

Institut für Angewandte Physikalische Chemie

**Extraktion von polyzyklischen
aromatischen Kohlenwasserstoffen
und polychlorierten Biphenylen
zur Sanierung kontaminierter Böden
mit überkritischen Fluiden**

Werner Sielschott

1. The first part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

2. The second part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

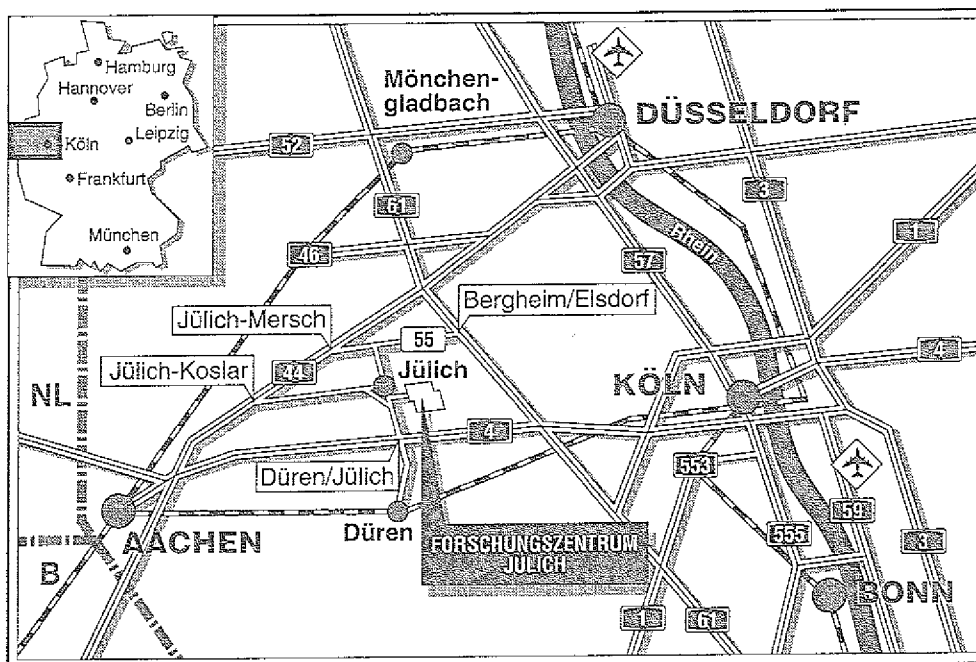
3. The third part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

4. The fourth part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

5. The fifth part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

6. The sixth part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

7. The seventh part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2624

ISSN 0366-0885

Institut für Angewandte Physikalische Chemie Jül-2624

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

The first part of the paper is devoted to a study of the
 properties of the function $f(x)$ defined by the equation

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{n!} x^n$$
 where a_n are the coefficients of the power series. It is shown that
 the function $f(x)$ is analytic in the whole plane and that it
 satisfies the differential equation

$$\begin{aligned}
 &f'(x) = f(x) \\
 &f(0) = 1
 \end{aligned}$$

It is also shown that the function $f(x)$ is the unique solution of the
 initial value problem

The author
 is indebted to
 the referee for
 his valuable
 remarks.

**Extraktion von polyzyklischen
aromatischen Kohlenwasserstoffen
und polychlorierten Biphenylen
zur Sanierung kontaminierter Böden
mit überkritischen Fluiden**

Werner Sielschott

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mirrored and appears to be a list or series of notes.

Handwritten text at the bottom of the page, possibly a signature or a concluding note. The text is mirrored and appears to be a list or series of notes.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Extraktion mit überkritischen Fluiden	1
1.2	Altlastensituation	4
1.3	Problemstellung	7
2	Theoretische Beschreibung der Extraktion	9
2.1	Stoffübergangsmodell	9
2.2	Beschreibung des Festbetteinflusses	15
3	Experimentelles	22
3.1	Extraktionsanlage	22
3.2	Dotierung der Substrate	26
3.3	Analysemethoden	31
4	Extraktion von Modellböden	35
4.1	Extraktion von PAH aus Parabraunerde	35
4.2	Extraktion von PCB aus Parabraunerde	44
5	Extraktion real kontaminierter Böden	50
5.1	Feinkornschlamm aus einer konventionellen Bodenwäsche	50
5.2	PCB-Altlast aus einem Industrieabbruch	62
6	Technische Umsetzung und Kostenschätzung	69
6.1	Übertragung in den technischen Maßstab	69
6.2	Kosten der überkritischen Extraktion	78
7	Zusammenfassung	83

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Anhang: Holländische Liste zur Bewertung von
Bodenkontaminationen

my dear Mr. Garrison

I have just received
your letter of the 10th inst.

and am glad to hear
that you are so
interested in the cause

of the colored people
and that you are so
generous in your
contributions

I have just received
your letter of the 10th inst.
and am glad to hear
that you are so

interested in the cause
of the colored people
and that you are so
generous in your

contributions
I have just received
your letter of the 10th inst.
and am glad to hear

that you are so
interested in the cause
of the colored people

and that you are so
generous in your
contributions

I am, dear Mr. Garrison,

1 Einleitung

1.1 Extraktion mit überkritischen Fluiden

Die Anwendung überkritischer Fluide zur Stofftrennung ist im Vergleich zur Extraktion mit flüssigen Lösungsmitteln eine verhältnismäßig neue Technik, die sich in vielen Bereichen noch in der Entwicklung befindet. Obwohl sie für einzelne Anwendungen schon fest etabliert ist, muß sie für eine breitere Nutzung, z.B. im Umweltschutz, noch weiter entwickelt werden.

Die ersten Beobachtungen der Lösungskapazität überkritischer Fluide für Feststoffe stammen von Hannay und Hogarth /1/, die 1879 die hohe Löslichkeit von Metallhalogeniden in überkritischem Ethanol und Tetrachlormethan entdeckten. Im technischen Bereich wurde die überkritische Extraktion zuerst durch negative Effekte wie die Ablagerung von Quarz auf Turbinenschaufeln beim Betrieb mit überkritischem Wasserdampf und beim Trockenlaufen von Hochdruckkompressoren beobachtet /2/.

Erste Vorschläge, verdichtete Gase als Hilfsmittel für Stofftrennungen zu nutzen, finden sich bereits 1936 in der amerikanischen Patentliteratur /3/. In der UdSSR beschrieb Zhuze Ende der Fünfziger Jahre ein Verfahren zur Fraktionierung von Rohöl sowie die Extraktion von Erdwachsen und die Gewinnung von Lanolin aus Wollfett mit Hilfe verdichteter Gase /4,5/. Zosel führte Anfang der Sechziger Jahre am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim umfangreiche Untersuchungen zur Entasphaltierung von Erdölrückständen, zur Trennung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen sowie zur Extraktion von Speiseölen und Fetten durch, die zum Durchbruch der Trennung mit überkritischen Fluiden führten /2,6,7/.

Die überkritischen Fluide haben eine Dichte und damit eine Beladungsfähigkeit, die mit den Werten von Flüssigkeiten vergleichbar ist. Die Transporteigenschaften wie Viskosität und Diffusivität kommen dagegen den Werten von Gasen nahe (Tab.1). Die Kombination beider Eigenschaften läßt sie als ideales Extraktionsmittel für feinkörnige und poröse Materialien erscheinen /8/.

Ein weiteres wesentliches Merkmal überkritischer Fluide ist die starke Variation der Eigenschaften bei Änderung von Druck und Temperatur, die zur fraktionierten Extraktion und Abscheidung genutzt werden können /9/.

	Dichte (g/cm ³)	Viskosität (g/s*cm)	Diff.-koef. (cm ² /s)
Gas	0,6-20 *10 ⁻³	1 -3*10 ⁻⁴	0,1-0,4
Kompr. Gas	0,2-0,9	1 -9*10 ⁻⁴	0,2-0,7*10 ⁻³
Flüssigkeit	0,6-1,6	0,2-3*10 ⁻²	0,2-2,0*10 ⁻⁵

Tab. 1: Physikalische Eigenschaften von Lösungsmitteln

Die üblichen Extraktionsbedingungen /10/ liegen im Bereich von:

$$T = 1,1-1,3 T_c$$

$$p = 2-3 p_c$$

Die kritischen Daten einiger zur Extraktion geeigneter Stoffe sind in Tab. 2 zusammengestellt /11/:

Stoff	T_c (°C)	p_c (bar)	ρ_{oc} (g/l)
Ethen	9,9	50,8	218
Trifluormethan	25,6	48,4	516
Kohlendioxid	31,0	73,8	464
Ethan	33,2	48,8	206
Distickstoffoxid	36,5	72,5	452
Schwefelhexafluorid	45,6	37,6	734
Propen	91,9	46,1	233
Propan	96,9	42,5	217
Butan	152,0	38,0	228
Pentan	196,6	33,7	232
Methanol	240,5	79,9	272
Ethanol	243,4	63,8	276
Wasser	374,4	221,1	344

Tab. 2: Kritischer Zustand verschiedener Stoffe

Die industrielle Anwendung der überkritischen Extraktion erfolgt hauptsächlich im Naturstoffbereich. Beispiele sind die Entcoffeinierung von Kaffee, die Hopfenextraktgewinnung und die Abtrennung von Nikotin aus Rohtabak. In der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie werden überkritische Fluide zur Gewinnung thermisch labiler Substanzen (z.B. Gewinnung essentieller Öle) eingesetzt.

Dabei wird wegen seiner physiologischen Unbedenklichkeit und seiner niedrigen kritischen Temperatur fast ausschließlich Kohlendioxid, gegebenenfalls in Verbindung mit Schleppmitteln, benutzt. Eine Übersicht über die verschiedenen Verfahren findet man in /2,10,12-15/.

Die in den Siebziger und frühen Achtziger Jahren intensiv untersuchte Anwendung zur Extraktion von Teerrückständen und Ölsanden hat sich allerdings nicht durchgesetzt /6,7,14/.

Dagegen hat sich die überkritische Extraktion in der analytischen Chemie inzwischen etabliert /16,17/. Dort werden auch andere Fluide eingesetzt, insbesondere Distickstoffoxid (Lachgas), dessen kritische Bedingungen denen von Kohlendioxid sehr ähnlich sind, das aber bei der Extraktion polarer Substanzen eine höhere Ausbeute liefert. Eine weitere Verbesserung der Extraktionseigenschaften läßt sich durch Zugabe konventioneller Lösungsmittel als Schleppmittel erreichen /18/.

1.2 Altlastensituation

Nach einer Definition der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) versteht man unter Altlasten /19/

"bestimmte Flächen mit Verunreinigungen im Boden oder im Untergrund, die in der Vergangenheit begründet sind und die die menschliche Gesundheit, die Umwelt oder sonst die öffentliche Sicherheit gefährden oder stören."

Der Begriff Altlastensanierung wird im Sondergutachten "Altlasten" des Rates von Sachverständigen für Umweltfragen (SRU) folgendermaßen definiert /20/:

"Altlastensanierung ist die Durchführung von Maßnahmen, durch die sichergestellt wird, daß von der Altlast nach der Sanierung keine Gefahren für Leben und Gesundheit des Menschen sowie keine Gefährdung für die belebte und unbelebte Umwelt im Zusammenhang mit der vorhandenen oder geplanten Nutzung des Standortes ausgehen."

Im Land Nordrhein-Westfalen werden seit 1980 altlastenverdächtige Flächen systematisch erfaßt. Bis 1989 sind ca. 11000

Altlasten ermittelt worden, im alten Bundesgebiet waren es bis dahin ca. 50000 Flächen /21/.

Art und Grad der Verunreinigungen können sehr unterschiedlich sein.

Eine stoffliche Unterteilung läßt sich vornehmen in

- organische und
- anorganische Kontaminanten,

wobei unter den anorganischen Kontaminanten vor allem Schwermetalle und Cyanide von Bedeutung sind. Bei den organischen Kontaminationen läßt sich eine weitere Unterteilung in

- chlorierte und
- nichtchlorierte Kontaminanten vornehmen.

Eine physikalische Unterteilung hinsichtlich der Flüchtigkeit bei Umweltbedingungen in

- leichtflüchtige (z.B. CKW, Benzol, Phenol, etc.) und
- schwerflüchtige (z.B. PAH, PCB, Dioxine)

Kontaminanten ist ebenfalls möglich und sinnvoll.

Je nach Art der Kontamination müssen unterschiedliche Sanierungsverfahren eingesetzt werden. Ein guter Überblick über die möglichen Verfahren ist bei Deckwer und Weppen /22/ und Franzius /23/ gegeben. Eine detaillierte Übersicht über die Situation und die geplanten Maßnahmen in Nordrhein-Westfalen gibt Baedeker /21/.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Sanierung von Altlasten mit schwerflüchtigen organischen Kontaminanten untersucht werden. Bei den nichtchlorierten schwerflüchtigen Kontaminanten haben die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) die größte Bedeutung. Sie sind Bestandteile von Teerölen und finden sich auf alten Kokereien, Gaswerken, petrochemischen Standorten, Imprägnierwerken und Dachpappenfabriken /24,25/. Das Standardverfahren

zur Sanierung ist die thermische Behandlung, das heißt die Pyrolyse oder Verbrennung des Bodens /24/.

Nach von Beckerath /26/ ergeben sich dabei jeweils Kosten von mindestens 400 DM/t kontaminierten Bodens.

Die Gefährdung durch die PAH liegt vor allem in ihrer Kanzerogenität. Die höchste Toxizität geht dabei von Benz(a)-pyren aus, einem schwerflüchtigen Fünfring-Aromaten /27/. Eine ähnlich hohe Kanzerogenität hat noch Dibenz(a,h)anthracen, ebenfalls ein Fünfring-Aromat. Die natürliche und immissionsbedingte Verteilung dieser Stoffe ist in /27/ und /28/ ausführlich referiert.

Neben den Dibenzodioxinen und -furanen haben bei den chlorierten schwerflüchtigen Kontaminanten die polychlorierten Biphenyle (PCB) die größte Bedeutung. Sie sind chemisch inert, dadurch aber auch überaus persistent. Aufgrund ihrer Lipophilie reichern sie sich im Fettgewebe und in den inneren Organen an und führen zu chronischen Krankheitserscheinungen /29/. Wegen ihrer Isosterie wirken vor allem planare PCB als Pseudoöstrogene durch Blockierung der entsprechenden Enzymfunktionen und rufen damit Erkrankungen hervor /30/.

Weltweit wurden seit 1929, dem Beginn der kommerziellen Nutzung, über 1 Million Tonnen PCB produziert /29/. Eingesetzt wurden sie hauptsächlich als Wärmeübertragungsflüssigkeit in Transformatoren und als nicht brennbare Hydraulikflüssigkeit, insbesondere im Bergbau /31/. Damit sind durch die Anwendung auch die wichtigsten Altlastenstandorte genannt.

Einen Überblick über die chemischen Eigenschaften einschließlich der Methoden zur Analyse geben Hutzinger u.a. /32/.

Da die thermische Sanierung von chlorierten Altlasten wegen der Gefahr der Bildung hochtoxischer chlorierter Dibenzodioxine und -furane problematisch ist, werden diese Altlasten

zur Zeit überwiegend auf Sonderdeponien gelagert. Die Kosten dafür liegen zwischen 300 und 1000 DM/t /33/.

In den meisten Bundesländern wurde erst Ende der Achtziger Jahre mit der Festlegung von Schwellenwerten für organische Kontaminanten begonnen. Zur Beurteilung von Bodenkontaminationen hat sich deshalb in der Bundesrepublik inzwischen die sogenannte "Holländische Liste" (Anhang) als inoffizieller Standard etabliert /34/.

Sie enthält für die verschiedenen organischen und anorganischen Kontaminanten je drei Werte:

- der A-Wert gibt die durchschnittliche Konzentration im unbelasteten Boden an,
- der B-Wert muß als Sanierungsergebnis mindestens erreicht werden und
- bei Überschreiten des C-Wertes ist eine Sanierung zwingend vorgeschrieben.

1.3 Problemstellung

Ausgehend von der geschilderten Altlastensituation und der besonderen Eignung der überkritischen Fluide zur Extraktion von Schadstoffen aus Böden soll in dieser Arbeit die Anwendung der überkritischen Extraktion zur Sanierung von PAH- und PCB-Altlasten untersucht werden.

Erfahrungen in der überkritischen Extraktion dieser Substanzklassen aus dem Bereich der analytischen Chemie liegen bereits vor. Hawthorne und Miller /35/ erreichten sowohl bei PAH- als auch bei PCB-dotierten Böden innerhalb von nur 10 Minuten eine quantitative Extraktion. Modell /36/ fordert sogar ausdrücklich die Anwendung der überkritischen Extraktion zur Sanierung kontaminierter Böden. Dabei geht er

von Extraktionskosten von weniger als 100 \$/t aus, was verglichen mit Deponierungskosten von mehr als 200 \$/t sehr attraktiv ist.

Orientiert an der "Holländischen Liste" für Grenzwerte von Bodenkontaminationen soll die Extraktion hinsichtlich der Restgehalte und der Geschwindigkeit untersucht werden. Dabei muß auch der Einfluß der Parameter Druck und Temperatur ermittelt werden und zur Prozeßoptimierung ebenso der Einfluß unterschiedlicher Fluide und Schleppmittel.

Nach Gottschau und Brunner /37/ sowie Beutler u.a. /38/ ist auch der Fluiddurchsatz zu optimieren, da er einen wesentlichen Einfluß auf die Verfahrenskosten hat.

Diese Untersuchungen sollen zunächst an dotierten Modellböden vorgenommen und die gewonnenen Ergebnisse anschließend an realen Altlasten überprüft werden.

Den Abschluß der Arbeit bilden dann theoretische Betrachtungen zur Übertragung in den technischen Maßstab und eine Abschätzung der Verfahrenskosten, die auf Basis von Literaturdaten durchgeführt wird.

2 Theoretische Beschreibung der Extraktion

Die theoretische Beschreibung der Extraktion schwerflüchtiger Substanzen aus porösen Feststoffen durch überkritische Extraktion wird im folgenden unter einigen idealisierenden Annahmen vorgenommen.

Zur Vereinfachung wird zunächst der Stoffübergang aus einer einzelnen Partikel betrachtet und ein Modell hergeleitet, das die Diffusion des Schadstoffs im Partikelinnern und den Stoffübergang an der Partikeloberfläche beschreibt.

Im Anschluß wird die Extraktion in einem durchströmten Festbettextraktor untersucht. Die bei der Durchströmung zunehmende Sättigung des Fluids mit dem Schadstoff und die hierdurch verminderte Extraktionsrate sind für eine Ausföhrung im technischen Maßstab von erheblicher Bedeutung.

2.1 Stoffübergangsmodell

Zur mathematischen Formulierung des Stoffübergangs für eine einzelne Partikel werden folgende Annahmen getroffen:

- die Partikel wird als mit einem Schadstoff homogen beladene Kugel mit der Anfangskonzentration c_0 und dem Außenradius R betrachtet,
- im Innern der Partikel erfolgt der Stofftransport durch Diffusion mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten D ,
- der Stoffstrom an der Partikeloberfläche ist proportional der Oberflächenkonzentration mit dem Stoffübergangskoeffizienten β .

Unter diesen Bedingungen wird der Konzentrationsverlauf in der Partikel und der Stoffstrom aus der Partikel durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

Diffusionsgleichung für die Kugel:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right], \text{ für } 0 < r < R \quad (1)$$

mit der Randbedingung:

$$\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\beta}{D} c = 0, \text{ für } r = R \quad (2)$$

und der Anfangsbedingung

$$c = c_0, \text{ für } 0 < r \leq R, t = 0. \quad (3)$$

Für das völlig analoge Problem des Wärmeübergangs aus einer Kugel haben Carslaw und Jaeger /39/ eine analytische Lösung angegeben, die auf das Problem des Stoffübergangs übertragen lautet:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\beta}{D} \frac{2}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{\alpha_n^2} e^{-\alpha_n^2 D t} \frac{(R\alpha_n)^2 + (R\frac{\beta}{D} - 1)^2}{(R\alpha_n)^2 + R\frac{\beta}{D}(R\frac{\beta}{D} - 1)} \sin(R\alpha_n) \sin(r\alpha_n) \right] \quad (4)$$

mit α_n gleich Wurzel aus

$$R\alpha_n \cot(R\alpha_n) + R\frac{\beta}{D} - 1 = 0 \quad (5)$$

Die Werte für α_n müssen aus Gl. (5) numerisch bestimmt werden. Für $R\beta/D \rightarrow \infty$ ergibt sich ein Grenzwert von $R\alpha_n \rightarrow n\pi$.

Die mittlere Beladung der Partikel ergibt sich durch Integration über den Radius r :

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{\int_0^R \frac{c}{c_0} 4\pi r^2 dr}{\int_0^R 4\pi r^2 dr} \quad (6)$$

Die Ausführung der Integration ergibt:

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = 6 * \quad (7)$$

$$* \sum_{n=1}^{\infty} \left[R_D^{\beta} \frac{1}{(R\alpha_n)^2} e^{-\alpha_n^2 Dt} \frac{(R\alpha_n)^2 + (R_D^{\beta} - 1)^2}{(R\alpha_n)^2 + R_D^{\beta} (R_D^{\beta} - 1)} \sin(R\alpha_n) \left[\frac{\sin(R\alpha_n)}{(R\alpha_n)^2} - \frac{\cos(R\alpha_n)}{R\alpha_n} \right] \right]$$

Damit läßt sich die mittlere Beladung der Partikel als Funktion der Extraktionszeit in Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten D und dem Stoffübergangskoeffizienten β angeben.

Der Faktor $\exp(-\alpha_n^2 Dt)$ geht für große t sehr schnell gegen Null. Für praktische Zwecke genügt es daher, die ersten vier Reihenglieder zu benutzen.

Für das hier dargestellte Modell sind noch zwei Grenzfälle zu betrachten:

- der Diffusionswiderstand ist vernachlässigbar oder
- der Stoffübergangswiderstand ist vernachlässigbar.

Im ersten Fall erhält man die Stoffübergangsgleichung

$$\frac{4}{3} R^3 \frac{\partial c}{\partial t} = -\beta 4\pi R^2 c \quad (8)$$

Die Lösung hierfür lautet:

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = e^{-3 \frac{\beta}{R} t} \quad (9)$$

Im zweiten Fall läßt sich für Gl.(7) eine Grenzwertbetrachtung durchführen. Unter Berücksichtigung von

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} (R \frac{\beta}{D} - 1) = \lim_{\beta \rightarrow \infty} (R \frac{\beta}{D}) \quad (10)$$

und Einsetzen von (5) in (7) ergibt sich nach einigen Umformungen die nur noch durch Diffusion bestimmte Lösung

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D}{R^2} t} \quad (11)$$

Dieser bei Jost /40/ angegebene Ausdruck enthält nur noch den Parameter D/R^2 , der sich aus Meßdaten bestimmen läßt. Für größere Zeiten t kann die Reihe nach dem ersten Glied abgebrochen werden, die Lösung geht gegen

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D}{R^2} t} \quad \text{oder} \quad \ln \frac{\bar{c}}{c_0} = \ln \frac{6}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D}{R^2} t \quad (12)$$

Die Extraktionskinetik stellt sich damit in einer Auftragung von $\ln(c/c_0)$ über der Zeit t in Form einer Geraden dar, deren Steigung $-\pi^2 D/R^2$ beträgt und die den Ordinatenabschnitt $\ln(6/\pi^2)$ hat.

Eine Diskussion dieser Lösung und ihre Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen aus der überkritischen Extraktion verschiedener realer Proben (Boden, Kunststoff, Naturstoff) findet man in /41/. Allerdings haben die dort dargestellten experimentellen Kurven Ordinatenabschnitte, die vom idealen Wert abweichen. Als Erklärung wird zum einen die Abweichung von der idealen Kugelform genannt und zum anderen die Vermutung, daß der Schadstoff im wesentlichen an der Oberfläche der Partikel adsorbiert und nicht wie angenommen homogen im Innern verteilt ist.

Einfluß der Schadstoffverteilung

Um den Einfluß der Schadstoffverteilung zu bestimmen, wird das oben hergeleitete Modell modifiziert. Es werden die folgenden zusätzlichen Annahmen getroffen:

- Die Beladung im Innern ist c^i , die Beladung an der Oberfläche ist c^a .
- In der ersten Extraktionsphase ($t \leq t^*$) erfolgt nur eine Extraktion des oberflächlich adsorbierten Schadstoffes, bestimmt durch den Stoffübergangskoeffizienten β .
- Der Zeitpunkt t^* wird bestimmt durch die Bedingung:

$$c^a(t^*) = c^i$$
- Ab dem Zeitpunkt t^* wird zusätzlich Diffusion aus dem Innern berücksichtigt.

Der sich ergebende Beladungsverlauf ist dann für $t \leq t^*$:

$$\frac{\bar{c} - c^i}{c_0 - c^i} = e^{-3 \frac{\beta}{R} t} \quad (13)$$

und für $t > t^*$:

$$\frac{\bar{c}}{2c^i} = 6 * \quad (14)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left[R_D^{\beta} \frac{1}{(R\alpha_n)^2} e^{-\alpha_n^2 D(t-t^*)} \frac{(R\alpha_n)^2 + (R_D^{\beta} - 1)^2}{(R\alpha_n)^2 + R_D^{\beta}(R_D^{\beta} - 1)} \sin(R\alpha_n) \left[\frac{\sin(R\alpha_n)}{(R\alpha_n)^2} - \frac{\cos(R\alpha_n)}{R\alpha_n} \right] \right]$$

Die Ermittlung von t^* und c^i bzw. c^a muß iterativ in Anpassung an die Meßwerte erfolgen. Der Stoffübergangskoeffizient β wird aus den Meßwerten der ersten Extraktionsphase bestimmt, der Diffusionskoeffizient D aus den Werten der zweiten Extraktionsphase.

