

Anwendung der dielektrischen Erwärmung mit Radiowellen in der Umwelttechnik

Von der Fakultät für Geowissenschaften,
Geotechnik und Bergbau
der TU Bergakademie Freiberg

angenommene
Habilitationsschrift

zur Erlangung des akademischen Grades
eines habilitierten Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat. habil.

vorgelegt von

Dr. rer. nat. Ulf Roland
geboren am 15. 12. 1961 in Leipzig

eingereicht am 09.12.2005

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Bernhard Forkmann
Prof. Dr. rer. nat. habil. Broder Merkel
Prof. Dr. rer. nat. habil. Mario Schirmer

Tag der Verleihung: 13.06.2006

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Motivation der Arbeit und theoretische Grundlagen	4
2.1.	Vorteile der dielektrischen Erwärmung von Festbetten in technischen Prozessen	4
2.2.	Einfluss der Temperatur auf für die Bodenreinigung relevante Prozesse und Parameter	5
2.2.1.	Temperatureffekte	5
2.2.2.	Heizmethoden für die in-situ-Bodensanierung	6
2.3.	Theoretische Grundlagen der dielektrischen Erwärmung	8
2.3.1.	Grundprinzip	8
2.3.2.	Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Erwärmung – Vergleich von Radiowellen- und Mikrowellen-Erwärmung	8
2.3.3.	Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten	11
2.3.4.	Aufheizraten bei ohmscher und dielektrischer Erwärmung	12
3.	Stand des Wissens und der Entwicklung	14
3.1.	Dielektrische Erwärmung von Aktivkohle	14
3.2.	Dielektrische Erwärmung von Zeolithen	14
3.3.	Dielektrische Bodenerwärmung mit Radiowellen zur Unterstützung von Bodensanierungsverfahren	15
3.4.	Selektive dielektrische Erwärmung	19
3.4.1.	Abgrenzung gegenüber einer lokalen Überhitzung	19
3.4.2.	Selektive Desorption polarer Moleküle	19
3.4.3.	Selektive Erwärmung von geträgerten Clustern	20
4.	Verwendete Mess- und Analysetechnik	22
4.1.	Verfahren zur Charakterisierung realer Böden	22
4.2.	Schadstoffanalytik	23
4.2.1.	Schadstoffbestimmung in Böden	23
4.2.2.	Schadstoffbestimmung im Grund- und Schichtenwasser	24
4.2.3.	Schadstoffbestimmung in der Bodenluft	24
4.3.	Bestimmung der Bodenatmung	25
4.4.	Optische Temperaturmessung	25
4.5.	Impedanzspektroskopische Messungen	26

5.	Aufbau der Versuchsanordnungen	28
5.1.	Prinzipieller Aufbau und wesentliche Komponenten	28
5.2.	Spannungsquellen, elektronische Anpassnetzwerke und Elektrodengeometrien	29
5.2.1.	Niederfrequenz-Spannungsquellen	29
5.2.2.	Hochfrequenz-Spannungsquellen und Anpassnetzwerke	29
5.2.3.	Matchboxmodifikation zur Parallelschaltung von NF- und HF-Spannungsquellen	30
5.2.4.	Verwendete Elektrodengeometrien	30
5.2.5.	Abschirmeinrichtungen zur Reduzierung der HF-Abstrahlung	31
5.3.	HF-Leitsystem und Sicherheitseinrichtungen	32
5.4.	Laborversuchsanordnungen	33
5.4.1.	Laborapparatur mit Zylinderreaktor (L1)	33
5.4.2.	Anlage zur Erwärmung von Aktivkohle- und Katalysator-schüttungen (L2)	33
5.4.3.	Anlage zur Untersuchung der temperaturprogrammierten Desorption (L3)	34
5.4.4.	Laborapparatur zur Untersuchung des mikrobiellen Schadstoffabbaus (L4)	35
5.5.	Technikumsversuchsanordnungen	37
5.5.1.	Bodenbettreaktor (T1)	37
5.5.2.	Technikumsversuchsanlage (T2)	38
5.6.	Feldversuchsanlagen	39
5.6.1.	Versuchseinrichtungen auf dem Gelände des UFZ in Leipzig (F1 und F2)	39
5.6.2.	Feldversuchsanlage Hirschfeld (F3)	41
5.6.3.	Feldversuchsanlage Leipzig (F4)	44
5.6.4.	Feldversuchsanlage Hoyerswerda (F5)	46
6.	Erprobung von Anwendungsoptionen der dielektrischen Erwärmung mit Radiowellen	47
6.1.	Erwärmung von Aktivkohlen	47
6.2.	Erwärmung von Zeolithen als Adsorbentien und Katalysatoren	48
6.2.1.	Allgemeine verfahrenstechnische Aspekte	48
6.2.2.	Einfluss des Wassergehalts auf die dielektrischen Eigenschaften und die Erwärmbarkeit mit Radiowellen	49
6.2.2.1.	<i>Motivation</i>	49
6.2.2.2.	<i>Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften</i>	49
6.2.2.3.	<i>Einfluss der Feuchte auf die Radiowellen-Erwärmung von Zeolithen</i>	50
6.2.3.	Radiowellen-Erwärmung unterschiedlicher Zeolithe	51
6.2.3.1.	<i>Untersuchungen im Labormaßstab</i>	51
6.2.3.2.	<i>Untersuchungen im kleintechnischen Maßstab</i>	51

6.3.	Bodenerwärmung zur Unterstützung der Bodenreinigung	52
6.3.1.	Auftauen von Boden	52
6.3.1.1.	<i>Motivation</i>	52
6.3.1.2.	<i>HF-Erwärmung von gefrorenem Boden</i>	52
6.3.1.3.	<i>Selektive Erwärmung der Wasserphase und NMR-Relaxationszeit-Untersuchungen</i>	54
6.3.2.	Unterstützung der mikrobiellen Bodenreinigung	55
6.3.2.1.	<i>Beeinflussung mikrobieller Vorgänge durch die Erwärmung mit elektrischen Verfahren</i>	55
6.3.2.1.1.	<i>Motivation</i>	55
6.3.2.1.2.	<i>Einfluss elektrischer Heizverfahren auf die mikrobielle Bodenatmung</i>	56
6.3.2.1.3.	<i>Einfluss elektrischer Heizverfahren auf den mikrobiellen Schadstoffabbau</i>	58
6.3.2.1.4.	<i>Einfluss der HF-Erwärmung auf die mikrobielle DMSO-Reduktion</i>	62
6.3.2.2.	<i>Adaptationsfähigkeit von Mikroorganismen an höhere Temperaturen</i>	62
6.3.2.3.	<i>Einschätzung des Potenzials der elektrischen Bodenerwärmung für den mikrobiellen Schadstoffabbau</i>	64
6.3.3.	Unterstützung physikalisch-chemischer Prozesse der Bodenreinigung	65
6.3.3.1.	<i>Ausnutzung von Effekten der Wasserdampfdestillation</i>	65
6.3.3.2.	<i>Reaktive Festlegung von Schadstoffen in der Bodenmatrix</i>	67
7.	Rolle des Wassers in thermisch unterstützten Bodenreinigungsverfahren	68
7.1.	Übersicht über die Rolle des Wassers bei verschiedenen Sanierungsverfahren	68
7.2.	Einfluss der Feuchte auf die dielektrische Erwärmung	69
7.3.	Einfluss der Bodenfeuchte auf die Schadstoffdesorption bei niedriger Temperatur	73
7.3.1.	Experimentelle Ergebnisse am Modellsystem Toluol/Huminsäure	73
7.3.2.	Ergebnisse von Thermodesorptionsuntersuchungen an kontaminierten Originalproben	75
7.3.2.1.	<i>Herkunft und allgemeine Charakterisierung</i>	75
7.3.2.2.	<i>Thermodesorptionsuntersuchungen am Kohlenstoffanalysator</i>	76
7.3.2.3.	<i>Thermodesorptionsuntersuchungen mit Rohrofen-Massenspektrometer (RO-MS)-Kopplung</i>	76
7.3.2.4.	<i>Einfluss der Anfangsfeuchte auf die Desorption von Schadstoffen</i>	79
7.3.2.5.	<i>Vergleichende Untersuchungen zur Sorption an den anorganischen Bodenbestandteilen</i>	80
7.3.2.6.	<i>Säulenversuche mit kontaminiertem Originalboden zur Untersuchung des Einflusses der Trägergasfeuchte</i>	81
7.3.3.	Modellvorstellung zur Interpretation der Ergebnisse	83
7.3.4.	Konsequenzen für die Gestaltung von Bodensanierungsverfahren	84

8.	Möglichkeiten und Grenzen der selektiven Erwärmung	87
8.1.	Theoretische Aspekte	87
8.2.	Selektive Desorption polarer Adsorbate	88
8.3.	Selektive Erwärmung von Metallclustern	89
8.4.	Selektive Erwärmung einzelner Partikel bzw. Festbettbereiche – Makroskopisch selektive Erwärmung	90
9.	Felderprobung der thermisch unterstützten Bodenreinigung mit Radiowellen	93
9.1.	Feldstandort Hirschfeld (F3):	
	Thermisch unterstützte mikrobiologische Bodenreinigung	93
9.1.1.	Zusammenfassung der verfahrenstechnischen Voruntersuchungen	93
9.1.2.	Langzeitversuch	93
9.1.2.1.	<i>Übersicht über Verlauf und eingesetzte Messtechnik</i>	93
9.1.2.2.	<i>Charakterisierung des zu behandelnden Bodens</i>	95
9.1.2.3.	<i>Belüftung, Düngung und Befeuchtung des Bodens</i>	96
9.1.2.4.	<i>Radiowellen-Erwärmung des Bodens</i>	97
9.1.2.4.1.	<i>Versuchssteuerung</i>	97
9.1.2.4.2.	<i>Aufheizverhalten und Charakteristik des Energieeintrages</i>	97
9.1.2.4.3.	<i>Temperaturprofile in der HF-Miete</i>	100
9.1.2.4.4.	<i>Einfluss von Wasseraustrag und Wasserverdampfung auf das Temperaturprofil</i>	102
9.1.2.5.	<i>Quantifizierung der Bodenatmung</i>	105
9.1.2.5.1.	<i>Berechnungsgrundlagen</i>	105
9.1.2.5.2.	<i>Bodenatmung in beiden Mieten</i>	107
9.1.2.5.3.	<i>Emission von Kohlenmonoxid</i>	110
9.1.2.5.4.	<i>Respiratorische Quotienten</i>	111
9.1.2.5.5.	<i>Emittierte Kohlenstoffmenge</i>	112
9.1.2.6.	<i>Änderung des pH-Wertes im Boden</i>	113
9.1.2.7.	<i>Schadstoffabbau im Boden</i>	114
9.1.2.7.1.	<i>Probenahme</i>	114
9.1.2.7.2.	<i>Kohlenstoffbestimmung mit thermischen Verfahren</i>	115
9.1.2.7.3.	<i>Chemische Analytik von Bodenextrakten mittels Gaschromato- graphie-Massenspektrometrie (GC-MS)</i>	116
9.1.2.7.4.	<i>Gesamtbeurteilung des Schadstoffabbaus</i>	121
9.1.2.8.	<i>Zusammenfassende Einschätzung des Schadstoffaustrages über die Bodenluft</i>	122
9.1.2.9.	<i>Periodische Änderung der Bodenluftzusammensetzung</i>	123
9.2.	Feldstandort Leipzig (F4):	
	Thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung	125
9.2.1.	Verfahrenstechnische Voruntersuchungen	125
9.2.1.1.	<i>Gegenstand</i>	125
9.2.1.2.	<i>Einzeluntersuchungen mit den verschiedenen Spannungsquellen</i>	126
9.2.1.3.	<i>Sequentieller Energieeintrag unter Nutzung mehrerer Frequenzen</i>	127

9.2.1.4.	<i>Gleichzeitiger Energieeintrag unter Nutzung mehrerer Frequenzen (Frequenzkopplung)</i>	129
9.2.2.	Langzeitversuch am Standort Leipzig unter Einbeziehung des gesamten Elektrodenfeldes	130
9.2.2.1.	<i>Grundsätzlicher Versuchsablauf</i>	130
9.2.2.2.	<i>Temperaturverläufe</i>	130
9.2.2.3.	<i>Schadstoffaustrag über die abgesaugte Bodenluft in der Aufheizphase</i>	132
9.2.2.4.	<i>Energetische Bilanzierung des Langzeitversuches</i>	135
9.2.2.4.1.	<i>Primärseitiger Wirkungsgrad</i>	135
9.2.2.4.2.	<i>Sekundärseitiger Wirkungsgrad</i>	135
9.2.3.	Wesentliche Ergebnisse des zweiten Langzeitversuches unter Einbeziehung nur zweier Elektroden/Absaugbrunnen	139
9.2.4.	Gesamtbeurteilung der Langzeitversuche zur thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung am Standort Leipzig	140
9.3.	Feldstandort Hoyerswerda (F5):	
	Selektive Bodenerwärmung mit Koaxialantenne	141
9.3.1.	Ausgewählte Voruntersuchungen am Versuchsstandort F1	141
9.3.2.	Analyse des Bodens und der Bodenluft	143
9.3.2.1.	<i>Bodenanalysen</i>	143
9.3.2.2.	<i>Bodenluftanalysen</i>	143
9.3.3.	Selektive Bodenerwärmung im Sanierungsbereich	144
9.3.3.1.	<i>Temperaturverlauf</i>	144
9.3.3.2.	<i>Analyse der abgesaugten Bodenluft</i>	145
9.3.4.	Zusammenfassende Einschätzung der Felderprobung	147
9.4.	Zusammenfassung weiterer Untersuchungen im Feldmaßstab	148
9.4.1.	Erwärmungsprofil entlang ausgedehnter Stabelektroden	148
9.4.2.	Innenkontaktierung einer Stabelektrode	150
9.4.3.	Beeinflussung des lateralen Temperaturprofils mittels Luftspalt zwischen Boden und Elektrode	151
10.	Potenzial der Radiowellen-Erwärmung fester Medien	154
10.1.	Investitionskosten, Energiekosten und Energieeffizienz	154
10.2.	Potenzielle Anwendungsfelder der HF-Bodenerwärmung	156
10.3.	Konzeption einer modularen Anlage zur Reinigung von kontaminierten Feststoffen	157
11.	Zusammenfassung und Ausblick	159
	Literaturverzeichnis	163
	Anhang	

Abkürzungs- und Formelverzeichnis

Abkürzungen und Symbole sind zur besseren Verständlichkeit im Text an entsprechender Stelle nochmals erklärt. Dies gilt auch für chemische Formeln. In der Zusammenstellung sind SI- und (ohne Anspruch auf Vollständigkeit) häufig in der Arbeit verwendete davon abgeleitete Einheiten angegeben.

Abkürzungen

BLA	Bodenluftabsaugung
BTEX	Benzen, Toluol, Ethylbenzen, Xylene
CPMG	Carr-Purcell-Maiboom-Gill (<i>NMR-Pulssequenz</i>)
DK	Dielektrizitätskonstante
DMS	Dimethylsulfid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Wärmestromkalorimetrie (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EMV	elektromagnetische Verträglichkeit
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HF	Hochfrequenz
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie (<i>High-Performance Liquid Chromat.</i>)
IR	Infrarot
ISM-Frequenz	Frequenz für industrielle, wissenschaftliche und medizinische Anwendungen
KW	Kohlenwasserstoff(e)
MKW	Mineralölkohlenwasserstoff(e)
MO	Mikroorganismen
MS	Massenspektrometrie, Massenspektrometer
MW	Mikrowellen
NAPL	nicht-wässrige flüssige Phase (<i>Non-Aqueous Phase Liquid</i>)
NDIR	Nicht-dispersive Infrarotmessung
NF	Niederfrequenz
NMR	Magnetische Kernresonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
OTDR	Optische Zeitbereichs-Relektometrie (<i>Optical Time-Domain Reflectometry</i>)
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	polychlorierte Biphenyle
PFG	gepulster Feldgradient (<i>Pulsed Field Gradient; NMR-Methode</i>)
PLF	Netzfrequenz (<i>Power-Line Frequency</i>)
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
PVC	Polyvinylchlorid
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
REF	Referenz
RF	Radiofrequenz
RO	Rohröfen
RQ	Respiratorischer Quotient
RW	Radiowellen
SOM	organische Bodenmatrix (<i>Soil Organic Matter</i>)
SVOC	mittelflüchtige organische Verbindung(en) (<i>Semi-volatile Organic Compound</i>)
TCE	Trichlorethylen

TDR	Zeitbereich-Reflektometrie (<i>Time-Domain Reflectometry</i>)
TH	Thermostat
TIC	Summensignal aller Ionen bei der Massenspektrometrie (<i>Total Ion Current</i>)
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation
TUBA	thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
VA	Versuchsanlage
Vis	sichtbarer Spektralbereich
VOC	flüchtige organische Verbindung(en) (<i>Volatile Organic Compound</i>)

Formelzeichen

A	Fläche	m^2
c	Konzentration	$kg\ m^{-3}$, $mg\ l^{-1}$
c_i	Konzentration des Gases i (volumenbezogen)	-, ppmv
c_j	Konzentration des Stoffes j (massebezogen)	-, ppm
c	spezifische Wärmekapazität	$J\ g^{-1}\ K^{-1}$
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$J\ g^{-1}\ K^{-1}$
c_k	Lichtgeschwindigkeit im Medium k	$m\ s^{-1}$
C	Kapazität	F, As V^{-1}
d	Abstand, Partikeldurchmesser	m
D	dielektrische Verschiebung	As m^{-2}
D_n	Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung	As m^{-2}
D	Diffusionskoeffizient	$m^2\ s^{-1}$
D_{glassy}	Diffusionskoeffizient in der glasartigen Phase	$m^2\ s^{-1}$
D_{rub}	Diffusionskoeffizient in der elastischen Phase	$m^2\ s^{-1}$
E	elektrische Feldstärke	$V\ m^{-1}$
E_A	Aktivierungsenergie	J, Ws
f	Frequenz	s^{-1} , Hz
ΔH_{Des}	molare Desorptionenthalpie	$kJ\ mol^{-1}$
ΔH_S	molare Sorptionenthalpie	$kJ\ mol^{-1}$
ΔH_V	molare Verdampfungsenthalpie	$kJ\ mol^{-1}$
I	Stromstärke	A
l	Länge	m
L	Induktivität	H, Vs A^{-1}
m	Masse	g, kg, t
\dot{m}	Massenstrom	$mg\ min^{-1}$
m/z	Masse-/Ladungszahl-Verhältnis (skalar)	-
n	Konzentration von Elementardipolen	m^{-3}
OUR	spezifischer mikrobieller O_2 -Verbrauch	$mg\ kg^{-1}\ h^{-1}$
p	Druck, Dampfdruck	$N\ m^{-2}$, Pa
p_{el}	elektrisches Dipolmoment	As m, D
P	Polarisation	As m^{-2}
P	elektrische Leistung	W
Q	Wärmemenge	J, Ws

\dot{Q}	Wärmestrom	W, J min ⁻¹
r	Radius	m
r _{Des}	Desorptionsrate	kg s ⁻¹
R	elektrischer Widerstand	Ω
R	Rückvermischungsverhältnis	-
t	Zeit	s, min, h, d
Δ t	Zeitdifferenz	s
T	Temperatur	K, °C
\dot{T}	Aufheizrate	K s ⁻¹ , K min ⁻¹
Δ T	Temperaturdifferenz	K
T ₁	longitudinale Relaxationszeit	s, μs, ms
T ₂	transversale Relaxationszeit	s, μs, ms
U	Spannung	V
V	Volumen	m ³ , ml, l
\dot{V}	Volumenstrom	ml min ⁻¹
x	Volumenbruch	-
x ₀	Dicke des fest gebundenen Wasser-Grenzfilms	m, μm
x,y,z	kartesische Koordinaten	m
δ	Phasenwinkel, Verlustwinkel	° [Grad]
δ _{skin}	Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle auf Grund des Skin-Effektes	m, μm
ε	Dielektrizitätskonstante	As V ⁻¹ m ⁻¹
ε _r	relative Dielektrizitätskonstante	-
ε _r '	Realteil der relativen Dielektrizitätskonstanten	-
ε _r "	Imaginärteil der relativen Dielektrizitätskonstanten, dielektrischer Verlustfaktor	-
η	energetischer Wirkungsgrad	-
Θ	spezifische Feuchte (massenbezogen)	-, Ma.-%
λ	spezifische Wärmeleitfähigkeit	W m ⁻¹ K ⁻¹
λ	Wellenlänge	m
μ	magnetische Permeabilität	N A ⁻²
μ _r	relative Permeabilität	-
Π	spezifische mikrobielle CO ₂ -Bildung	mg kg ⁻¹ h ⁻¹
ρ	Dichte	kg m ⁻³ , g cm ⁻³
σ	spezifische elektrische Leitfähigkeit	Ω ⁻¹ m ⁻¹ , S m ⁻¹
σ _{spez}	spezifische Oberfläche	m ² g ⁻¹
τ	Relaxationszeit	s, μs, ms
ω	Kreisfrequenz	s ⁻¹ , Hz

Naturkonstanten

ε ₀	elektrische Feldkonstante	8,85 x 10 ⁻¹² As V ⁻¹ m ⁻¹
k _B	Boltzmann-Konstante	1,38 x 10 ⁻²³ J K ⁻¹
h	Planck'sches Wirkungsquantum	6,62 x 10 ⁻³⁴ J s
c ₀	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	3,00 x 10 ⁸ m s ⁻¹
N _A	Avogadro-Konstante	6,02 x 10 ²³ mol ⁻¹
μ ₀	magnetische Feldkonstante	1,26 x 10 ⁻⁶ N A ⁻²

1. Einleitung

Die Temperatur besitzt als grundlegende thermodynamische Größe einen signifikanten Einfluss auf praktisch alle natürlichen und technischen Prozesse. Anschaulich drückt sich diese Tatsache beispielsweise bei der Klimaproblematik in ihrer subtilen Komplexität aus, wo bereits Temperaturdifferenzen von weniger als 1 K drastische Konsequenzen von globaler Dimension auslösen können. Verglichen mit derartigen natürlichen Phänomenen, bei denen eine Vielzahl von physikalischen, chemischen und biologischen Vorgängen zusammenspielt, sind technische Prozesse einfacher zu analysieren und der Einfluss von Temperaturveränderungen ist klarer nachvollziehbar.

Die Beschreibung von temperaturabhängigen Einzelvorgängen wie biologischen Prozessen (Wachstum und Respiration), Transportprozessen, chemischen Reaktionen oder Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichten kann in der Regel durch bekannte Gesetzmäßigkeiten adäquat erfolgen. Eine entsprechende theoretisch fundierte Prognose oder auch eine empirische Herangehensweise ermöglichen die Optimierung derartiger Prozesse durch eine gezielte Wahl und Einstellung der Temperatur, was die Verfügbarkeit von geeigneten Methoden zur Temperierung erforderlich macht.

Die Erwärmung von fluiden Medien (Gasströmen und Flüssigkeiten) stellt hinsichtlich der technischen Realisierung in den meisten Fällen aufgrund des guten Wärmeaustausches innerhalb des Stoffstromes sowie zwischen Medium und Wänden kein Problem dar. Komplizierter ist die Temperierung von Feststoffen (beispielsweise in Form von Schüttbetten), die eine geringere effektive Wärmeleitfähigkeit und keine Durchmischung aufweisen. Konventionelle Methoden, die für Schüttbetten angewandt werden, sind die Aufheizung über den Trägergasstrom, die durch die spezifische Wärmekapazität des Gases limitiert wird, und die Erwärmung über temperierte Grenzflächen (z.B. Wände oder Heizschlangen), bei denen die Wärmeleitung in der Schüttung und der Kontakt zur Grenzfläche die erzielbare Aufheizrate begrenzen.

Im Unterschied zu den etablierten Verfahren bieten elektrisch basierte Heizmethoden prinzipiell die Möglichkeit, die eingebrachte Energie direkt im Volumen der Schüttung in Wärme umzuwandeln und somit die Einschränkungen durch den limitierten Wärmetransport zu umgehen. Verfahren, die auf einer direkten ohmschen (resistiven) oder induktiven Erwärmung beruhen, sind zwar, sieht man von den Verlusten ab, die bei der Erzeugung elektrischer Energie aus Primärenergieträgern auftreten, energetisch effizient, können jedoch für im Niederfrequenzbereich nicht ausreichend leitfähige Materialien wie z.B. Zeolithe, einige Aktivkohlen und trockene Böden nicht angewandt werden.

In diesem Bereich stellen dielektrische Heizmethoden eine Alternative dar, die bisher jedoch im technischen Maßstab für viele Prozesse noch nicht erschlossen werden konnte.

Eine Ursache hierfür ist, dass die meist angewandte und inzwischen für unterschiedliche Anwendungen in Industrie und Haushalt etablierte Mikrowellen(MW)-Erwärmung unter Verwendung von Frequenzen meist im GHz-Bereich einige immanente Nachteile wie beispielsweise eine in der Regel geringe Eindringtiefe, die die Temperierung großer Volumina verhindert, große Temperaturinhomogenitäten im Allgemeinen und die Gefahr einer lokalen Überhitzung im Besonderen sowie die Nichtanwendbarkeit für schwach absorbierende Materialien besitzt. An dieser Stelle birgt die Verwendung von Radiowellen (RW) mit Frequenzen im MHz-Bereich, die Gegenstand dieser Arbeit ist, einige bemerkenswerte Vorteile. Beide Erwärmungsmethoden beruhen auf dem gleichen physikalischen Wirkprinzip, dem dielektrischen Verlust bei der Um-

orientierung von Dipolen in einem schnell veränderlichen äußeren elektrischen Feld, der phänomenologisch auch als Reibungsverlust beschrieben werden kann.

Eine Reihe von wissenschaftlichen und praktischen Fragestellungen insbesondere bei der RW-Erwärmung ist bisher jedoch noch ungelöst.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit waren die Entwicklung und Anwendung der Radiowellen-Methode auf zwei besonders relevante technische Problemstellungen, bei denen die Nachteile der vorhandenen konventionellen Methoden sowie der Mikrowellen-Erwärmung besonders zum Tragen kommen: die Aufheizung von meist als Schüttbetten vorliegenden Adsorbentien und Katalysatoren zur Freisetzung gebundener Stoffe (Regeneration) bzw. zur Beschleunigung chemischer Reaktionen sowie die thermische Unterstützung verschiedener Reinigungsverfahren für kontaminierte Feststoffe, insbesondere für gewachsene Böden.

Als wesentliche Vorteile des stoffungebundenen Energieeintrages mit Radiowellen sollten neben der direkten Wärmeerzeugung im Volumen der aufzuheizenden Feststoffe die Realisierbarkeit von hohen Aufheizraten und Endtemperaturen sowie die Möglichkeit einer Freisetzung der adsorbierten Stoffe mit hoher Konzentration im Abluftstrom zum Tragen kommen. Diese Aspekte sind besonders bei der Nutzung von Adsorbentien und Katalysatoren in technischen Prozessen von Bedeutung.

Ein anspruchsvolles Teilproblem im Bereich der Bodensanierung war die Entwicklung in-situ-tauglicher Methoden zur thermisch unterstützten Bodenreinigung, deren Einsatz die Einsparung der aufwändigen Verfahrensschritte Aushub, Transport und Wiederauffüllung erlaubt.

Die vorliegende Arbeit soll die umwelttechnische Anwendung der RW-Erwärmung unter verschiedenen Aspekten beleuchten.

Aus *stofflicher* Sicht wurde die dielektrische Erwärmung von technisch relevanten Adsorbentien und Katalysatoren, Aktivkohle und Zeolithen, sowie des komplexen Systems Boden, insbesondere unter dem Aspekt seiner Dekontamination, erfolgreich für Volumina im Kubikmeter-Maßstab demonstriert. Handelt es sich bei den ersten beiden Substanzgruppen um relativ definierte Systeme, deren dielektrische Erwärmung allerdings bisher nur in Einzelfällen bzw. im feuchten Zustand beschrieben war, so stellen natürliche Böden bekanntermaßen außerordentlich komplexe Substanzgemische dar. Gegenstand dieser Arbeit konnte es demzufolge nicht sein, die einzelnen Bodeneigenschaften hinsichtlich ihrer Wirkung auf die dielektrische Erwärmung zu untersuchen. Besonderes Augenmerk galt jedoch der Bodenfeuchte, da sie sowohl die Charakteristik des Aufheizprozesses als auch die Vorgänge, die für die Schadstoffeliminierung eine Rolle spielen, maßgeblich beeinflusst. Ziel der Arbeit war es, ein für unterschiedliche Bodentypen (sandig oder schluffig, trocken oder feucht) praktikables, *in situ* anwendbares Erwärmungsverfahren zu entwickeln und unter verschiedenen Sanierungsbedingungen zu testen.

Die durchgeführten *physikalisch-chemischen Grundlagenuntersuchungen* bezogen sich insbesondere auf die Frage, inwiefern sich die RW-Erwärmung von konventionellen Heizmethoden unterscheidet, ob und unter welchen Bedingungen eine selektive Erwärmung einzelner Feststoffkomponenten (z.B. Katalysatorkomponenten, Partikel) möglich ist und welchen Einfluss der Wassergehalt und die Temperatur auf den Energieeintrag, den Schadstofftransport sowie den Prozess der Schadstoffdesorption besitzen. Die dabei erzielten, bisher nicht in der Literatur beschriebenen Resultate, die insbesondere an geeigneten Modellsystemen gewonnen wurden, machen zum Teil eine Revision von bisher in der Fachdiskussion vertretenen Hypothesen erforderlich.

Der *verfahrenstechnische* Aspekt der Arbeit umfasst die Entwicklung der Methode der RW-Erwärmung vom Labor- bis in den Feldmaßstab, die Entwicklung und den Test eines praxistauglichen und automatisierten Systems zur Feststoff- und insbesondere Bodenerwärmung, die

simultane Anwendung mehrerer Frequenzen elektromagnetischer Felder zur optimierten Erwärmung mit größerer Temperaturhomogenität, die Erprobung unterschiedlicher Elektrodengeometrien sowie die Durchführung mehrerer Sanierungsvorhaben mit Modellcharakter. Ein wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen war die energetische Bilanzierung von Aufheizprozessen an den unterschiedlichen Apparaturen, um den Wirkungsgrad der RW-Erwärmung zu bestimmen. Für die ökonomische und ökologische Beurteilung des Verfahrens muss neben der Effizienz der Umwandlung von elektrischer Energie in Wärme berücksichtigt werden, dass die verwendete hochwertige elektrische Primärenergie mit verfügbaren HF-Generatoren (wie übrigens auch mit konventionellen MW-Geräten) nur mit einem Wirkungsgrad von etwa 55 % in HF- (bzw. MW-) Energie umgewandelt werden kann.

Ein wesentliches Merkmal der durchgeführten Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit war die ***anwendungsorientierte Ausrichtung*** zur Etablierung einer technisch nutzbaren Methode, was die Einbeziehung eines breiten Spektrums von Teildisziplinen der Physik, Chemie, Bodenkunde, Geologie, Mikrobiologie, Verfahrenstechnik und Messtechnik erforderte. Neben der Lösung einer Reihe von wissenschaftlichen Fragestellungen war hierfür auch die Lösung von praktischen Problemen notwendig. Umfang und Ausrichtung der Arbeit machten es unumgänglich, viele inhaltliche Aspekte (z.B. aus den Bereichen Mikrobiologie, Bodenkunde oder Hochfrequenztechnik) nur soweit zu vertiefen, wie dies für die Applikation der Methode notwendig war. Andererseits wurde jedoch eine Reihe von innovativen Lösungs- und Anwendungsoptionen aufgezeigt, die als Grundlage für weitere Entwicklungen auf dem bearbeiteten Gebiet dienen können. Als Beispiel sei hier nur die Untersuchung einer selektiven Erwärmung von Katalysator-komponenten mittels Radiowellen genannt, die, falls technisch umsetzbar, eine Reihe von Möglichkeiten in Katalyse und chemischer Prozesstechnik eröffnet.

Somit soll die Arbeit Beiträge sowohl zum Verständnis der dielektrischen Erwärmung von unterschiedlichen Systemen als auch, unter Ausnutzung eines verbesserten Verständnisses von zugrunde liegenden Elementarprozessen, zur Bereitstellung von effektiveren umwelttechnischen Verfahren, insbesondere im Bereich der Bodensanierung, liefern.

Die vorliegende Schrift fasst nur die wesentlichen Resultate einer mehrjährigen Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der dielektrischen Erwärmung mit Radiowellen zusammen. Weitere Detailinformationen sind in einer Vielzahl von Publikationen, Diplom- und Promotionsarbeiten sowie projektbezogenen Berichten enthalten, auf die im Text an entsprechender Stelle verwiesen wird.

2. Motivation der Arbeit und theoretische Grundlagen

2.1. Vorteile der dielektrischen Erwärmung von Festbetten in technischen Prozessen

Adsorptionsverfahren dienen der Abtrennung einzelner Komponenten (z.B. von Schadstoffen) aus gasförmigen oder flüssigen Stoffströmen. Zur reversiblen Gestaltung derartiger Verfahren ist die Regenerierung der Festbetten notwendig, wobei die Desorption vorrangig durch Temperatur- und/oder Druckwechsel realisiert wird.

Die Aufheizung des Adsorbens-Festbettes wird in der Praxis meist über den Trägergasstrom realisiert. Diese Methode hat jedoch einige Nachteile:

Für die Aufheizung des Festbettes auf die Temperatur des Trägergases ist, einen idealen Wärmeübergang vorausgesetzt, auf Grund der geringen spezifischen Wärme von Gasen (z.B. Luft) eine Gasmenge notwendig, die etwa dem Tausendfachen des Festbettvolumens entspricht. Dies schränkt die Flexibilität der Temperaturführung deutlich ein. Problematisch ist auch, dass sich bei der Erwärmung über das Trägergas eine im Festbett fortschreitende Temperaturfront ausbildet, d.h. über längere Zeit erhebliche Temperaturgradienten innerhalb des Schüttbettes zu konstatieren sind.

Weiterhin ist die Anreicherung des Desorbats durch den Trägergasfluss limitiert. Dies ist besonders bei einer Kombination mit einer katalytischen Nachverbrennung von organischen Schadstoffen nachteilig, da eine autotherme Prozessführung in vielen Fällen nicht mehr möglich ist. Die Effizienz der Heizung über das Spülgas ist ebenso wie die Erwärmung über die Reaktorwandung oder Heizschlangen durch Wärmetransportbarrieren an Oberflächen und Grenzflächen limitiert.

Gegenüber den etablierten Methoden bietet die dielektrische Erwärmung mit Mikrowellen oder Radiowellen die Vorteile des direkten Energieeintrages in das Schüttbett und einer weitaus größeren Flexibilität hinsichtlich der Aufheizrate¹⁻³. Diese Methode ist darüber hinaus auch im Unterdruck- bzw. Vakuumbereich effektiv einsetzbar, wo die Wärmeleitung über die Gasphase erheblich eingeschränkt ist.

Der Einsatz von Radiowellen bietet wiederum gegenüber Mikrowellen einige Vorteile:

Die Eindringtiefen sind in der Regel wesentlich größer und Interferenzerscheinungen sind auf Grund der größeren Wellenlänge vernachlässigbar, die Ausbildung von „hot spots“, die beispielsweise bei der Aufheizung von Aktivkohle im Luftstrom zur Selbstentzündung führen kann, ist vermeidbar und durch die Möglichkeit der elektronischen Anpassung ist das Spektrum der erwärmbaren Substanzen deutlich erweitert.

Prinzipiell bietet die dielektrische Erwärmung die Möglichkeit, unterschiedliche Festbettkomponenten mit abweichender Aufheizrate (selektiv) zu erwärmen und beispielsweise bifunktionelle Katalyse auf unterschiedlichen Temperaturniveaus zu realisieren. Darüber hinaus ist die selektive Desorption von polaren Sorbaten (z.B. Reaktionsprodukten) denkbar, was zu einer Verbesserung der Selektivität heterogen katalysierter Reaktionen führen könnte. Beide Effekte wurden anhand von Modellsystemen untersucht. Die wesentlichen Resultate werden im Rahmen dieser Arbeit beschrieben. Die selektive Erwärmung würde außerdem die Möglichkeit bieten, die energetische Effizienz von dynamischen Verfahren (d.h. Prozessen, in denen kein vollständiger Wärmeaustausch im Festbett stattfindet) zu erhöhen.

2.2. Einfluss der Temperatur auf für die Bodenreinigung relevante Prozesse und Parameter

2.2.1. Temperatureffekte

Im Vergleich zu technischen Systemen stellt die Erwärmung von kontaminierten Böden als Festbetten bei on-site und ex-situ-, insbesondere aber bei in-situ-Sanierungsmaßnahmen eine besondere Herausforderung dar. Es ist jedoch unbestritten, dass thermisch unterstützte Bodensanierungsverfahren für bestimmte Problemfälle zu einem besseren und insgesamt kostengünstigeren Reinigungserfolg führen (vgl. Studie der U.S. Environmental Protection Agency [U.S. EPA]⁴ sowie Ref. 5-9).

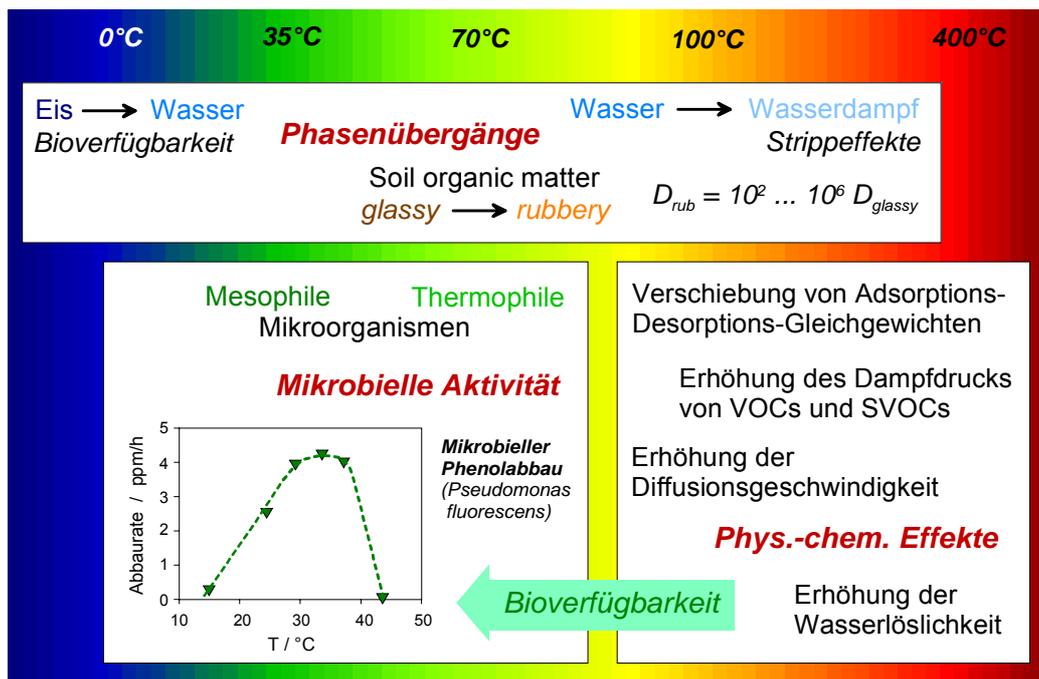


Abb. 1 Einflüsse der Temperatur auf für die Bodenreinigung relevante Prozesse und Parameter

Die durch die Temperatur beeinflussten Parameter, die für Sanierungsprozesse im Boden relevant sind, sind in Abb. 1 zusammengestellt. Durch *Phasenübergänge* in der Bodenmatrix werden Bodenreinigungsmaßnahmen entscheidend beeinflusst. In gefrorenen Böden (z.B. unter Permafrostbedingungen) ist beispielsweise durch die Immobilisierung der Schadstoffe praktisch kein biologischer Abbau möglich. Andere Maßnahmen nach dem Stand der Technik wie Absaugung über die Bodenluft versagen. Auch wenn zu berücksichtigen ist, dass selbst bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes im Porensystem von Bodenpartikeln flüssige Wasserphasen existieren können, wird durch ein Auftauen des kontaminierten Bodens der Einsatz konventioneller Sanierungstechniken (mikrobieller Schadstoffabbau, Bodenluftabsaugung) mit einer akzeptablen Effizienz ermöglicht. Es gibt Indizien dafür, dass bei moderaten Temperaturen im Bereich um 50°C in der organischen Bodenmatrix Phasenübergänge stattfinden, die zu einer deutlichen Erhöhung der Schadstoffmobilität führen. Diese Vermutung wird durch eigene Experimente bestätigt, die im Rahmen dieser Arbeit diskutiert werden. Der Übergang vom so genannten starren glasartigen („glassy“) in den elastischen („rubbery“) Zustand kann, abhängig insbesondere von den geometrischen Abmessungen des Moleküls, mit einer Vergrößerung der

Diffusionskonstanten um den Faktor 10^2 bis 10^6 verbunden sein. Die Initiierung dieses Übergangs durch Temperaturerhöhung kann folglich zu einer erheblichen Beschleunigung des Schadstoffaustrages führen. Weiterhin ist bekannt, dass mit dem Eintreten der Wasserverdampfung bei ca. 100°C eine deutliche Erhöhung des Schadstoffaustrages erfolgt, auch wenn die Siedepunkte der entsprechenden Kontaminanten noch höher liegen. Dieser so genannte Strippeffekt ist einer Wasserdampfdestillation vergleichbar. Die Effizienz dieses Austragsprozesses beruht vor allem auf der Tatsache, dass durch die mit der Verdampfung verbundene Volumenerhöhung ($V_{\text{Wasserdampf}}/V_{\text{Wasser}} \approx 1000$) ein ausgeprägter inhärenter Gasstrom aus dem Porenraum erzeugt wird, der den Abtransport von Schadstoffen ermöglicht. Experimentelle Befunde hierzu werden ebenfalls in dieser Arbeit beschrieben.

Für *biologische Abbauprozesse* gibt es, abhängig von der jeweils vorliegenden Mikroorganismenpopulation, ein Temperaturoptimum. Für mesophile Mikroorganismen liegt dies bei etwa 35°C , wie am Beispiel des Phenolabbaus durch den Stamm *Pseudomonas fluorescens* SV 35 nachgewiesen wurde (Abb. 1). Für psychrophile oder thermophile Mikroorganismen (MO) liegt dieser Bereich entsprechend niedriger bzw. höher. Mit Hilfe einer definierten Bodenerwärmung kann die für den mikrobiellen Schadstoffabbau optimale Temperatur unabhängig von der Jahreszeit über lange Zeiträume hinweg eingestellt werden.

Eine Reihe von *physikalisch-chemischen Parametern*, die für Sanierungsprozesse relevant sind, ist ebenfalls von der Temperatur abhängig. Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte werden mit steigender Temperatur in Richtung Desorption verschoben, die Dampfdrücke, Wasserlöslichkeiten und Diffusionsgeschwindigkeiten erhöhen sich und erleichtern somit die Freisetzung der Kontaminanten aus der Bodenmatrix. Allerdings kann die Austrocknung des Bodens durch nachteilige Effekte diese Vorteile relativieren bzw. umkehren. Eine ausführliche Diskussion der entsprechenden Phänomene erfolgt im Rahmen dieser Arbeit. Die genannten physikalisch-chemischen Faktoren beeinflussen auch die Bioverfügbarkeit der Schadstoffe und somit in der Regel auch die Geschwindigkeit des biologischen Abbaus.

2.2.2. Heizmethoden für die in-situ-Bodensanierung

Die aufgeführten Aspekte lassen die Steuerung der Temperatur für die Optimierung von Schadstoffabbauprozessen als wünschenswert erscheinen. Allerdings steht für in-situ-Maßnahmen nur eine begrenzte Anzahl von Methoden zur Verfügung, um die zu sanierenden Bodenbereiche gezielt zu erwärmen (Abb. 2).

Das Einbringen von **Heizlanzen** oder ähnlichen, direkt beheizten Elementen führt zu einer starken lokalen Erwärmung im Nahbereich und zu ausgeprägten Temperaturgradienten insbesondere für schlecht Wärme leitende Medien¹⁰⁻¹². Die Problematik kann dadurch veranschaulicht werden, dass die Wärmeleitfähigkeit λ von trockenen Böden (ca. $0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) im Bereich derer von ausgewiesenen Isolierstoffen ($\lambda_{\text{Asbest}} = 0,15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) liegt und im Vergleich zu guten Wärmeleitern ($\lambda_{\text{Al}} = 200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) sehr gering ist. Unter diesen Randbedingungen ist davon auszugehen, dass sich entstehende Temperaturgradienten selbst in relativ langen Zeiträumen nicht ausgleichen. In Anbetracht des schmalen Temperaturbereiches, in dem eine ausreichende mikrobielle Aktivität zu verzeichnen ist, erscheinen Heizlanzen zur Unterstützung mikrobiologischer Sanierungsmaßnahmen als vollkommen ungeeignet.

Der Einsatz von **Heißluft oder Wasserdampf** zur Bodenerwärmung^{7,13-15} führt ebenfalls zur Ausbildung von Temperaturgradienten, da die Wärmeausbreitung über den Gasstrom erfolgt. Die erreichbaren Temperaturen sind in der Regel auf ca. 100°C begrenzt. Die Methode ist für bindige Böden nicht anwendbar. Nachteilig ist weiterhin, dass ein Hilfsmedium (meist Wasser)

kontaminiert wird und anschließend wieder gereinigt werden muss. Der Wärmetransport in die Bodenpartikel wird durch Oberflächen- und Korngrenzenbarrieren behindert. Die Bodenerwärmung durch Wasserdampf stellt jedoch besonders dann eine Alternative zu anderen Verfahren dar, wenn dieses Medium am Standort zur Verfügung steht bzw. günstig bereitgestellt werden kann.

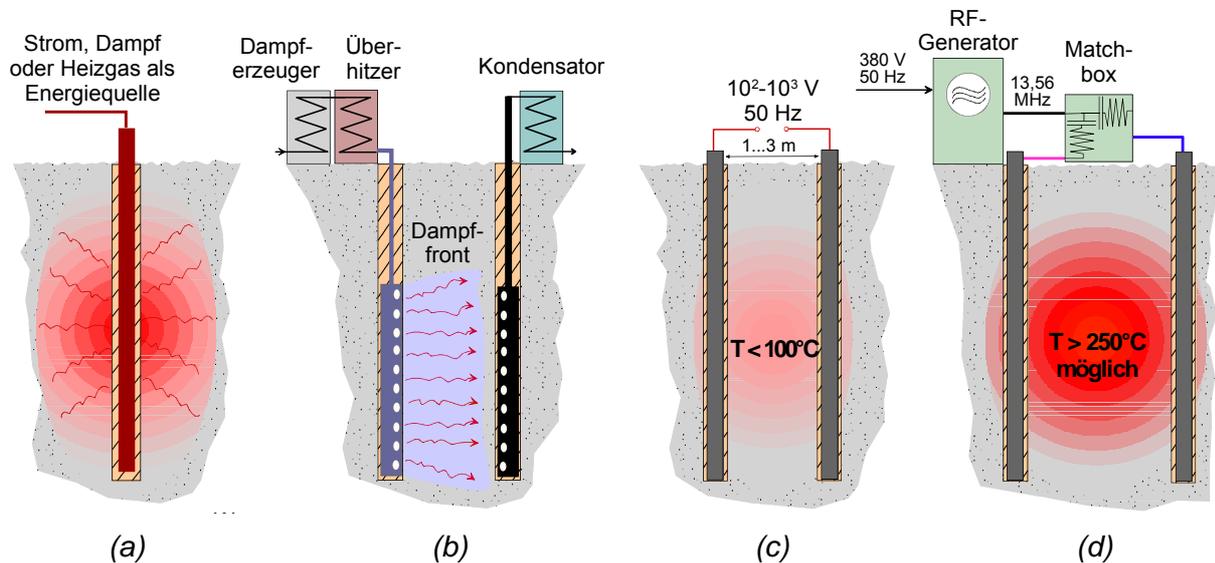


Abb. 2 Schematische Darstellung der verfügbaren Verfahren zur in-situ-Bodenerwärmung: (a) Erwärmung mittels Heizlanzen, (b) Erwärmung mit Heißluft oder Dampf, (c) ohmsche Erwärmung und (d) dielektrische Erwärmung

Die **ohmsche Erwärmung** durch den Einsatz von Gleich- oder niederfrequenter Wechselspannung^{7,16-21} ist ebenfalls praktisch auf eine Maximaltemperatur von 100°C begrenzt, da eine ausreichende Bodenfeuchte für diesen Prozess notwendig ist. Aus Kostengründen und aus arbeitsschutztechnischer Sicht stellt die Widerstandsheizung unter Nutzung von Wechselstrom der ortsüblichen Netzfrequenz (50 bzw. 60 Hz, im englischen Sprachraum als „power line frequency [PLF] heating“ bekannt) die praktikabelste Variante dar. Eine weitere Realisierungsmöglichkeit dieses physikalischen Heizprinzips stellt das so genannte „six-phase heating“ dar, bei dem die Elektroden jeweils mit einer Phasenverschiebung von 60° angesteuert werden und konventioneller Drehstrom (Kraftstrom) verwendet wird. Da im Fall der ohmschen Erwärmung der Stromfluss vorwiegend über die Wasserphase im Zwischenkornvolumen erfolgt, sind hier ebenfalls Barrieren an Oberflächen und Korngrenzen für den Wärmeleitungsprozess relevant.

Im Vergleich zu den beschriebenen Verfahren besitzt die **dielektrische Erwärmung**, zu der auch die Radiowellen-Erwärmung (Verwendung elektromagnetischer Wellen im Hochfrequenz[HF]- bzw. Radiofrequenz[RF]-Bereich) zu rechnen ist, einige entscheidende Vorteile²²⁻²⁹. Sie ist sowohl für feuchte als auch für trockene, für sandige oder bindige Böden anwendbar. Die Wärmeerzeugung erfolgt direkt im Bodenvolumen ohne Inanspruchnahme eines Hilfsmediums, weshalb Wärmetransportprozesse innerhalb des Bodens eine geringere Bedeutung besitzen.

Der Einsatz thermisch unterstützter Verfahren ist jedoch immer mit einem erhöhten Energie- und Investitionsaufwand verbunden. Der für die zu realisierende Temperaturerhöhung mindestens erforderliche Energieeintrag ist physikalisch determiniert und unabhängig von der Heizmethode zu erbringen. Letztere bestimmt die Effizienz der Umwandlung der eingesetzten Energie in Wärme, den sekundärseitigen Wirkungsgrad. Dieser liegt in der Regel zwischen 70 und 100 % und beeinflusst deshalb die Gesamtkosten nicht entscheidend.

Aus ökologischer und ökonomischer Sicht ist für elektrische Heizverfahren zu berücksichtigen, dass die eingesetzte Energie bereits „veredelt“ ist und mit einem begrenzten Wirkungsgrad von nur ca. 35 % aus Primärenergieträgern erzeugt wurde.

2.3. Theoretische Grundlagen der dielektrischen Erwärmung

2.3.1. Grundprinzip

Die dielektrische Erwärmung mit Radiowellen beruht auf demselben Grundprinzip, das auch bei Mikrowellen-Öfen angewandt wird. Dabei werden elektromagnetische Wellen in einem in der Regel kaum elektrisch leitfähigen Medium absorbiert. Vereinfachend kann dabei das Material als verlustbehaftetes Dielektrikum eines Kondensators aufgefasst werden. Durch das äußere elektrische Wechselfeld mit Frequenzen im MHz- bzw. GHz-Bereich (für Radiowellen [RW] typischerweise zwischen 5 und 50 MHz und Mikrowellen [MW] einige 100 MHz bis 30 GHz) werden im Feststoff vorhandene permanente oder induzierte elektrische Dipole umorientiert, wobei durch die Wechselwirkung mit der Umgebung Reibungsverluste entstehen, die zu einer Erwärmung im Volumen des Dielektrikums führen. Dieser Effekt ist insbesondere dann effektiv, wenn die Frequenz im Bereich des reziproken Wertes der Relaxationszeit τ (vgl. folgender Abschnitt) des Polarisationsvorganges liegt³⁰⁻³².

Neben der dielektrischen Erwärmung auf Grund der verlustbehafteten Umorientierung von Dipolen (permanente Dipole, Untergitter von Kristallen, induzierte Dipole) können in realen Systemen auch weitere Mechanismen wie ohmsche oder induktive Verluste zu einer Erwärmung führen.

Im Folgenden sollen nur einige theoretische Aspekte kurz behandelt werden, die für die vorliegende Arbeit relevant sind. Ausführlicher wurden diese z.B. in Ref. 33,34 behandelt, verschiedene Modellvorstellungen für die Beschreibung der Frequenz-, Temperatur- und Strukturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante sind beispielsweise in Ref. 35-40 enthalten.

2.3.2. Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Erwärmung – Vergleich von Radiowellen- und Mikrowellen-Erwärmung

Die verlustbehaftete Polarisation eines Mediums wird mit einer komplexen Dielektrizitätskonstante (DK)

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - i \epsilon_r'' \quad (i = \sqrt{-1}, \epsilon_r', \epsilon_r'' > 0) \quad (1)$$

beschrieben, wobei der Imaginärteil ϵ_r'' als dielektrischer Verlustfaktor bezeichnet wird. Der Verlustwinkel δ wird durch die Gleichung

$$\tan \delta = \epsilon_r'' / \epsilon_r' \quad (2)$$

definiert.

Prinzipiell ist die Wärmeleistung als dielektrische Verlustleistung der eingesetzten Frequenz proportional (Abschnitt 2.3.4.).

Die Verschiedenheit der mikroskopischen Prozesse, die zur Polarisation führen, bedingt jedoch zusätzlich, dass sich die relativen Dielektrizitätskonstanten für verschiedene Frequenzbereiche in der Regel stark unterscheiden. Dies gilt auch für den für die dielektrische Erwärmung relevanten Imaginärteil ϵ_r'' . Der dielektrische Verlust steigt sehr stark an, wenn die reziproke Frequenz in den Bereich der Relaxationszeiten der Polarisation kommt. Diese Zeiten liegen für die Orientierungspolarisation im Bereich von 10^{-11} s, für die Ionenpolarisation bei etwa 10^{-13} s (Infrarot-Bereich) und für die Elektronenpolarisation um 10^{-15} s (optischer Bereich). Bei sehr hohen Frequenzen der elektromagnetischen Strahlung (z.B. für Licht) tragen die Prozesse der Orientie-

rungs- und Ionenpolarisation beispielsweise nicht mehr zu ϵ_r bei, da die Elementardipole bzw. die Ionen im Gitter bei diesen hohen Frequenzen als starr anzusehen sind. Die Frequenzabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante soll am Beispiel von permanenten Dipolen näher erläutert werden.

Bei niedrigen Frequenzen ist die Umorientierung der Elementardipole verlustfrei möglich, die Polarisation wird durch die statische relative Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{r,stat}$ beschrieben. Ihr Imaginärteil $\epsilon_{r,stat}''$ ist nahezu Null (keine dielektrischen Verluste).

Nimmt die Frequenz zu, so folgen die Dipole zwar noch dem äußeren Feld, es tritt jedoch eine Phasenverschiebung auf und der Imaginärteil ϵ_r'' nimmt zu. Wird ein äußeres elektrisches Feld abgeschaltet, so kehren die orientierten Elementardipole nach einer gewissen Zeit in ihren Ausgangszustand, eine willkürliche Orientierung, zurück. Die entsprechende Zeitkonstante τ wird als Relaxationszeit bezeichnet, sie liegt bei Wasser in der Größenordnung von 10^{-11} s⁴¹, bei Festkörpern ist sie wesentlich größer (z.B. ca. 10^{-5} s bei Eis³⁸).

Die zeitliche Abnahme der Polarisation $P(t)$ vom Ausgangswert P_0 folgt der Gleichung

$$P(t) = P_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (3).$$

Makroskopisch ist dieser Effekt an einem Kondensator nachweisbar, der für eine sehr kurze Zeit ($t \ll \tau$) kurzgeschlossen wurde. Nach einer gewissen Zeit baut sich erneut eine Spannung auf, die auf eine Restpolarisation zurückzuführen ist und als dielektrische Nachwirkung bezeichnet wird. Der Wert für ϵ_r'' und damit die dielektrischen Verluste sind bei Frequenzen im Bereich von $1/\tau$ maximal. Für Wasser liegt dieses Optimum im GHz-Bereich, was bei Mikrowellen-Heizungen (z.B. in der Haushaltsmikrowelle) ausgenutzt wird.

Bei im Vergleich zu $1/\tau$ hohen Frequenzen ist eine feldinduzierte Umorientierung der permanenten Dipole nicht mehr möglich, die dielektrischen Eigenschaften der Substanz verändern sich entscheidend. Da die vorhandenen Elementardipole nicht mehr zur Polarisation beitragen können, sinkt die relative Dielektrizitätskonstante auf den Wert ϵ_r^∞ . Aufgrund der Tatsache, dass der dielektrischen Verluste bewirkende Mechanismus nicht mehr wirksam ist, wird der Imaginärteil von ϵ_r^∞ ebenfalls sehr klein. Im Falle des Wassers mit einem großen permanenten Dipolmoment von $6,13 \times 10^{-30}$ As m (1,84 D [Debye]^{36,41,42}) ist bei Raumtemperatur eine Abnahme der relativen Dielektrizitätskonstanten von etwa 80 (unterhalb von 10^{10} Hz) auf etwa 5,5 (oberhalb von etwa 10^{11} Hz) zu beobachten. Wasser verhält sich dann wie eine unpolare Flüssigkeit, weist im optischen Bereich praktisch keine Absorption auf und ist deshalb transparent³⁶. Liegt für ein Medium nur ein Relaxationsmechanismus mit einer charakteristischen Zeit τ vor, so kann die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Anteile durch die folgenden Formeln (Debye-Modell^{43,44}) beschrieben werden:

$$\epsilon_r'(\omega) = \epsilon_r^\infty + \frac{\epsilon_{r,stat} - \epsilon_r^\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4)$$

und

$$\epsilon_r''(\omega) = \frac{(\epsilon_{r,stat} - \epsilon_r^\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5);$$

$\tan \delta$ ergibt sich nach Gl. 2.

In Abb. 3 ist diese Frequenzabhängigkeit für Wasser dargestellt. Für die Berechnung wurden die oben angegebenen Werte und $\tau = 9,6 \times 10^{-12}$ s verwendet⁴¹. Trägt man den Imaginärteil gegen den Realteil der Dielektrizitätskonstante auf, so erhält man das Cole-Cole-Diagramm⁴⁵ (Abb. 3). Die Punkte befinden sich auf einer Kreislinie, wenn nur ein Relaxationsmechanismus (mit einer

Relaxationszeit τ) existiert. Die Bedeutung von ω und δ im Cole-Cole-Diagramm ist aus der Zeichnung zu ersehen. Liegen umgekehrt die impedanzspektroskopischen Messwerte auf einem Halbkreis wie in Abb. 3, so kann davon ausgegangen werden, dass die Näherung eines konstanten inneren elektrischen Feldes gilt und dass das System durch nur eine Relaxationszeit τ beschrieben werden kann. Die dargestellte Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften wird entscheidend von den Wechselwirkungen innerhalb des Mediums beeinflusst. Daraus resultiert in der Regel bei komplexeren Systemen ein Spektrum von Relaxationszeiten.

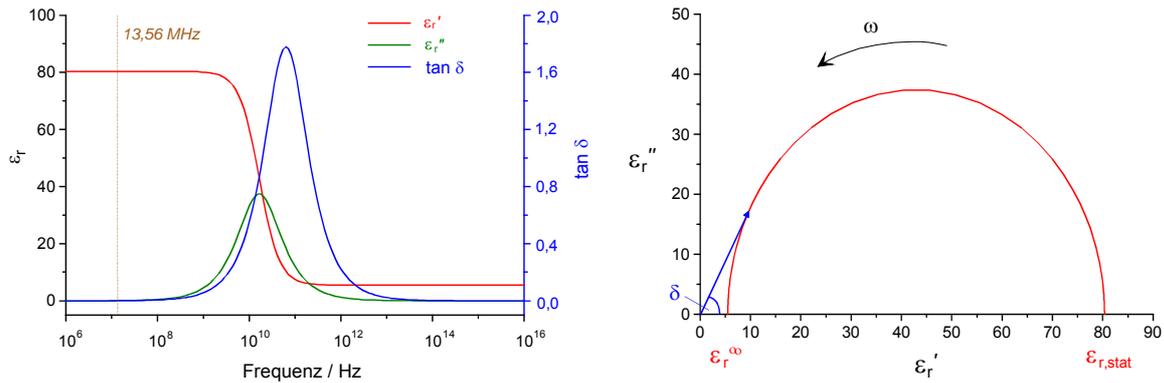


Abb. 3 Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Parameter (*links*) und Cole-Cole-Diagramm (*rechts*) von Wasser bei Raumtemperatur (Berechnung nach Daten aus Ref. 41)

Kirkwood und Fuoss haben unter der Annahme einer rechteckigen Verteilung um τ_0 mit der Breite h eine Näherungsformel für die komplexe DK entwickelt⁴²:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_r^\infty + \frac{\epsilon_{r, \text{stat}} - \epsilon_r^\infty}{1 + (i\omega \tau_0)^{1-h}} \quad (6).$$

Dieses Modell führt zu einer Darstellung im Cole-Cole-Diagramm, bei der der Kreismittelpunkt um den Betrag $\frac{1}{2} h \pi$ unter die Frequenzachse verschoben ist.

Wie Abb. 3 veranschaulicht, ist die Absorption des Wassers im Radiowellen-Bereich relativ gering, im Mikrowellen-Bereich (z.B. bei einer ISM-Frequenz von $2,45 \times 10^9$ Hz) jedoch wesentlich größer. Demzufolge erscheinen Mikrowellen für die Erwärmung von feuchten Medien prädestiniert, zumal sich durch die Äquivalenz von Umorientierungs- und Verlustvorgängen eine direkte Proportionalität zwischen absorbierter Leistung und Frequenz ergibt.

Beide Effekte führen nach

$$\lambda = \frac{1}{2\omega} \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \mu_r' \epsilon_0 \epsilon_r'}} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}\right)^2} - 1 \right]^{-1/2} \quad (7)$$

jedoch auch zu einer Verringerung der Eindringtiefe λ der elektromagnetischen Welle in das zu erwärmende Medium, was unter der meist erfüllten Bedingung

$$\epsilon_r'' \ll \epsilon_r' \quad (8)$$

zu

$$\lambda \propto 1 / \epsilon_r'' \quad (9)$$

führt.

Die geringere Eindringtiefe im Fall der Mikrowellen-Anregung führt dazu, dass die Energie zwar effizient in Wärme umgesetzt wird, die Wirkung jedoch auf den Oberflächenbereich (einige mm bis cm) beschränkt bleibt. Aus diesem Grund sind für die Behandlung größerer Volumina Radiowellen einzusetzen, um Eindringtiefen im m-Bereich zu realisieren. Die eingesetzte Wirkleistung wird demzufolge genutzt, einen größeren Bereich des Bodens mit geringerer Aufheizrate zu erwärmen. Weitere Vorteile der Radiowellen- gegenüber der Mikrowellen-Erwärmung liegen in der besseren Anpassbarkeit der Bodenimpedanz an den Generator (vgl. Abschnitt 5.2.), was zu einem wesentlich höheren sekundärseitigen Wirkungsgrad für verschiedenste Böden führt, sowie in dem Fehlen von Inhomogenitäten auf Grund von Interferenzenerscheinungen.

2.3.3. Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten

Die Temperaturabhängigkeit der relativen DK sowie ihres Imaginärteils, des dielektrischen Verlustes, hängt von dem jeweiligen Effekt ab, der für die Polarisierung verantwortlich ist.

Der Grad der Ausrichtung von permanenten elektrischen Dipolen im äußeren elektrischen Feld ist prinzipiell aus thermodynamischen Gründen temperaturabhängig, da dem ordnenden Einfluss des äußeren Feldes die thermische (Brown'sche) Molekularbewegung überlagert ist. Nimmt man an, dass der Betrag des Dipolmomentes p_{el} über den gesamten Temperaturbereich konstant ist, so ist der Grad der Orientierung neben der Dichteabhängigkeit die alleinige Ursache für die Temperaturabhängigkeit der relativen DK. Unter Berücksichtigung der statistischen Verteilung der Orientierung von permanenten elektrischen Dipolen mit der Konzentration n_{Dipol} folgt für die DK entsprechend der Theorie von Langevin^{37,42}:

$$\epsilon_r = 1 + \frac{n p_{el}^2}{\epsilon_0 E} \frac{p_{el} E}{k_B T} \frac{k_B T}{p_{el} E} \quad (10).$$

Für moderate Temperaturen (d.h. unter der Annahme $p_{el} E \ll k_B T$; elektrische Feldstärke E , Temperatur T , Boltzmann-Konstante k_B) ergibt sich daraus die Debye-Formel für ϵ_r

$$\epsilon_r = 1 + \frac{n p_{el}^2}{3 k_B T \epsilon_0} \quad (11),$$

die die Funktion $\epsilon_r(T)$ für ein System frei beweglicher Dipole (insbesondere in Gasen) gut beschreibt^{35,37}.

In Flüssigkeiten und Festkörpern ist die Temperaturabhängigkeit nach Gl. 10 und 11 für den Orientierungsterm übertragbar. Daneben weisen jedoch auch die Polarisierbarkeiten eine gewisse (in der Regel schwächere) Temperaturabhängigkeit auf. Außerdem sind die Wechselwirkungen, die das lokale Feld am Ort des Dipols beeinflussen, temperaturabhängig. Beide Effekte, die insbesondere in Festkörpern relevant sind, werden vom jeweiligen System bestimmt. Weiterhin ist natürlich zu berücksichtigen, dass die Konzentration der Elementardipole über die Dichte eine Funktion der Temperatur ist.

Die Temperatur wirkt sich außerdem über ihren Einfluss auf die Relaxationszeit, der im Allgemeinen mit einer exponentiellen Abhängigkeit nach

$$\tau = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (12)$$

beschrieben wird^{46,47}, auf die Frequenz des maximalen dielektrischen Verlustes und somit auch auf diesen Parameter bei einer festen Frequenz aus.

Diskontinuierliche Änderungen der DK können in aus Dipolen bestehenden Kristallen bei Temperaturen auftreten, die Strukturveränderungen (z.B. Phasenübergänge, Modifikationswechsel) zuzuordnen sind^{35-37,41}. Nimmt die Beweglichkeit der Elementardipole durch order-disorder-Übergänge zu, so können deutliche Erhöhungen der Dielektrizitätskonstanten auftreten. Ein solches Verhalten kann beispielsweise beim Schmelzen von Salzen, aber auch von Eis, beobachtet werden. Die Vielzahl von mikroskopischen Effekten, die die DK von Festkörpern bestimmt, bringt es mit sich, dass es kein Modell für eine geschlossene Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der DK gibt. Eine Vorausberechnung von ϵ_r als Funktion der Temperatur ist deshalb für ein komplexes System wie z.B. Boden kaum möglich. Diese Aussage trifft erst recht für dielektrische Verlustfaktoren zu, da hierbei noch die Temperaturabhängigkeit der Verlustmechanismen bei der Wechselwirkung der Elementardipole mit ihrer Umgebung zu berücksichtigen ist.

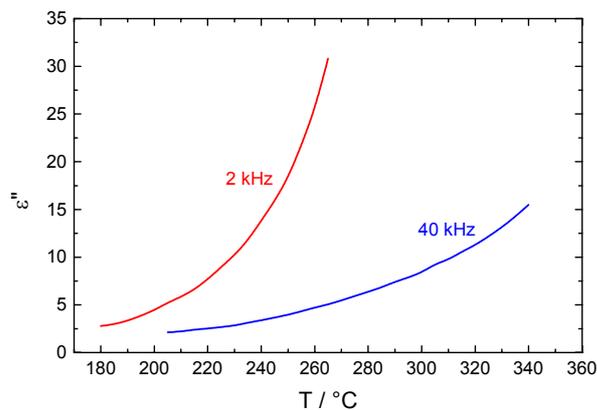


Abb. 4 Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Verluste von Quarz bei Frequenzen von 2 und 40 kHz (Berechnung auf der Basis von Daten aus Ref. 48,49)

Aus verfahrenstechnischer Sicht ist die Tatsache wichtig, dass die relative Dielektrizitätskonstante und ihr Imaginärteil, der Verlustfaktor, für Feststoffe oft mit steigender Temperatur zunehmen, was die Gefahr eines instabilen Verhaltens („thermal runaway“) mit sich bringt. Ein Beispiel, die Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors von SiO₂ (Quarz) für zwei verschiedene Frequenzen, ist in Abb. 4 dargestellt⁴⁹. Experimentell konnte bestätigt werden, dass dieses Phänomen auch für Frequenzen im Radiowellen-Bereich an Substanzen wie trockenem Sand oder Molekularsieben (Zeolithen) zu beobachten ist³³.

Eine systematische Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften der behandelten Medien war nicht Gegenstand dieser Arbeit, einzelne Messungen im Zusammenhang mit der dielektrischen Erwärmung von Böden und Zeolithen wurden jedoch durchgeführt^{33,34,50,51}.

2.3.4. Aufheizraten bei ohmscher und dielektrischer Erwärmung

Die ohmsche Erwärmung eines Materials (Masse m , Volumen $A \times d$) mit der spezifischen Leitfähigkeit σ und der spezifischen Wärmekapazität c führt bei angelegter Spannung U und resultierendem Strom I zu einer Aufheizrate

$$\frac{dT}{dt} = \frac{U I}{m c} = \frac{U^2 A \sigma}{m c d} \quad (13).$$

Im Falle von Zeolithen und ungesättigten realen Böden spielt dieser Anteil im HF-Bereich in der Regel eine untergeordnete oder keine Rolle.

Für ein Medium mit der Dichte ρ ergibt sich dann durch dielektrische Erwärmung bei Anwendung eines elektrischen Feldes E mit der Frequenz f eine Aufheizrate

$$\frac{dT}{dt} = \frac{2 \pi f \epsilon_0 \epsilon_r'' E^2}{\rho c} \quad (14).$$

Die Aufheizrate wird unter realen Bedingungen nicht nur von der lokalen elektrischen Feldstärke und der eingesetzten Frequenz, sondern auch von solchen u.U. sich ändernden Bodeneigenschaften wie Dichte, Feuchte und Zusammensetzung beeinflusst. Dies führt in vielen realen Fällen zu einer inhomogenen Erwärmung im zu behandelnden Volumen, selbst wenn durch eine parallele Plattengeometrie eine gleichmäßige Feldstärkeverteilung erreicht wird. Hervorzuheben ist, dass Bereiche mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten im Boden zu Veränderungen in der lokalen elektrischen Feldstärke führen. Dieses Phänomen wird beispielsweise im einfachen Modell einer Kugel mit abweichendem ϵ_r , die sich in einem ansonsten homogenen Dielektrikum befindet, durch die so genannte Lorentz-Näherung beschrieben⁴⁰ (vgl. Abschnitt 7.2.).

3. Stand des Wissens und der Entwicklung

3.1. Dielektrische Erwärmung von Aktivkohle

Im Fall von leitfähigen Aktivkohlen ist prinzipiell eine direkte ohmsche Erwärmung möglich, wie sie beispielsweise von Klara und Palmgren⁵², Wnuk⁵³ und Moog⁵⁴ beschrieben wurde. Allerdings kann es infolge von erhöhten Kontaktwiderständen zu einer Überhitzung im Bereich der Elektroden kommen, die in Anwesenheit von Sauerstoff in einer Entzündung der Aktivkohleschüttung resultieren kann. In der Aktivkohle induzierte elektrische Wirbelströme ermöglichen darüber hinaus die Induktionserwärmung mit kontaktlosem Leistungseintrag, wobei zwischen Korn- und Bettinduktion zu unterscheiden ist^{55,56}.

Gegenüber den genannten Erwärmungsverfahren bietet die dielektrische Erwärmung durch Radio- und Mikrowellen einige Vorteile: Sie erfolgt kontaktlos und kann unabhängig vom Trägergasstrom realisiert werden, wodurch höhere Leistungsdichten, erheblich größere Aufheizraten und kürzere Desorptionszeiten möglich sind.

Trotz der Tatsache, dass Untersuchungen die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens attestierten⁵⁷, fand es bisher keine allgemeine Verbreitung in der Praxis. Die Gründe hierfür sind vielfältig, treffen jedoch meist nur auf die bisher weitgehend angewandte Mikrowellen-Erwärmung zu, die in einer Reihe von Arbeiten als prinzipiell realisierbar beschrieben wurde⁵⁸⁻⁶⁵. Als wesentliche Faktoren sind die geringe Eindringtiefe der MW sowie die Gefahr der Selbstentzündung durch das Auftreten von lokalen Überhitzungen („hot spots“) zu nennen^{3,66}. Auf der Basis von dielektrischen Messungen an Aktivkohle wurden für eine MW-Frequenz von 2,45 GHz Eindringtiefen zwischen 3 und 24 mm berechnet⁶⁷⁻⁶⁹. Eine Beurteilung der bei der MW-Aufheizung von Aktivkohle auftretenden Probleme führte Bathen³ zu dem Schluss, dass eine Erwärmung im technischen Maßstab kaum praktikabel ist.

Das Auftreten von Funkenentladungen bei der MW-Anwendung wird teilweise als Option zur Oxidation von adsorbierten Schadstoffen in Verbindung mit ihrer Desorption gesehen. So beschrieben Jou et al.⁶² die vollständige Mineralisierung von Trichlorethylen (TCE) nach thermischer Regeneration einer im Grundwasser eingesetzten Aktivkohle. Hingegen fanden Mroczek et al.⁶³ an einer toluolbeladenen Aktivkohle keinen solchen Effekt, sondern nur eine Desorption des Schadstoffs im Temperaturbereich bis 300°C.

Ein Vorteil der dielektrischen Erwärmung mit Mikrowellen gegenüber der konventionellen Regeneration mit Heißdampf wird nach entsprechenden Untersuchungen darin gesehen, dass im Gegensatz zur letzteren Methode bei der MW-Heizung keine Verschlechterung der Adsorptionseigenschaften auftritt^{59,70}.

Der Gegenstand der eigenen Untersuchungen, eine Erwärmung von Aktivkohlen mit Radiowellen (Promotionsarbeit D. Buchenhorst⁵¹) wurde bisher in der Literatur, soweit bekannt, nur von Ioffe et al.^{71,72} prinzipiell beschrieben.

3.2. Dielektrische Erwärmung von Zeolithen

Auf Grund ihrer im Vergleich zur Aktivkohle (1 bis 10 S/m; ^{56,67,73}) sehr geringen elektrischen Niederfrequenz-Leitfähigkeiten (zwischen 10^{-11} und 10^{-4} S/m; ⁷⁴) sind Zeolithe einer direkten ohmschen oder induktiven Erwärmung nicht zugänglich.

Die Anwendung der Mikrowellen-Erwärmung im Zusammenhang mit der Zeolithsynthese wurde vielfach beschrieben und ist inzwischen etabliert. In einigen Arbeiten wird darüber hinaus über eine Verbesserung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der entsprechenden Zeo-

lithe und Katalysatoren berichtet⁷⁵⁻⁸¹. Diese Arbeiten stehen aber nicht im Zusammenhang mit der Aufgabenstellung dieser Arbeit, da keine über eine Erwärmung der Wasserphase hinausgehenden Effekte nachweisbar waren^{77,82}.

Die Vorteile der Mikrowellen-Erwärmung bei der Regeneration beladener Zeolithe wie wesentlich geringere Desorptions- bzw. Regenerationszeiten, verminderter Spülgasverbrauch und flexiblere Steuerung der Desorbatkonzentration in der Abluft wurden in einigen Arbeiten diskutiert^{1,3,83-86}. Die MW-Heizung von Zeolithen mit hoher Kationenkonzentration (d.h. niedrigen Si/Al-Verhältnissen) wie NaX, HNaY und CaA wurde bereits mehrfach beschrieben^{77,83,87-90}.

Gleichzeitig ist jedoch bekannt, dass hydrophobe Zeolithe mit einem hohen Si/Al-Verhältnis (dealuminierte Zeolithe) praktisch mikrowellentransparent sind und mit elektromagnetischer Strahlung in diesem Frequenzbereich nicht dielektrisch erwärmt werden können^{1,3,83,85,91,92}. Gerade derartige Materialien besitzen aber als Adsorbentien für organische Stoffe und Katalysatoren eine große Bedeutung. Es ist zu beachten, dass dieses Resultat für unbeladene Zeolithe zutrifft, während durch die Adsorption von polaren Substanzen (z.B. Wasser) an mikrowellentransparenten Molekularsieben durchaus eine dielektrische Erwärmung realisiert werden kann^{85,90,93}. Dabei ist bemerkenswert, dass sich durch die Wechselwirkung mit dem Adsorbens nicht nur dessen dielektrische Eigenschaften ändern können, sondern auch die Dielektrizitätskonstanten der adsorbierten Stoffe beeinflusst werden. Dies wurde beispielsweise für die Wasseradsorption an Silicagel gezeigt^{46,51,94}.

Bathen⁸³ unterscheidet aus den genannten Gründen mikrowellen-thermische Desorption (durch direkte Erwärmung der Adsorbentien auf Grund ihrer dielektrischen Verluste) und mikrowellen-selektive Desorption (durch Energieeinkopplung über polare Moleküle). Letztere wie auch die Möglichkeit einer veränderten Reaktivität von Katalysatoren unter dem Einfluss der Mikrowellen-Erwärmung werden im Abschnitt 3.4. noch genauer diskutiert.

Die Erwärmung von Zeolithen mit Radiowellen ist bisher nur unzureichend untersucht worden. Allerdings deuten impedanzspektroskopische Messungen auf signifikante dielektrische Verluste im Radiowellen-Bereich hin^{93,95-102}, so dass zu Beginn der Arbeiten^{51,103} gerade angesichts der Möglichkeit der Optimierung des Energieeintrages über ein elektronisches Anpassnetzwerk¹⁰⁴ eine Untersuchung der RW-Absorptionseigenschaften eines breiten Spektrums an Zeolithen als aussichtsreich erschien.

3.3. Dielektrische Bodenerwärmung mit Radiowellen zur Unterstützung von Bodensanierungsverfahren

Die Radiowellen-Bodenerwärmung besitzt insbesondere bei der in-situ-Anwendung eine Reihe von Vorteilen gegenüber alternativen Verfahren, deren Zahl allerdings von vornherein sehr begrenzt ist (vgl. Abschnitt 2.2.2.). Bei der Bodensanierung wurden jedoch im Gegensatz zu anderen technischen Applikationen fast ausschließlich Radiowellen eingesetzt, um größere Eindringtiefen zu erzielen und damit größere Bodenvolumina behandeln zu können. Die Mehrzahl der Publikationen beschreibt Fallstudien und beschränkt sich deshalb auf eine vorwiegend empirische Darstellung. Grundlegende Betrachtungen (wie auch Veröffentlichungen in Fachzeitschriften im Umweltbereich) sind eher selten. Im Folgenden soll ein Überblick sowohl über den methodenorientierten als auch den applikativen Bereich gegeben werden.

Im ex-situ-, on-site- und in-situ-Bereich wird dabei seit etwa zwei Jahrzehnten die HF-Bodenerwärmung unter Verwendung von Frequenzen im Radiowellen-Bereich als Alternative zu dampfgestützten Verfahren, Thermolanzen und ohmscher Erwärmung mit niederfrequenten elektrischen Feldern, teils realisiert als so genanntes „six-phase heating“, entwickelt^{7-9,24,105-107}.

Mit diesem Verfahren der dielektrischen Erwärmung können nach Literaturangaben wegen der verwendeten Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung im m-Bereich Bodenvolumina von einigen Kubikmetern (Eindringtiefen für feuchte Böden z.B. 30 m für eine Frequenz von 1 MHz und ca. 7 m für 27 MHz; ²⁶) bis zu Temperaturen von 250°C und mehr erwärmt werden. Bei diesen Angaben wird allerdings nicht der Einfluss geometrischer Faktoren auf die lokale Feldverteilung einbezogen, die beispielsweise zu einer Überhitzung im Nahbereich von Stabelektroden führen kann.

Das Verfahren der Hochfrequenz-Erwärmung wurde ursprünglich in den 1970er Jahren für die Gewinnung von Kohlenwasserstoff-Fractionen aus Ölschiefer entwickelt^{108,109}. Mitte der 1980er Jahre wurde es erstmals im Pilotmaßstab in den USA für die in-situ-Behandlung kontaminierter Böden eingesetzt^{24,110}.

Die prinzipielle Feldfähigkeit des Verfahrens wurde zuerst von einigen US-amerikanischen Arbeitsgruppen nachgewiesen¹¹¹⁻¹¹³. Zurzeit sind in Nordamerika zwei Gruppen auf diesem Gebiet tätig: die Arbeitsgruppe um Dev (Illinois Institute of Technology, Chicago, IL) sowie eine kommerziell ausgerichtete Institution um Kasevich (KAI Technologies, Woburn, MA, in Zusammenarbeit mit der University of Texas, Austin). In Europa sind gegenwärtig unseres Wissens keine wissenschaftlich oder kommerziell ausgerichteten Aktivitäten auf diesem Gebiet außerhalb des UFZ zu verzeichnen. Die Fa. Arbes Berlin stellte vor einigen Jahren ihre Wirtschaftstätigkeit ein, nachdem zuvor mehrere Feldversuche^{106,114,115} sowie einige gemeinsame Untersuchungen auf mikrobiologischem Gebiet mit der Fa. Groth & Co., Itzehoe, durchgeführt worden waren¹¹⁶.

Während bei den ersten Pilotversuchen von Dev et al. (USA) und der Fa. Arbes einfache Stabelektroden verwendet wurden^{24,106}, konzentrierten sich weitere US-amerikanische Arbeiten (KAI Technologies) auf eine spezielle, patentierte Elektrodengeometrie¹¹⁷⁻¹²², die im Wesentlichen einer Koaxialantenne entspricht. Diese Geometrie erlaubt prinzipiell ein breites Spektrum von Anwendungen. Im Rahmen einer Bodensanierung eignet sich der Aufbau für Sanierungen mit thermischer Unterstützung der Bodenluftabsaugung sowie zur wasserdampfunterstützten Desorption^{26,118,119}. So konnte im Fall eines mit Perchlorethylen belasteten Bodens die Effektivität einer Bodenluftabsaugung um den Faktor 4 vergrößert werden, wenn die Bodentemperatur durch HF-Erwärmung auf 65°C erhöht wurde¹²⁰. Beschrieben wurde ebenfalls der Einsatz dieser Antennen zur thermischen Unterstützung von Grundwassersanierungen durch Air Sparging^{27,122}. Auch zur Gewinnung von Schweröl ist die Anordnung bereits genutzt worden¹²³. Hierbei dient die Erwärmung des Bodens der Erniedrigung der Viskosität des Schweröls, so dass es effektiver gefördert werden konnte. Die Erhöhung der Mobilität des Öls im Vergleich zu Wasser führte außerdem dazu, dass auf diese Weise der Durchbruch von Grundwasser in das geförderte Produkt vermieden wurde. In einem Feldversuch über 87 Tage wurde diese Variante der HF-Erwärmung eingesetzt, um einen Bodenbereich bis zu einer Maximaltemperatur von 139°C zu erwärmen und dadurch SVOCs (n-Pentadekan wurde als Modellsubstanz analysiert) aus dem Boden zu entfernen¹²⁴.

Ein entscheidender Nachteil der Antennen-Anordnung ist die sehr inhomogene Feldverteilung um die Antenne, was besonders bei großflächigen Sanierungen zum Tragen kommt. Spezielle Antennenschaltungen und -ansteuerungen können dieses Problem nur örtlich begrenzt beheben¹¹⁸. Vorteile bietet diese Verfahrensvariante in den Fällen, in denen lokal begrenzte und schwer zugängliche Kontaminationen vorliegen. Aufgrund der Antennengeometrie eignet sich das Verfahren auch für die Sanierung unter versiegelten Flächen, wenn die Antenne in horizontalen Bohrlöchern darunter hinweg bewegt wird. Diese Option wurde in eigenen Feldversuchen getestet.

Unter Praxisbedingungen erscheinen andere Elektrodengeometrien (parallele Plattenelektroden oder Reihen von vertikal angeordneten Stabelektroden) als vorteilhafter hinsichtlich der Feldhomogenität sowie des Einbringens in den Boden (im Fall von Stabelektroden). In der Literatur beschrieben ist vielfach eine Dreireihenordnung mit „heißen“ Elektroden innen und zwei Reihen von „kalten“ Elektroden außen²⁴. Die Elektroden der Mittelreihe dienen hierbei als Erreger Elektroden, die beiden Außenreihen fungieren als Masse-Elektroden. In der Literatur werden verschiedene Varianten vorgeschlagen, um die Erwärmung des Bodens in dem zu sanierenden Bereich möglichst homogen zu gestalten^{125,126}. Beschrieben wurde auch eine Reihe horizontaler Elektroden, welche auf den Boden aufgelegt werden¹¹⁰. Es ist plausibel, dass der technische Aufwand für eine auf die Bodenoberfläche aufgelegte Elektrodenanordnung geringer ist als für tief liegende, vertikale Elektroden. Um mit einer solchen Anordnung effektive Aufheizraten zu erzielen, ist allerdings der Eintrag einer relativ hohen Leistung (10 MW) notwendig, und es werden stets die oberen Bodenschichten am stärksten erwärmt. Im Rahmen der eigenen Untersuchungen wurden sowohl Plattenelektroden als auch Stabelektroden unter Feldbedingungen getestet.

In der Regel muss die Einspeisung der HF-Energie über ein spezielles Anpassglied (Matchbox) erfolgen, das die variable Impedanz des Bodens an den Innenwiderstand des Generators anpasst. Derartige Anordnungen sind aus der Hochfrequenztechnik bekannt¹⁰⁴ und wurden auch schon in den beschriebenen Fällen genutzt^{24,26,106,110-115,127,128}. Durch die Anpassgeräte wird ein optimaler Energieeintrag in den Boden gewährleistet.

Die Absaugung der mobilisierten Schadstoffe kann über perforierte Elektroden erfolgen^{26,28,29,118,119,126}. Das hat gegenüber einer Absaugung über die Bodenoberfläche^{106,128} den Vorteil, dass die mobilisierten Schadstoffe nicht durch die darüber liegenden Bodenschichten migrieren müssen und damit Readsorptionsprozesse vermieden werden. Alternativ dazu besteht die Möglichkeit, die mobilisierten Schadstoffe durch Abscheidung an kälteren Bodenschichten zu konzentrieren. Diese Variante wird besonders für schwerflüchtige Verbindungen wie z.B. PCBs beschrieben¹²⁹. Die auf diese Weise mit Schadstoffen angereicherte Bodenschicht (z.B. der Oberflächenbereich) wird danach abgetragen und entsprechend weiter behandelt. Als unterstützende Maßnahme wird die Zudosierung von Wasserdampf diskutiert, um durch Strippeffekte den Schadstoffaustrag zu beschleunigen¹¹³. Andererseits stellt die hohe Verdampfungswärme des Wassers ein energetisches Problem dar, das entsprechend der Endtemperatur des Sanierungsverfahrens zu berücksichtigen ist. Um eine möglichst schnelle Aufheizung zu erreichen und die Energiebilanz zu verbessern, werden deshalb Meliorationsmaßnahmen empfohlen¹²⁶.

Für die Auswahl der für die Erwärmung des Bodens notwendigen HF-Leistung wurde der Wärmefluss im Boden mittels spezieller Computerprogramme simuliert^{130,131}. Dabei wurden Parameter wie die Dichte, der Wassergehalt und die dielektrischen Eigenschaften des Bodens berücksichtigt. Eine numerische Modellierung des Aufheizverhaltens des Bodens durch den Eintrag von HF-Energie bei verschiedenen Elektroden-Anordnungen wird in Ref. 132,133 dargestellt.

Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zur HF-unterstützten Bodenreinigung (Laboruntersuchungen und etwa zehn Testversuche im Feldmaßstab, vor allem auf militärischen Flächen in den USA), die in dieser Zusammenfassung nicht im Einzelnen diskutiert werden sollen, bezogen sich auf ein breites Spektrum von Schadstoffen: aliphatische KW bis C₁₈, BTEX-Aromaten, PAK, chlorierte aliphatische und aromatische KW (z.B. PCB) und Pestizide^{22,24,25,106,111,113,129}. Prinzipiell gelingt es, alle Bodenkontaminationen mit Ausnahme von Schwermetallen sowie Arsen zu entfernen bzw. über im Boden initiierte Pyrolyseprozesse unschädlich zu machen. Es existieren jedoch noch keine ausreichenden Erfahrungen darüber, in-

wieweit dies in konkreten Fällen kostengünstig realisierbar ist. Diese Aussage bezieht sich insbesondere auf die HF-unterstützte mikrobielle Sanierung, die aus energetischen Gründen in vielen Fällen gegenüber thermischen Verfahren zu favorisieren sein dürfte.

Detaillierte Kostenabschätzungen für die HF-Bodenerwärmung sind notwendigerweise stark von den jeweils vorliegenden konkreten Bedingungen abhängig. Ein Beispiel aus der Literatur bezieht sich auf eine 10 MW-Anlage¹¹⁰. Bei einer (extrem hohen) Endtemperatur zwischen 300 und 400°C wurden Kosten von 80 US-\$ pro Tonne Boden abgeschätzt. Das war im Vergleich zu einer Verbrennungsanlage zwei- bis viermal billiger.

Insgesamt ist einzuschätzen, dass die vorliegende Literatur die gegenwärtigen Bemühungen verschiedener, besonders US-amerikanischer, Forschungsgruppen dokumentiert, die Einsatzmöglichkeiten der Hochfrequenz-Methode für die Bodensanierung im Feldmaßstab zu erproben. Bei teilweise sehr unterschiedlicher Herangehensweise (Verwendung von HF-Antennen, Stabelektroden, Sanierung in einem radialen Bereich um einen Tunnel bzw. flächige Sanierung) werden dabei im Einzelfall recht überzeugende Ergebnisse hinsichtlich des jeweils erreichten Sanierungserfolges erzielt.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens für die Unterstützung der mikrobiellen Bodenreinigung wird erwähnt, ohne dass bisher jedoch ausreichend detaillierte Untersuchungen vorliegen. Experimentelle Untersuchungen mit Grundlagencharakter im Labormaßstab wurden gemeinsam von den Firmen Arbes GmbH Berlin und Groth Itzehoe durchgeführt¹¹⁶. Das angewandte HF-Feld mit einer Frequenz von 13,56 MHz hatte dabei nach einer zweistündigen Radiowellen-Erwärmung auf 35°C keine negativen Effekte auf die Zahl kultivierbarer Zellen. Bei einer Inkubation auf 55°C für 2 h war jedoch die Überlebensrate geringer als 5 %. Die mikrobielle Biomasse, die auf der Basis der Respiration quantifiziert wurde, sank jedoch unter denselben Bedingungen weniger stark um nur 40 %. Weitere Versuche zeigten, dass die MKW-Abbauraten in einem gealterten kontaminierten Testboden bei 35°C um etwa den Faktor 2,3 höher lag als bei 25°C. Dabei gab es keinen spezifischen Einfluss der elektrischen Heizmethode im Vergleich zur konventionellen Erwärmung¹¹⁶.

Der insgesamt jedoch bestehende Mangel an Erfahrungen auf dem potenziellen Einsatzfeld der mikrobiellen Bodensanierung ist wahrscheinlich damit zu begründen, dass die für diese Applikation notwendige Homogenität der Temperaturverteilung mit den entsprechenden Technologien bisher nicht erreicht wurde. Die dafür optimale Auslegung der Elektroden als Platten wird in der Literatur bisher kaum beschrieben. Im Falle der Stabelektroden sind möglicherweise spezielle Schaltungen und Anordnungen notwendig, um Temperaturgradienten auf das tolerierbare Maß zu reduzieren.

Die Radiowellen-Bodenerwärmung kann auch eingesetzt werden, um biologisch kontaminierte Böden zu hygienisieren. Diese Option ist beispielsweise für die Sanierung von mit Milzbrand-Erregern kontaminierten Flächen, die im Zusammenhang mit früherer Tätigkeit an Gerbereistandorten stehen, auf Grund fehlender Alternativen interessant¹³⁴.

Weiterhin ist festzustellen, dass die Sanierung von größeren Flächen bisher in der Literatur kaum erwähnt wird. Unlängst von der Fa. Arbes in Kooperation mit der Fa. Weber-Ingenieure GmbH in Mühlacker durchgeführte Feldversuche blieben auf Temperaturen von ca. 50°C beschränkt¹²⁸.

Eine ausführliche Darstellung eines an den Sandia National Laboratories (Albuquerque, New Mexico) durchgeführten Feldversuches findet sich in Ref. 112. Dabei wurde ein Volumen von ca. 340 m³ Boden behandelt. Das Gesamtprojekt erstreckte sich einschließlich der Voruntersuchungen über einen Zeitraum von 4 ½ Jahren. Die eigentliche Heizperiode betrug allerdings nur etwa zwei Monate. Für die Bodenerwärmung kam ein Array von drei Elektrodenreihen (Ge-

samtlänge der Anordnung ca. 15 m, mittlere Elektrodenreihe als Erreger Elektroden) zum Einsatz. In einer ersten Periode erfolgte die Bodenheizung mit Kraftstrom (PLF [power line frequency] heating) bis zu einer mittleren Temperatur von 83°C. Anschließend wurde die Aufheizung mit HF-Energie (Frequenz 6,78 MHz, 200 kW Primärleistung) bis zu einer mittleren Temperatur von 112°C fortgesetzt. Während die PLF-Erwärmung die ständige Einspeisung von Wasser zur Aufrechterhaltung einer ohmschen Leitfähigkeit des Bodens erforderte, war eine HF-Erwärmung auch nach der Austrocknung des Bodens möglich. Der erreichte relativ hohe summarische Schadstoffaustrag kann jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass am Versuchsende noch stark kontaminierte Volumenelemente im Sanierungsraum erhalten blieben. Als problematisch müssen auch das stark inhomogene Temperaturprofil und die starke Überhitzung in der Nähe der mittleren Elektrodenreihe angesehen werden. Die starken Temperaturgradienten führten zu einer Verlagerung von Schadstoffen in den Außenbereich des Sanierungsgebietes. Aus diesem Grund kam es trotz der Absaugung über die Erreger Elektroden zu einer Readsorption von Kontaminanten im Außenbereich. Ein wesentliches Resultat der mit den Versuchen verbundenen Kostenkalkulation war, dass die Energiekosten wider Erwarten nur einen relativ geringen Teil (ca. 10 %) der Gesamtkosten ausmachten. Den wesentlichen Anteil bildeten Installations-, Labor- und Personalkosten. Insgesamt wird eingeschätzt, dass die angewandte Technologie der kombinierten PLF- und HF-Bodenerwärmung mit Kosten von 170 bis 220 US-\$/m³ in bestimmten Einsatzfällen mit anderen, weniger universellen in-situ-Techniken konkurrieren kann und stets deutlich billiger als der Aushub des Bodens ist. Die Radiowellen-Bodenerwärmung eröffnet somit eine Reihe von Optionen zur Unterstützung von Bodenreinigungsverfahren, die bisher allerdings nur vereinzelt auf vorwiegend empirischer Basis getestet wurden.

3.4. Selektive dielektrische Erwärmung

3.4.1. Abgrenzung gegenüber einer lokalen Überhitzung

Die dielektrische Erwärmung mit Radio- und Mikrowellen eröffnet prinzipiell die Möglichkeit, bei unterschiedlichen Prozessen, besonders im Bereich der Katalyse, die unterschiedliche spezifische Energieabsorption auf mikroskopischer (Moleküle, geträgerte Metallcluster) und makroskopischer Ebene (Partikel und Komponenten in Festbetten) auszunutzen¹³⁵⁻¹³⁷. Temperatureffekte, die nur auf unterschiedliche lokale elektrische Feldstärken zurückzuführen sind („hot spots“), sollen hier nicht diskutiert werden¹³⁸. Für die Zeoliththermierung besitzen derartige lokale Überhitzungen (ggf. in Zusammenhang mit anderen Effekten, die im Rahmen dieser Arbeit beschrieben werden) allerdings eine große verfahrenstechnische Relevanz, da wegen des mit der Temperatur zunehmenden dielektrischen Verlustes die Gefahr eines instabilen Verhaltens („thermal runaway“) besteht¹³⁹⁻¹⁴¹. Eine interessante Option ist die Nutzung des Energieeintrages mittels Radiowellen zur gezielten Initiierung von Entladungsprozessen, die für chemische Reaktionen, beispielsweise Oxidationsprozesse zum Schadstoffabbau, genutzt werden können. Zur Kombination solcher Entladungen, die auch als nicht-thermisches Plasma (NTP) bezeichnet werden, mit katalytischen Prozessen wurden umfangreiche eigene Untersuchungen durchgeführt¹⁴²⁻¹⁴⁶, deren Beschreibung jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit sein kann.

3.4.2. Selektive Desorption polarer Moleküle

Für die mikrowellen-selektive Desorption von polaren Molekülen, die an einer unpolaren, im Idealfall mikrowellentransparenten, Matrix adsorbiert sind, wurde von Bathen^{3,83} eine höhere energetische Effizienz als bei vergleichbaren konventionellen Verfahren postuliert.

Allerdings ist zu berücksichtigen, dass bei diesem Prozess eine Readsorption am Adsorbens wahrscheinlich ist und dass durch Wärmetransport im Festbett und die Freisetzung der Adsorptionswärme bei der erneuten Adsorption ein Temperatenausgleich stattfindet. Ein derartiger Effekt wird von Ohgushi für die Wasseradsorption am Zeolith 5A beschrieben⁹⁰.

Hinsichtlich ihres Anwendungspotenzials ist jedoch die Möglichkeit interessanter, die Desorption unterschiedlich polarer Adsorbate durch die Anwendung der dielektrischen Erwärmung gezielt zu beeinflussen^{83,147-149}. Somit wäre eine Veränderung der Selektivität heterogen katalysierter Reaktionen denkbar.

Turner et al.¹⁵⁰ beschreiben die bevorzugte Desorption des polaren Moleküls Methanol gegenüber dem unpolaren Cyclohexan aus einem dealuminierten Y-Zeolith nach Mikrowellen-Erwärmung. Ähnlich Experimente mit demselben Resultat führten Alonso Lopez et al.¹⁵¹ am NaY-Zeolith durch. In beiden Fällen wurden jedoch keine Vergleichsversuche mit konventioneller Erwärmung realisiert. Im Gegensatz zu den beiden genannten Arbeiten fanden Benchanaa et al.¹⁵² keinen spezifischen Mikrowellen-Einfluss auf die Desorption von Molekülen mit unterschiedlicher Polarität. Insgesamt muss eingeschätzt werden, dass ein eindeutiger experimenteller Nachweis einer bevorzugten Desorption polarer Adsorbate bei der dielektrischen Erwärmung bisher noch nicht erfolgt ist.

3.4.3. Selektive Erwärmung von geträgerten Clustern

Die selektive Erwärmung von geträgerten katalytisch aktiven Komponenten (z.B. Metall- oder Metalloxydcluster) eröffnet prinzipiell die Möglichkeit, die Reaktions- und Sorptionseigenschaften von Katalysator und Träger in gewissen Grenzen unabhängig voneinander hinsichtlich der Temperatur zu optimieren. Ein Beispiel wäre auch die Realisierung von bifunktionaler Katalyse auf unterschiedlichen Temperaturniveaus, was mittels konventioneller Erwärmung nicht möglich ist. Die in der Literatur zu diesem Effekt bisher publizierten Arbeiten sind allerdings widersprüchlich und meist fehlen die entsprechenden Referenzuntersuchungen mit klassischer Erwärmung. Darüber hinaus sind die betrachteten Reaktionen oft zu komplex, um die einzelnen Einflüsse differenzieren zu können. Ein weiteres Problem stellt die Temperaturmessung dar, die mit etablierten Methoden bisher nicht eine Temperaturbestimmung für einzelne Festbettkomponenten ermöglicht. Hier bietet prinzipiell die Raman-Spektroskopie (Auswertung des Verhältnisses von Anti-Stokes- und Stokes-Banden^{153,154}) einen Ansatzpunkt, der allerdings bisher noch nicht realisiert wurde.

Chemat et al.¹⁵⁵ fanden für Veresterungsreaktionen an einem auf Montmorillonit geträgerten $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Katalysator bei Mikrowellen-Erwärmung um den Faktor 1,5 bis 2,5 höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als bei konventioneller Erwärmung des Reaktionsgemisches und postulierten darauf basierend eine um 9 bis 18 K höhere Clustertemperatur. Ein analoger Effekt (Faktor 3,5) wurde bei der Verseifung von Kokosnussöl unter Verwendung von NaOH-Pellets mit einem Durchmesser von ca. 0,5 mm gefunden¹⁵⁶.

Ein höherer Umsatz wurde für die Mikrowellen-Erwärmung auch bei der Oxidation von Toluol¹⁵⁷ und Xylol¹⁵⁸ an $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ - bzw. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren nachgewiesen. Die Autoren schlossen aus den Resultaten der katalytischen Tests auf eine Temperatur der V_2O_5 -Cluster (Durchmesser ca. 0,5 nm), die gegenüber der Matrix um 90 bis 100 K erhöht war. In den gleichen Arbeiten wurde auch ein erheblicher positiver Einfluss der Mikrowellen-Anwendung auf die Präparation der Katalysatoren festgestellt (schnellere Herstellung, bessere Homogenität der Cluster). Problematisch erscheint allerdings die Temperaturmessung, die mit herkömmlichen Quecksilberthermometern durchgeführt wurde.

