

## Anwendung von Erdalkalidodecylsulfaten zur Reinigung von mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) kontaminiertem Bodenmaterial in geschlossenen Tensid- und Wasserkreisläufen

Matthias Nomayo\*

Stuttgart, DLR, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (German Aerospace Center), Institut für Verbrennungstechnik

Eingegangen am 30. August 1999 bzw. 04. Januar 2000

### Use of Alkaline Earth Dodecylsulfates for Purification of Soil Materials from Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Contamination. Recycling of the Surfactants and the Water

**Keywords:** Polycycles, Surfactants, Decontamination, Recycling

**Abstract.** Sodium dodecylsulfate solutions contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), *e.g.* pyrene, were purified by addition of calcium or barium salt solution and precipitation of the corresponding calcium or barium dodecylsulfate. The precipitates were cleaned up using several organic solvents. Regeneration of sodium dodecylsulfate from the calcium dodecylsulfate precipitate was possible by solving the substance in an ethanol/water mixture (1:1) and precipitation of calcium hydroxide using sodium hydroxide as a

precipitating agent. It was shown, that the calcium dodecylsulfate can be used directly as a tenside in a hot water solution or in an ethanol/water mixture. An extraction procedure could be developed, to remove the PAH contaminations quantitatively from the tenside solutions and concentrate them to small quantities by distillation of the organic solvents. It was demonstrated, that closed cycles of reagents in low need of energy are possible. The procedure was tested at a perylene contaminated kaolin sample.

Ausgangspunkt der Untersuchungen zur Eignung von Erdalkalidodecylsulfaten, hier des Calciumdodecylsulfates, als Tenside für bestimmte Reinigungsprozesse waren Arbeiten zur Reinigung von kontaminiertem Bodenmaterial mit Tensidlösungen bzw. Mikroemulsionen [1–3]. Das Interesse galt dabei Böden aus der Umgebung von Kokereien, Gaswerken, Asphalt verarbeitenden Anlagen, die in hohem Maße mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) kontaminiert sind. Das Verhalten von in vielen Anwendungen häufig eingesetzten Tensiden im Boden ist gut untersucht [4], und es existieren zahlreiche mikrobiologische Kulturen zum Abbau unvermeidbarer Tensidrückstände [5, 6, 7]. Anwendbare Verfahren zur Bodenwäsche müssen dabei immer auch die Möglichkeit zur Regeneration der eingesetzten Waschlösungen beinhalten, da pro Kubikmeter gereinigten Bodens ca. 20–30 Kubikmeter kontaminierte Waschlösungen anfallen. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde zunächst versucht, aus PAK-haltigen Natriumdodecylsulfat-Lösungen (SDS-Lösungen) die PAK-Kontamination als Konzentrat abzutrennen. Sollte es möglich sein, diese Aufgabenstellung mit geschlossenen Lösungsmittel- und Tensidkreisläufen zu bewältigen, so wäre dies die Basis für ein eigenständiges Verfahren zur Regeneration kontaminierter Tensidlösungen. Die Entsorgung eines Schadstoffkonzentrates ist thermisch in bestehenden Anlagen möglich. Um zu einem in der Praxis anwendba-

ren Prozeß zu kommen, sollte der nötige Energieeinsatz minimiert werden, es sollten möglichst „harmlose“ und im Bereich der chemischen Produktion gebräuchliche Substanzen zur Anwendung kommen, und es sollte sich um Verfahrensschritte handeln, die im Hinblick auf einen späteren Entwicklungsaufwand technisch umsetzbar sind. Ziel der Untersuchung war, durch Erhöhung der „Wasserhärte“ (durch Erdalkali-Kationen) den Krafft-Punkt der Lösung zu unterschreiten, um das Tensid mit der gesamten Schadstofffracht von der wäßrigen Phase abzutrennen (Rückgewinnung des Wassers). Anschließend war mit organischen Lösungsmitteln, in denen sich das anionische Tensid nicht löst, eine Extraktion und destillative Aufkonzentrierung der adsorbierten PAK möglich. Eine Rückgewinnung des Tensides war durch Behandlung mit Anionen denkbar, deren Löslichkeitsprodukt mit den Erdalkali-Kationen noch niedriger ist als das des Tensidniederschlags. Eine wesentliche Aufgabe war dabei die Überwindung kinetischer Barrieren. Im weiteren wurde untersucht, inwieweit sich Erdalkalidodecylsulfat direkt als Tensid für Reinigungsprozesse einsetzen läßt.

