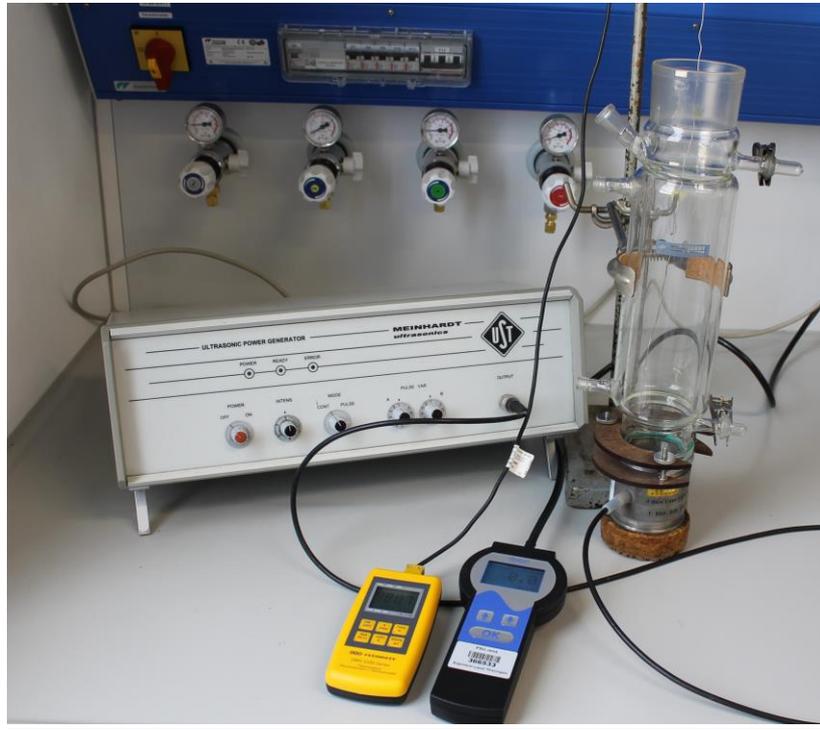


Versuch 7. Aquasonolyse



7. Abbau von Bisphenol A als Beispiel für einen umweltrelevanten Mikroschadstoff durch Ultraschallbehandlung - Aquasonolyse

7.1 Einleitung

Wenn wir uns heute die Güte der heimischen Gewässer vor Augen führen, sind Mikroschadstoffe ein Thema von sehr großer Brisanz.

Mikroschadstoffe –auch als Mikroverunreinigungen oder Spurenstoffe bezeichnet– kommen zwar nur in sehr geringen Konzentrationen in den Oberflächengewässern vor, können aber bereits in diesen niedrigen Konzentrationen Schäden auf die aquatische Umwelt ausüben. Als ein Beispiel soll hier die Verweiblichung von Fischen genannt sein. Gerade in dichtbesiedelten Gebieten mit großen Industriestandorten werden im Oberflächenwasser bereits bedenkliche Konzentrationen an weit über 1000 verschiedenen chemischen Stoffen und Deformationsprodukten dieser aus anthropogenen Einträgen gefunden. Es handelt sich hierbei zum Großteil um schwer abbaubare organische Verbindungen. Dies können Arzneimittel, Industriechemikalien, Pestizide, Hormonstoffe usw. sein.

Ein Beispiel eines dieser Stoffe, der in diesem Versuch herausgegriffen werden soll, ist der Stoff Bisphenol A. Dieser Stoff ist ein chemisches Ausgangsprodukt, das in der Kunststoffproduktion zum Beispiel in Flaschen und Innenbeschichtung von Konserven vorkommt. Bisphenol A wird jährlich im Millionen Tonnen Maßstab hergestellt und wird über industrielle und kommunale Kläranlagen in die Gewässer eingetragen. Gefahr geht dabei von der endokrinen Wirksamkeit auf Wasserorganismen aus.