Zhang et al. untersuchten die selektive Erwärmung von MoS₂-Katalysatorclustern mittels der SO₂-Reduktion mit Methan¹⁵⁹ sowie die H₂S-Zersetzung¹⁶⁰. Anhand des Umsatzes wurde geschlossen, dass die MoS₂-Cluster eine um ca. 200 K erhöhte Temperatur im Vergleich zur Matrix γ -Al₂O₃ besitzen müssten. Allerdings ergab eine theoretische Abschätzung mit Hilfe eines von Perry et al.¹⁶¹ entwickelten Modells eine zu erwartende Temperaturdifferenz von nur 8×10^{-4} K, wobei der Modellansatz (einfacher Wärmetransport durch eine Grenzfläche mit einer Vielzahl von schwer quantifizierbaren Parametern) und die darauf basierende Berechnung allerdings kritisch zu hinterfragen sind.

Die wenigen experimentellen Resultate, die eine selektive Erwärmung von katalytisch aktiven Festbettkomponenten postulieren, ermöglichen bisher keine eindeutige Beantwortung der Frage, inwieweit die Selektivität der dielektrischen Erwärmung tatsächlich die Ursache für die gemessenen Effekte ist. Die Unschärfe der Diskussion in der Literatur kann am Beispiel von homogen katalysierten Reaktionen unter dem Einfluss der Mikrowellen-Erwärmung verdeutlicht werden. Zum Teil drastische Unterschiede werden oft durch inhomogene Temperaturverteilungen oder schnelle Aufheizvorgänge erklärt und (im Unterschied zu der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Klassifizierung) als Mikrowellen-selektive Prozesse bezeichnet¹⁶².

Eine ausführliche Diskussion von Abschätzungen zu mittels Mikrowellen-Erwärmung zu etablierenden Temperaturgradienten ist in Ref. 51 enthalten. Da jedoch die diesen Berechnungen zugrunde liegenden Annahmen kaum verifizierbar sind, wurde der Schwerpunkt im Rahmen dieser Arbeit auf die experimentelle Untersuchung des Effektes unter definierten Randbedingungen gelegt. Die entsprechenden Modellprozesse

- temperaturprogrammierte Desorption polarer und unpolarer Substanzen,
- temperaturprogrammierte Desorption von Metallclustern und vom Trägermaterial und
- temperaturprogrammierte Desorption von unterschiedlichen Festbettpartikeln (Schüttbettkomponenten)

erlaubten die Variation von Druck, Temperaturbereich und geometrischen Bedingungen und somit den Nachweis von Temperaturunterschieden sowohl auf makroskopischer als auch auf mikroskopischer Skala⁵¹.

4. Verwendete Mess- und Analysetechnik

Da in der vorliegenden Arbeit eine Vielzahl von experimentellen Untersuchungen an sehr unterschiedlichen Systemen (Böden, Modellböden, Bodenfraktionen, Aktivkohlen, Zeolithe, Aluminiumoxid) im Labor-, Technikums- und Feldmaßstab zusammengefasst wird, ist es nicht möglich, alle verwendeten Mess- und Analysenmethoden im Detail darzustellen. Etablierte Charakterisierungsmethoden wie Gaschromatographie (GC), GC in Kombination mit der Massenspektrometrie (GC-MS), Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC), Infrarot- (IR-), UV/Vis- und NMR-Spektroskopie, Konzentrationsbestimmungen mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID), photometrische Bestimmungsverfahren für ausgewählte Verbindungen (z.B. Phenol), thermogravimetrische Verfahren (ggf. in Verbindung mit MS), Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie (DSC), elektrische Widerstandsmessungen (z.B. mittels Wheatstone-Brückenschaltung) einschließlich der Impedanzspektroskopie, konventionelle Methoden zur Temperatur-, Druck-, Feuchte- und Dichtemessung sowie Probenahme- und Extraktionsverfahren werden deshalb nicht im Detail unter Angabe der jeweils gewählten Parameter bzw. Prozeduren diskutiert. Weitergehende Angaben zu den Methoden sind in einigen Publikationen^{33,34,51,163-165}, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit entstanden, sowie in weiteren zitierten Arbeiten enthalten. Wesentliche angewandte Techniken sowie für bestimmte Untersuchungen eingesetzte spezielle Verfahren sollen im Folgenden zusammengefasst werden.

4.1. Verfahren zur Charakterisierung realer Böden

Die genaue Analyse des Bodens (Aufbau, Bestandteile, Struktur) war nicht Schwerpunkt im Rahmen dieser Arbeit, da das entwickelte Radiowellen-Verfahren problemlos durch die Wahl der Abstimmungsparameter an praktisch alle Bodenarten angepasst werden konnte.

Eine Charakterisierung der eingesetzten Böden erfolgte in der Regel hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes, welcher (abzüglich des Karbonatanteils) etwa der Hälfte des Anteils der organischen Bodenmatrix entspricht, und des Aschegehaltes, der sich im Verbrennungsrückstand repräsentiert. Die entsprechenden Untersuchungen erfolgten durch Aufheizen der Proben bis 900°C im Trägergasstrom (meist Luft, z.T. auch reiner Stickstoff), anschließende Totaloxidation in einem CuO-Ofen bei 750°C bis 800°C und Bestimmung der CO₂-Konzentration im Abluftstrom (nicht-dispersive IR-Messung [NDIR]) mit einem Kohlenstoffanalysator C-MAT 5500 (Fa. Ströhlein, Karst). Für genauere Analysen und zur Differenzierung einzelner Kohlenstoffkomponenten wurde alternativ eine temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) mit definierter Aufheizrate (meist 20 K min⁻¹) durchgeführt.

Die Korngrößenverteilungen wurden, falls benötigt, mittels konventioneller Siebanalyse ermittelt. Die Dichtebestimmung sowie die Ermittlung des Einflusses verschiedener Verdichtungsregimes auf diesen Parameter erfolgten durch einfache Massen- und Volumenbestimmungen.

Für die meisten Bodenproben wurde eine einfache gravimetrische Analyse zur Bestimmung des Wassergehaltes eingesetzt. Hierzu wurde die Probe für mindestens 4 h bei 105°C getrocknet und die Massenabnahme ermittelt. Zum Teil wurde für diese Prozedur ein kommerzieller Halogen-trockner HG 53 (Fa. Mettler-Toledo, Gießen) verwendet. Zur in-situ-Bestimmung der (volumetrischen) Bodenfeuchte wurde an den Feldstandorten ein auf der Time-Domain-Reflektometrie (TDR; vgl. Ref. 166-169) basierendes Messgerät TRIME der Fa. IMKO, Berlin, eingesetzt.

Die Azidität des Bodens, die durch eine Vielzahl von inneren und äußeren Faktoren wie Zusammensetzung, biologische Aktivität, Wassergehalt, Nutzung, Niederschlag sowie Nährstoff-

eintrag beeinflusst wird, besitzt besonders für den mikrobiellen Schadstoffabbau eine erhebliche Bedeutung. In der Sanierungspraxis haben sich verschiedene normierte Bestimmungsverfahren etabliert, die der Komplexität der zu pH-Wert-Änderungen führenden Prozesse im Boden Rechnung tragen (vgl. Ref. 170,171). Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Boden-pH-Wert (die so genannte aktuelle Azidität) in einer Aufschlämmung des Materials in destilliertem Wasser (Volumenverhältnis 1 : 2,5) nach Filtration bestimmt. Für die entsprechenden Messungen kam eine pH-Einstabmesskette SenTix 97T in Verbindung mit einem pH-Meter 538 der Fa. WTW, Weilheim, zum Einsatz.

4.2. Schadstoffanalytik

4.2.1. Schadstoffbestimmung in Böden

Für die Analyse der Schadstoffe in kontaminierten Realböden (vor allem an den Feldstandorten Hirschfeld und Leipzig) wurden zum Teil standardisierte Verfahren (gemäß ISO TR 11465, DIN ISO 10301 und DIN ISO 13877), zum Teil jedoch auch den Problemstellungen angepasste spezielle Methoden verwendet. In einigen Fällen (beim Feldversuch Hirschfeld) lagen Analysen eines zertifizierten Labors (Umweltanalytik Dr. Rietzler & Kunze, Freiberg) vor. Grundlegende Probleme der Schadstoffanalytik in kontaminierten Originalböden sind einerseits die Tatsache, dass die Alterung der Proben zu einer Veränderung der Bindung von Schadstoffen im Boden und damit zu einer geänderten Extrahierbarkeit führt, sowie andererseits die Abhängigkeit der Größe und Reproduzierbarkeit der Wiederfindungsrate von der Flüchtigkeit der Schadstoffe und der Extraktionsmethode³⁴. Aus den genannten Gründen wurden für die Untersuchung des Sanierungsverlaufes reproduzierbare Verfahren entwickelt und angewandt, was jedoch nicht die Unsicherheit der Konzentrationsbestimmung für mittel- und schwerflüchtige Verbindungen auf Grund einer niedrigen Wiederfindungsrate ausräumen kann. Mit den verwendeten Techniken, die hier kurz dargestellt werden und detailliert in Ref. 34 aufgeführt sind, konnte jedoch eine für die zu treffenden Aussagen ausreichend zuverlässige Bodenanalytik realisiert werden.

Am Feldstandort **Leipzig** lagen vor allem leichtflüchtige BTEX-Aromaten (vorwiegend Xylene und Ethylbenzen) im Boden vor. Die entsprechenden Bodenproben (5 g) wurden mit Reinstwasser (10 g) versetzt, die verschlossenen Gefäße auf 70°C temperiert und die Schadstoffkonzentrationen mittels Headspace-GC-FID-Analyse (HP 5890 der Fa. Hewlett-Packard) bestimmt. Diese Methode ist geeignet, die Konzentrationen der sorbierten BTEX-Aromaten näherungsweise zu ermitteln. Sie implizierte allerdings die Annahme, dass während der Temperierung im Headspace-Gefäß eine Gleichgewichtseinstellung sowohl zwischen Boden und Standard als auch zwischen Boden und Flüssigphase erfolgt. Ist dies nicht der Fall, so werden nur die verfügbaren, reversibel gebundenen Anteile quantifiziert. Zur Analyse der mittel- und schwerflüchtigen Schadstoffe wurden die Proben (mit Na₂SO₄ zur Trocknung verrieben) einer Mikrowellen-Extraktion (MLS 1200 Mega der Fa. MLS, Leutkirch) mit CH₂Cl₂ bei 200°C und einem Druck von 2 MPa unterzogen und nach nochmaliger Trocknung mittels GC-FID unter Verwendung eines externen Standards analysiert. Die Verfahren und die verwendeten Parameter sind in Ref. 34 genauer beschrieben.

Während des Dauerversuches zur Reinigung eines besonders mit Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW), Phenolen und polyzyklischen Aromaten (PAKs) kontaminierten Originalbodens in der Versuchsanlage **Hirschfeld** wurden kontinuierlich aus verschiedenen Bereichen der Bodenmieten Proben zur Analyse entnommen. Die anfangs außerordentlich alkalischen Bodenproben (pH-Wert 11,6) wurden definiert befeuchtet und für 1 h bei 60°C im Ultraschallbad einer Extraktion mit einem Gemisch aus CH₂Cl₂, n-C₆H₁₄ und 85 %iger H₃PO₄ (Volumenverhältnis 20 : 20 : 1)

unterzogen. Die erhaltenen Rohextrakte wiesen, abhängig von der jeweiligen Probe, eine hell- bis dunkelbraune Färbung auf. Selbst bei relativ dunklen Extrakten brachte eine Wiederholung der Extraktion mit frischem Extraktionsmittel keine erneute (signifikante) Farbänderung. Dies lässt darauf schließen, dass sich die einzelnen Bodenproben hinsichtlich des Vorhandenseins makromolekularer, extrahierbarer Komponenten unterschieden, die Extraktionsprozedur selbst jedoch in Bezug auf die erreichbaren Verbindungen vollständig war. Die erhaltenen Extrakte wurden anschließend über Silicagel gereinigt und mit einem Dichlormethan/Hexan-Lösungsmittelgemisch eluiert. Zur Quantifizierung wurden dem Extraktionsmittel repräsentative deuterierte Standards zugesetzt. Die erhaltenen Filtrate wurden (wie in Ref. 34 ausführlich beschrieben) mittels GC-MS (GC-17A/QP 5000 der Fa. Shimadzu) hinsichtlich bestimmter Stoffgruppen (n-Alkane, iso-Alkane, Alkene, Phenole, PAK mit drei oder mehr aromatischen Ringen, Alkylnaphthaline) anhand der typischen Ionenspuren (m/z) analysiert. Die Wiederfindungsraten der deuterierten Standards bildeten dabei die Grundlage für die Kalibrierung insbesondere der mittel- und schwerflüchtigen Kontaminanten ($> C_{20}$), die jedoch auf Grund einer vorhandenen schwer reproduzierbaren Trennwirkung der zur Reinigung verwendeten Silicagel-Säule mit einer gewissen Unsicherheit belastet waren. Für die Auswertung von **Labor- und Technikumsversuchen** wurden analoge Prozeduren verwendet, die in Ref. 33 genauer beschrieben werden.

4.2.2. Schadstoffbestimmung im Grund- und Schichtenwasser

Die Analyse von Schadstoffen in wässriger Phase war am Versuchsstandort **Leipzig** relevant, wo im Sanierungsbereich temporär Schichtenwasser anzutreffen war. Das Schadstoffspektrum von BTEX-Aromaten entsprach dem im Boden anzutreffenden, wobei ebenfalls Xylene und Ethylbenzenen als Hauptkontaminanten ermittelt wurden.

Die Wasserproben wurden in Anlehnung an die DIN 348407 mittels GC-FID-Analyse der Headspace-Phase an einem HP 5890 der Fa. Hewlett-Packard charakterisiert, wobei die Gleichgewichtseinstellung bei 70°C erfolgte. Die Konzentrationsbestimmung wurde unter Verwendung von externen Standards durchgeführt. In der Regel basieren die Messwerte auf einer Doppelbestimmung für jede Probe³⁴.

4.2.3. Schadstoffbestimmung in der Bodenluft

Die Bestimmung von Schadstoffen in der Bodenluft spielt insbesondere bei der thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung eine Rolle, da die emittierte Konzentration die Effektivität des Reinigungsverfahrens repräsentiert. Auch bei anderen Sanierungsmethoden wie dem mikrobiellen Schadstoffabbau oder der reaktiven Festlegung ist dieser Austragsweg relevant, zumindest, um die Notwendigkeit von Nachreinigungsmaßnahmen zur Einhaltung der Abluft-Grenzwerte einzuschätzen. Zur Quantifizierung des durch die organischen Kontaminanten repräsentierten summarischen Kohlenstoffgehaltes wurden vier unterschiedliche Verfahren angewandt:

- die Messung mit einem transportablen FID (Thermo-FID PT von Fisher-Rosemount, Wessling, eingesetzt bei allen Feldversuchen),
- die infrarotspektroskopische Messung der Kohlenwasserstoff-C-H-Bande (mittels Gasanalytoren mit optischer Bank V130 der Fa. Saxon Junkalor, Dessau, und Gasmessgeräten Multor 610 der Fa. Maihak, Hamburg),
- die Messung von reduzierenden Gasen mit kommerziellen Metall-Halbleiter-Sensoren, die eine Leitfähigkeitsänderung infolge der Reaktion von organischen Verbindungen mit chemisorbiertem Sauerstoff detektieren (GMA 81 der Fa. GfG mbH, Dortmund, Pd/SnO₂-basierter Gassensor, Einsatz am Feldstandort Leipzig) sowie

- eine CO₂-Bestimmung (NDIR-Analyse mit denselben Geräten) nach Totaloxidation (Durchleiten des Gasstromes durch einen auf 750°C bis 850°C temperierten CuO-Ofen) und Korrektur mit den unabhängig bestimmten CO- und CO₂-Konzentrationen.

All diese Methoden sind zur on-line-Charakterisierung von für die Sanierung relevanten Prozessen geeignet. Allerdings erlauben die ersten drei Varianten wegen der zugrunde liegenden Messprinzipien weder eine Bestimmung des C-Gehaltes als Absolutwert noch die Messung von Einzelkomponenten. In der Regel werden die Messgeräte deshalb hinsichtlich typischer Einzelsubstanzen (z.B. Propan oder Hexan) kalibriert. Die Messung auf der Basis der Totaloxidation erlaubt ebenfalls keine Diskriminierung von Komponenten, kann jedoch beispielsweise mit einer Aktivkohlepatrone kombiniert werden, um adsorbierbare Kohlenwasserstoffe separat quantifizieren zu können.

Eine genauere Charakterisierung der Abluftproben hinsichtlich der Einzelkomponenten wurde durch GC-MS-Laboranalysen realisiert, wobei entweder die Gasproben direkt oder nach Adsorption an Aktivkohleröhrchen³⁴ und nachfolgender Thermodesorption oder Extraktion vermessen wurden. Die Prozeduren, die sich für die einzelnen Versuche insbesondere infolge des unterschiedlichen Siedepunktsbereiches der Kontaminanten unterschieden, sind in Ref. 33,34 genauer beschrieben. Für die Untersuchungen wurden mehrere GC-MS-Systeme (QP 1100, QP 5000 und QP 2010 der Fa. Shimadzu, Duisburg) mit unterschiedlicher Ausstattung (meist jedoch mit FID und Quadrupol-MS) verwendet.

4.3. Bestimmung der Bodenatmung

Bei mikrobiologischen Vorgängen ermöglicht die Quantifizierung der Bodenatmung eine Aussage über die mikrobielle Aktivität und lässt Rückschlüsse auf den Schadstoffabbau zu. Im Rahmen der Darstellung des Dauerversuches in der VA Hirschfeld wird die Vorgehensweise zur Ermittlung der Respiration nochmals genauer beleuchtet.

Die Bodenatmung wird auf der Basis der gemessenen Kohlendioxid-Emission und der Sauerstoff-Zehrung unter Berücksichtigung des Volumenstromes und der erfassten Bodenmenge ermittelt. Für die Messung der CO₂-Konzentration in der abgesaugten Bodenluft standen die bereits im vorangegangenen Abschnitt angegebenen Gasanalysatoren von Saxon Junkalor und Maihak zur Verfügung. Mit ihnen konnte ein Konzentrationsbereich bis zu 10 Vol.-% erfasst werden, wobei für geringe Konzentrationen separate Messbereiche zur Verfügung standen. Die Sauerstoffkonzentration wurde mit Hilfe von Gasmessgeräten Multor 610 (Maihak) auf der Basis eines paramagnetischen Messprinzip mit einer Genauigkeit von ca. 0,01 Vol.-% bestimmt.

4.4. Optische Temperaturmessung

Optische Temperaturmessverfahren müssen überall dort eingesetzt werden, wo klassische, elektrisch basierte Messverfahren (Thermoelemente, Widerstandsthermometer) versagen, stark fehlerbehaftet sind oder den zu charakterisierenden Prozess erheblich beeinflussen¹⁷². Anwendungsgebiete sind beispielsweise Messungen in starken elektrischen, magnetischen und elektromagnetischen Feldern (bei Radio- und Mikrowellen-Anwendungen, in NMR-Tomographen, an Leistungstransformatoren), in explosionsgefährdeter Umgebung oder beim Vorhandensein aggressiver Medien.

Das bei den Untersuchungen hauptsächlich eingesetzte optische Messverfahren beruht auf der optischen Detektion der Bandlücke von GaAs, deren Größe definiert von der Temperatur abhängt¹⁷³⁻¹⁷⁵. Die Temperatursensoren bestehen aus meist 10 m langen Glasfasern (optional auch

länger), an deren Spitze die Sensorkristalle befestigt sind. Die Sensorspitzen werden mit Hilfe von Führungsschläuchen (Teflon) mit einer Genauigkeit von wenigen Millimetern im zu untersuchenden Volumen positioniert. Um aus den lokalen Temperaturmessungen ein Temperaturprofil über den gesamten zu erwärmenden Bereich zu erhalten, wurden mit Hilfe des Programms Origin[®] (OriginLab) interpolierte Matrizen berechnet. Neben den anfangs ausschließlich eingesetzten Geräten der Fa. Nortech Fibronic, Quebec/Kanada, wurden später optische FoTemp-Thermometer eingesetzt, die gemeinsam mit der Fa. OPTOcon, Dresden, entwickelt wurden^{176,177}. Die Messgenauigkeit beider Geräte war mit ca. 0,3 K vergleichbar, die Zuverlässigkeit der FoTemp-Geräte war jedoch deutlich höher. Allerdings war der Messbereich mit 250°C im Vergleich zu den Nortech-Geräten etwas kleiner. Der Aufbau der FoTemp-Geräte sowie Anwendungsbeispiele aus verschiedenen Bereichen sind in Ref. 177 beschrieben.

Für optische Temperaturmessungen entlang von ausgedehnten Gebilden, z.B. dem Verlauf einer Koaxialantenne folgend, wurde ein anderes Verfahren, das auf der Temperaturabhängigkeit der Raman-Streuung (Verhältnis von Anti-Stokes- und Stokes-Banden, siehe Ref. 154 und eigene Patente, die auf demselben Wirkprinzip basieren^{178,179}) beruht, eingesetzt. Die Ermittlung der lokalen Temperaturen entlang eines ausgelegten Kabels wird erreicht, indem der zeitliche Verlauf des optischen Rückstreusignals (bezogen auf den Zeitpunkt des eingestrahnten Laserpulses) bestimmt wird (Optical Time Domain Reflectometry – ODTR). Im Fall des eingesetzten Messsystems DTS-80 der Fa. GESO, Jena, mit einer Ortsauflösung von ca. 0,5 m werden als Streumedium die entlang der zu messenden Strecke verlegte Quarzfaser selbst und als Lichtquelle ein Nd-YAG-Halbleiterlaser (Anregungswellenlänge 1064 nm) verwendet.

4.5. Impedanzspektroskopische Messungen

Die frequenzabhängige Messung des komplexen Widerstandes, der Impedanz Z , erlaubt Aussagen zur Charakterisierung sowohl von behandelten Substanzen als auch von Versuchsaufbauten (Zuleitungen, Elektrodensystemen usw.). Durch sie konnten Rückschlüsse auf die Möglichkeiten zur elektronischen Anpassung (Wahl der Matchboxparameter und Einsatz zusätzlicher, vorzugsweise kapazitiver und induktiver Bauelemente) gewonnen werden, was besonders im Feld-einsatz auf der Grundlage empirischer Methoden und einfacher Modellrechnungen³⁴ die Minimierung der rücklaufenden HF-Leistung ermöglichte.

In vielen Fällen (RW-Erwärmung von Aktivkohlen und realen Böden) wurde die Impedanzspektroskopie genutzt, um näherungsweise die Erwärmbarkeit mit Radiowellen zu beurteilen. Gegenstand der Arbeit war es nicht, die dielektrischen Eigenschaften von Böden, insbesondere auch unter dem Aspekt der Feuchte, detailliert zu bestimmen. Untersucht wurde mit dieser Methode der Einfluss bestimmter geometrischer Anordnungen (z.B. von feuchten Bereichen in einer trockenen Umgebung) auf die sich einstellenden lokalen Temperaturverteilungen.

Im Vergleich zu der eher empirischen Herangehensweise bei der Charakterisierung des sehr komplexen Systems Boden wurden die Zeolithe als technisch außerordentlich relevante Adsorbentien und Katalysatoren mittels impedanzspektroskopischen Methoden näher untersucht. Hintergrund dieser Arbeiten war die Intention, die für den Bereich der Mikrowellen postulierte und experimentell verifizierte Tatsache, dass besonders trockene und hydrophobe Zeolithe (mit hohem Si/Al-Verhältnis) transparent und somit einer dielektrischen Erwärmung nicht zugänglich sind, für Radiowellen zu widerlegen. Im Gegensatz zu den in der Literatur^{95,99,100,102,180-182} beschriebenen Untersuchungen waren jedoch die eigenen Messungen stärker an der Applikation der RW-Erwärmung unter verschiedenen Randbedingungen (Feuchte, Zeolithstruktur, Kationenart und -gehalt) orientiert. Zur genaueren Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften der

Zeolithe (beide Anteile der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r' und ϵ_r'' , Phasenwinkel δ) wurden die Messungen in der Nähe des Resonanzpunktes durchgeführt, indem die peripheren Bauelemente (Zuleitungen usw.) optimal angepasst wurden. Die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften des zu untersuchenden Stoffes in einem meist verwendeten Plattenkondensator wird in Ref. 51 näher beschrieben. In den meisten Fällen kann die zu erwärmende Last (Material im Elektrodensystem) in guter Näherung als Parallelschaltung von ohmschem und idealem kapazitiven Widerstand beschrieben werden.

Für die beschriebenen Messungen wurde ein Impedanzanalysator HP 4285A der Fa. Hewlett-Packard mit einem Messbereich von 75 kHz bis 30 MHz eingesetzt¹⁸³. In der Regel erfolgte die Messung für 120 Frequenzen in äquidistanten logarithmischen Intervallen.

5. Aufbau der Versuchsanordnungen

5.1. Prinzipieller Aufbau und wesentliche Komponenten

Die Komponenten einer Anlage zur dielektrischen Erwärmung mit Radiowellen sollen in Abb. 5 exemplarisch für die Bodenreinigung veranschaulicht werden.

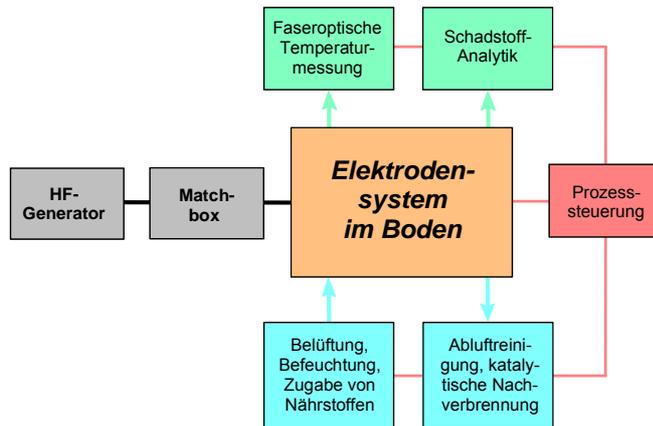


Abb. 5 Schematische Darstellung von Anlagen zur Radiowellen-Bodenerwärmung mit peripheren Einrichtungen

Durch den an das Stromversorgungsnetz oder eine dezentrale Spannungsquelle angeschlossenen HF-Generator wird Radiowellen-Energie erzeugt und über ein elektronisches Anpassnetzwerk (Matchbox) an das im Boden oder im zu erwärmenden Feststoff befindliche Elektroden-system abgegeben. Die elektrische Verbindung zwischen Generator und Matchbox wird über ein Koaxialkabel realisiert, für typische Elektroden-systeme erfolgt die Trennung zwischen beiden Phasen unmittelbar hinter der Matchbox. Eine Ausnahme bilden Koaxialantennensysteme, wo zwischen dem Antennenbereich und dem Matchboxausgang ebenfalls eine Koaxialleitung eingesetzt wird.

Eine oder mehrere Elektroden werden in der Regel mit der zu erdenden Abschirmung und dem Gehäuse von Generator und Matchbox verbunden, um die parasitäre HF-Abstrahlung zu reduzieren. Die entsprechenden Elektroden werden als „kalte“ Elektroden bezeichnet. Für die Gegenelektroden, die im Idealfall von den „kalten“ Elektroden umgeben sind, hat sich die Bezeichnung „heiße“ Elektroden etabliert.

Die Temperatur des zu erwärmenden Mediums wird durch optische Temperatursensoren¹⁷⁶, die problemlos in starken elektromagnetischen Feldern eingesetzt werden können, kontinuierlich überwacht. Die dem jeweiligen Anwendungsfall angepasste Analytik erlaubt die Beurteilung des Sanierungsfortschritts. Bei mikrobiologischen Verfahren ist zudem die Quantifizierung der Bodenatmung über CO₂- und O₂-Konzentrationsmessungen sinnvoll.

Im Fall der mikrobiellen Bodenreinigung sind optimale Abbaubedingungen durch die Zugabe von Nährstoffen sowie Belüftung und Befeuchtung des Bodens aufrechtzuerhalten. Für Thermodesorptionsverfahren (thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung) ist eine Nachreinigung des Abluftstromes, z.B. durch eine katalytische Nachverbrennung oder Sorption an Aktivkohle, notwendig. Im Idealfall wird der gesamte Sanierungsprozess durch eine mit den einzelnen Komponenten verknüpfte Systemsteuerung unterstützt. Diese regelt auf der Grundlage der ermittelten Temperaturprofile und Analysenwerte den Eintrag der HF-Energie in den Boden. Für das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte feldfähige System zur RW-unterstützten Bodenreinigung wurde eine komplexe Software (HF-Leitsystem) entwickelt (vgl. Abschnitt 5.3.). Das in Abb. 5 dargestellte System kann gegebenenfalls durch weitere Komponenten ergänzt werden. Beispielsweise ist, wie im Rahmen des modularen Systems zur Feststoffreinigung (vgl. Abschnitt 10.3. und Ref. 184) realisiert, der zusätzliche Einsatz von Gleich- und Wechselspannungsquellen möglich, um elektrokinetische und thermische Sanierungsverfahren zu optimieren.

5.2. Spannungsquellen, elektronische Anpassnetzwerke und Elektrodegeometrien

5.2.1. Niederfrequenz-Spannungsquellen

Bei den wenigen Versuchen, die zur Erwärmung von Boden oder Aktivkohle mit niederfrequenter elektrischer Energie (50 Hz) durchgeführt wurden, kamen handelsübliche Trennstelltransformatoren LTS 606 und LTS 625 (250 V, 6 A bzw. 25 A) der Fa. Thalheimer Transformatorenwerke, Thalheim/Erzg., zum Einsatz. Erwartungsgemäß traten bei diesen Geräten praktisch keine Wandlungsverluste auf und die elektrische Primärenergie konnte nahezu vollständig in den Boden eingebracht werden. Bei bestimmten Versuchsanordnungen wurde eine Sekundärphase des Trennstelltransformators mit der HF-Abschirmung sowie dem System der „kalten“ Elektroden verbunden.

5.2.2. Hochfrequenz-Spannungsquellen und Anpassnetzwerke

Nach anfangs durchgeführten Marktrecherchen erfolgte zu Beginn der Arbeiten eine Festlegung auf Generatoren der Fa. Hüttinger Elektronik, Freiburg/Brsg., wobei das Angebotsspektrum, die Gerätekosten, die Verfügbarkeit und die technische Ausstattung als wesentliche Kriterien herangezogen wurden. Die meisten Generatoren (Typen PFG und IS) wiesen die für technische Anwendungen freigegebene ISM-Frequenz von 13,56 MHz auf. In einem Fall wurde auch ein HF-Generator mit einer lastabhängigen Arbeitsfrequenz von ca. 2 MHz (Typ IG) verwendet.

Um eine optimale Leistungsübertragung in das zu erwärmende Medium zu gewährleisten, wurden im Fall einer festen Arbeitsfrequenz elektronische Anpassnetzwerke (auch als Matchbox bezeichnet)¹⁰⁴ vom Typ PFM (ebenfalls Fa. Hüttinger) verwendet, die es erlaubten, bei sich ändernder Impedanz des zu erwärmenden Systems stets die Anpassbedingung (Lastwiderstand 50 Ω , Phasenwinkel 0) am Generatorausgang sicherzustellen und somit die rücklaufende Leistung zu minimieren. Praktiziert wurde die Anpassung durch die Veränderung der Kapazitätswerte (Stellkondensatoren) oder durch die Variation des Spulenabgriffs im Anpassnetzwerk. Für bestimmte Lastverhältnisse (insbesondere bei der RW-Erwärmung von trockenen, verlustarmen Medien wie Zeolithen oder ungünstigen Geometrien) war die Zuschaltung von Kondensatoren zur Matchbox erforderlich. Ein derartiges Vorgehen ist in der HF-Technik etabliert, durch die außergewöhnlich stark variierenden Lastbedingungen bei der dielektrischen Erwärmung von Aktivkohlen, Zeolithen und Böden im trockenen und feuchten Zustand ergeben sich jedoch besonders kritische Anforderungen, denen bei der praktischen Anwendung durch eine empirische Herangehensweise oder eine Modellierung der Last entsprochen wurde. Eine ausführliche Beschreibung kann an dieser Stelle nicht erfolgen, es sei hierzu auf entsprechende eigene Publikationen verwiesen^{33,34,51}.

Für die Laborversuche kam im Wesentlichen der HF-Generator PFG 1000 RF (Maximalleistung 1 kW) in Kombination mit der Matchbox PFM 3000A zum Einsatz, während für die Technikum- und Feldversuche vor allem die Generatoren PFG 5000 (5 kW) und IS 15/13560 (15 kW) in Kombination mit den Anpassnetzwerken PFM 6000A bzw. PFM 30000A verwendet wurden. Für die Feldversuche zur thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung wurde ein HF-Generator IG 50 mit einer Maximalleistung von 50 kW und einer variablen Arbeitsfrequenz, die bei den Untersuchungen zwischen 1,8 und 2 MHz lag, in Verbindung mit einem Hochfrequenztransformator als Koppelglied (ebenfalls Fa. Hüttinger) eingesetzt. Alle Generatoren bestanden prinzipiell aus einem HF-Frequenzgenerator und einem oder mehreren Transistor- oder Röhren-Verstärker(n).

Der komplexe Widerstand des zu erwärmenden Mediums fungiert bei diesem Arbeitsprinzip als Lastimpedanz im Sekundärschwingkreis³⁴. Die Generatoren sowie die elektronischen Anpassnetzwerke bzw. der Hochfrequenztransformator waren wassergekühlt. Zur Umlaufkühlung kamen Aggregate der Fa. Hyfra, Krunkel, (VWK 31/1-2 für die Generatoren mit 1 und 5 kW, VWK 180/1 für die mit 15 bzw. 50 kW Maximalleistung) zum Einsatz.

5.2.3. Matchboxmodifikation zur Parallelschaltung von NF- und HF-Spannungsquellen

Um die Vorteile einer Paralleleinspeisung von elektrischen Feldern unterschiedlicher Frequenz (im NF- und HF-Bereich; vgl. Abschnitt 9.2.1.4.) über ein gemeinsames Elektrodensystem zu realisieren, wurden die elektronischen Anpassnetzwerke modifiziert. Die geerdeten „kalten“ Elektroden dienten dabei als Masseanschluss und wurden gleichzeitig mit einer Sekundärphase des NF-Trennstelltransformators verbunden. Zur Entkopplung der NF-Energie (Netzfrequenz von 50 Hz) gegenüber dem HF-Generator waren keine zusätzlichen Maßnahmen erforderlich, da der Anschluss hinter den Vakuumkondensatoren der Matchbox (d.h. elektrodenseitig) erfolgte. Die HF-Entkopplung wurde vor dem Transformator durch ein $\lambda/4$ -Kabel sowie einen zusätzlichen einfachen Tiefpass (Kondensator in Parallelschaltung) realisiert, wodurch die HF-Spannung um mindestens 98 % reduziert werden konnte. Der Versuchsaufbau wurde durch zusätzliche Sicherheitseinrichtungen wie Notschalter und Zugangssperren ergänzt.

5.2.4. Verwendete Elektrodengeometrien

Die verwendeten Elektrodengeometrien und -materialien wurden an die jeweiligen Anwendungsbedingungen angepasst, wobei sich im RW-Bereich noch keine Anforderungen ergeben, die sich von denen im NF-Bereich drastisch unterscheiden.

Allerdings ist zu beachten, dass für die Leistungsübertragung bei kompakten Bauelementen wegen des Skineffekts nur der Oberflächenbereich (einige μm) zur Verfügung steht. Deshalb wurden in der Regel breite Kupferbleche (Dicke ca. 1 mm) als Verbindungsleitungen zur Kontaktierung verwendet. Im Gegensatz dazu wurden immer dann, wenn keine Trennung der Phasen erforderlich war, kommerziell erhältliche Koaxialkabel verwendet, um die parasitäre Abstrahlung zu verringern. Eine weitere experimentelle Schwierigkeit bei der Verwendung von HF-Energie ist die Herstellung einer Erdung, die unter realen Bedingungen nicht in vergleichbarer Qualität wie im NF-Bereich erfolgen kann und sich deshalb wesentlich schwieriger gestaltet. Folgende Grundprinzipien sind bei der Konzeption von Anlagen, besonders im Feldmaßstab, einzuhalten:

- Die Erdungsleitungen, in der Regel Kupferbleche, sind möglichst breit zu gestalten.
- Die „heiße“ Elektrode bzw. das System der „heißen“ Elektroden ist nach Möglichkeit komplett mit den „kalten“ Elektroden bzw. der elektromagnetischen Abschirmung zu umgeben.
- Die Gehäuse von Generator, Matchbox und ggf. Messgeräten sind großflächig untereinander, mit der elektromagnetischen Abschirmung und der Erdung zu verbinden.

Wenn die RW-Erwärmung im Labor- oder kleintechnischen Maßstab durchgeführt werden sollte, wurde in der Regel die Geometrie eines Plattenkondensators genutzt, um eine bestmögliche Feldhomogenität zu erzielen. Auch für die ex-situ-Anwendung im Feldmaßstab (Versuchsanlage zur thermisch unterstützten mikrobiellen Bodenreinigung in Hirschfeld) wurde diese Geometrie verwendet. Als Plattenelektroden wurden entweder (Edel)Stahl- und Kupferbleche oder Netzelektroden aus Metallgaze (meist Cu) mit Maschenweiten zwischen 1 und 8 mm eingesetzt. Letztere besaßen mit den aus massiven Blechen hergestellten Elektroden vergleichbare Eigenschaften, waren jedoch unter Praxisbedingungen leichter handhabbar.

Unter den Bedingungen einer in-situ-Anwendung der Methode im Feldmaßstab ist der Einsatz von Stabelektroden gegenüber flächenhaften Geometrien zu bevorzugen, da das Einbringen mit konventioneller Bohrtechnik problemlos und kostengünstig möglich ist. Für die Untersuchungen wurden Hohlrohre aus unterschiedlichen Materialien (Baustahl, Edelstahl, Kupfer; Durchmesser jeweils zwischen 50 und 60 mm) eingesetzt und vertikal oder horizontal verlegt. Am Feldstandort Leipzig zur Erprobung der thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung wurden perforierte Stabelektroden (so genannte Wickeldrahtfilter aus Edelstahl mit einer Schlitzweite von 0,5 mm und einem Durchmesser von 50 mm) verwendet, die gleichzeitig als Absaugbrunnen für die Bodenluft dienten. Es ist jedoch zu beachten, dass infolge der radialen Feldverteilung um Stabelektroden (bei isolierten Elektroden ist die elektrische Feldstärke der Entfernung vom Elektrodenzentrum umgekehrt proportional) eine gewisse Inhomogenität der Erwärmung des Bodens (diese ist dem Quadrat der Feldstärke proportional) von vornherein nicht zu vermeiden ist.

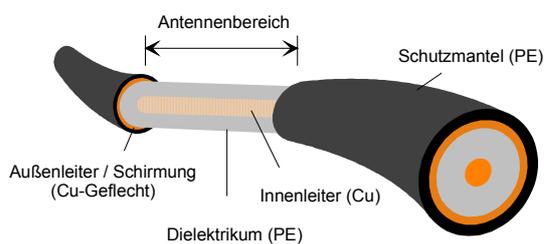


Abb. 6 Koaxialkabel mit Antennenbereich zur selektiven Bodenerwärmung mittels Radiowellen

Zum selektiven, lokal begrenzten Energieeintrag in den Boden sind Antennengeometrien geeignet, bei denen eine Trennung beider HF-Phasen erst am Ort der gewünschten Abstrahlung erfolgt. Für die eigenen Untersuchungen im Feldmaßstab wurde eine einfache Koaxialantenne auf der Basis eines kommerziell erhältlichen Koaxialkabels (RG 218 der Fa. Hüttinger Elektronik, variable Länge, Durchmesser 23 mm, Dielektrikum Polyethylen; siehe Abb. 6) eingesetzt, wobei der Antennenbereich meist 1 m umfasste.

Weitere Angaben zu den verwendeten Elektrodenanordnungen erfolgen im Rahmen der Darstellung der Versuchsanlagen sowie in verschiedenen ausführlichen Publikationen^{33,34,163,164}.

5.2.5. Abschirmeinrichtungen zur Reduzierung der HF-Abstrahlung

Zur Reduzierung der parasitären elektromagnetischen Abstrahlung im Radiowellen-Bereich wurden die Versuchsreaktoren bzw. die behandelten Feststoffbetten mit einer metallischen Abschirmung umgeben, die nach Möglichkeit die „heiße“ Elektrode (bzw. das System der „heißen“ Elektroden) vollständig umschloss. In Anbetracht der auf Grund des Skineffektes geringen Eindringtiefe δ_{skin} (der Wegstrecke, in der die Intensität des Feldes auf den Wert $1/e$ abnimmt) im Hochfrequenzbereich (z.B. $\delta_{\text{skin,Cu}} \approx 17 \mu\text{m}$ und $\delta_{\text{skin,Edelstahl}} \approx 136 \mu\text{m}$ für eine Frequenz von 13,56 MHz; vgl. Ref. 41) waren für die Abschirmung Kupferbleche mit einer Dicke von ca. 1 mm oder Kupfergaze (Kreuzungen verbunden, Maschenweite ca. 1,5 mm) ausreichend. Prinzipiell war die parasitäre Abstrahlung umso geringer, je besser die elektronische Anpassung realisierbar war und je mehr die Elektrodenanordnung der idealen Geometrie eines vollständig umschlossenen „heißen“ Elektrodensystems entsprach.

In den Zuleitungen zu den Generatoren, verschiedenen Anschlussleitungen zu den Mess- und Analysengeräten sowie im Interlock-Kreis (Sicherheitsabschaltung des Generators in Verbindung mit Türschaltern) wurden teilweise HF-Filter (FN 2060 von Schaffner, B 84112 von Siemens oder S-221 von General Electrics) integriert, um die HF-Abstrahlung und die Rückkopplung ins Netz zu minimieren.

Mit den genannten Maßnahmen war es möglich, unter den jeweiligen Betriebsbedingungen an allen Standorten die Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte (z.B. 27,5 V/m und 0,16 A/m im Dauerbetrieb für die elektrische bzw. magnetische Feldstärke gem. DIN/VDE 0848 und CENELEC-50166-2) zu gewährleisten. Nähere Angaben zur Auslegung der Anlagen und den durchgeführten Kontrollmessungen sind in Ref. 34 enthalten.

Für die Messung der Feldstärken standen Handmessgeräte EMR-300 der Fa. Wandel & Goltermann mit den Messköpfen Typ 8 (elektrische Feldstärke, Frequenzbereich zwischen 30 kHz und 3 GHz, $E_{\max} = 800$ V/m) und Typ 12 (magnetische Feldstärke, 30 kHz bis 30 MHz) zur Verfügung. Das Messgerät garantiert eine richtungsunabhängige Bestimmung der Feldstärken und besitzt die Option einer internen Kalibrierung im Feld. Zusätzlich wurden zur Überwachung und zum Schutz des Personals Strahlungsmonitore vom Typ RADMAN (ebenfalls von Wandel & Goltermann) eingesetzt.

5.3. HF-Leitsystem und Sicherheitseinrichtungen

Mit dem Übergang der Untersuchungen vom Labor- und Technikums- in den Feldmaßstab machte sich die Einbindung weiterer Komponenten in die Versuchsanlagen und die Einbeziehung einer Vielzahl von Mess- und Regelgrößen notwendig. Außerdem waren bei den Standorten außerhalb von Leipzig die Optionen einer Datenfernübertragung und Remote-Steuerung notwendig. Darüber hinaus war unter dem Aspekt der gewünschten Etablierung der Methode in der Sanierungspraxis die Entwicklung eines einfach handhabbaren, flexiblen und einer Reihe von Sicherheitsaspekten genügenden Leitsystems erforderlich. Das HF-Leitsystem wurde nach eigenen Vorgaben durch das Steinbeis-Transferzentrum Automatisierungs-, Informations- und Elektrosysteme Leipzig (STZ) entwickelt und umfasste die folgenden Funktionen:

- Integration aller Komponenten (HF-Technik, Messtechnik, Steuergeräte, Datenerfassung, Sicherheitstechnik, Datenfernübertragung) in ein einheitliches Leitsystem,
- Steuerung des Energieeintrages der HF-Generatoren in verschiedenen Betriebsmodi,
- Steuerung des elektronischen Anpassnetzwerkes,
- Einbindung der Temperaturmessung auf der Basis faseroptischer Sensoren und Verwendung als Steuergröße für die unterschiedlichen Aufheizregimes,
- Einbindung von weiteren Messgeräten (für elektrische und magnetische Feldstärke, Volumenstrommesser, Gasanalysatoren u.a.),
- Sicherstellung einer adäquaten Datenerfassung und Archivierung, Sicherung gegen Datenverlust, z.B. bei Stromausfall,
- Wahl von für die einzelnen Anwendungsfälle spezifischen Regimes einschließlich der entsprechenden Parameter (Endtemperatur, Aufheizrate, Grenzwerte für Temperaturen, Aufheizraten, Feldstärken, zeitliche Feldstärkeänderung als Indiz für einen kritischen Betriebszustand usw.),
- Berücksichtigung verschiedener Sicherheitsaspekte über den so genannten „harten“ (software-unabhängigen) Interlock-Kreis hinaus sowie
- Datenfernübertragung, Fernsteuerung und Weitergabe von kritischen Betriebszuständen.

Die einzelnen Funktionen des HF-Leitsystems werden am Beispiel der Versuchsanlage Hirschfeld in den Abb. A1 und A2 im Anhang nochmals veranschaulicht. Nähere Angaben zum Leitsystem sind außerdem in Ref. 34 enthalten.

5.4. Laborversuchsanordnungen



Abb. 7 Zylindrischer Bodenreaktor (*unten*) und eingebauter Reaktor mit Matchbox im unteren Teil des Abschirmgehäuses (*großes Bild*)

5.4.1. Laborapparatur mit Zylinderreaktor (L1)

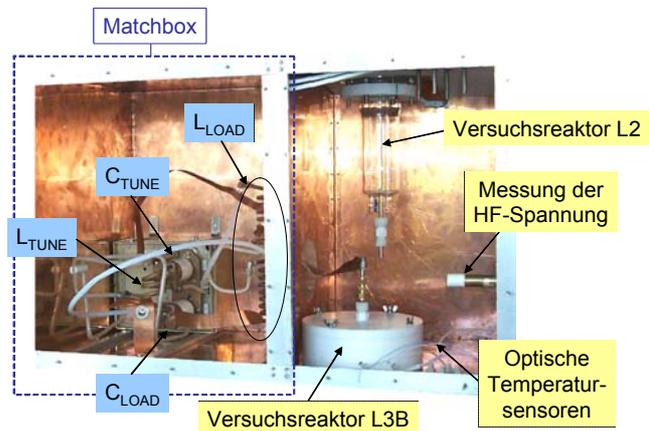
Die einfachste Laboranordnung, die in den Abb. A3 und A4 im Anhang schematisch und bildlich dargestellt ist, bestand aus einem HF-Generator und der zugehörigen Matchbox (PFG 1000 RF bzw. PFM 3000A) mit 1 kW Maximalleistung, einem durchströmbaren Zylinderkondensator (Außendurchmesser der Innenelektrode 52 mm, Innendurchmesser der Außenelektrode 148 mm; Abb. 7), einem Dampferzeuger, Kondensations- und Abscheideeinrichtungen sowie einer regelbaren Membranpumpe zur Absaugung (DIVAC 0,6L mit Regelung DIVATRONIC DT1 der Fa. Leybold).

Die Länge des mit der Matchbox in ein gemeinsames Gehäuse integrierten Zylinderreaktors betrug ca. 200 mm, wodurch sich ein zu befüllendes Gesamtvolumen von 3 dm³ ergibt. Der Reaktor wies an einigen Stellen Bohrungen für optische Temperatursensoren auf. Mit der Anlage wurden vor allem Modelluntersuchungen zum Test verschiedener Verfahrensoptionen der Bodenreinigung (Auftauen von Böden, mikrobiologische Sanierung, Thermodesorption, reaktive Festlegung von Schadstoffen) durchgeführt.

5.4.2. Anlage zur Erwärmung von Aktivkohle- und Katalysator-Schüttungen (L2)

In einer weiteren Laborversuchsapparatur, die in Abb. 8 in Verbindung mit zwei Reaktoren bildlich dargestellt ist, wurde das elektronische Anpassnetzwerk ebenfalls mit dem Laborreaktor in einem Gehäuse zur elektromagnetischen Abschirmung integriert.

Abb. 8 Laborversuchsanlage L2 zur dielektrischen Erwärmung von Schüttbetten⁵¹



In Verbindung mit dieser Anlage wurden der HF-Generator PFG 1000 RF (Leistung bis 1 kW) und die Matchbox PFM 3000A sowie die bereits beschriebene optische Temperaturmesstechnik verwendet. Bei einer maximalen HF-Spannung von 2000 V konnten elektrische Feldstärken bis 330 kV/m realisiert werden.

Für größere Schüttbetten wurde der in Abb. 8 dargestellte zylinderförmige Reaktor L2 (Innendurchmesser 60 mm) mit parallelen Plattenelektroden (Höhe bzw. Elektrodenabstand bis 120 mm) verwendet.

5.4.3. Anlage zur Untersuchung der temperaturprogrammierten Desorption (L3)

Zur Untersuchung des Einflusses der Feuchte sowie der Gerüststruktur auf die dielektrische Erwärmung von Zeolithen sowie für Messungen zur Klärung einer möglichen selektiven Erwärmung durch Radiowellen wurden zwei Mikroreaktoren verwendet, die in das im vorangegangenen Abschnitt beschriebene RW-System integriert werden konnten.

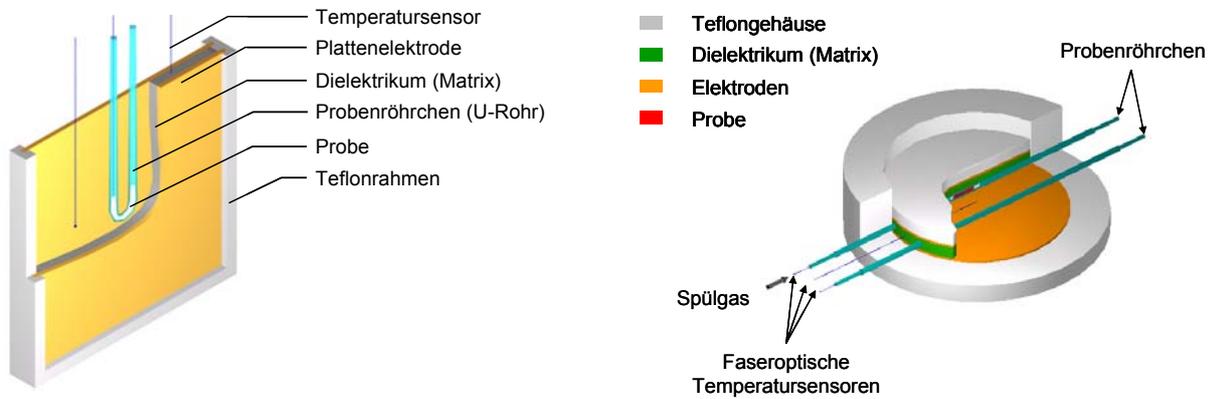


Abb. 9 Mikroversuchsreaktoren L3A (links) und L3B (rechts) zur Radiowellen-Erwärmung von Schüttbetten⁵¹

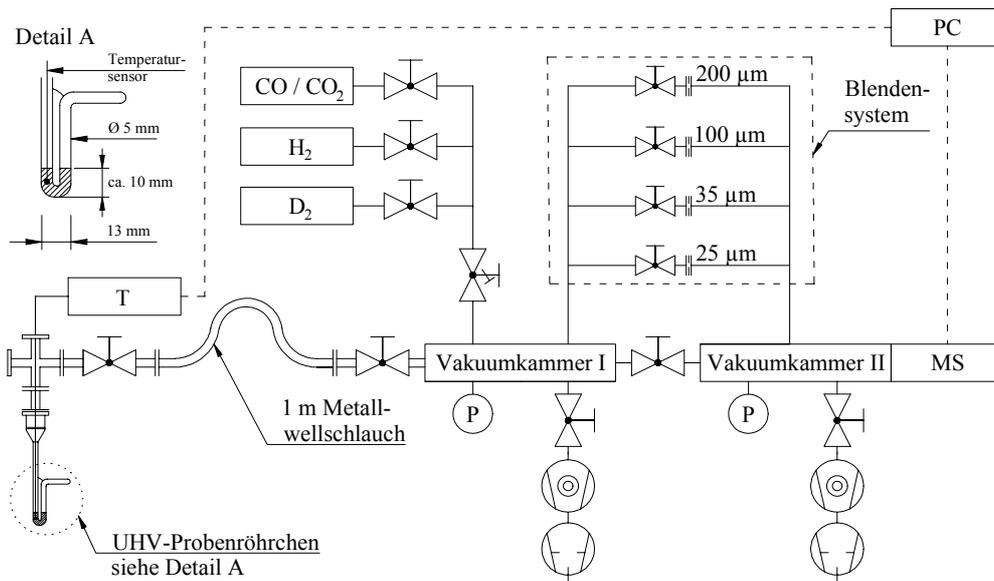


Abb. 10 Schematische Darstellung des für die Thermodesorptionsversuche in Verbindung mit dem Reaktor L3A verwendeten UHV-Pumpstandes⁵¹

Im ersten Fall (Versuchsreaktor L3A) befand sich die Probe in einem U-förmigen Quarzglasröhrchen (Außendurchmesser ca. 5 mm, Abb. 9), das entweder durchströmt oder evakuiert werden konnte. Das U-Rohr wurde mittig zwischen zwei Plattenelektroden positioniert und vollständig von einem Matrixmaterial (in der Regel Quarzsand mit einer Körnung von ca. 0,5 mm) umhüllt. Bei der Interpretation der Ergebnisse war der Wärmeaustausch zwischen Probe und umgebender Matrix zu berücksichtigen⁵¹.

Im anderen Fall (Versuchsreaktor L3B) wurden zwei Quarzglasröhrchen (Innendurchmesser 2 mm, Außendurchmesser 3,8 mm) ebenfalls in einer Anordnung paralleler Plattenelektroden (Durchmesser 140 mm, Messing) nebeneinander angeordnet. Die Schüttungshöhe, die durch den Plattenabstand bestimmt wurde, betrug 7 mm. Es wurde ebenfalls ein Matrixmaterial als dielektrische Last verwendet, allerdings konnten zwei Proben gleichzeitig erwärmt werden. Die optischen Temperatursensoren wurden in die Probenröhrchen sowie die Matrix eingeführt und erlaubten eine definierte Steuerung des Temperaturverlaufes (Abb. 9).

Die Versuchsreaktoren wurden für die Thermodesorptionsexperimente mit einem UHV-Pumpstand mit Quadrupol-Massenspektrometer (Fa. Leybold) verbunden. Eine schematische Darstellung der Anordnung erfolgt in Abb. 10. Die MS-Kammer konnte entweder direkt oder über ein Blendensystem zur entmischungsfreien Druckreduzierung mit der Thermodesorptionskammer verbunden werden. Weitere Angaben zu den Versuchsaufbauten sind in Ref. 51 enthalten.

5.4.4. Laborapparatur zur Untersuchung des mikrobiellen Schadstoffabbaus (L4)



Abb. 11 Bodenreaktor für mikrobiologische Untersuchungen an der Laborversuchsanlage L4

Ein wesentliches Kriterium für die Anwendbarkeit der Radiowellen-Erwärmung zur Unterstützung der Biodegradation von Schadstoffen ist die Frage, inwieweit die Mikroorganismen durch die elektrischen und elektromagnetischen Felder mit praktisch relevanten Feldstärken inhibiert, nachhaltig geschädigt oder abgetötet werden.

Obwohl die Untersuchungen schwerpunktmäßig mit Radiowellen mit einer Frequenz von 13,56 MHz durchgeführt wurden, waren auch Parallelexperimente mit niederfrequenter elektrischer Energie (Netzfrequenz 50 Hz) wegen der praktischen Relevanz Bestandteil des Versuchsprogrammes.

Als Modellprozesse dienten bei diesen Untersuchungen die mikrobielle Bodenatmung, die Reduktion von DMSO als etablierte Methode zur Bestimmung der mikrobiellen Gesamtaktivität¹⁸⁵⁻¹⁸⁷ sowie der Abbau von ausgewählten Schadstoffen.

Die verwendete, im Verlaufe der Untersuchungen mehrmals modifizierte³⁴ Versuchsanlage bestand im Wesentlichen aus drei parallelgeschalteten Bodenreaktoren, die gleichzeitig von Gasflüssen definierter Zusammensetzung durchströmt werden konnten. Die Erwärmung des Bodenbettes konnte entweder über den das Bett umgebenden Wassermantel oder elektrisch über parallel angeordnete perforierte Elektroden erfolgen. Der Reaktor mit seinen typischen Abmaßen von 200 mm Länge und 70 mm Innendurchmesser ist in Abb. 11 dargestellt.

Mit Hilfe von Glasröhrchen, die durch Löcher in der oberen Elektrode und im Zulaufstopfen geführt wurden, konnten faseroptische Temperatursensoren an verschiedenen Stellen im Bodenbett positioniert werden. Zu- und Abfluss des Spülgasstromes wurden durch die obere und untere Fläche des Reaktors realisiert, wobei vor dem Durchtritt durch die perforierten kreisförmigen Elektroden eine Verteilung des Gasstromes auf die gesamte Querschnittsfläche erfolgte.

Die Gasflüsse (fast ausschließlich Luft) durch die Reaktoren wurden mit digitalen Durchflussreglern (GFC 17 der Fa. Analyt-MTC, Müllheim) meist auf einen Wert von 100 ml/min einge-

stellt. Vor dem Eintritt in die Reaktoren wurde die Luft über jeweils zwei mit CaCl_2 (Merck) bzw. mit geträgertem NaOH (für Elementaranalyse, ebenfalls Merck) gefüllte Säulen zur Trocknung bzw. zur CO_2 -Eliminierung geführt sowie anschließend in einem temperierten Wasserbad definiert befeuchtet. Die Gesamtanlage ist in den Abb. A5 und A6 im Anhang schematisch bzw. bildlich dargestellt. Der aus den Reaktoren austretende Gasstrom wurde bezüglich der CO_2 - und O_2 -Konzentrationen sowie optional, nach Totaloxidation in einem CuO-Ofen, der Kohlenwasserstoff-Gehalte analysiert.

Die Heizung der Reaktoren erfolgte entweder durch in einem Thermostaten temperiertes Wasser über die Hülle des doppelwandigen Reaktors (TH) oder elektrisch direkt über die Plattenelektroden entweder mit einem Trennstelltransformator und einem konventionellen Regler (HT-30 der Fa. Horst, Lorsch) unter Verwendung der Netzfrequenz (NF oder PLF – power line frequency) oder mit dem HF-Generator PFG 1000 RF und der Matchbox PFM 3000A (HF). Zur Steuerung der RW-Erwärmung wurde die Leitsystem-Software eingesetzt. Für alle Methoden wurde die Art der Regelung (Zweipunktregelung, Impulsbetrieb oder Proportionalregelung) so gewählt, dass möglichst homogene Temperaturprofile in den Reaktoren realisiert werden konnten.

Um die möglichen Einflüsse von elektrischen Heizmethoden auf biologische Vorgänge unzweifelhaft nachweisen oder ausschließen zu können, musste die bei den einzelnen Methoden entstehende Temperaturverteilung in den Bodenreaktoren verglichen werden. Dies ist bei biologischen Vorgängen besonders relevant, da dort im Vergleich zu physikalisch-chemischen Prozessen in bestimmten Bereichen wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeiten vorliegen können.

Zum Vergleich der Homogenität der Temperaturprofile für die verschiedenen Heizmethoden (Wasserbad, NF, HF, zusätzlich eine kommerziell erhältliche Heizpatrone) wurden die mit Boden (Einheitserde Typ 0 der Fa. Gebr. Patzer GmbH + Co. KG, Sinntal; Gesamtkohlenstoffgehalt etwa 32 Ma.-%, Aschegehalt ca. 42 Ma.-%, eingestellte Feuchte 65 Ma.-%) gefüllten Reaktoren auf gleiche mittlere Endtemperaturen geheizt.

Die für die verschiedenen Heizmethoden erhaltenen Temperaturprofile, die in Abb. 12 dargestellt sind, zeigen, dass

- die konventionelle Heizung mit einer Heizpatrone eine sehr inhomogene Temperaturverteilung ($\Delta T > 40 \text{ K}$) liefert, wodurch diese Methode (vergleichbar mit dem Einsatz von Heizlanzen im großtechnischen Maßstab) für eine mikrobiologische Anwendung ungeeignet ist,
- die radialen Temperaturunterschiede bei der Wasserbad-Erwärmung am geringsten sind ($\Delta T_{\text{max}} < 1 \text{ K}$),
- sowohl die NF- als auch die HF-Erwärmung relativ homogene radiale Temperaturprofile liefern ($\Delta T_{\text{max}} \approx 3 \text{ K}$ für die NF-Heizung und $\Delta T_{\text{max}} < 1,5 \text{ K}$ für die HF-Heizung),
- in allen Fällen Temperaturgradienten an den nicht thermisch isolierten Elektroden, die auf einen Wärmeaustausch mit der Umgebung zurückzuführen sind, beobachtet werden.

Prinzipiell zeigten diese Vorversuche, dass die elektrischen Heizmethoden für die Realisierung eines ausreichend homogenen Temperaturprofils in den Bodenreaktoren, die in der Versuchsanlage L4 zum Einsatz kamen, geeignet sind. Dies wurde durch weitere Versuche mit anderen Zieltemperaturen (35°C , 45°C und 50°C) bestätigt. Geringe Abweichungen in der Bodenatmung (wenige %) könnten jedoch durch die etwas unterschiedlichen Temperaturverläufe bei den einzelnen Heizmethoden erklärt werden. Diese Tatsache wird bei der Diskussion der entsprechenden Resultate berücksichtigt.

Zu beachten ist auch, dass die Wärmeleitfähigkeit des Bodens, die zur Verringerung der Temperaturprofile beiträgt, stark von der Feuchte abhängt. Dies führt dazu, dass die Temperaturgradienten mit sinkender Bodenfeuchte bei allen Heizmethoden zunehmen. Im Falle der NF-Erwärmung trat in einigen Fällen eine Austrocknung in der Nähe der oberen Elektrode auf, die

jedoch für folgende Versuche durch eine modifizierte Versuchsdurchführung (Befeuchtung und Umkehr des Gasflusses) verhindert werden konnte.

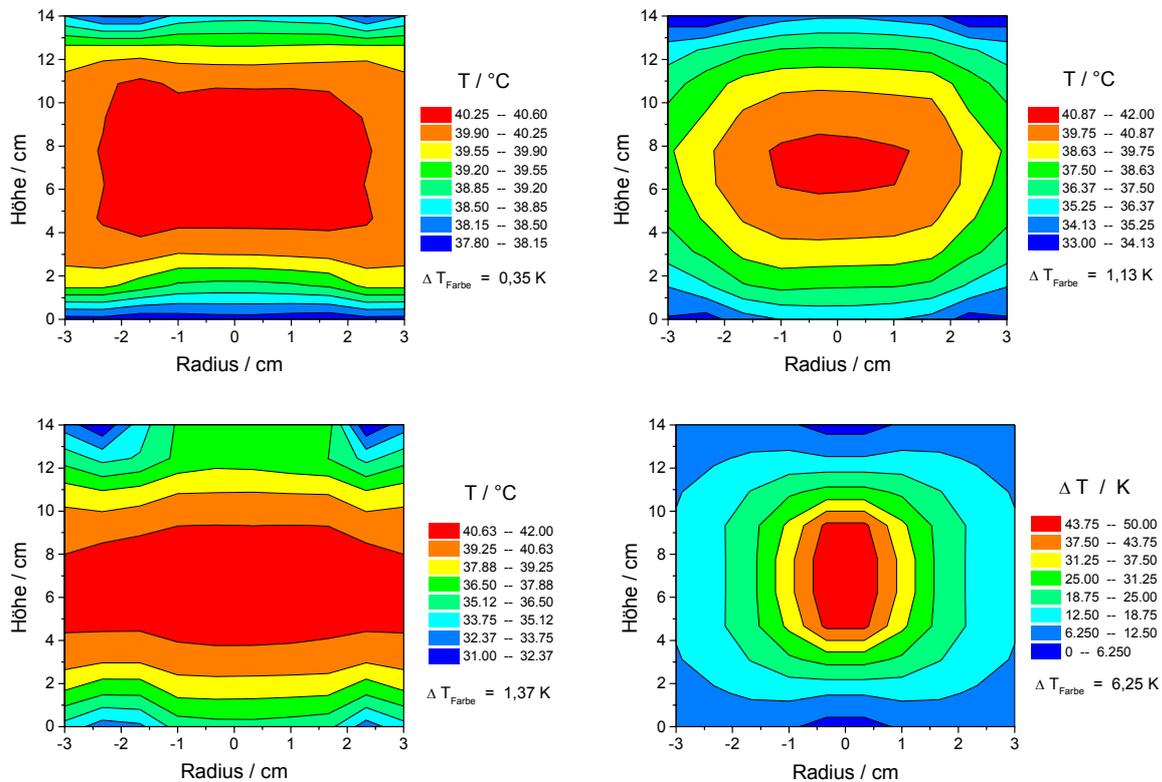


Abb. 12 Temperaturprofile in einem zylindrischen Bodenreaktor mit parallelen Elektroden (oben und unten, dargestellt ist ein vertikaler Schnitt) nach Erwärmung bis zu einer mittleren Temperatur von 40°C mit unterschiedlichen Methoden: Wasserbad (*oben links*), NF (*oben rechts*), HF (*unten links*) und Heizpatrone (*unten rechts*)

5.5. Technikumsversuchsanordnungen

5.5.1. Bodenbettreaktor (T1)

Die Maßstabsübertragung vom Labor in das Technikum hat im Fall der RW-Erwärmung nicht nur die grundsätzlich in der Verfahrenstechnik auftretenden Konsequenzen auf Stoff- und Wärmeströme, sondern sie führt darüber hinaus zu einer Änderung des Verhältnisses von typischen geometrischen Abmessungen des Systems zur Wellenlänge der eingesetzten elektromagnetischen Strahlung. Diese Modifizierung wiederum führt unter Umständen zu geänderten Interferenz-, Abstrahlungs- und Dämpfungseffekten im Zuge einer Maßstabsübertragung.

Um verschiedene Elektrodengeometrien im Technikumsmaßstab testen zu können, wurde ein Bodenbett-Versuchsreaktor (Länge und Breite je 0,7 m [Innenmaße], Höhe ca. 0,5 m) verwendet. In ihm konnten sowohl eine Anordnung paralleler Reihen von untereinander mit Kupferbändern verbundenen Stabelektroden, wie sie einer typischen Situation im Feldmaßstab entspricht (Länge 400 mm, Durchmesser ca. 20 mm; Abb. 13), als auch die Geometrie paralleler Platten- oder Netzelektroden (Abb. 14) eingesetzt werden.

Bei Bedarf wurde der Bodenreaktor mit einer Schicht aus Steinwolle zur thermischen Isolierung verkleidet (Abb. A7 im Anhang). Zur energetischen Bilanzierung wurde teilweise ein Absaugsystem für die Luft im Abschirmgehäuse installiert.

Der Bodenbett-Versuchsreaktor T1 kam bei einer Vielzahl von verfahrenstechnisch und physikalisch-chemisch orientierten Experimenten zur Erwärmung von Sand, natürlichen Böden, Aktivkohle und Zeolithen zum Einsatz. Dabei wurden HF-Generatoren mit 1 bzw. 5 kW Maximalleistung (Frequenz 13,56 MHz) in Kombination mit den entsprechenden Anpassnetzwerken eingesetzt. Um den Einfluss der Anregungsfrequenz zu testen, wurde der Bodenbett-Reaktor am Feldstandort Leipzig auch in Verbindung mit dem dort befindlichen 50-kW-Generator mit einer Arbeitsfrequenz von ca. 2 MHz verwendet.



Abb. 13 Bodenbettreaktor mit Reihen von Stabelektroden



Abb. 14 Bodenbettreaktor mit parallelen Plattenelektroden

Um eine Abschirmung und Sicherung der offenen Elektrodenanordnung zu erreichen, wurden die Matchbox und der Versuchsreaktor durch ein Abschirmgehäuse aus Kupferblech (Dicke ca. 1 mm) umgeben. Das Gehäuse wurde mit der Masse der Matchbox über ein breites Kupferband der gleichen Stärke verbunden.

5.5.2. Technikumsversuchsanlage (T2)

Eine weitere, größere Anordnung für die RW-Bodenerwärmung im Technikumsmaßstab bestand prinzipiell aus denselben Komponenten wie die Laboranlagen, verfügte jedoch zusätzlich über periphere Einrichtungen zur Realisierung einer thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung (Abb. 15 und A8 im Anhang). An der Versuchsanlage T2 wurde beispielsweise ein Langzeitversuch zur Reinigung eines kontaminierten Originalbodens (Ursprung ehemalige Braunkohlekokerei Espenhain) durchgeführt³³, der in Abschnitt 6.3.3.1. näher beschrieben wird.

Der quaderförmige Bodenreaktor besaß ein Volumen von 1,35 m³ (Länge 1,5 m, Breite 0,9 m, Höhe 1 m). Die langen Seitenwände, die gleichzeitig als Masseelektroden („kalte“ Elektroden) wirkten, bestanden aus Edelstahlblech, die Stirnseiten und die Bodenplatte waren aus außen stabilisierten Teflonplatten gefertigt. In der Mitte des Reaktors befanden sich vier vertikal angeordnete Baustahlrohre (Durchmesser 60,3 mm, Wandstärke 2 mm, Gesamtlänge 900 mm) in einem Abstand von jeweils 0,3 m, die als „heiße“ Elektroden dienten (Abb. A9 im Anhang). In den meisten Fällen waren diese durch ein breites Kupferband untereinander verbunden (Abb. A10 im Anhang). Der gesamte Reaktor wurde mit Gesteinswollplatten (Dicke ca. 50 mm) thermisch isoliert, um Wärmeverluste zu minimieren und eine aussagekräftige energetische Bilanzierung sicherzustellen. Im Ergebnis erfolgte der Wärmeübergang in die Umgebung hauptsächlich über die Deck- und Bodenplatte sowie über die Cu-Anschlussbänder, wie durch Infrarotaufnahmen mit einer Thermokamera (Varioscan compact 3012 der Fa. Jenoptik, Jena) bestätigt werden konnte³³. Die Reaktoraußenwände waren sowohl mit der Masselektrode der Matchbox als auch über vier breite Kupferbänder mit dem Abschirmgehäuse verbunden.

An der Technikumsapparatur T2 wurden HF-Generatoren mit maximalen Ausgangsleistungen von 5 kW (PFG 5000 RF) und 15 kW (IS 15/13560) mit den entsprechenden Anpassnetzwerken

(PFM 6000A bzw. PFM 30000A) eingesetzt. Ihr Anschluss an die Spannungsversorgung erfolgte über Netzfilter. Der Primärenergieverbrauch konnte für die Einzelgeräte separat über Zähler erfasst werden.

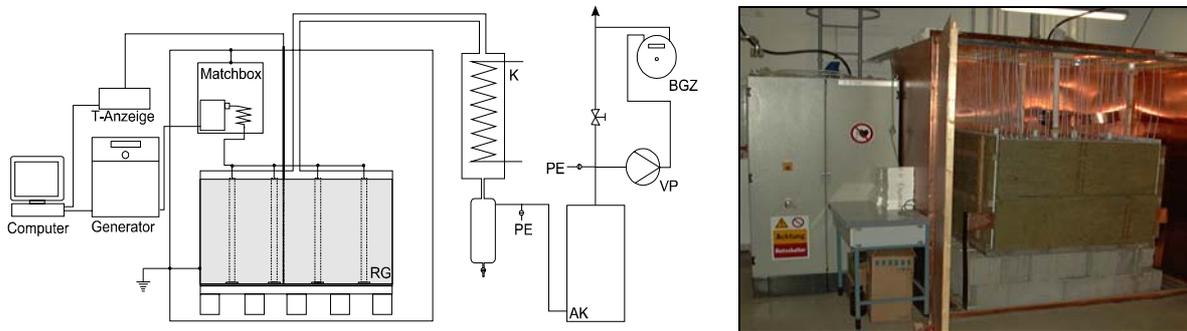


Abb. 15 Schematische Darstellung der Technikumsapparatur T2 zur RW-Bodenerwärmung (*links*) **RG** Reaktionsgefäß; **K** Kühler; **PE** Probeentnahmestelle; **AK** Aktivkohlefilter; **BGZ** Balgengaszähler; **VP** Vakuumpumpe; Technikumsanlage mit HF-Generator, Bodenreaktor und Abschirmung; oberhalb des Reaktors sind Absaugrohre und Zuführungen für faseroptische Temperatursensoren zu erkennen (*rechts*)

Die Absaugung der mobilisierten Schadstoffe und des verdampften Wassers erfolgte entweder über die Oberfläche des Bodenbettes oder über eingebrachte perforierte Elektroden. Durch ein System aus PTFE- und PVC-Rohren wurde die Abluft zuerst über den Kondensator (Schlangewärmeaustauscher der Fa. Jenaer Glaswerke [Durchmesser 150 mm] und Kondensatsammelgefäß aus Glas) und danach über einen Luftaktivkohlefilter (Volumen 200 l, Füllung 75 kg Aktivkohle, LAF 200) geleitet. Der Kondensationsteil ist in Abb. 11 im Anhang dargestellt. Vor der einstufigen Drehschieberpumpe mit einer maximalen Saugleistung von 40 m³/h (SV 40 der Fa. Leybold) befanden sich noch ein Regelventil und ein Gefäß mit einem Trockenmittel. Durch entsprechende Entnahmestutzen konnten Kondensatproben und Gasproben zur versuchsbegleitenden Analyse entnommen werden. Der Gasstrom wurde kontinuierlich mit einem Balgengaszähler (Fa. Gaselan Fürstenwalde, max. 28 m³/h) gemessen.

5.6. Feldversuchsanlagen

5.6.1. Versuchseinrichtungen auf dem Gelände des UFZ in Leipzig (F1 und F2)

Die Versuchsanlagen zur RW-Bodenerwärmung auf dem Gelände des Umweltforschungszentrums in Leipzig dienten dazu, konkrete Problemstellungen, die oft im Zusammenhang mit den Experimenten an den anderen Feldstandorten auftraten, zu untersuchen. Dabei handelte es sich beispielsweise um den Test der Option, Koaxialantennen (vgl. Abschnitt 5.2.4.) in horizontal verlegten Rohren zur lokalen Bodenerwärmung einzusetzen, oder um die Klärung der Frage, wie groß der für die dielektrische Erwärmung zugängliche Bereich sowohl in radialer (zwischen den Elektroden) als auch in lateraler Richtung (entlang der Elektroden) beim Einsatz von Stabelektroden ist.

Zum Test der Koaxialanordnung (**Feldversuchsanlage F1**) wurde auf der Sohle eines Grabens (Tiefe 0,5 m, Länge ca. 30 m) ein PVC-Rohr (Durchmesser ca. 60 mm) verlegt, in das ein Koaxialkabel eingeführt werden konnte (Abb. A12 im Anhang). Anschließend wurde der Graben

mit homogenisiertem Boden verfüllt. Die Matchbox (PFM 6000A) wurde unmittelbar am Rohreintritt in den Boden positioniert, der verwendete HF-Generator (PFG 5000 RF) und ein Umlaufkühler befanden sich in einem nahegelegenen Schuppen. Mit Hilfe von dünnen PVC-Rohren wurden faseroptische Temperatursensoren an verschiedenen Stellen im Bodenvolumen platziert.

Mit der *Feldversuchsanlage F2* sollte der Eintrag von HF-Energie in den Boden bei der Verwendung von parallelen Stabelektroden untersucht werden.

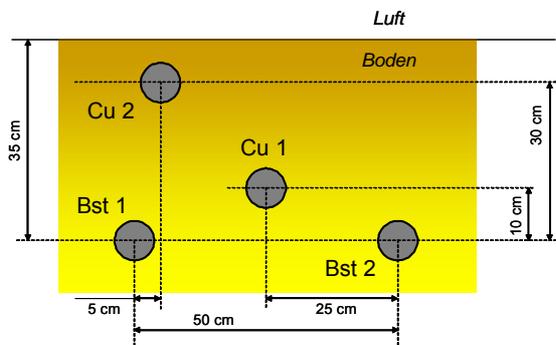


Abb. 16 Anordnung der Stabelektroden am Feldversuchsstandort F2 (Beispiel)

Die Motivation für die Durchführung der Versuche ergab sich aus den Resultaten, die am Feldstandort Leipzig mit einer ähnlichen Elektrodengeometrie erhalten wurden. Für die entsprechenden Experimente wurden in einen Graben zwei parallele, jeweils 27 m lange Baustahlelektroden mit einem Durchmesser von 55 mm in einem Abstand von 0,5 m zueinander in den Boden eingebracht. Später wurden zusätzlich 5 m lange Hohlrohre aus unterschiedlichen Materialien (Kupfer [Cu] und Baustahl [Bst]) als Elektroden in den Boden eingegraben.

In Abb. 16 ist ein Beispiel für die Anordnung der verwendeten Elektroden schematisch in einem vertikalen Schnitt dargestellt. Es wurde noch eine Reihe ähnlicher Anordnungen in Verbindung mit dem 5-kW-Generator untersucht¹⁸⁸⁻¹⁹⁰, welche hier nicht im Detail beschrieben werden sollen. Abb. 17 zeigt den Versuchsstandort nach dem Einbringen der parallelen Baustahlelektroden (*links*) und nach dem Verfüllen des Grabens sowie der Installation der Führungsröhrchen aus PVC für die faseroptischen Temperatursensoren (*Mitte*). Als spezielle Option zur Beeinflussung des Feldverlaufes entlang der Elektrode wurde eine Innenkontaktierung der Elektroden erprobt^{188,190}. Um die Einkopplung der HF-Energie in den Boden zu untersuchen, wurden Vergleichsexperimente mit an der Luft oberhalb des Bodens befindlichen oder aufgelegten Elektroden durchgeführt (*rechts*).



Abb. 17 Feldversuchsstandort F2 zur Untersuchung des Verhaltens von Stabelektroden: Elektrodenanordnung mit in der Erde verlegten parallelen Stabelektroden vor der Verfüllung (*links*), verfüllter Graben mit installierten optischen Temperatursensoren (*Mitte*) und Elektrodenanordnung mit auf der Erde verlegten Stabelektroden (*rechts*)

In einer weiteren Versuchsvariante wurden die „heiße“ Elektrode oder mehrere Elektroden ganz oder teilweise mit einem PVC-Rohr (Durchmesser 0,16 m) umgeben, wodurch sich zwischen Elektrode und Boden ein Luftspalt von ca. 50 mm ergab. Damit konnte die laterale Energieabstrahlung entlang der Stabelektrodenanordnung dahingehend beeinflusst werden, dass ein selektiver Energieeintrag in einen bestimmten Elektrodenabschnitt realisiert wurde. Durch ein Medium mit hoher DK, das in das Hohlrohr um die Elektrode eingeführt wurde (z.B. Wasser in einem flexiblen Sack), konnte der Energieeintrag in den Boden gezielt hergestellt werden¹⁸⁹.

Im Unterschied zu den sonst verwendeten typischen Anordnungen mit einer zentralen „heißen“ Elektrode, die von „kalten“ Elektroden bzw. einer Abschirmung umgeben ist, waren die parallelen Stabelektroden zueinander äquivalent und konnten jeweils sowohl als „heiße“ als auch als „kalte“, mit dem Gehäuse der Matchbox verbundene Elektrode betrieben werden. Die Anschlussstellen der Elektroden befanden sich unter einer mit dem Matchbox-Gehäuse verbundenen Abschirmung (Abb. 17, rechts im Hintergrund).

Bei den Versuchen wurde zusätzlich zur Temperatur der Verlauf der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche in Luft gemessen.

5.6.2. Feldversuchsanlage Hirschfeld (F3)

Die Feldversuchsanlage zur thermischen Unterstützung der mikrobiellen Bodenreinigung (F3) wurde im Bodenreinigungszentrum Hirschfeld der Fa. Bauer & Mourik Umwelttechnik (BMU), Schrobenhausen, errichtet. In einer großen Halle wurden eine mit Radiowellen beheizbare Miete, eine nicht beheizbare Referenzmiete sowie der Kühler und das elektronische Anpassnetzwerk installiert. Hinzu kamen Einrichtungen zur Abführung der Gasströme aus den Mieten mit Mess- und Regeleinrichtungen sowie Pumpen. Angrenzend an die Halle wurde der Gerätecontainer installiert, der die Spannungsversorgung, den HF-Generator (IS 15/13560), eine umfangreiche Messtechnik sowie einen Leitsystemrechner enthielt.

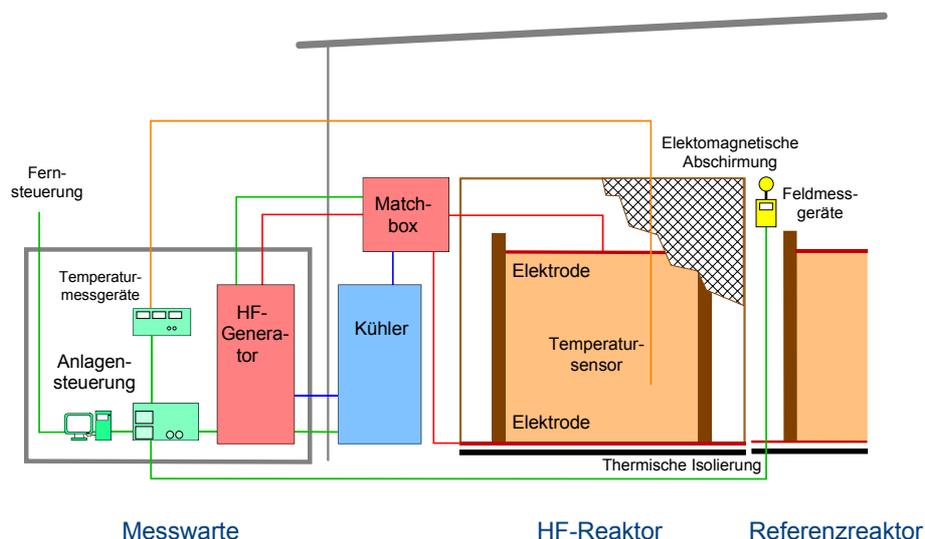


Abb. 18 Schematische Darstellung der Anlage zur Untersuchung der thermisch unterstützten mikrobiellen Bodenreinigung im Bodenreinigungszentrum Hirschfeld

Der Aufbau der gesamten Versuchsanlage zur thermisch unterstützten mikrobiellen Bodenreinigung ist in Abb. 18 schematisch dargestellt. Im Rahmen eines Langzeitversuches wurde auch die Option der thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung (Thermodesorption von Schadstoff-

fen) getestet, wobei die Anlage durch eine größere Absaugpumpe (einstufige Drehschieberpumpe mit einer maximalen Saugleistung von 40 m³/h: SV 40 der Fa. Leybold), ein Kondensatgefäß und zwei Aktivkohlebehälter im Abluftstrom ergänzt wurde.

Zur Untersuchung des Einflusses einer thermischen Unterstützung der Bodenreinigung wurden zwei gleichartige Mieten mit und ohne Heizmöglichkeit mittels Radiowellen errichtet (HF-Miete bzw. REF-Miete [Referenz]). Da für die Unterstützung der mikrobiellen Reinigung eine möglichst homogene Temperaturverteilung im Boden anzustreben war, wurde die Form eines Plattenkondensators als Elektrodensystem gewählt. Die obere der beiden horizontal angeordneten Elektrodenplatten wurde als „heiße“ Elektrode verwendet, während die untere Elektrode mit der Abschirmung verbunden war und als „kalte“ Elektrode wirkte (Abb. 18).

Die Größe der Elektrodenplatten (wirksame Grundfläche der Miete ca. 3 x 3 m²) erforderte es, dass sie vor Ort aus kleineren Edelstahlblechen zusammengenietet wurden. Nach der Verbindung wurde in die obere Elektrodenplatte eine Vielzahl von Bohrungen eingebracht, um die faseroptischen Temperatursensoren in das Bodenbett einführen zu können (Abb. 19). In späteren Versuchen kamen auch Metallnetze für die obere Elektrode zum Einsatz. Zur Verringerung von Wärmeverlusten (insbesondere über die Grundfläche zum Hallenboden) wurde der Reaktor auf einer Dämmschicht aus Steinwollplatten mit einer Grundfläche von ca. 6 x 6 m² errichtet. Auf der Plattenelektrode wurde das Versuchsbecken mit einem Fassungsvermögen von 22 m³ errichtet (maximale Füllhöhe ca. 2,4 m). Da die parasitäre Absorption von HF-Energie minimiert werden sollte, wurden für die Begrenzung kammergetrocknete Holzbalken verwendet, die im Blockhausstil zusammengefügt und innen mit Polyethylenfolie verkleidet wurden (Abb. 20).

Im Laufe der Versuche wurde die Position der Matchbox an der HF-Versuchsmiete modifiziert, um die Homogenität des Energieeintrages in das Bodenbett zu verbessern³⁴. Nachdem anfangs eine seitliche Anordnung zum Einsatz kam, wurde die Matchbox später auf einem brückenartigen Holzgerüst mittig über der „heißen“ Deckelektrode positioniert. Zur Minimierung der elektromagnetischen Abstrahlung wurde wiederum eine flächige Verbindung zur Abschirmung (Kupfergaze) hergestellt. Die veränderte Anordnung und der modifizierte Verlauf des Elektrodenanschlusses sind aus Abb. 21 ersichtlich.

In dem elektronischen Anpassnetzwerk wurde ein zusätzlicher Anschluss an einer Spule angebracht, um eine niederfrequente (PLF-) Energieeinspeisung zu ermöglichen (Abb. 21, *rechts*). Der Anschluss erlaubte es, parallel zur Hochfrequenzspannung eine niederfrequente Spannung mit Netzfrequenz (50 Hz) an dasselbe Elektrodensystem anzulegen.

Die obere „heiße“ Elektrode, die als Platten- oder als Netzelektrode realisiert war, wurde mit der Matchbox über ein ca. 20 cm breites und 0,8 mm starkes Kupferband verbunden (Abb. 19).

Weitere Anschlussvarianten der Elektrode an das elektronische Anpassnetzwerk werden in Ref. 34 sowie bei der Diskussion der Versuchsergebnisse vorgestellt.

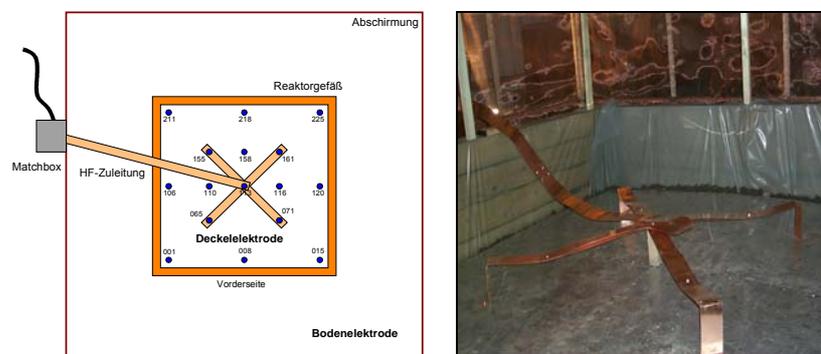


Abb. 19 Schematische Darstellung des Elektrodenanschlusses unter Angabe der Temperaturmessstellen (*links*) und Realisierung (*rechts*) der Vierpunkt kontaktieren der Deckelektrode



Abb. 20 Versuchsanlage zur HF-Bodenerwärmung mit elektromagnetischer Abschirmung der beheizbaren Bodenmiete

Die HF-Miete wurde zur Erfüllung von Sicherheitsanforderungen und zur elektromagnetischen Abschirmung (EMV) mit einer kompletten Umhüllung aus Kupfergaze (Maschenweite 1,5 mm) umgeben. Diese wurde an ein Holzgerüst angebracht und mit der „kalten“ Bodenelektrode, die über die Mietenbegrenzung hinausging, großflächig verbunden. Um die einfache Befüllung und Entleerung der Versuchsreaktoren zu gewährleisten, wurde die Vorderseite der Miete mit herausnehmbaren Balken versehen. Die Abschirmung weist an der entsprechenden Stelle ein Tor auf (Abb. 20).

Die Matchbox, ein modifiziertes Gerät vom Typ PFM 30000A, wurde direkt am Abschirmgehäuse in der Nähe der Versuchsmiete installiert und mit der Kupfergaze großflächig verbunden, um kurze Elektrodenanschlüsse realisieren zu können. Das Matchboxgehäuse war außerdem über ein breites Kupferblech mit der Bodenelektrode verbunden. Eine umfangreiche Darstellung von Untersuchungen zur Klärung des Einflusses der Matchboxposition und des Elektrodenanschlusses ist in Ref. 34 enthalten.

Zur kontinuierlichen Erfassung der Temperaturen im Bodenbett der HF-Miete wurden ca. 50 faseroptische Nortech- und FoTemp-Temperatursensoren eingesetzt, die in drei horizontalen Ebenen (in 20, 50 und 80 cm Tiefe) angeordnet waren. Die Sensorfasern wurden in vertikal verlegte Teflonschläuche durch die Deckelektrode hindurch eingeführt und in den entsprechenden Tiefen arretiert. Zur in-situ-Feuchtemessung in den Mieten wurden an mehreren Stellen Kunststoffrohre in den Boden eingebracht, die die Einführung einer TDR-Messsonde (siehe Abschnitt 4.1.) erlaubten.



Abb. 21 Position der Matchbox mittig oberhalb der HF-Versuchsmiete (*links*), Verlauf des Kupferbandes zur Kontaktierung der oberen Elektrode (*Mitte*) und modifizierte Matchbox zur parallelen Einspeisung von HF- und NF-Energie (*rechts*)

Zur kontinuierlichen Untersuchung des aus den mit kontaminiertem Boden gefüllten Versuchsmieten emittierten Gasstromes wurden mehrere Gasanalysengeräte im Gerätecontainer installiert. Neben den Schadstoffkonzentrationen sollten dabei auch die Bodenatmung (Sauerstoff- und Kohlendioxidgehalte der Bodenluft) und der Gesamtkohlenstoffgehalt quantifiziert werden. Nach dem kompletten Ausbau standen insgesamt vier Gasanalysengeräte (Multor 610 und Saxon Junkalor; siehe Abschnitt 4.3.) sowie ein transportabler Flammenionisationsdetektor (FID) zur Verfügung. Grundsätzlich wurde anhand von Testversuchen festgestellt, dass der reale Schwankungsbereich der Messwerte deutlich größer als der Messfehler war. Aus diesem Grund erlaubten die unter Feldbedingungen ermittelten Werte in jedem Fall die Untersetzung der getroffenen Aussagen. Die am Standort durchgeführten Versuche zur mikrobiellen Bodenreinigung (bei 35°C bzw. bei 60°C [Aktivierung thermophiler Mikroorganismen]) sowie zur Thermodesorption (bei 100°C) wurden routinemäßig durch Datenfernübertragung überwacht, wobei das in Abschnitt 5.3. beschriebene Leitsystem eingesetzt wurde. Ein umfangreiches System von Zutrittssperren, Überwachungseinrichtungen und Grenzwertfestlegungen in der Software stellten den arbeitsschutzgerechten Betrieb der Anlage sicher. Weitere Angaben zum Aufbau und zur Funktion der Feldversuchsanlage Hirschfeld sind in Ref. 34,163 enthalten.

5.6.3. Feldversuchsanlage Leipzig (F4)

Zur Erprobung der thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung (TUBA) wurde ein Standort im Norden Leipzigs (Gelände der Osterwieck Lacke GmbH in der Zschortauer Straße) im Bereich eines ehemaligen Tanklagers ausgebaut. Dort waren infolge von Havarien und permanent vorhandenen Undichtigkeiten während des Betriebszeitraumes (bis Mitte der 1990iger Jahre) größere Mengen von organischen Lösungsmitteln (insbesondere BTEX-Aromaten) in den Boden eingedrungen. Es gab bereits umfangreiche Voruntersuchungen an diesem Standort, ohne dass jedoch zum Zeitpunkt der eigenen Untersuchungen ein Sanierungsplan vorlag. Nähere Angaben zu den geologischen Verhältnissen, den vorliegenden Analysen zur Schadstoffverteilung, den Maßnahmen zur Vorbereitung des Versuchsfeldes (Blindgängerortung, Auswahl des Sanierungsbereiches) und zur Installation der Absaugbrunnen/Elektroden sind in Ref. 34 enthalten.

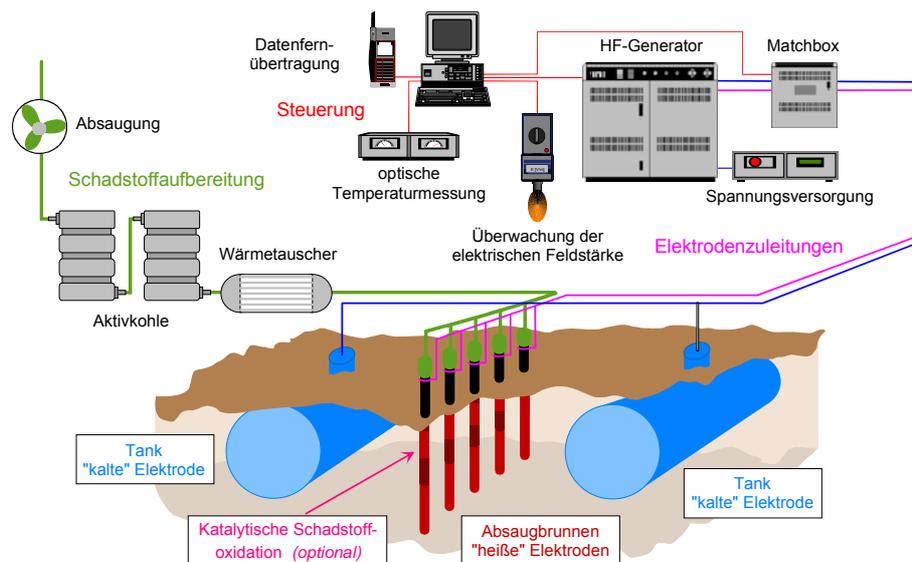


Abb. 22 Schematische Darstellung der Anlage zur Untersuchung der thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung am Feldstandort Leipzig



Abb. 23 Komponenten zur Radiowellen-Bodenerwärmung am Feldstandort Leipzig: Abschirmung des Versuchsfeldes und HF-Transformator (*links*), Detailansicht des HF-Transformators (*Mitte*) und als Absaugbrunnen dienende „heiße“ Elektroden (*rechts*)

Unter der wegen äußerer Vorgaben einzuhaltenden Randbedingung, dass die Tanks während der Sanierungsmaßnahme im Boden verbleiben sollten, wurde als innovative Verfahrensvariante die Einbeziehung der parallel liegenden zylindrischen Tanks (Volumen 20 bis 30 m³) in das Elektrodensystem zur HF-Erwärmung getestet. Die Reihe der sechs „heißen“ Gegenelektroden diente gleichzeitig als Absaugbrunnen (Wickeldrahtfilter mit 0,5 mm Spaltbreite, gegenüber dem Boden mit Quellton abgedichtet). Der Gesamtaufbau ist in Abb. 22 schematisch dargestellt und basierte auf den typischen Komponenten einer Bodenluftabsaugung (Absauggebläse [Seitenkanalverdichter, max. 400 m³/h, 20 kPa Unterdruck], Verrohrung, Ventile, Wasserabscheider, Aktivkohlefilter; Fotos im Anhang Abb. A13).

Am Feldstandort Leipzig kam ein HF-Generator IG 50 ($P_{HF,max} = 50 \text{ kW}$) mit einer lastabhängigen Frequenz von ca. 2 MHz in Verbindung mit einem Hochfrequenztransformator zum Einsatz. Letzterer wurde oberhalb des Versuchsfeldes auf einem Holzgerüst, das gleichzeitig der Befestigung der Kupfergaze zur Abschirmung diente, positioniert. Der HF-Transformator war mit breiten Kupferblechen sowohl mit den Tanks („kalte“ Elektroden) als auch mit der Reihe der Absaugbrunnen („heiße“ Elektroden) verbunden (Abb. 23).

Die Positionen der Tanks, der Elektroden sowie der Temperatursensoren im HF-Versuchsfeld sowie in einem nicht erwärmten Referenzfeld sind in Abb. 24 nochmals schematisch dargestellt. Für bestimmte Einzelversuche wurde auch eine dichtere Anordnung der Temperatursensoren realisiert. Während der Versuche kam es zum Anstieg des Wasserspiegels im zu erwärmenden Bodenbereich durch auftretendes Schichtenwasser. Damit machten sich Wasserhaltungsmaßnahmen (Verwendung von Tauchpumpen in um das Versuchsfeld angeordneten Brunnen³⁴) notwendig, die hier aber nicht im Einzelnen beschrieben werden sollen. Das abgepumpte Schichtenwasser wurde analysiert und anschließend einer kommerziellen Reinigungsanlage zugeführt.

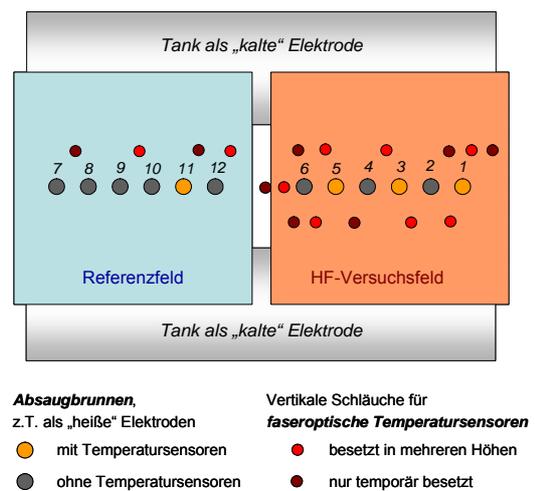


Abb. 24 Anordnung von Tanks, Elektroden und Temperatursensoren in den Versuchsfeldern

Die Koexistenz von gesättigter und ungesättigter Bodenzone wurde genutzt, um den Eintrag von elektrischen Feldern unterschiedlicher Frequenz hinsichtlich der Auswirkungen auf das Temperaturprofil und die Kombination von HF- und NF-Energieanwendung (vgl. Abschnitt 9.2.1.) über ein Elektrodensystem zu testen. Die Versuchsanlage konnte mit Hilfe des HF-Leitsystems gesteuert werden, wobei weitere Mess- und Kontrollmöglichkeiten (z.B. Explosionsschutz-Sensoren, Sicherheitsroutinen³⁴) einen weitgehend automatischen Betrieb ermöglichten.

Die Arbeiten am Versuchsstandort Leipzig erfolgten unter Mitwirkung des Instituts für Nichtklassische Chemie an der Universität Leipzig sowie der Fa. HochTief Umwelt GmbH (Essen).

5.6.4. Feldversuchsanlage Hoyerswerda (F5)

Ziel der Untersuchungen an einem weiteren Feldstandort (F5) war es, ein an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg entwickeltes Bodensanierungsverfahren, das auf dem Einbringen von Horizontalbohrungen in den zu sanierenden Bodenbereich beruht^{164,191}, durch das Einbringen einer Koaxialantenne in ein Filterrohr um die Option der Radiowellen-Erwärmung zu erweitern. Diese Variante wurde nach erfolgreichen Vorversuchen an einem Standort der TU BA Freiberg in Hoyerswerda getestet. Der Sanierungsbereich im Ergebnis eines Mineralölkohlenwasserstoff-Schadensfalles befand sich unterhalb einer ehemaligen Tankstelle. Der verwendete Versuchsaufbau ist in Abb. 25 schematisch dargestellt.

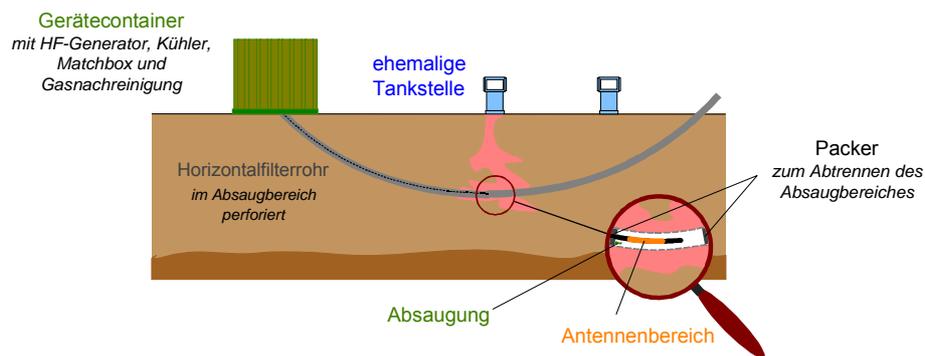


Abb. 25 Schematische Darstellung der Anlage zur Untersuchung der selektiven lokalen Bodenerwärmung mittels HF-Koaxialantennen

Unter einer Vielzahl von horizontal verlegten Filterrohren (vgl. Abb. A14 im Anhang) wurde eines im Bereich hoher Kontamination ausgewählt und in ihm in ca. 30 m Entfernung vom Eintrittspunkt in einer Tiefe von ca. 4,5 m eine Koaxialantenne positioniert. Zur Temperaturmessung wurden faseroptische Sensoren in vertikalen Führungsschläuchen (Nortech) und das Raman-basierte Messsystem DTS-80 für die Erfassung der Erwärmung entlang des Koaxialkabels verwendet. Der erwärmte Bereich des Horizontalrohres wurde durch Packer abgetrennt. Aus diesem Bereich konnte die Bodenluft abgesaugt und direkt mittels FID analysiert werden. Zusätzlich wurden Gasproben nach temporärer Adsorption an Aktivkohle charakterisiert.

Die Lage der Temperaturmesspunkte sowie die verwendete HF-Technik (HF-Generator PFG 5000 RF, Matchbox PFM 6000A) sind in den Abb. A15 und A16 im Anhang dargestellt. Die Länge des Koaxialkabels betrug 34 m, wovon 4 m zwischen Austrittspunkt und Matchbox verlegt waren. Der Antennenbereich war etwa 1 m lang.

