \mu\text{g/l}$, d. h. bei 25 ppb (als Vergleich: in den USA beträgt dieser Grenzwert 100 ppb, in Kanada 350 ppb). Der PER-Gehalt des Grundwassers weist laut Veröffentlichungen des Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique CEFIC große Schwankungen auf: während er in der Regel nur Bruchteile eines ppb beträgt, erreicht kontaminiertes Grundwasser in der Nähe bestimmter industrieller Ansiedlungen einen PER-Gehalt bis zu 850 ppb, also ein Vielfaches des bei uns zugelassenen Grenzwertes [2].

Die Entsorgung „verbrauchter“ CKW, bei denen eine destillative Reinigung und Wiederverwendung nicht mehr rentabel ist, erfolgt durch Verbrennung in Spezialanlagen. Bisher geschah das in hohem Maße auf offener See, in Zukunft werden verbesserte Anlagen an Land diese Aufgabe übernehmen. Die CKW-Rückstände aus industriellen Abwässern werden vorwiegend durch Adsorption an Aktivkohle und durch oxidative Belüftung bis unterhalb des zugelassenen Grenzwertes abgebaut. Bei kommunalen Wasseraufbereitungsanlagen verläßt man sich, was z. B. die PER-Rückstände aus der gewerblichen Textilreinigung anbetrifft, auf den Verdünnungseffekt. Der photochemische Abbau von

CKW-Resten in Wasser wird z. Z. erforscht. Erste Untersuchungen dazu haben italienische und amerikanische Arbeitsgruppen durchgeführt [3]. Am Institut für Solarenergieforschung in Hannover wurden detaillierte Ergebnisse zum photokatalytischen Abbau von Chloroform erhalten [4] und an der TU München wird im Auftrag der Gemeinde Tutzing das UVOX-Verfahren (UV-Oxidation) zur Mineralisierung des Herbizids Atrazin¹⁾ und seiner halogenierten Folgeprodukte vorangetrieben [5].

Abb. 1: Versuchsapparatur zur Mineralisierung von Perchlorethylen



2 Idee und Apparatur

Aus dem 1985 erschienenen Sammelband [3] über homogene und heterogene Photokatalyse erfuhren wir über die Möglichkeit der katalytischen Photooxidation von Halogenverbindungen. Vorangegangene photochemische Jugendforscherarbeiten an unserer Schule und die Gefahr der Grundwasserverseuchung in Kirchweyhe bei Bremen durch halogenierte Lösungsmittel, die von einer Eisenbahntankwaggon-Reinigungsfirma verwendet werden, veranlaßten uns, über die Reinigung von CKW-verschmutztem Wasser nachzudenken. Für einen Schulversuch kommt nur eine wegen ihrer Giftigkeit unbedenkliche Substanz in Frage. PER erfüllt diese Bedingung (Tab. 1, S. 7). Außerdem ist PER wie bereits gezeigt, eine technisch und ökotoxikologisch relevante Verbindung. Das Kernstück unserer Apparatur bildet der UV-Tauchlampenreaktor, der auch bei einer Vielzahl anderer Schulversuche einsetzbar ist (vgl. Versuchsliste auf S. 4 und 5 und die dazugehörige Literatur). Abb. 1 zeigt, wie er für diesen Versuch bestückt werden muß. Folgende Reaktionsparameter wurden bei allen Versuchsansätzen konstant gehalten: Volumen der bestrahlten Reaktions-

lösung: 450 ml, Bestrahlungsquelle: UV-Quecksilberhochdruckbrenner der Fa. Hanau, TQ-150 mit der spektralen Energieverteilung aus Tab. 1, Temperatur: ca. 25 °C, d. h. der Reaktor und der UV-Brenner wurden mit Leitungswasser gekühlt. Zur pH-Messung wurde in einem Versuch durch den dickeren Hals eine pH-Elektrode eingeführt; für den Kohlenstoffdioxid-Nachweis wurde das aus dem Reaktor austretende Gas in eine Waschflasche mit Bariumhydroxid-Lösung eingeleitet. Die Proben für den Chlorid-Ionen-Nachweis und für die Titration der Oxonium-Ionen wurden durch den unteren Abblähahn entnommen und filtriert. Jeweils 10 ml Probe wurde auf 50 ml verdünnt und mit Natronlauge, $c = 0,01 \text{ mol/l}$, titriert.

