

Diplomarbeit

Umsetzung der Laborerkenntnisse der elektrokinetischen in-situ Sanierungsmethode mittels Diamantelektroden in einem Feldversuch

erstellt am

**Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und
Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben**

Vorgelegt von:

Martin Süß
0235142

Betreuer:

Dipl.-Ing. Julia Yvonne Schmale
O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Karl E. Lorber

Leoben, Juni 2008

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Kurzfassung

Umsetzung der Laborerkenntnisse der elektrokinetischen in-situ Sanierungsmethode mittels Diamantelektroden in einem Feldversuch

In Österreich sind derzeit 234 Flächen als Altlasten ausgewiesen, die einer Sicherung oder Sanierung bedürfen. Davon sind über 93 % dieser Altlasten mit organischen Schadstoffen kontaminiert. Für eine Sanierung ohne ein Auskoffern des kontaminierten Bereiches kommt eine Vielzahl von in – situ Methoden in Frage, die jedoch nicht für jeden spezifischen Fall geeignet sind. Für die Sanierung von kohlenwasserstoff kontaminierten Flächen, vor allem Tankstellengelände, hat das Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik eine neue in – situ Technologie, welche die chemische Oxidation von organischen Schadstoffen im Boden vorsieht, entwickelt. Das Oxidationsmittel wird mittels einer Diamantelektrode erzeugt und anschließend durch elektrokinetische Vorgänge im Boden verteilt. Diamantelektrodenzellen können durch Dotierung mit Bor leitfähig gemacht werden. Dadurch sind sie in der Lage, starke Oxidationsmittel zu synthetisieren.

Die vorliegende Diplomarbeit beinhaltet Informationen zur Vorbereitung und Durchführung eines Feldversuches. Auf Basis von vorhergegangenen Laborexperimenten wurde die Methode für ihre Anwendung auf einer aufgelassenen Tankstelle weiterentwickelt, wobei besonderes Augenmerk auf der Produktion von Peroxodisulfat und dessen Massenbilanz im zu behandelnden Boden gelegt wurde. Wie sich aus der Analyse der Proben zeigte, wurden 2828 mmol an Peroxodisulfat während der Behandlung in den Boden eingebracht. Aus den erhaltenen Daten geht hervor, dass sich das Peroxodisulfat im Boden verteilt hat und teilweise zur Verringerung der Kontamination beigetragen hat. Wie die Ergebnisse zeigen, ist die Sanierungsmethode grundsätzlich für den Einsatz im Realfall geeignet. Gleichzeitig zeigt sich, dass auf dem Gebiet der neuartigen Sanierungsmethode noch ein erheblicher Forschungsbedarf besteht. Um neue Erkenntnisse zu dem Verfahren zu gewinnen, sollte über die Durchführung weiterer Feldversuche nachgedacht werden.

Abstract

Field-implementation of Laboratory Scale Experiments of an Electrokinetic in-situ Soil Remediation Method Using Diamond Electrodes

As most of the 234 existing contaminated sites in Austria are contaminated with more than 93 % of organic pollutants, there is a crucial need for encapsulation and remediation of these sites. Several in – situ methods are applicable for remediation without excavating of the polluted material. However, few are appropriate for hydrocarbon impacted areas. A new in – situ technique provides chemical oxidation of the organic pollutants in the contaminated soil while distributing the oxidant by electrokinetic means. The oxidant is generated by diamond electrodes and afterwards distributed by electrokinetic processes. Diamond electrode cells are made conductible by boron-doping. Hence they are able to synthesise strong oxidants.

This master thesis contains information on the preparation and implementation of the new remediation method in a field trial. Emphasis was put on the production of peroxodisulfate and its mass balance in the treated soil. As the results of the samples indicated, there was an insertion of 2828 mmol of peroxodisulfate in the contaminated soil. The results also showed, that there was a distribution of peroxodisulfate in the soil. The field test proved that the remediation method is applicable to contaminated sites. However, there is still a need to conduct further research for this novel remediation method. To allure further findings, some more field tests should be conducted.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	5
1.1 Problemstellung	5
1.2 Zielsetzung	6
2 STAND DER ERKENNTNISSE IM PROJEKT	7
2.1 Verfahrensbeschreibung	7
2.1.1 Diamantelektroden	7
2.1.2 Transport	8
2.1.3 Abbau	8
3 DIAMANTELEKTROCHEMIE.....	10
3.1 Diamantelektroden	10
3.1.1 Grundlagen	10
3.1.2 Herstellungsverfahren	12
3.1.3 Anwendungsgebiete der Diamantelektroden	14
3.1.4 Erzeugung von Peroxodisulfat	15
4 ELEKTROKINETIK.....	16
4.1 Funktionsprinzip	16
4.2 Chemisch-physikalische Prozesse	18
4.2.1 Elektromigration	18
4.2.2 Elektroosmose	18
4.2.3 Elektrophorese	20
4.2.4 Elektrolyse	20
4.2.5 Bodenerwärmung	21
4.2.6 Bodeneigenschaften	21
5 PROBENAHEME	23
5.1 Einfluss der Probenahme auf das Ergebnis	23
5.2 Vorgehensweise bei der Probenahme	24
5.2.1 Probenahmeplan	24