Um im Anschluss an den Testversuch durchzuführende mikrobiologische Sanierungsexperimente nicht zu gefährden, wurde die Temperaturerhöhung im Antennenbereich auf ca. 15 K begrenzt.

6. Erprobung von Anwendungsoptionen der dielektrischen Erwärmung mit Radiowellen

6.1. Erwärmung von Aktivkohlen

Die dielektrische Erwärmung mit Radiowellen wurde für eine Reihe von kommerziellen Aktivkohlen erfolgreich getestet^{51,192}. Beispielhaft seien im Folgenden einige Experimente mit Supersorbon K40 (Lurgi Aktivkohlen, Donau Carbon GmbH & Co. KG, Frankfurt; nähere Angaben in Ref. 193) dargestellt.

In der Versuchsanlage L3A wurden 74 mg Supersorbon K40 mit einer linearen Leistungskennlinie ($dP/dt = 10 \text{ W/min}$) im CO_2 -freien Luftstrom (100 ml/min) erwärmt, wobei der in Abb. 26 dargestellte Temperaturverlauf realisiert wurde. Der Versuch wurde bei etwa 280°C abgebrochen, da der Messbereich der zur Steuerung verwendeten optischen Temperatursensoren auf diesen Wert begrenzt war. Bei der Radiowellen-Erwärmung wurde das U-Rohr in einer Quarzsandmatrix eingebettet (vgl. Abb. 9). Zum Vergleich wurde dasselbe Temperaturprogramm mittels konventioneller Heizung realisiert.

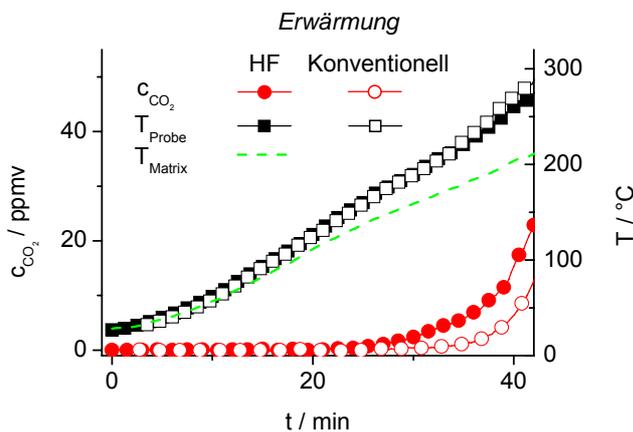


Abb. 26 Konventionelle und dielektrische (HF-) Erwärmung von Aktivkohle (Supersorbon K40) im Luftstrom sowie CO_2 -Emission bei beiden Erwärmungsverfahren

Es zeigte sich, dass die dielektrische Erwärmung von Aktivkohle im Luftstrom problemlos bis ca. 300°C möglich war, ohne dass eine messbare Überhitzung oder sogar eine Selbstentzündung beobachtet wurden. Derartige Probleme werden oft für die Erwärmung mit MW beschrieben. Die Aktivkohleprobe wurde im Vergleich zur Quarzsandmatrix auf Grund des höheren dielektrischen Verlustes mit Radiowellen stärker erwärmt („makroskopisch selektive Erwärmung“). Die im Vergleich zur konventionellen Erwärmung bei niedrigerer Temperatur einsetzende CO_2 -Bildung (Abb. 26) lässt auf eine moderate Überhitzung innerhalb der Probe, wahrscheinlich im Bereich der Korn-Korn-Kontaktstellen, schließen.

Für elektrisch ausreichend leitfähige Aktivkohlen stellt die Erwärmung mit niederfrequenter Wechselspannung (50 Hz) eine wirtschaftlich sinnvolle Alternative dar. Für die Aktivkohle Supersorbon K40 konnte die NF-Erwärmung ebenfalls problemlos realisiert werden und es ergaben sich vergleichbare Temperaturprofile. Die Wirkungsgrade für die Umwandlung von HF- bzw. NF-Energie in Wärme betragen nahezu 100 % (Quantifizierungsfehler für die Wärmebilanz ca. 5 %)⁵¹.

In Abb. 27 ist nochmals ein Versuch zur Erwärmung der Aktivkohle Supersorbon K40 (ca. 177 g) für mehrere Experimente mit jeweils zeitlich konstanter HF-Leistung dargestellt, die in der Versuchseinrichtung L2 (Abb. 27, links) im Durchfluss (von unten nach oben) durchgeführt wurden. Das Temperaturprofil wird durch die Wärmeverluste und den Gasstrom beeinflusst, veranschaulicht jedoch die Praktikabilität der HF-Erwärmung von Aktivkohle im kleintechni-

sehen Maßstab. Das Auftreten von lokalen Überhitzungen („hot spots“), die zur Selbstentzündung führen können, konnte vermieden werden.

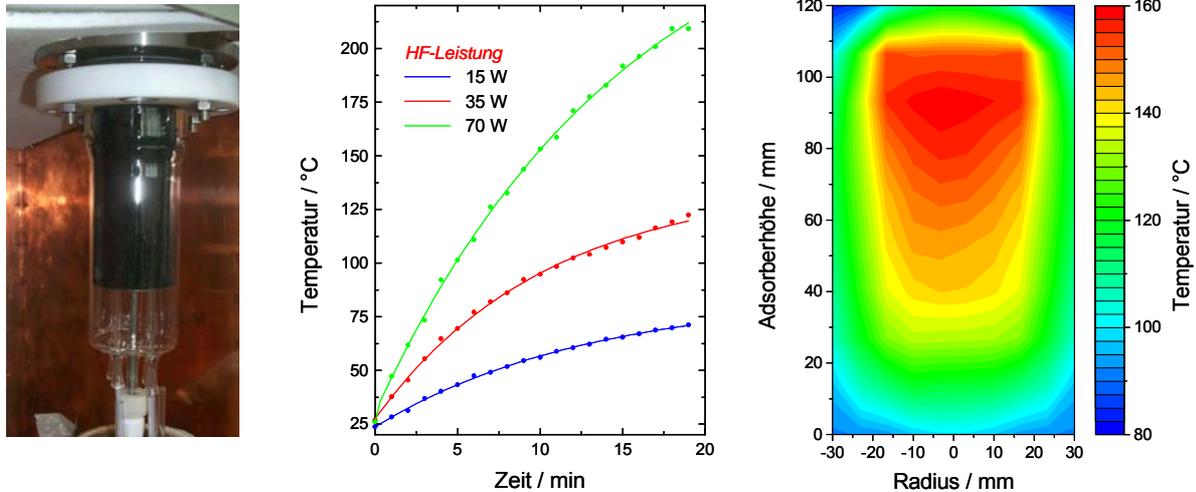


Abb. 27 Dielektrische Erwärmung der Aktivkohle Supersorbon K40 im Versuchsreaktor L2 (*links*) mit unterschiedlichen HF-Leistungen (*Mitte*) sowie entstehendes Temperaturprofil (senkrechter Schnitt durch den Reaktor, *rechts*)

Die beschriebenen Ergebnisse sowie die Messung der dielektrischen Eigenschaften, die in Ref. 51 ausführlich dargestellt sind, konnten an weiteren Aktivkohlen (z.B. GUT-L40-2 [Gesellschaft für Umwelttechnologie mbH, Friedberg-Ockstadt], SC44 [Silcarbon Aktivkohle GmbH, Kirchhundem-Silberg] und Desorex K47 [Lurgi Aktivkohlen, Donau Carbon GmbH & Co. KG, Frankfurt]) mit analogen Ergebnissen wiederholt werden. Der prinzipielle Nachweis der Erwärmbbarkeit mit HF-Energie war im Rahmen dieser Arbeit ausreichend, so dass keine weiteren Untersuchungen an Aktivkohlen durchgeführt wurden.

6.2. Erwärmung von Zeolithen als Adsorbentien und Katalysatoren

6.2.1. Allgemeine verfahrenstechnische Aspekte

Im Vergleich zu Aktivkohlen mit einheitlich relativ hohen dielektrischen Verlusten weisen Zeolithe trotz ihrer untereinander ähnlichen Grundstruktur ($\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ -Grundgitter mit Kationen zur Ladungskompensation auf unterschiedlichen Plätzen in den Hohlräumen definierter Größe, nähere Angaben z.B. in Ref. 194-196) eine große Bandbreite der dielektrischen Eigenschaften auf und sind diesbezüglich mit Böden in ihrer Varianz von trocken bis feucht und sandig bis schluffig vergleichbar.

Besonders hydrophobe dealuminierte Y-Zeolithe werden als mikrowellentransparent beschrieben und sind entsprechend einiger Literaturangaben^{1,83,85} dieser Methode der dielektrischen Erwärmung nicht zugänglich. Hingegen weisen andere Zeolithe mit geringem Si/Al-Verhältnis, wie z.B. der NaX-Zeolith (13X), hohe dielektrische Verluste auf^{74,77,89,90}. Wie im Fall der Bodenerwärmung kommt auch für die Aufheizung von Molekularsieben die Anwendung der Matchbox zur Impedanzanpassung zum Tragen, so dass, wie im Folgenden beschrieben, praktisch alle verwendeten Zeolithe problemlos und mit hoher energetischer Effizienz erwärmt werden konnten.

Der Schwerpunkt der eigenen Untersuchungen lag im Gegensatz zu impedanzspektroskopischen Arbeiten z.B. von Simon und Mitarbeitern^{99,102,181,197,198} auf dem Nachweis der Eignung von Radiowellen für die stoffstromungebundene direkte Erwärmung von Zeolithen und nicht in der Korrelation von dielektrischen Eigenschaften und Struktur. Einige eigene hierzu durchgeführte Messungen sind jedoch in Ref. 50,51,103 beschrieben.

Experimentelle Schwierigkeiten wie ein nicht realisierbarer Nullabgleich der rücklaufenden Leistung durch das elektronische Anpassnetzwerk sowie relativ hohe Verluste in den Bauelementen der Matchbox, die sich in einer Verringerung des sekundärseitigen Wirkungsgrades ausdrückten, waren charakteristisch für die Laborbedingungen mit einem niedrigen Verhältnis von Elektrodenfläche zu Elektrodenabstand (Schüttungshöhe). In diesen Fällen arbeitete der HF-Generator mit hoher HF-Spannung im niedrigen Lastbereich. Im kleintechnischen Maßstab, d.h. unter praxisnäheren Bedingungen, gestalteten sich diese Faktoren wesentlich günstiger, so dass ein optimaler HF-Energieeintrag in das System möglich war und Wirkungsgrade für die Umwandlung der HF-Energie in Nutzwärme von nahezu 100 % erreicht wurden^{51,192}. Da für die Praxisanwendung des Verfahrens die Einschränkungen, die im Labormaßstab auftraten, praktisch nicht relevant sind, sollen diese im Folgenden nicht näher diskutiert werden. Die energetische Beurteilung erfolgt anhand der Technikumsversuche.

6.2.2. Einfluss des Wassergehalts auf die dielektrischen Eigenschaften und die Erwärmbarkeit mit Radiowellen

6.2.2.1. Motivation

Der empirische Befund, dass das Vorhandensein von Wasser die dielektrische Erwärmung von Zeolithen mit Mikrowellen erleichtert^{85,90}, wurde in der Literatur oft unzulässig dahingehend verallgemeinert, dass eine dielektrische Erwärmung trockener Zeolithe nicht möglich sei. Die mit zunehmendem Wassergehalt einhergehende Erhöhung der dielektrischen Verluste im MW-Bereich wird meist direkt auf die Anregung der Wassermoleküle zurückgeführt⁸⁵. Zusätzlich kann allerdings die HF-Leitfähigkeit von Zeolithen durch die Beeinflussung der Kationenbeweglichkeit infolge der Adsorption von Wasser um mehrere Größenordnungen zunehmen^{93,100,199}. Darüber hinaus können sich durch die Wechselwirkung der adsorbierten Wassermoleküle mit dem Zeolith die Polarisationsseigenschaften drastisch ändern, was zu dielektrischen Verlusten im Radiowellen-Bereich führen kann^{94,200,201}. Neben der prinzipiellen Klärung, inwieweit die Anwesenheit von Wasser essenziell für die Radiowellen-Erwärmung von Zeolithen ist, bildete noch die potenzielle Anwendung dieser Methode im Bereich der Zeolith-Trocknung eine Motivation für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen.

6.2.2.2. Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften

Eine Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften aus den Experimenten zur RW-Erwärmung (Abgleichparameter des elektronischen Anpassnetzwerkes und HF-Spannung)⁵¹ zeigte beispielsweise für die Zeolithe 13X und Li-LSX, dass die HF-Leitfähigkeit (und somit der dielektrische Verlust) für bei 450°C für 2 h getrocknete und mit 1 Ma.-% Wasser beladene Proben praktisch übereinstimmte (Abb. 28). Somit kann in diesen Fällen der Energieeintrag nicht, wie oft angenommen, auf dem Dipolmoment der Wassermoleküle allein basieren.

Eine genauere Untersuchung der Korrelation zwischen Wassergehalt und dielektrischen Eigenschaften für eine Reihe von Zeolithen mit Hilfe der Resonanzmethode⁵¹ ist in Abb. 29 dargestellt.

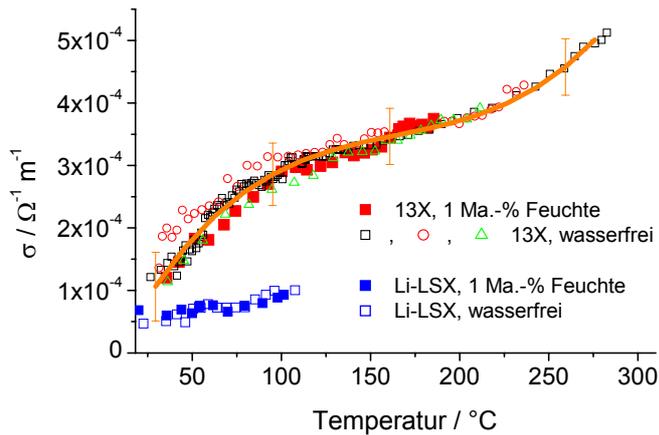


Abb. 28 Einfluss einer geringen Feuchte (1 Ma.-%) auf die HF-Leitfähigkeit der Zeolithe NaX (13X) und Li-LSX als Funktion der Temperatur

Während der Realteil der Impedanz, der die Kapazität repräsentiert, erwartungsgemäß annähernd linear mit dem Wassergehalt ansteigt, zeigt der Imaginärteil, der mit der Hochfrequenzleitfähigkeit korreliert, ein anderes, nichtlineares Verhalten. Dies zeigt in Übereinstimmung mit Resultaten aus der Literatur^{99,102}, dass dieser Parameter eher von der Wechselwirkung des Wassers mit den Zeolithkationen und dem resultierenden Einfluss auf deren Beweglichkeit als von der Feuchte an sich bestimmt wird^{50,103}.

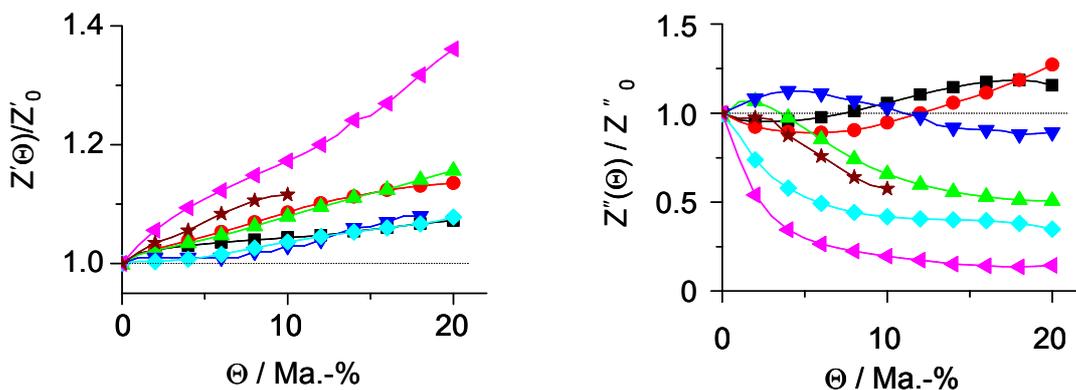


Abb. 29 Realteil (*links*) und Imaginärteil (*rechts*) der normierten Impedanz unterschiedlicher Zeolithe als Funktion des Wassergehalts Θ bei 20°C: Li-LSX (\circ), K-LSX (\bullet), Na-LSX (∇), NaX (\square), NaA (\blacktriangle), NaY (\circ) und dealuminierter Y-Zeolith Hisiv 1000 (ξ)

6.2.2.3. Einfluss der Feuchte auf die Radiowellen-Erwärmung von Zeolithen

Für die einzelnen Zeolithe kann der Einfluss der Wasserbeladung auf die Erwärmung aus der HF-Leitfähigkeit (Abb. 29) abgeleitet werden. Grundsätzlich war eine Aufheizung mit Radiowellen für alle Wassergehalte möglich, wobei die notwendige HF-Spannung mit steigendem Verlustfaktor abnahm^{50,51}.

Liegen in einem Schüttbett unterschiedlich feuchte Bereiche vor, so führt der selektive Energieeintrag unter Umständen zu erheblichen Temperaturgradienten. Technisch ausnutzbar könnte dieser Effekt beispielsweise in Form einer Desorption aus beladenen Festbetten mittels einer wandernden Wasserfront (durch Desorption und nachfolgende Readsorption im Bett in Strömungsrichtung) sein. Die entsprechenden Resultate⁵¹ sollen hier nicht im Detail diskutiert werden.

6.2.3. Radiowellen-Erwärmung unterschiedlicher Zeolithe

6.2.3.1. Untersuchungen im Labormaßstab

Um das Potenzial der dielektrischen Erwärmung von Zeolithen mit Radiowellen abzuschätzen, wurde ein relativ breites Spektrum an Molekularsieben mit unterschiedlichen Strukturmerkmalen (Zeolithtyp, Si/Al-Verhältnis, Art des Kations) untersucht: NaX (13X, Si/Al = 1,28), Li-LSX (LiX, Si/Al = 1), KA (3A; alle von Tricat Zeolites, Bitterfeld), CaA (5A; von Chemiekombinat Bitterfeld) sowie dealuminierte HY (Hisiv 1000, Si/Al \approx 100; von UOP, Reggio Calabria/Italien). Da sich die Erwärmung der wasserfreien Zeolithe als problemlos erwies, sei im Folgenden nur zusammenfassend auf die Experimente mit praktisch wasserfreien Zeolithen (Trocknung im Stickstoffstrom bei 450°C für mindestens 5 h, Umfüllung unter Inertgas) eingegangen (Details sind aus Ref. 50,51,103 zu entnehmen).

Die unterschiedlichen HF-Leitfähigkeiten der Zeolithe spiegelten sich in unterschiedlichen HF-Spannungen wider, die für einen bestimmten Leistungseintrag notwendig waren. Bei Laborexperimenten ergaben sich zunehmende HF-Spannungen in der Reihenfolge

$$U_{\text{HF},13\text{X}} < U_{\text{HF},\text{Li-LSX}} < U_{\text{HF},3\text{A}} < U_{\text{HF},5\text{A}} < U_{\text{HF},\text{Hisiv}} \quad (15).$$

Grundsätzlich konnte jedoch eine dielektrische Erwärmung in allen Fällen realisiert werden. Die Effizienz war im Labormaßstab besonders für die hydrophoben Zeolithe vergleichsweise gering, was jedoch vor allem auf die geringen Probenmengen und die geringe HF-Leistung im Vergleich zur Nennleistung der Geräte zurückzuführen war. Außerdem war für die kleinen Laborreaktoren eine elektronische Lastanpassung mit Hilfe der Matchbox nicht immer möglich. Im Technikumsmaßstab wurden weitaus höhere und für die praktische Anwendung realistische Werte erreicht.

6.2.3.2. Untersuchungen im kleintechnischen Maßstab

Für die Untersuchungen im kleintechnischen Maßstab kam der Versuchsreaktor T1 mit parallelen Plattenelektroden zum Einsatz^{51,192}. Experimentelle Untersuchungen wurden sowohl mit dem 5-kW-Generator PFG 5000 RF (Arbeitsfrequenz 13,56 MHz) als auch mit dem 50-kW-Generator IG 50 (ca. 2 MHz) durchgeführt. In allen Fällen konnte bei optimaler Anpassung die vom Reaktor reflektierte Leistung auf Null reduziert werden.



Abb. 30 Dielektrische Erwärmung einer Schüttung des Zeoliths Li-LSX (ca. 30 kg) mit Radiowellen (13,56 MHz) im Versuchsreaktor T1

Ein Beispiel, die Erwärmung des Zeoliths Li-LSX (ca. 30 kg) auf eine Endtemperatur von ca. 120°C, ist in Abb. 30 dargestellt. Analoge Versuche wurden mit den Zeolithen 5A und 13X durchgeführt, wobei Endtemperaturen bis 160°C (prinzipiell nicht begrenzt) erreicht wurden^{50,51}.

Es ist hervorzuheben, dass sowohl trockene als auch luftfeuchte Zeolithe problemlos erwärmt werden konnten.

Unter Berücksichtigung von Wärmeverlusten des nicht optimal thermisch isolierten Reaktors wurden in allen Fällen sehr hohe Wirkungsgrade bei der Umwandlung von HF-Energie in Wärme von mehr als 90 % erzielt. Signifikante Unterschiede des Erwärmungsverhaltens bei Verwendung der beiden Hochfrequenzen ergaben sich nicht.

Im Ergebnis der durchgeführten Versuche kann davon ausgegangen werden, dass unterschiedliche Zeolithe im kleintechnischen Maßstab mit hohem Wirkungsgrad bis zu Temperaturen weit oberhalb von 100°C erwärmt werden können¹⁹².

6.3. Bodenerwärmung zur Unterstützung der Bodenreinigung

6.3.1. Auftauen von Boden

6.3.1.1. Motivation

Der Einsatz der HF-Bodenerwärmung kann besonders im Winter und unter kalten klimatischen Bedingungen ökonomisch sinnvoll sein, um verschiedene Bodenreinigungsverfahren thermisch zu unterstützen. Infolge des Phasenübergangs vom Eis zum (flüssigen) Wasser wird die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen sprunghaft erhöht, wodurch biologische Reinigungsmaßnahmen in der Regel erst möglich werden. Es ist bekannt, dass selbst unter Permafrostbedingungen ein messbares Potenzial autochthoner Mikroorganismen zur Biodegradation besteht²⁰²⁻²⁰⁷. Da unter diesen Bedingungen andere Methoden zur Beschleunigung des Abbaus oft schwierig, ineffizient und, wie im Fall des Einbringens von Mikroorganismen in den Boden, in manchen Fällen (wie z.B. in der Antarktis) rechtlich nicht umsetzbar sind, stellt der Einsatz der dielektrischen Erwärmung eine relevante Alternative dar. Die einzustellenden Temperaturen dürften dabei niedriger liegen, als dies für mesophile MO der Fall ist²⁰⁴. Der Energieaufwand, mit dem eine signifikante Beschleunigung hervorgerufen werden kann, dürfte folglich meist eher gering sein.

Problematisch für die Anwendung der HF-Erwärmung zum Auftauen gefrorener Böden ist die Gefahr einer Mobilisierung von Schadstoffen über die entstandene Flüssigphase. Dies ist insbesondere unter Permafrostbedingungen als erhebliches Verfahrensrisiko anzusehen, da das mikrobielle Selbstreinigungspotenzial in der Regel sehr gering ist.

Wie die im nächsten Abschnitt diskutierten Ergebnisse zeigen, erfolgt jedoch der Energieeintrag bevorzugt in geschmolzene Bereiche, so dass durch eine genaue versuchsbegleitende Analytik (z.B. mit geoelektrischen Methoden zur Detektion von Wasser- und Eisphasen) und eine darauf basierende Anlagensteuerung der Bereich der Erwärmung eingegrenzt werden kann.

6.3.1.2. HF-Erwärmung von gefrorenem Boden

Untersuchungen an gefrorenen Böden im Labormaßstab (Zylinderreaktor L1, Abb. 7) zeigten, dass eine Erwärmung mit HF-Energie problemlos möglich ist³³. In Abb. 31 ist der Temperaturverlauf beim Auftauen eines über 12 h bei einer Temperatur von -10°C gelagerten und damit vollständig gefrorenen Bodens mit einer Ausgangsfeuchte von ca. 16 Ma.-% grafisch dargestellt. Die Temperaturänderung wurde dabei kontinuierlich an zwei Messstellen mit unterschiedlicher elektrischer Feldstärke (2 mm von der Mittelelektrode und 5 mm von der Außenelektrode entfernt) erfasst.

Im gefrorenen Zustand erfolgte die Aufheizung im gesamten Reaktor, wobei aufgrund der höheren Feldstärke die Aufheizrate in der Nähe der Mittelelektrode größer war (*Bereich I*). Bereits nach ca. 3 min begann das Eis im inneren Reaktorbereich zu schmelzen und es erfolgte eine

Temperaturstabilisierung bei 0°C. Im äußeren Bereich des Reaktors stieg die Temperatur weiter, da der Schmelzpunkt des Eises dort noch nicht erreicht war (*Bereich II*). Nachdem das gesamte Eis im Innenbereich geschmolzen war, erhöhte sich die Temperatur wieder (*Bereich III*).

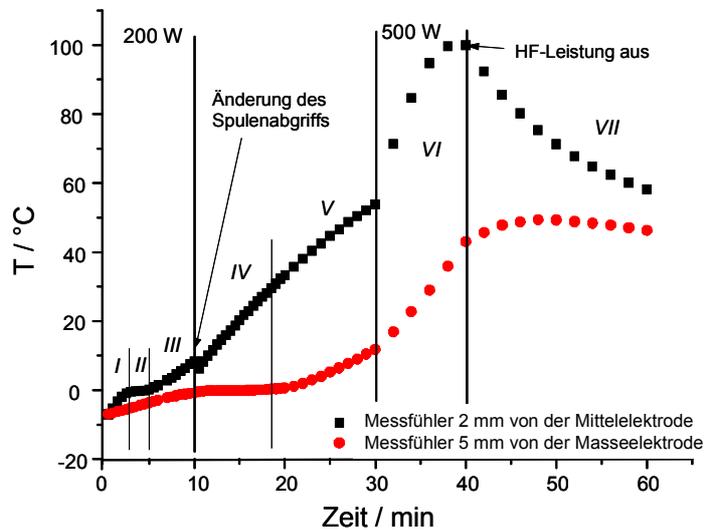


Abb. 31 Temperaturverlauf bei der dielektrischen Erwärmung von gefrorener Gartenerde mit 15,7 Ma.-% Anfangsfeuchte an Messpunkten in der Nähe beider Elektroden des Zylinderreaktors (Laborapparatur L1)

Nach 10 min wurde der Reaktor kurz abgeschaltet, um die Anpassung über eine Veränderung des Spulenabgriffs im Anpassteil zu optimieren und die rücklaufende Leistung auf Null zu reduzieren. In der Folge erreichte die Temperatur im Außenbereich den Schmelzpunkt des Eises und verharrte dort über ca. 10 min, während die Temperatur im Innenbereich schnell anstieg (*Bereich IV*). Nachdem das gesamte Wasser ebenfalls im Außenbereich geschmolzen war, erhöhte sich auch dort die Temperatur stetig (*Bereich V*).

Aufgrund der beschriebenen Inhomogenität des Aufheizprozesses hatte sich nach ca. 30 min eine Temperaturdifferenz von über 40 K zwischen Innen- und Außenbereich eingestellt.

Die Ursache hierfür liegt vor allem darin, dass sich die relativen Dielektrizitätskonstanten für (flüssiges) Wasser (ca. 80) und Eis (≈ 5 ; stark temperaturabhängig⁴⁸) bei der eingesetzten Frequenz stark unterscheiden. Obwohl eine genaue quantitative Aussage über die jeweiligen dielektrischen Verlustwinkel δ auf Grund der Abhängigkeit von der spezifischen Wechselwirkung mit der Bodenmatrix schwierig ist, kann doch davon ausgegangen werden, dass sich die Imaginärteile der DK ϵ_r'' ebenfalls deutlich unterscheiden. Dies führt dazu, dass bei einem gleichzeitigen Vorhandensein von Eis und Wasser im Boden eine wesentlich stärkere Erwärmung des Wassers erfolgt. Die spezifischen Wärmen für Eis und (flüssiges) Wasser ($2,1 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ bzw. $4,18 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$; ²⁰⁸) sind vergleichbar, weshalb die stark unterschiedlichen Aufheizraten vor allem auf die unterschiedliche Energieabsorption zurückzuführen sind. Das Resultat ist, dass die eingestrahlte Energie bevorzugt von den schon geschmolzenen Bereichen absorbiert wird. Dies führt dann zu den im Reaktor beobachteten großen Temperaturgradienten.

Liegen im Boden Bereiche unterschiedlicher Temperatur vor, so erfolgt, bevorzugt durch Wärmeleitung, eine Verringerung der Temperaturgradienten. Dieser Prozess wurde untersucht, nachdem in Fortsetzung des oben beschriebenen Experimentes (Endtemperaturen nach Aufheizen mit 500 W : 99,9°C innen und 43,0°C außen; *Bereich VI*) der Generator abgeschaltet und der Temperaturverlauf an beiden Messstellen aufgezeichnet wurde. Es zeigte sich, dass sich die Temperatur im Reaktor im Verlauf von ca. 20 min nahezu ausglich (*Bereich VII*). Wie die Angleichung der Temperaturen im aufgetauten Boden zeigt, kann der Temperatenausgleich im Boden unter bestimmten Bedingungen für die Homogenisierung des Temperaturprofils genutzt

werden. In diesem Fall wäre eine diskontinuierliche Aufheizung des Bodens mittels HF-Impulsen zu favorisieren.

6.3.1.3. *Selektive Erwärmung der Wasserphase und NMR-Relaxationszeit-Untersuchungen*

Im Vergleich zur konventionellen Erwärmung bietet die dielektrische Erwärmung mit Radiowellen den potenziellen Vorteil, dass bestimmte Komponenten des Bodens selektiv erwärmt werden können. Beispielsweise erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten im (teilweise) gefrorenen Boden der Energieeintrag bevorzugt in bereits geschmolzene Bereiche. Diese Wasserfilme bilden sich bevorzugt an der Oberfläche der Bodenpartikel aus und beherbergen praktisch die gesamte auftretende mikrobiologische Aktivität. Insofern erscheint es denkbar, die Temperatur dieser für den Abbauprozess relevanten Bereiche gezielt zu erhöhen. Dieser selektive Energieeintrag kann beispielsweise durch gepulste HF-Anwendung erfolgen. Die Vergrößerung der geschmolzenen Bereiche, d.h. die Erhöhung der Dicke der Wasserfilme, könnte somit energetisch sehr effizient erfolgen. Allerdings wirkt dem selektiven Energieeintrag der Wärmetransport im Boden, der zu einem Temperatenausgleich führt, entgegen. Da biologische Abbauprozesse besonders unter kalten klimatischen Bedingungen relativ langsam ablaufen, dürfte eine Ausnutzung des selektiven Energieeintrages für Abbauprozesse schwierig sein. Eine temporäre „Überhitzung“ der Wasserfilme könnte jedoch genutzt werden, um eine Desorption von Schadstoffen zu bewirken und damit die Bioverfügbarkeit zu erhöhen.

In porösen Materialien können die Wasserphasen im Poreninneren einen niedrigeren Gefrierpunkt als „freies“ Wasser aufweisen.

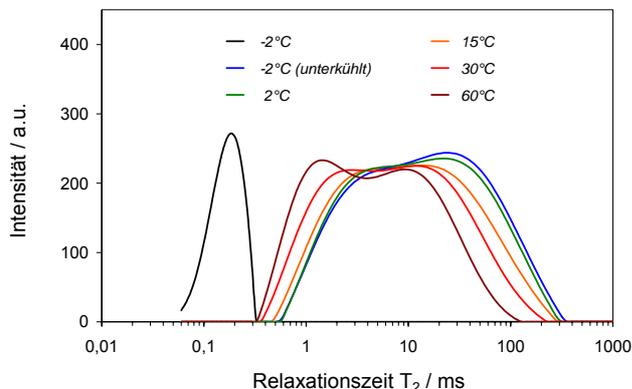


Abb. 32 Verteilung der transversalen NMR-Relaxationszeiten T_2 von feuchtem Sand (Wassergehalt ca. 60 % des Porenvolumens) als Funktion der Temperatur (vgl. Ref. 176)

Folglich kann aus der Bestimmung des Schmelzpunktes bzw. dessen Verteilung auf bestimmte Bodeneigenschaften wie Porosität und Porenradienverteilung geschlossen werden. Die ^1H - bzw. ^2H -NMR-Spektroskopie ist eine geeignete Methode, die verschiedenen Wasserphasen in einer Bodenprobe zu quantifizieren²⁰⁹.

Die so genannte NMR-Kryoporometrie nutzt die Abnahme des Schmelzpunktes mit abnehmendem Porenradius nach dem Kelvin-Gesetz²¹⁰ und den drastischen Unterschied der transversalen NMR-Relaxationszeit T_2 zwischen flüssigem Wasser und Eis im Porensystem zur Charakterisierung der Materialien.

Beispielsweise kann die Porengrößenverteilung durch Ermittlung des Anteils an flüssigem Wasser als Funktion der Temperatur gemessen werden²¹¹. Die Methode wurde für eine Sandprobe (Korngröße 125 ... 180 μm) mit einem Wassergehalt, der ca. 60 % des Porenvolumens entspricht, getestet. Die Experimente wurden an einem Eigenbau-NMR-Spektrometer FEGRIS 400 NT an der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig mit einer Protonen-Resonanzfrequenz von 400 MHz ($B = 9,4 \text{ T}$) durchgeführt. Die Proben tempera-

tur wurde über einen Gasstrom geregelt und die Messung im Probenkopf erfolgte optisch mit einem FoTemp-Thermometer^{176,177}. Die T_2 -Bestimmung erfolgte mit der CPMG-NMR-Pulssequenz²¹², mit deren Hilfe eine Serie von Spin-Echos nach RF-Pulsanregung erzeugt wird. Die Auswertung der Intensität führte zu der in Abb. 32 dargestellten Relaxationszeitverteilung, die erwartungsgemäß zeigt, dass sich die T_2 -Werte für flüssiges Wasser (einschließlich der unterkühlten Schmelze) und Eis drastisch unterscheiden.

Die NMR-Spektroskopie erwies sich dabei neben geoelektrischen Methoden als prinzipiell geeignet, nach entsprechenden derzeit laufenden gerätetechnischen Entwicklungen (miniaturisierte NMR-Rammsonde^{213,214}) für die Kontrolle und Steuerung des HF-unterstützten Sanierungsprozesses unter Permafrost-Bedingungen eingesetzt zu werden.

6.3.2. Unterstützung der mikrobiellen Bodenreinigung

6.3.2.1. Beeinflussung mikrobieller Vorgänge durch die Erwärmung mit elektrischen Verfahren

6.3.2.1.1. Motivation

Es ist hinlänglich bekannt, dass der beabsichtigte Schadstoffabbau durch (vorzugsweise autochthone) Mikroorganismen (MO) durch die Einstellung eines optimalen Temperaturniveaus beschleunigt werden kann, wenn nicht andere Limitierungen (z.B. Sauerstoff- und Nährstoffmangel) die Ausprägung dieses Effektes verhindern. In Abb. 33 wird dieses Temperaturverhalten mit einem Optimum bei ca. 35°C exemplarisch für die Phenolabbaurate durch den Stamm *Pseudomonas fluorescens* SV 35 bei Wasserbadtemperierung gezeigt.

Unter kalten klimatischen Bedingungen, wo eine Anpassung der Mikroorganismen am Standort zu einem Temperaturoptimum bei niedrigeren Temperaturen (psychrophile MO) führen kann, ist unter Umständen nur eine Erwärmung auf ca. 10°C sinnvoll. Mesophile Mikroorganismen weisen in einem Temperaturbereich zwischen 25°C und 40°C die höchste Aktivität auf, während thermophile MO bei deutlich höheren Temperaturen (z.B. zwischen 45°C und 65°C) ihr Optimum besitzen.

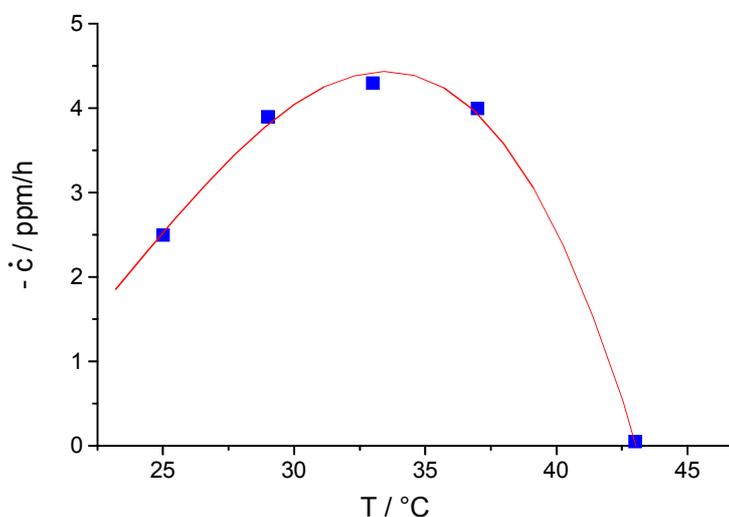


Abb. 33 Mikrobielle Phenolabbaurate des Stammes *Pseudomonas fluorescens* SV 35 in Abhängigkeit von der Temperatur der Flüssigkultur (alle Proben aus einer Ausgangskultur)

Der Effekt einer definierten Erwärmung für die Erhöhung des mikrobiellen Schadstoffabbaus wird durch eine Reihe von Parametern wie die Art der Schadstoffe, deren Konzentration, das Vorliegen von Limitierungen, die Charakteristik der Biozönose und des kontaminierten Bodens

oder die Dauer der Adaptationsphase an die veränderten Bedingungen bestimmt. Gegenstand dieser Arbeit war nicht die Ermittlung der entsprechenden optimalen Bedingungen für einzelne Schadstoffe, Böden und Mikroorganismen-Populationen, sondern der prinzipielle Nachweis eines positiven Effektes der HF-Erwärmung auf die Biodegradation. Die Ausnutzung von elektrischen Heizmethoden für die Unterstützung der mikrobiellen Bodensanierung setzt voraus, dass die mikrobielle Aktivität im Allgemeinen und die Fähigkeit zum Schadstoffabbau im Besonderen durch die Einwirkung elektrischer und elektromagnetischer Felder (mit Frequenzen im Nieder- und Hochfrequenzbereich [NF bzw. HF]) nicht massiv eingeschränkt oder verhindert werden. Dies anhand der drei folgenden ausgewählten Prozesse nachzuweisen, war Gegenstand einer Reihe von Versuchen im Labormaßstab:

1. der Beeinflussung der mikrobiellen Bodenatmung,
2. der Beeinflussung des mikrobiellen Schadstoffabbaus (vgl. Ref. 33,34,163) und
3. der Beeinflussung der anhand einer Testreaktion, der Reduktion von Dimethylsulfoxid [DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$] zu Dimethylsulfid [DMS, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$]¹⁸⁵⁻¹⁸⁷, quantifizierten mikrobiologischen Aktivität (siehe auch Ref. 33).

6.3.2.1.2. Einfluss elektrischer Heizverfahren auf die mikrobielle Bodenatmung

Die Untersuchungen zur Quantifizierung der mikrobiellen Bodenatmung wurden an der in Abb. A5 und A6 (Anhang) dargestellten Laborversuchsapparatur unter Verwendung von Einheitserde (Typ 0, Fa. Gebr. Patzer, Sinntal; Gesamtkohlenstoffgehalt ca. 32 Ma.-%) sowie von einigen natürlichen Böden unterschiedlicher Herkunft (sandig, tonig oder stark huminstoffhaltig, vgl. Ref. 34) durchgeführt. Im Rahmen eines Feldversuches zur thermisch unterstützten mikrobiellen Bodenreinigung in der Versuchsanlage Hirschfeld wurde ebenfalls die Bodenatmung detektiert (entsprechende Ergebnisse der Feldversuche im Abschnitt 9.1.2.5.).

Die mikrobielle CO_2 -Bildung und die O_2 -Zehrung wurden mittels Detektoren, die auf einer IR-spektroskopischen bzw. paramagnetischen Messmethode basieren, quantifiziert und zur Bestimmung der spezifischen Größen Π bzw. OUR nach

$$\Pi_{\text{CO}_2} = \dot{V} c_{\text{CO}_2} \frac{M_{\text{CO}_2} T_{\text{norm}}}{V_{\text{m, norm}} m_{\text{Boden, tr}} T} \quad (16),$$

$$\text{OUR} = \dot{V} (c_{\text{O}_2,0} - c_{\text{O}_2}) \frac{M_{\text{O}_2} T_{\text{norm}}}{V_{\text{m, norm}} m_{\text{Boden, tr}} T} \quad (17)$$

auf die eingesetzte Bodenmenge bezogen. Dabei sind c_{CO_2} und c_{O_2} die CO_2 - bzw. O_2 -Konzentrationen in der Abluft, $c_{\text{O}_2,0}$ die Ausgangskonzentration des Sauerstoffs in der CO_2 -freien Zuluft (Konzentrationen jeweils als Volumenbruch, z.B. in ppmv), \dot{V} der Volumenstrom, M_{CO_2} und M_{O_2} die molaren Massen von CO_2 und O_2 , T_{norm} und $V_{\text{m, norm}}$ Normtemperatur und molares Normvolumen, m_{Boden} die Bodenmasse und T die aktuelle Temperatur.

Um den Effekt der einzelnen Heizmethoden auf die Bodenatmung zu beurteilen, ist es notwendig, die auftretenden Schwankungen auf Grund der unterschiedlichen Temperaturprofile bei den einzelnen Heizverfahren (vgl. Abb. 12) abzuschätzen. Abb. 34 zeigt die Veränderung der spezifischen CO_2 -Emission als Funktion der durch Wasserbaderwärmung eingestellten Reaktortemperatur. Der Wassergehalt des Bodens wurde dabei durch eine entsprechende Befeuchtung des Trägergasstromes aufrechterhalten.

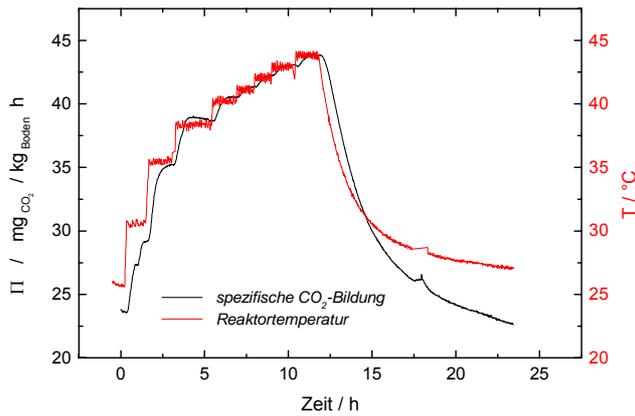


Abb. 34 Einfluss der Temperatur (eingestellt durch kontinuierliche HF-Bodenerwärmung) auf die Bodenatmung

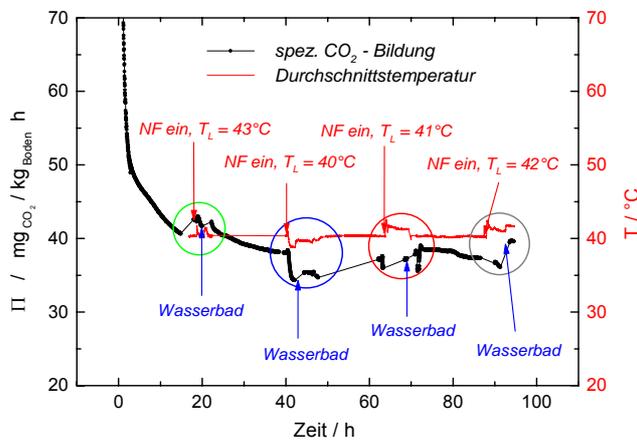


Abb. 35 Spezifische Bodenatmung in einem mit Einheitserde gefüllten Reaktor bei wechselnder NF- und Wasserbadheizung

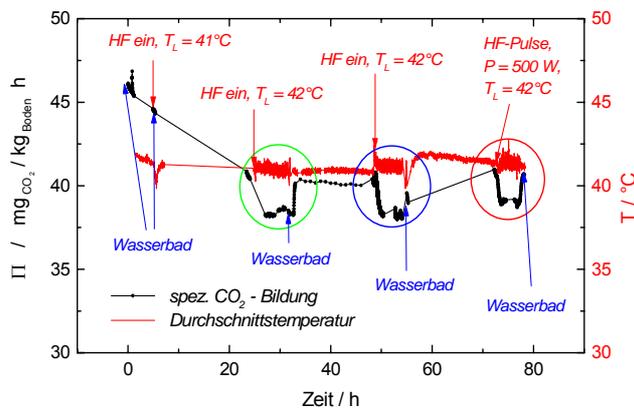


Abb. 36 Spezifische Bodenatmung in einem mit Einheitserde gefüllten Reaktor bei wechselnder HF- und Wasserbadheizung

Die ermittelte Temperaturabhängigkeit konnte auch mit den elektrischen Heizverfahren nachvollzogen werden, was bereits zeigt, dass eine Inhibierung beim Einsatz von NF- und HF-Erwärmung kaum oder nicht auftritt.

Das veranschaulichte Beispiel zeigt, dass geringe Schwankungen in der CO₂-Emission (im Prozentbereich) auch durch Temperaturschwankungen innerhalb der Reaktoren bei gleicher Leittemperatur (siehe Abb. 12) erklärt werden könnten.

Aus einer Vielzahl von analogen Ergebnissen (siehe Ref. 33,34) seien in den Abb. 35 und 36 nur zwei Beispiele für die Änderung der Bodenatmung beim Umschalten von einer elektrischen Heizmethode auf konventionelle Wasserbaderwärmung dargestellt. Für die Beurteilung der Verläufe ist zu berücksichtigen, dass bei der Umschaltung zwischen den Heizverfahren geringe Temperaturänderungen nicht zu vermeiden waren und dass selbst während einer Phase konstanter Temperatur und unveränderter Heizmethode oft (z.B. durch Nährstofflimitierung) eine kontinuierliche Abnahme der Bodenatmung zu verzeichnen war.

Die mit verschiedenen Böden durchgeführten Untersuchungen an der Laborapparatur L4 (Abb. A6 im Anhang) zeigten, dass die elektrischen Erwärmungsverfahren im Vergleich zur konventionellen Wasserbaderwärmung keinen wesentlichen Einfluss auf die CO₂-Emission durch die Respiration besitzen.

Kleinere Effekte (z.B. durch „elektromagnetischen Stress“) können auf Grund der begrenzten Reproduzierbarkeit und Stabilität des biologischen Systems sowie geringer Temperaturunterschiede in den Reaktoren (vgl. Abb. 12 und 34) nicht ausgeschlossen werden.

Dieser Befund gilt sowohl für eine kontinuierliche HF-Erwärmung (mit ca. 20 W) als auch für eine HF-Heizung im Pulsbetrieb (Pulsleistung 500 W, mittlere Leistung ebenfalls ca. 20 W). Die Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass die gemessenen Abweichungen allein durch unterschiedliche Temperaturverteilungen in den einzelnen Reaktoren erklärt werden können.

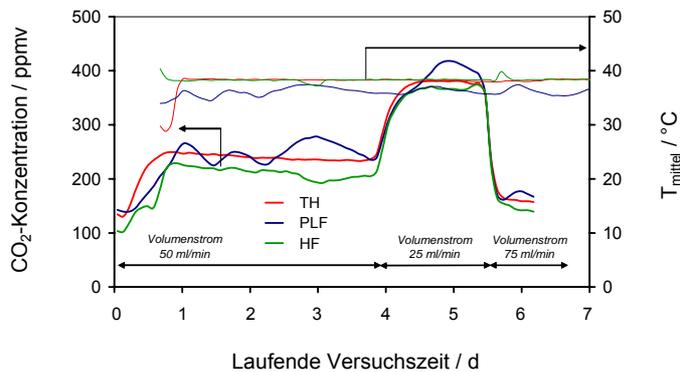


Abb. 37 Bodenatmung in einem Modellboden während einer Erwärmung mit unterschiedlichen Heizmethoden (ohmsch [PLF], dielektrisch [HF], Wasserbad [TH]) auf 36°C bis 38°C

Analoge Resultate wurden an einer modifizierten Versuchsanlage mit den Reaktoren L4 (Abb. A5 im Anhang) erhalten, wobei zusätzlich noch eine Sauerstoffmessung zur Quantifizierung der Bodenatmung einbezogen wurde. Ein Beispiel ist in Abb. 37 dargestellt. Neben der Bestätigung des vernachlässigbaren Einflusses der elektrischen Heiztechniken auf die Respiration erbrachten diese Messungen auch den Nachweis, dass die gemessenen CO₂-Konzentrationen nicht durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse bestimmt werden.

6.3.2.1.3. Einfluss elektrischer Heizverfahren auf den mikrobiellen Schadstoffabbau

Phenolabbau in einer Flüssigkultur

Der Phenolabbau durch den Stamm *Pseudomonas fluorescens* SV35 (Stamm aus einer offenen Schwelwasserdeponie isoliert) wurde in einem Laborversuch bei einer im Wasserbad bzw. durch HF-Erwärmung eingestellten Temperatur von ca. 30°C untersucht. Die Kultivierung der Mikroorganismen, der Aufbau der Anlage und die verwendeten Messmethoden (Phenolbestimmung mittels Colorimetrie²¹⁵ und HPLC, beide Methoden ergaben gut übereinstimmende Werte) sind in Ref. 33 genauer beschrieben.

Die Temperatur der Proben im Wasserbad betrug während des gesamten Versuches 30,7°C bis 31,0°C, die durch kontinuierliche (Leistung ca. 7 W) oder diskontinuierliche (Pulsleistung 200W) HF-Erwärmung eingestellte Proben temperatur lag zwischen 30,5°C und 30,8°C (Messung jeweils mit faseroptischen Sensoren).

In Abb. 38 sind die Konzentrationsverläufe für Phenol während der mikrobiellen Degradation für die beiden Heizmethoden (HF-Erwärmung kontinuierlich bzw. im Impulsbetrieb) gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass der mikrobielle Phenolabbau durch die HF-Erwärmung weder bei geringer noch bei hoher Leistung inhibiert wird. Es wurde sogar eine leichte Beschleunigung des Abbaus bei der dielektrischen Erwärmung festgestellt. Inwieweit der Unterschied zur konventionellen Erwärmung signifikant ist und auf einen positiv wirkenden „elektromagnetischen Stress“ hindeutet, kann anhand der vorhandenen experimentellen Basis nicht entschieden werden. Zu dieser Frage sind weitere mikrobiologische Untersuchungen mit einem erweiterten Analysenspektrum notwendig.

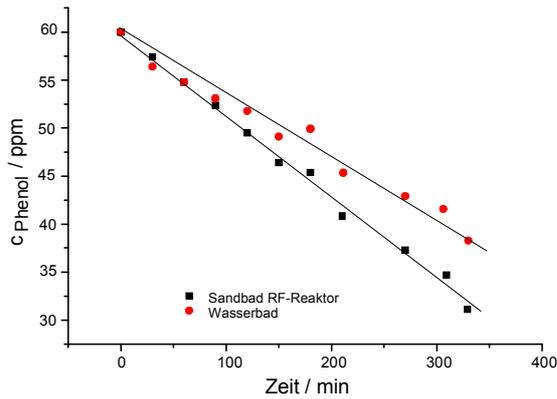


Abb. 38 Mikrobieller Phenolabbau durch den Stamm *Pseudomonas fluorescens* SV35 in im Wasserbad und im HF-Reaktor auf ca. 30°C temperierten Proben: kontinuierlicher Leistungseintrag 7 W [links] und gepulster Leistungseintrag mit 200 W [rechts] zur HF-Erwärmung

Abbau der Substrate Glucose-Monohydrat und Natriumacetat in Bodenkulturen

Im Rahmen eines weiteren Vergleichsexperimentes wurden einer Einheitserde die Substrate Glucose-Monohydrat und Natriumacetat (Massenverhältnis 1 : 1) vor Beginn der Erwärmung in gelöster Form zugemischt, wobei eine Feuchte von ca. 50 % realisiert wurde (Details in Ref. 34). Die Messung der Bodenatmung zeigte für alle drei Reaktionen einen relativ schnellen Anstieg nach Beginn der Durchströmung. Die zeitlichen Verläufe stimmten für alle Heizmethoden sehr gut überein. Nach ca. 24 h wurde ein Maximum der Respiration erreicht. Danach nahm die Bodenatmung relativ schnell wieder ab und erreichte nach ca. 4 Tagen wieder den Ausgangswert (Abb. 39). Berechnet man die zusätzlich durch die Substratzugabe in den Boden eingebrachte Kohlenstoffmenge und quantifiziert den Kohlenstoffaustrag über das entstandene Kohlendioxid, so zeigt sich, dass die Abnahme der Respiration auf den Verbrauch des Substrats zurückzuführen war, welches in allen Reaktoren praktisch vollständig abgebaut wurde (Abb. 40).

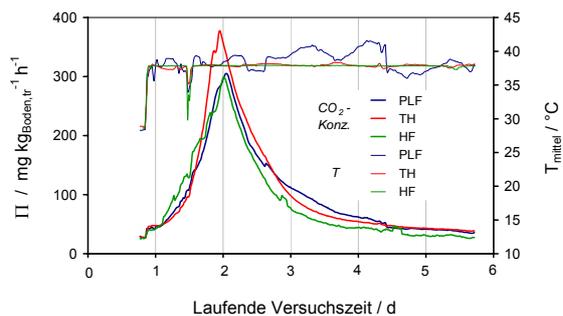


Abb. 39 CO₂-Emission durch den thermisch unterstützten mikrobiellen Abbau von Glucose-Monohydrat und Natriumacetat nach einer Erwärmung auf eine mittlere Temperatur von 38°C mittels unterschiedlicher Heizmethoden

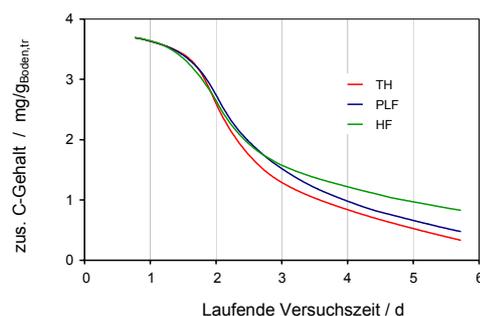


Abb. 40 Abnahme der dem Substrat entsprechenden Kohlenstoffmenge durch den thermisch unterstützten mikrobiellen Abbau von Glucose-Monohydrat und Natriumacetat nach einer Erwärmung auf eine mittlere Temperatur von 38°C

Die etwas stärkere Substratabnahme für die konventionelle Wasserbad-Erwärmung (TH) kann nicht als signifikant angesehen werden.

Abbau des Substrates Essigsäure

In einem weiteren Versuch zur Substratverwertung bei erhöhter Temperatur wurde mittels Dosierung über die Gasphase (Durchströmen einer Essigsäure-Lösung) ein konstanter $\text{CH}_3\text{-COOH}$ -Partialdruck eingestellt, der zur Anreicherung von Essigsäure im Boden führte. Trotz einiger anfangs vorhandener experimenteller Schwierigkeiten (Abreicherung der Essigsäure in der Lösung, Korrosionserscheinungen) konnte die mikrobiologische Verwertung des Substrates für alle drei Reaktoren detektiert werden. Es war jeweils eine Inkubationsphase zu beobachten, die etwa zwei Tage für die PLF- und HF-Erwärmung und ca. 6 Tage für die konventionelle Wasserbadheizung betrug. Die Dosierung von Essigsäure war mit einer Abnahme des pH-Wertes im Boden verbunden, was u.U. auch die mikrobiellen Vorgänge beeinflusst haben könnte. Die Schwierigkeit der reproduzierbaren Dosierung für alle Reaktoren äußerte sich auch in der Tatsache, dass die pH-Werte der Böden sich für die einzelnen Reaktoren nach Versuchsende unterschieden (pH-Werte für TH: 4,04; PLF: 4,42; HF: 4,94). Insofern kann der Unterschied zwischen den Heizmethoden nicht mit Sicherheit als Indikator für nicht-thermische Effekte bei der Anwendung der elektrischen Verfahren angesehen werden.

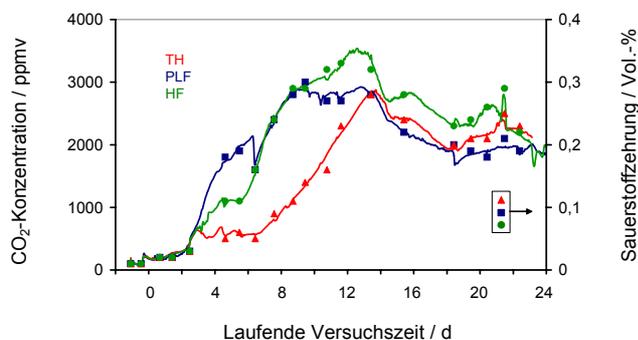


Abb. 41 Bodenatmung in einem mit Essigsäure behandelten Modellboden während einer Erwärmung mit unterschiedlichen Heizmethoden auf 36°C bis 38°C

Über eine relativ lange Phase (etwa 7 Tage) konnte jedoch in allen Reaktoren ein signifikanter Anstieg der Bodenatmung registriert werden, wobei für Kohlendioxid Werte zwischen 190 und 250 $\text{mg kg}_{\text{Boden, tr}}^{-1} \text{h}^{-1}$ erreicht wurden (Abb. 41, Darstellung der Konzentrationswerte in der Bodenluft, Volumenstrom 100 ml/min).

Wie die gleichzeitige Auswertung der Sauerstoffzehrung zeigte, betrug der respiratorische Quotient ungefähr 1 und das emittierte CO_2 war eindeutig auf die mikrobiologische Verwertung des Substrates Essigsäure zurückzuführen.

Wiederum zeigten die Versuche, dass durch die Anwendung der elektrischen Heizmethoden keine messbare Schädigung der Mikroorganismen im Boden verursacht wurde. Dies trifft auch für die HF-Erwärmung im Pulsbetrieb zu, wo die maximale HF-Leistung 72 W statt bisher bei kontinuierlicher Einstrahlung ca. 7 W (entsprechend 182 W/l bzw. 17,7 W/l) betrug.

Analoge Versuche wurden mit weiteren Modellschadstoffen durchgeführt, die Darstellung im Rahmen dieser Arbeit soll sich jedoch auf die obigen Beispiele beschränken. Zusätzlich sei im Folgenden nur noch eine methodische Erweiterung vorgestellt.

Abbau des Substrates Benzoesäure (Isotopenexperimente)

^{14}C -markierte Benzoesäure (spezifische Aktivität 618,3 Bq/mg) wurde als wässrige Lösung in den Boden (Einheitserde Typ 0) eingebracht, so dass dieser anschließend eine Feuchte von 70 Ma.-% aufwies. Der Substratgehalt betrug 2530 ppm (bezogen auf die Trockenmasse des Bodens). Der kontaminierte Boden wurde in zwei Reaktoren gefüllt, die jeweils alternierend elektrisch (HF bzw. NF) und mittels Wasserbad geheizt wurden. Die Leittemperaturen betragen dabei jeweils 40°C.

Die Auswertung des $^{14}\text{CO}_2$ -Gehaltes der Abluft der Bodenreaktoren über bestimmte Zeitintervalle (Mittelwerte als Stufen in den Diagrammen dargestellt) und die summarische CO_2 -Emission (IR-spektroskopisch bestimmt) sind für beide elektrische Erwärmungsmethoden in den Abb. 42 (NF) und 43 (HF) dargestellt. Aufgrund eines experimentellen Problems begann die CO_2 -Messung in beiden Fällen nicht sofort mit dem Einbringen des Bodens in den Reaktor. Außerdem konnte das emittierte CO_2 nicht über den gesamten Versuchszeitraum vollständig in der NaOH-Falle gebunden werden. Insofern sind anhand der hier beschriebenen Versuche nur qualitative Aussagen möglich.

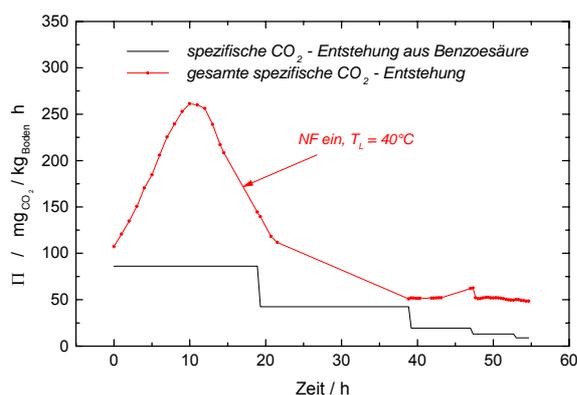


Abb. 42 CO_2 -Emission eines mit ^{14}C -markierter Benzoesäure kontaminierten Bodens (Einheitserde Typ 0) und ^{14}C -Gehalt der Abluft bei einer Temperatur von 40°C (realisiert durch Erwärmung mit Wasserbad und mit NF-Energie)

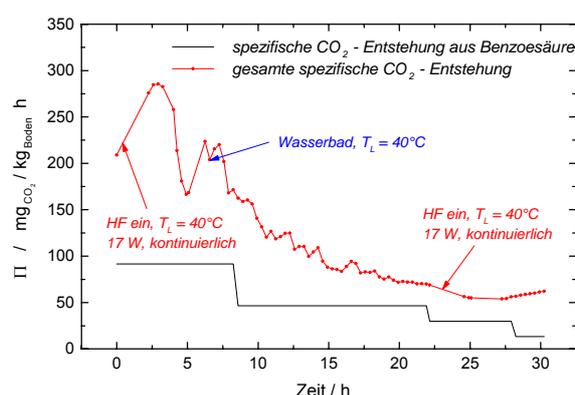


Abb. 43 CO_2 -Emission eines mit ^{14}C -markierter Benzoesäure kontaminierten Bodens (Einheitserde Typ 0) und ^{14}C -Gehalt der Abluft bei einer Temperatur von 40°C (realisiert durch Erwärmung mit Wasserbad und mit HF-Energie)

In Abb. 42 und 43 ist jeweils ein typischer, mit der Benzoesäure-Mineralisierung zu korrelierender Peak erkennbar, der auch in Vergleichsexperimenten mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ ohne ^{14}C -Markierung nachweisbar war. Ein Vergleich der Kurven der summarischen CO_2 - und der $^{14}\text{CO}_2$ -Bildung zeigt, dass die Freisetzung von markiertem Kohlenstoff mit dem zusätzlichen Peak korreliert. Damit kann dieser mit hoher Wahrscheinlichkeit der respiratorischen Verwertung des Substrats zugeordnet werden. Die Abnahme der $^{14}\text{CO}_2$ -Konzentration am Ende des Versuches zeigt, dass die Benzoesäure offenbar vollständig mineralisiert wurde.

Diese Hypothese wird dadurch bestätigt, dass bei der nachfolgenden Verbrennung des Bodens nahezu kein ^{14}C mehr gefunden wurde (^{14}C -Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze, entsprechend etwa 10 % der eingesetzten Aktivität). Um sicherzustellen, dass die Aktivität der NaOH-Traplösung tatsächlich auf die vollständige Mineralisierung der Benzoesäure zu CO_2 zurückzuführen war, wurde ein Teil dieser Lösung mit HCl angesäuert (bis auf $\text{pH} = 2$), was zum Austrag des CO_2 geführt, aber andere Produkte wie z.B. aus dem Boden ausgetragene Benzoesäure oder andere mögliche Zwischenprodukte des mikrobiellen Abbaus in der Lösung belassen hätte.

Die anschließend gemessene Aktivität im Blindwertbereich zeigte, dass die gemessene Aktivität nur vom Kohlendioxid stammte. Die stetigen Kurvenverläufe in den Abb. 42 und 43 sowie ein Vergleich mit der zeitlichen Entwicklung bei rein konventioneller Temperierung zeigen, dass durch die Umschaltung zwischen Wasserbad- und elektrischer Heizung der mikrobielle Abbau des Modellsubstrats Benzoesäure nicht inhibiert und nicht signifikant behindert wurde.

6.3.2.1.4. Einfluss der HF-Erwärmung auf die mikrobielle DMSO-Reduktion

Die mikrobielle Reduktion von DMSO zu DMS kann als Maß für die mikrobiologische Aktivität im Allgemeinen angesehen werden^{185,186}. Zur Untersuchung des Effektes der dielektrischen Erwärmung mit HF-Energie diente neben der Bodenatmung und der Biodegradation auch diese Reaktion, um mögliche Unterschiede zur konventionellen Erwärmung festzustellen.

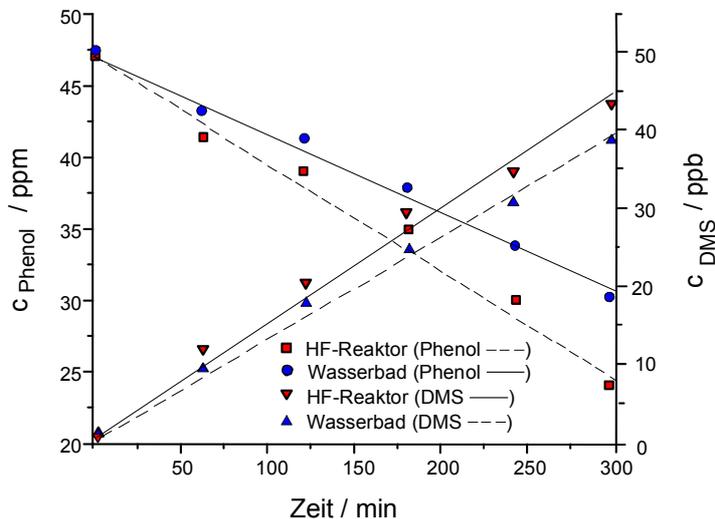


Abb. 44 Mikrobieller Phenolabbau und DMSO-Reduktion durch den Stamm *Pseudomonas fluorescens* SV35 in im Wasserbad und im HF-Reaktor auf 30°C temperierten Proben

Wie Abb. 44 zeigt, wurde auch im Fall der DMSO-Reduktion keine Inhibierung durch HF-Erwärmung festgestellt, im Gegenteil trat, wie bereits für den Phenol-Abbau gemessen, eine leichte Erhöhung der mikrobiellen Aktivität auf. Wie das Diagramm darüber hinaus veranschaulicht, existiert erwartungsgemäß eine Korrelation zwischen Aktivität (quantifiziert an Hand der DMS-Bildung) und Schadstoffabbau. Inwieweit der gemessene Effekt einer Beschleunigung im HF-Feld signifikant ist und ein Indiz für einen „nicht-thermischen“ Einfluss der HF-Energie darstellt, konnte auf der Basis der zur Verfügung stehenden Methoden nicht geklärt werden.

6.3.2.2. Adaptationsfähigkeit von Mikroorganismen an höhere Temperaturen

Die Universalität der Radiowellen-Erwärmungsmethode eröffnet die Möglichkeit, biologische Vorgänge auch bei höheren Temperaturen für den Schadstoffabbau, bevorzugt durch thermophile Mikroorganismen, zu nutzen.

Durch Voruntersuchungen (in Kooperation mit Dr. E.M. Becker [UFZ]) sollte ermittelt werden, inwieweit durch eine dauerhafte Temperaturerhöhung die Etablierung entsprechend angepasster MO möglich ist.

Die hier beschriebenen Untersuchungen im Labormaßstab stehen im Zusammenhang mit verfahrenstechnischen Tests, die im Rahmen eines Langzeitversuches in der Bodenreinigungsanlage Hirschfeld durchgeführt wurden. Diese sind im Abschnitt 9.1.2. genauer beschrieben.

Als Kriterium der Anpassung der autochthonen MO-Population in unterschiedlichen Böden diente dabei die Temperaturabhängigkeit der mikrobiellen DMSO-Reduktion als allgemein akzeptiertes Maß für die mikrobielle Aktivität.

Kriterium war die Verschiebung des Maximums der Aktivität nach einer Inkubation bei erhöhter Temperatur, quantifiziert anhand der mittels Headspace-GC bestimmten DMS-Bildungsrate.

In einer ersten Versuchsreihe wurden die Bodenproben (sandiger Boden, Wiesenboden, Gartenboden, Ackerboden und Kompost mit sehr unterschiedlichen Gehalten an organischem Kohlenstoff und Wasser; Details siehe Ref. 33) für zwei Wochen bei 4°C gelagert.

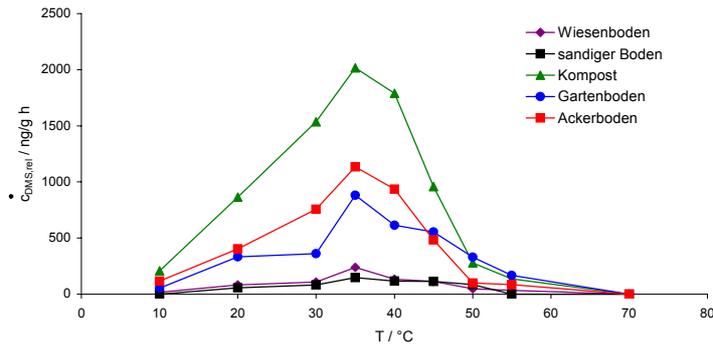


Abb. 45 Temperaturabhängigkeit der DMS-Bildungsrate für verschiedene Böden nach zweiwöchiger Inkubation bei 4°C

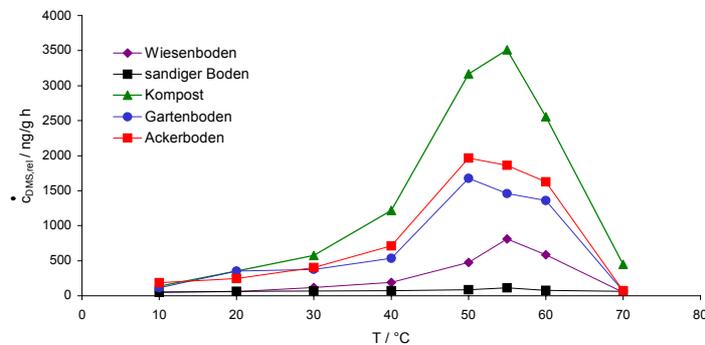


Abb. 46 Temperaturabhängigkeit der DMS-Bildungsrate für verschiedene Böden nach zweiwöchiger Inkubation bei 60°C

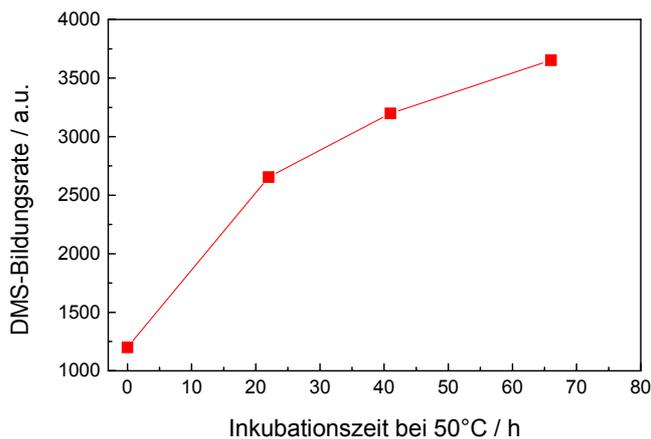


Abb. 47 Zeitlicher Verlauf der Anpassung von Bodenmikroorganismen an erhöhte Umgebungstemperaturen (Inkubationstemperatur 50°C, Ackerboden, DMSO-Reduktion bei 50°C als Testreaktion)

Anschließend wurde mittels DMSO-Methode (Messzeit 2 h) die mikrobielle Aktivität zwischen 10°C und 70°C bestimmt (Abb. 45). In Übereinstimmung mit den Resultaten für die Biodegradation (Abb. 33) wurde für alle Bodenarten ein Maximum zwischen 30°C und 40°C ermittelt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die gleichen Bodenproben für zwei Wochen bei 60°C vorinkubiert. Im Ergebnis war eine eindeutige Verschiebung des Aktivitätsmaximums in den Bereich von 55°C zu beobachten und somit eine Anpassung der MO an die veränderten thermischen Bedingungen zu konstatieren (Abb. 46).

Die Ergebnisse zeigen, dass innerhalb von zwei Wochen eine Anpassung bzw. Selektion von thermophilen autochthonen MO erfolgen kann und sich dann das ursprünglich bei ca. 35°C liegende Maximum, das auch nach Inkubation bei deutlich niedrigerer Temperatur (4°C) erhalten bleibt, zu höheren Temperaturen verschiebt. Dieser Effekt geht auch mit einer insgesamt höheren DMS-Bildungsrate einher, was die Abhängigkeit dieses Wertes als Funktion der Inkubationszeit bei 50°C in Abb. 47 veranschaulicht.

Die Versuche zeigten, dass thermophile MO prinzipiell durch eine thermische Behandlung aktiviert werden können. Analoge Resultate wurden auch in Feldversuchen zur mikrobiellen Bodenreinigung erzielt (vgl. Abschnitt 9.1.2.).

Inwieweit diese Tatsache für die Biodegradation bestimmter Schadstoffe bei höheren Temperaturen ausgenutzt werden kann, muss noch durch spezifische Einzeluntersuchungen, die nicht Gegenstand dieser Arbeit sein konnten, ermittelt werden.

6.3.2.3. *Einschätzung des Potenzials der elektrischen Bodenerwärmung für den mikrobiellen Schadstoffabbau*

Das Ziel der mikrobiologischen Laborexperimente war es, anhand der Quantifizierung der Bodenatmung, des DMSO-Abbaus sowie des mikrobiellen Substratabbaus den Einfluss von elektrischen Heizmethoden auf die mikrobielle Aktivität von autochthonen Mikroorganismen im Allgemeinen und auf ihre Fähigkeit zum Schadstoffabbau im Besonderen zu untersuchen. Dabei wurde die Erwärmung mit niederfrequenten (50 Hz) und hochfrequenten elektrischen Feldern (13,56 MHz) im Labormaßstab getestet.

Es wurde erwartungsgemäß nachgewiesen, dass die Bodenatmung von der Bodentemperatur (Abb. 34) und der Bodenfeuchte beeinflusst wird. Ein gewisser Einfluss der unterschiedlichen Heizmethoden ist damit insofern anzunehmen, als die sich ausbildenden Temperaturprofile im Reaktor leicht unterschiedlich waren (Abb. 12).

Die Versuche ergaben, dass die Anwendung von NF- und HF-Heizung die Bodenatmung im Vergleich zur konventionellen Erwärmung (Wasserbad) nicht signifikant reduziert. Zum Teil auftretende geringe Veränderungen im unteren Prozentbereich bei Wechsel der Heizmethode waren reversibel, so dass eine dauerhafte Schädigung der Mikroorganismen ausgeschlossen werden kann. Der Schadstoffabbau, beispielhaft untersucht an den Modellsubstraten Phenol, Benzoessäure, Essigsäure, Natriumacetat und Glukose, wurde ebenfalls nicht signifikant eingeschränkt. Mittels ¹⁴C-Tracerversuchen konnten die zusätzliche CO₂-Emission nach einer gewissen Inkubationszeit (ca. 20 h) eindeutig der Mineralisierung von Benzoessäure zugeordnet und damit der mikrobielle Abbau zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Die bisherigen Untersuchungen (bis zu Leistungsdichten von ca. 2000 W/l und Feldstärken von etwa 200 V/cm) zeigten demzufolge, dass sowohl die NF- als auch die HF-Bodenerwärmung geeignet sind, mikrobielle Schadstoffabbauprozesse im Boden zu optimieren. Untersuchungen, die von den Firmen Groth & Co. und ARBES Umwelt GmbH durchgeführt worden sind, bestätigten diese Aussagen¹¹⁶, insbesondere die Unschädlichkeit der HF-Erwärmung bei moderaten Temperaturen. Es wurde dort jedoch auch nachgewiesen, dass eine Erwärmung auf über 45°C zu einer deutlichen Reduzierung der Zellzahlen führt.

Nicht-thermische Effekte bei der Anwendung elektromagnetischer Felder konnten nicht eindeutig nachgewiesen werden, allerdings ergaben sich Indizien für eine leichte Beschleunigung des Abbaus von Phenol unter dem Einfluss eines HF-Feldes („elektromagnetischer Stress“). Ein Hinweis auf das Vorhandensein derartiger Phänomene, d.h. die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung im MHz-Bereich mit lebenden Zellen, ist die Tatsache, dass mittels impedanzspektroskopischer Messungen die lebende Biomasse in wässrigen Lösungen quantifizierbar ist und eine Unterscheidung gegenüber toten Zellbestandteilen getroffen werden kann²¹⁶⁻²¹⁸. Die dielektrischen Eigenschaften von Zellsuspensionen ändern sich dabei in Abhängigkeit vom Zustand der Mikroorganismen.

Weitere Untersuchungen zur thermisch unterstützten mikrobiellen Bodenreinigung wurden in der VA Hirschfeld (F3) durchgeführt und sind im Abschnitt 9.1. detailliert beschrieben.

Durch Laboruntersuchungen wurde auch gezeigt, dass bei höherer Temperatur die Etablierung bzw. Anpassung einer Biozönose u.U. thermophiler MO zu beobachten ist, die ein spezifisches Potenzial zum Abbau von Schadstoffen besitzen könnte. Diese Tatsache wurde in den Feldver-

suchen (vgl. Abschnitt 9.1.2.) bestätigt. Die Implementierung für einzelne Anwendungsfälle würde eine Reihe weiterer Untersuchungen zur Auswahl bestimmter Mikroorganismen, Schadstoffe und Temperaturbedingungen erfordern und war deshalb nicht Gegenstand dieser Arbeit.

6.3.3. Unterstützung physikalisch-chemischer Prozesse zur Bodenreinigung

6.3.3.1. Ausnutzung von Effekten der Wasserdampfdestillation

Die Thermodesorption von Schadstoffen, technisch in der Regel durch eine thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung realisiert, wurde im Rahmen von Labor- und Technikumsversuchen eingehend untersucht³³. Aus verfahrenstechnischer Sicht war dabei das entscheidende Resultat, dass mittels HF-Erwärmung problemlos Temperaturen oberhalb von 400°C erreicht werden konnten und dadurch ein breites Spektrum an Kontaminanten aus sehr unterschiedlichen Böden relativ schnell eliminierbar war. Die ablaufenden Desorptionsprozesse entsprachen hinsichtlich ihrer Kinetik und Effizienz wie erwartet grundsätzlich den auch bei konventioneller Erwärmung zu erwartenden Verläufen und sollen deshalb nicht im Einzelnen beschrieben werden.

An dieser Stelle soll nur ein Beispiel, die Reinigung eines kontaminierten Originalbodens aus dem Bereich einer Leichtölabfüllanlage auf dem Gelände des ehemaligen Braunkohleerdbergwerkwerkes Espenhain (Südraum Leipzig) in der Technikumsanlage T2 (4 Stabelektroden, Volumen 1,35 m³), dargestellt werden. Abb. 48 zeigt den Temperaturverlauf bei einem Langzeitversuch zur Reinigung des mit BTEX-Aromaten und Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) belasteten Bodens mittels thermisch unterstützter Bodenluftabsaugung.

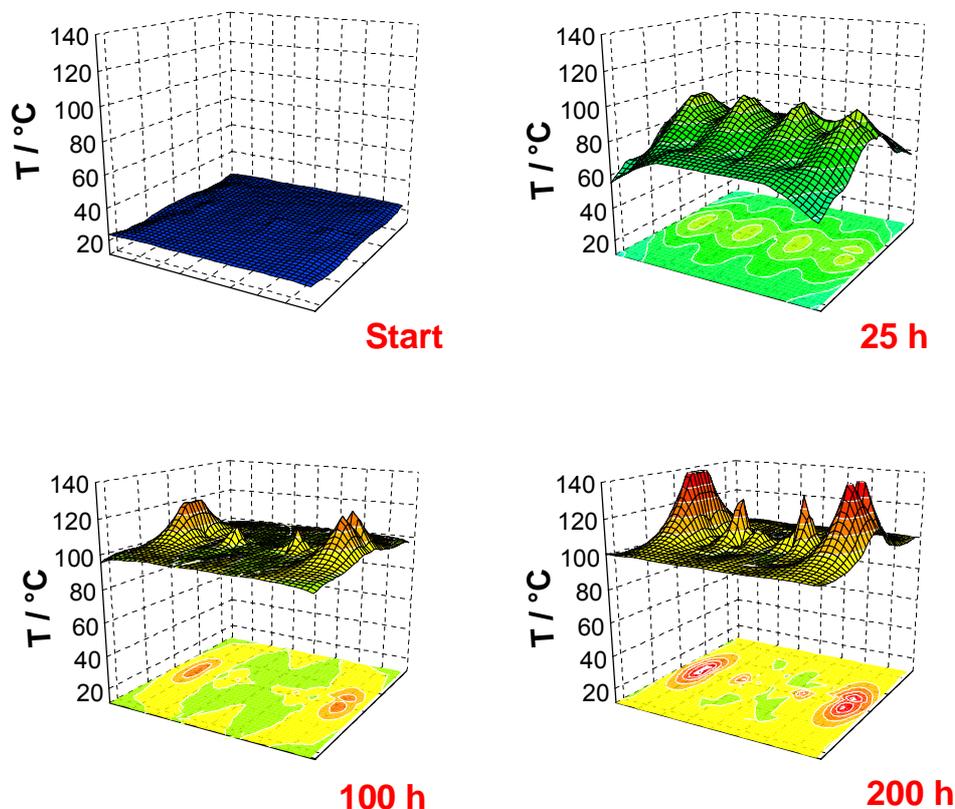


Abb. 48 Temperaturverlauf im Technikumsreaktor T2 während eines Langzeitversuchs zur Reinigung eines kontaminierten Originalbodens mittels Radiowellen-unterstützter Thermodesorption

Bei dem Versuch wurde eine Reinigungseffizienz von über 95 % für die BTEX-KW und von über 90 % für die MKW erreicht³³. In den Randbereichen des Reaktors war der Schadstoffaus-
trag erwartungsgemäß etwas geringer, da die Absaugeffizienz (über die Mittelelektroden reali-
siert) etwas geringer war und durch den Wärmeübergang in die Umgebung sowie die Feldstär-
keverteilung um die Stabelektroden etwas niedrigere Temperaturen auftraten (vgl. Abb. 48). Die
Abbildung veranschaulicht auch deutlich die Temperaturstabilisierung bei ca. 100°C auf Grund
der Verdampfung des Bodenwassers.

Wie Abb. 49 zeigt, ist das Erreichen der Siedetemperatur des Wassers auch mit einer deutlichen
Zunahme der Kohlenwasserstoffemission durch Strippeffekte, d.h. den Austrag der Schadstoffe
über den durch die Verdampfung des Porenwassers entstehenden Gasstrom, verbunden. Wäh-
rend vorher im Wesentlichen nur leichtflüchtige BTEX-Aromaten in der Bodenluft detektiert
wurden, kam es, verbunden mit der Wasserverdampfung, auch zum Austrag so hochsiedender
Verbindungen wie Naphthalin (Siedepunkt 218°C) oder Tetradekan (253°C).

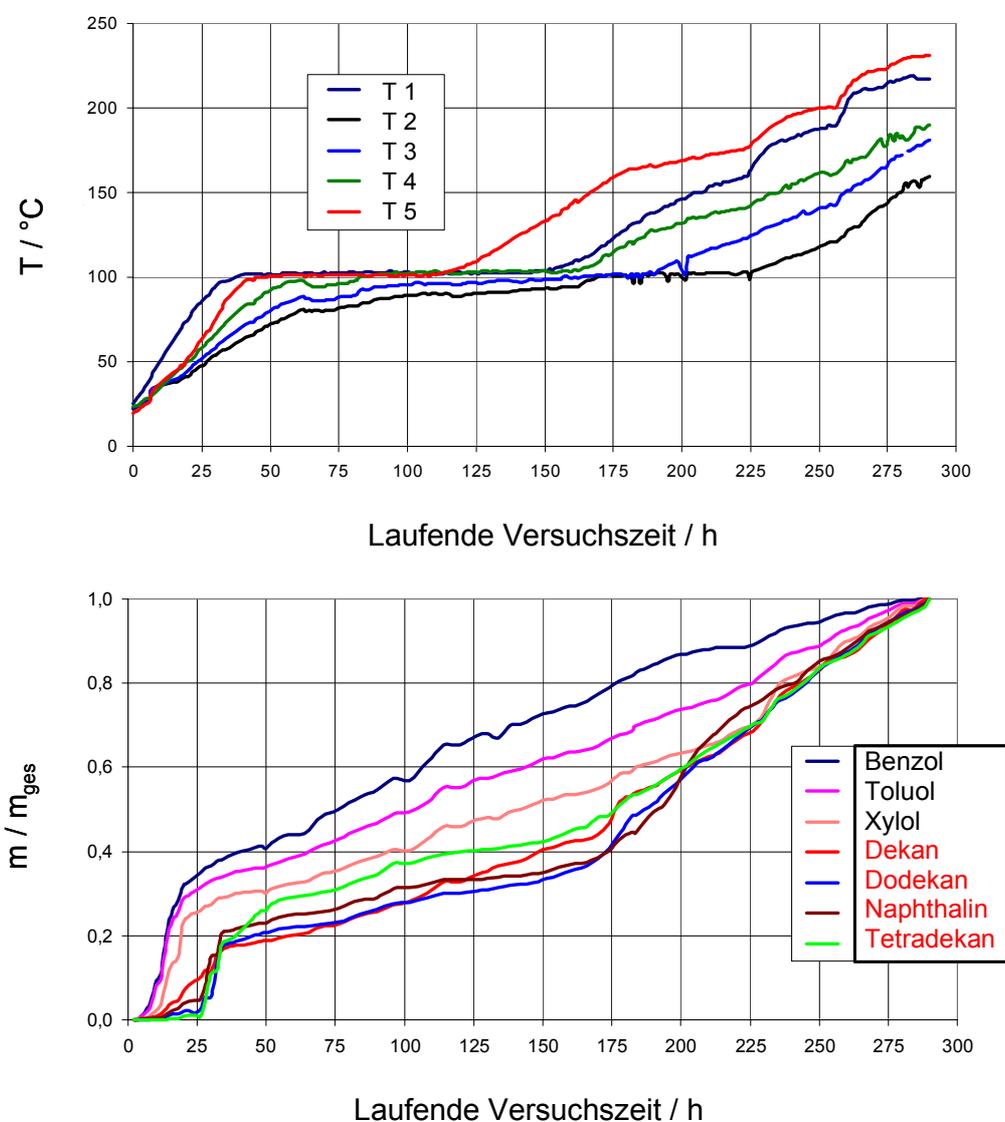


Abb. 49 Temperaturverlauf an fünf ausgewählten Messstellen im Technikumsreaktor (T1 bis T5) (*oben*) und nachgewiesene Schadstoffe in der abgesaugten Bodenluft (kumulativer Anteil an der Gesamtmenge, *unten*)

Während die Konzentrationen der BTEX-Aromaten (in der Legende schwarz markiert) während der Aufheizphase kontinuierlich zunahm, erfolgte ein sprunghafter Anstieg der Gehalte an schwerer flüchtigen Verbindungen (rot markiert), wenn der Boden an den ersten Messstellen eine Temperatur von 100°C erreichte.

Die Ausnutzung des Strippeffektes ist folglich eine sehr effektive Sanierungsoption, wenn Verbindungen mit Siedepunkten oberhalb von 100°C aus dem Boden entfernt werden sollen. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Wasserverdampfung einen hohen Energieeintrag (entsprechend ca. 525 K fiktiver Temperaturerhöhung der gleichen Wassermenge) erfordert und die Austrocknung des Bodens mit einer verringerten Mobilität der Schadstoffe in der organischen Bodenmatrix verbunden sein kann. Die entsprechenden Effekte werden im Abschnitt 7.3.4. ausführlich diskutiert.

6.3.3.2. Reaktive Festlegung von Schadstoffen in der Bodenmatrix

Neben der Thermodesorption, die gegebenenfalls unter Ausnutzung von Strippeffekten erfolgen kann, gibt es noch weitere Optionen für die Dekontamination von Böden, die bei höheren Temperaturen realisiert werden.

So können chemische Umwandlungen der Schadstoffe initiiert werden, wobei, abhängig von den jeweiligen Bedingungen im Boden (Feuchte, Art des Bodens, Sauerstoffangebot), Hydrolyse, Pyrolyse, Oxidation oder sonstige Prozesse ablaufen können. In vielen Fällen findet dabei keine Entfernung der Substanzen aus dem Boden statt, sondern es kommt zur Bildung anderer Verbindungen, welche im Boden verbleiben. Ziel muss es dabei sein, weniger toxische, nach Möglichkeit nicht extrahierbare und/oder nicht bioverfügbare Verbindungen bzw. Bindungszustände im Boden herzustellen. Alternativ kann die Bildung biologisch leicht abbaubarer Substanzen gewünscht sein. In vielen Fällen kommt dabei der anorganischen Bodenphase, die katalytisch wirken kann, eine große Bedeutung zu. Die beschriebenen Prozesse sind besonders für mittel- und schwerflüchtige Verbindungen interessant und laufen in der Regel bei Temperaturen oberhalb von 300°C ab^{219,220}. Eigene Untersuchungen hierzu sind in Ref. 33 beschrieben.

Eine weitere Verfahrensoption besteht in der thermisch initiierten Freisetzung bzw. Umwandlung von Schadstoffen, die an pyrogenem Kohlenstoff gebunden sind. Diese Kohlenstoffpartikel, die auch als „black carbon“ bezeichnet werden, sind im Boden weit verbreitet und werden beispielsweise durch die Verbrennung von Biomasse und Kraftstoffen freigesetzt. Sie sind gekennzeichnet durch eine hohe Affinität gegenüber hydrophoben organischen Kontaminanten und stellen somit trotz ihrer geringen Konzentration gegenüber Huminstoffen eine durchaus relevante Schadstoffsенke dar²²¹.

Die Beseitigung von Schadstoffen unter Anwendung hoher Temperaturen erfordert in der Regel auf Grund der Komplexität der möglichen Prozesse standortspezifische Voruntersuchungen, um zu vermeiden, dass u.U. noch toxischere Verbindungen (im Extremfall chlorierte Dioxine und Furane oder andere partiell oxidierte Halogenverbindungen bei Vorhandensein der entsprechenden halogenierten Ausgangsstoffe) entstehen.

Für radioaktive Stoffe (Nuklide) sind Verfahren beschrieben, die eine Immobilisierung durch Verglasung der umgebenden Matrix beinhalten. Derartige Technologien könnten durch eine dielektrische Erwärmung mit Radiowellen ebenfalls umgesetzt werden. Eigene Untersuchungen hierzu wurden jedoch nicht durchgeführt.

7. Rolle des Wassers in thermisch unterstützten Bodenreinigungsverfahren

7.1. Übersicht über die Rolle des Wassers bei verschiedenen Sanierungsverfahren

Wasser in Gestalt der Bodenfeuchte besitzt einen entscheidenden Einfluss auf eine Vielzahl von Prozessen und Faktoren, die für thermisch unterstützte Bodenreinigungsprozesse im Allgemeinen und das Radiowellen-Verfahren im Speziellen relevant sind. Eine Übersicht hierzu gibt Abb. 50.

Es liegt auf der Hand, dass durch den Wassergehalt physikalische Eigenschaften wie Dichte, spezifische Wärme, Durchlässigkeit, verfügbares Porenvolumen sowie mechanische Bodeneigenschaften beeinflusst werden. Durch diese wird beispielsweise bestimmt, welche Temperaturerhöhung durch einen bestimmten Energieeinsatz erzielt wird.

Phasenübergänge des Wassers im Boden beim Schmelzen bzw. Verdampfen sind mit einer Beeinflussung der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen und ihrer Mobilität verbunden. Außerdem sind sie von energetischer Bedeutung, da HF-Energie als Äquivalent für die Schmelz- und Verdampfungswärmen eingesetzt werden muss. Der Übergang des Porenwassers in die Gasphase ist darüber hinaus mit einem erhöhten Schadstoffaustrag über den Gasstrom verbunden (Strippeffekt). Jede mikrobiologische Aktivität ist an das Vorhandensein einer Wasserphase gebunden und wird folglich durch die verfügbare Feuchte beeinflusst.



Abb. 50 Effekte und charakteristische Parameter bei der Hochfrequenz-Bodenerwärmung, die durch die Feuchte bestimmt werden

Beim Einsatz elektrischer Heizmethoden spielt Wasser ebenfalls eine wichtige Rolle. Die ohmsche (resistive) Erwärmung von Böden ist praktisch nur bei ausreichender Bodenfeuchte möglich. Der Stromfluss im niederfrequenten Bereich erfolgt vorrangig über die Wasserphasen auf der Basis ihrer elektrolytischen Leitfähigkeit. Auch bei der dielektrischen Erwärmung, die als Mechanismus der Erwärmung im Radiowellen-Bereich dominiert, besitzt Wasser einen erheblichen Einfluss sowohl auf die elektrische Feldverteilung als auch auf den dielektrischen Verlustfaktor, d.h. das spezifische Energieabsorptionsvermögen. Dieser Einfluss, der wesentlich komplexer ist als oft in der Literatur diskutiert („schnellere Erwärmung bei höherem Wassergehalt“), soll im folgenden Abschnitt genauer betrachtet werden.

Darüber hinaus wurde in der Literatur die Hypothese vertreten, dass Wasser als „Weichmacher“ den Übergang von einer starren („glassy“) in eine elastische („rubbery“) Phase der organischen Bodenmatrix initiieren kann. Diese Phasentransformation besitzt erhebliche Bedeutung für die Mobilität der Schadstoffe und damit für die Geschwindigkeit der Bodenreinigung beim Einsatz entsprechender Verfahren.

7.2. Einfluss der Feuchte auf die dielektrische Erwärmung

In der Literatur wird verschiedentlich die Meinung vertreten, dass eine Erwärmung von Materialien mit Radiowellen (und Mikrowellen) nur möglich ist, wenn ein ausreichender Wassergehalt vorliegt und dass sich feuchtere Bereiche eines Volumens stets stärker erwärmen als trockenere. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass dies zwar meist, aber nicht in jedem Fall zutrifft und dass die Einflussfaktoren der lokalen Feuchte auf die Aufheizraten komplexer sind. Beispielsweise wurde im Falle einer feuchten Sandlinse im trockenen Boden ein Maximum der Aufheizrate in Abhängigkeit von der Feuchte gefunden. Im Folgenden sollen die entsprechenden theoretischen Überlegungen und Modelluntersuchungen genauer diskutiert werden.

Prinzipiell führt das Vorhandensein von Wasser mit seiner im Vergleich zu Böden sehr großen relativen Dielektrizitätskonstanten (ca. 80) zu zwei für die Aufheizung relevanten Effekten, die unter Umständen miteinander konkurrieren können: Der dielektrische Verlustfaktor ϵ_r'' nimmt zu und die lokale elektrische Feldstärke wird beeinflusst und in der Regel abgeschwächt²²².

Um die verschiedenen möglichen Situationen beim Vorhandensein unterschiedlich feuchter Bereiche in einem zu behandelnden Bodenvolumen zu demonstrieren, seien drei Modelle verwendet (Abb. 51):

- die Parallelanordnung unterschiedlich feuchter Bereiche in einem Plattenkondensator,
- die Anordnung unterschiedlich feuchter Bereiche als Reihenanordnung sowie
- eine kugelförmige Sandlinse mit von der umgebenden Matrix abweichender Feuchte.

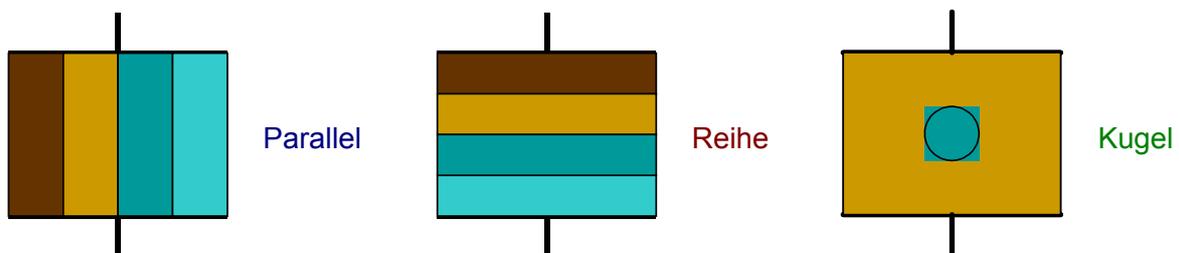


Abb. 51 Unterschiedliche Geometrien von unterschiedlich feuchten Bereichen im homogenen äußeren elektrischen Feld eines Plattenkondensators

Den folgenden Betrachtungen liegt die vereinfachende Annahme zugrunde, dass das äußere elektrische Feld homogen ist und dass im Fall der Kugel deren Durchmesser klein gegenüber dem Plattenabstand ist. Weiterhin wird der Boden, der aus Partikeln und einem teilweise mit Wasser gefüllten Zwischenkornvolumen besteht, als quasiisotropes Medium angesehen. Die Bodenteilchen wiederum werden als homogen und über das gesamte Volumen gleichartig betrachtet. Das innere Porenvolumen wird in seinen Eigenschaften dem (äußeren) Zwischenkornvolumen gleichgesetzt.

Zur Ermittlung einer mittleren relativen Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{r,mittel}$ des Mediums wird die so genannte CRIM-Formel (CRIM - complex refractive index method^{223,224}) verwendet, die auf einer Mittelung über Volumenbrüche beruht:

$$\sqrt{\epsilon_{r,mittel}} = \sum_i \frac{V_i}{V_{ges}} \sqrt{\epsilon_{r,i}} \quad (18).$$

Die Plausibilität dieses Modells kann man sich veranschaulichen, indem man die Betrachtung auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle (z.B. Licht), also die Lichtgeschwindigkeit c_k , in einem Medium k zurückführt. Diese beträgt, bezogen auf die Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 :

$$c_k = \frac{c_0}{\sqrt{\mu_{r,k} \epsilon_{r,k}}} \quad (19),$$

wobei die relative Permeabilität des Mediums $\mu_{r,k}$ als unabhängig vom Wassergehalt meist mit etwa 1 angenommen werden kann.

Demzufolge ist die Lichtgeschwindigkeit in einem Medium der Wurzel der relativen Dielektrizitätskonstanten umgekehrt proportional. Nimmt man an, dass die mittlere Geschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle in einem quasiisotropen Medium außerdem auf der relativen Häufigkeit, mit der diese sich im Volumen einer Komponente k bewegt, basiert, so führt dies zur Volumenmittelung von ϵ_r entsprechend der CRIM-Gleichung (Gl. 18). In Abb. 52 ist die sich ergebende Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Feuchte für das Modellsystem Sand-Wasser-Luft dargestellt.

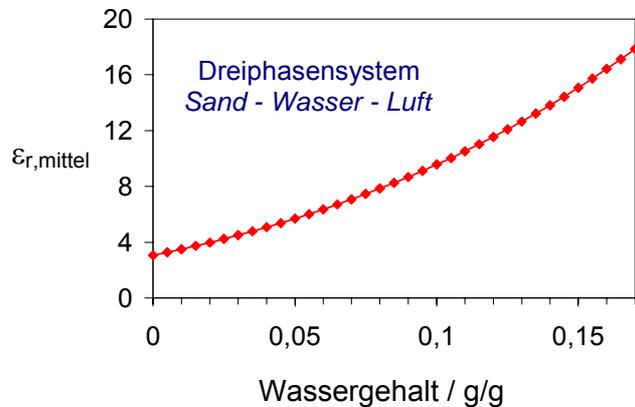


Abb. 52 Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten von der Feuchte einer quasiisotropen Sandprobe (Modellrechnung unter Verwendung der CRIM-Gleichung)

Für die einzelnen geometrischen Anordnungen nach Abb. 51 ergeben sich unterschiedliche Verhältnisse für die elektrischen Feldstärken E_i in den einzelnen Komponenten i :

a.) *Parallelanordnung* $E_i = E_j \quad (20a),$

b.) *Reihenordnung* $\frac{E_i}{E_j} = \frac{\epsilon_{r,mittel,j}}{\epsilon_{r,mittel,i}} \quad (20b),$

c.) *Kugelanordnung*

$$\frac{E_{\text{Kugel}}}{E_{\text{außen}}} = \frac{3 \varepsilon_{r, \text{mittel, außen}}}{2 \varepsilon_{r, \text{mittel, außen}} + \varepsilon_{r, \text{mittel, Kugel}}} \quad (20c).$$

Die Feldstärken in den Gl. 20a bis 20c geben die mittleren Feldstärken in den einzelnen Komponenten bei unterschiedlicher makroskopischer geometrischer Anordnung an.

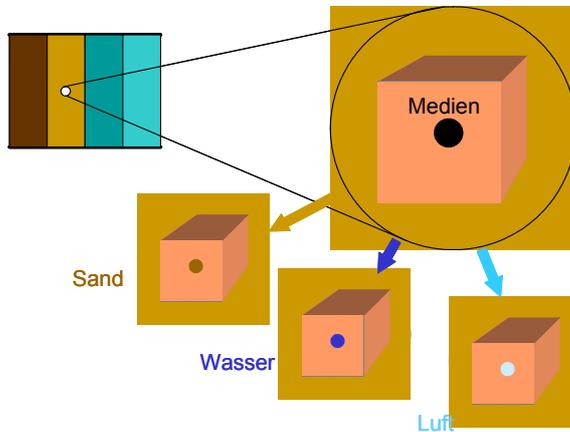


Abb. 53 Modell zur Berechnung der inneren elektrischen Feldstärke eines Mediums E_{Medium} in einer quasiisotropen Komponente (Sand mit definierter Feuchte)

Für die dielektrische Erwärmung sind jedoch die lokalen Feldstärken in den jeweiligen homogenen Medien (Sand, Wasser, Luft) entscheidend. Diese werden sich auf Grund der unterschiedlichen Werte ε_r nochmals voneinander unterscheiden.