Das dargestellte Extraktionsmodell kann sowohl zur Interpolation von Werten als auch zur Extrapolation hin zu höheren Extraktionszeiten genutzt werden. Durch Ermittlung von c^i und c^a erhält man ein verbessertes Verständnis der Wirkungsmechanismen bei der Extraktion und ihres quantitativen Einflusses.

Die Annahme der idealen Verdünnung des Schadstoffes im überkritischen Fluid ist für kleine Versuchsextraktoren bei üblichen Durchflußraten gegeben, der Einfluß der Sättigung des Lösungsmittels bei größeren technischen Extraktoren wird im nächsten Abschnitt dargestellt.

Im folgenden wird nur noch die mittlere Partikelbeladung betrachtet, entsprechend wird der Querstrich zur Kennzeichnung fortgelassen.

2.2 Beschreibung des Festbetteinflusses

Wird die Extraktion in einem technischen Prozeß im Batchbetrieb ausgeführt, läßt sich der Extraktor als durchströmtes Festbett betrachten. Bei der Durchströmung sättigt sich das Fluid mit steigender Extraktorhöhe zunehmend mit dem Schadstoff, so daß die Beladung zunimmt und die Extraktionsrate abnimmt.

Die quantitative Beschreibung ergibt sich aus differentiellen Bilanzen für einen von unten durchströmten Extraktor (Abb.1). Dabei werden über die Querschnittsfläche A konstante Bedingungen angenommen.

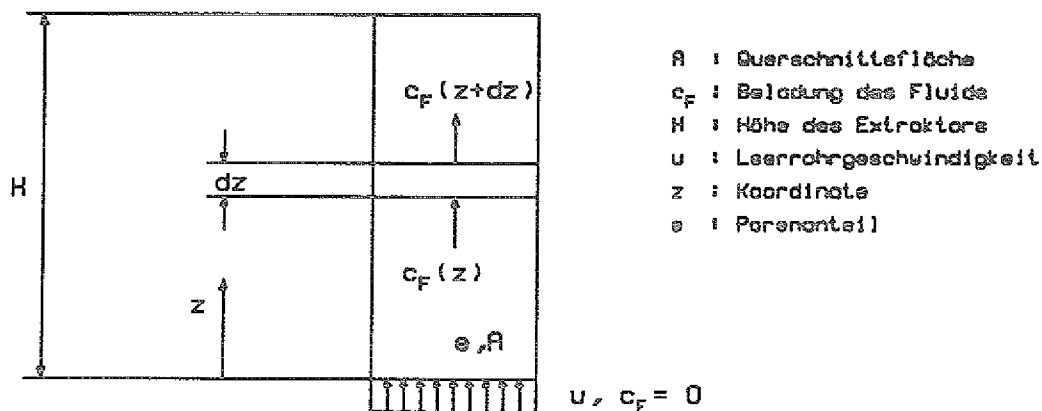


Abb. 1: Bilanzierung eines Extraktorabschnittes

Mit den volumenbezogenen Konzentrationen c_{V_F} und c_{V_S} und der Zwischenraumgeschwindigkeit V ($u = \epsilon V$) läßt sich eine Bilanz für das Volumenelement $A dz$ aufstellen [42, 43]. Die in der Zeiteinheit Δt auftretende Differenz zwischen der Ein- und

Austrittsbeladung des Fluids ist durch die momentane Konzentrationsänderung der Partikeln im Volumenelement gegeben:

$$\varepsilon A dz \frac{c_{v_F}(z+V\Delta t, t+\Delta t) - c_{v_F}(z, t)}{\Delta t} = -(1-\varepsilon) A dz \frac{\partial c_{v_S}}{\partial t} \quad (15)$$

Unter Berücksichtigung der zeitlichen Abhängigkeit muß für den Differenzenquotienten auf der linken Seite die substantielle Ableitung gebildet werden. Es ergibt sich

$$\frac{\partial c_{v_F}}{\partial t} + V \frac{\partial c_{v_F}}{\partial z} = - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial c_{v_S}}{\partial t} \quad (16)$$

Geht man mit $c_{v_F} = \rho_F c_F$ und $c_{v_S} = \rho_S c_S$ zu den massebezogenen Konzentrationen über und ersetzt $u = \varepsilon V$, so erhält man die Gleichung

$$\frac{\partial c_F}{\partial t} + \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial c_F}{\partial z} = - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\rho_F}{\rho_S} \frac{\partial c_S}{\partial t} \quad (17)$$

Sie beschreibt die zeitliche und räumliche Abhängigkeit der Fluidbeladung von der Veränderung der Partikelbeladung im Festbett. Sie gilt allgemein und unabhängig von der Art des Stoffüberganges aus der Partikel.

Der Stoffübergang aus der Partikel läßt sich durch eine einfache zeitliche Bilanz beschreiben:

$$\frac{1}{\rho_S} \frac{\partial c_S}{\partial t} = - \frac{\dot{m}}{\frac{4}{3}\pi R} \quad (18)$$

Eine Gleichung zur Beschreibung des Massenstromes $\dot{m}$ muß noch angegeben werden, um das System der beiden gekoppelten Differentialgleichungen (17) und (18) zu schließen.

Da hier der Einfluß der Sättigung des durchströmenden Fluids durch Entladung der Partikel untersucht werden soll, muß ein entsprechender Ausdruck für den Massenstrom formuliert werden.

Zur Vereinfachung der Lösung des sich ergebenden Differentialgleichungssystems soll hier die Diffusion in der Partikel unberücksichtigt bleiben. Eine Gleichung, die diese Bedingungen erfüllt, ist:

$$\dot{m} = -4\pi R^2 \beta (c_S - c_{Sg}) \quad (19)$$

Dabei ist c_{Sg} die zur jeweiligen Fluidbeladung gehörende Gleichgewichtsbeladung des Feststoffes.

Gleichung (19) besagt, daß der Stoffstrom aus der Partikel proportional der treibenden Konzentrationsdifferenz ist. Für die Gleichgewichtsbeladung c_{Sg} lassen sich verschiedene Adsorptionsisothermen ansetzen, beispielsweise eine lineare Adsorptionsisotherme

$$c_{Sg} = k_{sf} c_F \quad (20)$$

oder die Langmuir-Isotherme

$$c_{Sg} = \frac{c_F}{a - b c_F} \quad \text{oder} \quad c_F = \frac{a c_{Sg}}{1 + b c_{Sg}} \quad (21)$$

die für hohe Feststoffbeladungen einen Grenzwert für die Fluidbeladung hat, nämlich

$$c_F = \frac{a}{b} \quad , \quad \text{für } c_S \rightarrow \infty \quad (22)$$

und für kleine Feststoffbeladungen einen linearen Verlauf mit der Steigung

$$\frac{\partial c_F}{\partial c_S} = a \quad (23)$$

zeigt.

Mit dieser Isothermen ergibt sich das folgende Gleichungssystem zur Beschreibung der Extraktion aus dem Festbett:

$$\frac{\partial c_F}{\partial t} + \frac{u}{\epsilon} \frac{\partial c_F}{\partial z} = k_1 \left(c_S - \frac{c_F}{a - b c_F} \right) \quad , \quad k_1 = 3 \frac{\beta}{R} \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{\rho_F}{\rho_S} \quad (24)$$

$$\frac{\partial c_S}{\partial t} = -k_2 \left(c_S - \frac{c_F}{a - b c_F} \right) \quad , \quad k_2 = 3 \frac{\beta}{R} \quad (25)$$

mit der Anfangsbedingung

$$c_S = c_{S0} \quad \text{und} \quad c_F = \frac{a c_{S0}}{1 + b c_{S0}} \quad , \quad \text{für } t=0 \quad (26)$$

und der Randbedingung

$$c_F = 0, \text{ für } z=0. \quad (27)$$

Da sich dieses System analytisch nicht lösen läßt, wird die Integration numerisch ausgeführt. Die Gleichungen werden dazu diskretisiert und mit Verfahren 1. Ordnung integriert.

Bulley u.a. /44/ haben das gleiche Festbettmodell zur Beschreibung der überkritischen Extraktion von Pflanzenöl aus ausgepreßten ölhaltigen Pflanzen vorgeschlagen. Die Lösung sei mit numerischen Standardtechniken möglich. Allerdings haben Bulley u.a. /44/ weder ein Lösungsverfahren noch Ergebnisse angegeben.

Diskretisierung der Festbettgleichungen

Die räumliche Ableitung für c_F wird mit einer einfachen Rückwärtsdifferenz in z -Richtung /45/ gebildet, die zeitlichen Ableitungen werden mit dem klassischen Euler-Verfahren diskretisiert /46/.

Es ergibt sich das folgende Differenzengleichungssystem für c_F und c_S zum Zeitpunkt $t=J\Delta t$ an der Stelle $z=I\Delta z$:

$$c_F[I, J+1] = c_F[I, J] - \frac{u}{\varepsilon} \frac{\Delta t}{\Delta z} (c_F[I, J] - c_F[I-1, J]) + k_1 \Delta t \left(c_S[I, J] - \frac{c_F[I, J]}{a - b c_F[I, J]} \right) \quad (28)$$

$$c_S[I, J+1] = c_S[I, J] - k_2 \Delta t \left(c_S[I, J] - \frac{c_F[I, J]}{a - b c_F[I, J]} \right) \quad (29)$$

mit der Anfangsbedingung

$$c_S[1,0] = c_{S0} \quad \text{und} \quad c_F[1,0] = \frac{ac_{S0}}{1+bc_{S0}} \quad (30)$$

und der Randbedingung

$$c_F[0,J] = 0 \quad (31)$$

Die Diskretisierung 1. Ordnung ist vergleichsweise einfach, für die sich ergebenden glatten Lösungsverläufe aber genügend.

Da es sich bei dem gewählten Lösungsschema um ein explizites Lösungsverfahren handelt, muß eine Stabilitätsbedingung für die Wahl der Schrittweiten beachtet werden. Für die einfache Rückwärtsdifferenz lautet sie /45/:

$$\frac{\Delta t}{\Delta z} \frac{u}{\varepsilon} \leq 1 \quad (32)$$

Damit ist die Zeitschrittweite an die Größe der Ortschrittweite gekoppelt.

Eine Überprüfung der numerischen Lösung kann für $z=0$ durchgeführt werden, da hier die analytische Lösung bekannt ist:

$$c_S(z=0) = c_{S0} e^{-k_2 t} \quad (33)$$

Ein typischer Lösungsverlauf für die Feststoffbeladung als Funktion der Zeit ist in Abb. 2 gezeigt.

Infolge der Fluidsättigung erfolgt die Extraktion in den oberen Extraktorschichten erst mit einiger Verzögerung. Eine quantitative Abschätzung dieses Effektes wird in 6.1 gegeben.

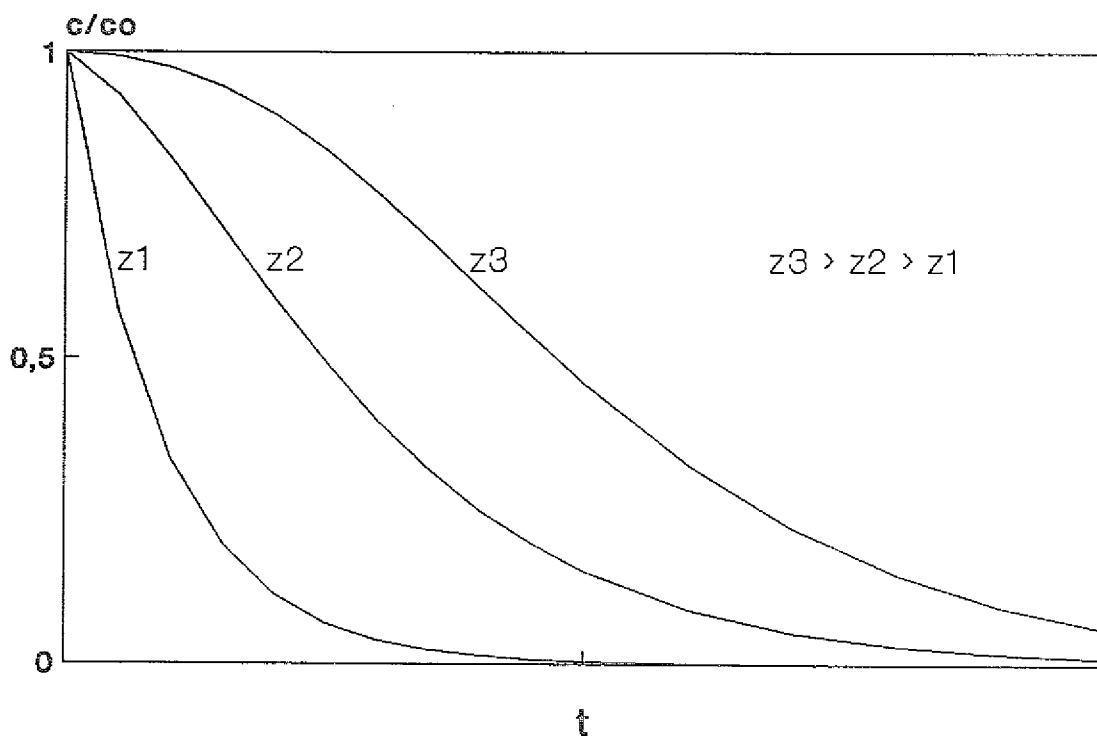


Abb. 2: Verlauf der Feststoffbeladung als Funktion der Zeit in verschiedenen Extraktorhöhen z .

Einfachere Modelle zur Beschreibung der Extraktion aus einem Festbett findet man bei Brunner /47/. Allerdings wird mit Hilfe von Kennzahl-Gleichungen nur der über das Festbett gemittelte Extraktstrom bestimmt, was für die dort beschriebene Naturstoffextraktion genügt, da die relativen Extraktausbeuten nicht so hoch wie bei der Altlastensanierung sein müssen.

3 Experimentelles

3.1 Extraktionsanlage

Ein typischer Aufbau einer kontinuierlich arbeitenden Versuchsanlage für die Extraktion von Feststoffen mit überkritischen Fluiden besteht mindestens aus den Komponenten Pumpe oder Kompressor und einem Thermostaten zur Einstellung der Extraktionsbedingungen, einem Extraktor, der den Feststoff enthält und vom Fluid möglichst gleichmäßig durchströmt wird, und einem Abscheidesystem, in dem der Extrakt vom Fluid getrennt wird. Im geschlossenen System wird das Fluid im Kreis zur Pumpe oder zum Kompressor geführt, in offenen Systemen über einen Abzug in die Umwelt entlassen.

Die in dieser Arbeit verwendete Extraktionsanlage ist eine kommerzielle Anlage der Fa. SITEC, Zürich, die als Versuchsanlage für die Naturstoffextraktion konzipiert ist. Das Prinzipschaltbild der Anlage ist in Abb. 3 dargestellt.

Das Fluid wird dabei von einer Kolben-Membranpumpe im flüssigen Zustand im Kreis geführt. Es durchströmt den Extraktor von unten nach oben und wird dann über ein getaktetes Regelventil, das den Extraktionsdruck kontrolliert, in einen Abscheider entspannt.

Der Abscheider ist zur Hälfte mit dem Fluid in flüssiger Form gefüllt, darüber steht das Fluid als Dampf. Die Regelung des Flüssigkeitsstandes erfolgt durch Messung mit einem Brechungssensor und entsprechende Beheizung des Abscheidermantels.

Der extraktfreie Dampf wird im Kondensator durch ein Kälteaggregat verflüssigt und um einige Kelvin unterkühlt von der Membranpumpe wieder angesaugt.

Die Anlage ist ausgelegt für das Fluid Kohlendioxid, sie kann aber aufgrund der ähnlichen kritischen Daten auch mit Distickstoffoxid betrieben werden.

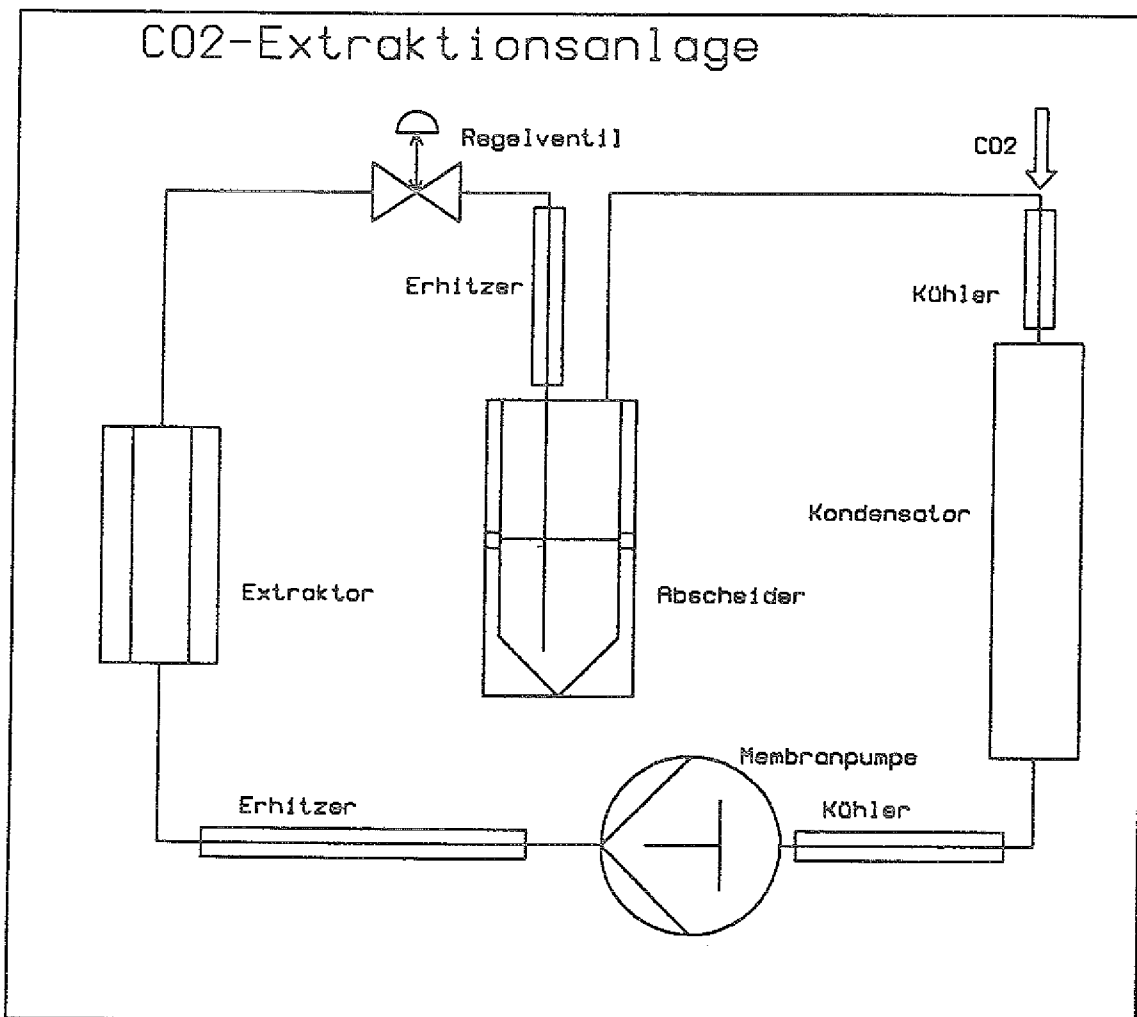


Abb. 3: Prinzipschaltbild einer Extraktionsanlage

Nachträglich modifiziert ist die Anlage noch durch den Einbau einer Schleppmittelpumpe, mit der dem Fluid hinter der Membranpumpe einige Prozent eines konventionellen Lösungsmittels als Modifier zugesetzt werden können. Das Schleppmittel sammelt sich dann im Laufe der Extraktion im

Abscheider, d.h. es wird im wesentlichen nicht im Kreis geführt.

Weiterhin wurde vor dem Extraktor ein Coriolis-Kraft-Massendurchflußmesser eingebaut, der mittels zweier schwingender Umlenkschleifen direkt den Massenstrom im System mißt. Andere Meßverfahren sind hier aufgrund der stark variierenden Fluidzustände weniger gut geeignet.

Die wesentlichen Auslegungsdaten der Extraktionsanlage sind in Tab. 3 gegeben:

Extraktionsdruck	:	max. 30 MPa
Extraktionstemperatur	:	max. 100 °C
Extraktorvolumen	:	0,2 l
Fluiddurchfluß	:	ca. 2 bis 15 kg/h
Abscheidervolumen	:	1,2 l
Schleppmitteldurchfluß	:	max. 1,2 l/h.

Tab. 3: Auslegungsdaten der Extraktionsanlage

Um die analytischen Möglichkeiten zu verbessern, wurde zusätzlich ein kleines, offenes Extraktionssystem aus HPLC-Komponenten an die große Anlage angeschlossen, wobei diese Anlage nur noch als Fluidquelle dient (Abb. 4).

Als Extraktor wird eine präoperative HPLC-Säule mit einem Innenvolumen von 15,6 ml verwendet. Das beladene Fluid durchströmt dann ein bis 35 MPa druckfestes UV-Spektrometer, dessen Signal auf einen xy-Schreiber gegeben wird, so daß der Extraktionsverlauf UV-aktiver Substanzen wie z.B. PAH direkt online gemessen werden kann.

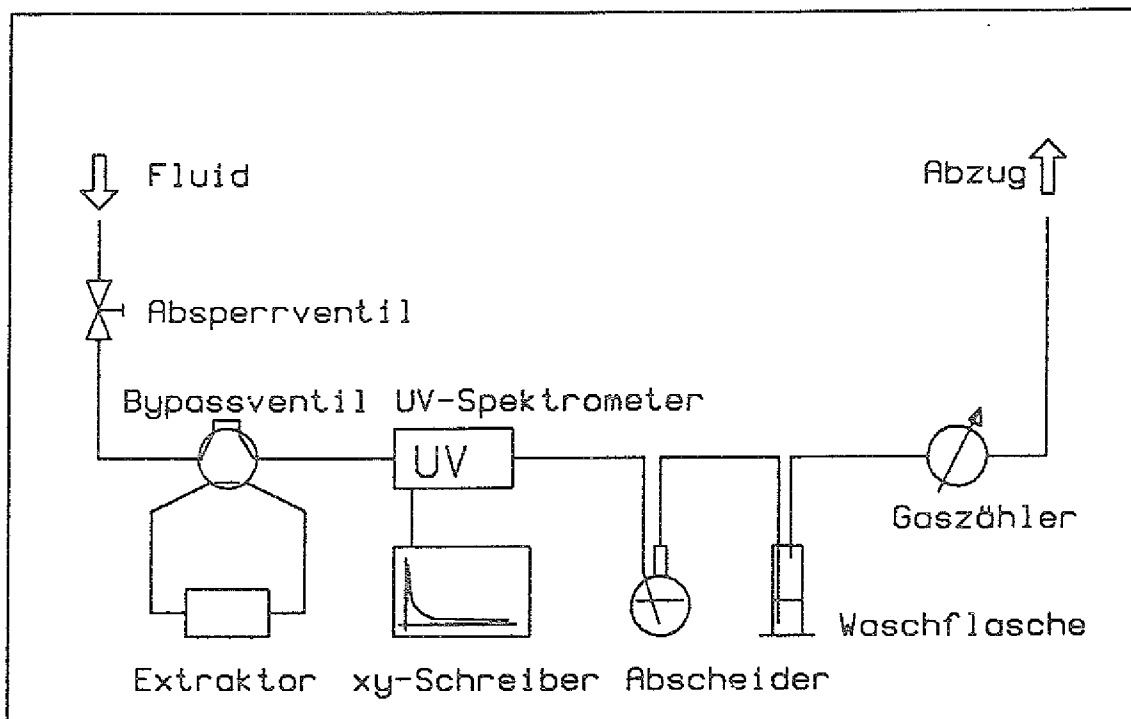


Abb. 4: Offenes Extraktionssystem, Prinzipschaltbild

Nach dem UV-Spektrometer wird das Fluid in einem Restriktor bestehend aus einer 1/16"-Edelstahlkapillare mit 0,1 mm Innendurchmesser, deren Ende zusammengekniffen ist, in einen Abscheider entspannt.

Eine umfangreiche Untersuchung über die Strömung überkritischer Fluide durch Restriktionskapillaren haben Smith u.a. /48/ durchgeführt. Der Durchfluß wird im wesentlichen durch den engsten Querschnitt bestimmt, in dem das Fluid Schallgeschwindigkeit erreicht. Ab einer Länge vom etwa Fünffzigfachen des Innendurchmessers nimmt der Einfluß der Kapillarenlänge dann deutlich zu.

Als Abscheider dient ein beheizter Glaskolben, der mit einem konventionellen Lösemittel gefüllt ist. Das entspannte Fluid strömt dann durch eine Waschflasche und einen Gaszähler zum Abzug.

Die in der kleinen Anlage einstellbaren Fluidströme betragen etwa 0,1 - 1 kg/h.

3.2 Dotierung der Substrate

Für die Untersuchung der Parameterabhängigkeiten werden zunächst dotierte Modellsubstrate verwendet. Dadurch ist zum einen die Beladung vor der Extraktion bekannt, zum anderen wird die Auswertung der Chromatogramme wesentlich erleichtert.

Als Modellboden wurde eine unbelastete Parabraunerde von einer Ackerfläche bei Jülich gewählt. Der Boden zeichnet sich durch einen hohen Schluff- und Tongehalt aus, was im Vergleich zu einem Sandboden eine erhöhte Schadstoffadsorptionsfähigkeit bedeutet. Die verschiedenen Kornanteile sind in Tab. 4 angegeben. Bei dem Boden handelt es sich um Oberboden (0-30 cm Tiefe), der Humusanteil beträgt 2,2% (Bestimmung nach Lichterfeld).