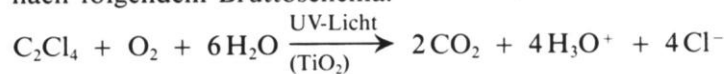
Tab. 1: Spektrale Energieverteilung der UV-Lampe TQ-150

λ in nm	TQ 150 nackter Strahler	
	Strahlungsfluß (\varnothing in W)	Molquanten pro Stunde $\times 10^{-1}$
238/40	1,0	8
248	0,7	5
254	4,0	30
265	1,4	11
270	0,6	5
275	0,3	2
280	0,7	6
289	0,5	4
297	1,0	9
302	1,8	17
313	4,3	41
334	0,5	5
366	6,4	71
390	0,1	1
405/08	3,2	39
436	4,2	55
492	0,1	1
546	5,1	84
577/79	4,7	82

Um a) die günstigsten Bedingungen für einen Schulversuch zu ermitteln und b) experimentelle Fakten für ein vorzuschlagendes Reaktionsmodell und für eine technische Lösung zu erhalten, wurden folgende Parameter variiert: die eingesetzte PER-Menge (von 2 ml schrittweise bis 0,3 ml pro Versuchsansatz), die eingesetzte Titandioxid²⁾-Menge (von 250 mg schrittweise bis 0 mg pro Ansatz) und die Art des eingeleiteten Gases (Luft, Sauerstoff, Stickstoff).

3 Ergebnisse

Die Mineralierung von PER verläuft am besten unter den Bedingungen der Variante 3 (vgl. Abb. 2) unseres Versuchs nach folgendem Bruttoschema:



Sämtliche Produkte wurden qualitativ nachgewiesen (Trübung der Bariumhydroxid-Lösung, Abnahme des pH-Werts bzw. Niederschlag mit Silbernitrat-Lösung). Quantitativ wurde der Reaktionsverlauf durch die in Abb. 2 dargestellten titrimetrischen Meßreihen verfolgt; bei Variante 3 wird die nach obigem Schema theoretisch zu erwartende Oxonium-

¹⁾ 6-Chlor-4-ethylamin-2-isopropylamin-1,3,5-triazin

²⁾ Titan(IV)-oxid, Anatas-Modifikation, Fluka 89490

Ionen-Menge nach 100 Minuten Bestrahlungszeit erreicht. Berücksichtigt man, daß der Kontaminierungsgrad unseres Wassers mit PER den zulässigen Grenzwert um das 43 200fache überschreitet und die Tatsache, daß wir bei der Verdoppelung der PER-Menge mehr als eine Verdoppelung der Reaktionszeit erhielten, so besteht die berechtigte Hoffnung, daß bei entsprechend geringeren PER-Gehalten auch die Bestrahlungsdauer kürzer wird und in den Bereich des technisch und ökonomisch Vertretbaren rückt.

4 Reaktionsmodelle

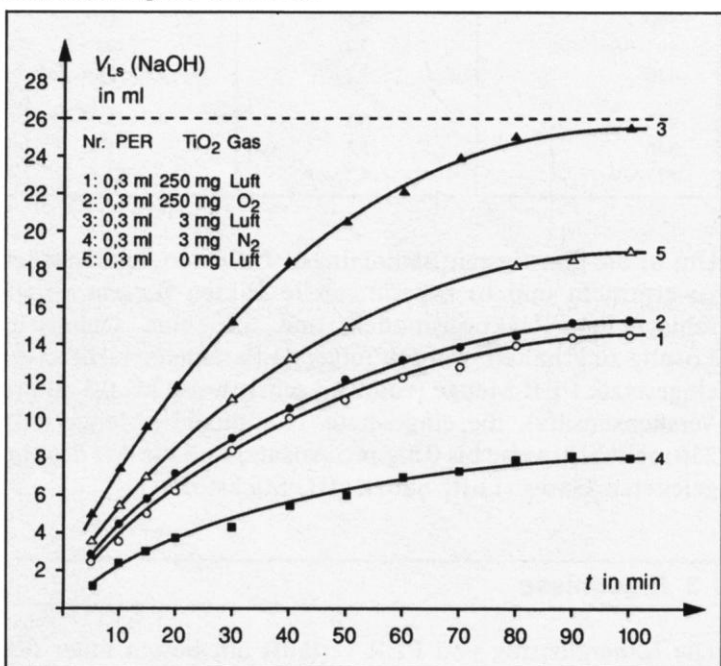
Bei unseren Reaktionsbedingungen sind die in Tab. 2 angegebenen Reaktionswege zum Abbau des PER prinzipiell möglich:

Die *Ozon-Route* beginnt mit der photochemischen Ozonbildung und setzt sich mit der Ozonolyse des PER nach dem literaturbekannten *Criegee-Mechanismus* [6] fort. Das als Zwischenprodukt auftretende Phosgen wird sofort zu Salzsäure und Kohlenstoffdioxid hydrolysiert [7].