Um die relevante, lokale elektrische Feldstärke innerhalb einer Komponente i für das jeweilige Medium zu bestimmen, sei das folgende einfache Modell verwendet. Die Komponente wird als homogene Anordnung von mikroskopischen Kugeln repräsentiert, die jeweils nur aus einem Medium bestehen. Diese Vorstellung wird in Abb. 53 veranschaulicht.

Die lokale elektrische Feldstärke in einer mikroskopischen Kugel, die nur aus einem homogenen Medium (Wasser, Luft, Sand) besteht, erfolgt analog zu Gl. 20c nach

$$\frac{E_{\text{Medium}}}{E_{\text{mittel}}} = \frac{3 \varepsilon_{r, \text{mittel}}}{2 \varepsilon_{r, \text{mittel}} + \varepsilon_{r, \text{Medium}}} \quad (21).$$

Es ist davon auszugehen, dass die Wärmeausgleichsprozesse zwischen den mikroskopischen Phasen (Medien) innerhalb einer Komponente schnell im Vergleich zur Aufheizzeit ablaufen, so dass keine Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Medien innerhalb einer Komponente zu beobachten sind. Aus diesem Grund können für die Berechnung der Aufheizrate mittlere Werte für die spezifische Wärme (bei konstantem Druck) c_p angenommen werden:

$$c_{p, \text{mittel}, i} = (1 - \theta_i) c_{p, \text{Sand}} + \theta_i c_{p, \text{Wasser}} \quad (22).$$

Der Beitrag der Luft kann dabei auf Grund der geringen Dichte bzw. der geringen volumenbezogenen spezifischen Wärme vernachlässigt werden. Dies gilt für alle gravimetrisch bestimmten Feuchten (Wassergehalte) θ in den Experimenten.

Die mittlere Dichte einer Komponente i berechnet sich nach

$$\rho_{\text{mittel}, i} = (m_{\text{Boden}, i} + m_{\text{Wasser}, i} + m_{\text{Luft}, i}) / V_{\text{ges}, i} \quad (23).$$

Der Leistungseintrag durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung (HF-Energie mit der Kreisfrequenz ω), der zur dielektrischen Erwärmung führt, kann für ein Volumenelement innerhalb einer Komponente i durch Summation über den Leistungseintrag in die einzelnen Medien k (Wasser, Luft, Sand) erfolgen. Demzufolge ergibt sich bei kompletter Umsetzung der absorbierten elektrischen Energie in Wärme ohne Verluste durch Wärmeabtransport:

$$P_{\text{therm}} = \sum_k V_k \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' E_{\text{Medium},k}^2 \quad (24).$$

Die Summe der Volumina der einzelnen Medien k in einer Komponente i ergibt das Gesamtvolumen dieser Komponente $V_{\text{ges},i}$:

$$V_{i,\text{ges}} = \sum_k V_{k,i} \quad (25).$$

Unter Verwendung der Mittelwerte nach Gl. 22 und 23 folgt für die Aufheizrate in einer Komponente i nach der Grundgleichung der Wärmelehre:

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{P_{\text{therm}}}{V_{\text{ges}} \rho_{\text{mittel},i} c_{p,\text{mittel},i}} \quad (26).$$

Die Anwendung des bisher beschriebenen Modells auf die Interpretation der Resultate von Experimenten zur dielektrischen Erwärmung von Sandproben mit unterschiedlicher Feuchte unter Verwendung der verschiedenen in Abb. 51 beschriebenen Geometrien erbrachte keine befriedigende Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

Aus diesem Grund wurde das Modell insofern erweitert, als das Wasser nicht mehr als homogene Phase hinsichtlich der Energieabsorption angesehen wird. Diese Modifikation berücksichtigt, dass die dielektrischen Verluste maßgeblich durch die Wechselwirkung der Dipole des Wassers mit der Umgebung bestimmt werden und folglich an den Bodenpartikeln gebundenes Wasser mit ε_r'' ($x \approx 0$) sich bezüglich der dielektrischen Erwärmung anders verhält als freies Wasser mit ε_r'' (∞).

Das Modell ist in Abb. 54 schematisch dargestellt. Es ist davon auszugehen, dass die starke Oberflächenwechselwirkung von Molekülen in der ersten Monolage zu einer erhöhten spezifischen Energieabsorption bei geringen Feuchten führt.

Zur Anpassung des Modells an die realen Bedingungen wurde angenommen, dass der dielektrische Verlustfaktor mit zunehmendem Abstand x von der Oberfläche exponentiell abnimmt. Eine derartige Annahme ist zwar in der Bodenphysik etabliert, wurde jedoch unseres Wissens hier erstmals zur Beschreibung der dielektrischen Erwärmung als Funktion der Bodenfeuchte verwendet.

Für ein eindimensionales Modell (Aufbau von isotropen, zur Oberflächen parallelen Wasserebenen in eine Richtung senkrecht zur Oberfläche) führt dies zu der folgenden Abhängigkeit für ε_r'' als Funktion des Abstandes von der Oberfläche x :

$$\varepsilon_{r,\text{Wasser}}''(x) = \varepsilon_{r,\text{Wasser}}''(\infty) + [\varepsilon_{r,\text{Wasser}}''(0) - \varepsilon_{r,\text{Wasser}}''(\infty)] e^{-x/x_0} \quad (27).$$

Der Effektivwert für den dielektrischen Verlustfaktor des Wassers ergibt sich aus der Mittelung über alle Wassermoleküle im Film mit der Dicke λ nach

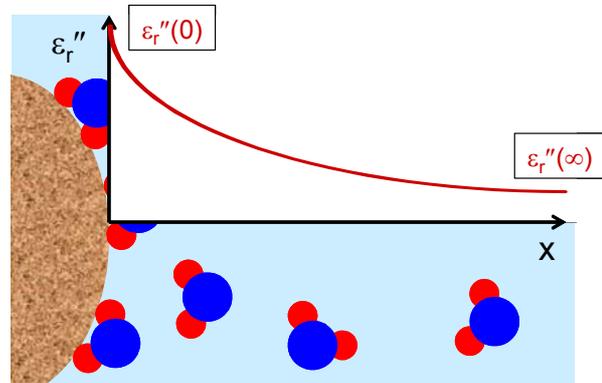


Abb. 54 Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors ε_r'' für Wasser vom Abstand x der Wassermoleküle von der Oberfläche (Modell eines exponentiellen Abfalls)

$$\varepsilon_{r, \text{Wasser}}'' (\text{effektiv}) = \frac{1}{\lambda} \int_0^{\lambda} \varepsilon_{r, \text{Wasser}}'' (x) dx \quad (28),$$

wobei wiederum ein einfaches planares, eindimensionales Modell zugrunde gelegt wird.

Die Verwendung des so erweiterten Modells zur Berechnung der Aufheizrate dT/dt für Sandproben unterschiedlicher Feuchte führte zu einer guten Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Dies ist in Abb. 55 für Sandproben (Bausand, Körnung 0,315 bis 0,63 mm) mit verschiedenen Wassergehalten (eingestellt durch Trocknung und nachfolgende Zugabe von destilliertem Wasser) in den Geometrien Parallel- und Reihenanordnung dargestellt. Bemerkenswert ist, dass die Modellierung das Maximum in der Aufheizrate für mittlere Feuchten ergab und somit die überraschenden experimentellen Befunde mit relativ einfachen Annahmen erklären kann. Insbesondere ergab sich aus der Anpassung der Messwerte an das Modell für x_0 , die effektive Dicke des Wasserfilms mit fester Bindung an die Oberfläche und stark erhöhten dielektrischen Verlusten, ein durchaus realistischer Wert von ca. 2 nm. Diese Schichtdicke entspricht etwa einem Bereich von 6 Monolagen Wasser.

Die theoretischen Überlegungen, die auch auf andere Böden übertragbar sind, zeigten, dass der Zusammenhang zwischen lokaler Aufheizrate und Bodenfeuchte durch geometrische Faktoren beeinflusst wird und komplexer ist als teilweise angenommen. Die Modellierung für bestimmte Bodenzusammensetzungen und Porenstrukturen konnte allerdings nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Die dargestellte Komplexität ergibt andererseits die Möglichkeit, bei der dielektrischen Erwärmung durch die Wahl der Elektrodengeometrie relativ zu vorhandenen Inhomogenitäten im zu behandelnden Boden die lokalen Aufheizraten zu beeinflussen.

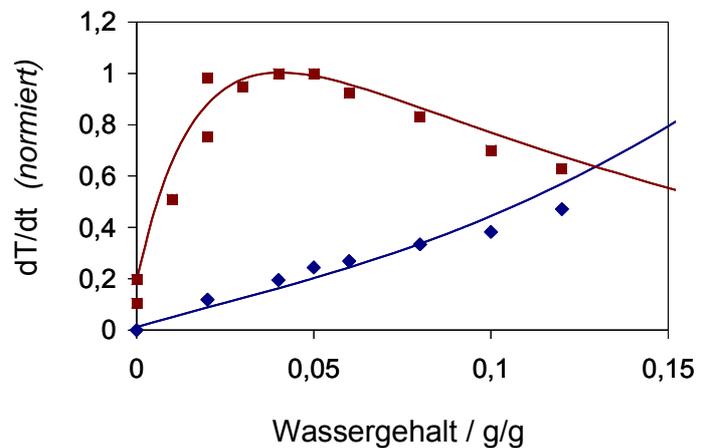


Abb. 55 Vergleich der experimentell ermittelten Aufheizraten für unterschiedliche Feuchten und Geometrien (Messpunkte; *Reihenschaltung der Bereiche*, *Parallelschaltung der Bereiche*) mit theoretischen Modellrechnungen (durchgezogene Linien, $\varepsilon_r''(\infty)/\varepsilon_r''(0) = 0,05$, $x_0 \approx 2$ nm)

7.3. Einfluss der Bodenfeuchte auf die Schadstoffdesorption bei niedriger Temperatur

7.3.1. Experimentelle Ergebnisse am Modellsystem Toluol/Huminsäure

Über den bereits diskutierten Effekt der Wasserdampfdestillation (Strippeffekt) hinaus besitzt Wasser auch bei niedriger Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Schadstoffmobilität in kontaminierten Böden.

Dies soll exemplarisch anhand der Desorption von Toluol aus Huminsäure (Fa. Roth, Feinfraktion < 125 μm , Aschegehalt 12 Ma.-%, weitere Angaben in Ref. 33,165) demonstriert werden.

Die Huminsäure kann dabei als Modellsystem für die organische Bodenmatrix (soil organic matter – SOM) betrachtet werden. Letztere besitzt für die Bindung (meist hydrophober) organischer Schadstoffe im Boden eine entscheidende Bedeutung, geht man doch davon aus, dass bereits bei einem Gehalt an organischem Kohlenstoff von nur 0,1 % die Sorption im Wesentlichen an der SOM-Fraktion erfolgt.

Bemerkenswert ist, dass sich bei der Beladung der Huminsäure über die Gasphase eine signifikant höhere Gleichgewichtsbeladung für die feuchte Huminsäure (Endfeuchte ca. 40 Ma.-%) im Vergleich zur luftgetrockneten Huminsäure (Wassergehalt ca. 6 Ma.-%) einstellte. Für die Toluolbeladung bei $T = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$ wurde ein Gemisch aus Toluol und n-Hexadekan 1:1 [v/v] verwendet. Die definierte Befeuchtung der vorher getrockneten Huminsäure erfolgte unter Verwendung eines zusätzlichen wassergefüllten Schälchens. Die Toluolgehalte nach der Beladung betrugen $(3,3 \pm 0,3)$ Ma.-% bzw. $(1,1 \pm 0,1)$ Ma.-%.

Ähnliche Werte wurden für eine grobkörnige Huminstofffraktion (0,5 bis 1 mm) erhalten (2,7 Ma.-% [feucht] bzw. 0,75 Ma.-% [trocken]). Die Sorptionskapazitäten wurden mittels Isotopenmessung unter Verwendung von ^{14}C -markiertem Toluol bestätigt³³.

Neben der Sorptionskapazität der SOM ist die Desorptionskinetik, insbesondere deren langsamerer Teil bei mehrphasigem Verhalten, ein zweiter wichtiger Faktor, der den Verlauf einer Bodenreinigung durch Bodenluftabsaugung bestimmt.

Zur Messung der Desorptionskinetik wurde in einem Versuch luftfeuchte Huminsäure mit Toluol equilibriert (Sättigung der Luft bei Umgebungstemperatur, Beladungsdauer 3 d) und anschließend durch offenes Stehen an Luft (für 2 h) der labil gebundene Anteil entfernt. Danach wurde die Probe (50 mg) in ein Quarzrohr überführt und von trockenem Helium (5 ml/min) durchströmt. Die Proben­temperatur wurde bei $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ konstant gehalten. Der austretende toluolbeladene He-Strom wurde gaschromatografisch analysiert. Nach ca. 30 h Desorptionsdauer im trockenen Gasstrom (resultierende Desorptionsrate $\leq 0,1$ ppm/min) wurden zwei Parametersprünge vorgenommen:

- Temperaturerhöhungen von 30°C auf 75°C und nach weiteren 35 h auf 120°C (*Probe 1*) und
- eine Befeuchtung des Heliumstromes auf 70 % relative Feuchte (*Probe 2*).

Die gemessenen Desorptionskurven sind in Abb. 56 dargestellt.

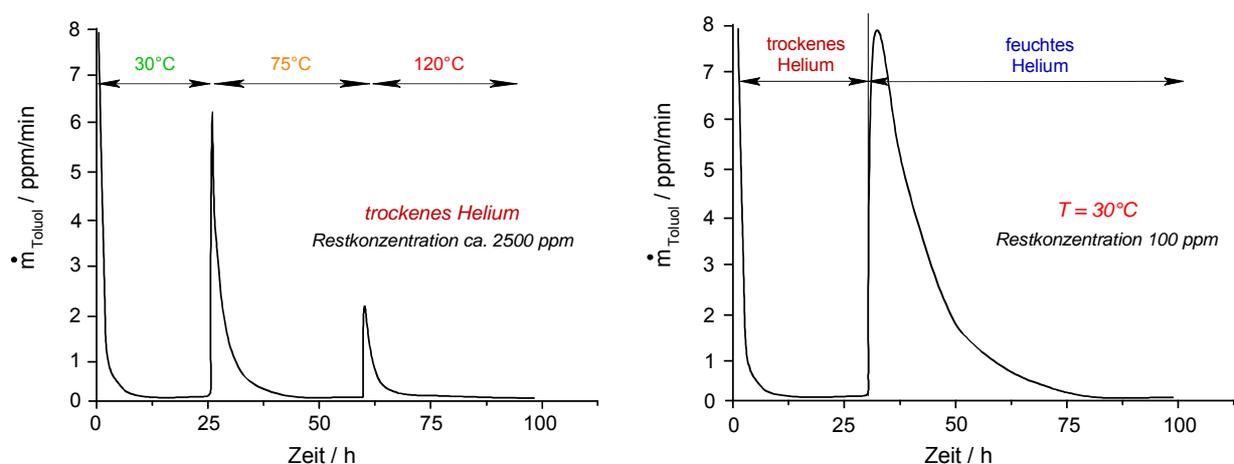


Abb. 56 Desorption von Toluol aus Huminsäure (Roth) unter Variation von Proben­temperatur und Feuchte des Trägergasstromes (Anfangsgehalt jeweils ca. 5000 ppm)

Für *Probe 1* wurde eine Gesamtdesorption nach zweimaliger Temperaturerhöhung gemessen, die etwa der Hälfte des Toluolgehaltes entsprach. Der unter isothermen Bedingungen ($T = 30^{\circ}\text{C}$) unter Befeuchtung des Trägergasstromes erzeugte Desorptionspeak bei *Probe 2* enthielt hingegen nahezu das gesamte adsorbierte Toluol. Die entsprechenden Restgehalte (ca. 2500 ppm bzw. ca. 100 ppm) zeigen eindeutig, dass die Thermodesorption bis 120°C Proben temperatur ein wesentlich schlechteres Reinigungsergebnis liefert als eine feuchteinduzierte Desorption bei niedriger Temperatur. Um ein vergleichbares Resultat an einer trockenen Probe durch Thermodesorption zu erreichen, wären Temperaturen von über 200°C , wahrscheinlich sogar oberhalb von 250°C , erforderlich^{33,34}.

Interessanterweise tritt die Beschleunigung der Desorption organischer Verbindungen aus Huminstoffen durch Wasser offenbar auch bei höherer Temperatur auf. So führte die Wasserfreisetzung bei der thermischen Dehydratisierung von wasserhaltigem Kupfersulfat oberhalb von etwa 100°C zu einer Verstärkung der Desorption von Oktafluornaphthalin aus Roth-Huminsäure. Dieser Effekt trat bei einer analogen TPD mit einer Huminstoffprobe ohne CuSO_4 -Zumischung nicht auf²²⁵. Das entsprechende Phänomen wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht systematisch untersucht.

7.3.2. Ergebnisse von Thermodesorptionsuntersuchungen an kontaminierten Originalproben

7.3.2.1. Herkunft und allgemeine Charakterisierung

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Ergebnisse am Modellsystem Toluol/Huminsäure wurden qualitativ auch an schadstoffhaltigen Originalproben (Hauptschadstoffe: MKW, BTEX-Aromaten, Naphthaline und Alkyl-naphthaline; Ursprung: Leichtölabfällanlage auf dem Gelände des ehemaligen Braunkohlewerkes Espenhain [1 m Tiefe]; vgl. Abschnitt 7.3.2.6.) nachvollzogen. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Ref. 33 ausführlich dargestellt und sollen an dieser Stelle in konzentrierter Form diskutiert werden.

Die Trocknung der Proben (2 h bei 110°C) ergab einen Masseverlust (Wasser und VOCs) von $(20,5 \pm 1,0)$ Ma.-%, die Veraschung der trockenen Probe (bei 500°C in Luft) nochmals einen Masseverlust von $(3,1 \pm 0,3)$ Ma.-%, welcher dem SOM-Anteil entspricht. Da die offene Lagerung der Proben an Luft bereits einen erheblichen Verlust von flüchtigen Probenbestandteilen mit sich brachte, wurde die Proben (ca. 10 mg) vor den im Folgenden beschriebenen Thermodesorptionsexperimenten gekühlt.

Im Kohlenstoffanalysator C-MAT 5500 (Fa. Ströhlein, Karst; Nachoxidationsstufe mit CuO bei 750°C) wurde die Probe (ca. 1 g) einer temperaturprogrammierten Oxidation im Luftstrom unterzogen, was gleichzeitig eine Quantifizierung des Gehalts an flüchtigen Kohlenwasserstoffen erlaubte. Zuerst wurde die Probe mit 20 K/min auf 100°C erhitzt und bei dieser Temperatur 30 min gehalten. Dabei desorbierte der überwiegende Teil der VOCs. Der gemessene C-Wert von $(0,12 \pm 0,02)$ Ma.-% (drei Parallelbestimmungen, bezogen auf die Trockenmasse) entspricht in guter Übereinstimmung mit den GC-MS-Analysen³³ einem VOC-Gehalt von 0,14 Ma.-%. Danach wurde die Probe mit 100 K/min auf 500°C erwärmt und weitere 20 min bei dieser Temperatur gehalten, um den gesamten verbliebenen organischen Kohlenstoff zu oxidieren. Der gemessene Kohlenstoff-Wert von $(0,44 \pm 0,1)$ Ma.-% repräsentiert die gesamte organische Bodensubstanz (SOM) sowie einen (geringen) Anteil von vorher nicht desorbierbaren organischen Schadstoffen. Aus diesem Wert kann man unter der Annahme eines C_{SOM} -Gehaltes von 55 % einen SOM-Anteil von ca. 0,8 Ma.-%, bezogen auf den trockenen Boden, abschätzen.

7.3.2.2. *Thermodesorptionsuntersuchungen am Kohlenstoffanalysator*

In einem Desorptionsversuch wurde die Bodenprobe (2,5 g) zunächst mit 20 K/min auf 100°C erwärmt und für 25 min bei dieser Temperatur im trockenen Sauerstoffstrom belassen. Es wurde eine Kohlenstoffmenge von 0,103 Ma.-% detektiert.

Anschließend wurde die Probe abgekühlt und befeuchtet und fünfmal mit demselben Temperaturregime behandelt, wobei die folgenden C-Gehalte detektiert wurden: 152 ppm, 95 ppm, 67 ppm, 26 ppm und 9 ppm. Die Summe der Desorption bis 100°C aus der angefeuchteten Probe betrug somit 0,035 Ma.-%, was etwa einem Verhältnis von 3 : 1 in Bezug auf die Desorption im ersten Schritt (trockener Trägergasstrom) bedeutet. Dies ist die gleiche Größenordnung (Flächenverhältnis zwischen Nieder- und Hochtemperaturpeaks), wie sie auch in den Thermodesorptions-MS-Versuchen, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden, gefunden wurde. Angesichts der sehr unterschiedlichen Probenmassen (2,5 g bzw. 0,1 mg) unterstreicht dies die Verallgemeinerungsfähigkeit der Resultate.

Die wesentliche Aussage dieser Untersuchungen im Zusammenhang mit der Kenntnis der mobilisierenden Wirkung von Wasser ist, dass bei einem relativ schnellen Aufheizen der feuchten Bodenprobe im trockenen Trägergasstrom stets ein nicht desorbierbarer Anteil von VOCs im Boden verbleibt, da die Wasserverdampfung (von der natürlichen Ausgangsfeuchte ausgehend) schneller verläuft als die Freisetzung der organischen Schadstoffe. Diese Aussage wird durch die Tatsache gestützt, dass eine wiederholte Befeuchtung der Probe zu einer asymptotischen Abreicherung der Kontaminanten führte.

Obwohl die relativen Geschwindigkeiten beider Prozesse probenspezifisch sein werden, also Boden- und Schadstoffcharakteristik relevant sind, lassen sich aus dieser Erkenntnis grundsätzliche Überlegungen für die Gestaltung von thermisch unterstützten Sanierungsprozessen ableiten (vgl. Abschnitt 7.3.4.).

7.3.2.3. *Thermodesorptionsuntersuchungen mit Rohrofen-Massenspektrometer(RO-MS)-Kopplung*

Für die Thermodesorptionsexperimente mit kontaminierten Originalproben wurde eine on-line-Kopplung zwischen einem Rohrofen und einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) verwendet (Ref. 33 und Abb. A17 im Anhang).

Um eine vorzeitige Verdampfung aus den Proben beim Einführen in den Rohrofen zu minimieren, wurde der Ofen vor dem Versuch im Tiefkühlschrank vorgekühlt. Die Probe (meist 10 mg) hatte so eine Ausgangstemperatur von ca. 0°C und wurde erst auf die TPD-Starttemperatur (meist 30°C) geheizt, wenn der Trägergasstrom (10 ml/min Helium) und die Kopplung mit dem Quadrupol-MS bereits realisiert waren. Um die zeitliche und somit die Temperaturentauung zu verbessern, wurde auf eine chromatographische Auftrennung des Desorbats verzichtet. Die Befeuchtung des Trägergasstromes erfolgte durch Sättigung über ein auf 28°C ± 2 K temperiertes, mit feuchtem Sand gefülltes U-Rohr.

Die Desorptionsverläufe der Proben zeigten in der Regel zwei relativ gut separierbare Peaks, die sich den Temperaturbereichen 30°C bis 85°C (Peak 1) bzw. 90°C bis ca. 380°C (Peak 2) zuordnen lassen. Die den beiden Desorptionspeaks zugrunde liegenden Massenspektren waren, wie Abb. A18 im Anhang zeigt, sehr ähnlich und lassen sich durch folgende zusammengefasste Stoffgruppen von Aliphaten, Benzolderivaten und PAKs interpretieren:

m/z = 29, 43, 57, 71 und 85	Alkane,
m/z = 27, 41, 55, 69 und 83	Alkene,
m/z = 39, 91, 105 und 119	Alkylbenzene,

m/z = 128	Naphthalin und
m/z = 141 und 142	Alkylnaphthaline.

Erwartungsgemäß sind allerdings die Signale für die höher siedenden Verbindungen wie die Alkylnaphthaline im zweiten Peak intensiver (Verhältnis der Peakintensitäten am Beispiel der Desorption im trockenen Trägergasstrom):

für Alkane	5 : 1
für Alkylbenzene	13 : 1
für Naphthalin	1,8 : 1 sowie
für Alkylnaphthaline	1 : 1.

Aus der Ähnlichkeit der Massenspektren kann auf die Vergleichbarkeit der Desorbatozusammensetzung in den unterschiedlichen Temperaturbereichen geschlossen werden. Im zweiten Peak ist eine stetige Zunahme der CO₂-Konzentration (m/z = 44, ab ca. 100°C) zu beobachten, was auf eine thermische Zersetzung der SOM zurückzuführen ist. Dieser Vorgang ist auch mit einer Zunahme des Untergrundes an organischen Verbindungen verbunden, welcher von der Schadstoffdesorption schwierig unterschieden werden kann. Für eine korrekte Basislinienkorrektur wäre eine nicht kontaminierte Vergleichsprobe desselben Bodens notwendig gewesen, die jedoch nicht zur Verfügung stand. Trotzdem sind die dargestellten Ergebnisse auf qualitativer Basis klar interpretierbar.

Die Proben besaßen eine Ausgangsfeuchte von ca. 20 Ma.-%, was auch ohne Einbringung von Wasser mit dem Trägergas eine Unterstützung des Schadstoffaustrages bewirkte. Bei schneller Aufheizung ohne Niedertemperaturplateau (*Temperaturprogramm 1* mit 10 K/min von 30°C bis 500°C) war die Wasserverdampfung bereits nach ca. 6 min (d.h. bei etwa 90°C) abgeschlossen, bei anfänglich isothermer Desorption (*Temperaturprogramm 2* mit Temperierung bei 40°C für 30 min und anschließender Erwärmung mit 10 K/min auf 500°C) war dies nach ca. 8 min (noch bei 40°C) der Fall. Bei beiden Temperaturprogrammen trocknete die Probe also relativ schnell aus. Beide Betriebsmodi lieferten vergleichbare Befunde³³, was dafür spricht, dass für den Schadstoffaustrag weniger die Gestaltung des Temperaturprogramms relevant ist und vielmehr die Feuchte der Probe und des Trägergasstromes eine Rolle spielen.

Das wesentliche experimentelle Ergebnis, das an verschiedenen Proben reproduziert werden konnte, besteht in einer Veränderung des Verhältnisses der Peakintensitäten bei Befeuchtung des Trägergasstromes dahingehend, dass die Desorption vom Hochtemperatur- in den Niedertemperaturbereich (Peak 2 nach Peak 1) verschoben wird. In einigen Fällen verschwindet der Hochtemperaturpeak bei der Desorption im feuchten He-Strom ganz und es bleibt nur der Hintergrund aus der Huminstoffzersetzung nachweisbar. Exemplarisch ist der Vergleich in den Abb. 57 und 58 für die Klasse der Alkylnaphthaline dargestellt. Es ist darauf hinzuweisen, dass der durch das Wasser hervorgerufene Effekt bei niedriger Temperatur stattfindet und nicht auf dem in Abschnitt 6.3.3.1. beschriebenen Strippeffekt beruht.

Während im zweiten Peak eine Abstufung der Temperaturen des Peakmaximums für die einzelnen Schadstoffklassen (Alkane, Alkylaromaten, Naphthalinderivate) zu beobachten ist, welche mit den Siedepunkten der Verbindungen korreliert, sind im Bereich des ersten Peaks die Desorptionskurven aller Schadstoffklassen sehr ähnlich, teilweise sogar identisch. Dieser Befund deutet darauf hin, dass in der ersten Desorptionsphase nicht der Verdampfungsschritt, sondern vermutlich ein stoffunabhängigerer Transportschritt (z.B. Porenraum- und Filmdiffusion) die Freisetzungskinetik bestimmt.

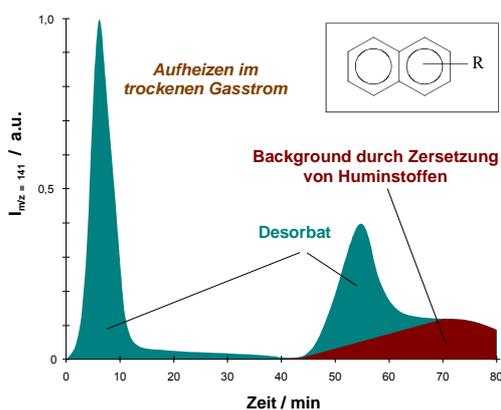


Abb. 57 Thermodesorption von Alkyl-naphthalinen aus einer kontaminierten Originalprobe beim Aufheizen im trockenen Trägergasstrom

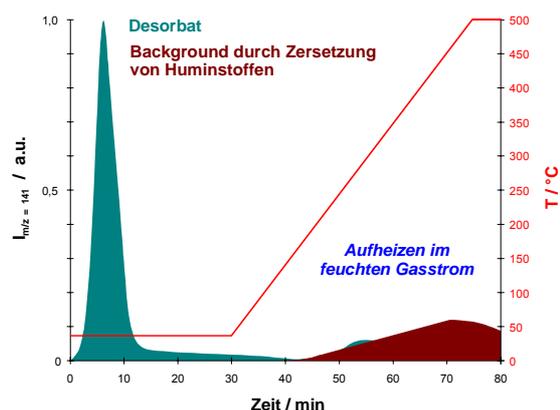


Abb. 58 Thermodesorption von Alkyl-naphthalinen aus einer kontaminierten Originalprobe beim Aufheizen im feuchten Trägergasstrom

Ein Vergleich der Gesamtintensitäten der TPD-Verläufe für Experimente mit trockenem und feuchtem Trägergasstrom ergibt eine gute Übereinstimmung, was darauf hindeutet, dass in den jeweiligen Experimenten die Desorption der Schadstoffe vollständig detektiert wurde. Diese Tatsache wurde auch durch einen Versuch bestätigt, in dem eine Probe nach der Desorption im feuchten Trägergasstrom erneut im trockenen Trägergasstrom ausgeheizt wurde und keine erneute Schadstofffreisetzung, weder im Nieder- noch im Hochtemperaturbereich, festgestellt wurde. Der Hochtemperaturpeak verschwand auch dann, wenn die isotherme Phase bei 40°C im feuchten Trägergasstrom und die Aufheizphase im trockenen He-Strom durchgeführt wurden³³. Dies deutet darauf hin, dass das Verschwinden des Hochtemperaturpeaks bei der Desorption im feuchten Trägergasstrom nicht auf Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Wasser (z.B. durch katalytische Vergasungsreaktionen) bei erhöhter Temperatur zurückzuführen ist.

Exemplarisch sind drei verschiedene Experimente mit einer kontaminierten Originalprobe unter Verwendung von *Temperaturprogramm 2* in Tab. 1 zusammengefasst.

Tab. 1 Einfluss der Feuchte des Trägergasstromes im *Temperaturprogramm 2* auf die Desorption der Schadstoffe im Nieder- und Hochtemperaturpeak
(Angabe aller Intensitäten in $\text{kcs mg}_{\text{Probe}}^{-1}$ unter Berücksichtigung des Split-Verhältnisses)

Trägergasstrom		Alkane				Alkylbenzene			
Isotherme Phase	Aufheiz-phase	I_{NT}	I_{HT}	$I_{\text{HT}}/I_{\text{ges}}$ %	$T_{\text{HT,max}}$ °C	I_{NT}	I_{HT}	$I_{\text{HT}}/I_{\text{ges}}$ %	$T_{\text{HT,max}}$ °C
feucht	feucht	253	7	2,7	185	123	0	0	n.n.
trocken	trocken	210	50	19,2	190	120	8	6,3	310
feucht	trocken	100	0,6	0,6	190	20	0	0	n.n.
		Naphthalin				Alkyl-naphthaline			
feucht	feucht	35	0	0	n.n.	17	0	0	n.n.
trocken	trocken	27	15	35,7	300	9	7	43,8	330
feucht	trocken	6	0	0	n.n.	4	0	0	n.n.

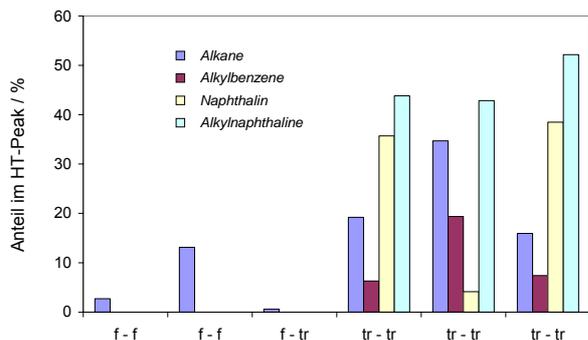


Abb. 59 Schadstoffdesorption aus einem kontaminierten Originalboden beim Aufheizen nach *Temperaturprogramm 2* (f – im feuchten Trägergasstrom, tr – im trockenen Trägergasstrom)

Abb. 59 gibt eine Übersicht über weitere Thermodesorptionsversuche nach dem *Temperaturprogramm 2* mit Variation der Feuchte des Trägergasstromes (sowohl in der isothermen als auch in der Aufheizphase [erstes und zweites Symbol in der Abbildung]). Bei der quantitativen Bewertung der Messwerte ist zu berücksichtigen, dass es sich um kontaminierte Originalproben handelte und dass aus diesem Grund Abweichungen in der Schadstoffverteilung (z.B. in der Gesamtkonzentration sowie im Verhältnis der Schadstoffgruppen untereinander) auftraten.

Die Peaktemperatur für den Bereich der Hochtemperaturdesorption nimmt in der Reihenfolge Alkane < Naphthalin < Alkylbenzene < Alkyl-naphthaline zu. Auch die Mengenverteilung zwischen NT- und HT-Peak (I_{NT}/I_{HT}) bei der Desorption im trockenen Trägergasstrom ist signifikant verschieden für die einzelnen Stoffgruppen und folgt meist dem Muster Alkyl-naphthaline < Naphthalin < Alkane < Alkylbenzene, was im Fall der aromatischen Verbindungen entsprechend dem Siedepunktverlauf plausibel ist.

7.3.2.4. Einfluss der Anfangsfeuchte auf die Desorption von Schadstoffen

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden mit demselben RO-MS-System unter Verwendung der gleichen kontaminierten Originalproben durchgeführt. Diese wurden jedoch vor Versuchsbeginn zusätzlich befeuchtet, so dass neben dem natürlichen Wassergehalt von ca. 20 Ma.-% auch 30 Ma.-% und 50 Ma.-% Feuchte vorlagen. Die Desorption des Wassers wurde ebenfalls mit Hilfe des MS verfolgt, wobei die Massenzahl $m/z = 20$ zur Detektion genutzt wurde. Die Temperatur wurde konstant bei 40°C gehalten, als Trägergas wurde trockenes Helium verwendet.

Das wesentliche Resultat dieser Untersuchungen war, dass ein klarer Zusammenhang von Wasser- und Kohlenwasserstoffdesorption nachgewiesen werden konnte. Mit steigender Anfangsfeuchte wurde der KW-Freisetzungspike zeitlich verschoben, was offenbar darauf zurückzuführen ist, dass Wasserfilme als Diffusionsbarriere wirken. Gleichzeitig endete jedoch die Desorption der organischen Schadstoffe mit der Austrocknung der Probe (Abb. 60).

Die Desorptionskurven für Alkane ($m/z = 57, 71$ und 85) und Aromaten ($m/z = 91, 105, 128, 141$) verliefen sehr ähnlich. Ein auffälliger Unterschied bestand in der relativen Signalintensität der KW im Bereich der „reinen“ Wasserverdampfung (z.B. im Versuch mit 50 % Ausgangsfeuchte zwischen 2 und 12 min), die mit dem Vorhandensein eines Wasserfilms korreliert. Alkane zeigten in dieser Phase ein sehr kleines Signal (≤ 1 % der maximalen Signalintensität im nachfolgenden Desorptionspeak), während Aromaten deutlich größere Signale aufwiesen (z.B. ca. 10 % für Naphthalin). Dies kann mit der höheren Löslichkeit von Aromaten gegenüber Alkanen im äußeren Wasserfilm erklärt werden.

Eine vollständige Freisetzung der Kohlenwasserstoffe (die im trockenen He-Strom im Hochtemperaturpeak erfolgte) konnte auch durch isotherme Desorption bei 40°C im feuchten He-

Strom erreicht werden³³. Offenbar sind die Migrationsprozesse bei dieser Temperatur jedoch relativ langsam, was sich in der Tatsache ausdrückt, dass auch nach 30 min noch eine Restintensität der organischen Kontaminanten im Trägergasstrom vorlag.

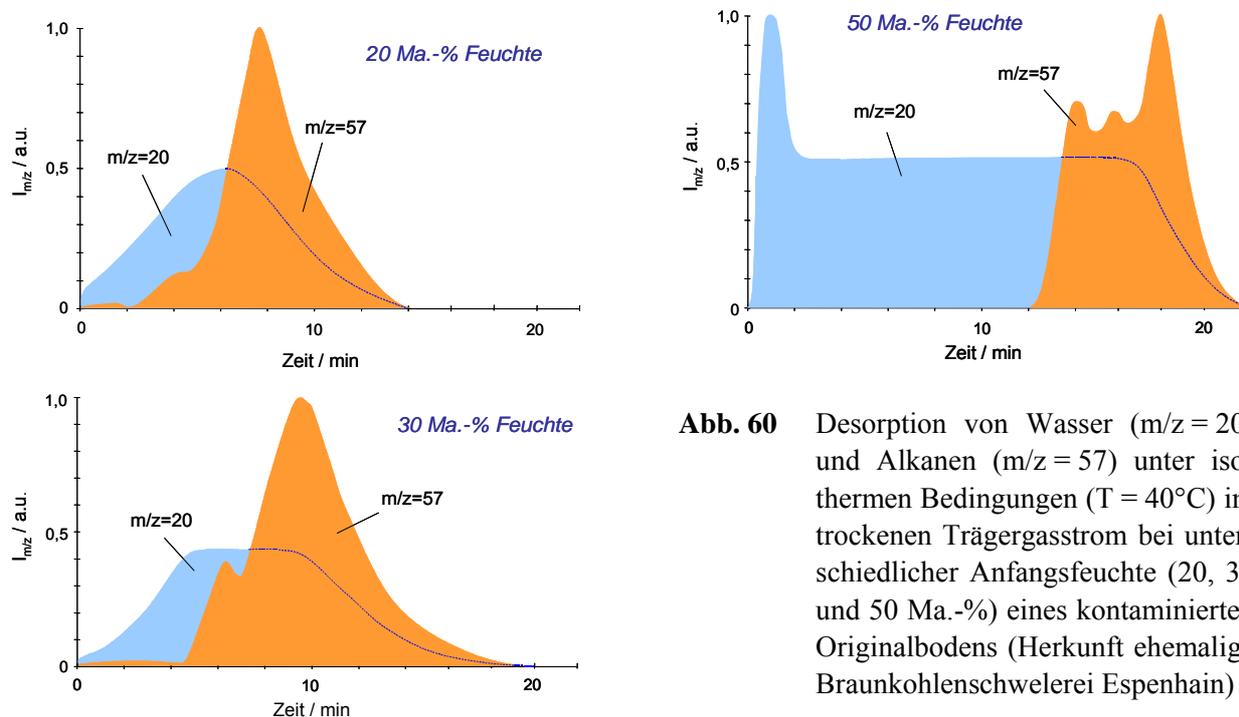


Abb. 60 Desorption von Wasser ($m/z = 20$) und Alkanen ($m/z = 57$) unter isothermen Bedingungen ($T = 40^\circ\text{C}$) im trockenen Trägergasstrom bei unterschiedlicher Anfangsfeuchte (20, 30 und 50 Ma.-%) eines kontaminierten Originalbodens (Herkunft ehemalige Braunkohlenschwelerei Espenhain)

Eine Abschätzung der Sättigungskonzentration des Wassers unter den gegebenen Bedingungen zeigt, dass die Austrocknung der Probe ausschließlich durch den Trägergasstrom limitiert war und dass selbst bei der kurzen sich ergebenden Kontaktzeit von ca. 200 ms die Gleichgewichtseinstellung erfolgte.

7.3.2.5. Vergleichende Untersuchungen zur Sorption an den anorganischen Bodenbestandteilen

Zur Interpretation der Resultate, die an den kontaminierten Originalproben vom Standort Espenhain gefunden wurden, erfolgten Vergleichsexperimente, um eine mögliche Adsorption an der anorganischen Bodenmatrix zu beschreiben.

Obwohl allgemein akzeptiert wird, dass die bodenorganische Substanz (SOM) die entscheidende Rolle bei der Sorption von (hydrophoben) organischen Verbindungen spielt, muss bei einer Austrocknung des Bodens die anorganische Bodenmatrix (SIM) als konkurrierendes Sorbens in Betracht gezogen werden. Der Sorptionsmechanismus unterscheidet sich für beide Systeme: SOM wirkt vorwiegend als Absorber, während an der SIM (vor allem Tonmineralien) die Adsorption an der äußeren und inneren Oberfläche dominiert. Eine desorptionsfördernde Wirkung des Wassers kann für beide Sorbenzien erklärt werden („Weichmacher“-Funktion mit Erhöhung der Beweglichkeit [vgl. Abschnitt 7.3.3.] bzw. Verdrängung von Sorptionsplätzen an der Oberfläche).

Aus den genannten Gründen wurde die SOM von den Originalproben durch Abbrand unter relativ milden Bedingungen (bei 500°C in Luft) vollständig entfernt. Anschließend wurden Sorptionsversuche mit der erhaltenen Bodenäsche (Fraktion $< 125 \mu\text{m}$) durchgeführt. Obwohl nicht

ausgeschlossen werden kann, dass die SIM selbst durch diese „milde“ Behandlung modifiziert wird, wurde damit die vermeintlich optimale Methode zur SOM-Eliminierung angewandt. In anderen Untersuchungen an natürlichen Sedimenten konnte gezeigt werden, dass bei dieser Prozedur die BET-Oberfläche praktisch erhalten bleibt^{219,220}. Die aus den Originalproben erhaltene SIM wurde über die Gasphase mit einem großen Überschuss an kontaminierter Probe für 20 d in einem geschlossenen System equilibriert. Eine anschließend durchgeführte TPD im trockenen Trägergasstrom (He, mit 10 K/min von 30°C auf 500°C) ergab keinen detektierbaren Kohlenwasserstoff-Peak.

Weitere Experimente ergaben, dass die bei Verwendung der Originalproben beobachteten Desorptionspeaks, besonders im Hochtemperaturbereich, vorwiegend durch Schadstoffsorption in der SOM erklärt werden müssen. Für die anorganische Bodenmatrix wurde nur eine geringe Sorptionskapazität nachgewiesen, sie wies jedoch katalytische Eigenschaften (für Dehydrierungs- und Crackreaktionen) auf, die u.U. für Verfahren der Schadstoffimmobilisierung genutzt werden können³³.

7.3.2.6. Säulenversuche mit kontaminiertem Originalboden zur Untersuchung des Einflusses der Trägergasfeuchte

Der Einfluss der Trägergasfeuchte auf die Schadstoffdesorption aus kontaminiertem Originalboden (ebenfalls vom Standort Espenhain, Ausgangsfeuchte ca. 18 Ma.-%) wurde mit Hilfe von Säulenversuchen in einem modifizierten GC-System DANI GC 1000 mit automatischer Dosiereinheit (DANI ETA 8521, Details in Ref. 33,226) untersucht. Die Bodensäule hatte einen Durchmesser von 8 mm und eine Länge von 120 mm. Als Trägergas wurde Luft mit definierter Feuchte verwendet. Zur Quantifizierung der emittierten Kohlenwasserstoffe wurde das FID-Summensignal verwendet.

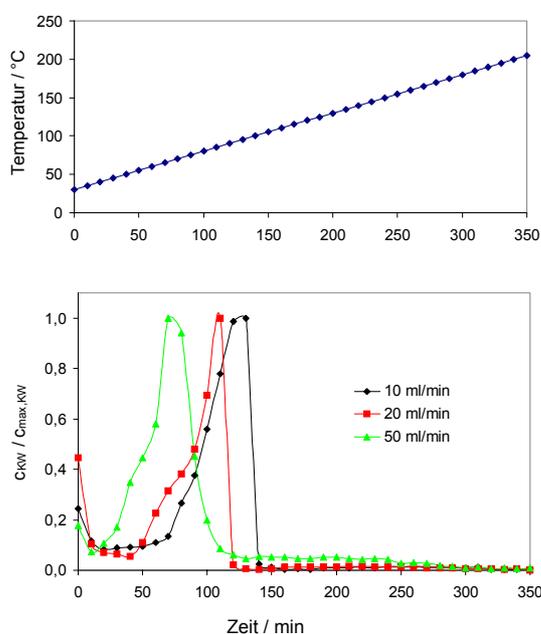


Abb. 61 Zeitliche Schadstoffdesorptionsverläufe in Abhängigkeit vom Trägergasfluss (trockene Luft, Erwärmung des Bodens auf 200°C)

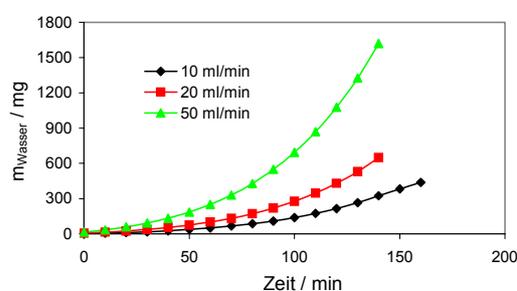


Abb. 62 Maximal desorbierbare Wassermengen bei verschiedenen Gasflüssen und vollständiger Sättigung des Gasstromes (Temperaturprogramm wie in Abb. 61)

Die Bodensäule wurde diskontinuierlich in Temperatursprüngen von 5 K (alle 10 min) von 30°C bis 200°C erwärmt. Die KW-Messung erfolgte jeweils zum Ende einer Heizperiode.

In Abb. 61 sind die zeitlichen Verläufe der (normierten) summarischen Schadstoffkonzentrationen im Gasstrom für unterschiedliche Flüsse dargestellt. Unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Proben lassen sich unter der Annahme einer Wasserdampfsättigung des Trägergasstromes für die einzelnen Flüsse unter Berücksichtigung des Temperaturverlaufes die Zeitspannen berechnen, die für die Austrocknung der Bodensäule notwendig sind (Abb. 62). Interessant ist, dass die entsprechenden Werte (75 min bei 50 ml/min, 120 min bei 20 ml/min und 150 min bei 10 ml/min) näherungsweise mit den Maxima der KW-Desorption bei den jeweiligen Volumenströmen korrelieren. Dieser Befund kann wie bereits bei den RO-MS-Untersuchungen damit erklärt werden, dass die Ausbildung von Wasserfilmen die Schadstoffdesorption limitiert und erst nach einer ausreichenden Verdampfung eine verstärkte KW-Freisetzung erfolgt. Ebenfalls in Übereinstimmung mit den vorangegangenen Experimenten führt wiederum eine Austrocknung des Bodens zu einer relativ steilen Abnahme der Konzentration von organischen Verbindungen in der Gasphase.

Die ambivalente Wirkung der Bodenfeuchte wurde durch weitere Experimente verdeutlicht^{33,34}, von denen zwei exemplarisch in den Abb. 63 dargestellt sind.

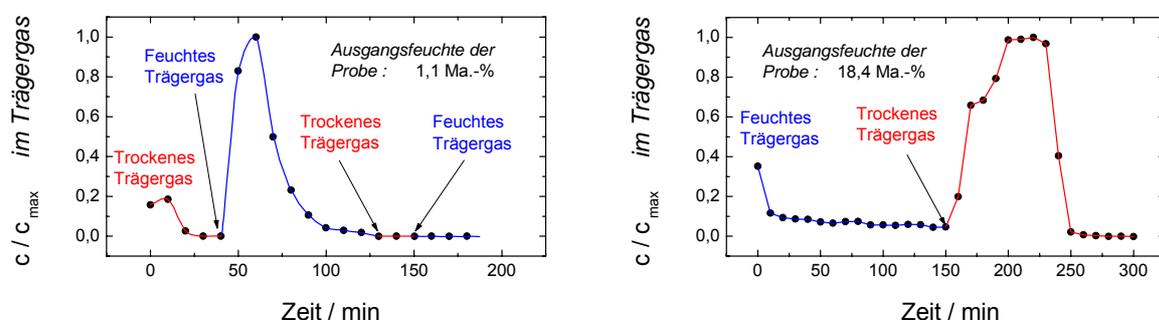


Abb. 63 Schadstoffdesorption aus einer getrockneten Originalprobe (*links*) und aus einer äquivalenten Probe mit nativer Feuchte (*rechts*) unter Variation der Trägergasfeuchte bei einer konstanten Temperatur von 80°C

Im ersten Fall (Abb. 63, *links*) wurde luftgetrockneter kontaminierter Boden, der zu Beginn des Desorptionsversuches eine Feuchte von 1,1 Ma.-% aufwies, eingesetzt. Nach dem Einbau der Probe in die Säule wurde die Temperatur innerhalb von 5 min auf 80°C erhöht. Diese Temperatur wurde dann während des gesamten Experimentes konstant gehalten. Als Trägergas wurde Luft mit einem Fluss von 10 ml/min gewählt. Unter denselben Bedingungen war für den *feuchten* Boden eine signifikante Schadstoffdesorption beobachtet worden (Abb. 61). Im Fall der trockenen Ausgangsprobe wurde im trockenen Trägergasstrom nur zu Beginn eine Desorption von locker sorbierten Kohlenwasserstoffen beobachtet. Danach wurden praktisch keine KW mehr mobilisiert. Hingegen war nach der Umschaltung auf feuchtes Trägergas ein deutlicher Anstieg der Schadstoffdesorption zu beobachten. Ein nochmaliges Umschalten auf trockene und danach wieder auf feuchte Luft führte zu keiner weiteren KW-Desorption mehr. Dies zeigt, dass die Freisetzung der Schadstoffe bereits bei der ersten Befeuchtung praktisch vollständig war.

Der inhibierende Effekt einer hohen Bodenfeuchte auf die Schadstoffmobilisierung wird hingegen im zweiten Fall (Abb. 63, *rechts*) veranschaulicht. Dazu wurde eine äquivalente Bodenprobe mit der nativen Ausgangsfeuchte (ca. 18 Ma.-%) unter den gleichen Versuchsbedingungen ($T = 80^{\circ}\text{C}$ nach Aufheizphase mit 10 K/min, 10 ml/min Luft) von einem wasserdampfgesättigten Gasstrom durchspült. In diesem Fall erfolgte trotz der ständigen Befeuchtung kein signifi-

kanter Austrag von Schadstoffen. Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, dass aufgrund des Wasserdampfpartialdrucks im Trägergas der im feuchten Boden vorhandene Wasserfilm, welcher als Diffusionsbarriere für die hydrophoben Schadstoffe mit geringer Wasserlöslichkeit wirkt, nicht verdampfen konnte. Hier führte eine Umschaltung auf trockenes Trägergas zu einer verstärkten Schadstofffreisetzung, besonders dann, wenn noch eine gewisse Feuchte in der Probe vorhanden war, die Wasserfilme jedoch weitgehend eliminiert wurden.

7.3.3. Modellvorstellung zur Interpretation der Ergebnisse

Für die Interpretation der Ergebnisse kann ein Modell von Xing und Pignatello²²⁷ herangezogen werden, in dem die SOM als Polymer mit glasartigen („glassy“) und elastischen („rubbery“) Bereichen bzw. Zuständen beschrieben wird. In die glasartigen Bereiche sind Hohlräume mit einer Ausdehnung in der Größenordnung von wenigen Nanometern eingelagert, in denen die Beweglichkeit von Schadstoffmolekülen stark eingeschränkt ist. Die Sorption wenig polarer, organischer Verbindungen in SOM interpretieren Xing und Pignatello als eine Überlagerung von zwei Mechanismen: (i) einem Lösungsmechanismus („partitioning“), bei dem sich das Sorptiv in den weichen Polymerbereichen „löst“, und (ii) einem „Lochfüllungs“-Mechanismus, bei dem das Sorptiv die Mikrohohlräume im Glasbereich auffüllt. In diese Hohlräume kann es jedoch nur durch Diffusion durch die Polymervolumenphase gelangen, weil die Hohlräume nicht durch ein Porensystem miteinander verbunden sind.

Dieses Modell gestattet es, die erhaltenen Ergebnisse zur Desorptionskinetik im System Toluol/Huminsäure anschaulich zu interpretieren. Das im elastischen SOM „gelöste“ Toluol desorbiert schnell, während das in den Hohlräumen eingeschlossene Toluol nur desorbieren kann, wenn die Polymervolumenphase hinreichend durchlässig, d.h. elastisch, ist. Dies ist offenbar im feuchten Zustand der Fall. Wasser wirkt als Quellsagens oder Weichmacher für das Polymer SOM. Eine Temperaturerhöhung bei der Thermodesorption führt hingegen zur Austrocknung der SOM. Die Volumenphase wird für das eingeschlossene Sorbat weniger durchlässig. Diesem Effekt entgegen wirkt die Zunahme der Diffusivität im Polymer mit steigender Temperatur (thermisch aktivierte Diffusion). Außerdem kann der Phasenübergang prinzipiell auch durch eine Temperaturerhöhung initiiert werden, wie dies beispielsweise für synthetische Polymere wie Polystyrol bekannt ist.

Xing und Pignatello²²⁷ führten die Tatsache, dass mit Hilfe der DSC kein Glasübergang in der SOM nachgewiesen werden konnte, darauf zurück, dass es eine Verteilung von Glasübergängen gibt, die sich in einer stetigen Funktion $V_{\text{rubbery}}/V_{\text{glassy}} = f(T)$ widerspiegelt. Die durch sequenzielle Toluolthermodesorption gemessenen Profile $m_{\text{Desorbat}} = f(T)$ (vgl. Abb. 56) können ebenfalls auf der Basis von Glastemperaturen interpretiert werden. Mit steigender Temperatur werden weitere Bereiche des SOM aus dem Glaszustand in den elastischen Zustand überführt (Glasübergang). Dabei kann das in diesen Bereichen eingeschlossene Toluol schnell desorbieren. Der Glasübergang ist mit einer starken Erhöhung der Beweglichkeit von Polymersegmenten verbunden. Er kann in Huminstoffen durch zwei unterschiedliche Mechanismen bewirkt werden: (i) wenn die Bewegungsenergie der Segmente die Bindungsenergie von intramolekularen Bindungen, z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, übersteigt, und (ii) wenn die funktionellen Gruppen, die für die intramolekularen Bindungen verantwortlich sind, abgespalten werden. Bei niedrigen Temperaturen dominiert der erste Mechanismus. Thermoanalytische Experimente haben ergeben, dass Huminstoffe bereits ab etwa 150°C CO₂ abspalten, d.h. Carboxylgruppen eliminiert werden. Mit steigender Temperatur wird der Beitrag des zweiten Mechanismus, der irreversiblen chemischen Reaktionen, zum Glasübergang zunehmen.

Für Huminstoffe sind mit Ausnahme einer nicht unumstrittenen Arbeit von LeBeouf²²⁸, in der Glasübergänge bei 43°C bzw. 62°C für feuchte und trockene Huminsäure postuliert werden, keine weiteren Angaben über Glastemperaturen bekannt. Für Kohlen, die in grober Näherung als fortgeschrittene Reifestufe von Huminstoffen angesehen werden können, wurden Glastemperaturen um 300°C gemessen²²⁹. Die Aufnahme von Pyridin als Quellmittel erniedrigte die Glastemperatur um 150 bis 200 K. Polyacrylsäure als unvernetztes Polymer mit ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen, die näherungsweise auch als Modellsystem für Huminstoffe angesehen werden könnte, besitzt eine Glastemperatur von 106°C.

Bisher gibt es in der Literatur allerdings weder einen klaren Nachweis noch eine einheitliche Position zur Existenz von Phasenübergängen in der organischen Bodenmatrix. Im Rahmen eigener Arbeiten, die hier nicht im Detail dargestellt werden sollen, wird deshalb die ¹⁹F PFG NMR (Kernresonanzspektroskopie unter Nutzung von gepulsten Feldgradienten) genutzt, um mögliche Diskontinuitäten in der Beweglichkeit von fluorierten Modellschubstanzen als Indikator für Phasenübergänge in der SOM bei der Variation der Parameter Temperatur und Feuchte nachzuweisen²³⁰. Fluorierte Verbindungen werden deshalb benutzt, weil im Gegensatz zu den entsprechenden Wasserstoff- und Kohlenstoffisotopen (¹H und ¹³C) in den natürlichen Systemen kein Hintergrundsignal auftritt und sich die Eigenschaften dieser Verbindungen von den entsprechenden Kohlenwasserstoffen nur verhältnismäßig wenig unterscheiden.

7.3.4. Konsequenzen für die Gestaltung von Bodensanierungsverfahren

Obwohl für die Wahl des anzuwendenden Sanierungsverfahrens und der konkreten Bedingungen im Fall einer thermischen Unterstützung eine Vielzahl von Bedingungen (Schadstoffspektrum, Bodenbeschaffenheit, Infrastruktur bei in-situ-Sanierungen) relevant ist, lassen sich aus den beschriebenen Untersuchungen einige grundsätzliche Konsequenzen für auf der Desorption basierende Sanierungsverfahren ziehen.

Wie nachgewiesen wurde, spielt die Feuchte für die Optimierung der Schadstoffbeweglichkeit bzw. den Übergang der Kontaminanten in die Gasphase eine wichtige Rolle. Bei thermisch unterstützten Verfahren lassen sich die beiden wesentlichen Parameter, Temperatur und Feuchte, in der Regel nicht unabhängig voneinander steuern, da der Boden bei Temperaturerhöhung austrocknen wird.

Der Austrag von organischen Kontaminanten aus dem Boden kann vereinfachend in zwei nacheinander ablaufende Teilprozesse, die Diffusion innerhalb der organischen Bodenmatrix sowie den Übergang in die Gasphase und den Abtransport über den Gasstrom, unterteilt werden. Dabei wird unterstellt, dass die organischen Schadstoffe in der SOM gebunden sind, was bereits für einen Kohlenstoffgehalt des Bodens von 0,1 % überwiegend zutrifft. Die beiden Teilprozesse sind mit den kontaminationsspezifischen physikalischen Parametern Diffusionskonstante D_{Kont} bzw. Dampfdruck p_{Kont} korreliert. Aus diesem Grund kann die Gesamtrate der Desorption r_{Des} vereinfachend mit

$$\frac{1}{r_{Des}} = \frac{a}{D_{Kont}} + \frac{b}{p_{Kont}} \quad (29)$$

dargestellt werden, wobei a und b Konstanten sind. Dieses einfache Modell entspricht einer Reihenschaltung von „Widerständen“, die durch die reziproken Werte von Diffusionskonstante und Dampfdruck ausgedrückt werden. Die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Parameter für leichtflüchtige und mittelflüchtige organische Verbindungen (volatile und semi-volatile organic compounds – VOC und SVOC) ist in Abb. 64 dargestellt.

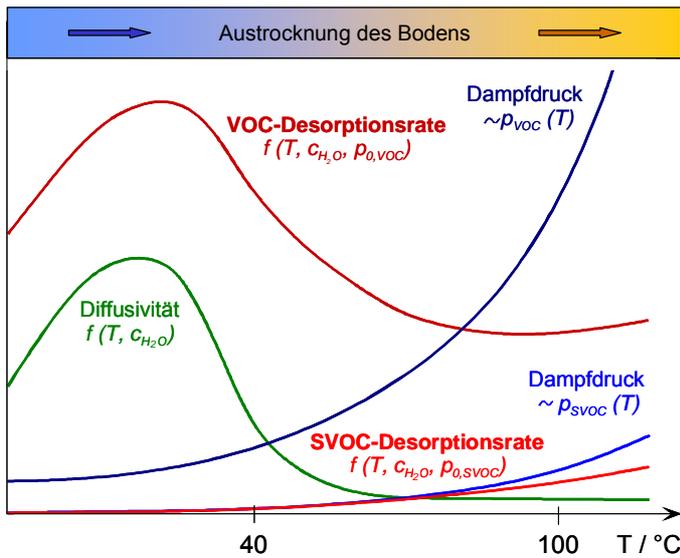


Abb. 64 Temperaturabhängigkeit von Dampfdruck, Diffusionsgeschwindigkeit und Desorptionsrate für leicht- und mittelflüchtige organische Verbindungen (Ergebnis einer Modellrechnung)

Die Diffusivität im Boden wird praktisch ausschließlich von der Diffusivität innerhalb der organischen Bodenmatrix bestimmt und folglich, wie in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert, stark von der Feuchte beeinflusst. Dies führt zu dem Maximum der Mobilitätskurve (grün) in Abb. 64. Nach Gl. 29 ergibt sich der ebenfalls in Abb. 64 dargestellte Verlauf der Desorptionsrate für VOCs und SVOCs. Während für Verbindungen mit hohem Dampfdruck ein Maximum bei niedrigen Temperaturen, bei denen der Mobilitätsgewinn durch die noch vorhandene Bodenfeuchte den niedrigeren Dampfdruck überkompensiert, existiert, nimmt die Desorptionsrate für SVOCs mit steigender Temperatur kontinuierlich zu.

Die Ursache hierfür ist, dass der Austragsprozess für diese Verbindungen im gesamten Bereich durch den Dampfdruck limitiert wird.

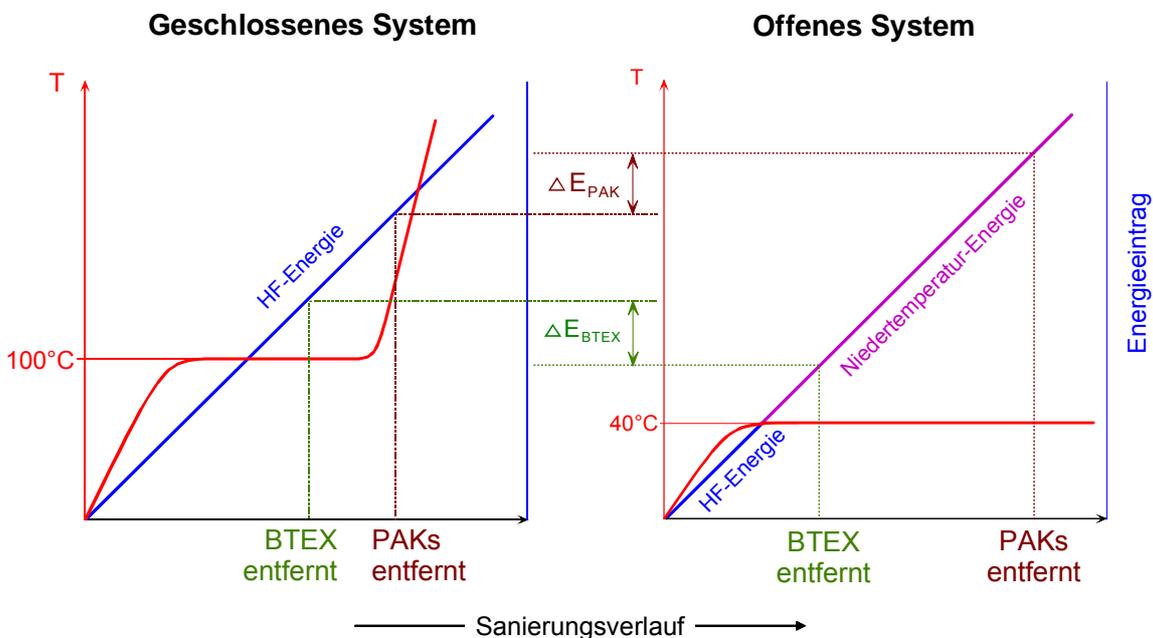


Abb. 65 Vereinfachte Darstellung zweier Sanierungsstrategien zur Eliminierung von VOCs und SVOCs mit den zugehörigen Energiebilanzen (Ergebnis einer Modellrechnung)

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen und der Modellrechnung führen zu der Schlussfolgerung, dass die Entscheidung, ob die Austrocknung des Bodens durch Temperaturerhöhung zugelassen wird, von den zu eliminierenden Schadstoffen bestimmt wird (Abb. 65). Vergleicht man die Energiebilanzen für ein geschlossenes System (keine externe Einspeisung von Wasser) und ein offenes System (Zuführung von Wasser zur Verhinderung der Austrocknung), so ergeben sich unterschiedliche Energiebilanzen für BTEX-Aromaten (als VOCs) und polyzyklische Aromaten (PAKs als SVOCs). Im geschlossenen System werden durch kontinuierlichen Eintrag von HF-Energie zuerst eine Temperaturerhöhung auf 100°C, danach eine Wasserverdampfung mit Stabilisierung der Temperatur bei 100°C und anschließend eine weitere Erwärmung des Bodens realisiert. Mit der Austrocknung des Bodens werden zwar die Dampfdrücke erhöht, die Mobilität nimmt jedoch durch den Phasenübergang zur glasartigen Struktur ab. Im offenen System wird die Temperatur bei 40°C stabilisiert. Zur Verhinderung der Austrocknung wird kontinuierlich Wasserdampf, der mit kostengünstiger Niedertemperatur-Energie vorgeheizt werden kann, in das Bodenbett eingespeist. Somit bleibt die SOM in der elastischen Strukturform, die mit einer höheren Mobilität der Schadstoffe verbunden ist, erhalten. Die Modellierung zeigt, dass unter den angenommenen Randbedingungen BTEX-Aromaten im offenen System und PAKs im geschlossenen System energetisch günstiger aus dem Boden entfernt werden können. Obwohl die Darstellung nur auf Modellrechnungen beruht, kann davon ausgegangen werden, dass die Berücksichtigung des Wechselspiels zwischen Bodenfeuchte und Temperatur unter Beachtung des Spektrums der Kontaminanten bei der Auslegung des Regimes für eine thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung zu einer signifikanten Energieeinsparung und damit Effizienzsteigerung führen kann.

8. Möglichkeiten und Grenzen der selektiven Erwärmung

8.1. Theoretische Aspekte

Unter dem Begriff der selektiven Erwärmung sollen einige Phänomene zusammengefasst werden, die bei der dielektrischen Erwärmung im Unterschied zur konventionellen Erwärmung von Festbetten auftreten können. Ursache für diese Effekte ist der direkte Energieeintrag in das Medium, welcher sich für verschiedene Bereiche und Komponenten unterscheiden kann.

Polare Moleküle unterliegen im äußeren elektrischen Hochfrequenzfeld einer schnellen, mit dielektrischen Verlusten behafteten Umorientierung. Liegen diese Moleküle im adsorbierten Zustand vor, so wird durch die Bewegung die Bindung gelockert. Außerdem wird vom polaren Molekül bevorzugt Energie absorbiert. Der Relaxationsprozess beinhaltet dabei maßgeblich einen Energietransport über die „Adsorptionsbindung“ an den Träger. Bereits bei der Annahme eines einfachen Adsorptionsmodells erscheint damit eine Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit als wahrscheinlich, wodurch das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht zugunsten der Desorption verschoben wird. Dieser Effekt kann jedoch in Festbetten (insbesondere bei porösen Materialien) durch Readsorption wieder aufgehoben werden und damit makroskopisch nicht mehr detektierbar sein. Obwohl theoretisch eine selektive Desorption von polaren Schadstoffen in der Bodenreinigung genutzt werden könnte, dürfte dieses Phänomen angesichts der Heterogenität von Böden (auch hinsichtlich der dielektrischen Eigenschaften), der Langsamkeit der Prozesse und der meist vorhandenen Feuchte (Wasser besitzt ein größeres Dipolmoment als nahezu alle Schadstoffe) praktisch nicht relevant sein.

Die direkte dielektrische Erwärmung kann dazu führen, dass bestimmte Festbettkomponenten bevorzugt aufgeheizt werden. Ein technisch besonders relevantes Beispiel hierfür wäre eine selektive Überhitzung von *Metallclustern*, beispielsweise in Metall-Träger-Katalysatoren. Bei Clustergrößen von einigen Nanometern für Systeme mit praktischer Relevanz, deren Leitfähigkeit nicht mehr ohne weiteres mit der des Metalls gleichgesetzt werden kann, wird das Eindringen der elektromagnetischen Wellen durch den Skin-Effekt nicht merklich beeinflusst. Die Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften solcher Cluster ist darüber hinaus sehr komplex und von einer Vielzahl von Parametern wie der lokalen elektrischen Feldstärke innerhalb der Cluster und dem dielektrischen Verlust dieser Partikel abhängig^{35,37}, weshalb, auch angesichts widersprüchlicher Resultate aus der Literatur, eine experimentelle Untersuchung anhand von Modellsystemen zur Klärung dieser Frage notwendig erschien.

Interne Temperaturgradienten könnten darüber hinaus in Festbettstrukturen auftreten, wenn unterschiedliche *Feststoff-Komponenten* die elektromagnetische Strahlung unterschiedlich absorbieren und sich deshalb unterschiedlich erhitzen. Diese Komponenten können sowohl Bereiche eines Materials mit unterschiedlicher Feuchte (relevant z.B. bei der Bodenreinigung) oder verschiedene Materialien in Schüttbetten (entweder als mechanisches Gemisch oder als Schichtanordnung) sein. Bei derartigen Systemen (Reaktoren in technischen Systemen oder Boden bei der in-situ-Bodenreinigung) hängt das Auftreten eines Überhitzungseffektes stark von der Partikelgröße und dem Wärmeübergang innerhalb des Festbettes ab, wobei letzterer signifikant vom Druck im System beeinflusst wird (vgl. Ref. 51).

Die wesentlichen Resultate von Modellversuchen (meist im Labormaßstab) zu den einzelnen Fragestellungen sowie Konsequenzen aus weiteren Experimenten zur Bodenerwärmung sollen im Folgenden diskutiert werden. In den Diagrammen werden die Symbole für die Messpunkte nur exemplarisch dargestellt. Weitere Resultate sind in den Ref. 33,34,51,231 enthalten.

8.2. Selektive Desorption polarer Adsorbate

Zur Untersuchung einer möglichen selektiven Desorption von polaren Adsorbaten wurden TPD-Experimente an einem Hochvakuumpumpstand mit Massenspektrometer (Anlage L3, Abb. 10, vgl. Ref. 51,231) durchgeführt. Während für ein unpolares Vergleichssorbat keine Verschiebung des auf die Probertemperatur bezogenen Desorptionsmaximums hinsichtlich einer konventionell erwärmten Vergleichsprobe zu erwarten wäre, würden eine Desorption des polaren Probemoleküls bei niedrigerer Probertemperatur im Fall der dielektrischen Erwärmung bzw. eine Veränderung der Temperaturdifferenz zwischen den TPD-Maxima des polaren und unpolaren Adsorbats auf einen Selektivitätseffekt hindeuten. Die Temperaturverläufe der Experimente zur dielektrischen Erwärmung (entweder mit Radio- oder Mikrowellen) wurden jeweils in TPD-Versuchen mit konventioneller Erwärmung (Probe im Rohrofen) nachvollzogen, wobei die Verläufe mit einem Bestimmtheitsmaß von $r > 0,999$ übereinstimmen.

Der Einfluss der dielektrischen Erwärmung auf die Desorption von polaren und unpolaren Adsorbaten wurde beispielhaft mit Wasser und Ammoniak (Dipolmomente 1,85 D bzw. 1,47 D) sowie n-Pentan (unpolar) an Silicagel untersucht. Sowohl im Fall der Radiowellen- (13,56 MHz) als auch bei der Mikrowellen-Erwärmung (2,45 GHz) konnte keine signifikante Verschiebung der Desorptionsmaxima gegenüber der konventionellen Erwärmung im Rohrofen gefunden werden. Die entsprechenden Verläufe sind in Abb. 66 dargestellt.

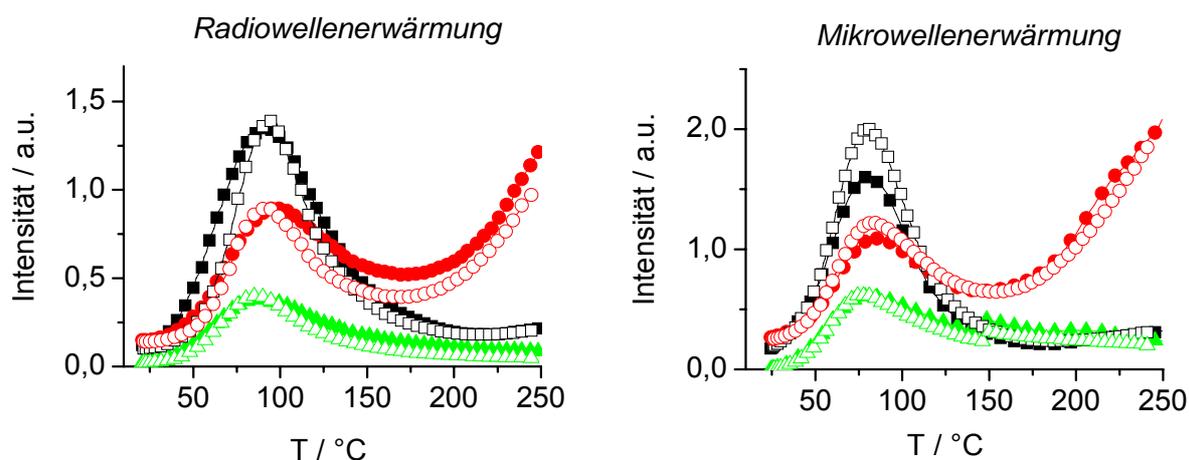


Abb. 66 Vergleich von Radiowellen- (links, volle Symbole) und Mikrowellen-Erwärmung (rechts, volle Symbole) mit einer konventionellen Erwärmung (leere Symbole) bei der Thermodesorption (Aufheizrate etwa 8 K/min) von mit Ammoniak (!), Wasser (.) und n-Pentan (7) beladenen Silicagelproben im Hochvakuum-Pumpstand

Diese und weitere experimentelle Befunde⁵¹ zeigen, dass eine bevorzugte Desorption von polaren Adsorbaten sowohl bei der RW- als auch bei der MW-Erwärmung nicht nachweisbar ist. Dies könnte verschiedene Ursachen haben. Grundsätzlich würde eine Konkurrenz zwischen selektiver Energieeinkopplung und nachfolgender Relaxation (Energieverteilung) auftreten. Möglicherweise reicht aber die Selektivität nicht für eine messbar bevorzugte Desorption aus, da der Dissipationsprozess zu schnell stattfindet.

Weiterhin könnte eine selektive Desorption zwar temporär erfolgen, diese jedoch auf Grund einer unmittelbar darauf erfolgenden Readsorption makroskopisch nicht nachweisbar sein.

8.3. Selektive Erwärmung von Metallclustern

Um eine mögliche Überhitzung von Metallclustern auf Metall-Träger-Katalysatoren zu untersuchen, wurden weitere TPD-MS-Experimente an der Anlage L3 in analoger Weise (wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben) mit Aufheizraten von ca. 5 K/min durchgeführt. Hierbei wurde eine am Metall selektiv adsorbierte Species als Indikator für die Clustertemperatur und zur Feststellung einer möglichen Temperaturdifferenz zur Trägertemperatur, d.h. praktisch zur mittleren Proben temperatur, genutzt.

Für die Modelluntersuchungen wurde ein kommerzieller Pd/ γ -Al₂O₃-Eggshell-Katalysator (Südchemie, München; Pd-Gehalt 0,5 Ma.-%) in gemahlener Form verwendet. Vor den TPD-Experimenten wurde der Katalysator für 30 min bei 450°C und einem Druck von $< 10^{-3}$ Pa ausgeheizt, anschließend unter statischer H₂-Beladung (T = 450°C, 10 kPa) reduziert, danach für mindestens 2 h evakuiert (T = 450°C, p $< 10^{-4}$ Pa) und schließlich abgekühlt. Für die TPD-Experimente wurden Probenmengen zwischen 50 und 500 mg eingesetzt. Als Sondenmoleküle für die TPD-Untersuchungen wurden Deuterium und Kohlenmonoxid eingesetzt. Während im Falle des CO die Adsorption praktisch ausschließlich am Pd erfolgte, war der Gesamtprozess im Falle des D₂ komplizierter. Die TPD-Verläufe zeigten neben dem D₂-Peak auch ausgeprägte HD- und H₂-Peaks bei höherer Temperatur, ohne dass eine signifikante Oxidation, die zur Bildung von HDO und D₂O geführt hätte, nachweisbar war. Offenbar erfolgten eine Diffusion des adsorbierten Wasserstoffs auf den Al₂O₃-Träger und ein nachfolgender H-D-Austausch mit den Hydroxylgruppen des Trägers. Dieser Spillover-Prozess²³²⁻²³⁴ ist für eine Reihe von oxidischen Trägern nachgewiesen²³²⁻²³⁹ und konnte anhand von IR-mikroskopischen Messungen im Rahmen dieser Arbeit direkt verifiziert werden⁵¹. Insofern ist eine Beeinflussung der Lage der TPD-Peaks (D₂, HD, H₂) durch die Temperaturen sowohl der Metallcluster als auch des Trägers wahrscheinlich. Referenzversuche zeigten allerdings, dass der Peak der Ausgangsspecies D₂ vor allem die Temperatur der Pd-Cluster repräsentierte⁵¹.

In Abb. 67 sind beispielhaft die TPD-Verläufe einer D₂-beladenen Pd/ γ -Al₂O₃-Probe für die Radiowellen- (13,56 MHz) und Mikrowellen- (2,45 GHz) sowie die konventionelle Erwärmung, welche im UHV-System erhalten wurden, gegenübergestellt.

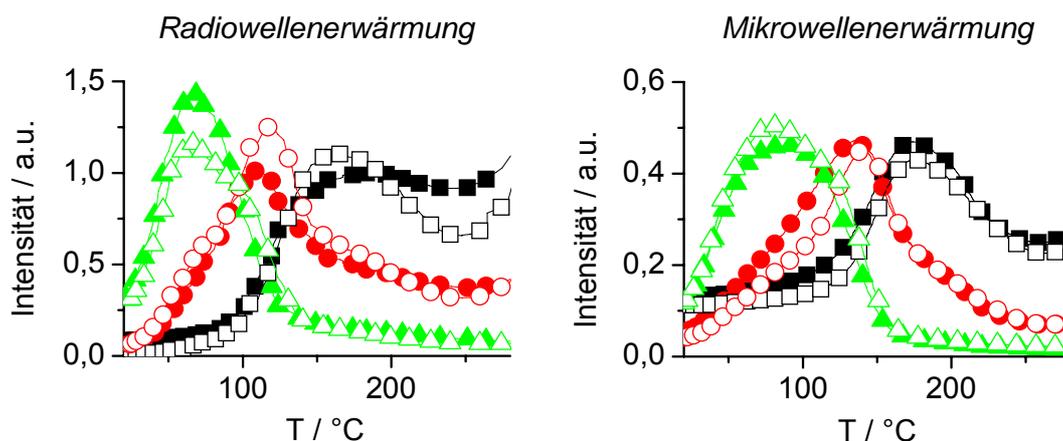


Abb. 67 Vergleich von Radiowellen- (links, volle Symbole, Aufheizrate 3,5 K/min) und Mikrowellen-Erwärmung (rechts, volle Symbole, Aufheizrate 11,9 K/min) mit einer konventionellen Erwärmung (leere Symbole, jeweils gleiche Aufheizrate) bei der Thermodesorption einer Pd/ γ -Al₂O₃-Probe nach D₂-Beladung: H₂ (○), HD (●) und D₂ (△)

Wie auch bei einer Reihe weiterer analoger Versuche konnte keine signifikante Abweichung der Desorptionsverläufe festgestellt werden. Die Temperaturen der Peakmaxima für H₂, HD und D₂ stimmten sehr gut überein und waren auch innerhalb der RW-Experimente gut reproduzierbar (Fehler in der Regel < 5 K;⁵¹).

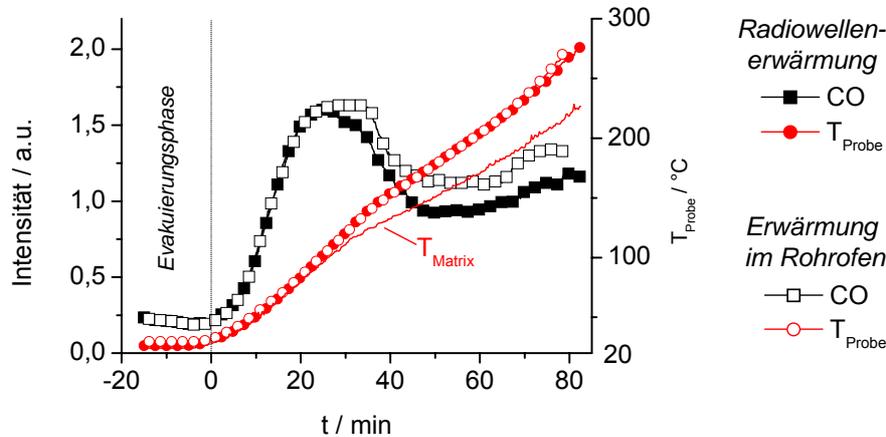


Abb. 68 CO-TPD einer beladenen Pd/ γ -Al₂O₃-Probe bei der Radiowellenerwärmung (volle Symbole) bzw. der konventionellen Erwärmung (leere Symbole, gleiche Aufheizrate)

Auch durch ein Alternativexperiment, die CO-TPD einer beladenen Pd/ γ -Al₂O₃-Probe, konnte keine messbare Überhitzung der Metallcluster gegenüber dem Träger (mittlere Proben temperatur) nachgewiesen werden, wenn die Erwärmung dielektrisch mittels Radiowellen erfolgte (Abb. 68). Im Falle des CO kann die adsorptive Wechselwirkung praktisch ausschließlich den Metallclustern zugeschrieben werden.

Die TPD-Untersuchungen am Modellsystem Pd/ γ -Al₂O₃ zeigten, dass offenbar keine selektive dielektrische Erwärmung der Cluster (weder mit RW noch mit MW) erfolgte oder dass diese auf Grund eines zu schnellen Wärmeübergangs zum Träger nicht nachweisbar (und demzufolge auch unter praktisch relevanten Bedingungen kaum ausnutzbar) ist. Dieses Resultat wird durch theoretische Überlegungen unter Verwendung von experimentell bestimmten Wärmeübergangskoeffizienten gestützt⁵¹.

8.4. Selektive Erwärmung einzelner Partikel bzw. Festbettbereiche – Makroskopisch selektive Erwärmung

Im Rahmen weiterer Untersuchungen sollte geklärt werden, inwieweit einzelne Partikel eines Schüttbettes (z.B. einzelne stoffliche Komponenten) selektiv durch Radiowellen erwärmt werden können. Bei diesen Experimenten wurde auch der Druck variiert, um den Einfluss von Wärmetransportprozessen über die Gasphase abzuschätzen.

Die in Abb. 69 dargestellten, an der Hochvakuumapparatur ermittelten Desorptionsverläufe für mit Kohlendioxid beladene Mischproben (mechanisches Gemisch, 1,4 Ma.-% Zeolith NaX [13X] in α -Al₂O₃) zeigen unzweifelhaft, dass eine selektive dielektrische Erwärmung (z.B. mit Radiowellen der Frequenz 13,56 MHz) einzelner Festbettkomponenten möglich ist und dass (materialbedingte) Temperaturunterschiede innerhalb des erwärmten Volumens etabliert werden können.

Im dargestellten Fall wiesen die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel Durchmesser im Bereich zwischen 125 und 250 μm auf, während für die Zeolith-Komponente drei verschiedene Fraktionen mit Partikelgrößen zwischen 63 und 90 μm , 250 und 500 μm sowie um 1,3 mm verwendet wurden. CO_2 -TPD-Versuche mit reinem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ergaben, dass das CO_2 praktisch ausschließlich vom Zeolith NaX adsorbiert wurde und dessen Desorption folglich als Temperatursonde für die Zeolithpartikel angesehen werden kann.

Während der Radiowellen-Erwärmung der Mischprobe im Hochvakuum desorbierte CO_2 im Vergleich zur konventionellen Erwärmung (Aufheizrate jeweils ca. 3,8 K/min) bei deutlich niedrigerer Proben-temperatur und mit höherer Konzentration.

Gleichzeitig war die abgegebene CO_2 -Menge gegenüber dem Referenzversuch mit konventioneller Erwärmung um ca. 20 % erhöht.

Die geringere Desorptionstemperatur ist ebenso wie die erhöhte Desorptionsrate und Desorbatmenge auf eine selektive Erwärmung der Zeolithpartikel durch Radiowellen im Hochvakuum zurückzuführen.

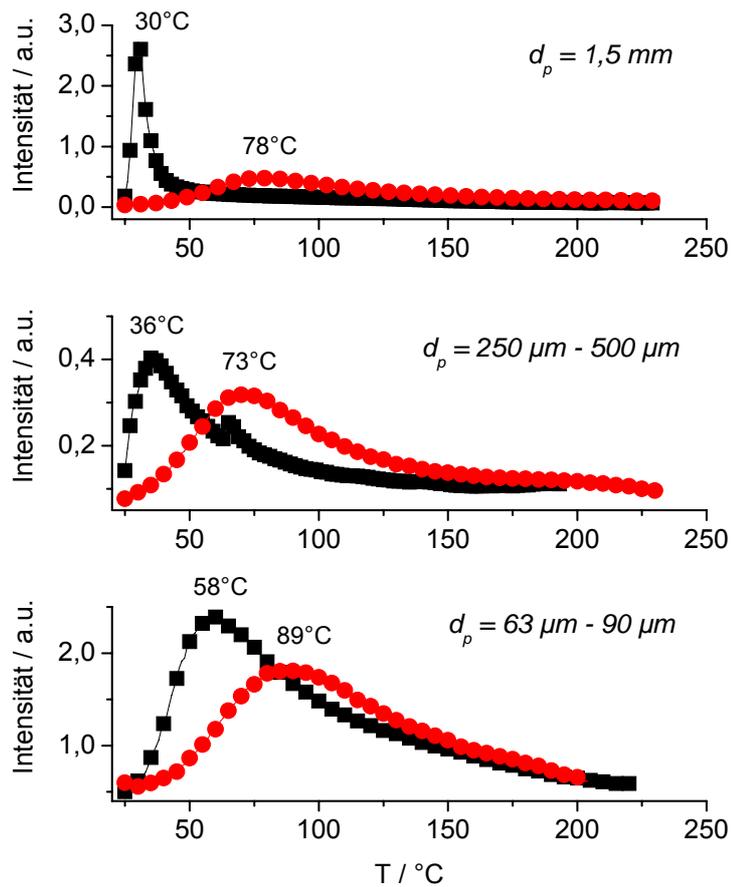


Abb. 69 CO_2 -TPD einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -/NaX-Gemischprobe bei der Radiowellen- (!) und bei der konventionellen Erwärmung (.) (Aufheizrate jeweils 3,8 K/min, HV-System) für verschiedene Partikelgrößen des Zeoliths

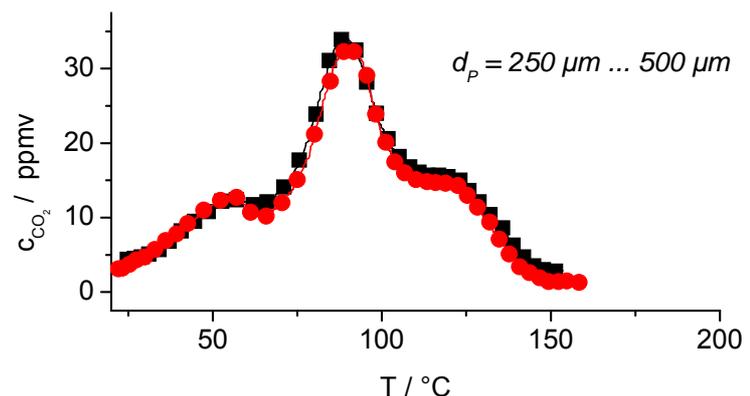


Abb. 70 CO_2 -TPD einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -/NaX-Gemischprobe bei der Radiowellen- (!) und bei der konventionellen Erwärmung (.) (je 3,8 K/min, bei Normaldruck) für verschiedene Partikelgrößen des Zeoliths

Durch die Radiowellen-Erwärmung der Mischprobe im Hochvakuum wurde eine Überhitzung der NaX-Partikel gegenüber der α -Al₂O₃-Matrix von mindestens 31 K erreicht. Die Radiowellen-Erwärmung größerer Partikel des Zeoliths 13X in der gleichen Matrix führte erwartungsgemäß zu einer Verstärkung des selektiven Erwärmungseffektes mit Temperaturdifferenzen von 37 K für die Zeolithfraktion von 250 bis 500 μ m und 48 K für die Partikelgröße 1,3 mm.

Demgegenüber erbrachten analoge CO₂-TPD-Versuche, die bei Umgebungsdruck unter Verwendung von Zeolithpartikeln mit einer Größe von 250 bis 500 μ m durchgeführt wurden, übereinstimmende Desorptionsverläufe für die Radiowellen-Erwärmung und die konventionelle Erwärmung der Mischproben (Abb. 71). Das Kohlendioxid wurde in diesem Fall durch die thermisch initiierte Zersetzung von Ammoniumkarbonat, mit dem die NaX-Komponente zuvor imprägniert wurde, bereitgestellt.

Offensichtlich führt also allein schon der Wärmeaustausch über die Gasphase zu einem hinreichend schnellen Temperatúrausgleich zwischen den Zeolithpartikeln und der α -Al₂O₃-Matrix. Dieser experimentelle Befund bestätigte jedoch andererseits die Eignung der Methode zur Charakterisierung von Temperaturunterschieden in partikulären Feststoffgemischen.

In der makroskopischen Größenskala, d.h. oberhalb einer charakteristischen Partikel- bzw. Probengröße von wenigen Millimetern, konnten auch bei Umgebungsdruck einzelne Komponenten heterogener Proben durch Radiowellen selektiv erwärmt werden. So wurden in der oben beschriebenen Versuchsanordnung die Proben der Zeolithe NaX und NaY selektiv durch Radiowellen gegenüber dem als Dielektrikum wirkenden Quarzsand erwärmt (Versuchsaufbau L3; vgl. Abb. 9). Die Proben hatten dabei eine charakteristische Abmessung von ca. 3 x 3 x 10 mm³. Selbst bei Umgebungsdruck erreichten diese Proben Temperaturen, die gegenüber dem umgebenden Quarzsand um mehr als 90 K erhöht waren⁵¹.

Es gibt eine Reihe von weiteren Beispielen, die eine selektive Erwärmung von Feststoffbereichen (Zeolith oder Böden) mit höherem Wassergehalt belegen.

In miniaturisierten Adsorbenssäulen (Länge \approx 50 mm, Durchmesser \approx 4 mm, gefüllt mit ca. 550 mg NaX-Zeolith) wurden Temperaturunterschiede zwischen mit Wasser beladenen und unbeladenen Säulenabschnitten von mehr als 80 K bei Umgebungsdruck und homogener äußerer Feldstärke erreicht. Dies verdeutlicht die Rolle des Wassers für die Erwärmung von Zeolithen, die allerdings weniger in der direkten Energieabsorption der polaren Moleküle als vielmehr aus einer Beeinflussung der Ionenbeweglichkeit und der damit verbundenen dielektrischen Verluste resultiert^{51,231}.

Die unterschiedliche Erwärmung von (makroskopischen) Sandproben mit unterschiedlicher Feuchte (vgl. Abschnitt 7.2.) sowie die Erwärmung des Grenzbereiches zwischen gesättigter und ungesättigter Bodenzone am Feldversuchsstandort F4 (vgl. Abschnitt 9.2.1.) sind weitere Beispiele für eine makroskopisch selektive Erwärmung mit Radiowellen, welche somit im Rahmen dieser Arbeit zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte. Zu beachten ist im letzteren Fall, dass der Feuchteeffekte im Fall der Erwärmung mit dem 2-MHz-Generator vor allem durch die dielektrischen Eigenschaften bestimmt wird, während im Fall des 13,56-MHz-Generators die Feldverteilung entlang der Stabelektrode das Aufheizprofil bestimmt haben dürfte.

9. Felderprobung der thermisch unterstützten Bodenreinigung mit Radiowellen

9.1. Feldstandort Hirschfeld (F3):

Thermisch unterstützte mikrobiologische Bodenreinigung

9.1.1. Zusammenfassung der verfahrenstechnischen Voruntersuchungen

In der Versuchsanlage Hirschfeld wurde die Anwendung des Radiowellen-Verfahrens unter ex-situ-Bedingungen mit Bodenmieten untersucht, wobei parallele Plattenelektroden Anwendung fanden (vgl. Abschnitt 5.6.2.). Die Voruntersuchungen waren vor allem darauf gerichtet, die für die mikrobiologische Anwendung notwendigen homogenen Temperaturprofile zu realisieren. Eine umfassende Darstellung dieser Experimente erfolgte in Ref. 34,163. Im Rahmen dieser Arbeit sollen nur die wichtigsten Resultate zusammengefasst werden.

Die Voruntersuchungen zeigten, dass die Anlage im Bodenreinigungszentrum Hirschfeld es erlaubt, ein größeres Bodenvolumen ($> 10 \text{ m}^3$) in einer Miete dielektrisch mit HF-Energie zu erwärmen. Die Impedanzanpassung konnte mit Hilfe der Matchbox und des HF-Leitsystems problemlos realisiert werden. Die Software gestattete auch einen weitgehend automatischen Versuchsbetrieb mit Remote-Überwachung.

Die Temperaturen konnten dabei in der gesamten Bodenmiete in einem Bereich gehalten werden, der für den Schadstoffabbau durch mesophile (autochthone) Mikroorganismen optimal ist. Darüber hinaus bestanden die Optionen einer Einstellung eines günstigen Temperaturniveaus für thermophile Mikroorganismen sowie für die thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung. Diese Möglichkeiten wurden im Rahmen eines Langzeitversuches auch realisiert (vgl. Abschnitt 9.1.2.). Unter den in der Praxis anzutreffenden Bedingungen erwies es sich teilweise als schwierig, bei einer Aufheizung mit fester HF-Leistung hinreichend konstante Aufheizraten über das gesamte Volumen zu erzielen. Die Ursachen hierfür waren vielfältig und in ihrem relativen Einfluss schwer quantifizierbar: Schwankungen in den Bodeneigenschaften (Dichte, Feuchtigkeit, Zusammensetzung) sowie HF-spezifische Faktoren (Anschluss der Zuleitungen an die Elektroden, Art der Elektroden, Lage der „heißen“ Elektrode relativ zur geerdeten Abschirmung) spielten eine Rolle. Durch eine Modifikation der Deckelektrode (Änderung der Fläche, zusätzliche Spitzen [Stabelektroden]) konnte das Problem nur teilweise behoben werden.

Als in der Praxis optimale Lösung hat sich das Einbringen der HF-Energie im Impulsbetrieb erwiesen, wobei Wärmeleitungsprozesse im Boden für die Homogenisierung des Temperaturprofils (besonders in der Plateauphase des Temperaturprogramms) ausgenutzt werden konnten.

Die Bestimmung des sekundärseitigen Wirkungsgrades für verschiedene Aufheizversuche ergab eine befriedigende Energieeffizienz mit einem Umwandlungsgrad von HF-Energie in Wärme von über 90 %.

9.1.2. Langzeitversuch

9.1.2.1. Übersicht über Verlauf und eingesetzte Messtechnik

Ziel des nahezu ein Jahr (330 d) dauernden Langzeitversuches war es, die Radiowellen-Bodenerwärmung über einen langen Zeitraum unter variierenden Versuchsbedingungen (Umgebungstemperaturen, eingebrachte HF-Leistungen, Zieltemperaturen) zu testen und einen kontaminierten Originalboden unter Ausnutzung thermischer Effekte zu behandeln. Für die thermisch unterstützte mikrobielle Bodenreinigung waren besonders die Stabilität und die Homogenität der eingestellten Temperaturprofile kritische zu beobachtende Größen. Die Versuchsanlage wurde

bereits in Abschnitt 5.6.2. ausführlich beschrieben. Unter Berücksichtigung der Resultate vorangegangener Versuche kam eine Gitternetzelektrode (Stahlnetz mit einer Maschenweite von 7 mm und einer Drahtdicke von 0,8 mm) zum Einsatz.

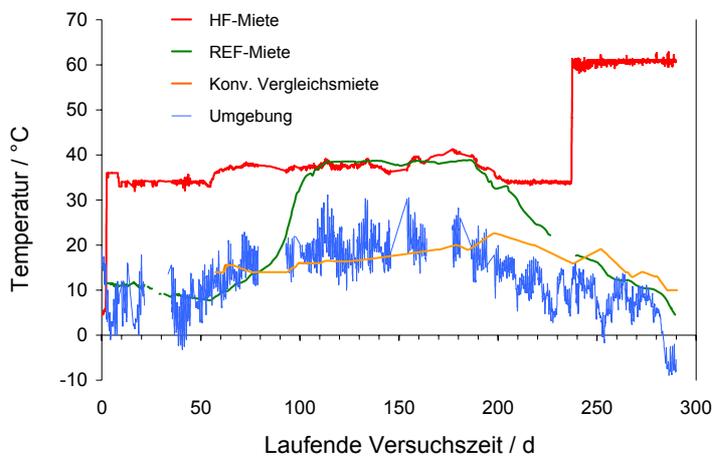


Abb. 71 Temperaturverläufe während der ersten beiden Phasen des Langzeitversuches zur thermisch unterstützten mikrobiellen Bodenreinigung in der Versuchsanlage Hirschfeld

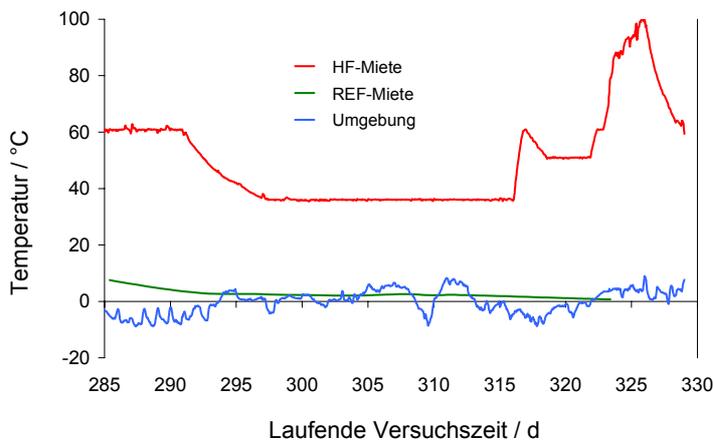


Abb. 72 Temperaturverläufe während der Hochtemperaturphase des Langzeitversuches zur thermisch unterstützten Bodenreinigung in der Versuchsanlage Hirschfeld

Zur Wärmeisolation wurde diese mit einer ca. 10 cm dicken Schicht aus Rindenmulch bedeckt. Durch dieses Material wurde darüber hinaus die Rekondensation verdampfenden Wassers verhindert und das Einströmen von Umgebungsluft in das Bett erleichtert.

Derselbe Boden, der in der HF-Miete thermisch behandelt wurde, wurde in die nicht beheizte Referenzmiete (REF) eingebracht und dort über den gesamten Versuchszeitraum ebenso belüftet, befeuchtet und gedüngt, um den Einfluss der mit Radiowellen erzeugten Temperaturerhöhung gezielt untersuchen zu können.

Wie ein Vergleich mit einer konventionell behandelten Vergleichsmiete (KONV) desselben Bodens in der Versuchshalle, die nicht zusätzlich durch technische Maßnahmen belüftet und gedüngt wurde, zeigte, ist eine thermische Unterstützung des mikrobiologischen Schadstoffabbaus erst bei einer Optimierung weiterer relevanter Parameter (Sauerstoff- und Nährstoffangebot) effizient.

Während des gesamten Prozesses wurden folgende Größen kontinuierlich erfasst:

- Boden- und Umgebungstemperaturen (ca. 50 Sensoren in drei horizontalen Ebenen der HF-Miete, 6 Sensoren in der REF-Miete, weitere Sensoren in der Umgebung der Miete, in der Halle und an der HF-Technik),
- Gasflüsse durch die beiden Versuchsmieten (HF und REF),
- Konzentrationen von CO₂, O₂, Kohlenwasserstoffen (HC, auf Hexan bezogenes Summensignal [Hexan-Äquivalent], alternativ für eine der beiden Mieten) und CO (alternativ).

Zu verschiedenen Zeitpunkten wurden Bodenproben entnommen, die hinsichtlich ihrer Feuchte, des pH-Wertes und der enthaltenen Schadstoffe analysiert wurden. Diskontinuierlich erfolgte ebenfalls eine Messung des Abluftstromes nach Adsorption an Aktivkohle (hinsichtlich der Konzentrationen von O₂, CO₂, CO und HC [CH₄]) und/oder Nachoxidation an einem mit Kupfer(II)-oxid (CuO) gefüllten Ofen. Die eingesetzte Messtechnik und die angewandten Verfahren sind in Abschnitt 4.2. beschrieben. Mehrmals wurden auch Gasproben analysiert, die dem Bodenbett mittels Lanzen entnommen wurden.

Mit dem Versuchsprogramm sollten verschiedene Optionen exemplarisch untersucht werden, die für die Behandlung von mit Kohlenwasserstoffen kontaminierten Böden bestehen. Aus diesem Grund wurden drei Phasen des Experimentes realisiert: Schadstoffabbau durch mesophile autochthone Mikroorganismen (optimaler Temperaturbereich um 35°C, Niedertemperaturvariante – **Phase I**), mikrobielle Bodenreinigung durch thermophile Mikroorganismen (z.B. bei Temperaturen um 60°C – **Phase II**) sowie Thermodesorption von Schadstoffen (z.B. bei 100°C, Hochtemperaturvariante – **Phase III**). In der letzten Versuchsperiode wurden im Abluftstrom zwei Aktivkohlefilter platziert, um die Emission von Kohlenwasserstoffen in die Umgebung zu verhindern.

Der Dauerversuch diene darüber hinaus dem Zweck, das HF-Leitsystem (vgl. Abschnitt 5.3.) zur Anlagensteuerung zu erproben und bei Bedarf weiter zu entwickeln.