Korngröße (µm)	Anteil
30 - 2000 :	0,5 %
200 - 630 :	1,1 %
63 - 200 :	3,4 %
20 - 63 :	51,1 %
6,3 - 20 :	18,1 %
2 - 6,3 :	4,2 %
0 - 2 :	21,6 %

Tab. 4: Sieb- und Schlämmanalyse nach DIN 19683, Blatt 2
Parabraunerde Oberboden

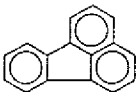
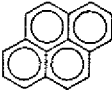
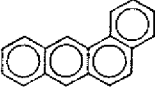
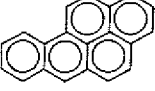
Entsprechend der Zielsetzung der Arbeit wurde eine Charge mit ausgewählten PAH und Hexadekan als Ölrepräsentanten und eine Charge mit den 6 sogenannten Ballschmitter-PCB wiederum in Hexadekan dotiert. Dies wurde folgendermaßen durchgeführt:

Dotierungsvorschrift:

- Modellschadstoffe in Hexadekan lösen
- Dotierlösung auf den naturfeuchten Boden träufeln, den Boden dabei intensiv rühren (ca. 15 min)
- Charge mindestens 3 Monate altern lassen (licht- und luftdicht abgeschlossen)

PAH-Dotierung

Die gewählten PAH sind in Tab. 5 aufgeführt. Sie gehören zu den häufig in der Umwelt vorkommenden PAH und sind unterschiedlich flüchtig /27/. Das Benz(a)pyren wird allgemein als der kanzerogenste Vertreter dieser Substanzklasse angesehen.

Bezeichnung (IUPAC)	Summenformel	Struktur	Siedepkt.
Fluoranthren	$C_{16}H_{10}$		383,5 °C
Pyren	$C_{16}H_{10}$		393,5 °C
Benz(a)anthracen	$C_{18}H_{12}$		437,5 °C
Benz(a)pyren	$C_{20}H_{12}$		495,5 °C

Tab. 5: Verwendete PAH, Daten nach /27/

Um die Konzentration und Homogenität der Dotierung zu prüfen, wurden 5 Proben zu je 2 g analysiert (zur Methode 3.3).

Es ergeben sich die in Tab. 6 dargestellten Mittelwerte und Standardabweichungen. Die relativen Abweichungen liegen unter 5% und sind vermutlich hauptsächlich durch zufällige Meßfehler bestimmt.

	Mittelwert	Standardabweichung
Fluoranthren	50,9 µg/g	1,5 µg/g
Pyren	48,2 µg/g	1,4 µg/g
Benz(a)anthracen	48,6 µg/g	1,4 µg/g
Benz(a)pyren	48,6 µg/g	2,4 µg/g
Hexadekan	400 µg/g	nicht bestimmt

Tab. 6: Konzentration nach der Dotierung

PCB-Dotierung

Die 6 Ballschmitter-PCB werden als Leitsubstanzen der insgesamt 209 PCB-Kongeneren betrachtet /49/ und decken den Bereich der niedrig bis hoch chlorierten technischen PCB-Gemische ab. Die allgemeine Strukturformel ist in Abb. 5 gegeben.

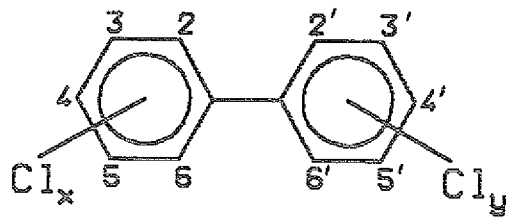


Abb. 5: Strukturformel polychlorierter Biphenyle

Die chemisch-physikalischen Daten sind in der folgenden Tab.7 angegeben:

Ballschmitter-Nr.			Molmasse
PCB 28:	2,4,4'-	Trichlorobiphenyl	202
PCB 52:	2,2',5,5'-	Tetrachlorobiphenyl	218
PCB 101:	2,2',4,5,5'-	Pentachlorobiphenyl	234
PCB 138:	2,2',3,4,4',5'-	Hexachlorobiphenyl	250
PCB 153:	2,2',4,4',5,5'-	Hexachlorobiphenyl	250
PCB 180:	2,2',3,4,4',5,5'-	Heptachlorobiphenyl	266

Tab. 7: Zur Dotierung verwendete PCB

Die Analyse der Dotierung ergab die in der folgenden Tab. 8 dargestellten Werte:

PCB 28	:	4,12 µg/g
PCB 52	:	2,79 µg/g
PCB 101	:	3,66 µg/g
PCB 138	:	6,78 µg/g
PCB 153	:	2,66 µg/g
PCB 180	:	3,82 µg/g
Hexadekan	:	386 µg/g

Tab. 8: Konzentration nach der Dotierung

Die Dotierung ist damit sowohl bei den PAH wie auch bei den PCB so hoch gewählt, daß Sanierungsgrenzwerte (z.B. Holländische Liste, Anhang) deutlich überschritten sind. Die Inhomogenitäten sind vernachlässigbar, da die Standardabweichungen der 2g-Proben schon gering sind, bei den Extraktionsversuchen aber mindestens die 10-fache Probemenge verwendet wird.

Alterung der Modellböden

Um eine ausreichende Alterung der Chargen zu gewährleisten, wurden sie zunächst drei Monate gelagert, bevor mit den Extraktionsversuchen begonnen wurde. Ob der so erzeugte Modellboden in seinen Eigenschaften mit realen Altlasten vergleichbar ist, muß anhand der experimentellen Ergebnisse überprüft werden. Die Art der Dotierung ist der Situation vergleichbar, daß ein PAH-Öl beispielsweise aus einem Koks-ofen auf einen unbelasteten Boden tropft und dort adsorbiert wird. Eine Alterung von mehreren Jahrzehnten, wie sie in der Praxis durchaus gegeben ist, läßt sich aus zeitlichen Gründen bei einer Modells substanz natürlich nicht realisieren. Wichtig erscheint aber, daß die Extraktion nicht direkt im Anschluß an die Dotierung vorgenommen wird, wie es zum Teil in der

Literatur beschrieben ist. Richards und Campbell /50/ beispielsweise vergleichen verschiedene Extraktionsmethoden, indem sie direkt vor der Extraktion die Dotierlösung zugeben.

3.3 Analysemethoden.

Ein wesentlicher Teil der experimentellen Arbeit besteht in der Analyse der Extrakte und Raffinate. Um Restgehalte von weniger als einem Prozent der Ausgangskonzentration zu bestimmen, müssen die Raffinate analysiert werden, da der relative Meßfehler (durch Aufarbeitung und Chromatografie) bei Extrakten und Raffinaten vergleichbar ist. Der absolute Fehler ist dann bei den Extrakten so groß, daß die Restgehalte daraus nicht mehr ausreichend genau berechnet werden können.

Die Analyse setzt sich zusammen aus den Schritten:

- konventionelle Extraktion,
- Probenaufbereitung und
- chromatografische Bestimmung.

Konventionelle Extraktion der PAH

- Raffinat mörsern
- 5g Raffinat 1h in 100 ml Toluol unter Rückfluß kochen
- Boden abfiltrieren, Lösung im Rotationsverdampfer fast bis zur Trockne einengen
- Extrakt in Acetonitril aufnehmen

Ein nochmaliges Kochen der Raffinate ergab eine Ausbeute von weniger als 5 Prozent des Wertes der vorangegangenen Extraktion, so daß eine Dauer von einer Stunde im Rahmen der Meßgenauigkeit als ausreichend betrachtet wird.

Der so erhaltene Extrakt wird mittels HPLC mit Fluoreszenz-Detektion quantifiziert.

Chromatografische Bestimmung der PAH

HPLC-Pumpe: Spectra Physics SP 8100
 Säule: Nucleosil, 5C₁₈PAH, Macherey & Nagel
 Schleifenvol.: 10 µl
 Laufmittel: Acetonitril/Wasser, 1,0 ml/min
 Detektor: Merck F1050 Fluoreszenz-Spektrometer
 Anregung 255 nm, Emission 422 nm
 Externer St.: SRM 1647a

Gradientenelution	Zeit	Wasser	Acetonitril
	min	Vol.-%	Vol.-%
	0	40	60
	4	40	60
	10	0	100
	18	0	100
	21	40	60
	25	40	60

Im Fall des hochbelasteten Restschlammes aus einer Bodenwäsche wurde der Toluolextrakt direkt ohne weitere Aufbereitung mittels Gas-Chromatografie analysiert.

Gas-Chromatografie

Gas-Chromatograf: Carlo Erba HRGC 5300
Detektor: FID Carlo Erba EL 580
Trägergas: Helium 5.6
Säule: DB 05, 50 m
Temperaturgradient: 110°C (1 min), 15°C/min
210°C (5 min), 3°C/min
280°C (0 min), 14°C/min
315°C (10 min), zurück ->110°C

Zur Analyse von PAH hat vor allem Grimmer umfangreiche Arbeiten durchgeführt. Eine Zusammenfassung ist in /27/ gegeben.

Die PCB-Proben müssen mit einem aufwendigeren Verfahren analysiert werden. Zur Methodik gibt es viel Literatur, besonders Ballschmiter sei hier mit seiner grundlegenden Arbeit /51/ genannt. Darüberhinaus finden sich Informationen beispielsweise in /52-55/.

In dieser Arbeit wird folgendermaßen vorgegangen:

Konventionelle Extraktion der PCB

- Raffinat mörsern
- 2g-Proben in 20 ml n-Hexan 3 min ins Ultraschallbad
- Boden abfiltrieren, Lösung im Rotationsdampfer auf etwa 0,5 - 1,0 ml einengen
- Lösung im Helium-Strom auf etwa 200 µl einengen

Nun folgt der eigentliche Aufarbeitungsschritt, in dem störende PAH und höhere Aliphaten abgetrennt werden.

Probenaufbereitung:

- n-Hexan-Lösung auf reversed-phase-Säule Nucleosil 5C₁₈PAH mit Iso-Oktan als Laufmittel chromatografieren
- ab Lösungsmittelpeakflanke 0,5-ml-Fraktion ausschneiden (enthält 75 % der PCB und keine höheren PAH)
- Lösung im Helium-Strom auf ca. 50 µl einengen

Der Extrakt kann dann mittels GC/FID nach der oben für PAH beschriebenen Methode chromatografiert werden.

Die Aufarbeitungsmethode hat gegenüber dem Verfahren mit Wegwerf-Fertigsäulen den Vorteil des geringeren Preises und der besseren Reproduzierbarkeit. Sie wurde am Institut für Angewandte Physikalische Chemie von Frischkorn und Mariani /56/ entwickelt.

Die so erreichbare Nachweisgrenze für die Raffinate liegt bei ca. 10 ng/g je PCB-Einzelsubstanz, die im Rahmen dieser Untersuchung ausreichend ist. Um die Nachweisgrenze weiter zu reduzieren, müßte ein ECD-Detektor eingesetzt werden, was allerdings eine noch aufwendigere Probenaufbereitung nach sich zieht.

4 Extraktion von Modellböden

Um den Einfluß der verschiedenen Prozeßparameter auf die Extraktion zu bestimmen, werden dotierte Modellböden mit bekannter Ausgangsbeladung verwendet. Die analytische Bestimmung ist hierdurch deutlich vereinfacht.

4.1 Extraktion von PAH aus Parabraunerde

Alterung des Modellbodens

Der dotierte Modellboden wurde nach 3 Monaten Alterung zunächst analysiert. Dabei ergaben sich deutlich veränderte Werte (Tab. 9). Pyren, Benz(a)anthracen und Benz(a)pyren wurden nur noch in wesentlich geringerer Konzentration wiedergefunden. Vermutlich sind die Substanzen mikrobiell oder photochemisch oxidativ umgesetzt worden. Eine irreversible Adsorption ist ebenfalls denkbar. Die genaue Ursache wurde nicht ermittelt, der Modellboden ist mit den nun bestimmten PAH-Konzentrationen als gegebenes Substrat für die Versuche benutzt worden.

	nach der Dotierung:	3 Monate gealtert:
Fluoranthren	50,9 µg/g	52 µg/g
Pyren	48,2 µg/g	43 µg/g
Benz(a)anthracen	48,6 µg/g	36 µg/g
Benz(a)pyren	48,6 µg/g	20 µg/g

Tab. 9: Gemessene PAH-Konzentration im Modellboden

Extraktionsversuche

Übliche Extraktionsbedingungen sind eine Temperatur von 40 °C und ein Druck von 20 MPa. Daraus resultiert eine Fluidichte von ca. 830 g/l, was im allgemeinen für gute Extraktionsausbeuten ausreichend ist. Im folgenden sind die Restgehalte nach einer Extraktion mit reinem Kohlendioxid bzw. mit Kohlendioxid unter Zusatz von 3% Methanol dargestellt. Weiterhin werden die Extraktionskinetiken mit und ohne Schleppmittel untersucht und die Meßwerte exemplarisch mit einer gerechneten Extraktionskinetik verglichen. Zum Abschluß wird der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Restgehalte ermittelt.

Extraktion mit reinem Kohlendioxid

Zunächst wird der Restgehalt des PAH-Modellbodens nach einer zwanzigminütigen Extraktion mit reinem Kohlendioxid bei 20 MPa und 40 °C bestimmt (Abb. 6).

Es sind die Ausgangs- und Restgehalte für die vier dotierten PAH aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß die Restgehalte bei den größeren, schwerflüchtigeren PAH zunehmen. Aber auch für Benz(a)pyren ist mit 0,9 µg/g der Grenzwert B der Holländischen Liste (Anhang) unterschritten, so daß der Boden als gereinigt bezeichnet werden kann.

Benzo(a)pyren	0,9 µg/g
Benzo(a)fluoranthren	0,1 µg/g
Benzo(b)fluoranthren	0,1 µg/g
Benzo(k)fluoranthren	0,1 µg/g
Benzo(e)pyren	0,1 µg/g
Benzo(g,h,i)perylene	0,1 µg/g

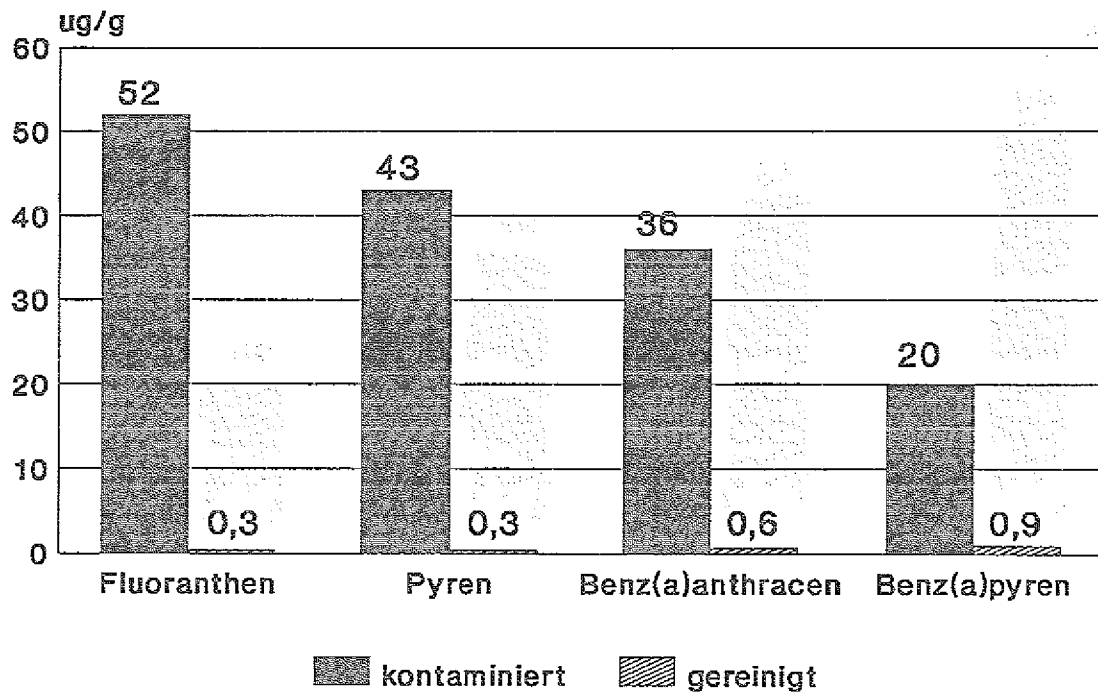


Abb. 6: Extraktion von PAH aus Parabraunerde, CO₂, 20 MPa, 40 °C, Ausgangsgehalt und Restgehalt nach 20 min

Ähnlich gute Ergebnisse bei der überkritischen Extraktion erreichten Hawthorne u.a. /57/, allerdings aus Polyurethanschaum als Trägermaterial. Neben PAH und PCB haben sie auch n-Alkane und Heteroaromaten überkritisch extrahiert.

Extraktion mit Kohlendioxid plus Methanol

Setzt man dem Fluid nur 3 Gewichtsprozent Methanol bei sonst gleichen Bedingungen zu, läßt sich die Ausbeute noch weiter verbessern, insbesondere bei den höheren PAH (Abb.7). Bei Benz(a)pyren kann der Restgehalt auf ein Drittel des Wertes ohne Methanol reduziert werden.

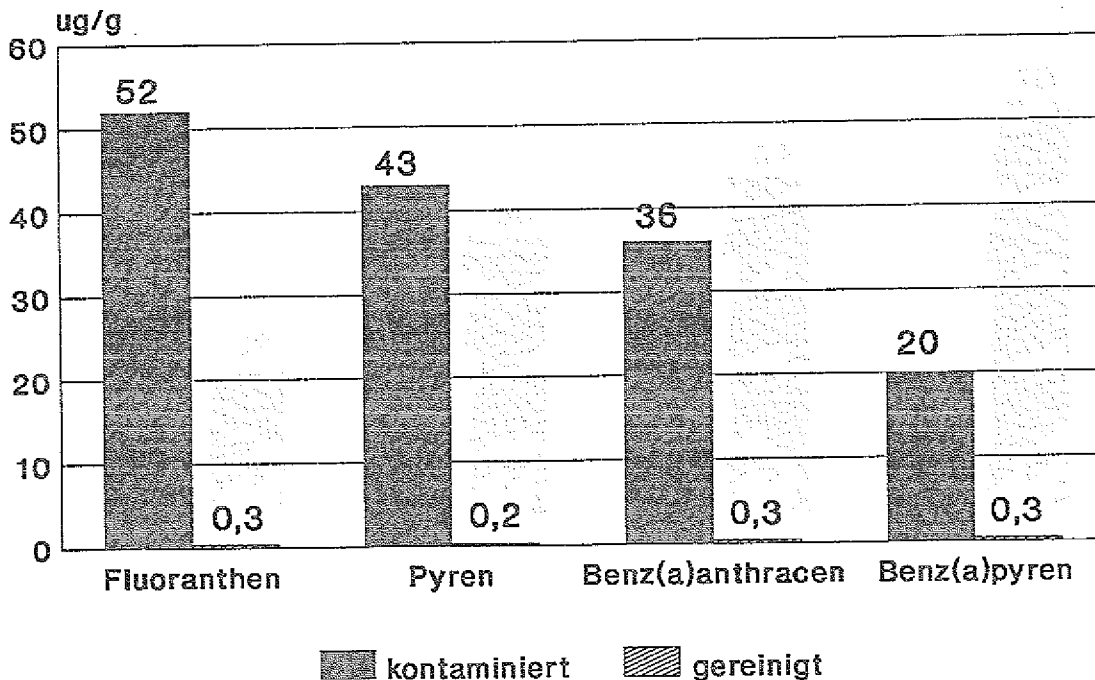


Abb. 7: Extraktion von PAH aus Parabraunerde, $\text{CO}_2 + 3\% \text{CH}_3\text{OH}$, 20 MPa, 40 °C, Ausgangs- und Restgehalt nach 20 min

Da Benz(a)pyren der PAH mit der höchsten Kanzerogenität ist und sich gleichzeitig am schlechtesten extrahieren läßt, kommt dieser Substanz eine besondere Bedeutung zu. Deshalb wird in den folgenden Darstellungen der Extraktionsverlauf dieser Substanz gezeigt.

Extraktionskinetik

Um den zeitlichen Verlauf der Extraktion zu bestimmen, wurden Versuche mit verschiedenen Extraktionszeiten durchgeführt. Dabei wurden neben der Verwendung von reinem Kohlendioxid auch Ethanol und Methanol als Schleppmittel zugesetzt.

In Abb. 8 sind die Extraktionskinetiken von Benz(a)pyren in Abhängigkeit vom zugesetzten Schleppmittel gezeigt. Man erkennt die zunehmende Wirksamkeit von Ethanol und Methanol.

Durch Zugabe von nur 2% Methanol wird sowohl die Extraktionsgeschwindigkeit deutlich erhöht als auch der Restgehalt wesentlich verringert.

Die Wirkung von Ethanol ist dagegen weniger ausgeprägt. Vermutlich kann das kleine polare Methanol-Molekül besser in die Zwischenschichten der Tonminerale eindringen und hierdurch die Extraktion fördern.

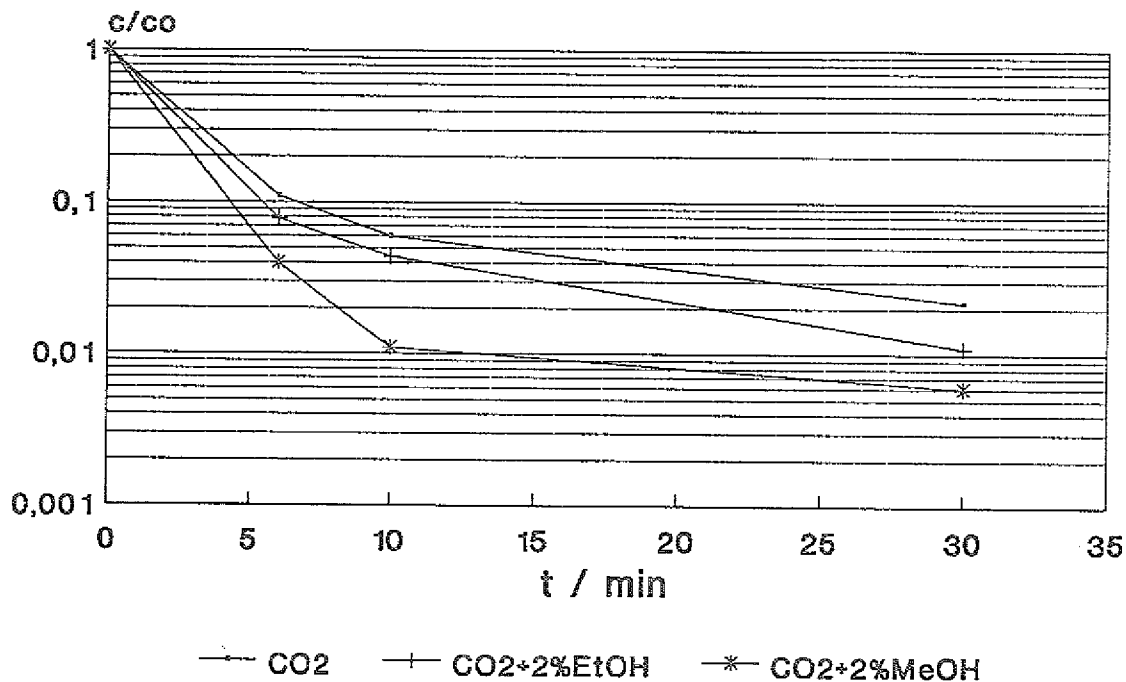


Abb. 8: Extraktionskinetik von Benz(a)pyren aus Parabraunerde, CO_2 , 20 MPa, 40 °C, Einfluß des Schleppmittels

Vergleich Messung/Rechnung

Eine theoretische Beschreibung der Extraktionskinetik ist aus zwei Gründen hilfreich:

- zum einen lassen sich Meßwerte, deren Bestimmung analytisch aufwendig ist, sinnvoll interpolieren,

- zum anderen lassen sich die Daten zu höheren Extraktionszeiten hin extrapolieren, so daß der Nutzen einer Verlängerung der Extraktionszeit abgeschätzt werden kann.

In der folgenden Abb. 9 ist exemplarisch eine Anpassung an die Meßwerte einer Extraktion mit reinem Kohlendioxid nach der in 2.1 beschriebenen Methode dargestellt.

Es läßt sich eine gute Übereinstimmung erzielen, wobei die Festlegung von t^* etwas variieren kann. Eine Anpassung ist allerdings nur möglich unter der Annahme, daß 96,4 % des Benz(a)pyrens an der Partikeloberfläche adsorbiert sind.

Eine Vorhersage des Extraktionsergebnisses ohne vorherige Versuche ist mit dem Modell nicht möglich, da die Abhängigkeit der Modellparameter von den Stoffdaten des Systems vollkommen unbekannt ist.

Unter der Annahme eines Partikelradius von $R=1\text{mm}$ ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $D=64 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, was wesentlich weniger als der in der Literatur /58,59/ für Naphthalin in CO_2 angegebene Wert von etwa $D=10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ist. Die Diffusion in den Partikelporen ist also deutlich langsamer als im freien überkritischen Fluid. Da aus der überkritischen Extraktion keine entsprechenden Vergleichswerte bekannt sind, wird ein Vergleich zu Diffusionskoeffizienten für die Adsorption an poröser Aktivkohle aus wässrigen Lösungen gezogen. Schwuger /60/ hat für die Adsorption von Nitrophenol an Aktivkohle einen effektiven Diffusionskoeffizienten von $D=7,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ bestimmt. Dieser Wert ist etwa um den Faktor 10 niedriger als der für die überkritische Extraktion bestimmte. Die überkritische Desorption erfolgt schneller als die Adsorption aus wässriger Lösung. Die Größenordnung des berechneten Wertes liegt damit im erwarteten Rahmen.

