

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5791

**Chemisch-technische
Untersuchungen zur
Ozonbehandlung von
Feststoffen am Beispiel
Teer-kontaminierter Böden**

B. Etrich

Institut für Technische Chemie

Juni 1996

FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5791

**Chemisch-technische Untersuchungen
zur Ozonbehandlung von Feststoffen
am Beispiel Teer-kontaminierter Böden**

Bernhard Etrich

Institut für Technische Chemie

**Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation**

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1996

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0947-8620

Kurzfassung

CHEMISCH-TECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR OZONBEHANDLUNG VON FESTSTOFFEN AM BEISPIEL TEER-KONTAMINierter BÖDEN

In der vorliegenden Arbeit werden mögliche technische Anwendungsformen des ex-situ-Einsatzes von Ozon zur oxidativen Behandlung von Teer-kontaminierten Böden vorgestellt. Dabei handelt es sich um die Fortsetzung des in FZKA 5509 (Forschungszentrum Karlsruhe, 1995) beschriebenen Vorhabens.

Es wurden Untersuchungen mit zwei unterschiedlichen Reaktortypen (Feststoffmischer, Suspensions-Rührkessel) durchgeführt. Als Versuchsmaterial dienten kontaminierte, kiesig-sandige Bodenproben von ehemaligen Gaswerksstandorten. Die in den Reaktoren vorgelegten Feststoffe (bis 30 kg) wurden kontinuierlich mit ozonhaltigem Gas in Kontakt gebracht. In absatzweise gezogenen Proben wurde die Elimination der Schadstoffklasse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) zeitlich verfolgt.

Die erfolgversprechendsten Ergebnisse ergaben sich bei der Behandlung von suspendiertem Bodenfeinkorn ($d_p < 160 \mu\text{m}$). Durch Erhöhung der Feststoffeinwaage (bis 100 g/l) und der Temperatur (bis 80 °C) ließ sich die Selektivität der Reaktion in Richtung der PAK-Oxidation verschieben und der kohlenstoff-spezifische Ozonbedarf verringern ($m_{\text{Oz,C-spez.}} = 1,9 \text{ g/g}$ bei $U_{\text{PAK}} = 85 \%$). Niedrige pH-Werte wirken ebenfalls günstig in diesem Sinne; die Geschwindigkeit der Umsetzung geht jedoch zurück. Eine mögliche Schwermetallmobilisierung und der zusätzliche Chemikalienbedarf schließen bei einer technischen Anwendung eine pH-Absenkung auf Werte kleiner 4 aus.

Als wesentliche Einflußgröße auf den in technisch relevanten Zeiträumen erreichbaren Grad der Schadstoffelimination ergab sich die Bindungsform und die Lokalisation der Schadstoffe. An Schadstoffe die in Pech-Phasen absorbiert oder im Mesoporensystem des Bodens adsorbiert vorliegen, gelangt das Ozon nur unzureichend.

Abstract

CHEMICAL ENGINEERING INVESTIGATIONS IN THE OZONE TREATMENT OF SOLIDS, EXPOUNDED FOR THE CASE OF TAR-CONTAMINATED SOILS

In the present study, possible technical applications of the ex-situ use of ozone for oxidative treatment of tar-contaminated soils were presented. It is a continuation of a research work described in FZKA 5509 (Research Center of Karlsruhe, Germany, 1995).

Experiments were conducted with two different types of reactors (solid-mixer, slurry-batch-reactor). Gritty-sandy, contaminated soil samples from former manufactured gas plant (MGP) sites were used as research objects. Solids (up to 30 kg) were placed in the reactors and were continuously brought into contact with ozone-containing gas. The progressive elimination of the class of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was observed by analysing discontinuously taken samples.

Most promising results were obtained when treating the suspended fine fraction ($d_p < 160 \mu\text{m}$) of the soil. Increasing the content of solid (up to 100 g/l) and the temperature (up to 80 °C), the selectivity of the reaction was shifted towards oxidation of the PAHs and the carbon-specific ozone-demand was reduced ($m_{\text{O}_3, \text{C-spez.}} = 1,9 \text{ g/g}$ for $U_{\text{PAK}} = 85 \%$). In this context, low pH-values have a favourable effect as well, but conversion rate decreases. In case of a technical application, a possible mobilisation of heavy metals and the additional requirement of chemicals excludes pH-reduction to values below 4.

Speciation and localization of the harmful compounds were recognized as the main parameters for the extent of elimination reachable in technical relevant periods of time. Compounds being absorbed in pitch-phases or adsorbed in the meso-pore-system of the soil, were reached by ozone only insufficient.

INHALT

ZUSAMMENFASSUNG	I
LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	IV
1. EINLEITUNG	1
1.1 Problembeschreibung	1
1.2 Zielsetzung	1
1.3 Stand des Wissens	2
2. VERSUCHSANLAGEN ZUR OZONUNG VON BODEN- UND MODELLMATERIALIEN	15
2.1 Sauerstoffversorgung und Ozonerzeugung	15
2.2 Technikumsanlage	15
2.3 Laboranlagen	18
3. TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER OZONZERFALLS- GESCHWINDIGKEIT AN CALCIT	20
3.1 Versuchsdurchführung	20
3.2 Ergebnisse	20
3.3 Diskussion	21
3.4 Résumé	23
4. DIFFUSIONSGESCHWINDIGKEIT VON OZON IN FEUCHTEN AGGLOMERATEN	24
4.1 Problemstellung	24
4.2 Beschreibung des Modellexperiments	24
4.3 Herstellung der angefärbten Agglomerate	25
4.4 Versuchsdurchführung und Auswertung	25
4.5 Ergebnisse	26
4.6 Qualitative Diskussion der Ergebnisse	27
4.7 Quantitative Auswertung und Diskussion	31
4.8 Modellexperimente mit Agglomeraten aus kontaminiertem Bodenfeinkorn	34
4.9 Résumé	38
5. CHARAKTERISIERUNG DES VERSUCHSBODENS	40
5.1 Körnung und Wasserkapazität	40
5.2 Schadstoffgehalt und Verteilung	40
5.3 Kohlenstoffgehalt	43
6. OZONUNG VON GASWERKSBODEN IN FESTSTOFFMISCHERN	45
6.1 Versuchsplan	45
6.2 Versuchsdurchführung	46
6.3 Auswertung der Rohdaten und Ergebnisübersicht	47
6.4 Eignung der verwendeten Reaktoren für kinetische Untersuchungen	52
6.5 Bestimmung reaktionsgeschwindigkeits-beeinflussender Parameter	57
6.6 Verhalten der Schadstoffe im Verlauf der Ozonbehandlung	61

6.7	Untersuchung des wässrigen Bodeneluats	65
6.8	Untersuchungen zur Abgaszusammensetzung	71
6.9	Keimungsverhalten von Nutzpflanzen auf ozonbehandeltem Boden	77
7.	OZONUNG VON BODENFEINKORN IN SUSPENSIONS- REAKTOREN	80
7.1	Probengewinnung und Versuchsdurchführung	80
7.2	Untersuchungen zum pH-Einfluss auf die Reaktions- geschwindigkeit	80
7.3	Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit	86
7.4	Einfluss des Feststoffgehalts	88
7.5	Überblick zum Einfluß weiterer Parameter	90
7.6	Résumé	92
8.	AUSBLICK	93
ANHANG A: ARBEITSMETHODEN		94
A.1	Chemisch analytische Methoden	94
A.2	Physikalische und bodenkundliche Methoden	104
ANHANG B:		107
B.1	Ergänzende Abbildungen und Tabellen	107
B.2	Bilderserien	108
B.3	Meßwerttabellen	112
B.4	Fehlerrechnung	120
B.5	Ableitung der Lösung des Asche-Kern-Modells in Zylinderkoordinaten	121
B.6	Umsatz-Zeit-Verhalten bei isothermer Reaktionsführung im Festbettreaktor	123
LITERATUR		124

ZUSAMMENFASSUNG

Gegenwärtig geht man in Deutschland von 135.000 Altlastenverdachtsflächen aus, von denen 10 % als sanierungsbedürftig eingestuft werden. Insbesondere teerkontaminierte Böden ehemaliger Kokereien und Gaswerke stellen dabei Problemfälle dar, denen in der derzeitigen Sanierungspraxis allein durch energieintensive Hochtemperaturverbrennung begegnet wird.

Die mikrobiologische Behandlung scheitert oft an der geringen Bio-Verfügbarkeit der Schadstoffe, insbesondere der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Vor diesem Hintergrund wurde, u. A. am Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe, die Möglichkeit untersucht, ob durch eine *in-situ* Bodenozonung die PAK in eine wasserlösliche, und damit besser bioverfügbare Oxidationsform überführt werden können.

Die Versuche, die zum überwiegenden Teil mit künstlich kontaminiertem, humusarmen Sandboden durchgeführt wurden, ergaben, daß mit einem Ozonverbrauch von 4,5 - 5,2 g je g organischen Kohlenstoffs eine 98 %ige PAK-Elimination erreichbar ist. Die natürlichen, organischen Bodenbestandteile werden dabei in einer Parallelreaktion zu über 80 % mineralisiert. Mit steigender Wassersättigung des Bodens wurde eine Verbesserung der Selektivität in Richtung der Schadstoffumsetzung beobachtet – die Gaspermeabilität geht jedoch stark zurück.

Die Aufgabe bestand nun darin, eine Technikumsanlage aufzubauen, darin das Verhalten von real kontaminierten Böden zu studieren und die Übertragbarkeit der genannten Ergebnisse auf den halb-technischen Maßstab zu beurteilen. Die einschränkende Vorgabe einer *in-situ* Behandlung (Festbettreaktor) wurde aufgehoben, um weitere reaktionsbeschleunigende und selektivitätsverbessernde Parameteränderungen ermitteln zu können. Als Reaktoren wurden ein Trommelmischer ($V = 63$ l) und ein modifizierter Betonmischer ($V = 165$ l) eingesetzt, die kontinuierlich mit ozonhaltigem Gas durchströmt werden konnten. Versuche mit einem Rührkessel zur Ozonung von suspendiertem Bodenfeinkorn wurden im Labormaßstab durchgeführt.

Ferner wurde anhand von Modellsubstanzen (Calcit, Kaolinit, Quarz) der katalytische Ozonzerfall im Zusammenspiel mit inter- und intrapartikulären Stofftransportvorgängen untersucht.

Als Versuchsmaterial dienten kiesige Sandböden von den ehemaligen Betriebsgeländen der Gaswerke in Karlsruhe und Rastatt. Die nähere Charakterisierung ergab, daß in der Rastatter Probe der Großteil der Kontamination in Form einer flüssigen Teerphase vorlag. Von den feststoffgebundenen PAK fanden sich 21 % in der naßgesiebten Mittel- und Grobsandfraktion. Dabei wurde eine Beladung von unter 10 mg/kg gemessen, was jedoch nach geltendem Recht zu keiner weiteren Behandlung verpflichtet. Erwartungsgemäß wurde die größte PAK-Beladung (1.100 mg/kg) in der Feinkornfraktion ($d_p < 20$ µm) angetroffen.

In der Karlsruher Probe wurde in dieser Fraktion die PAK-Beladung zu 1.600 mg/kg bestimmt. Ein wesentlicher Unterschied ergab sich jedoch in der Sandfraktion die mit 820 mg/kg ähnlich stark belastet war. Als Ursache wurde das Vorliegen von Pech/Sand-Konglomeraten erkannt, deren Entstehung in der Verwitterung von flüssigem Teer vermutet wird. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff in der auf 2,5 mm gesiebten Probe war mit 22,4 g/kg entsprechend groß.

Die Versuche mit unterschiedlich feuchten und gesiebten Bodenproben in den Feststoffmischerreaktoren ergaben:

- Mit zunehmendem Wassergehalt des Bodens nimmt infolge der verringerten Stoffaustauschfläche gas/flüssig die Ozonverbrauchsgeschwindigkeit ab. Bei Wassergehalten unter 30 % der Wasserkapazität tritt jedoch bei dem verwendeten Boden ein vermehrter Fein-

staubaustrag ein (Windsichtung).

- Als Folge der mechanischen Durchmischung bilden sich stabile Agglomerate und Wandanhaftungen, in denen die Ozondiffusion erheblich behindert ist. Durch eine vorgeschaltene Abtrennung des Bodenfeinkorns kann die Porosität der Agglomerate vergrößert und der Staubaustrag verringert werden. Ist der Boden mit Wasser übersättigt, bilden sich keine stabilen Agglomerate.
- Die Umdrehungsgeschwindigkeit ω der Mischertrommel hat solange einen großen Einfluß auf die Ozonverbrauchsgeschwindigkeit, wie noch keine ideale Makrodurchmischung gewährleistet ist. Entscheidend ist hierbei das Verhältnis von Gasverweilzeit τ und Mischzeit τ_{mix} . In der ersten Versuchsphase, wenn die Filmdiffusion des Ozons an der Phasengrenzfläche Gas/Bodenwasser noch geschwindigkeitsbestimmend ist, kann durch weitere Steigerung von ω eine Beschleunigung der Reaktion erreicht werden. Wird in der zweiten Versuchsphase die Porendiffusion des Ozons geschwindigkeitsbestimmend, ist der Aufwand an mechanischer Energie nicht mehr zu rechtfertigen. Eine Zwangsführung des Gasstroms durch den Boden (z. B. in einem Festbettreaktor) erscheint angebracht.
- Die effektive Ozonverbrauchsreaktion ist bezüglich der Ozonkonzentration von 1. Ordnung, was unter den Versuchsbedingungen mit verschiedenen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten erklärt werden kann. Im einzelnen sind dies die Ozondiffusion, der heterogen katalytische Ozonzerfall an der trockenen Feststoffoberfläche, der katalytische Zerfall in der Wasserphase des feuchten Bodens oder die Reaktion mit organischen Wasserinhaltsstoffen. Für eine möglichst große Reaktorleistung ist die maximale, technisch mögliche Ozonkonzentration c_0 von 160 g/m^3 anzustreben. Dies setzt jedoch die Verwendung von Sauerstoff als Primärgas zur Ozonerzeugung voraus.
- Die Geschwindigkeit der Schadstoffumsetzung nahm im Versuchverlauf stets schneller ab, als es aus der Abnahme Eduktkonzentration (und der Reaktortemperatur) zu erwarten gewesen wäre. Hierfür wird die erwähnte Agglomeratbildung und das Vorliegen von Pech/Sand-Konglomeraten verantwortlich gemacht.
So waren beispielsweise im Betonmischerreaktor nach 13 Stunden ($c_0 = 70 \text{ g/m}^3$) und einem kohlenstoffspezifischen Ozonverbrauch von $2,9 \text{ g/g}$ alle quantifizierten PAK zu 78 % eliminiert, was bei einer Bodeneinwaage von $27,9 \text{ kg}$ einer Reaktorkapazität von $13 \text{ kg}/(\text{h}\cdot\text{m}^3)$ entspricht. Eine Verdoppelung der Behandlungsdauer und des Ozonverbrauchs vergrößerte den PAK-Umsatz lediglich auf 85 %.
- Mit zunehmender Ozonkonzentration und Reaktorgröße wird die Abfuhr der Reaktionswärme im Verhältnis zur Wärmebildung kleiner und die Reaktorfüllung heizt sich auf. Bei $c_0 = 70 \text{ g/m}^3$ und 28 kg Boden ($\text{TOC} = 8 \text{ g/kg}$) betrug die Temperatur während der ersten Versuchsphase rund $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Dies führte dazu, daß erhebliche Mengen an Bodenwasser mit dem Abgasstrom aus dem Reaktor ausgetragen wurden.
- Bei Verwendung von Druckluft als Primärgas zur Ozonerzeugung wurde das aus dem Abgas gewonnene Kondensat als eine verdünnte Salpetersäure identifiziert. Als Ursache ist die Stickoxidbildung bei der Ozonerzeugung zu nennen. Bei Verwendung von technischem Sauerstoff betrug der pH-Wert des Kondensats nur noch $4,2 - 4,8$. Dies ist durch die Anwesenheit von Reaktionsprodukten der Bodenozonung, in Form von niedermolekularen Carbonsäuren, bedingt.

Die Experimente mit den Modellschubstanzen ergaben:

- Die Halbwertszeit des Ozonzerfalls an trockenem Calcit wurde bei $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ zu $16,5 \text{ min}$ bestimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit wurde in dem Bereich von

30 bis 60 °C die Aktivierungsenergie zu 97 kJ/mol ermittelt. Dabei wurde vorausgesetzt, daß keine Reaktion an der inneren Oberfläche des gering porösen Katalysators erfolgte (Porennutzungsgrad $\eta = 0$). Das Ergebnis steht erwartungsgemäß im Gegensatz zu den 22 kJ/mol die für Quarz berichtet werden.

- Die durch Ozoneinwirkung bedingte Entfärbung von mit Indigo angefärbten Agglomeraten aus Kaolinit ($d_p < 2 \mu\text{m}$) ist bei unterschiedlichen Wassergehalten stets eine poren_diffusionskontrollierte Reaktion. Das Umsatz-Zeit-Verhalten ließ sich für Wassergehalte unter 4 % mit dem Asche-Kern-Modell beschreiben. Aus der quantitativen Auswertung der Ergebnisse ergaben sich effektive Ozon-Diffusionskoeffizienten von 1 bis $6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.
- Ab einem bestimmten, vom Agglomeratdurchmesser abhängigen, Wassergehalt wird eine vollständige Entfärbung unmöglich, da das Ozon im teilweise mit Wasser gefüllten Porensystem katalytisch zerfällt. Die Zerfallsreaktion ist von 1. Ordnung, was zur Folge hat, daß auch bei höheren Ozonkonzentrationen kein weiteres Eindringen in das Porensystem möglich ist. Mit Hilfe des Porennutzungsgradkonzeptes ist eine halb-quantitative Beschreibung der Abhängigkeit des maximalen Indigoumsatzes vom Wassergehalt möglich.
- Bei der Verwendung von Agglomeraten aus real kontaminiertem Bodenfeinkorn erwies sich die Reaktion ebenfalls als poren_diffusionskontrolliert. In den visuell erkennbaren, entfärbten Randschichten verblieben Restkontaminationen, die höchstwahrscheinlich in den Meso- und Mikroporen des Bodens lokalisiert sind. Ozon ist offensichtlich nicht in der Lage in derartige Porensysteme einzudringen.

Als mögliche Alternative wurde die Ozonung des durch Bodenwäsche abgetrennten Feinkorns ($d_p < 160 \mu\text{m}$) in wässriger Suspension untersucht. Es ergab sich:

- Die Geschwindigkeit der Schadstoffelimination zeigt stoffspezifische Unterschiede, im Gegensatz zu den Ergebnissen der Behandlung in Feststoffmischern. Dies ist sowohl durch die unterschiedliche Wasserlöslichkeit der PAK als auch durch eine inhomogene Schadstoffverteilung im Bodenfeinkorn bedingt.
- In alkalischem Suspensionsmedium erfolgt die Schadstoffelimination sehr rasch, jedoch in ihrem Ausmaß begrenzt. Mit sinkendem pH-Wert ist eine Verlangsamung der Umsetzung zu beobachten, der maximale Umsatz und die Selektivität der Reaktion nimmt hingegen zu. Dies wird zum einen damit erklärt, daß der katalytische Ozonzerfall im wassergefüllten Porensystem verlangsamt wird und damit das Ozon in weniger zugängliche Bereiche vordringen kann. Zum anderen wird der radikalische Reaktionsweg unterdrückt und die selektive Ozonolyse ungesättigter Verbindung gewinnt Oberhand.
- Bei pH = 1,6 konnte mit einem kohlenstoffspezifischen Ozonverbrauch von 3,6 g/g innerhalb 30 Stunden der PAK-Gehalt von 1270 mg/kg um 95 % auf 67 mg/kg reduziert werden. Die Reaktorkapazität beträgt $0,7 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ Bodenfeinkorn. Bei einem Anteil am Gesamtboden von 5 % entspricht dies $13 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ Boden.
- Mit zunehmender Temperatur und steigendem Feststoffgehalt der Suspension wird die Schadstoffmobilisierung verstärkt und der Stoffübergang des Ozons an der Phasengrenzfläche gas/flüssig geschwindigkeitsbestimmend („Reaktivextraktion“). Dies wirkt sich positiv auf die Selektivität der Reaktion aus, da in erster Linie die umweltrelevanten, leicht mobilisierbaren Schadstoffe mit Ozon in Kontakt kommen.

LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN

LATEINISCHE ZEICHEN

Symbol	Beschreibung	Dimension
c_0	Ozonmassenkonzentration am Reaktoreingang	$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
c	Ozonmassenkonzentration am Reaktorausgang	$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
$c_{A,F}$	Konzentration eines Eduktes A in der fluiden Phase	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
c^*	dimensionslose Konzentration	
d_p	Partikeldurchmesser	mm
E_a	Aktivierungsenergie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
H	<i>Henry</i> -Konstante	atm
H_R	Reaktionsenthalpie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
K_H	dimensionslose <i>Henry</i> -Konstante, <i>Bunsen</i> -Koeffizient	
k_s	oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
k_{eff}	auf das gesamte Reaktionsvolumen bezogene, effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	s^{-1}
k_v	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	s^{-1}
M	Molekulargewicht	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
m	Feststoffgehalt einer Suspension	$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
m_{Boden}	Bodeneinwaage (Trockengewicht)	kg
\dot{m}_{Oz}	spezifische Ozonverbrauchsgeschwindigkeit	$\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$
$m_{\text{Oz,C-spez}}$	kohlenstoffspezifischer Ozonverbrauch (Masse des, auf den TOC_0 bezogenen, verbrauchten Ozons)	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
m_{Oz}	spezifischer Ozonverbrauch (Masse des, auf m_{Boden} bezogenen, verbrauchten Ozons)	$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
p_i	Partialdruck der Komponenten i in der Gasphase	atm
R	allgemeine Gaskonstante	$\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$
R_K	variabler Radius der Reaktionsfläche	cm
R_S	äußerer Agglomeratradius	cm
R^*	dimensionsloser Radius	
S_{ex}	äußere Oberfläche eines porösen Partikels	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
S_{in}	innere Oberfläche eines porösen Partikels	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
S_{BET}	spezifische Oberfläche	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
S_i	molare Löslichkeit	mol/l
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$, K
t	Reaktionszeit	s, min, h
$t_{1/2}$	Halbwertszeit	s, min, h
\dot{v}	Volumenstrom	$\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$
V	Reaktorvolumen	cm^3 , l
V_R	Reaktionsvolumen	cm^3 , l
X	Beladung	
x_i	Molenbruch der Komponenten i in der Lösung	
U	Umsatz	%
WK	Auf die Trockenmasse des Bodens bezogene Wasserkapazität	%
WS	Auf die Wasserkapazität des Bodens bezogene Wassersättigung	%

GRIECHISCHE ZEICHEN

Symbol	Beschreibung	Dimension
$\alpha(\lambda)$	spektraler Absorptionskoeffizient	cm^{-1}
β	Stoffübergangskoeffizient	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
ε	Gesamtporosität eines Haufwerks aus agglomerierten, porösen Partikeln	
ε_A	Gesamtporosität eines Agglomerates aus porösen Partikeln	
ε_P	Partikelporosität	
$\varepsilon(\lambda)$	Massebezogener Extinktionskoeffizient	$\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$
η	Porennutzungsgrad	
λ_e	effektive Wärmeleitfähigkeit	$\text{J}\cdot(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{K})^{-1}$
λ_{Em}	Emissionswellenlänge	nm
λ_{Ex}	Anregungswellenlänge	nm
ν	stöchiometrischer Koeffizient	
Φ	Thiele-Modul	
ρ	Dichte	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\rho_{SD,H}$	Scheinbare Dichte eines Haufwerks, Schüttgutdichte	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\rho_{SD,A}$	Scheinbare Dichte eines Agglomerats	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\rho_{SD,P}$	Scheinbare Dichte eines porösen Einzelpartikels	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
σ_m	Standardabweichung der Steigung m einer Regressionsgeraden	
σ_{rel}	relative Standardabweichung	%
τ	mittlere Verweilzeit	s, min, h
τ_{mix}	mittlere Mischzeit	s, min, h
ω	Umdrehungsgeschwindigkeit	$\text{U}\cdot\text{min}^{-1}$

ABKÜRZUNGEN

ACE	Acenaphthen	FLA	Fluoranthren
ACY	Acenaphthylen	FLU	Fluoren
AKM	Asche-Kern-Modell	Fr	Froude-Zahl
ANT	Anthracen	IC	Anorganischer Kohlenstoff (inorganic carbon, in mg/kg od. %)
B(a)P	Benzo(a)pyren	IP	Indeno(1,2,3-cd)pyren
BM	Betonmischerreaktor	Lf	Labyrinthfaktor, Tortuosität
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf	MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
BTX	Benzol, Toluol, Xylol	NAP	Naphthalin
BZA	Benz(a)anthracen	NWFS	Nicht-wasserdampf-flüchtige Säuren
BZF(b)	Benzo(b)fluoranthren	OZG	Ozongenerator
BZF(k)	Benzo(k)fluoranthren	PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
BZPY	Benzo(g,h,i)perylen	PHE	Phenanthren
CHR	Chrysen	PYR	Pyren
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (in $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	SUS	Suspensionsreaktor
CSB _{spez.}	Auf die Bodeneinwaage bezogener CSB (in $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	TM	Trommelmischerreaktor
DBA	Dibenz(a,h)anthracen	TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon, in mg/kg od. %)
DBF	Dibenzofuran	WFOS	Wasserdampf-flüchtige organische Säuren
DNPH	Dinitro-Phenylhydrazin	WG	Wassergehalt (in %)
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon, in $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	WK	Wasserkapazität (in %)
DOC _{spez.}	Auf die Bodeneinwaage bezogener DOC; mit Wasser eluierbarer organischer Kohlenstoff (in $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	WS	Wassersättigung (in %)

1. EINLEITUNG

1.1. PROBLEMBESCHREIBUNG

Im Zuge der industriellen Revolution hat der Mensch in den letzten 200 Jahren seine Lebensbedingungen stärker verändert als in jeder anderen Epoche zuvor. Dies wird unter anderem auch in der Weltbevölkerungsentwicklung während dieses Zeitraums ersichtlich. Nur durch den Einsatz von fossilen Energieträgern und, in den letzten Jahrzehnten, der Kernenergie sowie einem hohen Verbrauch natürlicher Rohstoffe gelang es, einen Großteil dieser Bevölkerung zu versorgen. Bei all diesen Aktivitäten wurden und werden derartig große Stoffmengen umgesetzt, daß selbst Spurenbestandteile und ansonsten unbedeutende Nebenprodukte aus Laborprozessen, die wegen ihrer Ungiftigkeit eher als „harmlos“ einzustufen sind, doch zu lokalen oder globalen Gefahren für die Natur, und damit auch für den Menschen, werden können.

Diese intensive Freisetzung von Stoffen in die Natur führte in sämtlichen Industriestaaten zum Problem der sogenannten „Altlastenverdachtsflächen“ (Altstandorte und Altablagerungen). Geht von diesen nachweislich eine unmittelbare (z. B. Deponiegase) oder mittelbare (z. B. Sickerwasser) Gefahr für eines der Schutzgüter Grundwasser, Oberflächenwasser, Boden oder Luft aus, so spricht man von einer „Altlast“. Für die Bundesrepublik Deutschland kann zur Zeit von 135.000 Altlastenverdachtsflächen ausgegangen werden (Stand 1993), von denen etwa 10 % als sanierungsbedürftig eingestuft werden. Dabei ist mit Sanierungskosten in der Größenordnung von 20 bis $200 \cdot 10^9$ DM zu rechnen [1].

Von diesen Altlasten gelten insbesondere ehemalige Kokereien und Gaswerksstandorte als „Problemfälle“, da gängige Sanierungstechniken, wie sie auf Seite 7 vorgestellt werden, für teerkontaminierte Böden nur bedingt geeignet sind (s. Tab. 1.4).

Ein neuer Ansatz ist die Oxidation der im Boden enthaltenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) durch direkte Ozonbegasung des Feststoffs. Es wurde mehrfach nachgewiesen, daß eine Bodensanierung durch Einpressen von ozonhaltigem Gas in das kontaminierte Erdreich (*in-situ*-Behandlung) prinzipiell möglich ist [2],[36]. Die Reaktion und die Gasströmung im Untergrund ist jedoch nur bedingt zu steuern und der Reaktionsfortschritt nur schwer zu kontrollieren (s. 1.3.7).

1.2. ZIELSETZUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine zur *in-situ*-Anwendung alternative Verfahrensvariante der Bodenozonung zu entwickeln. Diese Variante sollte möglichst einfach ausfallen – vorzugsweise in Form einer mobilen Anlage, die eine on-site-Behandlung des ausgekofferten Bodens ermöglicht.

Der Übergang von einem quasi-Festbettreaktor zu einem Feststoffmischer-Reaktor soll die Bildung von Strömungstotzonen vermeiden und eine gleichmäßige Durchreaktion des Bodenmaterials ermöglichen. Durch Optimieren der Reaktionsbedingungen soll der Schadstoffabbau beschleunigt und der Ozonbedarf zum Erreichen des Sanierungsziels möglichst verringert werden. Als Sanierungsziel ist der in 1.1.6 genannte Wert von 25 mg PAK je kg Boden anzustreben bzw. ein zu ermittelnder Wert, der in einer biologischen Nachbehandlung das Erreichen des Sanierungsziels ermöglicht.

Zu diesem Zweck soll eine Technikumsanlage errichtet und unter zu optimierenden Bedingungen betrieben werden. Als Versuchsmaterial dient real kontaminierter Boden, dessen Veränderung infolge der Ozonbehandlung anhand von Summenparametern und Einzelmeßgrößen verfolgt werden soll.

In begleitenden Laboruntersuchungen soll ferner der Frage nachgegangen werden, in welchen Zeiträumen die Bereiche des Bodenporensystems in denen kein konvektiver Ozontransport erzwungen werden kann, durch gasförmiges Ozon erreicht werden können, bzw. inwiefern der

in diesen Poren ablaufende Diffusionsvorgang durch den katalytischen Zerfall des Ozons behindert wird.

In diesem Zusammenhang stehen die Laboruntersuchungen mit einem anderen Reaktortyp – einem Rührkessel in dem in Wasser suspendiertes Bodenfeinkorn kontinuierlich mit Ozon begast wird. Bei dieser verfahrenstechnischen Varianten sind die Diffusionswege kürzer, der Diffusionswiderstand jedoch größer.

1.3. STAND DES WISSENS

Im Folgenden wird zunächst die Schadstoffherkunft, -zusammensetzung und -verteilung im Boden beschrieben, da die Wahl geeigneter Ozonungsbedingungen in nicht geringem Maße von diesen Eigenschaften abhängt.

Dies soll in Form eines beispielhaften Ablaufs einer systematischen Altlastenbearbeitung geschehen, wie sie in Baden-Württemberg seit dem 8.1.1990 durch das Landesabfallgesetz (LAbfG) vorgeschrieben ist. Danach wird die Altlastenbearbeitung in folgende Teilschritte untergliedert:

- Flächendeckende historische Erhebung
- Historische und technische (orientierende und eingehende) Erkundung des Standortes
- Bewertung
- Altlastensanierung

1.3.1. Schadstoffherkunft (Historische Erhebung und Erkundung)

Anfang des 20. Jhd. gab es in jeder mittelgroßen Stadt Deutschlands ein Gaswerk [3], welches nach dem Prinzip der Steinkohleverkokung die Produkte Koks, Stadtgas, Gaswasser (→ Stickstoffdünger) und Teer (→ Teerfarben) erzeugte.

Zum Verkoken wird Steinkohle in einem Retorten- bzw. Schrägkammerofen unter Luftabschluß auf 900 bis 1300 °C erhitzt. Dabei gehen flüchtige Pyrolyse- und Kondensationsprodukte als sogenanntes Rohgas ab. Das Rohgas aus der Steinkohlekonvertierung besitzt eine mittlere Zusammensetzung wie sie in Abbildung 1.1.a) dargestellt ist. Die im Teil b) aufgeführten Kohlenwertstoffe und Verunreinigungen müssen aus dem Gas entfernt werden, um das Gasversorgungssystem vor Teerablagerungen und Korrosion zu schützen. Pro Tonne eingesetzter Kohle sind dies 60-70 kg, wobei Teer den größten Anteil hat [4].

Zur Gasreinigung wird in das 600 bis 700 °C heiße Rohgas schrittweise Wasser eingespritzt, bis das Gas auf ca. 20 °C abgekühlt ist.

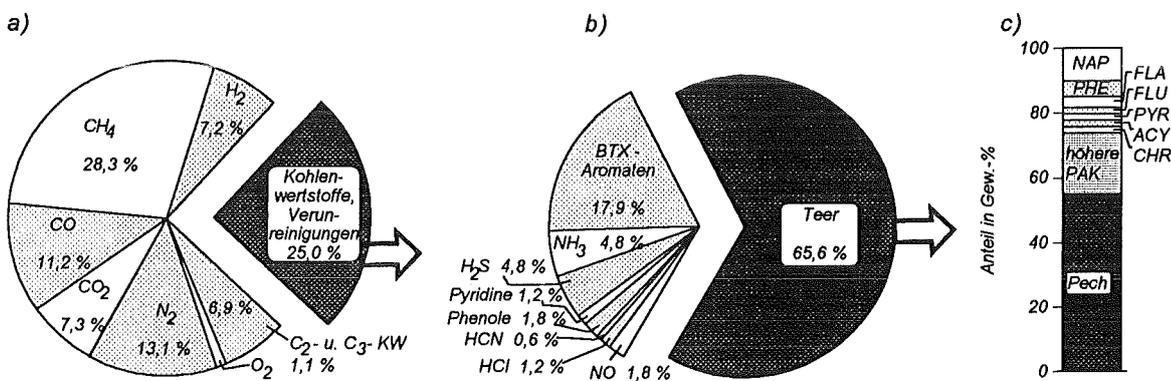


Abbildung 1.1 Mittlere Zusammensetzung (in Gew.-%) des Rohgases (a), der Kohlenwertstoffe und Verunreinigungen (b) und des Teers (c) bei der Stadtgaserzeugung [4]

Dabei kondensieren die hochsiedenden Teerbestandteile und das sog. Gaswasser, das das Ammoniak sowie Teile des Cyan-, Chlor- und Schwefelwasserstoffs sowie Phenole enthält. In einem Teerabscheider werden die beiden sich bildenden Phasen getrennt, der Teer in Gruben zwischengelagert oder direkt zur Teerdestillation¹ weitergeleitet. Im nächsten Reinigungsschritt werden durch Auswaschen mit sog. Waschöl (eine Teerölfraction mit einem Siedebereich von 230 bis 290 °C) die BTX-Aromaten sowie zwei- und dreikernige Aromaten entfernt. Die unerwünschten korrosiven Spurengase H₂S und HCN werden schließlich in einer Trockenreinigungsstufe an sog. Luxmasse (Fe(OH)₃) als Eisensulfid bzw. als Berliner Blau abgeschieden. Das so gereinigte Stadtgas wurde, ab 1920, in trockenen Scheibengasbehältern gespeichert. Diese Behälter unterscheiden sich von den älteren Glockengas- oder Teleskopbehältern unter anderem in der Verwendung von leichtem Teeröl zur Abdichtung.

Diese kurze Beschreibung der Stadtgaserzeugung soll verdeutlichen, daß im Rahmen einer „orientierenden Altstandorterkundung“ an verschiedenen Stellen eines ehemaligen Betriebsgeländes mit unterschiedlichen Schadstoffen in sehr unterschiedlichen Konzentrationen zu rechnen ist. So werden im Bereich der Entschwefelung üblicherweise Cyanide im Größenordnungsbereich von 1.000 mg/kg gefunden; PAK in entsprechenden Konzentrationen hingegen im Bereich der Teerabscheidung, Teerbunker und Teerverarbeitungsanlagen, aber auch im Bereich der Gasspeicher [5]. Als Ursachen für die Bodenkontaminationen kommen in Frage: leichtfertiger Umgang mit Betriebsstoffen, undichte gemauerte oder betonierete Gruben, Leckstellen an Behältern und Leitungen infolge Korrosion, Betriebsunfällen, Kriegsschäden und unsachgemäße Lagerung von Feststoffen bei Verkaufspässen.

1.3.2. Bindungsformen und Migrationsverhalten der Schadstoffe im Untergrund (Eingehende Erkundung)

Die Gefahr, die dabei von cyanid-kontaminierten Bereichen ausgeht, wird sehr unterschiedlich eingeschätzt. So liegen Cyanidabfälle bei Gaswerken, im Gegensatz zu Galvanikbetrieben, fast ausschließlich in Form von Eisen-Cyano-Komplexen vor, die als gering toxisch (gelbes u. rotes Blutlaugensalz) bzw. nicht toxisch (lösliches u. unlösliches „Berliner Blau“) gelten. So wird die häufig angetroffene Blaufärbung des Bodens auch als Indiz für einen Eisenüberschuß und damit als eine stabile Bindung des Cyanids beurteilt [7]. Demgegenüber wurden bei Grabungsarbeiten auf ehemaligen Gaswerksgeländen Blausäurekonzentrationen in der Umgebungsluft gemessen, die zum Teil über dem zulässigen MAK²-Wert von 5 mg/m³ HCN lagen [8]. Als mögliche Quellen kommen dabei weniger stabile Komplexe wie [Cu(CN)₂], [Cu(CN)₃]²⁻ und [Ni(CN)₄]²⁻ in Frage, die 3 % des Gesamt-CN binden sollen [9]. In Bezug auf eine Grundwasserverunreinigung steht die Diskussion um Cyanid-Verbindungen i. allg. im Hintergrund gegenüber BTX-Aromaten und Teer, bei denen grundsätzlich von einem größeren Gefährdungspotential ausgegangen wird.

Dieses muß durch eine eingehende Erkundung abgeschätzt werden, falls die Resultate der orientierenden Erkundung die in Tabelle 1.1 aufgeführten Prüfwerte überschreiten. Dazu müssen neben chemischen auch geologische, mineralogische und hydrogeologische Untersuchungen angestellt werden, da die Schadstoffemissionen neben stoffspezifischen Eigenschaften auch wesentlich von der Art des Gesteins und dessen Durchlässigkeit abhängen. Diese Kenntnisse werden aber auch zur Auswahl eines geeigneten Sanierungsverfahrens benötigt.

¹ In diesem Verfahrensschritt erfolgt die Trennung in Teeröl (Destillat) und Teerpech (bituminöser Rückstand)

² Maximale Arbeitsplatzkonzentration

Tabelle 1.1 Orientierungswerte gaswerksspezifischer Schadstoffe für die Bearbeitung von Altlasten [6]

H-W, H-B: natürlicher oder anthropogener Hintergrundwert von Grundwasser bzw. Boden
 P-W, Pmax-W: Prüf- bzw. Toleranzwert zum Schutz von Grundwasser und Grundwassernutzung
 P-P: Prüfwert zum Schutz von Boden, Schutzgut Pflanzen
 P-M: Prüfwert zum Schutz der Gesundheit von Menschen auf kontaminierten Flächen
 (M1: Kinderspielflächen, M2: Siedlungsflächen, M3: Gewerbeflächen)

Schadstoff	Orientierungswerte Boden- eluat / Grundwasser in µg/l			Orientierungswerte Boden in mg/kg				
	H-W	P-W	P _{max} -W	H-B	P-P	P-M1	P-M2	P-M3
BTX-Aromaten	nn	10	50	0,01	¹⁾	60	60	60
Benzol	nn	1	5	0,01	¹⁾	0,01	0,01	0,01
NAP	0,05	2	10	0,05	¹⁾	¹⁾	¹⁾	¹⁾
PAK ³⁾	0,05	0,15	0,8	1,0	10	5	25	100
Phenole	10	30	100	0,02	¹⁾	¹⁾	¹⁾	¹⁾
Cyanid (gesamt)	0,2	40	80	nn	¹⁾	50	150	150
Ammonium	100	500	1600	²⁾	²⁾	²⁾	²⁾	²⁾

¹⁾ Einzelfallentscheidung

²⁾ nicht altlastenrelevant als Bodengesamtgehalt, maßgeblich sind die H-W- bzw. P-W-Werte

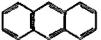
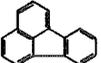
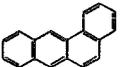
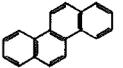
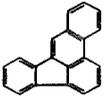
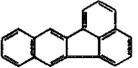
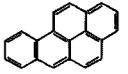
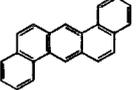
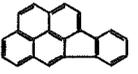
³⁾ 15 PAK nach der „Environmental Protection Agency“ (EPA) ohne NAP

In sandigen Böden wird Teer nur in geringem Maße zurückgehalten und sickert der Schwerkraft folgend durch die ungesättigte Bodenzone. Dabei findet eine stete Wechselwirkung mit den natürlicherweise vorhandenen organischen Bodenbestandteilen statt, was zu einer „chromatographischen“ Auftrennung der Teerbestandteile führen kann. In den oberen Bodenzonen bleiben dabei höhermolekulare PAK zurück, wogegen in größerer Tiefe niedermolekulare Verbindungen zu finden sind. Beim Eintreten in den Grundwasserkörper erfolgt aufgrund der mittleren Dichte des Teers von 1,2 g/cm³ ein weiteres vertikales Einsickern der Teerphase (Primärkontamination) bis zum Grund des Grundwasserleiters. Zwei- u. dreikernige Aromaten werden dabei aufgrund der vergleichsweise guten Wasserlöslichkeit mit dem Grundwasserstrom verlagert (Sekundärkontamination), wobei die restliche Teerphase, u. U. entgegen der Grundwasserströmungsrichtung, dem Gefälle der stauenden Schicht folgt [10].

An tonig-mergeligen Bodenbestandteilen werden PAK so stark adsorbiert, daß sie faktisch immobil sind, woraus gefolgert wird, daß das Gefährdungspotential für Grundwasser auf tonigem Boden geringer einzuschätzen ist als für kiesig-sandige Böden [5]. Die starke Adsorption der hydrophoben Schadstoffe an die polaren Oberflächen der Tone wird dadurch erklärt, daß Huminstoffe, die mit polaren, funktionellen Gruppen an die Tone gebunden sind, mit ihren teilweise hydrophoben Molekülregionen zur Adsorption von PAK befähigt sind [11]. Bei dieser scheinbaren Barrierenfunktion von Tonen muß jedoch in Erwägung gezogen werden, daß durch Einlagerung von teilweise polaren Kontaminanten in die Zwischenschichten der aufweitbaren Tonminerale sich deren natürliche Quellfähigkeit soweit verringern kann, daß es zu einer starken Schrumpfung mit Reißbildung kommt und diese natürliche Schadstoffbarriere schließlich bricht [12].

Einen wesentlichen Einfluß auf die Mobilität der PAK hat die oftmals gefundene Anwesenheit von BTX-Aromaten, die als Lösungsvermittler fungieren. So wurde unter einer ehemaligen Benzolfabrik eine wesentlich stärkere Ausbreitung der Schadstofffahne beobachtet [10]. Auch können makromolekulare, polare Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen, die als Tenside bzw. Emulgatoren wirken, als Erklärung für die oftmals gefundene unerwartet weite Schadstoffausbreitung herangezogen werden [13].

Tabelle 1.2 Chemisch-physikalische Eigenschaften der 15 zur Beurteilung von Bodenkontaminationen relevanten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, nach [15]

PAK	Abk.	Strukturformel	Molgew.	Dampfdruck bei 20 °C in Torr	Lösl. in Wasser in µg/l	Karzinogenität bei Tieren in mg/kg
Naphthalin ^{a)}	NAP		128	$4,92 \cdot 10^{-2}$	30.000	negativ
Acenaphthylen	ACY		154	$2,90 \cdot 10^{-2}$	4.070	n.b.
Acenaphthen	ACE		154	$2,00 \cdot 10^{-2}$	3.470	n.b.
Fluoren	FLU		166	$1,30 \cdot 10^{-2}$	1.980	n.b.
Phenanthren	PHE		178	$6,80 \cdot 10^{-4}$	1.290	negativ
Anthracen	ANT		178	$1,96 \cdot 10^{-4}$	70	3.300
Fluoranthen ^{b)}	FLA		202	$6,00 \cdot 10^{-6}$	296	n.b.
Pyren	PYR		202	$6,85 \cdot 10^{-7}$	140	negativ
Benzo(a)anthracen	BZA		228	$5,00 \cdot 10^{-9}$	14	2
Chrysen	CHR		228	$6,30 \cdot 10^{-7}$	2	99
Benzo(b)-fluoranthen ^{b)}	BZF(b)		252	$5,00 \cdot 10^{-7}$	1,2	40
Benzo(k)-fluoranthen ^{b)}	BZF(k)		252	$5,00 \cdot 10^{-7}$	0,6	72
Benzo(a)pyren ^{b)}	B(a)P		252	$5,00 \cdot 10^{-7}$	3,8	0,002
Dibenzo(a,h)-anthracen	DBA		278	$1,00 \cdot 10^{-10}$	0,5	0,006
Indeno(1,2,3-cd)-pyren ^{b)}	IP		276	$1,00 \cdot 10^{-10}$	6,2	72
Benzo(g,h,i)-perylene ^{b)}	BZPY		276	$1,00 \cdot 10^{-10}$	0,3	n.b.

^{a)} NAP ist nur mit einem erheblichen Mehraufwand bei der Probengewinnung und Aufbereitung zu quantifizieren, und wird daher nicht zur Beurteilung verwendet.

^{b)} Diese PAK sind für die Beurteilung nach der deutschen Trinkwasserverordnung vom 31.01.1975 relevant.

Desweiteren wird die Mobilisierung von Kolloiden (Tone, Huminstoffe), die als Träger-substanzen für Schadstoffe wirken können, diskutiert. Diese Vorgänge werden durch anaerobe Verhältnisse (reduktives Lösen von Fe(III)-Oxiden³) und Eintrag von z. B. sauren Schadstoff-metaboliten (Lösen von Calcit) begünstigt [14].

Die hier diskutierten Transportmechanismen werden dafür verantwortlich gemacht, daß ehemalige Kokerei- und Gaswerksstandorte, neben dem diffusen Eintrag aus der Atmosphäre, die wichtigste Quelle für PAK im Grundwasser darstellen, was eine Nutzung zur Trinkwassergewinnung in weitem Umkreis ausschließt.

So ist nach der deutschen Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 31.01.1975 der Grenzwert für die Summe der Konzentrationen von FLA, B(a)P, BZF(b), BZF(k), IP, BZPY bei 0,25 µg/l C festgelegt. Die auch in Deutschland immer häufiger verwendete, von der US-amerikanischen Umweltschutzbehörde (Environmental Protection Agency, EPA) aufgestellte Liste der umweltrelevanten PAK umfaßt desweiteren: NAP, ACE, ACY, FLU, PHE, ANT, PYR, BZA, CHR, DBA, also insgesamt 16 „EPA-PAK“.

1.3.3. Altlastenbewertung

Das Prinzip des Altlastenbewertungsverfahrens, das letztlich über die Notwendigkeit einer Sanierung entscheidet, besteht darin, einen Vergleich mit einer Standardlast in Vergleichslage anzustellen. Die Standardlast ist eine nach den Regeln der Technik eingerichtete und betriebene Hausmülldeponie, d. h. allgemeine Gestaltung nach den Regeln der Technik, kein Fremdwasserzufluß, mineralische Abdichtung der Deponiesohle und eine geordnete Entwässerung der Sohle. Nun wird mit Hilfe von Risikofaktoren wie Stoffgefährlichkeit r_0 und standortspezifischen Faktoren m ein handlungsspezifisches Risiko r_{III} als Produkt der Einzelrisiken berechnet:

$$\text{Risiko der örtlichen Verhältnisse } r_{III} = r_0 \cdot m_I \cdot m_{II} \cdot m_{III} \quad (1)$$

Durch Einbeziehen der Bedeutung des Schutzguts m_{IV} wird das Risiko für die Prioritäten-setzung festgelegt [16]. Dies alles hat letztlich den Zweck, die für Sanierungsmaßnahmen vorhandenen finanziellen Mittel möglichst wirkungsvoll einzusetzen. Wie Tabelle 1.3 zu entnehmen ist, wird bei ehemaligen Gaswerken das handlungsbestimmende Risiko im wesentlichen durch die Stoffgefährlichkeit r_0 bedingt, was für die Mehrzahl dieser Standorte einen Sicherungs- oder Sanierungsbedarf bedeutet.

Tabelle 1.3 Risikofaktoren im Vergleich mit einer Standardlast zur Bewertung von Altlasten

Stoffgefährlichkeit r_0	standortgleicher Erdaushub	0,2
	nicht mineralisierter Hausmüll	3,0
	Gaswerk ohne Sanierungs u. Sicherungsmaßnahmen	5,5
Schadstoffaustrag aus kontaminiertem Bereich m_I	Lage im Grundwasserwechselbereich Sohlabdichtung ($K_f < 10^{-10}$ m/s, $D=3$ m)	1,3 0,7
Schadstoffeintrag in Schutzgut m_{II}	ungesättigte Zone < 5 m, $K_f < 10^{-8}$ m/s verkarstete od. stark klüftige Bodenzone	0,6 1,2
Schadstofftransport m_{III}	Grundwasserfließgeschw. ca. 1 m/d	1,0
	Grundwasserfließgeschw. ca. 5-10 m/d	1,2
Bedeutung des Schutzguts m_{IV}	Grundwasser nicht nutzbar Standort im Bereich einer Trinkwassererfassung	0,6 2,0

³Eisen-, Aluminiumoxide und Calcit wirken als Kittsubstanzen die z.B. Kolloide mit größeren Bodenpartikeln verkleben [32]

1.3.4. Gängige Sicherungs- und Sanierungsverfahren

Zur Sicherung und Sanierung von Altlasten stehen eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, die man in hydraulische, pneumatische, biologische, chemisch-physikalische und thermische Verfahren unterteilen kann. Je nach Art der Anwendung werden diese weiterhin zwischen in-situ (der Bodenkörper wird nicht bewegt), on-site (nach Auskoffern des Bodens erfolgt die Behandlung in einer mobilen Anlage vor Ort) und off-site (Behandlung in einer stationären Anlage) unterschieden.

Unter Altlastensicherung sind Maßnahmen zu verstehen, die das Gefährdungspotential durch Verminderung des Austragsrisikos herabsetzen. Dies kann geschehen durch oberflächliche Versiegelung („Parkplatz“), seitliche Abdichtung des Areals durch Spundwände oder hydraulische Maßnahmen wie Verringerung des Grundwasserpegels durch Einrichten eines Brunnens. Diese Maßnahmen sind erfolgreich, falls der Schadstofftransport alleine über die Wasserphase erfolgt (z. B. die meisten Schwermetalle) oder die Transportphase eine geringere Dichte als Wasser aufweist (z. B. Mineralöl-Schadensfälle). Diese Verfahren sind jedoch bei Teerkontaminationen nur bedingt erfolgreich.

Als pneumatisches Verfahren ist die Bodenluftabsaugung zu verstehen, bei der aus der ungesättigten Bodenzone leichtflüchtige Schadstoffe wie Chlorkohlenwasserstoffe, aber auch gaswerksrelevante BTX-Aromaten abgesaugt und meist auf Aktivkohle adsorbiert werden. Auch eine Reinigung des Grundwasserleiters durch in-situ-Strippen ist möglich.

Biologische Verfahren (in-situ, on- oder off-site in sog. „Mieten“), die sich bei relativ gut abbaubaren Verunreinigungen (z.B. Mineralöl) bewährt haben, machen sich die Tatsache zu Nutzen, daß auch PAK von der autochthonen Bodenflora (Bakterien und Pilze) als Substrat verwertet werden können. In Laborversuchen konnten dabei mit künstlich kontaminierten Bodenproben große Schadstoffumsätze erreicht werden. Die breite technische Anwendung scheidet jedoch meist an der mangelnden Bioverfügbarkeit unter den Verhältnissen wie sie in einem Gaswerksboden vorliegen [18], [19]. So werden Teer in flüssiger Phase und PAK, die an verwitterten Koks- und Kohlepartikeln adsorbiert sind, kaum abgebaut. Durch Zusatz von un-toxischem, aber nicht abbaubarem, Heptamethylnonan wird der maximal erreichbare Umsatz erheblich gesteigert, jedoch ist anzunehmen, daß ein alternatives, gut abbaubares Tensid eher als Substratersatz denn als Lösungsvermittler wirkt. Desweiteren sind einige PAK-Metaboliten als stärker toxisch, mutagen und cancerogen nachgewiesen worden [20], [21] und stellen damit eine Gefahr für das Grundwasser dar, was bei in-situ-Behandlungen erheblichen Sicherungsaufwand bedeutet.

Bei thermischen Behandlungsmethoden werden Nieder- und Hochtemperaturverfahren unterschieden, die meist in mobilen oder stationären Drehrohröfen durchgeführt werden. Da speziell PAK unter Pyrolysebedingungen gebildet werden, kommen bei Gaswerksböden nur die

Tabelle 1.4 Eignung verschiedener Sanierungsverfahren für Bodenarten und Stoffgruppen [17]

a) chem.-physikalisch b) biologisch
c) hydraulisch d) pneumatisch
e) thermisch (Pyrolyse)
f) thermisch (Hochtemperatur)

Verfahren	a)	b)	c)	d)	e)	f)
<u>Eignung für geologische Texturen</u>						
Sand	++	++	++	++	++	++
humoser Sand	+	++	o	+	++	++
Lehm, Ton	o	o	-	-	+	+
stark humos	o	+	o	o	+	+
Mischtextur	o	o	o	o	+	+
<u>Eignung für chemische Stoffgruppen</u>						
leichtfl. KW	+	+	o	++	+	+
leichtfl. CKW	+	o	o	++	+	+
PAK	++	o	-	-	o	++
Cyanide	++	o	-	-	++	++
Schwermetalle	++	-	-	-	-	-
<u>Betriebstechnische Wertung</u>						
Wirkungsgrad	+	o	o	-	+	+
Kosten	o	+	+	+	-	-
Zeitbedarf	+	-	-	-	+	+
Platzbedarf	-	-	+	+	-	-

++ gut geeignet, positiv; + geeignet;
o eingeschränkt; - ungeeignet, negativ

energieintensiven Hochtemperaturverfahren in Frage. Neben dem Vorteil eines großen Durchsatzes bei niedrigen Restschadstoffgehalten tritt der Nachteil einer aufwendigen Rauchgasreinigungsanlage mit dem Anfall schwermetallbelasteter Filterstäube und einem Behandlungsprodukt, das nicht problemlos wieder eingebaut werden kann. So tritt bei der Behandlung eine Calcinierung der Carbonatanteils und eine Zerstörung („Blähton“) der für die Bodeneigenschaften wichtigen aufweitbaren Tonminerale ein.

Bodenwasch- und -extraktionsverfahren gehören zu der Klasse der chemisch-physikalischen Sanierungsverfahren. Erstere machen sich die Tatsache zunutze, daß der größte Schadstoffanteil meist an der oberflächenreichen Ton- ($< 2 \mu\text{m}$) und Schlufffraktion ($< 63 \mu\text{m}$) gebunden ist. Durch eine Naßklassierung in rotierenden Trommeln oder durch Hochdruckwasserstrahlen wird eine Trennung in saniertes Grobkorn und hochbelasteten Schlamm, der als Sondermüll zu deponieren ist, erreicht. Bei Extraktionsverfahren werden desweiteren Lösungsmittel, Säuren, Basen oder Tenside zugesetzt, die den Waschvorgang unterstützen und eine Mitbehandlung kleinerer Kornfraktionen ermöglichen. Eine weitere Variante stellt dabei die, allerdings technisch aufwendige, Extraktion mit überkritischem CO_2 dar, die das Problem des teilweise im Boden verbleibenden Extraktionsmittels umgeht.

1.3.5. Sanierungsziele

Durch den gemeinsamen Erlaß des Sozial- und Umweltministeriums des Landes Baden-Württemberg vom 16.9.1993 sind die Ziele einer Sanierungsmaßnahme beschrieben worden. So gelten die in Tabelle 1.1 aufgeführten Hintergrundwerte (H-Werte) als Sanierungsziel, falls diese unter nicht zu hohem Aufwand und ohne Sekundärfolgen zu erreichen sind [6]. Für die praktische Anwendung sind jedoch die P-Werte als nutzungsbezogene Sanierungsziele entscheidender. So wird bei PAK-Belastungen der P-M2-Wert (Siedlungsflächen) von 25 mg/kg ein häufig anzustrebendes Sanierungsziel sein, was als Maßgabe für die Auslegung einer Bodenbehandlungsanlage von fundamentaler Bedeutung ist.

1.3.6. Technisch relevante Eigenschaften von Ozon

Ozon O_3 , eine allotrope, metastabile Form des Disauerstoffs, wird z. Zt. in technischem Maßstab ausschließlich durch stille elektrische Entladung in Luft oder Sauerstoffatmosphäre dargestellt. Im letztgenannten Fall können dabei Konzentrationen von 160 g/m^3 Ozon (entspr. 7,5 Vol.-%) erreicht werden, wobei die technische Anwendbarkeit durch die Explosionsgrenze von 190 g/m^3 Ozon ($p = 1 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, thermische Zündung) begrenzt ist [22]. Neben diesem spontanen Zerfall findet auch bei geringeren Konzentrationen ein Ozonzerfall in der Gasphase statt, der bei Anwesenheit von Katalysatoren (Staub, Gefäßwände) bei einer technischen Anwendung berücksichtigt werden muß. Als gute Ozonzersetzungskatalysatoren wirken Aktivkohle und Übergangsmetalloxide.

Der für eine Bodenozonung u. U. relevante heterogen katalytische Ozonzerfall an bodentypischen Mineralien war Gegenstand eigener Voruntersuchungen [23]. Als Feststoffe wurden Orthoklas, Amazonit (Kali-Feldspäte), Kaolinit, Illit (Tone), Hornblende (Amphibol) und Dolomit (Carbonat) verwendet.

Es konnte die allgemeine Auffassung bestätigt werden, daß es sich in dem untersuchten Konzentrationsbereich (c_0 bis 40 g/m^3) um eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich der Ozonkonzentration handelt. Es war somit möglich, die konzentrationsunabhängigen Größen Halbwertszeit $t_{1/2}$, effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} ($= t_{1/2}^{-1} \cdot \ln 2$) und Ozonumsatz U als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit heranzuziehen.

So wurde in einer trockenen Schüttung von Orthoklas ($d_p = 1,3 \text{ mm}$) eine Ozon-Halbwertszeit von rund 8 Stunden ermittelt, in einer Schüttung aus trockenen, gleich großen Kaolinitagglomeraten jedoch $t_{1/2} = 3 \text{ min}$. Diese extremen Differenzen konnten egalisiert werden durch einen

Vergleich der auf die spezifische Oberfläche S_{BET} und die Schüttdichte $\rho_{\text{SD,H}}$ bezogenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_s , die sich bei Vernachlässigbarkeit von Stofftransportphänomenen nach folgender Gleichung berechnet [41]:

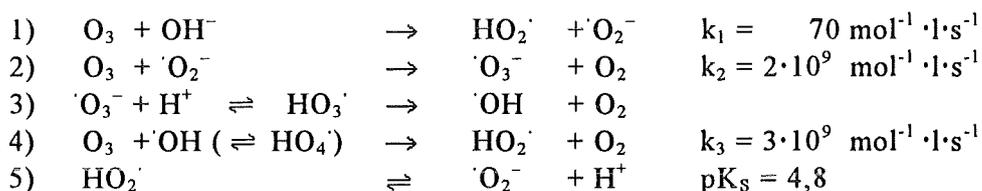
$$k_s = \frac{k_{\text{eff}}}{S_{\text{BET}} \cdot \rho_{\text{SD,H}}} \quad (2)$$

Für alle Mineralien, mit Ausnahme der Hornblende, ergab sich in trockenem Zustand für k_s ein Wert zwischen 2 und $10 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, was darauf hindeutet, daß der Ozonerfall an den verschiedenen silikatischen und carbonatischen Festphasen nach einem einheitlichen Mechanismus abläuft und die beobachteten großen Unterschiede der katalytischen Aktivität alleine durch die Größe der spezifischen Oberfläche verursacht werden. Im Falle der Hornblende, mit einem Eisen-Gehalt von 5,5 Gew.-%, wurde eine rund 10 mal schnellere Ozonzersetzung beobachtet, was mit der bekannt guten katalytischen Aktivität von Fe^{III} -Oxiden in Einklang gebracht werden kann [42].

Zum Einfluß des Wassergehalts auf die Ozonzersetzungsgeschwindigkeit ergab sich, daß insbesondere bei ofentrockenen, silikatischen Mineralien bereits Spuren von Wasser eine Oberflächenbedeckung im Größenordnungsbereich von wenigen Moleküllagen bedingen, die eine starke Desaktivierung der katalytischen Aktivität bewirken. Für höhere Wassergehalte, die mit Verhältnissen in einem Boden vergleichbar sind, zeigte sich, daß die Auffüllung des Zwischenkornvolumens der Feststoffschüttung eine Verringerung der Phasengrenzfläche gas/flüssig bedingt, die sich in einer Abnahme der Ozonerfallsgeschwindigkeit bei zunehmender Gutfeuchte bemerkbar macht.

In einer homogenen Wasserphase findet jedoch auch eine durch OH^- oder HO_2^- katalysierte Ozonzersetzung statt. Sie wird bei Gegenwart von Radikalfängern wie HCO_3^- und CO_3^{2-} in Bezug auf die Ozon- und OH^- -Konzentration als eine Reaktion 1. Ordnung angesehen [24]. Daraus ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Halbwertszeit vom pH-Wert der Lösung. Diese beträgt bei $\text{pH} = 10$ und $T = 20^\circ \text{C}$ etwa 40 s, bei $\text{pH} = 8$ jedoch bereits 67 min.. Bei einer Konzentration des anorganischen Kohlenstoffs unter 30 mg/l (0,5 mmol/l) ergibt sich eine Reaktion 2. Ordnung bezüglich der Ozonkonzentration, mit einer entsprechenden Abhängigkeit der Halbwertszeit von der Startkonzentration [24],[25].

Dieser Sachverhalt findet in folgendem Reaktionsschema Eingang:



Durch Radikalfängerzugabe werden die ozonverbrauchenden Reaktionen 2) und 4) soweit unterdrückt, daß alleine Reaktion 1) die Gesamtkinetik und Reaktionsordnung bestimmt.

Die autokatalytische Ozonzersetzung hat auch wesentlichen Einfluß auf die Löslichkeit von Ozon in Wasser. So ergibt sich insbesondere bei alkalischen Lösungen eine stofftransportlimitierte Ozonkonzentration in der Wasserphase, die niedriger ist als die Gleichgewichtskonzentration. Unter Berücksichtigung dieser Stofftransportphänomene ergibt sich (für $0,5 < \text{pH} < 10$ und $3^\circ \text{C} < T < 60^\circ \text{C}$) für die Berechnung der Henry-Konstanten $H (= p_i/x_i)$ folgende empirische Gleichung [26]:

$$H = 3,84 \cdot 10^7 \cdot [\text{OH}^-]^{0,035} \cdot e^{-\frac{2428}{T}} \quad (3)$$

In der Technik wird jedoch häufiger die dimensionslose *Henry*-Konstante $K_H (= c_{i,l}/c_{i,g})$, die auch als *Bunsen*-Koeffizient bezeichnet wird, verwandt. Für ein ideales Gas und eine ideal verdünnte wäßrige Lösung besteht folgender Zusammenhang:

$$K_H = 4,56 \frac{\text{atm}}{\text{K}} \cdot \frac{T}{H} \quad (4)$$

Mit Gl. (4) und (5) ergibt für die Wasserlöslichkeit von Ozon bei $T = 25 \text{ °C}$ und $\text{pH} = 8$ ein Bunsen-Koeffizient von 0,199, der um den Faktor 6 größer ist als derjenige von Disauerstoff.

1.3.7. Reaktionen von Ozon mit natürlichen und anthropogenen Wasser- und Bodeninhaltsstoffen

Ozon ist mit einem Standardredoxpotential von +2,08 V in saurer und + 1,24 V in alkalischer Lösung eines der stärksten Oxidationsmittel überhaupt. Alle Kohlenwasserstoffe, mit Ausnahme der fluorierten, sollten unter thermodynamischen Gesichtspunkten durch Ozon vollständig mineralisiert werden. Da dies erfahrungsgemäß nicht der Fall ist, liegt es nahe, kinetische Gesichtspunkte und mögliche Reaktionsmechanismen eingehend zu betrachten.

In neutralen und alkalischen wäßrigen Lösungen dominiert der oben aufgeführte radikalische Zerfallsmechanismus, wobei die intermediär gebildeten Hydroxylradikale ($E_0 = 2,02 \text{ V}$ bei $\text{pH} = 14$) entsprechend schnell und unselektiv mit oxidierbaren Wasserinhaltsstoffen reagieren können. Nur hochoxidierte Verbindungen, wie z. B. Oxalsäure, Ameisensäure, Mesoxalsäure, sind gegen weitere Oxidation beständig.

In sauren Lösungen wird die radikalische Ozonzersetzung zurückgedrängt, und es besteht die Möglichkeit, daß ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe in einem ersten Schritt nach dem Criegee-Mechanismus im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition reagieren. Bei Raumtemperatur reagiert das so entstandene Primärozonid über das eigentliche Ozonid weiter bis zur Bindungsspaltung unter Bildung von Aldehyden und/oder Ketonen. Die eventuell entstandenen Aldehyde werden unter oxidativen Bedingungen weiter bis zur entsprechenden Carbonsäure oxidiert. Diese Reaktion ist jedoch nicht so spezifisch wie in unpolaren Lösungsmitteln, so daß auch Mechanismen mit geladenen Übergangszuständen diskutiert werden. So läßt sich die Bildung von Chinonen bei der Ozonung linear-annellierter PAK besser durch eine elektrophile aromatische Substitution erklären (s. Abb. 1.3) [27].

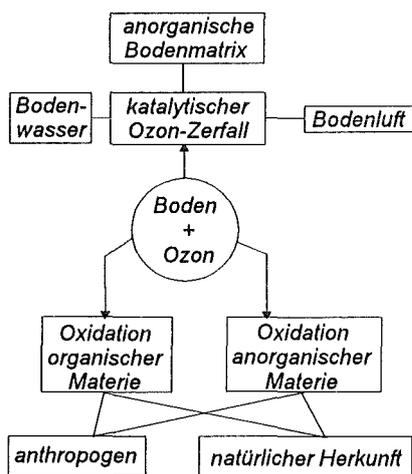


Abbildung 1.1 Mögliche Reaktionen beim Behandeln von kontaminiertem Boden mit Ozon

Welche Reaktionen ergeben sich nun bei der Ozonung von Gaswerksboden ?

Von PAK ist bekannt, daß sie in wäßriger Phase sehr schnell von Ozon angegriffen werden, die weitere Mineralisierung jedoch auch bei hohem Ozonüberschuß nicht vollständig abläuft. Neben dem oben erwähnten Reaktionsweg, der zur Bildung von stabilen Chinonen führt, tritt in erster Linie eine Ozonolyse derjenigen C=C-Bindung ein, die ein Produkt mit maximaler, verbleibender Aromatizität gewährleistet (Produkt der thermodynamischen Kontrolle). Die durch Carboxyl- und Carbonylfunktionen desaktivierten Primärprodukte reagieren dann wesentlich langsamer weiter und führen schließlich zu stabilen Endprodukten wie Oxalsäure und Benzoldi-, -tri- und -tetracarbonsäuren [28].

Bei der Ozonung von feuchtem, mit PHE, PYR, ANT oder B(a)P beladenem Seesand wurden als Oxidationsprodukte von PHE 2-Formylbiphenyl-2'-carbonsäure, 2,2'-Diformylbiphenyl, 2-Biphenylcarbonsäure und Oxalsäure nachgewiesen. Die erwartete 2,2'-Biphenyldicarbonsäure wurde nicht gefunden. Bei einem PHE-Umsatz von mehr als 99 % konnten, mit Ausnahme der Oxalsäure, nur noch geringe Mengen der Primäroxidationsprodukte nachgewiesen werden. Ausgehend von PYR, ANT und B(a)P wurden ausschließlich Oxalsäure und Anthrachinon (aus ANT) gefunden [29]. Erwähnenswert ist weiterhin, daß bei den gegebenen Versuchsbedingungen die Reaktion von PYR bei einem Umsatz von 89 % zum Erliegen kam. Dies könnte ein Hinweis auf eine stofftransportinhibierende Wirkung der sich bildenden Produktschicht sein.

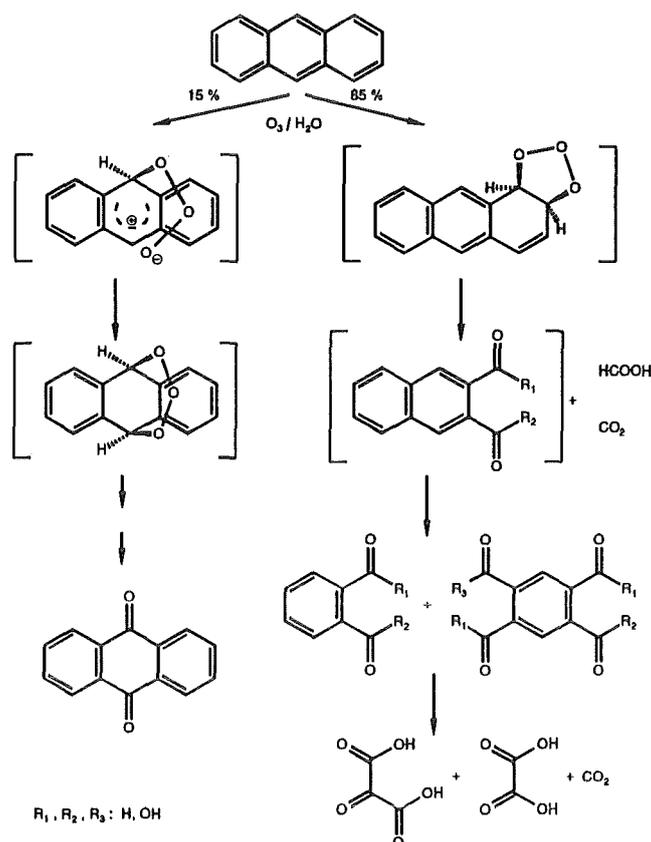


Abbildung 1.3 Ozonungsprodukte von Anthracen als Folge einer elektrophilen Substitution in 9,10-Stellung bzw. Ozonolyse der 1,2-Bindung als erstem Reaktionsschritt [2], [27], [28]

In ähnlichen Untersuchungen konnte SEIDEL bei Ozonung von NAP, ANT und PYR auf feuchtem Quarzsand Reaktionszwischen- und -endprodukte, wie sie für die Ozonung in wäßriger Phase beschrieben sind, nachweisen. Diese Verbindungen sind für ANT in Abbildung 1.3 im einzelnen dargestellt. Es wurde gezeigt, daß durch eine pH-Wert-Erhöhung auch eine Mineralisierung von Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure erreicht werden kann. Der kohlenstoffspezifische Ozonverbrauch $m_{O_3, C\text{-spez}}$ und der resultierende PAK-Umsatz U wiesen bei einer einheitlichen Versuchsdauer von 24 h eine gegenläufige Abhängigkeit von der Zahl der anellierte Ringe auf:

Verbindung	$m_{O_3, C\text{-spez}}$ in $\frac{g O_3}{g C}$	U in %
NAP	2,6	69
ANT	3,7	71
PYR	4,5	45

So nimmt mit zunehmender Molekülgröße der Anteil der für die weitere Oxidation der Primärprodukte benötigten Ozonmenge zu und der Anteil der „ozon-effektiven“ Ozonolyse ab. Bei einem Versuch zur vollständigen Umsetzung von ANT wurde beobachtet, daß bei Unterschreiten der Bestimmungsgrenze des Ozonverbrauchs und der CO_2 -Produktion ein Umsatz von lediglich 87 % erreicht wurde, was darauf hindeutet, daß ein weiterer Abbau aufgrund von Stofftransportphänomenen nur noch sehr langsam abläuft [2].