In den Abb. 71 und 72 sind die Temperaturverläufe in der HF- und REF-Miete (mittlere Temperaturen), in der Umgebung und in einer Bodenmiete desselben Materials (KONV), die nicht belüftet und befeuchtet wurde, dargestellt. Die Umgebungstemperatur repräsentiert sowohl den saisonalen Temperaturverlauf (Versuchsstart Ende Februar) als auch die täglichen Temperaturänderungen (erscheinen als „Rauschen“ in der Darstellung).

9.1.2.2. Charakterisierung des zu behandelnden Bodens

Der eingesetzte sandig-kiesige Boden von einem industriellen Altlastenstandort (Untergrundsanierung eines Werkes der Mannesmann Sachs AG in Schweinfurth, Bodenaushub eines Heizölschadens mit Beimengungen von Verfüllmaterial) wies nach der Entfernung von Steinen und Trocknung einen Kohlenstoffgehalt von etwa 19 Ma.-% auf. Allerdings zeigte dieser Wert starke Schwankungen für die aus verschiedenen Bereichen entnommenen Proben. Außerdem bildete die Kohlenwasserstoff-Kontamination aufgrund ihres Umfangs ein C-Reservoir, das gegenüber dem natürlichen SOM-Gehalt nicht vernachlässigt werden kann.

Die Heterogenität der Proben war wesentlich größer als der Fehler der Messungen mit dem Kohlenstoffanalysator C-MAT 5500. Eine genauere Diskussion der Messungen zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes während verschiedener Versuchsperioden erfolgt in Abschnitt 9.1.2.7.

Die Elementaranalyse ergab anfängliche Stickstoffgehalte zwischen 0,2 und 0,3 Ma.-%, wodurch sich eine Düngung im Verlaufe des Langzeitversuches notwendig machte.

Der Boden wurde vom Schadenseigner am Standort mit Kalk versetzt, um eine bessere Transportfähigkeit zu erreichen. Aus diesem Grund wies er zu Versuchsbeginn einen pH-Wert von etwa 11,6 auf, wodurch relativ schlechte Voraussetzungen für einen mikrobiellen Schadstoffabbau bestanden. Die mittlere Feuchte betrug anfangs ca. 18 Ma.-%, die Schüttdichte des trockenen Bodens etwa 1,1 g/cm³. Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte gravimetrisch durch Ermittlung des Gewichtsverlustes nach Trocknung bei 105°C (für 12 h) im Trockenschrank (verwendete Probenmenge ca. 10 g).

Der Schadstoffgehalt war relativ hoch (etwa 3 Ma.-%). Die Kontaminanten reichten von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW, ca. 2,2 Ma.-%) über BTEX-Aromaten (ca. 0,2 Ma.-%) und

Phenole (ca. 0,3 Ma.-% im Boden) bis hin zu polyzyklischen Aromaten (PAK, im Mittel etwa 250 ppm). Allerdings muss angemerkt werden, dass es sich bei diesen Werten um die mit den verwendeten Analyseverfahren (Abschnitt 4.2.1.) nachweisbaren Konzentrationen handelt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die tatsächlichen Schadstoffgehalte noch höher sind, wenn polare und höhermolekulare Verbindungen nicht vollständig extrahiert oder analysiert werden konnten. Dies erklärt Unterschiede zu den Resultaten der C-MAT-Analysen (Abschnitt 9.1.2.7.).

Die Chromatogramme der für die Alkane charakteristischen Massenspuren $m/z = 57$ und 71 (MIC) zeigten das für Mineralöle charakteristische Muster von n-Alkanen im Bereich C_{12} bis C_{30} . Die n-Alkane traten erwartungsgemäß gemeinsam mit den i-Alkanen im gleichen C-Zahl-Bereich auf. Überraschend war hingegen die relativ hohe Konzentration an Alkenen (ca. 25 bis 35 % der Alkan-Konzentrationen im gesamten Bereich), die durch die ausgeprägten Ionenspuren mit $m/z = 55$ und 69 repräsentiert wird. Nähere Angaben zu den Analyseergebnissen sind in Ref. 34 enthalten.

Das kontaminierte Material wurde in die $3 \times 3 \text{ m}^2$ großen Versuchsmieten bis zu einer Höhe von 1 m eingebracht (Gesamtvolumen ca. 9 m^3). Dabei wurde auf eine möglichst gleichmäßige Befüllung geachtet, um Inhomogenitäten im Energieeintrag, die zu Temperaturgradienten während der HF-Heizung führen würden, weitgehend zu vermeiden. Die Schüttdichte des feuchten Bodens betrug etwa $1,3 \text{ g/cm}^3$, wodurch sich eine Gesamtmasse des in jeder Versuchsmiete behandelten Bodens von ca. 11,7 t ergibt (Trockenmasse etwa 10 t).

9.1.2.3. Belüftung, Düngung und Befeuchtung des Bodens

Zur Belüftung des Bodens und zur Entnahme der Bodenluft aus einem möglichst großen, repräsentativen Anteil des Gesamtvolumens wurde beim Befüllen der Mieten ein System aus perforierten Teflonschläuchen in vier horizontale Ebenen eingebracht, das in Abb. A19 im Anhang schematisch dargestellt ist.

Die Bodenluft aus den Mieten wurde alternativ mit verschiedenen Pumpen (geräteinterne Pumpen der Gasanalysengeräte, Membranpumpen DIVAC 0.6L der Fa. Leybold oder Drehschieberpumpe SV 40 der Fa. Leybold) abgesaugt, wobei Volumenströme zwischen 60 l/h und $5 \text{ m}^3/\text{h}$ eingestellt werden konnten. Die Umgebungsluft strömte diffus in die Bodenmieten ein, wobei der Hauptanteil von oben, durch das als „heiße“ Elektrode geschaltete Gitternetz, eintrat. Temporär wurde die Membranpumpe auch genutzt, um Umgebungsluft über das Schlauchsystem in den Boden einzublasen. Signifikante Effekte auf die Bodenatmung waren jedoch durch Umstellung auf diesen Modus nicht zu beobachten.

Die abgesaugte Bodenluft wurde über ein Kondensatgefäß geführt und anschließend hinsichtlich der relevanten Komponenten (CO_2 , O_2 , CO, Kohlenwasserstoffe [HC]) analysiert. In der Regel war den Analysengeräten (ohne HC-Kanal) noch ein Aktivkohlefilter vorgeschaltet.

Die Düngung des Bodens in den beiden Versuchsmieten (HF und REF) erfolgte mit einem Flüssigdünger (Basfoliar® 12 + 4 + 6; BASF), der laut Angaben des Herstellers 12 % Gesamtstickstoff [vorwiegend als Carbamidstickstoff], 4 % P_2O_5 , 6 % K_2O und darüber hinaus weitere Nährstoffe (nicht quantifiziert) enthielt. Vor dem Aufbringen (Sprenkelung über die Oberfläche der Bodenmieten) wurde der Flüssigdünger im Verhältnis 1 : 5 mit Wasser verdünnt. Die Düngung wurde regelmäßig wiederholt. In die Reaktoren wurden bei jeder Düngung jeweils 15 kg N, 5 kg P und 7,5 kg K eingebracht. Die Zeitpunkte der Düngung sind den Abb. 83 und 89 in Abschnitt 9.1.2.5. sowie A21 und A22 im Anhang zu entnehmen. Die Düngung bewirkte keine signifikante Änderung des pH-Wertes im Boden.

Die Bodenfeuchte der Versuchsmieten verringerte sich aufgrund der durch Radiowellen-Einstrahlung initiierten und biologisch verursachten Erwärmung des Bodens. Außerdem war in der Regel die Temperatur des in die Mieten eintretenden Gasstromes (Umgebungstemperatur) geringer als die Mietentemperatur. Um eine Austrocknung und damit eine Inhibierung der mikrobiellen Aktivität zu verhindern, wurden die Mieten mehrfach befeuchtet. Daneben geschah im Rahmen der Düngung ebenfalls eine Wasserzugabe.

Die Bodenbefeuchtung erfolgte durch Aufbringen von Wasser über die Oberfläche nach Abnehmen des Rindenmulches durch die Netzelektrode hindurch. Eine Übersättigung des Bodens wurde durch die Art der Wasserzugabe (Dosierung der Wassermenge [in der Regel 50 l pro Miete], Gießen in Intervallen, homogene Verteilung) weitgehend vermieden. Außerdem konnte über das Schlauchsystem (Abb. A19 im Anhang) bei Bedarf Wasser abgelassen werden.

9.1.2.4. Radiowellen-Erwärmung des Bodens

9.1.2.4.1. Versuchssteuerung

Die Aufheizung des Bodens und die Aufrechterhaltung der mittleren Temperatur wurden durch das Leitsystem auf der Basis der im Bett installierten faseroptischen Sensoren realisiert. Entsprechend dem vorgegebenen Programm erfolgte eine schnellstmögliche Erwärmung auf den Zielwert und eine Zweipunktregelung im Plateaubereich. Die Bandbreite wurde mit ± 1 K festgelegt, d.h. beim Unterschreiten der Solltemperatur um 1 K wurde bis zu einer Temperatur von 1 K oberhalb der Solltemperatur die volle HF-Leistung (15 kW) angewandt, ansonsten wurde die HF-Leistung drastisch (auf ca. 75 W) reduziert. Die Leistung wurde nicht komplett abgeschaltet, um die kontinuierliche Regelung der Matchbox-Parameter zu erleichtern³⁴.

In den Anlaufphasen zur Einstellung der einzelnen Zieltemperaturen wurde das Leitsystem vor Ort verwendet, ansonsten wurde im Regelfall die Option des automatischen Betriebes mit Fernüberwachung genutzt.

9.1.2.4.2. Aufheizverhalten und Charakteristik des Energieeintrages

In **Phase I** wurde der Boden bis zu einer mittleren Temperatur von 36°C innerhalb von ca. 8 h aufgeheizt. Damit ergab sich bei einer Ausgangstemperatur von ca. 5°C eine mittlere Aufheizrate von etwa 4 K/h. Nach 5 Tagen wurde die Solltemperatur um 1 K gesenkt. Eine erneute Absenkung um 1 K erfolgte nach 2 Tagen (Versuchstag 10). Die **Phase I** war am Versuchstag 237 abgeschlossen, danach wurde die Temperatur auf 60°C erhöht (Abb. 71).

Bemerkenswert ist, dass nach einer Zeit von 55 Tagen die mittlere Temperatur aufgrund der zunehmenden mikrobiellen Aktivität dauerhaft auf Werte oberhalb der Solltemperatur anstieg, weshalb eine externe HF-Erwärmung dann nicht mehr notwendig war. Es ist möglich, dass der Zeitpunkt des Übergangs zur mikrobiologischen Eigenerwärmung in einigen Bodenbereichen bereits früher erreicht war, dies sich jedoch noch nicht in der mittleren Bodentemperatur ausdrückte. Dieser Effekt trat in der REF-Miete ebenfalls, wenn auch ca. 50 Tage später, ein. In der konventionell behandelten Vergleichsmiete wurde während des gesamten Versuches keine signifikante Eigenerwärmung festgestellt. Dieser Unterschied unterstreicht die Bedeutung einer effizienten Belüftung bzw. Düngung des zu behandelnden Bodens.

Eine genauere Betrachtung des Aufheizverhaltes der Bodenmiete zeigt, dass die mittlere Solltemperatur zwar relativ schnell erreicht wurde, danach aber eine Veränderung der Temperaturverteilung im Bodenbett erfolgte, ohne dass sich dies in der mittleren Temperatur widerspiegelte.

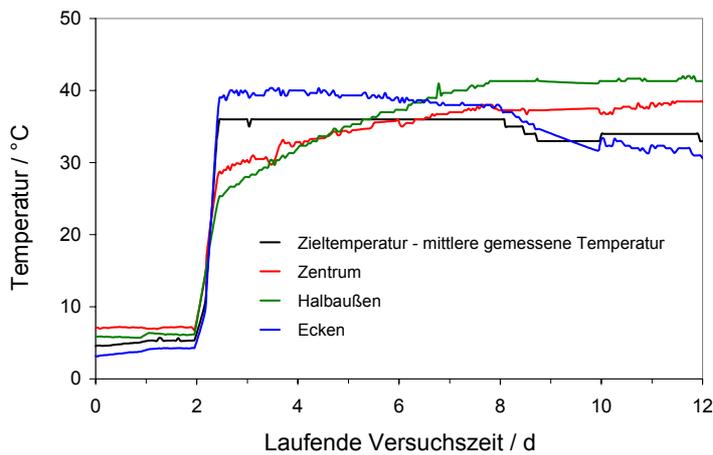


Abb. 73 Zeitlicher Verlauf der Temperatur an mehreren Messstellen innerhalb der HF-Miete während der **Phase I** des Langzeitversuches (Mittelung über mehrere Temperatursensoren in analoger Anordnung im Bodnereaktor)

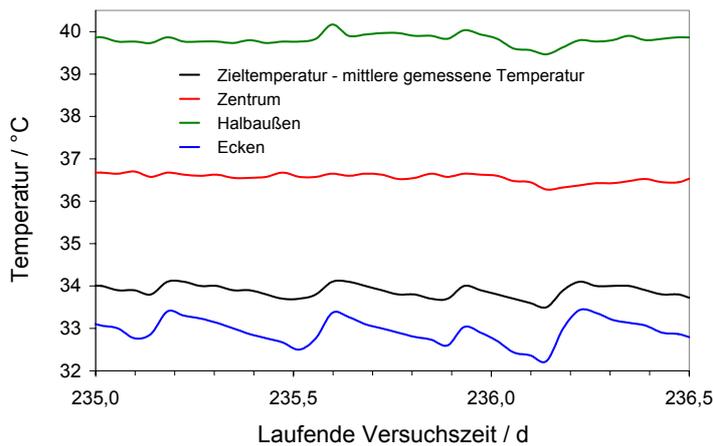


Abb. 74 Beeinflussung der an verschiedenen Stellen in der HF-Miete gemessenen Temperaturverläufe durch HF-Heizpulse (HF-Leistung 15 kW) gegen Ende der **Phase I** (Versuchstage 235 bis 236,5)

Dieser Prozess wird in Abb. 73 veranschaulicht, wo die Temperaturverläufe im Zentrum, in den Ecken (als Mittelwert) sowie in einer mittleren Zone („Halbaußen“, ebenfalls als Durchschnittswert verschiedener Sensoren) gegenübergestellt sind. Es zeigte sich, dass die HF-Erwärmung bevorzugt in den Ecken erfolgte, in der Plateauphase (mit konstanter mittlerer Temperatur) jedoch die Wärmeverluste über die Randflächen der Miete zu einer Abkühlung der Außenbereiche führten. Die Temperaturregelung nach Erreichen der Zieltemperatur wurde durch relativ kurze Heizimpulse (mit 15 kW) realisiert. Wie die Abb. 74 am Beispiel eines Versuchszeitraumes gegen Ende von **Phase I** zeigt, war dabei ebenfalls die Erwärmung über die Ecken der Schüttung dominierend: Die Temperatur in den Eckbereichen spiegelt den diskontinuierlichen Energieeintrag deutlich wider, während in der Schüttungsmitte langsame Temperaturänderungen vorlagen und die Heizpulse sich praktisch nicht im Temperaturverlauf repräsentierten.

Insofern befanden sich die Resultate auch in Übereinstimmung mit Vorversuchen, bei denen ebenfalls eine Überhitzung der Ecken auftrat.

Aus verfahrenstechnischer Sicht ist das Aufheizverhalten insofern günstig, als die Wärmeverluste ebenfalls in den Eckbereichen am größten sind und deshalb während der Plateauphasen ohne externe Heizung, die in der Regel im Pulsbetrieb durchgeführt wird, eine Homogenisierung des Temperaturprofils eintritt. Darüber hinaus kann eine Verringerung der Temperaturdifferenzen im Bodenbett auch durch eine optimierte Auslegung der thermischen Isolierung erfolgen.

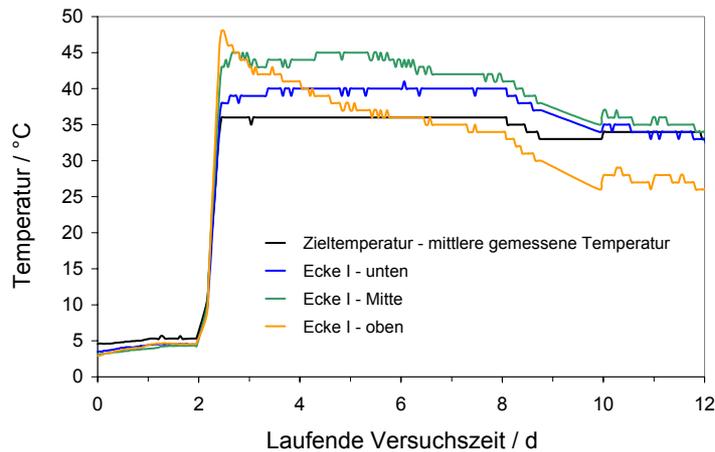


Abb. 75 Temperaturverläufe in verschiedenen Ebenen für die dem Kühler zugewandten Ecke der HF-Miete während der Aufheizphase auf 35°C

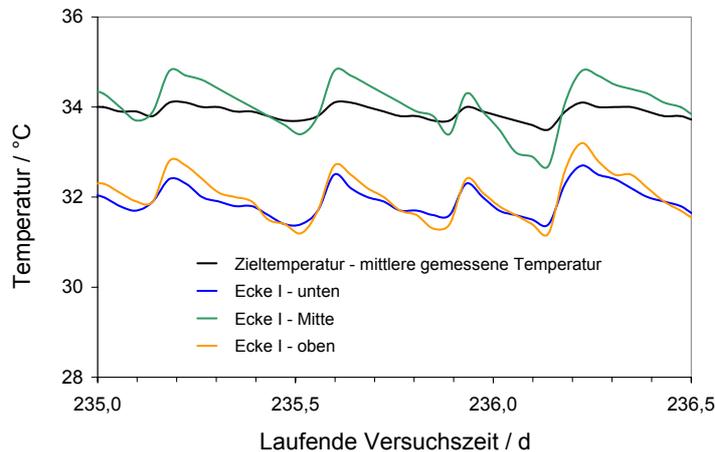


Abb. 76 Reaktion der in verschiedenen Ebenen der dem Kühler zugewandten Ecke in der HF-Miete gemessenen Temperaturen auf HF-Heizpulse (HF-Leistung 15 kW) am Ende von *Phase I*

Beide Effekte (in der Aufheizphase und der Plateauphase mit Regelung auf eine konstante Temperatur) lassen sich auch für die Aufheizung auf 60°C Zieltemperatur und die nachfolgende Temperierung auf diesem Niveau in *Phase II* nachweisen³⁴.

Um die Inhomogenität des Energieeintrages näher zu charakterisieren, seien die Temperaturverläufe für die verschiedenen horizontalen Ebenen in der Bodenmiete verglichen. In Abb. 75 werden die Temperaturverläufe exemplarisch für eine Ecke in verschiedenen Höhen für die erste Aufheizphase auf ca. 35°C verglichen. Es wird deutlich, dass das Phänomen der anfänglichen Überhitzung vor allem für die in der Nähe der oberen Elektrode befindliche Bodenschicht zu beobachten war. Andererseits war die Abnahme der Temperatur nach Erreichen des Plateauwertes der Temperatur (d.h. mit nur noch temporär angewandter HF-Leistung) wegen der Wärmeverluste an der Oberfläche erwartungsgemäß stärker.

Wie Abb. 76 zeigt, spiegeln die in der Nähe der Deckelektrode befindlichen Sensoren auch die Heizimpulse am deutlichsten wider. In der Schüttungsmitte war ein derartiges differenziertes Verhalten nicht zu beobachten³⁴.

Die Grundaussage, dass während der Phasen hohen HF-Leistungseintrages eine bevorzugte Erwärmung in den Ecken und dort vor allem in der Nähe der „heißen“ Deckelektrode (als Netz ausgelegt) erfolgte, wird durch eine Analyse des Temperaturverlaufes im Holz der Mietenverschalung im Bereich der oberen Elektrode unterstützt (Abb. A20 im Anhang). Während über den gesamten Versuchszeitraum in der Regel keine Erwärmung des Reaktor-Baumaterials auftrat und die Temperatur im Holz der Umgebungstemperatur folgte, war während der beiden Aufheizphasen (auf 35 bzw. 60°C) eine signifikante Temperaturerhöhung zu beobachten.

Prinzipiell wurde dasselbe Verhalten (vertikale und horizontale Unterschiede) auch für die Aufheizphase auf 100°C (Thermodesorption – *Phase III*) gefunden. Allerdings wurde dort dieses Phänomen durch die Wasserverdampfung aus unterschiedlich feuchten Bereichen überlagert und ist weniger deutlich zu erkennen.

Die nachgewiesenen Unterschiede hinsichtlich der Aufheizrate in Abhängigkeit von der vertikalen und horizontalen Position in der Bodenmiete lassen sich vermutlich durch die Tatsache erklären, dass der Abstand zwischen „heißer“ Gitternetzelektrode und „kalter“ Elektrode, die sowohl die Bodenelektrode als auch die Abschirmung beinhaltet, im Bereich der Deckelektrode am geringsten ist (siehe schematischer Aufbau in Abb. 18). Aus diesem Grund sind in diesem Bereich die größten Abweichungen vom idealen Feldverlauf in einem Plattenkondensator zu erwarten. Die Randeffekte können durch Feldlinienverläufe von der Deckelektrode durch die obere Bodenschicht und die Seitenwand (Holz) zur Abschirmung hin beschrieben werden. Die höhere Feldliniendichte im oberen Bodenbereich führte temporär zu einer stärkeren Erwärmung. Die Wärmeverluste in dem entsprechenden Volumen ergaben allerdings in Phasen mit geringerem Leistungseintrag eine Kompensation bzw. Überkompensation dieses Effektes, d.h. eine schnellere Abkühlung in den Eckbereichen.

9.1.2.4.3. Temperaturprofile in der HF-Miete

Die Homogenität der Temperaturprofile wird durch eine Reihe von physikalischen (Dichte- und Feuchteverteilung des Bodens, stoffliche Homogenität, Charakteristik des Energieeintrages aufgrund des Feldverlaufes), chemischen (Schadstoffkonzentrationen und deren räumliche Verteilung) und biologischen Faktoren (Verteilung und Aktivität der Mikroorganismen, Einfluss der biologischen Eigenerwärmung) beeinflusst. Insgesamt führten Wärmetransportprozesse im Boden zu einer befriedigenden Homogenität der Temperaturverteilung^{34,163,176}. Liegt eine erhöhte mikrobiologische Aktivität im Boden vor, so kann die externe Heizung für die Temperatureinstellung unter Umständen nicht mehr relevant sein.

Im Folgenden sollen die Temperaturprofile in verschiedenen Ebenen in der HF-Miete (in 20, 50 und 80 cm Tiefe) zu verschiedenen Zeitpunkten des Dauerversuchs nochmals gegenübergestellt werden. Die Positionen der Temperatursensoren, deren Messwerte der Interpolation in der grafischen Darstellung zugrunde liegen, sind in den Abbildungen als schwarze Punkte angegeben.

Abb. 77 zeigt die Temperaturprofile 28 h nach dem Beginn der Erwärmung in *Phase I*. Deutlich ausgeprägt ist die Überhitzung der Eckbereiche, die in allen Ebenen zu beobachten war.

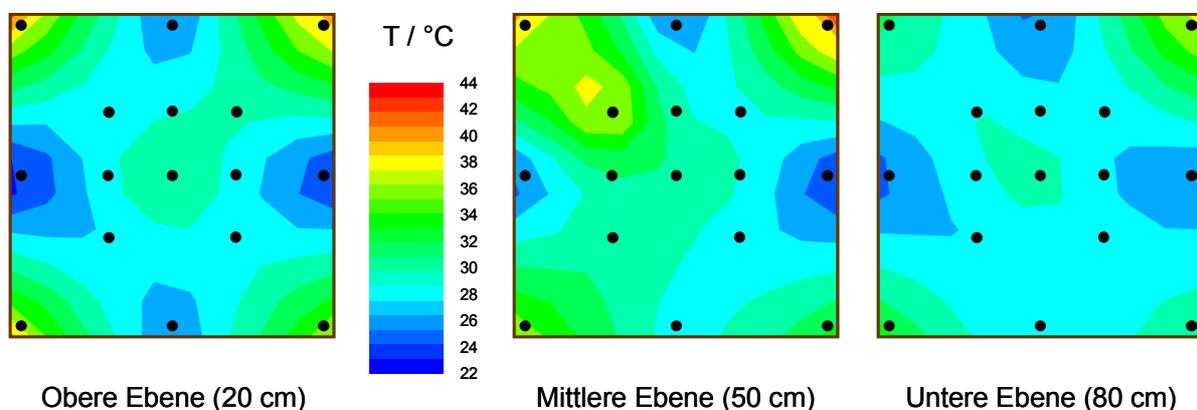


Abb. 77 Temperaturprofile in 3 Ebenen der HF-Miete 28 h nach Beginn der Erwärmung (*Phase I*)

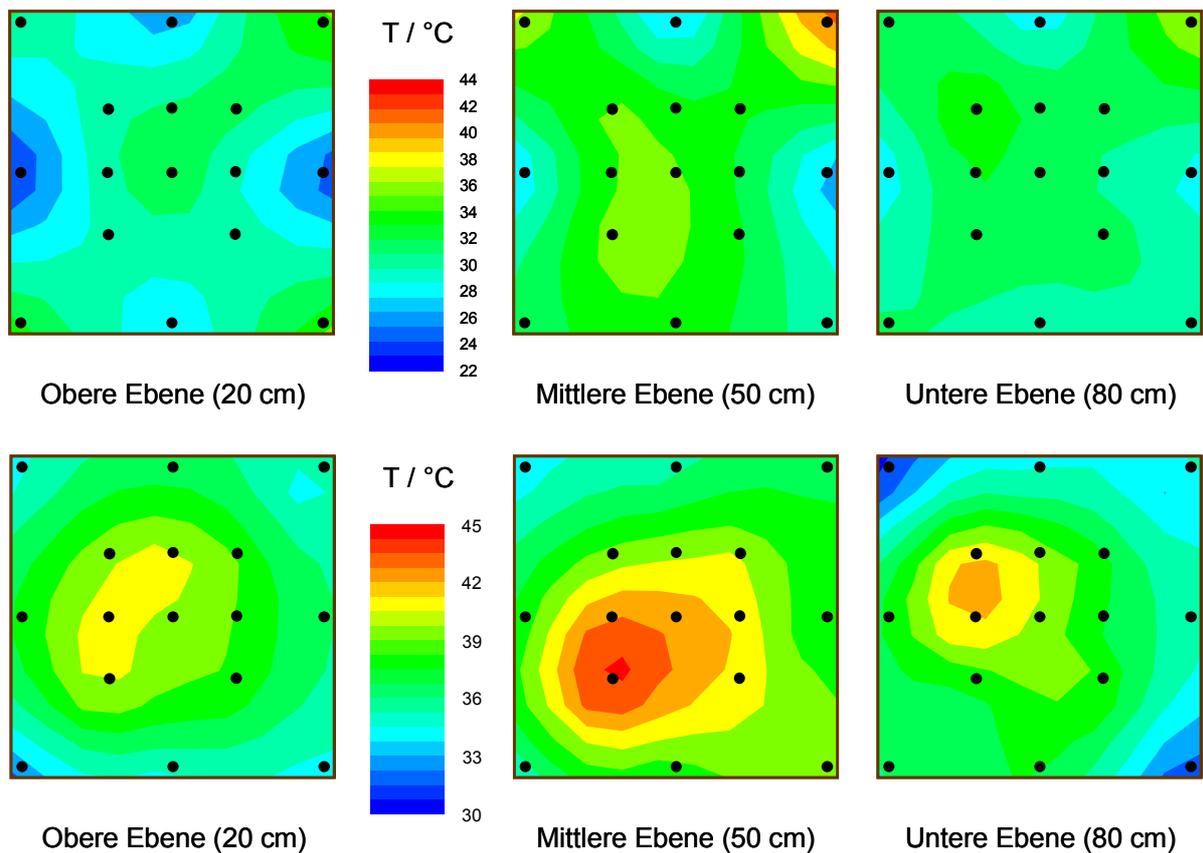


Abb. 78 Temperaturprofile in drei Ebenen der HF-Miete 72 h und 64 d nach Beginn der HF-Erwärmung (von oben nach unten) in *Phase I*

Nach 72 h (Abb. 78) war dieser Effekt bereits schwächer und das Temperaturprofil deutlich homogener. Im Verlaufe der ersten Phase prägte sich die Temperaturverteilung, die durch Wärmeverluste über die Grenzflächen sowie verstärkte mikrobielle Erwärmung in der Mitte der Miete gekennzeichnet war (Abb. 78 für den Versuchstag 64), immer mehr aus.

Der Verlauf der mittleren Bodentemperatur für die Niedertemperaturphase wurde bereits in Abb. 71 dargestellt.

Die Erwärmung der Bodenmiete auf eine mittlere Temperatur von 60°C in *Phase II* führte wiederum zu einem bevorzugten Energieeintrag über die Ecken, der aus Abb. 79 (oben) für den Versuchstag 241 erkennbar ist. Der Wärmeverlust über die Oberfläche war trotz der Rindenmulch-Isolierung relativ stark. Dies führte zu einer verringerten Temperatur der obersten Mietenschicht. Nach der Aufheizphase trat eine Homogenisierung der Temperaturverteilung auf, die für den Versuchstag 245 (Abb. 79, unten) zu erkennen ist. Wahrscheinlich durch eine partielle Austrocknung des Bodens ergab sich im Verlaufe der 60°C-Phase eine inhomogenere Temperaturverteilung.

Während der Erwärmung des Bodens zur Thermodesorption in *Phase III* bestimmte vor allem die Entfernung des Wassers aus der Miete die Temperaturverteilung. Hervorzuheben ist die Aufheizung der oberen Bodenschicht durch den inhomogenen HF-Energieeintrag sowie die schnellere Austrocknung in diesem Bereich (Abb. 80; erste und zweite Abbildung von oben).

Nach einer Phase geringer Temperaturunterschiede (dritte Abbildung von oben) führte die unterschiedliche Wasserverdampfung zu einer erneuten Ausprägung von Profilen mit Temperaturen deutlich oberhalb von 100°C in der Mietenmitte (untere Abbildung).

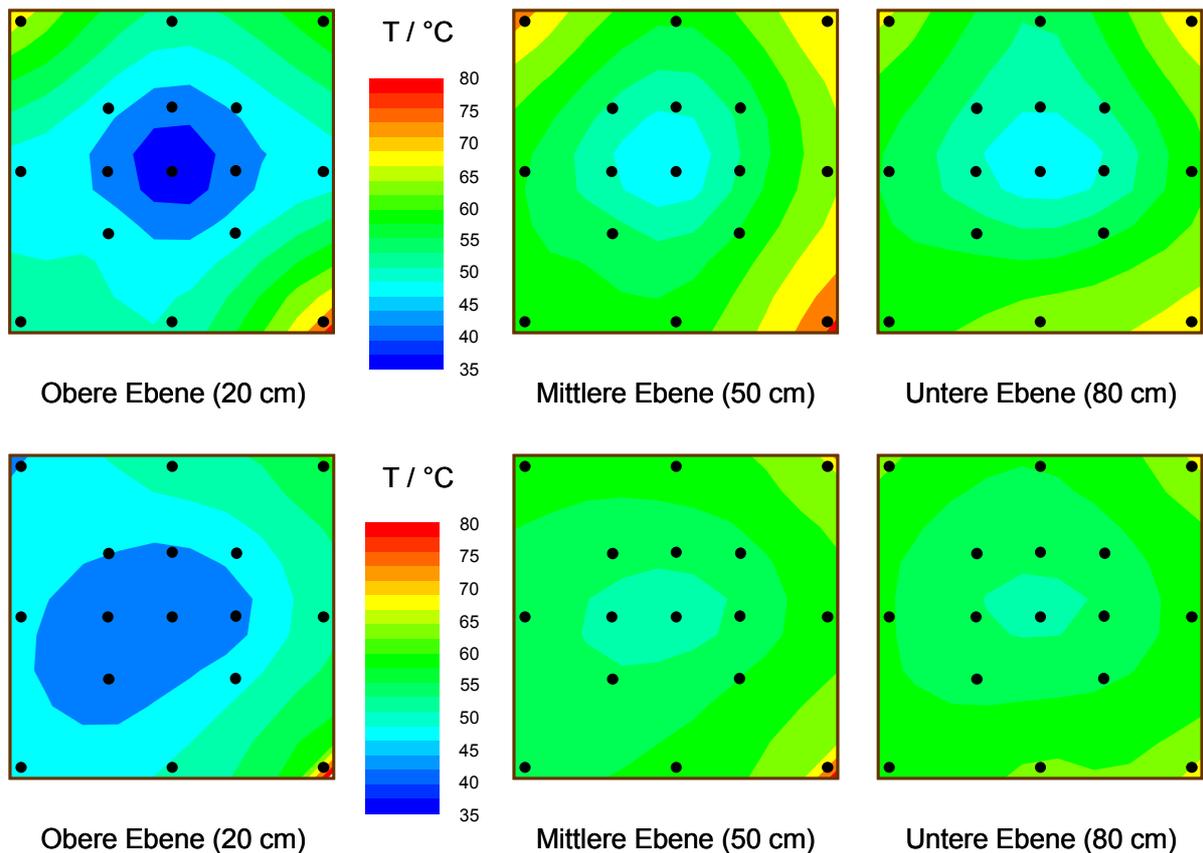


Abb. 79 Temperaturprofile in drei Ebenen der HF-Miete während der Aufheizphase von 35°C auf 60°C (Versuchstage 241 und 245; von oben nach unten) beim Übergang zu **Phase II**

Für die Ausprägung der Temperaturprofile in den einzelnen Phasen erwiesen sich die folgenden Effekte als wesentlich:

- bevorzugter HF-Energieeintrag in den Eckbereichen während der Aufheizphasen,
- Wärmeverluste vor allem über die Oberfläche der Schüttung, teilweise auch über die Wände,
- biologische Eigenerwärmung des Bodens sowie
- Wärmeausgleichsprozesse innerhalb des Bodenbettes.

9.1.2.4.4. Einfluss von Wasseraustrag und Wasserverdampfung auf das Temperaturprofil

Die Durchströmung des Bodenbettes mit Hallenluft war auf Grund der erhöhten Mietentemperatur (um 40°C in **Phase I**, ca. 60°C in **Phase II**, um 100°C in **Phase III**) mit einem kontinuierlichen Wasseraustrag verbunden, da man in der Regel von einer Sättigung des Luftstromes beim Durchgang durch die erwärmte Miete ausgehen kann.

Wie Abb. 81 veranschaulicht, ist eine Austrocknung des Bodens sowohl von der Mietentemperatur und als auch vom Volumenstrom abhängig. Der Berechnung liegen die Annahmen zugrunde, dass die in die Miete einströmende Hallenluft eine mittlere Temperatur von 15°C bei einer relativen Feuchte von 60 % besitzt und dass Feuchte und Durchströmung im Bodenbett homogen sind.

Bei der Ermittlung der Austrocknung wurden die Wasserausträge über die Oberfläche der Miete (besonders während der Thermodesorptionsphase relevant) sowie durch Abfluss am Mietenfuß nicht berücksichtigt.

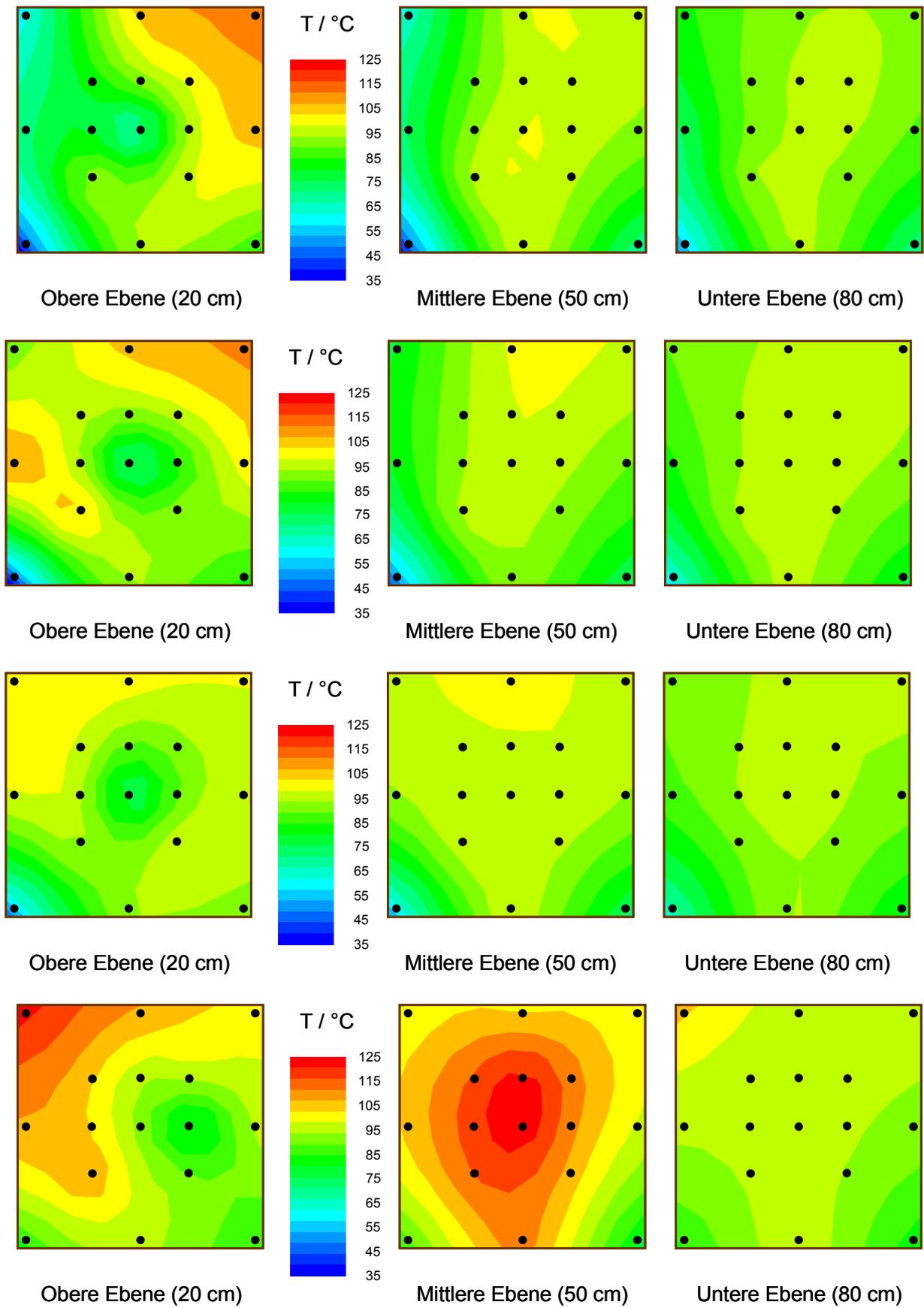


Abb. 80 Temperaturprofile in drei Ebenen der HF-Miete während der Versuchsphase *III* (Aufheizung auf 100°C)

Die Modellrechnung zeigt, dass eine Austrocknung des Bodens während der **Phase I** mit Volumenströmen von 60 bis 600 l/h kaum zu erwarten war. In Übereinstimmung mit dieser Prognose war eine Wässerung des Bodens in dieser Periode nicht notwendig, zumal durch die Düngung mehrmals Wasser eingebracht wurde. Dies trifft analog auch noch für die **Phase II** (mittlere Temperatur 60°C; Wasseraustrag ca. 88 g/h bei einem Volumenstrom von 600 l/h) zu. Auch hier war die Wiederbefeuchtung im Zusammenhang mit der Düngung ausreichend.

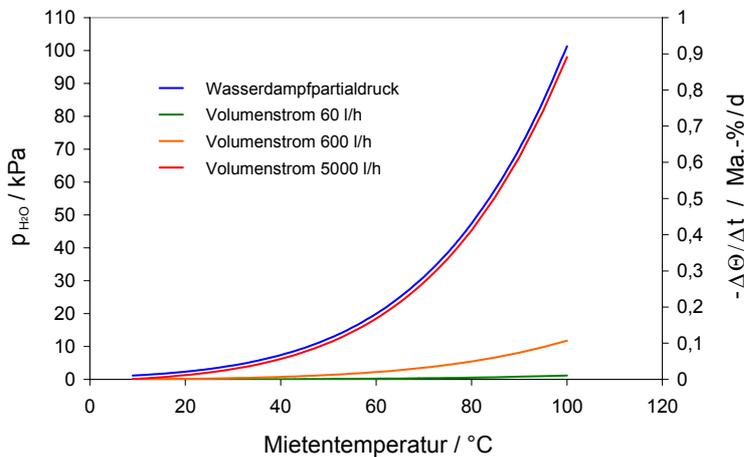


Abb. 81 Wasserdampfpartialdruck (*linke Achse*) und Verringerung der mittleren Bodenfeuchte in der HF-Miete für verschiedene Volumenströme der abgesaugten Bodenluft (*rechte Achse*) als Funktion der mittleren Mietentemperatur (Ergebnisse einer Modellrechnung)

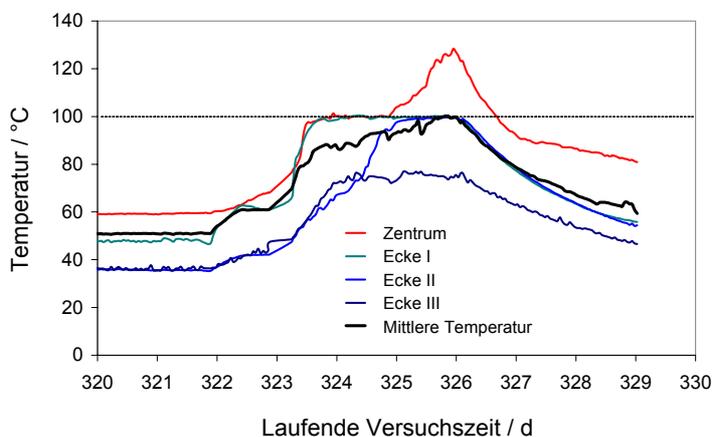


Abb. 82 Temperaturverlauf im Zusammenhang mit der Verdampfung des Wassers in verschiedenen Bereich der HF-Miete während der Thermodesorptionsphase **III**

In den beiden ersten Phasen des Versuches war also durch den Wasseraustrag über den Gasstrom keine signifikante Veränderung der Feuchteverteilung im Boden zu beobachten, und der Einfluss auf die sich ausprägenden Temperaturprofile war gering.

Im Gegensatz dazu trat in der Hochtemperaturphase **III**, insbesondere bei einem Volumenstrom von 5 m³/h, eine signifikante Austrocknung des Bodens ein, die durch Nachwässerung kompensiert werden musste. Die theoretischen Werte für den Wasseraustrag, die sich aus der oben beschriebenen Modellbetrachtung ergeben, betragen beispielsweise bei 95°C 370 g/h bzw. 3,1 kg/h für Volumenströme von 600 l/h und 5 m³/h. Im letzteren Fall würde dies ohne Nachbefeuchtung zu einer Abnahme der Bodenfeuchte um mehr als 0,8 Ma.-%/d führen (Abb. 81).

Während der Thermodesorptionsphase wurde das Kondensat zu vier Zeitpunkten abgelassen und dessen Menge bestimmt.

Die Messwerte für den Kondensatanfall betragen 2,2 kg/h, 1,5 kg/h, 2,7 kg/h und 1,7 kg/h und befinden sich, insbesondere wenn man eine zusätzliche Kondensation in der Zuleitung zum Kondensatgefäß in Betracht zieht, in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Abschätzung. Dies zeigt, dass der Luftstrom beim Durchgang durch das Bodenbett mit Wasserdampf praktisch gesättigt wurde, was auch für die Interpretation der Analysen des Gasstroms relevant ist.

Bei einer Erhöhung der Bodentemperatur auf 100°C erfolgte durch die Wasserverdampfung eine direkte Beeinflussung der Temperaturverteilung im Boden. Es kam zu einer Stabilisierung der Temperatur und temporär praktisch zu keiner weiteren Erwärmung bis zur nahezu vollständigen Austrocknung des Bodens. Dieser auch aus den Vorversuchen bekannte Effekt kann durch die Temperaturverläufe in der letzten Versuchsphase (Abb. 82) deutlich nachgewiesen werden. Die Unterschiede sind durch die Heterogenität des Bodenkörpers (insbesondere hinsichtlich der Feuchte), die sich nach der fast einjährigen Versuchszeit herausgebildet hatte, bedingt.

Im Zentrum der Miete erfolgten durch die höhere Ausgangstemperatur und die geringere Feuchte zuerst eine Austrocknung und weitere Aufheizung bis ca. 125°C. Die Temperaturen in den Ecken (I und II) erreichten später zu unterschiedlichen Zeiten 100°C bzw. blieben bis zur Abschaltung der HF-Leistung niedriger (III). Das Verhalten wurde maßgeblich vom Wassergehalt und weniger von der Ausgangstemperatur bestimmt (vgl. Ecken II und III).

Die Resultate zeigen, dass eine Aufheizung der Bodenmiete bis über 100°C und damit die Ausnutzung sowohl der Thermodesorption von Schadstoffen als auch von Strippeffekten möglich ist. Inhomogenitäten im Bodenbett, besonders hinsichtlich der Feuchte, wirkten sich jedoch in dieser Phase besonders deutlich auf die lokalen Aufheizraten aus.

9.1.2.5. Quantifizierung der Bodenatmung

9.1.2.5.1. Berechnungsgrundlagen

Die Versuchsmieten (HF und REF) wurden kontinuierlich von Umgebungsluft durchströmt, wobei der ausgangsseitige Gesamtvolumenstrom \dot{V}_{aus} gemessen und über bestimmte Versuchsperioden konstant gehalten wurde. Während des Durchtrittes durch das Bodenbett änderte sich die Gaszusammensetzung. In der Regel traten ein Sauerstoffverbrauch und eine Kohlendioxidbildung sowie u.U. eine Emission von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen auf. Bei hohen pH-Werten des Bodens wurde jedoch nicht nur das gebildete, sondern auch das in der Umgebungsluft vorhandene CO₂ (etwa 400 ppmv in der Halle) im Bodenbett gebunden. Aufgrund dieser Veränderungen kann der in das Bodenvolumen (diffus) eintretende Volumenstrom \dot{V}_{ein} vom (konstant eingestellten) Ausgangsstrom \dot{V}_{aus} stark abweichen. Dies war bei der Quantifizierung der Bodenatmung (Menge des gebildeten CO₂ und verbrauchten O₂ pro Bodenmenge und Zeit – Π_{CO_2} und OUR) zu berücksichtigen. Unter den aktuellen experimentellen Bedingungen können alle relevanten Komponenten der Gasströme (O₂, N₂, CO, CO₂, Kohlenwasserstoffe [HC]) als ideale Gase betrachtet werden. Aus diesem Grund sind die Faktoren x_i in den nachfolgenden Gleichungen sowohl die volumetrischen als auch die molaren Anteile der Gaskomponente i im Gesamtgasstrom, die im Folgenden auch vereinfachend als Konzentrationen bezeichnet werden. Zu beachten ist im Fall der Kohlenwasserstoffe jedoch, dass die gemessene Konzentration als Hexan-Äquivalent durch verschiedene Kohlenwasserstoffe und somit durch nicht genau definierbare Stoffmengen bzw. Volumina hervorgerufen wird. Diese Tatsache muss jedoch hier nicht näher diskutiert werden, da die HC-Emission für die Quantifizierung der Bodenatmung über die Volumenströme aufgrund ihres geringen Umfangs nicht relevant war.

Zur Vereinfachung seien die inerten Komponenten in der Luft unter der Quantifizierung des Stickstoffs zusammengefasst.

Die entsprechenden Teilvolumenströme berechnen sich somit nach:

$$\dot{V}_{\text{ein, O}_2} = \dot{V}_{\text{ein}} \cdot x_{\text{ein, O}_2} \qquad \dot{V}_{\text{aus, O}_2} = \dot{V}_{\text{aus}} \cdot x_{\text{aus, O}_2} \qquad (30),$$

$$\dot{V}_{\text{ein, N}_2} = \dot{V}_{\text{ein}} \cdot x_{\text{ein, N}_2} \qquad \dot{V}_{\text{aus, N}_2} = \dot{V}_{\text{aus}} \cdot x_{\text{aus, N}_2} \qquad (31),$$

$$\dot{V}_{\text{ein, CO}_2} = \dot{V}_{\text{ein}} x_{\text{ein, CO}_2} \qquad \dot{V}_{\text{aus, CO}_2} = \dot{V}_{\text{aus}} x_{\text{aus, CO}_2} \qquad (32),$$

$$\dot{V}_{\text{ein, CO}} = 0 \qquad \dot{V}_{\text{aus, CO}} = \dot{V}_{\text{aus}} x_{\text{aus, CO}} \qquad (33),$$

$$\dot{V}_{\text{ein, HC}} = 0 \qquad \dot{V}_{\text{aus, HC}} = \dot{V}_{\text{aus}} x_{\text{aus, HC}} \qquad (34).$$

Die Eingangsvolumenströme von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen waren stets vernachlässigbar. Für CO₂ wird ein konstanter Wert für $x_{\text{ein, CO}_2}$ von 0,0004 angenommen, was einer Konzentration von 400 ppmv entspricht. In der Regel waren die Ausgangsvolumenströme von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen ebenfalls gering im Vergleich zu denen von O₂, N₂ und CO₂. Die Werte für $x_{\text{ein, O}_2}$ (im Bereich von 0,21) wurden durch kontinuierliche Vergleichsmessungen der Umgebungsluft bestimmt. Der Wert für $x_{\text{ein, N}_2}$ wird nach

$$x_{\text{ein, N}_2} = 1 - x_{\text{ein, O}_2} - x_{\text{ein, CO}_2} \qquad (35)$$

ermittelt.

Aus der Konstanz des Flusses der Inertgase

$$\dot{V}_{\text{ein, N}_2} = \dot{V}_{\text{aus, N}_2} \qquad (36)$$

ergibt sich für die Gesamtvolumenströme die Bedingung

$$\dot{V}_{\text{ein}} = \dot{V}_{\text{aus}} \frac{1 - x_{\text{aus, O}_2} - x_{\text{aus, CO}_2}}{1 - x_{\text{ein, O}_2} - x_{\text{ein, CO}_2}} \qquad (37),$$

da der Einfluss von CO und HC hier vernachlässigt werden kann.

Auf der Basis der gemessenen Größen des Volumensstroms \dot{V}_{aus} und der Konzentrationen $x_{\text{aus, O}_2}$, $x_{\text{aus, CO}_2}$, $x_{\text{aus, CO}}$ und $x_{\text{aus, HC}}$ lassen sich nach

$$\dot{V}_{\text{Bild, CO}_2} = \dot{V}_{\text{aus}} x_{\text{aus, CO}_2} - \dot{V}_{\text{aus}} x_{\text{ein, CO}_2} \frac{1 - x_{\text{aus, O}_2} - x_{\text{aus, CO}_2}}{1 - x_{\text{ein, O}_2} - x_{\text{ein, CO}_2}} \qquad (38),$$

$$\dot{V}_{\text{Bild, CO}} = \dot{V}_{\text{aus}} x_{\text{aus, CO}} \qquad (39),$$

$$\dot{V}_{\text{Bild, HC}} = \dot{V}_{\text{aus}} x_{\text{aus, HC}} \qquad (40),$$

$$\dot{V}_{\text{Zehr, O}_2} = \dot{V}_{\text{aus}} x_{\text{ein, O}_2} \frac{1 - x_{\text{aus, O}_2} - x_{\text{aus, CO}_2}}{1 - x_{\text{ein, O}_2} - x_{\text{ein, CO}_2}} - \dot{V}_{\text{aus}} x_{\text{aus, O}_2} \qquad (41)$$

die Volumenströme der in der Bodenmiete gebildeten und emittierten Kohlenoxide (CO und CO₂), der freigesetzten Kohlenwasserstoffe sowie des verbrauchten Sauerstoffs berechnen. Die Emission der KW sei an dieser Stelle nicht diskutiert, dies wird genauer in Abschnitt 9.1.2.8. erfolgen.

Unter Einbeziehung der Trockenmasse des Bodens im Reaktor $m_{\text{Boden, tr}}$ (ca. 11,7 t) lassen sich aus den Volumenströmen nach Gl. 38 bis 41 die Werte für die spezifische CO₂-Bildung Π_{CO_2} , die spezifische CO-Bildung Π_{CO} und die spezifische Sauerstoffzehrung OUR nach

$$\Pi_{\text{CO}_2} = \dot{V}_{\text{Bild, CO}_2} \frac{M_{\text{CO}_2} T_{\text{norm}}}{V_{\text{m, norm}} m_{\text{Boden, tr}} T} \qquad (42),$$

$$\Pi_{\text{CO}} = \dot{V}_{\text{Bild, CO}} \frac{M_{\text{CO}} T_{\text{norm}}}{V_{\text{m, norm}} m_{\text{Boden, tr}} T} \qquad (43),$$

$$\text{OUR} = \dot{V}_{\text{Zehr, O}_2} \frac{M_{\text{O}_2} T_{\text{norm}}}{V_{\text{m, norm}} m_{\text{Boden, tr}} T} \quad (44)$$

bestimmen. Dabei sind $V_{\text{m, norm}}$ und T_{norm} das molare Volumen (22,4 l/mol) und die Temperatur (273,15 K) unter Normbedingungen sowie M_i die molaren Massen der entsprechenden Gase. Die Gastemperatur an den Messgeräten T_{mess} war relativ konstant (Messung im temperierten Gerätecontainer) und betrug etwa 25°C. Die Temperatur der Gasmesszellen muss an dieser Stelle nicht berücksichtigt werden, da diese bereits in die Kalibrierung der Geräte einging.

9.1.2.5.2. Bodenatmung in beiden Mieten

Aufgrund des hohen Anfangs-pH-Wertes war die Bodenatmung zu Beginn des Versuches nur über den Sauerstoffverbrauch zu quantifizieren. Abb. 83 und A21 im Anhang zeigen die CO₂-Bildung und die O₂-Zehrung für die beiden Mieten in den ersten beiden Versuchsperioden der **Phase I**, in denen der Volumenstrom 60 bzw. 100 l/h betrug.

Nach dem Aufheizen der HF-Miete auf ca. 35°C war eine deutliche Zunahme der Sauerstoffzehrung zu konstatieren, die im Verlaufe einiger Wochen jedoch wieder abnahm. Nach ca. 40 Tagen erfolgte eine Düngung beider Bodenmieten, die im Falle der beheizten Miete zu einer starken Zunahme der O₂-Zehrung und der CO₂-Emission (nach Absinken des pH-Wertes im Boden) führte. Nach Umschalten der Pumpen (neuer Volumenstrom 600 l/h) blieb die mikrobielle Aktivität der HF-Miete auf hohem Niveau. Mit dem Absinken des pH-Wertes glichen sich die Werte für Π_{CO_2} und OUR zunehmend an (Abb. A22 im Anhang).

Ein Vergleich der Resultate für die unterschiedlichen Volumenströme zeigt, dass die spezifischen Werte bei einer Erhöhung des Gesamtvolumenstromes zunahmen. Dies deutet auf eine Sauerstofflimitierung zumindest in Bereichen der Miete mit geringer Durchlüftung hin, obwohl die Abreicherung des Sauerstoffs (als Mittel über das Gesamtvolumen) in der Regel weniger als die Hälfte betrug. Dies zeigt die Darstellung der gemessenen O₂- und CO₂-Konzentrationen während des gesamten Versuches in Abb. 84.

Die Bodenatmung in der REF-Miete stieg nach ca. 90 Tagen ebenfalls stark an und überstieg zeitweise sogar die der HF-Miete. Die natürlichen Bedingungen (erhöhte Umgebungstemperatur im Sommer) sowie die Durchlüftung und Nährstoffzugabe erlaubten folglich auch in der unbeheizten Miete eine ausreichende mikrobielle Aktivität und einen signifikanten Schadstoffabbau (siehe Abschnitt 9.1.2.7.). Die HF-Bodenerwärmung führte jedoch zu einer schnelleren Initiierung der Prozesse und zu einer Verkürzung der Inkubationszeit um ca. 2 Monate.

Abb. 84 zeigt, dass die Bodenatmung während der mehrmonatigen Versuchszeit starken Schwankungen unterlag, die sowohl auf externe Eingriffe wie Umschaltung der Pumpen, Düngung oder Befeuchtung als auch auf natürliche im Boden ablaufende Prozesse zurückzuführen waren. Erwartungsgemäß stimmt der Bereich der mikrobiologischen Eigenerwärmung mit der Periode ausgeprägter Bodenatmung überein. Dies wird aus dem Vergleich der Abb. 71 und 84 deutlich.

Auffällig ist die oft starke Zunahme der Bodenatmung nach einer Düngung der Mieten, die aus den Abb. 83 sowie A21 und A22 im Anhang ablesbar ist. Dies deutet darauf hin, dass durch die Einstellung einer optimalen Bodentemperatur eine Nährstofflimitierung auftrat, die durch Stickstoff- und Phosphatzugabe überwunden werden konnte. Eine Änderung des pH-Wertes auf Grund der Düngerzugabe konnte durch Messungen und Laborversuche als primäre Ursache für diesen Effekt ausgeschlossen werden.

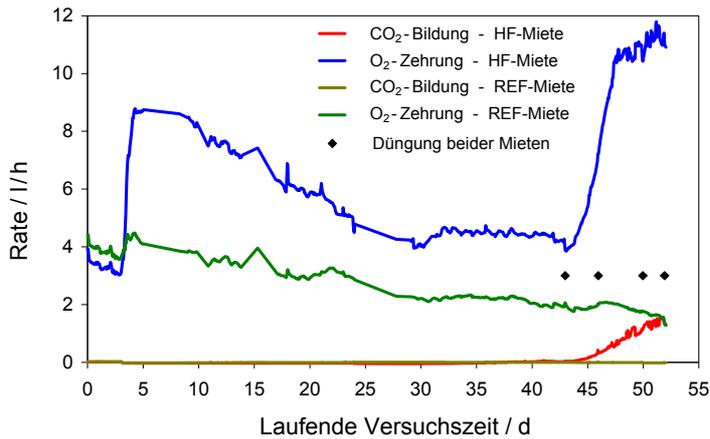


Abb. 83 Bodenatmung in beiden Versuchsmieten mit Angabe der Zeitpunkte der Düngung während der ersten Versuchsperiode in *Phase I* (Bodentemperatur in der HF-Miete bei ca. 35°C, Volumenstrom 60 l/h)

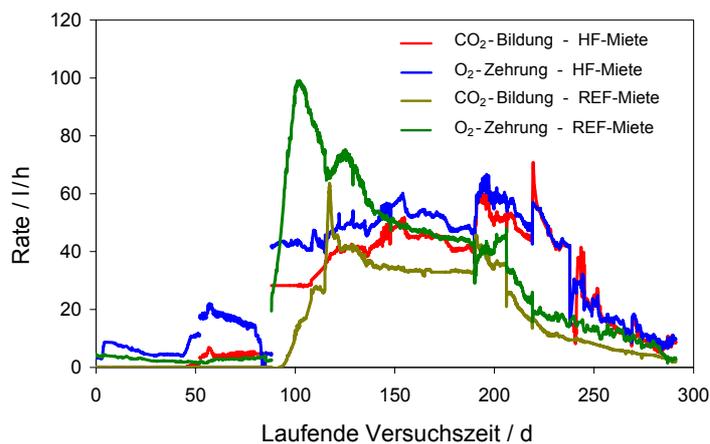


Abb. 84 Bodenatmung in beiden Versuchsmieten während der gesamten Niedertemperaturphase *I* sowie der Phase zur Aktivierung thermophiler Mikroorganismen *II* (Bodentemperaturen in der HF-Miete bei etwa 35°C bzw. 60°C)

Die auf der Basis der CO₂-Bildungs- bzw. O₂-Zehrungs-Raten ermittelten respiratorischen Quotienten werden gesondert in Abschnitt 9.1.2.5.4. diskutiert. Durch eine weitere Temperaturerhöhung auf 60°C sollte in *Phase II* ermittelt werden, ob thermophile autochthone Mikroorganismen im Boden aktiviert, u.U. selektiert und für den Schadstoffabbau nutzbar gemacht werden können. Die ursprüngliche Erwartung war, dass die mikrobielle Aktivität und die Bodenatmung nach der Temperaturerhöhung relativ schnell abnehmen würden und danach möglicherweise eine langsame Zunahme aufgrund vorhandener bzw. sich etablierender thermophiler Mikroorganismen auftreten könnte. Wie Abb. 85 zeigt, war ein solches Verhalten jedoch nicht zu beobachten. Der Umfang der Bodenatmung in der HF-Miete nahm im Prinzip kontinuierlich ab (vgl. Abb. 84). Es waren weder eine drastische Abnahme nach dem Temperatursprung noch eine erneute langsame Zunahme zu beobachten.

Allerdings deuten die Anstiege sowohl der Sauerstoffzehrung als auch der Kohlendioxidbildung nach der Düngung der Versuchsmiete (am Versuchstag 269) darauf hin, dass auch in dieser Phase biologische Vorgänge für die Veränderungen in der Zusammensetzung der Bodenluft verantwortlich waren. Weitere Indizien für mikrobielle Vorgänge in dieser Versuchsphase sind der weiterhin bevorzugte Abbau von n-Alkanen gegenüber i-Alkanen desselben Kettenlängenbereiches (Abschnitt 9.1.2.7.3.) sowie das Auftreten von periodischen Veränderungen der Bodenatmung in mehreren Versuchsabschnitten (Abschnitt 9.1.2.9.).

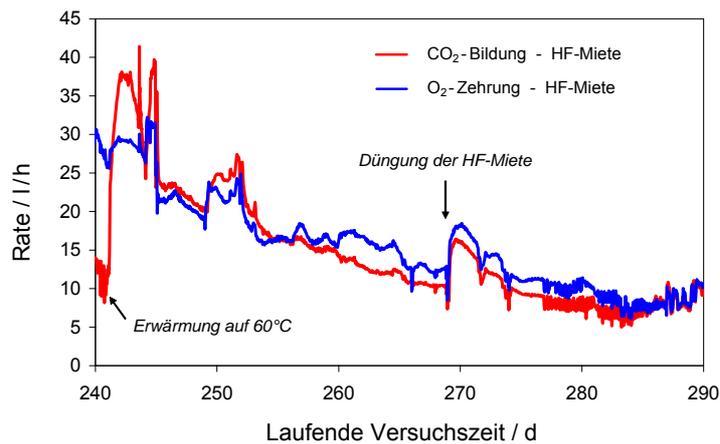


Abb. 85 Bodenatmung in der HF-Versuchsmiete und Zeitpunkt der Düngung während der Phase zur Aktivierung thermophiler Mikroorganismen **II** (Bodentemperatur in der HF-Miete bei etwa 60°C)

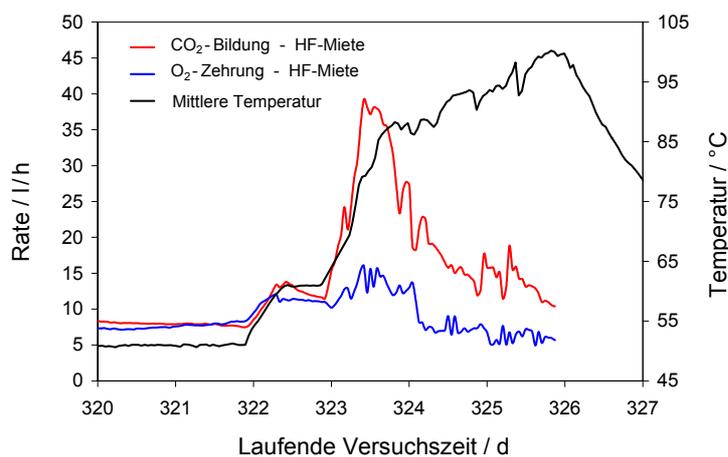


Abb. 86 Raten von CO₂-bildenden und O₂-verbrauchenden Vorgängen in der HF-Versuchsmiete während der Thermodesorptionsphase **III** (Mittlere Bodentemperatur in der HF-Miete wie in der Grafik angegeben)

Während der **Phase III** mit einer Endtemperatur von ca. 100°C (Thermodesorptionsphase) waren ebenfalls ein Sauerstoffverbrauch und eine Kohlendioxidemission zu beobachten (Abb. 86). Die Werte nahmen während der Aufheizphase deutlich zu und sanken nach Erreichen eines Plateaus der Temperatur wieder ab. Die Raten für O₂-Verbrauch und CO₂-Emission unterschieden sich signifikant (Faktor 1,5 bis 3), was für mikrobielle Vorgänge untypisch wäre. Unter Einbeziehung von thermodynamischen Überlegungen können die auftretenden Maxima am besten durch die Freisetzung von im Bodenwasser gelöstem CO₂ sowie durch abiotische Oxidationsprozesse erklärt werden. Die Erwärmung von 50°C auf 95°C (mittlere Temperaturen in der Miete) führt zu einer Verringerung der O₂-Löslichkeit um etwa den Faktor 1,1, während die CO₂-Löslichkeit um den Faktor 1,7 abnimmt. Außerdem beträgt die Löslichkeit von CO₂ gegenüber O₂ im betrachteten Temperatur- und Druckbereich das 15- bis 20fache.

Diese Angaben vernachlässigen Einflüsse des pH-Wertes sowie der Konzentrationen, können jedoch den deutlich stärkeren Peak der CO₂-Freisetzung gut erklären. Eine mögliche O₂-Freisetzung, die sich in einer Verringerung der in Abb. 86 dargestellten Zehrung ausdrücken müsste, wurde durch den erhöhten Sauerstoffverbrauch aufgrund von anderen im Boden ablaufenden Sauerstoff verbrauchenden Prozessen überkompensiert, so dass eine erhöhte Netto-O₂-Zehrung zu beobachten war.

Die Korrelation zwischen CO₂-Bildung und O₂-Zehrung wird nochmals im Zusammenhang mit der Diskussion der respiratorischen Quotienten in Abschnitt 9.1.2.5.4. behandelt, obwohl die Ursache der Effekte mit hoher Wahrscheinlichkeit nichtbiologischer Natur ist. Übereinstimmend

mit dieser Hypothese abiotischer Oxidationsprozesse im Boden wurden in der emittierten Bodenluft verstärkt oxidierte organische Verbindungen nachgewiesen (vgl. Abschnitt 9.1.2.8.). Periodische Schwankungen der Gehalte von CO₂ und O₂ (vgl. Abschnitt 9.1.2.9.) traten in **Phase III** nicht auf.

9.1.2.5.3. Emission von Kohlenmonoxid

Die Emission von Kohlenmonoxid auf Grund von mikrobiologischen Prozessen ist zwar selten, jedoch für Bedingungen, unter denen Sauerstoffmangel im Boden herrscht, in der Literatur bereits beschrieben^{240,241}.

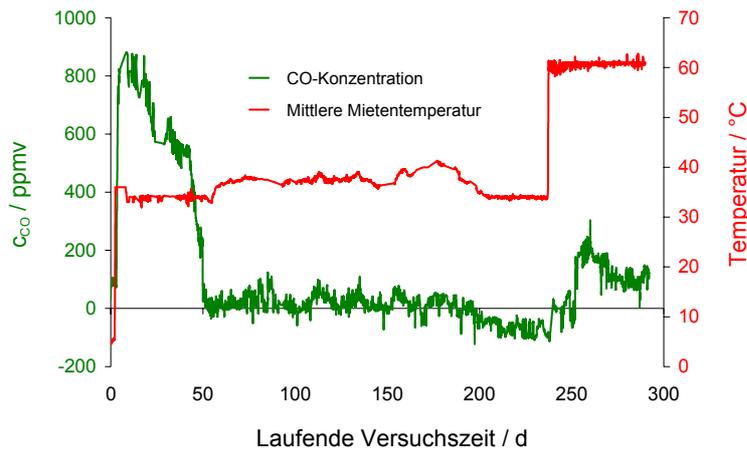


Abb. 87 Emission von CO und mittlere Temperatur in der HF-Miete für die beiden Phasen **I** und **II**

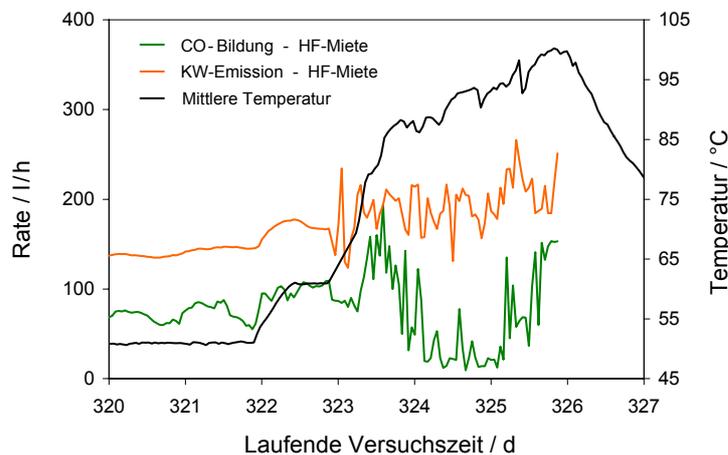


Abb. 88 Emission von CO und KW sowie mittlere Temperatur in der HF-Miete für den Übergang von **Phase II** in **Phase III** (Thermodesorptionsphase)

Deshalb wurde der Austrag von CO über die Bodenluft kontinuierlich im Rahmen des Langzeitversuches verfolgt.

Die Emission von CO war während des gesamten Versuches relativ gering. Allerdings wurden in der Anfangsphase (nach Aufheizung auf 35°C) und nach der Erwärmung auf 60°C signifikant erhöhte Kohlenmonoxidkonzentrationen nachgewiesen. Die Korrelation mit dem Temperaturverlauf in der beheizten Miete ist in Abb. 87 veranschaulicht.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass der Anstieg der CO-Freisetzung nicht mit der Temperatur selbst, sondern mit der HF-Erwärmung verbunden zu sein scheint.

Dieser Befund deutet darauf hin, dass entweder „elektromagnetischer Stress“, also die Einstrahlung des elektromagnetischen Feldes, oder die relativ schnelle Änderung der Temperatur für die Variation der mikrobiologischen Vorgänge verantwortlich waren.

Möglicherweise führte auch eine drastische Zunahme der mikrobiellen Aktivität zur Sauerstofflimitierung. Auffällig ist, dass das Ende der CO-Emission mit dem Beginn der CO₂-Freisetzung aus der Miete korreliert.

Angesichts der gemessenen O₂-Zehrung kann die nachgewiesene CO-Bildung jedoch keinesfalls den Umfang der Mineralisierung repräsentieren. Das in der ersten Phase gebildete CO₂ ist darüber hinaus auch durch das Absinken des pH-Wertes indirekt nachweisbar. Aus diesem Grund ist der gefundene Übergang von der CO- zur CO₂-Emission weniger ein Ausdruck des O₂-Angebots als vielmehr der sich ändernden Milieubedingungen, z.B. des pH-Wertes.

Eine genaue Interpretation der zugrunde liegenden mikrobiologischen Vorgänge ist allerdings auf der Basis der durchgeführten Experimente nicht möglich.

Während der Aufheizphase auf 100°C trat keine signifikant erhöhte CO-Emission auf (Abb. 88). Dieser experimentelle Befund steht in Übereinstimmung mit dem postulierten mikrobiellen Ursprung der CO-Emission.

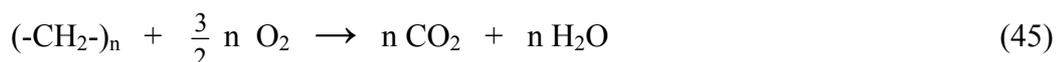
9.1.2.5.4. Respiratorische Quotienten

Die während des Langzeitversuches ermittelten (scheinbaren) respiratorischen Quotienten (RQ) werden in Abb. 89 dargestellt. Die sehr geringen Werte in der Anfangsphase sind dadurch bedingt, dass das gebildete CO₂ aufgrund des hohen pH-Wertes im Boden verblieb und damit messtechnisch nicht erfasst werden konnte. Das Verhältnis von CO₂-Bildung und O₂-Zehrung blieb während des gesamten Versuchszeitraumes (mit Ausnahme von Effekten infolge der Nährstoffzugabe, vgl. entsprechende Symbole in Abb. 89) für die REF-Miete niedriger als für die beheizte Miete.

Dies könnte einerseits an den im Mittel aufgrund der geringeren mikrobiellen Aktivität höheren pH-Werten liegen, andererseits ist es möglich, dass sich die biologischen Prozesse bei den unterschiedlichen Temperaturen unterscheiden.

Die starke Zunahme der respiratorischen Quotienten nach den Nährstoffzugaben könnte darauf zurückzuführen sein, dass dann, besonders bei relativ hoher mikrobieller Aktivität, andere Limitierungen bestanden.

Für die vollständige Mineralisierung der Alkane (als vorliegende Hauptkontamination und relativ leicht abbaubare Verbindungen) ist nach



ein respiratorischer Quotient von etwa 0,67 anzunehmen. Für aromatische und sauerstofffunktionalisierte Verbindungen sind höhere Werte zu erwarten. Aus diesem Grund könnte der größere RQ in der HF-Miete auch darauf hindeuten, dass neben den MKW bereits auch andere Verbindungen abgebaut wurden.

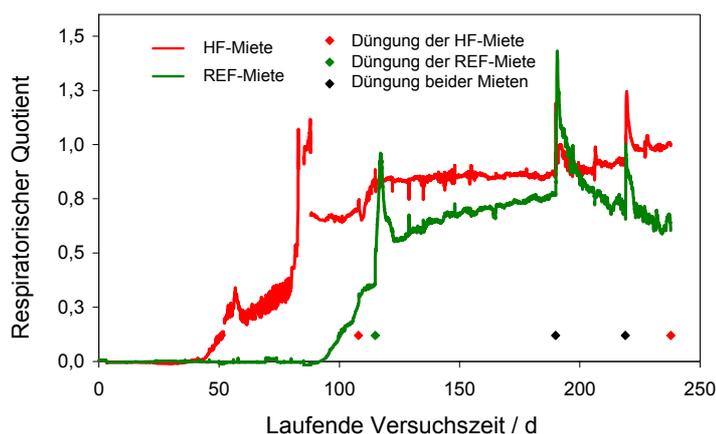


Abb. 89 Scheinbare respiratorische Quotienten in beiden Bodenmieten für *Phase I* (Niedertemperaturphase; mittlere Temperatur der HF-Miete ca. 35°C)

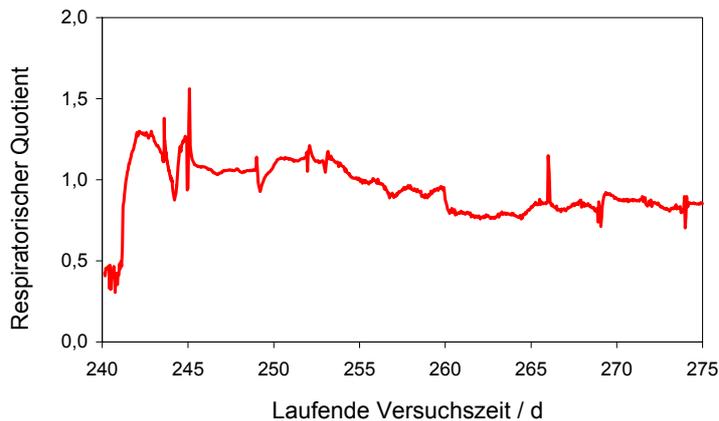


Abb. 90 Respiratorischer Quotient in der HF-beheizten Bodenmiete für **Phase II** (Aktivierung von thermophilen Mikroorganismen; mittlere Temperatur bei ca. 60°C)

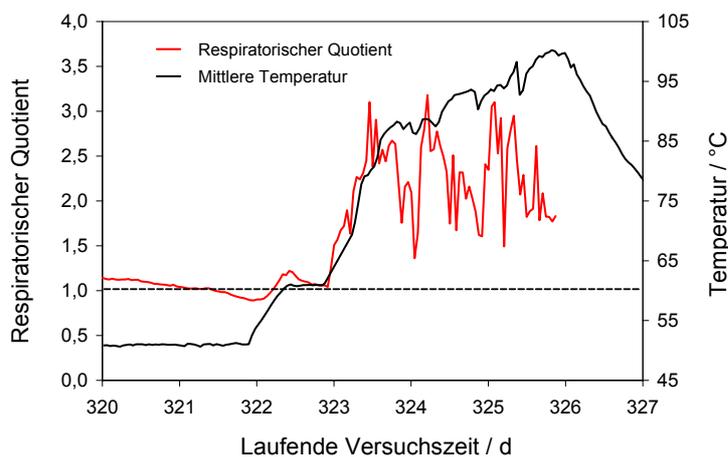


Abb. 91 Scheinbarer „respiratorischer Quotient“ in der HF-beheizten Bodenmiete für **Phase III** (Thermodesorptionsphase; Temperaturen im Boden um 100°C)

Wie bereits diskutiert wurde, dürften nicht-biologische Oxidationsprozesse und eventuell eine Verschiebung des Karbonat-Gleichgewichts die Ursache für die Variation der Gaskonzentrationen (CO_2 und O_2) im Abluftstrom gewesen sein.

9.1.2.5.5. Emittierte Kohlenstoffmenge

Über die mikrobiell initiierte Freisetzung der Kohlenoxide (praktisch war ausschließlich CO_2 relevant) lässt sich die Emission von Kohlenstoff aus der Miete bilanzieren. Damit kann auf den mikrobiellen Abbau der organischen Schadstoffe geschlossen werden, wobei allerdings die Bindung von CO_2 in der Anfangsphase nicht in die Berechnung eingeht. Dieser Anteil könnte prinzipiell abgeschätzt werden, indem die pH-Wert-Änderung mit der Lösung von CO_2 im Boden-

Diese Hypothese wurde durch die stofflichen Analysen prinzipiell bestätigt (Abschnitt 9.1.2.7.3.).

Interessant ist, dass der RQ in der 60°C-Phase ebenfalls in dem für biologische Vorgänge zu erwartenden Bereich liegt (zwischen 0,8 und 1,2; Abb. 90). Der langsame Abfall, der einer relativen Zunahme des Sauerstoffverbrauchs entspricht, kann darauf hindeuten, dass weitere Oxidationsprozesse relevant wurden. Diese führten offenbar nicht zur CO_2 -Bildung (Totaloxidation), sondern möglicherweise zu polaren Produkten, die im Bodenwasser verblieben. Ob sie biotischer oder abiotischer Natur waren, kann aus den vorliegenden Messungen nicht ermittelt werden.

Bestimmt man in Analogie zu den biotisch dominierten Versuchsperioden auch für die Hochtemperaturphase einen scheinbaren respiratorischen Quotienten, so liegt dieser (stark schwankend) bei Werten zwischen 1,5 und 3, also in einem für mikrobielle Abbauprozesse untypischen Bereich (Abb. 91).

wasser korreliert wird. Dazu wäre es jedoch notwendig, die Pufferkapazität des Bodens definieren zu können. Laborversuche ergaben, dass dies aufgrund der Inhomogenität schwer möglich war. Aus diesem Grund wurde alternativ angenommen, dass der respiratorische Quotient während der **Phase I** annähernd konstant blieb.

Somit kann die Sauerstoffzehrung zur Kohlenstoffbilanzierung herangezogen werden. Die Auswertung erstreckt sich über den Zeitraum, in dem die HF-Miete zuerst auf ca. 35°C (**Phase I**) und später auf 60°C (**Phase II**; angegeben sind die Regeltemperaturen, die der mittleren Temperatur in der HF-Miete entsprechen) erwärmt wurde.

Während dieser Zeitspanne konnten in der Regel die CO- und KW-Emissionen (bestimmt als Summensignal [Hexan-Äquivalent]) gegenüber der CO₂-Bildung für die Kohlenstoffbilanzierung vernachlässigt werden.

Abb. 92 stellt die mit der Bodenatmung verbundene kumulative Kohlenstoffemission aus den beiden Versuchsmieten über den Gasstrom im genannten Zeitraum dar. Die Messwerte beruhen ausschließlich auf der Quantifizierung der CO-, CO₂- und HC-Emissionen, während die korrigierten Werte die gemessene Sauerstoffzehrung für den Versuchszeitraum mit einbeziehen, in dem der respiratorische Quotient deutlich unter 1 lag und somit durch die Respiration gebildetes CO₂ im Boden verblieb.

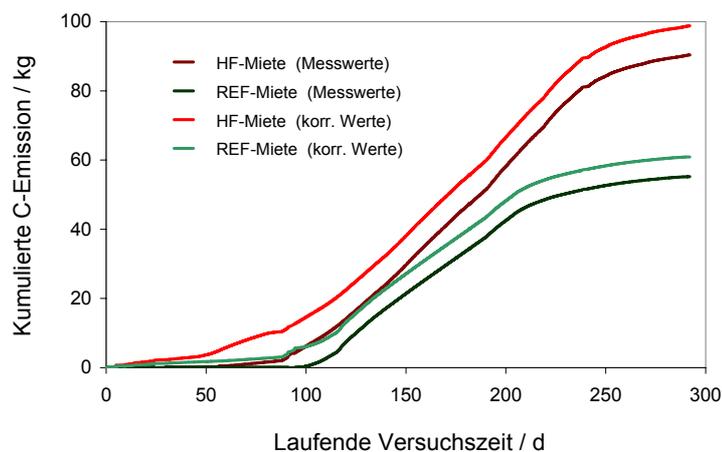


Abb. 92 Kumulierte mikrobiell initiierte Kohlenstoffemission aus beiden Versuchsmieten während der ersten beiden **Phasen I** und **II** (unkorrigierte Werte und Werte unter Einbeziehung der anfangs im Bodenwasser gebundenen CO₂-Menge)

Die durch mikrobielle Abbauprozesse eliminierte Menge an organischen Schadstoffen (vereinfachend repräsentiert durch $[-CH_2-]_n$) kann, basierend auf der Messung der Bodenatmung in den beiden ersten Versuchsphasen mit $T_{\text{mittel}} = 35^\circ\text{C}$ bzw. 60°C für die HF-Miete, zu etwa 116 kg (entsprechend ca. 1,2 Ma.-%) im Fall der HF-Miete und 72 kg (ca. 0,7 Ma.-%) im Fall der REF-Miete abgeschätzt werden.

Für die Bestimmung der während der Thermodesorptionsphase ausgetragenen Kohlenstoffmenge muss der Austrag von Kohlenwasserstoffen berücksichtigt werden.

Die mikrobielle Bodenatmung spielte neben den physikalisch-chemischen Prozessen praktisch keine Rolle mehr. Eine Diskussion der entsprechenden Ergebnisse erfolgt deshalb in Abschnitt 9.1.2.8. (Charakterisierung der Bodenluft).

9.1.2.6. Änderung des pH-Wertes im Boden

Die an den Bodenproben messbare Änderung des pH-Wertes im Boden bzw. der Wasserphase im Poren- und Zwischenpartikelvolumen (vgl. Abschnitt 4.1.) kann bei den hier beschriebenen Untersuchungen eng mit der Bildung und Lösung von CO₂ korreliert werden. Insofern ist die Abnahme des pH-Wertes auch ein Maß für die mikrobielle Aktivität.

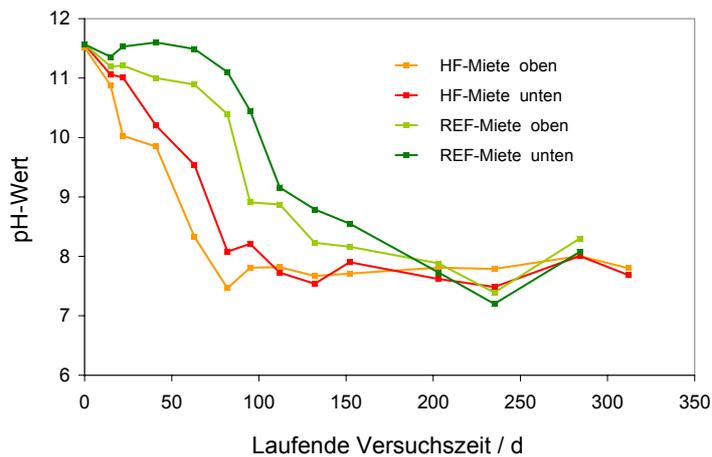


Abb. 93 Boden-pH-Werte für beide Bodenmieten (jeweils im oberen bzw. unteren Bereich) in Abhängigkeit von der Zeit während des Langzeitversuches in der VA Hirschfeld

In Abb. 93 ist der pH-Wert jeweils im oberen und unteren Bereich beider Mieten als Funktion der Versuchszeit dargestellt. In Übereinstimmung mit den Resultaten für die Bodenatmung und die C-Emission wurde eine langsamere Abnahme des pH-Wertes in der Referenzmiete festgestellt. Sowohl in der temperierten HF-Miete als auch in der REF-Miete führte die Freisetzung von CO₂ in Verbindung mit dem Schadstoffabbau nahezu zu einer Neutralisierung des Bodenwassers.

Dies war wahrscheinlich auch eine wesentliche Voraussetzung für die Zunahme der mikrobiellen Aktivität im Versuchsverlauf. Die Ursache dafür, dass die Abnahme im oberen Bereich beider Mieten schneller verlief, ist möglicherweise auf die bessere Belüftung und eine Wassersättigung im unteren Bereich zurückzuführen. Wie im folgenden Abschnitt noch detailliert dargestellt wird, korrelierte dies auch mit der räumlichen Ausprägung des Schadstoffabbaus, wie sie durch die Analyse der Bodenproben nachgewiesen wurde.

9.1.2.7. Schadstoffabbau im Boden

9.1.2.7.1. Probenahme

Die Bodenmieten wurden regelmäßig beprobt, wobei in der Regel gleichzeitig Proben aus der HF- und der REF-Miete entnommen wurden. Seltener erfolgte die Probenahme für die konventionell behandelte Miete in der Halle (KONV).

Die Probenahme erfolgte mittels Erdbohrer (Durchmesser ca. 40 mm), wobei meist Mischproben aus den Bereichen 0 bis 50 cm bzw. 50 bis 100 cm Tiefe gebildet wurden. In der Zeit bis zur Analyse wurden die Bodenproben in gasdichten Glasgeräten gekühlt ($T \approx 6^\circ\text{C}$) aufbewahrt. Vor der chemischen Analytik wurden die Proben hinsichtlich der Feuchte und des pH-Wertes wie bereits beschrieben analysiert. Gegebenenfalls vorhandene Steine wurden vor der weiteren Analyse aus den Proben entfernt.

Trotz einer weitgehenden Durchmischung des Bodens während des Befüllens der Miete ist bei der Interpretation der Analysenergebnisse zu berücksichtigen, dass Inhomogenitäten hinsichtlich der Bodenbeschaffenheit, der Feuchte, des Umfanges der Kontamination und des Gehaltes an hochmolekularen Bestandteilen, die besonders sorptionsaktiv sein können, nicht auszuschließen waren.

Die Analysen wurden weiterhin dadurch erschwert, dass eine Vielzahl von Komponenten mit stark unterschiedlichen Siedepunkten vorlag, dass nach der Extraktion und Aufreinigung im Extrakt noch Bodenbestandteile verblieben und dass im Vergleich zum Kontaminationsspektrum nur eine begrenzte Anzahl von deuterierten Standardsubstanzen zur Quantifizierung zur Verfügung stand. Trotz dieser Einschränkungen lassen die erzielten Resultate eine Reihe von

Rückschlüssen auf das mikrobielle Abbauverhalten sowie den Temperatureinfluss auf die im Boden ablaufenden Prozesse zu.

9.1.2.7.2. Kohlenstoffbestimmung mit thermischen Verfahren

Zur schnellen halbquantitativen Bestimmung der Abnahme der Schadstoffkonzentration wurde die Kohlenstoffanalyse mittels C-MAT 5500 (Fa. Ströhlein, Karst) herangezogen. Neben der Aufheizung im Flash-Modus kam auch eine langsamere Temperaturerhöhung (in der Regel mit 16,6 K/min) zum Einsatz, um durch den zeitlichen Verlauf der CO₂-Konzentration am Analysator die einzelnen Kohlenstoff enthaltenden Komponenten separieren zu können (TPO im Sauerstoffstrom, TPD mit nachfolgender Oxidation an CuO im Stickstoffstrom).

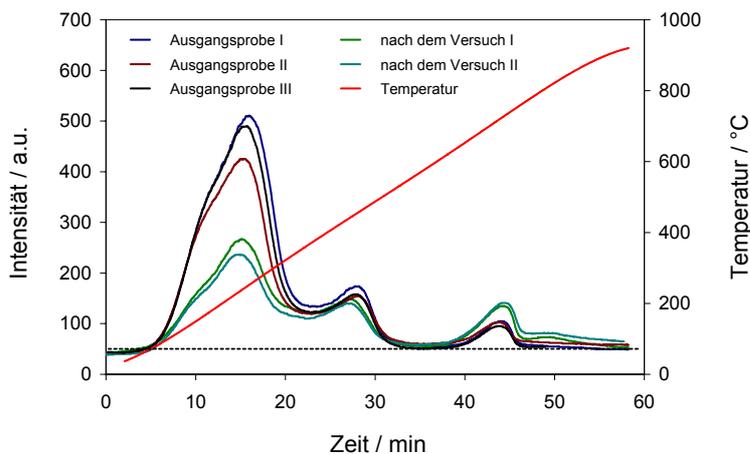


Abb. 94 Vergleich der Thermogramme dreier Ausgangsproben mit denen von zwei Proben, die nach Ende des Langzeitversuches aus dem Zentrum der Bodenmiete entnommen wurden

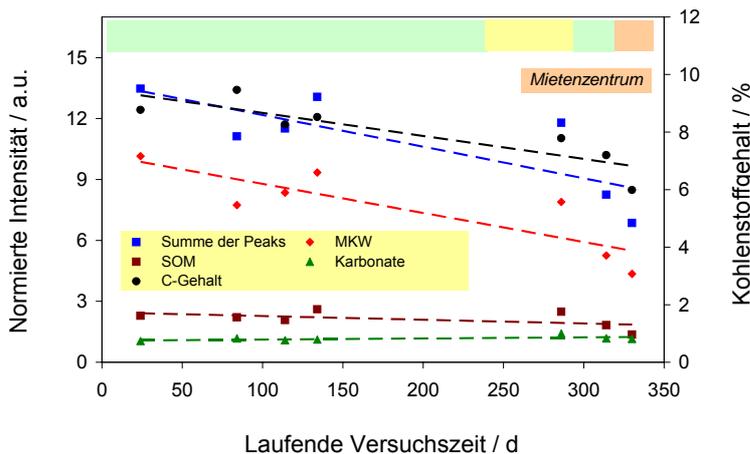


Abb. 95 Abnahme der kohlenstoffhaltigen Komponenten von Bodenproben aus dem Zentrum der HF-Miete während des Langzeitversuches mit Angabe der mittleren Mietentemperaturen (grün: 35°C, gelb: 60°C und rot: ca. 100°C)

Vergleichende thermische Analysen wurden unter Verwendung der Rohrofen-MS-Kopplung durchgeführt (vgl. Abschnitt 7.3.2.3.).

Durch umfangreiche Voruntersuchungen (u.a. an künstlich mit ausgewählten Schadstoffgruppen kontaminierten Proben) konnten die bei einer typischen TPD auftretenden Kontaminationspeaks interpretiert und vom Untergrund, der auf die thermische Zersetzung der SOM sowie auf Karbonate zurückzuführen ist, separiert werden. Die Ergebnisse sind in Ref. 34 ausführlich dargestellt und sollen hier nur kurz zusammengefasst werden. Zur Veranschaulichung seien zuerst die Thermogramme dreier Ausgangsproben und zweier Proben, die nach dem Ende des Versuches (nach **Phase III**) aus dem Bereich des Zentrums der HF-Miete entnommen wurden, verglichen. Deutlich sichtbar ist die Reduzierung des ersten Hauptpeaks (um ca. 48 %; enthaltend die organischen Schadstoffe sowie Bestandteile der organischen Bodenmatrix; $T_{max} \approx 200^\circ\text{C}$).

Signifikant ist ebenfalls die Zunahme der Karbonatpeaks (um etwa 78 %; $T_{\max} \approx 710^{\circ}\text{C}$) während des Langzeitversuches (Abb. 94). Der Peak, der der Desorption bzw. Zersetzung höhermolekularer Verbindungen einschließlich der SOM zugeschrieben wird ($T_{\max} \approx 450^{\circ}\text{C}$), reduziert sich nur um ca. 12 %. Damit ergibt sich ein auf den Kohlenstoff bezogener Abbaugrad von ungefähr 35 %. Eine Bestimmung des entsprechenden Wertes im konventionellen Flash-Modus ergab in guter Übereinstimmung eine Reduzierung um 33,5 %. Bei allen angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte einer Dreifachbestimmung. Es sei jedoch nochmals darauf hingewiesen, dass die ermittelten Werte für verschiedene Bodenproben auf Grund von Inhomogenitäten innerhalb der Miete erheblichen Schwankungen unterlagen.

In Abb. 95 ist der zeitliche Verlauf der einzelnen Komponenten für die Probenahmen aus dem Zentrum der HF-Miete dargestellt.

Der Verlauf der Kurven bestätigt nochmals die grundlegenden, während des Langzeitversuches ablaufenden Prozesse:

- Es findet ein Abbau der Schadstoffe (vor allem MKW) statt und parallel dazu sinkt der Gesamtkohlenstoffgehalt.
- Der zweite den Kohlenwasserstoffen zuzuordnende Peak bleibt, wie für die SOM zu erwarten ist, nahezu konstant.
- Der Karbonatpeak nimmt während des Langzeitversuches zu, was mit der Bindung von mikrobiell entstandenem CO_2 im Boden zu erklären ist.
- Während der Hochtemperaturphase (Messpunkt in Abb. 95, Vergleich in Abb. 94) nimmt der Gehalt an allen Kohlenwasserstoffen nochmals stärker ab.

Ein Vergleich mit den im Folgenden diskutierten chemischen Analysen zeigt jedoch, dass die explizit nachgewiesenen Kontaminanten in der Regel schneller abgebaut werden, als dies durch den Gesamtkohlenstoffgehalt reflektiert wird. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass in diese Summenwerte signifikante Anteile höhermolekularer und schlecht biologisch abbaubarer Komponenten eingehen. Ferner muss man beachten, dass der mikrobiologische Angriff auf ein Schadstoffmolekül, z.B. ein n-Alkan, zur Eliminierung des entsprechenden Peaks im Gaschromatogramm eines Bodenextraktes führt, ohne dass sein gesamter C-Anteil mineralisiert werden muss. Sowohl Metabolite der Ausgangsverbindungen als auch die wachsende Biomasse tragen noch zur C-Bilanz im Boden bei, werden aber bei der Einzelstoff-Analyse überwiegend nicht erfasst. Insofern ergänzen sich beide Analysenmethoden, Einzelstoffanalyse und Summaranalyse. Die oben dargestellten Thermodesorptions- und Pyrolyseversuche zeigten, dass die Kohlenstoffbestimmungen (TPD-Analysen) grundsätzlich geeignet sind, um Abbauprozesse im Boden in der Tendenz und stoffklassenspezifisch zu verfolgen.

9.1.2.7.3. Chemische Analytik von Bodenextrakten mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Probenvorbereitung und Messmethoden

Die Proben wurden unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches mit beigefügten deuterierten Standards extrahiert. Die Extrakte wurden anschließend über einer kurzen Silicagel-Säule gereinigt. Die unterschiedliche Polarität der organischen Lösungsmittelkomponenten (CH_2Cl_2 und n- C_6H_{14}) sowie die Zugabe von H_3PO_4 zur Bodensuspension sollten sicherstellen, dass ein weites Spektrum von Schadstoffen (MKW, PAKs, Phenole) in den Extrakt übergehen (Details in Ref. 34). Angesichts der Vielzahl von organischen Kontaminanten im Boden, dessen komplexer Struktur und der großen Bandbreite von Schadstoffeigenschaften wie Molekulargewicht, Hydrophobie oder Siedepunkt müssen die angewandten Verfahren als Kompromiss angesehen

werden, die es bei vertretbarem Aufwand erlaubten, die hier dargestellten wesentlichen Resultate zu erhalten und zu verifizieren. Insbesondere im Bereich hochsiedender Schadstoffe waren zuverlässige Absolutangaben der Konzentrationen aufgrund der unvollständigen Wiederfindung nicht möglich. Deshalb wird für die Beurteilung der Effekte der Radiowellen-Erwärmung oft auf innere Standards oder relative Änderungen zurückgegriffen.

Obwohl eine große Zahl von Bodenproben analysiert wurde, war durch die Inhomogenität des kontaminierten Originalbodens eine gewisse Streuung der Analysenwerte nicht zu vermeiden. Die benutzten Analysenverfahren trugen dieser Tatsache Rechnung und die diskutierten Tendenzen können als repräsentativ angesehen werden.

Abbau der n-Alkane als Hauptbestandteil der Mineralölkontamination

Das Chromatogramm der Extrakte der aus den Versuchsmieten gewonnenen Bodenproben war durch das typische Muster der n-Alkane (Hauptpeaks) gekennzeichnet (Abb. 96).

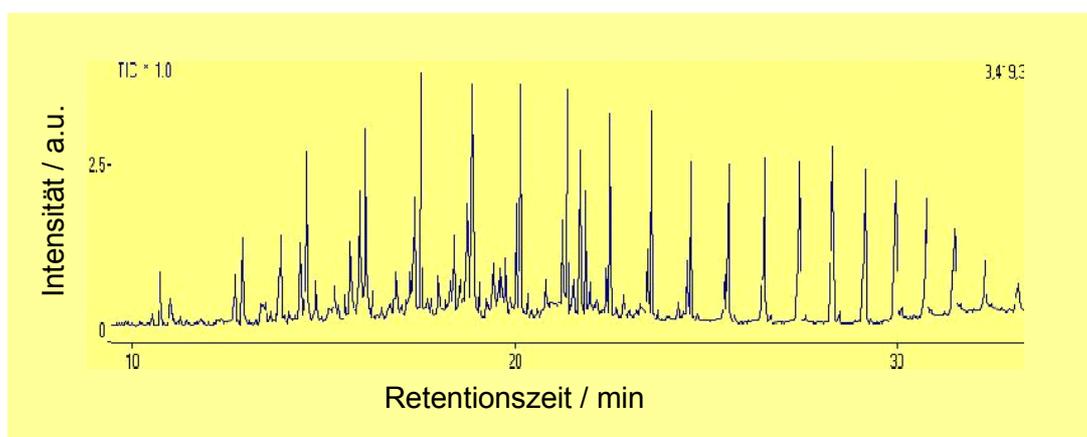


Abb. 96 Typisches Chromatogramm einer Bodenprobe des Dauerversuches in der VA Hirschfeld

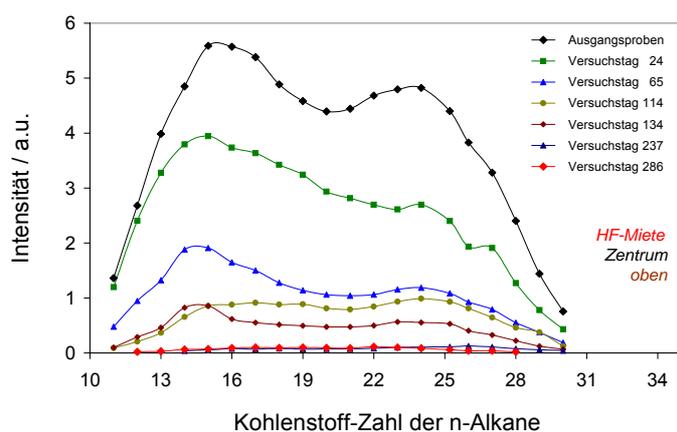


Abb. 97 Abnahme der n-Alkan-Konzentrationen im oberen mittleren Teil der HF-Miete (Verbindungslinien wurden nur aus Übersichtsgründen eingefügt.)

Daneben waren die homologen, einfach verzweigten i-Alkane als Vorpeaks zu beobachten. Es sei darauf hingewiesen, dass die stärker verzweigten iso-Verbindungen wie Pristan und Phytan in weitaus geringeren Konzentrationen vorlagen und einen deutlich anderen Konzentrationsverlauf während des Langzeitversuches zeigten, was in diesem Abschnitt noch näher diskutiert wird.

Die nachweisbaren Alkanverbindungen, identifiziert anhand der typischen MS-Spuren $m/z = 57$ und 71 , reichten für die am Versuchsbeginn genommenen Proben von C_{10} bis C_{30} .

Während das summarische Chromatogramm (TIC, Summation aller Ionenspuren) einen breiten Untergrund aufwies, lag die Basislinie der Spuren der n-Alkane wesentlich niedriger. Daraus kann geschlossen werden, dass neben den identifizierten Verbindungen (Einzelpeaks) ein breites Spektrum an Substanzen mit variierenden Molekülgrößen, Polarität und Substitutionsgrad vorlag.

In den Abb. 97 und 98 ist exemplarisch der Verlauf der n-Alkan-Konzentrationen für den mittleren Bereich der HF- bzw. REF-Mieten dargestellt. Deutlich sichtbar ist die Abnahme der MKW-Kontamination in allen Bereichen der HF-Miete und, in etwas geringerem Umfang, in der REF-Miete. Die Restgehalte in der HF-Miete lagen an der Nachweisgrenze.

Dabei ergaben sich im unteren Bereich der Miete, d.h. in der Nähe der Bodenelektrode, etwas höhere Werte. Dies ist wahrscheinlich auf die höhere Feuchte und ein damit verringertes Sauerstoffangebot oder auf eine stärkere Wirkung der Düngung im oberen Bereich der Mieten zurückzuführen. Die Alkankonzentration wurde auch in der REF-Miete während des Langzeitversuches signifikant verringert. Für beide Mieten korrelierten die zeitlichen Konzentrationsverläufe gut mit der Entwicklung der Bodenatmung (Abschnitt 9.1.2.5.), was den erwarteten mikrobiologischen MKW-Abbau und das spätere Einsetzen des Abbauprozesses in der Vergleichsmiete unterstreicht.