Zur Entfernung von Bisphenol A und anderer Mikroschadstoffe aus dem Wasser wurde bereits eine Vielzahl von biologischen, physikalischen und chemischen Verfahren erarbeitet und in der Praxis realisiert. Mit Hilfe von biologischen Verfahren können Mikroschadstoffe auf Grund ihrer Persistenz nur in schlechten Raum-Zeit-Ausbeuten abgebaut werden. Durch Adsorption (z.B. an Aktivkohle) oder Luftstrippung wird das Entsorgungsproblem nur verlagert, da keine chemische Wandlung, sondern nur eine Stofftrennung und Aufkonzentration an anderem Ort erfolgt. Der Schadstoffabbau ist durch den Einsatz chemischer Oxidationsverfahren, wie z.B. UV/Wasserstoffperoxid, UV/Ozon, möglich. Die Methode der Behandlung mit Ultraschall ermöglicht im Gegensatz zu den anderen chemischen Verfahren den Abbau von Kohlenwasserstoffe auch ohne Zusatz von Oxidationsmitteln.

In diesem Versuch soll nun modellhaft der Schadstoff Bisphenol A mittels Ultraschall im Wasser abgebaut werden und die Effizienz des Verfahrens beurteilt werden.

7.2. Grundlagen

Zur Reinigung kommunaler Abwässer werden in Kläranlagen biologische Verfahren zum weitgehenden Abbau von Kohlenstoff und Stickstoffverbindungen angewendet. In einem weiteren Schritt wird durch chemische Fällung Phosphat entfernt.

Für die Reinigung von Industrieabwässern, die zusätzlich biologisch schwer abbaubare Verbindungen, wie halogenierte und aromatische Kohlenwasserstoffe oder zum Beispiel Farbstoffe aus der Textilindustrie, enthalten, müssen meist mehrstufige Abwasserbehandlungsverfahren eingesetzt werden. Neben den biologischen Verfahren werden für Problemabwässer mechanische und thermische Trennverfahren und oxidativ-chemische Verfahren eingesetzt.

AQUASONOLYSE

Zu diesen Verfahren zählen:

- Filtration
- Flockung
- Adsorption
- Umkehrosiose
- Eindampfung
- Luftstrippung

Der Nachteil dieser Verfahrensklasse besteht darin, dass keine chemische Wandlung erfolgt, sondern die Schadstoffe lediglich abgetrennt und aufkonzentriert werden. Die Beseitigung erfordert weitere Verfahrensschritte. Problem ist somit entweder eine Aufkonzentration der Schadstoffe oder aber auch ein fast ungehinderter Eintrag an organisch schwer abbaubaren Verbindungen durch die Kläranlagen.

Mit Hilfe chemischen Abbaumethoden - zu denen man auch die Behandlung mit Ultraschall zählen muss - werden im Gegensatz dazu die Schadstoffe mineralisiert oder in biologisch leicht abbaubare Zwischenverbindungen umgewandelt (Anoxidation). Diese chemischen Methoden werden auch als Advanced Oxidation Processes (AOP) bezeichnet.

Zu AOP können folgende Verfahren gezählt werden:

- UV-Bestrahlung und Photokatalyse
- Ozonung
- Wasserstoffperoxid und Fenton-Reaktion
- Elektrochemische Methoden
- Ultraschall

Ozon selbst reagiert meist nur sehr langsam und nur mit bestimmten organischen Abwasserinhaltsstoffen (z.B.: mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen). Durch die photolytische oder katalytische Zersetzung des Ozons können OH-Radikale freigesetzt werden, die auf Grund ihres hohen Oxidationspotentials in der Lage sind, auch aromatische und halogenierte Verbindungen oxidativ abzubauen. Hydroxylradikale sind jedoch auf Grund ihrer hohen Reaktivität wenig selektiv. Da Ozon nicht lagerfähig ist und nicht stabilisiert werden kann, muss es vor Ort hergestellt werden.

Auch bei der Anwendung von **Wasserstoffperoxid** als Oxidationsmittel zur Sicker- und Abwasserbehandlung muss eine "Aktivierung" erfolgen, bei der die hochreaktiven OH-Radikale freigesetzt werden. Das wird entweder durch die katalytische Wirkung von Metallsalzen (Fenton-Reaktion) oder durch UV-Bestrahlung erreicht. Da Wasserstoffperoxid unbegrenzt mit Wasser mischbar ist, wird die Reaktion im Gegensatz zur zweiphasigen Ozonoxidation nicht durch Diffusionsprozesse limitiert. Ein weiterer Vorteil ist die gute Lager- und Transportstabilität von Wasserstoffperoxidlösungen.