Aus Untersuchungsergebnissen zur Ozonung von auf feuchtem Silica-Gel adsorbierten PAK unter atmosphärischen Bedingungen wird ebenfalls auf eine Vergleichbarkeit mit der Reaktion in wäßriger Phase geschlossen. Die Reihenfolge der Reaktivität einzelner PAK (B(a)P > Perylen > BZA > PYR >> FLA) sowie die Beschleunigung der Reaktion nach Freilegung der

sauren Silica-Gel-Oberfläche werden als Hinweise für den Mechanismus einer elektrophilen Substitution angesehen [30].

Zur Reaktion von komplex gebundenen Cyaniden mit Ozon ist bekannt, daß speziell Hexacyanoferrate (II und III) zu Fe(III)hydroxid, Nitrat, Nitroprussid und CO₂ oxidiert werden. Dabei treten als bekannte Zwischenstufen Cyanid, Cyanat und Ammonium auf. Das aus dem Hydrolysegleichgewicht des Hexacyanoferrats freiwerdende, und nachgewiesene, Cyanid wird dabei durch Ozon zu Cyanat oxidiert, und es gibt auch keine Hinweise auf einen direkten Angriff des Ozons auf die Ligandensphäre des Eisens. Dies erklärt, warum der wesentlich stabilere Eisen-hexacyanoferrat-Komplex (Berliner Blau) von Ozon nicht zerstört wird. Daraus wird ersichtlich, daß es zumindest in wäßriger Lösung möglich ist, toxikologisch relevante Cyanide durch Ozon selektiv zu zerstören [31].

Neben den bisher besprochenen Reaktionen mit anthropogenen Bodeneinhaltsstoffen, reagieren auch die natürlicherweise vorliegenden organischen und anorganischen Bestandteile mit Ozon. Die oxidative Mobilisierung von Schwermetallen aus sulfidischen Mineralien ist Gegenstand einer weiteren Dissertation am Institut für Technische Chemie und wird daher nicht weiter behandelt.

Die organische Bodensubstanz (Humus) wird anhand der Morphologie und der Partikelgröße, die sich aus dem Grad des biologischen Abbaus ergeben, in Streu- und Huminstoffe unterteilt. Letztgenannte stellen dabei den mikrobiell schlecht verwertbaren Rest der Streustoffe dar, was mit der stofflichen Zusammensetzung zu erklären ist. So werden Huminstoffe als Makromoleküle angesehen, die aufgrund ihrer Herkunft aromatische, heterocyclische, lipidische, peptidische und polysaccharidische Molekülregionen aufweisen. Die anteilmäßige Verteilung spiegelt sich in den chemisch-physikalischen Eigenschaften wider. So werden Huminstoffe anhand der Löslichkeit in Fulvinsäuren (säure- und alkalilöslich), Huminsäuren (alkalilöslich) und Humine (unlöslich) weiter unterteilt. Entsprechend der abnehmenden Löslichkeit nimmt der Gehalt an aromatischen Molekülbausteinen zu und die Zahl der funktionellen Gruppen (R-COOH, R₂CO, Ar-OH, R-OH, R-NH₂) ab.

Huminstoffe liegen im Boden z. T. an Tonmineralien adsorbiert vor, was sich bei einer mineralogischen Analyse des Bodenfeinkorns mittels Röntgendiffraktometrie oder Differentialthermoanalyse als störend erweist. BARBAROUX et al. versuchten bereits in diesem Zusammenhang, organische Bodenbestandteile von Flußsedimenten durch Ozon zu mineralisieren [33]. In einem Versuch mit einem kohlenstoffarmen, in Wasser suspendierten Kaolinit (TOC = 0,64 %) konnten sie durch eine Ozonbehandlung bei T = 20 °C einen Umsatz von 75 %, bei 100 °C bereits einen 95 %igen Umsatz erreichen. Bei Sedimenten mit höheren TOC - Werten wurden diese Umsätze jedoch nicht erreicht, so daß weitere Untersuchungen zum optimalen Ozoneinsatz durchgeführt wurden. Eine dreistündige Behandlung einer 1 mm dicken

Tabelle 1.5 Klassifikation des Humus- und org. Kohlenstoffgehalt von Bodenhorizonten, nach [32]

Bezeichnung	Humus- gehalt in %	TOC in %
humusarm	< 1	< 0,5
schwach humos	1 - 2	0,5 - 1
mittel humos	2 - 4	1 - 2
stark humos	4 - 8	2 - 4
sehr stark humos	8 - 15	4 - 8
humusreich	15 - 30	8 - 15

Sedimentschicht (TOC = 5,62 %), nach der von WIEGMANN und HORTE entwickelten Methode [34], in einem 140 °C heißen, ozondurchströmten Röhrenofen ergab einen Kohlenstoffumsatz von 50 %, wobei visuell eine nur oberflächliche Entfärbung auffiel. Ein weiteres Eindringen in die Sedimentschicht wurde offensichtlich durch katalytischen Ozonzerfall an der heißen Feststoffoberfläche verhindert. Als optimale Bedingung resultierte schließlich eine fünfeinhalb stündige Behandlung mit H₂O₂ in 0,1 m NaOH mit anschließender viereinhalb stündiger Ozonung (c₀ = 170 g/m³) bei

T = 150 °C in einem Festbettreaktor.

Für die verwendete Sedimentprobe ergab sich ein Kohlenstoffumsatz von 82 %, der offensichtlich nicht überschritten werden konnte. Eine Quantifizierung der verbrauchten Ozonmenge wurde in Hinblick auf die Anwendung nicht durchgeführt.

Im Zusammenhang mit der Verwendung von Kaolinit als Füllmaterial bei der Papierherstellung oder als Katalysatorträgermaterial wurde die bleichende Wirkung von Ozon auf dieses, durch Huminstoffe oftmals grau gefärbte, Tonmineral untersucht. Die Umsetzungen wurden in einem kontinuierlich begasten Rührkessel durchgeführt, in dem der Feststoff, mit einem Anteil zwischen 5 - 75 %, in Wasser (pH = 7-10) suspendiert vorlag. Als optimale Versuchsbedingung ergab sich eine zunächst halbstündige Behandlung mit H₂O₂ (10 g/kg Feststoff) und anschließender Ozonung bis zu einem Verbrauch von 8 g/kg O₃. Als Meßgröße für den Reaktionsfortschritt wird jedoch nur eine dimensionslose Helligkeit angeführt [35].

In Hinblick auf ein Bodensanierungsverfahren wurden die umfassendsten Untersuchungen zur Reaktion von Ozon mit Bodenuminstoffen von SEIDEL durchgeführt. Es wurde dabei mit drei verschiedenen Standardböden der landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFÄ) Speyer unter, einer in-situ-Behandlung ähnlichen Bedingungen (T = 10 °C; Festbettreaktor) gearbeitet.

Es ergab sich, wie auch in Abbildung 1.4 dargestellt, daß die Wassersättigung WS des Bodens einen wesentlichen Einfluß auf die Umsetzungsgeschwindigkeit sowie den maximal erreichbaren Kohlenstoffumsatz hat, wobei anzumerken ist, daß die Versuche jeweils nach Unterschreiten der anlagenspezifischen Bestimmungsgrenze für den Ozonverbrauch und die Kohlendioxidentwicklung abgebrochen wurden. Als optimal erwies sich eine Wassersättigung des Bodens zwischen 5 und 35 %, bei der ein maximaler Umsatz von 80 % erreicht wurde. Als Erklärung bot sich der Einfluß des Bodenwassers auf den Ozontransport zum Reaktionsort an, was jedoch nicht näher untersucht wurde.

Der Anfangskohlenstoffgehalt TOC₀ hatte bei den verwendeten Sandböden keinen Einfluß auf den erreichbaren Endumsatz. Dies gilt ebenso für den Einfluß des TOC₀ auf den kohlenstoffspezifischen Ozonverbrauch m_{Oz,C-spez.}, der für einen 80 %igen Umsatz zu etwa 5 g Ozon pro g Huminstoffkohlenstoff ermittelt wurde. Dabei fanden sich stets 1/10 der Reaktionsprodukte im Bodenwasser gelöst, der Rest wurde vollständig zu CO₂ mineralisiert. Diese „Kaltverbrennung“ äußerte sich auch in den veränderten Eigenschaften des Bodens. So sank der Boden-pH-Wert infolge der sauren Reaktionsprodukte von 5,5 auf 4,4; die Wasserkapazität verringerte sich aufgrund der Zerstörung des Mikrogefüges um 1/3, die Dichte und die spezifische Oberfläche stiegen dagegen an [2].

WESSLING fand bei der mikrobiologischen Untersuchung eines nicht näher beschriebenen, mit 10,7 g/kg Ozon behandelten Bodens, daß die Mikroflora sehr stark geschädigt wird und die Atmungsaktivität mit der eines hitzesterilisierten Bodens vergleichbar ist [36]. ABT berichtet hingegen, daß bei der Ozonung eines mittel humosen, lehmigen Sandbodens bei 60 %iger Wassersättigung und verschiedenen Ozondosen bis 10,3 g/kg eine Steigerung der Bodenatmung um das bis zu 4,6-fache der Grundatmung möglich ist.

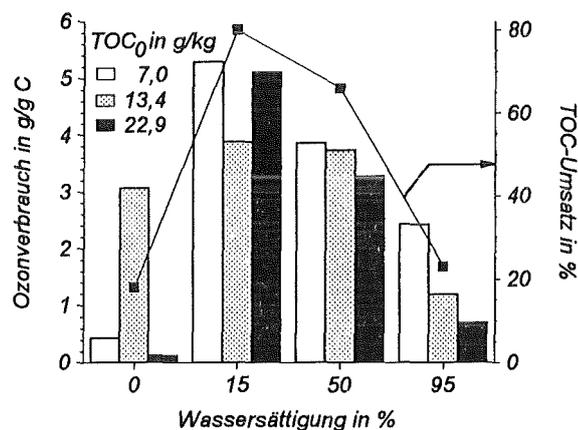


Abbildung 1.4 Abhängigkeit des kohlenstoffspezifischen Ozonverbrauchs und des maximal erreichbaren Huminstoffumsatzes vom Wassergehalt und Anfangskohlenstoffgehalt verschiedener, unkontaminierter Böden, nach [2]

Visuell war auf dem Boden schon nach wenigen Tagen ein starkes Pilzwachstum (*Trichoderma viride*) zu beobachten und, die Untersuchung der Lebendkeimzahl der Bodenbakterien ergab lediglich eine Verringerung auf $\frac{1}{10}$ des Ausgangswerts auf 10^6 Zellen /g Boden. Dies wird mit der Existenz von Totzonen erklärt, die nicht durch das Ozon erreichbar sind [37].

Bei der Ozonung eines humusarmen Sandbodens, der mit 30 g ANT pro kg künstlich kontaminiert worden war, ergab sich, daß die Reaktion mit dem Schadstoff und den Bodenhuminstoffen als Parallelreaktion angesehen werden kann und der Gesamtozonverbrauch aus der Summe der einzelnen Beiträge der beiden Reaktionswege resultiert. Bei WS > 60 % und bei trockenen Proben konnte die Selektivität der Reaktion deutlich in Richtung des ANT verschoben werden, jedoch waren die resultierenden Endumsätze von 40 % nicht befriedigend. Bei WS = 27 % konnte mit $m_{Oz,C-spez} = 5,2$ g/g bis zum Abbruch der Reaktion ein mittlerer Endumsatz von 90 % erreicht werden.

Vergleichbare Ergebnisse wurden auch bei der Ozonung von „real“ kontaminierten Bodenproben vom Gelände des ehemaligen Gaswerk der Stadt Karlsruhe erhalten. Der schwach humose Sandboden aus 1-2 m Tiefe wies einen anfänglichen Gehalt von 660 mg/kg FLA, PYR, ANT, PHE, FLU und DBF auf und konnte in einem Festbettreaktor mit $m_{Oz,C-spez} = 4,5$ g/g auf etwa 12 mg/kg reduziert werden. Bei einer Ozoneingangskonzentration $c_0 = 2,5$ g/m³ waren dafür 125 Stunden Reaktionszeit nötig. Ein Vergleich der Umsetzungsgeschwindigkeiten der einzelnen Schadstoffe ergab keine stoffspezifischen Unterschiede, wie sie bei der Ozonung der einzelnen Verbindungen auf Quarzsand zu beobachten waren. Lediglich Naphthalin wurde deutlich schneller eliminiert, was mit dem relativ großen Dampfdruck und dem daraus resultierenden Strip-Effekt erklärt wird [2].

Eine erste Anwendung der Ozon-Technik zur Bodenbehandlung war die in-situ-Sanierung eines Mineralölschadens unter einer Betriebstankstelle einer Brauerei in Münster. In einem ersten Sanierungsschritt wurde eine 3 cm mächtige, auf dem Grundwasser schwimmende

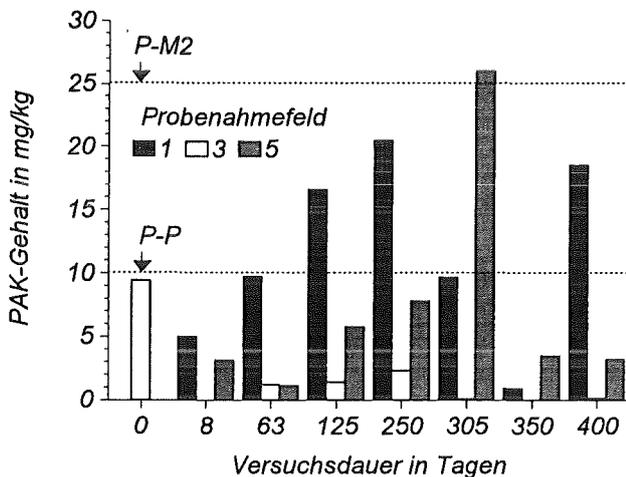


Abbildung 1.5 Analysenergebnisse von Bohrkernen aus 3-6 m Tiefe eines in-situ-ozonbehandelten Mineralölschadens [38]

(Ozoneintrag ca. 5.000 kg in ca. 550 m³ Boden)

Mineralölphase über ein Filter-Scavenger-System abgeschöpft und anschließend eine erschöpfende Bodenluftabsaugung durchgeführt. Die restlichen verbleibenden Schadstoffe, in erster Linie höhersiedende Aliphaten aber auch PAK, sollten schließlich mittels Ozon eliminiert werden. Abbildung 1.5 zeigt die PAK-Analysergebnisse von Bohrkernuntersuchungen einiger ausgewählten Probenahmefelder. Dabei wird die Problematik der repräsentativen Probenahme bei in-situ-Sanierungen ersichtlich. Über die ganze Versuchsdauer von einem Jahr konnte kein, gegenüber dem Analysenfehler signifikanter PAK-Rückgang beobachtet werden [38].

2. VERSUCHSANLAGEN ZUR OZONUNG VON BODEN- UND MODELLMATERIALIEN

Für die Untersuchungen wurden verschiedene Anlagen verwendet, die es ermöglichten, Versuche im Technikums- und im Labormaßstab durchzuführen. Der allgemeine Aufbau bestand aus den Teilen Sauerstoffversorgung, Ozongenerator, Ozonungsreaktor, Abgasreinigung mit Restozonzersetzung sowie Meßeinrichtungen zur Quantifizierung des Ozonverbrauchs.

2.1. SAUERSTOFFVERSORGUNG UND OZONERZEUGUNG

Bei der Ozonerzeugung durch stille elektrische Entladung wird man mit der Tatsache konfrontiert, daß mit zunehmender Verweilzeit des sauerstoffhaltigen Einsatzgases in der Entladungsröhre die Menge der gebildeten Ozonmoleküle ansteigt, jedoch damit auch die Zahl der Ozonmoleküle, die wieder zu Disauerstoff zerfallen. Es resultiert somit bei niedrigen Volumenströmen eine maximal erzeugbare Ozonkonzentration c_0 unter der Inkaufnahme eines minimalen elektrochemischen Wirkungsgrads. Dementsprechend ist dieser Wirkungsgrad am größten, wenn die gebildeten Ozonmoleküle schnellstmöglich aus der Erzeugerröhre gespült werden. In diesem Fall ist jedoch die Ozonkonzentration minimal und der Sauerstoffverbrauch maximal. Die Betriebsbedingungen des Ozongenerators müssen somit hinsichtlich der für eine optimale Reinigungsleistung erforderlichen Ozonkonzentration optimiert werden.

Es standen zwei Ozongeneratoren zur Verfügung, deren Leistungsmerkmale in Tabelle 2.1 aufgeführt sind. Zu deren Sauerstoffversorgung wurden technischer Sauerstoff (99,5 Vol.-% O_2 , 0,4 Vol.-% Ar, 100-200 vppm N_2) oder synthetische Luft (80 Vol.-% N_2 , 20 Vol.-% O_2) aus Druckflaschen oder, im Falle der Technikumsanlage z. T., Druckluft aus der Hausleitung verwendet. Beide Generatoren ergänzen sich in ihren Einsatzbereichen, da die Möglichkeit der Variation des Volumenstroms \dot{v} eine direkte Einflußnahme auf die mittlere Verweilzeit τ des Ozons im Reaktor gewährleistet. Daher wurden in der Technikumsanlage beide Generatoren, in Laboranlagen nur der Generator OZG B eingesetzt.

Tabelle 2.1 Leistungsdaten und Arbeitsbereiche der verwendeten Ozongeneratoren

Bezeichnung	Ozongenerator	Leistung in W	\dot{v} in m^3/h	Primärgas	max. O_3 - Produktion in g/h	c_0 max. in g/m^3 (bei \dot{v} min.)
OZG A	OZ 50/80-1 D,	800	0,8 - 2,0	Druckluft	25	22
	Fa. Kaufmann			techn. O_2	65	75
OZG B	Ozonium L 8000, Fa. Neumayer	275	0,05 - 0,3	techn. O_2	3,8	68

2.2. TECHNIKUMSANLAGE

Die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, eine Technikumsanlage zur halbkontinuierlichen (semi-batch) Ozonung von Boden (Größenordnung 25 kg) zu errichten. In Abbildung 2.1 ist diese in ihrer endgültigen Form dargestellt.

Aus einer Druckflasche gelangt technischer Sauerstoff, oder wahlweise Druckluft, zunächst in einen der oben beschriebenen wassergekühlten Ozongeneratoren. Das mit Ozon angereicherte Gas strömt dann durch ein Rotameter, mit dem der Volumenstrom \dot{v} von maximal $2 m^3/h$ gemessen wird. Sämtliche ozonführenden Leitungen und Hähne sind dabei aus PVC oder Edelstahl (V4A) gefertigt.

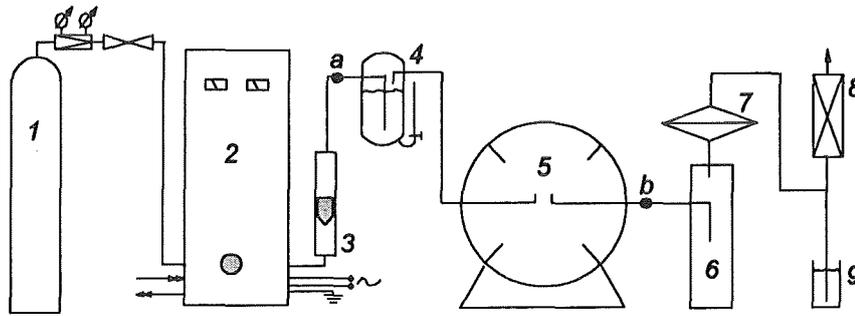


Abbildung 2.1 Technikumsanlage zur Ozonung von rieselfähigen Feststoffschüttungen
 1. Sauerstoffflasche 2. Ozongenerator mit Kühlwasser- u. elektr. Anschluß 3. Schwebekörperdurchflußmesser 4. Gasbefeuchter 5. Reaktor 6. Kondensatabscheider 7. Feinstaubfilter 8. Restozonzer-setzer 9. Überdrucksicherung a., b. Gas-Probenahmestellen

Um ein Austrocknen der Reaktorfüllung im Laufe des Betriebs zu verhindern wird der ozonhaltige Gasstrom nun nahezu wassergesättigt. Dazu dient ein Windfänger aus PVC, der im Gegenstrom, also wie eine Waschflasche durchströmt wird. Er ist gefüllt mit einer groben Quarzsandschüttung, die bis zur Oberfläche in Wasser eintaucht. Über ein U-Rohr aus Silikonschlauch läßt sich der Wasserstand im Befeuchter kontrollieren.

2.2.1. Ozonmeßeinrichtungen

An den in Abbildung 2.1 mit einem Punkt gekennzeichneten Probenahmestellen wird mit der im folgenden beschriebenen Meßeinrichtung die Ozonkonzentration im Reaktorzugas c_0 und Abgas c bestimmt. Dies dient der Quantifizierung des durch die jeweilige Reaktion bedingten Ozonverbrauchs.

Da das verwendete Ozonmeßgerät für Volumenströme von 20–60 l/h Meßgas ausgelegt war, ist dieses, in Form der in Abbildung 2.2 gezeigten Meßanordnung, im Nebenstrom installiert. Mittels einer Meßgaspumpe, die sich zur Vermeidung eines anhaltenden Ozonkontaktes hinter einem Ozonzer-setzer befindet, wird aus dem Hauptgasstrom, wahlweise an zwei Stellen, ein Meßgasstrom von 50 l/h abgenommen. Der Probenahmeort wird über eine zeitprogrammierte Schaltung von Magnetventilen festgelegt. Der Meßgasstrom aus dem Reaktorabgas durchläuft zwei Kühlfallen mit je einer groben Glasfritte am Gaseinleitungsrohr. In den Fritten scheiden sich staubförmige Bestandteile des Abgases ab, und die Gasfeuchtigkeit kondensiert in den Kühlfallen aus. Das anfallende Abgaskondensat war Gegenstand analytischer Untersuchungen.

Die Ozonkonzentration wurde mit einem UV-Photometer *Ozomat GP* der Firma *Anseros, Tübingen*, bei 254 nm bestimmt. Der Meßbereich erstreckte sich von 10 bis 100 g/m^3 Ozon. Für die in 2.3 beschriebenen Laborversuchsanlagen standen desweiteren mehrere Geräte mit eine Meßbereichen von 4 bis 40 g/m^3 Ozon bzw. 0,4 bis 4 g/m^3 zur Verfügung.

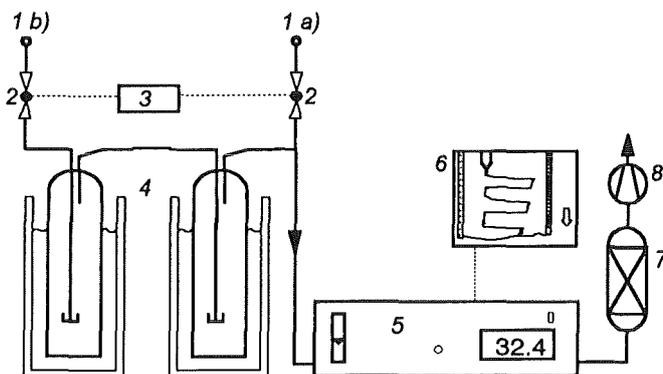


Abbildung 2.2 Meßanordnung zur Bestimmung der Ozonkonzentration im Prozeßgas 1. a), b) Probenahmestellen an verschiedenen Orten des Gasleitungssystems 2. Magnetventile 3. Zeitschaltuhr 4. Kühlfallen (Wasser/Eis) 5. Ozonmeßgerät mit Schwebekörperdurchflußmesser 6. Schreiber 7. Ozonzer-setzer 8. Meßgaspumpe

Sämtliche Geräte wiesen eine starke Empfindlichkeit gegenüber Spannungsspitzen im Versorgungsnetz auf, so daß selbst bei Verwendung von Netzfiltern (Varistoren) Störungen bei der Ozonmessung auftraten. Desweiteren traten häufig Undichtigkeiten im Bereich der eingebauten Schwebekörperdurchflußmesser auf, worauf diese meist überbrückt wurden, um Geruchsbelästigungen durch austretendes Ozon zu vermeiden.

Neben der Ozonkonzentration im Prozeßgas wurde zusätzlich durch eine Raumluftüberwachungsanlage *Anseros Ozomat MAK* an sechs verschiedenen Stellen der Technikumshalle die Ozonkonzentration in der Raumluft gemessen und bei Überschreiten des fünffachen MAK-Wertes ($1,0 \text{ mg O}_3/\text{m}^3$) die Ozonerzeugung unterbrochen.

2.2.2. Ozonungsreaktoren

Als Reaktor stand zunächst ein aus V4A - Stahl gefertigter, zylinderförmiger Trommelmischer (TM) zur Verfügung. Die Reaktorinnenwände sind mit vier 5 cm breiten, axial angeordneten Hubleisten versehen. Bei einem Durchmesser von 40 cm und einer Länge von 50 cm weist er ein Reaktorvolumen V von 63 l auf. Das optimale Füllvolumen (= Reaktionsvolumen V_R) sollte 25-35 % von V betragen [39], was einer Einwaage von 24 - 33 kg trockenen Bodens entspricht.

Als Reaktordeckel dient eine 3 cm starke PVC-Scheibe, die mit einer zentral angeordneten, gasdichten Drehdurchführung versehen ist. Diese Durchführung trägt eine Gaseinleitungs-lanze, die bis zur Reaktorrückwand reicht und dort auf einem Dorn gelagert ist. Der Antrieb erfolgt mittels einer Kette durch einen regelbaren Getriebemotor ($P = 0,18 \text{ kW}$).

Die maximale Umdrehungsgeschwindigkeit ω_{max} lag zunächst bei $1,0 \text{ Umin}^{-1}$, konnte aber durch Umbau auf 10 Umin^{-1} gesteigert werden. Zum Befüllen und Entleeren des Reaktors mußte die Trommel komplett und zur Probenahme teilweise ausgebaut werden, wobei das Schließen des befüllten Reaktors nur in horizontaler Lage möglich war. Da desweiteren die axiale Durchmischung in der rotierenden Trommel für die Realisierung eines Idealkessels als nicht ausreichend erschien, wurde ein neuer Reaktor entworfen und gebaut.

Dazu wurde ein Betonmischer *SM 165 S* (Fa. Lescha, Augsburg) den Anforderungen entsprechend modifiziert. Die um zwei Achsen drehbare Trommel dieses in Abbildung 2.4 dargestellten Mixers hat bei einem Volumen von 165 l einen maximalen Durchmesser von 65 cm und eine Höhe von 62 cm. An der Trommelinnenwand befinden sich zwei gelochte, axial angeordnete Hubleisten, deren Enden in Drehrichtung abgeknickt sind und so eine Schaufelfunktion in der rotierenden Trommel einnehmen. Auf die Trommelöffnung ist ein Flansch geschweißt, der ein gasdichtes Verschlies-

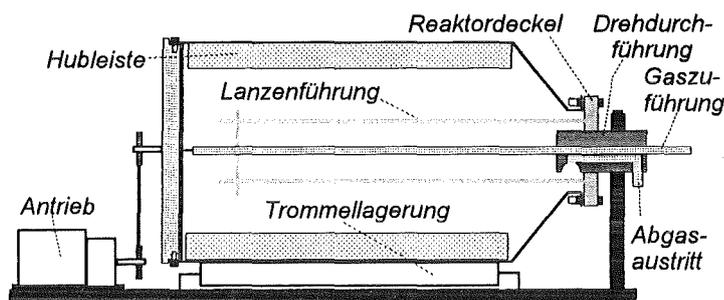


Abbildung 2.3 Trommelmischerreaktor (TM) zur Ozonung von rieselfähigen Schüttgütern

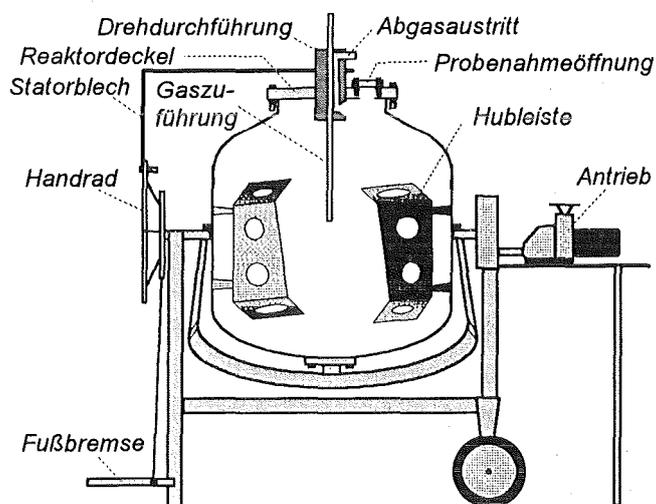


Abbildung 2.4 Modifizierter Betonmischer (BM) zur Ozonung rieselfähiger Schüttgüter

sen mit dem Reaktordeckel ermöglicht. Dieser Deckel ist baugleich zu dem oben Beschriebenen. Als Modifikation wurde eine verschließbare Probenahmeöffnung zugefügt und die Gaseinleitungslanze auf 28 cm gekürzt. An das durch eine Fußbremse arretierbare Handrad, mit dem der Neigungswinkel der Mischtrommel eingestellt wird, ist ein Statorblech geschraubt, das die Drehdurchführung fixiert. Da der serienmäßig eingebaute Elektromotor für den Antrieb des umgebauten Mixers zu schwach war, wurde er gegen einen Verstelltriebemotor mit Handrad ($P = 0,75 \text{ kW}$) ausgetauscht, der ein stufenloses Regeln der Reaktorumdrehungsgeschwindigkeit im Bereich von $6 - 20 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ ermöglicht. Die Kraftübertragung erfolgt über einen die Mischertrommel umfassenden Zahnkranz. Zur Probenahme wird der Deckel der Probenahmeöffnung entfernt, die Fußbremse gelöst und die Probe aus der rotierenden Trommel ausgekippt. Die Entleeren des Reaktors erfolgt entsprechend nach Entfernen des gesamten Reaktordeckels.

Während der Ozonung wird die Trommel um 45° geneigt, um eine optimale radiale und axiale Durchmischung zu gewährleisten.

2.2.3. Abgasreinigung

Das Prozeßgas verändert sich nach Überströmen der Reaktorfüllung in seiner Zusammensetzung. Neben dem restlichen, nicht umgesetzten Ozon trägt der Gasstrom auch Wasser aus dem Reaktor aus, da infolge der freiwerdenden Reaktionswärme die relative Feuchte des Reaktorzugases absinkt und somit ein Trocknungseffekt für den Reaktorinhalt eintritt. Wird mit relativ trockenem Boden gearbeitet, findet sich im Reaktorabgas zudem aus der Schluff- und Tonfraktion des Bodens stammender Flugstaub.

Bei der Abgasbehandlung geht es zunächst darum, den Wasser- und Feststoffanteil abzuscheiden, um eine Belegung des Restozonzerstellers zu verhindern. Dazu dient eine luftgekühlte Gaswaschkammer aus PVC, in der ein Teil des Wassers auskondensiert und größere Partikeln abgeschieden werden. Nach Passieren eines Schwebstofffilters zur Restentstaubung durchströmt das ozonhaltige Abgas einen beheizten ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$) Ozonzerstörungskatalysator und geht anschließend über Dach.

2.3. LABORANLAGEN

In Laborversuchen wurden Untersuchungen zur Ozonung von Bodenfeinkorn ($< 160 \mu\text{m}$) in wäßriger Suspension, zum katalytischen Ozonerfall und zur Ozondiffusion in Tonagglomeraten durchgeführt.

Die dabei verwendeten Anlagen waren prinzipiell wie die Technikumsanlage in Abbildung 2.1 aufgebaut. Als Schlauchmaterial wurde PTFE und Silikon verwendet. Zur Ozonerzeugung wurde der Generator OZG B (vgl. Tabelle 2.1) mit integriertem *Rotameter* eingesetzt. Ferner konnte auf eine Überdrucksicherung und bei den Suspensionsversuchen auch auf die Gasbefeuchtung verzichtet werden. Vor dem Reaktor und dem Restozonzerstörer war je eines der in 2.2.1 beschriebenen Meßgeräte zur Quantifizierung des Ozonangebots bzw. -verbrauchs im Hauptgasstrom installiert.

2.3.1. Reaktoren zur Suspensions-Ozonung

Für erste Untersuchungen zum Einfluß des pH-Werts wurde die Ozonung in einen 35 cm hohen und 10 cm weiten Glaszylinder mit Frittenboden (Reaktor A) durchgeführt, wie er sich bei der Ozonung von wäßrigen Lösungen bewährt hat. Ein seitlich angebrachter Glasstutzen ermöglicht das Einbringen einer pH-Elektrode in die Suspension. Mit einem daran angeschlossenen *Dulcometer*[®] kann eine Pumpe gesteuert werden, die nach Bedarf Natronlauge zudosiert, um den während der Ozonung fallenden pH-Wert auf einem vorgegebenen Wert zu regeln. Die Durchmischung erfolgt mit einem Magnetrührer, was sich jedoch als nicht ausreichend reproduzierbar erwies, um einen Einfluß der Rührergeschwindigkeit zu

quantifizieren. Desweiteren ergaben sich Probleme durch das langsame Verstopfen des Frittenbodens durch den Feststoff.

Daher wurde für weitere Versuche ein Glas-Rührkessel (Reaktor B) verwendet, der mit einem zwei-stufigen Blattrührer, drei Strombrechern, einem Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Heizmantel ausgestattet war. In Abbildung 2.5 ist dieser Reaktor mit seinen Bemaßungen dargestellt. Dabei wurde beachtet, daß für Rührkesselreaktoren ein Verhältnis von Rührerdurchmesser zum Gefäßdurchmesser von 0,3 als optimal angesehen wird. Für die Strombrecherbreite gilt ein Verhältnis von 0,1 [40]. Eine pH-Steuerung war hier nicht möglich, was sich bei neutralen bzw. sauren Suspensionen auch als nicht notwendig erwies.

Für einer Reihe von Vorversuchen zur Abschätzung reaktionsgeschwindigkeitsbeeinflussender Parameter wurde als Reaktor ferener eine einfache Gaswaschflasche (Reaktor C, $d_i = 3,6$ cm, $h = 15$ cm) verwendet. Eine homogene Verteilung des suspendierten Feststoffs wurde durch Rühren mittels eines Magnetrührers gewährleistet. Bei einem Füllvolumen (= Reaktionsvolumen V_R) von 100 ml und einer Bodeneinwaage von 10 g konnte jedoch während der Ozonbehandlung keine Probe gezogen werden, ohne V_R merklich zu verändern.

2.3.2. Festbettreaktor zur Bestimmung der Ozonzerfallskinetik an Calcit

Die Bestimmung der Ozonzerfallskinetik an Calcit erfolgte in einer bei vorangegangenen Untersuchungen verwendeten Versuchsanlage [23]. Als Reaktor diente hier ein doppelwandiger, thermostatisierbarer Glaszylinder ($d_i = 2,6$ cm, $h = 28$ cm) an dessen Eingang und Ausgang jeweils ein Dreiwegehahn angebracht war. So wurde eine Bypass-Schaltung ermöglicht, mit der der Reaktor mit Ozon befüllt und anschließend die restliche Versuchsanlage ozonfrei gespült werden kann.

2.3.3. Meßzelle zur Beobachtung der Ozon-Diffusion in feuchten Agglomeraten

Zur Durchführung der in Kapitel 4 beschriebenen Diffusionsversuche wurde eine gläserne Ozonungskammer verwendet, die sowohl eine ständige Beobachtung als auch eine photographische Dokumentation der fortschreitenden Entfärbung der Agglomerate gewährleistet. Die in Abbildung 2.5 schematisierte Kammer besteht prinzipiell aus einem Glastopf ($d_i = 5$ cm) mit seitlichen Gaszu- und Abgängen und einem mit Silikonfett bestrichenen Planschliff, auf den eine Glascheibe als Deckel aufgelegt wird. Die Meßzelle war Bestandteil einer Labor-Ozonungsanlage wie sie in 2.3. beschrieben ist.

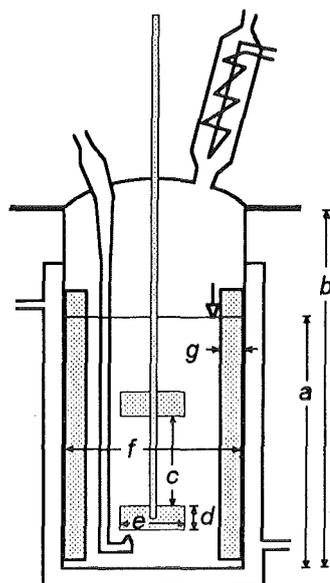


Abbildung 2.5 Rührkessel zur Ozonung von Bodenfeinkorn in Suspension (Reaktor B) Maße in mm: $a = 140$, $b = 220$, $c = 50$, $d = 14$, $e = 37$, $f = 95$, $g = 11$

2.3.3. Meßzelle zur Beobachtung der Ozon-Diffusion in feuchten Agglomeraten

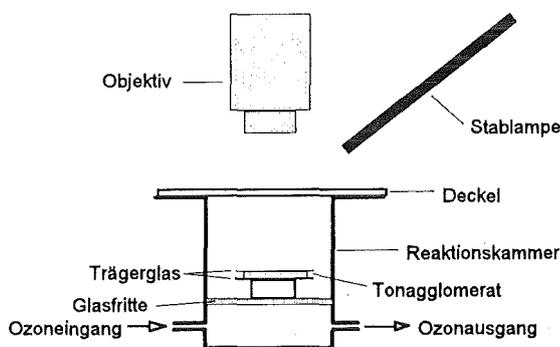


Abbildung 2.5 Meßzelle zur kontinuierlichen Beobachtung der Ozondiffusion in ein mit Indigo angefärbtes Tonagglomerat

3. TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER OZONZERFALLS- GESCHWINDIGKEIT AN CALCIT

Bei vorgegangenen Untersuchungen zum heterogen katalytischen Ozonzerfall an der anorganischen Bodenmatrix [2], [23] wurde der Temperatureinfluß bisher nur für die Reaktion an Quarzsand untersucht. Um eventuell vorhandene, stoffspezifische Unterschiede erkennen zu können, sollten entsprechende Messungen mit Calcit durchgeführt werden.

Bei Kenntnis der Aktivierungsenergien der verschiedenartigen Reaktionswege des Ozons sollte durch eine geeignete Temperaturführung die Selektivität der Reaktion in Richtung der Schadstoffumsetzung positiv zu beeinflussen sein. Dies ist gerade in Hinblick auf *on-site* oder *off-site* Verfahren eine verfahrenstechnisch realisierbare Optimierungsmaßnahme.

3.1. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

208 g des mit bidestilliertem Wasser gewaschenen und luftgetrockneten Calcits ($d_p = 1,0 \text{ mm}$)⁴ wurden in den auf S. 19 beschriebenen Reaktor eingefüllt, über mehrere Stunden temperiert und mit synthetischer Luft ($\dot{v} = 25 \text{ l/h}$) gespült, um eine Gleichgewichts-Wasserdampfsättigung zu erreichen.

Im Falle von Temperaturen kleiner $40 \text{ }^\circ\text{C}$ war der Ozonzerfall so langsam, daß eine diskontinuierliche Meßmethode verwendet wurde, die in [23] ausführlich beschrieben ist:

Dabei wird der feststoffgefüllte Reaktor mit Ozon einer definierten Anfangskonzentrationen c_0 zwischen $2,3 - 3,1 \text{ g/m}^3$ befüllt und für eine variable Zeit t verschlossen. Dann wird die restliche Versuchsanlage über einen Bypass ozonfrei gespült und schließlich der Reaktor wieder geöffnet und das verbliebene Ozon mit der Konzentration c aus dem Reaktor gespült.

Da in der Feststoffschüttung eine Kolbenströmung vorliegt, ist die axiale Dispersion so gering, daß die maximale Ozonkonzentration beim Ausspülen des Reaktors mit der Absolutmenge des verbliebenen Ozons korreliert werden kann [23]. Die versuchstechnisch bedingten Totvolumina, die 12 % des Reaktorvolumens ausmachen, haben keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Meßmethode, da die Gasdiffusion ausreichend schnell ist um einen Konzentrationsausgleich zwischen den Totzonen und dem Porensystem der Feststoffschüttung zu bewirken.

Bei höheren Temperaturen konnte wegen der starken Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeit zu einer kontinuierlichen Meßmethode übergegangen werden. Es war zu beobachten, daß bei einfachem Durchströmen der Feststoffschüttung bei einer mittleren Leerrohr-Verweilzeit τ von 25 s eine meßbare Ozonumsetzung stattfand. Der aus dem Konzentrationsabfall berechnete Ozonumsatz U_{Oz} kann direkt zur Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{eff} verwendet werden. Für eine volumenbeständige, irreversible Reaktion 1. Ordnung gilt (s. Anhang B.5) :

$$\ln(1 - U_{Oz}) = \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k_{eff} \cdot \tau \quad (5)$$

3.2. ERGEBNISSE

In Abb. 3.1 sind die aus den diskontinuierlich durchgeführten Versuche ermittelten Verhältnisse von c zu c_0 ($= 1 - U$) halb-logarithmisch gegen die Reaktionszeit t aufgetragen.

⁴Weitere Charakteristika s. Anhang B.1

Die Meßpunkte kommen dabei auf Geraden zu liegen, die mit dem Zeitgesetz für eine Reaktion 1. Ordnung korreliert werden können. Dieses resultiert nach Ersetzen von τ durch t in Gleichung (5).

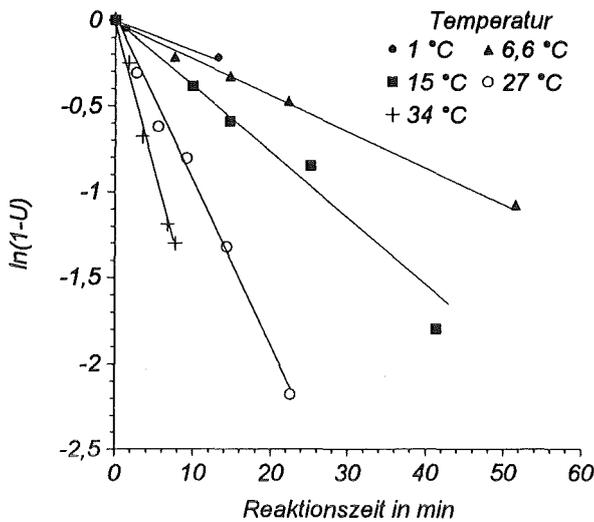


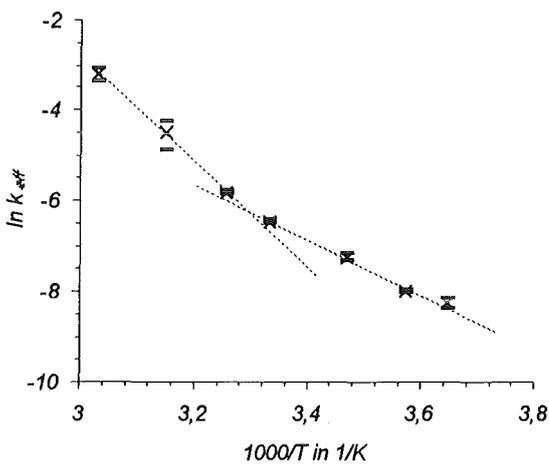
Abbildung 3.1 Logarithmisches Umsatz-Zeit-Diagramm der Ozonersetzung an trockenem Calcit bei verschiedenen Temperaturen

Satistik:	T in °C	r ²	10 ³ · σ_m
	1,0	0,988	1,74
	6,6	0,997	0,64
	15,0	0,978	3,64
	27,0	0,994	3,54
	34,0	0,993	8,50

Die Geradensteigungen entsprechen der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{eff} der Ozonzerfallsreaktion bei der jeweiligen Temperatur T . In Tabelle 3.1 sind diese Geschwindigkeitskonstanten und die daraus berechneten Halbwertszeiten $t_{1/2}$ ($= \ln 2 \cdot k_{eff}^{-1}$) aufgeführt, zusammen mit jenen aus den kontinuierlich durchgeführten Versuche.

Tabelle 3.1 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Ozonersetzung an trockenem Calcit

T in °C	1,0	6,6	15,0	27,0	34,0	44,4	56,8
$t_{1/2}$ in min	44 ± 5	34 ± 1	16 ± 1	7,4 ± 0,3	4,0 ± 0,2	1,1 ± 0,3	0,30 ± 0,05
k_{eff} in 10 ⁻⁴ · s ⁻¹	2,6 ± 0,3	3,4 ± 0,1	7,1 ± 0,6	15,6 ± 0,6	29 ± 1	110 ± 30	400 ± 50



Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a ist in Abbildung 3.2 k_{eff} halblogarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die Lage der Meßpunkte läßt sich am besten durch zwei Geraden unterschiedlicher Steigung beschreiben. Für Temperaturen zwischen 30 und 60 °C berechnet sich mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung

$$k_{eff} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

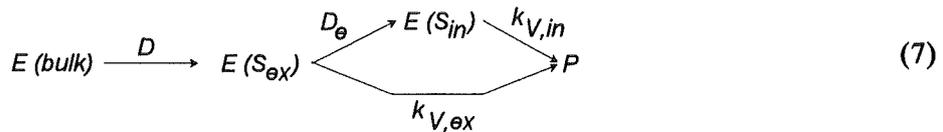
eine Aktivierungsenergie von (97 ± 3) kJ/mol und für Temperaturen zwischen 1 und 30 °C $E_a = (49 \pm 3)$ kJ/mol.

Abbildung 3.2 Arrhenius-Diagramm der Ozonersetzung an Calcit

3.3. DISKUSSION

Ein derartiges Verhalten kann bei heterogen katalysierten Reaktionen auftreten, wenn es sich um einen gering porösen Katalysator handelt, bei dem die Reaktion des Eduktes E an der äußeren Oberfläche S_{ex} nicht mehr zu vernachlässigen ist. Sie tritt dann als Parallelreaktion zur Reaktion an der inneren Oberfläche S_{in} auf und weist eine, dem Verhältnis dieser

Oberflächen entsprechende, geringere volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{V,ex}$ auf:



Im *Arrhenius*-Diagramm (s. Abb. 3.3) ist die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Reaktionen durch zwei parallele Geraden gekennzeichnet, da die eigentliche Oberflächenreaktion dieselbe ist.

Nun tritt vor diese Reaktionsschritte, im Sinne einer Folgereaktion, die Film- und Porendiffusion die durch die Diffusionskoeffizienten D und D_e beschrieben werden. Die geringe Temperaturabhängigkeit der Filmdiffusion ($E_a(D) \approx 4-8 \text{ kJ/mol}$) ist im *Arrhenius*-Diagramm durch eine sehr flache Gerade repräsentiert.

Die Temperaturabhängigkeit der Porendiffusion ist dagegen beeinflusst durch die Reaktion an der inneren Oberfläche. In diesem Bereich berechnet sich die volumenbezogene, effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} für eine Reaktion 1. Ordnung nach folgender Gleichung [41]:

$$k_{eff} = \frac{3}{R_s} \cdot \sqrt{D_e k_s S_{in} \rho_{SD,H}} \quad (8)$$

Da D_e und k_s beide eine formale Temperaturabhängigkeit nach *Arrhenius* zeigen, folgt:

$$k_{eff} \sim \exp\left(-\frac{E_a(k_s) + E_a(D_e)}{2RT}\right) \quad (9)$$

Da häufig $E_a(D_e) \ll E_a(k_s)$ ist, ergibt sich in diesem Bereich als effektive Aktivierungsenergie gerade die Hälfte der Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei Folgereaktionen die langsamere, bei Parallelreaktionen jedoch die schnellere Teilreaktion die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} bestimmt, kann man den in Abbildung 3.3 dick eingezeichneten Verlauf von $\ln(k_{eff})$ nachvollziehen.

Abbildung 3.2 könnte dabei dem in Abbildung 3.3 eingezeichneten Linienzug A-B-C entsprechen, wobei Temperaturen zwischen 1 und 30 °C dem porendiffusionskontrollierten Bereich (B-C) und Temperaturen zwischen 30 und 60 °C dem Bereich der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion an der äußeren Oberfläche (A-B) entsprechen.

Die Tatsache, daß das Verhältnis der Geradensteigungen 1,98 : 1 beträgt, steht in gutem Einklang mit dem theoretisch erwarteten Wert von 2:1. Auch erfüllt der verwendete Calcit mit einer spezifischen Oberfläche S_{BET} von 0,095 m²/g die Forderung nach einer geringen Porosität des Katalysators.

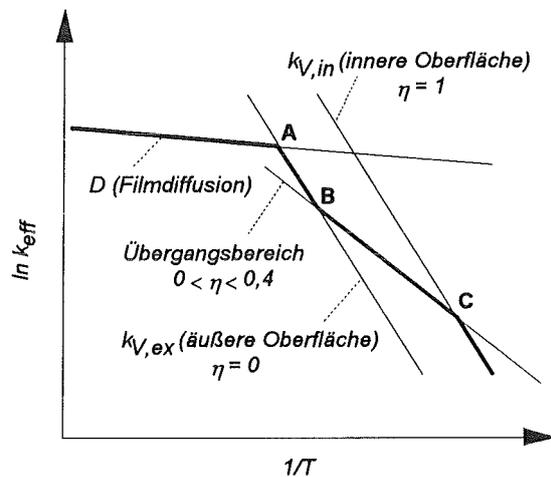


Abbildung 3.3 Schematisches Arrhenius-Diagramm einer heterogen katalysierten Gasreaktion 1. Ordnung an einem gering porösen, kugelförmigen Feststoff

Eine weitere mögliche Erklärung für den Knick im *Arrhenius*-Diagramm wäre das Vorliegen von zwei verschiedenen Reaktionsmechanismen, die sich durch verschiedene Aktivierungsenergien auszeichnen. Dies könnte z. B. der katalytische Ozon-Zerfall in adsorbiertem

Zustand (Reaktionsweg A) oder der thermischer Zerfall durch Wandstoß (Reaktionsweg B) sein. Die Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von 97 kJ/mol entspräche dann dem nicht katalysierten Reaktionsweg B.

GLISSMANN und SCHUMACHER [43] fanden für den Ozonzerfall in der Gasphase bei Sauerstoffüberschuß jedoch eine Aktivierungsenergie von 130-134 kJ/mol. Dies spricht gegen die Vorstellung, daß bereits für $T > 30\text{ °C}$ der thermische Zerfall die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Auch der Vergleich mit anderen Katalysatormaterialien spricht für eine stoffspezifische Aktivierungsenergie.

So fanden LIMVORAPITKUK et al. [44] bei Untersuchungen mit Sand für $T = 28-50\text{ °C}$ eine Aktivierungsenergie von 21,1 kJ/mol. (Für den Bereich von $T = 65-79\text{ °C}$ ergab sich $E_a = 5,2\text{ kJ/mol}$, was als eindeutiger Hinweis auf eine filmdiffusionskontrollierte Reaktion angesehen werden kann). SEIDEL untersuchte die Ozonzersetzung in nahezu vollständig oxidiertem Boden und fand für $T = 10-50\text{ °C}$ $E_a = 22,3\text{ kJ/mol}$ [2]. SCHWAB und HARTMANN [42] fanden, daß die Aktivierungsenergien des Ozonzerfalls an Metalloxiden mit deren Lewis-Acidität korrelieren.

Tabelle 3.2 Aktivierungsenergien des Ozon-Zerfalls an Metalloxiden, nach [42]

E_a in kJ/mol		E_a in kJ/mol		E_a in kJ/mol		E_a in kJ/mol	
Na_2O	17,2	MgO	19,7	Al_2O_3	26,8	„ SiO_2 “	21,1 ^[44]
KOH	13,0	BaO	13,8	Ti_2O_3	22,2	PbO_2	85,8

Für CaO läßt sich aus den in Tabelle 3.2 aufgeführten Werten eine Aktivierungsenergie zwischen 14 und 20 kJ/mol abschätzen. Überträgt man dieses Ergebnis auf das weniger basische CaCO_3 , sollte eine entsprechend größere Aktivierungsenergie resultieren. Dies steht in Einklang mit dem gefundenen Ergebnis von 97 kJ/mol.

3.4. RÉSUMÉ

Die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Ozonzerfallsgeschwindigkeit an trockenem Calcit zeigten stoffspezifische Unterschiede auf. Die Aktivierungsenergie der Zerfallsreaktion von 97 kJ/mol ist rund 5 mal größer als im Falle von Quarzsand. Dies kann als Hinweis verstanden werden, daß es sich um eine Katalyse im engeren Sinn handelt. In Hinblick auf eine technische Anwendung bedeutet dieses Ergebnis, daß mit zunehmendem Calcitgehalt des Bodens eine Selektivitätssteuerung durch Temperaturerhöhung ineffektiver wird.

Bei der Auswertung bestätigte sich, daß Stofftransporteinflüsse nur bedingt zu vernachlässigen sind und die Interpretation der Ergebnisse einen sehr großen Einfluß auf den Wert von E_A hat.

4. DIFFUSIONSGESCHWINDIGKEIT VON OZON IN FEUCHTEN AGGLOMERATEN

4.1. PROBLEMSTELLUNG

Aus der Summe der bisherigen Versuche zum heterogen katalytischen Ozonzerfall an der anorganischen Bodenmatrix konnte gefolgert werden, daß bei mittleren, natürlichen Bodentemperaturen von 10 °C die Reichweite des Ozons in einem gut durchlässigen Boden bzw. einer Bodenschüttung nicht in der Weise eingeschränkt wird, daß eine technische Umsetzung unmöglich wäre.

Nun stellte sich die Frage inwiefern in bindigen Böden oder in sogenannten Tonlinsen die Gaspermeabilität verringert ist und die Reichweite des Ozons durch katalytischen Zerfall begrenzt wird. Wie in Abschnitt 6.3.1 dargestellt wird, bilden sich ferner bei der mechanischen Durchmischung eines sandigen Bodens Aufwachsungen von Bodenfeinkorn auf einzelnen Kiespartikeln und den Reaktorwandungen, so daß auch hier die Frage des katalytischen Ozonzerfalls im Zusammenspiel mit Porendiffusionsvorgängen von Interesse ist.

In begleitenden Untersuchungen sollte daher dieser Frage nachgegangen werden. Da eine Vielzahl von denkbaren Einflußgrößen, wie z. B. Agglomeratdurchmesser, Schadstoffbelastung, Porosität oder Wassergehalt, gegeben sind, wurde ein Modellexperiment entwickelt, das es ermöglicht diese Parameter mit geringem experimentellem Aufwand zu variieren.

4.2. BESCHREIBUNG DES MODELLEXPERIMENTS

Es war erfahrungsgemäß davon auszugehen, daß in einem Agglomerat geringer Porendurchmesser der diffuse Stofftransport besonders stark behindert ist, weshalb das Tonmineral Kaolinit⁵ zur Minimierung dieses Parameters verwendet wurde. Die Wahl dieser Substanz als Modell für das Bodenfeinkorn erwies sich auch insofern als günstig, als ein nicht-aufweitbares Zweischichttonmineral bei Variation des Wassergehaltes keine Quellung bzw. Schrumpfung zeigt [32]. Desweiteren wurden einige Versuche mit gesiebttem Quarzmehl der Kornfraktion 32 - 63 µm durchgeführt⁵.

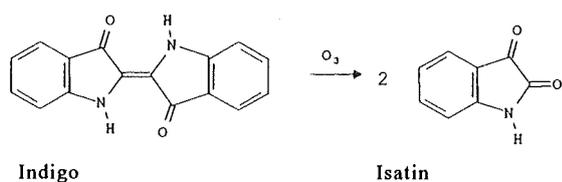


Abbildung 4.1 Indigo und seine Ozonolyseprodukte

Zur Simulation eines mit Ozon umzusetzenden Schadstoffs wurden die Farbstoffe Indigo (Fa. Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) und Indigotrisulfonsäure Kaliumsalz (Fa. Riedel-de Haën AG) gewählt; letzterer wird in wäßriger Lösung zur quantitativen Ozonbestimmung verwendet [69].

Diese Bestimmungsmethode beruht auf der sehr schnellen Ozonolyse der einzigen exocyclischen Doppelbindung des Indigomoleküls und der damit einhergehenden Entfärbung. Das schwach gelb gefärbte Reaktionsprodukt Isatin reagiert anschließend um Größenordnungen langsamer, was auch Voraussetzung für die Quantifizierung des Ozons ist. Insofern ähnelt der Reaktionsverlauf der Ozonung eines realen Schadstoffes wie z. B. Anthracen.

Das Modellexperiment sollte demnach so aussehen, daß ein mit Indigo angefärbtes Agglomerat aus Ton bzw. Schluff unter verschiedenen Bedingungen durch Ozon entfärbt werden sollte.

⁵Nähere Charakterisierung s. Anhang B.

4.3. HERSTELLUNG DER ANGEFÄRBTEN AGGLOMERATE

Zur Präparation der Modellagglomerate wurde Kaolinitpulver, Wasser und Indigopulver im Gewichtsverhältnis 250 : 100 : 1 homogen verknetet und ein Teil dieser Masse auf die Mitte eines zuvor ausgewogenen Trägerglases aufgetupft. Als Trägergläser dienten anfänglich die in der Mikroskopie üblichen quadratischen Deckgläschen (Kantenlänge: 1,8 cm) später auch runde Glasscheiben mit einem Durchmesser von 4,5 cm.

Mit einem zweiten, gleichartigen Glas wurde anschließend der angefärbte Tonklumpen zu einem kreisförmigen Agglomerat mit einer Dicke von 1-2 mm gepreßt, wobei bei Verwendung der Glasscheiben der seitlich herausquellende Ton abgewischt wurde und schließlich ein nahezu ideal rundes „Glas/Ton/Glas-Sandwich“ resultierte.

Ferner war es von Interesse Diffusionsversuche ohne Indikatorbeladung durchzuführen. Um dennoch das Eindringen des Ozons in die Agglomerate verfolgen zu können, wurde eine Reihe von Proben so präpariert, daß ein zentraler, angefärbter Tonkecks mit unbeladenem Ton umgeben wurde. Bei diesen Versuchen sollte der Zeitpunkt der beginnenden Entfärbung des zentralen Indikators ermittelt werden.

Zur Einstellung eines definierten und homogen verteilten Wassergehalts wurden die Proben unterschiedlich lange bei 50 °C getrocknet und für 24 Stunden in einem Exsikkator, bei der sich einstellenden Luftfeuchtigkeit, belassen. Jede so vorbereitete Probe wurde anschließend gewogen, ggf. fotografiert und schließlich in der in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Ozonungskammer positioniert.

4.4. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG

Während eines Versuches wurde nun ständig ein befeuchteter, ozonhaltiger Gasstrom ($c_0 = 1 - 40 \text{ g/m}^3$) durch die Ozonungskammer geleitet und die Proben je nach Reaktionsfortschritt fotografiert. War kein weiterer Reaktionsfortschritt zu erkennen, wurde die Ozonung beendet, die Probe entnommen und zur Kontrolle der Konstanz des Wassergehalts erneut gewogen. Anschließende Trocknung bei 105 °C und erneute Wägung dienten zur Ermittlung des während des Versuchs vorgelegenen Wassergehalts.

Bei Verwendung von Kaolinit konnte in allen Fällen eine vom Rand her einsetzende Entfärbung der Tonagglomerate beobachtet werden. Es bildete sich, wie in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt, stets eine gut ausgebildete Front zwischen dem entfärbten Rand und dem farbigen Agglomeratkern aus. In Anhang B.2 sind die Bilderserien zweier Versuche beigelegt.

Die Wanderungsgeschwindigkeit dieser

Front konnte durch Ausmessen des nicht entfärbten Agglomeratkerns auf den während des Versuchs aufgenommenen Photographien ermittelt werden. Zur graphischen Darstellung der Ergebnisse wurde der Indigoumsatz U als Maß für die fortschreitende Entfärbung verwendet. Unter der Voraussetzung einer scharfen Reaktionsfront und keiner Volumenänderung des Agglomerats [70] berechnet sich der Umsatz für ein zylinderförmiges Agglomerat der Höhe h aus dem Verhältnis der Volumina der äußeren, entfärbten Hülle und dem Agglomeratvolumen:

$$U = 1 - \frac{h \cdot \pi \cdot R_K^2}{h \cdot \pi \cdot R_S^2} = 1 - R^{*2} \quad \text{mit} \quad R^* = \frac{R_K}{R_S} \quad (10)$$

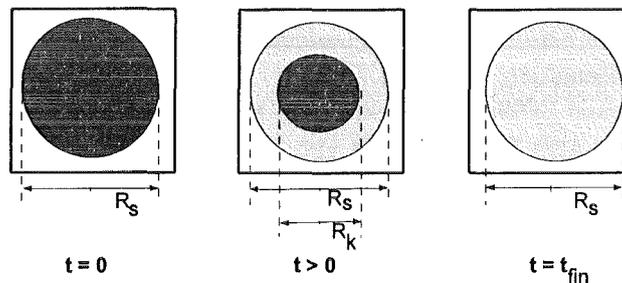


Abbildung 4.2 Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufes der Entfärbung eines mit Indigo angefärbten Tonagglomerates durch Ozon

4.5. ERGEBNISSE

4.5.1. Einfluß des Wassergehalts, des Agglomeratradius und der Ozonkonzentration

Trägt man, wie in Abbildung 4.3 geschehen, die nach Gleichung (10) berechneten Indigoumsätze gegen die Versuchsdauer auf, so spiegeln sich darin die experimentellen Beobachtungen wider. So war zu Beginn eines jeden Versuchs eine rasche Entfärbung der äußeren Randschichten beobachtet worden, die jedoch mit Fortdauer der Versuche immer langsamer voranschritt. Bei Proben mit höheren Wassergehalten, wie z. B. 27 % (bei $R_S = 0,50 - 0,75$ cm), kam der Reaktionsfortschritt sogar vor einer vollständigen Entfärbung der Agglomerate praktisch zum Stillstand; es resultierte ein maximaler Umsatz U_{fin} von 30 %.

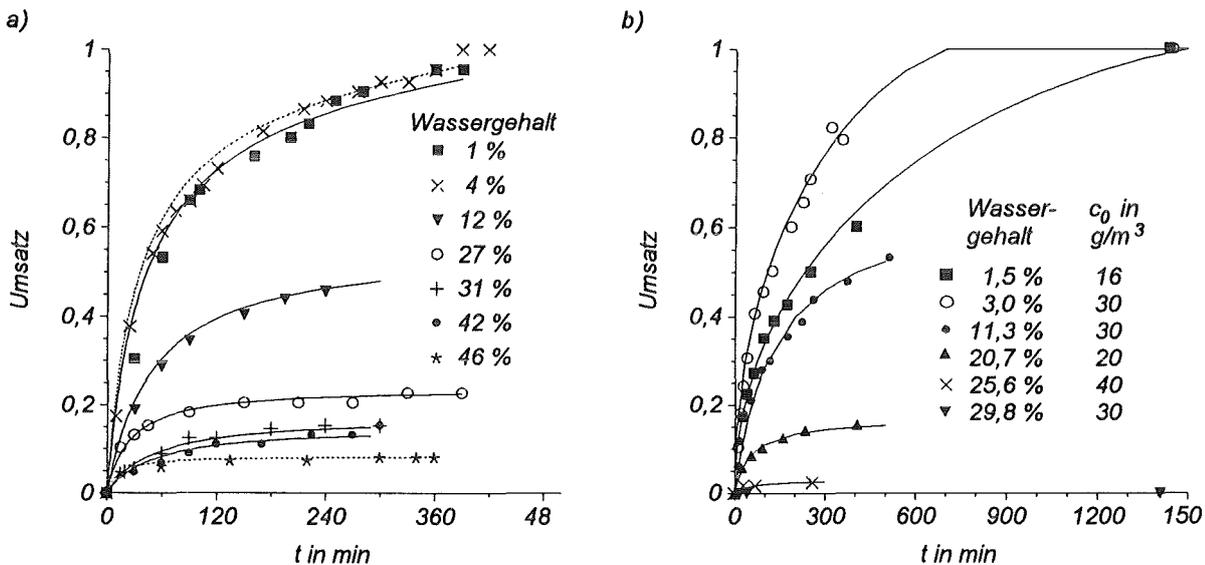


Abbildung 4.3 U-t-Diagramme der Entfärbung von gefärbten Tonagglomeraten durch Ozon

a) $R_S = 0,50 - 0,75$ cm; $c_0 = 1,3 - 1,9$ g/m³

b) $R_S = 2,25$ cm; $c_0 = 16 - 40$ g/m³

Farbstoff: Indigo und Indigotrisulfonat

Farbstoff: Indigo; Beladung: 4,0 mg/g

Beladung: 4,0 mg/g

Dieser Effekt verstärkte sich mit zunehmendem Agglomeratradius. So war bei $R_S = 2,25$ cm bei einem Wassergehalt von 25,6 % bereits nur noch ein Umsatz von 5 % zu erreichen.

In Abbildung 4.4 ist dieser maximal erreichbare Umsatz, zusammen mit den Ergebnissen

weiterer Einzelexperimente, gegen den Wassergehalt der Proben aufgetragen. Es bestätigt sich, daß ein mit zunehmendem Agglomeratradius abnehmender, maximaler Wassergehalt existiert, oberhalb dem der maximal erreichbare Umsatz in starkem Maße vom Wassergehalt abhängt. Dagegen scheint die Variation der Ozonkonzentration c_0 keinen signifikanten Einfluß auf U_{fin} zu haben.

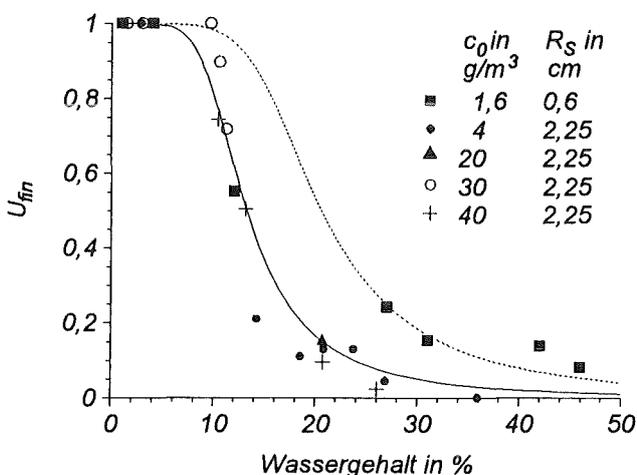


Abbildung 4.4 Maximal erreichbarer Umsatz in Abhängigkeit des Wassergehalts

4.5.2. Einfluß der Beladung

Die Versuchsserie mit nur teilweiser, zentraler Anfärbung ergab ein völlig anderes Ergebnis. In Abbildung 4.5 ist

der Zeitpunkt der beginnenden Entfärbung des inneren Indikatorflecks mit dem Radius R_K in Form des nach Gleichung (10) berechneten Umsatzes aufgetragen.

Man kann erkennen, daß ein 70 %iger Umsatz ca. 35 mal schneller erreicht wird, verglichen mit einem gleich feuchten, mit 4,0 mg/g Indigo beladenen Agglomerat. Bei diesem Vergleich muß jedoch berücksichtigt werden, daß bei einer derart schnellen „Umsetzung“ die Zeit zum Befüllen der Reaktionskammer im Größenordnungsbereich der Versuchsdauer liegt. Diesem Sachverhalt wurde in Abbildung 4.5 durch Einzeichnen der punktierten Linie Rechnung getragen. Die durchgezogene Linie wurde anhand der Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes in Zylinderkoordinaten erzeugt, was auf Seite 34 näher erläutert wird.