Die Biodegradation der n-Alkane war bereits in der Niedertemperaturphase (*Phase I*) weitgehend abgeschlossen. Die Restkonzentration konnte offenbar durch die leichte Temperaturerhöhung auf ca. 35°C reduziert werden, während eine Verlängerung der Behandlungszeit (in der REF-Miete) keine wesentliche Verringerung bewirkte.

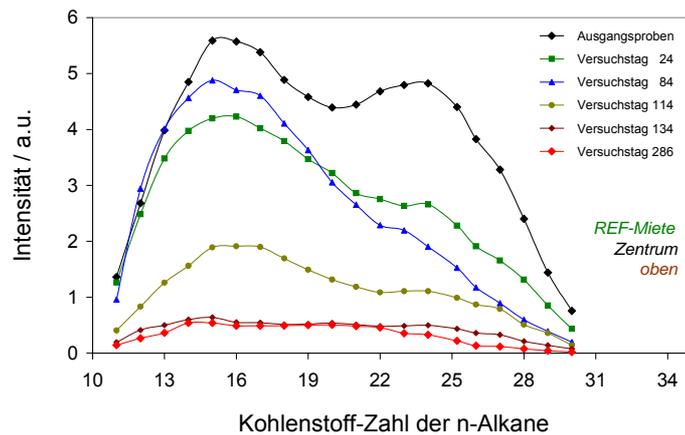


Abb. 98 Abnahme der n-Alkan-Konzentrationen im oberen mittleren Teil der REF-Miete (Verbindungslinien wurden nur aus Übersichtsgründen eingefügt.)

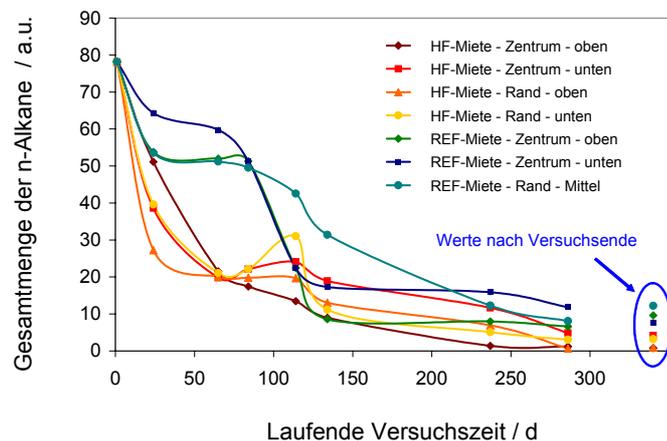


Abb. 99 Abnahme der Konzentrationen der n-Alkane bei einer thermisch unterstützten mikrobiellen Bodenreinigung bei ca. 35°C und beim Referenzversuch ohne externe Erwärmung

Diese Tatsache ist möglicherweise auf eine Verbesserung der Bioverfügbarkeit einer Restfraktion durch die thermische Behandlung zurückzuführen. Die zeitlichen Verläufe der MKW-Konzentrationen im Boden sind für beide Mieten nochmals in Abb. 99 zusammengefasst.

Das Abbauverhalten der einfach verzweigten i-Alkane sowie der Alkene war erwartungsgemäß mit dem der entsprechenden n-Alkane (im analogen Siedepunktsbereich) vergleichbar. Die Degradation von weiteren aliphatischen Verbindungen (z.B. Isoprenoide) sowie aromatischen Verbindungen wird in den folgenden Abschnitten näher betrachtet.

Während des Langzeitversuches, insbesondere während der Niedertemperaturphase, verringerten sich die MKW-Gehalte in der HF-Miete (Ausgangskonzentrationen zwischen 25000 und 35000 ppm; bezogen auf die Trockenmasse) um den Faktor 20 bis 100, was Restkonzentrationen von näherungsweise 250 bis 1500 ppm entspricht.

Unter Einbeziehung der Resultate hinsichtlich der Bodenatmung muss festgestellt werden, dass die Reinigungseffizienz wesentlich von der Einstellung anderer Faktoren wie Nährstoffangebot und Luftzufuhr abhängig war, die thermische Unterstützung jedoch unter den vorliegenden Versuchsbedingungen zu einer erheblich schnelleren Initiierung des Abbauprozesses führte.

Vergleich des Abbaus von n-Alkanen und Isoprenoiden

Unter den Versuchsbedingungen einer moderaten Erwärmung auf ca. 35°C (**Phase I**) und erst recht in der Phase mit einer mittleren Mientemperatur von 60°C (**Phase II**) könnte die Abnahme der Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Boden prinzipiell sowohl auf mikrobiellen Abbau als auch auf Thermodesorptionsprozesse mit Austrag über den Luftstrom zurückzuführen sein. Diese beiden Vorgänge ließen sich mit den routinemäßig angewandten Messmethoden nicht direkt unterscheiden. Um einschätzen zu können, ob die Erwärmung tatsächlich zu einer Zunahme der mikrobiellen Abbauraten führte, wurden verschiedene Alkane hinsichtlich ihrer Eliminierungsgeschwindigkeit verglichen.

Eine derartige Vorgehensweise wird dadurch vereinfacht, dass bei typischen MKW- bzw. Die-selkontaminationen in der Regel hochverzweigte i-Alkane (insbesondere Pristan und Phytan) neben den n-Alkanen vorliegen. Für die Bodenproben aus der Versuchsmiete wurde das Verhältnis aus den Konzentrationen der n-Alkane Heptadekan ($n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$) bzw. Oktadekan ($n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$) und dem verzweigten Alkan Pristan (2,6,10,14-Tetramethylpentadekan, $i\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$) als Funktion der Versuchszeit verglichen.

Die genannten Verbindungen besitzen einen ähnlichen Siedepunkt (302°C, 316°C und 296°C), wodurch aufgrund ihrer ähnlichen physikalischen Eigenschaften nahezu identische Abnahmegeschwindigkeiten im Falle der Thermodesorption zu erwarten wären. Hingegen unterscheidet sich die mikrobiologische Abbaubarkeit für diese Verbindungen deutlich. Verzweigte Alkane (z.B. Pristan) sind in der Regel schwerer abbaubar als n-Alkane vergleichbarer Kettenlänge²⁴². Das Bakterium *Brevibacterium erythrogenes* baut beispielsweise in einem Gemisch aus n-Hexadekan und Pristan zunächst das n-Alkan ab. Die mikrobielle Pristanverwertung beginnt erst dann in nennenswertem Umfang, wenn die $n\text{-C}_{16}$ -Konzentration auf etwa 5 % der Pristankonzentration abgesunken ist²⁴³.

Die Abb. 100 und 101 stellen exemplarisch die auf Pristan normierten Konzentrationen der leicht abbaubaren n-Alkane (C_{17} und C_{18}) für verschiedene Bereiche der Versuchsmieten zu verschiedenen Zeiten während des Langzeitversuches dar. Es wird deutlich, dass sich das schwerer biologisch abbaubare i-Alkan relativ anreicherte.

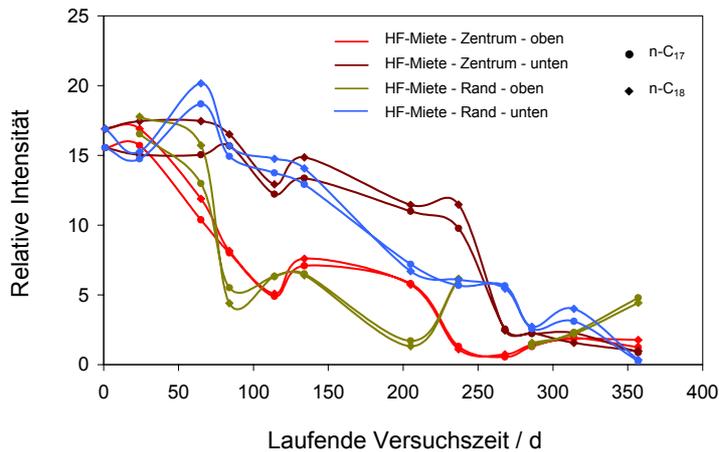


Abb. 100 Veränderung des n-/i-Alkan-Verhältnisses ($n\text{-C}_{17}$ und $n\text{-C}_{18}$, bezogen auf Pristan) als Funktion der laufenden Versuchszeit für unterschiedliche Bereiche der HF-beheizten Bodenmiete (HF)

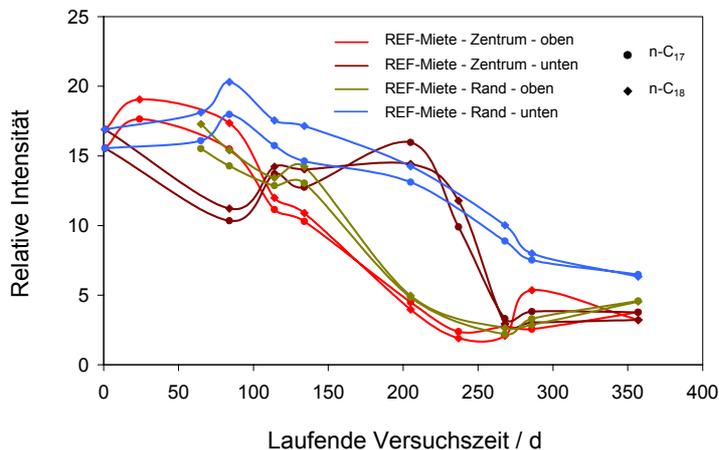


Abb. 101 Veränderung des n-/i-Alkan-Verhältnisses ($n\text{-C}_{17}$ und $n\text{-C}_{18}$, bezogen auf Pristan) als Funktion der laufenden Versuchszeit für unterschiedliche Bereiche der nicht beheizten Vergleichsmiete (REF)

Diese Konzentrationsverläufe können eher durch mikrobiellen Abbau als durch Thermo-desorption erklärt werden. Dieselbe Tendenz wurde bei einem Vergleich der n-Alkane mit dem i-Alkan Phytan (2,6,10,14-Tetramethylhexadekan, $i\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$) beobachtet. Allerdings war hier die quantitative Auswertung durch eine Peaküberlagerung im Gaschromatogramm erschwert. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen des n-Alkanabbaus und der Bodenatmung ergaben sich eine Verzögerung des Effektes für die nicht beheizte Referenzmiete und eine weniger ausgeprägte Tendenz für die unteren Mietenbereiche.

Letztere kann sowohl auf eine schlechtere Durchlüftung wegen eines höheren Wassergehaltes als auch auf ein geringeres Nährstoffangebot, da die Düngung über die Oberfläche der Mieten erfolgte, zurückzuführen sein. Die Tendenz zur Anreicherung des Pristans korrelierte in ihrer Ausprägung auch mit dem Gesamtumfang des Kohlenwasserstoffabbaus.

Um die verschiedenen Einflussfaktoren (Temperatur, Belüftung, Befeuchtung, Düngung) auf den Abbauprozess zumindest teilweise separieren zu können, wurde auch eine konventionell behandelte Bodenmiete (BMU-Miete; ohne aktive Belüftung und Düngung) mit in die Untersuchungen einbezogen. Anders als bei den HF- und REF-Mieten zeigte sich für diese Behandlungsmethode weder eine vergleichbare Abnahme der n-Alkan-Konzentrationen noch eine Verringerung des n-/i-Alkan-Verhältnisses (Abb. A23 bzw. A24 im Anhang).

Abbau von Phenolen

Phenole sind auf Grund ihrer in der Regel hohen Wasserlöslichkeit gut bioverfügbar und meist auch schnell biologisch abbaubar. Diese These wurde durch den Langzeitversuch grundsätzlich bestätigt.

Sowohl in der HF-beheizten Miete als auch in der unbeheizten Vergleichsmiete (REF-Miete) war eine relativ schnelle Abnahme der Konzentration von Phenolverbindungen zu beobachten (Abb. 102 und A25 im Anhang). Wie Abb. A25 im Anhang zeigt, erfolgte der mikrobielle Abbau für alle nachgewiesenen Phenolverbindungen etwa gleich schnell.

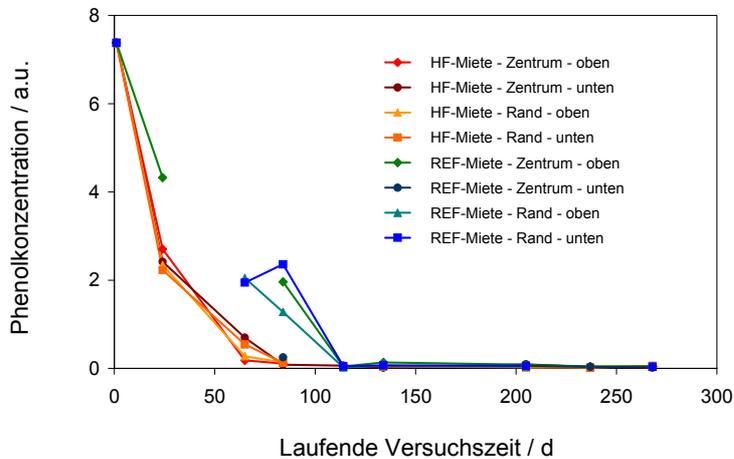


Abb. 102 Konzentrationsabnahme von Phenolen (Summe der erfassten Phenole) in verschiedenen Bereichen beider Mieten

Der Befund einer schnelleren Etablierung von mikrobiologischer Aktivität und entsprechendem Abbaupotenzial durch die HF-Erwärmung auf ca. 35°C kann anhand der Phenolverbindungen ebenfalls demonstriert werden, da die Reduzierung der Konzentrationen in der REF-Miete etwas langsamer vonstatten ging. Unterschiede zwischen oberem und unterem Mietenbereich waren kaum sichtbar, was auf die gute Wasserlöslichkeit der entsprechenden Verbindungen zurückzuführen sein dürfte.

Der Phenolabbau war während der *Phase I* praktisch abgeschlossen, so dass der Einfluss einer weiteren Temperaturerhöhung auf die Degradation dieser Verbindungsklasse nicht untersucht werden konnte.

Abbau von polyzyklischen Aromaten

Der mikrobielle Abbau von (teilweise substituierten) polyzyklischen Aromaten ließ sich auf Grund der geringen Konzentrationen und der großen Schwankungsbreiten des Gehaltes in den einzelnen Bodenproben nur schwer quantitativ erfassen. Deshalb wurde vorzugsweise ein Summensignal aus Naphthalin (Massenspur $m/z = 128$) und aus Alkylnaphthalinverbindungen (Massenspuren $m/z = 141, 142, 155, 156, 169, 170, 184$), welche mit höheren Gehalten vorlagen, als Indikator für den Konzentrationsverlauf und damit für den mikrobiellen Degradationsprozess verwendet. Diese Betrachtung gestattet allerdings nicht, auf das Verhalten noch höher kondensierter PAKs wie Pyren und Chrysen zu extrapolieren.

Die entsprechende Darstellung des zeitlichen Konzentrationsverlaufes zeigt eine vergleichbare Abnahme für die beheizte HF-Miete und die bei Umgebungstemperatur befindliche bzw. durch biologische Prozesse eigenerwärmte REF-Miete (Abb. 103).

Die Temperaturerhöhung führte also offenbar nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Abbau-geschwindigkeit höhersiedender aromatischer Verbindungen.

9.1.2.7.4. Gesamtbeurteilung des Schadstoffabbaus

Die Auswertung der Verläufe von Bodenatmung und Schadstoffkonzentration in den Bodenproben zeigt, dass die moderate HF-Erwärmung in *Phase I* mit einer mittleren Mietentemperatur von etwa 35°C zu einer signifikanten Aktivierung von mikrobiologischen Prozessen führte.

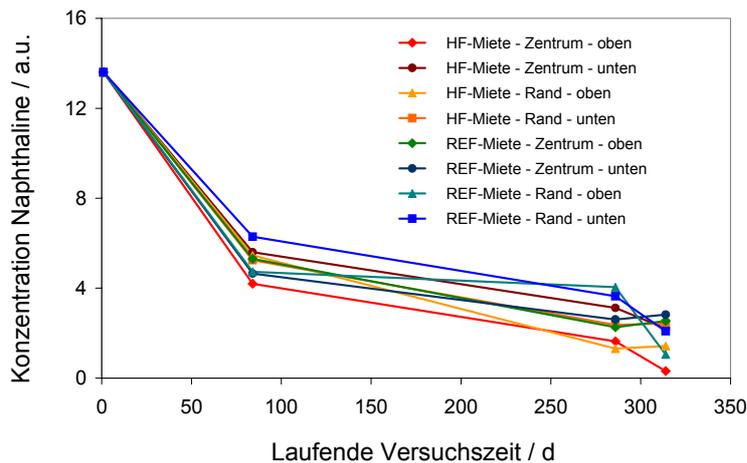


Abb. 103 Konzentrationsabnahme von Naphthalinverbindungen in beiden Versuchsmieten

Dies manifestierte sich besonders in der Zunahme der Bodenatmung und dem Abbau von n-Alkanen als Hauptbestandteil der Dieselkraftstoffkontamination.

Verbunden mit der CO₂-Bildung war eine Verringerung des Boden-pH-Wertes, was möglicherweise wiederum zu einer Verbesserung der Randbedingungen für die mikrobiellen Prozesse führte. Die biologische Eigenerwärmung in der HF-Miete machte nach einigen Wochen die externe Erwärmung überflüssig.

Die Bodentemperatur überschritt zu diesem Zeitpunkt bereits 35°C. In der nicht beheizten Referenzmiete kam es mit einer Verzögerung von ca. 55 Tagen ebenfalls zu einer verstärkten Bodenatmung, einem erhöhten Schadstoffabbau und einem Anstieg der Bodentemperatur.

Daraus ergibt sich die folgende, aussichtsreiche Option: Es ist zu prüfen, ob eine anfängliche HF-Erwärmung mit geringem Energieeinsatz bereits zur Initiierung des Abbauprozesses ausreicht und ob eine Übertragung der so initiierten mikrobiologischen Aktivität auf größere Bodenvolumina durch Vermischen von aktivierten und unvorbehandelten Chargen möglich ist. Auf diese Weise könnte mit einem relativ kleinen HF-Reaktor und geringem Energieeinsatz das gesamte Reinigungsverfahren effizienter gestaltet werden.

Der Abbau von Phenolverbindungen erfolgte in beiden Versuchsmieten relativ schnell und zeigte ebenfalls eine Beschleunigung durch die HF-Erwärmung. Im Gegensatz dazu konnte die mikrobiologische Eliminierung von polyzyklischen aromatischen Verbindungen (z.B. Alkyl-naphthalinen) nicht signifikant beschleunigt werden.

Bemerkenswert ist, dass auch bei einer Erhöhung der Mietentemperatur auf 60°C mikrobiologische Vorgänge im Boden eine erhebliche Rolle spielen. Dies wurde besonders an der Entwicklung der Bodenatmung und an der Reaktion auf eine Düngung des Bodens deutlich.

Das Potenzial einer Temperaturerhöhung für eine Verbesserung des mikrobiellen Schadstoffabbaus muss spezifisch für einzelne Verbindungsklassen noch untersucht werden. Dasselbe gilt für die Möglichkeiten, die sich durch die Selektierung und Aktivierung von thermophilen Mikroorganismen ergeben können. Diese Problemfelder konnten jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Darüber hinaus kann die Bearbeitung von derartig speziellen Fragestellungen im Labormaßstab wesentlich effektiver als im Rahmen von Feldversuchen erfolgen. Insgesamt konnten die Möglichkeiten der HF-Erwärmung zur Optimierung biologischer Abbauprozesse und die Eignung der Technik im Feldmaßstab an der Pilotanlage in Hirschfeld klar demonstriert werden.

9.1.2.8. Zusammenfassende Einschätzung des Schadstoffaustrages über die Bodenluft

In den ersten beiden Versuchsphasen mit mittleren Bodentemperaturen bis 60°C spielte der Schadstoffaustrag über die Bodenluft gegenüber dem mikrobiellen Schadstoffabbau, insbesondere von n-Alkanen, keine wesentliche Rolle. Erwartungsgemäß nahm in der Thermodesorp-

tionsphase mit Temperaturen um 100°C der Austrag organischer Schadstoffe zu, wobei offenbar partiell oxidierte Verbindungen einen großen Anteil bildeten und somit nicht-biologische Oxidationsprozesse im Boden zu postulieren sind.

Die Untersuchung physikalisch-chemischer Reinigungsprozesse wie Desorption und Strippung waren jedoch nicht Hauptgegenstand des Langzeitversuches in der VA Hirschfeld und sollen aus diesem Grund hier nicht im Detail beschrieben werden. Nähere Angaben zur Beurteilung des Schadstoffaustrages über die Bodenluft sind jedoch in Ref. 34 enthalten.

9.1.2.9. Periodische Änderung der Bodenluftzusammensetzung

Eine genauere Analyse der abgesaugten Bodenluft über den Versuchszeitraum zeigte neben den bereits dargestellten grundlegenden Verläufen der Bodenatmung (O₂-Verbrauch und CO₂-Bildung), der CO-Bildung und der Kohlenwasserstoff-Emission in den **Phasen I** und **II** zeitweise ein ausgeprägtes Schwingungsverhalten der entsprechenden Konzentrationen (Beispiele in den Abb. A26 und A27 im Anhang). Eine detaillierte Diskussion dieser Effekte, möglicher Fehlerquellen und Schlussfolgerungen erfolgt in Ref. 34.

Die Konzentrationen von O₂ und CO₂ korrelierten dabei streng, größtenteils war mit einer Zunahme der Respiration auch eine Erhöhung des CO-Gehaltes verbunden. Die KW-Emission folgte meist der Umgebungstemperatur, was bei Bodenatmung und CO-Emission nicht der Fall war. In **Phase III** waren keine derartigen periodischen Schwankungen mehr zu beobachten.

Die Schwingungsperiode betrug während der gesamten **Phase I** für alle beschriebenen Vorgänge etwa 24 h. Die Temperaturerhöhung auf 60°C in **Phase II** führte zu einer Verringerung der Periode auf ca. 2 h in der HF-Miete, während der Wert für die REF-Miete leicht zunahm (auf ca. 48 h). Eine Übersicht über das Auftreten dieses Effektes ist Abb. 104 zu entnehmen.

Die Tatsache, dass verschiedene analysierte Komponenten des Abgasstromes über den Versuchszeitraum ein sehr unterschiedliches Verhalten zeigten und dass Artefakte bei der Gasanalyse weitgehend ausgeschlossen werden konnten³⁴, legt den Schluss nahe, dass auch eine Variation des Gasflusses allein nicht zur Erklärung der Effekte ausreicht. Diese könnten aufgrund der schwankenden Umgebungstemperatur (Tag-Nacht-Rhythmus), z.B. durch Kondensationseffekte in den Abluftleitungen oder schwankende Pumpleistungen, hervorgerufen werden. Eine Veränderung der Verweilzeit des Gasstromes im Bodenbett könnte zwar die periodischen Änderungen der Respiration sowie die Schwankung der mikrobiellen CO-Bildung erklären, ist aber für die Interpretation der Charakteristik der KW-Emission ungeeignet. So wäre beispielsweise nicht erklärbar, warum eine periodische Schwankung des Kohlenwasserstoffaustrages auftritt, ohne dass sich die Bodenatmung in entsprechender Weise ändert. Andererseits traten die typischen Schwankungen der Respiration auf, ohne dass sich die KW-Emission signifikant änderte. Eine Sättigung des Gasstromes hinsichtlich der Kohlenwasserstoffe war in Anbetracht der niedrigen Konzentrationen und der Tatasche, dass der KW-Gehalt über lange Zeiträume selbst Schwankungen unterlag, wenig wahrscheinlich.

Die wahrscheinlichste Erklärung dürfte in einer periodischen Variation der Aktivität der autochthonen Mikroorganismen (MO) liegen. Während in der **Phase I** mesophile MO relevant waren, könnten in **Phase II** thermophile MO, die infolge der Temperaturerhöhung in ihrem Anteil zunahmten, durchaus eine wachsende Rolle spielen. In **Phase III** spielten erwartungsgemäß mikrobielle Vorgänge keine Rolle mehr und die Schwankungen traten nicht mehr auf.

Die Initiierung des Schwingungsverhaltens war offenbar nicht direkt auf die externen Temperatureinflüsse (gepulste HF-Erwärmung bzw. natürliche Schwankung der Umgebungstemperatur) zurückzuführen.

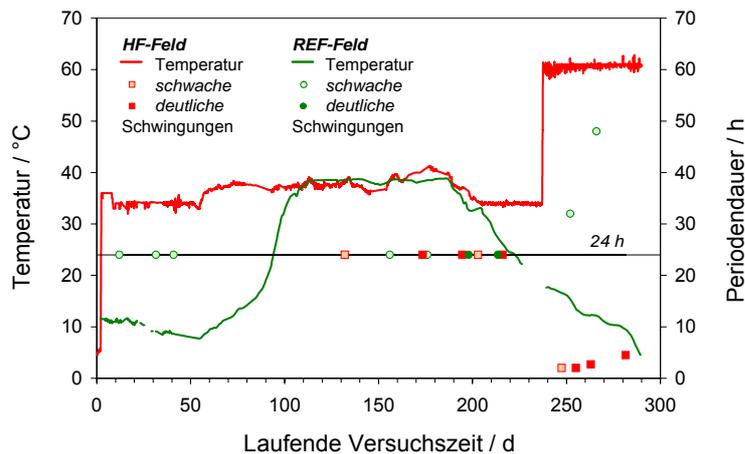


Abb. 104 Periodische Schwankung der Bodenatmung in der HF-Miete während der *Phasen I* und *II* des Langzeitversuches (mittlere Mietentemperaturen $\approx 35^{\circ}\text{C}$ bzw. 60°C)

Die periodischen Änderungen könnten auf eine Selbstregulierung des biologischen Systems zurückzuführen sein. Durch die Schaffung nahezu optimaler Temperatur-, Nährstoff- und Belüftungsbedingungen befand sich die mikrobielle Aktivität in den Schwingungsphasen auf einem hohen Niveau. Dies führte zeitweise sogar zu einer Eigenerwärmung, die eine externe Heizung zum Aufrechterhalten der mittleren Temperatur unnötig machte.

Aufgrund dessen ist es möglich, dass geringe Zunahmen der Biomasse zu Limitierungen führten, die wiederum eine Abnahme der Biomasse (bzw. der mikrobiellen Aktivität oder „Effizienz“) zur Folge hatten. Dieses periodische Verhalten würde nur in bestimmten Bereichen der Miete auftreten, wo die Bedingungen im Bereich der entsprechenden Grenzwerte, z.B. für den Sauerstoffgehalt, waren. Allerdings wiesen gerade diese Kompartimente eine vergleichsweise hohe mikrobielle Aktivität (z.B. Respiration) auf und trugen deshalb stärker zu der beobachteten Zusammensetzung des Gasstromes bei. Möglicherweise führte die verstärkte örtliche Aktivität auch zu einer lokalen Temperaturerhöhung und schließlich einer Temperatur oberhalb des Optimums, was denselben Effekt einer reversiblen Reduzierung der biologischen Aktivität hätte. Ein Indiz für dieses Phänomen könnte das gegenphasige Verhalten von Bodenatmung und Mietentemperatur sein, das in manchen Perioden beobachtet wurde. Die periodischen Änderungen der CO-Emission deuten auf einen ebenfalls biologischen Ursprung, insbesondere unter der Randbedingung einer Sauerstofflimitation, hin. Im Fall des schwankenden KW-Austrages könnte, insbesondere im Anschluss an die Heizperioden, ein gewisser Anteil mikrobiell erzeugtem Methan zugeordnet werden.

Obwohl mehrere Randbedingungen einen mikrobiellen Ursprung des detektierten Schwingungsverhaltens nahelegen, waren die dem Effekt zugrunde liegenden Mechanismen mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden nicht aufzuklären. Hierzu wären weitere Experimente unter definierteren Bedingungen notwendig.

Zur Beurteilung des Effektes ist anzumerken, dass die gemessenen Kurven den integralen Ausstrom aus der Miete repräsentieren. Demzufolge dürfte das Schwingungsverhalten lokal noch stärker ausgeprägt sein, während es gleichzeitig in anderen Teilen der Miete nicht auftritt.

9.2. *Feldstandort Leipzig (F4):* Thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung

9.2.1. Verfahrenstechnische Voruntersuchungen

9.2.1.1. *Gegenstand*

Am Feldstandort Leipzig wurde eine Reihe von Voruntersuchungen durchgeführt, bei denen die Einbeziehung von in der Erde befindlichen Tanks in das Elektrodensystem getestet wurde. Es zeigte sich, dass diese Verfahrensvariante unter Beachtung einiger Randbedingungen (Intertisierung der Tanks, Ausbildung einer entsprechenden Bodenluftabsaugung, inhomogenes Temperaturprofil) erfolgreich realisiert werden konnte.

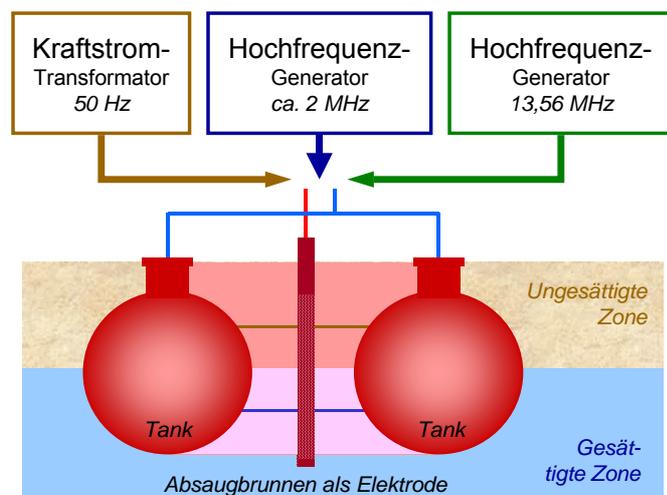


Abb. 105 Schematische Darstellung der unterschiedlichen getesteten Verfahrensvarianten für die elektrische Erwärmung des Bodenbereiches zwischen den Tanks unter Verwendung mehrerer Frequenzen

Auf diese Vorarbeiten (Test der Gesamtanordnung, Optimierung der elektromagnetischen Abschirmung, Integration der Anlagenperipherie einschließlich der on-line-Analysentechnik, vgl. Ref. 34) sowie auf die analytischen Untersuchungen, die eine Kontamination des Bodens und des Schichtenwassers mit BTEX-Aromaten ergaben, soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Die Koexistenz von wasser gesättigter und wasser ungesättigter Bodenzone im Sanierungsbereich, die über einen gewissen Zeitraum zu konstatieren war und später durch die Installation einer Wasserhaltung (Tauchpumpen an vier Pegeln) überwunden werden konnte, wurde zur Untersuchung des Erwärmungsverhaltens in Abhängigkeit von der Frequenz der Felder genutzt.

In einer ersten Phase wurde der Einfluss der Frequenz auf die Ausprägung der Temperaturverläufe im Boden separat untersucht. Hierzu kamen folgende Spannungsquellen zum Einsatz:

1. ein 50 kW-Generator (IG 50), der anstelle des Anpassnetzwerkes über einen Schwingkreis verfügte und bei einer (lastabhängigen) Frequenz im Bereich von 2 MHz arbeitete,
2. ein 5 kW-Generator (PFG 5000 RF) mit Anpassnetzwerk (Matchbox), der bei einer festen Frequenz von 13,56 MHz arbeitete, und
3. ein konventioneller Sparstelltransformator (Maximalleistung 2,4 kW), der bei der Netzfrequenz von 50 Hz (PLF – power line frequency) arbeitete.

In einem weiteren Schritt wurde die gleichzeitige Anwendung zweier Spannungsquellen untersucht. Diese Kopplung des Energieeintrages mit elektrischer Energie unterschiedlicher Frequenzen über ein und dasselbe Elektrodensystem eröffnet neue Anwendungsgebiete für die Sanierung komplexer Schadensfälle, z.B. von kombinierten Schwermetall- und Organika-Kontaminationen. Das inzwischen patentierte Mehrfrequenz-Verfahren¹⁸⁴ führte zu dem Kon-

zept eines modularen Systems zur Reinigung schadstoffbelasteter Feststoffe, das im Abschnitt 10.3. beschrieben wird. Abb. 105 zeigt eine schematische Darstellung der durchgeführten Experimente im Rahmen der Voruntersuchungen.

9.2.1.2. Einzeluntersuchungen mit den verschiedenen Spannungsquellen

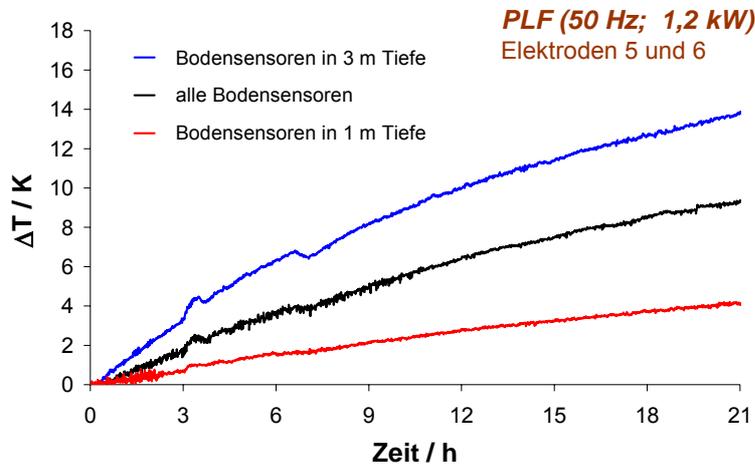


Abb. 106 Bodenerwärmung zwischen den Tanks im Bereich der Absaugbrunnen 5 und 6 mittels NF-Energie (*experimentelle Parameter siehe Legende*)

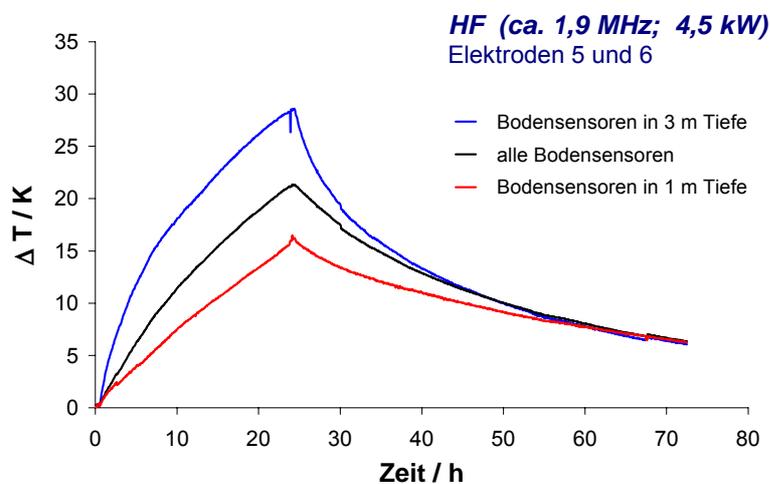


Abb. 107 Bodenerwärmung zwischen den Tanks im Bereich der Absaugbrunnen 5 und 6 mittels HF-Energie (Frequenz ca. 1,9 MHz, *weitere experimentelle Parameter siehe Legende*)

Es konnte festgestellt werden, dass alle drei Varianten für eine elektrische Bodenerwärmung nutzbar sind, wobei im Fall der PLF-Erwärmung sowohl die Schaltung unter Einbeziehung der Tanks als auch eine Schaltung zwischen benachbarten Elektroden realisierbar war.

Die erste Möglichkeit der NF-Anwendung zwischen Tanks und Elektroden lässt den Schluss zu, dass die metallischen Tanks gegenüber dem Boden nicht oder nicht mehr vollständig isoliert waren. In dieser Arbeit soll nur eine Übersicht über die erzielten Resultate dieser Versuche gegeben werden, die Ergebnisse der analogen Tests waren untereinander vergleichbar.

Interessanterweise waren deutliche Unterschiede hinsichtlich des relativen Energieeintrages in beide Bodenzonen (gesättigt bzw. ungesättigt) zu beobachten.

Während sich bei der Nutzung des HF-Generators mit einer Arbeitsfrequenz von ca. 2 MHz und bei der PLF-Anwendung vor allem die gesättigte Zone erwärmte, war beim Einsatz des 13,56-MHz-Generators eine bevorzugte Aufheizung der ungesättigten Zone zu konstatieren. Dieser Unterschied war die Grundlage des innovativen Ansatzes, durch den Einsatz mehrerer Frequenzen eine homogenere Erwärmung sehr inhomogener Bodenbereiche zu ermöglichen.

Für die Dauerversuche am Versuchsstandort F4 war die Erkenntnis essenziell, dass eine HF-Erwärmung mit dem 2-MHz-Generator IG 50 effektiv möglich ist. Das risikoreiche Konzept, die im Boden belassenen Tanks als Elektroden zu benutzen, erwies sich damit als tragfähig.

Erwartungsgemäß trat bei der Niederfrequenzheizung (50 Hz, PLF; Abb. 106) eine bevorzugte Temperaturerhöhung in der gesättigten Bodenzone auf. Die Aufheizung beruhte dabei allein auf ohmscher Widerstandsheizung. Durch die Verwendung von Wechselspannung an Stelle von Gleichspannung wurde die Wasserelektrolyse jedoch vermieden. Die Sensoren in 1 m Tiefe befanden sich in der ungesättigten, die in 3 m Tiefe in der gesättigten Bodenzone.

Die HF-Erwärmung mit dem 2-MHz-Generator lieferte prinzipiell dasselbe Ergebnis wie die PLF-Bodenerwärmung, auch hier fand eine bevorzugte Aufheizung der Schichtenwasserzone statt (Abb. 107). Der Gesamtwirkungsgrad war jedoch durch die zusätzliche Umwandlung von Netzenergie in HF-Energie um ca. den Faktor 2 geringer.

Wurde hingegen HF-Energie mit einer Frequenz von 13,56 MHz angewandt, so war ein umgekehrter Effekt zu beobachten: Die ungesättigte Bodenzone erwärmte sich stärker als die gesättigte (Abb. 108).

Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in der Ausbildung eines schnell abklingenden vertikalen Potenzialverlaufes entlang der als Stabelektroden wirkenden Absaugbrunnen durch eine intensive Einkopplung der elektromagnetischen Wellen in den Boden, welche zu einer starken Energieabsorption führte.

Detailliertere Untersuchungen, die an der Feldversuchsanlage auf dem UFZ-Gelände (am Feldstandort F2) hierzu durchgeführt wurden, bestätigten diese Vermutung. Auf Grund dieses Effektes sind spezielle Maßnahmen erforderlich, um den Energieeintrag entlang von Stabelektroden zu optimieren (siehe Abschnitt 9.4., Ref. 244).

Die Vorversuche ergaben, dass ein breites Spektrum von Optionen zur elektrischen Erwärmung des Bereiches zwischen den Tanks zur Verfügung steht. Obwohl prinzipiell alle Möglichkeiten zum Einsatz kommen konnten, wurde für die späteren Langzeituntersuchungen zur thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung vor allem die HF-Erwärmung mit einer Frequenz von ca. 2 MHz angewandt. Im Hinblick auf weitere verfahrenstechnische Optionen wurden sowohl der sequenzielle als auch der simultane Einsatz mehrerer Frequenzen untersucht.

9.2.1.3. Sequenzieller Energieeintrag unter Nutzung mehrerer Frequenzen

Das unterschiedliche Aufheizverhalten in Abhängigkeit von der Frequenz, besonders im Fall der NF- (PLF- oder 50-Hz-Erwärmung) und der HF-Erwärmung mit einer Frequenz von 13,56 MHz

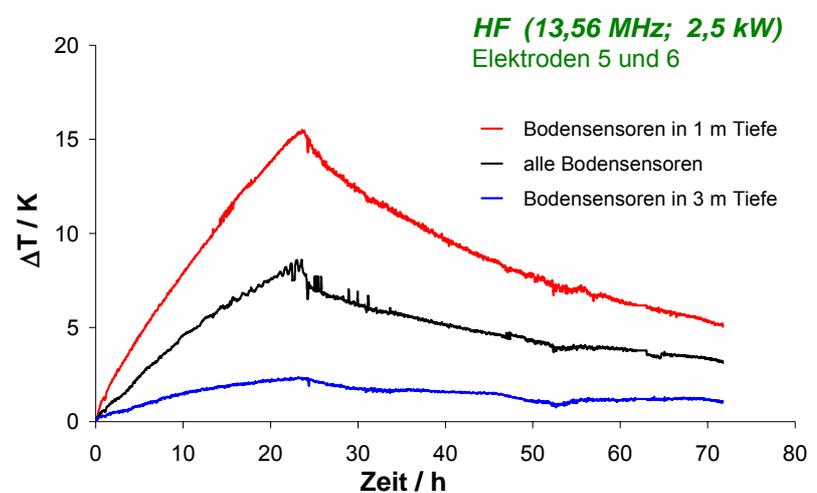


Abb. 108 Bodenerwärmung zwischen den Tanks im Bereich der Absaugbrunnen 5 und 6 mittels HF-Energie (Frequenz 13,56 MHz, weitere experimentelle Parameter siehe Legende)

legte die Option nahe, beide Heizverfahren zu kombinieren, um die Temperaturunterschiede zwischen gesättigter und ungesättigter Bodenzone zu eliminieren.

Dies besitzt für die Sanierungspraxis eine entscheidende Bedeutung, da kalte Bodenbereiche als Transportbarrieren wirken und den Schadstofftransport aus dem Boden, z.B. im Rahmen einer thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung, entscheidend behindern können. In mehreren Versuchen wurde deshalb der Boden sequenziell mit den beiden elektrischen Heizmethoden (mit 50 Hz bzw. 13,56 MHz Arbeitsfrequenz) erwärmt, so dass die erreichten Endtemperaturen in allen Bodenbereichen nahezu übereinstimmten.

Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 109 dargestellt. Die angegebenen Kurven stellen die zeitlichen Verläufe der Mittelwerte für die einzelnen Messebenen dar. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung der Temperaturen im gesamten Bodenbereich am Ende der Radiowellen-Erwärmung mit einer Frequenz von 13,56 MHz nach etwa 30 h sowie während der gesamten Abkühlphase.

Für die Erwärmung wurden beide Spannungsquellen (Trennstelltransformator und 5-kW-HF-Generator) nacheinander an dasselbe Elektrodensystem (Elektroden 5 und 6 als „heiße“ Elektroden sowie Tanks als „kalte“ Elektroden) angeschlossen. Diese Vorgehensweise entspricht der in der Literatur¹¹² beschriebenen für die Erwärmung von anfangs feuchten Böden bis zu Temperaturen oberhalb von 100°C.

In einer weiteren Variante wurden die beiden HF-Generatoren mit unterschiedlichen Arbeitsfrequenzen kombiniert. Beide Spannungsquellen wurden ebenfalls nacheinander an dasselbe Elek-

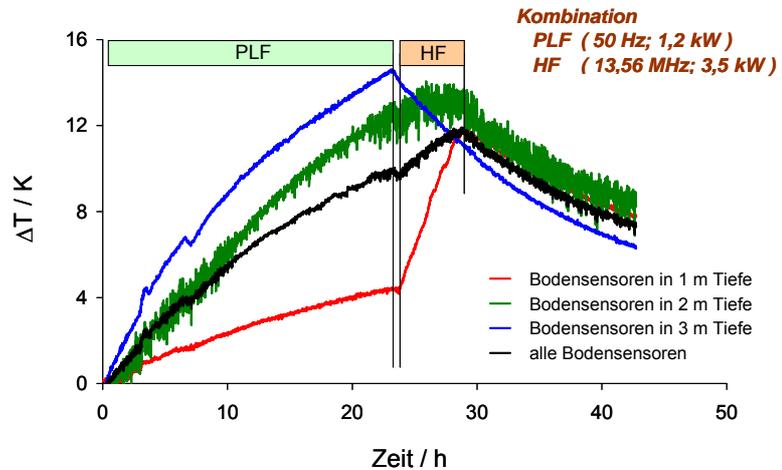


Abb. 109 Sequenzielle PLF- (50 Hz, 1,2 kW) und HF-Erwärmung (13,56 MHz, 3,5 kW) in verschiedenen Tiefen eines Bodenvolumens mit gesättigter und ungesättigter Zone

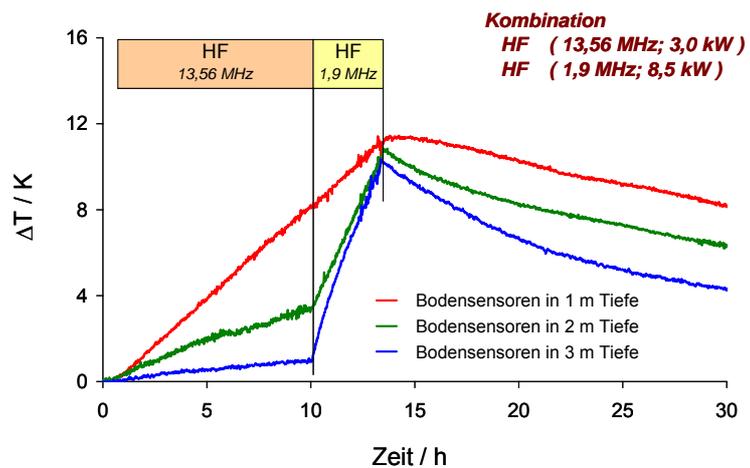


Abb. 110 Sequenzielle HF-Erwärmung mit unterschiedlichen Frequenzen (13,56 MHz, 3,0 kW und 1,9 MHz, 8,5 kW) in verschiedenen Tiefen eines Bodenvolumens mit gesättigter und ungesättigter Zone

trodensystem angeschlossen. Es wurde wiederum erreicht, dass die Endtemperaturen in der gesättigten und der ungesättigten Bodenzone näherungsweise übereinstimmten, obwohl die Anwendung der einzelnen Generatoren, wie bereits bekannt, zu einer bevorzugten Erwärmung im oberen (13,56 MHz) bzw. unteren (1,9 MHz) Bodenbereich führte (Abb. 110).

9.2.1.4. Gleichzeitiger Energieeintrag unter Nutzung mehrerer Frequenzen (Frequenzkopplung)

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene sequenzielle Anwendung mehrerer Frequenzen führte zwar zu einer annähernd gleichen Endtemperatur für die gesättigte und ungesättigte Bodenzone, verhinderte jedoch prinzipiell nicht die Ausbildung von Transportbarrieren und zwischenzeitlich starken Temperaturgradienten im Bodenbett. Somit ist diese Methode für die Unterstützung von auf Thermodesorption beruhenden Bodenreinigungsverfahren kaum geeignet. Biologische Verfahren können wegen der großen auftretenden Temperaturunterschiede ebenfalls nicht effektiv unterstützt werden.

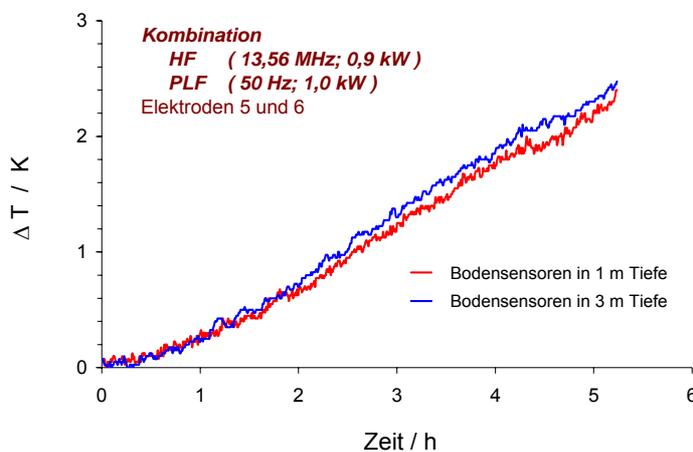


Abb. 111 Simultane PLF- (50 Hz, 1,2 kW) und HF-Erwärmung (13,56 MHz, 3,5 kW) in verschiedenen Tiefen eines Bodenvolumens mit gesättigter und ungesättigter Zone (Frequenzkopplung gemäß Ref. 184)

Umgekehrt können ein NF-Filter oder ein so genanntes $\lambda/4$ -Kabel eingesetzt werden, um die HF-Spannung am NF-Transformator deutlich herabzusetzen. In Abb. 111 ist ein erfolgreicher Test des innovativen Verfahrens zur Parallelanwendung mehrerer Frequenzen am Standort Zschortauer Straße in Leipzig dargestellt. Die Temperaturunterschiede zwischen der gesättigten und der ungesättigten Bodenzone verschwanden nahezu vollständig.

Eine Kopplung kann analog auch mit einer Gleichspannungsquelle im Rahmen elektrokinetischer Verfahren erfolgen, wodurch eine thermische Unterstützung derartiger Verfahren realisierbar ist.

Um diese Probleme zu umgehen, wurde ein Verfahren entwickelt, das die simultane Anwendung von elektrischen bzw. elektromagnetischen Feldern unterschiedlicher Frequenz beinhaltet und eine homogene Erwärmung von Bodenschichten mit sehr unterschiedlichen Wassergehalten ermöglicht. Verfahrenstechnisch günstig ist die Einstrahlung beider Felder über ein und dasselbe Elektroden-system, die unter Nutzung spezieller Filtertechniken zur Entkopplung beider Spannungsquellen realisiert werden konnte.

Beispielsweise sind die HF-Kondensatoren der Matchbox geeignet, die niederfrequente Spannung vom HF-Generator abzuschirmen.

9.2.2. Langzeitversuch am Standort Leipzig unter Einbeziehung des gesamten Elektrodenfeldes

9.2.2.1. Grundsätzlicher Versuchsablauf

Nach Abschluss der Vorversuche wurden am Versuchsstandort Zschortauer Straße in Leipzig (F4) zwei Langzeitversuche durchgeführt, in denen die Kombination von HF-Bodenerwärmung und konventioneller Bodenluftabsaugung ausführlich getestet wurde. Gegenstand dieser Untersuchungen war vor allem, die Funktionsfähigkeit des Gesamtsystems (mit dem 2-MHz-Generator IG 50) nachzuweisen sowie verschiedene Parametereinstellungen und Verfahrensvarianten zu erproben.

Im ersten Dauerversuch, der über einen Zeitraum von 15 Tagen durchgeführt wurde, erfolgte eine Radiowellen-Erwärmung des gesamten HF-Versuchsfeldes unter Einbeziehung der sechs darin befindlichen Stabelektroden/Absaugbrunnen sowie der beiden benachbarten Tanks (siehe Abb. 22 in Abschnitt 5.6.3.). Der Versuch wurde mehrmals für Veränderungen am System (Sicherheitskreis, HF-Filter) kurzzeitig unterbrochen, wodurch die tatsächliche HF-Leistungseinstrahlung nur 321 h, entsprechend ca. 13 d, betrug. Auf Grund der Impedanzwerte des zu erwärmenden Bodenvolumens (der Gesamtwiderstand bestimmte den Stromfluss und damit die abgegebene Leistung bei wählbarer HF-Spannung) betrug die HF-Leistung maximal 11 kW und in der Regel etwa 6,5 kW.

Zur Temperaturmessung wurden 48 faseroptische Sensoren eingesetzt, die in unterschiedlichen Tiefen im Boden sowie in einigen Elektroden angeordnet waren. Darüber hinaus wurde die Temperatur an einigen kritischen Stellen des HF-Systems (HF-Kabel in der Nähe des HF-Transformators, parallelgeschaltete Kondensatoren, Inneres der als „kalte“ Elektroden wirkenden Tanks) mit Hilfe des HF-Leitsystems kontinuierlich überwacht. Im Boden wurden im Laufe des Versuches Temperaturen bis 70°C erreicht, wobei das Absaugregime einen wesentlichen Einfluss auf die Temperaturverteilung hatte. Das Versuchsfeld war zur thermischen Isolierung mit Rindenmulch abgedeckt.

Der Wasserstand betrug während des Versuches ca. 2,38 m unter Grundstücksoberkante.

Zur Bestimmung der Effizienz des Energieeintrages in das zu erwärmende Volumen musste ein Bilanzraum festgelegt werden, der bezüglich der installierten Einrichtungen im Versuchsfeld in den Abb. A28 und A29 im Anhang dargestellt ist. Es liegt auf der Hand, dass die Definition des entsprechenden Volumens bis zu einem gewissen Grade willkürlich sein muss und dass damit die bestimmten Wirkungsgrade nur als Anhaltspunkt dienen können.

9.2.2.2. Temperaturverläufe

Die Temperaturmessung erfolgte mit Nortech- und FoTemp-Sensoren an den in Abb. A28 im Anhang angegebenen und mit „B“ bezeichneten Stellen. Die Schwankungen in den Temperaturverläufen, die besonders in den Elektroden auftraten, sind teilweise auf ein kurzzeitiges Ausschalten der HF-Leistung zum Zwecke von Installationsarbeiten und zur Durchführung von Messungen zurückzuführen.

Abb. 112 zeigt die Aufheiz- und Abkühlkurven als Mittelwert der Sensoren, die in den unterschiedlichen Tiefen angeordnet waren. Die in den Elektroden positionierten Sensoren wurden in die Mittelwertbildung nicht einbezogen.

Wie bereits in den Vorversuchen unter Verwendung des Generators mit einer Arbeitsfrequenz von ca. 2 MHz festgestellt, ergab sich eine wesentlich stärkere Erwärmung in den tieferen und feuchteren Bodenschichten. Für die Tiefe von 3 m beruht dieser Effekt auf der Wassersättigung,

während sich die verstärkte Erwärmung in der Ebene in einer Tiefe von 2 m aus der Anordnung der Tanks relativ zu den Elektroden erklärt (vgl. Abb. A29 im Anhang).

In diesem Bereich lagen die geringste Entfernung zwischen den „heißen“ Stabelektroden und den Tanks als „kalten“ Elektroden und somit die höchste elektrische Feldstärke vor.

Der Temperaturverlauf nach dem temporären Abschalten der Bodenluftabsaugung (BLA) nach ca. 235 h, nämlich ein deutlicher Anstieg der Temperatur in 1 m Tiefe (siehe Abb. 112), zeigt jedoch auch, dass ein erheblicher Teil der eingebrachten Wärmeenergie über die abgesaugte Bodenluft dem Boden wieder entzogen wurde.

Diese Tatsache wird nochmals in Abb. 113 für einige Elektrodenmesspunkte in 1 m Tiefe verdeutlicht. Der erhöhte Temperaturanstieg nach dem Abschalten der BLA war am stärksten an den Elektroden E1 und E6 ausgeprägt, was bedeutet, dass über diese beiden Elektroden offensichtlich ein großer Teil der Bodenluft abgesaugt wurde. In den Elektroden E3, E5 und E6 wurden in 3 m Tiefe Temperaturen von 80°C und mehr erreicht (Abb. 113).

Nur im Brunnen E1 blieb die Maximaltemperatur auf ca. 60°C begrenzt.

Die Temperaturprofile zwischen den Tanks sind für die verschiedenen Ebenen (in 1 m, 2 m und 3 m Tiefe) und verschiedene Zeitpunkte während der HF-Erwärmung in den Abb. A30 bis A32 im Anhang dargestellt.

Die Temperaturen im Boden erreichten, besonders im Bereich der gesättigten Zone, Werte bis zu 75°C, wobei sich die Bereiche der Temperaturmaxima im Versuchsfeld für die unteren beiden Ebenen von der oberen Ebene unterschieden.

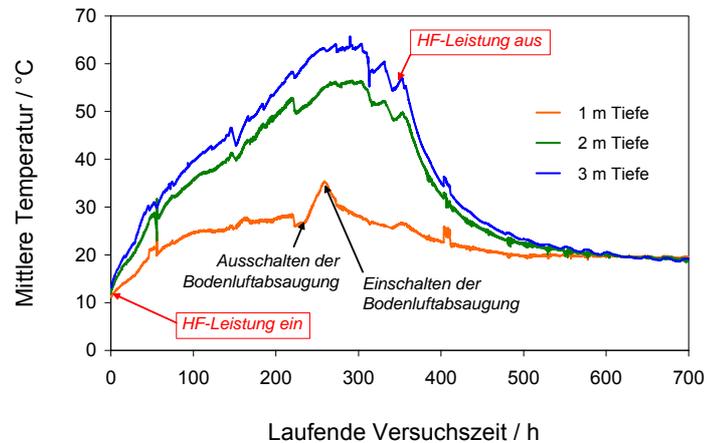


Abb. 112 Temperaturverläufe als Mittelwerte für einzelne horizontale Ebenen im Versuchsfeld während des ersten Langzeitversuches am Standort F4 in Leipzig (Messwerte ohne Einbeziehung der Elektroden)

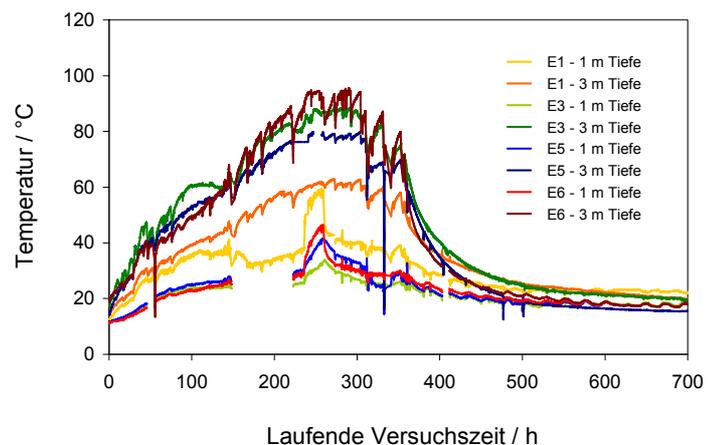


Abb. 113 Temperaturverläufe in ausgewählten „heißen“ Elektroden/Absaugbrunnen (zwei Tiefen) während des ersten Langzeitversuches am Standort F4 in Leipzig

Dies ist wahrscheinlich auf eine Beeinflussung durch die Bodenluftströme im oberflächennahen Bodenvolumen zurückzuführen.

Betrachtet man nochmals den Temperaturverlauf einiger Sensoren in 1 m Tiefe genauer (Abb. A33 im Anhang), so ergab sich die stärkste Zunahme der Aufheizraten an den Messpunkten B11 und B17. Andererseits fielen nach erneuter Inbetriebnahme der BLA die Temperaturen an diesen Messstellen sogar, obwohl nach wie vor HF-Energie eingestrahlt wurde. Dies deutet ebenfalls auf eine verstärkte Durchströmung in diesem Bereich hin. Die zwischenzeitliche Abkühlung nach Einschalten der BLA unter Radiowellen-Erwärmung ist durch Wärmeaustauschprozesse mit umliegenden Bodenbereichen zu erklären. Im Gegensatz dazu traten die schwächsten Effekte im Bereich der Sensoren B1 und B2 auf. Nach den vorliegenden technischen Zeichnungen der Tankanlage befand sich eine Betonwand am oberen Ende der Tanks, die die Tanks von der versiegelten Fläche vor dem Tanklager abspernte. Man kann deshalb davon ausgehen, dass der unmittelbar angrenzende Bereich kaum von der BLA erfasst wurde.

9.2.2.3. Schadstoffaustrag über die abgesaugte Bodenluft in der Aufheizphase

Die Bestimmung der Schadstoffkonzentrationen in der Bodenluft erfolgte mittels einer Gasmaus-Probenahme im Bypass, wobei eine Vorspülung mit dem zehnfachen Volumen durchgeführt wurde. Die KW-Konzentrationen wurden anschließend durch GC-MS-Analyse bestimmt (Verwendung externer Standards, vgl. Abschnitt 4.2.3.). Das Schadstoffspektrum entsprach erwartungsgemäß der im Boden und im Schichtenwasser vorliegenden Zusammensetzung mit Ethylbenzen und Xylenen als Hauptkontaminanten. Schätzt man auf der Basis der Konzentrationen in der Wasserphase, der Henry-Koeffizienten der Verbindungen und der Ausgangstemperatur die zu erwartenden Gehalte in der Gasphase ab, so erhält man weitaus höhere Konzentrationen als die tatsächlich gemessenen. Dies deutet darauf hin, dass zwischen den einzelnen Phasen (Gas und Wasser) im Boden keine Gleichgewichtseinstellung erfolgt war. Ergänzend erfolgten Gasprobenahmen im Bypass über die Adsorption an Aktivkohleröhrchen (vgl. Abschnitt 4.2.3.).

In Abb. 114 werden zusammenfassend die Temperaturverläufe in verschiedenen Bodentiefen und die BTEX-Konzentrationswerte in der Bodenluft, die mittels Aktivkohle-Adsorberröhrchen bestimmt wurden, dargestellt. Die durch die HF-Energie verursachte Bodenerwärmung führte zu einer Zunahme der Schadstoffkonzentrationen um den Faktor 2 bis 2,5.

Das zwischenzeitliche Ausschalten der BLA führte neben einer Temperaturerhöhung in den oberen Bodenbereichen (Abb. 112 und A33 im Anhang) auch zu einer nochmaligen Zunahme des KW-Gehalts in der abgesaugten Luft um den Faktor 2 bis 3 bei nahezu unverändertem Volumenstrom (Abb. 114). Dies deutet darauf hin, dass vorwiegend die in den oberen Bodenschichten desorbierten Kontaminanten von der Bodenluft abtransportiert wurden. Diese Hypothese soll im Folgenden durch eine detaillierte Analyse der Aktivierungsenergien für die Desorption (bestimmt auf der Basis aller Konzentrationsmesswerte in Abhängigkeit von der Temperatur während der Aufheizphase für alle Bodenschichten) genauer untersucht werden.

In Abb. 115 sind die Arrhenius-Diagramme für die einzelnen Kontaminanten dargestellt, wobei jeweils die Werte für eine Messebene (Tiefe) als aktuelle Temperatur angenommen wurden.

Über die Anstiege der drei Kurven wurden drei „Aktivierungsenergien“ bestimmt.

Diesen Werten liegt die vereinfachende Annahme zugrunde, dass jeweils die Temperatur in einer Bodenschicht (1, 2 oder 3 m Tiefe) für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen adsorbierter Phase und Bodenluft und somit für den Messwert, der im Gasstrom bestimmt wurde, maßgebend war.

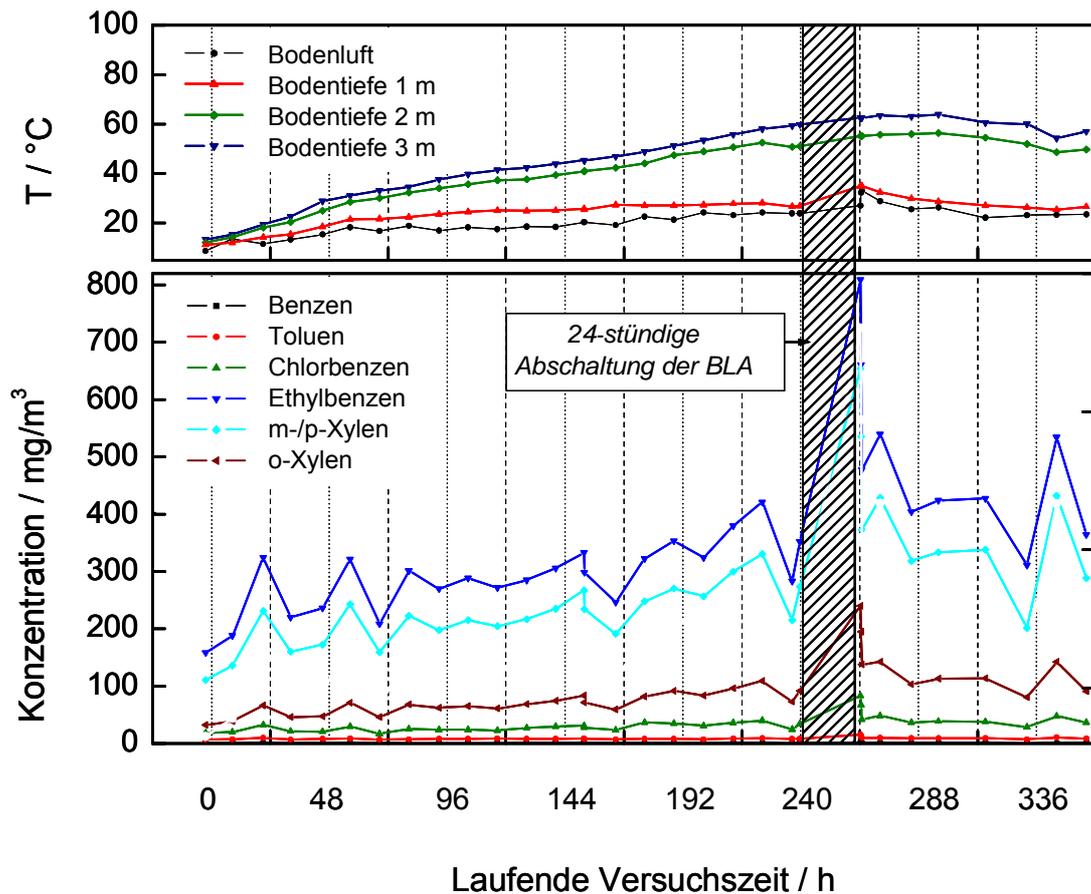


Abb. 114 Temperaturverläufe in unterschiedlichen Schichten und BTEX-Konzentrationen in der Bodenluft während der HF-Erwärmung (erster Dauerversuch)

Die so bestimmten (scheinbaren) Desorptionsenthalpien konnten nun mit plausiblen Werten wie der Verdampfungsenthalpie verglichen werden (siehe Tab. 2).

Goss und Schwarzenbach wiesen für eine Vielzahl von flüchtigen und halbflüchtigen Verbindungen nach, dass die Sorptionsenthalpie an Quarzsand mit der Verdampfungsenthalpie korreliert²⁴⁵⁻²⁴⁷. Der auf dieser Basis ermittelte Wert ist ebenfalls als Vergleichswert in Tab. 2 angegeben.

Es ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den ermittelten Aktivierungsenergien und den tabellierten Werten, wenn man die in 1 m Tiefe gemessenen Temperaturen zugrunde legt. Dies bestätigt nochmals eindeutig die Vermutung einer bevorzugten Absaugung der Bodenluft aus dem Bereich bis 1 m Tiefe, da offenbar die Temperatur der oberen Bodenschicht für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen sorbierter und Gasphase maßgebend war. Dieser Befund sowie eine sehr inhomogene Verteilung der Kontaminanten im Untergrund, die zu sehr unterschiedlichen KW-Konzentrationen für die einzelnen Absaugbrunnen/Elektroden (ca. 90 % über die Elektroden E1 und E2) führte, wurden durch on-line-FID-Messungen verifiziert³⁴.

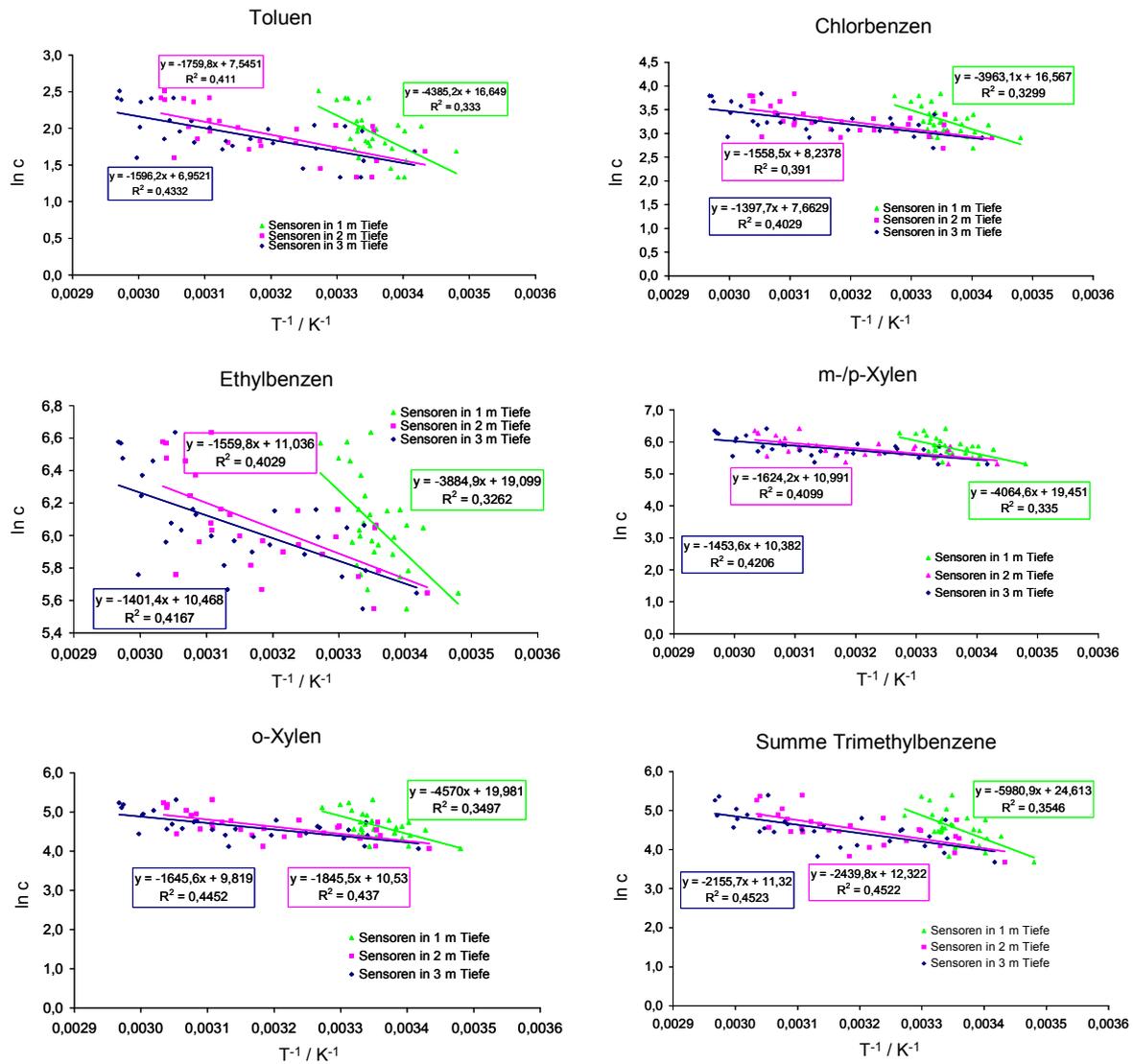


Abb. 115 Arrhenius-Plots der BTEX-Konzentrationen in der abgesaugten Bodenluft (als relevante Temperaturen wurden jeweils die mittleren Temperaturen in den einzelnen Bodenschichten angenommen; Konzentrationswerte c in ppmv)

Tab. 2 Vergleich der beim Langzeitversuch ermittelten scheinbaren Aktivierungsenergien für die Desorption ausgewählter Schadstoffe in die Bodenluft mit den entsprechenden Verdampfungsenthalpien²⁴⁸ und den ermittelten Werten entsprechend dem Modell von Goss et al.²⁴⁵⁻²⁴⁷

	Toluene	Chlorbenzen	Ethylbenzen	o-Xylen	m/p-Xylen
	ΔH_{Des} kJ/mol				
3 m Tiefe	13,3	11,6	11,7	12,2	17,9
2 m Tiefe	14,6	13,0	13,0	13,5	20,3
1 m Tiefe	36,5	33,0	32,3	33,8	49,7
Verd.-enth.	38,0	41,0	42,2	43,4	42,6
-Des.-enth.	33,4	36,4	37,6	38,8	38,0

9.2.2.4. Energetische Bilanzierung des Langzeitversuches

9.2.2.4.1. Primärseitiger Wirkungsgrad

Quantifiziert man den primärseitigen Energieverbrauch über die gemessenen mittleren Leistungen (Abb. 116), so stellt der HF-Generator mit durchschnittlich 13,7 kW erwartungsgemäß den mit Abstand größten Verbraucher dar. Bezieht man die für den Generator erfassten Werte auf die effektive HF-Betriebszeit (Berücksichtigung von Unterbrechungen bei der HF-Bodenerwärmung), so erhöht sich die mittlere Generatorleistung auf 15,7 kW bei einer mittleren abgegebenen HF-Leistung von 6,4 kW. Der Umlaufkühler für den Generator und den HF-Transformator (Schwingkreis) war mit knapp 3,5 kW der zweitgrößte Verbraucher.

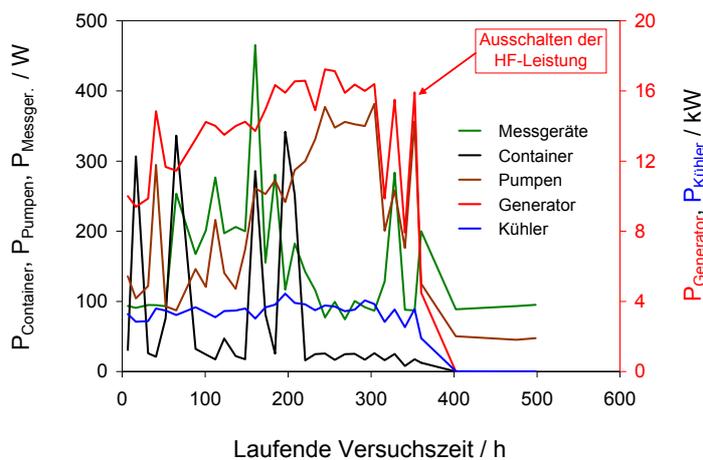


Abb. 116 Primärseitige Leistungsaufnahme verschiedener Gerätegruppen am Versuchsstandort F4 (HF-Generator, Umlaufkühler für Generator und Schwingkreis, Container mit Rechentechnik und Beleuchtung, Pumpen der BLA-Anlage und Messgeräte)

Zwar wurden die Leistungen für die Pumpen der BLA und die Verbräuche im Messcontainer (Computer usw.) nicht direkt erfasst, sie konnten jedoch durch temporäre Messungen näherungsweise zu 4 kW bzw. 1 kW bestimmt werden. Die gesamte mittlere Primärleistung des Systems betrug somit ca. 22 kW. Dieser Wert stimmte recht gut mit dem am Gesamtzähler gemessenen überein. Die Leistungssprünge für den Container und die Messgeräte (vor allem im Versuchszelt) waren vermutlich auf das Einschalten von weiteren Verbrauchern wie Halogenstrahlern zurückzuführen.

Der mittlere primärseitige Wirkungsgrad wurde insgesamt zu etwa 0,35 bestimmt³⁴.

9.2.2.4.2. Sekundärseitiger Wirkungsgrad

Eine Bilanzierung des sekundärseitigen Wirkungsgrades, also der Effizienz der Umwandlung von HF-Energie in Wärme, erforderte im konkreten Fall am Standort F4 die Einbeziehung der Erwärmung von Bodenluft, Wasser und Boden.

Die Abschätzung für die Erwärmung der **Bodenluft** beruht auf der Annahme einer mittleren Eintrittstemperatur der Bodenluft in das betrachtete Bodenvolumen. Diese wird durch lineare Fortsetzung der gemessenen Temperaturen vor Beginn der HF-Einstrahlung, wie in Abb. 117 veranschaulicht, berechnet. Die Messeinrichtungen für Volumenstrom, Druck und Bodenlufttemperatur, die in Ref. 34 genauer beschrieben sind, befanden sich in der Absaugleitung außerhalb des Versuchsfeldes.

Die der Erwärmung der Bodenluft während des Versuches entsprechende Gesamtwärmemenge lässt sich durch schrittweises Integrieren aus den gemessenen Differenzen zwischen Eintritts-

und Austrittstemperaturen des Luftstromes, dem abgesaugten Luftvolumen und dem Druck berechnen³⁴. Die der Erwärmung der Luft äquivalente Leistung beträgt als Mittelwert über den Versuch etwa 416 W.

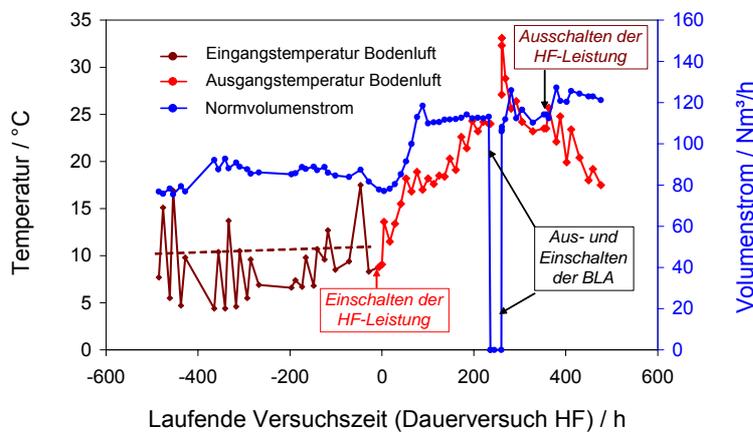


Abb. 117 Temperaturen der Bodenluft vor Beginn des HF-Versuches (entsprechend der Eintrittstemperatur während des Versuches) und nach dem Austritt aus dem Bodenbett während des Versuches sowie gemessene Normvolumenströme der Bodenluftabsaugung

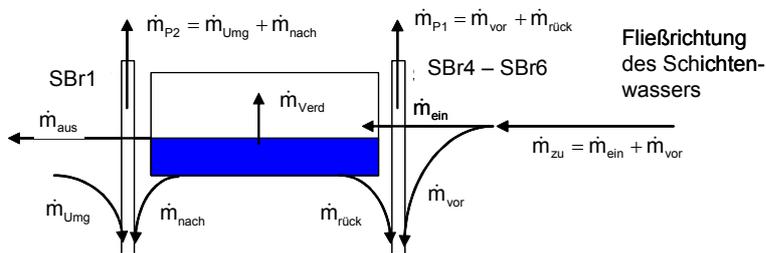


Abb. 118 Schematische Darstellung der Massenflüsse des Wassers im Versuchsfeld

Es werden zur Vereinfachung die folgenden Randbedingungen angenommen:

1. Der Wasserstand im Versuchsfeld war konstant:

$$\dot{m}_{\text{ein}} = \dot{m}_{\text{rück}} + \dot{m}_{\text{nach}} + \dot{m}_{\text{aus}} \quad (46).$$

2. Die Volumenströme durch die einzelnen Pumpen ergeben sich aus den Mittelwerten der bestimmten Abpumpraten:

$$\dot{V}_1 = \dot{V}_{\text{SBr4}} + \dot{V}_{\text{SBr5}} + \dot{V}_{\text{SBr6}} = 4,9 \text{ l/h} + 20,1 \text{ l/h} + 114,6 \text{ l/h} \approx 140 \text{ l/h} \quad (47),$$

$$\dot{V}_2 = \dot{V}_{\text{SBr1}} = 1 \text{ l/h} \quad (48).$$

3. Es erfolgt kein Abfluss von Schichtenwasser aus dem Becken, der nicht von der Pumpe am Brunnen SBr 1 aufgefangen wurde (vgl. Abb. A34 im Anhang).

$$\dot{m}_{\text{aus}} = 0 \quad (49)$$

Eine Abschätzung der Wärmeverluste auf Grund des Abpumpens von *erwärmtem Schichtenwasser* (nach dem Bilanzraum) bzw. dessen Abfluss aus dem Auffangbecken ist mit einigen Unsicherheiten behaftet. So ist zum Beispiel nicht bekannt, welche Mengen (Massenströme \dot{m}) durch den Bilanzraum hindurch flossen. Als einzige Randbedingung kann davon ausgegangen werden, dass die dem Bilanzraum zufließende Menge an Schichtenwasser der abfließenden entsprechen muss, da der Wasserstand im Auffangbecken während des Versuchs konstant blieb und die im Versuchsfeld befindliche Pumpe an der Elektrode E12 zu Beginn des Versuchs abgeschaltet wurde.

In Abb. 118 sind die auftretenden Massenströme schematisch dargestellt. Die Anordnung der Absaugbrunnen SBr relativ zum Versuchsfeld ist der Abb. 24 in Abschnitt 5.6.3. zu entnehmen.

$$\dot{m}_{\text{ein}} = \dot{m}_{\text{rück}} + \dot{m}_{\text{nach}} \quad (50).$$

4. Es erfolgte kein Abpumpen von Schichtenwasser aus der Umgebung von SBr 1:

$$\dot{m}_{\text{Umg}} = 0 \quad (51).$$

5. Die Verdampfung von Schichtenwasser kann vernachlässigt werden:

$$\dot{m}_{\text{Verd}} = 0 \quad (52).$$

Für die weiteren Berechnungen der der Wassererwärmung äquivalenten Leistung werden zwei unterschiedliche Varianten betrachtet.

In *Variante 1* wird angenommen, dass das das Auffangbecken verlassende erwärmte Wasser vollständig von der Pumpe in SBr 1 abgepumpt wurde. Daraus folgen die beiden Bedingungen:

$$\dot{m}_{\text{ein}} = \dot{m}_{\text{nach}} \quad \text{und} \quad \dot{m}_{\text{rück}} = 0 \quad (53).$$

Die Wärmeverluste werden nach der allgemeinen Gleichung

$$\sum Q_i = \rho \cdot V \cdot c_p \cdot \sum \Delta T_i = \rho \cdot c_p \cdot \dot{V} \cdot \Delta t_i \cdot \sum \Delta T_i \quad (54)$$

berechnet, wobei die Dichte und spezifische Wärme von Wasser (1 kg/l bzw. 4,19 kJ kg⁻¹ K⁻¹) in die Berechnung eingehen. V entspricht dem abgepumpten Wasservolumen. Es wird die HF-Erwärmung in 3 m Tiefe ausgewertet, da dort mit größter Wahrscheinlichkeit der relevante Volumenstrom des Wassers auftrat. Demzufolge bezieht sich auch die Temperaturerhöhung um ΔT_i im Zeitintervall Δt_i auf die entsprechenden Temperaturen in der Messebene in einer Tiefe von 3 m. Es wird weiterhin davon ausgegangen, dass während der betrachteten Zeit der Erwärmung die pro Zeiteinheit abgepumpte Wassermenge konstant blieb. Der Volumenstrom der Pumpe bei SBr 1 betrug demzufolge 1 l/h. Nach Integration über die gesamte Betriebszeit des HF-Generators erhält man bei dieser Variante eine vernachlässigbare thermische Verlustleistung von ca. 45 W.

In *Variante 2* wird angenommen, dass die Pumpen in den Brunnen SBr 4 bis SBr 6 erwärmtes Wasser aus dem Versuchsfeld abpumpten. In Abhängigkeit vom Rückvermischungsverhältnis

$$R = \dot{m}_{\text{rück}} / \dot{m}_{\text{zu}} \quad (55)$$

kann eine Bilanz für zwei Extremfälle aufgestellt werden:

1. Das gesamte abgepumpte Wasser über SBr 4 bis SBr 6 stammte aus dem Versuchsbecken und wurde somit auf die in der entsprechenden Bodenzone vorherrschende Temperatur erwärmt. In diesem Fall erhält man eine sehr hohe Verlustleistung von ca. 6,2 kW.
2. Die Pumpen SBr 4 bis SBr 6 pumpten das gesamte ankommende Schichtenwasser ab, so dass kein signifikanter Einfluss in das Versuchsbecken erfolgte. Das erwärmte Wasser bliebe vollständig im System und würde somit nicht als Verlustfaktor in die Energiebilanz eingehen.

Die beiden Extremfälle lagen sicherlich in der Praxis so nicht vor. Es ist schwierig, eine plausible Annahme hinsichtlich der unterirdischen Wasserflüsse zu treffen, da hierzu nur wenige relevante Messgrößen vorliegen. Auffällig ist der große Unterschied in den abgepumpten Wassermengen für die Brunnen SBr 1 bzw. SBr 4 bis SBr 6, der in jedem Fall dazu führte, dass der Volumenstrom, der das Becken in Richtung SBr 1 verlässt, in die Bilanzierung praktisch nicht eingeht.

Für die Bestimmung der in den **Boden** eingebrachten und in Wärme umgewandelten HF-Leistung wurde der Bilanzraum in zwei horizontale Schichten geteilt, wobei eine Schicht wassergesättigt und die andere, höher liegende, ungesättigt war. Das Gesamtvolumen im Bilanzraum (vgl. Abb. A28 und A29 im Anhang) betrug ca. 25,2 m³. Der gemessene Wasserstand (2,38 m unter Grundstücksoberkante) markierte die Trennlinie zwischen gesättigter und ungesättigter Zone.

Für den feuchten, nicht mit Wasser gesättigten Boden (Volumenanteil ca. 13,6 m³) wurden gravimetrische Bodenfeuchten zwischen 3 und 6 % (im Mittel ca. 4 %) gemessen. Die experimentell bestimmte Bodendichte betrug 1,78 g/cm³, die spezifische Wärmekapazität des trockenen Bodens wurde mit 0,85 kJ kg⁻¹ K⁻¹ angenommen. Die anfängliche (adiabatische, d.h. auf Grund einer geringen Temperaturdifferenz praktisch noch nicht durch Wärmeverluste beeinflusste) Aufheizrate wurde entsprechend Abb. 119 zu 0,17 K/h ermittelt. Unter Verwendung der angegebenen Größen wurde eine in den Boden eingebrachte thermische Leistung von 1,1 kW ermittelt.

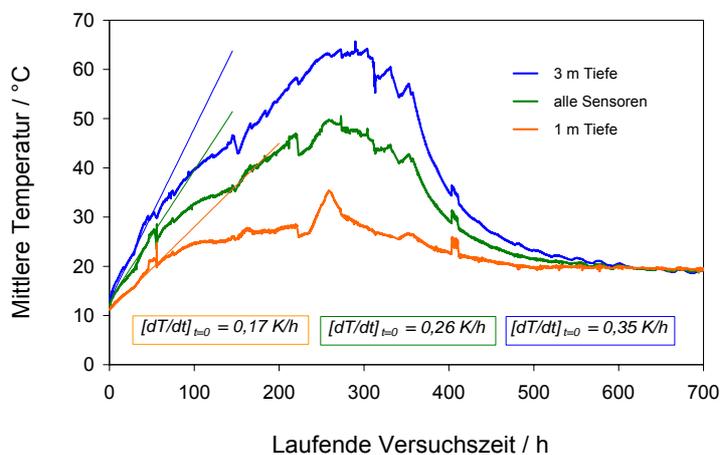


Abb. 119 Ermittlung der mittleren Aufheizraten in der Anfangsphase des Dauerversuches (adiabatische Bedingungen ohne Wärmeabfluss in die Umgebung) für die obere und untere Messebene sowie als Mittelwert über alle Messpunkte im Boden

Eine analoge Vorgehensweise für den Boden in der ungesättigten Zone (Gesamtvolumen 11,6 m³; Porosität des Bodens 0,32; Wasserhaltekapazität 14,8 Ma.-%, experimentell bestimmte Feuchten zwischen 14 und 16 Ma.-%) lieferte unter Verwendung der ermittelten mittleren Aufheizrate von 0,35 K/h eine thermische Leistung von ungefähr 4,3 kW.

Die thermische Gesamtleistung in der ersten adiabatischen Versuchsphase betrug folglich etwa 5,4 kW. Bei der zugrunde liegenden Betrachtung blieb eine wahrscheinlich auftretende Erwärmung der Tanks unberücksichtigt.

Außerdem war die Festlegung der Grenzen des Bilanzraumes nicht genau möglich, und es sind zusätzliche Wärmeflüsse aus dem Bilanzraum heraus wahrscheinlich. Die Summe der Leistungen, die sich in der Erwärmung von Boden und Bodenluft widerspiegeln, beträgt ca. 5,8 kW, was zu einem sekundärseitigen Wirkungsgrad von 0,87 führt. Dabei blieb die Wassererwärmung gänzlich unberücksichtigt, die Energieeffizienz ist also möglicherweise noch deutlich höher.

Unter Einbeziehung des primärseitigen Wirkungsgrades von 0,35 ergibt sich ein Gesamtwirkungsgrad von etwa 0,3. Es wird deutlich, dass die Methode der Radiowellen-Bodenerwärmung zwar mit den Umwandlungsverlusten von elektrischer Netzenergie in HF-Energie belastet ist, die gewünschte Umwandlung in Wärme jedoch sehr effektiv erfolgt.

9.2.3. Wesentliche Ergebnisse des zweiten Langzeitversuches unter Einbeziehung nur zweier Elektroden/Absaugbrunnen

Im Rahmen eines weiteren Langzeitversuches (Dauer ca. 1 Woche) wurde der am stärksten kontaminierte Bodenbereich um die Elektroden 1 und 2 erneut mittels Radiowellen erwärmt. Dabei wurden Endtemperaturen von 100°C erreicht. Auf diesem Niveau erfolgte aufgrund der Wasserverdampfung eine Stabilisierung des Temperaturwertes.

Auf eine Bilanzierung des sekundärseitigen Wirkungsgrades wurde bei diesem Versuch verzichtet, weil eine Reihe von Umbauten, Testmessungen und Änderungen der experimentellen Randbedingungen (Variation des Absaugregimes und der Absaugraten, An- und Abschalten der HF-Leistung beim Einbau von Packern) einen sehr diskontinuierlichen Versuchsablauf mit sich brachten.

Durch den Einsatz von flexiblen Absperreinrichtungen für die Rohrelektroden, so genannten Packern, wurde das Absaugregime im Boden durch die Auswahl des vertikalen Brunnenbereiches, in dem die Absaugung erfolgte, verändert. Eine derartige Modifikation beeinflusste sowohl den Volumenstrom als auch die Schadstoffkonzentration in der abgesaugten Bodenluft. Die Untersuchungen, die im Wesentlichen die bereits beschriebenen Resultate bestätigten, sind eingehend in Ref. 34 beschrieben.

Prinzipiell konnte der Massenstrom der Kontaminanten mittels thermisch aktivierter BLA durch den Einsatz der Packer kaum erhöht werden, da die Zunahme der Konzentration durch die Verringerung der Gasströme nahezu vollständig kompensiert wurde. Es zeigte sich somit, dass für die Optimierung des Schadstoffaustrages neben der Temperaturerhöhung auch die Realisierung einer vollständigen Durchströmung des Bodens, die bei der vorliegenden Tank-Geometrie nur bedingt zu bewerkstelligen war, grundsätzlich essentiell ist.

Um die Effizienz der Radiowellen-Erwärmung zur Steigerung des Schadstoffaustrages abschätzen zu können, wurden vor Beginn und nach dem Ende des 2. Langzeitversuches jeweils drei Bohrungen im Bereich der Elektroden E1 und E2 niedergebracht und aus drei Tiefen (1 m, 2 m und 3 m unter GOK) Bodenproben entnommen. Die Lage der Entnahmestellen im Versuchsfeld ist aus Abb. A35 im Anhang ersichtlich.

Die Ergebnisse der Bodenanalysen für die in unterschiedlichen Tiefen genommenen Proben (Probenahmepunkte: siehe Abb. A35 im Anhang) sind in Abb. 120 für die Ausgangsproben und in Abb. 121 für die Proben nach Versuchsende zusammengefasst. Es ist ein deutlicher Reinigungseffekt durch die thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung nachweisbar, wobei sich wegen der Wassersättigung der Bodenschicht bei etwa 3 m die Reinigungswirkung nicht in diesen Bereich erstreckte. Die oberen Bodenbereiche waren jedoch nach dem Versuch nahezu schadstofffrei, was die Effizienz der Methode unterstreicht. Für einen quantitativen Vergleich ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Verteilung der Schadstoffe im Bodenbett nicht völlig homogen war und die Anfangs- und Endanalysen nur an Proben benachbarter und nicht identischer Position durchgeführt werden konnten. Die Unterschiede in den Anteilen der Einzelsubstanzen im BTEX-Gemisch verdeutlichen noch einmal die Inhomogenität des Kontaminationsprofils, welche wahrscheinlich auf das Auftreten mehrerer unterschiedlicher Schadensfälle in der Vergangenheit zurückzuführen ist.

Wie ein Vergleich der Abb. A36 und A37 im Anhang zeigt, nahm die Bodenfeuchte durch die Bodenerwärmung gerade im oberen Bereich signifikant ab, ohne dass allerdings eine Austrocknung erfolgte. Hierfür waren einerseits die Aufheizzeit zu kurz und die Endtemperatur noch zu niedrig, andererseits muss ein relativ schnelles Nachströmen von Wasser in den Sanierungsbereich noch vor Abschluss der Probenahme in Betracht gezogen werden.

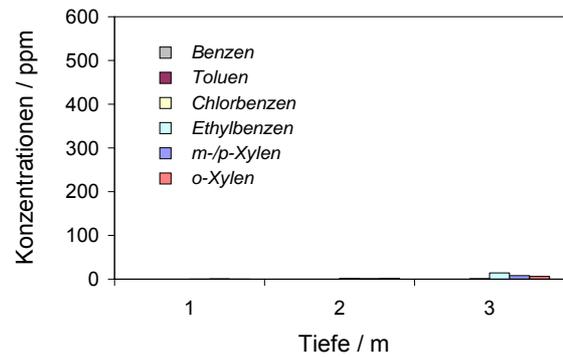
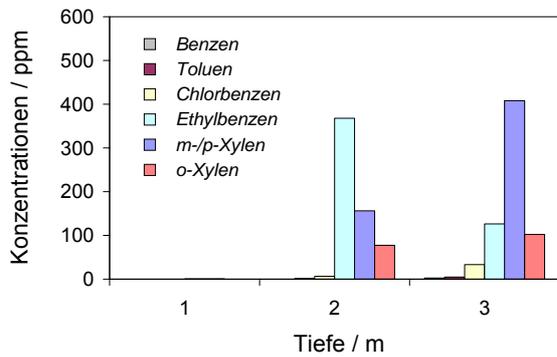
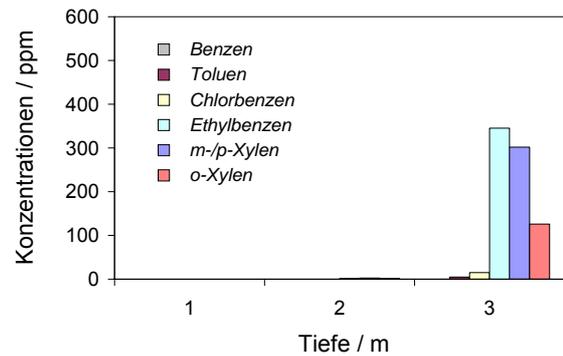
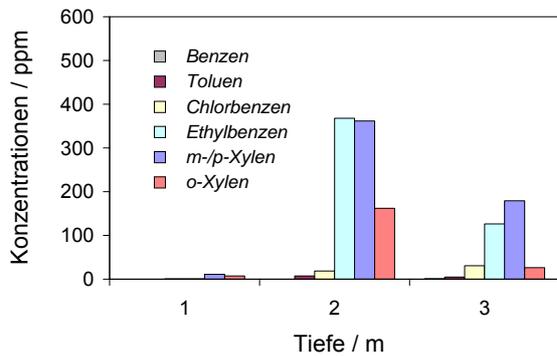
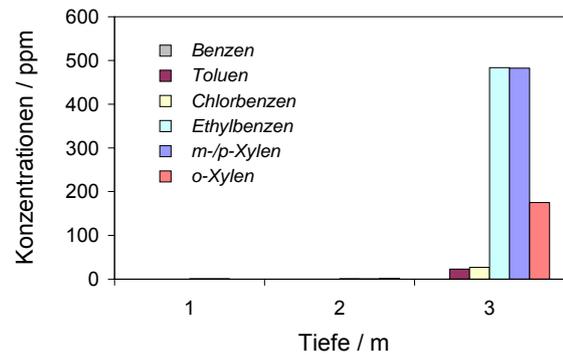
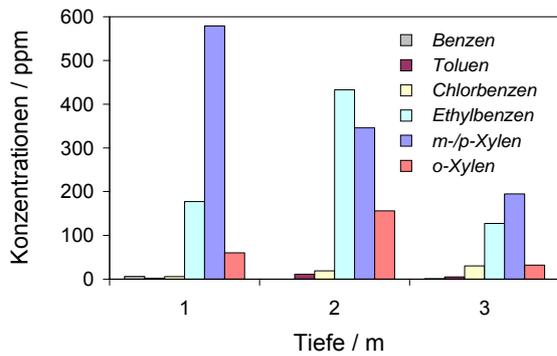


Abb. 120 Schadstoffgehalte für die unterschiedlichen Bodentiefen und die Probenahmebohrungen PV 1 (*oben*), PV 2 (*Mitte*) und PV 3 (*unten*) vor Versuchsbeginn

Abb. 121 Schadstoffgehalte für die unterschiedlichen Bodentiefen und die Probenahmebohrungen PN 1 (*oben*), PN 2 (*Mitte*) und PN 3 (*unten*) nach Abschluss des 2. Dauerversuches

9.2.4. Gesamtbeurteilung der Langzeitversuche zur thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung am Standort Leipzig

Die Langzeitversuche am Standort F4 in Leipzig zeigten, dass durch eine Erwärmung des Bodens mittels Radiowellen eine konventionelle Anlage zur Bodenluftabsaugung optimal ergänzt werden kann, um den Schadstoffaustrag effektiver zu gestalten.

Die Temperaturen konnten in einem großen Bodenbereich von einigen Kubikmetern durch den Eintrag von HF-Energie deutlich erhöht werden. Es konnten Endtemperaturen bis 100°C erreicht und eine Wasserverdampfung initiiert werden. Die Umwandlung der mit einem Wirkungsgrad von ca. 50 % (bzw. 35 % unter Berücksichtigung der Kühlverluste) aus elektrischer Primärenergie erzeugten HF-Energie in Wärme geschah sehr effizient mit einem Wirkungsgrad von etwa 90 %. Die Aufheizrate war durch die zur Verfügung stehende HF-Leistung unter Be-

rücksichtigung der dielektrischen Bodeneigenschaften (Strom-Spannungs-Verhältnis) limitiert. Die Einbindung der im Boden verbliebenen Tanks in das Elektrodensystem als „kalte“ Elektroden wurde erfolgreich getestet und erwies sich als verfahrenstechnisch sinnvolle Option für reale Schadensfälle im Tanklagerbereich.

Die Umsetzung der Temperaturerhöhung in einen schnelleren Schadstoffaustrag über die Bodenluft konnte nicht im erwarteten Umfang realisiert werden. Ursache hierfür sind die Strömungsverhältnisse der Bodenluft im zu behandelnden Volumen, insbesondere die bevorzugte Durchströmung der oberen Schichten. Durch den Einsatz von Packern in den Elektroden/Absaugbrunnen konnten diese Bedingungen etwas in die gewünschte Richtung beeinflusst werden, ohne dass allerdings bei deutlich geringeren Volumenströmen und höheren Konzentrationen ein wesentlich größerer Schadstofffluss aus dem Boden erfolgte.

Eine Analyse von Bodenproben vor und nach den Maßnahmen zur thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung zeigte einen deutlichen Reinigungseffekt in den oberen Bodenschichten (in 1 m und 2 m Tiefe). Auf Grund der sehr eingeschränkten Erreichbarkeit der gesättigten Bodenzone für die Bodenluftabsaugung war die Verringerung des Schadstoffgehaltes erwartungsgemäß in 3 m Tiefe deutlich kleiner.

Durch die erfolgreich erprobte Kombination mehrerer Frequenzen¹⁸⁴ konnte die elektrische Erwärmung von Bodenkompartmenten mit sehr unterschiedlichen Wassergehalten wesentlich homogener gestaltet werden. Auf diesem Gebiet ergaben sich weitere sehr interessante Optionen, die im Rahmen eines modularen Systems umgesetzt wurden (vgl. Abschnitt 10.3.).

9.3. *Feldstandort Hoyerswerda (F5):* **Selektive Bodenerwärmung mit Koaxialantenne**

9.3.1. **Ausgewählte Voruntersuchungen am Versuchsstandort F1**

Die Erprobung der Koaxialantennenanordnung (Abb. 6) am Feldversuchsstandort F1 diente der Untersuchung der Möglichkeit einer Kombination von Horizontalbohrtechnik^{164,191} und HF-Bodenerwärmung, wie sie später am Feldstandort Hoyerswerda (F5) demonstriert wurde.

Vor allem war im Vorfeld die Frage zu klären, inwieweit die HF-Energie in einen Bodenbereich ca. 30 m vom Eintrittspunkt der Zuleitung entfernt eingebracht werden kann, ohne dass eine erhebliche HF-Abstrahlung im übrigen Bereich erfolgt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit soll die Darstellung der Ergebnisse der Vorversuche am Feldstandort F1 (UFZ) jedoch im Zusammenhang mit der Diskussion der Feldversuche in Hoyerswerda in diesem Abschnitt erfolgen.

