

①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 46 049 A1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
A 62 D 3/00
C 07 B 33/00
C 07 B 35/06
C 07 B 37/06

⑳1 Aktenzeichen: 196 46 049.2
⑳2 Anmeldetag: 8. 11. 96
⑳3 Offenlegungstag: 14. 5. 98

⑦1 Anmelder:
Forschungszentrum Rossendorf eV, 01474
Schönfeld-Weißig, DE

⑦2 Erfinder:
Förster, Eckhart, Dr.rer.nat., 01109 Dresden, DE;
Heise, Karl-Heinz, Dr.rer.nat., 01324 Dresden, DE;
Nitsche, Heino, Prof. Dr., 01189 Dresden, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	195 19 177 A1
US	55 16 972
WO	95 33 523 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur elektrochemischen Mineralisierung von insbesondere C-14-markierten organischen Abfallstoffen

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Mineralisierung von schwer entsorgbaren, insbesondere C-14-markierten organischen Abfallstoffen, wie sie sowohl in der Industrie als auch in Laboratorien anfallen. Mit der Erfindung wird ein allgemein anwendbares Verfahren zur vollständigen Mineralisierung von organischen Kohlenstoff-Verbindungen, insbesondere solchen, die mit dem radioaktiven Isotop Kohlenstoff-14 markiert sind, vorgestellt, das gleichzeitig die Entstehung von weiteren Problemabfällen vermeidet.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Mineralisierung von insbesondere C-14-markierten organischen Abfallstoffen ist dadurch gekennzeichnet, daß der Abfallstoff in Gegenwart von katalytischen Mengen Silbersalz enthaltender Chromschwefelsäure im Anodenraum einer Elektrolysezelle vollständig oxidiert wird.

Es ist dabei auch möglich, die zu oxidierende Substanz samt des sie enthaltenden Glasgefäßes oder mehrerer Gefäße in einem "Korb" in den Anodenraum einzubringen. Bei der Mineralisierung C-14-haltiger Abfälle fällt das C-14 mit Ausbeuten größer 90% als $^{14}\text{CO}_2$ an, welches beispielsweise in einer wäßrigen Alkali enthaltenden Gaswaschflasche absorbiert, durch Zusatz von Bariumchlorid als $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ ausgefällt und in dieser Form sicher entsorgt werden kann.

Da die eingesetzten Chrom-VI-Verbindungen nicht verbraucht werden, sondern in der Elektrolysezelle verbleiben, werden bei Anwendung dieses Verfahrens keinerlei umweltbelastende Stoffe frei.

In der Industrie, wie auch in Laboratorien fallen schwer entsorgbare organische Stoffe an, die besonders problematisch sind, wenn sie zusätzlich noch radioaktiv markiert sind, z.B. mit dem Isotop Kohlenstoff-14. Im allgemeinen wird versucht, Gefahrstoffe zu ungefährlichen Stoffen abzubauen, was bei Kohlenstoff-14-markierten Substanzen Mineralisierung, d.h. Abbau bis zu einfachen anorganischen Molekülen, wie CO₂, H₂O und anderen, den jeweils enthaltenen Heteroatomen entsprechenden Molekülen (z.B. NH₃, H₂SO₄ usw.), bedeutet. Das aus einer C-14-Markierung resultierende ¹⁴CO₂ kann nach heutigem Kenntnisstand in Form von Ba¹⁴CO₃ sicher deponiert werden.

Die thermische Verbrennung als einfachstes Mineralisierungsverfahren für organische Substanzen erfordert große aufwendige Anlagen mit nachgeschalteten Filtern. Schon aufgrund der dabei stattfindenden starken Verdünnung des Verbrennungsgases ist dieses Verfahren z. B. zur Entsorgung von C-14-Verbindungen völlig ungeeignet.

Unter den naßchemischen Mineralisierungsverfahren nahm in der Vergangenheit Chromschwefelsäure, eine gesättigte Lösung von Alkalidichromat oder Chromtrioxid in konzentrierter Schwefelsäure, als Reinigungs- und Entfettungsmittel in chemischen Laboratorien einen hervorragenden Platz ein. Die Wirkung beruht neben der starken oxidierenden Wirkung von Chrom-VI vor allem auf der Fähigkeit konzentrierter Schwefelsäure, viele organische Substanzen, insbesondere solche mit π - bzw. freien n-Elektronenpaaren durch Protonierung wenigstens teilweise zu lösen. In Form von VAN SLYKE-FOLCH- oder ALLISON-Reagenz, die etwa die gleiche Zusammensetzung haben, wird Chromschwefelsäure gelegentlich zur Naßoxidation von ¹⁴C-markierten organischen Substanzen für analytische Zwecke eingesetzt (Bol. Soc. Quim. Peru 49, 27–31 (1983)).