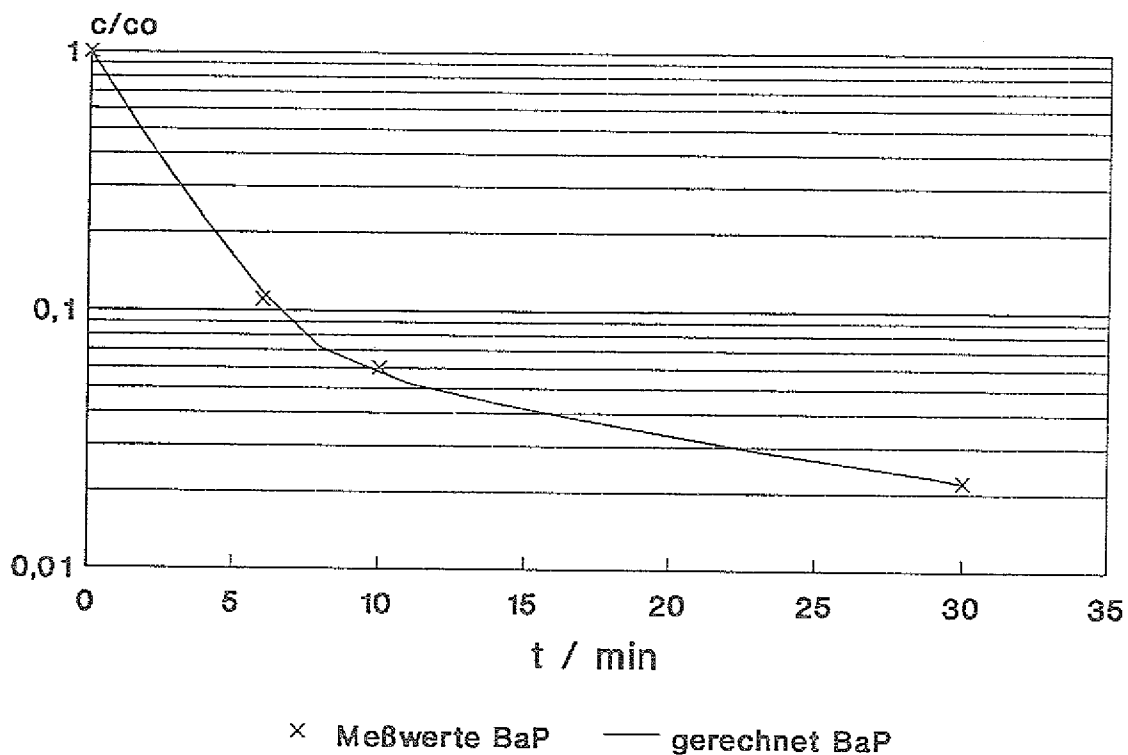


Abb. 9: Extraktionskinetik von Benz(a)pyren aus Parabraunerde, CO_2 , 20 MPa, 40 °C, Vergleich Meßwerte und theoretisches Modell
 $D/R^2 = 64 \cdot 10^{-6} \text{ 1/s}$, $\beta/R = 2,28 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$

Einfluß von Druck und Temperatur

Die bisher gezeigten Extraktionsversuche sind bei 20 MPa und 40 °C ausgeführt. Die Eigenschaften eines überkritischen Fluids hängen aber in starkem Maße von den Zustandsvariablen ab. Um diesen Einfluß auf die Extraktion zu ermitteln, wird in den folgenden Versuchen Druck und Temperatur verändert. In Abb. 10 ist der Einfluß des Druckes auf den relativen Restgehalt gezeigt. Dazu wurde der Extraktionsdruck bei einer konstanten Temperatur von 40 °C variiert. Die Extraktionszeit ist zu einer Stunde gewählt, um möglichst in allen Fällen im diffusionsbestimmten Restteil der Extraktionskinetik angelangt zu sein. Die Auftragung erfolgt über der Fluidichte, weil sie die eigentlich relevante Größe ist.

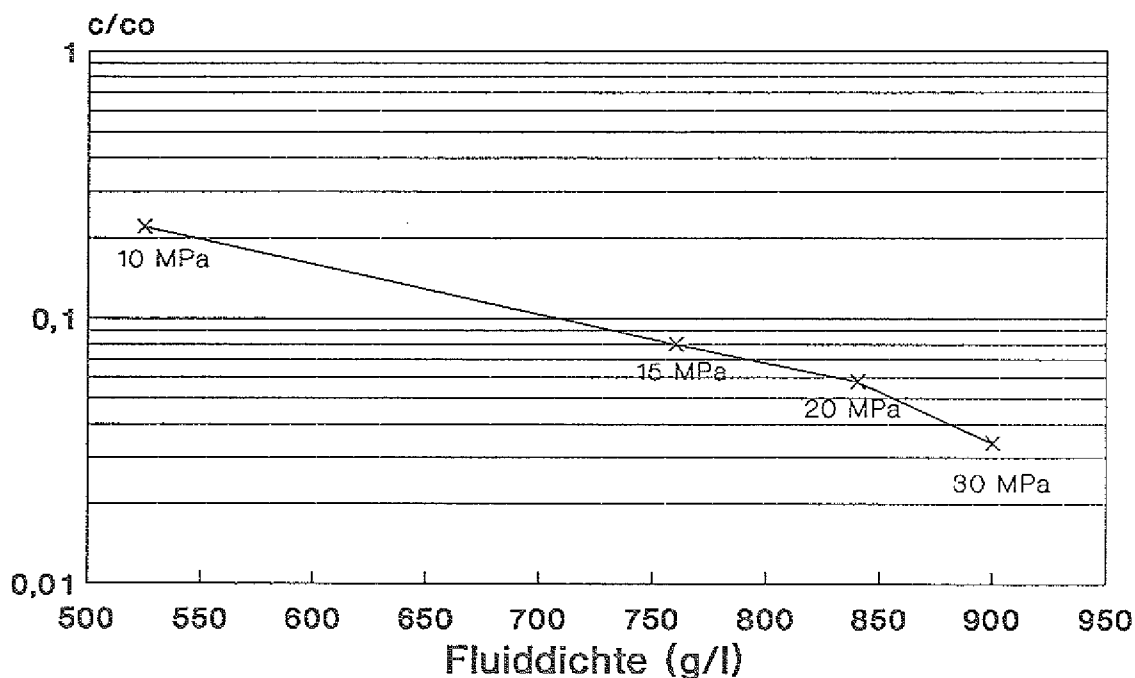


Abb. 10: Extraktion von Benz(a)pyren aus Parabraunerde, CO_2 , 1h, 40 °C, Rel. Restgehalt über der Fluidichte in Abhängigkeit vom Druck

Die Auftragung über der Dichte ergibt einen näherungsweise linearen Verlauf des Restgehaltes, im Gegensatz zu einer Auftragung über dem Druck.

Die Fluidichte sollte möglichst hoch gewählt werden, um niedrige Restgehalte zu erreichen. Ab einer Dichte von etwa 800 g/l ist die dazu notwendige Druckerhöhung aber sehr groß.

Bei der Abhängigkeit der Extraktion von der Temperatur müssen zwei gegenläufige Effekte berücksichtigt werden. Zum einen steigt die Flüchtigkeit des Adsorbats mit steigender Temperatur, insbesondere bei Annäherung an den Siedepunkt, zum anderen sinkt aber die Dichte des Fluids und damit die Extraktionsfähigkeit.

Die Untersuchung des Einflusses der Temperatur ist in Abb. 11 gezeigt. Der Druck beträgt 20 MPa, die Extraktionszeit beträgt wieder eine Stunde.

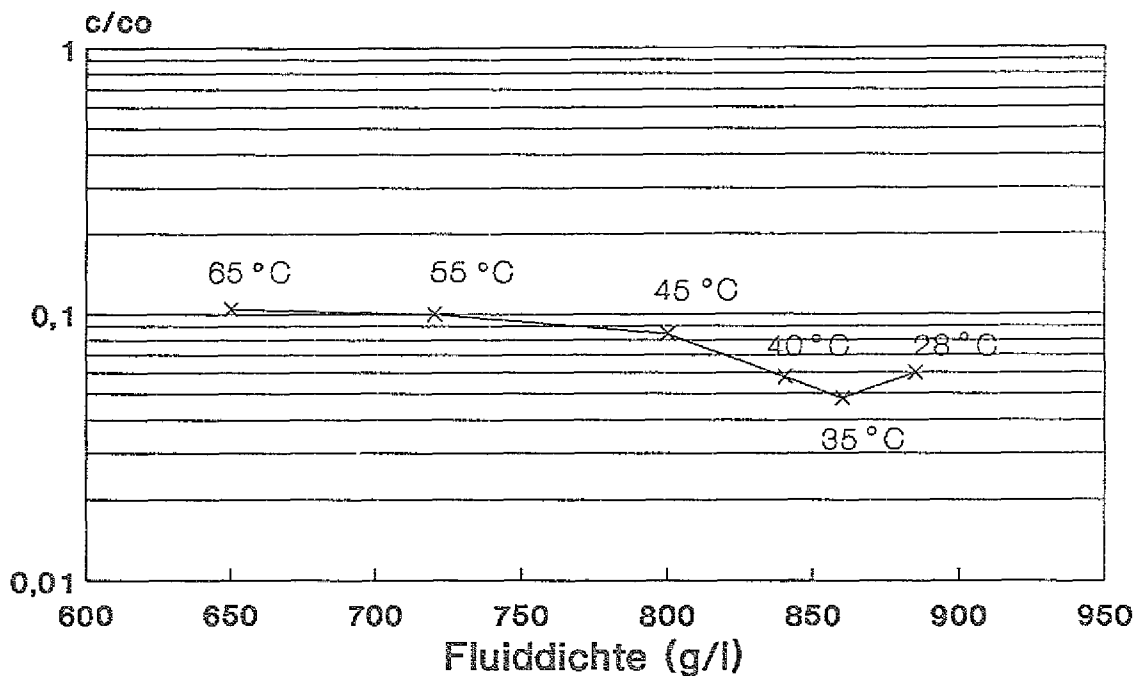


Abb. 11: Extraktion von Benz(a)pyren aus Parabraunerde, CO_2 , 1h, 20 MPa, Rel. Restgehalt über der Fluidichte in Abhängigkeit von der Temperatur

Es zeigt sich zunächst ein fast konstanter Verlauf, gefolgt von einer Abnahme bei 45-40-35 °C. Reduziert man die Temperatur weiter auf 28 °C, steigt der Restgehalt trotz steigender Dichte wieder an. Dieser Effekt wird dadurch erklärt, daß die kritische Temperatur des Kohlendioxids von 31 °C unterschritten ist und damit die Extraktion mit flüssigem statt mit überkritischem Kohlendioxid durchgeführt wird.

Allerdings ist in diesem Anwendungsfall die Überlegenheit des überkritischen Zustandes nicht sehr ausgeprägt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die überkritische Extraktion des PAH-Modellbodens sehr geringe Restgehalte bei Extraktionszeiten von etwa einer halben Stunde ergibt. Die Extraktion kann durch Erhöhung der Fluidichte und Zugabe von Ethanol oder Methanol weiter verbessert werden. Eine Anwendung des theoretischen Extraktionsmodells (2.1) auf die Meßwerte ist gut möglich.

4.2 Extraktion von PCB aus Parabraunerde

Die überkritische Extraktion von PCB aus Böden und Sedimenten zu analytischen Zwecken ist in der Literatur mehrfach beschrieben /61-65/. Sie zeigen eine schnelle und vollständige Extraktion, wobei neben Kohlendioxid auch Distickstoffoxid erfolgreich als Extraktionsmittel eingesetzt wurde.

Eine Abnahme der PCB-Konzentration infolge der Alterung des Modellbodens analog dem Effekt beim PAH-Modellboden konnte nicht festgestellt werden. Hier zeigt sich die starke Persistenz der PCB, die bei ihrer Anwendung geschätzt wurde, sie aber jetzt in besonderem Maße zu einem Umweltproblem macht.

Extraktionsversuche

Entsprechend den in der Literatur beschriebenen Versuchen wurden die eigenen Versuche mit Kohlendioxid, Kohlendioxid plus Methanol und Distickstoffoxid durchgeführt. Die Analyse der Restgehalte erfolgte dabei mit der in 3.3 beschriebenen Methode.

Extraktion mit reinem Kohlendioxid

Zunächst wird wieder reines Kohlendioxid bei 20 MPa und 40 °C als Extraktionsmittel eingesetzt (Abb.12). Die absoluten Ausgangs- und Restgehalte für fünf der sechs Ballschmitter-PCB sind logarithmisch aufgetragen. PCB 28 wurde in den Chromatogrammen von anderen Substanzen überlagert, so daß eine Quantifizierung nicht möglich war.

Bereits nach zwanzig Minuten Extraktionszeit wird ein Restgehalt von weniger als drei Prozent der Ausgangskonzentration bei allen fünf PCB erreicht.

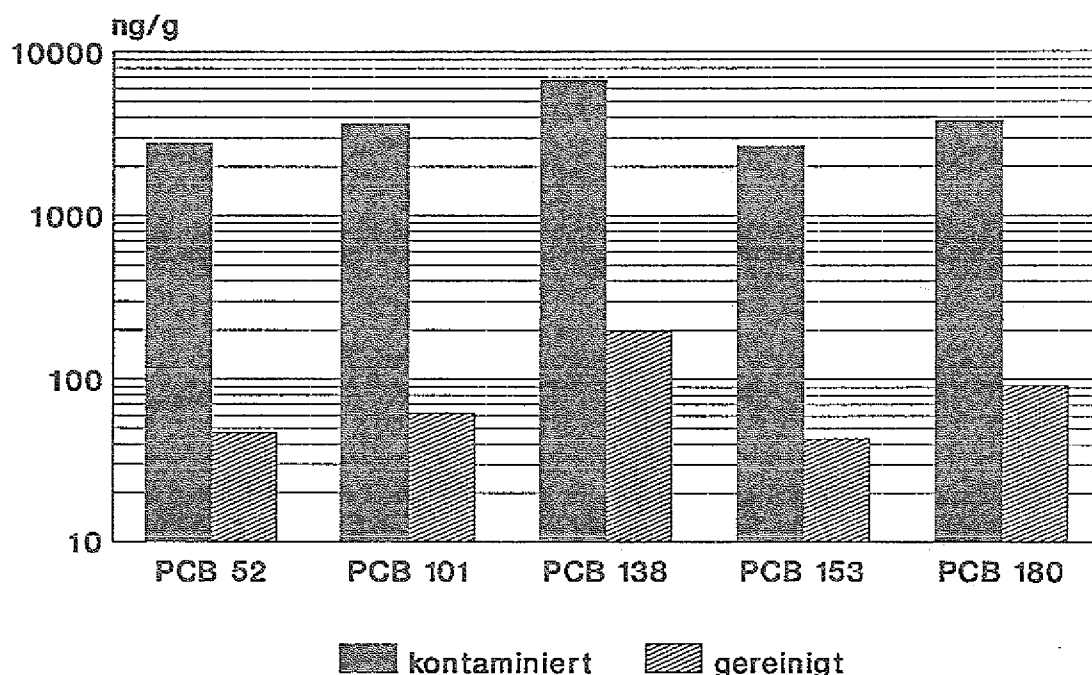


Abb. 12: Extraktion von PCB aus Parabraunerde, CO₂, 20 MPa, 40 °C, Ausgangsgehalt und Restgehalt nach 20 min

Die Extraktionskinetik für diese Bedingungen ist in der folgenden Abb. 13 dargestellt. Analog zur Extraktion von PAH erhält man eine hohe Extraktionsrate zu Beginn mit nachfolgender Verlangsamung. Eine weitere Verlängerung der Extraktionszeit ergäbe nur noch eine geringe Erhöhung der Ausbeute.

Die Messungen befinden sich in guter Übereinstimmung zu Literaturdaten, beispielsweise zu /63/ oder /64/, die nach wenigen Minuten Extraktionszeit ebenfalls relative Restgehalte von einigen Prozent oder weniger angeben.

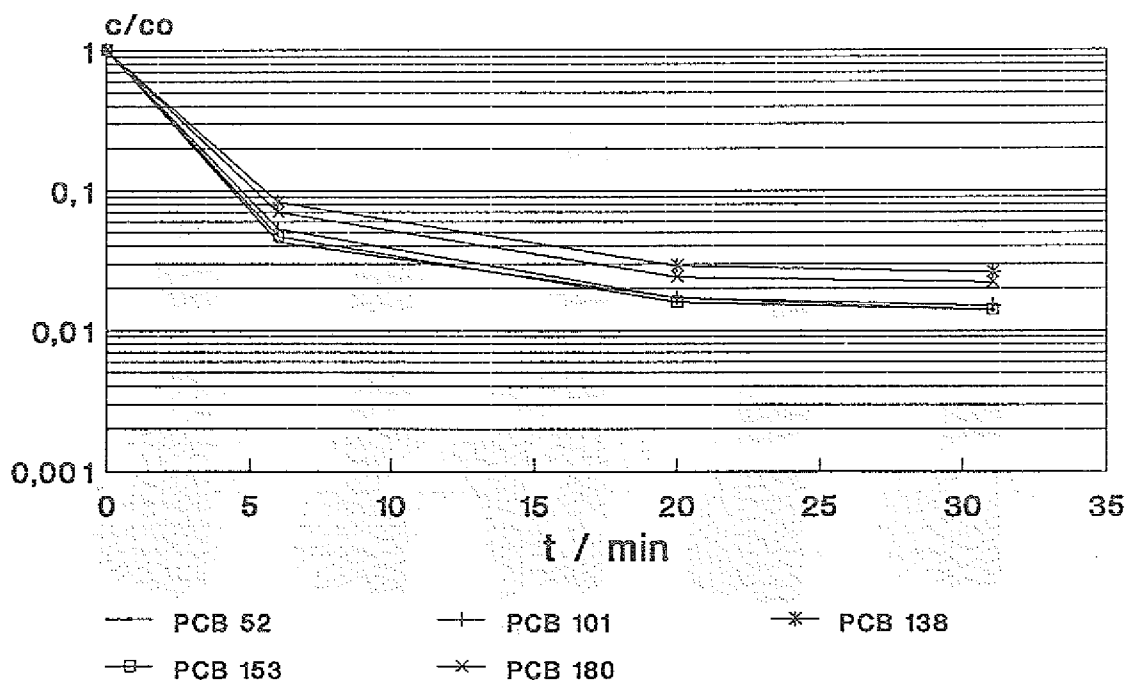


Abb. 13: Extraktionskinetik von PCB aus Parabraunerde,
CO₂, 20 MPa, 40 °C.

Extraktion mit Kohlendioxid plus Methanol

Um die Polarität des Fluids zu erhöhen, werden 2 % Methanol zum Kohlendioxid zugesetzt. Verglichen mit reinem Kohlendioxid wird die Extraktion weiter verbessert (Abb.14), der Effekt ist aber nicht sehr ausgeprägt.

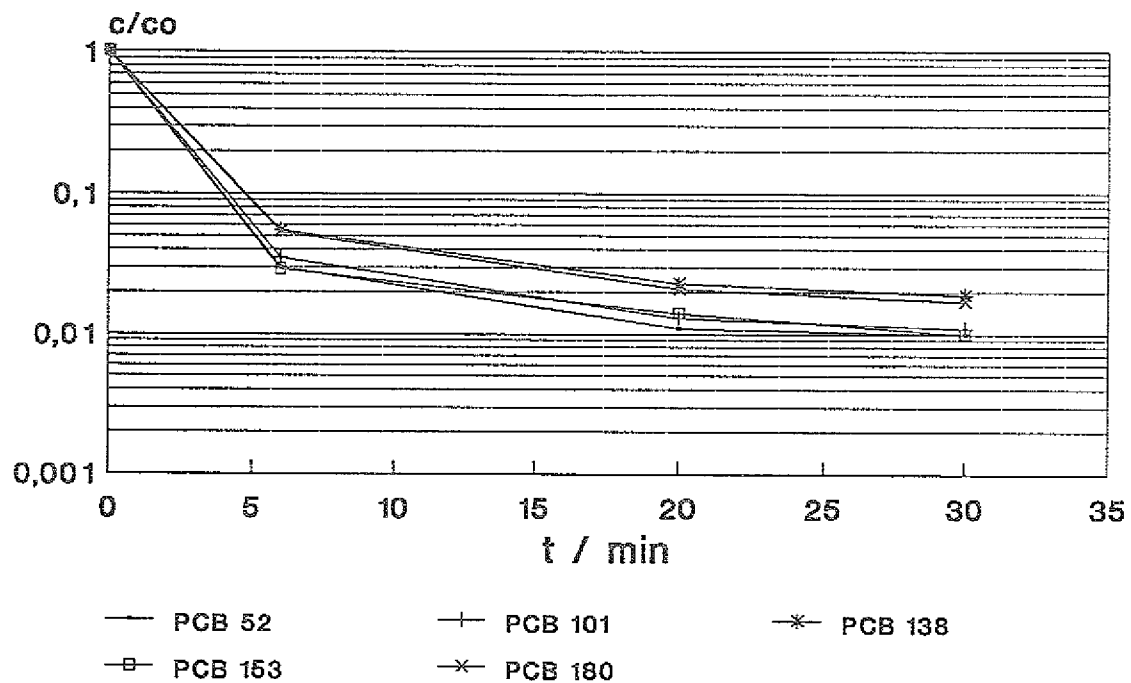


Abb. 14: Extraktionskinetik von PCB aus Parabraunerde,
 $\text{CO}_2 + 2\% \text{CH}_3\text{OH}$, 20 MPa, 40 °C

Extraktion mit Distickstoffoxid

Statt das unpolare, lineare Kohlendioxid durch Zusatz von Methanol in seinen Extraktionseigenschaften zu verändern, kann man auch direkt ein leicht polares Fluid wie Distickstoffoxid einsetzen. Da die kritische Temperatur von Distickstoffoxid ca. 5 °C über der von Kohlendioxid liegt, sind die Versuche bei 45 °C durchgeführt. Das Ergebnis der Extraktionsversuche ist in Abb.15 dargestellt.

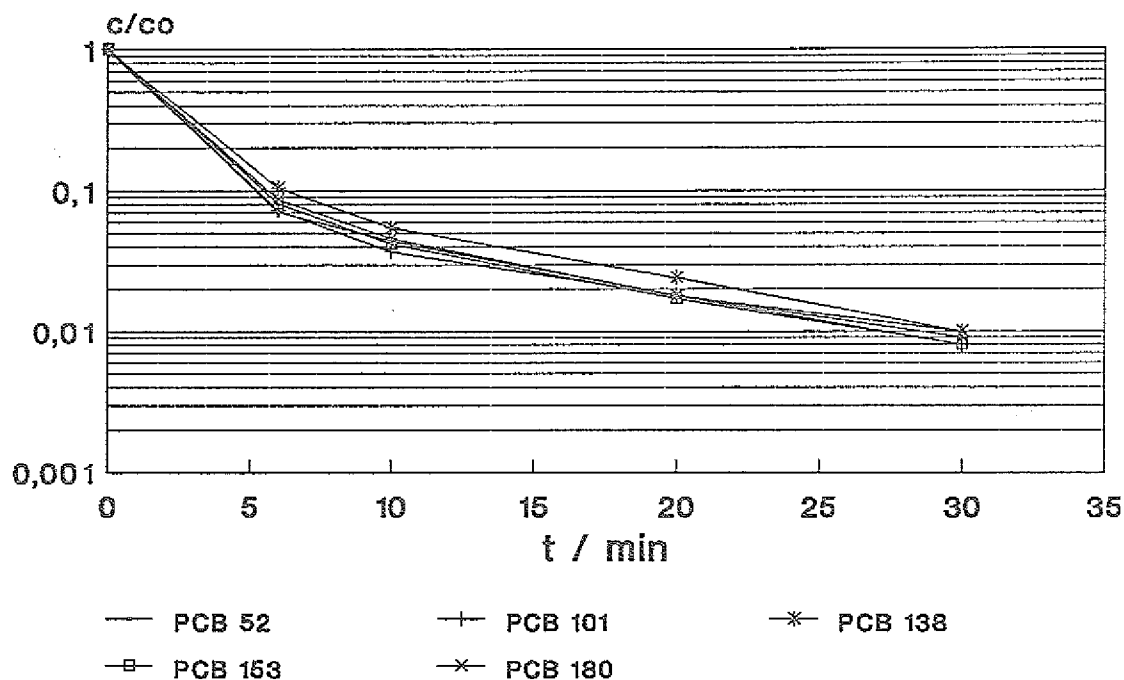


Abb. 15: Extraktionskinetik von PCB aus Parabraunerde,
 N_2O , 20 MPa, 45 °C

Zu Beginn ist die Extraktion mit Distickstoffoxid langsamer, nach 30 min Extraktionszeit sind jedoch die Werte der Extraktion mit Kohlendioxid und Methanol erreicht. Eine Erklärung könnte eine geringere Löslichkeit der PCB in Distickstoffoxid sein, die die Extraktion zu Beginn begrenzt. Bei Distickstoffoxid scheint aber eine weitere Erhöhung der Ausbeute bei Verlängerung der Extraktionszeit möglich zu sein.

Vergleich Messung/Rechnung

Analog der Darstellung für Benz(a)pyren wird an die Meßwerte der letzten Kinetik für PCB 153 exemplarisch eine theoretische Extraktionskurve angepaßt (Abb.16). Es ergibt sich ein an der Oberfläche adsorbierter Anteil von 98,7 % und verglichen mit Benz(a)pyren ein um den Faktor 2,8 kleinerer effektiver Diffusionskoeffizient.