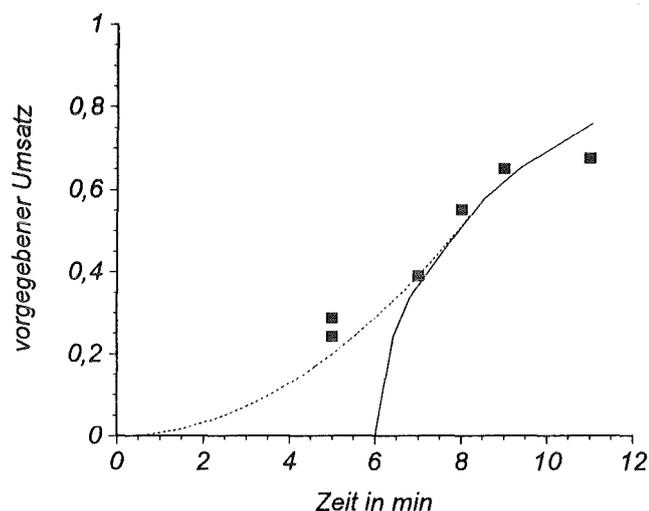


Abbildung 4.5 Ozondiffusion in ein unbeladenes Tonagglomerat, ausgedrückt durch einen vorgegebenen Umsatz (Die Korrelation der Meßpunkte erfolgte unter Annahme einer 6 minütigen Totzeit zum vollständigen Befüllen der Reaktionskammer)
 $R_S = 2,25 \text{ cm}$ $WG = 0,25 \%$
 $c_0 = 3,6 - 4,4 \text{ g/m}^3$ Beladung: $0,0 \text{ mg/g}$

4.5.3. Einfluß des Porendurchmessers

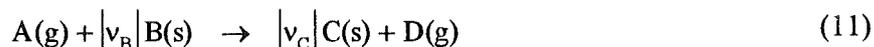
Bei den wenigen Versuchen mit grobem Quarzschluff ($32 - 63 \mu\text{m}$) ergaben sich Probleme bei der auf Seite 25 beschriebenen Methode zur Berechnung des Indigoumsatzes. Es wurde stets eine verschwommene, nach innen wandernde Reaktionszone beobachtet, die kein genaues Ausmessen des unverbrauchten Kernes zuließ. Im Falle eines Wassergehaltes von $0,1 \%$ konnte sogar eine gleichmäßige Entfärbung des gesamten Agglomerates beobachtet werden (s. Anhang B.2). Auf Seite 29 wird eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten diskutiert.

4.6. QUALITATIVE DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Zunächst werden zwei in der Reaktionstechnik übliche Modelle vorgestellt, mit deren Hilfe versucht werden soll, die experimentellen Ergebnisse zu interpretieren und quantifizieren.

4.6.1. Das Asche-Kern-Modell (AKM)

Zur Beschreibung nicht-katalysierter Fluid / Feststoff - Reaktionen existiert das sog. Asche-Kern-Modell (AKM), das in [41] in Kugelkoordinaten beschrieben ist. Übertragen auf den vorliegenden Fall, wird davon ausgegangen, daß ein zylindrischer, nicht-poröser Feststoff B mit einem Fluid A zu einem festen und evtl. gasförmigen Produkt C und D wie folgt reagiert:



Dieses feste Produkt C bildet eine poröse Ascheschicht um den noch nicht umgesetzten Feststoffkern. Das, im Falle der Ozonung, gasförmige Edukt muß bei fortgeschrittener Reaktion durch diese Ascheschicht zu der Grenzschicht Asche/Kern diffundieren, wobei diese behinderte Diffusion mittels eines effektiven Diffusionskoeffizienten D_e beschrieben wird.

Es wird davon ausgegangen, daß dieser Porendiffusion eine Filmdiffusion vorangeht; dies ist der diffuse Stofftransport aus der konvektiv durchmischten Gasphase durch die, das Korn umgebende, laminare Fluidschicht an die äußere Kornoberfläche. Zu diesen beiden Diffusionsschritten, die jeweils als Teilwiderstände der Gesamtreaktion angesehen werden können, tritt desweiteren die eigentliche chemische Reaktion an der Oberfläche des nicht umgesetzten Feststoffkerns.

Ist einer dieser drei Teilschritte sehr viel langsamer als die beiden übrigen, so wird er zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion. Trifft dies auf die Filmdiffusion zu, so resultiert ein linearer Zusammenhang zwischen der Reaktionszeit und dem erzielten Umsatz, da stets nur soviel umgesetzt werden kann, wie gasförmiges Edukt durch den zeitlich und räumlich konstanten äußeren Oberflächenfilm nachgeliefert wird.

Ist die Oberflächenreaktion geschwindigkeitsbestimmend, so nimmt die Umsetzungsgeschwindigkeit mit zunehmender Reaktionszeit stetig ab, da die Oberfläche des nicht umgesetzten Feststoffkerns stetig schrumpft. Zu einem prinzipiell gleichen Ergebnis gelangt man, falls die Porendiffusion sehr langsam ist. In diesem Fall ist es der mit der Zeit anwachsende Diffusionsweg durch die Ascheschicht, welcher eine stete Verlangsamung der Umsetzung bedingt.

Eine mathematisch exakte Beschreibung des Umsatz-Zeit-Verhaltens dieser drei Grenzfälle ist durch Lösen der allgemeinen Stoffbilanzgleichung unter folgenden vereinfachenden Annahmen möglich:

1. Es liegen isotherme Verhältnisse vor
2. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Reaktionsfläche ist klein gegenüber der Porendiffusionsgeschwindigkeit des gasförmigen Eduktes
3. Die Oberflächenreaktion ist irreversibel und 1. Ordnung
4. Es findet keine Reaktion in der Ascheschicht statt
5. In der konvektiv durchmischten Gasphase ist die Konzentration des Eduktes zeitlich konstant

In Anhang B.4 ist der Lösungsweg für Zylinderkoordinaten ausführlich dargestellt. Es ergibt sich für den Fall der filmdiffusionskontrollierten Reaktion ($k_S \gg \beta$ und $k_S \cdot R_S \ll D_e$):

$$t = t_{fin} \cdot U \quad \text{mit} \quad t_{fin} = \frac{R_S \cdot \rho_{SD,A}}{2 \cdot \beta \cdot |v_B| \cdot M_B \cdot c_{A,F}} \quad (12)$$

Nach Gleichung (12) resultiert, wie bereits aus der qualitativen Betrachtung gefolgert wurde, ein lineares Umsatz-Zeit-Diagramm. Der Proportionalitätsfaktor t_{fin} ist dabei diejenige Reaktionszeit, die für eine vollständige Umsetzung benötigt wird. Für ein gegebenes Agglomerat aus Edukt B sind die Parameter Agglomeratdichte $\rho_{SD,A}$, Molmasse M_B und der stöchiometrische Koeffizient v_B konstant. t_{fin} nimmt dann mit steigendem Agglomeratradius R_S zu und mit steigender Konzentration des Eduktes A $c_{A,F}$ und steigendem Stoffübergangskoeffizienten β ab. Der effektive Diffusionskoeffizient D_e und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_S üben im Gültigkeitsbereich von Gleichung (12) keinen Einfluß auf t_{fin} aus.

Für den Fall der Porendiffusions-Kontrolle ($k_S \cdot R_S \gg D_e$ und $\beta \cdot R_S \gg D_e$) gilt:

$$t = t_{fin} \cdot [U + (1-U) \cdot \ln(1-U)] \quad \text{mit} \quad t_{fin} = \frac{R_S^2 \cdot \rho_{SD,A}}{4 \cdot D_e \cdot |v_B| \cdot M_B \cdot c_{A,F}} \quad (13)$$

In diesem Fall steigt die notwendige Reaktionszeit zur vollständigen Umsetzung mit dem Quadrat des Agglomeratradius. Der Stoffübergangskoeffizient besitzt nun keinen Einfluß mehr, wohl aber der effektive Diffusionskoeffizient.

Für den Fall der Geschwindigkeitskontrolle durch die Oberflächenreaktion ($k_S \ll \beta$ und $k_S \cdot R_S \ll D_e$) gilt schließlich :

$$t = t_{\text{fin}} \cdot \left[1 - (1-U)^{1/2} \right] \quad \text{mit} \quad t_{\text{fin}} = \frac{R_S \cdot \rho_{\text{SD,A}}}{|v_B| \cdot M_B \cdot k_S \cdot c_{A,F}} \quad (14)$$

Nun treffen die oben angeführten Annahmen nicht exakt auf die Modellexperimente zu, jedoch läßt sich für die Versuche mit vollständig beladenen Tonagglomeraten der Fall der filmdiffusionskontrollierten Reaktion bereits ausschließen, da keine der in Abbildung 4.3 dargestellten U-t-Kurven als Ursprungsgerade nach Gleichung (12) zu beschreiben ist. Im Falle der „unbeladenen“ Proben (Abbildung 4.5) liegt zwar ein nahezu lineares Umsatz-Zeit-Verhalten vor, jedoch ist die 2. Bedingung (Quasi-Stationarität) nicht erfüllt und damit keine Grundlage für Gleichung (12) gegeben. Dieser Fall wird daher auf Seite 34 gesondert behandelt.

4.6.2. Das „allgemeine Modell“

Zur Entscheidung zwischen den beiden übrigen Fällen bedient man sich einem etwas allgemeineren Modells als dem AKM. Dieses in der Literatur schlicht als „Allgemeines Modell“ bezeichnete, schließt den Fall ein, daß der nicht umgesetzte Feststoffkern ebenfalls porös ist, d. h. die Reaktion kann in einer breiten, nach innen wandernden Reaktionszone ablaufen und nicht mehr nur an der Oberfläche des nicht-porösen Feststoffkerns. Die Breite dieser Reaktionszone wird durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Reaktion und der Porendiffusion bestimmt.

Für den extremen Fall einer langsamen Reaktion oder einer schnellen Porendiffusion wird das ganze Korn zur Reaktionszone, da im ganzen Porensystem die gleiche Konzentration an gasförmigem Edukt vorliegt wie in der konvektiv durchmischten Gasphase. Dies ist eine Erklärung des Reaktionsverlaufs des Versuchs mit dem trockenen Schluffagglomerat, dessen Porendurchmesser im Bereich einiger μm liegen, so daß die intrapartikuläre Diffusion nicht behindert wird.

Im Falle einer sehr schnellen Reaktion wird schließlich die Reaktionszone sehr schmal und das gasförmige Edukt hat nicht die Möglichkeit in den porösen Feststoffkern einzudringen. Für eine kugelförmige Geometrie zeigte WEN [70], daß dann die Lösung der Stoffbilanzgleichung in jene des AKM's [41] übergeht. Das AKM stellt somit einen Sonderfall des „Allgemeinen Modells“ dar.

Um nun zu prüfen ob die in Abbildung 4.3 dargestellten Ergebnisse durch Gleichung (13) beschrieben werden können, wurde in Abbildung 4.6 der Term $U + (1-U) \cdot \ln(1-U)$ gegen t aufgetragen. Bei strenger Gültigkeit des AKM sollte sich eine Schar von Ursprungsgeraden ergeben mit der zum effektiven Diffusionskoeffizienten proportionalen Steigung m .

Tatsächlich resultiert aus dieser Auftragsform ein Linearisierungseffekt, der jedoch insofern unvollständig ist, als alle Datenpunkte auf etwas nach unten gekrümmten Kurven zu liegen kommen. Dies bedeutet, daß die Reaktionsfront stets langsamer voranschreitet, als nach dem AKM bzw. dem „allgemeinen Modell“ zu erwarten gewesen wäre. Desweiteren können beide Modelle nicht erklären warum bei Versuchen mit höheren Wassergehalten nur ein unvollständiger Endumsatz erreicht wird.

Es ist daher anzunehmen, daß die 4. Annahme (keine Reaktion in der Ascheschicht) nicht hinreichend erfüllt ist, d. h. das Ozon wird auf dem Wege zur Reaktionsfront verbraucht, was eine Verlangsamung oder gar ein Stillstand der Reaktionsfront bedingt.

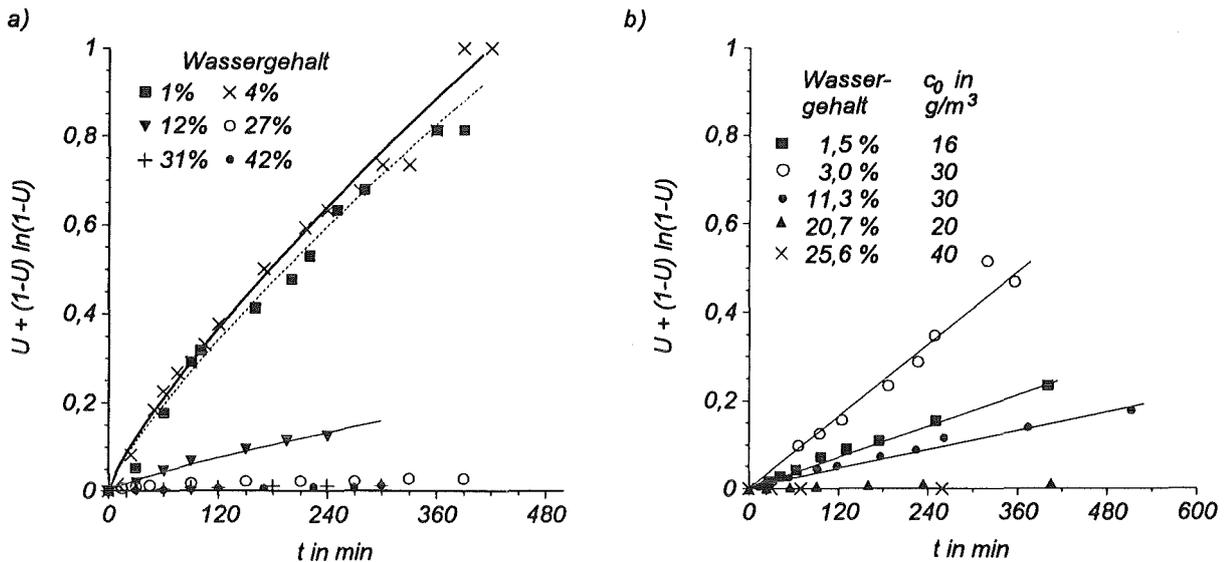


Abbildung 4.6 Umsatz-Zeit-Diagramme der Entfärbung von gefärbten Tonagglomeraten durch Ozon

Versuch einer Linearisierung anhand des Asche-Kern-Modells unter Annahme einer porediffusionskontrollierten Reaktion

a) $R_s = 0,50 - 0,75 \text{ cm}$; $c_0 = 1,3 - 1,9 \text{ g/m}^3$
 Farbstoff: Indigo und Indigotrisulfonat
 Beladung: $4,0 \text{ mg/g}$

b) $R_s = 2,25 \text{ cm}$; $c_0 = 16 - 40 \text{ g/m}^3$
 Farbstoff: Indigo; Beladung: $4,0 \text{ mg/g}$

Welche Reaktionen kommen hierfür in Frage ?

So können die Ozonungsprodukte des Indigos weiter oxidiert werden, bis entweder eine vollständige Mineralisierung eintritt oder Verbindungen, wie z. B. Isatin entstanden sind deren weitere Ozonoxidation kinetisch gehemmt ist. Dies kann aber nur zu einer Verlangsamung der Gesamtreaktion führen, nicht aber den unvollständigen Endumsatz erklären. Es muß sich daher desweiteren um eine katalytische Reaktion handeln die entweder an der trockenen Mineraloberfläche oder im Porenwasser der feuchten Probe abläuft.

Die Gesamtreaktion läßt sich somit interpretieren als heterogene Gas/Feststoff - Reaktion mit schrumpfendem Feststoffkern und einer Folgereaktion und einer katalytischen Reaktion in der Ascheschicht.

4.6.3. Das Porennutzungsgradkonzept

Für letztgenannte Reaktionen wird im Bereich der technischen Chemie das sogenannte Porennutzungsgradkonzept verwendet, das besagt, daß bei Vorliegen eines stationären Zustandes das Verhältnis von Porediffusionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion die Konzentrationsverteilung des gasförmigen Eduktes (entspr. Porennutzungsgrad η) im Katalysatorkorn festlegt [71]. Dieses Verhältnis wird für eine Reaktion n. Ordnung durch den dimensionslosen Thiele-Modul

$$\Phi = \sqrt{\frac{k_v R_s^2 c_{A,F}^{n-1}}{D_e}} \quad (15)$$

beschrieben. Für ein zylinderförmiges Katalysatorkorn berechnet sich der Porennutzungsgrad nach Gleichung (16)[41],[72]:

$$\eta = \frac{2}{\Phi} \cdot \frac{I_1(\Phi)}{I_0(\Phi)} \quad (16)$$

I_n ist dabei die modifizierte *Bessel*-Funktion n. Ordnung, deren Funktionswerte mittels *Microsoft Excel*[®] - Software direkt zugänglich sind.

Bei vergleichsweise schneller Porendiffusion, wie im Falle der trockenen Tonagglomerate, kann das Ozon in das gesamte Agglomerat eindringen und eine vollständige Entfärbung bewirken. Durch Zugabe von Wasser wird die Porendiffusion derart behindert, daß der „Porennutzungsgrad des Katalysators“ kleiner 1 wird - es resultiert eine unvollständige Entfärbung.

4.7. QUANTITATIVE AUSWERTUNG UND DISKUSSION

4.7.1. Berechnung von effektiven Diffusionskoeffizienten nach dem Asche-Kern-Modell

Im Folgenden wird nun versucht werden, anhand der in Abbildung 4.6 dargestellten, linearisierten Umsatz-Zeit -Diagramme, effektive Diffusionskoeffizienten zu berechnen, die dann mit bekannten Werten aus der Bodenkunde verglichen werden können. Dabei werden nur diejenigen Versuche berücksichtigt, bei denen ein vollständiger Umsatz erreicht wurde und die Voraussetzungen des AKM wenigstens annähernd erfüllt sind.

Ausgehend davon, daß der katalytische Ozonzerfall bei kleineren Umsätzen einen geringeren Einfluß ausübt, wurden nur die Meßpunkte mit $U + (1-U) \cdot \ln(1-U) < 0,4$ einer linearen Regression unterzogen. Die resultierenden Korrelationskoeffizienten r^2 sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Mit den Geradensteigungen ($= t_{fin}^{-1}$) lassen sich mit einer modifizierten Form der Gleichung (13) die gewünschten Diffusionskoeffizienten berechnen :

$$D_e = \frac{\rho_{SD,A} \cdot R_s^2 \cdot X}{4 \cdot |v_B| \cdot M_B \cdot c_0 \cdot t_{fin}} \quad (17)$$

Der Quotient aus der Scheindichte des Agglomerates $\rho_{SD,A}$ und der Molmasse des festen Reaktionspartners M_B entspricht einer reziproken, molaren Konzentration. Im Falle des mit Indigo angefärbten Tones nimmt aber das Mineral nicht an der Reaktion teil und bewirkt lediglich eine Verdünnung dieser Konzentration. Daher wurde in Gleichung (17) die Indigo-beladung X miteinbezogen. Ferner wurde $c_{A,F}$ durch die Ozonkonzentration c_0 ersetzt.

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse für die in Frage kommenden Versuche aufgeführt - sie bewegen sich für Wassergehalte zwischen 0,5 - 4,0 % in einem Bereich von $0,9$ bis $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Tabelle 4.1 Nach Gleichung (17) berechnete effektive Diffusionskoeffizienten

WG in %	R_s in cm	t^* in min	D_e in $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	r^2
0,5	2,25	1385	$6,2 \pm 0,9$	0,958
0,6	2,25	1199	$4,8 \pm 0,8$	0,974
0,8	2,25	987	$5,8 \pm 0,7$	0,984
1,0	0,75	408	$4,7 \pm 0,5$	0,960
1,5	2,25	1725	$0,90 \pm 0,02$	0,995
3,0	2,25	698	$1,20 \pm 0,03$	0,994
4,0	0,70	326	$4,8 \pm 0,2$	0,984

$$\rho_{SD,A} = 1,33 \text{ g/cm}^3 \quad M_B = 262 \text{ g/mol} \quad v_B = 0,8 \quad X = 0,004$$

Diese Werte können nun verglichen werden, mit einer in der Katalysatortechnik und in der Bodenkunde üblichen Abschätzung von D_e [32], [73]. Für die effektive (Fick'sche-) Diffusion in Mittel- und Grobporen ($d > 0,4 \mu\text{m}$), deren Durchmesser ein Vielfaches der mittleren freien

Weglänge des Gases betragen, berechnet sich D_e mit Hilfe der Agglomeratporosität ϵ_A und dem Labyrinthfaktor L_f wie folgt:

$$D_e = \frac{D \cdot \epsilon_A}{L_f} \quad (18)$$

Nach Tabelle B.1.1 beträgt ϵ_A des trockenen Agglomerates 0,42, der Diffusionskoeffizient der freien Diffusion von CO_2 in Sauerstoff beträgt $0,139 \text{ cm}^2/\text{s}$ [74]. Den Labyrinthfaktor kann man nach BUCKINGHAM mit folgender empirischen Gleichung berechnen [75]:

$$\frac{\epsilon}{L_f} = \epsilon^n \quad (19)$$

Für Böden fand er $n \approx 2$, für Kaolinit wird $n = 3$ und für Glimmer $n = 10,8$ berichtet [76]. Mit $n = 3$ ergibt sich aus Gleichung (18) und (19) ein geschätzter effektiver Diffusionskoeffizient von $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der experimentell ermittelten Werte, was für eine prinzipielle Richtigkeit der Annahmen des AKM (porendiffusionskontrollierte Reaktion) spricht.

Der Minderbefund kann damit erklärt werden, daß der formabhängige Exponent n in Gl. (19) für den verwendeten Ton zu gering angesetzt wurde. Wahrscheinlich findet jedoch ein wesentlicher Anteil des Stofftransports in den Makroporen ($d = 40 - 400 \text{ nm}$) der Tonagglomerate durch *Knudsen*-Diffusion statt, für die allgemein D_e zwischen 10^{-4} und $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ angenommen werden kann [73]. Da die Mesoporen ($d = 2 - 40 \text{ nm}$) bereits bei einem Wassergehalt von 2,5 % [77], bzw. einer relativen Luftfeuchte von 95 %, vollständig mit Wasser gefüllt sind, wird ihr Anteil am Stofftransport als vernachlässigbar eingestuft.

4.7.2. Diffusionskoeffizienten in Proben mit höheren Wassergehalten

Für höhere Wassergehalte ist die Verwendung von Gleichung (17) nicht mehr zulässig, was aus folgender Überlegung hervorgeht: Bei einem geringen Endumsatz wirkt sich eine Vergrößerung des Agglomeratradius R_s kaum mehr auf den maximal zurückgelegten Weg der Reaktionsfront aus. t_{fin} ist damit keine Funktion mehr des Radius. In Gleichung (17) geht der Radius jedoch quadratisch in den effektiven Diffusionskoeffizienten ein, so daß stets zu große Werte für D_e resultieren würden.

Nun kann man jedoch mit Hilfe des Porennutzungsgradkonzepts eine Aussage über die Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten vom Wassergehalt treffen. Es wurde dazu versucht die in Abbildung 4.3 dargestellten Ergebnisse durch eine Funktion vom Typ der Gleichung (16) zu beschreiben.

Der Porennutzungsgrad η , als Maß für die Eindringtiefe eines Eduktes in ein poröses Katalysatorkorn, wurde dabei U_{fin} gleichgesetzt. An Stelle des Thiele-Moduls Φ wurde ein Parameter ϕ gewählt, der sich aus dem Agglomeratradius R_s (in cm) und dem prozentualen Wassergehalt WG nach folgender, den Ergebnissen angepassten Gleichung berechnet:

$$\phi = \frac{1}{1575} \cdot R_s \cdot WG^3 \quad (20)$$

Dieser Parameter ist, wie gefordert, proportional zum Agglomeratradius R_s , so daß dieser beim Gleichsetzen von Gleichung (20) und (15) eliminiert wird:

$$\frac{1}{2,5 \cdot 10^6} \cdot WG^6 = \frac{k_v c_{A,F}^{n-1}}{D_e} \quad (21)$$

Nimmt man nun an, daß der katalytische Zerfall in der Ascheschicht nach einer Reaktion 1. Ordnung verläuft, so erklärt sich damit die experimentell gefundene Unabhängigkeit des Endumsatzes von der Ozonkonzentration. Dies ist insofern zu verstehen, als daß durch eine

Vergrößerung der Ozonkonzentration der diffusive Antransport und die katalytische Abreaktion des Ozons in gleichem Maße beschleunigt werden.

Geht man weiterhin davon aus, daß die volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_V proportional zum Wassergehalt, und damit dem Reaktionsvolumen wächst, resultiert für den experimentell untersuchten Bereich:

$$D_e \propto \frac{1}{WG^3} \quad (22)$$

Diese Gleichung spiegelt die starke Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Wassergehalt wider. Die Befeuchtung bewirkt eine Verringerung des am Stofftransport beteiligten Porenraums und der Porosität ε_A . Nach Gleichung (18) und (19) wäre zu erwarten, daß D_e umgekehrt proportional zur 3. Potenz des Wassergehalts abnimmt. Unterstellt man eine geringfügige Quellung des Kaolinitis und damit eine mit zunehmendem Wassergehalt übermäßig stark zurückgehende Porosität, so kann Gleichung (22) als durchaus realistisch angesehen werden. Wird z. B. von $WG = 10\%$ der Wassergehalt um den Faktor 4 erhöht, so verringert sich D_e um den Faktor 10^3 . Dann liegt man im Größenordnungsbereich von $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, was bei vollständiger Befüllung des Porenraums mit Wasser, unter Berücksichtigung von Gleichung (18), auch zu erwarten ist.

4.7.3. Diffusion in ein unbeladenes Tonagglomerat

Zur quantitativen Beschreibung der Diffusion in ein unbeladenes Kaolinitagglomerat kann das AKM nicht herangezogen werden, da die grundlegende Voraussetzung der Quasi-Stationarität nicht mehr erfüllt ist. In diesem Fall kann man auf die allgemeine Stoffbilanzgleichung zurückgreifen, die sich bei Vernachlässigung des Konvektions- und Reaktionsterms auf das 2. Fick'sche Gesetz in Zylinderkoordinaten (instationärer Fall) reduzieren läßt:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{R_K} = D_e \left(\frac{\partial^2 c}{\partial R_K^2} + \frac{1}{R_K} \frac{\partial c}{\partial R_K} \right)_t \quad (23)$$

Mit der dimensionslosen Ortskoordinate $R^* (=R_K/R_S)$ und der dimensionslosen Konzentration $c^* (=c/c_0)$, ergibt sich daraus folgender Ausdruck:

$$\left(\frac{\partial c^*}{\partial t} \right)_{R^*} = \frac{D_e}{R_S^2} \left(\frac{\partial^2 c^*}{\partial R^{*2}} + \frac{1}{R^*} \frac{\partial c^*}{\partial R^*} \right)_t \quad (24)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung wurde eine rechnergestützte, numerische Boden-zu-Boden-Rechnung durchgeführt unter Verwendung von *Microsoft Excel*[®] - Software. Dazu wurden die Differentiale in Gleichung (24) durch Differenzenquotienten ersetzt:

$$\left(\frac{c_{2,1}^* - c_{2,0}^*}{t_1 - t_0} \right)_{R_2^*} = \frac{D_e}{R_S^2} \left(\frac{c_3^* - 2c_2^* + c_1^*}{(R_2^* - R_1^*)^2} + \frac{1}{R_2^*} \cdot \frac{c_3^* - c_1^*}{R_3^* - R_1^*} \right)_{t=1} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Randbedingungen:} \\ \text{für } R^*=1: c^*=1; \\ \text{für } t=0 \text{ und } R^*<1: c^*=0 \end{array} \right. \quad (25)$$

Löst man Gleichung (25) nach $c_{2,1}^*$ auf, kann man für den Ort R_2^* , und nachfolgend für alle weiteren Orte, die Konzentration nach Ablauf des Zeitintervalls t_1-t_0 berechnen. In Abbildung 4.7 sind die sich daraus ergebenden Konzentrationsprofile für verschiedene Radien R^* in zeitlicher Abhängigkeit dargestellt⁶.

⁶ Die gleichen Ergebnisse finden sich auch in [78]

Man kann diesem Bild entnehmen wie z. B. eine „Ozonfront“ in ein poröses, unbeladenes Tonagglomerat wandert. Es fällt auf, daß die Ozonkonzentration an einem bestimmten Ort innerhalb des Agglomerats nicht sprungartig, sondern über einen längeren Zeitraum ansteigt. Daher ist die Beobachtung zu welchem Zeitpunkt, bzw. ab welcher Konzentration c^* , die

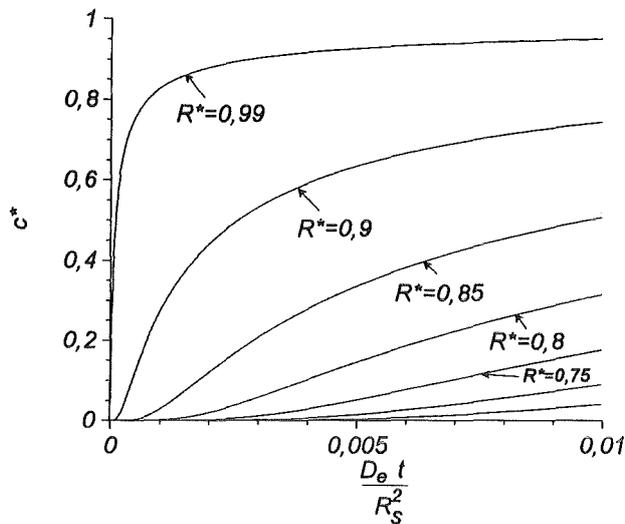


Abbildung 4.7 Numerische Lösung des 2. Fick'schen Gesetz in Zylinderkoordinaten (instationärer Fall)
Zeitlicher Konzentrationsverlauf an verschiedenen Orten R^* innerhalb eines porösen Zylinders mit dem Radius R_S

Entfärbung des inneren Indikatorflecks beginnt, rein subjektiv.

Setzt man $c^* = \text{const.}$ und $R_S = 2,25 \text{ cm}$, so kann man für verschiedene D_e Umsatz-Zeit-Diagramme ableiten die in ihrer Form alle der in Abbildung 4.5 dargestellten, durchgezogenen Kurve entsprechen⁷. Wird willkürlich $c^* = 0,2$ gewählt, ergibt sich, daß mit $D_e = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ die Lage der Meßpunkte sinnvoll beschrieben werden kann. Dieser Diffusionskoeffizient liegt im Größenordnungsbereich der aus den Versuchen mit vollständig beladenen Agglomeraten erhaltenen Ergebnisse. Es wird somit deutlich, daß das 2. Fick'sche Gesetz zur halb-quantitativen Beschreibung der Versuchsergebnisse ausreicht. Eine genaue Quantifizierung von D_e ist nach dieser Methode grundsätzlich nicht möglich.

4.8. MODELLEXPERIMENTE MIT AGGLOMERATEN AUS KONTAMINIERTEM BODENFEINKORN

4.8.1. Versuchsdurchführung

Um die Übertragbarkeit der oben beschriebenen Ergebnisse auf real kontaminierte Bodenproben zu überprüfen, wurden die bisherigen Versuche so modifiziert, daß der Kaolinit durch Bodenfeinkorn ($d_p < 20 \mu\text{m}$) ersetzt wurde. Dieses Feinkorn wurde durch Naßsiegung aus dem im folgenden Kapitel näher charakterisierten Karlsruher Gaswerksboden gewonnen. Beim Trocknen der präparierten Agglomerate bildeten sich größere Schrumpfrisse, die offensichtlich durch einen hohen Anteil an quellfähigen Tonmineralien (z. B. Illit, Montmorillonit) bedingt waren. Derartige Risse stellen zwar einen bevorzugten Transportweg für das Ozon dar, waren jedoch für eine Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen nicht erwünscht. Daher wurde dem Bodenfeinkorn in etwa die gleiche Menge an Kaolinit untergemischt. Somit konnte bei Probe 1 und 3 eine Rißbildung vollständig vermieden werden; bei Probe 2 zeigten sich kleinere Risse.

Die luftgetrockneten Agglomerate wurden anschließend in der Reaktionskammer⁸ für 48 Stunden einer Ozonatmosphäre von $4,7 \text{ g/m}^3$ ausgesetzt. Es bildete sich in allen Fällen eine

⁷Für die Korrelation der experimentellen Ergebnisse war es notwendig eine Totzeit von 6 min zum Befüllen der Reaktionskammer mit Ozon anzunehmen. Nur so kann eine entsprechend gekrümmte Kurve, wie sie das 2. Fick'sche Gesetz verlangt, mit der Lage der Meßpunkte in Einklang gebracht werden. Dies zeigt, daß der verwendete Versuchsaufbau für derartig kurze Versuchszeiten nicht geeignet ist.

⁸Die Ozonung von Probe 1 mit dem Radius $R_S = 4,5 \text{ cm}$ wurde in einem Exsikkator durchgeführt

Reaktionsfront aus, die sich durch eine visuell leicht wahrnehmbare Entfärbung des äußeren Randbereichs zu erkennen gab. Im Falle der Probe 2 war diese Reaktionsfront aufgrund der Schrumpfrisse nicht sehr scharf abgegrenzt

Nach Versuchsende wurden die Proben entnommen und eines der beiden Trägergläser mittels eines Spatels abgesprengt. Nun konnte mit Hilfe eines Skalpells das Agglomerat in 3 verschiedene Schalen separiert werden. Die Dicke der Schalen wurde so gewählt, daß der entfärbte Randbereich, der noch nicht entfärbte, direkt hinter der Reaktionsfront liegende Bereich und der Kernbereich für chemisch-analytische Untersuchungsmethoden zugänglich waren. Aufgrund der geringen Probenmengen von 600-1000 mg wurden der gelöste organische Kohlenstoff (*dissolved organic carbon*, DOC) und der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) des wäßrigen Extrakts, sowie der Gehalt an polyzyklischen Aromaten im Toluol-Extrakt bestimmt. Dazu wurde jeweils die Hälfte des separierten Feinkorns mit dem entsprechenden Lösungsmittel für 3 Stunden im Ultraschallbad extrahiert. Die Extraktions- und Bestimmungsmethoden für DOC, CSB und PAK sind in Anhang A.1.2 und A.1.3 näher erläutert.

4.8.2. Ergebnisse

In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse der DOC und CSB - Bestimmung aufgeführt. Die beiden Meßgrößen wurden jeweils auf die Bodeneinwaage bezogen. Desweiteren ist das Verhältnis von CSB und DOC, als Maß für den Oxidationsgrad der wasserextrahierbaren Verbindungen, aufgelistet. Bei Probe 1 und 3 sind für $R^* < 0,8$, d. h. nicht entfärbte Bereiche der Agglomerate, keine signifikanten Unterschiede im Vergleich mit dem unbehandelten Ausgangsmaterial zu erkennen. Dies deutet darauf hin, daß diese Bereiche noch nicht mit Ozon in Kontakt kamen. Bei der leicht rißigen Probe 2 ist für $0,5 < R^* < 0,8$ der $DOC_{spez.}$ und der

Tabelle 4.2 $DOC_{spez.}$ und $CSB_{spez.}$ an verschiedenen Stellen innerhalb dreier Preßlinge aus hochkontaminiertem Bodenfeinkorn vor und nach Ozoneinwirkung

Probe Nr.	R^*	$DOC_{spez.}$ in g/kg	$CSB_{spez.}$ in g/kg	$\frac{CSB}{DOC}$
unbehandelt	-	1,2	3,8	3,25
1	0,0-0,7	0,7	2,5	3,44
	0,7-0,85	1,0	3,3	3,31
	0,85-1,0	8,8	26,6	3,00
2	0,0-0,5	0,9	3,2	3,44
	0,5-0,8	2,3	6,6	2,88
	0,8-1,0	9,9	28,8	2,92
3	0,0-0,5	0,9	2,9	3,33
	0,8-1,0	11,1	32,6	2,94

$CSB_{spez.}$ bereits um rund den Faktor 2 größer als der Startwert. Am extremsten sind die Verhältnisse jedoch in den entfärbten Randbereichen ($R^* > 0,8$): Sowohl $DOC_{spez.}$ als auch $CSB_{spez.}$ sind um rund den Faktor 10 auf 10 g/kg bzw. 30 g/kg angestiegen. Das $\frac{CSB}{DOC}$ - Verhältnis dagegen verringerte sich von durchschnittlich 3,4 auf 2,9.

Derartige Ergebnisse werden in Abschnitt 6.7.1 mit der Bildung von kleineren, höher oxidierten und hydrophileren Ozonungsprodukten erklärt. Insofern kann der lokale $DOC_{spez.}$ und $CSB_{spez.}$ als Indikator für die Eindringtiefe des Ozons in die untersuchten Agglomerate benutzt werden.

Neben diesen summarischen Meßgrößen ermöglicht die Einzelstoffanalytik der polyzyklischen Aromaten eine differenziertere Betrachtungsweise. In Abbildung 4.8 sind für die Proben 1-3 die lokalen PAK-Gehalte im Vergleich mit dem unbehandelten Ausgangsmaterial dargestellt. Auf der rechten Ordinate ist dabei jeweils der Umsatz der einzelnen Verbindungen in den entfärbten Randbereichen aufgetragen.

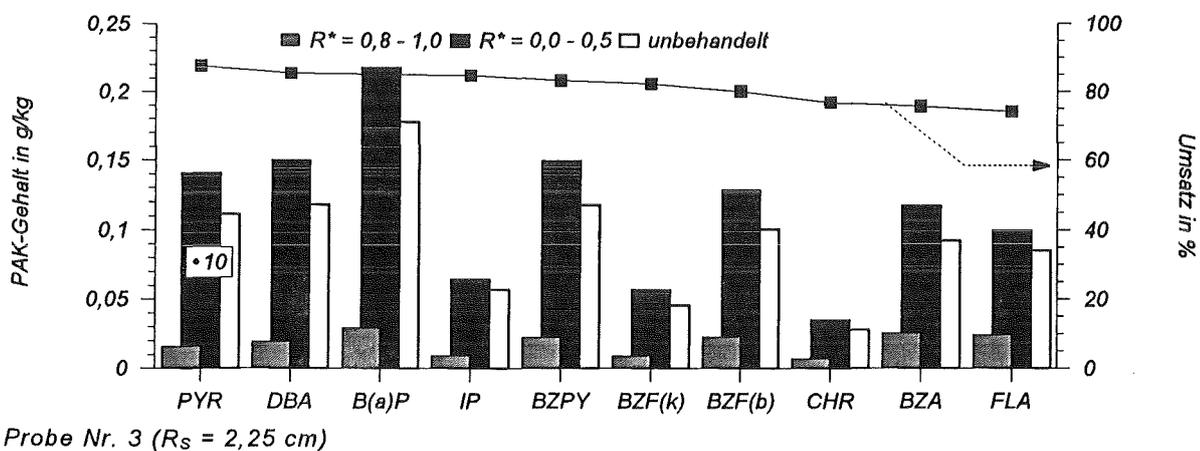
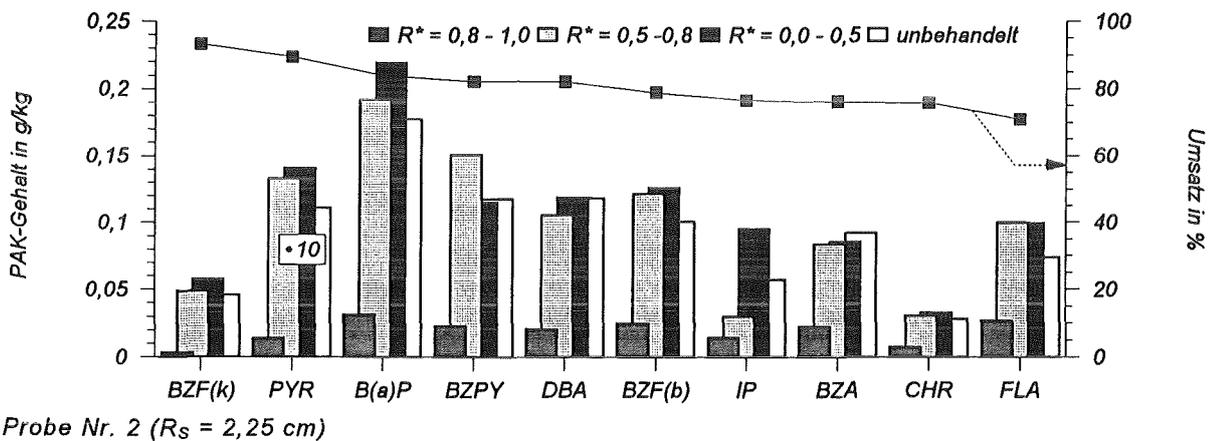
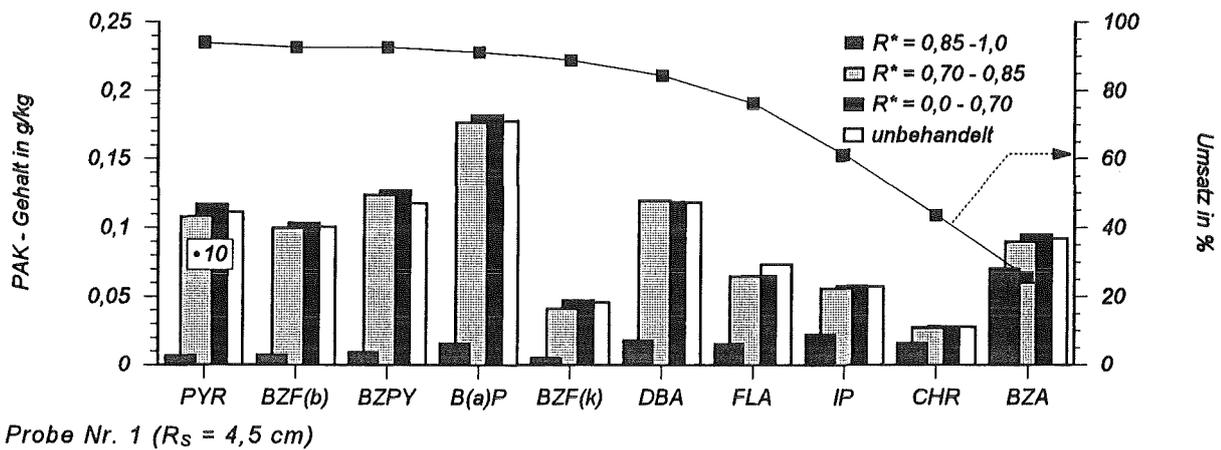


Abbildung 4.8 Lokale PAK-Gehalte vor und nach Ozonwirkung innerhalb dreier lufttrockener Preßlingen aus hochkontaminiertem Bodenfeinkorn ($d_p < 20 \mu\text{m}$)

Aus diesen Diagrammen lassen sich folgende Ergebnisse entnehmen: In den inneren, noch nicht entfärbten Bereiche der Agglomerate hat offensichtlich noch keine PAK-Oxidation stattgefunden, was im Einklang mit den Ergebnissen der DOC und CSB - Bestimmung steht. Im Gegensatz dazu konnte jedoch bei Probe 2 für $0,5 < R^* < 0,8$ kein Unterschied zum Kernbereich ($R^* < 0,5$) beobachtet werden.

In den entfärbten Randbereichen sind die Gehalte fast aller PAK um 71 bis 94 % zurückgegangen. Lediglich bei Probe 1 wurden Indenopyren, Chrysen und Benz(a)anthracen nur zu 62, 44 bzw. 25 % umgesetzt. Um beurteilen zu können ob die aufgetretenen, zum Teil großen

Unterschiede im PAK-Umsatz auf Reaktivitätsunterschiede zurückzuführen sind, wurde zunächst die Reproduzierbarkeit der Extraktions- und Analysenmethode überprüft.

Aus den Meßergebnissen der nahezu identischen Proben aus den inneren Agglomeratbereichen und dem Ausgangsmaterial wurde für FLA, CHR und B(a)P eine relative Standardabweichung σ_{rel} von $< 10 \%$ berechnet. Für PYR, BZF(b), BZF(k), BZPY, DBA, BZA gilt $\sigma_{rel} < 13 \%$ und lediglich IP mit $\sigma_{rel} = 32 \%$ muß als schlecht quantifizierbar eingestuft werden. Unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung ergibt sich für einen Umsatz von 80% eine relative Standardabweichung von 6% (Bei $U = 50 \%$ beträgt $\sigma_{rel} = 26 \%$, s. Anhang B.4).

Danach können auch bei Probe 2 und 3 die beobachteten Unterschiede beim Umsetzungsgrad nicht alleine durch Meßfehler bedingt sein. Ebenso fällt auf, daß FLA, CHR und BZA stets unterdurchschnittlich schnell reagierten; Pyren und Benzo(a)pyren dagegen stets überdurchschnittlich.

4.8.3. Diskussion

Im folgenden werden nun zwei Modelle vorgestellt, mit deren Hilfe versucht wird die experimentellen Ergebnisse zu erklären. Dabei gilt es zu klären, warum in den entfärbten Randbereichen keine vollständige Umsetzung der PAK stattgefunden hat und wodurch die Unterschiede im Stoffumsatz hervorgerufen werden.

Zum einen wäre es denkbar, daß die Reaktionsfront nicht sehr scharf abgegrenzt ist und eher eine breite Reaktionszone vorliegt, wie sie durch das auf Seite 29 vorgestellten „allgemeinen Modell“ beschrieben wird. Somit wäre der gemessene Umsatz ein gemittelter Wert über die Dicke des entfärbten Randbereichs. Da die Breite der Reaktionszone vom Verhältnis der Porendiffusionsgeschwindigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit abhängt, kann diese für jede Verbindung eine andere Dimension haben, d. h. reaktionsträgere Verbindungen reichern sich im entfärbten Randbereich an. Damit können Unterschiede des Umsatzes in der äußeren Schale erklärt werden.

Gegen diese Modellvorstellung spricht, daß rein visuell eine scharfe Reaktionsfront zu erkennen war und desweiteren der Extrakt des mittleren Ringes keine signifikanten Unterschiede zum unbehandelten Bodenfeinkorn aufweist.

Eine weitere mögliche Erklärung wäre, daß ein einziger effektiver Diffusionskoeffizient den Stofftransport in dem im Bodenfeinkorn vorliegenden Porengrößenspektrum nicht ausreichend wiedergibt. Hier bietet sich ein sogenanntes „doppeltes“ Diffusionsmodell an [79].

Dabei geht man davon aus, daß neben einem Netz von Transportporen (Makroporen) eine Vielzahl von Meso- und Mikroporen existieren in denen ein nicht zu vernachlässigender Anteil an Schadstoffen gebunden ist. Aufgrund der Kapillarkondensation sind diese Poren im luftgetrockneten Zustand größtenteils mit Wasser gefüllt⁹. Für den extremen Fall, daß die chemische Reaktion sehr viel schneller als die Makroporendiffusion und diese wiederum sehr viel schneller als die Mesoporendiffusion verläuft, ergäbe sich folgendes makroskopisches Bild:

Eine scharfe Reaktionsfront wandert in das Innere des Agglomerats. In den zurückbleibenden, entfärbten Randbereichen befinden sich in deren Mesoporensystem noch Restkontaminationen, deren weiterer Umsatz von der Ozondiffusion in diese Mesoporen bestimmt wird. Unter Umständen ist die Diffusionsgeschwindigkeit so gering, daß der katalytische Ozonzerfall ein vollständiges Eindringen in die Poren verhindert. In diesem Fall wäre der weitere Schadstoffumsatz von der Diffusion dieser Stoffe aus den Mesoporen abhängig. Unter der Annahme, daß die stoffliche Zusammensetzung der Kontamination im gesamten Porensystem konstant ist,

⁹ Nach *Kelvin* sind die Mikroporen ab einer relativen Luftfeuchtigkeit (r.F.) von 60% , die Mesoporen ab r.F. $\geq 97 \%$ vollständig mit Wasser gefüllt.

würde nach dieser Modellvorstellung ein einheitlicher Schadstoffumsatz in den entfärbten Randbereichen resultieren.

Wie in der weiteren Arbeit noch diskutiert wird, ist die Annahme der konstanten Zusammensetzung nicht gerechtfertigt, weshalb dem „doppelten“ Diffusionsmodell Vorrang gegeben wird.

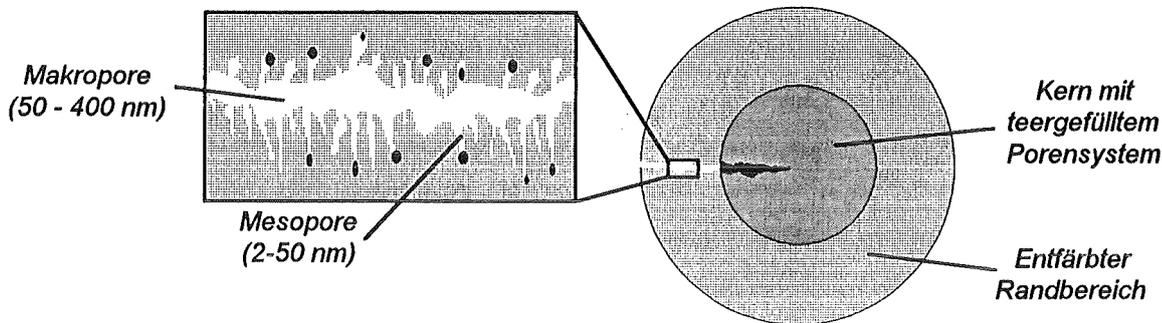


Abbildung 4.9 „Doppeltes“ Diffusionsmodell zur Erklärung der unvollständigen Schadstoffumsetzung in den Randbereichen teerkontaminierter Tonagglomerate

4.9. RÉSUMÉ

In den Modellexperimenten konnte gezeigt werden, daß unter ungünstigen Randbedingungen (geringe Porendurchmesser, hohe Wassergehalte, lange Diffusionswege) der katalytische Ozonzerfall in der Wasserphase eine vollständige Entfärbung von Tonagglomeraten erheblich behindern oder gar verhindern kann. Das Umsatz-Zeit-Verhalten ließ sich stets als poren-diffusionskontrollierte „Asche-Kern-Reaktion“ mit katalytischem Ozonzerfall in der Ascheschicht beschreiben. Dieser Tatsache wurde durch die Anwendung zweier Modelle Rechnung getragen, die die Extremfälle „vollständige Entfärbung“ und „stagnierende Reaktionsfront“ zumindest halb-quantitativ beschreiben.

Geht man von der Gültigkeit der Modellvorstellungen aus, läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Parameter t_{fin} und U_{fin} der Einfluß auf den gesamten Reaktionsverlauf vorhersagen. Eine Temperaturerhöhung wird, wie gewünscht, $t_{fin} = f(D_e(T))$ etwas verkürzen. $U_{fin} = f(D_e, k_v)$ wird aber ebenfalls geringer, da die Geschwindigkeit des katalytischen Zerfalls einer größeren Temperaturabhängigkeit unterliegt als die Porendiffusion. Danach könnten bei unterschiedlichen Temperaturen U-t-Diagramme resultieren wie sie in Abbildung 4.10 dargestellt sind. Für $0 \leq t < t'$ wäre es günstiger bei erhöhten Temperaturen zu arbeiten, wogegen für $t > t'$ eine möglichst niedrige Temperatur vorteilhaft wäre.

Für $T = \text{const.}$ ist t_{fin} vom Quadrat des Agglomeratradius, dem effektiven Diffusionskoeffizienten ($= f(WG)$) und der Ozonkonzentration, als direkt beeinflussbaren Größen, abhängig. U_{fin} kann nur über R_s und WG gesteuert werden. Daraus ist zu schließen, daß Tonagglomerate möglichst in zerkleinerter, getrockneter Form mit hohen Ozonkonzentrationen zu behandeln sind. Dabei gilt die Einschränkung, daß für Wassergehalte unter dem durch

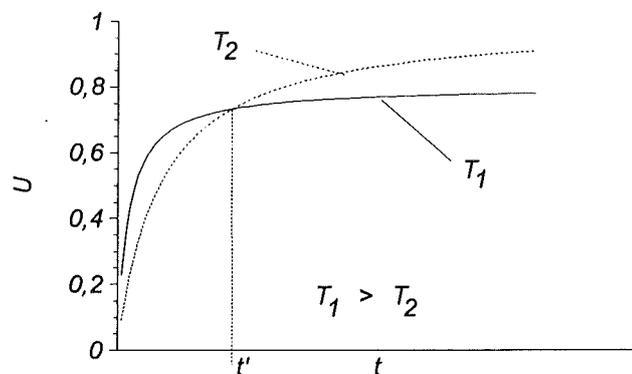


Abbildung 4.10 Hypothetische U-t-Diagramme bei unterschiedlichen Temperaturen

Lufttrocknung erreichbaren Wert, der katalytische Ozonzerfall an der *trockenen* Mineraloberfläche in dem Maße zunimmt, wie sich die katalytisch aktive, trockene Oberfläche durch Austrocknen der Meso- und Mikroporen vergrößert [23]. Wie die Versuche mit kontaminierten Agglomeraten zeigten, sind jedoch im lufttrockenen Zustand die Mikro- und Mesoporen offensichtlich nicht durch das Ozon zu erreichen.

Die Ozonbehandlung einer Suspension des Bodenfeinkorns ist daher als Alternative anzusehen. Der Nachteil, daß nun sämtliche Poren mit Wasser gefüllt sind, kann eventuell dadurch aufgewogen werden, daß die Partikeln weitgehend desagglomeriert vorliegen und die Diffusionswege kurz sind. Im Kapitel 7 wird diesen Punkten nachgegangen.

5. CHARAKTERISIERUNG DES VERSUCHSBODENS

Die in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Ozonungsversuche wurden mit „realen“, kontaminierten Bodenproben durchgeführt, um die Ergebnisse von SEIDEL [2] auf eine technische Umsetzbarkeit zu prüfen. Dazu wurden Bodenproben im Umfang von 100 kg von den ehemaligen Gaswerksstandorten in Karlsruhe-Oststadt und Rastatt (Baden-Württemberg) verwendet. Beide Großproben wurden im Zuge von Erkundungs- bzw. Sanierungsmaßnahmen aus den dabei anfallenden Halden entnommen, so daß keine sichere Angaben über die Entnahmetiefe sowie die genauen Entnahmeorte auf den Betriebsgeländen vorhanden sind.

Für die Mehrzahl aller Versuche wurde mit der Karlsruher Probe gearbeitet, weshalb in diesen Fällen auf eine gesonderte Kennzeichnung verzichtet wird. Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden parallel zu laufenden Ozonungsversuchen gewonnen, so daß sich daraus ergebende Konsequenzen nicht immer in der Art der Versuchsdurchführung widerspiegeln.

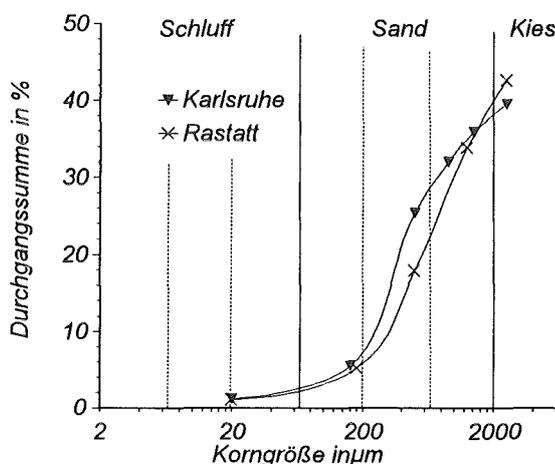


Abbildung 5.1 Körnungs-Summenkurven der bei den Ozonungsversuchen verwendeten Bodenproben verschiedener, ehemaliger Gaswerksstandorte

5.1. KÖRNUNG UND WASSERKAPAZITÄT¹⁰

Eine der wichtigsten Bodencharakteristika, die Korngrößenverteilung, ist für beide Proben in Abbildung 5.1 dargestellt. Mit einem Anteil an Kies ($d_p = 2 - 63 \text{ mm}$) von jeweils über 55 % und einem Anteil an Sand ($d_p = 0,063 - 2 \text{ mm}$) von etwa 40 % sind beide Bodenproben als stark kiesige Sande (S g4, nach DIN 4220) zu bezeichnen. Eine derartige Textur ist typisch für die Grundwasserleiter des Oberrheingebiets [45]. Der geringe Anteil an Ton ($d_p < 2 \mu m$) und Schluff ($d_p = 2 - 63 \mu m$) spiegelt sich in der geringen Wasserkapazität WK von 13 % wider¹¹.

5.2. SCHADSTOFFGEHALT UND VERTEILUNG

Ein weiterer wichtiger Parameter, speziell dieser Bodenproben, ist der Gehalt sowie die örtliche Verteilung der Schadstoffe - insbesondere der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK).

Beide Proben zeichneten sich durch eine schwarze Farbe und einen intensiven Teergeruch aus, was auf hohe PAK-Gehalte schließen ließ. In einem Teil der Rastatter Probe war zudem bereits mit bloßem Auge eine flüssige Teerphase zu erkennen, die sich am Boden des Probenbehältnisses ansammelte.

Diese Beobachtungen konnten durch chemisch-analytische Untersuchungen bestätigt werden. In Abbildung 5.2 sind die Ergebnisse der PAK-Quantifizierung für einzelne,

¹⁰ Unter der Wasserkapazität versteht man in der Bodenkunde denjenigen Wassergehalt (hier in Gew.-%) einer gestörten Bodenprobe, bei dem bei weiterer Beaufschlagung mit Wasser spontan Flüssigkeit in Richtung der Schwerkraft austritt [32].

¹¹ Hierbei handelt es sich um einen Wert, der unter der Annahme berechnet wurde, daß die Wasserkapazität des Kiesanteils einen vernachlässigbaren Anteil hat. Die Messung erfolgte mit einer auf 2,5 mm gesiebten Probe deren Wasserkapazität zu 33 % ermittelt wurde.

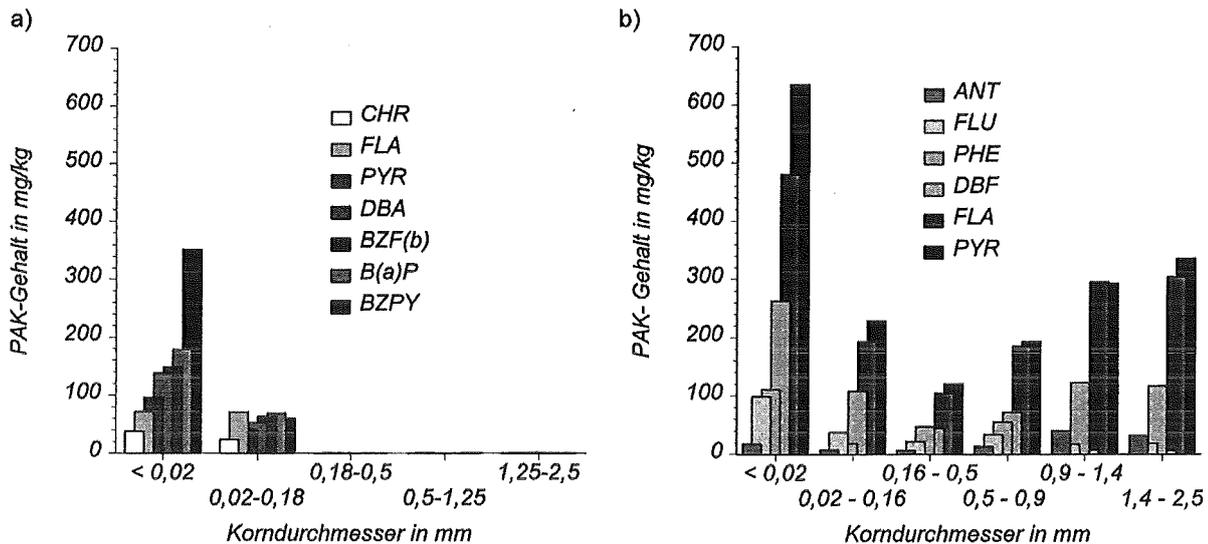


Abbildung 5.2 Schadstoffverteilung in Stichproben vom Boden der ehemaligen Gaswerksstandorte in Rastatt (a) und Karlsruhe (b)

durch Naßsiegung gewonnene Kornklassen dargestellt, wobei sich deutliche Unterschiede in der Schadstoffverteilung in den untersuchten Proben zeigten.

Für die Rastatter Probe ergab sich das bekannte Bild, daß neben der flüssigen Teerphase der Großteil der Schadstoffe an die oberflächen- und humusreiche Ton- und Schlufffraktion gebunden ist. Für die Kornklasse mit $d_p < 20 \mu\text{m}$ ergibt sich für die Summe der quantifizierten PAK ein Wert von 1.100 mg/kg. Für $d_p = 20 - 180 \mu\text{m}$ beträgt dieser Wert 420 mg/kg und für $d_p > 180 \mu\text{m}$ liegt der PAK-Gehalt bereits deutlich unter dem in Tabelle 1.1 aufgeführten Prüfwert P-P von 10 mg/kg.

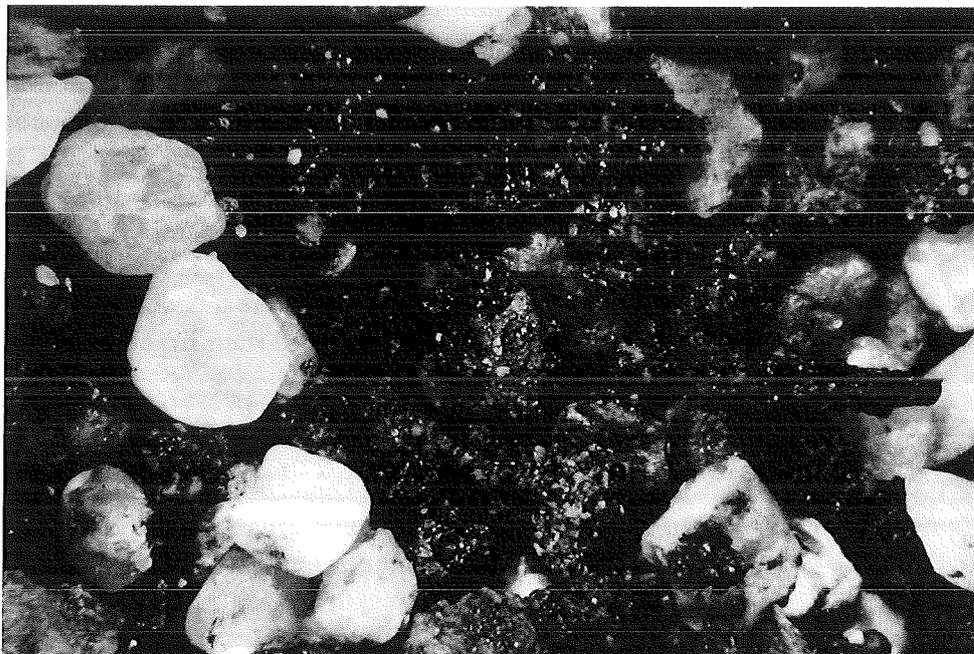


Abbildung 5.3 Naßgesiebte Bodenprobe vom Gelände des ehemaligen Gaswerks Ost der Stadt Karlsruhe, Kornklasse $d_p = 1,4-2,5 \text{ mm}$, Maßstab 8:1

Dies bedeutet, daß 79 % des bodengebundenen Schadstoffinventars in der Kornklasse mit $d_p < 180 \mu\text{m}$ lokalisiert sind, die ihrerseits einen Anteil von nur 5 % am Gesamtboden ausmacht. Diesen Sachverhalt machen sich die in 1.3.4 erwähnten Bodenwaschverfahren zu Nütze, bei

denen lediglich das hochkontaminierte Feinkorn von den Sand- und Kiesfraktionen getrennt wird.

Bei der Karlsruher Probe ergab sich ein völlig anderes Bild. Zunächst wurde auch hier mit 1.600 mg/kg die höchste Schadstoffbelastung in der Kornfraktion $d_p < 20 \mu\text{m}$ angetroffen. Bis zu einer Korngröße von 500 μm nimmt die Beladung dann rasch ab, steigt aber bis in die Grobsandfraktion wieder auf 820 mg/kg an. Damit ergibt sich für die Fraktion $d_p < 160 \mu\text{m}$ ein Anteil am Gesamtschadstoffinventar von nur 22 %. Da keine flüssige Teerphase vorlag, war es interessant die PAK-Bindungsform im Bodengrobkorn näher zu untersuchen.

An dem gesiebten Boden konnten mittels einer Stereolupe folgende Beobachtungen gemacht werden (s. Abbildung 5.3): Neben hellen Gesteinskörnern sind dunkle Partikeln zu erkennen, bei denen es sich offensichtlich um Bodenfeinkorn handelt, welches durch eine schwarze Masse zu größeren Konglomeraten verkittet ist. Diese Konglomerate wurden in allen Kornfraktionen größer 160 μm gefunden. Desweiteren ist ein dunkler, länglicher Partikel zu erkennen, der sich bei stereoskopischer Betrachtung als Holzsplitter zu erkennen gibt. Derartige Streustoffe sind auch häufig mit der erwähnten schwarzen Masse und darin eingeschlossenem Feinkorn überzogen.

5.2.1. Nähere Charakterisierung der Konglomerate

Es wurde zunächst versucht innerhalb der verschiedenen Kornklassen die hellen und dunklen Partikeln zu separieren, um den Ort der Kontamination enger einzugrenzen. Bei der Grobsandfraktion gelang die Trennung durch einfaches Sortieren mittels einer Pinzette. Mit einem Teil der aussortierten Konglomerate wurde eine Dichtebestimmung durchgeführt, wobei sich $\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$ ergab. Dieser Wert ist nur $0,3 \text{ g/cm}^3$ kleiner als die Dichte von Quarzsand, was jedoch ausreichte, um in der Mittel- und Feinsandfraktion mittels dem in Anhang A.1 beschriebenen Aufstromsortierer helle Sandpartikeln von schwarzen Konglomeraten zu trennen.

Die beiden Kornsorten wurden anschließend mit Toluol im Ultraschallbad extrahiert, wobei sich zeigte, daß sich die schwarze Substanz innerhalb 10 Minuten vollständig auflöste und das darin eingeschlossene, helle Feinkorn zurückblieb. Aus dieser Beobachtung wurde gefolgert, daß es sich bei dieser schwarzen Masse um Teerpech handeln könnte, welches infolge der Alterung aus der zunächst flüssigen Teerphase ausschied. In diesem Zusammenhang wird berichtet [46], daß ein Teertropfen in einer wässrigen Phase bereits nach 3 Tagen von einer stabilen Haut umgeben wird, deren Bildung vermutlich durch eine lokale Abreicherung an schmelzpunktserniedrigenden, niedrig kondensierten Aromaten bedingt ist. Bei entsprechend langer Lagerung könnte danach diese feste Phase anwachsen bis der flüssige Kern schließlich völlig erstarrt. Die im Folgenden aufgeführten Ergebnisse sollen diese Hypothese bekräftigen.

Tabelle 5.1 Schadstoffgehalte in einzelnen, im Aufstromsortierer getrennten Kornsorten

d_p in μm	PAK - Beladung in mg/kg	
	spez. schwere Kornsorte	spez. leichte Kornsorte
160 - 355	7	960
355 - 500	300	2100
500 - 600	5	880
1400 - 2500	60	1600

Zunächst sind in Tabelle 5.1 die Ergebnisse der PAK-Quantifizierung aufgeführt. Für $d_p = 1,4 - 2,5 \text{ mm}$ ergab für die Konglomerate eine Beladung von 1.600 mg/kg, für die hellen Gesteinskörner lediglich 60 mg/kg. Derartig große Beladungsunterschiede wurden auch in den anderen untersuchten Kornklassen gefunden. Die für die spez. schwerere Kornsorte beobachteten großen Schwankungen der Beladung werden sicherlich durch einzelne Pech-Anhaftungen, wie sie auch auf Abbildung 5.3 zu erkennen sind,

hervorgerufen. Ebenso ist die Beladung der Konglomerate von dem Verhältnis Pech/Sand abhängig und entsprechend über einen weiten Bereich variabel.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Konglomerate ergab einen Wert von $0,19 \text{ m}^2/\text{g}$, was darauf hindeutet, daß diese pechartige Masse nur gering porös ist und keine Ähnlichkeit mit Koks- oder Rußpartikeln aufweist, welche häufig als Schadstoffträger identifiziert wurden [19], [47]. Auch die beginnende Erweichung der schwarzen Masse im Temperaturbereich von $150\text{-}175 \text{ }^\circ\text{C}$ weist auf Pech-Ähnlichkeit hin. Für Steinkohlenteer-Normalpech wird ein Erweichungspunkt von $68 \text{ }^\circ\text{C}$ berichtet [48].

Bei dem Versuch ein einzelnes Konglomerat zu zermörsern, ergab sich, daß bereits bei geringer mechanischer Beanspruchung die Konglomerate zerbrechen und der dabei anfallende schwarze Abrieb durch einfache Siebung von dem befreiten Bodenkorn abgetrennt werden kann. Dies stellt in Aussicht, daß bereits durch eine geeignete mechanische Vorbehandlung, z. B. in einer Strahlmühle, ein großer Anteil des Schadstoffinventars in konzentrierter Form abgetrennt werden kann. Ein derartiges Verfahren (*Turbo Dry*) wird z.B. für die Regeneration von Gießereisanden angewendet [49].

Daraufhin wurde mit einem einzelnen Konglomerat ein in Anhang A.2 näher beschriebener Druckversuch durchgeführt, um Informationen über die mechanischen Eigenschaften zu gewinnen. Dem in Abbildung 5.4 dargestellten Belastungsdiagramm ist zu entnehmen, daß mit einer Druckspannung von 550 N/mm^2 eine 36 %ige Verformung möglich war. Bei einer größeren Verformung kommt es zum Bruch des größten eingeschlossenen Bodenpartikels. Dies läßt vermuten, daß ab einer gewissen Verformung das Druckspannungsverhalten des eingeschlossenen Bodenpartikels gemessen wurde und nicht jenes des umgebenden Pechs.

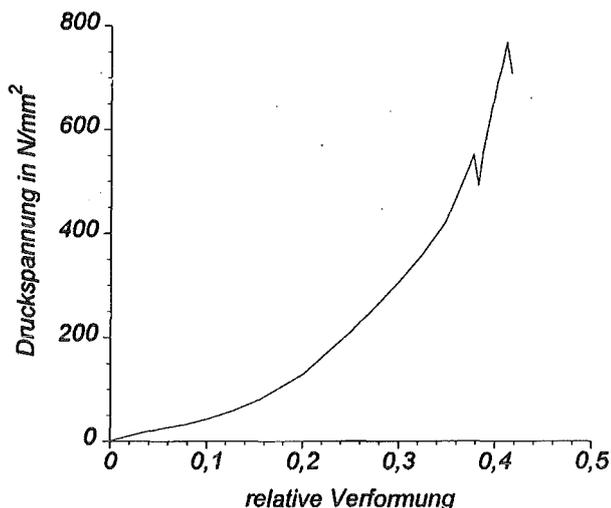


Abbildung 5.4 Belastungsdiagramm eines Pech/Sand-Konglomerats

Aus dem anfänglich geringen Verformungswiderstand läßt sich auf ein plastisches Verhalten des Pechs schließen. Dies bestätigte sich bei näherer Betrachtung des beanspruchten Partikels – es waren keinerlei Bruchkanten innerhalb der verformten Kittmasse zu erkennen.