### Beschreibung der Versuche

Für die Ausführung der experimentellen Arbeiten wurden folgende Zubereitungen präpariert:

– Ca–Acetat-Lösung (gesättigt): Zu einer Suspension von 20 g (0,27 mol)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in 500 ml entionisiertem Wasser wurden 28 g (0,47 mol) Essigsäure gegeben und nach abgeschlossener Reaktion das verbliebene  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  abfiltriert. Die Lösung wurde eingeeengt, bis beim Abkühlen ein Niederschlag von Ca–Acetat entstand.

– Ca–Dodecylsulfat (CDS): Zu einer 0,1 molaren SDS-Lösung wurde unter Rühren eine gesättigte Lösung von  $\text{CaCl}_2$  (6,7 molar) gegeben, bis kein weiterer Niederschlag mehr entstand. Das entstandene Ca-Tensid (CDS) wurde abfiltriert und mit entionisiertem Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde im Exsiccator zur Gewichtskonstanz getrocknet.

– Ba–Dodecylsulfat (BDS): Zu einer 0,1 molaren SDS-Lösung wurde unter Rühren eine gesättigte Lösung von  $\text{BaCl}_2$  (1,8 molar) gegeben, bis kein weiterer Niederschlag mehr entstand. Das entstandene Ba-Tensid (BDS) wurde abfiltriert und mit entionisiertem Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde im Exsiccator zur Gewichtskonstanz getrocknet.

– Perylen-dotiertes Kaolin: Eine Aufschlammung von 30 g Kaolin in einer Lösung von 5,568 mg (0,022 mmol) Perylen in 40 ml Isopropanol wurde an Luft zur Gewichtskonstanz getrocknet.

PAK-kontaminierte Dodecylsulfat-Lösungen: Zu jeweils 1 Liter einer 0,1 molaren Natrium- bzw. 0,05 molaren Calciumdodecylsulfat-Lösung wurden jeweils  $5 \times 10^{-4}$  mol des polycyclischen Aromaten (Pyren bzw. Perylen) als Reinstoff zugegeben und unter Rühren gelöst. Nach dem (optisch) vollständigen Lösen der Aromaten wurden die Lösungen jeweils 30 Minuten in einem 600 W Ultraschallbad (Elma, Transsonic Digital) behandelt. Die UV-Spektren der Lösungen änderten sich auch nach mehrtägigen Standzeiten nicht. Ob in den kontaminierten Dodecylsulfat-Lösungen die PAK ebenfalls tatsächlich gelöst waren, oder nur als superfeine stabile Suspensionen vorlagen, wurde nicht untersucht. Für die Arbeiten mit den Lösungen/Suspensionen war entscheidend, daß ihre Herstellung und Anwendung zu reproduzierbaren UV- und Fluoreszenzspektren führte.

Für die Arbeiten mit löslichen Erdalkaliverbindungen wurde mit Blick auf eine Anwendung im Bereich der Bodenwäsche die Verwendung von Chloriden vermieden, statt dessen wurden Nitrate und Acetate eingesetzt.

Für die Bestimmung von PAK in den verschiedenen Lösungen wurden jeweils Eichstandards mit bekannten Konzentrationen an PAK hergestellt und anhand ihrer UV-Spektren bzw. Fluoreszenzspektren mit der zu untersuchenden Lösung verglichen. Für die so ermittelten Konzentrationen wurde dann jeweils eine entsprechende Referenzlösung gleicher PAK-Konzentration hergestellt, um anhand übereinstimmender Spektren die ermittelten Werte zu bestätigen.

#### Reinigung einer kontaminierten SDS-Lösung unter Verwendung von Bariumsalzen

Von einer 0,1 molaren SDS-Lösung mit einem Gehalt von  $5 \times 10^{-4}$  mol/l Pyren wurden 20 ml mit 10 ml einer gesättigten  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (0,33 molar) umgesetzt. Dabei fiel ein voluminöser Niederschlag von BDS aus, der abfiltriert und mit weiteren 10 ml Wasser gewaschen wurde. Die gesamte

wäßrige Phase (40 ml) enthielt noch  $5,8 \times 10^{-7}$  mol/l Pyren, ermittelt durch fluoreszenzspektroskopische Analyse (Luminescence-Spektrometer LS 50, Perkin Elmer) und Vergleich mit einem Eichstandard.