Bei der *Singulett-Sauerstoff-Route* bildet sich primär auf photochemischem Weg Singulett-Sauerstoff [8], der mit PER nach den *Woodward-Hoffmann-Regeln* [9] zu thermolabilem Tetrachlor-1,2-dioxetan cyclisiert [10]. Dieses zerfällt in Phosgen und das hydrolysiert wiederum.

Die *TiO₂-Route* beginnt mit der durch elektronische Anregung im Titandioxid-Korn verursachten Elektron/Loch-Paarbildung (e^-/h^+). Aufgrund der Bandkantenkrümmung

Abb. 2: Reaktionsverlauf bei der Mineralisierung von PER. Die gestrichelte Linie markiert den theoretischen Natronlauge-Verbrauch bei der Mineralisierung von 0,3 ml PER



im n-Halbleiter Titandioxid [11] wirkt das angeregte TiO₂-Korn bevorzugt als Elektronenakzeptor über die Löcher (holes) aus dem Valenzband. Da aber das PER-Molekül kein guter Elektronendonator ist, wird zunächst ein Wasser-Molekül zu einem an die Titandioxid-Oberfläche gebundenes Proton und einem Hydroxyl-Radikal oxidiert. Das Hydroxyl-Radikal setzt die in Tab. 2 formulierte Reaktionsfolge in Gang. Wir haben uns bei der Formulierung dieser Schritte an den Arbeiten von *Pruden* und *Ollis* über den Abbau von Trichlorethylen [12] und an den Mitteilungen von *Bockelmann* und *Bahnemann* über den Abbau von Chloro-

form [4] orientiert. Sowohl der Aldehyd, der dabei als Zwischenprodukt auftritt, als auch das Dichlormethan sind gegenüber den Löchern im Titandioxid bessere Donatoren als PER, was den Beginn ihrer Oxidation auch direkt am angeregten Titandioxid-Korn (und nicht erst über Hydroxyl-Radikale) möglich macht.

Da unsere Lampe auch ausreichend kurzwelliges UV-Licht mit $\lambda < 338$ nm (vgl. Tab. 1, S. 29) liefert, ist auch eine *Radikal-Route*, die mit einer Photolyse einer C-Cl-Bindung im PER-Molekül beginnt, nicht auszuschließen. Das hierbei gebildete Chlor-Atom wird am Titandioxid reduziert (gegenüber diesem starken Akzeptor wirkt Titandioxid auch als Donator), anschließend wird ein Wasser-Molekül oxidiert; das gebildete Hydroxyl-Radikal wirkt in der oben beschriebenen Weise weiter.

Welches dieser Reaktionsmodelle trifft nun zu? Vermutlich sind alle vier kompetitiv am Reaktionsgeschehen beteiligt. Unter der Voraussetzung, daß die photochemische Initiierung jeweils der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist³⁾, lassen die kinetischen Ergebnisse aus Abb. 2 folgende Aussagen zu:

a) Die Ozon-Route und die Singulett-Sauerstoff-Route sind maßgeblich am Gesamtumsatz beteiligt, denn unter ähnlichen Bedingungen wirkt sich die Stickstoff-Begasung negativ auf die Kinetik aus (Kurven Nr. 3 und Nr. 4) und selbst in Abwesenheit von Titandioxid verläuft der PER-Abbau gemäß Kurve Nr. 5 noch recht gut. (Wir können allerdings nicht ausschließen, daß trotz größter Mühe beim Reinigen noch TiO₂-Spuren in der Fritte und am Einleitungsschlauch zurückgeblieben und katalytisch wirksam geworden sind.) Daß die Begasung mit Luft und mit Sauerstoff fast die gleichen Ergebnisse liefert, ist auf den großen Sauerstoff-Überschuß zurückzuführen, der selbst in der eingeblasenen Luft bei der ausgeübten Strömungsgeschwindigkeit von 1,2 l/min enthalten ist. Auch der im Wasser gelöste Sauerstoff würde übrigens theoretisch ausreichen, um mehr als das Zehnfache des zulässigen Grenzwerts an PER oxidativ zu mineralisieren.