Für eine Vorbehandlung in einer Strahlmühle würde dies bedeuten, daß erst nach einer energieintensiven Kaltversprödung der Konglomerate eine Trennung der Bestandteile zu erwarten ist.

5.3. KOHLENSTOFFGEHALT

Als Maß für den Kontaminationsgrad und für eine Schätzung des Ozonbedarfs ist schließlich der Gehalt an organischem Kohlenstoff eine wichtige Meßgröße. Wie Tabelle 5.2 zu entnehmen, ist auch der TOC der einzelnen Kornfraktionen stark unterschiedlich. So wurde in der Rastatter Probe für $d_p < 20 \mu\text{m}$ ein Kohlenstoffgehalt von rund 13 Gew.-%, im Grobsand nur 0,2 Gew.-% gemessen. Auch für die Karlsruher Probe bestätigte sich, daß der TOC einen ähnlichen Gang wie die Schadstoffverteilung aufweist. Dies ist insofern verständlich, da

einerseits die Kontamination mit höhermolekularen Teerbestandteilen einen wesentlichen Beitrag zum TOC liefert und andererseits die natürlicherweise vorhandenen Huminstoffe als PAK-Adsorber wirken.

Mit einer der Korngrößenverteilung entsprechenden Gewichtung berechnet sich für die Karlsruher Probe aus den in Tabelle 5.2 aufgeführten Werte in der Kornklasse $d_p < 2,5$ mm ein TOC von 22,4 g/kg. Dies kommt dem direkt gemessenen Wert von 20,3 g/kg ausreichend nahe.

Der Gehalt an anorganischem bzw. carbonatischem Kohlenstoff ist maßgeblich für die Pufferkapazität des Bodens. In der Karlsruher Probe wurde ein IC von 3,1 g/kg und ein pH-Wert von 8,1 gemessen.

Tabelle 5.2 Gehalt an organisch und anorganisch gebundenem Kohlenstoff in verschiedenen Kornklassen der untersuchten Proben

<i>Rastatter Probe</i>				<i>Karlsruher Probe</i>			
d_p in mm	Massenanteil am Gesamt- boden	TOC in g/kg	IC in g/kg	d_p in mm	Massenanteil am Gesamt- boden	TOC in g/kg	IC in g/kg
< 2,5	43 %	9,9	0,5	< 2,5	40 %	20,3	3,1
1,25 - 2,5	8,8 %	2,0	0,1	1,4 - 2,5	3,7 %	33,9	0,9
0,5 - 1,25	15,9 %	0,4	0,1	0,9 - 1,4	4,0 %	35,4	0,4
0,18 - 0,5	12,7 %	4,6	0,2	0,5 - 0,9	6,6 %	19,5	0,9
0,02 - 0,18	4,1 %	41,1	4,6	0,16 - 0,5	20,2 %	15,0	2,9
< 0,02	1,1 %	132	0,8	0,02 - 0,16	4,3 %	24,8	10,1
				< 0,02	1,2 %	75,2	14,7

6. OZONUNG VON GASWERKSBODEN IN FESTSTOFF-MISCHERN

Das Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Versuche ist es, den Einfluß der chemischen und verfahrenstechnischen Randbedingungen auf die Effektivität der Schadstoffeliminierung in real kontaminiertem Boden bei der Ozonbehandlung in einer halbertechnischen Anlage aufzuzeigen. Dabei gilt es die, die Kinetik des Stoffumsatzes hauptsächlich bestimmenden Vorgänge und Mechanismen, zu identifizieren und zu quantifizieren. Bei diesen Betrachtungen, die als Grundlagen für ein „scale-up“ angesehen werden können, wird die Minimierung der erforderlichen Reaktionszeit, des Ozonverbrauchs sowie der Grad der Schadstoffeliminierung in den Vordergrund gestellt.

Mit der in 2.2 beschriebenen Technikumsanlage sollte ebenso ein effektives Instrument zur Behandlung größerer Bodenmengen geschaffen werden, um die Auswirkungen der Ozonung auf die Bodeneigenschaften eingehend untersuchen zu können.

6.1. VERSUCHSPLAN

In den Tabellen 6.1 und 6.2 sind die Versuchsbedingungen der im Trommelmischer-Reaktor (TM 1-6) und dem Betonmischer-Reaktor durchgeführten Versuche (BM 1-6) im direkten Vergleich aufgelistet.

Bedingt durch den experimentellen Aufwand, der sich bei Versuchen in dieser Größenordnung ergibt, und die große Zahl denkbarer Einflußgrößen (Wassergehalt und Textur des Bodens, Ozonkonzentration, Druck, Temperatur, Mischzeit, Gasverweilzeit), war es nicht möglich, eine deckende, systematische Optimierung durchzuführen, was jedoch nach den zum Teil vorliegenden Ergebnissen von SEIDEL [2] auch nicht notwendig erschien.

Daher wurden von Versuch zu Versuch zum Teil mehrere Parameter geändert, um einen möglichst großen Überblick über verschiedene Arten der Reaktionsführung zu erlangen.

Im einzelnen wurde bei den Versuchen TM 1-3 der Wassergehalt zwischen 5 und 15 % variiert und durch die Versuche TM 4 und 5 sollte der Einfluß einer Dolomitzugabe getestet werden. Versuch TM 6 zeichnet sich durch einen Wechsel von Druckluft zu technischem Sauerstoff zur Ozonerzeugung und eine höhere Reaktorumdrehungsgeschwindigkeit aus. Gleichzeitig sollte durch eine große Gasverweilzeit der Grad der Ozonausnutzung erhöht werden.

Tabelle 6.1 Versuchsbedingungen der im Trommelmischer-Reaktor (TM) durchgeführten Bodenozonungsversuche

Versuch Nr.	TM 1	TM 2	TM 3	TM 4	TM 5	TM 6
m_{Boden} in kg	20	30	30	25 ^{a)}	25	25
V_R in l	13,3	20	20	16,7	16,7	16,7
d_P in mm	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
WG_0 in %	5,6	10,0	15,0	10,0	10,0	8,1
ω in $U \cdot \text{min}^{-1}$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	5
\dot{v} in m^3/h	1,1	1,0	0,8	1,0	0,8-1,0	0,08-0,13
τ in min	3,3	3,6	4,5	3,6	3,6-4,5	28 - 45
c_0 in g/m^3	15-18	16-17	24	20	15-22	17 - 45
t in h	48	39	50	67	99	290
O_2 -Quelle	Druckluft				Sauerstoff 2.5	

^{a)} + 3 kg Dolomit

Tabelle 6.2 Versuchsbedingungen der im Betonmischer-Reaktor (BM) durchgeführten Boden-ozonierungsversuche

Versuch Nr.	BM 1	BM 2	BM 3	BM 4	BM 5	BM 6
m_{Boden} in kg	27,9 ^{a)}	20 ^{b)}	25	14,4 ^{c)}	23,1	23,1
V_R in l	18,6	13,3	16,7	9,6	15,4	15,4
d_p in mm	< 40	< 40	< 2,5	0,1- 2,5 ^{c)}	< 40	< 40
WG ₀ in %	8,9	15,0	6,0	10,0	2,5	2,5
ω in U·min ⁻¹	10	10	variabel	10	10	10
\dot{v} in m ³ /h	0,8	0,8	0,8	0,2	1,0	1,0
τ in min	11	11	11	44	9,9	9,9
c_0 in g/m ³	70	65	10 - 70	13	50	0
t in h	26,7	18	37,2	158	21,3	25,5
O ₂ -Quelle	Sauerstoff 2.5					Druckluft

a) + 280 g Calcit b) unbelasteter Boden c) Durch 3fache Wäsche weitgehend von Feinkorn befreit

Sämtliche weiteren Versuche wurden im Betonmischer-Reaktor durchgeführt, der sowohl eine wesentlich bessere Handhabung des Bodens, als auch eine effektivere Makrodurchmischung gewährleistete.

Mit Versuch BM 1 war es möglich die Reaktorumdrehungsgeschwindigkeit weiter zu steigern und mit der für den Ozoneur maximal erreichbaren Ozonkonzentration zu arbeiten. Es wurde ferner versucht sämtliche Randbedingungen konstant zu halten, um eine quantitative Beschreibung der Kinetik der Schadstoffumsetzung zu ermöglichen.

Die Versuche BM 2 und BM 3 wurden in Hinblick auf Pflanzungsversuche mit unbelastetem Referenzboden bzw. auf 2,5 mm gesiebten Gaswerksboden durchgeführt. Weiterhin wurde bei Versuch BM 3 der Einfluß der Ozonkonzentration, der Ozonverweilzeit und der Reaktorumdrehungsgeschwindigkeit untersucht.

Bei Versuch BM 4 wurde der verwendete gesiebte Boden zusätzlich noch gewaschen, um den Einfluß einer mechanischen Vorbehandlung beurteilen zu können. Die Versuche BM 5 und BM 6 dienen zur Erzeugung größerer Mengen an Abgaskondensat um flüchtige Bestandteile im ozonbehandelten (BM 5) und unbehandelten Boden (BM 6) zu identifizieren.

6.2. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Versuchsdurchführung sah im allgemeinen so aus, daß der meist feuchte Boden entweder direkt oder nach mechanischer Vorbehandlung (Sieben, Waschen) in den Reaktor eingewogen und eventuell durch Zugabe von Leitungswasser auf einen höheren Wassergehalt eingestellt wurde. Nach Verschließen des Reaktordeckels wurde der Boden dann unter stetem Mischen über 1 bis 12 Tage mit ozonhaltigem Gas beaufschlagt.

Zu unterschiedlichen Zeitpunkten wurde der Versuch unterbrochen und, wie in Anhang 1.3 beschrieben, Feststoffproben im Umfang von 100 g gezogen. 20 - 30 g der Proben wurden einer Soxhlet-Extraktion mit unpolaren Lösungsmitteln (Aceton/n-Hexan, Toluol) unterzogen und in diesem Extrakt mittels HPLC die PAK getrennt und quantifiziert.

Weitere 10 g der Probe wurden wässrig eluiert und summarische, wasserchemische Meßgrößen im Eluat bestimmt.

Während des Versuchs wurde wechselweise für jeweils 20 Minuten die Ozonkonzentration am Reaktoreingang c_0 und dem Reaktorausgang c registriert. Da sich die Schwankungen der erzeugten Ozonkonzentrationen im Bereich von mehreren Stunden abspielten, war es möglich, zwischen den einzelnen Schaltzeiten die jeweils nicht gemessene Ozonkonzentration durch Extrapolation zu ermitteln.

6.3. AUSWERTUNG DER ROHDATEN UND ERGEBNISÜBERSICHT

Um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten, sind die Ergebnisse der vier umfangreichsten Versuche auf den Seiten 48 - 51 zusammenfassend graphisch dargestellt. Die Beschreibung und Diskussion erfolgt in den jeweiligen Unterkapiteln.

Die a-Teilabbildungen der Darstellungen enthalten jeweils die Meßdaten der Ozonbestimmung in Zu- und Abgas sowie den daraus berechneten Ozonumsatz.

Aus dem Konzentrationsabfall $c_0 - c$, dem Volumenstrom \dot{v} und der eingewogenen Bodentrockenmasse m_{Boden} berechnet sich nach Gleichung (26) die spezifische Ozonverbrauchsgeschwindigkeit \dot{m}_{Oz} , welche jeweils in den b-Teilabbildungen im zeitlichen Verlauf dargestellt ist. \dot{m}_{Oz} stellt eine geeignete Größe zum Vergleich der unterschiedlichen Versuche dar, wobei jedoch die Abhängigkeit von c_0 beachtet werden muß.

$$\dot{m}_{\text{Oz}} = \frac{c_0 - c}{m_{\text{Boden}}} \cdot \dot{v} = \frac{c_0 \cdot \dot{v}}{m_{\text{Boden}}} \cdot U_{\text{Oz}} \quad (26)$$

Wie in Anhang B.3.1 eingehend beschrieben, ergibt sich bei der Berechnung von \dot{m}_{Oz} aus der Fortpflanzung der Einzelmeßfehler ein mittlerer Fehler von 13 %, der überwiegend durch die Schwankungsbreite des Volumenstroms bedingt ist. Mit diesem Fehler ist ebenso der spez. Ozonverbrauch m_{Oz} behaftet, der sich nach Gleichung (27) aus der Summe der in den Zeitintervallen Δt verbrauchten Ozonmengen berechnet:

$$m_{\text{Oz}}(t) = \int \dot{m}_{\text{Oz}} dt \approx \sum \dot{m}_{\text{Oz}} \cdot \Delta t \quad (27)$$

m_{Oz} ist in den Abbildungen jeweils auf der rechten Ordinate aufgetragen. Dividiert man m_{Oz} durch den anfänglichen Gehalt an organischem Bodenkohlenstoff TOC_0 , erhält man den Kohlenstoff-spezifischen Ozonverbrauch $m_{\text{Oz,C-spez.}}$, der ein geeignetes Maß für den Vergleich unterschiedlich gesiebter Böden darstellt.

Die b - Teilabbildungen beinhalten ferner den Wassergehalt der gezogenen Bodenproben, um einen Einfluß auf die Ozonverbrauchsgeschwindigkeit beurteilen zu können (Abschnitt 6.3.1).

Die Schadstoffelimination im Verlauf der Ozonbehandlung ist in den Teilabbildungen c in Form von Umsatz-Zeit-Diagrammen dargestellt. Diese haben den Vorteil, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit der einzelnen PAK, die in stark unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen vorliegen, direkt miteinander verglichen werden können. Die anfänglichen Konzentrationen sind in Tabelle B.1.2 aufgeführt. Als Quotient zweier fehlerbehafteter Größen ist der mittlere Fehler bei der Umsatzbestimmung eine Funktion desselben. In Anhang B.3.2 ist eine graphische Darstellung dieses Sachverhalts zu finden.

In den d-Teilabbildungen sind schließlich wasserchemische Meßgrößen des Bodeneluats gegen die Versuchsdauer aufgetragen.

Im einzelnen sind dies der pH-Wert, der auf die Bodeneinwaage bezogene Gehalt an gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen $\text{DOC}_{\text{spez.}}$, der chemische Sauerstoffbedarf $\text{CSB}_{\text{spez.}}$ und der spektrale Absorptionskoeffizient bei 436 nm $\alpha_{436\text{nm}}$. Ferner die daraus abgeleiteten Größen CSB/DOC und spezifischer Extinktionskoeffizient $\epsilon_{436\text{nm}}$.

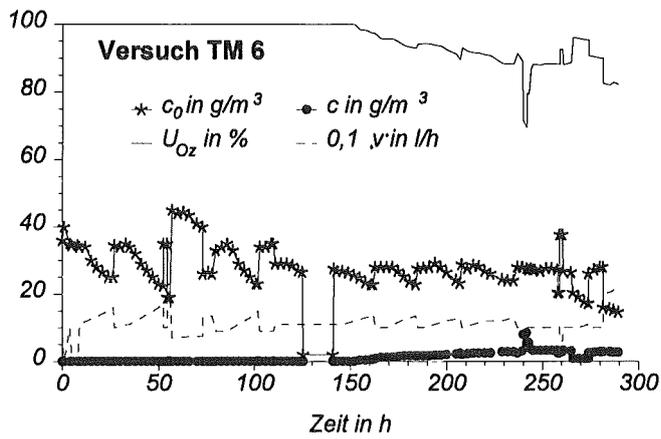


Abbildung 6.1.a Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration im Reaktorzu- und Abgas sowie der daraus resultierende Ozonumsatz (Versuch TM 6: $\omega = 5 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$, Reaktorfüllung: 25 kg Gaswerksboden, $d_p < 40 \text{ mm}$, $\text{TOC}_0 = 8,1 \text{ g/kg}$)

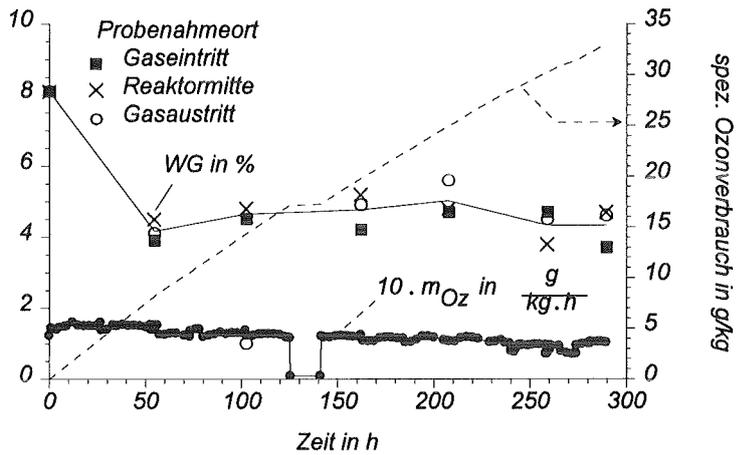


Abbildung 6.1.b Spez. Ozonverbrauchsgeschwindigkeit, spez. Ozonverbrauch und Wassergehalt der Reaktorfüllung ($\text{WK}_0 = 13 \%$)

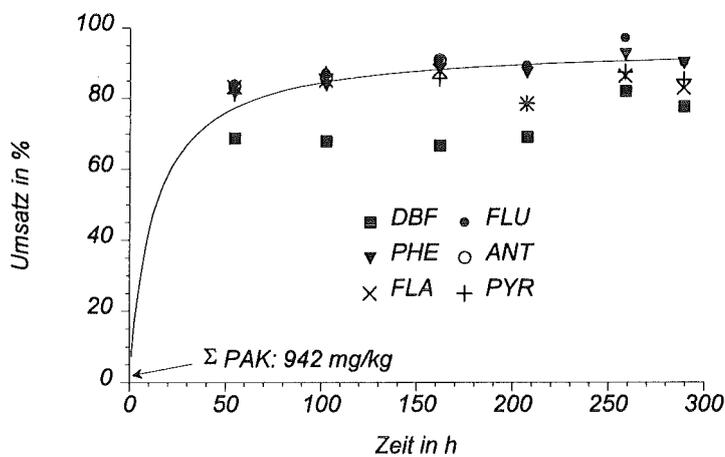


Abbildung 6.1.c Umsatz-Zeit-Diagramm der Eliminierung einzelner PAK ($m_{Oz,C\text{-spez.}}(290 \text{ h}) = 4,1 \text{ g/g}$)

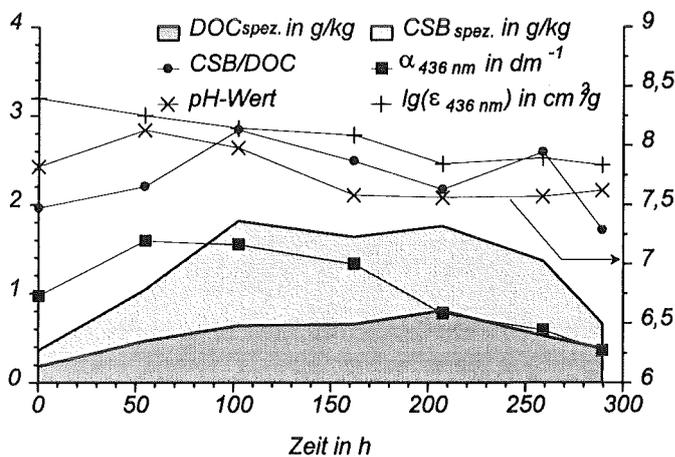


Abbildung 6.1.d Zeitliche Veränderung des wässrigen Bodeneeluats

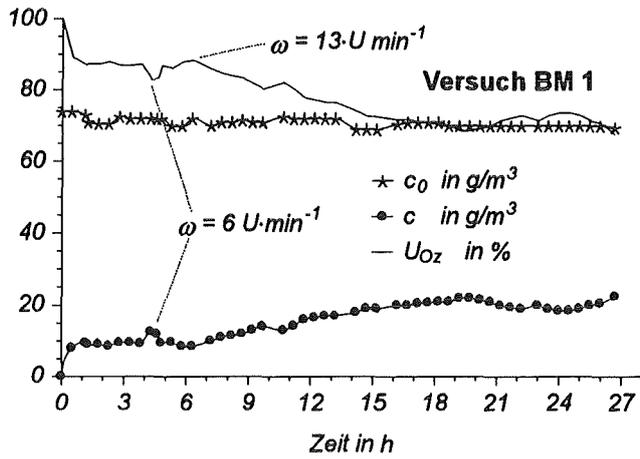
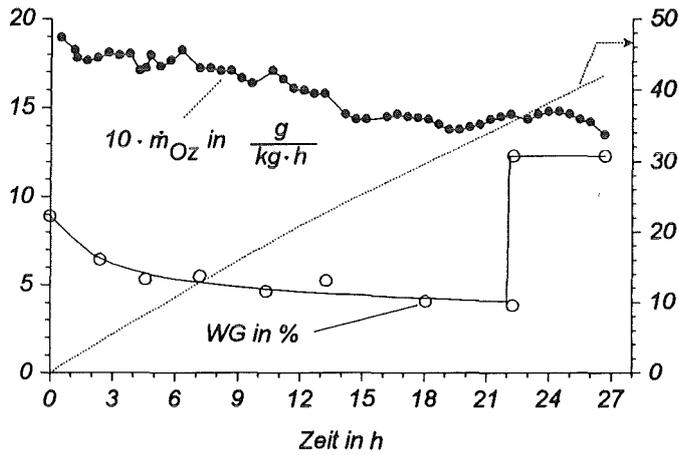


Abbildung 6.2.a Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration im Reaktorzu- und Abgas sowie der daraus resultierende Ozonumsatz

(Versuch BM 1: $\omega = 10 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$, $\dot{v} = 0,8 \text{ m}^3/\text{h}$, Reaktorfüllung: 27,9 kg Gaswerksboden, $d_P < 40 \text{ mm}$, $\text{TOC}_0 = 8,1 \text{ g/kg}$)



spez. Ozonverbrauch in g/kg

Abbildung 6.2.b Spez. Ozonverbrauchsgeschwindigkeit, spez. Ozonverbrauch und Wassergehalt der Reaktorfüllung

($\text{WK}_0 = 13 \%$)

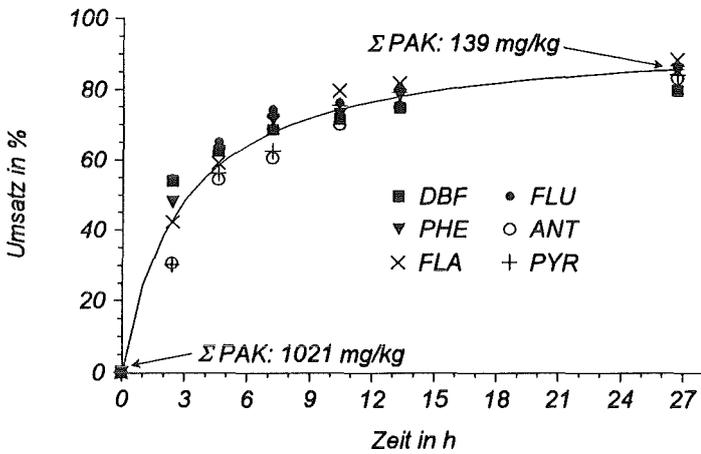


Abbildung 6.2.c Umsatz-Zeit-Diagramm der Eliminierung einzelner PAK

$m_{\text{Oz,C-spez.}}(26,7 \text{ h}) = 5,2 \text{ g/g}$

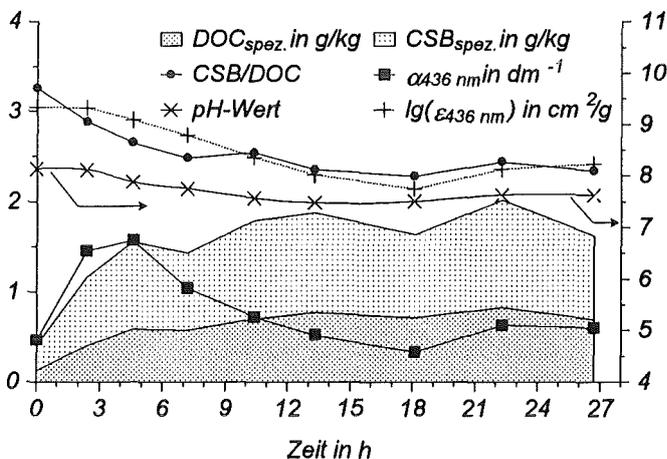


Abbildung 6.2.d Zeitliche Veränderung des wäßrigen Bodenuats

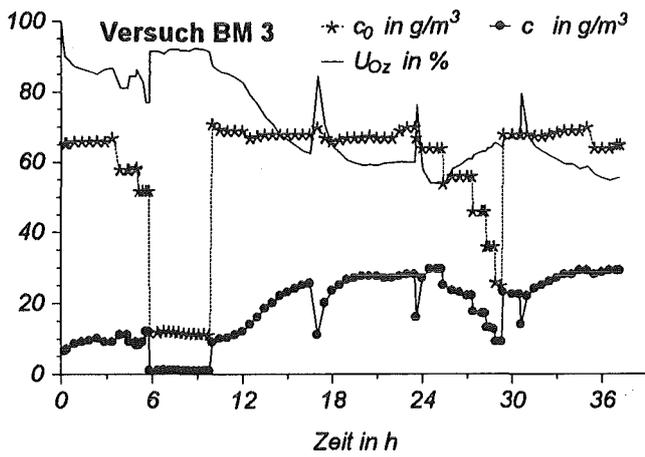


Abbildung 6.3.a Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration im Reaktorzu- und Abgas sowie der daraus resultierende Ozonumsatz

(Versuch BM 3: ω, \dot{v} = variabel, Reaktorfüllung: 25 kg Gaswerksboden, $d_p < 2,5$ mm, $TOC_0 = 20,3$ g/kg)

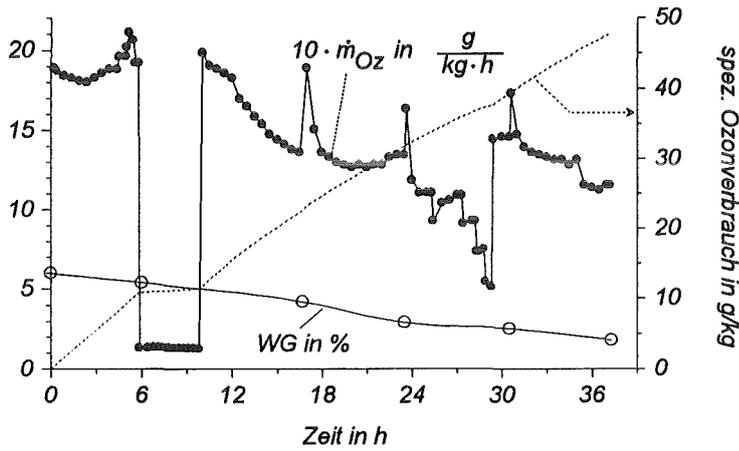


Abbildung 6.3.b Spez. Ozonverbrauchsgeschwindigkeit, spez. Ozonverbrauch und Wassergehalt der Reaktorfüllung

($WK_0 = 33$ %)

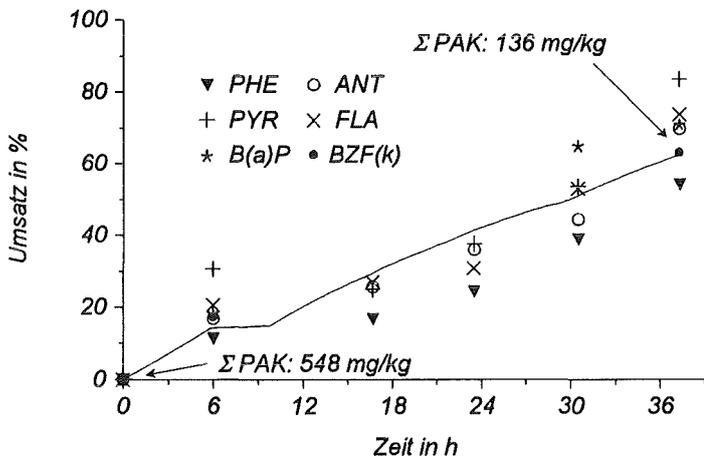


Abbildung 6.3.c Umsatz-Zeit-Diagramm der Eliminierung einzelner PAK

$m_{Oz,C-spez. (37 h)} = 2,3$ g/g

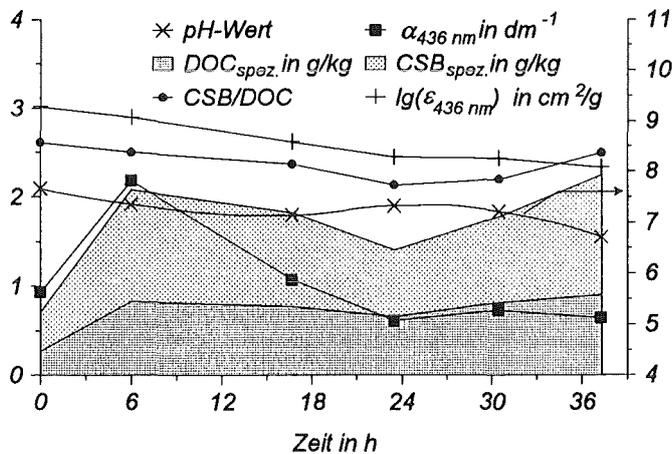


Abbildung 6.3.d Zeitliche Veränderung des wässrigen Bodenextrakts

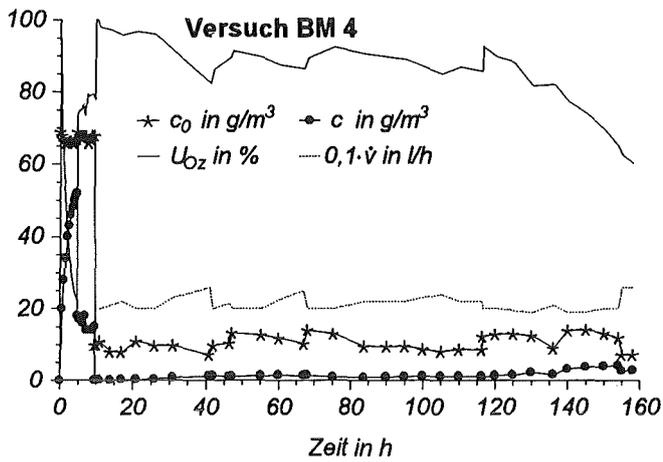


Abbildung 6.4.a Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration im Reaktorzu- und Abgas sowie der daraus resultierende Ozonumsatz

(Versuch BM 4: $\omega = 10 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$,
 $\dot{v} = 0,2 \text{ m}^3/\text{h}$, Reaktorfüllung:
 14,4 kg Gaswerksboden, gewaschen, $d_P < 2,5 \text{ mm}$, $\text{TOC}_0 = 19,7 \text{ g/kg}$)

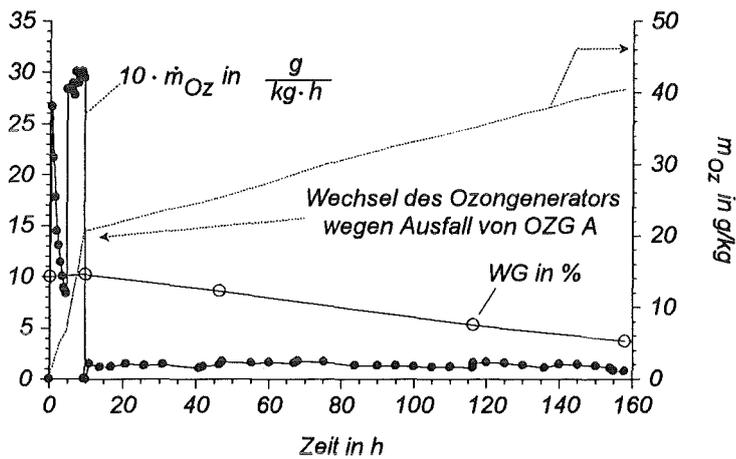


Abbildung 6.4.b Spez. Ozonverbrauchsgeschwindigkeit, spez. Ozonverbrauch und Wassergehalt der Reaktorfüllung ($\text{WK}_0 = 26,5 \%$)

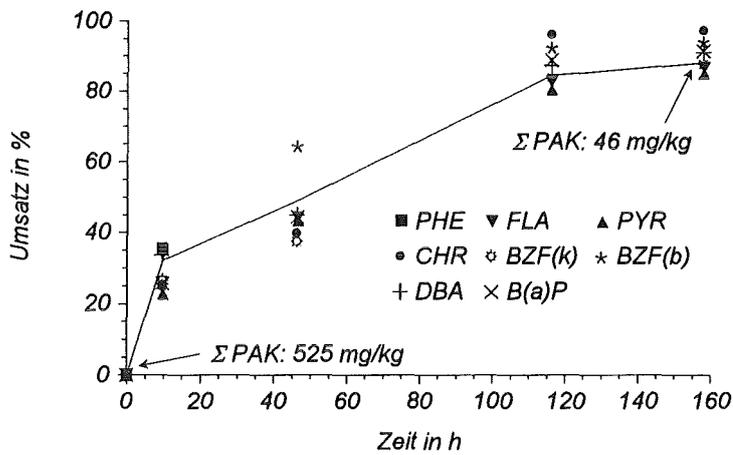


Abbildung 6.4.c Umsatz-Zeit-Diagramm der Eliminierung einzelner PAK

$m_{O_3, C\text{-spez.}} (290 \text{ h}) = 2,1 \text{ g/g}$

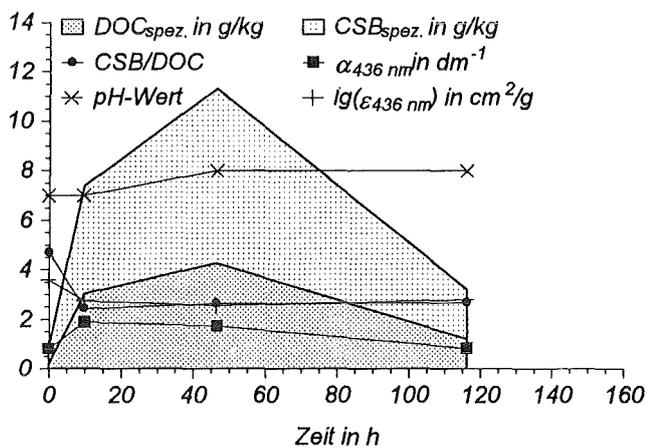


Abbildung 6.4.d Zeitliche Veränderung des wässrigen Bodenextrakts

6.4. EIGNUNG DER VERWENDETEN REAKTOREN FÜR KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN

In diesem Abschnitt soll zunächst diskutiert werden, inwiefern die verwendeten Reaktoren für kinetische Untersuchungen geeignet sind bzw. welche Probleme sich bei der Beurteilung der dargestellten Ergebnisse durch eine inhomogene Verteilung eines Reaktanden oder der Temperatur ergeben.

6.4.1. Mischungsverhalten und Probenahmefehler

Für einen ideal durchmischten Reaktor gilt, daß die für eine homogene Verteilung erforderliche Mischzeit τ_{mix} um mindestens eine Zehnerpotenz kleiner ist als die mittlere Verweilzeit τ des kontinuierlich zudosierten Gas.

Die Mischzeit in Trommelmischern ist abhängig von der Umdrehungsgeschwindigkeit, dem Befüllungsgrad, der Art der Einbauten sowie den mechanischen und physikalischen Eigenschaften des zu mischenden Guts. Als kritisch bezeichnet man diejenige Umdrehungsgeschwindigkeit ω_{kr} , bei der das Füllgut infolge der Zentrifugalkraft stets an die Trommelinnenwand gedrückt wird und somit keine Durchmischung mehr erfolgt. Sie berechnet sich nach folgender Gleichung [50]:

$$\omega_{\text{kr}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{R}} \quad (28)$$

Mit den gegebenen Reaktordimensionen ergibt sich für den Trommelmischer-Reaktor $(\omega_{\text{kr}})_{\text{TM}} = 67 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ und für den Betonmischer $(\omega_{\text{kr}})_{\text{BM}} = 47 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$. Diese kritische Umdrehungsgeschwindigkeit findet Eingang in der dimensionslosen Froude-Zahl $Fr = (\omega/\omega_{\text{kr}})^2$, die zur Charakterisierung des Mischungsverhaltens von Trommelmischern verwendet wird.

Für Mischer ohne Einbauten gilt bei 30 %iger Füllung, daß für $\sqrt{Fr} < 0,8$ das Schüttgut infolge der Wandreibung in Drehrichtung angehoben wird, der sich am höchsten Punkt befindliche Feststoffanteil absatzweise abbricht und dieser entlang der sich bildenden Böschung zum tiefsten Punkt des Reaktors rutscht (Kaskadenbewegung). Steigert man die Umdrehungsgeschwindigkeit auf $\sqrt{Fr} > 0,8$ ¹², so wird der oberste Teil der Feststoffschüttung kontinuierlich auf parabelförmigen Flugbahnen über den restlichen Reaktorinhalt geworfen (Kataraktbewegung). Dieser Übergang von der Kaskaden- zur Kataraktbewegung zeichnet sich durch eine sprunghafte Verringerung der Mischzeit aus. Ist die Mischertrommel mit Einbauten, wie Hubleisten, versehen, so kann unter Erhöhung des erforderlichen mechanischen Leistung auch für kleinere Froude-Zahlen eine Kataraktbewegung erzwungen werden [50].

Dies konnte bei Beobachtung der Bodenmasse im offenen Betonmischer-Reaktor bestätigt werden. Für $\omega = 10 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ ($\sqrt{Fr} = 0,21$) war die Schaufelwirkung der Hubleisten bereits so effektiv, daß eine Mischzeit von 1 min für eine ideale Makrodurchmischung angenommen werden kann. Bei einer minimalen Gasverweilzeit von 10 min (vgl. Tabelle 6.2) kann der Betonmischer-Reaktor hinsichtlich der Makrodurchmischung als Idealkessel betrachtet werden, d.h. an jedem Ort des Grobporensystems herrscht zu einem bestimmten Zeitpunkt dieselbe Ozonkonzentration. Eine experimentelle Bekräftigung dieser Aussage wird in Abschnitt 6.5.2 beschrieben. Das Mischverhalten dieses Reaktors im mikroskopischen Bereich wird auf Seite 54 behandelt.

Bei dem Trommelmischer war diese direkte Beobachtung des Mischvorgangs nach Ersetzen des Reaktordeckels durch eine *Plexiglas*-Scheibe ebenfalls möglich. Aufgrund der geringen Größe der Hubleisten war bis zur maximalen Umdrehungsgeschwindigkeit von $10 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$

¹² Entspricht $\omega = 56 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für TM, bzw. $\omega = 39 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für BM

lediglich eine Kaskadenbewegung des Füllguts zu beobachten. Auch schien die axiale Durchmischung aufgrund der drehachsenparallelen Anordnung der Hubleisten nicht sehr effektiv. Dies konnte durch ein Mischexperiment, bei dem zwei zuvor durch Siebung getrennte Kornklassen rückvermischt wurden, bestätigt werden. Für $\omega = 0,5 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ konnte danach eine Mischzeit von 2 h und für $\omega = 5 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ entsprechend $\tau_{\text{mix}} \approx 12 \text{ min}$ geschätzt werden. Damit ist für die Versuche TM 1-5 bei einem Verhältnis der Gasverweil- zu der Mischzeit von 0,3 die Ausbildung einer Reaktionsfront entlang der Reaktordrehachse zu erwarten, was bei der Probenahme zunächst nicht ausreichend berücksichtigt wurde. Daher werden die aus den Feststoffproben gewonnenen Meßgrößen dieser Versuche nicht weiter verwendet.

Durch Versuch TM 6 sollte geklärt werden, ob durch eine Vergrößerung der Gasverweilzeit und eine Verringerung der Mischzeit ($\tau/\tau_{\text{mix}} \approx 3$) ideale Bedingungen erreicht werden können. Abbildung 6.5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Schadstoffgehalte an drei entlang der Drehachse angeordneten Probenahmestellen im Reaktor¹³. Generell ist zu sagen, daß am Ort des Gaseintritts, also dem Ort größter Ozonkonzentration, stets die geringsten PAK-Gehalte gemessen wurden. Eine ausgeprägte Reaktionsfront bildete sich jedoch nicht aus. Bei den ersten drei Meßpunkttripeln (Eintritt, Mitte, Austritt) sind keine signifikanten Unterschiede entlang der Reaktorachse festzustellen. Auffällig ist die rasche Abnahme des PAK-Gehalts in den ersten 50 Versuchsstunden auf etwa $1/5$ der Ausgangsbeladung sowie der große Anstieg des PAK-Gehalts nach 208 h am Ort des Gasaustritts.

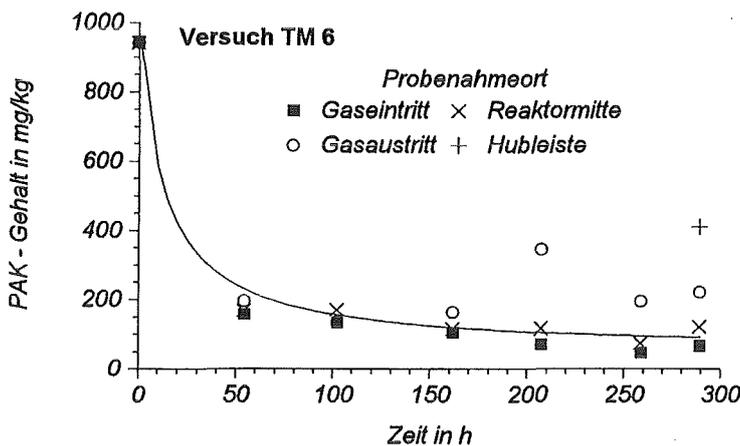


Abbildung 6.5 Zeitlicher Verlauf des PAK-Gehalts an verschiedenen Probenahmeorten (Versuch TM 6: $\omega = 5 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$, Reaktorfüllung: 25 kg Gaswerksboden, $d_p < 40 \text{ mm}$, $\text{TOC}_0 = 8,1 \text{ g/kg}$)

Diese Beobachtungen werden damit erklärt, daß es in einem Feststoffmischer zu verschiedenen Formen von Entmischungserscheinungen kommen kann. So war bereits nach 50 Stunden eine starke Agglomeration des Bodenfeinkorns entlang der Hubleisten und auf der Lanzenführung zu beobachten. Da sich auf diese Weise rund 2 kg der überdurchschnittlich belasteten (vgl. Abbildung 5.2) und wasserhaltenden Kornanteile der Probenahme entzogen, wurde stets eine zu geringe PAK-Beladung sowie ein zu geringer Wassergehalt gemessen.

Die scheinbaren Anstiege am Gasaustritt werden damit erklärt, daß beim Öffnen des Reaktors Teile des agglomerierten Bodens von der Lanzenführung abgebrochen sind und auf die Reaktorfüllung fielen. Eine Probe, die nach Versuchsende von dem Hubleistenagglomerat gewonnen wurde, zeigt tatsächlich etwa die doppelte PAK-Beladung, was jedoch nicht als ausreichend hoch erscheint, um als geringe Beimischungen einen derartigen Fehler zu verursachen.

Neben den Wandhaftungen wurde noch eine weitere Entmischungserscheinung beobachtet. Von ULLRICH wurde gezeigt, daß eine Schüttung aus Kugeln einheitlicher Dichte und breiter Korngrößenverteilung in Trommelmischern nach Korngrößen klassiert wird. Kleinere Kugeln

¹³ Abbildung 6.1. b sind ferner die Wassergehalte dieser Proben zu entnehmen.

halten sich dabei vorzugsweise im Innern der Schüttung auf, wogegen größere an der Oberfläche anzutreffen sind (radiale Entmischung) [51].

Dieser, auch bei den genannten Versuchen beobachtete Sachverhalt führte dazu, daß auch der verwendete Boden in Kies und kleinere Bestandteile getrennt wurde. So war bei stehender Trommel an der Oberfläche des Reaktorinhalts unverhältnismäßig viel Kies vorhanden (radiale Entmischung) und desweiteren, infolge einer geringfügigen Neigung der Trommel, am Gasaustritt (axiale Entmischung). Da die Proben zur Analyse jedoch auf 2,5 mm gesiebt wurden, können bereits geringe Mengen an abgefallenen Wandhaftungen die beobachteten großen Schwankungen der PAK-Beladung insbesondere am Gasaustritt erklären.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß der Trommelmischer-Reaktor unter günstigen Randbedingungen (τ/τ_{mix}) für die Kornfraktion $d_p < 2,5$ mm eine ausreichende axiale Makro-Durchmischung gewährleistet. Die axiale Entmischung ist vermutlich nur in Form einer Aufenthalts-Wahrscheinlichkeitsverteilung realisiert, d. h. ein einzelnes Korn hält sich häufiger am Gasaustritt auf als in der Reaktormitte. Die axiale Durchmischung innerhalb einer Kornfraktion wird dadurch nicht beeinträchtigt.

Die systematischen Probenahmefehler ergeben sich somit alleine aus der Ausbildung von Agglomeraten an den Wandungen, die aber ebenso im Betonmischer-Reaktor auftreten. Desweiteren kam es in beiden Reaktortypen stets zur Bildung von Agglomeraten auf dem Bodengrobkorn, welche jedoch nach der Probenahme zerstört und analytisch erfaßt wurden.

6.4.2. Agglomeratbildung

Da derartige Agglomerate die Kinetik der Gesamtreaktion beeinflussen können, sollen deren Bildung sowie geeignete Vermeidungsstrategien kurz erläutert werden.

Eine Zusammenlagerung zweier Partikel oder eine Wandhaftung tritt dann ein, wenn die interpartikulären Haftkräfte größer sind als die vorhandenen Trennkräfte. Als Haftkräfte treten im vorliegenden Fall vorwiegend Kapillarkräfte durch Wasserbrücken auf. Beim Trocknen des Bodens kristallisieren zusätzlich die im Bodenwasser gelösten Salze aus und suspendierte Tonminerale lagern sich zusammen, was jeweils zur Bildung von Festkörperbrücken führt. Mit zunehmenden Trennkräften während des Agglomerataufbaus sinkt die Agglomeriergeschwindigkeit – die Agglomeratstabilität nimmt hingegen zu, da nur hinreichend stabile Partikelanordnungen "überleben". Ferner beeinflusst die Trocknungsgeschwindigkeit die Stabilität und damit die Größe der Agglomerate [52].

Die Agglomeratbildung kann nach eigenen Beobachtungen unterdrückt werden, wenn bei Wassergehalten unter 30 % der Wasserkapazität gearbeitet wird. Die Kiesanteile zertrümmern dann, ähnlich einer Kugelmühle, die entstandenen Agglomerate. Nachteilig ist dabei jedoch der so erzeugte, starke Staubaustrag.

Auch werden bei Überschreiten der Wasserkapazität aufgrund der mechanisch bewirkten größeren Partikelabstände die Kapillarkräfte soweit verringert, daß nur sehr labile Agglomerate gebildet werden. Der durchmischte Boden verhält sich dann fluid-ähnlich (Mure). Wie auf Seite 57 beschrieben, geht jedoch die Ozonverbrauchsgeschwindigkeit infolge der verringerten, wirksamen Stoffaustauschfläche stark zurück.

Eine weitere Möglichkeit, die Agglomeratbildung zu verhindern, wurde bei Versuch BM 3 untersucht. 25 kg Boden wurden zunächst drei mal mit jeweils 5 l Wasser im Betonmischer gewaschen und die dabei entstandene Trübe dekantiert. Auf diese Weise konnte ein Großteil der Schluff- und Tonfraktionen, die maßgeblich an der Agglomeratstabilisierung beteiligt sind, abgetrennt werden. Der gewaschene Boden wurde luftgetrocknet, auf 2,5 mm gesiebt, auf 38 % der WK befeuchtet und schließlich ozont. Wie in Abbildung 6.6 zu erkennen ist, konnte auch diese Maßnahme die Agglomerierung nicht verhindern. Das Agglomeratgefüge ist jedoch bei weitem nicht so kompakt wie das der nach Versuch BM 3 (siehe Abschn. 6.5.1) erhaltenen Agglomerate. Ferner war bei geringen Wassergehalten der Staubaustrag weniger

stark. In Abbildung 6.6 wird ebenfalls deutlich, inwiefern die fehlende konvektive Mikrodurchmischung die Geschwindigkeit der Schadstoffumsetzung beeinflusst. In einer Probe aus Versuch BM 4 wurden mehrere Agglomerate gefunden, die im Querschnitt zwei deutlich unterscheidbare Bereiche zeigen. Im Innern befindet sich ein schwarzer kugelförmiger Kern, der offensichtlich noch nicht vollständig abreagiert ist. Dieser Kern ist umgeben von einer deutlich entfärbten „Aschehülle“, durch die das Ozon zur Reaktionsfront diffundieren muß. Das Auftreten dieser scharfen Reaktionsfront ist nur durch einen geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsschritt innerhalb des Agglomerats zu erklären. Wie in Kapitel 4 ausführlich dargestellt wurde, kann in dem sichtbaren groben Porensystem nur bei hohen Wassergehalten die Ozondiffusion merklich behindert werden.

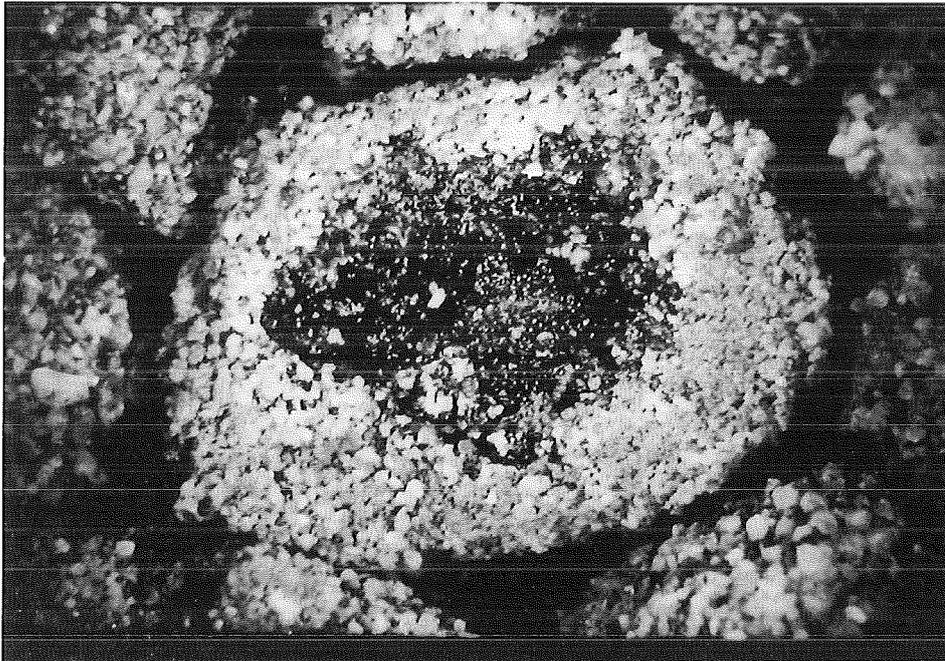


Abbildung 6.6 Aufgebrochenes Agglomerat mit „Aschehülle“ und noch nicht umgesetzten „Kern“ (Versuch BM 4, nach 46,4 Stunden dem Reaktor entnommen, Maßstab 5:1)

Daher ist zu vermuten, daß der Kern sehr viel feuchter war als die visuell trocken erscheinende „Aschehülle“. Somit wird das Fortschreiten der Reaktionsfront von der Diffusionsgeschwindigkeit in den feuchten Kern limitiert bzw. von der Geschwindigkeit der Agglomerat-trocknung. Dieser Effekt kann durch die lokal freiwerdende Reaktionswärme noch begünstigt worden sein, da Reaktionsgeschwindigkeiten eine größere Temperaturabhängigkeit zeigen als Diffusionsprozesse. Im folgenden Abschnitt wird versucht, die Wärmebildung innerhalb eines Agglomerats abzuschätzen.

6.4.3. Thermisches Verhalten

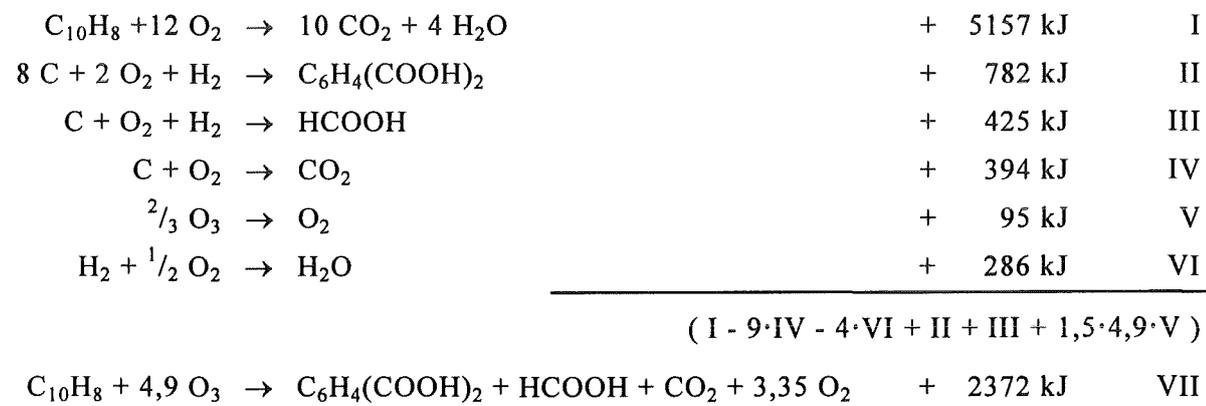
Konstruktionsbedingt ist bei beiden Reaktoren nur eine polytrope Temperaturführung möglich, d.h. es herrscht stets eine mittlere Temperatur, die sich aus dem dynamischen Gleichgewicht der Wärmebildung durch chemische Reaktion und dem Wärmeverlust durch die Reaktorwand und den Abgasstrom ergibt. Somit besteht bei den durchgeführten Versuchen die Möglichkeit, daß die Temperatur sowohl zeitlich und, bei Auftreten von Agglomeraten, auch örtlich variiert.

Letzterer Effekt kann für den Fall kugelförmiger, poröser Katalysatorpartikel abgeschätzt werden. Übertragen auf den vorliegenden Fall ergibt sich dann die Voraussetzung, daß das gasförmige Edukt, sprich Ozon, auf dem Diffusionsweg in das Korninnere vollständig

umgesetzt wird. Der maximale Temperaturunterschied zwischen Kornzentrum und -oberfläche berechnet sich dann nach [41]:

$$\Delta T = \frac{D_e(-\Delta H_R)}{\lambda_e} \cdot c \quad (29)$$

Für die Ozonkonzentration c wird der am Rektorausgang gemessene Wert von $14 \text{ g/m}^3 = 0,3 \text{ mol/m}^3$ eingesetzt (Annahme: idealer Rührkessel), die Diffusion soll ungehindert verlaufen ($D_e = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$), und für die Wärmeleitfähigkeit wird für Boden bis 10 % WG $\lambda_e = 0,3 - 0,8 \text{ J}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ berichtet [32]. Um einen Wert für die Reaktionsenthalpie abschätzen zu können, wird angenommen, daß das Ozon durch eine Reaktion verbraucht wird, wie sie durch folgende Gleichung VII beschrieben wird. Dieses Beispiel geht auf die Beobachtung zurück, daß zur Oxidation von 1 mol Naphthalin 4,9 mol Ozon benötigt werden, wobei neben Sauerstoff und Kohlendioxid je 1 mol Phthalsäure und Ameisensäure gebildet werden [2]. Die hypothetische Reaktionsenthalpie kann aus den Enthalpien der Reaktionen I-VI berechnet werden.



Damit ergibt sich unter Anwendung von Gleichung (29) ein maximaler Temperaturunterschied von 2 - 5 °C, wobei nicht berücksichtigt wurde, daß durch den Trocknungsprozeß ($\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) - 45 \text{ kJ}$) ΔT eher noch geringer ausfällt.

So kann unter den gegebenen Randbedingungen davon ausgegangen werden, daß innerhalb poröser Bodenaggregate keine großen Temperaturgradienten auftreten.

Diese Rechnung beinhaltet jedoch keine Aussage über den Absolutwert der mittleren Reaktortemperatur, welche insbesondere bei den Versuchen im Betonmischer-Reaktor (bei $c_0 = 70 \text{ g/m}^3$) von der Raumtemperatur abwich. So war zu Versuchsbeginn grundsätzlich eine deutliche Erwärmung der Reaktorwand auf Temperaturen um 40 °C wahrnehmbar. Diese Wärme stammt nur zu einem sehr geringen Teil aus der bei dem Mischprozeß auftretenden Reibung, da erst nach Start der Ozondosierung dieser Effekt zu beobachten war. Im weiteren Versuchsverlauf nahm die Temperatur stets ab und war schließlich, wie beim Trommelmischer-Reaktor, rein sensorisch nicht mehr von der Raumtemperatur zu unterscheiden.

Bei Versuch TM 6 (Trommelmischer-Reaktor) wird davon ausgegangen, daß isotherme Verhältnisse vorlagen. Zum einen war die Ozonverbrauchsgeschwindigkeit, und damit die pro Zeiteinheit gebildete Wärmemenge, wesentlich geringer, zum anderen kann die Trocknung des Bodens von WG = 8 % auf 4 % innerhalb der ersten 50 Versuchsstunden, wie auf Seite 53 beschrieben, Folge einer Entmischung der Reaktorfüllung sein.

6.4.4. *Résumé*

Die dargestellten Schwierigkeiten bei der repräsentativen Probenahme und die instationären Temperaturverhältnisse lassen eine quantitative kinetische Beschreibung des Schadstoff-

abbaus nicht zu. Daher wird im folgenden Abschnitt bei der Beurteilung von reaktionsgeschwindigkeitsbeeinflussenden Parameteränderungen nur die Ozonverbrauchsgeschwindigkeit als Maß genommen.

Bei der Übertragung der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Ergebnisse auf größere Reaktordimensionen oder höhere Ozonkonzentrationen müssen thermische Effekte berücksichtigt werden. Bei einer technischen Umsetzung kann dies zum Beispiel in Form einer Reaktorkaskade geschehen, die im stofflichen Gegenstrom betrieben wird.

Es erscheint ebenso angezeigt, durch eine vorgeschaltene Klassierstufe das Bodenfeinkorn zunächst abzutrennen, um im Falle einer Agglomeratbildung möglichst grobporige und lockere Aggregate zu erhalten. Damit könnte der Grobkornanteil bindiger Böden einer Ozonbehandlung in einem Feststoffmischer besser zugänglich gemacht werden.

6.5. BESTIMMUNG REAKTIONSGESCHWINDIGKEITS-BEEINFLUSSENDER PARAMETER

Unter der Voraussetzung, daß eine enge Korrelation zwischen dem Ozonverbrauch und dem Schadstoffumsatz besteht, ist es möglich aus der leicht zugänglichen Meßgröße \dot{m}_{O_2} Aussagen bezüglich reaktionsbeschleunigender Parameteränderungen zu treffen.

Wie an den entsprechenden Stellen erwähnt wird, ist diese Voraussetzung nicht immer gewährleistet, da die Selektivität der Reaktion in geringem Maße beeinflußt werden kann.

6.5.1. Einfluß der Bodenfeuchte auf die Ozonumsetzungsgeschwindigkeit

Die Versuche TM 1-3 wurden mit Anfangswassergehalten WG_0 von 5,6 %, 10 % und 15 %, (bzw. $WS_0 = 43,77$ und 115 %) durchgeführt; sämtliche weiteren Parameter wurden bestmöglich konstant gehalten.

Es zeigte sich von Beginn an ein deutlicher Unterschied bei dem Restozongehalt im Abgas. So betrug der Ozonumsatz bei Versuch TM 3 nach 24 h Versuchsdauer nur 23 % bei einer mittleren Gasverweilzeit τ von 4,5 min, d.h. $\frac{3}{4}$ des erzeugten Ozons strömten ungenutzt durch den Reaktor¹⁴. Um einen Vergleich zwischen diesen 3 Versuchen zu ermöglichen, sind in Tabelle 6.3 die über je 12 Stunden gemittelten Ozonverbrauchsgeschwindigkeiten aufgeführt. Für $WS_0 = 43$ % beträgt \dot{m}_{O_2} zunächst 0,4 g/kg·h, bei $WS_0 = 115$ % nur knapp die Hälfte. Dieses Verhältnis hat auch nach 36 Versuchsstunden noch Bestand, da \dot{m}_{O_2} um jeweils etwa 17 % zurückgegangen ist.

Das Ergebnis steht qualitativ in Übereinstimmung mit den von JAKOB gewonnenen Erkenntnissen bei der Ozonoxidation von CuS auf feuchtem Quarzsand in einem Labor-Trommelmischer [53]. Er erklärt die abnehmende effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Wassergehalten durch zunehmende Kohäsionskräfte die ein Agglomerieren der Partikeln und damit eine Verringerung der Stoffaustauschfläche bewirken.

Nach Abbildung 1.4 (Einleitung) ist zu erwarten, daß bei Wassersättigungen um 15 % ein noch schnellerer Ozonverbrauch eintritt, jedoch war es mit der Versuchsanordnung nicht möglich, mit $WS < 30$ % zu arbeiten, da ab diesem Punkt ein starker Feinstaubaustrag aus dem Reaktor erfolgt.

Zu einem völlig anderen Eindruck gelangt man, wenn man in Abbildung 6.2.b den zeitlichen Ver-

Tabelle 6.3 Mittlere spezifische Ozonverbrauchsgeschwindigkeit bei Variation der Bodenfeuchte (Vers. TM 1-3, WK = 13 %)

t in h	\dot{m}_{O_2} in g/kg·h		
	$WS_0: 43 \%$	77%	115%
12	0,40	0,33	0,18
24	0,38	0,26	0,15
36	0,33	0,23	0,15

¹⁴ Eine weitere Vergrößerung der Gasverweilzeit τ war nicht mehr möglich, da der OZG A einen Volumenstrom \dot{V} von mindestens 0,8 m³/h benötigt.

lauf von \dot{m}_{O_2} und WG betrachtet. Während die Wassersättigung von 69 % auf 27 % zurückgeht, verringert sich die Ozonverbrauchsgeschwindigkeit von anfänglich 1,9 g/kg·h auf 1,4 g/kg·h. Dies ist darin begründet, daß die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, aufgrund fortgeschrittener Eduktumsetzung, den beschleunigenden Effekt der Trocknung überwiegt. Die Trocknung moderiert gewissermaßen die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

Daher sollte man erwarten, daß die Wiederbefeuchtung des Reaktorfüllguts auf WS = 95 % nach 22 Versuchsstunden die Ozonverbrauchsgeschwindigkeit drastisch reduziert. Da dies allerdings nicht zu beobachten war, kann gefolgert werden, daß die Zusammensetzung der Wasserphase ebenso einen wesentlichen Einfluß hat. Aus dem in Abbildung 6.2.d erkennbaren, kurzzeitigen Anstieg des $DOC_{spez.}$, $CSB_{spez.}$ und α_{436nm} kann auf eine durch die Wiederbefeuchtung bedingte Mobilisierung von gering oxidierten Verbindungen geschlossen werden (s. Abschnitt 6.7). Diese reagieren entsprechend schnell mit Ozon.

Ein ähnlicher Hinweis ist aus Abbildung 6.3.b ersichtlich. So wurde nach 17 Stunden der Versuch BM 3 für 3 Tage unterbrochen mit dem Resultat, daß nach Wiederaufnahme des Versuchs 2,5 h vergingen, ehe \dot{m}_{O_2} wieder auf den vorherigen Wert von 1,4 g/kg·h zurückgegangen war¹⁵. Vermutlich konnte während der Versuchspause die Konzentration an ozonverbrauchenden Substanzen im wassergefüllten Porensystem des Bodens durch das Erreichen eines annähernden Lösungsgleichgewichts erhöht werden.

6.5.2. Einfluß der Reaktorumdrehungsgeschwindigkeit

Bei einer ruhenden, ozonüberströmten Feststoffschüttung kann man bei hinreichend schneller Reaktion davon ausgehen, daß Zonen am Grund der Schüttung nicht von Ozon erreicht werden oder, daß zumindest die Ozonkonzentration in Teilen des Grobporensystem sehr viel kleiner ist als im freien Gasraum. Wird die Mischertrommel in Bewegung gesetzt, so werden auch diese Bereiche für das Ozon zugänglich und die Ozonverbrauchsgeschwindigkeit wird stark ansteigen. Ist schließlich eine ideale Makrodurchmischung der Gas- und Feststoffphase erreicht, so herrscht im gesamten Grobporensystem die gleiche Ozonkonzentration wie in der freien Gasphase. Falls innere Diffusionsvorgänge oder die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sind, wird eine weitere Steigerung der Reaktorumdrehungsgeschwindigkeit den Ozonumsatz nicht weiter steigern können.

Ist hingegen die Diffusion des Ozons durch die, die Feststoffpartikeln umgebende, laminare Gas-Grenzschicht (gasseitige Filmdiffusion) der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt, kann durch eine Vergrößerung der Turbulenz um ein einzelnes Korn der Stoffübergang beschleunigt und der Ozonumsatz vergrößert werden. Dieser Effekt ist, im Gegensatz zu der Verbesserung der Makrodurchmischung, auch noch bei hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten zu erwarten.

Diese Überlegungen konnten experimentell bestätigt werden. Nach 240 Stunden¹⁶ wurde während des Versuchs TM 6 die Reaktorumdrehungsgeschwindigkeit ω zwischen 0 und 8 $U \cdot \text{min}^{-1}$ ($0 \leq \sqrt{Fr} \leq 0,12$) variiert und die sich nach kurzer Zeit ergebende Änderung der Ozonkonzentration am Reaktorausgang registriert. In Abbildung 6.7 ist der daraus resultierende Ozonumsatz U_{O_2} gegen die dimensionslose Umdrehungsgeschwindigkeit \sqrt{Fr} ($= \omega/\omega_{kr}$) aufgetragen.

Im Bereich $0 \leq \omega \leq 2 U \cdot \text{min}^{-1}$ ($0 \leq \sqrt{Fr} \leq 0,03$) ist die erwartete starke Abhängigkeit des Ozonumsatzes von ω erkennbar. U_{O_2} bewegt sich zwischen 71 und 85 %. Die weitere Er-

¹⁵ Zum vollständigen Wiederbefüllen des Reaktors mit Ozon werden bei $\dot{v} = 0,8 \text{ m}^3/\text{h}$ maximal 40 min benötigt.

¹⁶ Bis $t = 160 \text{ h}$ war bei $\tau = 27 \text{ min}$ und $\omega = 5 U \cdot \text{min}^{-1}$ ein vollständiger Ozonumsatz zu beobachten

höhung von ω auf $8 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ vergrößert den Ozonumsatz lediglich auf 88 % und für $\omega > 8 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ scheint U_{Oz} gegen 90 % zu streben.

Dies kann damit erklärt werden, daß in diesem Bereich die Makrodurchmischung schon als nahezu ideal anzusehen ist. Nach 240 Versuchsstunden sollten sämtliche leicht zugänglichen Reaktionspartner abreagiert und die gasseitige Filmdiffusion vernachlässigbar sein. Nach dem oben gesagten ist damit für große Umdrehungsgeschwindigkeiten $U_{\text{Oz}} \neq f(\omega)$ zu erwarten.

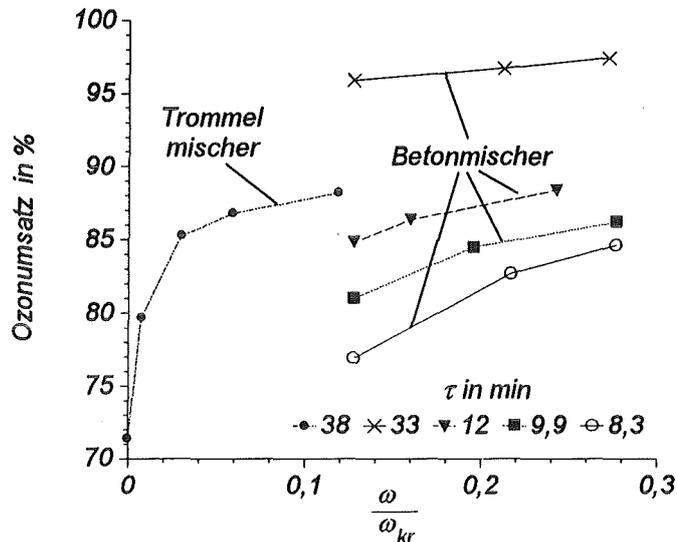


Abbildung 6.7 Einfluß der realisierbaren Reaktorumdrehungsgeschwindigkeit und der Gasverweilzeit auf den Ozonumsatz (Versuch TM 6 und BM 3)

Eine entsprechende Untersuchung wurde am Betonmischer-Reaktor während der 2. bis 8. Stunde des Versuchs BM 3 durchgeführt. Zur Variation von ω ($6\text{-}13 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$) wurde zusätzlich der Volumenstrom ($0,3\text{-}1,2 \text{ m}^3/\text{h}$) und damit die Verweilzeit τ variiert. Aus Abbildung 6.7 ist zu entnehmen, daß für $\tau \geq 12 \text{ min}$ und $\sqrt{Fr} \geq 0,16$ nur eine geringe Abhängigkeit des Ozonumsatz von der Umdrehungsgeschwindigkeit vorliegt. Dies kann in diesem Fall mit einem geringfügigen Einfluß der Filmdiffusion begründet werden, da insbesondere für $\tau = 33 \text{ min}$ eine ideale Makrodurchmischung vorausgesetzt werden kann.

Für kleine τ und kleine ω , und damit einem kleinen Verhältnis τ/τ_{mix} , ist wiederum der Effekt der nicht-idealen Makrodurchmischung als dominierend anzusehen, jedoch ist eine genaue Differenzierung nur schwer möglich.

Ein direkter Vergleich der beiden Reaktoren ist anhand Abbildung 6.7 nicht möglich, da die jeweiligen Untersuchungen in unterschiedlichen Versuchsphasen durchgeführt wurden. Desweiteren war der Boden in Versuch BM 3 auf $2,5 \text{ mm}$ gesiebt, was den spezifischen Kohlenstoffgehalt von $7,9$ auf $20,3 \text{ g/kg}$ aufkonzentriert und damit eine höhere spezifische Ozonverbrauchsgeschwindigkeit zur Folge hat.