5.2.1.1	Hauptteil 1.....	26
5.2.1.2	Hauptteil 2 und 3.....	27
5.2.1.3	Hauptteil 4.....	27
5.2.2	Probenahmestrategie.....	28
5.2.2.1	Urteilsbegründete Probenahme.....	28
5.2.2.2	Statistische Probenahme	29
5.2.3	Bodenluftproben	30
5.2.3.1	Direktmethode.....	30
5.2.3.2	Anreicherungsmethode	31
5.2.4	Probenahme von Sickerwasser.....	31
5.2.5	Feststoffprobenahme	32
5.2.5.1	Aufschlussverfahren.....	33
6	VORBEREITUNGEN ZUM FELDVERSUCH.....	36
6.1	Aufbau der bor – dotierten Diamantelektrodenzelle	36
6.2	Optimierung der Produktion von Peroxodisulfat für den Feldversuch	37
6.2.1	Rahmenbedingungen.....	37
6.2.2	Durchgeführte Versuche	38
6.3	Vorbereitung für die Feldanlage im Labor	39
6.3.1	Umkehrosmoseanlage	39
6.3.2	Kathodenkompartiment.....	40
6.3.3	Schutzbox für Membranpumpen	41
6.3.4	Auslitern der Pumpen	41
6.3.5	Kalibrierung der Messgeräte	41
6.3.6	Allgemeine Vorbereitungen.....	42
6.4	Vorbereitungen im Feld.....	42
6.4.1	Installation der Elektroden.....	43
6.5	Aufbau der Feldanlage.....	45
6.5.1	Allgemein.....	46
6.5.2	Funktionsweise der Anlage	48
6.5.2.1	Kreislauf 1	48
6.5.2.2	Kreislauf 2.....	49
6.5.3	Zusammenbau und Anschluss der Anlagenteile	49
7	DURCHFÜHRUNG	54

7.1	Aktive Phase.....	55
7.1.1	Herstellung des Oxidationsmittels.....	55
7.1.2	Betrieb im Feld.....	56
7.1.3	Durchgeführte Messungen.....	58
7.1.3.1	Messungen im Zusammenhang mit der Peroxodisulfat – Natriumsulfatlösung.....	58
7.1.3.2	Temperaturmessung.....	58
7.1.3.3	Boden pH-Wert Messung.....	58
7.1.3.4	Spannungsabfallmessung.....	59
7.2	Passive Phase.....	60
7.3	Zusammenfassung des Feldversuchs.....	60
7.4	Probenahme.....	61
7.4.1	Art der Probenahme.....	62
7.4.2	Durchführung der Probenahme.....	64
8	ERGEBNISSE UND INTERPRETATION.....	66
8.1	Labor – Optimierung der PS Produktion.....	66
8.1.1.1	Serielle und parallele Betriebsweise.....	66
8.1.1.2	Stromdichte.....	66
8.1.1.3	Kontaktzeiten.....	67
8.1.1.4	Kühlung.....	67
8.1.1.5	pH-Wert.....	68
8.1.1.6	Unterschiedliche Elektrolytvolumina.....	68
8.1.1.7	Betriebsweise für Feldversuch.....	69
8.1.2	Haltbarkeit von Peroxodisulfat.....	70
8.1.3	Auswertung der gemessenen Parameter.....	71
8.1.3.1	Temperatur.....	71
8.1.3.2	Leitfähigkeit.....	71
8.1.3.3	pH-Wert.....	72
8.1.3.4	Stromstärke und Spannung.....	72
8.2	Ergebnisse Feld.....	73
8.2.1	Peroxodisulfatproduktion.....	73
8.2.2	Kreislaufführung der Lösung.....	74
8.2.3	Temperaturmessung.....	76
8.2.4	pH-Wert Messung.....	77

8.2.5	Messung des Spannungsabfalls	78
8.2.6	Messung des Stromverlaufs.....	79
8.2.7	Bodenproben – Gehalt an Kohlenwasserstoffen	80
8.2.8	Bodenproben – Gehalt an Peroxodisulfat.....	81
8.2.9	Bodenproben – Sulfatgehalt.....	82
8.2.10	Bodenproben – Eisengehalt.....	83
8.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	84
9	ZUSAMMENFASSUNG	85
10	AUSBLICK.....	88
11	VERZEICHNISSE	90
11.1	Literatur.....	90
11.2	Abkürzungsverzeichnis	93
11.3	Tabellen	96
11.4	Abbildungen.....	96

1 Einleitung

Die Altlastenproblematik steht in enger Verbindung mit der Entwicklung der modernen Industrie so wie wir sie heute kennen. Ein ebenso wichtiger Aspekt ist die Praxis der Abfallentsorgung in den vergangenen Jahrzehnten, wo vielfach unvorsichtig mit Chemikalien und anderen Produktionsmitteln, darunter eine große Anzahl von organischen Schadstoffen, umgegangen wurde. Die daraus resultierenden Altlasten bedürfen nach der geltenden Gesetzeslage und dem heutigen Stand der Technik einer Sicherung oder Sanierung.

Diese Diplomarbeit wurde im Rahmen eines ersten Feldversuches einer neuen elektrokinetischen in – situ Bodenbehandlungsmethode, welche am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik der Montanuniversität Leoben entwickelt wurde, geschrieben. Die vorliegende Arbeit beinhaltet sowohl theoretische Grundlagen der neuen Technologie als auch wesentliche Informationen über den Aufbau der Feldanlage. Weiters wird auf die Durchführung des Versuches sowie auf die erreichten Abbauleistungen Bezug genommen. Abschließend wird ein Ausblick über weiterführende Versuche und Eignung für den Feldeinsatz gegeben.