Auch die Behandlung mit **Ultraschall** ermöglicht den Abbau von organischen Abwasserinhaltsstoffen ohne Zusatz von Oxidationsmitteln. Unter Ultraschall versteht man Schallwellen, die oberhalb der menschlichen Hörschwelle im Frequenzbereich von 16 kHz bis 10 MHz liegen. Chemische Umsetzungen werden hauptsächlich mit Ultraschallwellen zwischen 25 kHz und 1 MHz durchgeführt. Die Übertragung und Ausbreitung von Ultraschallwellen setzt ein elastisches (flüssiges) Medium voraus. Wenn die Schallwellen die Flüssigkeit durchdringen, finden Wechselwirkungen statt, deren Intensität und Art von der Frequenz und der Leistung des Ultraschalls sowie von den äußeren Bedingungen wie

AQUASONOLYSE

Druck und Temperatur als auch von den physikalischen Eigenschaften des Mediums abhängen.

Da selbst im Hochfrequenzbereich von 10 MHz die Frequenz um mehrere Größenordnungen niedriger als die von Molekülschwingungen und -rotationen ist, kann die direkte Kopplung von Ultraschall und dessen Erscheinungen im molekularen Bereich ausgeschlossen werden. Als Vermittler wirkt die akustische Kavitation: Durch den Schalldruck werden mikroskopisch kleine Hohlräume in der flüssigen Phase gebildet, bei deren Kollaps lokal hohe Drücke und Temperaturen entstehen, wodurch eine Vielzahl von chemischen Reaktionen ablaufen können.

Im Ultraschallwechselfeld lösen sich die Phasen der Ausdehnung und Kompression mit der Frequenz des Ultraschalls ab. Wenn die durch den akustischen Druck auftretende Dehnungsspannung größer als die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist, werden Hohlräume - die so genannten *Kavitationsblasen* - gebildet. In diesen Hohlräumen sammeln sich Lösungsmitteldämpfe und Dämpfe anderer in der Flüssigkeit gelöster Stoffe an. Eine Vergrößerung der Kavitationsblase findet statt. Wird eine bestimmte Größe überschritten, kollabiert die Kavitationsblase in der Kompressionsphase. Bei der **transienten** Kavitation beträgt die Lebensdauer der Kavitationsblase nur wenige Schwingungsperioden. Wenn Kavitationsblasen über viele Schwingungsperioden existieren, dann schwingen sie mit der Frequenz des Ultraschallfeldes um einen mittleren Durchmesser (**stabile** Kavitation). Beide Kavitationsarten verursachen chemische Wirkungen. Während des Kollapses der Kavitationsblase steigt die Temperatur und der Druck stark an. Anhand von Modellrechnungen wurde ermittelt, dass beim Kollabieren der Kavitationsblase Temperaturen von 2000 bis 5000 °C und Drücke von bis zu 10^7 Pa (100 bar) erreicht werden können. Die Kavitationsblasen sind von einer mehrere hundert Nanometer dicken und ca. 1500 °C heißen Flüssigkeitsschicht umgeben. Obwohl das Volumen dieser überhitzten Flüssigkeitsschicht im Vergleich zum Gasraum relativ klein ist, spielt diese eine wichtige Rolle bei sonochemischen Reaktionen, da hier schwerflüchtige Substanzen umgesetzt werden. Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau einer Kavitationsblase.

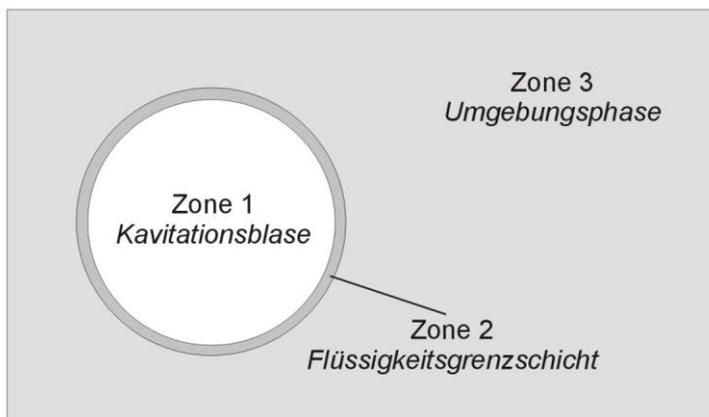


Abbildung 1 : schematischer Aufbau einer Kavitationsblase

Der Abbau von Polymeren durch Ultraschall wird einerseits den extremen Scherkräften in der Nachbarschaft der oszillierenden Kavitationsblasen und andererseits den pyrolyseähnlichen Bedingungen in der heißen Flüssigkeitsschicht zugeschrieben. Die so durch mechanische und thermische Prozesse gebildeten Teilketten vollziehen radikalische Folgereaktionen.