b) Für die Radikal-Route spricht die Tatsache, daß wir in einem Kontrollversuch (vgl. V7 auf S. 8 in diesem Heft) indirekt die Bildung von Chlor-Atomen nachweisen konnten. Auch die Gelbfärbung der Suspension im Versuch Nr. 4 (Abb. 2) wäre mit einer radikalischen Oligomerisierung von PER, einer Nebenreaktion, die bei der Radikal-Route durchaus plausibel erscheint, vereinbar.

c) Titandioxid greift auf jeden Fall ins Reaktionsgeschehen ein, sei es als Photokatalysator (oder -sensibilisator) wie in der TiO₂-Route, sei es als Redoxmediator wie in der Radikal-Route. Viel Titandioxid (z. B. 250 mg pro Reaktionsansatz, Kurve Nr. 1) führt zu einer starken Trübung der Suspension; nur wenig UV-Licht gelangt ins Innere des Reaktionsgemisches. Gleichzeitig wird ein Teil der gebildeten Protonen (oder Oxonium-Ionen) adsorptiv an der Titandioxid-Oberfläche eingefangen und selbst beim Auswaschen mit destilliertem Wasser oder mit Kaliumchlorid-Lösung nur partiell freigesetzt. Mit katalytischen Mengen von ca. 5 mg Titandioxid pro Reaktionsansatz verläuft der PER-Abbau aber wesentlich besser als ohne Titandioxid.

³⁾ Diese Annahme wird durch den Befund unterstützt, daß die Mineralisierung bei 40 °C praktisch gleich schnell verläuft wie bei 25 °C. Die RGT-Regel gilt also nicht; vielmehr ist die für photochemische Reaktionen typische Temperaturunabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Unsere Ergebnisse reihen sich in die anderer Arbeitsgruppen zu der Thematik des photochemischen und photokatalytischen Abbaus von CKW ein [3–5, 12]. Während in den zitierten Arbeiten mit polychlorierten Biphenylen, Trichlorethylen, Choroform, Atrazin und dessen halogenierten Folgeprodukten gearbeitet wurde, untersuchten wir den Abbau von Perchlorethylen. Im Gegensatz zum Abbau von Trichlorethylen und Chloroform [5, 12] scheint PER nicht vorwiegend nach der photokatalytischen TiO_2 -Route abgebaut zu werden, sondern nach den anderen in Tab. 2 angegebenen Reaktionsmodellen. Diese Aussage müßte allerdings noch durch weitere Meßreihen (mit UV-Filter und mit geringeren PER-Gehalten in der Ausgangslösung) gefestigt werden. Die optimierten Bedingungen für den Abbau von PER (bei einem Anteil von ca. 1 g/l Wasser, also von ca. 10^6 ppb) entsprechen denen von Kurve 3 in Abb. 2. Die vom UV-Strahler verbrauchte elektrische Energie beträgt dann ca. 1800 kJ/g PER; die Kosten für 1 m³ verunreinigten Wassers beliefen sich auf ca. 170,— DM. Unser Wasser enthielt aber weitaus mehr PER als aufgrund seiner Löslichkeit möglich ist; bei einem mit PER gesättigten Abwasser dürften die Kosten um 2 bis 3 Zehnerpotenzen niedriger liegen.

Als technische Lösung für den CKW-Abbau in verschmutzten Abwässern kämen, nach unserer Erfahrung und nach der Auswertung der Literaturdaten, von innen mit einer Titandioxid-Schicht belegte zylindrische Rieselwandreaktoren in Frage, bei denen das Schmutzwasser in dünnem Film über die

TiO_2 -Schicht an der Wand herunterrieselt und von UV-Lampen bestrahlt wird, die entlang der Zylinderachse montiert sind.