1.1 Problemstellung

Zu Beginn des Jahres 2007 waren 48.678 Altablagerungen und Altstandorte in der Datenbank des Umweltbundesamtes verzeichnet. Dies entspricht einem Erfassungsgrad von ca. 60 %. Somit gibt es eine geschätzte Gesamtanzahl von Altablagerungen und Altstandorten von über 72.000 in Österreich. Aufgrund der vorliegenden Daten wird davon ausgegangen, dass 93 % der Kontaminationen durch organische Schadstoffe verursacht werden. Wobei an die 40 % durch Mineralöl und Phenolschäden verursacht werden. [1, S. 13, 16]

Auf dem Sektor der Altlastensanierung gibt es eine große Anzahl an verschiedenen Sanierungsmethoden. Seien dies nun ex – situ oder in – situ Verfahren, so muss festgestellt werden, dass mit jedem dieser Verfahren auch spezifische Nachteile einhergehen. Bei dem Verfahren der elektrokinetischen Bodenbehandlung mit gleichzeitiger in – situ chemischer Oxidation, welches am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik der Montanuniversität Leoben entwickelt wurde, wird versucht diese Nachteile auf ein Minimum zu reduzieren bei gleichzeitiger vielfältiger Einsetzbarkeit. Für den Feldversuch, auf einer aufgelassenen Tankstelle in der Nähe von Bad Ischl galt es, die zahlreichen Laborergebnisse angemessen zu adaptieren und umzusetzen. Ein nicht unerhebliches Problem stellte dabei die Umsetzung vom Labormaßstab auf den Feldversuch dar. Weiters mussten die äußeren Einflüsse, wie es zum Beispiel das Wetter war, mit berücksichtigt werden. Einen nicht zu vernachlässigenden Aufwand stellte die ganze Logistik dar, die nötig war, um den Feldversuch angemessen durchführen zu können.

1.2 Zielsetzung

Einem Teil der vorliegenden Diplomarbeit soll eine Literaturrecherche zu den Themen Diamantelektrochemie und Elektrokinetik gewidmet werden, wobei grundlegende Mechanismen und Abläufe dargestellt und erläutert werden sollen. Weiters soll auf die Probenahme bei Altlasten näher eingegangen werden, insbesondere damit zusammenhängende Normen und Vorschriften. Hauptaugenmerk im praktischen Teil dieser Diplomarbeit soll auf den Aufbau der Anlage sowie den damit verbundenen möglichen Problemen gelegt werden. Einen weiteren wichtigen Punkt stellen dabei die Produktion von Peroxodisulfat sowie der erreichte Abbaugrad der Kohlenwasserstoffe dar. Weiters sollen die aus dem Feldversuch erhaltenen Daten wissenschaftlich aufbereitet und ausgewertet werden. Dabei wurde ein Versuch auf einer aufgelassenen Tankstelle in der Nähe von Bad Ischl durchgeführt. Abschließend soll eine erste Einschätzung der Erfolgswahrscheinlichkeit der in – situ Sanierungsmethode gegeben werden.

2 Stand der Erkenntnisse im Projekt

Wie schon aus der Problemstellung hervorgeht, gibt es in Österreich eine große Anzahl an Altablagerungen und Altstandorten, die mit verschiedenartigen Schadstoffen kontaminiert sind. Für ca. 40 % der gesamten Schadensfälle sind Mineralöl- und Phenolschäden verantwortlich. Bis dato steht in Österreich keine entsprechende in – situ Sanierungsmethode zur Betrachtung dieser Schadensfälle zur Verfügung. Aus diesem Grund wurde am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik der Montanuniversität Leoben ein neues Verfahren entwickelt. Der nachfolgende Inhalt dieses Kapitels ist aus einer vorherigen Diplomarbeit über die Laborphase dieser Studie entnommen (siehe [2]).

2.1 Verfahrensbeschreibung

Diese neue Sanierungsmethode sieht die chemische Oxidation von Phenol- und Mineralölschäden mittels Peroxodisulfat vor. Peroxodisulfat wurde aufgrund seines hohen Oxidationspotential, seiner relativ hohen Langzeitstabilität und seiner Fähigkeit zur Bildung freier Radikale gewählt. Phenol und Diesel wurden als beispielhafte Schadstoffe herangezogen, da die neue Sanierungsmethode in erster Linie für aufgelassene Tankstellen zum Einsatz kommen soll. Das Oxidationsmittel wird elektrochemisch an bor – dotierten Diamantelektroden, welche von der Firma pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH erworben wurden, aus einer konzentrierten Sulfatlösung synthetisiert. Das Oxidationsmittel wird anschließend in den kontaminierten Boden eingebracht und mit Hilfe von Feldelektroden unter einem elektrischen Gradienten verteilt. Sobald es in Kontakt mit den Schadstoffen kommt zersetzt es diese im optimalen Fall zu CO_2 und H_2O oder wandelt sie in weniger schädliche Komponenten um.

2.1.1 Diamantelektroden

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Arten der Herstellung von bor – dotierten Diamantelektroden, das „chemical vapor deposition Verfahren“ und das „mechanical implantation Verfahren“. Der Hauptunterschied zwischen beiden Arten von Diamantelektroden besteht in der Größe der Diamanten und der Oberflächenbedeckung derselben. Diamantelektroden, die nach dem „mechanical implantation Verfahren“ erzeugt wurden, wurden hauptsächlich für die Durchführung der meisten Versuche herangezogen. Dabei wurde mehrmals die Konstruktion der Diamantelektroden verändert, um ein Maximum an Peroxodisulfat generieren zu können. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit einer bipolaren Diamantelektrodenzelle mit drei Membranen auf polymerer Basis erzielt. Die theoretische Produktion an Peroxodisulfat wurde mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes berechnet, während die tatsächliche Produktion über iodometrische Titration bestimmt wurde. Die Abweichung von theoretisch produzierter Menge zu tatsächlicher Menge ergab sich unter anderem aufgrund von negativen Gegenreaktionen, die im Zuge der Diplomarbeit nicht näher untersucht wurden. Im Laufe der Versuche zeigte sich, dass die molare Konzentration von Sulfat im Elektrolyten, Stromdichte, pH-Wert und Temperatur die