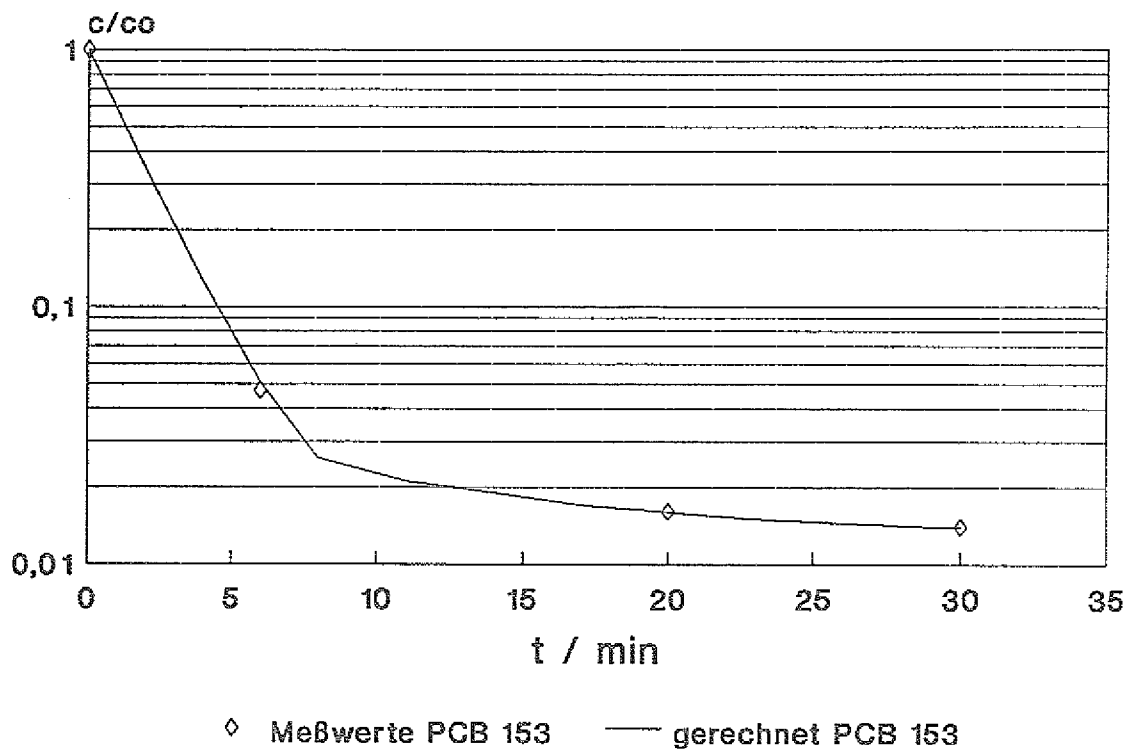


Abb. 16: Extraktionskinetik von PCB 153 aus Parabraunerde,
 CO_2 , 20 MPa, 40 °C
 Vergleich Meßwerte und theoretisches Modell
 $D/R^2 = 23 \cdot 10^{-6} \text{ 1/s}$, $\beta/R = 3,01 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$

5 Extraktion real kontaminierter Böden

Die bisher dargestellten Untersuchungen wurden an dotierten Modellböden durchgeführt, unter der Annahme der Übertragbarkeit auf reale Systeme. Inwieweit diese Annahme berechtigt ist, wird nun an zwei verschiedenen realen Altlasten überprüft. Dabei handelt es sich zum einen um einen Restschlamm aus der Behandlung einer Kokereialtlast, zum anderen um eine PCB-Altlast, die bei einem Industrieabbruch entdeckt wurde. Obwohl in der Literatur von mindestens 50 000 Altlasten in der alten Bundesrepublik ausgegangen wird /21,23/, war die Beschaffung dieser Proben nicht einfach. Im allgemeinen sind die Eigentümer der Altlasten, seien es private Unternehmen oder öffentliche Einrichtungen, nicht daran interessiert, Proben oder Informationen herauszugeben.

5.1 Feinkornschlamm aus einer konventionellen Bodenwäsche

Bei dem Schlamm handelt es sich um den Feinkornanteil einer Kokerei-Altlast, der in einer konventionellen Wasser-Bodenwäsche abgetrennt wurde. Diese Waschverfahren werden von verschiedenen Anlagenbau- und Sanierungsunternehmen angeboten /66/. Das Verfahrensprinzip besteht in einer Fraktionierung des Bodens mittels Hochdruck-Wasserstrahlen. Eine Wäsche im eigentlichen Sinne findet dabei zumindest für die schwerflüchtigen, hydrophoben Schadstoffe nicht statt. Da diese Stoffe aber im wesentlichen am Feinkornanteil des Bodens adsorbiert sind, kann die separierte Grobkornfraktion mit ihrer geringen spezifischen Schadstoffbeladung als sauberer Boden wieder verfüllt werden. Der Feinkornanteil mit seiner hohen, jetzt aufkonzentrierten Schadstoffbeladung muß allerdings mit anderen Verfahren entsorgt werden.

Eine denkbare Variante dazu ist die überkritische Extraktion. Sie hat ihre Leistungsfähigkeit bei der Extraktion von dotierten Substraten bereits bewiesen. Zur Extraktion realer, nichtdotierter Proben gibt es aber nur wenige Arbeiten. Hawthorne und Miller /67,68/ haben die überkritische Extraktion auf Dieselabgaspartikel und urbane Staubpartikel mit Erfolg angewendet.

Wegen der hohen Schadstoffbeladung und der starken Adsorption an den Tonmineralien liegen bei dem hier untersuchten Feinkornschlamm allerdings schwierige Ausgangsbedingungen vor.

Probenvorbereitung

Der Feinkornschlamm wurde für die Extraktionsversuche folgendermaßen vorbehandelt:

- Schlamm mit Filterpapier abpressen
- im Trockenschrank 3 Tage bei 70 °C trocknen
(Wassergehalt ca. 60 %)
- Boden brechen und mahlen (Korngröße < 1mm)
- Charge durch intensives Rühren homogenisieren

Bestimmung der PAH-Kontamination

Zunächst wird der Ausgangsgehalt für die vier ausgewählten PAH-Substanzen durch Extraktion in kochendem Toluol bestimmt. Diese Methode hat sich im vorliegenden Anwendungsfall als die ergiebigste erwiesen. In den Chromatogrammen zeigt sich, daß eine Vielzahl von Aromaten und Aliphaten vorhanden ist, quantifiziert wurden aber nur die beim Modellboden verwendeten PAH (Tab. 10):

Fluoranthen	:	2254 µg/g
Pyren	:	1358 µg/g
Benz(a)anthracen	:	741 µg/g
Benz(a)pyren	:	488 µg/g.

Tab. 10: Kontamination des Feinkornschlamms

Die Beladung liegt damit bei Benz(a)pyren um den Faktor 49 über dem C-Wert der Holländischen Liste (Anhang), ab dem eine Sanierung für unbedingt notwendig gehalten wird. Der entsprechende Wert, der zur erfolgreichen Sanierung erreicht werden muß, beträgt 1 µg/g, d.h. mehr als 99,8% müssen extrahiert werden.

Extraktion mit reinem Kohlendioxid

Die Extraktion mit reinem Kohlendioxid bei 25 MPa und 55 °C ist in Abb. 17 dargestellt. Die Extraktionszeit betrug 100 min. Trotz der erhöhten Extraktionsbedingungen ist das Ergebnis deutlich schlechter als bei der Extraktion des Modellbodens (Abb.6). Die relativen Restgehalte liegen zwischen 7% bei Fluoranthen und 69% bei Benz(a)pyren. Qualitativ entspricht dies den Erfahrungen mit den Modellböden, d.h. die leichter flüchtigen, niederen PAH werden schneller und vollständiger extrahiert.

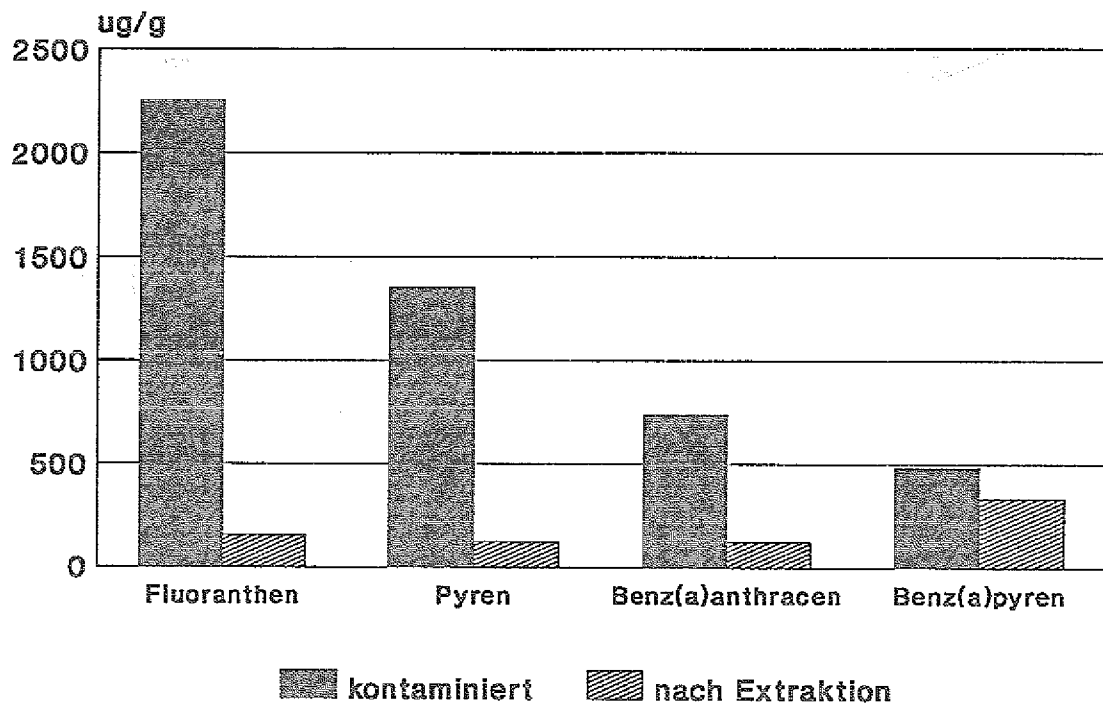


Abb. 17: Extraktion von PAH aus Feinkornschlamm,
 CO_2 , 25 MPa, 55°C,
 Ausgangs- und Restgehalt nach 100 min

Das Extraktionsergebnis ist ungenügend. Bezogen auf die vorgegebenen Grenzwerte der Holländischen Liste sind die Restgehalte wesentlich zu hoch, eine Sanierung ist nicht erreicht. Ähnlich niedrige Ausbeuten bei der überkritischen Extraktion eines Teeröl-kontaminierten Bodens werden von Yu u.a. /69/ beschrieben.

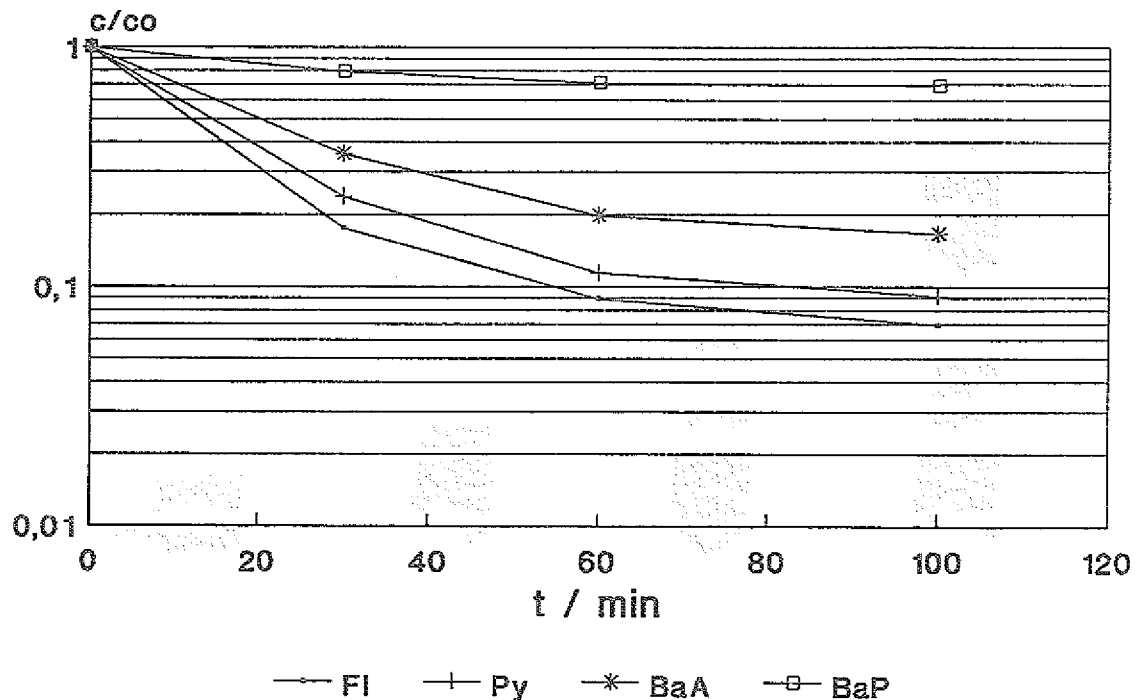


Abb. 18: Extraktionskinetik von PAH aus Feinkornschlamm,
CO₂, 25 MPa, 55 °C

In Abb. 18 ist die Extraktionskinetik für die gleichen Versuchsbedingungen gezeigt. In dieser Darstellung wird das erheblich schlechtere Extraktionsergebnis von Benz(a)pyren besonders deutlich.

Die Kurven laufen sehr flach aus, daher ist auch bei größeren Extraktionszeiten kein wesentlich besseres Ergebnis zu erwarten.

Extraktion mit Distickstoffoxid

Wechselt man zu Distickstoffoxid als Extraktionsmittel, ergibt sich ein etwas anderes Bild (Abb.19).

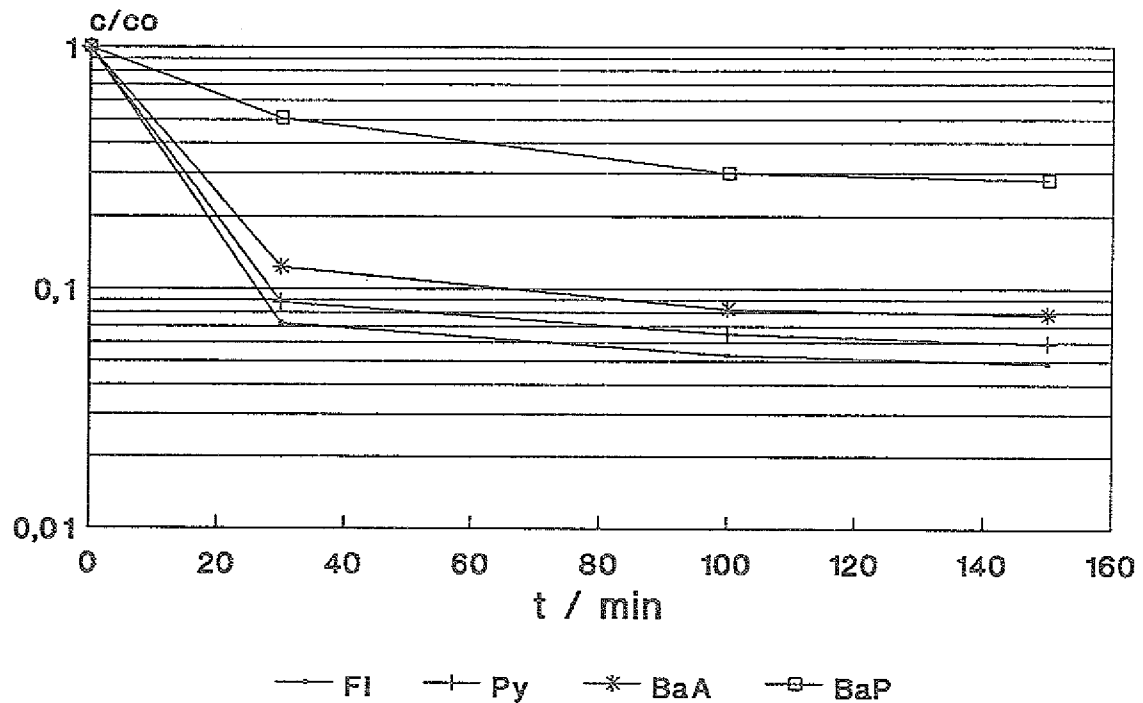


Abb. 19: Extraktionskinetik von PAH aus Feinkornschlamm,
 N_2O , 25 MPa, 55 °C

Insgesamt wird mehr und schneller extrahiert, aber noch wichtiger ist:

Das Verhältnis von höheren zu niederen PAH nach der Extraktion ist selektiv zu Gunsten der höheren PAH verändert (Tab.11).

	Benz(a)pyren	Fluoranthen	Quotient
Kohlendioxid	690µg	69µg	10
Distickstoffoxid	301µg	53µg	5,7

Tab. 11: Vergleich der Restgehalte nach 100 min Extraktion,
 Kohlendioxid bzw. Distickstoffoxid, 25 MPa, 55 °C

Da die höheren PAH die eigentlichen Problemstoffe sind, ist damit ein deutlicher Fortschritt gegeben. Allerdings ist auch hier noch keine Sanierung erreicht.

Die Erklärung dieses Phänomens liegt vermutlich in der Struktur des Distickstoffoxidmoleküls und seiner Wechselwirkung mit den Polyaromaten:

Durch die positiven Partialladungen und das Dipolmoment erfolgt eine stärkere Wechselwirkung mit den Elektronenhüllen der Aromaten, die bei höher kondensierten Systemen aufgrund der Delokalisation stärker polarisierbar sind.

Einfluß des Extraktionsfluids

Vergleicht man die Extraktionskinetiken von Benz(a)pyren für Kohlendioxid, Kohlendioxid plus 3% Methanol und Distickstoffoxid (Abb. 20), findet man eine zunehmende Wirksamkeit

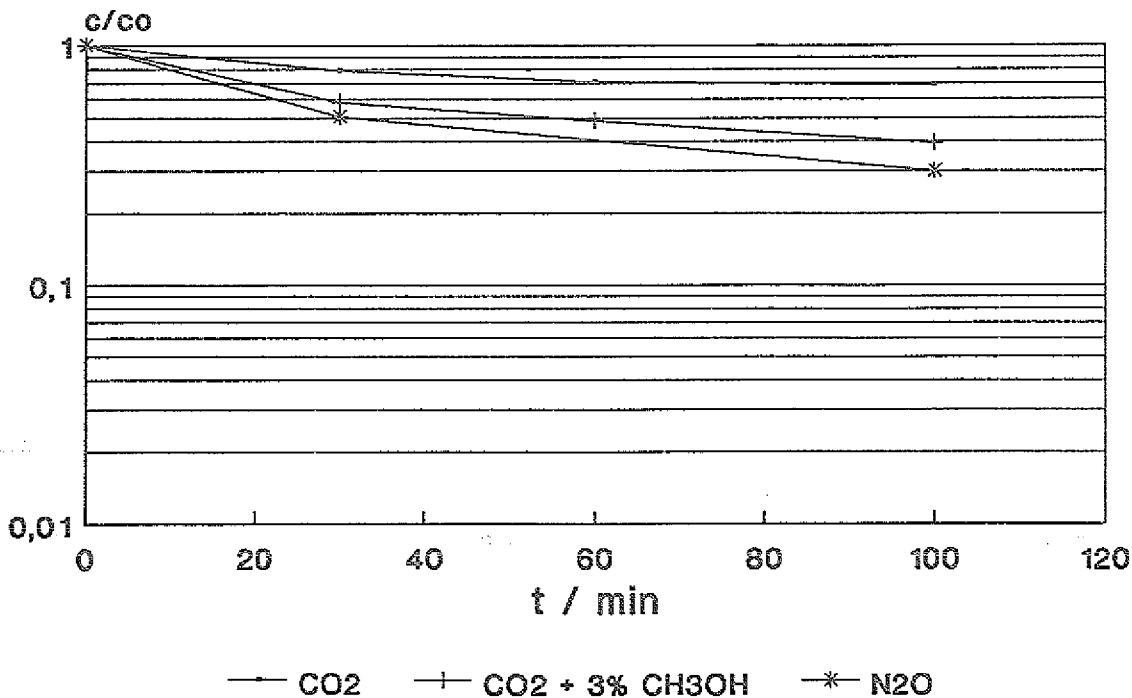


Abb. 20: Extraktionskinetik von Benz(a)pyren aus Feinkornschlamm, CO₂, 25 MPa, 55 °C, Einfluß des Extraktionsfluids

in dieser Reihenfolge. Durch Zugabe von Methanol zu Kohlendioxid wird die Extraktion zwar auch verbessert, es findet aber keine Verschiebung des Verhältnisses von höheren zu niederen PAH statt.

Einfluß von Druck und Temperatur

Analog den Versuchen an Modellböden ist auch bei dieser realen Probe der Einfluß von Druck und Temperatur des Extraktionsmittels auf den Restgehalt nach einer Stunde Extraktionszeit ermittelt worden (Abb. 21 und 22).

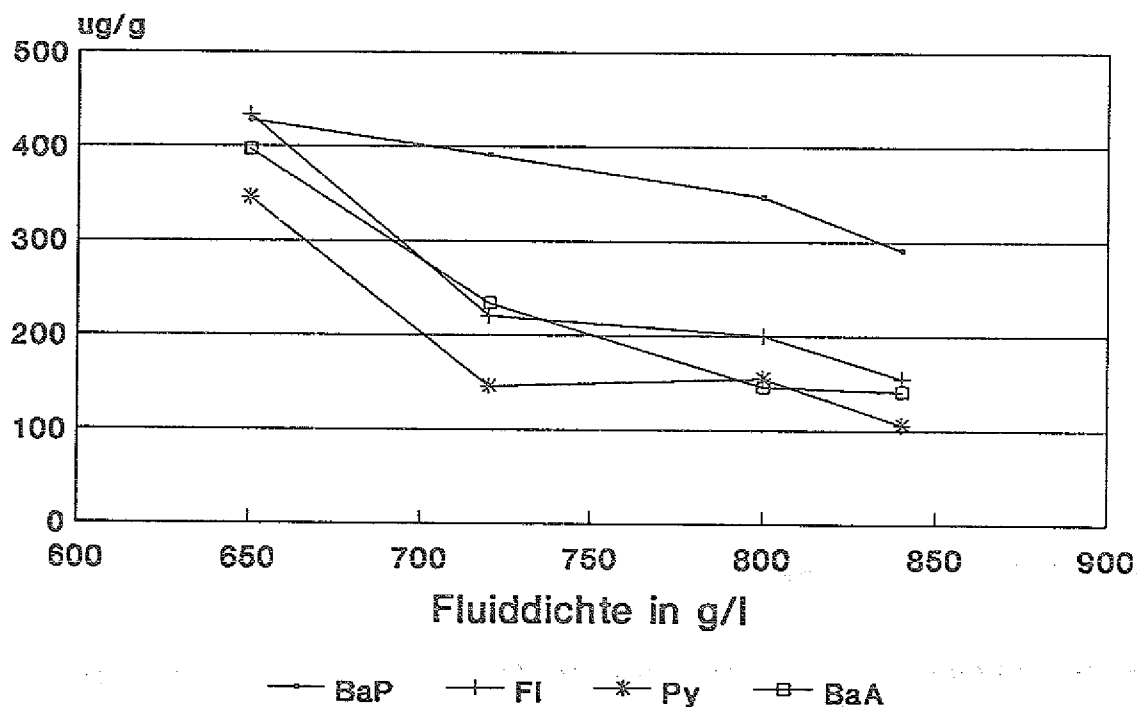


Abb. 21: Extraktion von PAH aus Feinkornschlamm, CO_2 , 55 °C, 1h, Restgehalt in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen über der Fluidichte

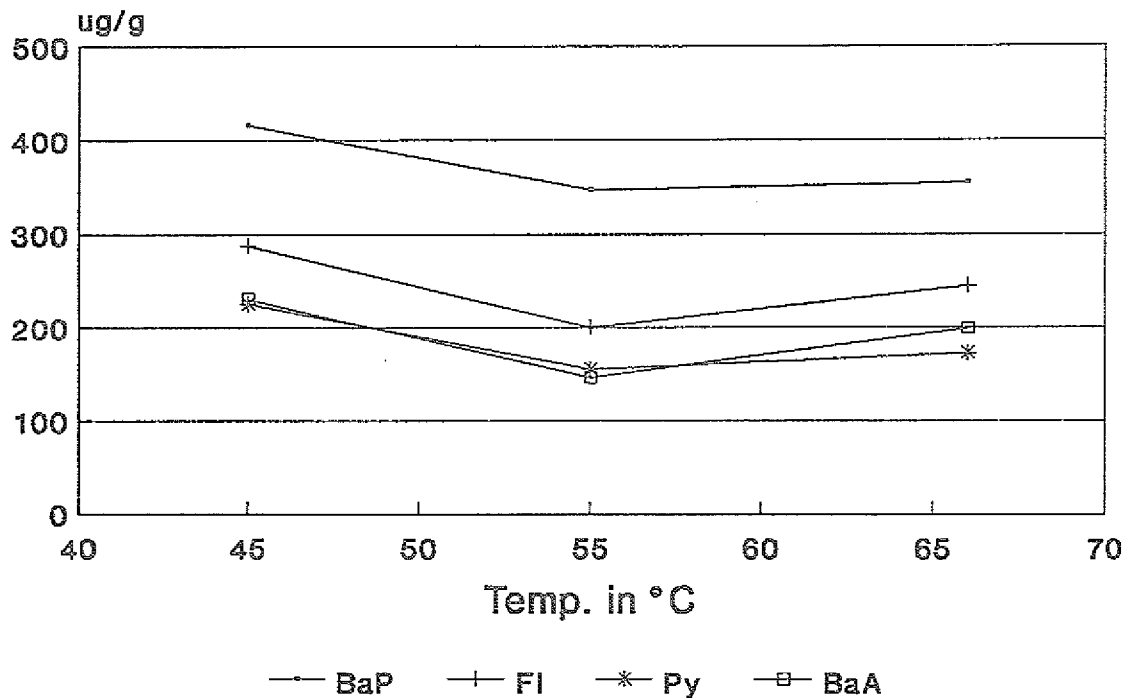


Abb. 22: Extraktion von PAH aus Feinkornschlamm,
CO₂, 1h, Fluidichte 800 g/l,
Restgehalt in Abhängigkeit von der Temperatur

Eine zunehmende Fluidichte verbessert die Extraktion, der Effekt ist bei Benz(a)pyren stärker als bei den drei anderen PAH.