6.5.3. Einfluß der Ozonkonzentration im Reaktorzug

Im Laufe der Versuche TM 6 und BM 3 wurde bei konstanter Verweilzeit und Mischerumdrehungsgeschwindigkeit schrittweise die Ozonproduktion gedrosselt und das nach 10 bis 20 Minuten wieder stationäre Antwortsignal c registriert. In Abbildung 6.8 ist der daraus berechnete Konzentrationsabfall $(c_0 - c)$ gegen die Ozoneingangskonzentration c_0 aufgetragen. Für $c_0 < 60 \text{ g/m}^3$ ergeben sich in beiden Fällen Ursprungsgeraden, deren Steigung dem Ozonumsatz U_{Oz} entsprechen. Die Ozonverbrauchsgeschwindigkeit läßt sich somit mit einem Zeitgesetz 1. Ordnung bezüglich der Ozonkonzentration beschreiben, da hierfür $U \neq f(c_0)$ gilt. Dieses Ergebnis läßt sich auf verschiedene Weisen interpretieren, da nur eine geringe Zahl an denkbaren Reaktionsabläufe existieren die eine von 1 verschiedene Reaktionsordnung bewirken.

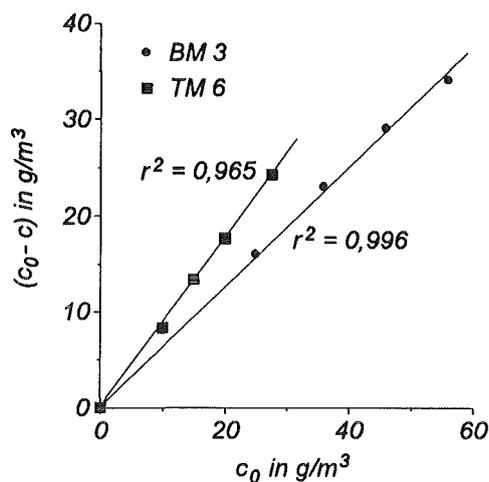


Abbildung 6.8 Ozon-Konzentrationsänderung nach Durchströmen des Reaktors in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration

TM 6: $\tau = 38 \text{ min}$; $\omega = 5 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$

BM 3: $\tau = 11 \text{ min}$; $\omega = 6 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$

So ist die Kinetik des Ozonzerfalls in der Wasserphase bei Abwesenheit von Radikalfängern von 2. Ordnung. Dies gilt ebenso für den Ozonzerfall in der Gasphase bei hohen Drücken und Abwesenheit von Staubteilchen [54], was den vorliegenden Verhältnissen gewiß nicht entspricht. Ferner ist der Fall denkbar, daß bei sehr hohen Ozonpartialdrücken die Desorption der Reaktionsprodukte von der Feststoffoberfläche geschwindigkeitsbestimmend wird, was in einer Reaktionsordnung kleiner 1 zum Ausdruck käme.

Dagegen ist die Geschwindigkeit von Diffusionsprozessen, des heterogen katalytischen Ozonzerfalls [55], des katalytischen Ozonzerfalls in der Wasserphase (in Gegenwart von Radikalfängern) [24], [25] und die Reaktion mit organischen Wasserinhaltsstoffen (Ozonolyse und radikalische Oxidation) [56] jeweils in 1. Ordnung von der Ozonkonzentration abhängig. Daher läßt sich aus Abbildung 6.8 lediglich folgern, daß die zuerst genannten Fälle eine untergeordnete oder keine Rolle spielen.

6.5.4. Résumé

Die in Abschnitt 6.4 dargestellten Ergebnisse lassen für eine technische Umsetzung folgendes schließen:

- Die Wassersättigung des Bodens sollte gerade so hoch sein, daß kein vermehrter Staubaustag erfolgt. Die Größe dieser kritischen Wassersättigung hängt davon ab, ob der Boden gewaschen wurde. Da in Abschnitt 6.3.4 eine vorgeschaltene Bodenwäsche empfohlen wurde, kann man davon ausgehen, daß das Bodengrobkorn zunächst wassergesättigt vorliegt. Da die Ozonung mit einer Trocknung der Reaktorfüllung einhergeht, können diese Schritte auch gekoppelt werden. Damit wird zudem der Rückgang der Ozonverbrauchsgeschwindigkeit vermindert, was die Reaktorauslegung erleichtert.
- Das Erreichen des geringst möglichen Wassergehalts muß durch eine kontinuierliche Erfassung des Wasseraustrags über das Reaktorabgas (Meßgrößen: Volumenstrom, Temperatur, rel. Gasfeuchte) detektiert werden. Der Zeitpunkt dieses Minimums erscheint geeignet für die von SEIDEL [2] vorgeschlagene Zwischenwäsche des Bodens¹⁷, falls die verbliebenen Schadstoffgehalte eine fortwährende Behandlung notwendig erscheinen lassen.
- Eine Erhöhung der Reaktordrehungsgeschwindigkeit erscheint nur bis zum Erreichen einer nahezu idealen Makrodurchmischung sinnvoll. Da der Filmdiffusionswiderstand nur in der ersten Phase der Behandlung einen gewissen Einfluß besitzt, ist ein darüber hinausgehender Aufwand an mechanischer Energie nicht nützlich. Technisch könnten diese Forderungen durch einen dem Betonmischer ähnlichen Reaktor erfüllt werden, der zu Beginn der zweiten Versuchsphase vollständig über Kopf gekippt wird und somit das Ozon

¹⁷ Um eine maximale Kohlenstoffabreicherung zu erzielen, wäre der Zeitpunkt des $\text{DOC}_{\text{spez.}}$ -Maximums ideal (s. Abschn. 5.6.1). Dieser Zeitpunkt ist jedoch nicht „on-line“ zu erfassen.

durch das sich ausbildende Festbett gezwungen wird. Auf diese Weise kann je nach Bedarf die Reaktorfüllung nochmals makrodurchmischt werden.

- Durch die Wahl einer möglichst großen Ozoneingangskonzentration ist eine Beschleunigung der Diffusions- oder Oxidationsprozesse zu erreichen, sofern nicht für sehr hohe Ozonkonzentrationen ein Wechsel der Reaktionsordnung erfolgt und thermische Effekte den katalytischen Ozonzerfall fördern.
- Eine Vergrößerung des Ozonumsatzes ist bei konstanter Reaktorumdrehungsgeschwindigkeit nur durch eine Vergrößerung der Verweilzeit zu erreichen.
- Der dazu benötigte geringere Gasdurchsatz steigert bei der Ozonproduktion die resultierende Ozonkonzentration, verringert jedoch den elektrochemischen Wirkungsgrad.

6.6. VERHALTEN DER SCHADSTOFFE IM VERLAUF DER OZONBEHANDLUNG

Die zentralen Fragestellungen waren jene nach der Geschwindigkeit der Schadstoffelimination und nach dem Ozonbedarf zum Erreichen eines typischen Sanierungsziels von 25 mg PAK je kg Boden.

6.6.1. Vergleich des Umsatz-Zeit-Verhaltens einzelner PAK

Besonderes Interesse galt der Antwort auf die Frage, inwiefern sich das Umsatz-Zeit-Verhalten der einzelnen PAK voneinander unterscheidet, da daraus Hinweise auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion zu erwarten waren und die Möglichkeit bestand, daß sich durch eine oder wenige Leitsubstanzen das Umsatz-Zeit-Verhalten aller umweltrelevanten PAK beschreiben läßt.

Insbesondere das Umsatz-Zeit-Diagramm des Versuchs BM 3 (Abbildung 6.2.c, S. 50) läßt vermuten, daß alle quantifizierten PAK gleich schnell umgesetzt werden, obwohl bei einzelnen an Feststoffen adsorbierten Verbindungen von Reaktivitätsunterschieden berichtet wird (s. Einleitung). Dies könnte damit interpretiert werden, daß die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion über weite Strecken von einem Diffusionsprozeß bestimmt wird.

Um dies für die weiteren Versuche beurteilen zu können, wurde für alle PAK die Abweichung vom mittleren PAK-Umsatz in Form eines Korrekturfaktors berechnet und über alle Proben des jeweiligen Versuchs gemittelt.

Tabelle 6.4 Relativer Umsatz bezogen auf den mittleren Umsatz aller quantifizierten PAK

Vers.	FLA	PYR	B(a)P	DBF	FLU	PHE	ANT		
TM 6	1,00 ± 0,03	1,01 ± 0,02	n.b.	0,86 ± 0,05	1,07 ± 0,02	1,04 ± 0,02	1,05 ± 0,01		
BM 1	1,03 ± 0,03	0,9 ± 0,1	n.b.	1,03 ± 0,10	1,09 ± 0,08	1,03 ± 0,04	0,90 ± 0,09		
BM 3	1,2 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,1 ± 0,1	0,6 ± 0,2	0,9 ± 0,3	0,8 ± 0,1	1,1 ± 0,2		
				BZF(k)	BZF(b)	BZA	CHR	DBA	
BM 4	0,98 ± 0,05	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,2	1,3 ± 0,5	0,95 ± 0,2	1,0 ± 0,1	

Aus den in Tabelle 6.4 aufgeführten Ergebnisse dieser Mittelwertbildung geht hervor, daß für die meisten Verbindungen keine signifikante Abweichungen vom mittleren PAK-Umsatz festzustellen ist. In einigen Fällen, z. B. Fluoren (FLU) bei Versuch TM6, ist die Standardabweichung des Mittelwerts kleiner als die Abweichung des Korrekturfaktors von 1. Derartige Fälle können jedoch nur dann als signifikant unterschiedlich gelten, wenn diese Abweichung größer ist als die Genauigkeit der Bestimmung des Anfangsgehalts der einzelnen Verbindung (Startwertproblem). Diese beträgt jedoch höchstens 10 %.

Somit bleiben drei, in Tabelle 6.4 punktiert unterstrichene, Fälle übrig, bei denen die Abweichungen vom mittleren Umsatz als signifikant angesehen werden können. Da für Phenanthren in den Versuchen TM 6 und BM 3 keine signifikante Abweichung ersichtlich ist, wird für Versuch BM 3 vermutet, daß der Startwert um 15-20 % zu niedrig bestimmt wurde. Im Falle des Dibenzofurans deutet sich jedoch ein stoffspezifischer Unterschied an. Da sich dessen Teeröl/Wasser-Verteilungskoeffizient nicht von dem des Fluorens unterscheidet [59], kann eine verminderte Reaktivität gegenüber Ozon als Ursache für die in zwei von drei Fällen beobachtete, langsamere Umsetzung vermutet werden. Die Vermutung wäre mit der elektronenziehenden, und deaktivierenden Wirkung des verbrückenden Sauerstoffatoms zu begründen.

6.6.2. Umsatz-Zeit-Verhalten im Verlauf der verschiedenen Versuche

Für Versuch TM 6 wurde bereits in Abschnitt 6.3.1 diskutiert, daß der anfänglich rasche PAK-Umsatz durch eine Entmischung der Reaktorfüllung vorgetäuscht sein kann. Nach 290 h war bei einem kohlenstoffspezifischen Ozonverbrauch von 4,1 g/g der PAK-Gehalt in den drei entlang der Reaktorachse gezogenen Proben von 942 mg/kg um durchschnittlich 89 % auf 108 mg/kg zurückgegangen. In den einzelnen Kornfraktionen einer Mischprobe der gesamten Reaktorfüllung (einschließlich der Wandanhaftungen) wurde ebenfalls der verbleibende Schadstoffgehalt bestimmt. (Die Ergebnisse sind auf Seite 63 dargestellt und diskutiert.) Mit einer der Korngrößenverteilung entsprechenden Gewichtung berechnet sich aus den PAK-Umsätzen in den einzelnen Kornfraktionen ein Mittelwert von nur 71 %. Dies belegt ebenfalls, daß durch die Wandanhaftungen eine repräsentative Probenahme sehr stark erschwert wird.

Während Versuch BM 1 wurde versucht alle Parameter konstant zu halten, was jedoch aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme für die Parameter Temperatur und Wassergehalt nicht gelang (s. S. 56). Damit ist eine einfache kinetische Modellierung, z. B. mit dem Asche-Kern-Modell, nicht möglich.

Desweiteren wurde auf eine gründliche Reinigung des Reaktors verzichtet und die aus einem Vorversuch verbliebenen Wandanhaftungen belassen. Dies geschah aufgrund der Beobachtung, daß die Wandbelegung einen gewissen Grad nicht zu überschreiten schien und desweiteren stabil genug erschien, um eine Vermischung mit dem frischen Reaktorfüllgut zu verhindern. Dieser Maßnahme ist vermutlich zuzuschreiben, daß das mittlere Umsatz-Zeit-Verhalten recht gleichförmig war (Abb. 6.4.c).

Es fällt ferner auf, daß der Umsatz für lange Reaktionszeiten nicht oder nur sehr langsam gegen 100 % strebt. So war nach 13,3 h bei einem kohlenstoffspezifischen Ozonverbrauch von 2,9 g/g bereits ein mittlerer Schadstoffumsatz von 78 % erreicht. Eine Verdoppelung der Reaktionszeit auf 26,7 h erbrachte bei $m_{Oz,C-spez} = 5,2$ g/g lediglich eine Umsatzsteigerung auf 85 %.

Die vergleichsweise langsame Schadstoffumsetzung während des Versuchs BM 3 liegt darin begründet, daß es sich bei der Reaktorfüllung um gesiebten Boden handelt. Das Mehrangebot an organischen Kohlenstoffverbindungen bedingt einen C-spezifischen Ozonverbrauch von nur 2,3 g/g nach 37 Versuchsstunden. Der Schadstoffumsatz ist mit mittleren 62 % entsprechend gering. Wie bei Versuch TM 6 wurde der nach Versuchsende verbleibende Schadstoffgehalt in den einzelnen Kornfraktionen bestimmt. Aus dem in Abbildung 6.9 dargestellten Ergebnis berechnet sich unter Berücksichtigung der Korngrößenverteilung ein mittlerer Umsatz von 71 %.

Versuch BM 4 war schließlich, aufgrund des notwendigen Wechsels des Ozongenerators, mit 159 h wiederum ein Langzeitversuch. Bemerkenswert ist, daß mit $m_{Oz,C-spez}$ von nur 2,2 g/g ein mittlerer Schadstoffumsatz von 90 % erreicht wurde. Dies gibt zu der Vermutung Anlaß, daß bei längeren Behandlungszeiten und geringeren Ozondosierungen die Selektivität der

Ozonung in Richtung der Schadstoffe verschoben wird. Wie bei dem Effekt des verstärkten Ozonverbrauchs nach einer längeren Versuchsunterbrechung könnte auch hier eine Schadstoffmobilisierung erfolgt sein. In Kapitel 7 werden weitere Hinweise vorgestellt, die diese Vermutung unterstützen.

6.6.3. Verteilung der Schadstoffe im ozonbehandelten Boden

Ein weiterer Punkt der Untersuchungen war die bereits erwähnte Tatsache, daß insbesondere bei den Versuchen TM 6 und BM 1 die Geschwindigkeit der Schadstoffumsetzung nach Erreichen der 80 %-Marke stark zurückgegangen war¹⁸ und in keinem der Versuche der angestrebte PAK-Restgehalt von 25 mg/kg erreicht wurde.

In diesem Zusammenhang war interessant, ob und inwieweit durch eine Ozonbehandlung ein Schadstoffabbau in der Schluff- und Tonfraktion (< 63 µm) des Bodens erreicht werden kann, da diese Kornklasse bei allen gängigen Sanierungsverfahren ein Problem darstellt.

Dazu wurden, wie im Falle des unbehandelten Bodens, die Schadstoffgehalte der einzelnen Kornfraktionen in dem nach den Versuchen TM 6 und BM 3 vorliegenden Boden untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.9 im Vergleich mit den Schadstoffgehalten der unbehandelten Kornklassen dargestellt.

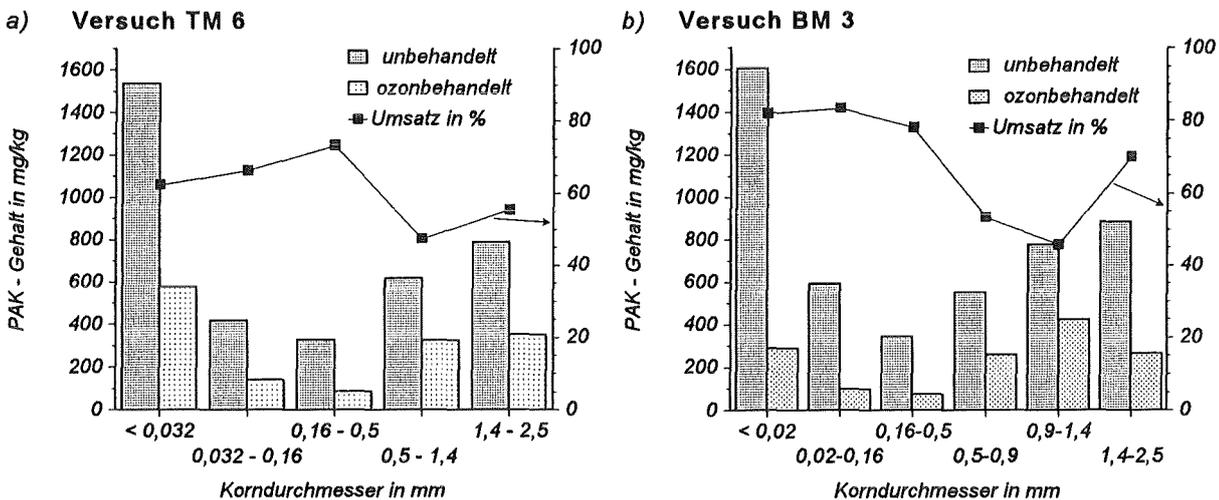


Abbildung 6.9 Schadstoffgehalt und -umsatz in einzelnen Kornklassen nach Ozonbehandlung

ΣPAK hier: ANT, FLU, PHE, DBF, FLA, PYR

a) Versuch TM 6; $m_{O_3, C-spez.} = 4,1 \text{ g/g}$

b) Versuch BM 3; $m_{O_3, C-spez.} = 2,3 \text{ g/g}$

Rein qualitativ ist eine Veränderung der Schadstoffverteilung nicht zu erkennen. Der geringste Schadstoffgehalt wurde mit je ca. 100 mg/kg nach wie vor in der Kornfraktion 0,16 - 0,5 mm gefunden. Betrachtet man jedoch den Umsatz in den einzelnen Kornklassen, fällt auf, daß in den Grobsandfraktionen jeweils die geringste Schadstoffumsetzung erfolgte.

Dies wird damit begründet, daß die in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Pech/Sand-Konglomerate aufgrund ihrer geringen spezifischen Oberfläche von $0,19 \text{ m}^2/\text{g}$ und dem hohen Kohlenstoffgehalt nur sehr langsam reagieren. Werden die Konglomerate im Versuchsverlauf mit einer Deckschicht aus agglomeriertem Bodenfeinkorn überzogen, so wird zusätzlich der Stofftransport an die Pechoberfläche behindert, oder, wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, gegebenenfalls vollständig unterbunden.

Abbildung 6.9 zeigt die agglomerierten Deckschichten auf dem nach Versuch BM 3 trocken gesiebten Boden. Erst durch Naßsiegung wird erkennbar, daß noch Pech/Sand-Konglomerate vorliegen, deren Oberfläche jedoch angegriffen erscheint (Abb. 6.10).

¹⁸Aus den Versuchen BM 3 und 4 ist diesbezüglich keine Aussage zu treffen.

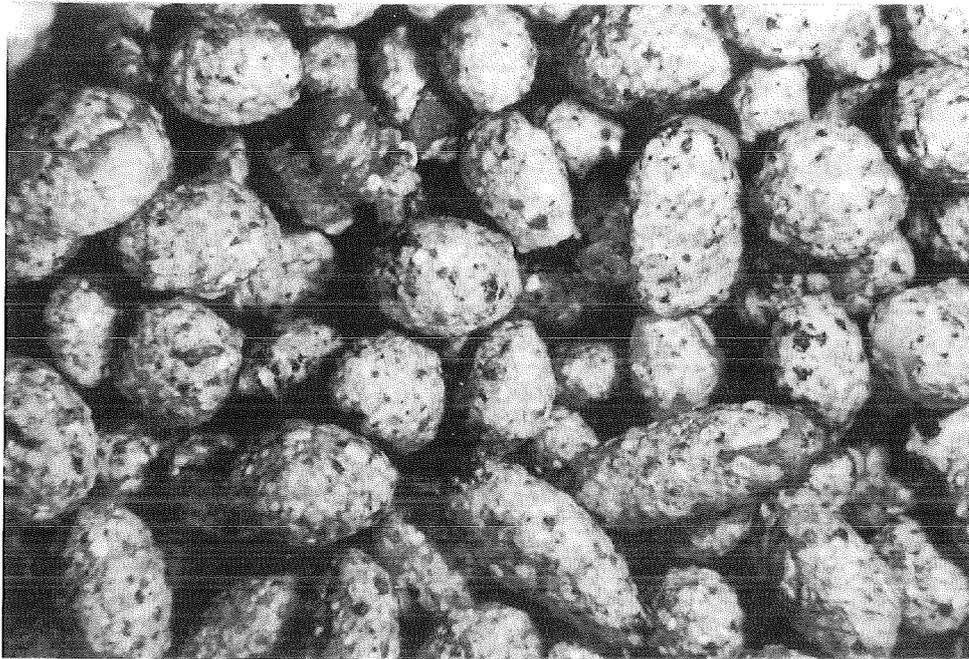


Abbildung 6.10 Ozonebehandelte und trocken gesiebte Bodenprobe vom Gelände des ehemaligen Gaswerks Ost der Stadt Karlsruhe, Versuch BM 3, Kornklasse $d_p = 1,4-2,5$ mm, Maßstab 8:1

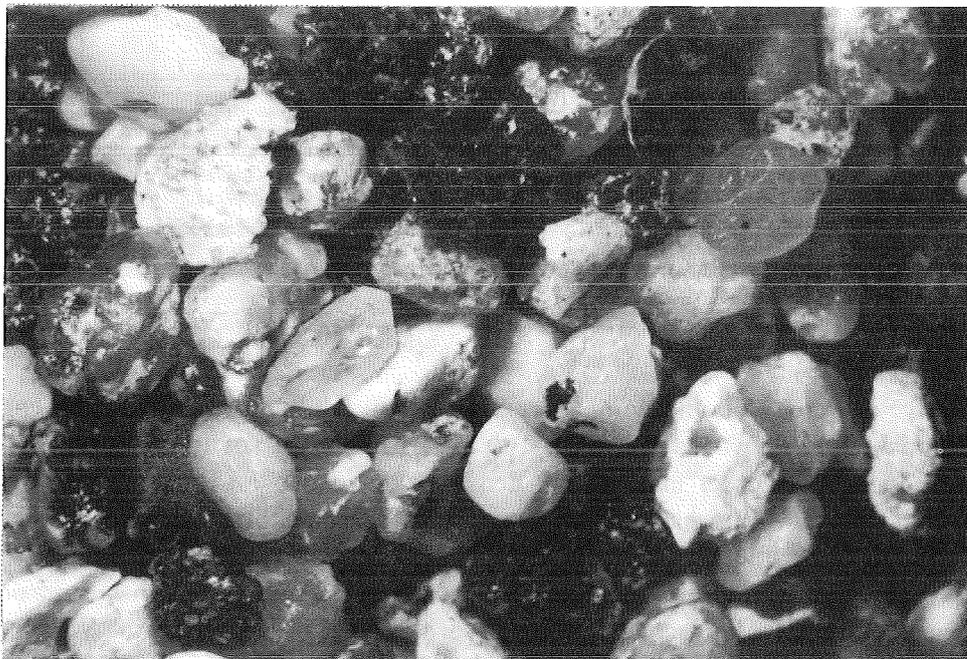


Abbildung 6.11 Ozonebehandelte und naß gesiebte Bodenprobe vom Gelände des ehemaligen Gaswerks Ost der Stadt Karlsruhe, Versuch BM 3, Kornklasse $d_p = 1,4-2,5$ mm, Maßstab 8:1

In einem Ozonungsexperiment mit einzelnen Pech/Sand-Konglomeraten konnte gezeigt werden, daß das Pech tatsächlich angegriffen wird und der eingeschlossene Feinsand mit fortschreitender Reaktion freigegeben wird. Anders wäre auch nicht zu erklären, daß der

PAK-Umsatz überhaupt 80 % erreicht hat. Erwähnenswert ist auch die Tatsache, daß der Schadstoffabbau in der Ton- und Schlufffraktion, bis zu einem Umsatz von 80 %, zumindest ebenso schnell wie in den gröberen Fraktionen erfolgt. Wie mit den Versuchen zur Ozondiffusion in kontaminierte Agglomerate (Kapitel 4.8) gezeigt wurde, erfolgt auch in dieser Kornfraktion die weitere Schadstoffumsetzung nur noch sehr langsam, da die Ozondiffusion in das Meso- und Mikroporensystem sehr stark behindert scheint.

6.6.4. *Résumé*

Für den verwendeten Boden konnte gezeigt werden, daß ab einem Schadstoffumsatz von etwa 80 % die weitere Umsetzung überproportional verlangsamt wird und das Erreichen eines typischen Behandlungsziels von 25 mg/kg nicht in einer für eine hohe Reaktorleistung gewünschten Zeit zu erreichen ist.

Als Ursache wurde das Vorliegen von Pech/Sand-Konglomeraten erkannt, die zudem mit Deckschichten aus agglomerierten Bodenfeinkorn überzogen waren, infolge der mechanischen Durchmischung. Da das Vorliegen von Pech/Sand-Konglomeraten gewiß nicht standortspezifisch ist, wird gefolgert, daß für derartige Kontaminationen die Ozonbehandlung in einem Mischerreaktor nicht das geeignetste Verfahren ist¹⁹. Auch eine biologische Nach- oder Weiterbehandlung der verbliebenen Schadstoffe scheint nicht erfolgversprechend, da deren mikrobielle Verwertung meist an der schlechten Erreichbarkeit bzw. Mobilität scheitert [19]. Liegt hingegen die Kontamination überwiegend in Form einer flüssigen Teerphase vor (vgl. Kapitel 5), welche zunächst mittels einer Bodenwäsche abgetrennt werden kann, so wird der verbliebene Restschadstoffgehalt des Grobkorns in kurzer Zeit und mit geringem Ozonbedarf zu eliminieren sein.

Im folgenden Kapitel wird ferner der Möglichkeit nachgegangen, daß trotz unvollständigen Schadstoffumsatzes die Mobilität der Schadstoffe für eine langfristige Sicherung ausreichend verringert wurde.

6.7. UNTERSUCHUNG DES WÄSSRIGEN BODENELUATS

Ein wichtiges Beurteilungskriterium für den Erfolg einer Bodenbehandlung ist die Zusammensetzung des wäßrigen Bodeneluats, da hierin die verbleibende, potentielle Grundwassergefährdung zum Ausdruck kommt. Der maximal tolerierbare Wert für PAK im Bodeneluat liegt bei 0,8 µg/l (s. Tab. 1.1). Neben dieser Verbindungsklasse sind auch die wasserlöslichen Ozonungsprodukte zu beachten, für die zwar kein Grenzwert existiert, jedoch ein Eintrag in das Grundwasser nicht akzeptabel ist.

Ebenso ist bekannt, daß diese Produkte in kalkarmen Böden zu einer erheblichen Versauerung (bis pH = 4,4) führen [2], was in Hinsicht auf eine unmittelbare Mobilisierung von Kationen (Al, Fe, Mn) besonderen Augenmerks bedarf. Die mittelbare, oxidative Mobilisierung von z. B. sulfidisch gebundenen Metallionen ist Gegenstand einer weiteren Dissertation am Institut für Technische Chemie und wurde deshalb nicht näher untersucht.

6.7.1. *Summarische Meßgrößen*

In Abbildung 6.2.d (S. 49) ist für Versuch BM 1 die zeitliche Veränderung des Bodeneluats anhand der Summenparameter pH-Wert, DOC_{spez.}, CSB_{spez.}, $\alpha_{436 \text{ nm}}$ und $\epsilon_{436 \text{ nm}}$ dargestellt. Dieser Verlauf ist typisch und war in dieser Form ebenso bei allen weiteren Versuchen zu beobachten.

¹⁹ Bei einer in-situ Behandlung spielen hingegen lange Reaktionszeiten eine weniger bedeutende Rolle

Es war in allen Versuchen auffällig, daß die anfänglich schwach gelbe Farbe des Bodeneluats innerhalb der ersten Versuchsstunden wesentlich intensiver wurde, was in einem raschen Ansteigen des spektralen Absorptionskoeffizienten $\alpha_{436\text{ nm}}$ von 0,5 auf $1,5\text{ dm}^{-1}$ zum Ausdruck kommt. Im weiteren Verlauf nimmt diese Farbintensität dann langsam wieder ab, um nach 22 h wieder kurzzeitig anzusteigen.

Der $\text{DOC}_{\text{spez.}}$ zeigt anfänglich den gleichen starken Anstieg wie $\alpha_{436\text{ nm}}$, jedoch verbleibt er zunächst auf einem Niveau von etwa $0,5\text{ g/kg}$. Bei den Versuchen TM 6 und BM 4 konnte bei langen Behandlungszeiten ein Rückgang des $\text{DOC}_{\text{spez.}}$ beobachtet werden, der sich in Abbildung 6.2.d ebenfalls andeutet. Dieser Effekt wird damit erklärt, daß Schadstoffe, aber auch Huminstoffe und stabilere Ozonungszwischenprodukte in einer Parallelreaktion um das angebotene Ozon konkurrieren. Dabei ist zu berücksichtigen, daß diese Zwischenprodukte durch die eingeführten polaren und elektronenziehenden Carbonyl- und Carboxylfunktionen einerseits besser wasserlöslich sind und andererseits wesentlich langsamer mit Ozon reagieren. Wenn nun zu Beginn der Umsetzung die reaktiven und noch leicht zugänglichen Anteile der natürlichen und anthropogenen Kohlenstoffverbindungen mit Ozon reagieren, so reichern sich die Produkte in der Wasserphase an. Wie auf Seite 60 beschrieben, gibt es Hinweise, daß in dieser Versuchsphase die Filmdiffusion des Ozons, d.h. die Nachlieferung des verbrauchten Ozons, geschwindigkeitsbestimmend ist, was mit dieser Vorstellung gut zu vereinbaren ist.

In der nächsten Phase der Umsetzung werden die Edukte immer schwerer zugänglich und die Reaktion der Zwischenprodukte nimmt schließlich soweit überhand, daß die Abbaugeschwindigkeit diejenige der Neubildung übersteigt – der $\text{DOC}_{\text{spez.}}$ nimmt schließlich wieder ab. Im Gegensatz zu Folgereaktionen in homogener Phase nimmt bei dieser heterogenen Reaktion die Konzentration der reaktionsträgen Zwischenprodukte bereits wieder ab, bevor die Edukte vollständig umgesetzt sind.

Daß die Farbintensität des Bodeneluats nicht parallel zum $\text{DOC}_{\text{spez.}}$ verläuft, läßt darauf schließen, daß sich im Versuchsverlauf die stoffliche Zusammensetzung ändert. So wird der Anteil ozonsensibler konjugierter π -Systeme immer geringer, was besonders deutlich im Verlauf des DOC-bezogenen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{436\text{ nm}}$, der in logarithmischer Form dargestellt ist (1), zum Ausdruck kommt. Von anfänglich $10^3\text{ cm}^2/\text{g}$ geht er im Versuchsverlauf auf ca. $1/10$ zurück. GILBERT berichtet, daß bei der Ozonung von Huminsäuren eine vergleichbare Abnahme von $\epsilon_{245\text{ nm}}$ mit einer Steigerung der biologischen Abbaubarkeit einhergeht [62].

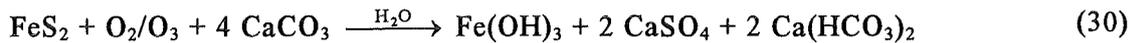
Die Entfärbung läßt sich auch mit dem nahezu parallelen Verlauf des CSB/DOC - Verhältnisses in Zusammenhang bringen. Dieser Quotient, als Maß für den mittleren Oxidationsgrad der organischen Wasserinhaltsstoffe, beträgt zunächst $3,3\text{ mg/mg}$. Für Phenol, Naphthalin bzw. Palmitinsäure als Beispiele für eine phenolische, aromatische bzw. aliphatische Verbindung berechnet sich aus der Summenformel ein hypothetisches CSB/DOC - Verhältnis von $3,1$; $3,2$ bzw. $3,8^{20}$. Am Versuchsende beträgt $\text{CSB}/\text{DOC} = 2,3$; was z.B. dem Oxidationsgrad von Phthalsäure (2,5), Benzoltricarbonsäure (2,2) oder Malonsäure (2,3) entspricht.

Wie $\alpha_{436\text{ nm}}$ zeigen auch der $\text{DOC}_{\text{spez.}}$, der $\text{CSB}_{\text{spez.}}$, das CSB/DOC - Verhältnis und $\epsilon_{436\text{ nm}}$ einen kurzzeitigen Anstieg nach 22 Versuchsstunden, was auf einen substanziellen Einfluß hinweist. Dieser Anstieg kann mit der Wiederbefeuchtung der Reaktorfüllung²¹, wie sie in Teil b der Abbildung 6.2 zu erkennen ist, in Zusammenhang gebracht werden. Offenbar hat die Wasserzugabe eine Mobilisierung von weniger weit umgesetzten Stoffen bewirkt – eventuell durch Lösen von Wandanhaftungen (Probenahmefehler).

²⁰ Daraus kann man selbstverständlich nicht auf die Anwesenheit dieser Verbindungen bzw. auf die Abwesenheit von Verbindungen mit einem anderen CSB/DOC -Verhältnis schließen.

²¹ Die Wiederbefeuchtung erfolgte vor der Probenahme.

Schließlich sei noch der Rückgang des pH-Werts von 8,1 auf 7,6 erwähnt, der in ähnlicher Weise bei Versuch TM 6 beobachtet wurde (s. Abb. 6.1.d) und wegen umfangreicheren Datenmaterials für diesen Versuch diskutiert werden soll. Nach 290 Versuchsstunden waren 4,5 g/kg des TOC von ursprünglich 20,3 g/kg vollständig mineralisiert und der carbonatische gebundene Kohlenstoff, bedingt durch die sauren Zwischenprodukte, von 3,1 g/kg auf 0,4 g/kg zurückgegangen. Damit ist zu erwarten, daß für längere Behandlungszeiten die Pufferkapazität schließlich völlig erschöpft wird und eine Versauerung des Bodens eintritt. Wollte man eine quantitative Beschreibung durchführen, müßte berücksichtigt werden, daß auch bei der Oxidation von Übergangsmetall-Verbindungen in niedrigen Oxidationsstufen Säureäquivalente entstehen, die zur Kalkauflösung beitragen. Pyrit, welcher häufig in anaeroben Bodenzonen anzutreffen ist, reagiert formal nach folgender Gleichung :



Wie auf Seite 72 beschrieben besteht ferner die Möglichkeit, daß die bei der Ozonerzeugung aus Luft entstehenden Stickoxide die Versauerung forcieren.

6.7.2. PAK-Gehalt in der Wasserphase

Änderungen des Löslichkeitsverhalten der Schadstoffe infolge der Ozonbehandlung wurden in zwei Versuchsreihen untersucht. In Vorversuchen wurde zunächst eine einfache Elutions- und Extraktionsmethode entwickelt, die in Anhang A.1.2 beschrieben ist. Um eine Quantifizierung der PAK zu ermöglichen, erwies sich eine Bodeneinwaage von mindestens 100 g als notwendig, weshalb für eine erste Versuchsreihe nur unbehandelter sowie der nach Versuch BM 3 vorliegende Boden in ausreichender Menge zur Verfügung stand.

Daher war es von Interesse, zunächst den Einfluß des Elutionsmittels zu untersuchen. Es wurden verschiedene wäßrige Lösungen verwendet, die folgende pH-Werte des Eluats bewirkten:

Elutionsmittel	unbehandelter Boden	ozonbehandelter Boden
0,1 n H ₂ SO ₄	2,5	1,8
dest. Wasser	8,0	7,7
0,1 n NaOH	12,9	12,9

Hieraus wird wiederum die verringerte Säurekapazität des ozonbehandelten Bodens ersichtlich. Bei Säure- und Wasserzugabe stellt sich über dem ozonbehandelten Boden stets ein geringerer pH-Wert ein. Da die Basenkapazität von Böden allgemein viel geringer ist, wurde auch im Eluat des unbehandelten Bodens bereits nahezu der pH der freien Natronlauge gemessen. In Abbildung 6.12.a und b sind die sich ergebenden PAK-Konzentrationen in der Wasserphase über dem unbehandelten und dem behandelten Boden für die drei pH-Stufen dargestellt. Auf der rechten Ordinate ist dabei der DOC des jeweiligen Eluats aufgetragen, der eine starke pH-Abhängigkeit zeigt. Dies soll zunächst diskutiert werden.

Für den unbehandelten Boden wird ein maximaler DOC von 220 mg/l im alkalischen Eluat beobachtet, wobei im sauren bzw. neutralen Medium mit 28 mg/l bzw. 33 mg/l DOC der eluierbare organische Kohlenstoff um ca. $\frac{1}{7}$ geringer ist. Dies wird damit erklärt, daß im sauren und neutralen Milieu nur Fulvinsäuren und evtl. phenolische und heterocyclische Bestandteile der Kontamination²² in Lösung gehen, bei pH = 12 jedoch zusätzlich Teile der Huminsäuren (Hydrolyse von Peptid- und Esterbindungen).

²² Dabei kommen nur höhermolekulare Verbindungen in Frage, da niedermolekulare (< 150 g/mol), polare Teerbestandteile aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit [59] in einer viele Jahrzehnte alten Kontamination vermutlich nicht mehr vorhanden sind.

Für den ozonbehandelten Boden ergibt sich ein völlig anderes Bild. Der DOC ist nun im sauren Eluat mit 390 mg/l maximal, im neutralen minimal und im alkalischen gar um 5 % geringer als im Eluat des unbehandelten Bodens. Dieser Rückgang wird damit erklärt, daß infolge der Ozonung bereits ein substantieller Teil der Huminsäuren mineralisiert wurde und die Ozonungsprodukte alkaliunlöslich, z. B. in Form von Calciumoxalat, vorliegen. Im Sauren hingegen lösen sich diese Produkte in großem Ausmaß und der DOC wird maximal.

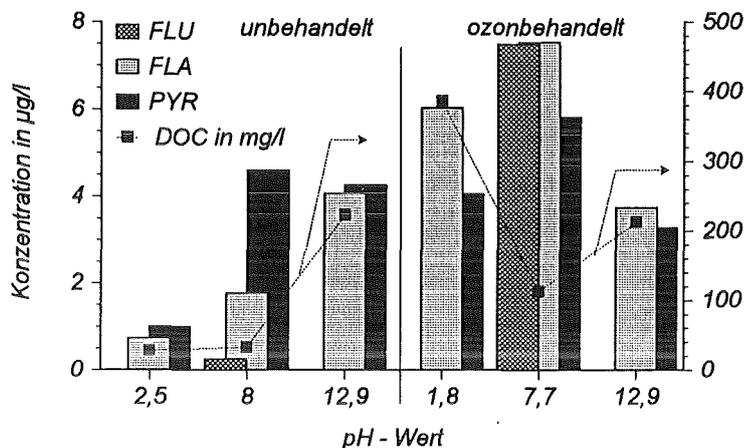


Abbildung 6.12.a Konzentration 3- u. 4-kerniger PAK im Eluat von unbehandeltem und ozonbehandeltem Gaswerksboden (Versuch BM 3: $m_{O_3} = 46,7$ g/kg, Eluation: 100 g Boden in 1000 ml 0,1 n H_2SO_4 , dest. Wasser und 0,1 n NaOH)

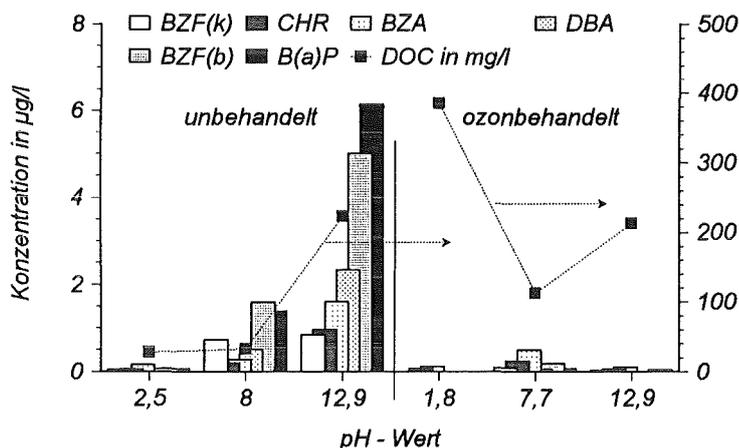


Abbildung 6.12.b Konzentration 4- u. 5-kerniger PAK im Eluat von unbehandeltem und ozonbehandeltem Gaswerksboden (Versuch BM 3)

Betrachtet man in Abbildung 6.12.a und b die PAK-Konzentrationen im unbehandelten Boden (linke Abbildungshälfte), so fällt auf, daß diese einen ähnlichen Gang wie der DOC des Eluats aufweisen. Im ozonbehandelten Boden kehrt sich dieser Trend jedoch gerade um – im neutralen Eluat ist bei minimalem DOC eine maximale PAK-Konzentration zu beobachten. Ein wesentlicher Unterschied ist, daß die höhermolekularen 4- und 5-kernigen PAK infolge der Ozonbehandlung offensichtlich immobilisiert wurden, wogegen die Verbindungen FLU, FLA und PYR verstärkt in Lösung gingen, obgleich der Gesamtgehalt im Feststoff um 69 % reduziert war²³.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse muß beachtet werden, daß es bei der Quantifizierung nicht möglich war, auf einen internen Standard zurückzugreifen (s. Anhang A.1.2), weshalb ein mittlerer Analysenfehler von 50 % und mehr auftreten kann. Ungeachtet dessen ist der Vergleich des Verhaltens der nieder- und höhermolekularen PAK mit einem sehr geringen Fehler behaftet, da die in Teil a und b dargestellten Ergebnisse jeweils aus identischen Proben und Chromatogrammen stammen und somit der Probenaufbereitungsfehler eliminiert wird.

²³ Der Anteil der gelösten PAK an dem gesamten feststoffgebundenen Schadstoffinventar betrug maximal 0,2 %.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde versucht, die ersten Beobachtungen zu bestätigen. Im Laufe des Versuchs BM 4 wurden zu verschiedenen Zeitpunkten hinreichend große Proben gezogen, um den Verlauf der PAK-Konzentration in Abhängigkeit des Ozonungsdauer untersuchen zu können. Als Elutionsmittel wurde nur dest. Wasser verwendet. In Abbildung 6.13.a und b sind die Ergebnisse der PAK-Quantifizierung wiederum zusammen mit dem DOC des Bodeneluats aufgeführt. Diese Meßwerte sind nun mit einem wesentlich geringeren Fehler von 20 % (Standardabweichung des internen Standards) behaftet, da die Verwendung von 9-Ethylfluoren als interner Standard eine Korrektur der Probenaufbereitungsfehler ermöglichte.

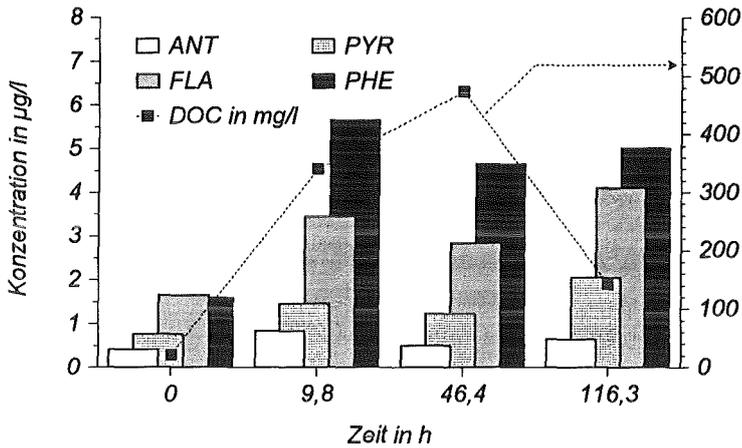


Abbildung 6.13.a Konzentration 3- u. 4-kerniger PAK im Eluat von unterschiedlich lang ozoniertem Gaswerksboden (Versuch BM 4; 100 g Boden in 900 ml dest. Wasser, 24 Stunden gerührt)

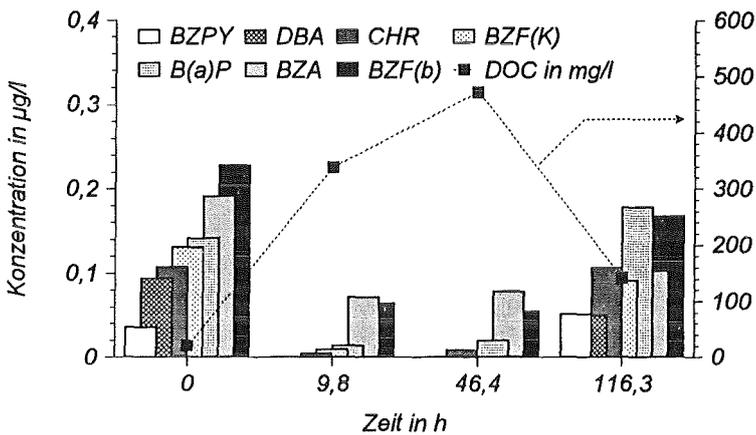


Abbildung 6.13.b Konzentration 4- bis 6-kerniger PAK im Eluat von unterschiedlich lang ozoniertem Gaswerksboden (Versuch BM 4)

Der DOC zeigt den bereits auf Seite 66 diskutierten, typischen Verlauf. Man durchfährt mit steigender Ozonungsdauer einen Zustand maximaler Solubilisierung der DOC-verursachenden Verbindungen.

Für die 3- und 4-kernigen Aromaten ANT, PHE, FLU und PYR ist wiederum eine erhöhte Freisetzung durch die Ozonung zu beobachten. Ebenso tritt in den drei ozonbehandelten Proben ($t > 0$) ein schwach ausgeprägter, dem DOC-Verlauf entgegengesetzter Trend auf. Dieser Trend zeigt sich erwartungsgemäß auch bei den 4- bis 6-kernigen Aromaten CHR, BZA, BZF(k), BZF(b), B(a)P, DBA und BZPY, die jedoch eher immobilisiert werden. Somit entsprechen die hier aufgezeigten Trends den ersten Beobachtungen.

Zum Verständnis der beobachteten Effekte werden zunächst die gemessenen PAK-Konzentrationen mit den Wasserlöslichkeiten der Einzelverbindungen verglichen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß bei *Abwesenheit* von Lösungsvermittlern [57] oder einem nicht-kontaminationsbedingten DOC [58], die Konzentration in der Wasserphase c_i^{Wasser} auch von dem Molenbruch der Verbindung i in der Teerphase bestimmt wird. Es gilt eine dem *Raoult'schen* Gesetz entsprechende Beziehung :

$$c_i^{\text{Wasser}} = X_i^{\text{Teer}} \cdot \overline{M^{\text{Teer}}} \cdot S_{i,\text{molar}} \quad (31)$$

c_i^{Wasser} ergibt sich damit aus dem Produkt der molaren Löslichkeit der flüssigen Verbindung i $S_{i,\text{molar}}$, der dimensionslosen Beladung der Teerphase X_i^{Teer} und dem mittleren Molekulargewicht der Teerphase $\overline{M^{\text{Teer}}}$. Da viele PAK unter Standardbedingungen fest sind, muß man eine hypothetische Löslichkeit der unterkühlten Schmelze von i anstelle von $S_{i,\text{mol}}$ setzen. Diese kann nach folgender empirischen Gleichung berechnet werden [57]:

$$S_{i,\text{molar}}^{\text{Schmelze}} = S_{i,\text{molar}}^{\text{Kristall}} \cdot 10^{0,01 \cdot (T_{\text{Tp}} - 298)} \quad (32)$$

Diese Beziehungen haben sich bereits bei der Beschreibung des künstlichen Systems Teer/Wasser [59],[60] und der realen Systeme Teer/Grundwasser [61] und kontaminierter Boden²⁴/Wasser [57] bewährt. In Tabelle 6.5 sind nun beispielhaft für eine unbehandelte Bodenprobe (Versuch BM 4, Abbildung 6.13) die auf den Ergebnissen der Totalextraktion basierenden, nach Gleichung (31) berechneten PAK-Konzentrationen im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen aufgeführt.

Tabelle 6.5 Vergleich der nach Gl. (31) und (32) berechneten und experimentell bestimmten PAK-Konzentrationen im wäßrigen Eluat einer unbehandelten Bodenprobe

(Versuch BM 4, $\overline{M^{\text{Teer}}}$ wurde mit 1000 g/mol und der Teergehalt der Probe mit 20 g/kg angenommen)

	$S_{i,\text{molar}}^{\text{Kristall}}$ in nmol/l	T_{Tp} in K ^[58]	c_i^{Wasser} in µg/l		gem./ber.
			(gemessen)	(berechnet)	
CHR	8,8	527	0,11	8,0	0,01
PYR	693	423	0,75	42,6	0,02
FLA	1465	380	1,7	60,1	0,03
PHE	7247	373	1,6	50,2	0,03
ANT	393	489	0,41	4,4	0,09
B(a)P	15,1	452	0,14	1,4	0,10
DBA	1,8	539	0,09	0,90	0,10
BZA	61,4	429	0,19	1,40	0,14
BZF(b)	4,8	436	0,23	0,57	0,40
BZF(k)	2,4	489	0,13	0,27	0,48

Es zeigt sich, daß das Eluat an allen PAK untersättigt ist, wobei mit Ausnahme von BZF(b) und BZF(k), nur 1 - 10 % des berechneten Werts gemessen wurden. Dies legt den Schluß nahe, daß das thermodynamische Lösungsgleichgewicht in Bezug auf die PAK noch nicht erreicht war, obgleich der DOC nach 24 stündiger Eluation einen konstanten Wert erreicht hatte. HERBERT [93] zeigte bereits, daß die PAK-Desorption bei kohlenstoffreichen Böden für die *absorptiv* gebundenen Anteile ein sehr langsamer Prozeß ist und auch die beobachteten Eigenschaften der Pech/Sand-Konglomerate lassen vermuten, daß Stoffaustauschvorgänge mit der Wasserphase stark behindert sind.

Unter der Annahme, daß die organische Phase homogen ist und nur die *adsorptiv* gebundenen PAK innerhalb kurzer Zeit in Lösung gehen, sollten nach Gleichung (31) alle PAK in gleichem Maße untersättigt sein. Die beobachteten Unterschiede bei der Untersättigung lassen jedoch vermuten, daß die oberflächennahen Bereiche der Pech/Sand-Konglomerate an den besser wasserlöslichen Verbindungen PYR, FLA, PHE abgereichert sind, was mit der in 5.2.1 beschriebenen Vorstellung über die Konglomeratbildung vereinbar ist.

Durch die Ozonbehandlung werden diese Bereiche abgetragen, und der Anteil der niedermolekularen PAK an den rasch mobilisierbaren Verbindungen nimmt stetig zu. Damit wäre zu

²⁴ Es ist zu vermuten, daß die Kontamination in Form einer flüssigen Teerphase vorlag.

erklären, warum es im Laufe der Ozonbehandlung zu einer erhöhten Freisetzung der niedermolekularen PAK kommt.

Unter Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes können die beobachteten Trends wie folgt zusammengefasst werden:

- In unbehandeltem Boden wirken die im DOC enthaltenen Verbindungen offensichtlich lösungsvermittelnd auf die PAK. Speziell im Alkalischen können dies z. B. verseifte Fette sein, die ihre Tensidwirkung entfalten.
- Die Verbindungen, die den DOC des ozonbehandelten Bodens ausmachen, wirken dagegen eher hemmend auf die PAK-Mobilisierung.
- Bei 3- und 4-kernigen PAK werden diese beiden thermodynamischen Effekte überlagert durch eine Erhöhung der Verfügbarkeit infolge der inhomogenen Schadstoffverteilung (kinetischer Effekt).
- Das Behandlungsziel von 0,8 µg/l PAK im wässrigen Eluat wird erst nach längeren Behandlungszeiten erreicht werden können.

6.8. UNTERSUCHUNGEN ZUR ABGASZUSAMMENSETZUNG

Die Zusammensetzung des Abgases der Bodenzonungsanlage ist unter mehreren Gesichtspunkten von Interesse. Zum einen ist es ein Pfad für einen möglichen Schadstoffeintrag in das Umweltkompartiment Luft, was insbesondere bei Sanierungstechniken kritisch betrachtet werden muß. Zum anderen ist bei der Verwendung von technisch reinem Sauerstoff als Primärgas dessen Kreislaufführung nur mit einer zwischengeschalteten Gaswäsche möglich, deren Auslegung auf der Kenntnis der Abgaszusammensetzung beruht. Schließlich ist die Zuverlässigkeit der UV-photometrischen Quantifizierung des Ozonverbrauchs von der Anwesenheit von Feinstaub oder weiteren UV-aktiven Verbindungen abhängig.

Neben den gasförmigen Abgasbestandteilen Kohlendioxid, Rest-Ozon und Primärgas waren Staub, sowie Feuchtigkeit zu erwarten. Desweiteren wurde aufgrund des intensiven Geruchs des unbehandelten sowie des ozonbehandelten Bodens auf die Anwesenheit leichtflüchtiger Bestandteile geschlossen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden lediglich die durch eine Eis/Wasser-Mischung kondensierbaren Bestandteile näher untersucht.

6.8.1. Staub

Starke Staubemissionen waren stets dann zu beobachten, wenn das Reaktorfüllgut auf Wassersättigungen kleiner 30 % entfeuchtet war. Auch bei höheren Wassergehalten sammelte sich in den Abgasschläuchen, den Kugelventilen und den Fritten der Meßgasreinigungseinheit stets eine geringe Menge an. Aufgrund der ständigen Ozonexposition war dieser Staub, der offensichtlich aus der Feinkornfraktion des Bodens stammte, nur schwach braun gefärbt und schon entsprechend weit abreagiert. Spezielle Untersuchungen wurden nicht durchgeführt.

6.8.2. Zusammensetzung des Abgaskondensats bei Verwendung von Druckluft als Primärgas

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, befinden sich vor dem Ozonmeßgerät der Technikumsanlage zwei Kühlfallen, die während des Versuchs TM 5 zu vier Zeitpunkten entleert wurden. Das darin angefallene farblose Kondensat (25-55 ml) wies in allen Fällen einen strengen und unangenehm säuerlichen Geruch auf, wie er von ozonbehandelten Bodenproben bereits bekannt war.

Zunächst wurde der pH-Wert der Kondensate getestet, der sich für alle 4 Proben zu 0,0 bis 0,5 ergab. Eine derartige Versauerung kann nur durch starke Mineralsäuren bedingt sein. Neben Sulfat, das nicht nachgewiesen werden konnte, wurde auf Nitrat geprüft, da bekannt war, daß bei unzureichender Trocknung von N₂-haltigem Primärgas während der Ozonerzeugung ebenso Stickoxide gebildet werden [63]. Wie Tabelle 6.6 zu entnehmen ist, betrug die Nitrat-Konzentrationen 0,5 bis 1,0 mol/l, womit es sich bei den Kondensaten um eine verdünnte Salpetersäure handelt.

Tabelle 6.6 Summarische Meßgrößen der Abgaskondensate aus Versuch TM 5

Meßzeit in h	pH - Wert	DOC in mg/l	CSB in mg/l	$\frac{CSB}{DOC}$	WFOS in mg/l	NO ₃ ⁻ in mol/l	NWFS in mol/l
9	0 - 0,5	640	1900	3,0	490	0,54	0,59
15	0 - 0,5	640	2400	3,7	570	0,73	0,77
17	0 - 0,5	460	1300	2,8	490	0,40	0,44
21	0 - 0,5	710	2200	3,1	560	1,04	1,14

Da diese Tatsache alleine noch nicht den Geruch der Proben erklären kann, wurde desweiteren der chemische Sauerstoffbedarf (CSB), der Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC), die wasserdampfvlüchtigen organischen Säuren (WFOS²⁵) sowie die nicht-wasserdampfvlüchtigen Säuren (NWFS) bestimmt. Die letzten beiden Meßgrößen wurden nach Wasserdampfdestillation eines Teils der Kondensate durch Titration des Destillats bzw. des Sumpfes bestimmt (s. Anhang A.1.1). Die WFOS werden üblicherweise in Form einer Massenkonzentration an Essigsäure, die NWFS hingegen in molarer Konzentration dargestellt.

Der DOC der untersuchten Proben lag im Bereich von 640 und 710 mg/l. Rechnet man den Gehalt der WFOS auf Essigsäure-C um (Faktor 0,4), so läßt sich sagen, daß der DOC etwa zu 30 - 40 % durch WFOS bedingt ist. Daß es sich beim DOC nicht alleine um Essigsäure ($\frac{CSB}{DOC} (HAc) = 2,7$) handeln kann, ergibt sich auch aus dem gemessenen $\frac{CSB}{DOC}$ -Verhältnis von 2,8 bis 3,7. Ein Vergleich der im Sumpf der Wasserdampfdestillation zurückbleibenden Säureäquivalente mit den Nitrat-Konzentrationen der ursprünglichen Kondensate, zeigt, im Rahmen der Meßgenauigkeit, eine befriedigende Übereinstimmung.

Da vermutet werden konnte, daß infolge der Ozonbehandlung auch Carbonylverbindungen in das Kondensat gelangen können, wurde eine Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) durchgeführt. Der dabei reichlich anfallende Niederschlag wurde nach Lösen in Dioxan einer zweidimensionalen Dünnschichtchromatographie unterworfen, wie sie in Anhang A.1.1 beschrieben ist. Mit dieser Trennmethode konnten 20 verschiedene Hydrazone unterschieden werden – eine Identifizierung mittels Vergleichssubstanzen gelang jedoch nicht.

In weiteren Versuchen (BM 5 und 6), die im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt wurden [64], sollte für umfassende analytische Untersuchungen eine maximale Menge an Abgaskondensat gewonnen werden. Bei diesen und den direkt an Versuch TM 5 anschließenden Versuchen wurde mit technischem Sauerstoff als Primärgas zur Ozonerzeugung gearbeitet, um die beschriebene Stickoxidbildung zu vermeiden.

²⁵ In erster Linie sind hier Essigsäure und Ameisensäure relevant.

6.8.3. Zusammensetzung des Abgaskondensats bei Verwendung von technischem Sauerstoff als Primärgas

Zur Kondensatgewinnung wurde während des Versuchs BM 5 eine eisgekühlte, 4 l fassende Kühlfalle direkt im Abgashauptstrom installiert. Im Verlauf dieses Versuchs wurde die Kühlfalle wiederum vier mal entleert, wobei insgesamt 580 ml Kondensat anfielen. In den ersten 4 Stunden betrug der mittlere Wassergehalt des Abgases 34 g/m^3 , was genau der Sättigungskonzentration bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht. Im Laufe des Versuchs fiel dieser Wassergehalt schließlich auf 23 g/m^3 , was durch die im Reaktionsverlauf abnehmende Reaktionswärme bedingt sein kann. Der abnehmende Wassergehalt der Reaktorfüllung wird als nicht ursächlich angesehen, da durch zweimalige Wasserzugabe dieser Verlust kompensiert wurde.

Die pH-Bestimmung der Kondensate ergab Werte zwischen 4,2 und 4,8, womit die Effektivität des Primärgaswechsels deutlich zum Ausdruck kommt. Die gemessene mittlere Nitratkonzentration von $0,14 \text{ mmol/l}$ steht damit im Einklang, unter der Berücksichtigung, daß der eingetragene Tonstaub eine gewisse Pufferwirkung besitzt.

Der DOC lag mit 130 bis 420 mg/l um maximal den Faktor 5 niedriger als bei Versuch TM 5. Für den CSB wurden Werte zwischen 530 und 1450 mg/l gemessen, so daß sich CSB/DOC -Verhältnisse zwischen 3,4 und 4,4 ergeben. Auf eine Bestimmung der WFOS und NWFS wurde wegen des relativ großen Probebedarfs verzichtet.

Desweiteren wurde auf Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, phenolische OH-Gruppen, Nitrit und Ammonium geprüft, wobei lediglich letzteres mit $0,13 \text{ mmol/l}$ nachzuweisen war. Im UV-Spektrum ergaben sich keinerlei Hinweise auf aromatische Verbindungen.

Zur Identifizierung und Quantifizierung der Carbonsäuren wurde die Isotachophorese verwendet. Diese Analysenmethode macht sich die unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit verschiedenartiger Ionen im elektrischen Feld zunutze. Die Stoffidentifizierung erfolgt dabei über Vergleichssubstanzen. In allen Kondensatproben konnten Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Malonsäure und Milchsäure als typische Ozonungsprodukte nachgewiesen werden. In einer Probe fand sich zudem Mesoxalsäure.

Aus Versuchen zur Wasserdampflichkeit ergab sich, daß lediglich Ameisen- und Essigsäure in größerem Ausmaße destilliert werden können. Für diese Säuren besteht damit die Möglichkeit, direkt über die Gasphase aus dem Reaktor in das Kondensat zu gelangen. Die restlichen Säuren sind möglicherweise mit geringen Mengen Flugstaub in die Kühlfallen geraten, wobei nicht geklärt ist, ob sie darauf bereits in adsorbierter Form vorlagen oder erst in der Kühlfalle gebildet wurden. Dies wäre ebenso eine mögliche Erklärung für die im Vergleich zu Versuch TM 5 geringeren DOC-Werte. Bei $\text{pH} = 4 - 5$ kann eine Teil der Säuren in Form von schwerlöslichen Calciumsalzen vorliegen.

Wie im Falle von Versuch TM 5 ergab der Test auf Carbonylverbindungen nach Zugabe einer DNPH-Lösung zu den Kondensaten einen kräftigen Niederschlag. Die ausgefallenen Hydrazone wurden in Dioxan aufgenommen und mittels HPLC getrennt. Dabei ergaben sich mindestens 29 unterscheidbare Peaks. Anhand der Retentionszeiten von Vergleichssubstanzen konnten 8 Carbonyle nachgewiesen werden: Formaldehyd, Acetaldehyd, Propanal, Butanal, Hexanal, Aceton, Glyoxal und Brenztraubensäure.

Von dem quantifizierbaren, in Carbonylen gebundenen Kohlenstoff machen Aceton und Formaldehyd, mit jeweils etwa 30 % den Hauptanteil aus.

Tabelle 6.7 Summarische Meßgrößen des Abgaskondensats aus Versuch BM 5, nach [64]

<i>t</i> in h	pH - Wert	DOC in mg/l	CSB in mg/l	$\frac{\text{CSB}}{\text{DOC}}$
6,5	4,2	130	530	4,0
12,8	4,1	230	1000	4,4
20,3	4,5	360	1300	3,7
25,5	4,8	420	1450	3,4

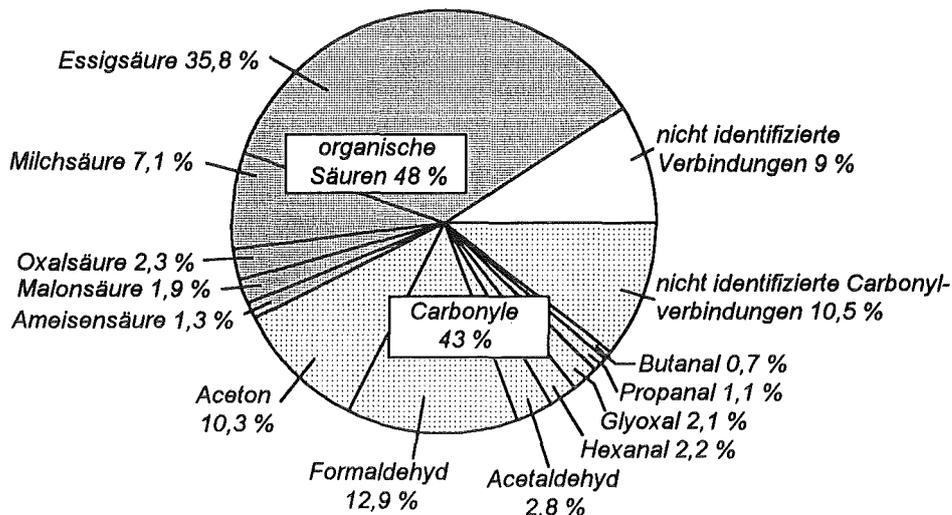


Abbildung 6.14 Prozentuale Zusammensetzung des DOC des gesamten im Verlauf von Versuch BM 5 angefallenen Abgaskondensats, nach [64]

Für eine Mischprobe der Kondensate ist die Zusammensetzung des DOC in Abbildung 6.14 in Form eines Kreisdiagramms dargestellt. Insgesamt konnte der gemessene DOC zu 80 % mit den beschriebenen Carboxyl- und Carbonylverbindungen erklärt werden. Weitere 11 % sind als nicht-identifizierte Carbonylverbindungen einzuordnen.

Für die 80 % der quantifizierten Verbindungen berechnet sich aus der Summierung der anteilmäßigen Einzelbeiträge ein hypothetisches $^{CSB}/_{DOC}$ -Verhältnis von 2,2. Damit müssen die restlichen Verbindungen ein mittleres $^{CSB}/_{DOC}$ -Verhältnis von 8,6 besitzen, um in der Gesamtsumme das gemessene $^{CSB}/_{DOC}$ -Verhältnis von 3,4 zu bewirken.

Dies kann einerseits an einer durch Fe^{II} oder H_2O_2 gestörten CSB-Bestimmung liegen, was jedoch durch eine Überprüfung ausgeschlossen werden konnte. Andererseits liefert, methodisch bedingt, die DOC-Bestimmung bei Anwesenheit von eben diesen leichtflüchtigen Verbindungen häufig zu geringe Werte (s. Anhang A.1.2), so daß der „wahre“ DOC höher und die Aufklärungsquote somit niedriger liegt.

Betrachtet man die Mengenverhältnisse von Ameisensäure zu Essigsäure bzw. Formaldehyd zu Acetaldehyd fällt auf, daß bei den niederen Homologen die Carbonylverbindung, bei den höheren Homologen die Carboxylverbindung stärker vertreten ist. Dies steht in Einklang mit der Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Ozon-Oxidation von Acetaldehyd um den Faktor 150 größer ist als diejenigen der Reaktion von Formaldehyd. Damit liegt nahe, daß zumindest ein Teil der beiden Säuren durch Oxidation der leicht flüchtigen Aldehyde entstanden sein kann. Ferner konnten die Oxidationsprodukte von Glyoxal (Oxalsäure) und Milchsäure (Brenztraubensäure) nachgewiesen werden.

6.8.4. Zusammensetzung des Abgaskondensats aus der Druckluftbegasung von unbehandeltem Gaswerksboden

In einem weiteren Versuch (BM 6) wurde unter zu Versuch BM 5 vergleichbaren Bedingungen der kontaminierte Boden ohne Ozonzugabe begast. Die Kondensatmenge war bei einem mittleren Wassergehalt des Abgases von 17 g/m^3 infolge der fehlenden Reaktionswärme im Reaktor entsprechend geringer.

Die Kondensate wiesen einen dem unbehandelten Boden gleichenden Geruch nach Aromaten auf, deren Anwesenheit sich im UV-Spektrum der Proben widerspiegelte. Der mittlere DOC der vereinigten Kondensate war mit $23,5 \text{ mg/l}$ um ca. den Faktor 10 kleiner als bei Versuch

BM 5. Von den Carbonsäuren wurde lediglich Essigsäure zu 0,32 mmol/l (entspr. 33 % des DOC) quantifiziert, wobei vermutet wird, daß es sich um eine Verschleppung aus vorangegangenen Ozonungsversuche handelt (Abgasleitungen). Im Gegensatz zu Versuch BM 5 wurden phenolische Verbindungen entsprechend 2,8 mg/l Phenol gefunden (entspr. 9 % des DOC). Aus der Anwesenheit dieser Säuren erklärt sich der gemessene pH-Wert von 6,3. Möglicherweise vorhandene BTX-Aromaten und 2- und 3-kernige PAK wurden nicht näher untersucht.

6.8.5. *Résumé*

Aus der Untersuchung der Abgaskondensate ergab sich, daß deren Geruch und Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff durch eine Vielzahl an niedermolekularen Carbonyl- und Carboxylverbindungen bestimmt ist. Diese Verbindungen sind bekannt als Ozonungsprodukte der PAK, aber auch von Huminstoffen.

Als Transportwege kommen mehrere Möglichkeiten in Frage:

- Leichtflüchtige Verbindungen, wie Formaldehyd (Sdp. $-19,2\text{ °C}$), Acetaldehyd (Sdp. $20,8\text{ °C}$), Propanal (Sdp. $49,0\text{ °C}$), Glyoxal (als Monomer gasförmig) und Aceton (Sdp. $56,2\text{ °C}$) können direkt über die Gasphase in das Kondensat gelangen. Da sie bei der Abscheidetemperatur von 0 °C noch einen merklichen Dampfdruck besitzen, werden sie sicherlich nicht vollständig abgeschieden und ihr Anteil am organischen Kohlenstoffgehalt des Abgases wird größer sein als am DOC des Kondensats. Butanal (Sdp. $75,7\text{ °C}$) und Hexanal (Sdp. $131,0\text{ °C}$) erscheinen ebenfalls als hinreichend flüchtig für diesen direkten Transport.
- Gut wasserdampfplüchtige Carbonsäuren, wie Ameisensäure (Sdp. $100,7\text{ °C}$) und Essigsäure (Sdp. 118 °C), können ebenfalls direkt in das Kondensat gelangen. Ein erheblicher Anteil wird jedoch vermutlich durch Oxidation der entsprechenden Carbonyle in der Vorlage entstanden sein.
- Für schwer flüchtige Verbindungen, wie Oxalsäure (Schmp. $101,5\text{ °C}$), Malonsäure (Schmp. $135,6\text{ °C}$), Milchsäure (Schmp. 18 °C) und Brenztraubensäure (Sdp. 165 °C) wurde die Möglichkeit in Erwägung gezogen, daß sie an Staubpartikel gebunden in das Kondensat gelangen und in dem sauren Milieu eluiert werden. Ebenso kann dieser Staub noch mit schwer wasserlöslichen Verbindungen beladen sein, die dann in der Vorlage zu den erwähnten Stoffen oxidiert werden.
- Flüchtige Bestandteile der unbehandelten, kontaminierten Bodenprobe (Phenole, BTX-Aromaten, PAK) konnten in den Kondensaten der Ozonungsversuche nicht gefunden werden. Es ist daher nicht zu erwarten, daß diese lediglich abgestrippt werden und ungehindert der Anlage entweichen können. Es besteht jedoch zumindest die Möglichkeit, daß diese Verbindungen in die Gasphase gelangen und dort mit Ozon reagieren²⁶. So konnten unspezifische Ozonungsprodukte von Benzol (Glyoxal und Oxalsäure), Toluol (Glyoxal, Oxalsäure, Brenztraubensäure) und Naphthalin (Ameisensäure, Oxalsäure, Mesoxalsäure) nachgewiesen werden.