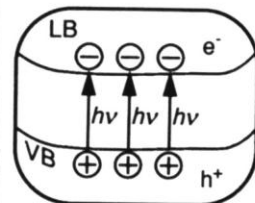
Literatur

- [1] Mitteilungsblatt des Verbands der Chemischen Industrie „CKW-Lösungsmittel“. Frankfurt (1988)
- [2] Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique CEFIC. „The occurrence of chlorinated solvents in the environment“. Bruxelles 1987
- [3] E. Pelizzetti und N. Serpone, Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis. NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol. 174. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht—Boston—Lancaster—Tokyo 1985
- [4] D. Bahnemann und D. Bockelmann, Referateband der Photochemie GDCh-Fachgruppentagung „Photokatalytischer Abbau von halogenierten Kohlenwasserstoffen an Halbleitern“. Duisburg 1989 und D. Bockelmann, persönliche Mitteilungen
- [5] H. Reitz, UV-Licht hilft — Gemeinden hoffen auf eine neue Technik. DIE ZEIT, Nr. 15, 6. April 1990
- [6] W. Ruske, Einführung in die organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1973
- [7] A. F. Holleman und F. Richter, Lehrbuch der organischen Chemie. W. de Gruyter & Co, Berlin 1961
- [8] E. Frank, G. Sxtil und W. Weigand, Singulett Sauerstoff. Praxis (Chemie) 32, Heft 3, 71 (1983)
- [9] R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Angew. Chem. 81, 797 (1969)
- [10] H. G. O. Becker, Einführung in die Photochemie. G. Thieme Verlag, Stuttgart—New York 1983
- [11] G. v. Bünau und T. Wolff, Photochemie. VCH, Weinheim 1987
- [12] A. L. Pruden und D. F. Ollis, Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichlorethylene in Water. Journal of Catalysis 82, 404 (1983)

Anschrift des Verfassers:

Dr. Michael W. Tausch, Am Schwarzen Berg 31, 2808 Syke 2

Tab. 2: Reaktionsmodelle zum photochemischen Abbau von PER

Reaktionsmodell (Arbeitsbezeichnung)	Photochemische Initiierung	Folgereaktionen, Zwischenstufen (z. T. unvollständig)
Ozon-Route	$3\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{O}_3$	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2 \xrightarrow{+\text{O}_3} \text{Cl}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CCl}_2 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} 2\text{Cl}_2\text{C}=\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2;$ <p style="text-align: center;">Ozonid Phosgen</p> $2\text{Cl}_2\text{C}=\text{O} \xrightarrow{+2\text{H}_2\text{O}} 4\text{HCl}(\text{aq}) + 2\text{CO}_2$
Singulett-Sauerstoff-Route	$^3\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} ^1\text{O}_2$	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2 \xrightarrow{+^1\text{O}_2} \left[\text{Cl}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl}_2\text{C} \end{array} \right] \longrightarrow 2\text{Cl}_2\text{C}=\text{O} \longrightarrow \text{siehe oben}$ <p style="text-align: center;">Dioxetan Phosgen</p>
TiO_2 -Route	$\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} e^-(\text{TiO}_2) + h^+(\text{TiO}_2)$  <p style="text-align: center;">TiO_2-Korn</p>	$\text{H}-\text{OH} + h^+(\text{TiO}_2) \longrightarrow \text{H}^+ + \cdot\text{OH};$ $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow[\text{-(}\cdot\text{Cl)}]{+(\cdot\text{OH})} \left[\text{Cl}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right] \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl}_2\text{C}-\text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \end{array} \xrightarrow[\text{-(}\cdot\text{Cl)}]{+(\cdot\text{OH})}$ <p style="text-align: center;">Enol Säurechlorid</p> $\text{Cl}_2\text{C}-\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \text{Cl}_2\text{CH}_2 + \text{CO}_2; \quad \cdot\text{Cl} + e^-(\text{TiO}_2) \longrightarrow \text{Cl}^-;$ $\text{Cl}_2\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{(TiO}_2)]{+\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}} 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{CO}_2$ <p style="text-align: center;">in mehreren Schritten</p>
Radikal-Route	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow{h\nu} \text{Cl}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \cdot \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} + \cdot\text{Cl}$	$\text{Cl}\cdot + e^-(\text{TiO}_2) \longrightarrow \text{Cl}^- + h^+(\text{TiO}_2);$ $h^+(\text{TiO}_2) + \text{H}-\text{OH} \longrightarrow \text{H}^+ + \cdot\text{OH};$ $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow[\text{-(}\cdot\text{Cl)}]{+(\cdot\text{OH})} \left[\text{Cl}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right] \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl}_2\text{C}-\text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \end{array} \longrightarrow \text{siehe oben}$ <p style="text-align: center;">Enol Säurechlorid</p>