Eine Temperaturveränderung bei konstanter Fluidichte zeigt nur geringe Auswirkungen, wobei ein schwaches Optimum bei etwa 55 °C vorhanden ist.

Einfluß der Packungsdichte

Einen wesentlich gravierenderen Effekt hat die Packungsdichte im Extraktor. Die bisher gezeigten Ergebnisse sind mit gestopften Extraktoren erzielt worden. Wird das pulverige Material nur locker eingeschüttet oder mit mehrfachem Klopfen eingefüllt, ergeben sich erheblich schlechtere Extraktionsergebnisse (Abb. 23).

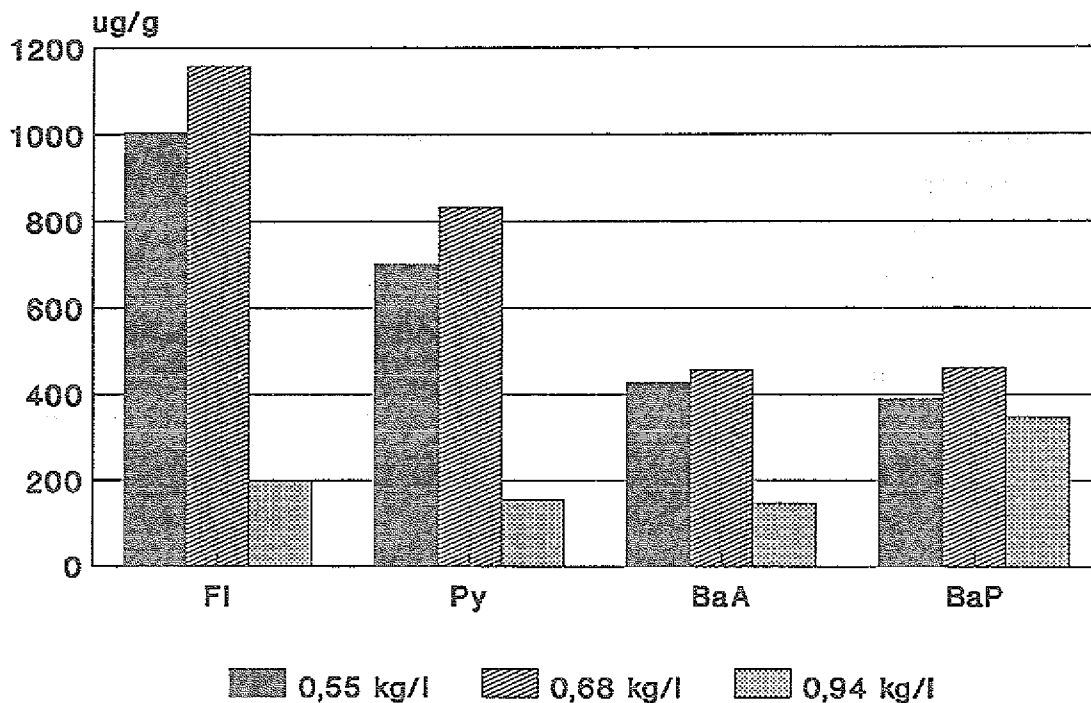


Abb. 23: Extraktion von PAH aus Feinkornschlamm, CO_2 , 25 MPA, 55 °C, 1h, Restgehalt in Abhängigkeit von der Packungsdichte

Der Effekt ist vermutlich in einer Kanalbildung im Extraktor begründet, die dazu führt, daß ganze Bereiche nicht extrahiert werden. Bei einer ganz lockeren Schüttung ist die Ausprägung etwas geringer als bei einer mittleren Packungsdichte. Vielleicht sind die Kanäle nicht stabil, so daß über einen längeren Zeitraum verschiedene Zonen extrahiert werden. Dieses Beispiel zeigt aber die vielen zunächst nicht offensichtlichen Einflußmöglichkeiten, die bei der überkritischen Extraktion eine Rolle spielen können.

Sättigung des Kohlendioxids mit PAH

Zum Abschluß wird die Sättigung von Kohlendioxid mit PAH aus dem Feinkornschlamm bestimmt. Er wird für 30 Minuten mit reinem Kohlendioxid bei 30 MPa und 65 °C beaufschlagt, so daß sich das Fluid sättigt. Dann wird eine kleine Menge des Fluids isobar aus dem System in einen Abscheider geleitet. Aus der Messung der Konzentration im Abscheider und der mit dem Gaszähler bestimmten Fluidmenge wird die Sättigungskonzentration berechnet. Als Mittelwert aus drei Messungen ergibt sich (Tab. 12):

Fluoranthen	:	66 µg/g CO ₂
Pyren	:	65 µg/g CO ₂
Benz(a)anthracen	:	24 µg/g CO ₂
Benz(a)pyren	:	6 µg/g CO ₂

Tab. 12: Sättigung von CO₂ mit PAH bei 30 MPa, 65 °C

Neben diesen vier quantifizierten Substanzen ist natürlich noch das gesamte Spektrum anderer PAH und Ölkomponenten im Fluid gelöst, wobei sich die Stoffe gegenseitig in ihrer Löslichkeit beeinflussen.

Vergleicht man die gemessenen Werte mit Literaturdaten, findet man die gleiche Größenordnung. So haben Dobbs und Johnston /70/ in aufwendigeren Gleichgewichtsmessungen die Löslichkeit von Anthracen in Kohlendioxid und Kohlendioxid + 3,5 mol-% Methanol bei verschiedenen Drücken untersucht.

Fluid	Massenbruch
Kohlendioxid	78 µg/g
Kohlendioxid + 3,5 mol-% Methanol	95 µg/g

Tab. 13: Löslichkeit von Anthracen bei 30 MPa, 35 °C,
nach Dobbs und Johnston /70/

Die Löslichkeit wird durch Zugabe eines Schleppmittels allgemein leicht erhöht, ebenso durch Erhöhung des Druckes.

Bewertung der Feinkornschlamm-Extraktionen

Die positiven Resultate bei der Extraktion des PAH-Modellboden sind bei der Untersuchung des Feinkornschlammes aus der Bodenreinigung einer Kokerei-Altlast nicht bestätigt worden.

Hierfür sind vermutlich drei Gründe ausschlaggebend:

1. Der Feinkornschlamm besteht überwiegend aus Tonmineralien, in deren Zwischenschichten eine Einlagerung und starke Adsorption der PAH stattfindet.
2. Die Beladung ist um etwa zwei Größenordnungen höher als beim Modellboden. Zur Sanierung müßten Restgehalte von weniger als 2 Promille erreicht werden, was aufgrund der flach auslaufenden Extraktionskinetiken eine sehr hohe Extraktionszeit erfordert.
3. Der Feinkornschlamm enthält Teersubstanzen, die in überkritischem Kohlendioxid oder Distickstoffoxid kaum noch löslich sind und dadurch die Extraktion behindern.

5.2 PCB-Altlast aus einem Industrieabbruch

Die verwendete Altlast stammt aus etwa 4-6000 m³ Abbruchschutt, der sich aus Boden und im Brecher zerkleinertem Beton und Ziegelbruch zusammensetzt. Die Kontamination ist vermutlich vor mehr als zwanzig Jahren durch ausgelaufenes Transformatoröl erfolgt, der genaue Hergang ist nicht mehr rekonstruierbar. Auch die Verteilung der Kontamination im Bauschutt ist nicht bekannt, sie liegt nach Auskunft des mit der Sanierung beauftragten Ingenieurbüros zwischen 1 und 300 µg/g PCB-Gesamtbelastung.

Probenvorbereitung

Um für die Versuche ein möglichst homogenes Ausgangsmaterial zu bekommen, wird das Material zunächst mit einem Sieb mit 8 mm Maschenweite von groben Steinen und ähnlichem befreit. Dabei werden etwa 38 % der Masse abgetrennt.

Der Rest wird in der folgenden Weise aufbereitet:

- Boden 1 Tag bei 40 °C im Trockenschrank trocknen
(Wassergehalt 10,3 %)
- Boden mit 2 mm Maschenweite sieben:

Siebweite > 2 mm	29 %
Siebweite < 2 mm	71 %.

Mit der Fraktion < 2 mm sind die im folgenden beschriebenen Versuche durchgeführt.

Bestimmung der Ausgangskonzentration

Zunächst wird die Ausgangskonzentration dieses Materials bestimmt. Dazu wird die in 3.3 beschriebene Methode verwendet. Es ergeben sich für die 6 Ballschmutter-PCB die in Tab. 14 aufgeführten Konzentrationen:

PCB 28	:	311 ng/g
PCB 52	:	646 ng/g
PCB 101	:	305 ng/g
PCB 138	:	170 ng/g
PCB 153	:	335 ng/g
PCB 180	:	166 ng/g

Tab. 14: Kontamination der PCB-Altlast

Nach dem Verfahren der Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall /71/ errechnet sich daraus ein PCB-Gesamtgehalt von 9,7 µg/g.

Dieser Wert liegt nur knapp unter dem C-Wert der Holländischen Liste (10 µg/g, Anhang), so daß man von einem Sanierungsfall ausgehen kann.

Extraktion mit reinem Kohlendioxid

Die Ergebnisse der ersten Extraktionsversuche mit reinem Kohlendioxid bei 20 MPa und 40 °C sind in Abb.24 dargestellt. Nach 30 Minuten Extraktionszeit betragen die Restgehalte nur noch 2-6 % der Ausgangskonzentration, so daß eine Sanierung bereits erreicht ist.

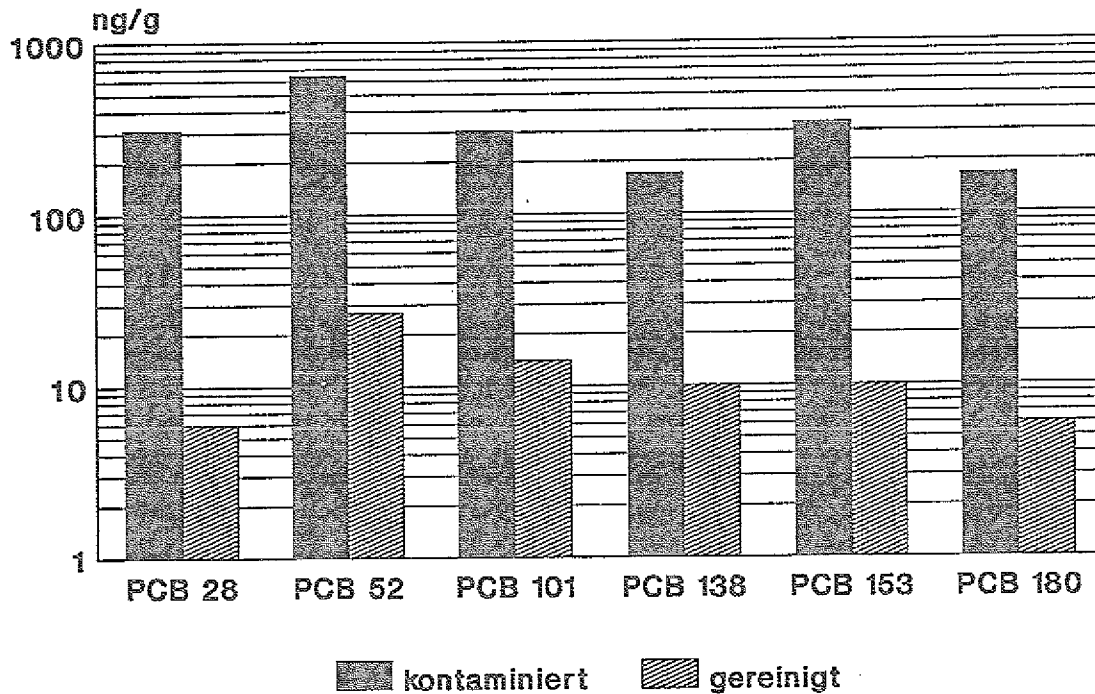


Abb. 24: Extraktion einer PCB-Altlast
 CO_2 , 40 °C, 20 MPa, 30 min,
 Ausgangsgehalte und Restgehalte

Betrachtet man die zugehörige Extraktionskinetik (Abb. 25), fällt auf, daß die Extraktion schon in den ersten 10 Minuten zu etwa 94 % erfolgt ist und damit eine Sanierung erreicht ist. Weiterhin zeigt sich eine schwache Abhängigkeit des relativen Restgehaltes vom Chlorierungsgrad der PCB.

Verglichen mit dem Feinkornschlamm aus der Bodenwäsche ist die Extraktion hier erheblich schneller und vollständiger.

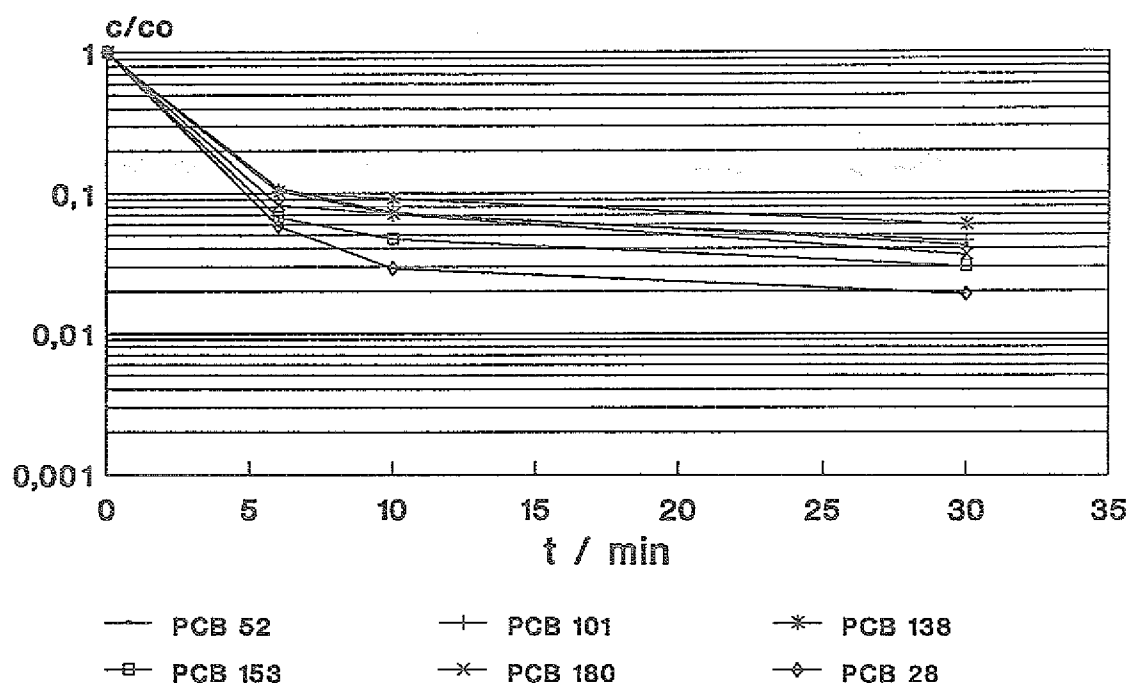


Abb. 25: Extraktionskinetik einer PCB-Altlast
CO₂, 40 °C, 20 MPa

Extraktion mit Kohlendioxid plus Methanol

Dooley u.a. /72/ haben bei der Extraktion von PCB aus Oberboden durch Zugabe von Methanol eine Verbesserung der Extraktion erzielt. Die eigenen Versuche mit Kohlendioxid plus 3 Gewichtsprozent Methanol (Abb. 26) haben dies nicht bestätigt. Allerdings liegen die Restgehalte mit und ohne Methanol so niedrig, daß sie in die Nähe der Nachweisgrenze des Analyseverfahrens kommen. Bei Dooley u.a /72/ dagegen war die Kontamination so hoch, daß die Restgehalte nach der Extraktion noch um den Faktor 5 über der Ausgangskonzentration der hier behandelten Altlast liegen. Ein Vergleich ist deshalb nur bedingt möglich.

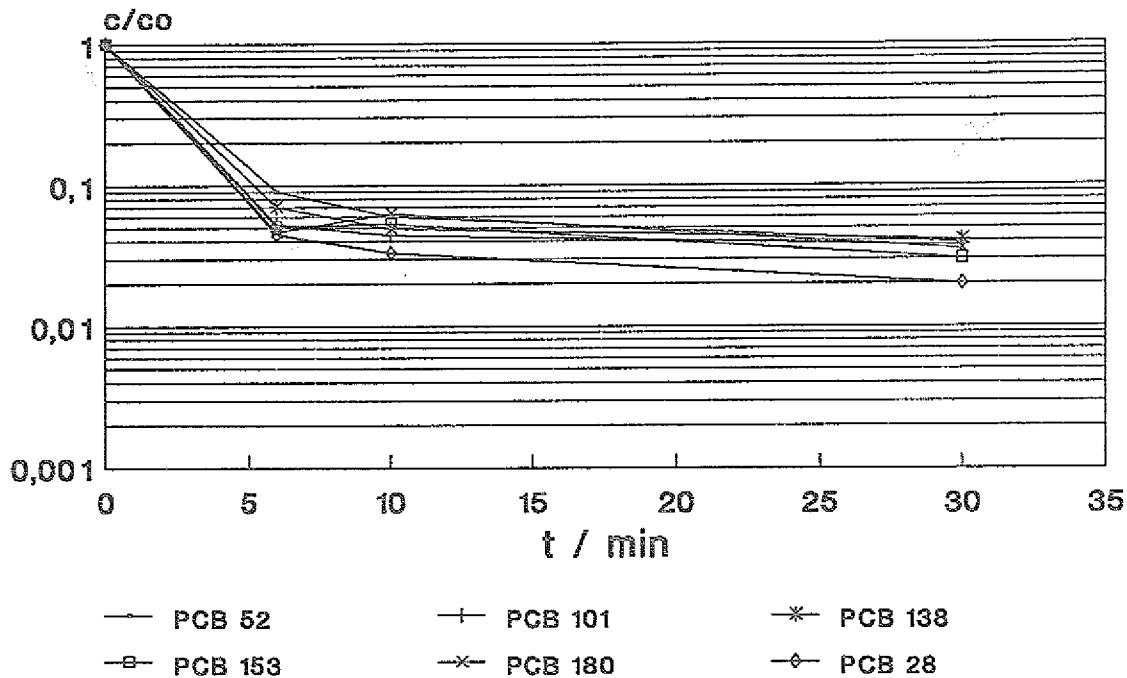


Abb. 26: Extraktionskinetik einer PCB-Altlast
 $\text{CO}_2 + 3\% \text{CH}_3\text{OH}$, 40°C , 20 MPa

Extraktion mit Distickstoffoxid

Bei der Extraktion des Modellbodens mit Distickstoffoxid ergaben sich etwa die gleichen Restgehalte wie im Fall der Extraktion mit Kohlendioxid plus Methanol. Zu Beginn war die Extraktionsrate etwas geringer. Ein ähnliches Ergebnis erzielt man auch mit der realen PCB-Altlast (Abb. 27). Wiederum sind die Versuche bei der gegenüber Kohlendioxid erhöhten Temperatur von 45°C ausgeführt.

Die Extraktionskinetik der realen PCB-Altlast mit Distickstoffoxid ist in Abb. 27 dargestellt. Die Extraktionsrate ist im Vergleich zur Extraktion mit Kohlendioxid plus Methanol etwas geringer, die Restgehalte sind jedoch ähnlich.

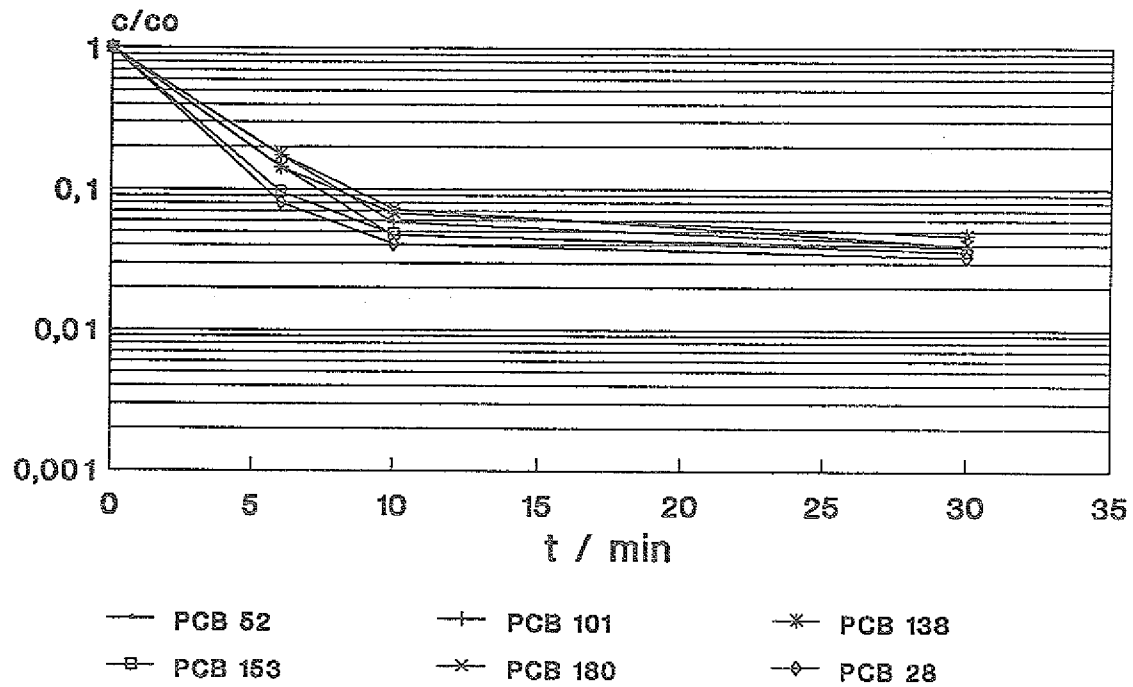


Abb. 27: Extraktionskinetik einer PCB-Altlast
N₂O, 45 °C, 20 MPa

Extraktion mit Distickstoffoxid plus Methanol

Die Extraktionsergebnisse mit Distickstoffoxid unter Zugabe von 3 Gewichtsprozent Methanol sind in Abb. 28 dargestellt. Es ergibt sich eine Verbesserung der Ausbeute auf Restgehalte von etwa einem Prozent.

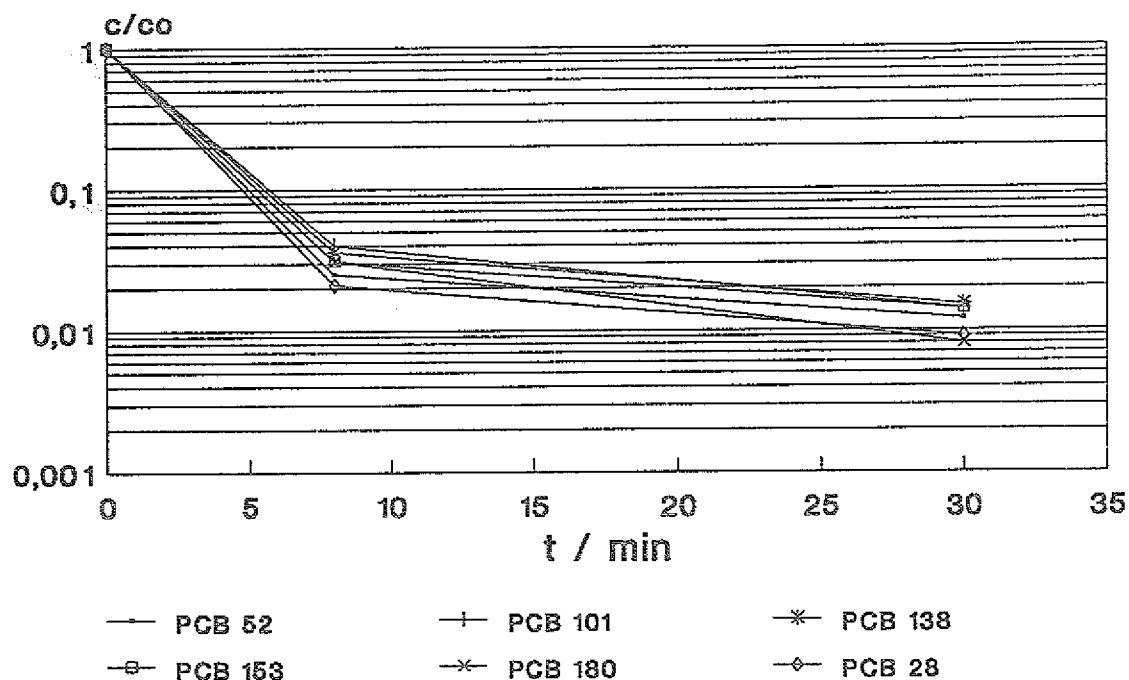


Abb. 28: Extraktionskinetik einer PCB-Altlast
 $\text{N}_2\text{O} + 3\% \text{CH}_3\text{OH}$, 45 °C, 20 MPa

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Extraktions-
 ergebnisse im Fall der PCB-Altlast mit den Werten des Modell-
 bodens vergleichbar sind. Die Sanierungsgrenzwerte sind nach
 ca. 10 min für alle Fluidvarianten unterschritten.