Hauptinflussfaktoren hinsichtlich der Produktion von Peroxodisulfat waren. Als optimale Betriebsparameter wurde eine Temperatur von 20 °C, eine 0,85 molare Konzentration von Natriumsulfat im Elektrolyten und eine Stromdichte von 200 mA/cm² festgelegt. Dabei wurde nach 5 Ah/l eine Menge von 6 mmol/l Peroxodisulfat produziert.

2.1.2 Transport

Der Transport des Oxidationsmittels wird hauptsächlich von den elektrokinetischen Vorgängen wie Elektroosmose, Elektromigration und Elektrophorese beeinflusst sowie von der Bodenzusammensetzung. Im Zuge der Diplomarbeit sind verschiedene Versuche durchgeführt worden, um die Ausbreitung des Oxidationsmittels und dessen Ausbreitungsgeschwindigkeit qualitativ und quantitativ beschreiben zu können. Dabei sind die verschiedenen Bodenzusammensetzungen jeweils mit Diesel und Phenol gespiket und unterschiedlichen elektrischen Feldgradienten ausgesetzt worden. Zur qualitativen Bewertung wurde der Farbunterschied betrachtet, der sich aufgrund einer chemischen Reaktion zwischen Stärke und Jod ergab, somit war es möglich die Ausbreitungsgeschwindigkeit zu messen. Zur quantitativen Bewertung diente die iodometrische Titration, um zu sehen, wie viel an Oxidationsmittel in einer bestimmten Zeit durch die Bodenmatrix gewandert ist. Es wurden mehrere Versuche in horizontaler als auch in vertikaler Anordnung durchgeführt. Die ersten Versuche in horizontaler Anordnung lieferten keine brauchbaren Ergebnisse, da die Lösung den Zylinder mit dem Bodenmaterial infiltriert hatte, wodurch der Effekt der Elektromigration nicht mehr feststellbar war. Bei der zweiten horizontalen Anordnung wurde das Oxidationsmittel bereits mit in den Boden eingebracht. Dadurch waren die negativen Einflüsse aus dem ersten Experiment eliminiert. Für eine Zusammensetzung von 80 % Sand, 10 % Schluff und 10 % Ton wurde eine Geschwindigkeit von 4 cm/h für 1 V/cm erreicht. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die wichtigsten Faktoren bei der Transportgeschwindigkeit die Bodenzusammensetzung und die Bodenfeuchte sind. Aus den durchgeführten Experimenten lässt sich abschätzen, bei welcher Bodenzusammensetzung ein Einsatz des Verfahrens in Frage kommt.

2.1.3 Abbau

Um das Abbaupotential von Peroxodisulfat feststellen zu können, wurden gespikete Bodenproben mit unterschiedlichen Gehalten an Ammonium Peroxodisulfat ((NH₄)₂S₂O₈) vorbereitet und analysiert. Dabei wurden Proben mit Diesel oder Phenol vorbereitet. Bei der Hälfte der Proben wurde zusätzlich Eisensulfat Heptahydrat (FeSO₄*7 H₂O) als Katalysator beigegeben. Die Dieselproben wurden einer KW – Index Analyse, die Phenolproben einer Phenol – Index Analyse unterzogen. Wie sich aus der KW – Index Analyse zeigte, ist es möglich Diesel mit Peroxodisulfat zu oxidieren. 28,5 mol Peroxodisulfat pro mol Diesel bewirken einen Abbau von über 56 % in zwölf Wochen. Es stellte sich heraus, dass mehr als 142,3 mol Peroxodisulfat pro mol Diesel keine höhere Abbauleistung bewirkt. Bei den Versuchen mit Katalysator stellte sich eine Abbauleistung von 68 % bei 28,5 mol Peroxodisulfat pro mol Diesel heraus. Für Phenol stellten sich ähnliche Resultate ein. So ist es möglich, Phenol mit 10,7 mol Oxidationsmittel pro mol kontaminierter Probe zu 93 % in

acht Wochen abzubauen. Mit 54 mol wird ein nahezu vollständiger Abbau erreicht. Die Ergebnisse mit Katalysator zeigen, dass der Abbau wesentlich schneller von statten geht als ohne. So sind bereits nach zwei Wochen mehr als 95 % abgebaut, wenn man 54 mol Oxidationsmittel einsetzt.

3 Diamantelektrochemie

In diesem Kapitel werden grundlegende Aspekte hinsichtlich der Diamantelektrochemie erläutert. Des Weiteren werden verschiedene Herstellungsverfahren von Diamantelektroden erklärt. Danach werden ihre Einsatzgebiete vorgestellt. Abschließend wird auf die Produktion der Oxidationsmittel näher eingegangen. Dabei wird Peroxodisulfat hervorgehoben, da es bei den Laborversuchen und dem Feldversuch zum Einsatz gekommen ist.