Probleme ergeben sich bei der Mineralisierung von Essigsäure und solchen Stoffen, bei deren Oxidation Essigsäure entsteht, sowie quartären Ammonium-Salzen und Polymeren, wie z. B. Polystyrol. Hier verläuft die Oxidation unvollständig. Beispielsweise bildet Essigsäure mit Chromsäure ein recht stabiles Acetylchromat und entzieht sich wahrscheinlich auf diese Weise der weiteren Oxidation. Durch Zusatz von Silbersalzen gelingt es, Essigsäure und andere Stoffe mit diesem Oxidationsmittel vollständig zu oxidieren (WaBoLu-Berichte 1/1983 (Reimer-Verl.)). Diese Erkenntnisse machen sich z.B. analytische Verfahren zur Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) nach DIN 38 409/41 bzw. ASTM Standard No. D1252-78 zunutze. Aus allen diesen Verfahren resultieren schwer entsorgbare, stark schwefelsaure Abfalllösungen, die zusätzlich noch Chrom-in und toxisches Chrom-VI enthalten.

Es wurde deshalb versucht, andere Oxidationsmittel, wie z.B. Kaliumpermanganat (Lunn, G.; Sansone, E. B.: Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory, 2nd Ed., New York 1994, 5. 441f.), anstelle des toxischen Chromats zur naßchemischen Mineralisierung von organischen Stoffen heranzuziehen, die aber die Wirkung von Chromschwefelsäure nicht erreichen. Das Gleiche gilt für das System Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure (Gorsuch, T. T.: The Destruction of Organic Matter, S. 137 (Monogr. In Analyt. Chem., Bd. 39, 1970)), wobei hier wiederum stark schwefelsaure Abfalllösungen anfallen.

Aus all diesen Gründen resultieren Bestrebungen, die direkte oder indirekte elektrochemische Oxidation zur Mineralisierung organischer Substanzen heranzuziehen.

In J. Electrochem. Soc. 137, 1341-1345 (1990) wird die direkte anodische Oxidation von urinhaltigen Abfällen an Platinelektroden beschrieben, während in J. Appl. Electro-

chem. 23, 108–112 (1993) die Verwendung metalloxidbeschichteter Elektroden, an denen der Sauerstoff eine hohe Überspannung hat, zur Oxidation von phenolhaltigen, wäßrigen Lösungen verwendet wird. Beide Verfahren oxidieren Substanzen mit guter Wasserlöslichkeit, wobei Harnstoff schon in der Oxidationsstufe von CO₂ vorliegt.

Um die Oxidation zu verbessern, werden andererseits auch Oxidationsüberträger (engl. mediator), wie Silbernitrat in stark salpetersaurer Lösung (J. Electrochem. Soc. 139, 654-662 (1992)) eingesetzt, wobei der Zusatz von Fluorid-Ionen noch eine wesentliche Verbesserung bringen soll (CSP 277 205). Mit letzterem Verfahren konnten u. a. Ionenaustauscherharze in eine wasserlösliche Form gebracht werden. Allerdings fehlen Angaben über den Mineralisierungsgrad. Bei den angewandten relativ hohen Salpetersäurekonzentrationen muß mit der Entstehung nitroser Gase gerechnet werden, die in Gegenwart aromatischer Systeme zur Bildung von gefährlichen Nitro-Produkten führen können.

Andere im Anodenraum eingesetzte Oxidationsvermittler sind Kobalt-III- und Eisen-III-Salze, die aber weniger effektiv als Silber sind (Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III, 1993 (ACS Symp. Series 518), S. 430–438). Ammonium-peroxodisulfat wird ebenfalls als Oxidationsvermittler in einem elektrolytischen Verfahren zur TOC-Bestimmung verwendet (Zavodskaya Laboratoriya 1994, 13–15).