Hinsichtlich der UV-photometrischen Ozonquantifizierung läßt sich für die identifizierten Verbindungen eine Störung ausschließen. Bei 254 nm besitzen alle fragliche Verbindungen einen Extinktionskoeffizienten kleiner 20.

Als ein wesentlicher Parameter zur Beeinflussung der Abgaszusammensetzung wurde die Art des Primärgases zur Ozonerzeugung ermittelt.

²⁶ Die Reaktion kann ebenso nach Adsorption an den Wänden der Abgasleitungen erfolgen.

Bei der Ozonerzeugung aus Luft ist stets mit einer Stickoxidbildung zu rechnen. Diese sauren Spurengase bewirken, neben dem Auftreten von Nitrat im Abgaskondensat, eine schnellere Erschöpfung der natürlichen Pufferkapazität des Bodens im Verlauf der Ozonung. Eine zu starke Bodenversauerung erscheint jedoch in Hinsicht auf eine Mobilisierung eines möglicherweise vorhandenen Schwermetallinventars als nicht wünschenswert. Ebenso ergeben sich höhere Anforderungen an das Reaktormaterial, das neben der mechanischen Beanspruchung einer verstärkten chemischen Beanspruchung ausgesetzt ist.

Ferner besteht die Möglichkeit, daß aus dem Zusammenwirken von Ozon und NO_2 in der Gasphase (via NO_3) oder in der wäßrigen Phase (via N_2O_5) Nitro-PAK entstehen, die hinsichtlich ihrer Mutagenität ein größeres Gefahrenpotential darstellen können. Derartige Reaktionen wurden im Bereich der Atmosphären-Chemie für das System $\text{O}_3/\text{NO}_2/\text{PAK}$ [65],[66],[90] und in der Wasserchemie für das System $\text{O}_3/\text{N}_2\text{O}_5/\text{Cl}_2/\text{DOC}$ [63] untersucht. Zur Vermeidung der Stickoxid-Produktion im Ozonerzeuger muß das Primärgas auf einen Taupunkt von $-70\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet werden, was nach den beschriebenen Erfahrungen jedoch als nicht ausreichend erscheint.

Die Ozonerzeugung aus Sauerstoff bedeutet für eine technische Anwendung zusätzliche Investitionskosten für einen weiteren Anlagenteil (Sauerstofftanks und Verdampfeinheit) sowie höhere Betriebskosten für Herstellung und Transport des Primärgases. Demgegenüber stehen jedoch mehrere Vorteile. Zum einen die Lösung des Stickoxidproblems, und zum anderen die Möglichkeit, größere Ozonkonzentrationen zu erzeugen. Wie in Abschnitt 6.4.3 beschrieben, wirkt sich dies reaktionsbeschleunigend und damit minimierend auf die Reaktordimensionen aus.

Bei der Verwendung von Sauerstoff als Primärgas wird eine Kreislaufführung vorteilhaft sein. In diesem Fall ist eine Abgasreinigung notwendig, die die weitgehende Entfernung des CO_2 beinhaltet. Eine mögliche Methode ist die Naßwäsche mit Kalkmilch als Waschmedium. Neben dem CO_2 können in einem Reinigungsschritt die organischen Säuren absorbiert und teilweise als Calcium-Salze gefällt werden. Ferner ist zu vermuten, daß Aldehyde in alkalischem Medium durch das im Abgas enthaltene Rest-Ozon sehr schnell zu Carbonsäuren oxidiert werden.

6.9. KEIMUNGSVERHALTEN VON NUTZPFLANZEN AUF OZONBEHANDELTEM BODEN

Mit Hilfe von Keimungsexperimenten sollten die durch die Ozonbehandlung veränderten Bodeneigenschaften hinsichtlich der Eignung als Pflanzenstandort untersucht und anhand der Biomassenproduktion der Indikatorpflanzen eine Aussage bezüglich der Toxizität der Ozonungsprodukte getroffen werden.

Um artspezifische Schadstoffwirkungen zu erkennen und eine geeignete Indikatorpflanze zu finden, wurde zunächst eine Versuchsreihe mit je 20 Samen fünf verschiedener Nutzpflanzen (Sonnenblume, Mais, Bohnen, Raps, Salat) durchgeführt, die auf je 1 kg Boden ausgesät wurden. Die experimentelle Durchführung ist in Anhang A.2 näher beschrieben.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde dann mit Maiskeimlingen die Auswirkung der Ozonungsdauer und einer mechanischen Nachbehandlung (Bodenwäsche) auf die Biomasseproduktion untersucht²⁷.

6.9.1. Keimungsverhalten verschiedener Nutzpflanzen

Für die ersten Versuche wurde als Probenmaterial der in den Versuchen TM 4 und 6 ozonbehandelte Boden sowie ein unbehandelter Boden mit einem PAK-Gehalt von 273 mg/kg verwendet. Als Referenz diente ein unbelasteter Sandboden aus einer Vergleichslage. Um die Ozonwirkung auf die natürlichen Bodeninhaltsstoffe abschätzen zu können, wurde ein Teil des Referenzbodens in Versuch BM 2 mit Ozon behandelt und in die Keimungsexperimente miteinbezogen.

Wie aus Tabelle 6.8 zu entnehmen ist, ergaben sich bereits auf unbelastetem Referenzboden große Unterschiede hinsichtlich der Anzahl an ausgekeimten Samen. So waren beim Raps lediglich zwei von maximal 20 möglichen Keimlingen zu beobachten. Entweder war das Saatgut minderwertig oder der sandige Boden war für Raps ein ungeeigneter Pflanzenstandort. Ebenso schien der Salat, aufgrund zu geringer Biomasseproduktion, zur Beurteilung von toxischen Bodeninhaltsstoffen ungeeignet.

In Abbildung 6.15 sind die auf die Referenzwerte (Tabelle 6.8) bezogenen Biomassen aufgetragen, die auf Böden unterschiedlichen Schadstoffgehalts wuchsen. Bei den Schadstoffen handelt es sich um die Summe der sechs Einzelverbindungen DBF, FLU, PHE, ANT, FLA und PYR.

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß sämtliche Pflanzenarten auf allen belasteten Böden maximal 70 % der Referenzbiomasse bilden, wobei die Schadstoffempfindlichkeit mit der Reihenfolge Sonnenblume < Mais < Salat < Bohnen < Raps zunimmt. Die Ozonbehandlung des Referenzbodens bewirkt ebenfalls für die verschiedenen Pflanzenarten völlig unterschiedliche Änderungen des Biomasseertrags. So war bei Sonnenblume und Salat eine deutliche Steigerung, bei den Bohnen und Raps eine Abnahme und beim Mais keine Änderung zu beobachten.

Dieses unterschiedliche Verhalten kann durch zwei gegenläufige Effekte hervorgerufen worden sein. Zum einen werden infolge der Ozonbehandlung Huminstoffe angegriffen und daran komplex gebundene Mineralstoffe freigesetzt. Ebenso kann das aus der oxidativen Spaltung von Stickstoff-Heterocyclen entstandene

Tabelle 6.8 Biomasseproduktion aus 20 Samenkörnern auf unbehandeltem Referenzboden

Saatgut	Trocken- biomasse in mg	Anzahl der Keimlinge	Ver- suchs- dauer
Sonnenblume	1463	20	14 d
Mais	1738	19	15 d
Bohnen	2381	13	21 d
Raps	138	2	23 d
Salat	163	19	23 d

²⁷ Zum Schadstofftransfer Boden-Pflanze siehe [67]

Ammonium düngend wirken. Zum anderen ist bekannt, daß die bei der Ozonung von substituierten Aromaten gebildeten Zwischenstufen cytotoxisch wirken [68], weshalb nicht auszuschließen ist, daß ähnlich wirkende Verbindungen auch aus Huminstoffen gebildet werden.

Die besondere Empfindlichkeit von Bohnen und Raps gegenüber den Ozonungsprodukten zeigt sich auch im Vergleich zwischen unbehandeltem und ozonbehandeltem Gaswerksboden. Für diese beiden Pflanzen wirkte sich auch hier die Ozonbehandlung eher negativ aus. Bei Sonnenblume und Mais ist hingegen auch auf den Gaswerksböden eine Verbesserung infolge der Ozonung zu beobachten.

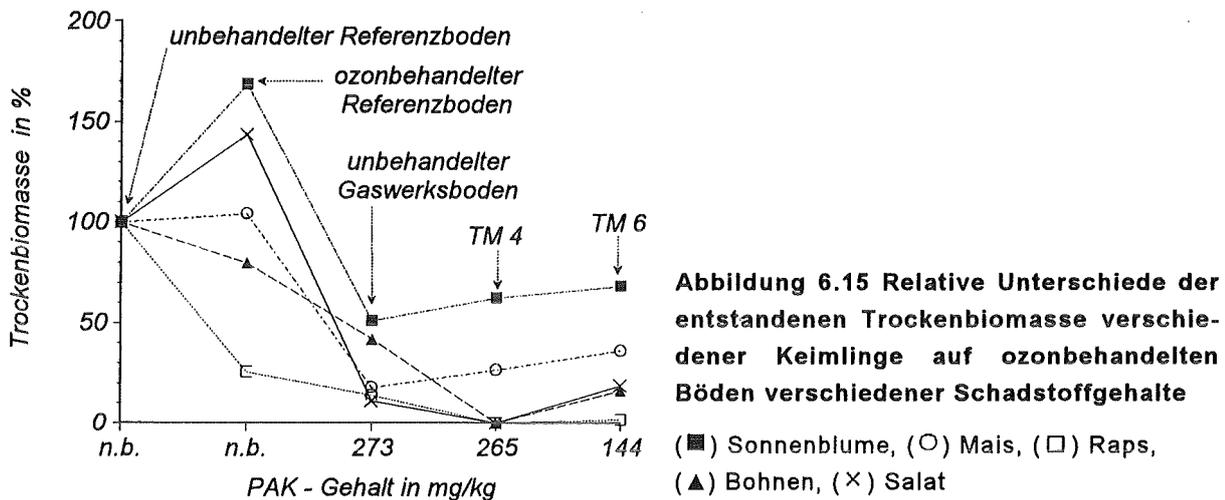


Abbildung 6.15 Relative Unterschiede der entstandenen Trockenbiomasse verschiedener Keimlinge auf ozonbehandelten Böden verschiedener Schadstoffgehalte (■) Sonnenblume, (○) Mais, (□) Raps, (▲) Bohnen, (×) Salat

6.9.2. Keimungsverhalten von Mais auf unterschiedlich lange ozonbehandeltem Boden

In einer zweite Versuchsreihe wurde Bodenmaterial aus einem einzigen Ozonungsexperiment (Versuch BM 3) verwendet. Die zu verschiedenen Zeitpunkten dem Reaktor entnommenen Proben (2 kg) wurden halbiert, wobei der eine Teil direkt bepflanzt (Serie A), die andere Hälfte jedoch zunächst 3 Tage lang mit Wasser extrahiert wurde (Serie B). Ferner wurde das dabei erhaltene Extrakt als Gießwasser für Referenzansätze verwendet, um eine Aussage über die Toxizität der wasserlöslichen Ozonungsprodukte zu ermöglichen (Serie C). Um den Versuchsaufwand in Grenzen zu halten, wurde nur noch Mais als Saatgut verwendet.

In Abbildung 6.16 sind die Ergebnisse dargestellt. Für den ausschließlich ozonbehandelten Boden (A) ergab sich durch längere Behandlungszeiten eine stetige Verringerung der Biomasseproduktion, d. h. das toxische Potential scheint durch die Ozonbehandlung erhöht. Wie im folgenden Abschnitt erläutert wird, kann jedoch auch das veränderte Bodengefüge des ozonbehandelten Bodens für diesen Rückgang verantwortlich sein – eine Differenzierung ist nur schwer möglich.

Betrachtet man denselben Boden nach Wasserextraktion (B), so ist mit steigender Ozonungsdauer eine deutliche Verbesserung der Biomasseproduktion zu erkennen, was auf eine toxische Wirkung der wasserlöslichen Ozonungsprodukte hindeutet. Diese Beobachtung kann aber auch damit erklärt werden, daß durch die Wasserextraktion das Bodengefüge deutlich aufgelockert und der hochkontaminierte Feinkornanteil abgeschlämmt wird. Die Entscheidung, ob das toxische Potential von dem Bodenschlamm oder dem Bodenwasser ausgeht, wird nach Diskussion der Serie C möglich. Das durch Sedimentation von dem Bodenschlamm befreite Extrakt bewirkt auf dem Referenzboden ein zunehmendes Pflanzenwachstum, je länger der Boden, aus dem der Extrakt stammte, mit Ozon behandelt wurde.

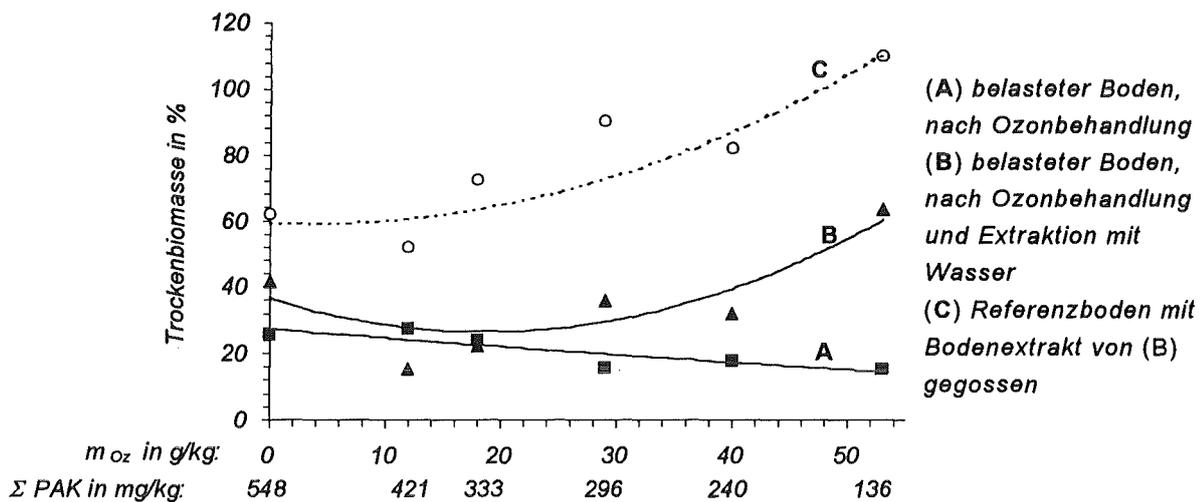


Abbildung 6.16 Relative Unterschiede der entstandenen Trockenbiomasse von Maiskeimlingen auf verschieden lang ozonbehandelten Gaswerksbodenproben

(Versuch BM 3, Trockenbiomasse auf unbehandeltem Referenzboden: 1540 mg)

Dies ging soweit, daß das aus dem am längsten ozonten Boden erhaltene Bodenextrakt ein größeres Pflanzenwachstum bewirkte als destilliertes Wasser, welches zur Bewässerung des Referenzbodens verwendet wurde. Dies wird mit einer zusätzlichen Nährstoffzufuhr durch das Extrakt erklärt, wobei eine Toxizität der wasserlöslichen Ozonungsprodukte offensichtlich nicht mehr festzustellen ist.

Da sowohl der wasserextrahierte Boden als auch der mit dem Extrakt gegossene Referenzboden fast ausnahmslos größere Biomassenerträge lieferten als der allein ozonbehandelte Boden, läßt sich schließen, daß das durch die Wäsche abgetrennte Bodenfeinkorn als Träger der wachstumshemmenden Stoffe anzusehen ist.

6.9.3. Änderung des Bodengefüges und der Wasserkapazität infolge der Ozonbehandlung

Wie erwähnt muß bei der Beurteilung des Keimungsverhaltens berücksichtigt werden, daß der Boden durch die Ozonbehandlung eine merkliche Gefügeveränderung erlitten hatte. So berichtet SEIDEL [2], daß infolge der Ozoneinwirkung auf eine ruhende Bodenschicht ein Großteil der Huminstoffe zerstört wird, was sich in einer Veränderung des Makrogefüges zu einem Einzelkorngefüge und einer um fast 30 % verringerten Wasserkapazität des Bodens ausdrückt.

Wie in Abbildung 6.10 (S. 64) zu erkennen ist, bildet sich bei der dynamischen Bodenozoneung ein Aggregatgefüge aus. Dies wirkt sich neben dem Huminstoffabbau ebenfalls extrem auf die Wasserkapazität aus. Tabelle 6.9 ist zu entnehmen, daß nach Versuch BM 3 die Wasserkapazität des Bodens um 33 % zurückgegangen war, was sich ebenfalls auf das Pflanzenwachstum auswirken kann.

Tabelle 6.9 Änderung der Wasserkapazität des Bodens im Verlauf von Versuch BM 3

t in h	WK in %
0	32,8
6,0	26,3
16,7	24,5
23,5	24,9
30,5	23,5
37,3	22,0

7. OZONUNG VON BODENFEINKORN IN SUSPENSIONS-REAKTOREN

Ein wichtiges Ergebnis der in Kapitel 4 bis 6 dargestellten Untersuchungen ist einerseits das Vorhandensein von Pech/Sand-Konglomeraten und andererseits die Bildung von Agglomeraten auf den Reaktorwandungen und dem Bodengrobkorn. Derartige Aggregate werden durch eine Bodenozonung nicht gut angegriffen. Man kann jedoch die Agglomerate durch eine Bodenwäsche zerstören und die Pech/Sand-Konglomerate von Feinkorn abtrennen. Dabei fällt eine Feinkorn-Suspension an, für die Trommelmischer als Reaktoren wenig geeignet sind.

Für eine Ozonbehandlung in einem Rührkesselreaktor scheint eine Suspension hingegen sehr geeignet. Vorteilhaft ist die Vermeidung von Staub- und Agglomeratbildung und die einfache Handhabbarkeit einer Suspension. Auch für eine biologische Nachbehandlung des Bodens ist diese Form der Dispergierung gut geeignet. In diesem Kapitel werden nun die Untersuchungen zur Ozonbehandlung von hochkontaminiertem Bodenfeinkorn in einem Suspensionsreaktor vorgestellt.

7.1. PROBENGEWINNUNG UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die zur Suspendierung geeignete maximale Korngröße wurde zur Beschleunigung des Proben-gewinnungsschritts mit 160 μm angesetzt, was auch in Hinblick auf eine technische Anwendung ein realisierbarer Trennschnitt ist.

Entsprechend wurden mehrere Kilogramm Gaswerksboden auf 160 μm naß gesiebt. Die dabei anfallende Trübe wurde zentrifugiert, der Feststoff luftgetrocknet, in einem Mörser homogenisiert und in Glasflaschen abgefüllt aufbewahrt. Für die Untersuchungen zum pH-Einfluß wurde Karlsruher Boden, für alle weiteren Rastatter Boden verwandt.

Zur Versuchsdurchführung wurde eine definierte Menge des Feinkorns in ein 1000 ml-*Erlenmeyer*-Kolben eingewogen, mit 1000 ml Wasser versetzt und mit einem Magnetrührer über Nacht gerührt. Bei Versuchen zum pH-Einfluß wurde zuvor mit Schwefelsäure bzw. Natronlauge der gewünschte pH-Bereich eingestellt. Die so hergestellte Suspension wurde vollständig in einen der in 2.3.1 vorgestellten Reaktoren überführt und unter kräftigem Rühren für mehrere Stunden kontinuierlich mit $\dot{v} = 40$ l/h ozonhaltigem Sauerstoff ($c_0 = 30\text{-}40$ g/m³) begast.

Aus den für 3 Versuche in den Abbildung 7.1.a - 7.3.a dargestellten Rohdaten der Ozonmessung wurde, wie in Abschnitt 6.3 beschrieben der Ozonumsatz U_{Oz} , die spez. Ozonverbrauchsgeschwindigkeit \dot{m}_{Oz} und der spez. Ozonverbrauch m_{Oz} berechnet. m_{Oz} und U_{Oz} sind in den Diagrammen ebenfalls aufgeführt. Während der Versuche wurden Feststoff- und Wasserproben gezogen (s. Anhang A.1.2) um den Reaktionsfortschritt zu verfolgen.

7.2. UNTERSUCHUNGEN ZUM pH-EINFLUSS AUF DIE REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT

Aus Untersuchungen zum pH-Einfluß auf die Ozonung von substituierten Aromaten war bereits bekannt, daß mit steigendem pH-Wert die Mineralisationsgeschwindigkeit zunimmt [80]. Daher wurden zunächst drei Versuche zum zeitlichen Verlauf der Schadstoffelimination bei pH = 11,5; pH = 6,5 und pH = 1,6 durchgeführt. Als Reaktor diente der Glaszylinder mit Frittenboden (Reaktor A). Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Magnetrührers wurde jeweils maximal gewählt, was die Reproduzierbarkeit gewährleisten sollte.

7.2.1. Ergebnisse

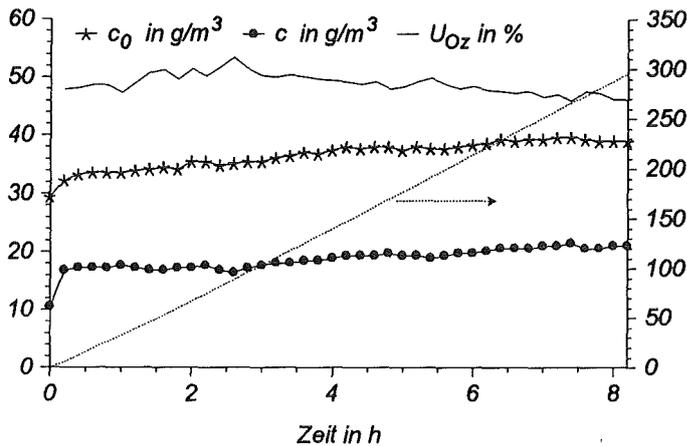


Abbildung 7.1.a Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration im Reaktorzu- und abgas sowie des daraus resultierenden Ozonumsatz und spez. Ozonverbrauchs
 $TOC_0 = 66 \text{ g/kg}$, $pH = 11,5$
 $m = 20 \text{ g/l}$; $\dot{v} = 40 \text{ l/h}$;
 $V_R = 1 \text{ l}$;

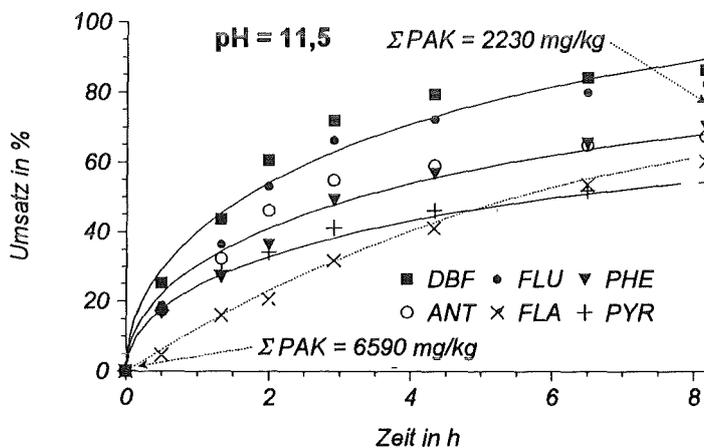


Abbildung 7.1.b Umsatz-Zeit-Diagramm der Eliminierung einzelner PAK im Bodenfeinkorn
 $m_{Oz,C\text{-spez.}} = 4,5 \text{ g/g}$

In der alkalischen Suspension wurden in 8 Versuchsstunden 296 g Ozon je kg Bodenfeinkorn verbraucht. Dieser, im Vergleich zu den Experimenten in den Feststoffmischern, sehr hohe Ozonverbrauch relativiert sich, wenn man berücksichtigt, daß die Kornfraktion $d_p < 160 \mu\text{m}$ nur 5 % des ungesiebten Bodens ausmacht. Damit beträgt der spezifische Ozonverbrauch bezogen auf den ungesiebten Boden nur ein $\frac{1}{20}$, also 14,8 g/kg. Bedingt durch den hohen TOC_0 von 66 g organischem Kohlenstoff je kg Bodenfeinkorn, liegt der C-spezifische Ozonverbrauch mit 4,5 g/g in der gleichen Größenordnung wie bei den Feststoffmischerexperimenten.

Mit dieser Ozonmenge wurde die Summe der 6 quantifizierten PAK von 6590 mg/kg lediglich um 66 % auf 2230 mg/kg verringert. In dem in Abbildung 7.1.b dargestellten U-t-Diagramm der Schadstoffeliminierung fällt auf, daß die einzelnen Verbindungen bis zum Versuchsabbruch unterschiedlich weit umgesetzt wurden. Als maximal mögliche Endumsätze U_{fin} ergaben sich für die einzelnen Verbindungen:

	DBF	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR
$U_{fin} \text{ in } \%$	100	100	76	76	70	61

Bei diesem differenzierten Verhalten kann es sich nicht um einen Meßfehler handeln, da gerade bei den größten Umsätzen, wo die größten Abweichungen auftreten, die geringsten Fehler zu erwarten sind (s. Anhang B.4.2). Auf S. 84 wird dieses Verhalten noch ausführlich diskutiert.

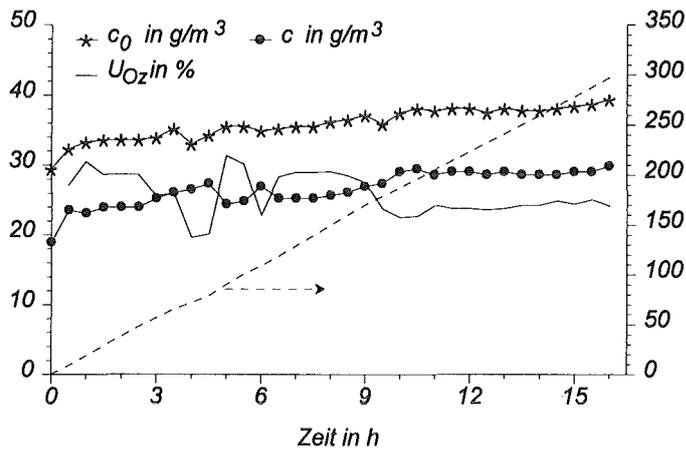


Abbildung 7.2.a Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration im Reaktorzu- und abgas sowie des daraus resultierenden Ozonumsatz und spez. Ozonverbrauchs
 $TOC_0 = 66 \text{ g/kg}$, $pH = 6,5$;
 $m = 20 \text{ g/l}$; $\dot{v} = 40 \text{ l/h}$;
 $V_R = 1 \text{ l}$;

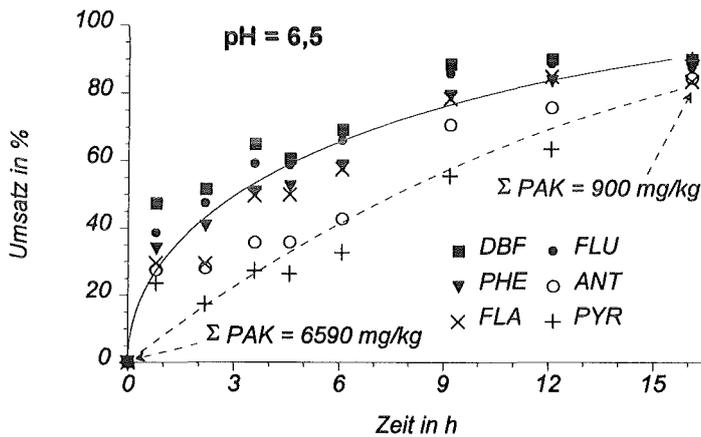


Abbildung 7.2.b Umsatz-Zeit-Diagramm der Eliminierung einzelner PAK im Bodenfeinkorn
 $m_{Oz,C\text{-spez.}} = 4,5 \text{ g/g}$;

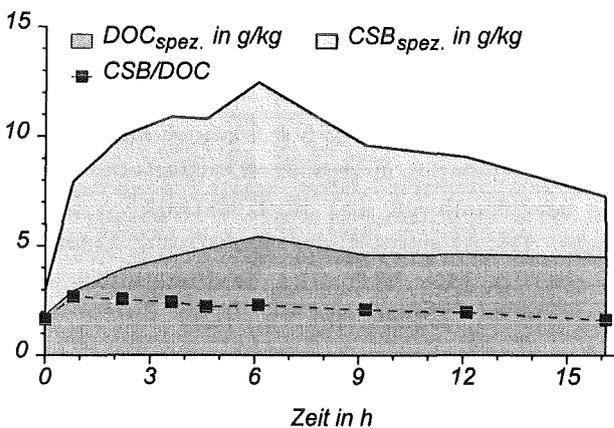
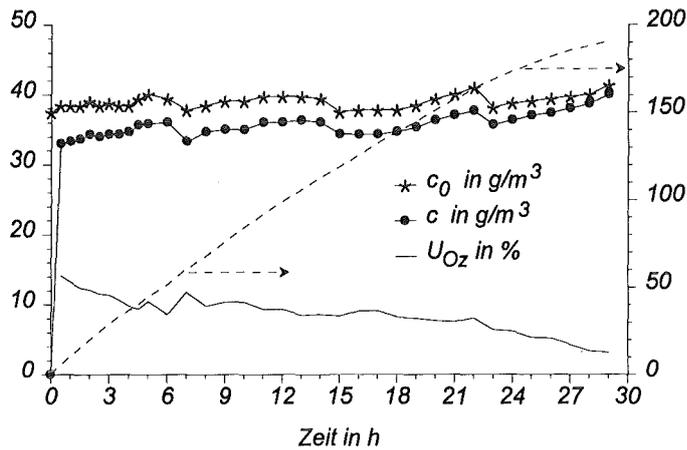


Abbildung 7.2.c Zeitliche Veränderung des Prozeßwassers

Beim Zentrifugieren der zuletzt gezogenen Proben fiel weiter auf, daß die kleinsten und zuletzt sedimentierenden Feststoffanteile völlig entfärbt und durchreagiert erschienen, was bei allen weiteren Versuchen ebenfalls beobachtet werden konnte.

Bei der Ozonung in schwach saurem Suspensionsmedium (Abbildung 7.2) war von Versuchsbeginn an ein geringerer Ozonumsatz von rund 25 % zu beobachten. Daher wurde der Versuch mit 16,1 Stunden rund doppelt so lange betrieben bis ein Ozonverbrauch von 298 g/kg erreicht war. In dieser Zeit war, bei gleichem C-spezifischem Ozonverbrauch, eine 86 % Reduktion des PAK-Gehalts auf 900 mg/kg zu beobachten. Auch hier zeigten sich Unterschiede im Umsatz-Zeit-Verhalten der einzelnen Verbindungen, die jedoch am Versuchsende wieder egalisiert waren.

Zusätzlich wurde die Veränderung des wässrigen Suspensionsmediums im zeitlichen Verlauf verfolgt, wobei sich qualitativ das gleiche Bild wie im Fall der Eluate der in den Feststoffmischern ozonten Böden ergab.



spez. Ozonverbrauch in g/kg
 Abbildung 7.3.a Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration im Reaktorzu- und abgas sowie des daraus resultierenden Ozonumsatz und spez. Ozonverbrauchs
 $\text{TOC}_0 = 54 \text{ g/kg}$, $\text{pH} = 1,6$;
 $m = 20 \text{ g/l}$; $V_R = 1 \text{ l}$;
 $\dot{v} = 40 \text{ l/h}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

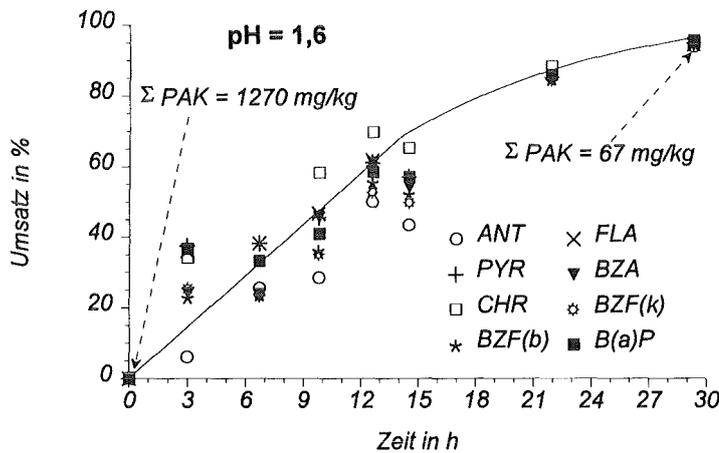


Abbildung 7.3.b Umsatz-Zeit-Diagramm der Eliminierung einzelner PAK im Bodenfeinkorn
 $m_{O_3, C\text{-spez.}} = 3,6 \text{ g/g}$

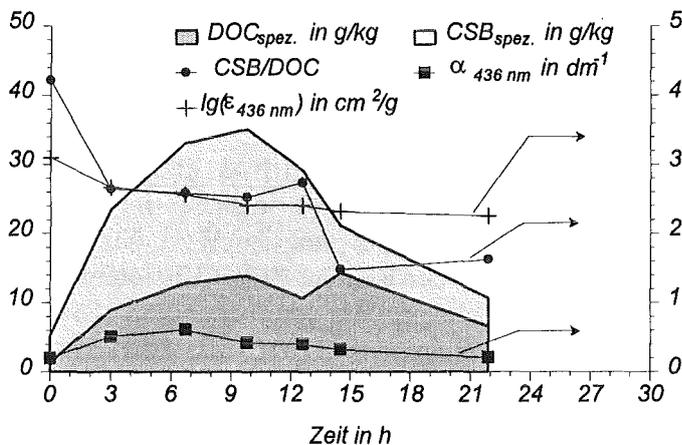


Abbildung 7.3.c Zeitliche Veränderung des Prozeßwassers

Entsprechend des höheren Kohlenstoffinventars war das Maximum des $\text{DOC}_{\text{spez.}}$ und $\text{CSB}_{\text{spez.}}$ mit 5 g/kg bzw. 12 g/kg rund 5 mal größer als bei den Feststoffmischerexperimenten.

Der Versuch in stark saurem Suspensionsmedium wurde mit kohlen- und schadstoffärmeren Probenmaterial durchgeführt, da es sich hierbei um eine Versuchswiederholung handelt, für die keine ausreichend große Rückstellprobe vorhanden war.

Der Ozonumsatz war im Vergleich mit den vorangegangenen Versuchen mit durchschnittlich 10 % minimal. Daher waren nach 29 Stunden erst 191 g Ozon je kg Bodenfeinkorn verbraucht. Der C-spez. Ozonverbrauch betrug nur $3,6 \text{ g/g}$. Wie in Abbildung 7.3.b ersichtlich, konnten dennoch alle 8 quantifizierten PAK zu 95 % eliminiert werden und für größere Versuchszeiten scheint ein vollständiger Schadstoffumsatz nicht ausgeschlossen.

Bei der Analyse der wässrigen Phase wurden stark ausgeprägte Maxima des $\text{DOC}_{\text{spez.}}$ (14 g/kg) und des $\text{CSB}_{\text{spez.}}$ (35 g/kg) festgestellt, was mit einer verbesserten Mobilisierung der

Ozonungsprodukte in saurer Lösung erklärt werden kann (vgl. Abschnitt 6.7). Der spezifische Extinktionskoeffizient $\epsilon_{436\text{nm}}$ der gelösten Stoffe geht von $10^{3,1} \text{ cm}^2/\text{g}$ auf $10^{2,3} \text{ cm}^2/\text{g}$ zurück, was ebenfalls bereits in Abschnitt 6.7 diskutiert wurde.

7.2.2. Diskussion

Zunächst gilt es die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu klären. Im Gegensatz zu der Ozonung von feuchten Bodenproben sind nun die Phasengrenzflächen gas/flüssig und flüssig/fest räumlich voneinander getrennt. Mit Ausnahme der laminaren Grenzfilme um die Gasblasen und die Partikeln sowie dem Porenwasser in den Partikeln, kann der Großteil der wäßrigen Phase als ideal durchmischt angesehen werden.

Ein möglicher Grenzfall ist jener, daß der Stoffübergang an der Phasengrenzfläche gas/flüssig der langsamste Teilschritt ist. Dann laufen die ozonverbrauchenden Reaktionen im flüssigkeitsseitigen Grenzfilm um die Gasblasen ab. In der konvektiv durchmischten Wasserphase stellt sich eine stationäre PAK-Konzentration ein, die sich aus dem Geschwindigkeitsverhältnis der Mobilisierung aus dem Feststoff und der Diffusion in die Reaktionszone ergibt. Als Folge davon werden diejenigen PAK am schnellsten umgesetzt deren Reaktivität und Konzentration in der Wasserphase, als Produkt der Wasserlöslichkeit und dem Anteil an der organischen Phase (vgl. Abschnitt 6.7.2), am größten ist. Die reaktionsträgeren Ozonungsprodukte reichern sich dabei in der Wasserphase an, was in einem steigenden DOC zum Ausdruck kommt. Der Ozonumsatz sollte groß, jedoch nach oben begrenzt sein durch den Anteil an sehr großen Gasblasen, die sowohl die kürzeste Verweilzeit als auch den längsten Diffusionsweg vom Blasenmittelpunkt zur Phasengrenzfläche aufweisen.

Begünstigt wird dieser Fall durch große Stoffaustauschflächen zwischen Fest- und Wasserphase, die ihrerseits wiederum mit steigender Bodeneinwaage und verringerter Partikeldurchmesser zunimmt. Bei einem konstantem Volumenstrom werden auch größere Blasendurchmesser begünstigend wirken, da die spezifische Stoffaustauschfläche gas/flüssig verringert wird.

CORNELL und HAI KUO berichten, daß bei der Ozonung von in Wasser suspendiertem Phenanthren die Feststoffauflösung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sei [92]. Die volumenbezogene Stoffaustauschfläche war mit $3,4 \text{ m}^{-1}$ jedoch sehr viel geringer als im vorliegenden Fall. Mit S_{ex} von mindestens $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ und $m = 20 \text{ g/l}$ ergibt sich ein Wert von mindestens 200 m^{-1} . Bei den Versuchen zum pH-Einfluß gilt daher der Fall der Filmdiffusionskontrolle an der Phasengrenze gas/flüssig zumindest zu Versuchsbeginn als wahrscheinlich. Diese Phase kann jedoch höchstens so lange dauern bis das Maximum des DOC und CSB erreicht ist. Dessen anschließende Abnahme wird, ähnlich wie in Abschnitt 6.7.1, damit erklärt, daß in

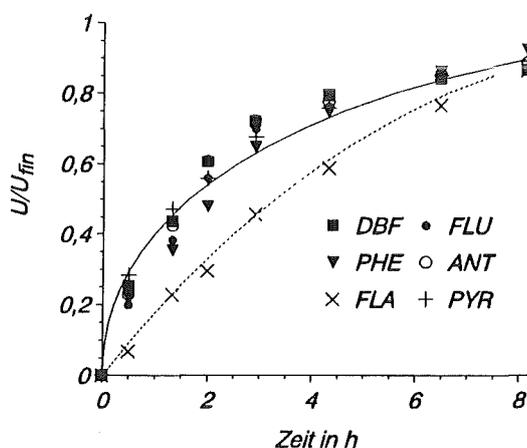


Abbildung 7.4 Normiertes Umsatz-Zeit-Diagramm der Suspensions-Ozonung bei pH = 11,5

dem konvektiv durchmischten Anteil der Wasserphase die Konzentration der reaktiven Edukte abnimmt, da die Nachlieferung von Seiten der Feststoffpartikeln immer langsamer wird. Dann verschiebt sich der Ort der Schadstoffumsetzung in das Innere der porösen Partikeln.

Damit ergibt sich als weiterer wahrscheinlicher Grenzfall die Geschwindigkeitskontrolle durch Porendiffusion. Trägt man, wie in Abbildung 7.4 geschehen, für den Versuch bei pH = 11,5 den auf den maximalen Endumsatz U_{fin} normierten Umsatz gegen die Zeit auf, so fallen die einzelnen Umsatz-Zeit-Diagramme zu einem einzigen zusammen. Das Umsatz-Zeit-Verhalten

aller Verbindungen, ausgenommen FLA, kann dabei mit einer modifizierten Lösung des AKM [41] (Kugelkoordinaten, porediffusionskontrollierte Reaktion) beschrieben werden :

$$\frac{t}{t_{fin}} = 3 - 3 \cdot \left(1 - \frac{U}{U_{fin}}\right)^{2/3} - 2 \cdot \frac{U}{U_{fin}} \quad (33)$$

Die Modifikation berücksichtigt die Tatsache des unvollständigen Endumsatzes durch Einführung des normierten Umsatzes U/U_{fin} anstelle von U . Der Parameter t_{fin} wurde mit 15 h angesetzt; d. h. nach dieser Zeit war für alle Verbindungen, ausgenommen FLA, der maximal mögliche Endumsatzes U_{fin} erreicht.

Diese Befunde führen, wie bei den Versuchen mit Agglomeraten aus kontaminiertem Feinkorn, zu der Vorstellung, daß in den Transportporen eine Reaktionsfront in das Innere der porösen Partikeln wandert, wobei in den Meso- und Mikroporen Restkontaminationen verbleiben, die nicht oder sehr viel langsamer durch das Ozon erreicht werden können. Deren weitere Umsetzung wird von der Diffusion aus diesen Poren heraus bestimmt (s. Abb. 4.9), was auch die vollständigere Umsetzung der besser wasserlöslichen Verbindungen Dibenzofuran und Fluoren erklären könnte.

Im Falle des Fluoranthens ist man gezwungen, die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion als weiteren limitierenden Faktor zu berücksichtigen. Das bekanntermaßen reaktionsträge Fluoranthen [30] reichert sich möglicherweise in der „Ascheschicht“ an und wird dort mit zeitlicher Verzögerung umgesetzt. Ist die Reaktionsfront schon weiter fortgeschritten, holt das Fluoranthen die anderen Verbindungen gewissermaßen wieder ein.

In Tabelle 7.1 sind nun, für den eben diskutierten und die beiden weiteren Versuche, die gemittelten Abweichungen der einzelnen Stoffumsätze vom mittleren PAK-Umsatz aufgelistet. Bei $pH = 6,5$ ist ebenfalls eine signifikante Abweichung der besser wasserlöslichen Verbindungen Dibenzofuran und Fluoren in Richtung einer schnelleren Umsetzung augenscheinlich. Fluoranthen reagiert jedoch nicht signifikant langsamer. Eine differenziertere Betrachtungsweise ist aufgrund größerer Analysefehler nicht möglich, die Ergebnisse widersprechen jedoch nicht der Vorstellung einer porediffusionskontrollierten Reaktion.

Tabelle 7.1 Relativer Umsatz bezogen auf den mittleren Umsatz aller quantifizierten PAK

pH	DBF	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR			
11,5	1,3 ± 0,1	1,12 ± 0,06	0,88 ± 0,6	0,95 ± 0,03	0,6 ± 0,2	0,8 ± 0,1			
6,5	1,3 ± 0,2	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,7 ± 0,2			
	BZF(k)	BZF(b)	DBA	ANT	FLA	PYR	BZA	CHR	B(a)P
1,6	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,2	0,7 ± 0,3	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1

Bei $pH = 1,6$ werden schließlich alle PAK im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich schnell umgesetzt. Dabei muß berücksichtigt werden, daß es sich bei den hier quantifizierten Verbindungen um höhermolekulare PAK handelt, die sich in ihrer Wasserlöslichkeit nicht mehr so stark unterscheiden.

Mit der Vorstellung einer porediffusionskontrollierten Reaktion und der Kenntnis, daß der katalytische Ozonzerfall in neutraler und saurer Lösung sehr viel langsamer erfolgt, läßt sich der vollständigere Umsatz in den acideren Medien so verstehen, daß das Ozon bei geringeren pH-Werten eher in der Lage ist auch feinere Poren zu erreichen. Dies gibt zu der Vermutung Anlaß, daß ähnlich dem in Abbildung 4.11 prognostizierten Temperatureffekt, eine pH-Erniedrigung die Schadstoffumsetzung zwar verlangsamt, jedoch einen vollständigeren Ozonumsatz ermöglicht.

Der erwünschte, geringere C-spezifische Ozonverbrauch mit sinkendem pH-Wert kann durch einen Wechsel des radikalischen Reaktionsmechanismus zu dem selektiveren Mechanismus der elektrophilen Addition erklärt werden.

7.3. EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT

In Vorversuchen wurde beobachtet, daß nach 3 stündiger Ozonung ($c_0 = 35 \text{ g/m}^3$) einer Suspension von Bodenfeinkorn ($m = 100 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 0,5$) bei $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$; $22 \text{ }^\circ\text{C}$ und $48 \text{ }^\circ\text{C}$ PAK-Umsätze von 40 %; 52 % und 62 % resultierten. Dies war insofern bemerkenswert, als daß mit zunehmender Temperatur die Wasserlöslichkeit des Ozons ab- und die Geschwindigkeit des katalytischen Zerfalls zunimmt.

Daraufhin wurde eine Versuchsreihe durchgeführt bei der die Temperatur zwischen $21 \text{ }^\circ\text{C}$ und $81 \text{ }^\circ\text{C}$ variiert wurde. Als Reaktor diente der in 2.3.1 beschriebene gläserne Rührkesselreaktor mit Strombrechern. Der pH der Suspension wurde in Hinblick auf eine technische Anwendung bei dem sich einstellenden Wert von 7,5 belassen. Die Bodeneinwaage von 20 g in 1 l Reaktionsvolumen wurde mit $\omega = 400 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ gerührt, was bei Raumtemperatur eine vollständige Aufwirbelung des Feststoffanteils bewirkte²⁸.

7.3.1. Ergebnisse

Die Temperaturerhöhung machte sich, wie Abbildung 7.5.a zu entnehmen ist, bereits bei der Ozonverbrauchsgeschwindigkeit bemerkbar. Waren bei $T = 21,5 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 9 h erst 120 g/kg ($m_{\text{Oz,C-spez.}} = 1,0 \text{ g/g}$) verbraucht, so waren es bei $T = 70,5 \text{ }^\circ\text{C}$ bereits 183 g/kg ($m_{\text{Oz,C-spez.}} = 1,6 \text{ g/g}$). Die entspricht einer Zunahme von etwa 1 % je $^\circ\text{Celsius}$.

Das augenscheinliche starke Schwanken der Meßwerte um die jeweilige Ausgleichsgerade ist nicht alleine mit Meß- und Auswertefehler zu erklären. Wie zu beobachten war, ist die Position des Gaseinleitungsrohrs gegenüber den Rührerblättern und die Eintauchtiefe des Rührers von nicht zu vernachlässigendem Einfluß. Auch die Rührergeschwindigkeit konnte nur mit einer Genauigkeit von $\pm 10 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ reproduziert werden, was in Vorversuchen einen 3 %igen Fehler der Ozonverbrauchsgeschwindigkeit bewirkte. Diese Beobachtungen sind als erste Hinweise zu verstehen, daß der Stoffübergang an der Phasengrenze gas/flüssig den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion darstellt [40].

In Abbildung 7.5.b ist die nach 3, 6 bzw. 9 Stunden verbliebene Summe von 9 quantifizierten PAK gegen die Temperatur aufgetragen. Wie üblich war in den ersten 3 Versuchsstunden die Geschwindigkeit der Schadstoffumsetzung am größten, wobei bei $T = 81 \text{ }^\circ\text{C}$ bereits die doppelte Menge umgesetzt war, verglichen mit $T = 21,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Dieser Temperatureffekt wird für größere Versuchszeiten jedoch nicht weiter ausgeprägt.

Ein wesentlich auffälligeres Verhalten zeigt Pyren, dessen Gehalt in dem verwendeten Versuchsmaterial mit 2,8 g/kg die weiteren quantifizierten PAK um mindestens den Faktor 3 übertrifft (s. Tabelle B.1.3). Abbildung 7.5.c ist zu entnehmen, daß nach 3 Stunden bei $T = 81 \text{ }^\circ\text{C}$ bereits 88 % der ursprünglichen Menge umgesetzt sind, während bei $T = 21,5 \text{ }^\circ\text{C}$ nur 16 % umgesetzt wurden. Im weiteren Verlauf der Versuche geht die Geschwindigkeit der Schadstoffumsetzung wieder stark zurück; zwischen 6 und 9 h Behandlungszeit wird nur noch sehr wenig des Pyrens eliminiert.

²⁸ Bei Temperaturen über $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ergab sich das Problem, daß infolge der abnehmenden Viskosität des Wassers eine Umdrehungsgeschwindigkeit von $400 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ nicht mehr ausreichte um die Feinsandanteile vollständig aufzuwirbeln. Es wäre vorteilhafter gewesen zunächst für jede Temperatur die minimale Umdrehungsgeschwindigkeit ω_{min} zu ermitteln und dann bei z. B. dem 1,1 fachen von ω_{min} die Versuche durchzuführen. Eine Vergleichbarkeit der hydrodynamischen Verhältnisse wäre damit eher möglich.

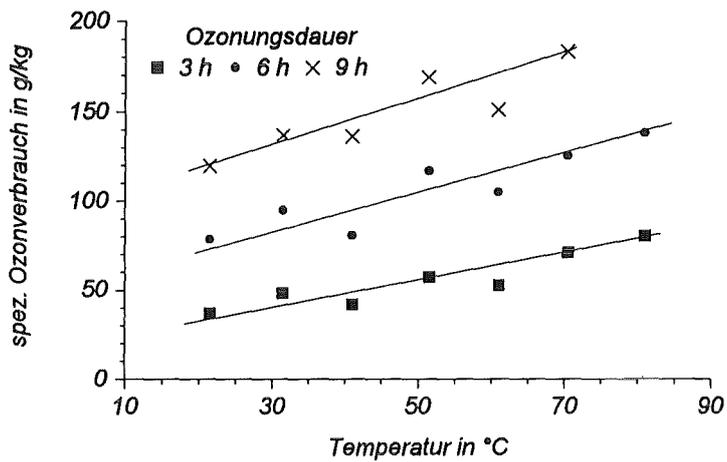


Abbildung 7.5.a Spezifischer Ozonverbrauch in Abhängigkeit der Reaktionszeit und -temperatur
 pH = 7,5; $c_0 = 35 \text{ g/m}^3$,
 $\omega = 400 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$; $m = 20 \text{ g/l}$;
 $V_R = 1 \text{ l}$; $\dot{v} = 40 \text{ l/h}$

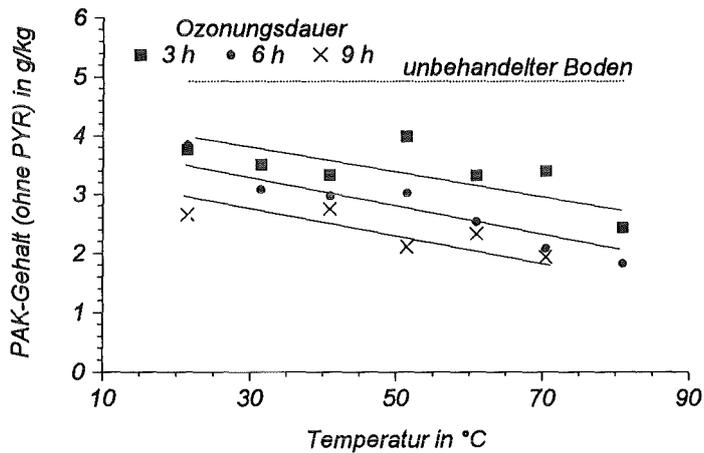


Abbildung 7.5.b PAK-Gehalt nach unterschiedlichen Behandlungszeiten in Abhängigkeit der Temperatur
 $\Sigma \text{PAK: FLA, BZA, CHR, BZF(k), BZF(b), DBA, B(a)P, IP, BZPY}$

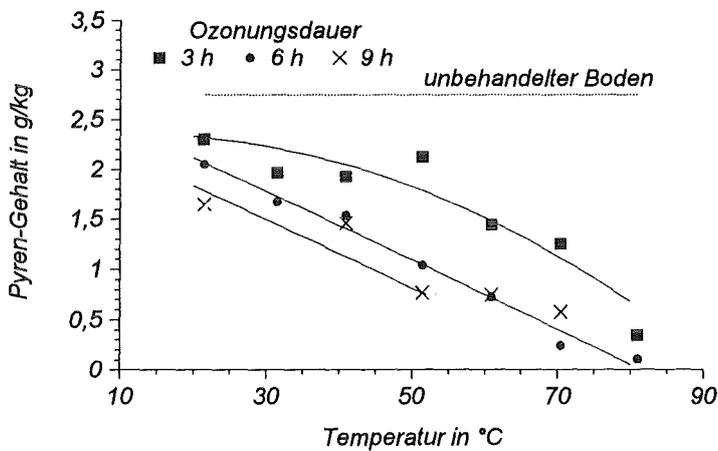


Abbildung 7.5.c Pyren-Gehalt nach unterschiedlichen Behandlungszeiten in Abhängigkeit der Temperatur

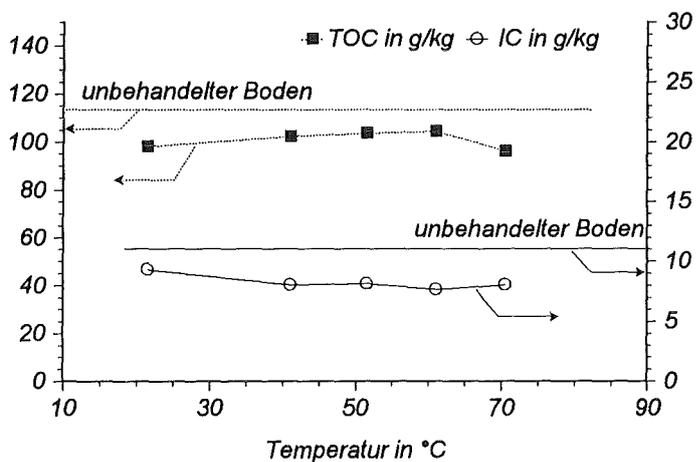


Abbildung 7.5.d Organischer und anorganischer Kohlenstoffgehalt nach 9 stündiger Ozonbehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen

In Abbildung 7.5.d ist schließlich die nach Versuchsende verbliebene Menge an organischem und anorganischem Kohlenstoff dargestellt. Im Falle des TOC ist kein signifikanter Temperatureinfluß zu erkennen, was bedeutet, daß die Selektivität der Ozonung bei höheren Temperaturen in Richtung der Schadstoffe verschoben wird. Dies wird auch aus der vergleichsweise geringen Steigerung des spez. Ozonverbrauchs im Vergleich mit der extremen Zunahme der PYR-Elimination deutlich.

Der im Vergleich zu den PAK geringe TOC-Umsatz, beruht darauf, daß erstgenannte nicht vollständig mineralisiert werden müssen, um als eliminiert zu gelten. Insofern kann, bei Betrachtung von nur einem Temperaturniveau, nicht auf eine bevorzugte Ozonreaktion mit dem Schadstoff geschlossen werden.

Beim carbonatisch gebundenen Kohlenstoff ist tendenziell ein Rückgang mit steigender Temperatur zu beobachten. Wurden bei 21 °C nach 9 Stunden nur 15 % aufgelöst, waren es bei 71 °C bereits 27 %.

7.3.2. Diskussion

Zur Frage des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts wurde bereits erwähnt, daß in dem verwendeten Rührkesselreaktor sowohl die geometrische Anordnung des Gaseinleitungsrohrs, als auch die Rührerumdrehungsgeschwindigkeit großen Einfluß auf den Ozonumsatz hatten. Desweiteren ist der mittlere Blasendurchmesser wesentlich größer als bei den Versuchen zum pH-Einfluß, wo das Gas über einen (verstopfungsanfälligen) Frittenboden eingeleitet wurde. Diese Beobachtungen führen zu dem Schluß, daß in dem Rührkesselreaktor die Phase der Filmdiffusionskontrolle an der Grenzfläche gas/flüssig wesentlich länger andauert.

Nach dem in Abschnitt 7.2.2 Gesagten ließe sich verstehen, warum PYR, mit dem theoretisch größten Gehalt in der Wasserphase, besonders schnell umgesetzt wird. Der Temperatureffekt wäre damit zu begründen, daß mit steigender Temperatur sowohl die Geschwindigkeit der PAK-Mobilisierung (kinetischer Effekt) als auch die Wasserlöslichkeit (thermodynamischer Effekt) der PAK stark zunimmt.

Infolge der räumlichen Trennung von Schadstoffquelle und Schadstoffoxidation ist auch zu verstehen, weshalb die Umsetzung bei höheren Temperaturen selektiver und ozoneffektiver verläuft. Da insbesondere die umweltrelevanten nieder- und mittelmolekularen Verbindungen verstärkt in Lösung gehen, wird weniger Ozon mit den höhermolekularen Verbindungen reagieren. Bei dem gewöhnlich unerwünschten Fall der Filmdiffusionskontrolle resultieren Verhältnisse die einer kontinuierlichen Heißwasserextraktion mit kontinuierlicher Regeneration des Extraktionsmittels nahe kommen.

Aus den Ergebnissen der jeweils 9-stündigen Versuche läßt sich eine Erhöhung der Reaktionstemperatur als eine beschleunigende und selektivitätsverbessernde Maßnahme beurteilen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß für längere Versuchszeiten irgendwann ein Punkt erreicht wird, ab dem der Ort des Reaktionsgeschehens in die porösen Partikeln wandert. Dann wird die Porendiffusion zum limitierenden Faktor, wobei die Eindringtiefe des Ozons von der Geschwindigkeit des katalytischen Zerfalls abhängt. Wie in Abbildung 4.10 dargestellt, wäre dann eine möglichst geringe Temperatur günstig.

7.4. EINFLUSS DES FESTSTOFFGEHALTS

Da sämtliche bisher beschriebenen Versuche mit einem Feststoffgehalt von 20 g/l durchgeführt wurden, schien es in Hinblick auf eine technische Anwendung von Interesse ob mit dem Feststoffanteil auch die Reaktorleistung erhöht werden kann. Dazu wurde die Bodeneinwaage schrittweise von 20 auf 135 g gesteigert wodurch die für eine vollständige Durchmischung nötige, minimale Rührerumdrehungsgeschwindigkeit von 400 auf 900 U·min⁻¹ anstieg.

7.4.1. Ergebnisse

Die Erhöhung des Feststoffanteils machte sich wiederum beim Ozonumsatz bemerkbar. Dabei war auffällig, daß U_{Oz} nicht in dem Maße anstieg, wie die Bodeneinwaage gesteigert wurde. Dies hat zur Folge, daß die in Abbildung 7.6 dargestellte spezifische Ozonverbrauchsgeschwindigkeit mit zunehmendem Feststoffgehalt abnimmt, obgleich die Rührerumdrehungsgeschwindigkeit gesteigert wurde. Der Versuch mit $m = 135$ g/l mußte nach 4 Stunden abgebrochen werden, weil infolge starker Schaumentwicklung ein Teil der Suspension aus dem Reaktor ausgetragen wurde. Dieses Schäumen trat bei allen Versuchen, in vertretbarem Maße, bei Erreichen des DOC-Maximums ein und nahm im weiteren Verlauf wieder ab. Als Ursache wird die Tensidwirkung von höhermolekularen Ozonungszwischenprodukten vermutet.

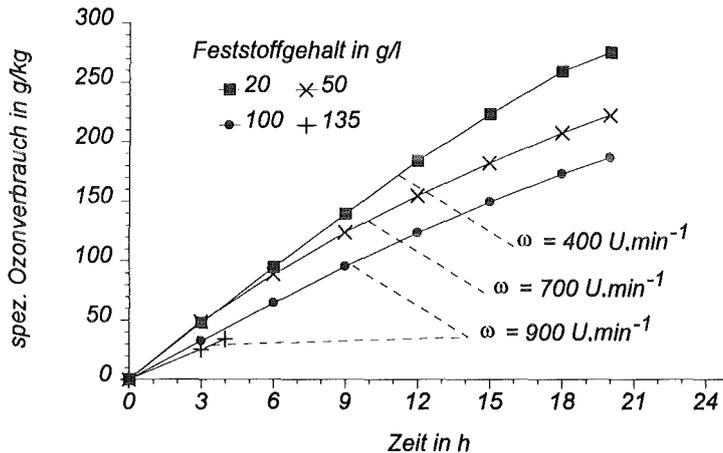


Abbildung 7.6 Spezifischer Ozonverbrauch im Versuchsverlauf bei unterschiedlichen Feststoffgehalten der Suspension

pH = 7,5 $c_0 = 35 \text{ g/m}^3$ $V_R = 1 \text{ l}$
 $\dot{v} = 40 \text{ l/h}$ $T = 31 \text{ }^\circ\text{C}$

In Abbildung 7.7 sind nun die Ergebnisse der Kohlen- und Schadstoffanalyse des 20 Stunden ozonbehandelten Bodenfeinkorns dargestellt. Für $m = 50$ bzw. 100 g/l ist die Mineralisierung des organischen Kohlenstoffs, trotz eines um 19 bzw. 31 % geringeren spezifischen Ozonverbrauchs, mit 27 % um das 1,35 fache weiter fortgeschritten als bei $m = 20$ g/l. Dieser Trend war ebenso bei der PAK-Elimination zu beobachten. Mit 85 bzw. 81 % beträgt der PAK-Umsatz der beiden höheren Einwaagen das 1,47 bzw. 1,40 fache des Umsatzes bei $m = 20$ g/l. Dabei war, wie in Abschnitt 7.4.1 beschrieben, der Umsatz von PYR wiederum überdurchschnittlich groß.

Auch die Auflösung des carbonatisch gebundenen Kohlenstoffs zeigte den gleichen Trend, da die Menge der sauren Ozonungszwischenprodukte mit dem Mineralisierungsgrad des organischen Kohlenstoffs ansteigt.

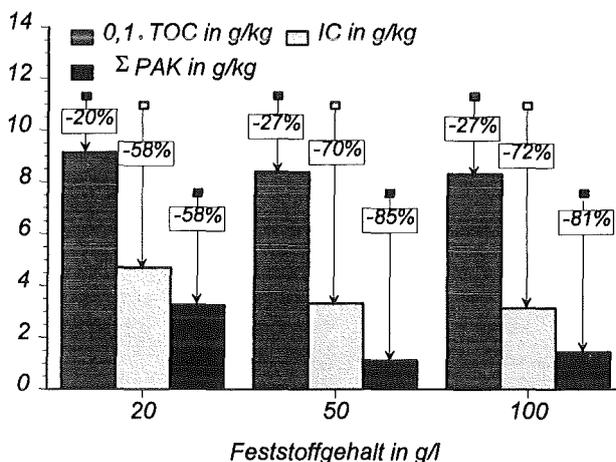


Abbildung 7.7 Organischer, anorganischer Kohlenstoff sowie Schadstoffgehalt nach 20 stündiger Ozonung in Suspension bei unterschiedlichen Feststoffgehalten

pH = 7,5 $c_0 = 35 \text{ g/m}^3$ $V_R = 1 \text{ l}$
 $\dot{v} = 40 \text{ l/h}$ $T = 31 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\Sigma \text{ PAK: PYR, FLA, BZA, CHR, BZF(k), BZF(b), DBA, B(a)P, IP, BZPY}$

7.4.2. Diskussion

Wie in Abschnitt 7.2.2 erwähnt, wird mit zunehmender Bodeneinwaage die Stoffaustauschfläche fest/flüssig immer größer und eine Geschwindigkeitskontrolle durch die Ozonabsorption wahrscheinlicher. Dies wird auch aus folgenden Überlegungen deutlich:

Für den Fall, daß stets die Porendiffusion des Ozons die Umsetzungsgeschwindigkeit bestimmt, wäre zu erwarten, daß in der konvektiv durchmischten Wasserphase, unabhängig von der Bodeneinwaage, stets die gleiche Ozonkonzentration vorliegt. Folglich wäre die spezifische Ozonverbrauchsgeschwindigkeit und der PAK-Umsatz unabhängig von der Bodeneinwaage. Dies entspricht nicht den Beobachtungen.

Ein weiterer denkbarer Extremfall ist, daß der Stoffübergang an der Phasengrenzfläche gas/flüssig so langsam erfolgt, daß die PAK in der Wasserphase nahe der Sättigungskonzentration vorliegen. Wird die Größe der Phasengrenzfläche als konstant angenommen, so wird unabhängig von der Bodeneinwaage stets die gleiche Ozonmenge verbraucht. Als Folge davon wäre \dot{m}_{O_2} und die umgesetzte PAK-Menge streng antiproportional zur Bodeneinwaage. Dies entspricht ebenfalls nicht den Beobachtungen.

Schwächt man den letztgenannten Fall dahingehend ab, daß die PAK-Konzentration in der Wasserphase nur ein stationäres Niveau unterhalb der Gleichgewichtskonzentration erreicht, so wird dieses Niveau mit zunehmender Stoffaustauschfläche fest/flüssig höher liegen. Mit zunehmender PAK-Konzentration wird jedoch auch die absolute Ozonverbrauchsgeschwindigkeit ansteigen, jedoch nicht in dem Maße, daß die spezifische Ozonverbrauchsgeschwindigkeit unabhängig von der Bodeneinwaage wird. Diese Vorstellung läßt sich mit den in Abbildung 7.6 dargestellten Ergebnissen der Ozonverbrauchsmessung in Einklang bringen.

Nach dieser Vorstellung wäre jedoch zu erwarten, daß die PAK-Umsetzung im Feststoff mit zunehmender Bodeneinwaage langsamer wird, was jedoch nicht mit den in Abbildung 7.7 Ergebnissen zu vereinbaren ist.

In Abschnitt 7.3.2 wurde erwähnt, daß mit zunehmender Versuchsdauer der Ort des Reaktionsgeschehens in das Porensystem des Feststoffs wandert. Nun kann angenommen werden, daß bei geringer Bodeneinwaage dieser Zeitpunkt viel eher erreicht sein wird, da die schnelle Nachlieferung der PAK infolge der geringeren Stoffaustauschfläche fest/flüssig eher zum Erliegen kommt.

Postuliert man, daß nach 21 Versuchsstunden für $m = 20$ g/l die Phase der Filmdiffusionskontrolle schon lange beendet war, jedoch für $m = 50$ bzw. 100 g/l noch andauerte, ist zu verstehen warum bei höheren Einwaagen größere Umsätze erzielt wurden. Bei doppelter Einwaage muß beispielsweise der Schadstoffstrom von den Partikeln in die Wasserphase nur halb so groß sein um das gleiche Konzentrationsniveau zu bedingen.

Daraus läßt sich für den Fall eines extremen Ozon-Unterschusses schließen, daß der spezifische Ozonverbrauch zum Erreichen eines bestimmten Umsatzes minimal wird, die Behandlungszeiten jedoch maximal. Technisch wäre dies in Form einer Sickerwasserbehandlung (z. B. nach dem „Karlsruher Verfahren“ [91]) zu realisieren, die jedoch mehrere Jahre betrieben werden müßte.

7.5. ÜBERBLICK ZUM EINFLUSS WEITERER PARAMETER

Möglicherweise wirksame Parameteränderungen wurden zunächst in einer Reihe von Vorversuchen getestet, von denen jedoch nicht alle weiter verfolgt wurden. Zur Vervollständigung des Gesamtbildes sollen letztgenannte jedoch genannt werden.

Als Suspensionsreaktor diente bei diesen Vorversuchen eine 100 ml fassende Waschflasche. Die Parameter Versuchsdauer, Ozonkonzentration, Gasfluß, Reaktionsvolumen, Feststoff-

gehalt der Suspension, pH-Wert und Ausgangsbeladung wurden konstant gewählt und sind in der Legende der Abbildung 7.8 aufgeführt.

Spezifische Ozonverbräuche konnten bei diesen Versuchen aufgrund der geringen Verweilzeit des Ozons in der Suspension nicht quantifiziert werden.

7.5.1. Absatzweise Ozonbehandlung

Es lag von Anfang an die Vermutung nahe, daß echt gelöste oder kolloidal gebundene Schadstoffe besonders rasch abgebaut werden. Wie in Kapitel 6.4.1 beschrieben, konnte nach längeren Unterbrechungen der Betonmischerversuche stets eine Steigerung der Ozonumsetzung beobachtet werden was damit zu erklären war, daß sich in der Wasserphase eine maximale Schadstoffkonzentration einstellen konnte.

Während eines dreistündigen Suspensionsversuchs wurden daher zwei Pausen à 60 min eingelegt, was den mittleren PAK-Umsatz von 52 % auf 59 % steigerte. Zwar ist dieses Ergebnis, bei nur einem durchgeführten Versuch, als nicht gesichert zu bezeichnen; der aus den Versuchen zur Variation von Temperatur und Feststoffgehalt abgeleitete Trend wurde jedoch bestätigt.