3.1 Diamantelektroden

Im Jahre 1983 erschien der erste wissenschaftliche Bericht Japanischer Forscher, indem ein mit Diamant beschichteter Träger als elektrochemische Elektrode eingesetzt wurde. Ebenfalls in den 1980iger Jahren setzten Russische Forscher Diamantelektroden in der Photoelektrochemie ein. In den 1990iger Jahren wurde die Forschung intensiviert. Es erfolgte ein Einsatz in der Abwasserbehandlung. Weiters kam es zur Entwicklung der ersten bor – dotierten Diamantelektroden, welche diverse Vorteile gegenüber anderen Elektroden aufweisen. 1995 erfolgte das erste Patent für eine elektrochemische Behandlung von Abwasser mittels Diamantelektroden. [3], [4, S. 3-5]

3.1.1 Grundlagen

Herkömmlich eingesetzte Elektroden weisen verschiedene Arten von Problemen bei der Anwendung auf. Titan/Metalloxid Elektroden wurden hinsichtlich der Abbaufähigkeit von organischen Kontaminationen sowie der Generierung von Oxidationsmittel getestet. Dabei kam es zur Bildung von chlororganischen Verbindungen. Auch konnten organische Verbindungen nicht vollständig mineralisiert werden. Platinelektroden neigen zur Korrosion und weisen eine niedrige Stromeffizienz auf. Graphit und andere auf Kohlenstoff basierende Elektroden produzieren CO_2 während ihres Betriebes und zersetzen sich also dabei selbst. Elektroden aus Kupfer und rostfreiem Stahl weisen nur eine beschränkte Lebensdauer auf. [5, S. 24-26] Diamantelektroden haben mehrere Vorteile gegenüber den obig genannten Elektroden. Nachfolgend sind die besonderen Eigenschaften von bor – dotierten Diamantelektroden aufgelistet:

- hohes Arbeitsspannungsfenster bei gleichzeitiger Wasserstabilität
- Herstellung starker Oxidationsmittel
- Widerstand gegen Belegung der Oberfläche (Scaling)
- chemische Stabilität in aggressiven Medien [4, S. 2], [5, S. 26], [6], [7, S. 26]

Ein weiterer Vorteil von bor – dotierten Diamantelektroden im Vergleich zu Elektroden, die aus anderen Materialien bestehen, ist ihre Eignung für den Polaritätswechsel. Diese Eigenschaft ist für Wasseraufbereitungsanwendungen von herausragender Bedeutung, da sie die Selbstreinigung der Elektrodenoberflächen ermöglicht. [8]

Arbeitsspannungsfenster

Die wichtigste Eigenschaft der Diamantelektroden ist ihr sehr weites Arbeitsspannungsfenster. Je reiner die Diamantoberfläche ist, desto breiter wird das Arbeitsspannungsfenster, welches bis zu 4 V betragen kann. Aufgrund der geringen Oberflächenadhäsionseigenschaften von Diamantelektroden wird die Gasbildung unterdrückt bis ein gewisses Potential erreicht ist. Das ist der Grund für die hohe Überspannung bei der Sauerstoffbildung in der Wasserelektrolyse. [7, S. 28] Abbildung 1 zeigt das Arbeitsspannungsfenster einer bor – dotierten Diamantelektrode im Vergleich zu einer Platinelektrode. Es ist ersichtlich, dass dieses Fenster bei der Diamantelektrode wesentlich breiter ausfällt als bei der Platinelektrode. Bor – dotierte Diamantelektroden, welche mittels CVD – Verfahren hergestellt wurden, haben Überspannungen von bis zu 2,8 V anodenseitig und bis zu -1,3 V kathodenseitig. Aus diesem Grund sind Diamantelektroden für die Herstellung von starken Oxidationsmitteln geeignet. Das Standardelektrodenpotential von Sauerstoff beträgt 1,3 V, von Peroxodisulfat 2,01 V, von Ozon 2,07 V und von Hydroxyl Radikalen 2,8 V. [8] Alle soeben aufgelisteten Oxidationsmittel können mit Diamantelektroden erzeugt werden.

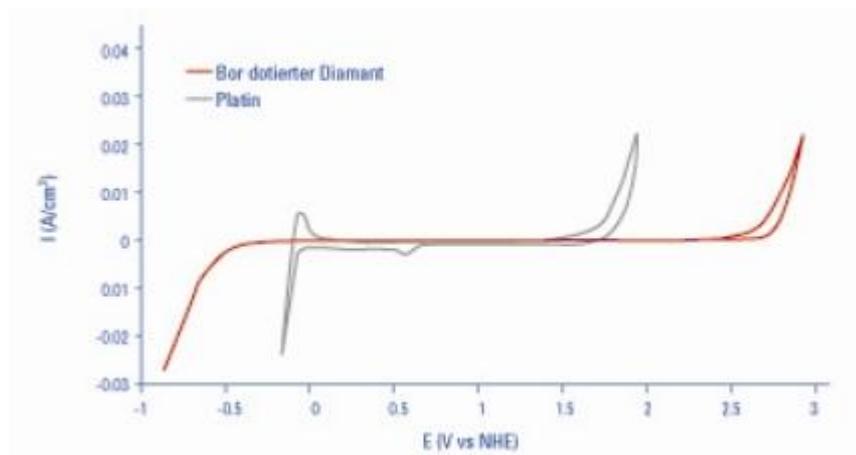


Abbildung 1: Arbeitsspannungsfenster von CVD bor – dotierter Diamantelektrode im Vergleich zu einer Platinelektrode [8]