Damit ist es möglich, die überkritische Extraktion mit
 Kohlendioxid oder Distickstoffoxid zur Sanierung von PCB-
 Altlasten einzusetzen.

6 Technische Umsetzung und Kostenschätzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Anwendbarkeit der überkritischen Extraktion zur Sanierung von Altlasten zu untersuchen. Nachdem in den Laborexperimenten der Einfluß der verschiedenen Prozeßparameter auf die Extraktion ermittelt wurde, soll in diesem abschließenden Kapitel die Übertragung in den technischen Maßstab mittels theoretischer Abschätzungen unter Berücksichtigung von in der Literatur beschriebenen Erfahrungswerten erörtert werden.

6.1 Übertragung in den technischen Maßstab

Die großtechnische Anwendung der überkritischen Extraktion ist bereits in verschiedenen Bereichen der Naturstoff- und Nahrungsmittelindustrie erfolgt. Beispiele hierfür sind die Abtrennung von Coffein aus Rohkaffee, die Extraktion von Bitterstoffen aus Hopfen oder die Nikotinabtrennung aus Tabak /2,10,12,73/. Dabei werden Extraktoren mit einem Volumen bis zu 5000 l eingesetzt /74/.

Die Größe der Druckbehälter wird dabei durch zwei Bedingungen begrenzt:

- Der Extraktordurchmesser ist aus fertigungstechnischen Gründen begrenzt. Ab etwa 1,5 m Durchmesser müssen hochfeste Stähle eingesetzt werden, die nicht mehr schweißbar sind. Der Druckbehälter wird dann aus mehreren ineinander gesteckten Rohren aufgebaut, was sehr aufwendig ist /75/.
- Die Höhe des Extraktors ist durch die maximale Leerrohrgeschwindigkeit und die Sättigung des Fluids mit dem

Schadstoff begrenzt. Die max. Leerrohrgeschwindigkeit sollte nach Brunner nicht mehr als 1 cm/s betragen /12/.

Die Auswirkung der zweiten Beschränkung soll in diesem Abschnitt abgeschätzt werden.

Dazu wird der Extraktionsvorgang für ein durchströmtes Festbett berechnet und der Einfluß der verschiedenen Parameter bestimmt.

Eine Messung der Sättigung des Fluids mit PAH wurde bereits in 5.1 beschrieben, die theoretische Beschreibung der zunehmenden Sättigung des Fluids erfolgte in 2.2. Um das Gleichungssystem lösen zu können, müssen zunächst noch einige Stoffdaten bestimmt oder angenommen werden.

Modellannahmen

Damit das Modell übersichtlich bleibt, werden einige Vereinfachungen vorgenommen.

Einstoffsystem

Anstatt einer Vielzahl von Substanzen, die alle ein zeitabhängiges Extraktionsverhalten haben und sich gegenseitig beeinflussen /76,77/, wird ein Einstoffsystem mit mittleren Stoffeigenschaften betrachtet.

Festbettgleichungen

Die Extraktion soll nach den in 2.2 beschriebenen Gesetzen verlaufen. Es wird mit einem Wert von $k_2=0,003$ gerechnet.

Daraus resultiert für die untere Extraktorschicht, in die unbeladenes Fluid einströmt, ein Restgehalt von 0,45 Prozent nach 30 Minuten Extraktionszeit (Gl.(33)).

Gleichgewichtsverteilung

Der Modellschadstoff soll die für Fluoranthren gemessene Gleichgewichtsverteilung (Tab.12) zwischen Feststoff und Fluid besitzen, das heißt bei einer Feststoffbeladung von 2000 $\mu\text{g/g}$ betrage die Fluidbeladung 66 $\mu\text{g/g}$. Die Gleichgewichtsverteilung für andere Beladungen soll aus dem Langmuir-Gesetz ermittelt werden. Da dieses aber zwei Parameter enthält, muß eine weitere Bedingung vorgegeben werden. Es wird angenommen, daß die Fluidsättigung mit 66 $\mu\text{g/g}$ nahezu erreicht ist und der Wert sich damit im asymptotischen Bereich der Isotherme befindet. Der Einfluß der Anfangssteigung wird mit zwei verschiedenen Varianten der Isothermen diskutiert (Tab.15).

Isotherme I : $a=0,327$, $b=0,004444$ ($\mu\text{g/g}$) ⁻¹ Isotherme II: $a=0,5775$, $b=0,00825$ ($\mu\text{g/g}$) ⁻¹
--

Tab. 15: Parameter der Isothermen nach Langmuir

Isotherme I ist bei kleinen Feststoffbeladungen steiler, bei hohen Beladungen jedoch flacher als Isotherme II (Abb. 28).

Diese Annahmen befinden sich in qualitativ guter Übereinstimmung mit den von Andrews u.a./78/ gemessenen Adsorptionsisothermen für Anthracen an einem sandigen Lehm Boden.

Porenanteil und Dichten

Weiterhin werden die folgenden Werte angenommen:

- Porenanteil $\epsilon=0,30$
- Dichteverhältnis $\rho_{os}/\rho_{of} = 2,0/0,85 = 2,35$
- daraus resultierend ein Wert von $k_1=0,003$.

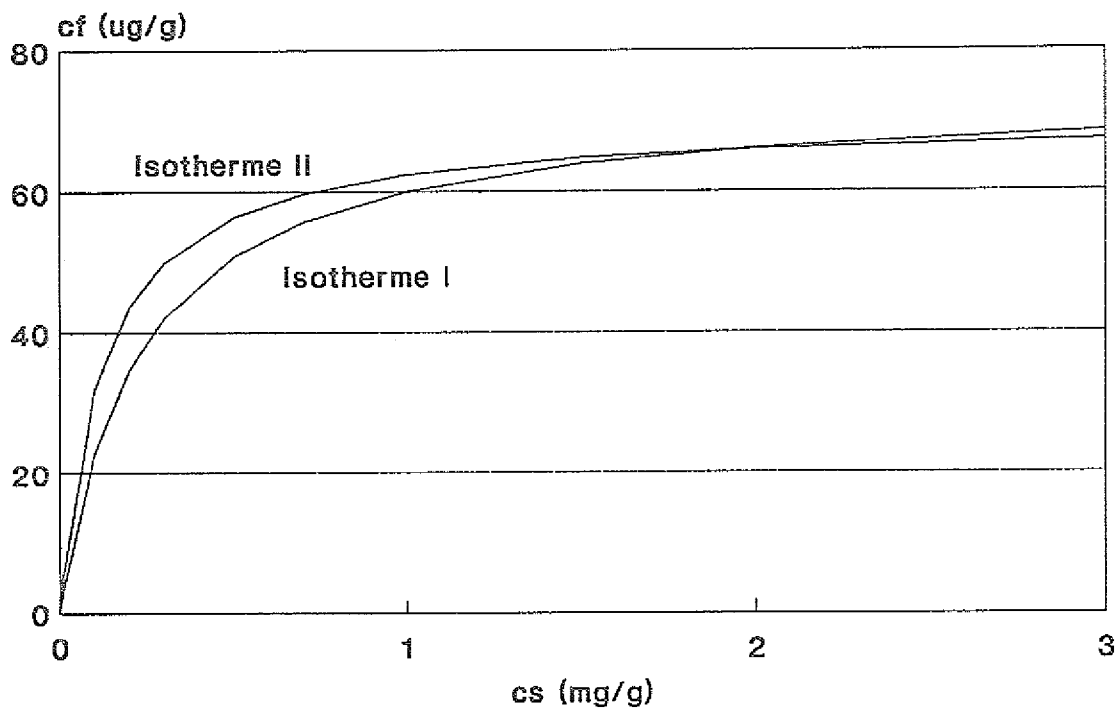


Abb. 29: Gleichgewichtsbeladung c_F von c_S nach Langmuir

Isotherme I : $a=0,327$, $b=0,004444$ ($\mu\text{g/g}$) $^{-1}$

Isotherme II: $a=0,5775$, $b=0,00825$ ($\mu\text{g/g}$) $^{-1}$

Extraktionsbedingungen

Als maximale Höhe und maximale Extraktionsdauer wurden zugrundegelegt:

- max. Extraktorhöhe 2m
- max. Extraktionsdauer 1h

Diskretisierung

Die Ortsschrittweite ist so gewählt, daß eine ausreichende Genauigkeit der Lösung erreicht wird. Die Zeitschrittweite muß dann so festgelegt werden, daß die Stabilität des Lösungsverfahrens gewährleistet ist.

Die benutzten Werte sind:

- Ortsschrittweite 20 cm
- Zeitschrittweite 7,5 s.

Mit diesen Parametern, die eine typische, reale Situation im Rahmen der Modellannahmen repräsentieren, wurden verschiedene Simulationsrechnungen ausgeführt, um den Einfluß

- der Extraktorhöhe,
- der Anfangsbeladung,
- des Fluiddurchsatzes und
- der Gleichgewichtsverteilung zu bestimmen.

Extraktionsverlauf in verschiedenen Extraktorabschnitten

Der Extraktionsverlauf, der sich damit in den verschiedenen Extraktorschichten ergibt, ist für eine

- Anfangsbeladung von $500 \mu\text{g/g}$ und eine
 - Leerrohrgeschwindigkeit von 4 mm/s
- in Abb. 30 gezeigt.

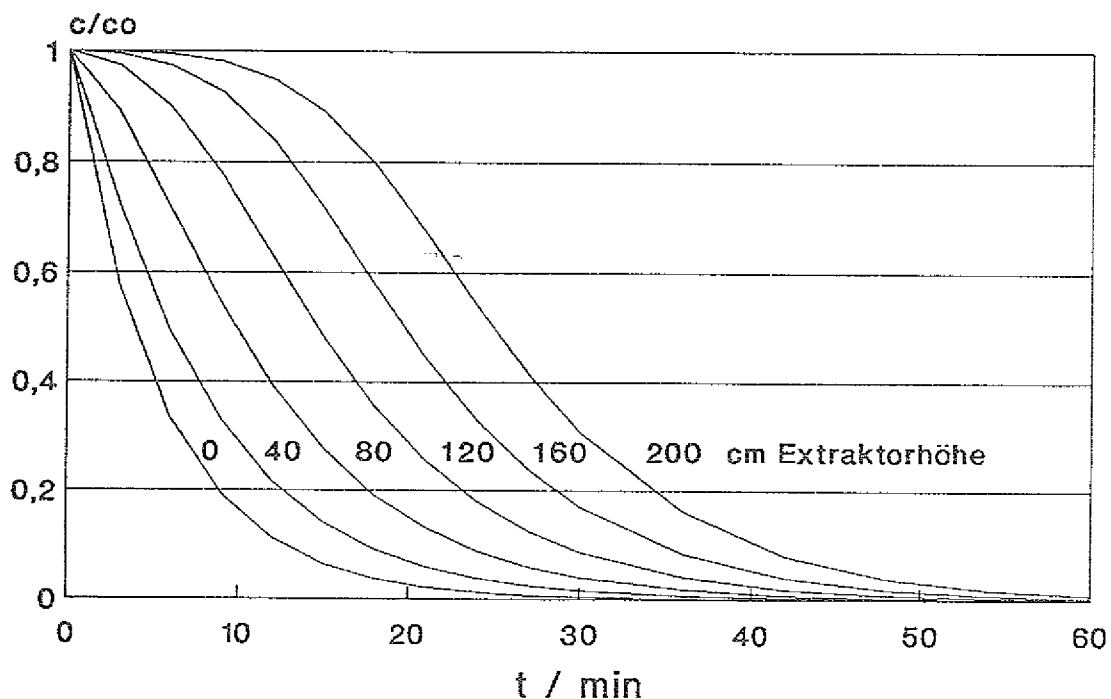


Abb. 30: Extraktionsverlauf in verschiedenen Höhen
 Isotherme I, $u=4 \text{ mm/s}$, $\epsilon=0,30$, $c_o=500 \mu\text{g/g}$
 $k_1=0,003$, $k_2=0,003$

Die gewählte Leerrohrgeschwindigkeit entspricht bei einem Extraktorquerschnitt von 1 m^2 immerhin einem Fluiddurchfluß von $12,24 \text{ t/h}$.

In höheren Extraktorschichten zeigt sich eine erhebliche Verschiebung des Extraktionsverlaufes. In 2 m Höhe beträgt die Verzögerung für einen Restgehalt von 10 Prozent etwa 30 Minuten gegenüber der untersten Schicht.

Im Gegensatz zu Laborextraktoren mit maximal 20 cm Bauhöhe ist der Sättigungseffekt des Fluids bei technischen Extraktoren nicht mehr vernachlässigbar.

Einfluß der Anfangsbeladung

Vergleicht man nun verschiedene Anfangsbeladungen (Abb. 31), zeigt sich wie erwartet eine Erhöhung der Extraktionszeit für größere Anfangsbeladungen. Interessant ist aber insbesondere der Verlauf für kleine Anfangsbeladungen, denn auch hier ergibt sich eine Verzögerung mit zunehmender Höhe. Der Grund für diesen Effekt ist der lineare Verlauf der Gleichgewichtsisothermen bei kleinen Beladungen. Das Fluid wird wiederum in den unteren Schichten beladen, so daß es sich dann mit den höheren Schichten nahezu im Gleichgewicht befindet, obwohl das absolute Niveau gering ist.

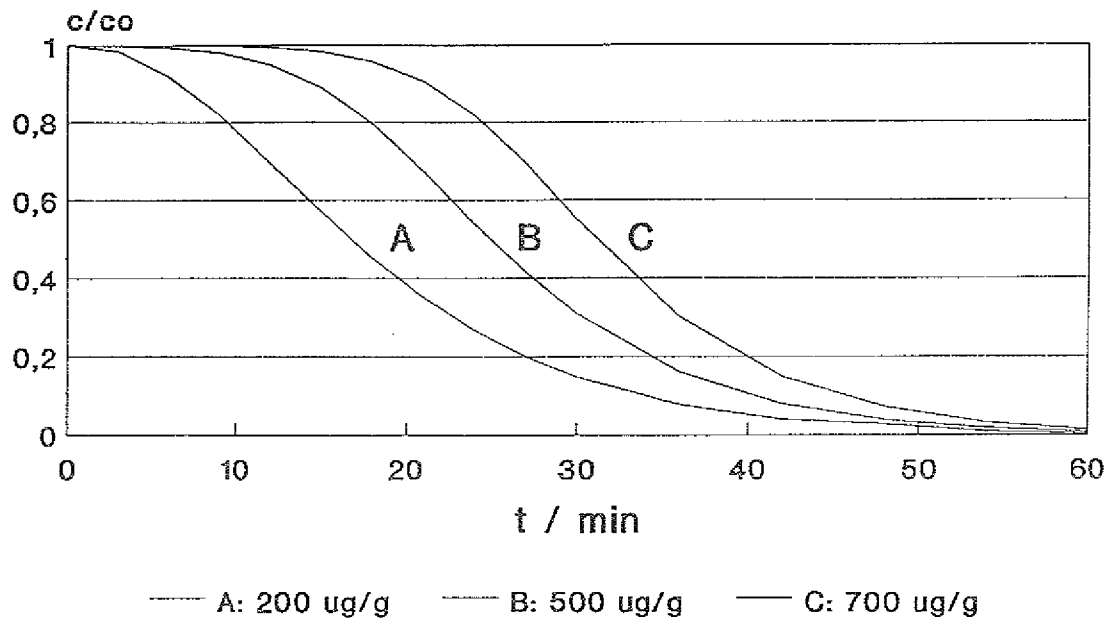


Abb. 31: Extraktionsverlauf in 2m Extraktorhöhe
 Einfluß der Anfangsbeladung
 Isotherme I, $u=4\text{mm/s}$, $\epsilon=0,30$, $k_1=0,003$, $k_2=0,003$

Einfluß der Fluiddurchflußrate

Verändert man den Fluiddurchfluß, ergeben sich deutliche Effekte (Abb.32). Aus wirtschaftlichen und technischen Gründen läßt sich der Durchfluß aber nicht beliebig erhöhen, mit 6 mm/s Leerrohrgeschwindigkeit kommt man dem vertretbaren Maximum bereits nahe /12/.

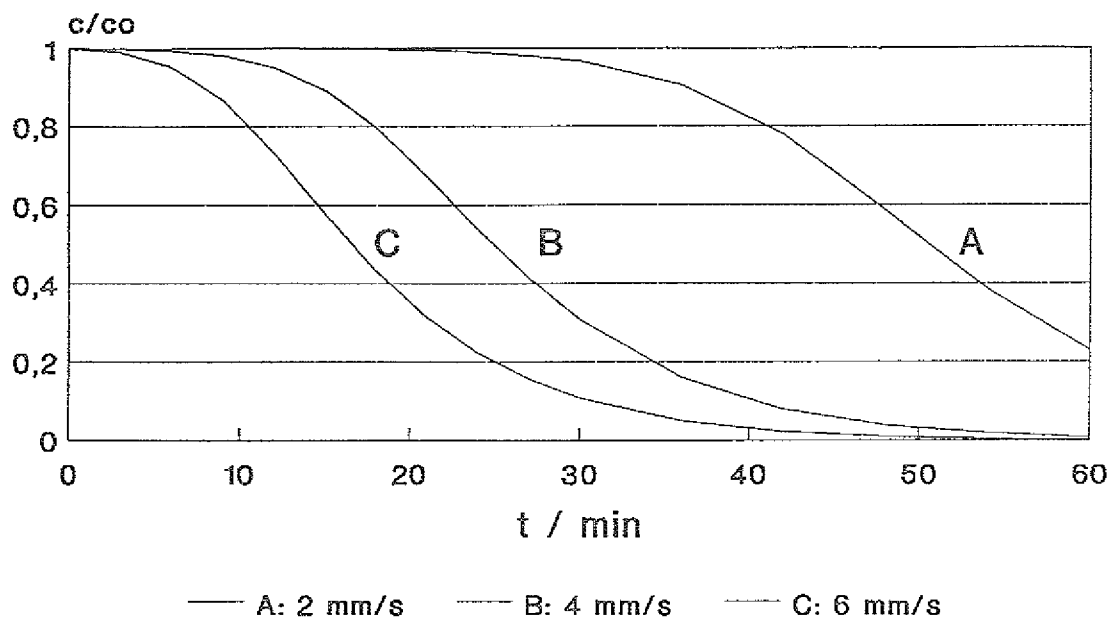


Abb. 32: Extraktionsverlauf in 2m Extraktorhöhe
 Einfluß der Leerrohrgeschwindigkeit, $c_0=500 \mu\text{g/g}$
 Isotherme I, $\epsilon=0,30$, $k_1=0,003$, $k_2=0,003$

Einfluß Gleichgewichtsbeladung

Zum Abschluß soll noch der Einfluß der Adsorptionsisothermen untersucht werden. Für die beiden Isothermen I und II (Abb.29), ergeben sich deutliche Unterschiede im Extraktionsverlauf (Abb.33). Da die Isotherme II im linearen Bereich etwa 40 % steiler ist und die gewählte Anfangsbeladung noch in etwa diesem Bereich liegt, ist die damit berechnete Extraktion schneller. Um für einen konkreten Anwendungsfall zuverlässige Modellrechnungen durchführen zu können, muß also der genaue Verlauf der Adsorptionsisothermen bestimmt werden.

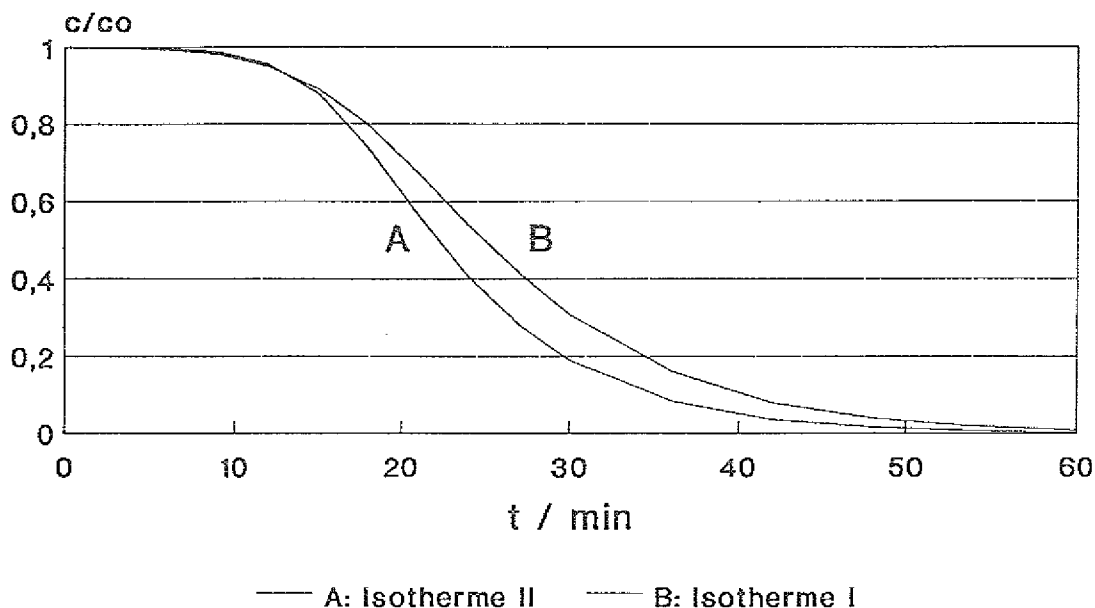


Abb. 33: Extraktionsverlauf in 2m Extraktorhöhe
 Einfluß der Gleichgewichtsverteilung
 $c_0 = 500 \text{ } \mu\text{g/g}$, $u = 4 \text{ mm/s}$, $\epsilon = 0,30$, $k_1 = 0,003$, $k_2 = 0,003$

Zusammenfassung

Der Sättigungseffekt hat für die technische Ausführung eine erhebliche Bedeutung.

Bei 2m Extraktorhöhe muß auch unter günstigen Bedingungen eine Verzögerung von knapp einer halben Stunde gegenüber der im Laborextraktor gemessenen Kinetik berücksichtigt werden. Durch eine Veränderung der Extraktorgeometrie läßt sich dieses Problem aber auch bei großen Extraktorvolumina umgehen: Man füllt das Extraktionsgut in Einsatzkörbe, die von außen nach innen radial durchströmt werden. Die wirksame "Extraktorhöhe" ist dann der Radius des Extraktors, der gegebenenfalls zwischen 0,5 und 1 m liegt.

Modellerweiterung

Das hier verwendete Modell ist unter einigen idealisierenden Annahmen aufgestellt worden. Zur Untersuchung in weiterführenden Arbeiten werden zwei Aspekte einer Modellerweiterung vorgeschlagen:

- Statt eines Einstoffsystems kann ein Zweistoffsystem betrachtet werden. Dazu sollten zwei unterschiedlich flüchtige Substanzen ausgewählt werden, die sich gegenseitig in den Löslichkeiten beeinflussen. Eine entsprechende Arbeit ist von Dams und Schlünder /79/ veröffentlicht, allerdings unter anderen Annahmen zum Mechanismus in den Partikeln.
- Das Modell kann um eine Betrachtung des Diffusionswiderstandes in der Partikel erweitert werden. Der dazu erforderliche numerische Aufwand steigt aber erheblich, da für die einzelnen Partikel eine weitere Differentialgleichung zur Beschreibung der Diffusion im Innern gelöst werden muß. Soweit aus der Literatur bekannt, ist eine solche Modellierung bisher noch nicht durchgeführt worden.

6.2 Kosten der überkritischen Extraktion

Neben der technischen Qualifikation und gegebenenfalls den gesetzlichen Auflagen sind die Kosten eines Sanierungsverfahrens ein entscheidendes Kriterium für die großtechnische Anwendung.

Im allgemeinen ist es nicht möglich, die Kosten aus den Erfahrungen mit einer kleinen Versuchsanlage hoch zu rechnen. Bei der überkritischen Extraktion liegen jedoch seit den siebziger Jahren /80/ Erfahrungen mit Technikums- und großtechnischen Anlagen für die Naturstoffextraktion vor, die eine Kostenschätzung zulassen.

Ein Vergleich der Energiekosten der überkritischen Extraktion mit der konventionellen Fest/Flüssig-Extraktion bei der Hopfenextraktgewinnung ist von Sievers und Eggers /81/ durchgeführt.

Auf Grundlage der Erfahrungen bei den Firmen Messer Griesheim und Uhde wurde von Lenhard u.a. /82/ eine Studie veröffentlicht, in der die Verfahrenskosten für die Hochdruckextraktion von Naturstoffen abgeschätzt werden. Diese Daten sollen im folgenden als Basis für die Schätzung der Kosten der Hochdruckextraktion zur Sanierung kontaminierter Böden dienen.

Nach Lenhard u.a. /82/ setzen sich die Verfahrenskosten aus drei Summanden zusammen:

- Anlagenkosten,
- Lohnkosten und
- Betriebskosten.

Dabei gehen sie von einer Anlage mit den in Tab. 16 genannten Daten aus.