Eichstandards für die wäßrigen Restlösungen wurden durch Ausführung des gleichen Experiments mit PAK-freien Tensid-Lösungen, nachträgliches Einbringen von in Methylenchlorid gelöstem Aromaten und Ausgasung des Methylenchlorides durch Einleiten eines Argon-Gasstromes in die Lösung hergestellt.

Der Pyren-Gehalt der wäßrigen Phase entsprach 0,23% der eingesetzten Pyren-Menge.

Der BDS-Rückstand wurde mit 40 ml Diethylether extrahiert und anschließend filtriert. Die Etherphase enthielt  $2,5 \times 10^{-4}$  mol/l Pyren (ermittelt durch UV-Spektroskopie und Vergleich mit einem Eichstandard), entsprechend einer praktisch vollständigen Wiederfindung. Anschließend wurde der BDS-Rückstand zusammen mit 571 mg (4 mmol)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (4-facher Überschuß) in 40 ml Wasser aufgenommen und über einen Zeitraum von 2 Stunden in verschlossenen Pyrex-Schraubdeckelgläsern im 600 W Ultraschallbad behandelt. Am Schäumen der Lösungen war zu erkennen, daß lösliches Tensid (SDS) entstanden war. Nach dem Absetzen des entstandenen  $\text{BaSO}_4$ -Rückstandes wurde ein Aliquot der Lösung fluoreszenzspektroskopisch analysiert. Die Lösung enthielt  $4 \times 10^{-7}$  mol/l Pyren, entsprechend 0,16% der eingesetzten Pyrenmenge. Ein Eichstandard hierzu wurde hergestellt, indem der gleiche Prozeß mit nicht kontaminiertem BDS durchgeführt wurde und der so erhaltenen Lösung eine mit  $2,5 \times 10^{-4}$  mol/l Pyren kontaminierte 0,05 molare SDS-Lösung zugesetzt wurde.

#### Reinigung einer kontaminierten SDS-Lösung unter Verwendung von Calciumsalzen

Von einer 0,1 molaren SDS-Lösung mit einem Gehalt von  $5 \times 10^{-4}$  mol/l Pyren wurden 20 ml mit 10 ml einer gesättigten Ca–Acetat-Lösung (2,4 molar) umgesetzt. Dabei fiel ein voluminöser Niederschlag von CDS aus, der abfiltriert und mit weiteren 10 ml Wasser gewaschen wurde. Die gesamte wäßrige Phase (40 ml) enthielt noch  $5,0 \times 10^{-7}$  mol/l Pyren, ermittelt durch fluoreszenzspektroskopische Analyse und Vergleich mit einem Eichstandard. Der Pyren-Gehalt der wäßrigen Phase entsprach 0,2% der eingesetzten Pyren-Menge.

#### Rückgewinnung von SDS aus CDS

Im Gegensatz zu BDS löst sich das Calcium-Tensid nicht erst bei erhöhter Temperatur ( $>60^\circ\text{C}$ ), sondern bereits bei Raumtemperatur in einer Ethanol/Wasser-Mischung (1:1). Darüber hinaus löst sich CDS im Gegensatz zu BDS bei  $60^\circ\text{C}$  auch in Wasser.

Zu 3 g (5,26 mmol) CDS, gelöst in 100 ml einer 1:1-Mischung von Ethanol und Wasser, wurden 12 ml einer Lösung von 1 mol NaOH pro Liter einer 1:1-Mischung von Ethanol und Wasser gegeben. Es trat eine Fällung von Calciumhydroxid ein, das sich leicht abfiltrieren ließ. Der Calciumhydroxid-Niederschlag wurde mit Ethanol/Wasser-Mischung (1:1) gewaschen und die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Menge durch Titration mit Salzsäure bestimmt. Es ließ sich eine vollständige Umsetzung des CDS zu SDS und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ableiten.