Abbildung 2 zeigt das Arbeitsspannungsfenster einer mechanisch implantierten (MI) bor – dotierten Diamantelektrode. Die rote Markierung stellt das Standardelektrodenpotential von Sauerstoff dar. Aus dem Vergleich der Abbildung 1 und Abbildung 2 geht hervor, dass die Überspannung anodenseitig bei der mechanisch implantierten Diamantelektrode mit ca. 2 V wesentlich geringer ist als bei der CVD Diamantelektrode mit ca. 2,8 V. Dennoch können beim Anlegen eines höheren Stromes die Oxidationsmittel wie z.B. Peroxodisulfat, Ozon und Wasserstoffradikale elektrochemisch erzeugt werden. [2, S. 45-46]

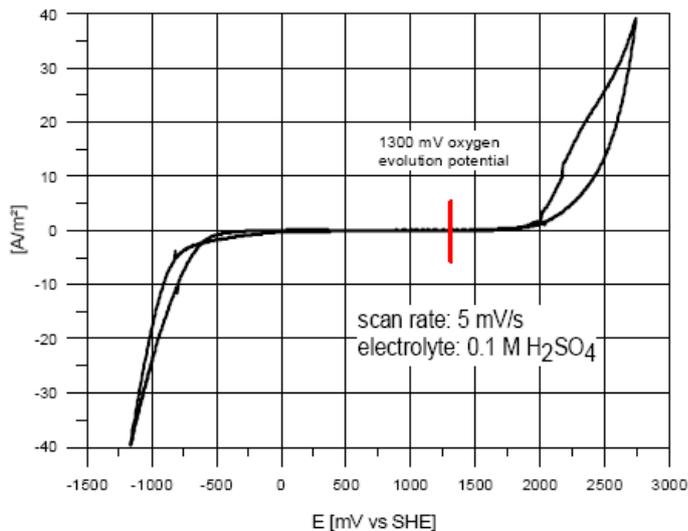


Abbildung 2: Voltammogramm einer MI bor – dotierten Diamantelektrode [2, S. 46]

3.1.2 Herstellungsverfahren

Grundsätzlich gibt es zwei Arten der Herstellung von bor – dotierten Diamantelektroden: das CVD – Verfahren und das MI – Verfahren. Nachfolgend werden beide Verfahren kurz erklärt.

MI – Verfahren

Bei der Methode der mechanischen Implantation werden synthetisch erzeugte Diamanten mechanisch auf eine Trägerschicht aufgebracht. Diese Art der Elektroden kann für die Elektrosynthese und für die Abwasserbehandlung eingesetzt werden. Die Vorteile dieser Elektroden sind:

- geringe Herstellungskosten
- Produktion von großen Oberflächen
- Die Oberflächendichte der Diamanten ist kontrollierbar
- keine Erzeugung von Spannungsdifferenzen zwischen den Materialien bei der Herstellung.

Bei der Herstellung wird das Titansubstrat 30 min mit Oxalsäure (10 %) behandelt um Titanoxid zu eliminieren und die Oberflächenrauigkeit zu erhöhen. Anschließend werden die Diamanten mechanisch durch Rollen auf das Substrat aufgebracht. Dann wird eine nicht leitende Silikonschicht aufgebracht und 30 min auf 350 °C erwärmt. Der letzte Arbeitsschritt ist eine Polierung der Oberfläche, bis die Diamantkristalle wieder sichtbar sind. Die Eigenschaften der MI Elektroden unterscheiden sich von den CVD Elektroden aufgrund der unterschiedlichen Größe der Diamanten und der unterschiedlichen Oberflächenabdeckung, die bei MI Elektroden bei ca. 25 % liegt. [9, S. 375-376 und S. 378] In Abbildung 3 ist der schematische Aufbau einer MI Diamantelektrode dargestellt.

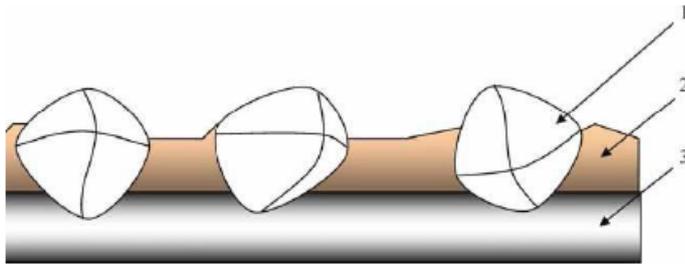


Abbildung 3: MI bor – dotierte Diamantelektrode, 1) bor – dotierte Diamantkristalle, 2) nicht leitende Silikonschicht, 3) Titansubstrat [9, S. 376]

CVD – Verfahren

Die Entwicklung der Niederdrucksynthesemethode für Diamanten und deren Anwendungsmöglichkeiten hat in den letzten Jahren das Interesse der Forscher und der Wirtschaft geweckt. Das Chemical Vapor Deposition (CVD) Verfahren zählt ebenfalls zu den Niederdrucksyntheseverfahren. Bor – dotierte Diamantelektroden werden sehr häufig nach dem CVD – Verfahren hergestellt. Dabei kann grundsätzlich zwischen drei Techniken unterschieden werden:

1. plasma-assisted CVD
2. hot filament CVD
3. combustion flame CVD [10, S. 11]