Ein grundlegender Mangel all dieser Verfahren ist, daß mit einzelnen definierten, vor allem wasserlöslichen Substanzen zum Teil recht gute Ergebnisse erhalten werden, während sie z.B. bei lipophilen Stoffen, wie höheren Fettsäuren, Paraffinen usw. versagen. Da sich Kohlenstoff-14-markierten Substanzen im Laufe ihrer Lagerung autoradiolytisch zu hydrophoben harz- oder teerartigen Produkten zersetzt haben können, ist deren Mineralisierung nach den bekannten Verfahren häufig nicht möglich.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein allgemein anwendbares Verfahren zur vollständigen Mineralisierung von organischen Kohlenstoff-Verbindungen, insbesondere solchen, die mit dem radioaktiven Isotop Kohlenstoff-14 markiert sind, zu schaffen, wobei gleichzeitig das Entstehen von weiteren Problemabfällen vermieden werden soll.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur elektrochemischen Mineralisierung von insbesondere C-14-markierten organischen Abfallstoffen gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der Abfallstoff in Gegenwart von katalytische Mengen Silbersalz enthaltender Chromschwefelsäure im Anodenraum einer Elektrolysezelle oxidiert wird.

Bei der erfindungsgemäßen Mineralisierung wird die zu oxidierende organische Substanz in den Anodenraum einer Elektrolysezelle eingebracht, in silberhaltiger Chromschwefelsäure gelöst bzw. dispergiert und anschließend solange elektrolysiert, bis z.B. die optische Dichte der Lösung, gemessen bei 590 nm, annähernd wieder den Wert der Ausgangslösung erreicht hat. Es ist auch möglich, die zu oxidierende Substanz samt des sie enthaltenden Glasgefäßes oder mehrerer Gefäße in einem "Korb" in den Anodenraum einzubringen. Die Stromdichte wird konstant gehalten und beträgt etwa 100–150 mA/cm². Das Anodenmaterial sollte beständig gegen den Anolyten sein und die Überspannung des Sauerstoffs möglichst nicht erniedrigen. Zweckmäßigerweise werden hierfür Platin- oder Bleibleche eingesetzt. Auch oxidbeschichtetes Titan (z. B. mit SnO₂) hat sich in diesem Sinne bewährt.

Der Anolyt enthält 100–1500 g/l Schwefelsäure. Chrom wird zweckmäßigerweise in Form von Chrom-VI-trioxid oder Alkalibichromaten entsprechend einem Gehalt von

1-50 g/l zugegeben. Es kann aber auch als Chrom-III, beispielsweise als Chromsulfat oder in Form von „verbrauchter“ Chromschwefelsäure eingesetzt werden. Das als Katalysator fungierende Silber wird dem Anolyten z. B. als Silbersulfat in einer Menge von 0,1 bis 20 g/l zugefügt. Besonders vorteilhaft im Sinne der Erfindung ist ein Anolyt folgender Zusammensetzung:

88 g Wasser
204 g 96%ige Schwefelsäure
3,2 g Chrom-VI-trioxid
1,0 g Silbersulfat.

Der Katholyt besteht zweckmäßigerweise aus reiner, verdünnter Schwefelsäure mit einem Säuregehalt von ca. 440 g/l. Damit wird eine gute elektrische Leitfähigkeit gewährleistet.

Die Form der Elektrolysezelle kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sehr variabel sein. Sowohl Plattenzellen als auch solche mit konzentrischer Elektrodenanordnung können verwendet werden. Im Labormaßstab hat sich eine mit Heizmantel versehene H-förmige Elektrolysezelle als besonders günstig erwiesen. Zur Trennung der Elektrodenräume sind Diaphragmen aus porösem Glas oder Ionenaustauschermembranen geeignet.

Die sich an der Anode entwickelnden Gase – im wesentlichen Sauerstoff, der noch Spuren von Ozon und Kohlendioxid enthält – werden sinnvollerweise durch verdünnte Natronlauge geleitet. Diese Maßnahme ist bei der Oxidation von Kohlenstoff-14-markierten Stoffen unbedingt erforderlich, damit kein $^{14}\text{CO}_2$ in die Umwelt gelangt. Darüber hinaus kann noch ein im Kreislauf geführtes Spülgas, z. B. Luft oder Stickstoff, durch die Apparatur gepumpt werden, was zusätzlich einen Durchmischungseffekt bewirkt.

Die Elektrolysetemperatur liegt zweckmäßigerweise zwischen 50 und 150 °C, wobei man sich auch die bei dem Prozeß entstehende ohmsche Wärme zunutze machen kann.

Der Endpunkt der Mineralisierung kann indirekt durch Messen der optischen Dichte des Anolyten bei 590 nm unter der Annahme bestimmt werden, daß dann in der Lösung kein Chrom-III mehr enthalten ist, oder direkt durch analytische Bestimmung des in den Waschflaschen absorbierten CO_2 mit einem bekannten Verfahren.