- 2 Extraktoren, alternierend betrieben
(max. 50 MPa, 1000 l Nennvolumen)
- Bearbeitungsdauer 2h pro Charge
- Anlagenpreis 5 Mio DM
- Abschreibungszeitraum 5 Jahre
- Personalkosten 100 DM/h
- Einschichtbetrieb
- Energiekosten 0,17 DM/kWh
- spez. Energieverbrauch 300 kJ/kg umgewälztes CO₂
- spez. Gasdurchsatz 10 kg CO₂/l Nennvolumen*h
- Schüttdichte 500 kg/m³

Tab. 16: Ausgangsdaten zur Kostenschätzung
der überkritischen Extraktion /82/

Unter diesen Annahmen ergeben sich folgenden Verfahrenskosten (Tab. 17):

Gesamtkosten 3500 DM/t :	2450 DM/t Anlagenkosten (70%)
	700 DM/t Lohnkosten (20%)
	350 DM/t Energiekosten (10%)

Tab. 17: Verfahrenskosten in der Naturstoffextraktion,
nach /82/

Bei der hier betrachteten Größe wird nur noch eine schwache Abnahme der spezifischen Kosten mit zunehmender Anlagengröße ermittelt.

Aus den oben dargestellten Ergebnissen ergibt sich die Schlußfolgerung:

Der entscheidende Parameter für die spezifischen Extraktionskosten ist die Chargendauer oder der Durchsatz des Extraktionsgutes durch die Anlage, da 90% der Gesamtkosten Fixkosten sind.

Übertragung auf die Bodensanierung

Zur Abschätzung der Bodensanierungskosten werden die oben genannten Daten übernommen, allerdings wird die Schüttdichte mit 1400 kg/m³ angesetzt und eine Chargendauer von einer halben Stunde angenommen.

Aufgrund der höheren Schüttdichte ergibt sich eine Erhöhung des Durchsatzes um den

$$\text{Durchsatzfaktor} = \frac{2 \text{ h} \cdot 1400 \text{ kg/m}^3}{1/2 \text{ h} \cdot 500 \text{ kg/m}^3} = 11,2$$

Wegen der höheren Schüttdichte muß aber auch der Fluiddurchsatz pro Charge proportional erhöht werden, was den Energieaufwand für das Umwälzen des Fluids um den

$$\text{Energiefaktor} \quad \frac{1400 \text{ kg/m}^3}{500 \text{ kg/m}^3} = 2,8 \quad \text{erhöht.}$$

Verglichen mit den obigen Berechnungen bleiben also die Anlagen- und Personalkosten gleich, die Energiekosten steigen um den Energiefaktor 2,8, das Ganze aber geteilt durch den Durchsatzfaktor 11,2.

Damit resultieren Verfahrenskosten für die Bodensanierung in Höhe von

$$\frac{2450 + 700 + 2,8 * 350}{11,2} \text{ DM/t} = \frac{369 \text{ DM/t}}{=====}$$

bei einer Chargendauer von einer halben Stunde. Ist eine etwas größere Extraktionszeit notwendig, erhöhen sich die Kosten proportional.

Verglichen mit den Kosten für die thermische Sanierung, die vor allem wegen der aufwendigen Rauchgasreinigung zwischen etwa 300 und 1000 DM/t liegen /26,83/ ist die überkritische Extraktion als Sanierungsverfahren wirtschaftlich konkurrenzfähig.

Containerbauweise

Eine Anlage der oben beschriebenen Größe läßt sich noch in Containerbauweise errichten, so daß eine On-Site Sanierung mit einer mobilen Anlage möglich ist.

Die gesamte pro Tag durchgesetzte Bodenmenge beträgt dabei

$$1400 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} * 1 \frac{\text{m}^3}{1/2\text{h}} * 8 \frac{\text{h}}{\text{d}} = 22,4 \frac{\text{t}}{\text{d}},$$

so daß sich mittelgroße Altlasten von etwa 5000 t im Laufe eines Jahres (ca. 220 Tage) sanieren lassen.

Gerade PCB-Altlasten liegen häufig in dieser Größenordnung, da sie im allgemeinen durch punktuelle Kontamination entstanden sind. Mit den oben ermittelten Extraktionskosten und gleichhohen Zuschlägen für Erdarbeiten, Vorbehandlung und allgemeine Kosten ergibt sich für eine 5000 t Altlast ein Sanierungspreis von 3,69 Mio DM, so daß nicht die technisch mögliche Anlagengröße sondern die Gesamtsanierungskosten zum begrenzenden Faktor für den Einsatz werden.

7 Zusammenfassung

Die überkritische Extraktion von PAH und PCB aus dotierten Modellböden und real kontaminierten Altlasten wurde untersucht. Dazu wurde eine vorhandene Extraktionsanlage erweitert und zur direkten Beobachtung der Extraktionskinetik modifiziert.

Der Einfluß von Druck, Temperatur und Dichte des Fluids auf die Extraktion wurde bestimmt. Durch Zugabe von einigen Prozent Methanol oder Ethanol als Schleppmittel können Extraktionsgrad und -geschwindigkeit erhöht werden.

Eine ähnliche Wirkung kann durch Verwendung von Distickstoffoxid als Extraktionsmittel erzielt werden, wobei im Vergleich mit Kohlendioxid die Extraktion höherer PAH selektiv verbessert wird.

Die Anwendung der überkritischen Extraktion zur Sanierung ist im Fall eines hochkontaminierten Feinkornschlammes wegen der zu hohen PAH-Restgehalte nicht möglich.

Im Fall einer PCB-Altlast sind Sanierungsgrenzwerte schon nach ca. 15 Minuten Extraktionszeit unterschritten. Die Anwendung zur Sanierung ist damit möglich.

Eine theoretische Beschreibung des Extraktionsvorganges, die durch die Meßergebnisse gut bestätigt wird, wurde hergeleitet. Auf Basis dieses Modells lassen sich Sättigungseffekte abschätzen, die bei einem scale-up in den technischen Maßstab zu beachten sind.

Eine Kostenschätzung für die technische Ausführung ist auf Basis von Literaturdaten durchgeführt worden. Es ergeben sich bei einer halben Stunde Extraktionsdauer Verfahrenskosten von weniger als 400 DM/t.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die überkritische Extraktion zur Sanierung PCB-kontaminierter Böden gut und zur Sanierung niedrig kontaminierter PAH-Altlasten bedingt einsetzbar ist.

Die Übertragung in den technischen Maßstab ist möglich und die Verfahrenskosten sind konkurrenzfähig.

Da die großtechnisch etablierten Verfahren der thermischen oder biologischen Sanierung bei PCB-Altlasten problematisch sind (de facto werden solche Altlasten deponiert), stellt die überkritische Extraktion eine sehr vielversprechende Alternative dar.

Literatur

- / 1 / J.B. Hannay, J. Hogarth
Proc. Roy. Soc. London, 29 (1879) 324
- / 2 / E. Stahl, K.-W. Quirin, D. Gerard
Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination
Berlin, Heidelberg, New York, 1987
- / 3 / S. Pilat, M. Godlewicz
U.S. Patent 2 188 012 und 2 188 013 (1936)
- / 4 / T.P. Zhuze
Petroleum (London), 23 (1960) 298
- / 5 / T.P. Zhuze, G.N. Jushkevich, J.E. Gekker
Maslob.-Zhirovaya Prom., 24 (1958) 34-37
- / 6 / W. Eisenbach, K. Niemann
Erdöl Kohle -Erdgas- Petroch., 34, 7 (1981) 296-300
- / 7 / G.M. Schneider, E. Stahl, G. Wilke
Extraction with Supercritical Gases
Weinheim, 1980
- / 8 / M.B. King, T.R. Bott
Sep. Science and Tech., 17, 1 (1982) 119-150
- / 9 / H. Coenen, R. Eggers, E. Kriegel
Chemie-Technik, 11, 10 (1982) 1199-1204
- / 10 / G. Brunner
Fachveranstaltung Gasextraktion
Haus der Technik Essen, 13.2.1985
- / 11 / R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling
The Properties of Gases and Liquids
McGraw Hill, 1987
- / 12 / G. Brunner
Chem.-Ing.-Tech. 59, 1 (1987) 12-22
- / 13 / W. Asche
Chemische Produktion, 12 (1988) 26-30
- / 14 / M.A. McHugh, V.J. Krukonis
Supercritical Fluid Extraction
Stoneham, Butterworth, 1986
- / 15 / J. Schulmeyr, M. Gehrig, A. Forster
Chem.-Ing.-Tech., 59, 1 (1987) 57-59

- / 16 / R.W. Vannoort, J.P. Chervet, G.J. de Jong,
U.A.Th. Brinkman
J. Chromatography, 505 (1990) 45-77
- / 17 / M.H. Widmer
Nachr. Chem. Tech. Lab., 39, 4 (1991) M1-M16
- / 18 / G. Brunner
Fluid Phase Equilibria, 10 (1983) 289-98
- / 19 / Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA)
Informationsschrift: Erfassung, Gefahrenbeurteilung
und Sanierung von Altlasten, LAGA-Mittlg. Nr.15,
Berlin, 1990
- / 20 / Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (SRU)
Altlasten. Sondergutachten
Stuttgart 1990
- / 21 / H. Baedeker
Altlastensanierung aus der Sicht der Landes-
regierung Nordrhein-Westfalens
In: K.J. Thome-Kozmiensky (Hg.), Altlasten 2,
Berlin, 1989
- / 22 / W.-D. Deckwer, P. Weppen
Chem.-Ing.-Tech., 59, 6 (1987) 457-64
- / 23 / V. Franzius
Chem.-Ing.-Tech., 63, 4 (1991) 348-58
- / 24 / J. Fortmann
Chem.-Ing.-Tech., 63, 6 (1991) 548-54
- / 25 / B. Richter, D. Krämer, E.-R. Schramek
Müll und Abfall, 7 (1988) 302-07
- / 26 / K. von Beckerath
Müll und Abfall, 12 (1988) 568-75
- / 27 / G. Grimmer
In: Umweltbundesamt (Hg.)
Luftqualitätskriterien für ausgewählte poly-
zyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
Berlin, 1979
- / 28 / L. Steubing
Angew. Botanik, XLV (1971) 1-10
- / 29 / H. Lorenz, G. Neumeier (Hg.)
Polychlorierte Biphenyle

- / 29 / H. Lorenz, G. Neumeier (Hg.)
Polychlorierte Biphenyle
bga-Schriften 4, München, 1983
- / 30 / L. Träger
Steroid-Hormone
Berlin, Heidelberg, New York, 1977
- / 31 / G.H. Eduljee
Chem. Britain, March 1988, 241-44
- / 32 / O. Hutzinger, S. Safe, V. Zitko
The Chemistry of PCB's
Cleveland, Ohio, 1974
- / 33 / Geßner, Ingenieurbüro Dr. Tillmanns & Partner
Persönliche Mitteilung
- / 34 / Niederländisches Umweltministerium
Leidraad bodemsanering
s'Gravehage, 1983
- / 35 / S.B. Hawthorne, D.J. Miller
J. Chromatogr., 403, 1987, 63-76
- / 36 / M. Modell
Management of Hazardous and Toxic Wastes in the
Process Industries
In: S.T. Kolaczowski, B.D. Crittenden (Hg.)
Amsterdam, 1987, 66-93
- / 37 / T. Gottschau, G. Brunner
GIT Fachz. Lab. 11 (1989) 1133-39
- / 38 / H.-J. Beutler, H.J. Gähns, U. Lenhard, F. Lürken
Chem.-Ing.-Tech., 60 (1988) 773-776
- / 39 / H.S. Carslaw, J.C. Jaeger
Conduction of Heat in Solids
2. Aufl., Oxford, 1959
- / 40 / W. Jost
Diffusion in Solids, Liquids, Gases
New York, 1952
- / 41 / K.D. Bartle, A.A. Clifford, S.B. Hawthorne u.a.
J. Supercritical Fluids, 3 (1990) 143-49
- / 42 / R. Aris, N.R. Amundson
Mathematical Methods in Chemical Engineering
Vol. 2, Prentice-Hall, New Jersey, 1973

- / 43 / V.S. Gangadhara Rao, M. Mukhopadhyay
Mass Transfer Studies for Supercritical Fluid
Extraction of Spices
In : Proc. of the International Symposium on
Supercritical Fluids, Vol. 2, Nizza, 1988
- / 44 / N.R. Bulley, M. Fattori, A. Meisen, L. Moyls
J. Amer. Chem. Society, 61, 8 (1984) 1362-65
- / 45 / E. Krause
Mathematische Strömungslehre
Vorlesungsschrift RWTH Aachen, 1987
- / 46 / G. Jordan-Engeln, F. Reutter
Numerische Mathematik für Ingenieure
Mannheim, 1973
- / 47 / G. Brunner
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88 (1984) 887-91
- / 48 / R.D. Smith, J.L. Fulton u.a.
Anal. Chem., 58, 9 (1986) 2057-64
- / 49 / DIN 51 527, Teil 1
Bestimmung polychlorierter Biphenyle (PCB)
Mai 1987
- / 50 / M. Richards, R.M. Gampbell
LC-GC Intern., Vol.4, 7 (1991) 33-36
- / 51 / K. Ballschmiter, M. Zell
Fresenius Z. Anal. Chem., 302 (1980) 20-31
- / 52 / M. Duve, R. Fülling
Fresenius Z. Anal. Chem., 331 (1988) 626-29
- / 53 / C. Boiselle, G. Hildebrandt, H. Schnüll
Fresenius Z. Anal. Chem., 328 (1987) 593-94
- / 54 / E. Schulte, R. Malisch
Fresenius Z. Anal. Chem., 314 (1983) 545-51
- / 55 / H.P. Keller, K. Dungs, S. Barot
GIT Fachz. Lab., 12 (1989) 1229-33
- / 56 / C.B. Frischkorn, G. Mariani
Persönliche Mitteilung
- / 57 / S.B. Hawthorne, MS. Krieger, D.J. Miller
Anal. Chem., 61 (1989) 736-740
- / 58 / G. Knaff, E.U. Schlünder
Chem.-Ing.-Tech. 59, 6 (1987) 499-501

- / 59 / H.H. Lauer, D. McManigill, R.D. Board
Anal. Chem., 55 (1983) 1370-75
- / 60 / M.J. Schwuger
Chem. Ing. Tech. 42, (1970) 433 ff
- / 61 / B.O. Brady, C.-P.C. Kao u.a.
Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 261-68
- / 62 / M. Lohleit, R. Hillmann, K. Bächmann
Fresenius Z. Anal. Chem., 339 (1991) 470-74
- / 63 / M.H. Liu, S. Kapila, A.F. Yanders u.a.
Chemosphere, 23 (1991) 1085-95
- / 64 / F.I. Onuska, K.A. Terry
J. High Res. Chromatogr., 12 (1989) 527-31
- / 65 / M. Miller Schantz, S.N. Chesler
J. Chromatogr., 363 (1986) 397-401
- / 66 / F. Arendt, M. Hinsenveld, W.J. van den Brink (Hg.)
Altlastensanierung 90
3.Int. KfK/TNO Kongreß über Altlastensanierung,
Karlsruhe, 1990
- / 67 / S.B. Hawthorne, D.J. Miller
Anal. Chem., 59 (1987) 1705-08
- / 68 / S.B. Hawthorne, D.J. Miller
J. Chromatogr. Sci., 24, June (1986) 258-64
- / 69 / X. Yu, X. Wang, R. Bartha, J.D. Rosen
Environ. Sci. Technol., 24 (1990) 1732-38
- / 70 / J.M. Dobbs, K.P. Johnston
Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 1476-82
- / 71 / Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA)
Bestimmung von PCB in Öl-Proben (Entwurf)
Berlin, 1985
- / 72 / K.M. Dooley, D. Ghonasgi, F.C. Knopf, R.P. Gambrell
Environ. Progress, 9, 4 (1990) 197-203
- / 73 / G. Brunner, S. Peter
Chem.-Ing.-Tech., 53, 7 (1981) 529-42
- / 74 / J.P. Körner
New Developments in the Design and Construction of
Industrial-Size SCGE Plants
In: Proc. of the International Symposium on
Supercritical Fluids, Vol.2, Nizza, 1988

- / 75 / J.P. Körner
Development tendencies in the design and construction of high pressure vessels, especially of large scale stirrer vessels with permanent-magnet drives
In: Abstract Handbook of the Sec. Int. Symp. on High Pressure Chemical Engineering
Erlangen, 1990, 489-497
- / 76 / J. Kwiatkowski, Z. Lisicki, W. Majewski
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88 (1984) 865-69
- / 77 / E. Kosal, G.D. Holder
J. Chem. Eng. Data, 32, 2 (1987) 148-51
- / 78 / A.T. Andrews, R.C. Ahlert, D.S. Kosson
Environ. Prog., 9, 4 (1990) 204-10
- / 79 / A. Dams, E.U. Schlünder
Chem.-Ing.-Tech., 63, 9 (1991) 928-31
- / 80 / R. Eggers, R. Tschiersch
Chem.-Ing.-Tech., 50, 11 (1978) 842-49
- / 81 / U. Sievers, R. Eggers
Chem.-Ing.-Tech., 62, 1 (1990) 64-65
- / 82 / U. Lenhard, H.J. Beutler, F. Lürken
Chemie-Tech., 17, 5 (1988) 45-49
- / 83 / N.N.
Die Vergangenheit wird saniert
VDI-Nachrichten, 49, 8. Dez. 1989, S.4

Abbildungsverzeichnis	Seite
Abb. 1: Bilanzierung eines Extraktorabschnittes	15
Abb. 2: Feststoffbeladung in versch. Extraktorhöhen	21
Abb. 3: Prinzipschaltbild einer Extraktionsanlage	23
Abb. 4: Offenes Extraktionssystem, Prinzipschaltbild	25
Abb. 5: Strukturformel polychlorierter Biphenyle	29
Abb. 6: Extraktion von PAH aus Parabraunerde, CO_2	37
Abb. 7: Extraktion von PAH aus Parabraunerde, $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	38
Abb. 8: Extraktionskinetik BaP, Schleppmittel	39
Abb. 9: Extraktionskinetik BaP, Messung/Rechnung	41
Abb. 10: Extraktion von BaP, Restgehalt in Abhängigkeit vom Druck	42
Abb. 11: Extraktion von BaP, Restgehalt in Abhängigkeit von der Temperatur	43
Abb. 12: Extraktion von PCB aus Parabraunerde, CO_2	45
Abb. 13: Extraktionskinetik PCB, CO_2	46
Abb. 14: Extraktionskinetik PCB, $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	47
Abb. 15: Extraktionskinetik PCB, N_2O	48
Abb. 16: Extraktionskinetik PCB 153, Messung/Rechnung	49
Abb. 17: Extraktion von PAH aus Feinkornschlamm, CO_2	53
Abb. 18: Extraktionskinetik von PAH aus Feinkornschlamm, CO_2	54
Abb. 19: Extraktionskinetik von PAH aus Feinkornschlamm, N_2O	55
Abb. 20: Extraktionskinetik von BaP aus Feinkornschlamm, Einfluß des Fluids	56
Abb. 21: Extraktion von PAH aus Feinkornschlamm, Abhängigkeit vom Druck	57
Abb. 22: Extraktion von PAH aus Feinkornschlamm, Abhängigkeit von der Temperatur	58
Abb. 23: Extraktion von PAH aus Feinkornschlamm, Abhängigkeit von Packungsdichte	59

Abb. 24: Extraktion einer PCB-Altlast, CO_2	64
Abb. 25: Extraktionskinetik einer PCB-Altlast, CO_2	65
Abb. 26: Extraktionskinetik PCB-Altlast, $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	66
Abb. 27: Extraktionskinetik PCB-Altlast, N_2O	67
Abb. 28: Extraktionskinetik PCB-Altlast, $\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$	68
Abb. 29: Gleichgewichtsbeladung nach Langmuir	72
Abb. 30: Extraktionsverlauf in verschiedenen Höhen	73
Abb. 31: Extraktionsverlauf, Einfluß Anfangsbeladung	75
Abb. 32: Extraktionsverlauf, Einfluß Leerrohrgeschwindigkeit	76
Abb. 33: Extraktionsverlauf, Einfluß Gleichgewichtsverteilung	77

Tabellenverzeichnis	Seite
Tab. 1: Physikal.Eigenschaften von Lösungsmitteln	2
Tab. 2: Kritischer Zustand verschiedener Stoffe	3
Tab. 3: Auslegungsdaten der Extraktionsanlage	24
Tab. 4: Sieb- und Schlämmanalyse Parabraunerde	26
Tab. 5: Verwendete PAH	27
Tab. 6: Konzentration nach der Dotierung	28
Tab. 7: Zur Dotierung verwendete PCB	29
Tab. 8: Konzentration nach der Dotierung	30
Tab. 9: Gemessene PAH-Konzentration im Modellboden	35
Tab. 10: Kontamination des Feinkornschlammes	52
Tab. 11: Vergleich Restgehalte, $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$	55
Tab. 12: Sättigung des CO_2 mit PAH	60
Tab. 13: Löslichkeit von Anthracen in $\text{CO}_2/\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	61
Tab. 14: Kontamination der PCB-Altlast	63
Tab. 15: Parameter der Isothermen nach Langmuir	71
Tab. 16: Ausgangsdaten zur Kostenschätzung	79
Tab. 17: Verfahrenskosten in der Naturstoffextraktion	80

Formelzeichen

a	: 1. Langmuir-Koeffizient (-)
b	: 2. Langmuir-Koeffizient ($\mu\text{g/g}$) ⁻¹
c	: massebezogene Konzentration ($\mu\text{g/g}$)
$\bar{c}$	: mittlere massebezogene Konzentration in der Partikel ($\mu\text{g/g}$)
c _v	: volumenbezogene Konzentration ($\mu\text{g/l}$)
D	: Diffusionskoeffizient (m^2/s)
I, J	: Laufvariable
k _{eq}	: Gleichgewichtsfaktor (-)
r, z, t	: Koordinaten
R	: Partikelradius (m)
u	: Leerrohrgeschwindigkeit (m/s)
V	: Zwischenraumgeschwindigkeit (m/s)
β	: Stoffübergangskoeffizient (m/s)
ε	: Porenanteil im Extraktor (-)
ρ	: Dichte (g/l)
∂	: Differentialoperator
Δ	: Differenzenoperator

Indices

o	: Anfangszustand
c	: kritischer Zustand
i	: im Partikelinnern
a	: an der Partikeloberfläche
F	: im Fluid (fluid)
S	: im Feststoff (solid)
g	: im Gleichgewicht

Abkürzungen

BaA	: Benz(a)anthracen
BaP	: Benz(a)pyren
Fl	: Fluoranthen
Py	: Pyren
PAH	: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
PCB	: Polychloriertes Biphenyl

Anhang:

Holländische Liste für die Bewertung von Bodenkontaminationen /34/:

Holländische Liste für die Bewertung von Bodenkontaminationen						
A = Referenzkategorie; B = nähere Untersuchung; C = Sanierung						
	Boden (mg/kg TS.)			Grundwasser (µg/l)		
	A	B	C	A	B	C
I Metalle						
Quecksilber	0,5	2	10	0,2	0,5	2
Cadmium	1	5	20	1	2,5	10
Molybdän	10	40	200	5	20	100
Arsen	20	30	50	10	30	100
Zinn	20	50	300	10	30	150
Kobalt	20	50	300	20	50	200
Nickel	50	100	500	20	50	200
Kupfer	50	100	500	20	50	200
Blei	50	150	600	20	50	200
Chrom	100	250	800	20	50	200
Barium	200	400	2000	50	100	500
Zink	200	500	3000	50	200	800
II Anorganische Verunreinigungen						
CN (gesamt-frei)	1	10	100	5	30	100
CN (gesamt-komplex)	5	50	500	10	50	200
PO ₄ (als P)	-	-	-	50	200	700
NH ₄ (als N)	-	-	-	200	1000	3000
F (gesamt)	200	400	2000	300	1200	4000
III Aromatische Verbindungen						
Benzol	0,01	0,5	5	0,2	1	5
Phenole	0,02	1	10	0,5	15	50
Toluol	0,05	3	30	0,5	15	50
Ethylbenzol	0,05	5	50	0,5	20	60
Xylol	0,5	5	50	0,5	20	60
Aromaten (gesamt)	0,1	7	70	1	30	100
IV Polycyclische Kohlenwasserstoffe						
3,4-Benzpyren	0,05	1	10	0,01	0,2	1
Pyren	0,1	10	100	0,02	1	5
Fluoranthren	0,1	10	100	0,02	1	5
Anthracen	0,1	10	100	0,1	2	10
Phenantren	0,1	10	100	0,1	2	10
PAHs (gesamt)	0,1	20	200	0,2	10	40
V Chlorierte Kohlenwasserstoffe (jeweils "gesamt")						
Chlorphenole	0,01	1	10	0,01	0,2	1
PCBs	0,05	1	10	0,01	0,2	1
Chlorbenzole	0,05	2	20	0,02	1	5
Aliphatische CKWs	0,1	7	70	1	15	70
EOCl (gesamt)	0,1	8	80	1	15	70
VI Pestizide (gesamt)						
	0,1	2	20	0,1	1	5
VII Benzin						
Mineralöl	20	100	800	10	40	150
	100	1000	5000	20	200	600

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1989 bis April 1992 in der Abteilung von Dr. C.B. Frischkorn des Inst. für Angewandte Physikalische Chemie des Forschungszentrums KFA Jülich angefertigt.

Dem Institutsleiter Prof. Dr. M.J. Schwuger danke ich für die Arbeitsmöglichkeit und die Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Hartmann danke ich für sein Interesse und die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr.C.B. Frischkorn danke ich für die Themenstellung und die stete Förderung und Unterstützung.

Allen Mitarbeitern des Instituts, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, spreche ich an dieser Stelle meinen Dank aus.

JÜL-2624

Mai 1992

ISSN 0366-0885