Beim CVD – Verfahren wird der Diamant aus der Gasphase abgeschieden. Ein Gasgemisch, bestehend aus 99 % Wasserstoff und 1 % Methan, wird durch Energiezuführung in einem Vakuumofen aktiviert. Dadurch entstehen gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen, die sich als kristalliner Diamantniederschlag auf der Bauteiloberfläche bilden. Abbildung 4 zeigt die schematische Darstellung der CVD Diamantsynthese aus der Gasphase. Bei dem Verfahren wächst der Diamant auf der gesamten Bauteiloberfläche, die von der angeregten Gasphase umgeben ist. Für das Wachstum der Diamanten wird zu Beginn eine Art Bekeimung benötigt. Deshalb werden winzige Diamanten eingesetzt, die im Ultraschallbad an der Bauteiloberfläche fixiert werden. Die Temperatur des zu beschichtenden Bauteils beträgt während des Vorgangs ca. 800 °C. Dabei dringen die Kohlenstoff- und Wasserstoffgase in den Bauteil ein und reagieren mit diesem. Dies hat zur Folge, dass die chemische Reaktion mit dem Grundwerkstoff zu stabilen Bindungen zwischen Diamant und Bauteil führt, wodurch die Haftfestigkeit der Diamantschicht stark erhöht wird. Aufgrund der relativ hohen Prozesstemperaturen von 1000 °C kommt es beim Abkühlen häufig zu Veränderungen der mechanischen Eigenschaften wie z.B. Spannungen. Diese können im schlimmsten Fall zu einem Abplatzen der Diamantschicht führen. Um dieses mechanische Problem zu vermeiden, erfolgt im Anschluss an den CVD Prozess oft eine Wärmebehandlung des Materials. [6], [11]

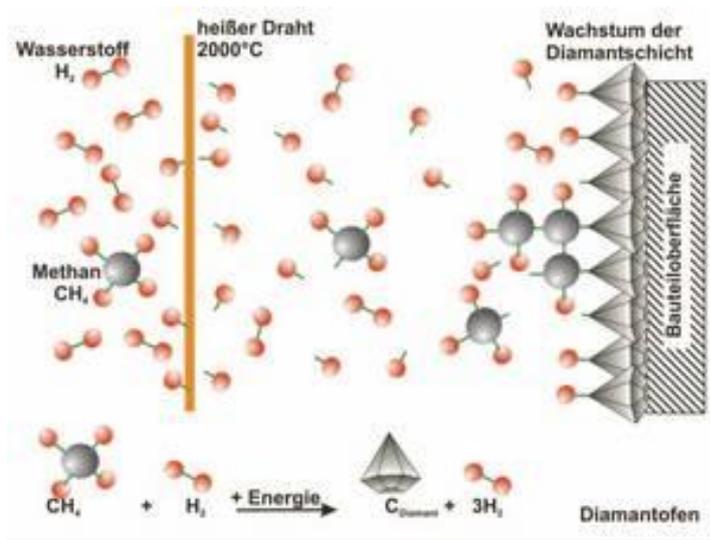


Abbildung 4: CVD Diamantsynthese aus der Gasphase [6]

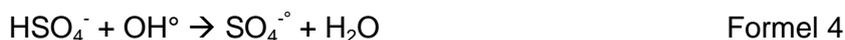
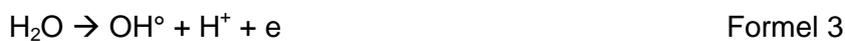
3.1.3 Anwendungsgebiete der Diamantelektroden

Durch eine Dotierung mit Bor wird der ursprünglich elektrisch isolierende Diamant leitfähig. In diesem Zustand besitzt er bei Stromdurchgang in wässriger Lösung eine hohe Überspannung. Durch diese Überspannung erzeugt die Diamantoberfläche in der wässrigen Lösung sehr reaktive Hydroxylradikale. Die gebildeten Hydroxylradikale besitzen ein sehr hohes Oxidationspotential (2,8 V) und ermöglichen somit die elektrochemische Synthese von starken Oxidationsmitteln. [3], [6] Nachfolgend werden verschiedene Anwendungsmöglichkeiten der Diamantelektroden aufgelistet.

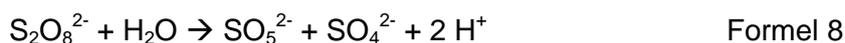
- Abbau von organischen Verbindungen
- Umwandlung von biologisch schwer abbaubaren Substanzen
- Abbau von AOX
- Zerstörung von Cyaniden
- Erzeugung von Oxidationsmitteln wie Persulfat, Ozon, Wasserstoffperoxid
- Emulsionsspaltung
- Desinfektion
- Chlorerzeugung
- Reinstwasser- Aufbereitung
- Aufbereitung von reduzierenden Wässern/Thermalwässern
- Elektroorganische Synthese [12]

3.1.4 Erzeugung von Peroxodisulfat

Nach dem heutigen Stand der Technik kann Peroxodisulfat mittels Diamantelektroden hergestellt werden. Dabei wird wie bereits erwähnt die Diamantschicht, welche auf einem Substrat aus Si, Ti, Nb, W oder Mo aufgebracht ist, mit Bor dotiert. Dadurch wird die Diamantschicht leitfähig. Aufgrund des daraus resultierenden hohen Arbeitsspannungsfensters der bor – dotierten Diamantelektroden kommt es ohne Zugabe von potentialerhöhenden Substanzen, wie es bei Platinelektroden notwendig ist, zur Bildung von Hydroxylradikalen an der Diamantoberfläche. Diese sind in weiterer Folge bei der Bildung von starken Oxidationsmitteln, wie es z.B. Peroxodisulfat ist, beteiligt. Ein weiterer Nachteil bei der Verwendung von Platinelektroden ist eine niedrige Stromausbeute bei niedrigem Sulfatgehalt im Anolyten. [13], [14, S. 449-450] In den nachfolgenden Formeln (siehe Formel 1 bis Formel 9) werden die chemischen Reaktionen gezeigt, bei denen es zur Bildung von Peroxodisulfat kommt sowie mögliche Abbaureaktionen desselben. Grundsätzlich gibt es zwei Reaktionsmechanismen für die Bildung von Peroxodisulfat. Bei dem ersten Mechanismus spielt Schwefelsäure, in ihrer dissoziierten und undissoziierten Form, eine entscheidende Rolle. Beim zweiten kommt es nach Bildung von Hydroxylradikalen zu weiteren Reaktionen. [15, S. 431]



Mögliche Abbaureaktionen von Peroxodisulfat sind in den nachfolgenden Formeln zu sehen (siehe Formel 7 bis Formel 9).