In Abhängigkeit von ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften gelangen niedermolekulare Verbindungen in die verschiedenen Reaktionszonen einer Kavitationsblase und werden dort nach unterschiedlichen Mechanismen sonochemisch abgebaut:

AQUASONOLYSE

1. Zone: *innerhalb der Kavitationsblase*
Auf Grund ihres hohen Dampfdruckes gelangen leichtflüchtige Verbindungen in die oszillierende Kavitationsblase und werden während des Kollabierens unter den extremen Bedingungen durch Pyrolysereaktionen und bei Anwesenheit von Sauerstoff durch radikalische Oxidationsreaktionen umgesetzt.
2. Zone: *heiße Flüssigkeitsgrenzschicht um die Kavitationsblase*
In der Flüssigkeitsgrenzschicht reagieren hydrophile und schwerer flüchtige Verbindungen offenbar durch überkritische Zersetzungsreaktionen.
3. Zone: *Umgebungsphase*
Die unter den extremen Bedingungen in der Kavitationsblase gebildeten OH-Radikale (Spaltung von Wasser) gelangen über die Flüssigkeitsgrenzschicht in die Umgebungsphase. Die OH-Radikale und das entstehende Wasserstoffperoxid (gebildet durch Rekombination) bauen gelöste Schadstoffe oxidativ ab.

7.3. Aufgabenstellung

Anhand einer Modellabwasserprobe soll der Abbau von Bisphenol A durch Behandlung mit Ultraschall einer Frequenz von 850 kHz untersucht werden. Die Bestimmung der Konzentration des Bisphenol A erfolgt durch HPLC-Fluoreszenzdetektion. Die Effizienz und Vergleichbarkeit des Verfahrens kann durch kalorimetrische Methoden bestimmt werden. Durch Photometrie wird zusätzlich die Bildung von Wasserstoffperoxid in der Lösung beobachtet.

7.4. Versuchsdurchführung

7.4.1. Herstellung der Modellabwasserprobe

Bereitgestellt wird eine Bisphenol A Stammlösung in entionisiertem Wasser mit einer Konzentration von 0,25 mM. Daraus wird eine 5-Punkt Kalibration erstellt.

Die Reaktorkammer wird anschließend mit entionisiertem Wasser befüllt und in einer Dreifachbestimmung unter Aufnahme der Temperatur und des Leistungseintrags eine Kalorimetrie durchgeführt.

7.4.2. Behandlung der Modellabwasserproben mit Ultraschall

In die Versuchsapparatur (850 kHz - Planschwinger der Fa. Meinhardt Ultraschalltechnik Leipzig; angeflanscht an Doppelmantelreaktor – Abbildung 2) werden 500 ml destilliertes Wasser eingefüllt und ein 30 minütiger Probelauf durchgeführt. Die Modellabwasserprobe wird bei einer Temperatur von ca. 20 °C thermostatiert. Anschließend wird die Probe mit Ultraschall (Leistungsstufe 100%, Beschallungszeiten siehe Tabelle 1) behandelt. Nach der Behandlung aller Proben erfolgt die Analyse über HPLC durch den Versuchsassistenten.

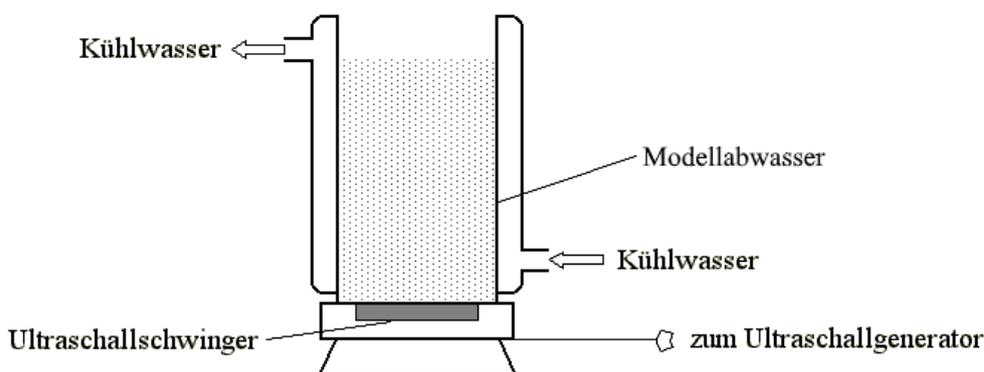


Abbildung 2 : Aufbau der Versuchsapparatur (schematisch).