### Reinigung von kontaminiertem Kaolin mit CDS

Es wurden 30 g eines mit insgesamt 5,568 mg (0,022 mmol) Perylen kontaminierten Kaolins in einer Lösung aus 17,17 g (30 mmol) CDS in 500 ml Wasser bei 120 °C Ölbadtemperatur 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde heiß filtriert und nach Abkühlen der Lösung das Tensid abgetrennt. Das Wasser wurde zur erneuten Suspendierung des (noch Tensid-haltigen) Kaolins und Erhitzen unter Rückfluß eingesetzt. Dieser Vorgang wurde danach noch einmal wiederholt. Die drei Filtrationsschritte ergaben für das Tensid eine Wiederfindung von 12,054 g, 0,872 g und 0,287 g (in toto 13,213 g Wiederfindung) entsprechend 93% der eingesetzten CDS-Menge. Vom eingesetzten Kaolin wurden nach dem Vorgang 29,83 g entsprechend 95% der eingesetzten Menge wiedergefunden. Die Differenzen sind auf Verluste durch das eingesetzte Papierfilter (S&S Faltenfilter 597.5) zurückzuführen. Das Kaolin wurde mit Toluol extrahiert. Ein Vergleich des zugehörigen UV-Spektrums mit dem der Extraktion unbehandelten Kaolins ergab, daß durch den Reinigungsprozeß 98% der Perylenkontamination entfernt wurden, entsprechend einer Restbelastung des Kaolins von 4 ppm Perylen.

### Extraktion von mit Perylen kontaminiertem CDS

Zur Suche nach geeigneten Lösungsmitteln für die Extraktion von belastetem Tensid wurde aus einer  $5 \times 10^{-4}$  mol/l Perylen haltigen 0,05 molaren CDS-Lösung Perylen-belastetes Tensid mit einer Beladung von 1 Mol% erhalten. Von diesem Tensid wurden je 0,57 g (1 mmol) mit jeweils 40 ml der folgenden Lösungsmittel jeweils 1 Stunde gerührt: Ethylacetat, Ethanol, Cyclohexan, Isopropanol, Methylenchlorid und Aceton. Anschließend wurde jeweils das Tensid abfiltriert, getrocknet und in eine 1:1-Mischung aus Ethanol/Wasser aufgenommen. Der Perylengehalt wurde durch Fluoreszenzspektroskopie bestimmt. Es ergaben sich folgende Extraktionsleistungen: Ethylacetat 97,5%, Ethanol 94,1%, Cyclohexan 95,8%, Isopropanol 85,0 %, Methylenchlorid 97,3%, Aceton 96,7%.

### Ergebnisse

Die Reinigung von SDS-Lösungen durch Zugabe löslicher Barium- oder Calciumsalze führt zu einer nahezu vollständigen Entfernung von PAK aus dem Wasser. Die Restkontamination des Wassers (0,23% bzw. 0,20% der ursprünglichen Absolutmenge an PAK in der kontaminierten Lösung) liegt dabei in der Größenordnung der Löslichkeit des Aromaten in reinem Wasser [8–9].

Sowohl aus kontaminiertem BDS als auch aus kontaminiertem CDS lassen sich die PAK-Verunreinigungen nahezu vollständig durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln entfernen.

CDS läßt sich in einer Ethanol/Wasser-Mischung mit NaOH vollständig zu SDS und Calciumhydroxid umsetzen.

CDS löst sich bei erhöhter Temperatur in Wasser sowie bereits bei Raumtemperatur in einer Ethanol/Was-

ser-Mischung. Ein mit Perylen kontaminiertes Kaolin wurde durch Behandlung mit einer CDS-Lösung zu 98% von der Kontamination befreit. Das eingesetzte CDS konnte nach Abtrennung aus der Lösung zu 93% wiedergefunden werden.