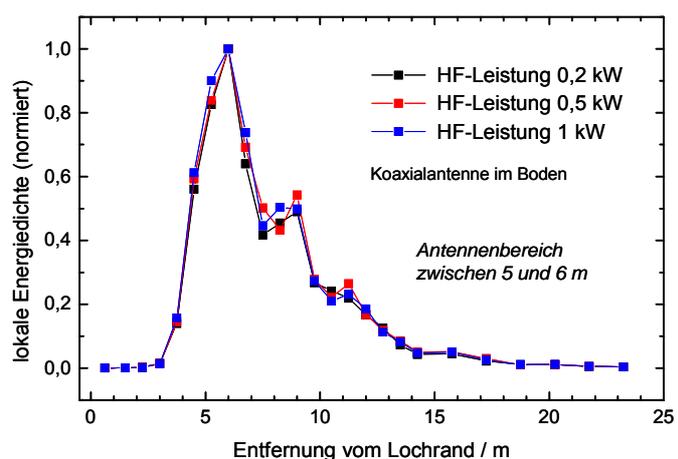


Abb. 122 Aus der elektrischen Feldstärke bestimmter Verlauf der Abstrahlung von HF-Energie entlang des Koaxialkabels für unterschiedliche Leistungen

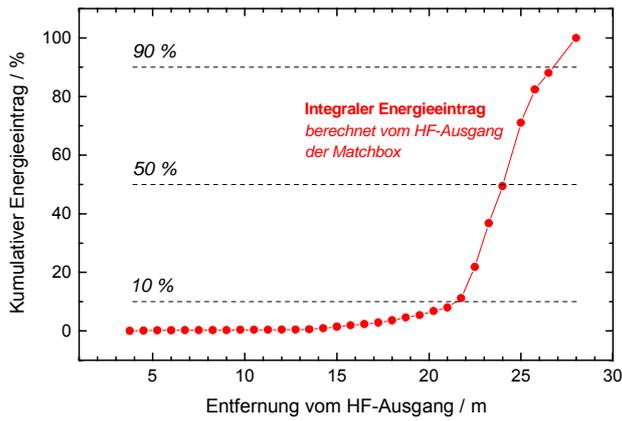
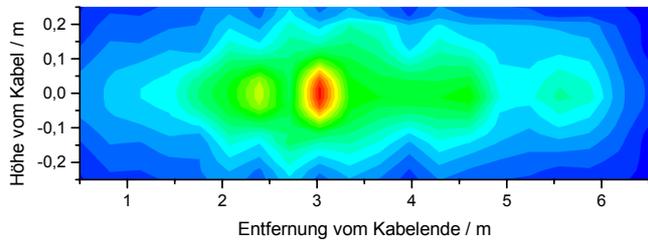


Abb. 123 Energie des HF-Feldes um das im Boden verlegte Koaxialkabel mit Antennenbereich (kumulativer Energieeintrag, bestimmt ab dem HF-Ausgang der Matchbox)



Temperaturprofil nach 2 h Temperaturerhöhung zwischen 0 K und 33 K

Abb. 124 Temperaturprofil im Antennenbereich des Koaxialkabels (Gesamtlänge ca. 30 m, Antennenbereich 1 m, HF-Leistung 4,7 kW, Kabelende offen)

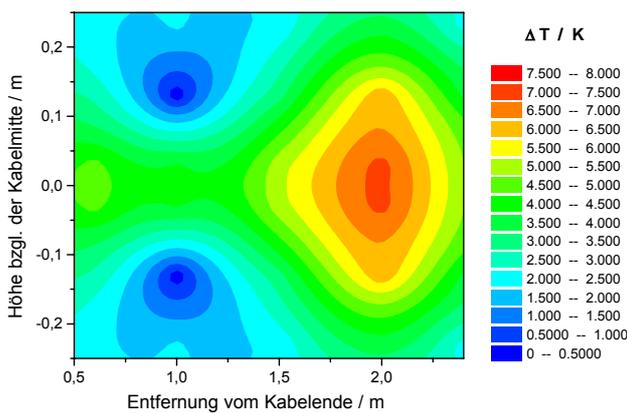


Abb. 125 Temperaturprofil für eine vertikale Ebene im Antennenbereich des Koaxialkabels (Abstand vom Kabel ca. 10 cm, Gesamtlänge des Kabels ca. 30 m, Antennenbereich 1 m, HF-Leistung 4,7 kW, Kabelende offen)

Die durchgeführten Messungen im Rahmen der Voruntersuchungen auf dem UFZ-Gelände (F1) wiesen nach, dass (unabhängig von der HF-Leistung) die Abstrahlung vorwiegend im Antennenbereich des Koaxialkabels erfolgte. Bei dem in Abb. 122 dargestellten Versuch wurde beispielsweise das Kabel so platziert, dass der Antennenbereich sich zwischen 5 und 6 m befand. Eine energetische Betrachtung in Abb. 123 zeigt, dass 80 % der Leistung im Bereich von 5 m um den Antennenbereich abgestrahlt wurden.

Die Feldstärkeverteilung spiegelt sich auch in den Temperaturprofilen im Boden wider, die exemplarisch in den Abb. 124 und 125 dargestellt sind (Antennenbereich 1 bis 2 m, Eintrittspunkt in den Boden bei ca. 30 m). Es wird deutlich, dass die Radiowellen-Erwärmung auf einen Bodenbereich konzentriert werden konnte, der weit entfernt vom Eintrittspunkt des Koaxialkabels in das horizontal verlegte Führungsrohr lag.

Die Eindringtiefen (bezüglich der elektrischen Feldstärke und der Erwärmung) bei einer Frequenz von 13,56 MHz und einer mittleren Bodenfeuchte von ca. 15 Ma.-% waren allerdings im Vergleich zu anderen Elektrodenanordnungen gering (im Bereich von 25 cm).

Weitere Angaben zu den Versuchen, die die prinzipielle Realisierbarkeit einer selektiven Bodenerwärmung mittels Koaxialantennen bestätigten, sind in den Ref. 34,164 enthalten.

9.3.2. Analyse des Bodens und der Bodenluft

9.3.2.1. Bodenanalysen

Im Rahmen des Feldversuches sollte ein ausgewählter Bodenbereich unterhalb einer ehemaligen Tankstelle erwärmt werden, wobei ein Zugang zum Sanierungsgebiet nur über ein horizontales Filterrohr und nicht durch eine vertikale Bohrung möglich war.

Zur Bestimmung des Schadstoffspektrums im Bereich des zu erwärmenden Bodens wurden mehrere Proben in ca. 5 m Tiefe entnommen.

Die Feuchte der Proben wurde mit einem Feuchteschnellbestimmungsgerät MA 40 (Fa. Sartorius) ermittelt und betrug im Mittel 11,1 Ma.-%.

Zur qualitativen und quantitativen Bodenanalyse wurden die entnommenen Proben mit Hilfe eines Mikrowellen-Gerätes MEGA (Fa. MLS, Leutkirch) extrahiert. Als Lösungsmittel wurde CH_2Cl_2 verwendet (15 min bei 750 W, $T_{\text{end}} = 130^\circ\text{C}$, $p_{\text{end}} = 10$ bar). Von jeder Probe wurden zwei Extrakte hergestellt, die dann jeweils dreifach mittels GC-MS analysiert wurden.

Die Bodenproben zeigten im Gaschromatogramm (Abb. 126) ein deutlich ausgeprägtes Mineralölkohlenwasserstoff-Muster mit einem mittleren Siedepunkt von etwa 270°C . Der Bereich der Alkane erstreckte sich im Wesentlichen von C_{11} bis C_{20} . Da sich die entnommenen Bodenproben als sehr inhomogen erwiesen, konnte die Quantifizierung der Schadstoffe nur durch Einordnung in Konzentrationsklassen erfolgen (Tabelle 3).

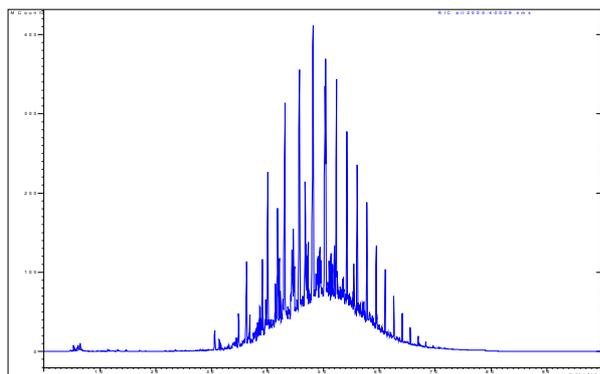


Abb. 126 Gaschromatogramm des Extraktes einer repräsentativen Bodenprobe aus dem Sanierungsbereich mit einem typischen Mineralölkohlenwasserstoff-Muster im Alkan-Bereich von C_{11} bis C_{20}

Tab. 3 Konzentrationen von leicht- und mittelflüchtigen Kohlenwasserstoffen (Substanzklassen)

Leichtflüchtige KW (C_5 bis Toluol)	5 – 20 mg/kg
n-Undekan	ca. 5 mg/kg
n-Dodekan	10 – 30 mg/kg
n-Tridekan	10 – 30 mg/kg
n-Tetradekan	50 – 100 mg/kg
n-Pentadekan	50 – 100 mg/kg
n-Hexadekan	100 – 200 mg/kg
n-Heptadekan	100 – 200 mg/kg
n-Octadekan	100 – 200 mg/kg
n-Nonadekan	50 – 100 mg/kg
n-Eicosan	10 – 50 mg/kg

9.3.2.2. Bodenluftanalysen

Die abgesaugte Bodenluft wurde über Adsorberröhrchen, gefüllt mit den graphitisierten Rußen Carbotrap C und Carbotrap (spezifische Oberflächen 11 bzw. $100 \text{ m}^2/\text{g}$, vgl. Ref. 33), geleitet und das Sorbat nach dessen Thermodesorption analysiert. Mit den beiden Adsorbentien war es möglich, sowohl leichter als auch schwerer flüchtige Verbindungen zu speichern. Die Probenahme erfolgte diskontinuierlich vor Ort, wobei die Adsorberröhrchen mit einem definierten Volumen der zu untersuchenden Bodenluft beaufschlagt wurden. Um den Verlust von schwerer

flüchtigen Verbindungen durch Auskondensation weitestgehend zu verhindern, wurden die Röhren an der Spitze eines 30 m langen Teflonschlauches befestigt und in das horizontale Filterrohr eingeführt. Damit war eine Probenahme direkt im Antennenbereich möglich.

Im Labor wurden die Röhren dann in das Thermodesorptionssystem TDS 2 (Thermodesorber und Kaltaufgabesystem, Fa. Gerstel) überführt und die angereicherten Analyten thermisch desorbiert ($T_{\text{anf}} = 50^\circ\text{C}$, Aufheizrate 60 K/min, $T_{\text{end}} = 400^\circ\text{C}$). Anschließend erfolgte eine konventionelle GC-Analyse mit internem Standard³⁴.

9.3.3. Selektive Bodenerwärmung im Sanierungsbereich

9.3.3.1. Temperaturverlauf

Nach der Installation der HF- und Messtechnik (5-kW-Generator mit einer Arbeitsfrequenz von 13,56 MHz, Matchbox, transportabler FID) erfolgte die Impedanz-Anpassung der Koaxialantenne an den Ausgang des HF-Generators (Wahl der Matchboxparameter). Die rücklaufende Leistung konnte auf Null reduziert werden.

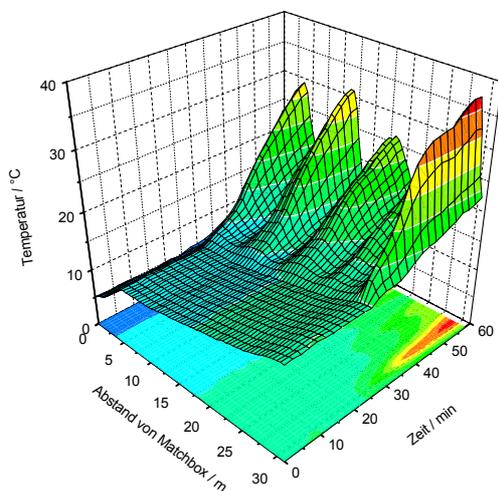


Abb. 127 Temperaturverlauf entlang des Koaxialkabels im Filterrohr im Verlauf der ersten Versuchsstunde (HF-Leistung 2 bzw. 4 kW, keine rücklaufende Leistung)

Die HF-Leistung wurde vorerst auf 2 kW eingestellt und nach 10 min auf 4 kW erhöht. Nach etwa 40 min kam es zu einer starken Erhöhung der rücklaufenden Leistung und zur Abschaltung des Generators, um die Matchboxparameter erneut anzupassen.

Nach etwa 1 h wurde der Generator erneut eingeschaltet ($P = 4 \text{ kW}$ für ca. 1 h).

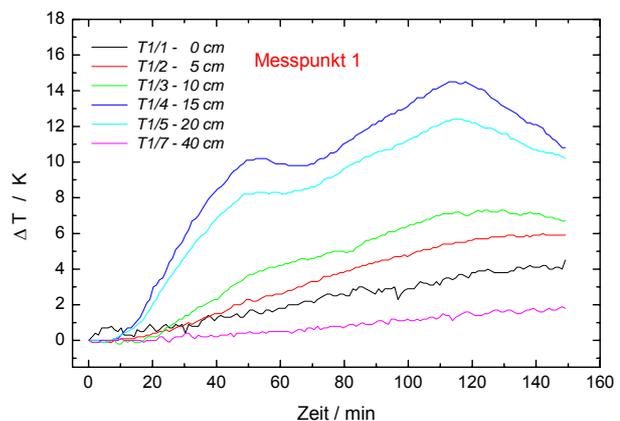


Abb. 128 Temperaturverlauf am Messpunkt 1 im Boden (HF-Leistung 2 bzw. 4 kW)

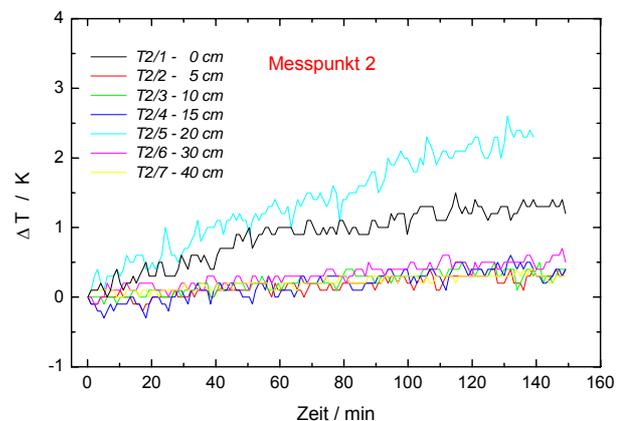


Abb. 129 Temperaturverlauf am Messpunkt 2 im Boden (HF-Leistung 2 bzw. 4 kW)

Der Versuch wurde dann unterbrochen, um nachfolgende mikrobiologische Untersuchungen im Rahmen eines anderen Projektes nicht zu gefährden. Bei einer maximalen Temperaturerhöhung von ca. 15 K konnte so eine Beeinträchtigung der im Boden vorhandenen Mikroorganismen definitiv ausgeschlossen werden.

Der zeitliche Verlauf der Temperaturen am Koaxialkabel und im Boden (*Messpunkte 1* und *2*; vgl. Abb. A15 im Anhang) ist in den Abb. 127, 128 und 129 dargestellt. Die Temperaturerhöhung an weiteren Messpunkten war kaum messbar, da offenbar deren Abstand zum Filterrohr zu groß war.

Die Ergebnisse zeigen (in Übereinstimmung mit den durchgeführten Vorversuchen^{34,163,164}), dass es gelingt, die HF-Energie in einen Bereich weit entfernt vom HF-Ausgang der Matchbox einzubringen und den entsprechenden Bodenbereich zu erwärmen. Im Verlauf von weniger als 2 h wurde in der Nähe des Filterrohres eine Erwärmung um mehr als 15 K beobachtet. Auch die begrenzte und für diese Elektrodengeometrie charakteristische Eindringtiefe von unter 50 cm wurde bestätigt. Auffällig ist, dass die Temperaturerhöhung am *Messpunkt 1* nicht wie erwartet auf Höhe des Filterrohres, sondern ca. 15 bis 20 cm darüber am größten war. Dies könnte entweder auf eine ungenaue Bestimmung der Filterrohrtiefe oder auf Inhomogenitäten im Boden (z.B. größere Feuchte in diesem Bereich) zurückzuführen sein. Der Verlauf der Temperaturen nach dem Abschalten des Generators zeigte außerdem, dass der Wärmefluss im Boden das Temperaturprofil in signifikanter Weise beeinflusst (vgl. *T1/4* und *T1/5* mit *T1/2* und *T1/3* in Abb. 128).

Der Temperaturverlauf entlang des Koaxialkabels (Abb. 127) unterschied sich signifikant von dem im Boden. Dies unterstreicht noch einmal, dass die Erwärmung des Kabels nicht mit der Abstrahlung von HF-Energie korrelierte. Zu Beginn des Versuches wies das Koaxialkabel ein Temperaturmaximum im Bereich der Antenne auf. Im weiteren Verlauf prägte sich ein periodischer Temperaturverlauf aus, der auf eine stehende elektromagnetische Welle, wie sie für HF-Kabel typisch ist, zurückzuführen ist. Der Abstand der Maxima entsprach mit ca. 7 m der Hälfte der Wellenlänge, die durch die Frequenz (13,56 MHz) und die Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums (Polyethylen) bestimmt wird (Abb. 127; zur Theorie siehe z.B. Ref. 39).

Die beschriebene Erwärmung des Kabels wird dann problematisch, wenn die Abstrahlung von HF-Energie im Antennenbereich aus unterschiedlichen Gründen (Kurzschluss im Kabel, Wasserfilme u.a.) eingeschränkt wird. Dann führt bei unverändert hoher HF-Ausgangsleistung im kW-Bereich die geringe Wärmekapazität des Koaxialkabels zu einer unkontrollierbaren, schnellen Erwärmung und u.U. zur Zerstörung des Kabels.

9.3.3.2. Analyse der abgesaugten Bodenluft

Die Erwärmung des Bodens im Antennenbereich führte erwartungsgemäß zu einer verstärkten Freisetzung von Schadstoffen in die Bodenluft. Dieser Effekt konnte durch die Probenahme direkt im Antennenbereich mittels Sorptionsröhrchen nachgewiesen werden.

Der Effekt der Bodenerwärmung auf die Schadstofffreisetzung ist in Abb. 130 veranschaulicht, indem die Konzentrationen in der Bodenluft vor, während und nach dem Aufheizversuch einander gegenübergestellt sind. Weitere Angaben zu den Analysen sind in Ref. 34,164 enthalten.

Bereits die leichte Erwärmung des Bodens (z.B. um ca. 15 K in der Nähe des Rohres) ergab eine deutliche Erhöhung der Schadstoffkonzentrationen in der Bodenluft. Nach dem Abkühlen reduzierte sich die Freisetzung der Kontaminanten wieder auf das niedrige Ausgangsniveau.

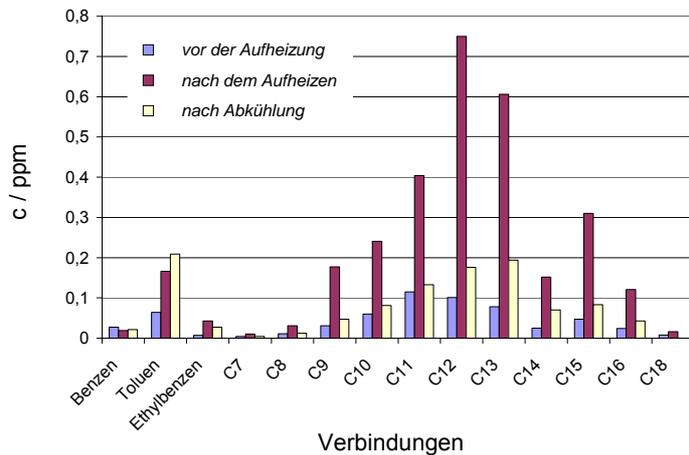


Abb. 130 Konzentration ausgewählter Kontaminanten in der Bodenluft vor, während und nach der ersten Aufheizphase

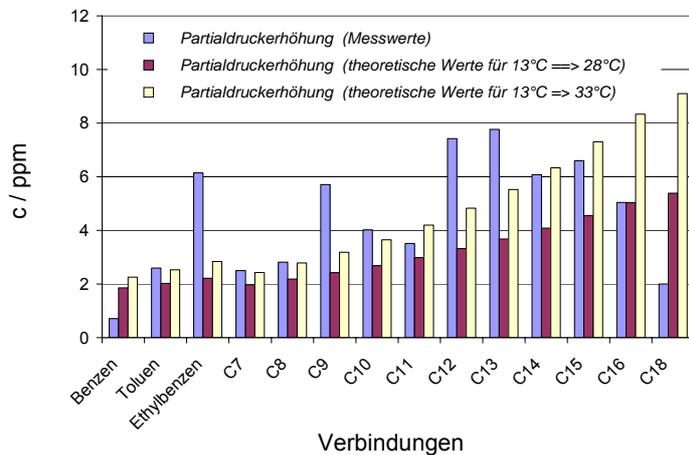


Abb. 131 Relative Konzentrationserhöhung durch die Aufheizung des Bodens, verglichen mit theoretisch ermittelten Werten

Obwohl auf der Basis dieser Einzelmessung keine sichere quantitative Analyse möglich war, lassen sich doch einige tendenzielle Aussagen aus den Analysen ableiten. Vernachlässigt man Transport- und andere kinetische Limitierungen, die die Schadstoffkonzentration in der Bodenluft zusätzlich beeinflussen können, so ist von einem Gleichgewicht für die Verteilung der Schadstoffe zwischen Feststoff und Bodenluft auszugehen. Auf der Basis entsprechender thermodynamischer Modelle soll an dieser Stelle abgeschätzt werden, ob die ermittelte Konzentrationserhöhung der Kontaminanten (Abb. 130) angesichts der gemessenen Temperaturerhöhung (Abb. 128) plausibel ist. Bei der ermittelten Bodenfeuchte von ca. 10 Ma.-% (möglicherweise im Verlaufe des Versuches bei Regen und Schnee noch erhöht) ist mit Sicherheit davon auszugehen, dass die mineralischen Oberflächen der Bodenbestandteile von einem Wasserfilm bedeckt waren.

Diese mehrschichtige Bedeckung neutralisiert in gewisser Weise die polaren Oberflächen. Die Wechselwirkung der Schadstoffe mit dem Boden kann somit im Wesentlichen durch zwei Gleichgewichte beschrieben werden: die Adsorption von Schadstoffen an der Phasengrenzfläche Wasserfilm/Gasphase und ihre Absorption im bodenorganischen Material (Huminstoffe). Die nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe in der Dieselmotorkraftstoff-Kontamination sind unpolar und hydrophob, so dass die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (und anderen spezifischen Wechselwirkungen) im sorbierten Zustand und der gelöste Anteil im Wasserfilm zu vernachlässigen sind.

Für derartige Bedingungen hat Goss²⁴⁵⁻²⁴⁷ nachgewiesen, dass die Sorptionsenthalpie der Verbindungen gut durch deren Verdampfungsenthalpie angenähert werden kann. Die Sorption einer Vielzahl von flüchtigen und halbflüchtigen Verbindungen an Quarzsand konnte bei ausreichender Feuchte durch die folgende Beziehung beschrieben werden:

$$\Delta H_S = 4,62 \text{ kJ/mol} - \Delta H_V \quad (56),$$

wobei ΔH_S und ΔH_V die molaren Sorptions- und Verdampfungsenthalpien sind.

Auf der Basis dieser Überlegungen wurde die Erhöhung des Partialdrucks der Hauptkomponenten unter der Annahme berechnet, dass sich die Bodentemperatur im Probenahmebereich von 13°C (gemessener Ausgangswert) auf 28°C bzw. 33°C erhöhte (Abb. 131). Diese angesichts der Inhomogenität des Temperaturprofils sehr groben Näherungen zeigen, dass die Zunahmen der Konzentrationen in der Bodenluft in einem realistischen Bereich liegen.

Die unterschiedlichen Abweichungen für die einzelnen Komponenten könnten aus Nichtgleichgewichtsprozessen, z.B. durch Transportlimitierung oder durch Abreicherungseffekte im erwärmten Rohrbereich, resultieren. Auffallend ist die Tatsache, dass sich der Partialdruck der in hoher Konzentration vorliegenden Kontaminanten (z.B. n-C₁₂ und n-C₁₃) überproportional erhöhte, wohingegen die in niedriger Konzentration vorliegenden, leichtflüchtigen Verbindungen (z.B. Benzen) kaum durch die Temperaturerhöhung beeinflusst wurden. Dies könnte mit einer signifikanten Abreicherung des Benzens aus dem erwärmten Bodenvolumen erklärt werden.

9.3.4. Zusammenfassende Einschätzung der Felderprobung

Im Rahmen eines einwöchigen Modellversuches am Standort F5 in Hoyerswerda (ehemalige Tankstelle mit ausgedehnter Dieselkontamination), der in enger Kooperation mit der TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geotechnik, durchgeführt wurde, konnte die Kombination von Hochfrequenz-Bodenerwärmung und Horizontalfiltertechnik zur Optimierung der mikrobiellen Bodenreinigung erprobt werden. Hierzu wurde eine Koaxialantenne in ein bereits verlegtes Filterrohr eingebracht und selektiv ein bestimmter Bodenbereich in ca. 30 m Entfernung vom Rohrausgang aufgeheizt.

Mit dem Versuch wurde prinzipiell die Möglichkeit bestätigt, HF-Energie gezielt und lokal begrenzt in einen Bereich weit entfernt von der Matchbox und dem HF-Generator einzubringen und den umliegenden Bodenbereich zu erwärmen. Im Vergleich zu anderen Elektrodengeometrien (besonders Plattenanordnungen) ist die effektive Eindringtiefe jedoch wesentlich geringer (< 50 cm). Erwartungsgemäß wird der Austrag von Schadstoffen aus dem aufgeheizten Bodenkompartment deutlich verstärkt. Während in Vorversuchen am UFZ Leipzig Temperaturerhöhungen um mehr als 70 K realisiert wurden, blieb die Erwärmung in Hoyerswerda deutlich geringer (ca. 15 K; damit kann davon ausgegangen werden, dass die autochthonen Mikroorganismen im Boden durch den Modellversuch wie gefordert nicht geschädigt wurden).

Die Verwendung der erprobten Anordnung ist nach den bisherigen Erkenntnissen insbesondere dann sinnvoll, wenn

- eine Sanierung unter bebautem Gelände erfolgen soll,
- eine Mobilisierung von Schadstoffen aus stark kontaminierten Bereichen (im Extremfall mit existierenden Kohlenwasserstoffphasen [NAPLs]) oder Bereichen mit starker Transportlimitierung (z.B. Tone) notwendig ist,
- die Bioverfügbarkeit nicht im gesamten Sanierungsbereich ausreichend ist.

Wenn eine homogenere Erwärmung des Bodens, z.B. zum Zwecke der Beschleunigung des mikrobiellen Schadstoffabbaus oder zur Unterstützung der Bodenluftabsaugung, erforderlich ist, müssen mehrere Elektroden bzw. Antennen in Horizontalrohre eingebracht werden.

Die Versuche zeigten allerdings auch, dass noch ein erheblicher Entwicklungsbedarf im verfahrenstechnischen Bereich besteht (vgl. Ref. 34,164), um die Methode im Routinebetrieb einsetzen zu können. Dies betrifft insbesondere den Aufbau des Koaxialkabels, das als Antenne verwendet wird, die Realisierung der Erdung und Abschirmung sowie die Kombination mehrerer

Elektroden/Antennen. Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass die HF-Bodenerwärmung durch die Möglichkeit, höhere Temperaturen im Boden zu realisieren, die Einsatzmöglichkeiten und die Rentabilität der Horizontalfiltertechnik in Verbindung mit einem in-situ-Bioreaktor¹⁹¹ deutlich erweitern kann. Dies trifft insbesondere zu, wenn der Sanierungserfolg durch das Vorhandensein von Problembereichen im Boden gefährdet wäre.

9.4. Zusammenfassung weiterer Untersuchungen im Feldmaßstab

Die nachfolgend dargestellten Untersuchungen im Feldmaßstab dienten dem Nachweis der prinzipiellen Funktionsfähigkeit bestimmter Verfahrensvarianten sowie der Klärung von Einzelfragen, die für die Feldversuche relevant waren. Die Darstellung soll auf die wesentlichen Ergebnisse bei der Verwendung von Stabelektroden beschränkt bleiben. Für Detailinformationen wird auf die jeweiligen Originalarbeiten und Berichte verwiesen. Abbildungen zu den einzelnen Versuchsaufbauten sind in Abb. 17 enthalten.

Experimente mit Koaxialantennen, die im Vorfeld der Felderprobung am Standort F5 stattfanden, wurden bereits im Abschnitt 9.3.1. beschrieben. Die Messung der Temperaturen erfolgte bei diesen Versuchen direkt im Bodenvolumen unter Verwendung faseroptischer Sensoren. Die elektrische Feldstärke wurde hingegen in der Regel an der Erdoberfläche gemessen, wodurch die Verhältnisse im Boden nur tendenziell wiedergespiegelt wurden.

9.4.1. Erwärmungsprofil entlang ausgedehnter Stabelektroden

Im Verlaufe von umfangreichen Untersuchungen^{34,188,189} wurde der Einsatz von ausgedehnten Stabelektroden (insgesamt ca. 30 m lang) an der Versuchseinrichtung F2 getestet.

Obwohl durch die für radiale Geometrien (senkrecht zur Elektrodenausdehnung) charakteristische Abnahme der elektrischen Feldstärke mit der Entfernung im Nahbereich (< 1 m, ohne signifikante Feldüberlagerung mit Nachbarelektroden; $E \propto 1/r$; r ab Elektrodenmitte gemessen) Stabelektroden für eine homogene dielektrische Erwärmung *a priori* nicht prädestiniert sind, besitzen sie jedoch hinsichtlich der Einbringung in den Boden erhebliche Vorteile gegenüber Plattenanordnungen. Dies war auch der Grund für die Durchführung einer Reihe von Testversuchen unter Verwendung von Stabelektroden.

Die Anordnung nur zweier paralleler Elektroden für Versuchszwecke weicht von der zu bevorzugenden Geometrie einer oder mehrerer umschlossenen „heißen“ Elektrode(n) stark ab. Dies führte einerseits zu einer stärkeren parasitären HF-Abstrahlung und andererseits zu Problemen in der elektronischen Anpassung. Durch die zusätzliche Installation von Bauelementen (meist Vakuumkondensatoren) in der Matchbox konnten diese Probleme in der Regel überwunden werden. Bei der Applikation unter Sanierungsbedingungen sind nach Möglichkeit günstigere Elektrodengeometrien, die der genannten Voraussetzung eher entsprechen, zu wählen.

Der relativ große Abstand der parallelen Elektroden im Vergleich zu ihrem Radius (Verhältnis beispielsweise etwa 20) führte erwartungsgemäß zu einer bevorzugten Erwärmung des Nahbereichs um die Elektroden. Dieser Befund bezüglich des radialen Temperaturprofils korrelierte mit Messungen der elektrischen Feldstärke. Betrachtet man die allgemein übliche Geometrie von parallelen Reihen von Stabelektroden, so lässt sich dieses Problem teilweise überwinden, indem der Elektrodenabstand innerhalb einer Reihe gegenüber dem Reihenabstand verkleinert wird. In diesem Fall erhöht sich die Feldstärke zwischen den Elektrodenreihen. Derartige Variationen wurden jedoch im Rahmen der Arbeit nicht näher untersucht. Die Experimente waren vor allem darauf gerichtet, die Erwärmung entlang der Elektroden zu charakterisieren.

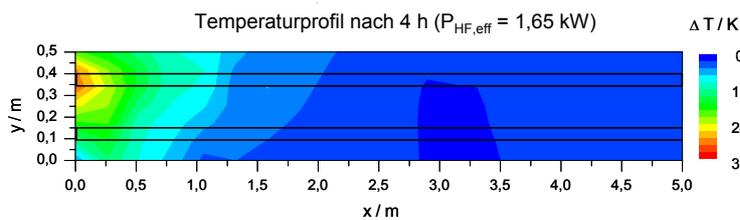


Abb. 132 Temperaturprofil im Boden nach 4 h Aufheizung mittels zweier paralleler Stabelektroden (beide aus Cu, Anschlusspunkt bei $x = 0$, Außenkontaktierung, „heiße“ Elektrode bei $y = 0,375$ m, RW-Frequenz 13,56 MHz, HF-Leistung 1,65 kW)

Bei der Einkopplung von HF-Energie am Ende von parallel verlegten Stabelektroden erfolgte eine schnelle Abnahme der Amplitude des elektrischen Feldes im Verlauf von wenigen Metern. Damit korrelierte eine Erwärmung, die auf den Anfangsbereich der Elektroden beschränkt blieb (Beispiel in Abb. 132). Dieser Effekt wurde vom Elektrodenmaterial (Baustahl, Edelstahl oder Kupfer) nicht wesentlich beeinflusst^{34,189,190}.

Die radialen und vor allem die lateralen Abfälle von Feldstärke und Temperatur wurden verringert, wenn die Feuchte des Bodens abnahm oder wenn der Boden gefroren vorlag^{34,190}. Diese Effekte entsprechen den theoretischen Erwartungen hinsichtlich der Abhängigkeit der Eindringtiefe von den dielektrischen Eigenschaften, insbesondere der spezifischen Energieabsorption. Hier existiert eine Analogie zur vergleichenden Diskussion von Radio- und Mikrowellen-Erwärmung in Abschnitt 2.3.2.: Eine größere Energieabsorption führt zwar zu einer effektiveren Erwärmung, die Eindringtiefe nimmt jedoch ab, da die elektromagnetische Welle stärker gedämpft wird. Insofern ist aus verfahrenstechnischer Sicht (Homogenität der Temperaturprofile) eine weniger ausgeprägte Energieabsorption oft wünschenswert. Es ist jedoch zu beachten, dass die axialen Temperaturprofile bei den vorliegenden (geringen) dielektrischen Verlustfaktoren praktisch ausschließlich durch die Verteilung der elektrischen Feldstärke (starke Abnahme in radialer Richtung) bestimmt werden, die nach Gl. 14 wiederum quadratisch in die Aufheizrate eingeht.

Die durchgeführten Untersuchungen (auch mit teilweise eingegrabenen und an Luft befindlichen Elektroden^{34,190}) zeigten eindeutig, dass die begrenzte Reichweite der dielektrischen Erwärmung entlang der ausgedehnten Stabelektroden durch die Einkopplung der elektromagnetischen Welle in den Boden hervorgerufen wird. Diese ist zwar von den Bodeneigenschaften abhängig, unter praxisrelevanten Bedingungen jedoch in jedem Fall zu gering (im Bereich von 1 bis 2 m für die Frequenz von 13,56 MHz). Ein Übergang zu geringeren Frequenzen und damit größeren Wellenlängen ließe zwar prinzipiell eine Verbesserung erwarten, war jedoch mit der zur Verfügung stehenden Gerätetechnik nicht möglich. Die vollständige Ummantelung der Elektroden mit einem Teflonrohr ($\epsilon_r \approx 2,1$ nach Ref. 248; Wandstärke ca. 2 mm) erbrachte keine befriedigende Lösung des Problems.

Durch die gemessene geringe laterale Ausdehnung des Erwärmungsbereiches entlang der Stabelektroden wurden Resultate bestätigt, die für Radiowellen mit einer Frequenz von 13,56 MHz auch am Feldstandort Leipzig (F4) erzielt wurden (vgl. Abschnitt 9.2.). Die in den beiden folgenden Abschnitten dargestellten Untersuchungen mit veränderten Stabelektroden sollten deshalb dem Ziel dienen, bei der Verwendung von (vertikal angeordneten) Stabelektroden auch tiefere Bodenschichten erwärmen zu können.

9.4.2. Innenkontaktierung einer Stabelektrode

Eine Möglichkeit, die Ausbreitung der elektromagnetischen Welle entlang der Elektrode zu beeinflussen, besteht in der Innenkontaktierung der „heißen“ Elektrode.

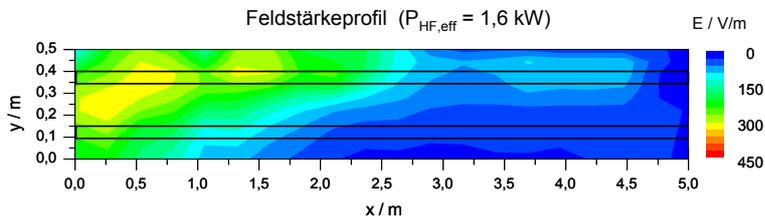


Abb. 133 Elektrische Feldstärke an der Bodenoberfläche bei der RW-Aufheizung (13,56 MHz) mittels zweier paralleler Stabelektroden (Innenkontaktierung der „heißen“ Elektrode aus Cu bei $x = 1,1 \text{ m}$, „heiße“ Elektrode: $y = 0,375 \text{ m}$, „kalte“ Elektrode: $y = 0,125 \text{ m}$)

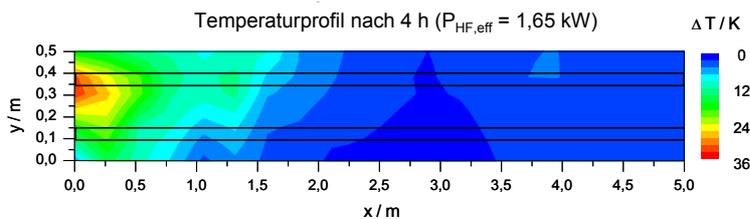


Abb. 134 Temperaturprofil im Boden bei Aufheizung mittels zweier paralleler Stabelektroden (Innenkontaktierung der „heißen“ Elektrode aus Cu bei $x = 1,1 \text{ m}$, weitere Parameter siehe Abb. 133)

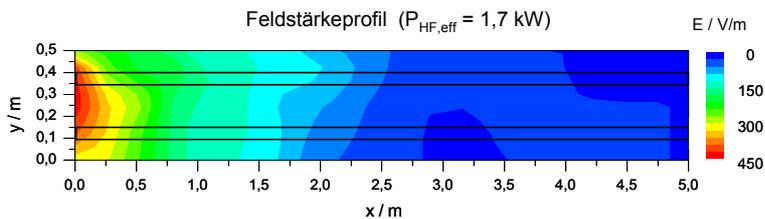


Abb. 135 Elektrische Feldstärke an der Bodenoberfläche bei der Aufheizung mittels zweier paralleler Stabelektroden (Innenkontaktierung der „heißen“ Elektrode aus Cu bei $x = 0,7 \text{ m}$, keine Perforierung in diesem Bereich, weitere Parameter siehe Abb. 133)

Hierzu wurde ein Koaxialkabel, von dem die Außenelektrode entfernt, das Polyethylen-Dielektrikum jedoch belassen wurde, in die Rohrelektrode eingeführt.

Am Ende wurde der Innenleiter (Kupfer) des Koaxialkabels mit der Innenwandung der Elektrode über Schleifkontakte (ebenfalls aus Kupfer) verbunden.

Durch Verschieben des Koaxialkabels konnte die Kontaktierungsstelle verändert werden.

War die Stabelektrode an der Kontaktierungsstelle perforiert (entweder durch einen Schlitz oder durch mehrere Löcher mit 5 mm Durchmesser), so konnte der laterale Feldverlauf verändert werden. Beidseitig zur Kontaktierungsstelle waren eine verstärkte Abstrahlung und Temperaturerhöhung zu registrieren (Abb. 133 und 134).

Befand sich die Innenkontaktierung hingegen in einem Rohrabschnitt ohne Perforierung, war auf Grund des Skin-Effekts kein Einfluss des veränderten Anschlusses im Außenbereich der Stabelektrode festzustellen (Abb. 135).

Die Innenkontaktierung in der beschriebenen Weise erfordert demzufolge die Perforierung der Elektrode im zu erwärmenden Bereich.

Dies kann damit erklärt werden, dass die Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle in das Material der Stabelektrode (Kupfer, Bau- oder Edelstahl) klein gegenüber der Wandstärke war.

Es ist zu beachten, dass die elektrischen Feldstärken an der Oberfläche im Bereich des Elektrodenanschlusses (bei $x = 0$) auch durch die Nähe zum geerdeten (d.h. mit der „kalten“ Elektrode verbundenen) Abschirmgehäuse beeinflusst werden.

Die Perforation der Elektroden ist prinzipiell unkritisch, zumal der entsprechende Abschnitt gleichzeitig zum Absaugen der kontaminierten Bodenluft genutzt werden kann. Nach der Installation der Stabelektroden ist jedoch praktisch keine Änderung hinsichtlich des Bereiches der Erwärmung mehr möglich, was die verfahrenstechnische Flexibilität einschränkt. Eine Alternative könnte darin bestehen, einen Kontakt in einem nichtleitenden Führungsrohr zu bewegen. Diese Realisierungsmöglichkeit ist einer Anordnung mit einem Luftspalt zwischen der Elektrode und dem Boden in einem bestimmten Bereich (vom Anschluss der Elektrode an die Matchbox bis zur Kontaktierungsstelle) teilweise äquivalent. Diese Variante wird im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

9.4.3. Beeinflussung des lateralen Temperaturprofils mittels Luftspalt zwischen Boden und Elektrode

Als praktikabelste Variante zur Auswahl des Bereiches entlang von ausgedehnten Stabelektroden, in dem bevorzugt die dielektrische Bodenerwärmung erfolgen soll, erwies sich die Realisierung eines Luftspaltes zwischen Elektrode und Boden in dem Abschnitt, in dem keine Energieabsorption auftreten sollte. Hierzu wurden die „heiße“ Elektrode oder mehrere Elektroden ganz oder teilweise von einem PVC-Rohr (Durchmesser 0,16 m) umgeben, wodurch sich ein Luftspalt von ca. 50 mm zwischen Elektrode und Boden ergab.

Ein Vergleich von Abb. 136 mit 132 zeigt, dass sich durch den Luftspalt eine drastische Verschiebung des Maximums der Temperaturerhöhung bis in den Bereich mit direktem Bodenkontakt ergab. Damit konnte eine einfache und auch unter Feldbedingungen anwendbare Möglichkeit ermittelt werden, vertikale Stabelektroden zur gezielten Erwärmung von bestimmten Bodenschichten zu nutzen.

Die damit zu erreichenden Eindringtiefen waren deutlich größer als die, die mit einfachen Stabelektroden realisierbar sind. Mit derartig modifizierten Stabelektroden sollte es möglich sein, stark kontaminierte Bodenhorizonte selektiv thermisch zu behandeln und somit den Boden insgesamt energieeffizienter zu reinigen.

Unter realen Bedingungen dürfte es allerdings oft wünschenswert sein, den zu erwärmenden Abschnitt während einer Sanierung ohne erneute Installationsarbeiten zu verändern.

Hierzu wurde der durch das Umhüllungsrohr realisierte Luftspalt über die gesamte Länge der Stabelektrode(n) ausgedehnt, wodurch die Einkopplung des elektrischen Feldes in den Boden insgesamt stark reduziert wurde. Zur Selektion des zu erwärmenden Bereiches wurde der Luftspalt anschließend an der entsprechenden Stelle mit einem mit Wasser gefüllten Behältnis („Wassersack“) ausgefüllt. Wie in den Abb. 137 (als Variante mit teilweise direktem Bodenkontakt) und Abb. 138 veranschaulicht wird, konnten somit eine selektive Energieabstrahlung und

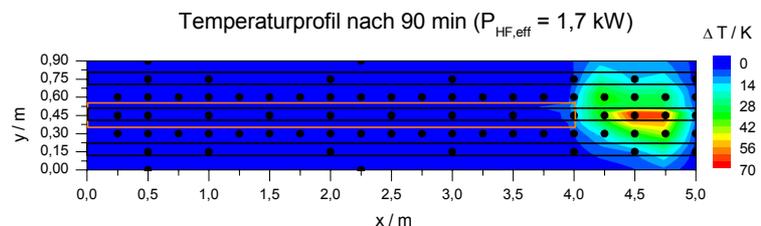


Abb. 136 Einfluss eines Luftspaltes um die „heiße“ Elektrode (orange markiert, in der Mitte) auf das Temperaturprofil im Boden (Außenkontaktierung bei $x = 0$)

Erwärmung in diesem Abschnitt erzielt werden^{34,189,244}. Die Experimente zeigten, dass eine Veränderung der Position des „Wassersackes“ auch zu einer entsprechenden Verschiebung des Temperaturmaximums führte. Die Tatsache, dass die Erwärmung des angrenzenden Bodens schneller erfolgte als die des Wassers, zeigt, dass dieser Effekt nicht auf die Erwärmung des Wasserreservoirs selbst oder auf eine verbesserte Wärmeleitung von der Elektrode in den Boden zurückzuführen ist¹⁸⁹.

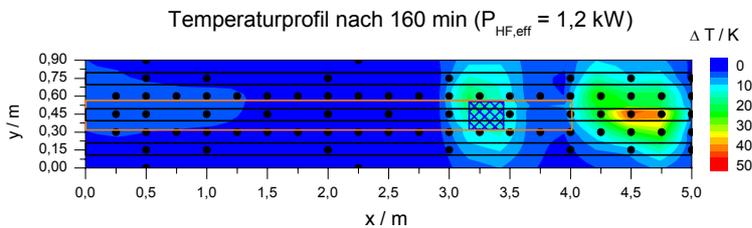


Abb. 137 Einfluss eines Luftspaltes um die „heiße“ Elektrode (orange markiert, in der Mitte) und eines Wasserreservoirs (blau) auf das Temperaturprofil im Boden (Außenkontaktierung bei $x = 0$)

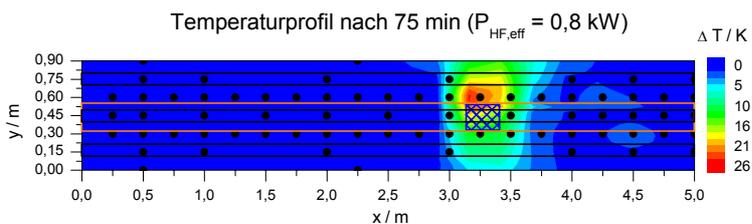


Abb. 138 Temperaturprofil im Boden bei durch ein Wasserreservoir vermittelter Einkopplung der RW-Energie in den Boden mit komplett abgeschirmter Mittelelektrode

Der Einfluss einer luft- bzw. wassergefüllten Zwischenschicht auf die Energieeinkopplung in den Boden kann durch einfache physikalische Betrachtungen qualitativ erklärt werden. Die Anordnung einer einzelnen Elektrode im Boden mit einer imaginären Gegenelektrode im Unendlichen kann als Zylinderkondensator betrachtet werden. Existiert eine reale Gegenelektrode in der Nähe, so ergibt sich eine abgewandelte Zylindergeometrie. Reihen von einander sehr nahen gleichgeschalteten Elektroden entsprechen eher einem Plattenkondensator. In all diesen Anordnungen kann man Boden und Luft bzw. Wasser als zwei in Reihe angeordnete Dielektrika auffassen, wobei die Grenzfläche senkrecht zum Vektor der elektrischen Feldstärke verläuft. Für derartige Anordnungen ergibt sich aus den Maxwell'schen Gleichungen die Stetigkeit der Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung D_n ²⁴⁹:

$$D_{n,\text{Boden}} = D_{n,\text{Luft}} \quad (57)$$

bzw.
$$D_{n,\text{Boden}} = D_{n,\text{Wasser}} \quad (58).$$

Um dieses Prinzip der selektiven Erwärmung bestimmter Bodenhorizonte für praktische Anwendungen nutzbar zu machen, sind noch weitere verfahrenstechnische Entwicklungsarbeiten notwendig.

Beispielsweise wäre die Konstruktion einer Elektrode mit Luftspalt, der in einzelne Kammern unterteilt ist, denkbar. Diese könnten dann je nach Bedarf mit Wasser gefüllt werden.

Prinzipiell könnte an Stelle von Wasser natürlich auch ein anderes Medium mit hoher relativer Dielektrizitätskonstante ϵ_r genutzt werden.

Durch eine derartige relativ einfache Konstruktion der Stabelektroden wäre eine hohe Flexibilität im Feldbetrieb gewährleistet.

Unter Einbeziehung der Materialgleichung für ein (quasiisotropes) Medium

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \quad (59)$$

folgt daraus für das Verhältnis der Feldstärken im Boden und in Wasser oder Luft:

$$\frac{E_{n, \text{Boden}}}{E_{n, \text{Luft}}} = \frac{\epsilon_{r, \text{Luft}}}{\epsilon_{r, \text{Boden}}} \approx \frac{1}{\epsilon_{r, \text{Boden}}} \quad (60)$$

bzw.

$$\frac{E_{n, \text{Boden}}}{E_{n, \text{Wasser}}} = \frac{\epsilon_{r, \text{Wasser}}}{\epsilon_{r, \text{Boden}}} \quad (61).$$

Im Nahbereich der Elektroden kann eine radiale Symmetrie angenommen werden, so dass die Tangentialkomponenten der elektrischen Feldstärke verschwinden und Gl. 60 und 61 auch für den Betrag der elektrischen Feldstärken gelten. Für die folgende vereinfachte qualitative Interpretation der Ergebnisse sollen die geometrischen Randbedingungen (radiale Symmetrie) vernachlässigt werden.

Zum Vergleich der elektrischen Feldstärke entlang der Rohrelektrode mit Luftspalt, mit wassergefülltem Luftspalt oder ohne Luftspalt sei eine konstante Spannung an der Elektrodenoberfläche angenommen. Das Wegintegral der elektrischen Feldstärke von der Elektrode bis in unendliche Entfernung, das dem Spannungsabfall entspricht, wäre demzufolge überall gleich.

Vergleicht man nun die Situation eines Luftspaltes in Elektrodennähe mit der eines direkten Kontaktes mit dem Boden, so ergibt sich im ersten Fall eine vergleichsweise hohe Feldstärke im Luftspalt und eine dementsprechend geringere Feldstärke im Boden (mit $\epsilon_r > 10$ für hohe Feuchten). Da Luft über geringe dielektrische Verluste verfügt, entspricht diese Situation einer verringerten Energieabsorption bzw. „Einkopplung“ in den Boden. Somit ist der Effekt einer verstärkten Erwärmung des Elektrodenabschnitts mit direktem Bodenkontakt zu erklären.

Wird der Luftspalt durch ein Wasserreservoir gefüllt, so ergibt sich die umgekehrte Situation. Die Feldstärke im Wasser ($\epsilon_r \approx 80$) wird drastisch gegenüber der im Boden reduziert, wodurch eine relativ starke Energieabsorption im an das gefüllte Umhüllungsrohr angrenzenden Bodenvolumen realisiert werden kann. Phänomenologisch kann dies als eine durch die Wasserphase vermittelte Ankopplung beschrieben werden.

Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Realisierung eines Luftspaltes, der gegebenenfalls mit Wasser gefüllt werden kann, eine gute Möglichkeit darstellt, den Energieeintrag entlang von Stabelektroden gezielt zu beeinflussen und dadurch bestimmte Bodenhorizonte (bei vertikaler Elektrodenanordnung) selektiv zu erwärmen. Eine derartige Verfahrensweise, die inzwischen zum Patent angemeldet wurde²⁴⁴, könnte auch sukzessiv für verschiedene Schichten erfolgen.

Eine Luftschicht um die Elektroden würde auch den „effektiven Elektrodendurchmesser“ erhöhen und damit die Überhitzung des Nahbereiches auf Grund des Einflusses der Geometrie (radiale Abnahme des elektrischen Feldes und damit auch der Aufheizrate) reduzieren.

10. Potenzial der Radiowellen-Erwärmung fester Medien

10.1. Investitionskosten, Energiekosten und Energieeffizienz

Das Potenzial für die dielektrische Erwärmung mit Radiowellen in technischen Prozessen (Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren, Bodenreinigungsverfahren) ist von einer Reihe von Randbedingungen wie Relevanz der Energiekosten im Rahmen der Gesamtkosten, notwendige Investitionen in HF-Technik und Peripherie sowie von verfügbaren alternativen Verfahren für die jeweilige Applikation abhängig. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde vor allem die Realisierbarkeit unter technischen und wissenschaftlichen Aspekten untersucht. Im Folgenden sollen zusätzlich einige ökonomische Aspekte beleuchtet werden, wobei der Schwerpunkt auf die Anwendung im Rahmen der Bodensanierung gelegt werden soll. Weitere Applikationen sind weniger verallgemeinerungsfähig. Grundsätzliche Aspekte lassen sich jedoch auch auf diese Bereiche (chemische Verfahrenstechnik, Trocknung u.a.) übertragen.

Die thermische Unterstützung von Bodenreinigungsverfahren mit Hilfe der Radiowellen-Technologie erfordert einen beträchtlichen Investitions- und Energieaufwand, der durch die effektivere Gestaltung des Sanierungsprozesses kompensiert werden muss. Stehen alternative Verfahren, insbesondere die Option eines natürlichen Abbaus („Natural Attenuation“), zur Verfügung, die einen akzeptablen Sanierungserfolg sicherstellen, so ist die Radiowellen-Bodenerwärmung auf Grund des hohen technischen Aufwandes kaum konkurrenzfähig. Andererseits gibt es für viele komplizierte Sanierungsprobleme oft keine Alternative zu aktiven umwelttechnischen Maßnahmen. Insofern besitzt die HF-Erwärmung durchaus dort ein großes Potenzial, wo eine schnelle und sichere Reinigung kontaminierter Bereiche, besonders unter in-situ-Bedingungen, gewünscht ist. Dies trifft gerade dann zu, wenn der kontaminierte Bodenbereich schwer zugänglich (unter versiegelten Flächen, in der Nähe von Gebäuden) ist.

Die Investitionskosten für eine komplette HF-Anlage, die beispielsweise eine konventionelle Bodenluftabsaugung ergänzen kann und mit dem in Abschnitt 10.3. dargestellten modularen System vergleichbar ist, betragen abhängig von der HF-Leistung und Ausbaugrad 150.000 bis 250.000 € einschließlich der spezifischen Messtechnik (u.a. der optischen Temperaturmesstechnik) und der Software-Steuerung.

Die Energiekosten lassen sich auf Grund der im Rahmen dieser Arbeit gemachten Erfahrungen für verschiedene Einsatzfälle ungefähr quantifizieren. Dabei muss berücksichtigt werden, dass auf dem Markt nur HF-Spannungsquellen mit einem primärseitigen Wirkungsgrad von ca. 50 % zur Verfügung stehen und dass die eingesetzte elektrische Primärenergie als hochwertig anzusehen ist und nur mit begrenztem Wirkungsgrad (ca. 35 %) erzeugt wird.

Der thermodynamisch erforderliche Energieeinsatz zur Erwärmung soll im Folgenden für zwei Modellfälle bestimmt werden:

Bei der *thermisch unterstützten mikrobiologischen Bodenreinigung* ist zur optimalen Unterstützung der Abbauprozesse nur eine Erwärmung auf ca. 35°C notwendig. Bei einer Ausgangstemperatur von 10°C und einer Bodenfeuchte von 15 Ma.-% entspricht diese einem spezifischen Energiebedarf von ca. 10 kWh/t. Daraus resultiert, setzt man einen Wirkungsgrad für die Umwandlung von Netzfrequenz- in HF-Energie von 50 % und einen thermischen Wirkungsgrad unter Berücksichtigung aller Nebenverbraucher (Kühler, Messgeräte usw.) von nur 40 % an, bei einem sich ergebenden Gesamtwirkungsgrad von 20 % ein spezifischer Verbrauch von 50 kWh/t. Dieser Wert ist eher zu pessimistisch angesetzt, da in den durchgeführten Experimen-

ten die Effizienz der Umwandlung von HF-Energie in Wärme bei über 90 % lag und die Nebenverbraucher diesen Wert nur im Ausnahmefall auf 40 % absenkten.

Der spezifische Energieverbrauch entspricht Kosten von nur ca. 6 €/t, wenn man einen realistischen Energiepreis von 0,12 €/kWh ansetzt. Somit sind die Energiekosten für die thermisch unterstützte mikrobielle Bodenreinigung verhältnismäßig gering. Nicht berücksichtigt wurden hier allerdings die Kosten, die für die Kompensation von Wärmeverlusten aufzubringen sind. Angesichts der vergleichsweise langen Behandlungszeiten von einigen Wochen spielt demzufolge die thermische Isolation des erwärmten Volumens eine entscheidende Rolle.

Bei eigenen Experimenten wurde die oft beschriebene Erfahrung bestätigt, dass die mikrobiologische Eigenerwärmung zu einer dauerhaft erhöhten Bodentemperatur führen kann. Aus diesem Grund ist die Option einer Initiierung von mikrobiologischen Prozessen durch temporäre HF-Erwärmung besonders lukrativ sowie energie- und kosteneffizient. Diese Variante sollte in Zukunft auch hinsichtlich ihres Potenzials für eine etwaige Übertragung von mikrobiologischer Aktivität auf nicht thermisch vorbehandelte Bodenkompimente untersucht werden, wodurch eine sehr kostengünstige Sanierungsmethode zur Verfügung gestellt werden könnte.

In einem weiteren sehr praxisrelevanten Modellfall, der *thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung*, sei die Erwärmung eines Bodens mit 10 Ma.-% Ausgangsfeuchte auf eine Endtemperatur von 150°C betrachtet, ohne dass ein Wärmetauscher zur Anwendung kommt. Für die Energiebilanz ist entscheidend, dass während dieses Prozesses die gesamte im Boden enthaltene Wassermenge verdampft werden muss. Die spezifische Verdampfungswärme des Wassers entspricht dabei einer fiktiven Erwärmung derselben Wassermenge um 525 K. Der sich unter diesen Annahmen ergebende spezifische Energiebedarf beträgt etwa 105 kWh/t im verlustlosen Fall bzw. 525 kWh/t, wenn dieselben Wirkungsgrade wie im vorher beschriebenen Modellfall angesetzt werden. Die entsprechenden Kosten würden demzufolge etwa 60 €/t betragen. Für einen Sanierungsfall ist auf Grund des hohen Anteils, der sich durch die Wasserverdampfung ergibt, immer zu prüfen, ob eine Erwärmung über 100°C notwendig und effizient ist. Durch den Einsatz eines Wärmetauschers kann der externe Energieeinsatz deutlich reduziert werden. Darüber hinaus ist zu prüfen, ob die hochwertige elektrische Energie teilweise durch andere Energieformen, z.B. Niedertemperaturwärme, ersetzt werden kann.

Für weitere Anwendungen wie die thermisch initiierte reaktive Festlegung von Schadstoffen in der Bodenmatrix, Pyrolyse oder Oxidationsprozesse sind u.U. noch höhere Temperaturen und spezifische Energieverbräuche erforderlich.

Bezug nehmend auf die Ziele der Arbeit kann eingeschätzt werden, dass die verfahrenstechnische Aufgabenstellung eines effizienten Einsatzes der HF-Energie zur Erwärmung des Bodens mit Wirkungsgraden im Bereich von 90 % erreicht wurde. Die energetisch relevanteren Verlustfaktoren treten bei der Erzeugung der elektrischen Primärenergie und bei der Umwandlung von Netzenergie in HF-Energie im Generator auf und waren deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht zu beeinflussen. Der letztere Anteil kann für die Erwärmung feuchter Böden durch den Einsatz niederfrequenter Energie (PLF-Erwärmung) eliminiert werden, was ebenfalls erfolgreich getestet wurde. Die energetische Optimierung eines Sanierungsregimes muss neben der Betrachtung der Temperaturen auch die Einbeziehung der Bodenfeuchte beinhalten, da durch sie die Schadstoffmobilisierung wesentlich beeinflusst wird. Im Abschnitt 7.3.4. wurde diese Problematik ausführlich diskutiert.

Die Abschätzungen bezüglich des Energiebedarfes sind unter Berücksichtigung der entsprechenden spezifischen Wärmen und des Feuchteinflusses auch auf andere Materialien wie Adsorbentien und Katalysatoren (z.B. Aktivkohle und Zeolithe) übertragbar.

10.2. Potenzielle Anwendungsfelder der HF-Bodenerwärmung

Die HF-Bodenerwärmung besitzt auf Grund ihres Einsatzpotenzials für sehr unterschiedliche Böden (trockene und feuchte, sandige und schluffige Materialien) sowie ihrer Flexibilität hinsichtlich der Endtemperaturen ($> 400^{\circ}\text{C}$) und Aufheizraten eine Anwendungsbreite bei in-situ-, on-site- und ex-situ-Sanierungen, die mit keiner anderen Heizmethode vergleichbar ist. Eine Übersicht über die wesentlichen Anwendungsfelder gibt Abb. 139.

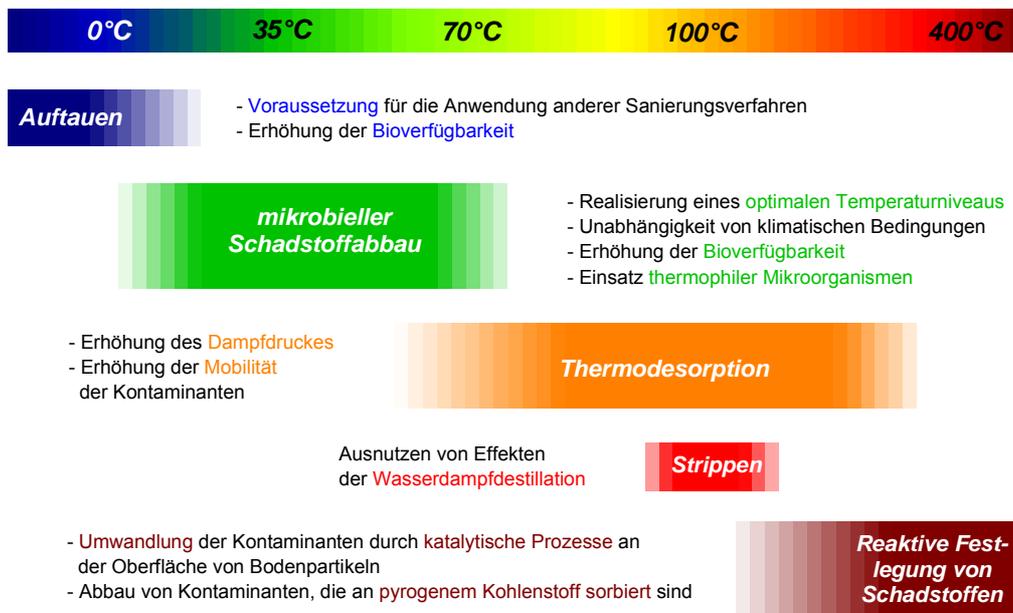


Abb. 139 Potenzielle Anwendungsgebiete der HF-Bodenerwärmung im Bereich der Bodensanierung

Unter den besonderen Bedingungen kalter Klimate, insbesondere im Permafrost-Bereich, kann die HF-Erwärmung zum Auftauen des Bodens eingesetzt werden. Dieser Prozess ist dann die Voraussetzung für die Anwendung anderer Verfahren wie Biodegradation oder Bodenluftabsaugung.

Der thermisch unterstützte mikrobielle Schadstoffabbau bei moderaten Temperaturen beruht darauf, dass unabhängig von der Jahreszeit eine für die Dekontamination optimale Temperatur eingestellt wird. Prinzipiell ist auch die Schaffung solcher Bedingungen möglich, die für thermophile Mikroorganismen optimal sind.

Thermodesorptionsverfahren, in der Regel realisiert durch eine thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung, beruhen vor allem auf einer Erhöhung des Dampfdruckes und der Beweglichkeit der Kontaminanten. Damit verbunden sein kann eine Ausnutzung von Strippeffekten bei ca. 100°C (Wasserdampfdestillation).

Für schwerflüchtige Verbindungen kann die Umwandlung der Kontaminanten durch katalytische Prozesse an der Oberfläche von Bodenpartikeln eine Alternative sein. Diese findet in der Regel bei höheren Temperaturen oberhalb von 350°C statt. Gegenwärtig wird die Rolle von pyrogenem (graphitartigen), stark hydrophobem Kohlenstoff für die Verteilung von organischen Schadstoffen im Boden stark diskutiert. Es wird angenommen, dass derartige Partikel trotz ihrer geringen Konzentration im Boden wegen ihrer hohen Sorptionsaktivität für die Rückhaltung von Schadstoffen eine wichtige Rolle spielen. Zur Eliminierung der fest gebundenen Kontaminanten

sind ebenfalls erhöhte Temperaturen im Bereich von 400°C notwendig und mit Hilfe der HF-Erwärmung realisierbar. Denkbar ist weiterhin eine Anwendung zur Hygienisierung von Böden, zur Verglasung von Schadstoffen oder zur thermisch unterstützten elektrokinetischen Sanierung (Schwermetallentfernung).

10.3. Konzeption einer modularen Anlage zur Reinigung von kontaminierten Feststoffen

Die durchgeführten Feldversuche erbrachten den Nachweis der prinzipiellen Realisierbarkeit der dielektrischen Bodenerwärmung mit Radiowellen in Kombination mit verschiedenen Sanierungsverfahren (mikrobielle Bodenreinigung und Bodenluftabsaugung). Der Aufbau der Feldstandorte F3 und F4 mit der HF-, Sicherheits- sowie Mess- und Analysentechnik erforderte mehrere Monate, da die während des Installationsprozesses gemachten Erfahrungen in die Anlagenstruktur einfließen und Modifikationen erforderten. Durch die Einbindung von industriellen Kooperationspartnern sollte erreicht werden, nach der Schaffung der verfahrenstechnischen Grundlagen und der Erprobung unter praxisrelevanten Bedingungen bestmögliche Voraussetzungen für die Etablierung der Methode im Sanierungsbereich zu schaffen. Durch diese Zusammenarbeit mit den Sanierungsfirmen wurde die Erfahrung gewonnen, dass die Chancen für einen Einsatz wesentlich erhöht würden, wenn ein kompaktes, schnell an verschiedene Standorte umsetzbares und ohne aufwändige Vorarbeiten einsatzfähiges System zur Radiowellen-Bodenerwärmung zur Verfügung stünde.

Dieser Anforderung wurde mit der Konzeption eines modularen Systems entsprochen, das in der Schlussphase der Arbeit entwickelt und bereits für die Variante der thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung teilweise umgesetzt wurde. In dem System sollen auch innovative Verfahrensaspekte zum Tragen kommen, die im Rahmen der Feldversuche entwickelt und erprobt worden sind. Dabei ist insbesondere die parallele Anwendung von elektrischen Feldern unterschiedlicher Frequenzen (vgl. Abschnitt 9.2.1.4.) zu nennen, zu der inzwischen ein Patent erteilt wurde¹⁸⁴. Eine mögliche Kombination von dielektrischer Bodenerwärmung und elektrokinetischen Methoden unter Anwendung von Gleichspannung würde völlig neue Optionen für die Sanierung schwermetallhaltiger Böden oder von Böden mit komplexer Kontamination (z.B. Metalle und organische Verbindungen) erlauben.

Das modulare System besteht prinzipiell aus einem Gerätecontainer, der die wesentlichen Komponenten wie elektrische Spannungsquellen (Gleichspannungsversorgung, NF-Spannungsquelle [Transformator] und HF-Generator), elektronisches Anpassnetzwerk, Kühler, Abluftreinigung, on-line-Analytik sowie optische Temperaturmessung beinhaltet, und optional einem Auswertcontainer, der die Datenerfassung sowie die Rechentechnik beherbergt. Die Versuchssteuerung, Datenerfassung, Kontrolle und Archivierung soll mit Hilfe eines erweiterten HF-Leitsystems realisiert werden. Über eine Datenfernübertragung soll die externe Steuerung der Anlage möglich sein, ansonsten ist ein weitgehend automatisierter Betrieb zu verwirklichen.

Die einzelnen Komponenten des containergestützten modularen Systems sind in Abb. 140 veranschaulicht.

Das Gesamtsystem sollte für einen schnellen Standortwechsel und deshalb für den Transport auf Straße, Schiene und Schiff geeignet sein. Die Definition der Erfordernisse des Systems beruhte neben den Erfahrungen der Firmen in Deutschland auch auf Anfragen zum Einsatz einer solchen Anlage in Japan, Großbritannien, Italien oder in Skandinavien (unter kalten klimatischen Bedingungen).

Das konzipierte modulare System zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität aus. Es kann eine Vielzahl von Methoden zur Reinigung kontaminierter Feststoffe unterstützt werden, von denen einige bereits im vorangegangenen Abschnitt erläutert wurden:

Standardverfahren

- Thermisch unterstützter mikrobieller Schadstoffabbau in einem optimalen Temperaturbereich von in der Regel 30 bis 40°C,
- Thermische Initiierung von mikrobiologischen Abbauprozessen (Erwärmung in einem ersten Schritt, autothermes Regime im weiteren Verlauf der Reinigung),
- Kompostierungsverfahren, falls ein autothermes Regime nicht möglich ist,
- Thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung (Thermodesorption von Schadstoffen) in einem Temperaturbereich bis ca. 200°C,
- Reinigungsverfahren auf der Basis der Wasserdampfdestillation (Stripping) bei ca. 100°C,
- Hygienisierung von Böden und Abfallstoffen,
- Thermisch initiierte Reaktionen von Schadstoffen (Hydrolyse, Oxidation u.a.) mit Wasser (< 100°C) oder mit der Feststoff- bzw. Bodenmatrix (bis ca. 400°C, abhängig vom System),
- Elektrokinetische Reinigungsverfahren zum Entfernen von Schwermetallen,

Spezialanwendungen mit besonderem Exportpotenzial

- Auftauen und nachfolgende Reinigung von Böden in Permafrostgebieten,
- Verglasung von Feststoffen zur Schadstoffimmobilisierung (z.B. für radioaktive Stoffe).

Mit dem Bau eines derartigen modularen Systems wird eine gerätetechnische Lücke im Bereich der Sanierungstechnik geschlossen und die Einsatzchancen des Methodenspektrums in der Praxis lassen sich wesentlich verbessern.

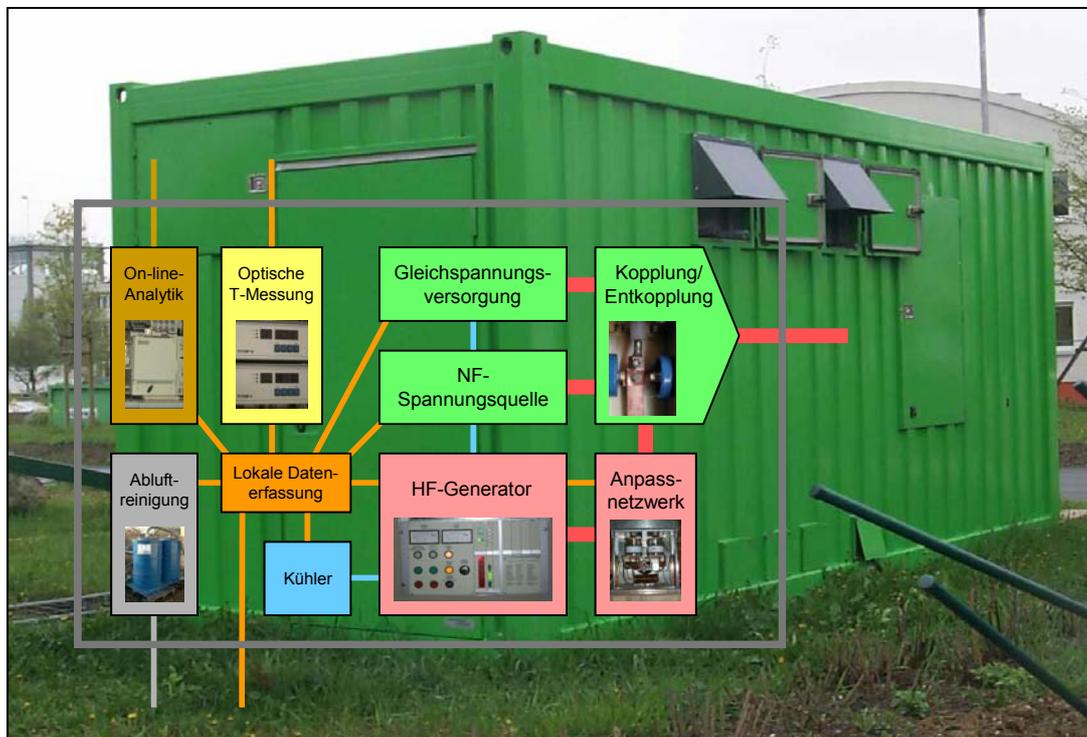


Abb. 140 Schematische Darstellung des modularen Systems zur Reinigung von kontaminierten Feststoffen (Gerätecontainer)

11. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Aspekte der dielektrischen Erwärmung von Feststoffen mit Radiowellen (vorzugsweise mit einer Frequenz von 13,56 MHz) im Rahmen von Labor-, Technikums- und Feldversuchen betrachtet. Die Spannweite reichte dabei von Grundlagenuntersuchungen an Modellsystemen über verfahrenstechnische Tests an Kleinversuchsanlagen bis hin zur Felderprobung an realen Schadensfällen im Bereich der Bodensanierung.

Für die Auswahl der betrachteten Systeme (Aktivkohle, Zeolithe, unterschiedliche Böden) war in erster Linie die mögliche Applikation in technischen Verfahren aus den Bereichen der chemischen Prozesstechnik (Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren) und der Umwelttechnik (thermisch unterstützte Bodenreinigungsverfahren) entscheidend. Im Zusammenhang mit der Klärung prinzipieller Fragestellungen (Selektivität der dielektrischen Erwärmung) wurden jedoch auch Modellsysteme wie bestimmte edelmetallhaltige Katalysatoren untersucht.

Die Radiowellen-Erwärmung konnte als praktikable Heizmethode sowohl für technische Schüttbetten aus Aktivkohle, Zeolithen und natürlichen Materialien als auch für gewachsene Böden identifiziert werden. Neben den für die dielektrischen Erwärmungsmethoden typischen Vorteilen wie direkter Energieeintrag in das Feststoffvolumen, flexible Gestaltung von Temperaturprogrammen sowie Unabhängigkeit der Aufheizung vom Trägergasstrom bietet die RW-Erwärmung zusätzlich die Optionen der Anpassung der Lastimpedanz an den HF-Generator durch die Verwendung eines elektronischen Anpassnetzwerkes sowie, auf Grund der meist größeren Eindringtiefen, der relativ homogenen Erwärmung größerer Volumina.

Die Temperaturprofile wurden maßgeblich von der verwendeten Elektrodengeometrie beeinflusst, wobei erwartungsgemäß sowohl im Labor- als auch im Feldmaßstab Anordnungen mit parallelen Platten die geringsten Temperaturgradienten aufwiesen. Bei Stabelektrodenanordnungen und bei den im Feldmaßstab als Elektroden genutzten Tanks waren größere Temperaturunterschiede zu verzeichnen. Der Einsatz einer Koaxialantenne erlaubte es, sehr kleine Bodenvolumina selektiv zu erwärmen. Die für in-situ-Anwendungen bei der Bodensanierung technisch zu bevorzugende Stabelektrodengeometrie mit ihrer radialen Feldstärkeverteilung führt zu einer Überhitzung des Nahbereiches, so dass unter ungünstigen Bedingungen der Vorteil gegenüber konventionellen Thermolanzten verloren gehen kann. Durch einen Luftspalt zwischen Elektrode und Boden, der gegebenenfalls mit Wasser gefüllt werden kann, ist eine Optimierung sowohl des radialen als auch des lateralen Temperaturprofils möglich. Während ein Luftspalt die Einkopplung der elektromagnetischen Welle in den Boden deutlich reduziert, vermittelt ein wassergefüllter Spalt die Ankopplung und damit die direkte Erwärmung des Bodens im entsprechenden Bereich.

Für die technisch relevanten Feststoffe Aktivkohle und Zeolithe konnte, teilweise im Gegensatz zur Mikrowellen-Erwärmung, gezeigt werden, dass eine Erwärmung ohne die Ausbildung von „hot spots“ und Funkenüberschlägen mit Radiowellen möglich ist. Die Erwärmung ist dabei nicht an das Vorhandensein eines bestimmten Wassergehaltes gebunden. Auch trockene Zeolithe und solche mit hohem Si/Al-Verhältnis können problemlos im technischen Maßstab erwärmt werden. Untersuchungen zur Abhängigkeit der Erwärmung und der dielektrischen Eigenschaften von der Feuchte zeigten, dass der Einfluss des Wassers auf die Energieeinkopplung weniger auf die polaren Wassermoleküle selbst als vielmehr auf deren Wechselwirkung mit den Zeolith-Kationen zurückzuführen ist. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit impedanzspektroskopischen Messungen.

Die Erwärmung von Böden konnte für sehr unterschiedliche Materialien (trockene und feuchte, tonige und sandige Böden mit sehr unterschiedlichen Gehalten an organischen Bestandteilen und Schwermetallen) im Labor-, Technikums- und Feldmaßstab realisiert werden. Unter dem Aspekt einer thermischen Unterstützung von Bodenreinigungsmaßnahmen wurden das Auftauen von gefrorenem Boden, der thermisch unterstützte mikrobielle Schadstoffabbau, die Thermodesorption von Kontaminanten einschließlich der Ausnutzung von Effekten der Wasserdampfdestillation (Strippen) sowie die reaktive Festlegung im Boden getestet, wobei sich alle diese Optionen als prinzipiell tragfähig erwiesen. Insbesondere konnte anhand von Untersuchungen zur Bodenatmung, zur mikrobiellen Dimethylsulfoxid-Reduktion als Indikator für die summarische mikrobiologische Aktivität sowie zum Schadstoffabbau verschiedener Kontaminanten gezeigt werden, dass bei den für realistische Aufheizraten einzusetzenden Feldstärken keine signifikante Inhibierung der Mikroorganismenaktivität erfolgt.

Einen wichtigen Aspekt der Arbeit bildete die Untersuchung des Einflusses von Wasser auf die Beweglichkeit von Schadstoffen in der organischen Bodenmatrix (SOM), in der organische Kontaminanten vorwiegend gebunden sind. Es zeigte sich, dass die Befeuchtung der SOM effektiver für die Mobilisierung von Schadstoffen sein kann als eine Temperaturerhöhung auf über 100°C. Ist der Wassergehalt hingegen so hoch, dass sich diffusionshemmende Filme ausbilden, wird wiederum die Beweglichkeit der Kontaminanten herabgesetzt. Diese Befunde wurden übereinstimmend sowohl an Modellsystemen (z.B. Huminsäuren) als auch an kontaminierten Originalproben erhalten. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist die Existenz eines Phasenüberganges bzw. Phasenübergangsbereiches, bei dem sich die Struktur der SOM von einer glasartigen Phase mit geringer Schadstoffmobilität in einen elastischeren Zustand mit höherer Beweglichkeit vollzieht. Dieser Übergang kann offenbar sowohl durch eine Temperaturerhöhung als auch durch eine Erhöhung der Feuchte initiiert werden.

Die thermisch unterstützte Bodenreinigung mit Radiowellen wurde über Labor- und Technikumsversuche hinaus an drei unterschiedlichen Feldstandorten getestet. Diese sind in Abb. 141 nochmals modellhaft veranschaulicht.

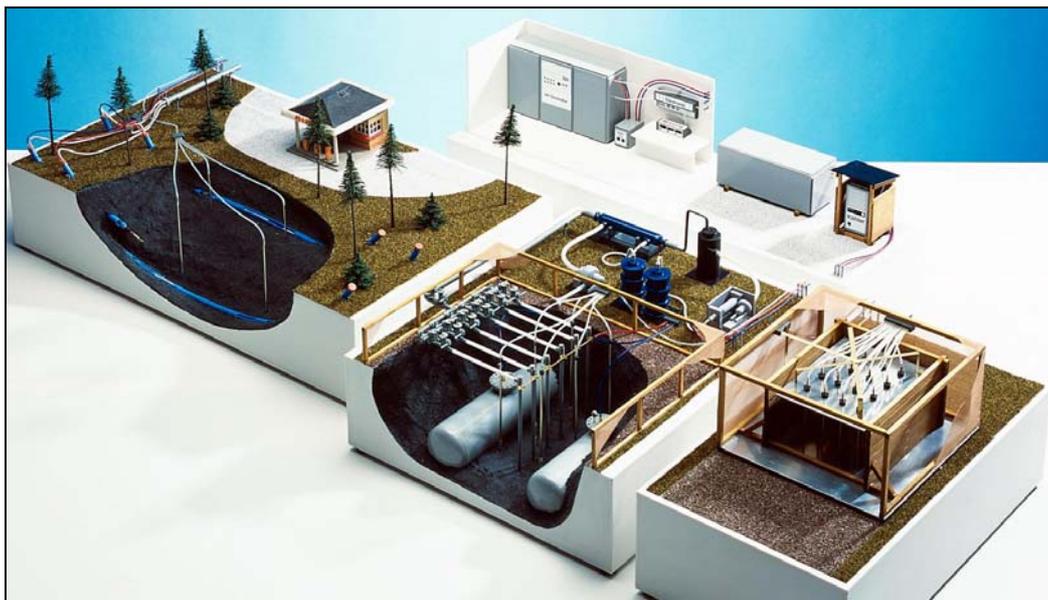


Abb. 141 Modelldarstellung der Standorte für die Referenzsanierungsmaßnahmen im Feldmaßstab

In der Bodenreinigungsanlage Hirschfeld (Abb. 141, *vorn rechts*) wurde in Kooperation mit der Fa. Bauer & Mourik Umwelttechnik, Schrobenhausen, die thermische Unterstützung mikrobieller Abbauprozesse untersucht. Beispielsweise gelang es, mittels Radiowellen-Erwärmung auf ca. 35°C den mikrobiellen Schadstoffabbau in einem stark kontaminierten Boden (ca. 3 % Kohlenwasserstoffgehalt) mit einem extrem hohen Ausgangs-pH-Wert von 11,6 zu initiieren und einen gegenüber einer konventionellen Vergleichsbehandlung deutlich verbesserten Reinigungserfolg zu erzielen. Im Rahmen eines Langzeitversuches wurde durch die Erwärmung auf 60°C auch die Etablierung eines Abbaupotenzials thermophiler Mikroorganismen nachgewiesen. Darüber hinaus erfolgte in derselben Bodenmiete eine thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung bei Temperaturen oberhalb von 100°C.

Am Feldversuchsstandort Leipzig (Abb. 141, *Mitte*) wurde durch thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung ein Schadensfall im Bereich eines ehemaligen Lösungsmitteltanklagers unter in-situ-Bedingungen behandelt. Hier war infolge mehrerer Havarien eine größere Menge von BTEX-Aromaten in den Bodenbereich zwischen den in der Erde befindlichen Tanks eingedrungen. Unter der Maßgabe, die Tanks im Boden zu belassen, wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Nichtklassische Chemie (INC) an der Universität Leipzig eine Elektrodenanordnung unter Einbeziehung der Tanks erfolgreich getestet. Stabelektroden, die gleichzeitig als Absaugbrunnen betrieben wurden, dienten dabei als Gegenelektroden in der Mitte zwischen den Tanks. Im Rahmen der Sanierungserprobung wurden Temperaturen bis 100°C erreicht. Die moderate Erhöhung des Schadstoffaustrages deutete darauf hin, dass die Bodenluftabsaugung vor allem im oberen Bodenbereich erfolgte und im Rahmen einer zukünftigen Sanierung optimiert werden müsste. An diesem Standort wurde die Kopplung zweier elektrischer Heizmethoden, der Niederfrequenz- und der Hochfrequenzerwärmung, eingesetzt, um ein Bodenvolumen mit gesättigter und ungesättigter Bodenzone homogen zu erwärmen.

Eine weitere Erprobung der Radiowellen-Bodenerwärmung erfolgte an einem Standort der TU Bergakademie Freiberg in Hoyerswerda. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Geotechnik wurde die dort entwickelte Technologie eines Laminarflow-Bodenreaktors mit horizontal verlegten Filterrohren durch eine selektive Radiowellen-Erwärmung mit einer Koaxialantenne ergänzt. Dadurch konnte ein kontaminierter Bereich unterhalb einer ehemaligen Tankstelle selektiv erwärmt und so der Schadstoffaustrag beschleunigt werden (Abb. 141, *hinten links*). Durch diesen erfolgreichen Test wurde eine neue Option zur Beseitigung von hochkontaminierten Bereichen geringer Ausdehnung zur Verfügung gestellt, die beispielsweise in Kombination mit einer mikrobiologischen Sanierung des überwiegenden Restbereiches ökonomisch interessant sein kann.

Die Erfahrungen der Feldversuche führten zur Konzipierung eines modularen Systems zur thermisch unterstützten Feststoffreinigung. Eine derartige containerbasierte Anlage umfasst Einrichtungen zur Bodenerwärmung mit HF- und NF-Energie, zur Gleichstromeinspeisung für elektrokinetische Sanierungen, zur Kopplung und Entkopplung der einzelnen Spannungen beim Einsatz eines einheitlichen Elektrodensystems sowie die adäquate Mess- und Steuerungstechnik, um bei Bedarf einen weitgehend autonomen Versuchsbetrieb realisieren zu können.

Neben den thermischen Effekten wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit intensiv untersucht, ob und unter welchen Bedingungen nicht-thermische Effekte der Radiowellen-Anwendung auftreten. Dies betraf insbesondere die selektive Erwärmung bestimmter Festbettkomponenten sowie die selektive Desorption polarer Adsorbate. Es wurde nachgewiesen, dass die Etablierung von stoffbasierten Temperaturgradienten innerhalb eines Festbettes selbst beim Vorliegen eines homogenen elektrischen Feldes möglich ist. Die Ausprägung dieses Effektes hängt sowohl vom Gasdruck als auch von der Größe der quasiisotropen Bereiche (z.B. Partikel) ab. Während für

Metallcluster mit Durchmessern im Nanometer-Bereich keine selektive Überhitzung gefunden wurde, trat diese für Partikel im Millimeter-Maßstab auf. Ebenso wurde für Bodenkompartimente unter bestimmten Bedingungen (z.B. stark voneinander abweichenden Feuchten) eine bevorzugte Erwärmung nachgewiesen. Eine selektive Desorption polarer Adsorbate wurde hingegen nicht detektiert. Unter bestimmten Bedingungen ist mit dem Prinzip einer differenzierten Erwärmung von Gemisch-Festbetten eine Optimierung von katalytischen Prozessen, insbesondere bifunktionell katalysierten Reaktionen, möglich. Das Anwendungspotenzial muss jedoch noch durch weitere Untersuchungen näher charakterisiert werden.

Die dielektrische Erwärmung von Feststoffen mit Radiowellen konnte als für viele Materialien einsetzbare Methode für unterschiedliche Anwendungen entwickelt werden. Gegenüber Mikrowellen werden in der Regel größere Eindringtiefen, ein homogenerer Energieeintrag sowie eine effizientere Energieübertragung in das Medium erreicht.

Im Bereich der Umwelttechnik wurde die Erwärmung unterschiedlicher Böden vom Labor- bis in den Feldmaßstab an mehreren repräsentativen Sanierungsfällen erfolgreich getestet. Angesichts der gegenüber konventionellen Verfahren erhöhten Energie- und Investitionskosten wird das Anwendungspotenzial dieser Methode besonders dort gesehen, wo in-situ-Sanierungen in der Nähe bzw. unter bebauten Flächen erfolgen sollen, wo eine schnelle Reinigung des Bodens erforderlich ist oder wenn komplexe Mischkontaminationen vorliegen. Durch die Kopplung mit der Niederfrequenz-Bodenerwärmung, bei der die Wandlungsverluste in HF-Energie vermieden werden, ist eine homogenere Aufheizung von Böden mit stark variierenden Wassergehalten möglich.

Die Erwärmung von weiteren technisch relevanten Materialien wie Aktivkohlen und Zeolithen eröffnet zusätzliche Anwendungsoptionen im Bereich der chemischen Prozesstechnik. Anwendungsbeispiele können dabei die Trocknung unterschiedlicher Materialien, die tränergasungebundene Temperaturwechseldesorption sowie die flexible Erwärmung von Katalysatorschüttungen sein. Im letzteren Fall bietet die Möglichkeit der selektiven Aufheizung von Komponenten zusätzliche Möglichkeiten.

Im Rahmen der Arbeit wurde neben den verfahrenstechnischen Untersuchungen und Entwicklungen auch eine Reihe von Grundlagenuntersuchungen durchgeführt, die im Zusammenhang mit den jeweiligen Anwendungsoptionen standen. Dabei wurde beispielsweise der Einfluss von Wasser auf die dielektrische Erwärmung unterschiedlicher Materialien, die Mobilität von Schadstoffen in der Bodenmatrix sowie die Thermodesorption von Schadstoffen charakterisiert. Für die Anwendung der nicht-stoffgebundenen, direkten dielektrischen Erwärmung mit Radiowellen ergeben sich auf der Basis der gewonnenen Resultate vielfältige Perspektiven in unterschiedlichen Problemfeldern der Umwelttechnik.

Literaturverzeichnis

1. A. Hamer und H.A. Puschner, Chem. Ing. Technik **69** (1997) 480.
2. D. Bathen, C. Hummelt und H. Schmidt-Traub, Chem. Ing. Technik **71** (1999) 89.
3. D. Bathen, Separation and Purification Technol. **33** (2003) 163.
4. J. Cummings und K. Madalinski, Proc. 7th Intern. FZK/TNO Conf. on Contaminated Soil (ConSoil 2000), p. 600, Thomas Telford, London 2000.
5. „Emerging environmental technologies - An analysis of new treatment technologies“, Report No. 1007411, Electric Power Research Institute, Palo Alto 2003.
6. D.M. Hamby, The Science of the Total Environment **191** (1996) 203.
7. K. Balshaw-Biddle, C.L. Oubre, C.H. Ward, J.F. Dablow, J.A. Pearce und P.C. Johnson, „Steam and Electroheating Remediation of Tight Soils“, CRC Press, Boca Raton 2000.
8. D.F. Lowe, C.L. Oubre, C.H. Ward, D.E. Daniel, R.C. Loehr, M.T. Webster und R.S. Kasevich, „Soil Vapor Extraction Using Radio Frequency Heating“, CRC Press, Boca Raton 2000.
9. F.I. Khan, T. Husain und R. Hejazi, J. Environ. Management **71** (2004) 95.
10. G.L. Stegemeier und H.J. Vinegar, „Thermal Conduction Heating for in-situ Thermal Desorption of Soils“, in „Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook“, p. 1, ed. by H.O. Chang, CRC Press, Boca Raton 2001.
11. U. Hiester und V. Schenk, Proc. 9th Intern. FZK/TNO Conf. on Contaminated Soil (ConSoil 2005), p. 146, CD-Version, F & U confirm, Leipzig 2005.
12. T. Theurer, A. Winkler, U. Hiester und H.-P. Koschitzky, Proc. 8th Intern. FZK/TNO Conf. on Contaminated Soil (ConSoil 2003), p. 1981, CD-Version, F & U confirm, Leipzig 2003.
13. G. Heron, D. LaBrecque und H. Sowers, Proc. 2000 Battelle Conf. on Chlorinated and Recalcitrant Compounds, p. 149, Battelle Press, Columbus 2000.
14. R. Schmidt, J. Gudbjerg, T.O. Sonnenborg und K.H. Jensen, J. Contaminant Hydrology **55** (2002) 233.
15. O. Trötschler, A. Färber, K. Weber, T. Haslwimmer und H.-P. Koschitzky, Proc. 8th Intern. FZK/TNO Conf. on Contaminated Soil (ConSoil 2003), p. 1868, CD-Version, F & U confirm, Leipzig 2003.
16. G. Heron, M. van Zutphen, T.H. Christensen und C.G. Enfield, Environ. Sci. Technol. **32** (1998) 1474.
17. W.O. Heath, P.A. Gauglitz, G. Pillay, T.M. Bergsman, E.A. Eschbach, S.C. Goheen, R.L. Richardson, J.S. Roberts und R. Schalla, U.S. Patent 5,545,803, 1996.
18. C.R. Carrigan und J.J. Nitao, U.S. Patent 2003/0024815, 2003.
19. C.R. Carrigan und J.J. Nitao, U.S. Patent 5,975,799, 1999.
20. T.M. Bergsman, J.S. Roberts, D.L. Lessor und W.O. Heath, „Field Test of Six-Phase Soil Heating and Evaluation of Engineering Design Code“, in „Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook“, p. 861, ed. by R.G. Post, Waste Management Publishers, Tucson 1993.
21. H.M. Buettner und W.D. Daily, J. Environ. Engineering (1995) 580.
22. J.J. Bowders und D.E. Daniel, Geotech. Spec. Publ. **71** (1997) 590.
23. H. Dev und P. Condorelli, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **191** (1986) 96.
24. H. Dev, G.C. Sresty, J.E. Bridges und D. Downey, „Field Test of the Radio Frequency in situ Soil Decontamination Process“, p. 498, The Hazardous Materials Control Research Institute, Washington D.C. 1988.

25. C.E. George, G.R. Lightsey, I. Jun und J. Fan, *Environ. Progress* **11** (1992) 216.
26. R.S. Kasevich, R.E. Holmes, D.L. Faust und R.J. Beleski, „Remediation of Hydrocarbon-Contaminated Soils Using Radio Frequency Heating“, in „Hydrocarbon-Contaminated Soils“, p. 423, ed. by E.J. Calabrese und P.T. Kostecki, Lewis Publ., 1993.
27. R.S. Kasevich, D. Wiberg, M.A. Johnson und S.L. Price, Proc. 11th Annual Conf. on Contaminated Soils, University of Massachusetts, Amherst 1996.
28. S.L. Price, R.S. Kasevich und M.C. Marley, Proc. 8th Annual Conf. on Contaminated Soils, University of Massachusetts, Amherst 1993.
29. S.L. Price, R.S. Kasevich, M.A. Johnson und M.C. Marley, Proc. Air & Waste Management Association's 90th Annual Meeting & Exhibition, Toronto, Kanada, 1997.
30. W. Münch, „Elektrische und magnetische Eigenschaften der Materie“, BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1987.
31. A.C. Metaxas und R.J. Meredith, „Industrial Microwave Heating“, Peter Peregrinus, London 1983.
32. P.W. Atkins, „Physikalische Chemie“, VCH Verlag, Weinheim 1996.
33. U. Roland und S. Müller, „Schadstoffmobilisierung in kontaminierten Böden durch thermische in-situ-Bodenerwärmung mit Hochfrequenzenergie“, Abschlussbericht zum BMBF-Vorhaben FKZ 1471052, Umweltbundesamt, Projektträger Abfallwirtschaft und Altlastensanierung des BMBF, Leipzig 1998.
34. U. Roland, „Schadstoffmobilisierung in kontaminierten Böden durch thermische in-situ-Bodenerwärmung mit Hochfrequenzenergie, Feldversuche“, Abschlussbericht zum BMBF-Vorhaben FKZ 0271165, Projektträger des BMBF und des BMWi für Wassertechnologie und Entsorgung, Leipzig 2004.
35. C. Kittel, „Einführung in die Festkörperphysik“, R. Oldenbourg Verlag, München Wien 1988.
36. C.P. Smyth, „Dielectric Behaviour and Structure“, McGraw-Hill, New York 1955.
37. C. Weißmantel und C. Hamann, „Grundlagen der Festkörperphysik“, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1989.
38. O. Zinke und H. Brunswig, „Lehrbuch der Hochfrequenztechnik“, Springer Verlag, Berlin 1965.
39. F. Kohlrausch, „Praktische Physik“, Band 2, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart 1968.
40. E.M. Purcell, „Berkeley Physik-Kurs - Elektrizität und Magnetismus“, Band 2, Verlag Friedrich Vieweg + Sohn, Braunschweig 1976.
41. H. Pfeifer, „Elektronik für den Physiker“, Band I, Akademie Verlag, Berlin 1966.
42. A. Lösche, „Molekülphysik“, Akademie Verlag, Berlin 1984.
43. P. Debye, „Polar Molecules“, Chemical Catalogue Company, New York 1929.
44. A.R. Hippel, „Dielectric Materials and Applications“, John Wiley & Sons, New York 1954.
45. K.S. Cole und R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 341.
46. R. Buchner, J. Barthel und J. Stauber, *Chem. Phys. Letters* **306** (1999) 57.
47. T. Sato, A. Chiba und R. Nozaki, *J. Molecular Liquids* **101** (2002) 99.
48. Landolt-Börnstein, „Zahlenwerte und Funktionen“, Neue Serie, Band II/6, p. 449, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg 1959.
49. Landolt-Börnstein, „Zahlenwerte und Funktionen“, Neue Serie, Band V/1B, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1982.
50. D. Buchenhorst, U. Roland, F.-D. Kopinke und H. Toufar, Recent Research Reports of the 14th Intern. Zeolite Conference, p. 162, Cape Town, South Africa, 2004.

51. D. Buchenhorst, „Anwendung von Radiowellen zur Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren“, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Leipzig 2004.
52. S.M. Klara und G. Palmgren, „Activated Carbon Cloth in Electrical Applications“, p. 536, The American Carbon Society, Charleston, South Carolina, 1999.
53. R. Wnuk, „Integration der Gas-/Dampfpermeation in die Heißgasregenerierung von Festbettadsorbentien“, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart 1993.
54. R. Moog, „Untersuchung der direkten Beheizung von Adsorbentien zur Abreinigung gering beladener Abluftströme insbesondere zur Behandlung von Geruchsemissionen“, Dissertation, Universität Saarbrücken, Saarbrücken 1997.
55. P. Mocho, J.C. Bourhis und P. LeCloirec, *Carbon* **34** (1996) 851.
56. W. Hauck, G. Grevillot und A.S. Lamine, *Chem. Ing. Technik* **69** (1997) 1138.
57. D.W. Price und P.S. Schmidt, *Journal of the Air & Waste Management Association* **48** (1998) 1146.
58. J.A. Menendez, E.M. Menendez, M.J. Iglesias, A. Garcia und J.J. Pis, *Carbon* **37** (1999) 1115.
59. J.A. Menendez, E.M. Menendez, A. Garcia, J.B. Parra und J.J. Pis, *J. Microwave Power Electromagn. Energy* **34** (1999) 137.
60. Y. Kong und C.Y. Cha, *Carbon* **34** (1996) 1035.
61. H.S. Tai und C.J.G. Jou, *Chemosphere* **38** (1999) 2667.
62. G.C.J. Jou, *Carbon* **36** (1998) 1643.
63. U. Mroczek und K. Kruger, *Chem. Ing. Technik* **75** (2003) 955.
64. C.S. Fang und P.M.C. Lai, *Chemical Engineering Communications* **147** (1996) 17.
65. P.J.M. Carrott, J.M.V. Nabais, M.M.L.R. Carrott und J.A. Menendez, *Carbon* **42** (2004) 227.
66. H. Will, B. Ondruschka und P. Scholz, *Chem. Ing. Technik* **76** (2004) 272.
67. J.E. Atwater und R.R. Wheeler, *Carbon* **41** (2003) 1801.
68. S. Challa, W.E. Little und C.Y. Cha, *J. Microwave Power Electromagn. Energy* **29** (1994) 131.
69. C.Y. Cha und D.S. Kim, *Carbon* **39** (2001) 1159.
70. P.M. Coss und C.Y. Cha, *J. Air Waste Management Association* **50** (2000) 529.
71. M.S. Ioffe, S.D. Pollington und J.K.S. Wan, *J. Catal.* **151** (1995) 349.
72. J.K.S. Wan, N.J. Cowley, M.S. Ioffe und S.D. Pollington, *J. Microwave Power Electromagn. Energy* **31** (1996) 54.
73. J. Sánchez-González, A. Maciás-García, M.F. Alexandre-Franco und V. Gómez-Serrano, *Carbon* **43** (2005) 741.
74. I.M. Kalogeras und A. Vassilikou-Dova, *Defect and Diffusion Forum* **164** (1998) 1.
75. M.D. Romero, J.M. Gomez, G. Ovejero und A. Rodriguez, *Materials Research Bulletin* **39** (2004) 389.
76. O.G. Somani, A.L. Choudhari, B.S. Rao und S.P. Mirajkar, *Materials Chemistry and Physics* **82** (2003) 538.
77. C.S. Cundy, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **63** (1998) 1699.
78. D.S. Kim, J.S. Chang, J.S. Hwang, S.E. Park und J.M. Kim, *Microporous and Mesoporous Materials* **68** (2004) 77.
79. Z.L. Cheng, Z.S. Chao, W.P. Fang und H.L. Wan, *J. Inorganic Materials* **18** (2003) 1306.
80. L. Bonaccorsi und E. Proverbio, *J. Crystal Growth* **247** (2003) 555.
81. C.S. Cundy, J.O. Forrest und R.J. Plaisted, *Microporous and Mesoporous Materials* **66** (2003) 143.

82. R. Herrmann, O. Scharf und W. Schwieger, Proc.14th Intern. Zeolite Conference, p. 155, Cape Town, South Africa, 2004.
83. D. Bathen, „Untersuchungen zur Desorption durch Mikrowellen“, Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund 1998.
84. D. Bathen und H. Schmidt-Traub, Chem. Ing. Technik **68** (1996) 434.
85. A. Hamer, „Untersuchungen zur Regeneration von Adsorbentien durch Mikrowellenenergie“, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin 1999.
86. M. Richrath, T. Borren, D. Bathen und H. Schmidt-Traub, Chem. Ing. Technik **75** (2003) 86.
87. S.I. Al Mayman und S.M. Al Zahrani, Catal. Letters **78** (2002) 331.
88. S.I. Al Mayman und S.M. Al Zahrani, Fuel Processing Technology **80** (2003) 169.
89. S. Komarneni und R. Roy, Materials Letters **4** (1986) 107.
90. T. Ohgushi, S. Komarneni und A.S. Bhalla, J. Porous Mater. **8** (2001) 23.
91. O. Hempel, „Untersuchungen zur adsorptiven Feinreinigung gering beladener Biofilterabluft und Regeneration der Adsorbentien durch Mikrowellenenergie“, Dissertation, Universität Leipzig, Leipzig 2003.
92. P. Nischwitz, P. Amels und F. Fetting, Solid State Ionics **73** (1994) 105.
93. D. Vucelic und N. Juranic, J. Inorganic Nuclear Chem. **38** (1976) 2091.
94. T. Ishida und T. Makino, Journal of Colloid and Interface Science **212** (1999) 144.
95. A. Abdoulaye, S.Sh. Soulayman, G. Chabanis, J.C. Giuntini und J.V. Zanchetta, Microporous Materials **8** (1997) 63.
96. A. Abdoulaye, G. Chabanis, J.C. Giuntini, J. Vanderschueren, J.V. Zanchetta und F. DiRenzo, J. Phys. Chem. B **101** (1997) 1831.
97. A. Abdoulaye, J.V. Zanchetta, F. Di Renzo, J.C. Giuntini, J. Vanderschueren und G. Chabanis, Microporous and Mesoporous Materials **34** (2000) 317.
98. G. Chabanis, A. Abdoulaye, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, F. DiRenzo und J. Vanderschueren, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93** (1997) 4085.
99. U. Simon und M.E. Franke, Microporous and Mesoporous Materials **41** (2000) 1.
100. D.C. Freemann und D.N. Stamires, J. Phys. Chem. **35** (1961) 799.
101. M.E. Franke und U. Simon, Solid State Ionics **118** (1999) 311.
102. U. Simon und U. Flesch, J. Porous Mater. **6** (1999) 33.
103. D. Buchenhorst, U. Roland, F.-D. Kopinke und H. Toufar, Chem. Ing. Technik **75** (2003) 1061.
104. M. Perner, Der Funkamateur **4** (1997) 444.
105. S.R. Just und K.J. Stockwell, „Comparison of the Effectiveness of Emerging in situ Technologies and Traditional ex situ Treatment of Solvent-Contaminated Soils“, The American Chemical Society, 1993.
106. P. Jütterschenke, TerraTech **2** (1994) 57.
107. R.S. Kasevich, Chem. Eng. Progress **94** (1998) 75.
108. J.E. Bridges, U.S. Patent 4,140,180, 1979.
109. J.E. Bridges, U.S. Patent 4,144,935, 1980.
110. H. Dev, J.E. Bridges und G.C. Sresty, Proc. 1984 Hazardous Materials Spills Conf., Government Institute Inc., Nashville 1984.
111. U.S. EPA Report, „IITRI Radio Frequency Heating Technology“, EPA/540/R-94/527, Superfund Innovative Technology Evaluation, 1995.