Tabelle 1 : Beschallungszeiten der Modellabwasserproben.

Probe	Beschallungszeit [min]
1	0
2	5
3	10
4	15

AQUASONOLYSE

5	20
6	25
7	30

In einem zweiten Versuchsteil wird bei gleichen Parametern zu Beginn der Beschallung 0,1 mL Wasserstoffperoxid zugesetzt. Auch hier erfolgt die Probennahme alle 5 min und die Gesamtbehandlungszeit entspricht 30 min.

7.4.3. Bestimmung der Konzentration des Bisphenol A in den Modellabwasserproben

Die HPLC Vials werden im Probensteller des HPLC-Autosamplers positioniert, das Analysenprogramm festgelegt und die Sequenz gestartet.

Analysenbedingungen

Laufmittel: H₂O/Methanol 62,5:37,5
Ofentemperatur: 40°C
Säule: Chromasil C18
Detektor: Fluoreszenzdetektor
Detektor Wellenlängenpaar: λ_{Ex} : 275 nm; λ_{Em} : 305

Nachdem die flüssigchromatographischen Analysen beendet sind, werden die Kalibration und Umsätze anhand der Peakflächen bestimmt.

7.4.4. Photometrischer Nachweis von Wasserstoffperoxid mittels Titanylkomplex

Zusätzlich zu den HPLC Messungen soll an jedem Messpunkt die Bestimmung des Wasserstoffperoxid Gehalts erfolgen.

Durch eine Komplexbildung mit TiOSO₄ kann die Konzentration anhand des roten Komplexes bestimmt werden. Die Bestimmung erfolgt am Photometer bei $\lambda=409$ nm. Jeweils 1 mL Nachweislösung (angesäuerte TiOSO₄ Lösung; steht am Arbeitsplatz bereit) und 1 mL Probenlösung werden dazu in einer Küvette vermischt und gemessen.

7.5. Auswertung

Kalorimetrie:

Zur Bestimmung des Wirkungsgrades des Ultraschalleintrags wird die aufgenommene Temperatur gegen die Zeit aufgetragen. Mit Hilfe der Steigung der Ausgleichsgeraden kann die eingetragene Leistung berechnet werden.

Aus der berechneten eingetragenen Leistung und der aus dem Netz entnommenen Leistung wird der Wirkungsgrad berechnet.

Bestimmung des Gehalts an Wasserstoffperoxid in der Lösung:

Die Bestimmung von Wasserstoffperoxid erfolgte photometrisch durch die Bildung eines farbigen Titanylkomplexes. Betrachtet und diskutiert werden soll dabei der Verlauf von Bildung und Zerfall von Wasserstoffperoxid, indem die Extinktion in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen wird.

AQUASONOLYSE

Bestimmung der Abbaurate von Bisphenol A:

Bei der Behandlung der wässrigen BPA-Lösung mit Ultraschall wird der organische Schadstoff durch den Angriff von OH-Radikalen abgebaut.

Anhand der gemessenen Peakflächen der Kalibrationslösungen wird eine Kalibrationsgerade erstellt. Anhand dieser Kalibration werden die einzelnen Konzentrationen bestimmt und der Abbau bezogen auf den 0-Wert bestimmt.

Die Ergebnisse sollen tabellarisch zusammengefasst und grafisch dargestellt werden.

Für eine Kinetische Betrachtung soll zusätzlich $\ln c/c_0$ in Abhängigkeit der Zeit graphisch dargestellt und daraus K_0 ermittelt werden.

7.6. Literatur

- Bhatnagar, A.; Cheung, H. M.; Environ. Sci. Technol., **28** (1994) 1481
- Cheung, H.M.; Kurup, S.; Environ. Sci. Technol., **28** (1994) 1619
- Hua, I.; Höchemer, R. H.; Hoffmann, M. R.; Environ. Sci. Technol. **29** (1995) 2790
- Suslick, K. S.; Scientific American **2** (1989), 80
- Rehorek, D.; Schöffauer, S.; Hennig, H.; Z. Chem. **29** (1989) 389