Bei C-14-markierten Substanzen kann das Ende der Mineralisierung durch Messen des Abklingens der Radioaktivität im Spülgas vor der Absorption, z.B. mit einem geeigneten Gasdurchfluß-Proportionalzählrohr, ermittelt werden.

Ein weiterer besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die eingesetzten Chrom-VI-Verbindungen nicht verbraucht werden, sondern in der Elektrolysezelle, also in einem geschlossenen System verbleiben, so daß keinerlei umweltbelastende Stoffe freiwerden.

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele soll die Erfindung weiter erläutert werden.

Beispiel 1

In den Anodenraum einer H-förmigen Elektrolysezelle, die mit 2 Platinelektroden von je 3,0 cm² bestückt ist, gibt man zu 236,8 mg markierter 4-Hydroxy-benzoesäure [Ring- ^{14}C] mit einer Gesamtaktivität von 12,4 μCi eine Mischung von

44 g Wasser,
102 g 96%ige Schwefelsäure,
1,6 g Chrom-VI-trioxid und
0,5 g Silbersulfat.

Im Kathodenraum befinden sich 35 ml einer 40%igen Schwefelsäure. Die beiden Elektrodenräume sind durch eine Glasfritte der Porosität 4 voneinander getrennt. Die Elektrolyse erfolgt bei einer Stromstärke von 1,00 A. Aus dem Anodenraum werden die sich dort entwickelnden Gase mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 20 ml/min. nacheinander durch zwei mit je 50,0 ml 0,5 N Natronlauge gefüllte Gaswaschflaschen gesaugt.

Die Temperatur des Anolyten beträgt 53 °C. Nach 24 Stunden ist die Oxidation beendet. Mittels Flüssigszintillationsmessung (LSC) wird die in beiden Waschflaschen enthaltene Gesamtaktivität mit 11,3 μCi bestimmt, was einer Wiederfindungsrate bzw. Mineralisierungsausbeute von 91% entspricht. Durch Zusatz überschüssiger Bariumchlorid-Lösung zu den C-14-Karbonat enthaltenden alkalischen Lösungen der Gaswaschflaschen wird nach bekannten Verfahren ein gut flitrierbares C-14-Bariumcarbonat isoliert, welches dann sicher entsorgt werden kann.

Beispiel 2

In der unter Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 170 mg Hartparaffin, entsprechend 12,0 Millimol Kohlenstoff über 24 Stunden bei 130 °C oxidiert. Das in den Waschflaschen absorbierte Kohlendioxid wird titrimetrisch nach WINKLER bestimmt.

Die Kohlenstoffrückgewinnung beträgt 94,7%. Der Kohlenstoffgehalt des verwendeten Hartparaffins war vorher elementaranalytisch bestimmt worden.

Beispiel 3

Zu der aus Beispiel 2 im Anodenraum resultierenden Lösung werden 194,6 mg einer 98,8%igen Palmitinsäure (Hexadecansäure) gegeben und bei 130 °C elektrolysiert. Die in Form von Palmitinsäure eingesetzten 12,0 Millimole Kohlenstoff ergaben nach 24-stündiger Oxidation 11,0 Millimole Kohlendioxid, entsprechend einer CO_2 -Rückgewinnung von 91,5%.

Beispiel 4

Zu einer Mischung von

44 g Wasser,
102 g 96%ige Schwefelsäure und
1,6 g Chrom-VI-trioxid

werden 492,4 g wasserfreies Natriumacetat gegeben und diese Lösung im Anodenraum der im Beispiel 1 beschriebenen Zelle 24 Stunden bei 53 °C elektrolysiert. Die titrimetrisch bestimmte CO_2 -Ausbeute beträgt 77%.

Beispiel 5

Der in Beispiel 4 beschriebenen Reaktionsmischung werden 0,5 g Silbersulfat zugesetzt und damit wiederum 492,4 g wasserfreies Natriumacetat anodisch mineralisiert. Die CO_2 -Ausbeute beträgt diesmal 90,1% der Theorie.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Mineralisierung von insbesondere C-14-markierten organischen Abfallstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Abfallstoff in Gegenwart von katalytischen Mengen Silbersalz enthaltender Chromschwefelsäure im Anodenraum einer Elektrolysezelle oxidiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silbersalz Silbersulfat oder Silbernitrat ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Silbersalzes 0,1 bis 20 g/l, vorzugsweise 5 g/l beträgt. 5
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Chromschwefelsäure bei Raumtemperatur eine Dichte von 1,07 bis 1,78 g/cm³ besitzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Chrom in der Chromschwefelsäure 10 in Form von Chrom-III enthalten ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65