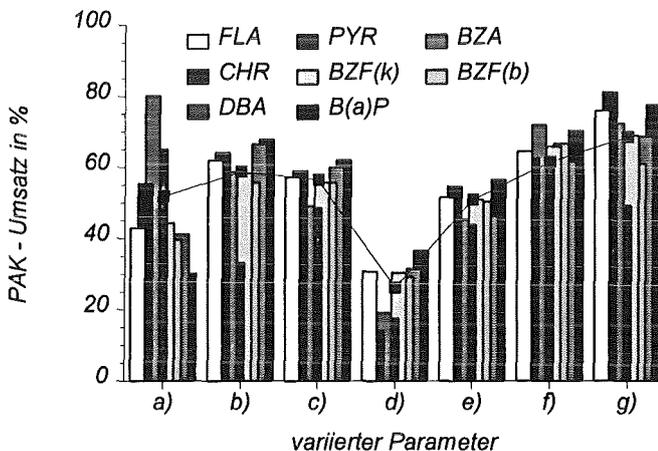


Abbildung 7.8 Einfluß weiterer Parameter auf den PAK - Umsatz; $m = 100 \text{ g/l}$
 $\dot{v} = 50 \text{ l/h}$ $V_R = 0,1 \text{ l}$ $c_0 = 35 \text{ g/m}^3$
 $\text{pH} = 0,5$ $t = 3 \text{ h}$ $\Sigma \text{ PAK} (t=0) = 1380 \text{ mg/kg}$
 a) $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ b) $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 malige Unterbrechung der Ozonung für je 1 h
 c) $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$, + Aceton (50 g/l)
 d) $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$, + $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{H}$ (200 mg/l)
 e) $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$, + $\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (500 mg/l)
 f) $T = 48 \text{ }^\circ\text{C}$
 g) $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, + $\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (500 mg/l)

7.5.2. Zugabe von Lösungsvermittlern

Eine weitere Möglichkeit den Gehalt an gelöstem bzw. kolloidal gebundenem Schadstoff zu erhöhen ist der Einsatz von Lösevermittlern oder Tensiden, die jedoch weitgehend ozon-inert sein sollten. Aufgrund dieser Einschränkung wurden Aceton und Hexansulfonsäure gewählt, da sie bei niedriger OH-Radikalkonzentration, also bei niedrigen pH-Werten, nur langsam von Ozon angegriffen werden sollten. Wie aus Abbildung 7.8 zu entnehmen ist, ergab sich durch die Anwendung von 50 g/l Aceton eine geringe Umsatzsteigerung von 5 %. Durch Zugabe von 200 mg/l Hexansulfonsäure verringerte sich jedoch der Umsatz um 25 % - vermutlich fand eine mit dem Schadstoffabbau konkurrierende Oxidation der Hexansulfonsäure statt.

7.5.3. Zugabe von Mangan(II)chlorid

Durch Zugabe von MnCl_2 konnte bei $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ der PAK-Umsatz auf 68 % gegenüber 61 % ohne Manganzugabe gesteigert werden. Dies war gleichzeitig auch der größte Umsatz der ganzen Versuchsreihe.

Es ist bekannt, daß Oxalsäure nur sehr langsam durch Ozon angegriffen wird. In Gegenwart von Mn(II)-Ionen wird die vollständige Mineralisierung jedoch über die Bildung von Mn^{III} -Oxalat-Komplexen katalysiert [81], [82]. Ebenso werden funktionelle Gruppen, wie z. B. Carbonylfunktionen, durch das ebenfalls auftretende Permanganat schneller als durch Ozon alleine oxidiert. Insgesamt wird damit der Abbau der Ozonungsprodukte stark beschleunigt. Eine daraus abgeleitete Erklärung für das beobachtete Verhalten wäre jedoch rein spekulativ.

7.6. RÉSUMÉ

Aus den Ergebnissen der in diesem Kapitel vorgestellten Versuche können folgende Schlüsse gezogen werden :

Die Ozonbehandlung von PAK-kontaminiertem Bodenfeinkorn ist in suspensierter Form möglich. Ein Mehrverbrauch an Ozon durch vermehrten, katalytischen Zerfall in der Wasserphase wurde nicht festgestellt. Neben der guten Handhabbarkeit tritt der Vorteil, daß eine Agglomeratbildung sowie Staubemissionen vermieden werden. Eine biologische Nachbehandlung des Bodens kann gegebenenfalls ohne weitere Verfahrensschritte angeschlossen werden.

Durch geeignete Wahl der Reaktionsführung läßt sich entweder der Ozonbedarf oder die Behandlungsdauer minimieren :

- Ist der Stoffübergang des Ozons an der Phasengrenzfläche gas/flüssig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion, werden einzelne PAK entsprechend ihrer Reaktivität und Konzentration in der Wasserphase umgesetzt. Da sich die Gleichgewichtskonzentration aus dem Produkt der Wasserlöslichkeit und dem molaren Anteil an der Kontamination ergibt, wurde bei dem verwandten Boden PYR am schnellsten umgesetzt.
 - Der C-spezifische Ozonverbrauch zum Erreichen eines bestimmten Schadstoffumsatzes ist vergleichsweise gering, da die Selektivität der Ozonung in homogener wässriger Phase ausgenutzt werden kann.
 - Dieser Fall wird begünstigt durch große Gasblasen, niedrige Rührerumdrehungsgeschwindigkeiten, hohe Temperaturen, eine große Stoffaustauschfläche fest/flüssig (kleine Partikeldurchmesser, große Bodeneinwaage).
- Verschiebt sich der Ort des Reaktionsgeschehens in das Porensystem der Partikeln, wird zum einen die Ozondiffusion in den Transportporen und zum Anderen die Schadstoffdiffusion aus den Meso- und Mikroporen geschwindigkeitsbestimmend.
 - Bei niedrigen pH-Werten und Temperaturen sollten weitere Teile der Meso- und Mikroporen durch das Ozon erreichbar sein, so daß größere Schadstoffumsätze in vertretbarer Zeit resultieren.
 - Der spezifische Ozonverbrauch ist vergleichsweise hoch, da das Ozon auf dem Weg in das Korninnere auch mit höhermolekularen, schlecht wasserlöslichen Verbindungen reagiert.
 - Die Schadstoffumsetzung erfolgt schneller als bei filmdiffusionskontrollierter Reaktion

Da auch bei den Versuchen zur Suspensionsbehandlung in keinem Fall der Grenzwert von 25 mg/kg erreicht wurde, stellt sich die Frage nach dem verbliebenen Gefahrenpotential des behandelten Feinkorns. Dies sollte zukünftig untersucht werden und entsprechende, texturspezifische Grenzwerte erarbeitet werden. Dies ist z. B. bei der Beurteilung von Schwermetallkontaminationen von Sedimenten gängige Praxis.

8. AUSBLICK

Aus der Summe der dargestellten Ergebnisse lassen sich für eine technische Anwendung der Ozonung, für den speziellen Fall der Gaswerksböden, folgende Empfehlungen ableiten:

Eine *in-situ*-Behandlung erscheint nur bei hinreichend gasdurchlässigen Böden erfolgversprechend. Wie die Versuche zur Ozondiffusion in Tonagglomerate zeigten, wäre ein mehrere Zentimeter tiefes Eindringen des Ozons in tonige oder lehmige Regionen des Untergrunds (z. B. Tonlinsen) nur bei lufttrockenem Boden zu erwarten²⁹. Dieser Zustand entspricht jedoch nicht dem optimalen Wassergehalt für die Reaktion in sandigem Boden, der mit 15 % der Wasserkapazität angegeben wird [2].

Ebenso muß berücksichtigt werden, daß auch in sandigen Bereichen ehemals vorhandene Wegigkeiten durch Pechablagerungen blockiert sein können. Die, bei Vorliegen von derartigen Ablagerungen, notwendigen langen Behandlungszeiten sind jedoch bei einer *in-situ*-Behandlung eher zu vertreten, als bei einer Bodenbehandlung in einem Ozonungsreaktor. Die Versuche zur Schadstoffmobilität in der Wasserphase ergaben eine zwischenzeitliche Mobilisierung 3- und 4-kerniger PAK, was bei einer *in-situ*-Behandlung die Gefahr beinhaltet, daß bei ungenügender Wasserhaltung die Schadstoffe verstärkt in das Grundwasser eingetragen werden.

Für eine alternative Behandlung in einer Bodenozonungsanlage wird folgende Vorgehensweise vorgeschlagen:

Liegt die Kontamination in Form einer flüssigen Teerphase vor, sollte der ausgekofferte Boden zunächst durch eine geeignete Bodenwäsche von dieser Phase und weiterem organischen Material (Streustoffe, Holz), sowie von dem Bodenfeinkorn, befreit werden. Der Trennschnitt kann mit 100-160 µm im Vergleich zu den gängigen Bodenwaschverfahren relativ groß gewählt werden, was den verfahrenstechnischen Aufwand für die Waschstufe erheblich verringert.

Das gewaschene Grobkorn kann unter Umständen direkt wieder eingebaut werden, falls die Schadstoffgehalte die Behandlungszielwerte unterschreiten. Dies ist jedoch nicht zu erwarten, falls die Kontamination in Form einer festen, pechartigen Masse vorliegt. Hier scheint eine extraktive oder thermische Behandlung des Grobkorns unumgänglich.

Das Bodenfeinkorn hingegen könnte stets in Form einer Suspension in einer Kaskade mehrerer Rührkessel behandelt werden. Dabei ist das Ozon im stofflichen Gegenstrom zu dem Feststoff zu leiten. Um den Stoffübergang der PAK in die wässrige Phase zu beschleunigen erscheint eine Beheizung des 1. Rührkessels, der das unbehandelte Bodenfeinkorn enthält, angebracht. Falls keine abwasserrelevanten Schwermetalle vorliegen, kann eine mögliche Versauerung des Bodens im Verlauf der Ozonbehandlung in Kauf genommen werden, um eine bessere Selektivität der Reaktion zu ermöglichen. Das Prozeßwasser, das die weniger reaktive Ozonungsprodukte enthält, sollte im günstigsten Fall im Kreislauf geführt werden. Durch Zugabe von Kalkmilch kann die wässrige Phase neutralisiert und ein Großteil des gelösten organischen Kohlenstoffs ausgefällt werden.

Das ozonte Bodenfeinkorn muß gegebenenfalls in einer biologischen Nachbehandlungsstufe von verbleibenden Reaktionsprodukten befreit werden, was jedoch noch eingehender Untersuchungen bedarf. Ebenso ungeklärt ist die Frage nach dem verbleibenden Gefährdungspotential von Bodenfeinkorn dessen PAK-Gehalt nicht bis zu dem Behandlungsziel von 25 mg/kg gesenkt werden konnte.

²⁹ Bei einer 90 %igen Wassersättigung des Gasstroms stellen sich folgende Wassergehalte ein: An Ca-Kaolinit 2,4 Gew.-%, an Ca-Bentonit 20 Gew.-% und an Quarzsand lediglich 0,07 % [77],[94].

ANHANG A : ARBEITSMETHODEN

A.1 CHEMISCH ANALYTISCHE METHODEN

A.1.1 Abgaskondensat

a) Wasserdampfvlüchtige organische Säuren (WFOS) und Nicht-Wasserdampfvlüchtige Säuren (NWFS) im Abgaskondensat

Die Bestimmung der wasserdampfvlüchtigen organischen Säuren (WFOS) erfolgte durch eine Wasserdampfdestillation in Anlehnung an DIN 38 409-H21.

1 ml der zu untersuchenden Kondensatprobe wird in einem 500 ml Rundkolben mit 200 ml Wasser verdünnt und anschließend ca. 100 ml davon über eine Brücke mit Liebig-Kühler destilliert. Das Destillat wird anschließend mit 0,01 mol/l NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Als Ergebnis wird diejenige Massenkonzentration an Essigsäure angegeben, die der verbrauchten Laugenmenge äquivalent ist.

Zur Unterdrückung der Dissoziation der WFOS ist vor der Destillation eine Zugabe von Phosphorsäure notwendig. Falls der pH-Wert der verdünnten Probe bereits kleiner 2 ist, kann darauf allerdings verzichtet werden. Dann ist eine Bestimmung der im Sumpf der Wasserdampfdestillation zurückbleibenden nicht-wasserdampfvlüchtigen Säuren (NWFS) durch Titration mit 0,1 mol/l NaOH gegen Phenolphthalein möglich. Als Ergebnis wird in dieser Arbeit diejenige molare Konzentration an Salpetersäure angegeben, die der verbrauchten Laugenmenge äquivalent ist.

b) Flüchtige Carbonylverbindungen im Abgaskondensat

Zur Probe auf Carbonylverbindungen wurde 1 ml des Kondensats mit einigen Tropfen einer Lösung von 0,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 30 %iger Schwefelsäure versetzt und für mehrere Stunden im Kühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen 2,4-Dinitrophenylhydrazone (DNPH) wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Die Niederschläge wurden in wenig Dioxan aufgelöst und einer 2-dimensionalen Dünnschichtchromatographie (DC) unterworfen.

Stationäre Phase:	Kieselgel 60 spezial, Schichtdicke 0,25 mm, 20x20 cm (Fa. Riedel-de Haën).
Mobile Phase 1:	Toluol / Chloroform / Methanol / Aceton 3:3:3:5 (V/V)
Mobile Phase 2:	Toluol / Eisessig 17:3 (V/V)

Die entwickelte und getrocknete DC-Platte wurde mit 1 M NaOH eingesprüht, was sowohl zu einer Farbvertiefung als auch zu einer charakteristischen Verfärbung der aufgetrennten DNPH führt.

c) Nitrat

Die Bestimmung von Nitrat im Abgaskondensat erfolgte photometrisch als 4-Nitro-2,6-dimethylphenol in Anlehnung an DIN 38 405-D9-2. Dazu werden 200 µl der wäßrigen Probe in einer 1-cm-Polystyrolküvette mit 200 µl Dimethylphenol-Lösung (120 mg 2,6-Dimethylphenol in 100 ml Eisessig) und 2 ml einer Mischung Schwefelsäure/Phosphorsäure 1:1 (V/V) versetzt und nach Verschließen der Küvette mit Parafilm® gut durchmischt. Nach 10 bis max. 45 min wird die Extinktion der rot gefärbten Lösung bei 324 nm gemessen. Die Kalibrierung erfolgt mit Kaliumnitratlösungen in einem Bereich von 0,5 bis 25 mg/l Nitrat-Stickstoff (entspr. 2,2 - 110 mg/l Nitrat).

A.1.2 Bodeneluat und Prozeßwasser

Zur Untersuchung der Veränderungen der Boden- bzw. Prozeßwasserzusammensetzung im Laufe der Ozonbehandlung sollten Summenparameter wie pH-Wert, DOC, CSB, $\alpha(\lambda)$ und Einzelstoffe wie PAK quantifiziert werden.

a) Probengewinnung und Aufbereitung

Im Falle der Feststoffmischer-Experimente wurden, wie in A.1.3 beschrieben wird, Feststoffproben gewonnen von denen 10 g einer wäßrigen Extraktion unterzogen wurden. Dazu wird der auf 2,5 mm gesiebte Boden in einem *Erlenmeyer*-Kolben mit 30 ml bidest. Wasser versetzt und für 3 h auf einem Horizontal-Schütteltisch intensiv geschüttelt. Nach Absetzen der gröberen Feststoffanteile wird mit einer 50 ml Polypropylen-Spritze ein Teil des Eluats aufgenommen und unter Druck über ein 0,45 μm Membranfilter aus Zelluloseacetat filtriert. Das Filtrat wird im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt, wo es 3 Tage haltbar ist.

Im Falle der Suspensionsversuche dient eine 25 ml-Vollpipette als Beprobungsinstrument. Nach Entfernen des Reaktordeckels bzw. Öffnen des blinden Abgangs wird die Pipette mit der *weiten* Öffnung voran in die gerührte Suspension gehalten und mittels eines *Peleus*-Balls zügig vollgesogen. Das entnommene Aliquot wird direkt in ein 50-ml-Zentrifugenglas überführt, für 10 min zentrifugiert ($n = 2500 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$, $r = 14 \text{ cm}$), das klare Zentrifugat abdekantiert und im Kühlschrank aufbewahrt. Der verbleibende Feststoff wird zunächst luftgetrocknet und anschließend, wie in A.1.3 beschrieben, mit Toluol extrahiert.

c) pH -Wert des Bodeneluats

Die Messung des Boden-pH wird gewöhnlich direkt in einer gerührten Boden-Suspension durchgeführt [32]. Bei den ozonbehandelten Proben ergab sich die Schwierigkeit, daß die Pufferung der entstandenen Ozonungsprodukte durch die im Boden enthaltenen Carbonate ein sehr langsamer Prozeß ist.

Um die Messung zu vereinfachen, wurde der pH-Wert daher direkt im filtrierten Bodeneluat gemessen, das bereits für 3 h mit dem Boden in Kontakt stand. Die Bestimmung erfolgte mit einer Glaselektrode und einem pH-Meter *HI 8817* der Fa. *Hanna Instruments*. Oft genügte auch die Verwendung von pH-Indikatorstäbchen, die bei gepufferten Lösungen nach 5-10 Minuten abgelesen werden. Es wurden Spezialindikatoren der Fa. *Merck* für die pH-Bereiche 0-2,5; 2,5-4,5; 5-10 verwendet, die ein Ablesen auf 0,5 pH-Einheiten ermöglichen.

d) Gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC) und spezifischer wasserlöslicher organischer Kohlenstoff

Als DOC wird die Summe aller echt oder kolloidal gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen bezeichnet. Seine Bestimmung wurde an einem *Shimadzu TOC-5000* mit automatischem Probengeber durchgeführt. Hierzu werden zunächst ca. 5 ml der auf 0,45 μm filtrierten Wasserprobe mit 50 μl 2 mol/l HCl angesäuert und nachfolgend für 2 Minuten mit einem leichten Sauerstoffstrom ($\dot{v} = 100 \text{ ml/min}$) durchspült. Hierdurch verflüchtigen sich anorganische Kohlenstoffverbindungen in Form von Kohlendioxid (aus Carbonaten und Hydrogencarbonaten) oder ggf. Blausäure (aus nicht komplex gebundenen Cyaniden). Ferner ergeben sich evtl. Minder- oder Fehlbefunde durch Strippen von leichtflüchtigen, gelösten organischen Kohlenwasserstoffen (z.B. CKW, Formaldehyd etc.). Aus diesem Grund wird bei Anwesenheit von letztgenannten Verbindungen auch vom „Nicht ausblasbaren organischen Kohlenstoff“ (non-purgable organic carbon, NPOC) anstelle von DOC gesprochen.

25–100 μl der Probe werden anschließend in einen mit Sauerstoff durchspülten Röhrenofen ($T = 680 \text{ }^\circ\text{C}$) gespritzt, in dessen Inneren sich eine Katalysatorschüttung (Pt auf Al_2O_3)

befindet. Das Wasser verdampft dabei spontan, und der organisch gebundene Kohlenstoff verbrennt zu CO₂. Dieses Gas gelangt nach einer Trocknungsstufe in eine IR-Meßzelle, wo es bei einer Wellenlänge von 4,3 µm detektiert und das Signal mittels eines Mikroprozessors integriert wird.

Jede Probe wurde automatisch mindestens 3 mal gemessen, bei Überschreitung eines relativen Fehlers von 2 % bis zu 5 mal. Das Gerät wurde in einem Meßbereich von 10 bis 100 mg/l DOC mit vier verschiedenen Konzentrationen einer Na-Oxalatlösung kalibriert.

Geht man davon aus, daß bei der Eluatgewinnung die leicht wasserlöslichen Bestandteile vollständig in die Wasserphase überführt werden und diese Phase noch nicht gesättigt ist, erscheint es sinnvoll, die Masse des eluierten organischen Kohlenstoffs auf die Bodeneinwaage zu beziehen. Man erhält so den spezifischen DOC_{spez.} mit der Dimension g/kg oder mg/kg. In Tabelle A.1-1 sind der DOC und der DOC_{spez.} für zwei verschiedene Bodenproben und zwei unterschiedliche Wasser-Boden-Verhältnisse zum Vergleich aufgelistet. Man erkennt, daß der DOC_{spez.}, im Gegensatz zum DOC, für Wasser-Boden-Verhältnisse ≥ 3:1 um einen konstanten Mittelwert von 238 mg/kg im unbehandelten Boden bzw. 916 mg/kg im ozonten Boden schwankt. Die Werte der 3 Stunden gerührten Probe wurden dabei nicht berücksichtigt, da hier wohl noch kein stabiler Zustand erreicht war. Bei der 49-tägigen Standextraktion ist bemerkenswert, daß der DOC nicht durch mikrobielle Aktivitäten reduziert wurde, wie es z. B. in reinem Bodeneluat beobachtet werden konnte.

Tabelle A.1-1 Einfluß des Wasser : Boden - Verhältnisses und der Extraktionsdauer auf den DOC und DOC_{spez.} (Versuch BM 3)

Wasser : Boden Verhältnis	Extraktionsdauer und -weise	DOC		DOC _{spez.}	
		in mg/l	in mg/kg	in mg/l	in mg/kg
		unbehandelter Boden		ozonbehandelter Boden	
10 : 1	3 h, gerührt	19	188	71	712
10 : 1	1 d, gerührt	22	216	94	940
3 : 1	3 h, geschüttelt	90	271	299	898
3 : 1	49 d, Stand-Extr.	75	227	304	911

e) Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Unter dem Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) eines Wassers versteht man die volumenbezogene Masse an Sauerstoff, die der Masse an Kaliumdichromat äquivalent ist, die bei den gegebenen Bedingungen mit den im Wasser enthaltenen oxidierbaren Stoffen reagiert. Die Bestimmung erfolgte mit einem Schnellverfahren der Firma WTW, Weilheim. Dazu werden 2 ml der Probe in eine verschließbare Reaktionsküvette der Firma WTW, Weilheim pipettiert. In dieser Küvette befinden sich bereits 2 ml einer stark schwefelsauren Lösung von Kaliumdichromat. Diese Lösung enthält ferner Silbersulfat als Katalysator und Quecksilbersulfat, um evtl. vorhandene Chlorid-Ionen zu binden und einen Mehrverbrauch an Cr(VI) zu verhindern. Nach Verschließen der Küvette wird diese für 120 min in einem CSB/COD-Reaktor CR 1000 der Firma WTW, Weilheim auf 148 °C erhitzt und schließlich nach dem Abkühlen das gebildete Cr(III) in einem Mikroprozessor-Photometer MPM 1500 (WTW, Weilheim) bei 445 nm quantifiziert. Der Meßbereich umfaßt 20-160 mg/l CSB; die Kalibrierung erfolgte mit Natriumoxalatlösung.

Wird der CSB nach Multiplikation mit dem Eluatvolumen auf die Bodeneinwaage bezogen, erhält man wie im Falle des DOC_{spez.} den spezifischen CSB_{spez.} mit der Dimension g/kg.

Für einen Vergleich des DOC-Werts eines Wassers ist zu berücksichtigen, daß bei Anwesenheit von Pyridinverbindungen und quaternären Stickstoffverbindungen Minderbefunde erhalten werden, da die genannten Verbindungen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen

langsam bzw. nicht mit Chromat(VI) reagieren. Bei einer alleinigen Betrachtung der organischen Wasserinhaltsstoffe muß beachtet werden, daß anorganische Stoffe wie z. B. Br^- , I^- , H_2O_2 , S^{2-} , NO_2^- , Fe^{2+} oder Mn^{2+} ebenfalls einen Beitrag zum CSB liefern.

g) *Spektraler Absorptionskoeffizient bei 436 nm $\alpha_{436 \text{ nm}}$*

Der spektrale Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ dient als ein vergleichendes Maß für die Farbintensität flüssiger Proben, sofern sie den gleichen Farbton, die gleiche Temperatur und den gleichen pH-Wert besitzen. Er berechnet sich aus dem Quotienten aus der Extinktion und der Schichtdicke. Die Bestimmung von $\alpha_{436 \text{ nm}}$ wurde an einem *Phillips Unicam* Spektral-Photometer bei $\lambda = 436 \text{ nm}$ (Bandbreite 2 nm, $T = 20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt. Bei wäßrigen Lösungen wurden Polystyrol-Küvetten ($d = 1 \text{ cm}$), im Falle von Toluolextrakten Quarzglas-küvetten ($d = 1 \text{ cm}$) verwendet. $\alpha(\lambda)$ hat die Dimension cm^{-1} .

Nach *Lambert u. Beer* entspricht $\alpha(\lambda)$ dem Produkt des Extinktionskoeffizienten und der Konzentration. Da die Färbung eines Wasser- bzw. Toluolextraktes von einer Vielzahl an Verbindungen unbekannter Konzentration hervorgerufen wird, kann durch Bezugnahme von $\alpha(\lambda)$ auf den DOC des Wassers bzw. die Bodeneinwaage der Toluolextraktion ein massenbezogener Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\lambda)$ berechnet werden. Er hat die Dimension $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

h) *Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) im Bodeneluat*

Zur Quantifizierung dieser Stoffklasse im Bodenwasser, deren Vertreter sich alle durch sehr geringe Wasserlöslichkeiten auszeichnen, werden 100 g Boden ($d_p < 2,5 \text{ mm}$) in 900 ml Wasser in einer Enghalsflasche 24 h lang mit einem Flügelrührer kräftig gerührt. Nach dem Absetzen des Bodengrob- und mittelkorns wird die Trübe zunächst über ein Blaubandfilterpapier (Porenweite ca. $5 \mu\text{m}$) und anschließend über ein Feinfilter (Porenweite $0,45 \mu\text{m}$) aus Zelluloseacetat abgenutscht. Auf diese Weise können etwa 850 ml klares Bodenextrakt erhalten werden. Nach Abnahme von ca. 10 ml Lösung zur Bestimmung weiterer Parameter (z. B. DOC, CSB, pH-Wert) werden 820 g des Extraktes in einen 1000-ml-Meßkolben eingewogen und mit genau 2 ml einer Lösung einer Standardverbindung in n-Hexan versetzt³⁰.

Nach dreistündigem Rühren werden zur besseren Phasentrennung 10 g NaCl zugesetzt und der Kolben mit so viel Wasser aufgefüllt, daß die organische Phase im Kolbenhals zu stehen kommt. Die organische Phase wird mittels einer Pasteur-Pipette abgenommen, nach Trocknung über Na_2SO_4 im leichten Stickstoffstrom fast bis zur Trockene eingengt und schließlich in 2 ml Acetonitril aufgenommen. Die Trennung und Quantifizierung erfolgt mittels HPLC.

A.1.3 Boden

a) *Probennahme*

Die wichtigsten Schritte bei der Bodenanalytik bilden die Probenahme, die Probenteilung und die weitere Probenaufbereitung. Fehler die hier gemacht werden, lassen sich später, auch durch noch so genaues analytisches Arbeiten, nicht mehr korrigieren. Im Falle der Ozonbehandlung von Boden in einem Reaktor war es das Ziel, eine für den Zeitpunkt der Probenahme sowie den gesamten Reaktorinhalt repräsentative Mischprobe zu erhalten. Dazu wurde bei den verschiedenen Reaktortypen wie folgt verfahren:

³⁰Als innere Standards wurden Tetraphenylcyclopentadienon (Fp. $217\text{-}220 \text{ }^\circ\text{C}$) bzw. 9-Ethylfluoren (Sdp. $123\text{-}124 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $p = 1 \text{ Torr}$) verwendet. Beide Verbindungen zeichnen sich durch geringe Wasserlöslichkeit, einen niedrigen Dampfdruck und eine starke Fluoreszenzaktivität aus. Als sehr problematisch erwies sich jedoch die chromatographische Abtrennung von Phenanthren und Anthracen bzw. Fluoren.

Zunächst wurde die Ozonerzeugung unterbrochen und der Reaktor ozonfrei gespült. Danach war der Reaktor gefahrlos zu öffnen. Konstruktionsbedingt mußte beim *Trommelmischer-Reaktor* zunächst unter einigem Zeitaufwand der Reaktordeckel mit Drehdurchführung samt Halterung abmontiert werden. Aufgrund der horizontalen Lage der Mischertrommel und der parallel zur Drehachse angeordneten Hubleisten kann vermutet werden, daß nur eine geringe axiale Makrodurchmischung stattfindet, was zu einer Ausbildung eines axialen Konzentrationsgradienten führen kann. Daher wurde bei Versuch TM 6 an drei verschiedenen Stellen (Gaseintritt, Reaktormitte, Gasaustritt) entlang der Drehachse eine Probe von rund 100 g gezogen. Bei den Versuchen TM 1-5 wurde die Probe jeweils aus der Reaktormitte gezogen, was sich als nicht repräsentativ erwies.

Nach Wiederverschließen und Montage des Reaktors konnte der Versuch fortgesetzt werden.

Beim *Betonmischer-Reaktor* gestaltete sich die Probenahme wesentlich einfacher. Nach Öffnen der Probenahmeöffnung wurde die sich drehende Trommel nach unten geschwenkt und der herausfallende Boden in einer Wanne aufgefangen. Diese Probe wurde mehrmals geteilt und der nicht benötigte Anteil wieder in den Reaktor zurückgegeben.

Für die *Suspensionsreaktoren* ist die Probenahme bereits in A.1.2 beschrieben.

b) Probenaufbereitung

Vor der weiteren Behandlung der Probe ist diese zu trocknen. Dies kann durch Verreiben mit Na_2SO_4 geschehen, durch Ofentrocknung bei 105 °C oder Gefriertrocknung. Bei erstgenannter Methode ist mit einem Teil der Originalprobe der Wassergehalt durch Ofentrocknung zu bestimmen. Für sehr schlammige Proben erwies sich diese Methode wegen des großen Bedarfs an Natriumsulfat als wenig praktikabel. Bei der Ofen- bzw. Gefriertrocknung ist damit zu rechnen, daß Verbindungen mit einem merklichen Dampfdruck³¹ entweichen und sich einerseits so der Quantifizierung entziehen, andererseits die Laborluft übermäßig belasten. Als schonende Methode wurde daher die Lufttrocknung gewählt, die bei sandigen Proben zu vernachlässigbaren Restwassergehalten (< 1%) führt. Bei schlammigen Proben wurde die Einwaage nach der Extraktion bestimmt, da die durch Lufttrocknung erreichbaren Restwassergehalte bis zu 10 % betragen können.

Ein teilweiser Verlust flüchtiger Verbindungen mußte dabei in Kauf genommen werden.

Die getrocknete Bodenprobe wird anschließend klassiert, falls dies nicht bereits mit dem Ausgangsmaterial des entsprechenden Versuchs geschah. Für eine Analyse der gesamten Probe wird diese mit einem Sieb der Maschenweite 2,5 mm trocken gesiebt und so von kiesigen Bestandteilen befreit.

Zur Bestimmung der Schadstoffverteilung über die Kornfraktionen des Bodens, aber auch zur Beschreibung der Textur (Körnung) des Bodens, ist eine weitergehende Klassierung notwendig. Dazu wird die trockene Probe zunächst auf einer Vibrationssiebmaschine (*Fa. Fritsch*) über einen Stapel von Normsieven mit fallender Maschenweite (z.B. 1,4 mm; 0,8 mm; 0,5 mm; 160 µm) vorgesiebt. Für Maschenweiten < 64 µm (Schluff- und Tonfraktion) ist eine Trockensiebung nicht mehr geeignet, da die Körner aufgrund interpartikulärer Adhäsionskräfte agglomerieren und dadurch die Siebzeiten überproportional ansteigen. Daher wird mit einer Naßsiebung fortgefahren.

Alle bereits vorklassierten Kornfraktionen werden dabei sukzessiv auf den jeweiligen Sieben mit Wasser³² aufgeschlämmt und mit einem Spatel durchmischt. Die an den groben

³¹z.B. BTX-Aromaten, 2 u. 3 - Ring PAK, CKW, etc.

³²In der Bodenkunde ist es üblich zum Brechen von Agglomeraten eine wäßrige Lösung von 1 g/l tetra-Natriumdiphosphat-Decahydrat zu verwenden, was aber bei teerölkontaminiertem Boden nicht die erwünschte

Bodenpartikeln anhaftenden Feinkörner werden so auf das nächst feinere Sieb gespült und gelangen schließlich auf ein 20 µm-Sieb, wo Grobschluff und Feinsand unter stetem Rühren von Mittel- und Feinschluff sowie der Tonfraktion getrennt werden können. Die durch dieses Sieb ablaufende Trübe wird in einem großen Becherglas gesammelt, wo durch Sedimentation des Schluffes eine Abtrennung von der Tonfraktion erfolgen kann (Trennkorngröße ~ 2 – 5 µm). Die Tone können dann durch Zentrifugieren aus der Sieblösung abgeschieden werden ($n = 2000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$, $t = 20 \text{ min}$, $r = 15 \text{ cm}$), sofern sich nicht durch negative Oberflächenladungen der Partikeln die Suspension stabilisiert. In diesem Fall wird durch Ansäuern der Lösung eine Abtrennung ermöglicht.

Zur Beschleunigung des Klassierschrittes erwies es sich als günstig, die Reihenfolge von Trocken- und Naßsiebung zu vertauschen. So kann die zunächst feuchte Probe auch mehrmals direkt in Wasser aufgeschlämmt werden und nach Absetzen des Grobkornes die entstandene Trübe über zwei Siebe (160 und 20 µm) dekantiert werden. Im groben Sieb sammeln sich Holzsplitter und andere Streubestandteile mit einer geringeren Dichte als Wasser. Das gewaschene Grobkorn wird luftgetrocknet und läßt sich dann problemlos sieben.

Will man ferner die Schadstoffgehalte verschiedener Kornsorten unterschiedlicher Dichte untersuchen, hat sich das Aufstromsortieren in der in Abbildung A.1-2 dargestellten Apparatur bewährt. Dabei handelt es sich um ein von unten nach oben durchströmtes, einseitig geöffnetes Glasrohr ($d_i = 1,9 \text{ cm}$, $H = 45 \text{ cm}$) mit jeweils seitlich angesetztem Wasserzu- und Ablauf. Durch ein Aufgabetrichter wird die zu sortierende, möglichst enge Kornklasse portionsweise mit wenig Wasser in das Steigrohr gespült, worauf die spezifisch schwerere Kornsorte nach unten sinkt. Die leichtere Kornsorte wird mit der Wasserströmung über den Wasserablauf ausgetragen und über ein Plansieb abgeseit. Partikeln kleiner 160 µm und größer 1 mm konnten mit der Apparatur nicht mehr sortiert werden.

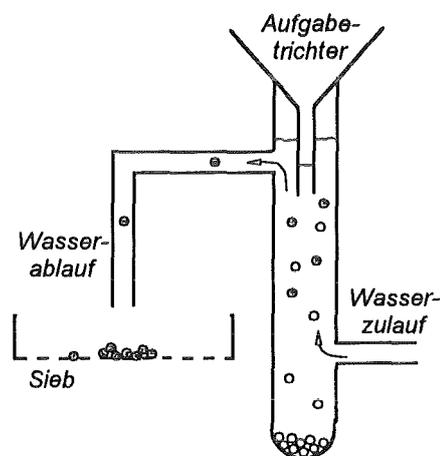


Abbildung A.1-2 Labor-Aufstromsortierer für kleinere Probenmengen

c) Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) im Boden

Zur Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus Bodenproben stehen eine Vielzahl von Methoden zur Auswahl, die sich in erster Linie durch die Extraktionsmethode sowie die chromatographische Trennmethode unterscheiden [83],[84],[85],[86]. Da bisher noch keine verbindliche Vorschriften zur Analyse von PAK in Bodenproben existieren, wurde eine Methode gewählt die sich, aufgrund der Probenvielzahl, durch einen geringen Arbeitsaufwand und gute Reproduzierbarkeit auszeichnet. Auf die Quantifizierung von NAP, ACY, ACE wurde dabei meist verzichtet, da diese Verbindungen aufgrund ihres merklichen Dampfdrucks einen weitaus größeren Analysenaufwand bedingen. Desweiteren gilt es zu berücksichtigen, daß die Quantifizierung der PAK zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts in den Ozonungsreaktoren eingesetzt wird, also bezüglich der Anzahl an erfaßten PAK geringeren Anforderungen genügen muß als eine Bodenanalytik zur normgerechten Beurteilung von Gefahrenpotentialen.

Zur Extraktion der Bodenproben wurden mehrere Methoden vergleichend untersucht, wobei sich folgendes Bild ergab: Für feuchte Proben großen Umfangs eignet sich eine Soxhlet-

Wirkung zeigt und desweiteren zu einer Mobilisierung von PAK führen kann [18]. Aus diesem Grund wurde Leitungswasser zur Abtrennung des Bodenfeinkorns verwendet.

Tabelle A.1-2 Vergleich zweier Extraktionsverfahren am Beispiel einer Mischprobe Karlsruher Gaswerksbodenproben

- a) 20 g Boden, 200 ml Aceton:n-Hexan 1:1 (V/V), 4 h in Soxhlet-Extraktor
 b) 10 g Boden in 50 ml Aceton:n-Hexan 1:1 (V/V), 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt

	Schadstoffbelastung in mg/kg Boden ermittelt durch:		
	a) Soxhlet-Extraktion	b) Schüttel-extraktion	b) / a)
NAP	< 0,5	3,9	> 100 %
DBF	53,2	40,0	75 %
FLU	83,9	63,6	76 %
PHE	239	174	73 %
ANT	60,4	44,2	73 %
FLA	330	247	75 %
PYR	236	132	56 %

Extraktion mit einer Mischung Aceton : n-Hexan 1:1 (V/V). Das Aceton dient dabei als Lösungsvermittler zwischen dem Bodenwasser und dem n-Hexan. Zur Durchführung werden 20-25 g der, evtl. noch feuchten, Bodenprobe in eine zuvor gewogene Extraktionshülse gefüllt und diese 4 Stunden lang in einem 30 ml -Extraktor nach *Soxhlet* mit stets frisch destilliertem Lösungsmittelgemisch durchspült. Nach beendeter Extraktion wird die Hülse luftgetrocknet und mit Inhalt gewogen. Nach Abzug des Leergewichtes der Hülse können das Trockengewicht der Bodenprobe sowie der Wassergehalt der eingewogenen Probe berechnet werden. Das Extrakt befindet sich in der Lösungsmittelvorlage und wird quantitativ in einen 250 ml-Meßkolben überführt, der bis zur Eichmarke befüllt wird.

Zur Analyse wird ein Teilvolumen entnommen, über 0,45 µm filtriert³³ und 2 ml des Filtrats in ein mit Septum verschließbares Probengläschen gefüllt. Für eine mit 870 mg/kg einer Mischung von NAP, DBF, FLU, PHE, ANT, FLA und PYR frisch kontaminierte Bodenprobe ($d_p = 0,14$ mm, TOC = 1,9 Gew.-%) berichtet SEIDEL einen Wiederfindungsgrad von 97 % [2]. FOWLIE und BULMAN fanden bei einer 3-5 Monaten alten Kontamination mit 5 bzw. 50 mg/kg B(a)P bzw. ANT einen Wiederfindungsgrad von 74,5 % [87]. Für den Fall einer realen Probe mit einem mehrere Jahrzehnte zurückliegenden Kontaminationszeitpunkt muß jedoch u. U. von einem noch geringeren Wiederfindungsgrad ausgegangen werden.

Das Ergebnis eines Vergleichs einer Soxhlet-Extraktion mit einer einfachen Schüttel-extraktion zeigt Tabelle A.1-2. Es zeigt sich, daß Naphthalin aufgrund der niedrigeren Extraktionstemperatur nur im Schüttel-extrakt quantifizierbar war, alle anderen PAK hingegen besser nach *Soxhlet* extrahiert werden.

Tabelle A.1-3 Vergleich der angewandten Extraktionsmethoden für PAK aus Boden

	Soxhlet	Ultraschall
Lösungsmittel	Aceton : n-Hexan 1:1 (V/V)	Toluol
Menge	200 ml	20 ml
Einwaage	20 - 25 g	200 - 500 mg
geeignet für	Summenbestimmung für $d_p < 2,5$ mm	Bodenfeinkorn oder einzelne, grobe Partikeln
Temperatur	~ 60 °C	~ 50 °C
Dauer	4 h	3 h

Bei Proben mit einem hohen Feinkornanteil tritt jedoch ein Nachteil der *Soxhlet*-Extraktion in den Vordergrund. Die fehlende Durchmischung des Feststoffs verringert die Extraktionsgeschwindigkeit erheblich, was leicht an der Färbung des Extrakts zu verfolgen ist.

Bessere Resultate werden in diesem Falle mit der Ultraschall-extraktion erzielt, bei der die Probe gut durchmischt und die Oberfläche zudem mechanisch beansprucht wird. Da sich das Ultraschallbad im Dauerbetrieb auf etwa 50 °C erwärmt,

³³ Wegen der größeren Randdichtigkeit war eine Polypropylen-Spritze einer Glasspritze vorzuziehen. Verluste durch Wandadsorption spielen in dem untersuchten Konzentrationsbereich eine vernachlässigbare Rolle.

ist bei Verwendung von Aceton/n-Hexan eine Eiskühlung notwendig³⁴ oder der Einsatz eines höhersiedenden Lösungsmittels wie Toluol (Sdp. 110,6 °C) vorzuziehen. Als Extraktionsgefäß dient ein 50 ml Zentrifugenglas, in das 200-500 mg der luftgetrockneten Probe direkt eingewogen werden bzw. in dem sich die Probe bereits befindet. Nach Zugabe von ca. 20 ml Toluol wird das Glas mit einem mit Aluminiumfolie umwickelten Gummistopfen verschlossen und für 3 Stunden in ein Ultraschallbad (P = 125 W) gestellt. Nach beendeter Extraktion läßt man die Probe abkühlen, entfernt den Stopfen und zentrifugiert den Feststoff ab ($n = 2500 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$, $r = 14 \text{ cm}$, $t = 10 \text{ min}$)³⁵.

Tabelle A.1-4 Angewandte Methoden zur HPLC-Trennung und Quantifizierung von PAK

	<i>Method 1</i>			<i>Method 2</i>		
<i>Säulenbezeichnung</i>	<i>ET 250/8/4 Nucleosil® C₁₈</i> (Fa. Macherey-Nagel, Düren)			<i>ET 250/8/4 Nucleosil® 5 PAK</i> (Fa. Macherey-Nagel, Düren)		
<i>Temperatur</i>	20,0 °C			21,0 °C		
<i>Fluß</i>	0,8 ml/min			1,2 ml/min		
<i>Injektionsvolumen</i>	5,0 µl			5,0 µl		
<i>Analysendauer</i>	38,0 min			50,0 min		
<i>mobile Phase A</i>	Millipore®- Wasser			Acetonitril, gradient grade: Millipore®- Wasser 1:1 (V/V)		
<i>mobile Phase B</i>	Acetonitril, gradient grade			Acetonitril, gradient grade		
<i>Zeittabelle des Eluationsgradienten</i>	<i>Zeit in min</i>	<i>Anteil A</i>		<i>Zeit in min</i>	<i>Anteil A</i>	
	0,0	40 %		0,0	100 %	
	33,0	30 %		10,0	100 %	
	33,3	0 %		25,0	10 %	
	36,0	0 %		32,5	5 %	
				32,6	0 %	
				50,0	0 %	
<i>Retentionszeiten t_R der einzelnen PAK</i>	<i>Spezie</i>	<i>t_R in min</i>		<i>Spezie</i>	<i>t_R in min</i>	
	NAP	11,7		FLA	22,0	
	DBF	15,2		PYR	23,7	
	FLU	16,4		BZA	24,9	
	PHE	20,2		CHR	25,2	
	ANT	24,6		BZF(k)	28,2	
	FLA	26,0		BZF(b)	29,0	
	PYR	27,6		DBA	30,0	
				B(a)P	32,1	
			IP	37,8		
			BZPY	44,8		
<i>Schaltzeiten des Fluoreszenzdetektors</i>	<i>t in min</i>	<i>λ_{Ex} in nm</i>	<i>λ_{Em} in nm</i>	<i>t in min</i>	<i>λ_{Ex} in nm</i>	<i>λ_{Em} in nm</i>
	0,0	220	330	0,0	280	330
	13,0	229	315	15,0	250	375
	16,3	256	310	20,0	280	450
	17,9	248	362	23,0	270	390
	20,5	248	390	24,4	272	376
	25,5	233	450	27,0	290	430
	26,4	236	385	33,2	300	470

³⁴ Ebenfalls geeignet zur Quantifizierung von Naphthalin

³⁵ Für diese Bedingungen ($a = 1000 \cdot g$) berechnet sich nach *Stokes* der minimale abscheidbare Partikeldurchmesser zu 0,34 µm.

Das Extrakt wird in einen 50 ml-Meßkolben dekantiert, die Innenwände des Zentrifugenglases mit wenig Toluol abgespült und der evtl. wieder aufgewirbelte Feststoff ggf. nochmals kurz abzentrifugiert. Diese Spüllösung wird mit dem Extrakt vereinigt und der Meßkolben bis zur Eichmarke befüllt. Eine Filtration der Proben ist nicht mehr notwendig.

Der im Zentrifugenglas verbliebene Feststoff wird zunächst luft-, dann ofengetrocknet und schließlich gewogen.

Die Trennung und Quantifizierung der PAK erfolgte mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) über eine unpolare, stationäre C_{18} -Phase (reversed phase chromatography) durch Gradientenelution. Als HPLC-System stand ein HP 1090 von Hewlett-Packard mit integriertem *Dioden-Array-Detektor* (DAD) zur Verfügung. Durch Vorschalten eines zeitprogrammierbaren *Fluoreszenzdetektors* (FLD) HP 1046A bestand desweiteren die Möglichkeit, die PAK sehr selektiv und empfindlich nachzuweisen. Die eigentliche Trennung erfolgte nach zwei verschiedenen Methoden, die in Tabelle A.1.4 näher beschrieben sind. Bei beiden Methoden wurde zum Schutz der Trennsäule eine Vorsäule *ODS 20/2.1 Hypersil® 5* der Firma *Hewlett-Packard* verwendet. Methode 1 eignet sich dabei in erster Linie zur Trennung von 2-4-Ring-PAK, Methode 2 hingegen für 4-6-Ring-PAK. Für eine Trennung aller 16 EPA-PAK waren die verwendeten Säulenmaterialien, wie auch eine Rückfrage beim Hersteller ergab, nicht geeignet.

Die Detektion erfolgte auf 3 Kanälen des Dioden-Array-Detektors bei 230, 251 und 270 nm, sowie mit dem Fluoreszenzdetektor bei der für jede Substanz optimalen Anregungs- und Emissionswellenlänge λ_{Ex} und λ_{Em} . Im Falle einer unvollständigen Trennung mehrerer Peaks, wurden die Werte für λ_{Ex} und λ_{Em} so gewählt, daß alle betreffenden Substanzen hinreichend detektiert wurden. Zur Quantifizierung wurden meist die FLD-Chromatogramme verwendet, wobei es vorkam, daß einzelne Peaks aufgrund zu hoher Konzentration nicht vollständig erfaßt wurden. In diesem Fall wurde das DAD-Signal, das einen viel größeren Meßbereich umspannt, zur Quantifizierung herangezogen.

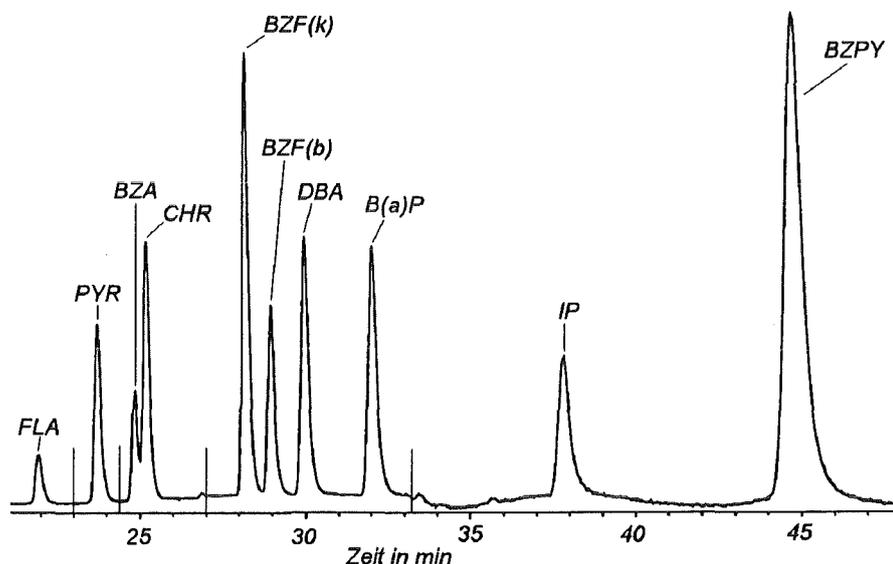


Abbildung A.1-4 HPLC-Chromatogramm einer Standardlösung der 16 EPA-PAK (Methode 2 nach Tabelle A.1-4. Die Schaltzeiten des Fluoreszenzdetektors sind durch senkrechte Linien markiert)

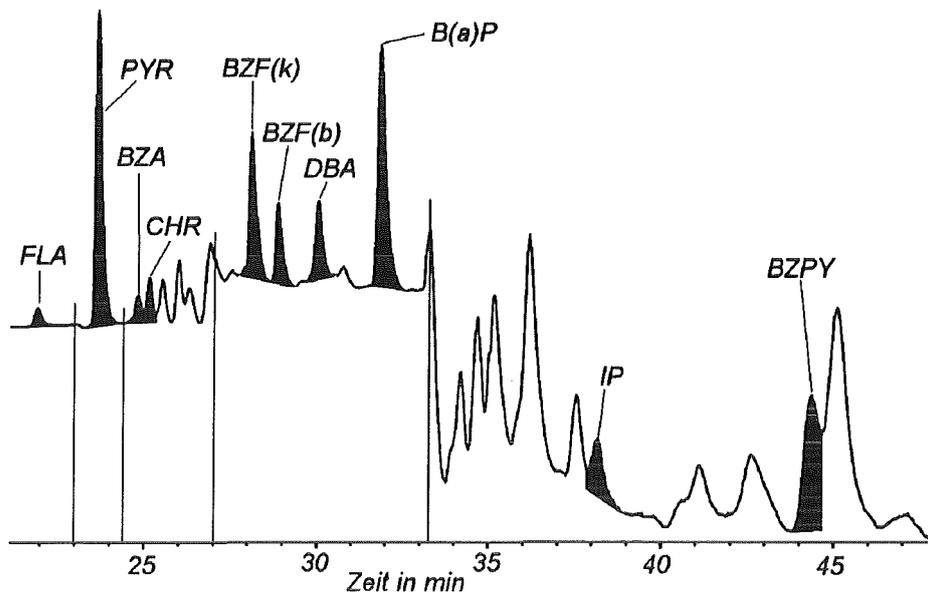


Abbildung A.1-5 HPLC - Chromatogramm eines Toluolextrakts einer teerkontaminierten Bodenprobe vom Gelände des ehemaligen Gaswerk der Stadt Karlsruhe (Trennmethode 2 nach Tabelle A.1-4. Die Schaltzeiten des Fluoreszenzdetektors sind durch senkrechte Linien markiert)

Die Kalibrierung erfolgte bei Methode 1 mit 2 verschiedenen, eigens hergestellten Stammlösungen von NAP, DBF, FLU, PHE, ANT, FLA und PYR in n-Hexan. Bei Methode 2 wurde auf eine käufliche Standardmischung PAH Mix 610-M (Fa. Supelco), welche alle 16 EPA-PAK enthält, zurückgegriffen. Abbildung A.1-4 zeigt ein typisches Kalibrierchromatogramm, Abbildung A.1-5 zum Vergleich ein Chromatogramm eines Toluolextraktes. Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Darstellung des vorderen Retentionszeitenbereichs verzichtet. Das zum Teil erhebliche Schwanken der Basislinie wird durch die Änderung der Detektionsparameter hervorgerrufen, was bei den Schaltzeiten 27,0 und 33,2 min in Abb. A.1-5 besonders deutlich zum Ausdruck kommt.

Eine Möglichkeit, den Schadstoffgehalt einer Gaswerksbodenprobe hinreichend genau abzuschätzen, ergab sich aus der Beobachtung, daß sich die Intensität der dunkelorange bis tiefbraunen Farbe der Toluol-Extrakte in den Analysenergebnissen widerspiegelte.

Da das Toluolextrakt einer humusreichen Waldbodenprobe, im Gegensatz zum Aceton/n-Hexan-Extrakt, keinerlei Färbung zeigte, wurde gefolgert, daß allein anthropogene, aromatische Verunreinigungen diese Farbe bedingen.

Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen, wurde der spektrale Absorptionskoeffizient $\alpha_{436\text{nm}}$ der Extrakte gemessen und auf die Bodeneinwaage bezogen. In Abbildung A.1.3 ist der resultierende spezifische Extinktionskoeffizient $\epsilon_{436\text{nm}}$ gegen die Summe der quantifizierten

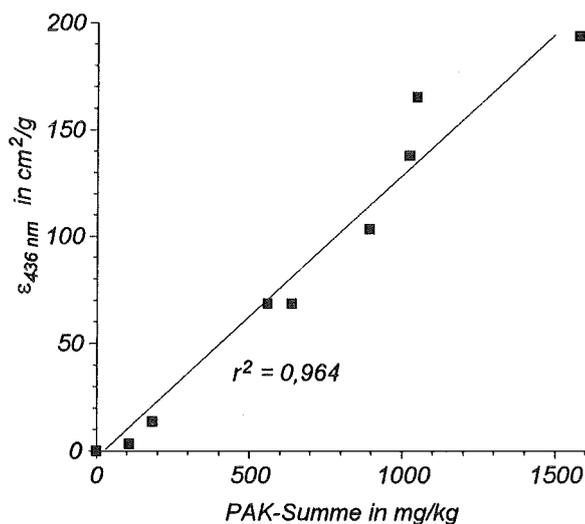


Abbildung A.1-3 Massenbezogener, spektraler Absorptionskoeffizient von Toluol-extrakten in Abhängigkeit des PAK-Gehalts ΣPAK hier: PHE, ANT, FLA, PYR, BZA, CHR, BZF(k), BZF(b), DBA, B(a)P

PAK aufgetragen. Für den verwendeten Gaswerksboden besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen, wobei die relative Standardabweichung der Regressionsgeraden $\sigma_{m,rel}$ mit 7 % geringer ist, als die Standardabweichung der PAK-Bestimmung.

d) Gesamtkohlenstoffgehalt (total carbon, TC)

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes einer Feststoffprobe wurde an einem *Coulomat 701 SO* der Firma *Ströhlein* durchgeführt. Dazu werden 200–1000 mg der luftgetrockneten Probe in ein zuvor ausgeglühtes Tonschiffchen eingewogen. Dieses Schiffchen wird dann in einen sauerstoffdurchspülten Röhrenofen ($T = 1250\text{ °C}$) eingeführt, wo sämtliche Carbonate, Cyanide und unlegierte Stähle unter CO_2 -Abgabe zu Oxiden konvertiert und organische Kohlenstoffverbindungen vollständig oxidiert werden. Ebenso tritt unter Schwefeldioxidbildung eine Oxidation von organischen und anorganischen Schwefelverbindungen ein. Dieses SO_2 muß zur nachfolgenden Kohlendioxidbestimmung aus dem Meßgas entfernt werden, weshalb dieses Gas zunächst eine Schüttung von Perhydrit-Tabletten[®] ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$) durchströmt, an denen eine Oxidation zu H_2SO_4 und stattfindet. Das Meßgas wird dann in den Kathodenraum eines elektrolytischen Wasserzersetters eingeleitet, in dem sich eine gut gerührte CO_2 -Absorptionslösung ($\text{BaClO}_4/\text{Ba}(\text{OH})_2$; $\text{pH} = 10,2$; $T = 40\text{ °C}$) befindet. Daraufhin fällt Bariumcarbonat aus, und der pH-Wert sinkt ab. Dies wird mittels einer pH-Glaselektrode registriert und automatisch eine Elektrolyse der Absorptionslösung bis zum Wiedererreichen des Start-pH-Wertes eingeleitet³⁶. Die dabei geflossene und registrierte Ladungsmenge ist der eingeleiteten Kohlendioxidmenge direkt proportional.

Die Kalibration des Gerätes erfolgt, je nach Meßbereich, mittels einer Stahlprobe mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,456 % bzw. 3,92 %.

e) Anorganischer Kohlenstoff (inorganic carbon, IC)

Die Bestimmung des anorganischen, oder besser des carbonatisch gebundenen Kohlenstoffs erfolgt ebenfalls an dem eben beschriebenen Meßgerät *Coulomat 701 SO*. An Stelle des Röhrenofens tritt dabei ein 50-ml-Zweihalsrundkolben mit Gasabgang und Tropftrichter mit Druckausgleich und aufgesetztem Gaseinleitungsstutzen. In dem Rundkolben werden 500–2000 mg der zu messenden Probe mit einem Magnetrührer in wenig ausgegastem Wasser suspendiert vorgelegt und zu Beginn der Messung mittels des Tropftrichters mit etwa 20 ml 0,1 mol/l HClO_4 versetzt. Das aus den Carbonaten entweichende Kohlendioxid wird mit dem Meßgasstrom aus dem Rundkolben in die Absorptionskammer gespült und coulometrisch quantifiziert. Zur Kalibrierung wird Natriumcarbonat verwendet.

Aus der Differenz des Gesamtkohlenstoffgehaltes TC und dem anorganischen Kohlenstoff IC berechnet sich der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (total organic carbon, TOC).

A.2 PHYSIKALISCHE UND BODENKUNDLICHE METHODEN

a) Spezifische Oberfläche S_{BET} nach Brunauer, Emmett und Teller

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche S_{BET} wurde das Einpunktdifferenzverfahren nach Haul und Dümbgen (DIN 66 132) durchgeführt. In einem *Ströhlein Areameter II* wurde ein Punkt der Adsorptionsisothermen von Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gemessen und die spezifische Oberfläche mit Hilfe eines Nomogramms berechnet. Nach diesem Verfahren können spezifische Oberflächen kleiner $1000\text{ cm}^2/\text{g}$ nicht mehr erfaßt werden.

³⁶In dem durch ein Diaphragma abgetrennten Anodenraum befindet sich eine wäßrige Suspension von BaCO_3 , um die bei der Elektrolyse freiwerdenden Protonen zu puffern.

b) Feststoffdichte ρ

Zur Bestimmung der Dichte ρ eines Feststoffs wird dieser in ein Pyknometer bekannter Masse und bekannten Volumens eingewogen. Das Pyknometer wird mit einer inerten Flüssigkeit³⁷ bekannter Dichte bis etwa zur Hälfte aufgefüllt. Anschließend wird dieses Gefäß in einen Exsikkator gestellt und durch Anlegen eines Wasserstrahlvakuum die im Porensystem des Feststoffs haftenden Luftblasen entfernt. Schließlich wird das Pyknometer völlig befüllt und gewogen. Aus den bekannten Größen läßt sich die Feststoffdichte berechnen.

c) Agglomeratdichte $\rho_{SD,A}$

Die Agglomeratdichte $\rho_{SD,A}$ ist der Quotient aus der Masse des Agglomerates und der Summe der Volumina des Feststoffs und des Porenraums. Zur Messung von $\rho_{SD,A}$ eines Tonagglomerates wurde Kaolinit mit Wasser verknetet und zu einer Kugel geformt ($d_p \approx 2$ cm). Nach Ofentrocknung wurde dieses Agglomerat gewogen und schließlich in einem schmalen, mit Paraffin gefüllten Meßzylinder gegeben. Da das zähflüssige, nicht benetzende Paraffin nicht in den Porenraum eindrang, konnte somit das gesuchte Volumen gemessen werden. Aus der Feststoffdichte ρ und der Agglomeratdichte $\rho_{SD,A}$ läßt sich die Porosität des gesamten Agglomerats ε_A wie folgt berechnen [88]:

$$\varepsilon_A = 1 - \frac{\rho_{SD,A}}{\rho} \quad (34)$$

d) Schüttdichte $\rho_{SD,H}$

Die Schütt- oder auch Scheindichte $\rho_{SD,H}$ eines Haufwerks ist der Quotient aus der Masse des Schüttguts und der Summe der Volumina des Feststoffs und des gesamten Porenraums. Bei einer Schüttung von Agglomeraten von porösen Partikeln sind dies der Partikelporenraum, der zwischenpartikuläre Porenraum im Agglomerat und der zwischenpartikuläre Porenraum in der Schüttung. Die experimentelle Bestimmung erfolgt durch Einwiegen des Schüttguts in einen Meßzylinder und Rütteln des Zylinders bis zur Volumenkonstanz der Schüttung. Durch Ersetzen von $\rho_{SD,A}$ in Gleichung (34) durch $\rho_{SD,H}$ berechnet sich die Gesamtporosität ε eines Haufwerks.

e) Wasserkapazität WK

Unter der Wasserkapazität einer (gestörten) Bodenprobe bzw. einer Feststoffschüttung versteht man denjenigen Wassergehalt, bei dem bei weiterer Beaufschlagung der Probe mit Wasser spontan Flüssigkeit in Richtung der Schwerkraft austritt. Zur Bestimmung wird die Feststoffprobe in einer Filteranordnung (Glastrichter, Filterpapier) ausreichend mit Wasser benetzt, nach vollständigem Abtropfen der überschüssigen Flüssigkeit ein Teil der feuchten Probe in ein Wäageglas eingewogen und nach Ofentrocknung (105 °C) bis zur Gewichtskonstanz erneut gewogen.

f) Druckspannungs-Verhalten

In einem Druckbelastungsversuch wurde das Druckspannungsverhalten der Pech/Sand-Konglomerate untersucht³⁸. Dazu wird ein einzelnes Konglomerat von einem sich mit konstanter Geschwindigkeit herabsenkenden Metallstempel zerdrückt. Die dafür aufzuwendende Kraft auf den Stempel wird als Funktion der Zeit von einem Schreiber registriert. Aus der Absenkgeschwindigkeit und dem Konglomeratdurchmesser läßt sich für jeden Zeitpunkt die relative Verformung berechnen. Aus dem Verhältnis der aufgewendeten Kraft zum max. Querschnitt des als Kugel angenommenen Konglomerats berechnet sich die Druckspannung in N/mm² [89].

³⁷Üblicherweise Toluol. Zur Bestimmung der Feststoffdichte von mit Pech verklebten Bodenpartikeln mußte jedoch Wasser verwendet werden, um ein teilweises Auflösen der Konglomerate zu vermeiden.

³⁸Der Versuch wurde von Herrn Welker vom Institut für Werkstoffkunde I der Universität Karlsruhe durchgeführt, bei dem ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

g) Keimungsverhalten und Biomasseproduktion

Zur Untersuchung, inwiefern sich die Ozonbehandlung auf die Bodenqualität hinsichtlich der Eignung als Pflanzenstandort auswirkt, wurden im Gewächshaus des Instituts Keimungs-experimente durchgeführt.

Dazu wurden für jedes Saatgut 1000 g der auf 2,5 mm gesiebten Bodenprobe in eine gewogene Petrischale (d = 25 cm) gefüllt und mit derjenigen Menge an dest. Wasser begossen, die 60% der Wasserkapazität entspricht. Dann wurden genau 20 Samenkörner gewogen, ausgesät und mit wenig Erde bedeckt. Als Saatgut wurde verwendet:

- Sonnenblume (Potstar)
- Raps (Petranova)
- Salat (Ovation)
- Bohnen (Korden)
- Hybrid-Mais (Limac)

Die Petrischale wird mit einer zweiten nicht ganz vollständig abgedeckt und für 14-23 Tage bei täglich 12-stündiger Beleuchtung, einer relativen Luftfeuchtigkeit von durchschnittlich 50 % und einer Temperatur von 16-20 °C im Gewächshaus belassen. Durch tägliche Kontrolle des Gesamtgewichts konnte die durch Verdunstung verlorene Wassermenge ersetzt werden, wobei zu beachten war, daß durch den abzuschätzenden Zuwachs an Biomasse das Gesamtgewicht ansteigt. Mit Fortdauer des Versuchs mußte aufgrund der Größe der Pflanzen auf die Abdeckung verzichtet werden, was einen größeren Wasserverlust zwischen den täglichen Gießungen bedingte. Desweiteren nahm die für die Wasserabgabe mitverantwortliche Blattoberfläche zu, so daß im Falle der Sonnenblume, der Bohnen und des Mais die angesetzte Versuchsdauer von 21 Tagen nicht eingehalten werden konnte.

Zur Beendigung und Auswertung des Versuchs wurden alle ausgekeimten Pflanzen direkt über der Geländeoberkante abgeschnitten, ausgezählt und dann kollektiv gewogen. Zur Bestimmung der Trockenbiomasse wurden die Pflanzen bei 105 °C getrocknet und erneut gewogen.

ANHANG B

B.1 ERGÄNZENDE ABBILDUNGEN UND TABELLEN

Tabelle B.1-1 Schüttgutcharakterisierende Größen der verwendeten Mineralien und Böden

Feststoff	d_P in μm	ρ in g/cm^3	ρ_{Sch} in g/cm^3	$\rho_{SD,A}$ in g/cm^3	ε	ε_A	S_{BET} in m^2/g
Calcit	$1,0 \cdot 10^3$	2,71	1,37	-	0,49	-	0,095
Kaolinit	< 2	2,30	-	1,33	-	0,42	8,8
Quarzmehl	32 - 63	2,48	-	1,46	-	0,41	n.b.