### Diskussion

Es konnte gezeigt werden, daß durch die Verwendung löslicher Erdalkalisalze eine Regeneration von mit PAK kontaminierten SDS-Lösungen in der Weise möglich ist, daß sowohl das Wasser als auch das Tensid in gereinigter Form zurückgewonnen werden. Somit ist es prinzipiell möglich, beim Einsatz von SDS in Reinigungsprozessen sowohl das eingesetzte Wasser als auch das Tensid im Kreis zu führen. Die Kontamination kann mit organischen Lösungsmitteln extrahiert und anschließend durch Destillation aufkonzentriert werden. Beachtet muß bei einer Rückführung des gereinigten Wassers allerdings werden, daß mit jedem Cyclus eine weitere Aufsalzung des Wassers verbunden ist. In der Praxis ist also nur eine begrenzte Anzahl theoretischer Cyclen möglich. Ebenfalls muß beachtet werden, daß die Abtrennung des Ethanols aus den SDS-haltigen Ethanol/Wasser-Mischungen ein (energie-)aufwendiger Prozeß ist. Die letztgenannten Probleme können umgangen werden, wenn statt SDS direkt das Erdalkalitensid CDS für den Reinigungsprozeß genutzt wird. In diesem Fall kann lediglich durch Erwärmen bzw. Abkühlen der Kraftpunkt über- bzw. unterschritten werden. Der Energieeinsatz beschränkt sich dabei auf die Energie, die zum Erwärmen des Wassers und zur Destillation der organischen Lösungsmittel erforderlich ist. Für Reinigungsprozesse, bei denen ein Versickern von Teilen der Waschlösung in den Untergrund nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden kann, hat der Einsatz erwärmter CDS-Lösungen den Vorteil, daß sich die Reichweite der dadurch transportierten Kontaminationen auf die Reichweite des gelösten Tensides im Untergrund beschränkt. Dieses fällt aber aufgrund der Abkühlung relativ schnell aus. Für einen vollständig geschlossenen Wasser- und Tensidkreislauf stellt beim Einsatz erwärmter CDS-Lösungen die Beständigkeit des Tensides bei erhöhter Temperatur gegen Hydrolyseprozesse den limitierenden Faktor dar. Hierzu ist bei realen Reinigungsprozessen die Kontrolle des pH-Wertes entscheidend. Eine weitere Verfahrensalternative besteht im Einsatz von CDS-haltigen Ethanol/Wasser-Mischungen. Hier stellt wiederum die Entfernung des Ethanols aus der Lösung den aufwendigsten Schritt des Verfahrens dar. Anhand der Dekontamination eines Kaolinmaterials konnte gezeigt werden, daß sich CDS-Lösungen für die Wäsche bestimmter Bodenmaterialien prinzipiell eignen. Eine Verallgemeinerung dieser Aussage für alle

Arten natürlichen Bodenmaterials ist keinesfalls zulässig. PAK-Kontaminationen können im Boden an Teer- oder Kohlepartikel gebunden vorliegen, wo sie nur schwer eluierbar sind. Ebenso beeinflussen zum Beispiel natürliche organische Bodenbestandteile das Reinigungsergebnis. Dodecylsulfate gehören zu den hinsichtlich ihrer Ökotoxizität bestuntersuchten Tensiden. Sie sind aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbar und als billiges Massenprodukt in großer Menge verfügbar.

### Literatur

- [1] W. D. Clemens, F. H. Haegel, P. Nolte, K. Stickdorn, L. Webb, Mikroemulsionen für die Bodensanierung, in: Altlasten '93, Bd. II, Vierter internationaler KfK/TNO-Kongreß über Altlasten, Berlin 03-07.05.1993, Herausgeber: F. Arendt, G. J. Annokkee, R. Bosman, W. J. van den Brink, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1993, S. 1409–1410
- [2] K. Bonkhoff, F. Dierkes, F. H. Haegel, K. Moenig, G. Subklew, Ger. Offen. DE 197 169 53 A1; Chem. Abstr. **1998**, 129, 346 929
- [3] K. Bonkhoff, W. D. Clemens, F. H. Haegel, G. Subklew, Soil Remediation with Microemulsions, in: Proceedings of the International Conference and Course on Cost Efficient Acquisition and Utilization of Data in the Management of Waste Sides, Waste Policy Institute, Herndon, Virginia, March 23–25, 1994
- [4] T. Kowalczyk, Dissertation, Technische Universität Berlin 1992
- [5] R. D. Swisher, in: Surfactant Biodegradation, 2. Aufl., Marcel Dekker Inc., New York, Basel 1987
- [6] P. Schöberl, Tenside Surf. Det. **1998**, 26(2), 86
- [7] P. Schöberl, in: Nonylphenol-Abbau im Boden, Hüls AG Bericht 04/86
- [8] R. C. Sims, M. R. Overcash, Res. Rev. **1983**, 88, 2
- [9] Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds, Vol. 2, W. Karcher (Ed.), Aufl. 1988, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Reidel 1988

### Korrespondenzanschrift:

Dr. M. Nomayo  
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (German Aerospace Center), Institut für Verbrennungstechnik  
Pfaffenwaldring 38  
D-70503 Stuttgart  
FAX: Internat. code (0)711/6862-578  
e-Mail: Matthias.Nomayo@dlr.de