112. J.M. Phelan, B. Reavis, J. Swanson, W.-C. Cheng, H. Dev und J. Enk, „Design, Demonstration and Evaluation of a Thermal Enhanced Vapor Extraction System“, Report SAND97-1251, Sandia National Laboratories, Albuquerque and Livermore 1997.
113. J.M. Phelan und H. Dev, Proc. I&EC Spec. ACS Symposium Atlanta, The American Chemical Society, Atlanta 1995.
114. P. Jütterschenke, TerraTech **1** (1997) 41.
115. P. Jütterschenke und A. Patzak, TerraTech **5** (1996) 53.
116. S. Hüttmann, B. Angelmi, H. Peters, P. Jütterschenke und L. Beyer, Wasser & Boden **51/52** (1999) 52.
117. R.S. Kasevich, U.S. Patent 4,700,716, 1987.
118. R.S. Kasevich, U.S. Patent 5,065,819, 1991.
119. R.S. Kasevich, U.S. Patent 5,152,341, 1992.
120. R.S. Kasevich, S.L. Price, M.C. Marley und D.L. Faust, Proc. Air & Waste Management Association's 90th Annual Meeting & Exhibition, Toronto, Kanada, 1997.
121. R.S. Kasevich, S.L. Price, D. Wiberg und M.A. Johnson, Geotech. Spec. Publ. **71** (1997) 574.
122. R.S. Kasevich, S.L. Price, D. Wiberg und M.A. Johnson, Contaminated Soils **2** (1997) 177.
123. R.S. Kasevich, S.L. Price, M.F. Fontaine und D.L. Faust, Society of Petroleum Engineers, Proc. 69th Annual Technical Conf. and Exhibition, New Orleans 1994.
124. D.G. Poppendieck, R.C. Loehr und M.T. Webster, J. Hazardous Mater. B **69** (1999) 95.
125. G.V. Copland, U.S. Patent 4,470,459, 1984.
126. W.A. Edelstein, I.T. Iben, O.M. Müller, E.E. Uzgiris und P.B. Römer, U.S. Patent 5,484,985, 1996.
127. P. Jütterschenke, W. Karsch, B. Angelmi, G. Rippl, H.J. Blonsky, A. Meyer und A. Patzak, „Bodensanierung mit Hochfrequenzenergie“, Projektbericht ÖSP B 1800, Berlin 1995.
128. Weber-Ingenieure GmbH, „Sekundärtechniken zur Unterstützung von Bodenluftabsaugungen“, Pforzheim 1997.
129. R. Snow, G.C. Sresty, C. Conray, R. Collins, T. Kilgannon, H. Dev, J. Enk und J.E. Bridges, Proc. XIVth Superfund Conf., Washington D.C. 1993.
130. R.S. Kasevich, S.L. Price und A. Albertson, SPE 38311, Society of Petroleum Engineers, Proc. SPE Western Regional Meeting, Long Beach, California, 1997.
131. S.L. Price, R.S. Kasevich, M.A. Johnson, D. Wiberg und M.C. Marley, Journal of the Air & Waste Management Association **49** (1999) 136.
132. H. Singer, H.-D. Brüns und J. Nitsch, Proc. 30th Microwave Power Symposium, p. 79, Denver, Colorado, 1995.
133. J.A. Pearce, M. Tompkins und A. Zuluaga, Proc. 30th Microwave Power Symposium, p. 83, Denver, Colorado, 1995.
134. U. Ströh-Neben, „Erkundung ehemaliger Gerbereistandorte“, Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig-Holstein, Abt. Geologie/Boden, Dezernat Altlasten, Umweltbundesamt, Projektträger Abfallwirtschaft und Altlastensanierung des BMBF, Berlin 1998.
135. G. Roussy und J.A. Pearce, „Foundations and Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields“, John Wiley & Sons, New York Chichester 1995.
136. G. Roussy und J.A. Pearce, „Microwave-Enhanced Catalysis“, in „Foundations and Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields“, p. 445, ed. by G. Roussy und J.A. Pearce, John Wiley & Sons, New York Chichester 1995.
137. H. Will, B. Ondruschka und P. Scholz, Chem. Ing. Technik **76** (2004) 272.

138. X.L. Zhang, D.O. Hayward und D.M.P. Mingos, *Catal. Letters* **88** (2002) 33.
139. C.J. Coleman, *J. Australian Mathematical Soc., Series B : Applied Mathematics* **33** (1991) 1.
140. N.F. Smyth, *J. Australian Mathematical Soc., Series B : Applied Mathematics* **33** (1992) 403.
141. V. Kenkre, L. Skala, M. Weiser und J. Katz, *J. Mater. Sci.* **26** (1991) 2483.
142. F. Holzer, U. Roland und F.-D. Kopinke, *Appl. Catal. B : Environmental* **38** (2002) 163.
143. U. Roland, F. Holzer und F.-D. Kopinke, *Catal. Today* **73** (2002) 315.
144. U. Roland, F. Holzer, A. Pöppel und F.-D. Kopinke, *J. Adv. Oxid. Technol.* **8** (2005) 98.
145. U. Roland, F. Holzer und F.-D. Kopinke, *Appl. Catal. B : Environmental* **58** (2005) 217.
146. U. Roland, F. Holzer, A. Pöppel und F.-D. Kopinke, *Appl. Catal. B : Environmental* **58** (2005) 227.
147. W.C. Conner, K.S. Yngvesson, N. Felix, R.L. Laurence und M. Turner, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **223** (2002) C9.
148. J. Reuss, D. Bathen und H. Schmidt-Traub, *Chem. Eng. Technol.* **25** (2002) 381.
149. M.D. Turner, R.L. Laurence, K.S. Yngvesson und W.C. Conner, *Catal. Letters* **71** (2001) 133.
150. M.D. Turner, R.L. Laurence, W.C. Conner und K.S. Yngvesson, *AIChE J.* **46** (2000) 758.
151. E. Alonso Lopez, A. Diamy, J. Legrand und J. Fraissard, *Proc. 14th Intern. Zeolite Conference*, p. 1866, Cape Town, South Africa, 2004.
152. M. Benchanaa, M. Lallemand, M.H. Simonot-Grange und G. Bertrand, *Thermochimica Acta* **152** (1989) 43.
153. U. Roland, E. Henssge, L. Sümmechen und R. Salzer, *Z. Phys. Chemie* **191** (1995) 197.
154. J.P. Dakin, D.J. Pratt, G.W. Bibbey und J.N. Ross, *Electronics Letters* **21** (1985) 569.
155. F. Chemat, D.C. Esveld, M. Poux und J.L. Di Martino, *J. Microwave Power Electromagn. Energy* **33** (1998) 88.
156. F. Chemat, M. Poux, J.L. Di Martino und J. Berlan, *Chem. Eng. Technol.* **19** (1996) 420.
157. Y. Liu, Y. Lu, P. Liu, R. Gao und Y. Yin, *Appl. Catal. A : General* **170** (1998) 207.
158. Y. Liu, Y. Lu, S. Liu und Y. Yin, *Catalysis Today* **51** (1999) 147.
159. X.L. Zhang, D.O. Hayward, C. Lee und D.M.P. Mingos, *Appl. Catal. B : Environmental* **33** (2001) 137.
160. X.L. Zhang, D.O. Hayward und D.M.P. Mingos, *Chemical Communications* (1999) 975.
161. W.L. Perry, D.W. Cooke, J.D. Katz und A.K. Datye, *Catal. Letters* **47** (1997) 1.
162. M. Hajek, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **62** (1997) 347.
163. U. Roland, F.-D. Kopinke, F. Holzer, R. Blechschmidt und P. Harting, *Proc. 8th Intern. FZK/TNO Conf. on Contaminated Soil (ConSoil 2003)*, p. 1885, CD-Version, F & U confirm, Leipzig 2003.
164. U. Roland, M. Koch, F.-D. Kopinke, U. Nüchter, J. Mothes und H. Schreiber, *Umwelt* **31** (2001) 38.
165. U. Roland, M. Remmler, F.-D. Kopinke, P.M. Becker, B. Ondruschka und S. Müller, *Proc. 6th Intern. FZK/TNO Conf. on Contaminated Soil (ConSoil '98)*, p. 599, Thomas Telford, London 1998.
166. R. Fundiger, K. Köhler und M. Stacheder, *TRIME-Produktkatalog, IMKO Micromodultechnik GmbH, Ettlingen* 1997.
167. G.C. Topp, J.L. Davis und A.P. Annan, *Water Resour. Res.* **16** (1980) 574.
168. S. Dasberg und R.D. Dalton, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49** (1985) 293.

169. F.N. Dalton, W.N. Herkelrath, D.S. Rawlins und J.D. Rhoades, *Science* **224** (1984) 989.
170. U. Gisi, R. Schenker, R. Schulin, F.X. Stadelmann und H. Sticher, „Bodenökologie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York 1990.
171. H. Kuntze, G. Roeschmann und G. Schwerdtfeger, „Bodenkunde“, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart 1994.
172. E. Pert, Y. Carmel, A. Birnboim, T. Olorunyolemi, D. Gershon, J. Calame, I.K. Lloyd und O.C. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (2001) 1981.
173. J.S. Blakemore, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) R123.
174. Y. Zhao und Y. Liao, *Opt. Commun.* **215** (2003) 11.
175. P.C. Russell, R. Haber, G.R. Jones und W. McGroory, *Sensors and Actuators A : Physical* **76** (1999) 231.
176. U. Roland, C.P. Renschen, D. Lippik, F. Stallmach und F. Holzer, *Sensor Letters* **1** (2003) 93.
177. C.P. Renschen und U. Roland, Patent DE 10027533, 2001.
178. U. Roland, D. Buchenhorst, F.-D. Kopinke, A. Georgi und F. Holzer, Patent DE 102004015945, 2004.
179. U. Roland, D. Buchenhorst, F.-D. Kopinke, A. Georgi und F. Holzer, Patent DE 102004015946, 2004.
180. S. Devautour, A. Abdoulaye, J.C. Giuntini und F. Henn, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 9297.
181. U. Simon, U. Flesch, W. Maunz, R. Muller und C. Plog, *Microporous and Mesoporous Materials* **21** (1998) 111.
182. C. Rodriguez, M.T. PerezMaldonado, J. delaCruz und M.E. Fuentes, *Solid State Ionics* **95** (1997) 231.
183. Operation Manual HP 4285A Precision LCR Meter, 3rd Edition, Hewlett Packard Japan, 1996.
184. U. Roland, F.-D. Kopinke, D. Buchenhorst, F. Holzer und M. Koch, Patent DE 10309686, 2004.
185. K. Alef, „Methodenhandbuch Bodenmikrobiologie“, Ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech, 1991.
186. K. Alef und D. Kleiner, *Biol. Fertil. Soils* **8** (1989) 349.
187. A. Noke, Diplomarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Magdeburg 1995.
188. J. Schwartze, „Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Elektrodengeometrien zur Unterstützung der thermischen und mikrobiologischen ex-situ- und in-situ-Bodensanierung mit Hochfrequenz(HF)-Energie“, Diplomarbeit, Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur (FH) Leipzig, Leipzig 2003.
189. H. Ehrlich, „Untersuchungen zur Radiowellen-Bodenerwärmung mit Stabelektroden“, Praktikumsarbeit, Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur (FH) Leipzig, Leipzig 2005.
190. M. Gittner, „Untersuchung des Einflusses der Elektrodengeometrie auf die HF-Bodenerwärmung“, Praktikumsarbeit, Westsächsische Hochschule (FH) Zwickau, Zwickau 2004.
191. J. Mothes und M. Kucklick, *Umwelt* **29** (1999) 41.
192. D. Buchenhorst, U. Roland, H. Toufar und F.-D. Kopinke, *Chem. Ing. Technik*, im Druck.
193. R. Lippert, „Untersuchungen zur adsorptiven Anreicherung von Lösungsmitteln in Abluftströmen“, Dissertation, Universität Leipzig, Leipzig 1997.
194. Internetseite <http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/StdAtlas>, 2005.
195. J. Weitkamp, *Solid State Ionics* **131** (2000) 175.
196. L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* **20** (1986) 117.
197. U. Simon, C. Möhrke und G. Schön, *Chem. Ing. Technik* **67** (1995) 583.

198. U. Simon, J. Jockel, F. Starrost, E.E. Krasovskii und W. Schattke, *Nanostructured Materials* **12** (1999) 447.
199. M.E. Franke und U. Simon, *Chem. Phys. Chem.* **5** (2004) 465.
200. A. Gutina, T. Antropova, E. Rysiakiewicz-Pasek, K. Virnik und Y. Feldman, *Microporous and Mesoporous Materials* **58** (2003) 237.
201. L. Frunza, H. Kosslick, S. Frunza und A. Schonhals, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 9191.
202. M. Borresen, G.D. Breedveld und A.G. Rike, *Cold Regions Sci. Technol.* **37** (2003) 137.
203. A.G. Rike, K. Braathen, M. Borresen, B. Engene und P. Kolstad, *Cold Regions Sci. Technol.* **37** (2003) 97.
204. A.G. Rike, M. Borresen und A. Instanes, *Polar Record* **37** (2001) 239.
205. L. Beyer, W. Huyke, S. Hüttmann, I. Archegova und T.V. Titarenko, *Proc. 7th Intern. FZK/TNO Conf. on Contaminated Soil (ConSoil 2000)*, p. 856, Thomas Telford, London 2000.
206. R. Margesin, G. Zacke und F. Schinner, *Arctic, Antarctic and Alpine Research* **34** (2002) 88.
207. R. Margesin, D. Labbé, F. Schinner, C. Greer und L. Whyte, *Appl. Environ. Microbiol.* **69** (2003) 3085.
208. J. D'Ans und E. Lax, „Taschenbuch für Chemiker und Physiker“, Springer-Verlag, Berlin 1943.
209. T. Sparrman, M. Öquist, L. Klemedtsson, J. Schleucher und M. Nilsson, *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 5420.
210. J.H. Strange, J. Mitchell und J.B.W. Webber, *Magn. Res. Imaging* **21** (2003) 221.
211. C. Vogt, P. Galvosas, N. Klitzsch und F. Stallmach, *J. Appl. Geophys.* **50** (2002) 455.
212. H.Y. Carr und E.M. Purcell, *Phys. Rev.* **94** (1954) 630.
213. G. Guthausen, A. Guthausen, F. Balibanu, R. Eymael, K. Hailu, U. Schmitz und B. Blümich, *Macromol. Mater. Eng.* **276/277** (2000) 25.
214. P.J. Prado, B. Blümich und U. Schmitz, *J. Magn. Reson.* **144** (2000) 200.
215. P.M. Becker und W. Dott, *Microb. Ecol.* **30** (1995) 285.
216. S.A. Siano, *Biotechnology and Bioengineering* **55** (1997) 289.
217. J.E. Yardley, D.B. Kell, J. Barrett und C.L. Davey, *Biotechn. Genetic Eng. Rev.* **17** (2000) 3.
218. C.M. Harris, R.W. Todd, S.J. Bungard, R.W. Lovitt, J.G. Morris und D.B. Kell, *Enzyme Microb. Technol.* **9** (1987) 181.
219. M. Remmler und F.-D. Kopinke, *Thermochimica Acta* **263** (1995) 113.
220. F.-D. Kopinke und M. Remmler, *Thermochimica Acta* **263** (1995) 123.
221. R. Lohmann, J.K. MacFarlane und P.M. Gschwend, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 141.
222. U. Roland, M. Koch, F.-D. Kopinke und S. Müller, *Proc. 7th Intern. FZK/TNO Conf. on Contaminated Soil (ConSoil 2000)*, p. 1186, Thomas Telford, London 2000.
223. P. Seitinger, A. Baumgartner und H. Schindlbauer, *Erdöl Erdgas Kohle* **110** (1994) 211.
224. C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B.S.J. Halstead und D.M.P. Mingos, *Chemical Society Rev.* **27** (1998) 213.
225. U. Roland, „Schadstoffdesorption bei der Hochtemperaturzersetzung von CuSO₄“, unveröffentlichte Arbeiten, 2005.
226. S. Müller, H.G. Struppe, B. Ondruschka, M. Remmler, U. Roland und F.-D. Kopinke, *Proc. 6th Intern. FZK/TNO Conf. on Contaminated Soil (ConSoil '98)*, p. 997, Thomas Telford, London 1998.
227. B. Xing und J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 792.
228. E.J. Leboeuf und W.J. Weber, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 1697.

229. L.M. Lucht, J.M. Larson und N.A. Peppas, *Energy & Fuels* **1** (1987) 56.
230. U. Roland, K.W. Fomba, F. Stallmach, P. Galvosas, J. Kärger und F.-D. Kopinke, „Influence of Phase Transitions on the Mobility of Organic Pollutants in Synthetic and Natural Polymers“, in „Diffusion Fundamentals“, p. 584, ed. by J. Kärger, F. Grinberg und P. Heitjans, Leipziger Universitätsverlag, Leipzig 2005.
231. D. Buchenhorst, F.-D. Kopinke und U. Roland, *Chem. Ing. Technik*, im Druck.
232. W.C. Conner, G.M. Pajonk und S.J. Teichner, *Adv. Catal.* **34** (1986) 1.
233. W.C. Conner und J.L. Falconer, *Chem. Rev.* **95** (1995) 759.
234. V.V. Rozanov und O.V. Krylov, *Russian Chemical Rev.* **66** (1997) 107.
235. J.F. Cevallos-Candau und W.C. Conner, *J. Catal.* **106** (1987) 378.
236. R.V. Dmitriev, A.N. Detjuk, C.M. Minachev und K.-H. Steinberg, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **17** (1983) 17.
237. D. Martin und D. Duprez, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 4428.
238. U. Roland, R. Salzer und L. Sümmechen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **97** (1995) 459.
239. R. Salzer, J. Dressler, K.-H. Steinberg, U. Roland, H. Winkler und P. Klæboe, *Vibrational Spectroscopy* **1** (1991) 363.
240. R. Conrad, *Microbiological Rev.* **60** (1996) 609.
241. H.J. Hellebrand, *J. Agricult. Eng. Res.* **69** (1998) 365.
242. F. Schinner, R. Öhlinger, E. Kandeler und R. Margesin, „Methods in Soil Biology“, Springer Verlag, Heidelberg Berlin 1996.
243. M.P. Pirnik, R.M. Atlas und R. Bartha, *J. Bacteriol.* **119** (1974) 868.
244. U. Roland, D. Buchenhorst, F. Holzer, R. Köhler und F.-D. Kopinke, Patentantrag 2005.
245. K.U. Goss, *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 2287.
246. K.U. Goss, *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993) 2127.
247. K.U. Goss und R.P. Schwarzenbach, *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 3390.
248. „CRC Handbook of Chemistry and Physics“, 76th Edition, CRC Press, Boca Raton 1996.
249. E. Grimsehl, „Lehrbuch der Physik - Band 2: Elektrizitätslehre“, BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1980.

Danksagung

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen vom Labor- bis in den Feldmaßstab wären ohne die Unterstützung einer Vielzahl von Kollegen, Kooperationspartnern, Doktoranden, Diplomanden und Praktikanten nicht möglich gewesen. Allen sei an dieser Stelle gedankt, ohne dass hier eine Aufzählung jedes Einzelnen erfolgen kann.

Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Frank-Dieter Kopinke, der als Leiter des Departments Umwelttechnologie nicht nur die Realisierung der Forschungsprojekte ermöglichte, sondern auch durch zahlreiche hilfreiche Diskussionen, Anregungen und Hinweise den Fortgang der Arbeit konstruktiv und kritisch begleitete. Besonders in Hinblick auf chemische, methodische und umwelttechnische Fragestellungen war mir diese Unterstützung sehr wertvoll.

Die experimentellen und theoretischen Beiträge zur Radiowellen-Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren, die Herr Dr. Daniel Buchenhorst im Rahmen seiner Promotionsarbeit erarbeitet hat, haben diese Arbeit sehr bereichert. Ihm sei ebenso gedankt wie Herrn Dr. Frank Holzer, Herrn Dr. Michael Koch, Herrn Dipl.-Ing. Rüdiger Köpnick und allen anderen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe sowie Frau Dr. Uta Nüchter vom Institut für Nichtklassische Chemie an der Universität Leipzig, die insbesondere an der Durchführung der Feldversuche beteiligt war.

Herrn Prof. Helge Schreiber und Herrn Prof. Bernhard Forkmann von der TU Bergakademie Freiberg danke ich für die Ermutigung zum Anfertigen dieser Arbeit sowie, gemeinsam mit Herrn Dr. Jörg Mothes, für die angenehme Zusammenarbeit bei der Durchführung des Feldversuches in Hoyerswerda.

Herrn Dipl.-Ing. Dirk Lippik und Herrn Dipl.-Ing. Thomas Minner sei für die Unterstützung bei der Installation des HF-Leitsystems sowie der Integration der Messtechnik in die Steuer- software gedankt.

Weiterhin möchte ich den Partnern aus den Forschungseinrichtungen, dem Institut für Nichtklassische Chemie an der Universität Leipzig, der Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur (FH) Leipzig mit dem Forschungs- und Transferzentrum und der Universität Leipzig, sowie den industriellen Kooperationspartnern, Bauer & Mourik Umwelttechnik GmbH, Eco-soil GmbH, Hüttinger Elektronik GmbH + Co. KG sowie OPTOcon GmbH für die Unterstützung danken.

Ein besonderer Dank gilt meinen Kolleginnen und Kollegen am UFZ in Leipzig, die mich an vielen Stellen sehr unterstützt haben. Neben dem angenehmen Arbeitsumfeld betrachte ich besonders die konstruktive Zusammenarbeit von Chemikern, Ingenieuren und Physikern für mich und diese Arbeit als Gewinn. Stellvertretend möchte ich neben den unmittelbar am Projekt Beteiligten besonders Frau Dr. Katrin Mackenzie, Frau Dr. Anett Georgi, Herrn Dr. Robert Köhler, Frau Birgit Forkert und Frau Kerstin Lehmann danken.

Für die finanzielle Förderung dieser Arbeit im Rahmen von Forschungsprojekten sei dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gedankt.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt zu haben.

Es wurden keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt.

Ich habe sämtliche Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen wurden, als solche kenntlich gemacht.

Leipzig, den 25.11.2005

Anhang I

Funktionsumfang, Architektur und Komponenten des Leitsystems zur Steuerung von Anlagen zur Radiowellen-Erwärmung

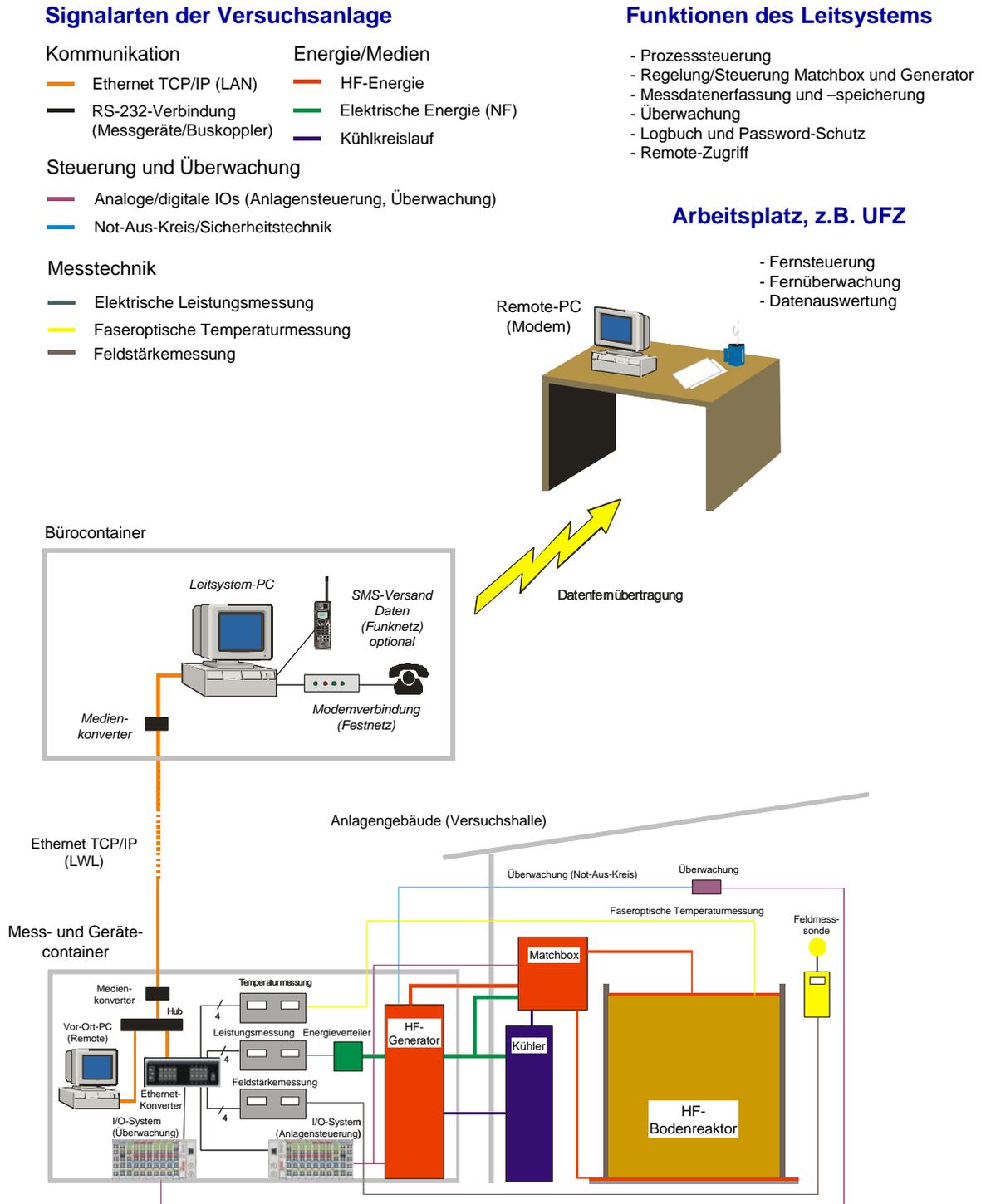


Abb. A1 Leitsystemkomponenten sowie Daten- und Energieströme am Beispiel der Versuchsanlage in der Bodenreinigungsanlage in Hirschfeld

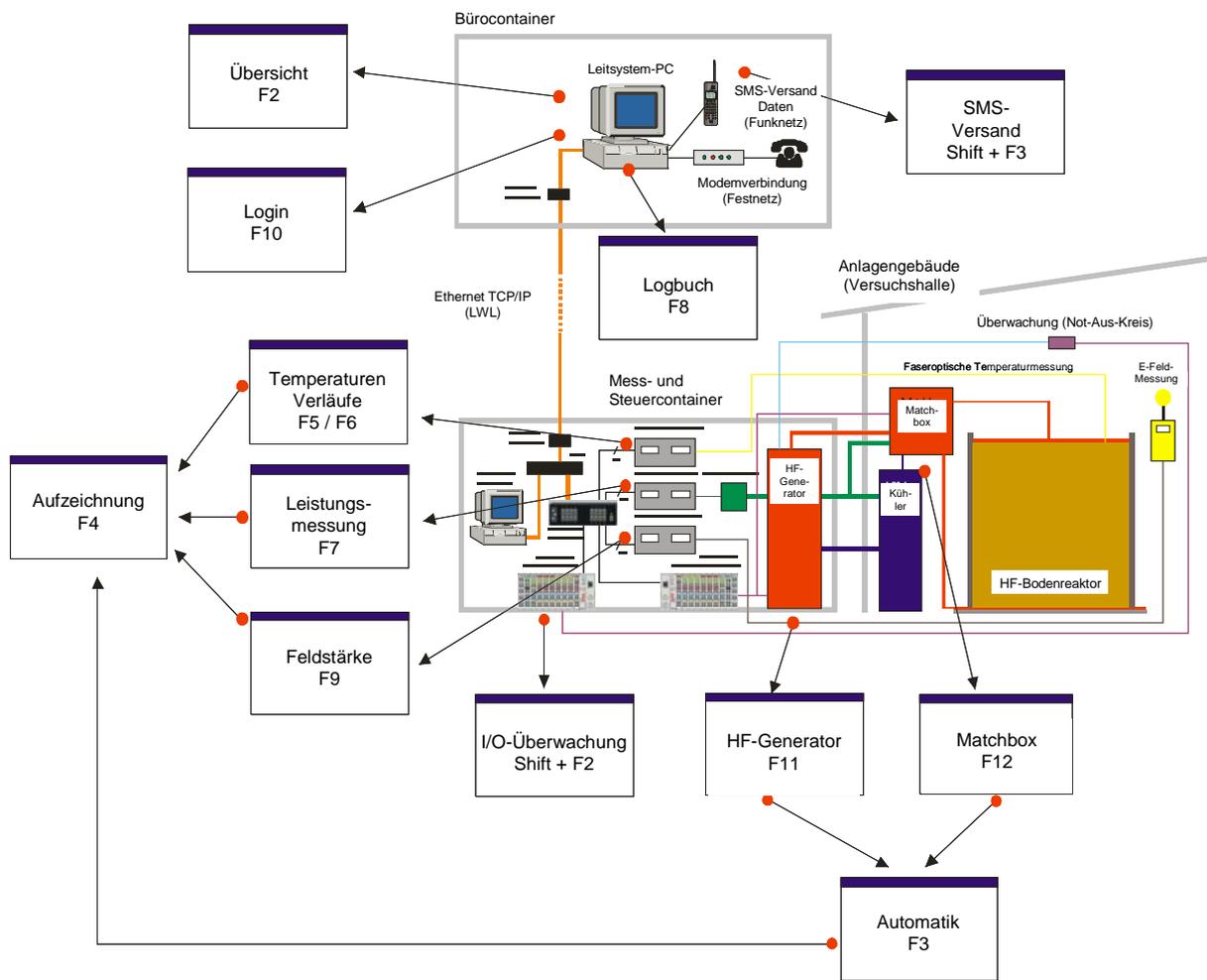


Abb. A2 Leitsystemarchitektur am Beispiel der VA Hirschfeld mit Zuordnung der einzelnen Programm-Module

Anhang II

Ergänzende Angaben zu den verwendeten Versuchsanordnungen

a.) Laborversuchsanordnung mit zylinderförmigem Versuchsreaktor

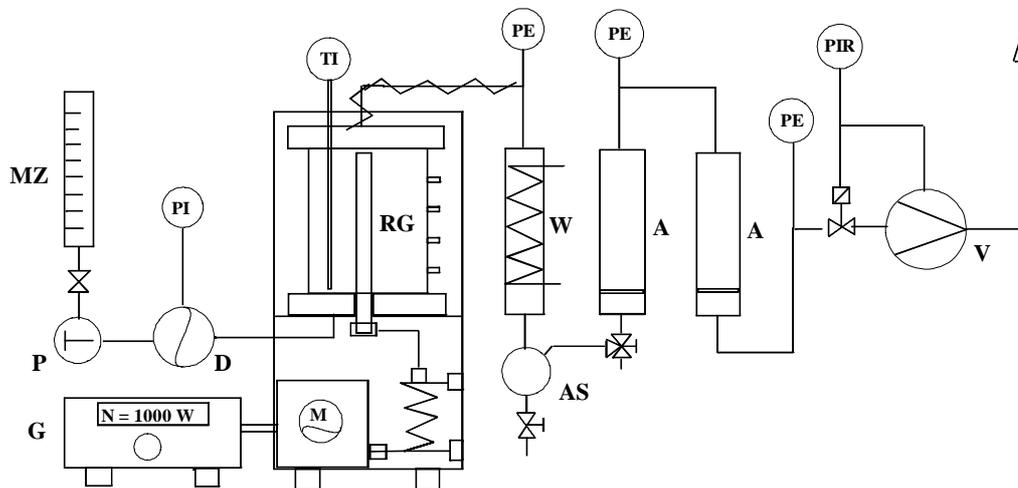


Abb. A3 Aufbau einer Laborversuchsanordnung
RG Reaktorgefäß; **G** HF-Generator; **M** Matchbox (Anpassgerät); **D** Dampferzeuger; **W** Wärmetauscher; **P** Pumpe; **MZ** Messzylinder; **AS** Abscheider; **PI/PIR** Druckanzeige und -regelung; **A** Adsorptionstürme; **TI** Temperaturanzeige; **PE** Probeentnahmestutzen; **V** Sammelvolumen



Abb. A4 Laborversuchsanordnung zur Untersuchung der thermisch unterstützten Schadstoffdesorption unter Verwendung von Radiowellen

b.) Laborversuchsanlage für mikrobiologische Untersuchungen

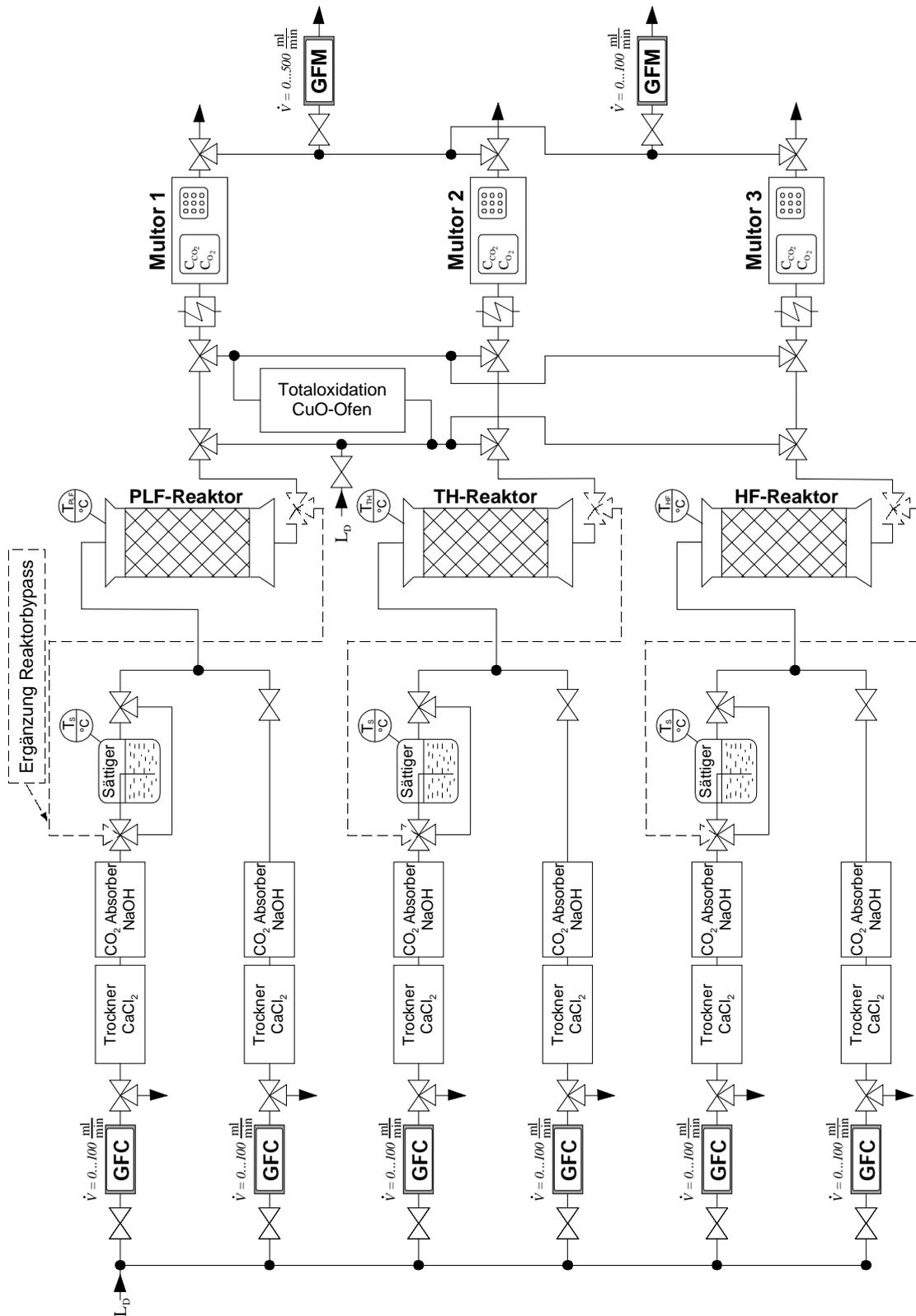


Abb. A5 Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Heizmethoden auf mikrobiologische Vorgänge im Boden



Abb. A6 Laborversuchsanlage zur Untersuchung von mikrobiellen Abbauprozessen unter dem Einfluss unterschiedlicher Heizmethoden (konventionell mittels Wasserbad, ohmsch mittels Niederfrequenz-Anwendung und dielektrisch mittels Radiofrequenz-Anwendung)

c.) Bodenbettreaktor für Untersuchungen im kleintechnischen Maßstab



Abb. A7 Bodenbettreaktor T1 für Untersuchungen zur Radiowellen-Erwärmung im kleintechnischen Maßstab mit elektronischem Anpassnetzwerk und thermischer Isolierung, installiert in einer Umhausung aus Kupferblech zur elektromagnetischen Abschirmung

d.) Details der Technikumsversuchsanlage



Abb. A8 Einrichtungen zur Bodenluftabsaugung und Führungsschläuche für die faseroptischen Temperatursensoren am Technikumsreaktor T2



Abb. A9 Technikumsreaktor mit vier stabförmigen Elektroden, die mittig als Reihe angeordnet sind und in der Regel als „heiße“ Elektroden genutzt wurden (nach der Konstruktion [*links*] und nach der Durchführung eines Langzeitversuches mit kontaminiertem Originalboden [*rechts*])

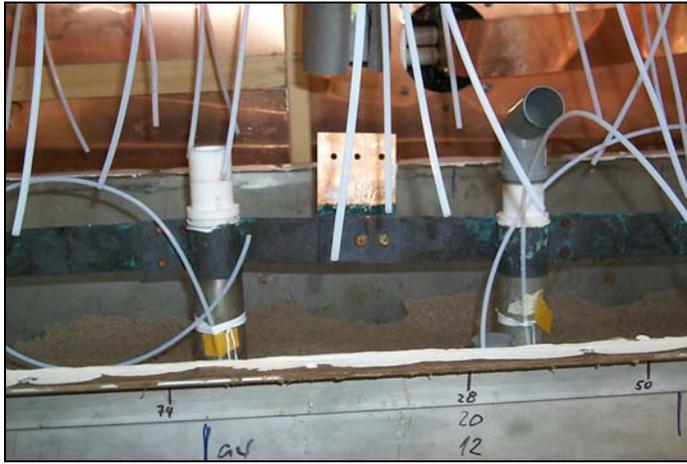


Abb. A10 Kupferband zwischen den „heißen“ Elektroden zur Kontaktierung (*oben*)



Abb. A11 Kondensationseinrichtung als Bestandteil der Abluftreinigung bei der TUBA (*rechts*)

e.) Graben mit Führungsrohr und Messeinrichtungen für die Erprobung der Koaxialantennentechnik auf dem UFZ-Gelände



Abb. A12 Versuchsfeld für die Erprobung der Koaxialantennentechnik zur HF-Bodenerwärmung am UFZ Leipzig (*links*: Graben mit Führungsrohr für das Koaxialkabel; *Mitte*: Graben mit Röhrchen für Temperatursensoren; *rechts*: Oberfläche des Antennenbereiches mit Temperatur- und Feuchtemesstechnik)

f.) Feldstandort zur thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung in Leipzig



Abb. A13 Anschluss der Filterbrunnen an die Bodenluftabsaugung (*oben*), Wasserabscheider und Gebläse (*links*) und Aktivkohlefilter (*rechts*) als Bestandteile der konventionellen BLA

g.) Feldstandort zur selektiven Bodenerwärmung mittels Koaxialantenne in Hoyerswerda

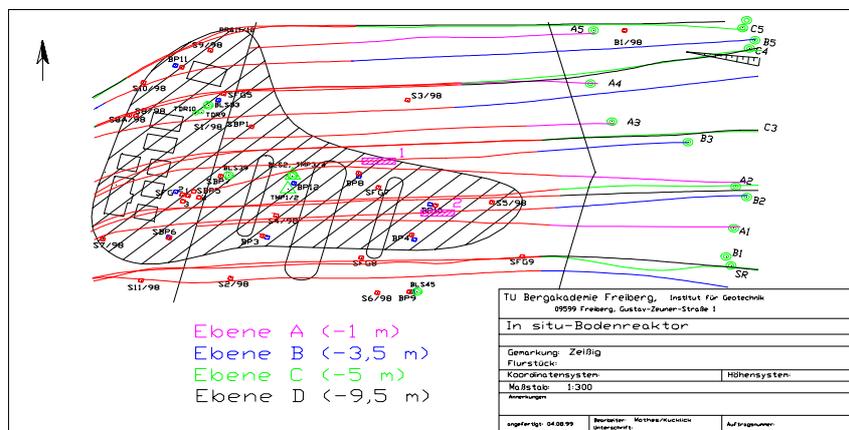


Abb. A14 Position des Versuchsfeldes (schraffierter Bereich, Nähe des Messpunktes BP10) im In-situ-Bodenreaktor unter der Tankstelle (schwarz markierte abgerundete Flächen)
(Die Abbildung wurde von der TU Bergakademie Freiberg zur Verfügung gestellt.)

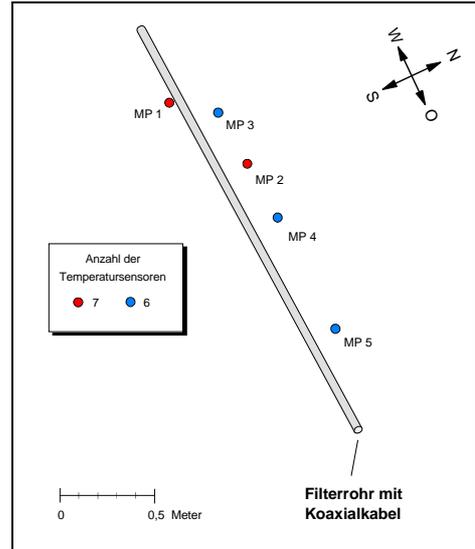


Abb. A15 Versuchsfeld unterhalb einer ehemaligen Tankstelle in Hoyerswerda (*links*) und Lage der Temperaturmesspunkte relativ zum Filterrohr im Boden (*rechts*)

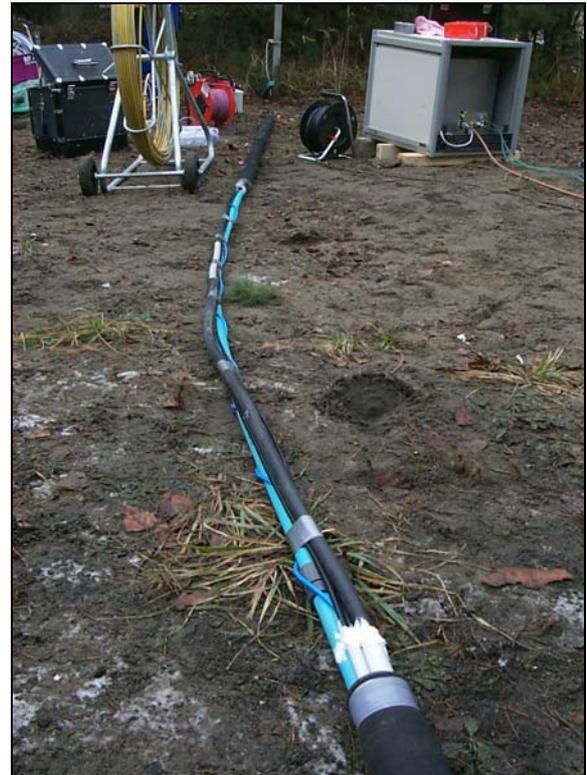
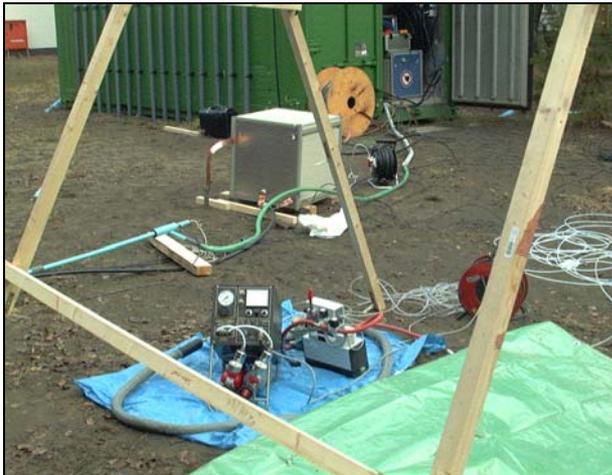


Abb. A16 HF- und Analysentechnik im und vor dem Messcontainer (*links*) und Koaxialkabel mit Antennenbereich (*oben*) am Standort Hoyerswerda

Anhang III

Thermodesorptionsuntersuchungen im Labormaßstab

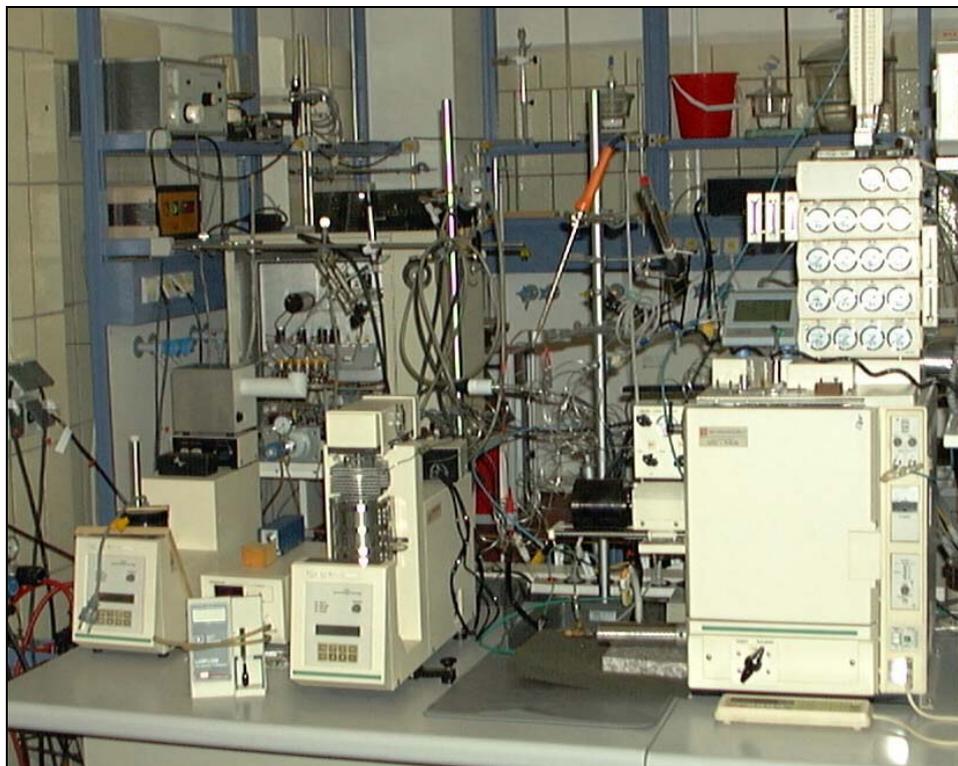
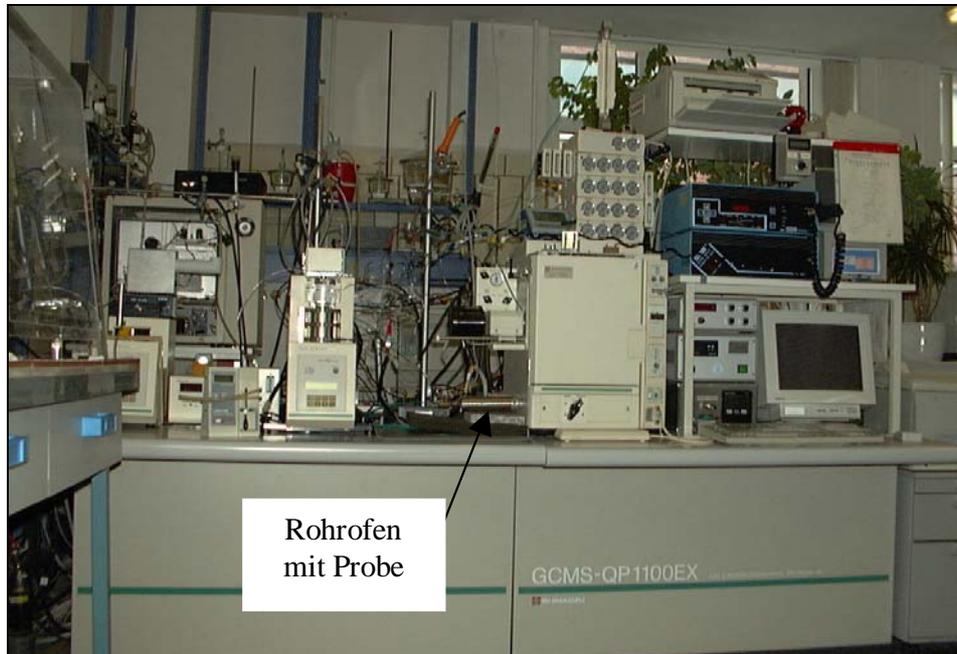


Abb. A17 Versuchsanordnung zur Kopplung verschiedener thermoanalytischer Methoden mit einem Massenspektrometer

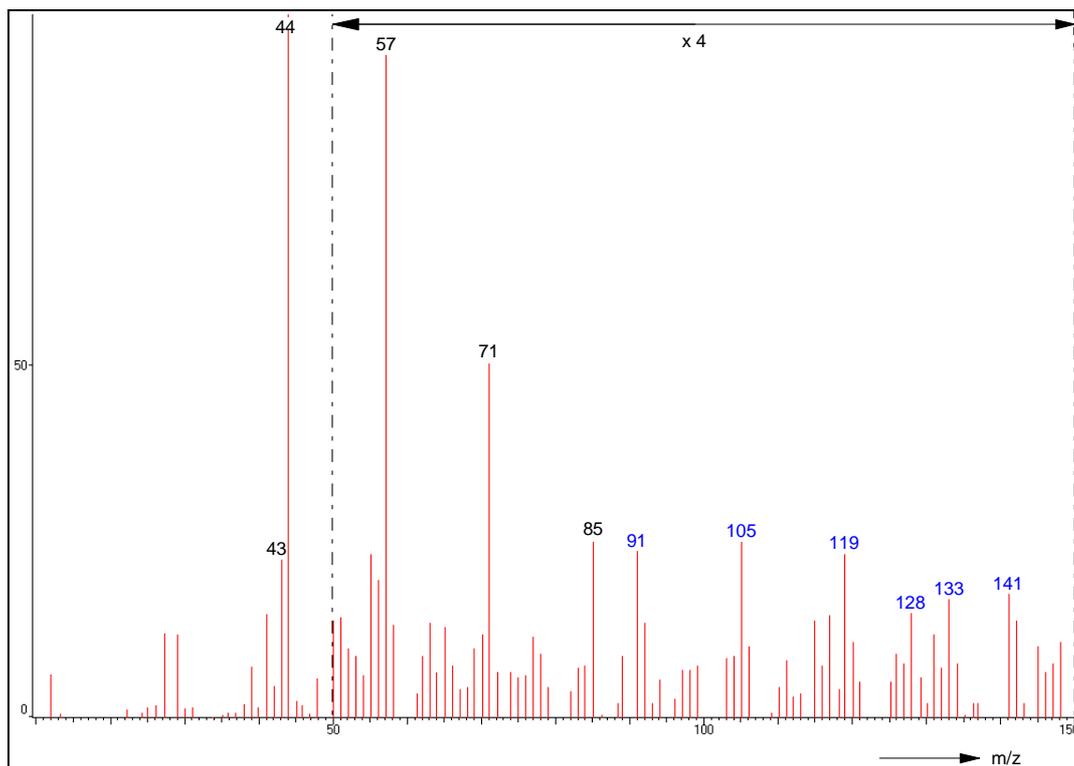
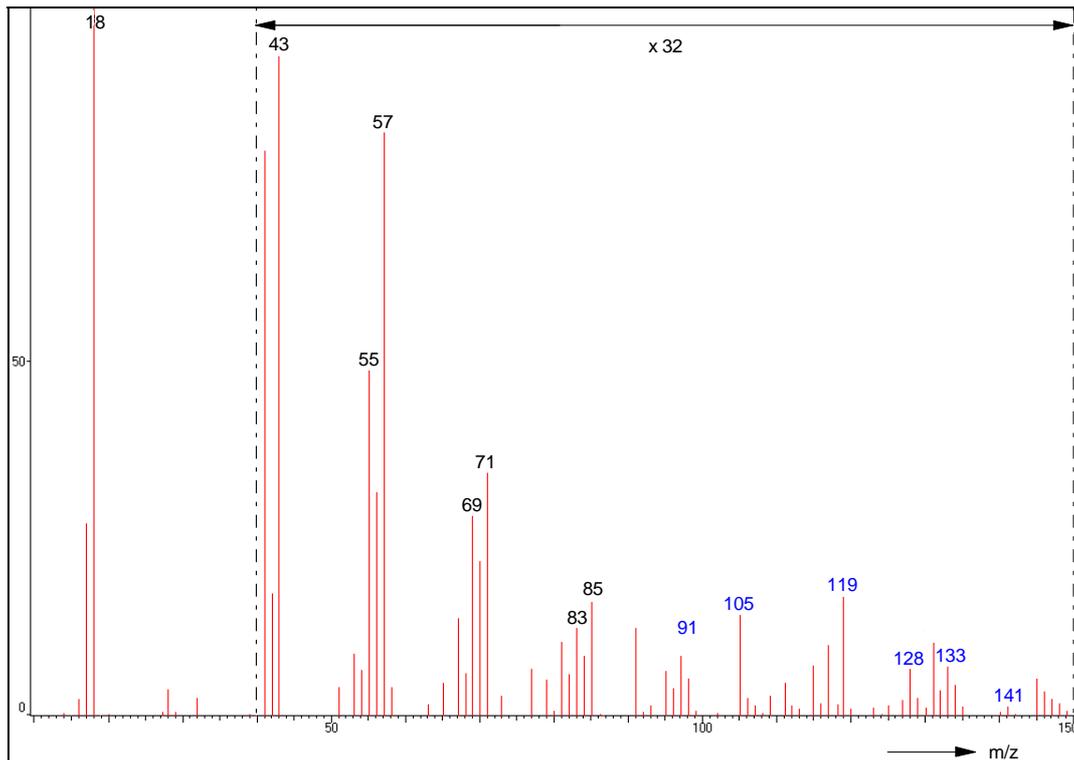


Abb. A18 Gemittelte Massenspektren von Desorptionspeaks (m/z -Bereich 10 bis 250, trockenes Trägergas): Desorptionspeak im Temperaturbereich zwischen 30 und 85°C (*oben*) und Desorptionspeak mit Backgroundkorrektur im Temperaturbereich zwischen 90 und 380°C (*unten*)

Anhang IV

Weitere Angaben zum Dauerversuch am Feldstandort Hirschfeld

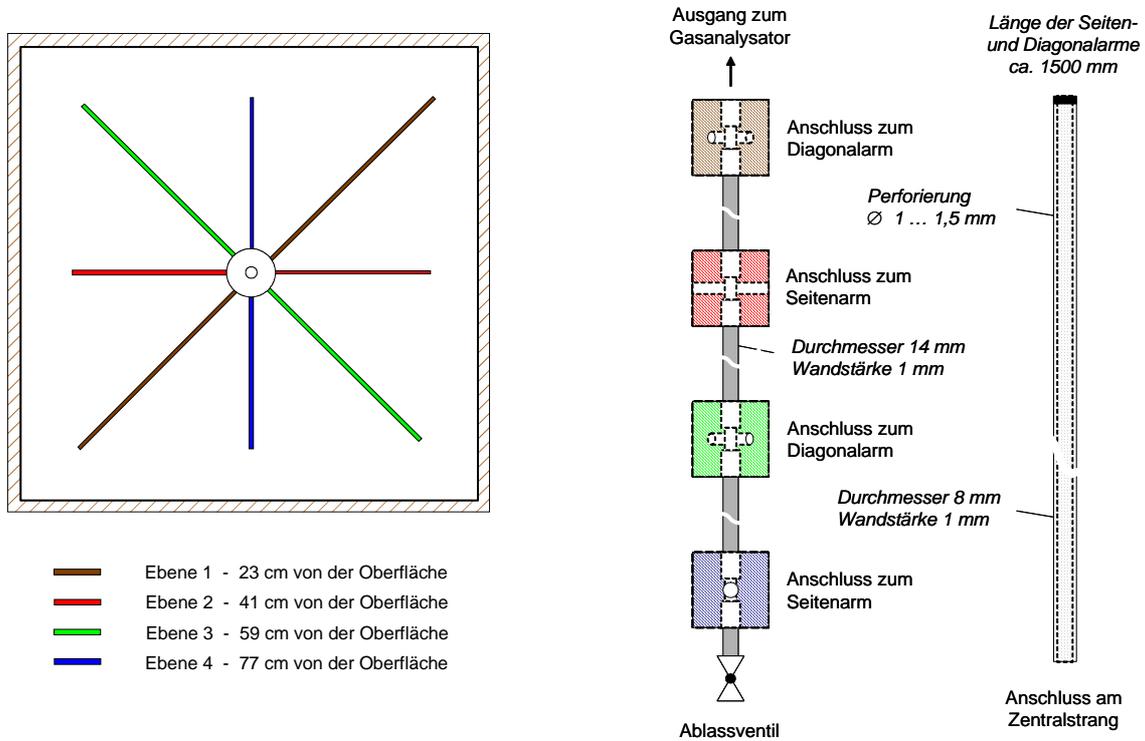


Abb. A19 Schlauchsystem zur kontrollierten Belüftung und Absaugung der Bodenluft mit verschiedenen horizontalen Ebenen

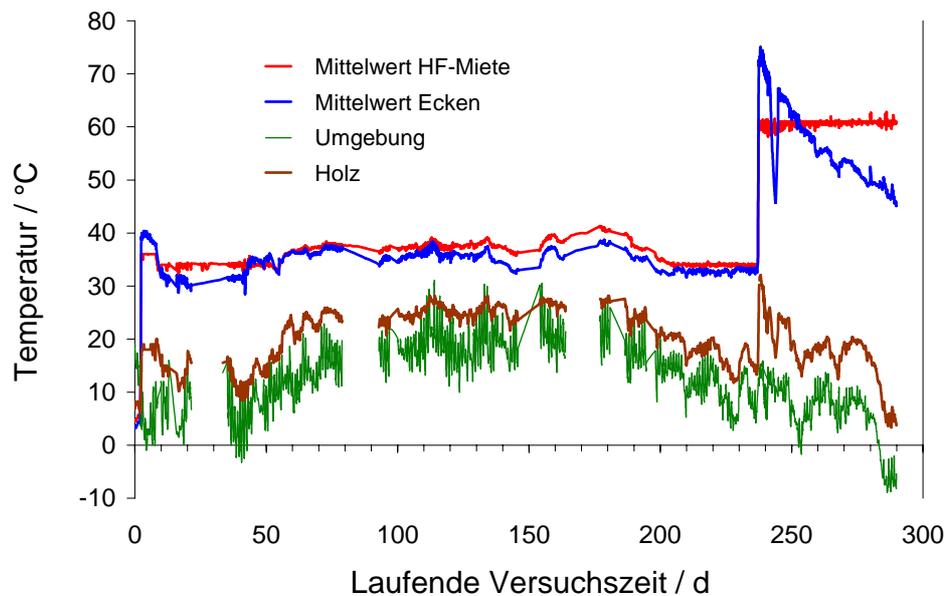


Abb. A20 Temperaturverlauf während der ersten beiden Phasen des Langzeitversuches in den Ecken und im Zentrum der HF-Miete, in der Umgebung sowie im Holz des Reaktorgehäuses

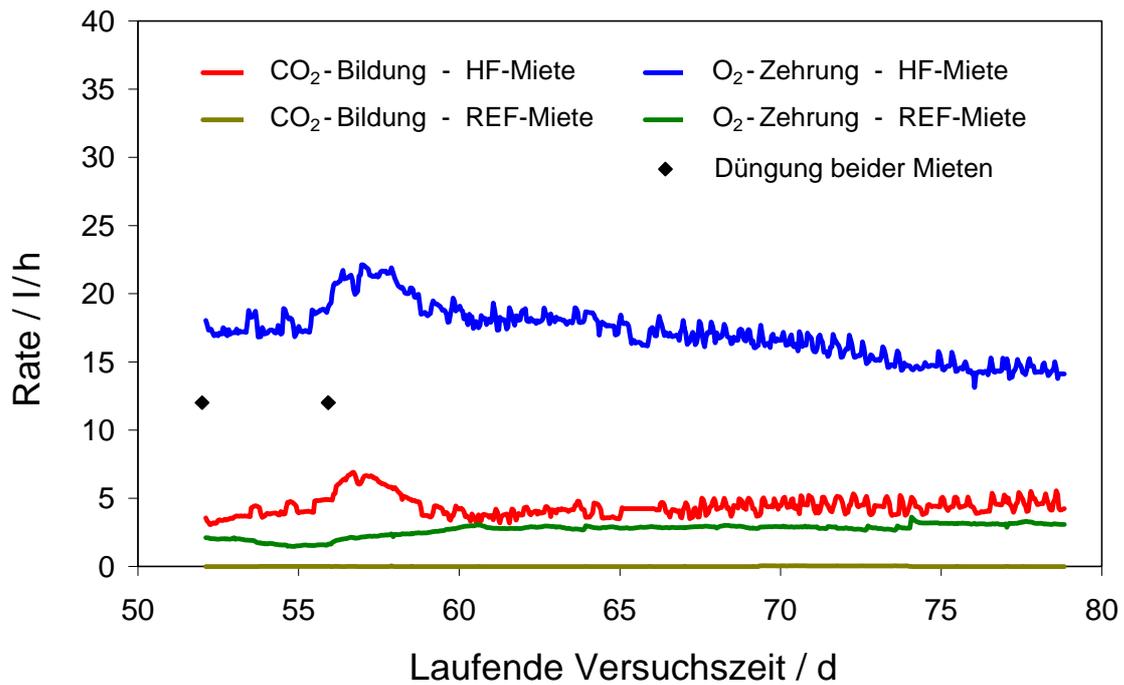


Abb. A21 Bodenatmung in beiden Versuchsmieten mit Angabe der Zeitpunkte der Düngung während der zweiten Versuchsperiode in *Phase I*
(Bodentemperatur in der HF-Miete bei ca. 35°C, Volumenstrom 100 l/h)

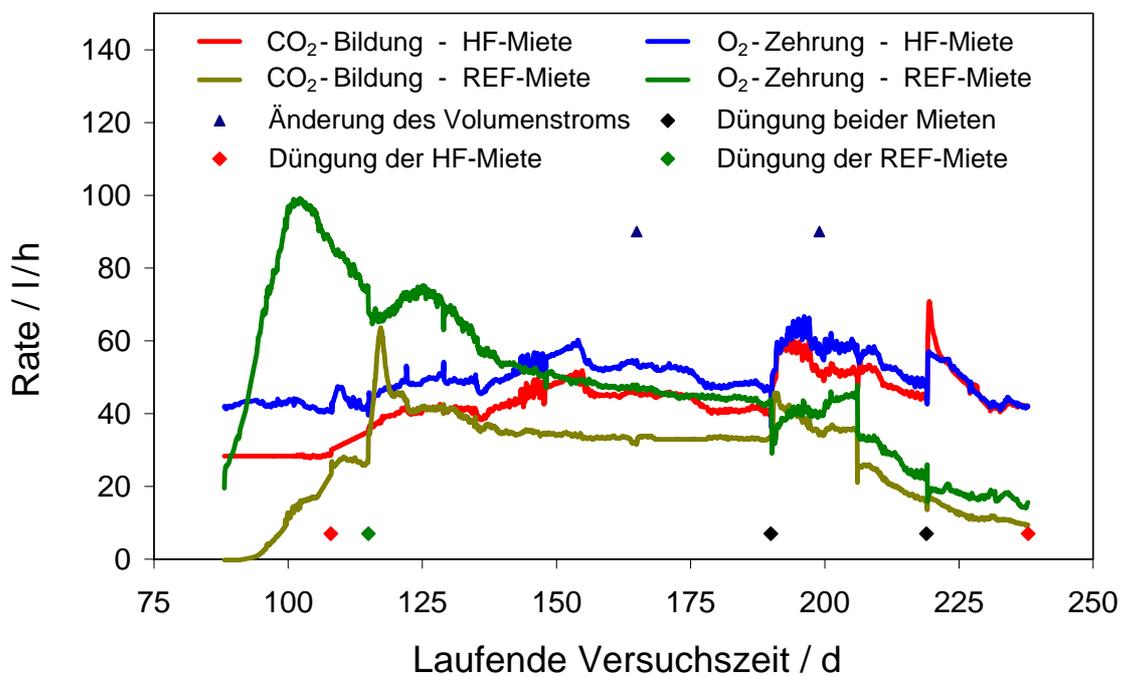


Abb. A22 Bodenatmung in beiden Versuchsmieten mit Angabe der Zeitpunkte der Düngung während der dritten Versuchsperiode in *Phase I*
(Bodentemperatur in der HF-Miete bei ca. 35°C, Volumenstrom 600 l/h)

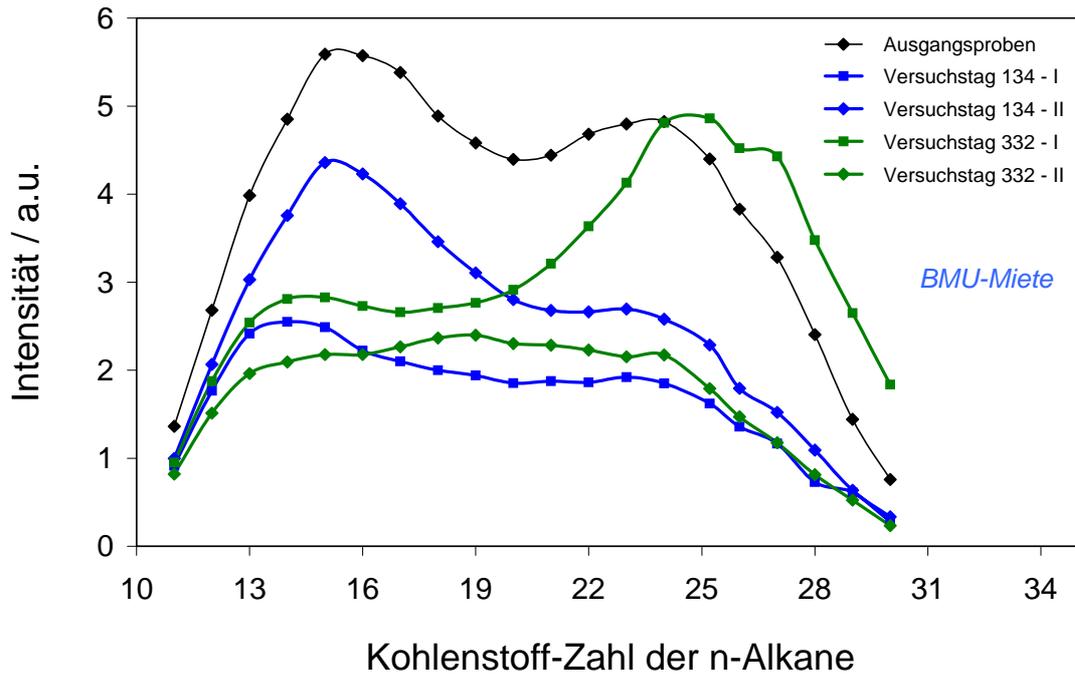


Abb. A23 Abnahme der n-Alkan-Konzentration in der konventionell behandelten Bodenmiete (BMU-Miete) im Verlaufe des Langzeitversuches
(Die Verbindungslinie zwischen den Werten für die einzelnen n-Alkane wurden nur aus Übersichtsgründen eingefügt, sie besitzt keine analytische Bedeutung.)

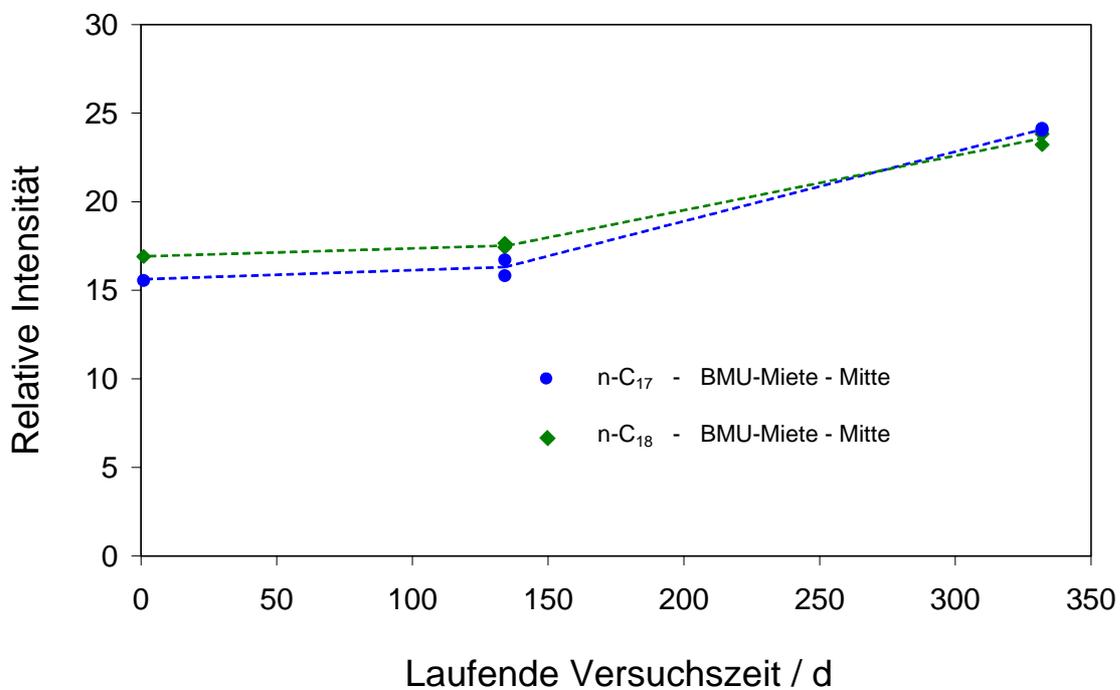


Abb. A24 Veränderung des n-i-Alkan-Verhältnisses (n-C₁₇ und n-C₁₈, bezogen auf Pristan) als Funktion der laufenden Versuchszeit für die konventionell behandelte BMU-Bodenmiete

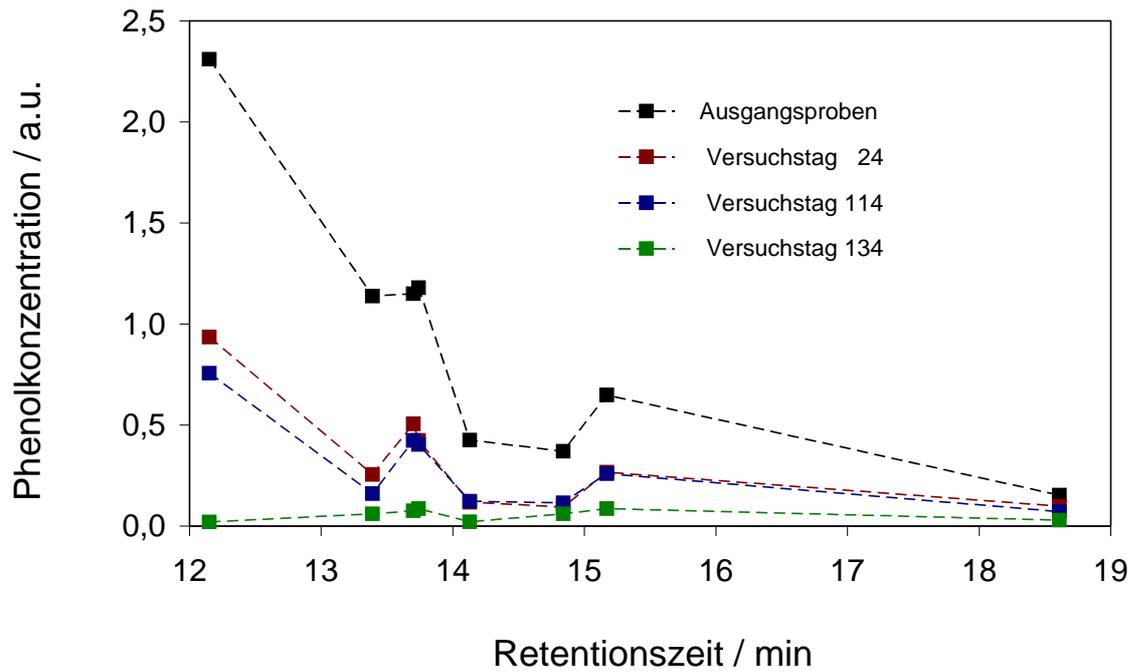


Abb. A25 Abbau von Phenolverbindungen in der HF-Miete während *Phase I* des Langzeitversuches (Die Abszisse entspricht der Retentionszeit im Gaschromatogramm. Sie korreliert mit einem zunehmenden Alkylierungsgrad des Phenol-Grundkörpers.)

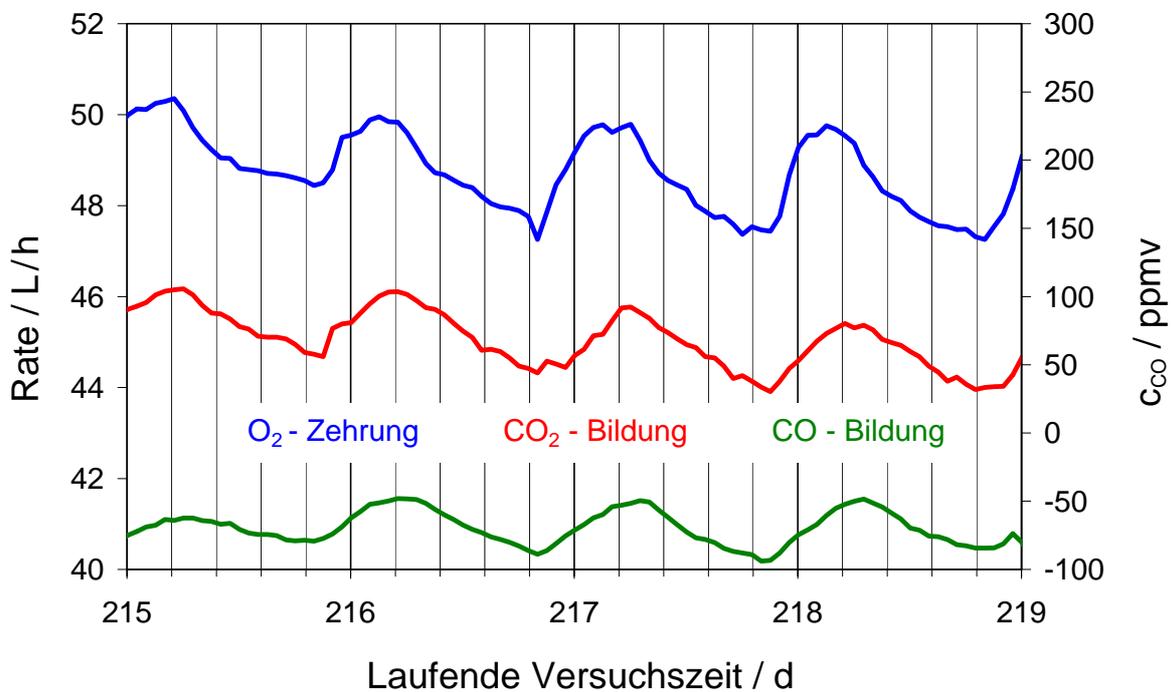


Abb. A26 Periodische Schwankung der Bodenatmung in der HF-Miete während *Phase I* in einer Periode mit geringer mikrobiologischer Eigenerwärmung (Versuchstage 215 bis 219)

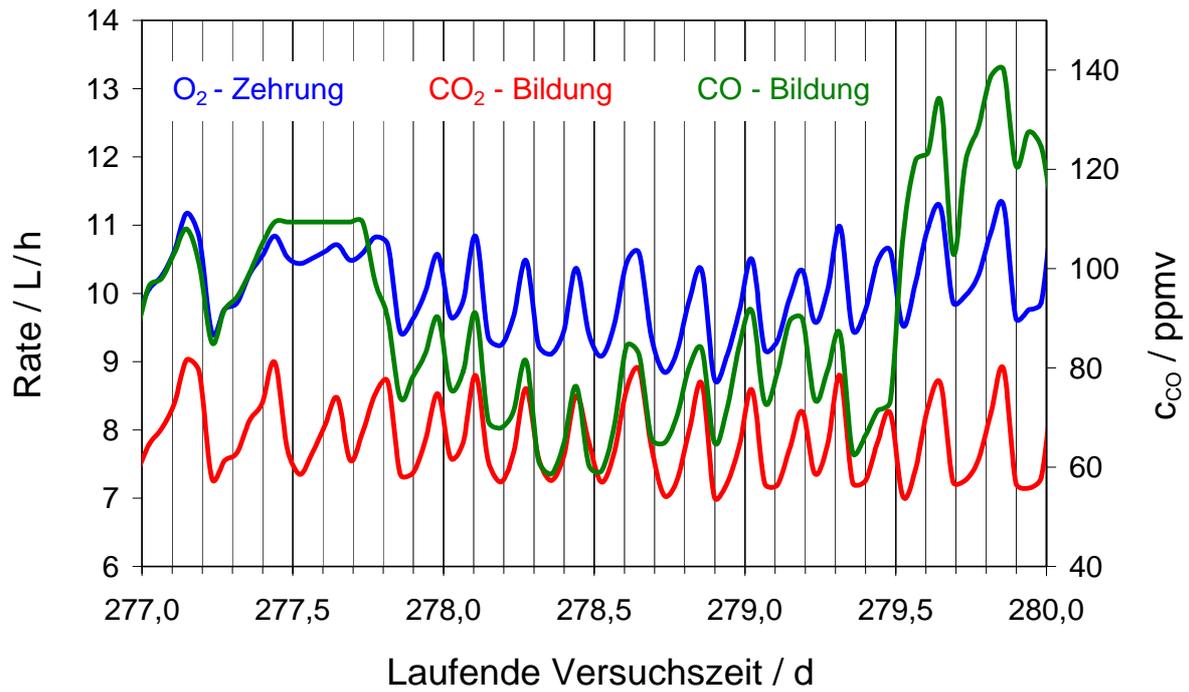


Abb. A27 Periodische Veränderung der Bodenluftzusammensetzung (O₂-, CO- und CO₂-Gehalte) für die HF-Miete während *Phase II* (Mietentemperatur ca. 60°C)

Anhang V

Weitere Angaben zu den Untersuchungen am Feldstandort Leipzig

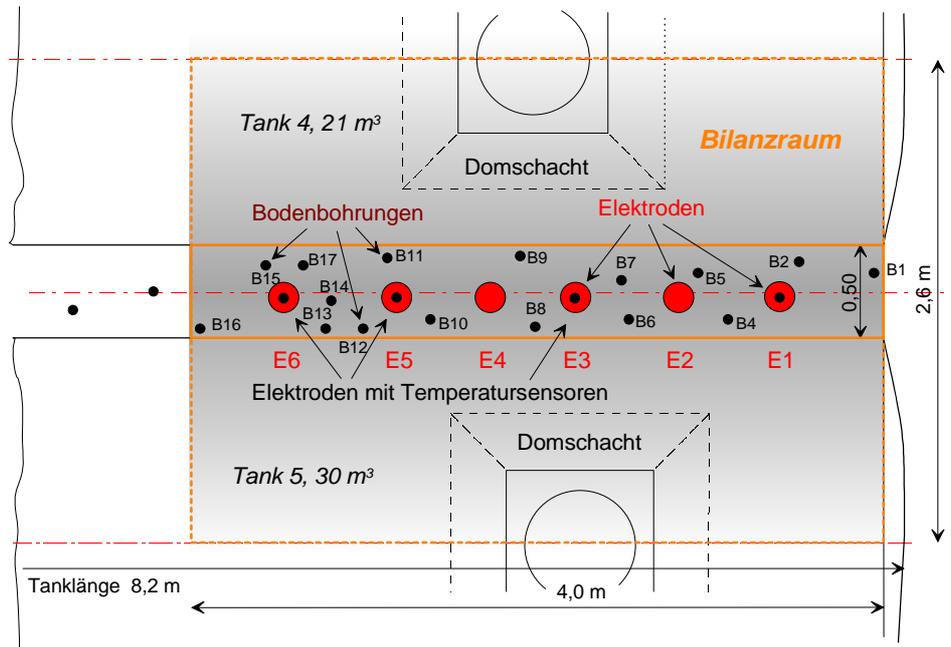


Abb. A28 Schematische Darstellung der Tanks, Elektroden und Temperatursensoren sowie des Bilanzraumes (*horizontaler Schnitt*)

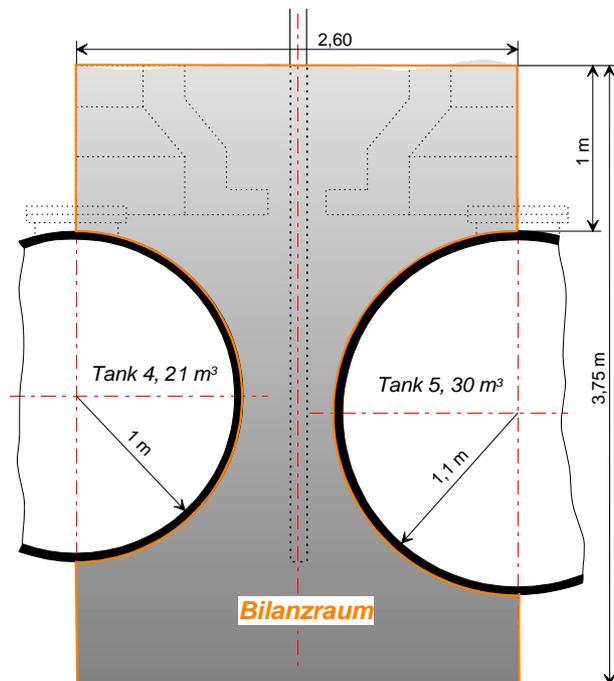
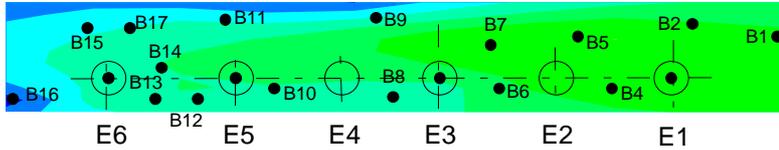


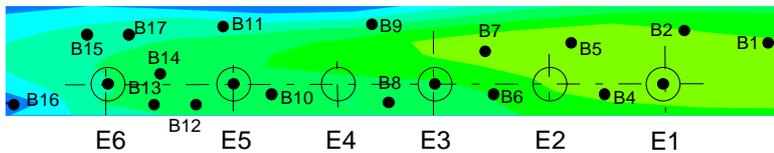
Abb. A29 Schematische Darstellung der Tanks und der Elektrodenreihe sowie des Bilanzraumes (*vertikaler Schnitt*)

Temperaturverteilung in 1 m Tiefe

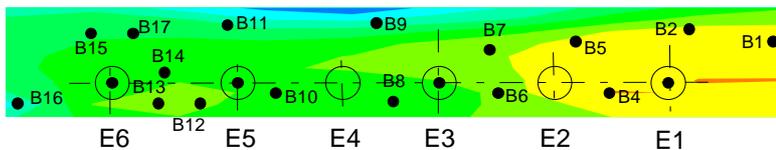
26.04.02, 22:20 Uhr
ca. 81 h HF-Erwärmung



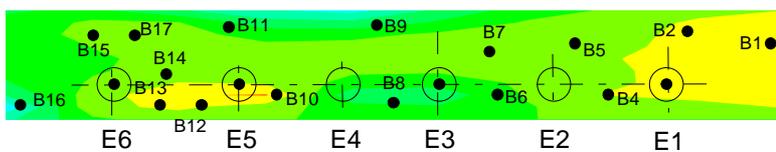
27.04.02, 07:03 Uhr
ca. 89 h HF-Erwärmung



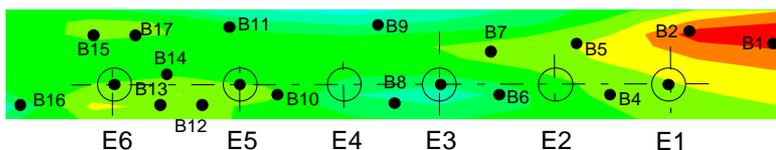
29.04.02, 17:17 Uhr
ca. 148 h HF-Erwärmung



03.05.02, 07:00 Uhr
ca. 233 h HF-Erwärmung



07.05.02, 07:20 Uhr
ca. 330 h HF-Erwärmung



Temperatur in °C

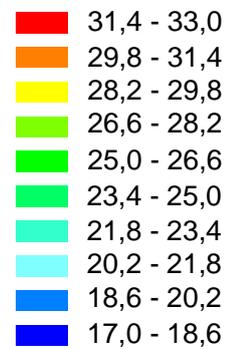
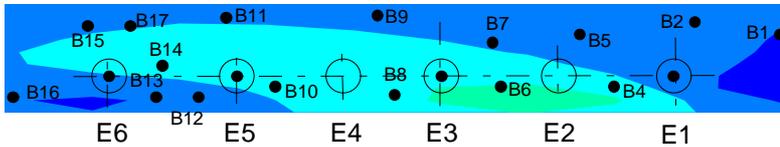


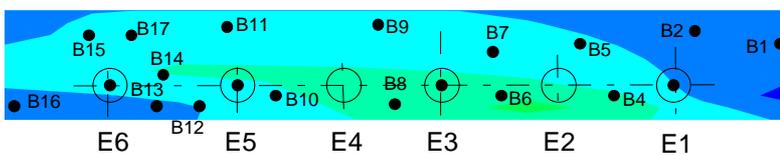
Abb. A30 Temperaturprofile in 1 m Tiefe zu verschiedenen Zeitpunkten während des ersten Langzeitversuches

Temperaturverteilung in 2 m Tiefe

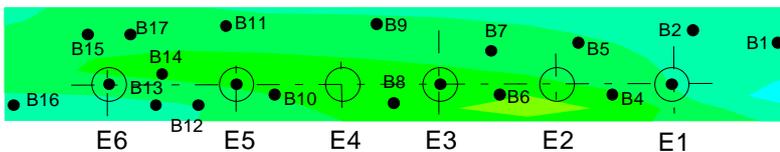
26.04.02, 22:20 Uhr
ca. 81 h HF-Erwärmung



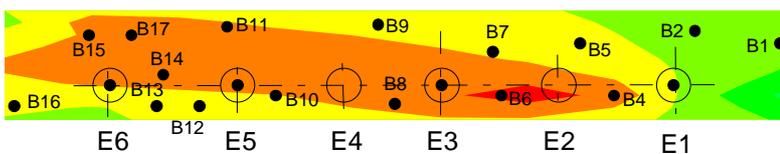
27.04.02, 07:03 Uhr
ca. 89 h HF-Erwärmung



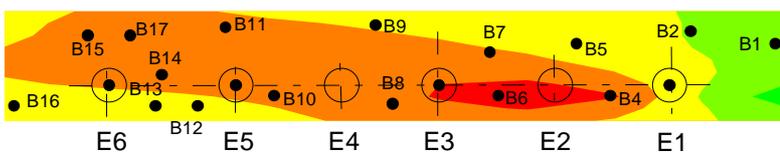
29.04.02, 17:17 Uhr
ca. 148 h HF-Erwärmung



03.05.02, 07:00 Uhr
ca. 233 h HF-Erwärmung



07.05.02, 07:20 Uhr
ca. 330 h HF-Erwärmung



Temperatur in °C

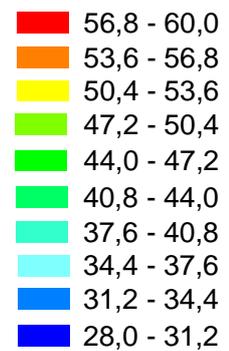
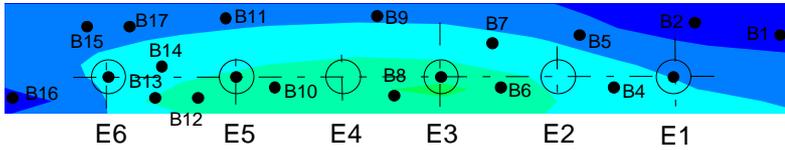


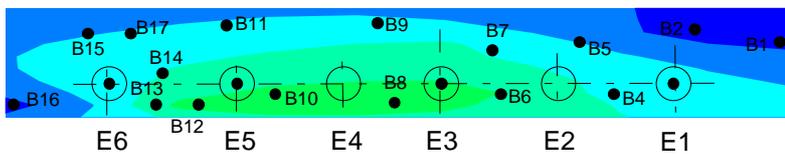
Abb. A31 Temperaturprofile in 2 m Tiefe zu verschiedenen Zeitpunkten während des ersten Langzeitversuches

Temperaturverteilung in 3 m Tiefe

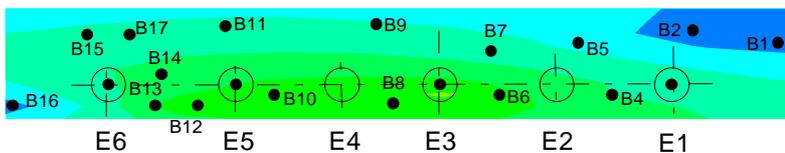
26.04.02, 22:20 Uhr
ca. 81 h HF-Erwärmung



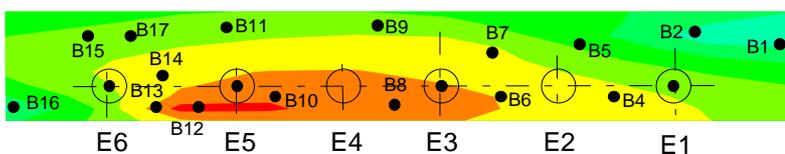
27.04.02, 07:03 Uhr
ca. 89 h HF-Erwärmung



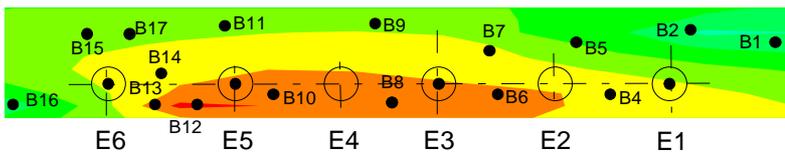
30.04.02, 02:29 Uhr
ca. 157 h HF-Erwärmung



03.05.02, 07:00 Uhr
ca. 233 h HF-Erwärmung



07.05.02, 07:20 Uhr
ca. 330 h HF-Erwärmung



Temperatur in °C

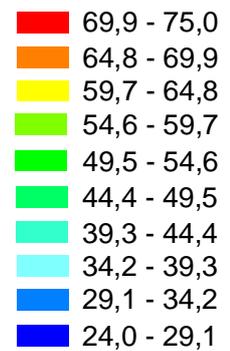


Abb. A32 Temperaturprofile in 3 m Tiefe zu verschiedenen Zeitpunkten während des ersten Langzeitversuches

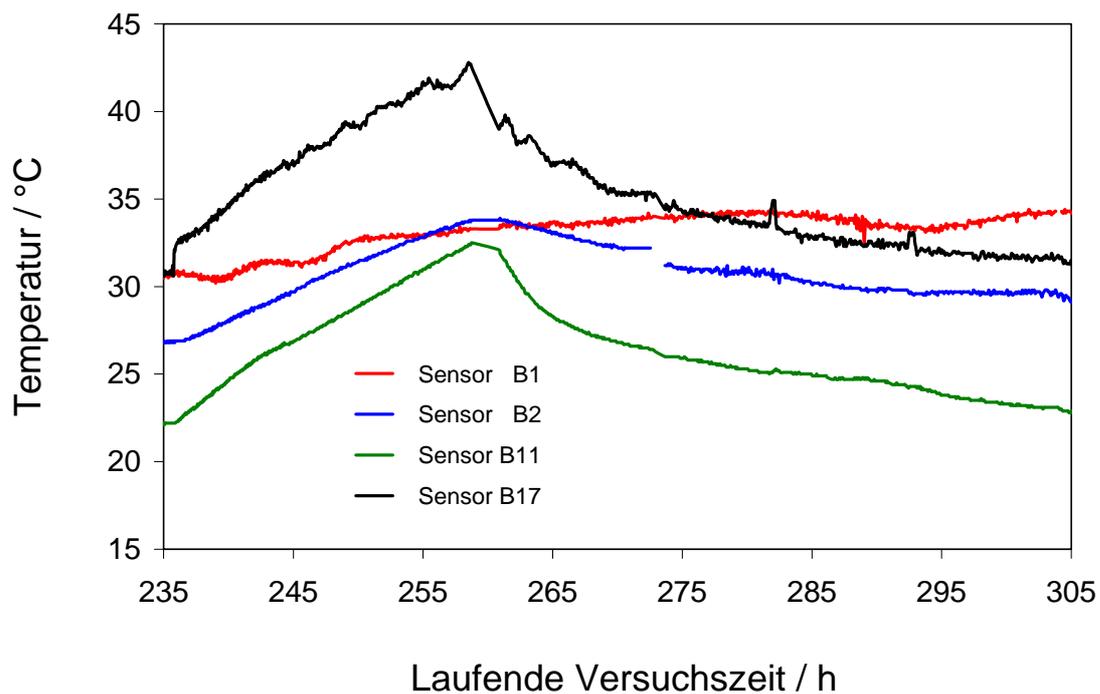


Abb. A33 Temperaturverläufe an einigen Messpunkten in 1 m Tiefe während der Versuchsperiode mit temporärer Abschaltung der Bodenluftabsaugung (Abschalten nach ca. 235 h, Wiederinbetriebnahme nach ca. 260 h)

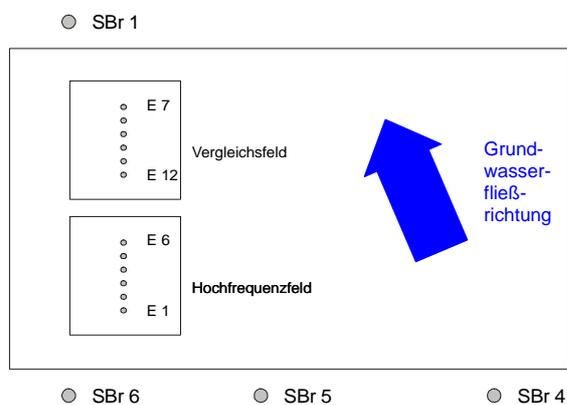


Abb. A34 Anordnung der Elektroden und Pegel im Versuchsfeld mit Angabe der Grundwasserfließrichtung im Bereich des Versuchsstandortes

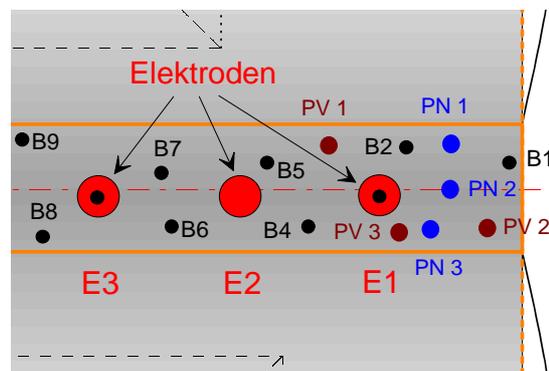


Abb. A35 Anordnung der Probenahmepunkte vor Beginn (PV 1 bis PV 3) und nach Beendigung (PN 1 bis PN 3) des zweiten Dauerversuches im Versuchsfeld am Feldstandort Leipzig

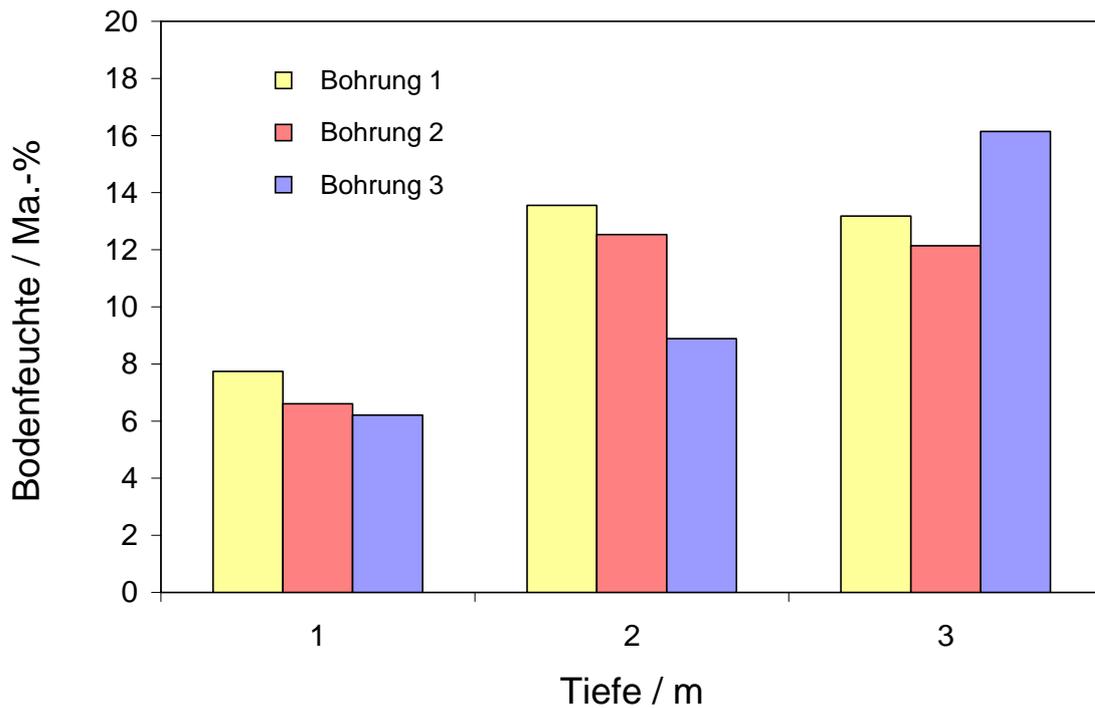


Abb. A36 Bodenfeuchten für die unterschiedlichen Tiefen und Probenahmebohrungen vor Versuchsbeginn

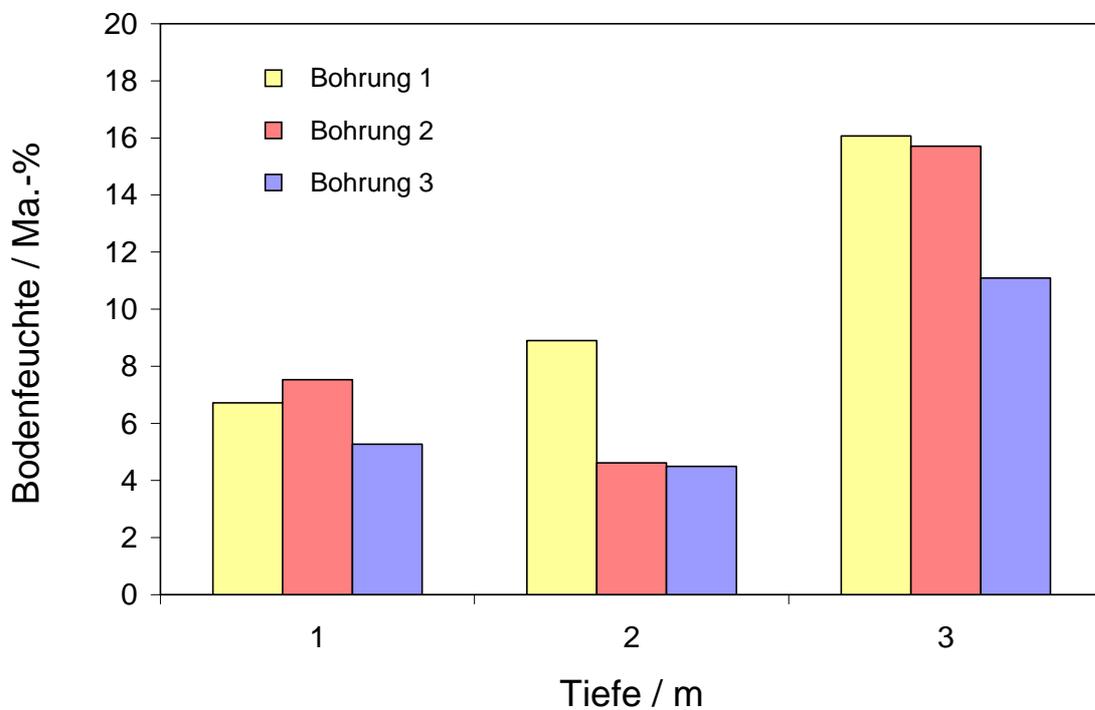


Abb. A37 Bodenfeuchten für die unterschiedlichen Tiefen und Probenahmebohrungen nach Abschluss des Versuches
(Es ist zu beachten, dass gleiche Nummern der Bohrungen PV und PN nicht die gleiche Position bezeichnen!)