Tabelle B.1-2 Anfangsgehalte an PAK der in den Versuchen TM 6 - BM 4 eingesetzten Bodenproben (Angaben in mg/kg)

Vers.	DBF	ANT	FLU	PHE	FLA	PYR	B(a)P	BZF(k)	BZF(b)	DBA	CHR	Σ
TM 6	53	n.b.	84	239	330	236	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	941
BM 1	38	66	46	173	497	200	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1021
BM 3	n.b.	12	n.b.	36	189	209	74	29	n.b.	n.b.	n.b.	548
BM 4	n.b.	n.b.	n.b.	25	119	69	52	28	98	39	96	525

Tabelle B.1-3 Anfangsgehalte an PAK der in den Suspensionsversuchen eingesetzten Bodenproben (Angaben in mg/kg)

Versuch	DBF	ANT	FLU	PHE	FLA	PYR	B(a)P	BZF(k)	BZF(b)	DBA	CHR	BZA	IP	BZPY	Σ
SUS 1-9	430	590	500	1850	2300	930	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	6600
SUS 10	n.b.	54	n.b.	n.b.	270	260	210	82	170	n.b.	86	140	n.b.	n.b.	1270
SUS 11-12	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	850	2750	840	310	500	660	320	430	380	640	7680

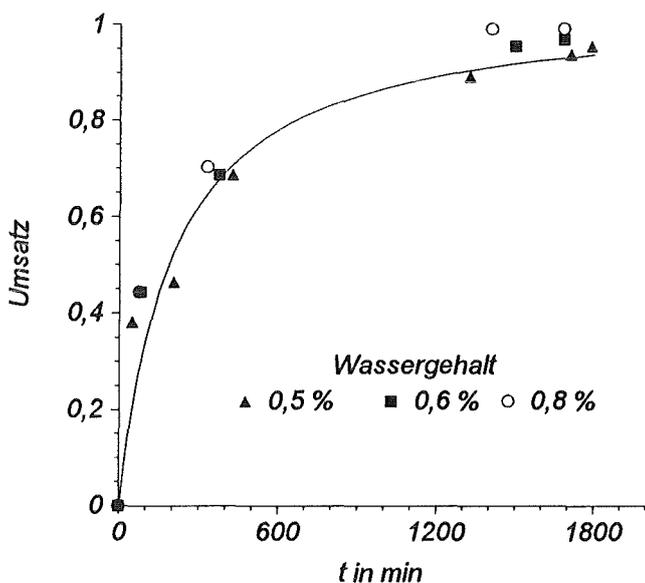


Abbildung B.1-1 U-t-Diagramme der Entfärbung von mit Indigo gefärbten Tonagglomeraten durch Ozon

$R_s = 2,25 \text{ cm}$; $c_0 = 4-5 \text{ g/m}^3$; Beladung: $4,0 \text{ mg/g}$

B.2 BILDERSERIEN

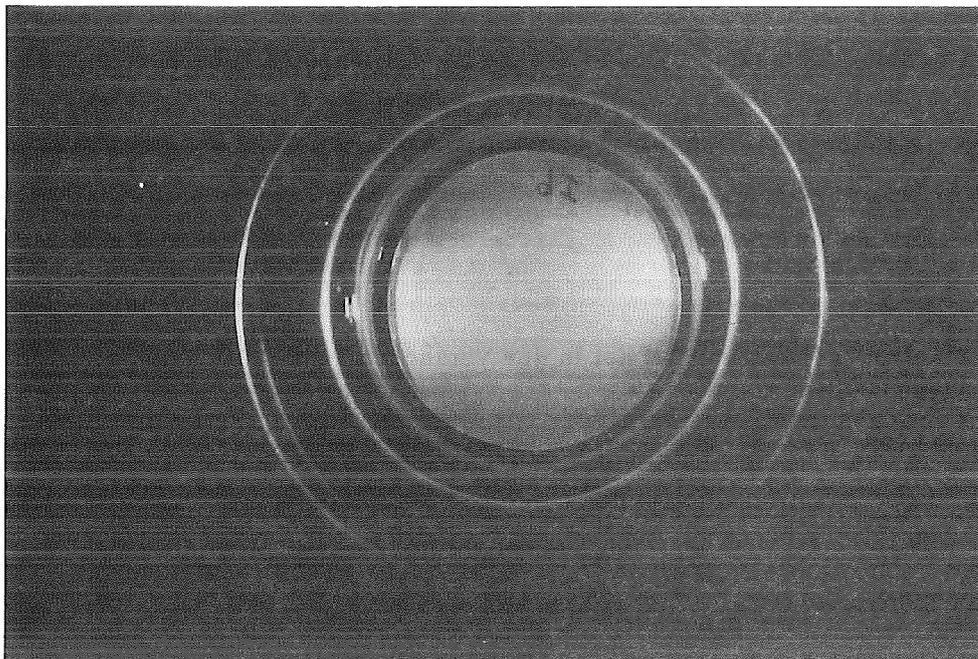


Abbildung B.2-1 Mit Indigo angefärbtes Tonagglomerat zur Zeit $t=0$
($c_0 = 0 \text{ g/m}^3$, WG = 3,0 %, Maßstab 1:1,2)

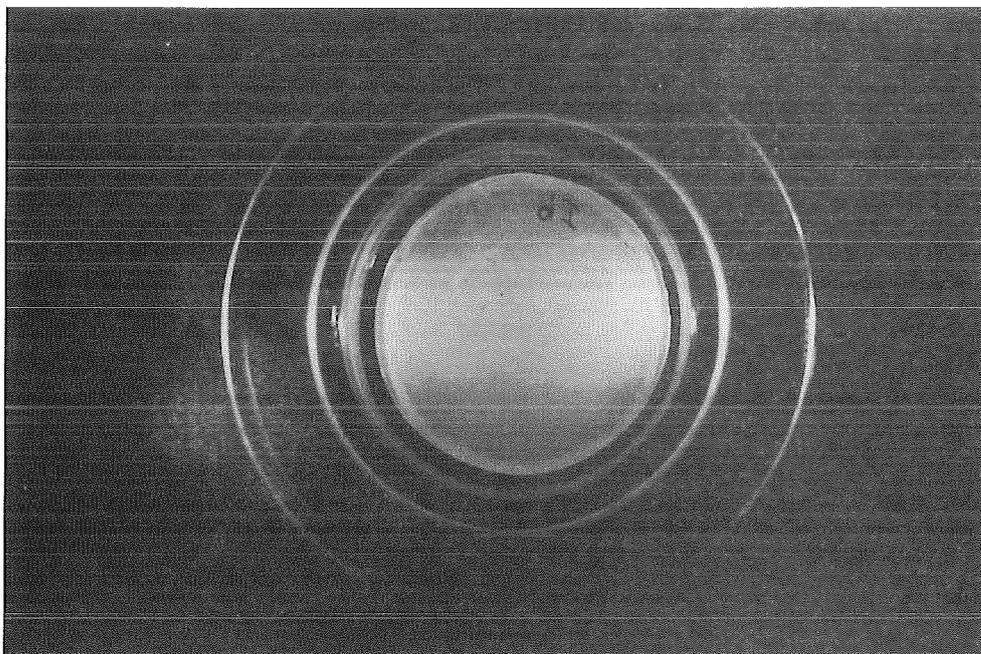


Abbildung B.2-2 Mit Indigo angefärbtes Tonagglomerat nach 11 minütiger Ozonung
($c_0 = 28 \text{ g/m}^3$, WG = 3,0 %, Maßstab 1:1,2)

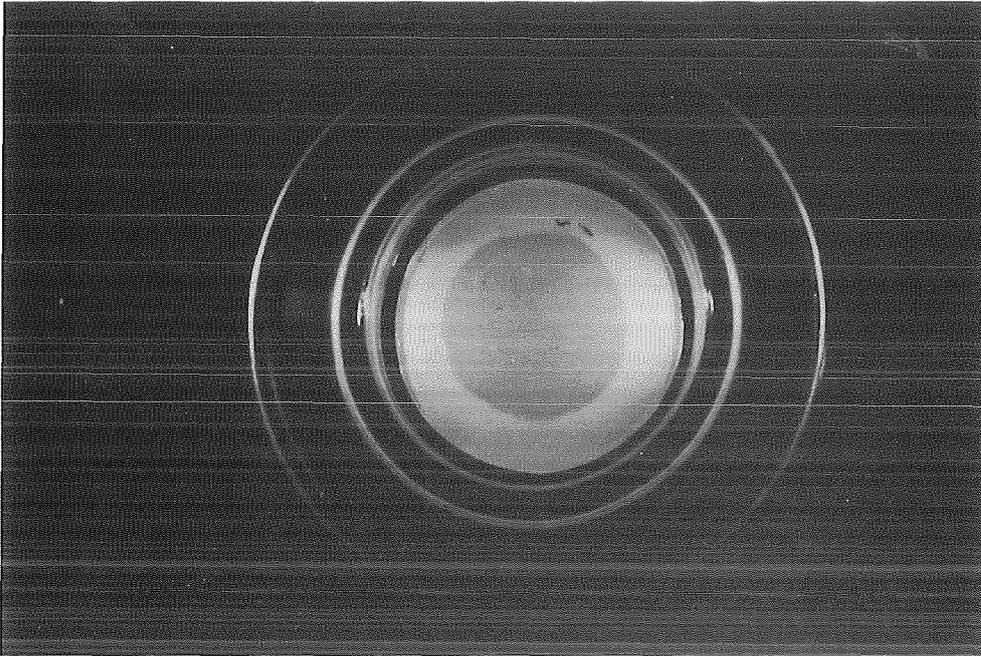


Abbildung B.2-3 Mit Indigo angefärbtes Tonagglomerat nach 179 minütiger Ozonung
($c_0 = 31 \text{ g/m}^3$, WG = 3,0 %, Maßstab 1:1,2)

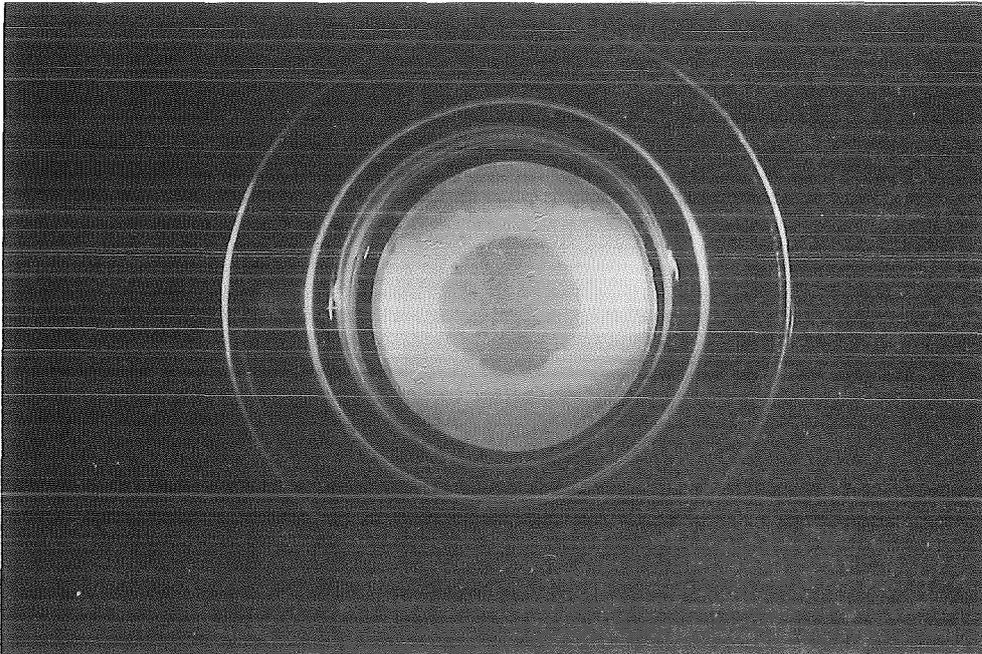


Abbildung B.2-4 Mit Indigo angefärbtes Tonagglomerat nach 348 minütiger Ozonung
($c_0 = 31 \text{ g/m}^3$, WG = 3,0 %, Maßstab 1:1,2)

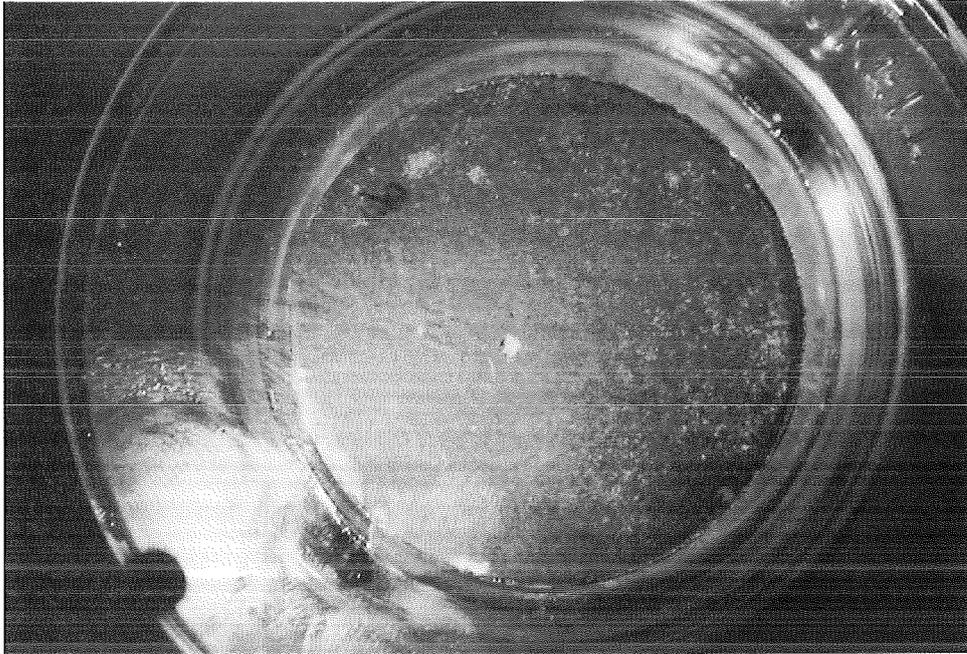
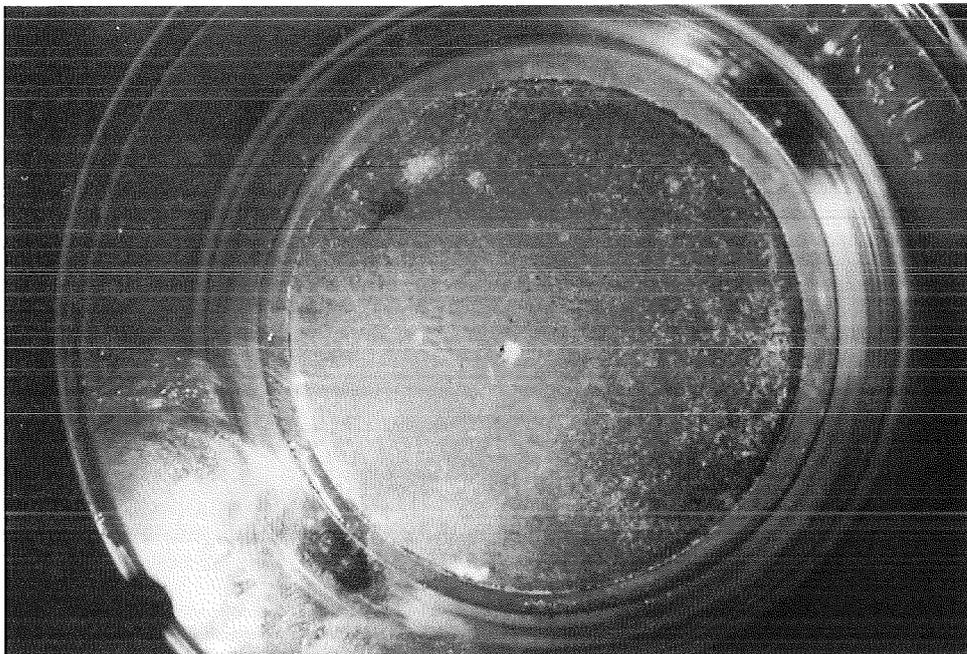


Abbildung B.2-5 Mit Indigo angefärbtes Schluffagglomerat zur Zeit $t = 0$ min (Maßstab 1,5:1)



**Abbildung B.2-6 Mit Indigo angefärbtes Schluffagglomerat nach 32 minütiger Ozonung
($c_o = 4,3 \text{ g/m}^3$, WG = 0,1 %, Maßstab 1,5:1)**

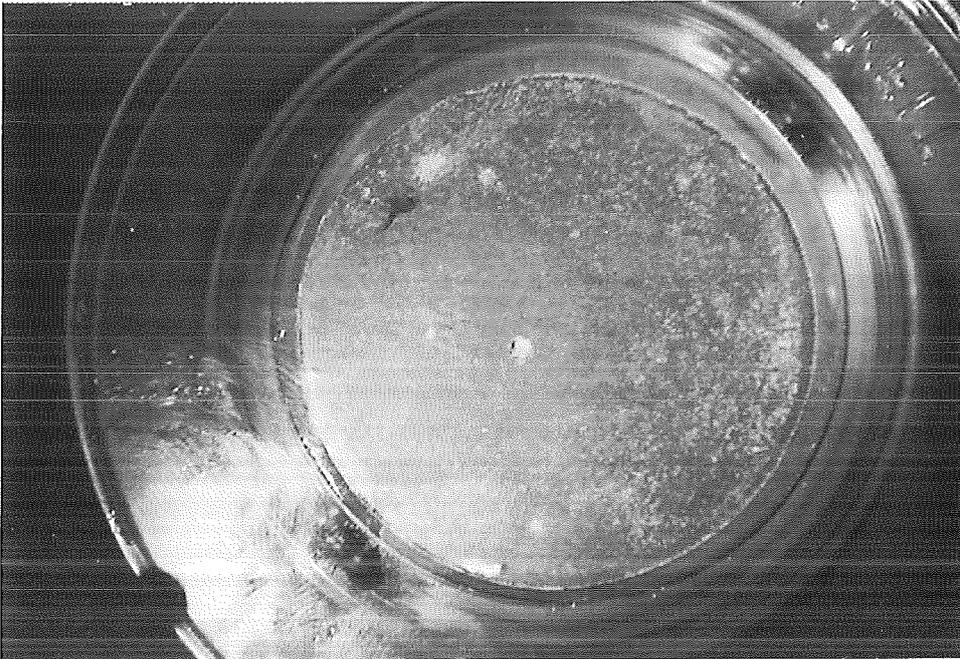


Abbildung B.2-7 Mit Indigo angefärbtes Schluffagglomerat nach 105 minütiger Ozonung
($c_0 = 4,5 \text{ g/m}^3$, WG = 0,1 %, Maßstab 1,5:1)

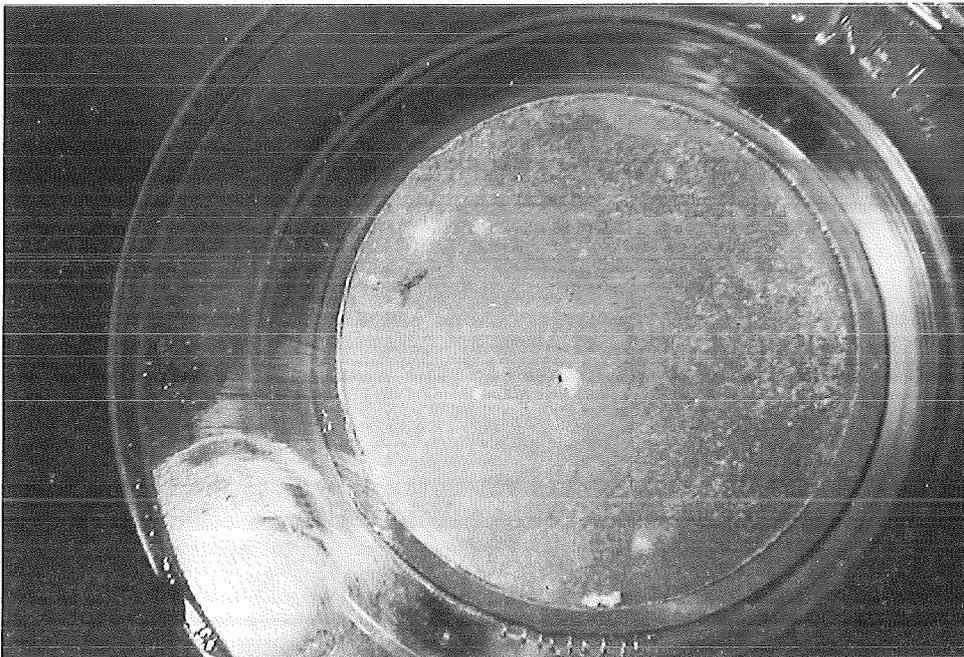


Abbildung B.2-8 Mit Indigo angefärbtes Schluffagglomerat nach 300 minütiger Ozonung
($c_0 = 4,3 \text{ g/m}^3$, WG = 0,1 %, Maßstab 1,5:1)

B.3 MESSWERTTABELLEN

Tabelle B.3-1 Ozonumsätze an Calcit bei verschiedenen Temperaturen (zu Abb. 3.1)

U t in min	Temperatur in °C				
	1	6,6	15	27	34
0	0	0	0	0	0
1	0,045	-	-	-	-
2	-	-	-	-	0,223
3	-	-	-	0,267	-
4	-	-	-	-	0,494
5	-	-	-	0,464	-
7	-	-	-	-	0,697
8	-	0,194	-	-	0,729
9	-	-	-	0,555	-
10	-	-	0,32	-	-
13	0,196	-	-	-	-
14	-	-	-	0,734	-
15	-	0,281	0,446	-	-
22	-	0,377	-	-	-
23	-	-	-	0,887	-
25	-	-	0,574	-	-
41	-	-	0,834	-	-
52	-	0,66	-	-	-

Tabelle B.3-2 Korngrößenverteilung (zu Abb. 5.1)

Karlsruhe		Rastatt	
d_p in μm	Anteil	d_p in μm	Anteil
< 2500	39,5 %	< 2500	42,7 %
< 1400	35,9 %	< 1250	33,9 %
< 900	32,0 %		
< 500	25,4 %	< 500	17,9 %
< 160	5,5 %	< 180	5,2 %
< 20	1,2 %	< 20	1,1 %

Tabelle B.3-3 Maximal erreichbarer Umsatz in Abhängigkeit des Wassergehaltes (zu Abb. 4.4)

WG in %	$c_0 =$ 1,6 g/m ³	WG in %	$c_0 =$ 4 g/m ³	WG in %	$c_0 =$ 20 g/m ³	WG in %	$c_0 =$ 30 g/m ³	WG in %	$c_0 =$ 40 g/m ³
1,0	1,00	2,9	1,00	20,8	0,16	1,5	1,00	10,6	0,74
4,0	1,00	14,3	0,21			3,0	1,00	13,2	0,51
12,0	0,55	20,9	0,13			9,7	1,00	20,8	0,10
27,0	0,24	23,8	0,13			10,6	0,90	26,1	0,02
31,0	0,15	18,6	0,11			11,3	0,72		
42,0	0,14	26,9	0,04						
46,0	0,08	36,0	0						

$R_s = 0,6 \text{ cm}$ $R_s = 2,25 \text{ cm}$

Tabelle B.3-4 Meßwerte aus Diffusionsversuchen (zu Abb. 4.3)

WG in %	c_0 in g/m ³	Zeit in min	R_K in cm	U	WG in %	c_0 in g/m ³	Zeit in min	R_K in cm	U	
1	0	0	0,75	0	27	0	0	0,6	0	
	1,3	30	0,65	0,249		1,2	15	0,55	0,16	
	1,4	60	0,45	0,64		1,5	30	0,55	0,16	
	1,4	90	0,4	0,715		1,5	45	0,55	0,16	
	1,4	100	0,4	0,715		1,6	90	0,5	0,305	
	1,6	160	0,3	0,84		1,6	150	0,5	0,305	
	1,6	200	0,3	0,84		1,6	210	0,5	0,305	
	1,5	220	0,25	0,889		1,6	270	0,5	0,305	
	1,5	250	0,25	0,889		1,6	330	0,5	0,305	
	1,6	280	0,2	0,929		1,7	390	0,5	0,305	
	1,6	360	0,15	0,96		31	0	0	0,5	0
	1,6	390	0,15	0,96			0,7	20	0,5	0
	4	0	0	0,7			0	1,4	60	0,45
1,9		10	0,65	0,138	1,5		90	0,45	0,19	
1,5		25	0,55	0,383	1,4		120	0,45	0,19	
1,6		50	0,45	0,586	1,6		180	0,45	0,19	
1,5		60	0,45	0,586	1,6	240	0,45	0,19		
1,5		75	0,4	0,673	1,6	300	0,45	0,19		
1,5		90	0,4	0,673	41	0	0	0,7	0	
1,5		105	0,4	0,673		1,4	30	0,7	0	
1,5		120	0,35	0,75		1,5	60	0,7	0	
1,6		170	0,3	0,816		1,6	90	0,7	0	
1,6		215	0,25	0,872		1,6	120	0,65	0,138	
1,6		240	0,25	0,872		1,6	170	0,65	0,138	
1,6		275	0,2	0,919	1,6	225	0,65	0,138		
1,6		300	0,2	0,919	1,6	270	0,65	0,138		
1,6		330	0,2	0,919	1,6	300	0,65	0,138		
1,6	360	0,15	0,954	46	0	0	0,65	0		
1,7	390	0,15	0,954		2	15	0,6	0,148		
1,7	420	0,1	0,979		1,6	30	0,6	0,148		
12	0	0	0,55		0	1,8	60	0,6	0,148	
	1,6	30	0,5		0,174	1,8	135	0,6	0,148	
	1,7	60	0,45		0,33	1,6	220	0,6	0,148	
	1,7	90	0,45	0,33	1,7	300	0,6	0,148		
	1,6	150	0,4	0,471	1,7	340	0,6	0,148		
	1,5	195	0,4	0,471	1,6	360	0,6	0,148		
	1,6	240	0,4	0,471	1	0	0	0,75	0	
	1,5	270	0,4	0,471		1,3	30	0,65	0,249	
	1,6	300	0,35	0,595		1,4	60	0,45	0,640	
	1,7	330	0,35	0,595		1,4	90	0,40	0,715	
	1,7	360	0,35	0,595		1,4	100	0,40	0,715	
	0,5	0	0	2,25		0	1,6	160	0,30	0,840
2,8		50	1,75	0,395	1,6	200	0,30	0,840		
3,0		205	1,70	0,429	1,5	220	0,25	0,889		
3,6		425	1,25	0,692	1,5	250	0,25	0,889		
4,7		1325	0,75	0,889	1,6	280	0,20	0,929		
4,7		1710	0,30	0,984	1,6	360	0,15	0,960		
4,7		1790	0,20	0,99	1,6	390	0,15	0,960		
0,6	0,0	0	2,25	0	0,6	0,0	0	2,25	0	
	4,1	80	1,68	0,443		4,1	80	1,68	0,443	
	4,3	375	1,26	0,686		4,3	375	1,26	0,686	
	4,5	1500	0,5	0,951		4,5	1500	0,5	0,951	
	4,6	1685	0,4	0,967		4,6	1685	0,4	0,967	

WG in %	c_0 in g/m ³	Zeit in min	R_K in cm	U	
0,8	0,0	0	2,25	0	
	4,5	75	1,68	0,443	
	4,4	330	1,23	0,702	
	4,5	1410	0,20	0,99	
	4,5	1685	0,20	0,99	
1,5	0	0	2,25	0	
	16,2	27	2,05	0,172	
	16,2	42	1,98	0,224	
	16,2	64	1,92	0,271	
	16,6	97	1,81	0,35	
	14,9	131	1,76	0,39	
	16,6	175	1,70	0,426	
	16,2	251	1,59	0,50	
	17,5	401	1,42	0,60	
	15,3	1437	0	1	
3	0	0	2,25	0	
	26,3	13	2,13	0,103	
	28,0	20	2,04	0,180	
	27,7	29	1,96	0,242	
	29,0	43	1,87	0,305	
	29,0	67	1,73	0,406	
	29,2	96	1,66	0,455	
	29,8	126	1,59	0,501	
	31,1	188	1,42	0,600	
	30,6	227	1,32	0,655	
	30,4	249	1,22	0,707	
	30,6	320	0,95	0,822	
	31,1	357	1,02	0,793	
	28,4	1449	0	1	
	11,3	0	0	2,25	0,000
25,1		14	2,18	0,060	
27,2		19	2,12	0,116	
27,1		55	2,00	0,209	
27,9		93	1,91	0,278	
28,7		120	1,88	0,299	
30,2		178	1,81	0,354	
30,5		226	1,76	0,387	
30,8		263	1,69	0,437	
31,5		376	1,63	0,477	
32,9		514	1,54	0,531	
20,7		0	0	2,25	0,000
		19,6	24	2,18	0,058
	17,2	55	2,15	0,086	
	17,1	91	2,13	0,102	
	17,0	160	2,11	0,125	
	17,2	234	2,08	0,142	
	19,0	405	2,07	0,156	

WG in %	c_0 in g/m ³	Zeit in min	R_K in cm	U
4	0	0	0,70	0
	1,9	10	0,65	0,138
	1,5	25	0,55	0,383
	1,6	50	0,45	0,586
	1,5	60	0,45	0,586
	1,5	75	0,40	0,673
	1,5	90	0,40	0,673
	1,5	105	0,40	0,673
	1,5	120	0,35	0,750
	1,6	170	0,30	0,816
	1,6	215	0,25	0,872
	1,6	240	0,25	0,872
	1,6	275	0,20	0,919
	1,6	300	0,20	0,919
	1,6	330	0,20	0,919
	12	1,6	360	0,15
1,7		390	0,15	0,954
1,7		420	0,10	0,979
0		0	0,55	0
25,6	1,6	30	0,50	0,174
	1,7	60	0,45	0,330
	1,7	90	0,45	0,330
	1,6	150	0,40	0,471
	1,5	195	0,40	0,471
	1,6	240	0,40	0,471
	1,5	270	0,40	0,471
	1,6	300	0,35	0,595
29,8	1,7	330	0,35	0,595
	1,7	360	0,35	0,595
	0	0	2,25	0,000
	42,9	31	2,23	0,017
29,8	43,3	70	2,23	0,016
	36,4	260	2,22	0,024
	0	0	2,25	0,000
1,1	29,4	17	2,25	0,000
	30,0	42	2,25	0,000
	30,2	1409	2,25	0,000
	0	0	4,50	0,000
2,8	2,9	25	3,98	0,218
	3,9	1325	2,99	0,559
	4,1	1595	2,79	0,615
	0	0	4,50	0,000
3	3,2	70	4,00	0,210
	3,0	280	3,90	0,249
	3,1	360	3,83	0,275
	0	0	4,50	0,000
3,4	3,2	60	4,08	0,178
	215	4,08	0,178	

Tabelle B.3-5 Lokale PAK-Gehalte (in g/kg) vor und nach Ozoneinwirkung innerhalb lufttrockener Preßlinge aus hochkontaminiertem Bodenfeinkorn (zu Abb. 4.8)

	unbe- handelt	Probe Nr.1			Probe Nr.2			Probe Nr.3	
		R* = 0,85 - 1,0	R* = 0,70 - 0,85	R* = 0,0 - 0,70	R* = 0,8 - 1,0	R* = 0,5 - 0,8	R* = 0,0 - 0,5	R* = 0,8 - 1,0	R* = 0,0 - 0,5
B(a)P	0,178	0,016	0,177	0,182	0,031	0,192	0,219	0,030	0,217
BZA	0,092	0,071	0,090	0,095	0,022	0,084	0,086	0,026	0,117
BZF(b)	0,100	0,008	0,100	0,104	0,024	0,121	0,126	0,023	0,128
BZF(k)	0,046	0,005	0,041	0,047	0,003	0,049	0,058	0,009	0,057
BZPY	0,118	0,010	0,124	0,127	0,023	0,151	0,115	0,022	0,149
CHR	0,028	0,016	0,027	0,028	0,007	0,030	0,033	0,007	0,035
DBA	0,118	0,018	0,119	0,119	0,020	0,105	0,119	0,020	0,150
FLA	0,074	0,015	0,065	0,065	0,026	0,100	0,099	0,024	0,100
IP	0,057	0,022	0,056	0,058	0,014	0,030	0,095	0,009	0,064
PYR	1,112	0,071	1,080	1,170	0,136	1,328	1,409	0,157	1,402

Tabelle B.3-6 PAK-Gehalte (in mg/kg) einzelner Kornfraktionen vom Boden ehemaliger Gaswerksstandorte (zu Abb. 5.2)

Rastatt								
d _p in mm	CHR	FLA	BZF(k)	PYR	DBA	BZF(b)	B(a)P	BZPY
< 0,02	38	72	76	96	139	149	179	352
0,02-0,18	24	71	36	42	53	63	69	61
0,18-0,5	0,14	0,51	0,18	0,40	0,31	0,28	0,40	0,33
0,5-1,25	0,14	0,89	0,29	0,84	0,41	0,42	0,65	1,76
1,25-2,5	0,39	1,61	0,23	1,46	0,34	0,37	0,52	0,64
Karlsruhe								
d _p in mm	ANT	FLU	PHE	DBF	FLA	PYR		
< 0,02	18	99	112	263	480	635		
0,02 - 0,16	8	37	19	108	193	228		
0,16 - 0,5	7	22	47	45	105	121		
0,5 - 0,9	14	34	56	72	185	193		
0,9 - 1,4	40	18	123	8	295	293		
1,4 - 2,5	32	19	117	7	304	336		

Tabelle B.3-7 Wasserchemische Parameter des Bodeneluats und PAK-Gehalte (in mg/kg) des Bodens im Verlaufe von Versuch TM 6 (zu Abb. 6.1)

Zeit in h	Bodeneluat					Feststoff					
	DOC _{spez.} in g/kg	CSB _{spez.} in g/kg	pH- Wert	α _{436nm} in dm ⁻¹	Ig(ε _{436nm}) in cm ² /g	DBF	ANT	FLU	PHE	PYR	FLA
0	0,185	0,36	7,8	0,97	3,20	53	60	84	239	236	330
55	0,471	1,04	8,1	1,59	3,01	17	10	13	44	44	55
103	0,642	1,82	8,0	1,55	2,86	17	9	11	39	31	49
162	0,657	1,64	7,6	1,33	2,78	18	6	8	28	34	40
208	0,813	1,76	7,6	0,78	2,46	17	n.b.	9	30	50	71
259	0,528	1,37	7,6	0,59	2,53	10	n.b.	3	18	29	45
290	0,387	0,66	7,6	0,36	2,45	12	n.b.	8	24	35	56

Tabelle B.3-8 Wasserchemische Parameter des Bodeneluats und PAK-Gehalte (in mg/kg) des Bodens im Verlaufe von Versuch BM 1 (zu Abb. 6.2)

Zeit in h	Bodeneluat					Feststoff					
	DOC _{spez.} in g/kg	CSB _{spez.} in g/kg	pH- Wert	α_{436nm} in dm ⁻¹	lg(ϵ_{436nm}) in cm ² /g	DBF	ANT	FLU	PHE	PYR	FLA
0	0,124	0,405	8,1	0,46	3,05	38	66	46	173	200	497
2,4	0,401	1,16	8,1	1,45	3,04	18	46	21	90	140	286
4,6	0,586	1,56	7,9	1,57	2,90	14	30	16	65	88	203
7,2	0,574	1,43	7,8	1,04	2,74	12	26	12	49	75	145
10,4	0,702	1,79	7,6	0,72	2,49	11	20	11	47	49	101
13,3	0,769	1,88	7,5	0,52	2,29	10	17	9	38	42	90
18,1	0,717	1,64	7,5	0,33	2,14	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
22,3	0,827	2,02	7,6	0,63	2,36	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
26,7	0,692	1,62	7,6	0,6	2,41	8	11	6	25	32	57

Tabelle B.3-9 Wasserchemische Parameter des Bodeneluats und PAK-Gehalte (in mg/kg) des Bodens im Verlaufe von Versuch BM 3 (zu Abb. 6.3)

Zeit in h	Bodeneluat					Feststoff					
	DOC _{spez.} in g/kg	CSB _{spez.} in g/kg	pH- Wert	α_{436nm} in dm ⁻¹	lg(ϵ_{436nm}) in cm ² /g	PHE	ANT	PYR	FLA	B(a)P	BZF(k)
0	0,271	0,71	7,7	0,93	3,01	36	12	209	189	74	29
6	0,832	2,08	7,4	2,18	2,90	32	10	145	150	60	24
16,7	0,769	1,82	7,1	1,07	2,62	30	9	157	138	n.b.	n.b.
23,5	0,657	1,40	7,3	0,61	2,44	27	8	130	131	n.b.	n.b.
30,5	0,811	1,78	7,2	0,73	2,43	22	7	97	89	26	n.b.
37,3	0,898	2,24	6,7	0,64	2,33	17	4	34	50	21	11

Tabelle B.3-10 Wasserchemische Parameter des Bodeneluats und PAK-Gehalte (in mg/kg) des Bodens im Verlaufe von Versuch BM 4 (zu Abb. 6.4)

Zeit in h	Bodeneluat					Feststoff							
	DOC _{spez.} in g/kg	CSB _{spez.} in g/kg	pH- Wert	α_{436nm} in dm ⁻¹	lg(ϵ_{436nm}) in cm ² /g	PHE	FLA	PYR	CHR	BZF(k)	BZF(b)	DBA	B(a)P
0	0,192	0,9	7	0,81	3,58	25	119	69	96	28	98	39	52
10	3,033	7,4	7	1,89	2,75	16	78	54	72	21	73	26	39
46	4,264	11,3	8	1,73	2,56	n.b.	66	39	58	18	35	21	29
116	1,195	3,2	8	0,83	2,80	n.b.	20	14	3,8	4,6	7,4	4,9	5,8
158	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	16	10	2,8	3,5	5,8	3,5	4,5

Tabelle B.3-11 Ozonumsatz in % bei verschiedenen Reaktorumdrehungsgeschwindigkeiten und Gasverweilzeiten (zu Abb. 6.7)

ω in U·min ⁻¹	$\tau =$ 12 min	ω in U·min ⁻¹	$\tau =$ 38 min	ω in U·min ⁻¹	$\tau =$ 33 min	ω in U·min ⁻¹	$\tau =$ 9,9 min	ω in U·min ⁻¹	$\tau =$ 8,3 min
6,0	84,8	0	71,4	6,0	95,9	6,0	81,0	13,0	84,6
7,5	86,4	0,5	79,7	10,0	96,7	9,2	84,5	10,2	82,7
11,4	88,4	2	85,3	12,8	97,4	13,0	86,2	6,0	76,9
		4	86,8						
		8	88,2						

Tabelle B.3-12 PAK-Gehalt in unterschiedlichen Kornklassen in unbehandeltem und ozonbehandeltem Boden (zu Abb. 6.9)

Versuch TM 6			Versuch BM 3		
d_p in mm	unbehandelt	ozonbehandelt	d_p in mm	unbehandelt	ozonbehandelt
< 0,032	1537	579	< 0,02	1607	290
0,032 - 0,16	420	142	0,02-0,16	594	98
0,16 - 0,5	331	88	0,16-0,5	346	76
0,5 - 1,4	620	326	0,5-0,9	553	258
1,4 - 2,5	790	353	0,9-1,4	776	422
			1,4-2,5	885	266

Tabelle B.3-13 PAK-Konzentration (in µg/l) im Bodeneluat von unbehandeltem und ozonbehandeltem Gaswerksboden (zu Abb. 6.12)

	pH-Wert	FLU	FLA	PYR	BZF(k)	CHR	BZA	DBA	BZF(b)	B(a)P
unbe- handelt	2,5	n.n.	0,7	1,0	0,03	0,06	0,15	n.n.	0,07	0,07
	8	0,25	1,8	4,6	0,72	0,19	0,27	0,5	1,6	1,4
	12,9	n.n.	4,1	4,3	0,85	0,96	1,60	2,3	5,0	6,1
ozonbe- handelt	1,8	n.n.	6,0	4,1	0,001	0,08	0,12	n.n.	n.n.	n.n.
	7,7	7,5	7,5	5,8	0,09	0,25	0,49	0,06	0,18	0,07
	12,9	n.n.	3,74	3,28	0,02	0,05	0,09	n.n.	n.n.	0,04

Tabelle B.3-14 PAK-Konzentration (in µg/l) im Bodeneluat von unterschiedlich lang ozon-behandeltem Gaswerksboden (zu Abb. 6.13)

Zeit in h	BZPY	DBA	CHR	BZF(K)	B(a)P	BZA	BZF(b)	ANT	PYR	FLA	PHE
0	0,04	0,09	0,11	0,13	0,14	0,19	0,23	0,41	0,75	1,7	1,6
9,8	n.n.	n.n.	0,005	0,009	0,01	0,07	0,06	0,63	1,10	2,6	4,3
46,4	n.n.	n.n.	0,009	0,001	0,02	0,08	0,06	0,39	0,95	2,2	3,6
116,3	0,05	0,05	0,11	0,09	0,18	0,10	0,17	0,59	1,90	3,8	4,6

Tabelle B.3-15 Gebildete Trockenbiomasse (in mg) verschiedener Pflanzenkeimlinge (Anzahl der Keimlinge in Klammern) auf verschiedenen Böden (zu Abb. 6.15)

	Sonnenblume	Mais	Bohnen	Raps	Salat
unbeh. Referenzboden	1463 (20)	1738 (19)	2381 (13)	138 (2)	163 (19)
ozonbeh. Referenzboden	2465 (20)	1811 (14)	1898 (11)	35 (1)	234 (19)
TM 6	996 (20)	626 (7)	386 (4)	2 (2)	31 (14)
TM 4	909 (18)	462 (9)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
unbeh. Gaswerksboden	746 (20)	310 (8)	997 (4)	19 (2)	18 (11)

Tabelle B.3-16 Gebildete Trockenbiomasse (in g) von Maiskeimlingen (Anzahl der Keimlinge in Klammern) auf verschiedenen Böden (zu Abb. 6.16)

A) belasteter Boden nach Ozonbehandlung; B) belasteter Boden nach Ozonbehandlung und Extraktin mit Wasser; C) Referenzboden mit Bodenextrakt von B) gegossen; D) Referenzboden

m_{O_2} in g/kg	A)	B)	C)	D)
0	0,40 (10)	0,64 (14)	0,96 (16)	1,54 (20)
12	0,42 (11)	0,24 (8)	0,80 (15)	
18	0,37 (12)	0,35 (7)	1,12 (16)	
29	0,25 (10)	0,55 (11)	1,39 (17)	
40	0,28 (10)	0,49 (13)	1,26 (16)	
53	0,23 (9)	0,98 (13)	1,70 (16)	

Tabelle B.3-17 PAK-Gehalte (in mg/kg) des Bodenfeinkorns im Verlaufe von Versuch SUS 1 (zu Abb. 7.1)

<i>t in h</i>	<i>DBF</i>	<i>FLU</i>	<i>PHE</i>	<i>ANT</i>	<i>FLA</i>	<i>PYR</i>
0,0	433	499	1846	586	2296	932
0,5	324	405	1540	485	2191	772
1,3	244	317	1351	397	1934	665
2,0	171	234	1175	316	1827	616
2,9	121	168	939	265	1567	549
4,3	89	138	799	241	1355	502
6,5	69	100	639	206	1069	449
8,2	58	87	553	192	910	427

Tabelle B.3-18 Wasserchemische Parameter des Suspensionswassers und PAK-Gehalte (in mg/kg) des Bodenfeinkorns im Verlaufe von Versuch SUS 2 (zu Abb. 7.2)

<i>t in h</i>	<i>Suspensionswasser</i>		<i>Feststoff</i>					
	<i>DOC_{spez.}</i> <i>in g/kg</i>	<i>CSB_{spez.}</i> <i>in g/kg</i>	<i>DBF</i>	<i>FLU</i>	<i>PHE</i>	<i>ANT</i>	<i>FLA</i>	<i>PYR</i>
0	1,84	3	433	499	1846	586	2296	932
0,8	2,95	7,95	228	307	1220	425	1617	711
2,2	3,91	10	211	263	1096	422	1620	770
3,6	4,49	10,9	153	204	908	378	1156	677
4,6	4,86	10,8	172	206	880	377	1149	686
6,1	5,43	12,5	134	170	766	336	974	627
9,2	4,58	9,6	51	72	383	173	497	414
12,1	4,61	9,06	44	57	305	143	350	341
16,1	4,5	7,25	44	63	229	92	380	95

Tabelle B.3-19 Wasserchemische Parameter des Suspensionswassers und PAK-Gehalte (in mg/kg) des Bodenfeinkorns im Verlaufe von Versuch SUS 10 (zu Abb. 7.3)

<i>t in h</i>	<i>Suspensionswasser</i>				<i>Feststoff</i>							
	<i>DOC_{spez.}</i> <i>in g/kg</i>	<i>CSB_{spez.}</i> <i>in g/kg</i>	<i>α_{436nm}</i> <i>in dm</i>	<i>lg(ε_{436nm})</i> <i>in cm²/g</i>	<i>ANT</i>	<i>FLA</i>	<i>PYR</i>	<i>BZA</i>	<i>CHR</i>	<i>BZF(k)</i>	<i>BZF(b)</i>	<i>B(a)P</i>
0	1,3	5,3	0,2	3,10	57	267	258	140	89	82	174	206
3,0	8,9	23,5	0,51	2,67	53	171	161	106	59	61	134	131
6,7	12,8	33,1	0,61	2,56	42	165	159	106	60	63	133	138
9,8	13,9	35,1	0,42	2,41	41	142	140	76	37	53	112	122
12,6	10,6	29,1	0,4	2,41	28	102	100	54	27	39	78	86
14,5	14,3	21,1	0,32	2,32	32	n.b.	111	64	31	41	83	89
21,9	6,6	10,7	0,21	2,25	n.b.	n.b.	38	21	11	13	27	29
29,3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4	15	13	7	4	5	9	10

Tabelle B.3-20 Ozonverbrauch im Verlaufe der Versuche SUS 11 und Kohlenstoffgehalte (in mg/kg) des Bodenfeinkorns nach Versuchsende (zu Abb. 7.5) $TOC_0 = 114$ g/kg; $IC_0 = 11,1$ g/kg

<i>T</i> in °C	<i>m_{O₂}</i> in g/kg nach unterschiedlichen Reaktionszeiten			<i>TOC</i> in g/kg	<i>IC</i> in g/kg
	3 h	6 h	9 h		
21,5	36,36	78,12	119,7	98	9,3
31,5	47,76	94,44	136,9		
41	41,34	80,34	136	102	8,1
51,5	56,94	116,5	169	104	8,2
61	52,06	104,6	151	104	7,7
70,5	70,68	125	183	96	8,1
81	80	137,6			

Tabelle B.3-21 PAK- Gehalte (in mg/kg) des Bodenfeinkorns im Verlaufe der Versuche SUS 11 (zu Abb. 7.5)

<i>t</i> in h	<i>T</i> [°C]	PYR	FLA	BZA	CHR	BZF(k)	BZF(b)	DBA	B(a)P	IP	BZPY
0 h		2750	850	430	320	310	500	660	840	380	640
3 h	21,5	2297	793	362	275	251	395	540	725	303	105
	31,5	1964	733	333	238	246	393	349	668	240	293
	41	1922	705	313	247	232	373	319	661	197	276
	51,5	2122	836	344	291	291	471	380	746	269	353
	61	1439	553	334	247	253	408	370	640	239	266
	70,5	1250	469	312	264	274	458	386	633	277	320
81		340	400	215	232	200	353	263	401	166	194
6 h	21,5	2045	668	331	249	232	373	513	670	283	519
	31,5	1668	603	293	211	222	356	314	605	205	260
	41	1533	566	282	212	209	340	301	598	199	255
	51,5	1036	525	212	192	201	353	277	786	221	244
	61	719	326	215	180	201	365	295	484	235	223
	70,5	238	246	165	151	186	327	245	351	206	201
81		104	164		231	185	361	235	292	161	189
9 h	21,5	1644	525	272	202	190	299	282	553	234	88
	41	1456	511	271	206	192	315	275	544	176	251
	51,5	762	381	174	160	162	297	239	385	184	121
	61	746	274	202	160	184	338	276	454	199	234
	70,5	573	251	158	136	155	289	215	353	156	214

B.4 FEHLERRECHNUNG

B.4.1 Ozonverbrauchsgeschwindigkeit

Für die Ozonverbrauchsgeschwindigkeit \dot{m}_{Oz} ergibt sich der Gesamtfehler aus der Fortpflanzung der Einzelmessfehler nach folgender Gleichung:

$$\Delta \dot{m}_{Oz} = \frac{c_0 - c}{m_{Boden}} \cdot \Delta \dot{v} + \frac{\dot{v}}{m_{Boden}} \cdot \Delta c_0 + \frac{\dot{v}}{m_{Boden}} \cdot \Delta c + (c - c_0) \cdot \dot{v} \cdot \frac{\Delta m_{Boden}}{m_{Boden}^2} \quad (B.1)$$

Beispiel: $c_0 = 70 \text{ g/m}^3$; $\Delta c_0 = 1 \text{ g/m}^3$; $c = 20 \text{ g/m}^3$; $\Delta c = 0,5 \text{ g/m}^3$
 $\dot{v} = 0,8 \text{ m}^3/\text{h}$; $\Delta \dot{v} = 0,1 \text{ m}^3/\text{h}$; $m_{Boden} = 25 \text{ kg}$; $\Delta m_{Boden} = 0,5 \text{ kg}$

$$\Rightarrow \Delta \dot{m}_{Oz} = 0,216 \quad \Rightarrow \quad \dot{m}_{Oz} = 1,6 \pm 0,2 \text{ g}/(\text{kg}\cdot\text{h})$$

B.4.2 Umsatz

Für den Umsatz ergibt sich der Gesamtfehler aus der Fortpflanzung der Einzelmessfehler nach folgender Gleichung:

$$\Delta U = \frac{c}{c_0^2} \Delta c_0 + \frac{1}{c_0} \Delta c \quad (B.2)$$

In Abbildung B.4-1 ist für verschiedene relative Fehler von c der daraus berechnete Fehler von U in Abhängigkeit von U dargestellt. Gerade für kleine Umsätze führt die Fehlerfortpflanzung zu großen Fehlern bei der Berechnung von U . Bei der Berechnung des Ozonumsatzes gilt $\Delta c/c_0 < 0,02$.

Für die Berechnung des Schadstoffumsatzes muß $\Delta c/c_0 = 0,1$ und für einige explizit angegebene Verbindungen auch $\Delta c/c_0 = 0,15$ angenommen werden.

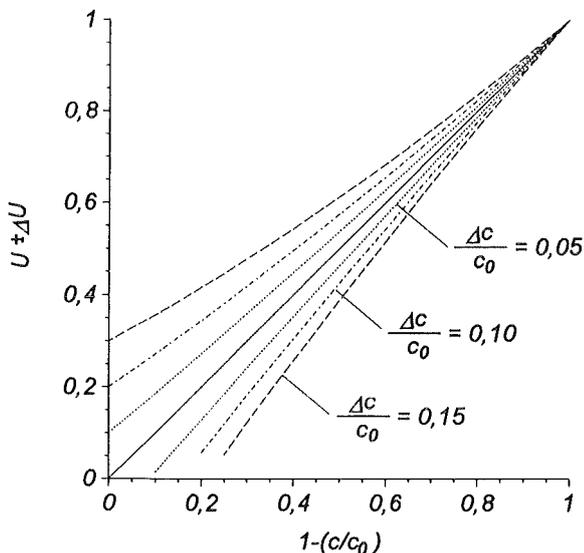


Abbildung B.4-1 Resultierender Fehler bei der Berechnung von U für verschiedene relative Fehler von c und c_0 (Annahme: $\Delta c = \Delta c_0$)

B.5 ABLEITUNG DER LÖSUNG DES ASCHE-KERN-MODELLS IN ZYLINDER-KOORDINATEN

Im Folgenden wird die Ableitung des Asche-Kern-Modells in Zylinderkoordinaten dargestellt. Als Vorlage diente die entsprechende Ableitung in Kugelkoordinaten, die in [41] aufgeführt ist. Es gilt:

1) für die Diffusion des gasförmigen Edukts A durch die Gasgrenzschicht (Stoffübergang):

$$-\frac{dn_A}{dt} = 2\pi R_s \cdot h \cdot \beta \cdot (c_{A,F} - c_{A,S}) \quad (\text{B.3})$$

2) für die Diffusion von A durch die gebildete Produktschicht an der Stelle $R = R_K$:

$$-\frac{dn_A}{dt} = 2\pi R_K \cdot h \cdot D_e \cdot \left(\frac{dc_A}{dR} \right)_{R=R_K} \quad (\text{B.4})$$

3) für die chemische Reaktion (irreversible Reaktion 1. Ordnung) an der Stelle $R = R_K$:

$$-\frac{dn_A}{dt} = 2\pi R_K \cdot h \cdot k_s \cdot c_{A,K} \quad (\text{B.5})$$

Die Konzentrationsgradienten dc_A/dR in der gebildeten Produktschicht erhält man aus der allgemeinen Stoffbilanz in Zylinderkoordinaten, wenn man den Term für die axiale Diffusion und die Reaktion gleich null setzt (keine chemische Reaktion in der Produktschicht, keine Diffusion von den Seitenflächen); es gilt also das 2. Fick'sche Gesetz in Zylinderkoordinaten (stationärer Fall):

$$\frac{d^2c_i}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{dc_i}{dR} = 0 \quad (\text{B.6})$$

Mit den Randbedingungen $c_A = c_{A,S}$ bei $R = R_s$ und $c_A = c_{A,K}$ bei $R = R_K$ hat diese Differentialgleichung folgende Lösung [78]:

$$c_A = \frac{c_{A,S} \ln\left(\frac{R_K}{R}\right) + c_{A,K} \ln\left(\frac{R}{R_s}\right)}{\ln\left(\frac{R_K}{R_s}\right)} \quad (\text{B.7})$$

Daraus erhält man durch Differentiation für den Konzentrationsgradienten an der Stelle $R = R_K$:

$$\left(\frac{dc_A}{dR} \right)_{R=R_K} = \frac{c_{A,K} - c_{A,S}}{R_K \ln\left(\frac{R_K}{R_s}\right)} \quad (\text{B.8})$$

Durch Einsetzen dieser Beziehung in Gleichung B.4 folgt:

$$-\frac{dn_A}{dt} = 2\pi \cdot h \cdot D_e \cdot \frac{c_{A,K} - c_{A,S}}{\ln\left(\frac{R_K}{R_s}\right)} \quad (\text{B.9})$$

Man kann nunmehr $c_{A,S}$ und dn_A/dt aus den Gln. B.3, B.5 und B.9 eliminieren und erhält, nach Einführung des dimensionslosen Radius $R^* (=R_K/R_s)$, $c_{A,K}$ als Funktion von $c_{A,F}$ und R^* :

$$c_{A,K} = \frac{c_{A,F}}{1 - \frac{k_s R_s}{D_e} R^* \ln R^* + \frac{k_s}{\beta} R^*} \quad (\text{B.10})$$

Setzt man diese Beziehung in Glg. B.5 ein, so ergibt sich für die in einem kugelförmigen Teilchen in der Zeiteinheit umgesetzte Menge von A:

$$\frac{dn_A}{dt} = - \frac{2\pi R^* R_s k_s c_{A,F}}{1 - \frac{k_s R_s}{D_e} R^* \ln R^* + \frac{k_s}{\beta} R^*} \quad (\text{B.11})$$

Da in dieser Gleichung R^* eine Variable ist, müssen wir R^* noch als Funktion der Zeit ausdrücken, um eine für Reaktorberechnungen verwendbare Gleichung zu erhalten. Einen Zusammenhang zwischen R^* und t bekommen wir aufgrund folgender Überlegungen. Zwischen der in der Zeiteinheit umgesetzten Menge des Feststoffs B und R_K besteht der Zusammenhang:

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{\rho_B}{M_B} \frac{dV_B}{dt} = \frac{\rho_B}{M_B} \frac{dV_B}{dR_K} \frac{dR_K}{dt} = \frac{\rho_B}{M_B} \frac{dR_K}{dt} \frac{d}{dR_K} (h \cdot \pi R_K^2) = \frac{h \cdot 2\pi R_K \rho_B}{M_B} \frac{dR_K}{dt} \quad (\text{B.12})$$

Aus den stöchiometrischen Verhältnissen der angenommenen Reaktion folgt mit Glg. B.12 :

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{|v_B|} \frac{dn_B}{dt} = \frac{2\pi R_K \cdot h \cdot \rho_B}{|v_B| \cdot M_B} \frac{dR_K}{dt} \quad (\text{B.13})$$

Nach Einsetzen dieser Gleichung in B.5 und Resubstitution von R_K/R_s durch R^* erhält man dann:

$$\frac{dR_K}{dt} = R_s \frac{dR^*}{dt} = - \frac{k_s \cdot |v_B| \cdot M_B}{\rho_B} \cdot c_{A,K} \quad (\text{B.14})$$

und daraus durch Substitution von $c_{A,K}$ aus Glg. B.10 :

$$\frac{dR^*}{dt} = - \frac{k_s \cdot |v_B| \cdot M_B}{R_s \cdot \rho_B} \cdot \frac{c_{A,F}}{1 - \frac{k_s R_s}{D_e} R^* \ln R^* + \frac{k_s}{\beta} R^*} \quad (\text{B.15})$$

Die Glgn. B.10 und B.15 ergeben zusammen die effektive Reaktionsgeschwindigkeit pro Teilchen als Funktion von $c_{A,F}$ und der Zeit t .

Für den Fall das $c_{A,F}$ zeitlich und räumlich konstant ist erhält man durch Integration von 0 bis t bzw. 1 bis R^* den Zusammenhang zwischen t und R^* bzw. $U (= 1-R^{*2})$ für ein einzelnes zylindrisches Teilchen:

$$t = - \frac{R_s^2 \cdot \rho_B}{D_e \cdot |v_B| \cdot M_B \cdot c_{A,F}} \cdot \left[\frac{D_e}{k_s R_s} (R^* - 1) - \frac{1}{2} R^{*2} \ln R^* + \frac{1}{4} (R^{*2} - 1) + \frac{D_e}{2R_s \beta} (R^{*2} - 1) \right] \quad (\text{B.16})$$

Überwiegt der Widerstand eines Teilvergangs, so vereinfacht sich Glg. 15-20 wesentlich. Es resultieren die in Kapitel 4.6 dargestellten Lösungen für die drei Extremfälle der Geschwindigkeitskontrolle.

B.6 UMSATZ-ZEIT-VERHALTEN BEI ISOTHERMER REAKTIONSFÜHRUNG IM FESTBETTREAKTOR

Bei isothermer Reaktionsführung und Vernachlässigung der axialen Dispersion ergibt sich in einem durchströmten Festbettreaktor aus der allgemeinen Stoffbilanzgleichung das für einen bestimmten Umsatz erforderliche Reaktionsvolumen V_R nach folgender Gleichung [41]:

$$\frac{V_R}{\dot{v}} = \frac{c_0}{\rho_{SD,H} (1-\varepsilon)} \int_0^U \frac{dU}{|v| (r_{\text{eff}})_m} \quad (\text{B.17})$$

Für eine Reaktion 1. Ordnung der Form $O_3 \rightarrow 1,5 O_2$ ($v = 1$) folgt mit $(r_{\text{eff}})_m = (k_{\text{eff}})_m \cdot c$ und $c = (1-U) \cdot c_0$:

$$\frac{V_R}{\dot{v}} = \frac{1}{\rho_{SD,H} (1-\varepsilon) \cdot (k_{\text{eff}})_m} \int_0^U \frac{dU}{1-U} \quad (\text{B.18})$$

Nach Integration und Ersetzen von $\rho_{SD,H}(1-\varepsilon) \cdot (k_{\text{eff}})_m$ durch k_{eff} [41] folgt schließlich:

$$\ln(1-U) = -k_{\text{eff}} \frac{V_R}{\dot{v}} \quad (\text{B.19})$$

LITERATUR

- [1] **Borrmann H.:** Die Altlasten-Situation in Deutschland, Vortrag im Rahmen des FTU-Kurses „Analytik von Altlasten“, 22.-26.11.1993, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- [2] **Seidel J.-P.:** Über die Anwendung von Ozon zum oxidativen Abbau polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Böden, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1994)
- [3] **Gutsche H., Heike Th.:** Altlasten auf ehemaligen Gaswerksgebieten - Einführung in die Problematik, gas erdgas gwf 130,8 (1989) 423-427
- [4] **Lauer K.-H.:** Herkunft von Boden und Grundwasser belastenden Stoffen bei der Stadtgas-erzeugung, gas erdgas gwf 130,8 (1989) 446-454
- [5] **Werner P., Kühn W.:** Nutzungsbezogene Qualitätsziele im Grundwasserbereich, gas erdgas gwf 130,8 (1989) 440-445
- [6] **Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Sozialordnung und Umweltministerium des Landes Baden-Württemberg:** Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen, Gemeinsamer Erlaß vom 16.09.1993, Az.: 57-8490.1.40.
- [7] **Eisenmann R.:** Untersuchung von Cyanverbindungen in Gaswerksböden, gas erdgas gwf 132,1 (1991) 15-20
- [8] **Mengel K., Friedberg K.D.:** Toxikologische und ökologische Bewertung von Cyanid-Kontaminationen in Gaswerksböden, gas erdgas gwf 132,1 (1991) 20-25
- [9] **Thels Th. L., Young Th. C., Huang M., Knutsen K.C.:** Leachate Characteristics of Cyanide-Bearing Wastes from Manufactured Gas Plants, Environ. Sci. Tech. 28 (1994) 99-106
- [10] **Hoffmann K.:** Gefährdungsabschätzung und Sanierungskonzeptionen für PAK-kontaminierte Böden, altlasten-spektrum Nr.2 (1993) 93-99
- [11] **Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C., Phillips J.L., Wietsma Th.W.:** Interaction of Hydrophobic Organic Compounds with Mineral-Bound Humic Substances, Environ. Sci. Tech. 28 (1994) 1291-1299
- [12] **Gerth J., Förstner U.:** Bindung organischer Spurenstoffe durch Bodenkomponenten in wässrigen und ölhaltigen Systemen, aus: Reinigung kontaminierter Böden, Stegmann/ Franzius (Hrsg.), 1. Auflage (1990), Verlag Economica, Bonn
- [13] **Dohse D.M., Lion L.W.:** Effect of Microbial Polymers on the Sorption and Transport of Phenanthren in a Low-Carbon Sand, Environ. Sci. Tech. 28 (1994) 541
- [14] **McCarthy J.F., Zachara J.M.:** Subsurface Transport of Contaminants, Environ. Sci. Tech. 23 (1989) 496-502
- [15] **Starke U., Herbert M., Einsele G.:** Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Boden und Grundwasser, in: Bodenschutz, ergänzbares Handbuch, Hrsg. D. Rosenkranz, Band 1 (1991) Verlag Erich Schmidt, Berlin
- [16] **Hahn R.:** Systematische Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg im Rahmen der Sanierungsvorplanung, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Vortrag im Rahmen des FTU-Kurses „Analytik von Altlasten“, 22.-26.11.1993, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- [17] **Cichorowski G., Rührich W.:** Altlastensanierung durch Bauunternehmen, Verband Deutscher Baustoff-Recycling-Unternehmen e.V., ISBN 3-926984-66-X
- [18] **Böckle K., Stieber M., Werner P., Frimmel F.H.:** Abbauverhalten von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Untergrund, Vom Wasser 76 (1991) 309-319
- [19] **van Afferden M., Beyer M., Klein J.:** Significance of bioavailability for the microbial remediation of PAH-contaminated soils, Vortrag auf dem internationalen DECHEMA-Symposium: Soil Decontamination Using Biological Processes, 06.-09.12.1992, Karlsruhe
- [20] **Loske D.:** Kontaminierte Böden biologisch reinigen, Umwelt 23,4 (1993) 186-189
- [21] **Sutherland J.R.:** Metabolism of phenanthren by Phanerochaete chrysosporium, Appl. Environ. Microbiol. 57 (1991) 3310-3316
- [22] **Horváth M., Bilitzky L., Hüttner J.:** Ozone, 1. Auflage (1985), Verlag Elsevier, Amsterdam

- [23] **Rothweiler B.:** Untersuchungen zur Kinetik des Ozonzerfalls an bodenbildenden Mineralien, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1992)
- [24] **Stachelin J., Hoigné J.:** Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) 676-681
- [25] **Sens M.L., Le Sauze N., Laplanche A., Langlais B.:** Effets des anions minéraux sur la décomposition de l'ozone dans l'eau, *Revue des sciences de l'eau* 3 (1990) 325-341
- [26] **Roth J.A., Sullivan D.E.:** Solubility of Ozone in Water, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 20 (1981) 137-140
- [27] **Pryor W.A., Gleicher G.J., Church D.F.:** Reaction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Ozone. Linear free-energy Relationships and Tests of likely rate-determining Steps using simple Molecular Orbital Correlations, *J.Org.Chem.* 48 (1983) 4198-4202
- [28] **Meineke I., Klamberg H.:** Zum Abbau von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 293 (1978) 201-204
- [29] **Ruholl H., Wortmann C.:** Der Abbau organischer Schadstoffe mit Ozon, Untersuchung der Abbauprodukte polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffen, in: *Erkundung und Sanierung von Altlasten*, Jessberger (Hrsg.), 1. Auflage (1990), Verlag Balkema, Rotterdam
- [30] **Alebic-Juretic A., Cvitaš T., Klasinc L.:** Heterogeneous Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation with Ozone on Silica Gel Carrier, *Environ.Sci.Techn.* 24 (1990) 62-66
- [31] **Rühle U.:** Ozonung der Hexacyanoferrate bei pH = 7, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH) (1994)
- [32] **Scheffer, Schachtschabel :** Lehrbuch der Bodenkunde, 13. Auflage (1992), Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart
- [33] **Barbaroux L., Lavaux G., Morel Y.:** Sur la Destruction et le Dosage de la Matière organique dans les Sédiments marins, *Bull. Inst. Géol. Bassin Aquitaine* 11,2 (1971) 375-399
- [34] **Wiegmann J., Horte C.-H.:** Eine Methode zur analytischen Bestimmung und Beseitigung organischer Bestandteile von Tonen und ähnlichen Gesteinen sowie Böden, *Silikattechnik* 16,4 (1965) 120
- [35] **Caropreso F.E., Castrantas H.M., Miller Byne J.:** Process for preparing a purified mineral coating, U.S.Patent No.4,935,391, (6/1990)
- [36] **Weßling E.:** Erfahrungen bei der Entwicklung und der Anwendung der Ozontechnik zur Zerstörung organischer Schadstoffe an der festen Phase in-situ und on-side, *Erzmetall* 44,4 (1991) 196-200
- [37] **Abt Th.:** Ermittlung von Methoden zur Bestimmung der biologischen Aktivität auf verschiedenen Bodenmaterialien, auf Modellmatrices und ozonten Böden, Diplomarbeit (1992), Universität Karlsruhe (TH), Fakultät für Bio- und Geowissenschaften
- [38] **Institut für Siedlungswasserwirtschaft der TH Aachen:** In-situ-Sanierung eines Kohlenwasserstoff-Schadens auf dem Gelände der Germania-Brauerei, Münster, Umweltbundesamt (Hrsg.) (1993), II 2.2 - 30 751 - 8/86
- [39] **Vauck/Müller:** Grundoperationen Chemischer Verfahrenstechnik, 5. Auflage (1978), VEB Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, Leipzig
- [40] **Joschek H.I.:** Reaktoren für Gas-Flüssig-Fest-Reaktionen, in: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Band 3, 3. Auflage, 1960, Verlag Urban und Schwarzenberg
- [41] **Fitzer E., Fritz W.:** Technische Chemie, 2. Auflage (1982), Springer-Verlag, Berlin
- [42] **Schwab G.M., Hartmann G.:** Der katalytische Ozonzerfall, *Z.phys.Chem.*, 6 (1956) 56-71 u. 72-82
- [43] **Glissmann A., Schumacher H.J.:** Der thermische Ozonzerfall, *Z.Phys.Chem.* 21 (1933) 323
- [44] **Limvorapitkuk Q., Mora J.C., Vigneswaran S.:** Self ozone destruction in sand fixed bed reactor, 10th Ozone World Congress, Monaco (1991), International Ozone Association
- [45] **Maier D., Czurda K., Gudehus G.:** Zur Erkundung und Sanierung des Gaswerksgeländes in Karlsruhe, *gas erdgas gwf* 130,8 (1989) 474-484
- [46] **Luthy G.L., Ramaswami A., Ghoshal S., Merkel W.:** Interfacial Films in Coal Tar Non-aqueous-Phase Liquid-Water Systems, *Environ.Sci.Technol.* 27 (1993) 2914-2918

- [47] **Püschel R., Calmano W.:** Bindungsformen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gewässersedimenten, Vortrag, gehalten auf der Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh, 5/1993, Badenweiler
- [48] **Collin G.:** Teer und Pech, in: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 22, 3. Auflage (1960) Verlag Urban und Schwarzenberg
- [49] Informationsschrift der Firma Künkel-Wagner, Alfeld (Leine)
- [50] **Wohlfarth A.:** Mischen von Feststoffen, in: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 2, 3. Auflage (1960), Verlag Urban und Schwarzenberg
- [51] **Ullrich M.:** Entmischungerscheinungen in Kugelschüttungen, Chem. Ing. Techn. 16 (1969) 903
- [52] **Schubert H.:** Agglomerieren, in: Winnacker, Küchler, Chemische Technologie, Band 1, 4. Auflage (1984), Verlag Hanser, München
- [53] **Jakob Th.:** Untersuchungen zum Einfluß der Ozonung auf die Remobilisierbarkeit von auf bodenbildenden Mineralien aufgetragenem Kupfersulfid, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1993)
- [54] **Riesenfeld E.H., Bohnholtzer W.:** Untersuchungen über den thermischen Ozonzerfall, Z. Phys. Chem. 130 (1927) 241-276
- [55] **Harteck P., Dondes S.:** The decomposition of ozone on the surface of glass wool, J. Chem. Phys. 21 (1953) 2240-2241
- [56] **Stahelin J., Hoigné J.:** Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions, Environ. Sci. Technol. 19 (1985) 1206-1213
- [57] **Lane W.F., Loehr R.C.:** Estimating the equilibrium aqueous concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixtures, Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 983-990
- [58] **Lee L.S., Rao P.S.C., Okuda I.:** Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water, Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 2110-2115
- [59] **Picel K.C., Stamoudis V.C., Simmons M.S.:** Distribution coefficients for chemical components of a coal-oil/water system, Wat. Res. 22,9 (1988) 1189-1199
- [60] **Peters C.A., Luthy R.G.:** Coal tar dissolution in water-miscible solvents: Experimental evaluation, Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 2831-2834
- [61] **Rostad C.E., Pereira W.E., Hult M.F.:** Partitioning studies of coal-tar constituents in a two-phase contaminated ground-water system, Chemosphere 14,8 (1985) 1023-1036
- [62] **Gilbert E.:** Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by the example of humic acids, Wat. Res. 22,1 (1988) 123-126
- [63] **Becke Ch., Maier D.:** Die Rolle der Stickoxide bei der Wasseraufbereitung mit Ozon, Vom Wasser 59 (1982) 269-276
- [64] **König Th.:** Untersuchungen des Abgaskondensates bei der Ozonung eines mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) kontaminierten Gaswerksbodens, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994)
- [65] **Pitts J.N. jr., van Cauwenbergh K.A.:** Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: Facile formation of mutagenic nitro derivatives, Science 202 (1978) 515
- [66] **Kwok E., Harger W.P., Arey J., Atkinson R.:** Reactions of Gas-Phase Phenanthren under Simulated Atmospheric Conditions, Environ. Sci. Technol. 28 (1994) 521-527
- [67] **Kommunalverband Ruhrgebiet:** Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Böden und Pflanzen – Ein Beitrag zur Gefährdungsbaschätzung bei Altlasten, Band II, (1992), KVR Essen
- [68] **Pottenger L.H., Gilbert E., Block J.C., Hartemann P.:** Variations in cytotoxicity during ozonation of substituted aromatics, Ozone Sci. Eng. 2 (1980) 25-37
- [69] **Bader H., Hoigné J.:** Determination of ozone in water by the indigo method Wat. Res. 15 (1981) 449-456
- [70] **Wen C.Y.:** Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models, Ind. Eng. Chem. 60,9 (1968) 34-54

- [71] **Emig G., Hofmann H.:** Stoff- und Wärmetransporteinflüsse bei der heterogenen Katalyse, Chem. Ing. Tech. 47 (1975) 889-1012
- [72] **Aris R.:** The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts, Vol. 1, 1. Auflage (1975), Clarendon Press, Oxford
- [73] **Baerns M., Hofmann H., Renken A.:** Chemische Reaktionstechnik, 1. Auflage (1987), Verlag Georg Thieme, Stuttgart
- [74] **D'Ans, Lax :** Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 1, 3. Auflage (1967), Verlag Springer, Heidelberg
- [75] **Buckingham E.:** Bulletin No. 25, U.S. Dept. of Agriculture, Bureau of Soils (1904)
- [76] **Probst K., Wohlfahrt K.:** Empirische Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten in porösen Systemen, Chem.Ing.Tech. 51,7 (1979) 737-739
- [77] **Goß K.U.:** Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on clay minerals, Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 2127-2132
- [78] **Crank J.:** The mathematics of diffusion, 2. Auflage (1975), Clarendon Press, Oxford
- [79] **Ioffe I.I., Pissmen L.M.:** Heterogene Katalyse, Chemie und Technik, (1975), Akademie-Verlag, Berlin
- [80] **Gilbert E.:** Ozonation of aromatic compounds pH-dependence, Wat. Sci. Tech. 14 (1982) 849-861
- [81] **Taube H.:** The interaction of manganic ion and oxalate. Rates, equilibria and mechanism, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 1216-1220
- [82] **Andreozzi R., Insola A., Caprio V., D'Amore M.G.:** The kinetics of Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution, Wat. Res. 26,7 (1992) 917-921
- [83] **Blankenhorn I., Meijer D., van Delft J.:** Interlaboratory comparison of methods used for analysing polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples, Fresenius J.Anal.Chem. 343 (1992) 497-504
- [84] **Buchert H., Bihler S., Ballschmiter K.:** Untersuchungen zur globalen Grundbelastung mit Umweltchemikalien, Fresenius Z.Anal.Chem. 313 (1982) 1-20
- [85] **Fernandez P., Bayona J.M.:** Use of off-line Gel Permeation Chromatography-normal Phase Liquid Chromatography for the Determination of Polycyclic Aromatic Compounds in environmental Samples and Standard Reference Materials, J. of Chromatogr. 625 (1992) 141-149
- [86] **Weisweiler W., Persner C., Creutzmacher H.:** Zur Meßbarkeit partikelgebundener und gasförmiger PAH in der Außenluft, Staub – Reinhaltung der Luft 53 (1993) 183-186
- [87] **Fowle P., Bulman T.L.:** Extraction of Anthracene and Benzo[a]pyrene from soil, Anal.Chem. 58,4 (1986) 721-723
- [88] **Polke R., Herrmann W., Sommer K.:** Charakterisierung von Agglomeraten, Chem.-Ing.-Tech. 51,4 (1979) 283-288
- [89] **Schönert K.:** Zerkleinern, in: Winnacker, Küchler, Chemische Technologie, Band 1, 4. Auflage (1984), Verlag Hanser, München
- [90] **Sasaki J., Arey J., Harger W.P.:** Formation of mutagens from the phototoxidation of 2-4-ring PAH, Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 1324-1335
- [91] **Sontheimer H., Nagel G., Werner P.:** Restoration of aquifers polluted with hydrocarbons, in: Toxic organic chemicals in porous media, Hrsg.: Z. Gerstl, 1. Auflage (1989), Springer-Verlag, Berlin
- [92] **Cornell L.P., Hai Kuo C.:** Solid-liquid mass transfer study of the ozonation of phenanthrene, Chem. Eng. Comm. 101 (1991) 61-75
- [93] **Herbert M.:** Laboruntersuchungen zur Verteilung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) unter wassergesättigten Bedingungen, Vom Wasser 81 (1993) 225-241
- [94] **Goß K.U.:** Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on quartz sand, Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 2287-2294