4 Elektrokinetik

Elektrokinetische Techniken kommen seit den 30iger Jahren des vergangenen Jahrhunderts für die Behandlung von Böden zum Einsatz. Damals richtete sich das Interesse hauptsächlich auf das Entwässern und Stabilisieren von Tonböden. [16, S. 12] Ein weiteres Einsatzgebiet war die Entfernung von Salz aus Agrarböden. In den 1980iger Jahren fanden erste Versuche statt, bei denen die elektrochemische Entfernung toxischer Ionen aus kontaminierten Böden untersucht wurde. Vorreiter auf dem Gebiet der elektrokinetischen Behandlung von Böden waren die USA und die Niederlande. 1987 gelang der Nachweis, dass Kontaminationen mittels elektrokinetischen Vorgängen aus dem kontaminierten Bereich entfernt werden können. 1989 wurde weltweit das erste kommerzielle Projekt von der Fa. Geokinetics erfolgreich durchgeführt. [17, S. 31-32]

Die Sanierung von Altlasten stellt eine hohe Herausforderung an die Wissenschaft und die Technik dar. Die etablierten in – situ Sanierungsmöglichkeiten, die durch hydraulische, mikrobiologische und pneumatische Verfahren Schadstoffe aus dem Boden beseitigen, können nicht bei jeder Bodenart angewandt werden. Sie sind gut für wasserdurchlässigen Untergrund geeignet. Bei Böden mit einem hohen Anteil an Ton, Lehm und/oder Schluff sind sie nur sehr schlecht bzw. gar nicht einsetzbar. [18] In diesem Fall stellen elektrokinetische Bodenbehandlungsverfahren eine entsprechende Alternative dar. Diese Verfahren können prinzipiell in der gesättigten sowie in der ungesättigten Bodenzone eingesetzt werden. Voraussetzung hierfür ist eine ausreichende Menge an Porenwasser, das die elektrische Leitfähigkeit des Untergrundes gewährleistet sowie als Transportmedium der Schadstoffe dient. [19, S. 2], [20, S. 2] Elektrokinetische Sanierungsverfahren eignen sich besonders gut für homogene feinkörnige Böden mit hohem Wasserrückhaltevermögen. Sie weisen gegenüber herkömmlichen in – situ Sanierungsmethoden eine Reihe von Vorteilen auf. Sie sind in feinkörnigen Böden, bei wechsellagernden Sedimentserien und auch bei schlecht erreichbaren Stellen, z.B. Bebauungen, einsetzbar. Des Weiteren können elektrokinetische Sanierungsverfahren gut mit konventionellen Sanierungstechniken kombiniert werden. [19, S. 4-5]

4.1 Funktionsprinzip

Durch die Erzeugung eines elektrischen Feldes im kontaminierten Untergrund können durch elektrokinetische Prozesse mobile Schadstoffe gezielt transportiert werden. Allerdings müssen für den Transportvorgang bestimmte Voraussetzungen gegeben sein, wie z.B. eine ausreichende Menge an Porenwasser. Elektrokinetische Verfahren eignen sich besonders gut zur Entfernung von anorganischen Schadstoffen (Schwermetalle). Daneben können auch polare Stoffe (Phenole) sowie unpolare Stoffe (KW) entfernt werden. [18] Tabelle 1 gibt einen Überblick der Stoffe, die für eine elektrokinetische Bodensanierung grundsätzlich in Frage kommen.

Tabelle 1: Grundsätzliche Eignung der Stoffe für eine elektrokinetische Sanierung [19, S. 1]

Schadstoffe	geeignet	bedingt geeignet	nicht geeignet
Schwermetalle, Pb, Cd, Cr, Zn, Cu	X		
Schwermetalle (As), Hg		X	
Cyanide		X	
Phenole (organisch/wasserlöslich)	X		
LHKW (organisch/wasserlöslich)	X	X	X
PAK (organisch/wasserlöslich)		X	

Um eine elektrokinetische Sanierung zu ermöglichen, müssen die in den Boden eingebrachten Elektroden mit Gleichstrom versorgt werden. Aus Sicherheitsgründen sollte die angelegte Spannung 500 V nicht übersteigen. Das Ausmaß der elektrokinetischen Effekte hängt von der elektrischen Feldstärke ab. Ziel ist es, ein möglichst homogenes Feld mit geradlinigem Strömungsverlauf zu erreichen, um eine kurze und kostengünstige Sanierung zu ermöglichen. Um dies zu gewährleisten, müssen die Elektroden bis in die zu sanierende Tiefe eingebaut werden. Durch die Kraftwirkung des elektrischen Feldes auf die geladenen Teilchen in der Porenflüssigkeit wandern die positiv geladenen Ionen und Moleküle zur Kathode, während die negativ geladenen Teilchen zur Anode wandern. [19, S. 1], [21, S. 36] Abbildung 5 zeigt den schematischen Ablauf einer horizontalen elektrokinetischen Bodenreinigung. Neben der horizontalen Anordnung ist auch eine vertikale Anordnung, z.B. bei Überbauung der zu sanierenden Stelle, möglich.

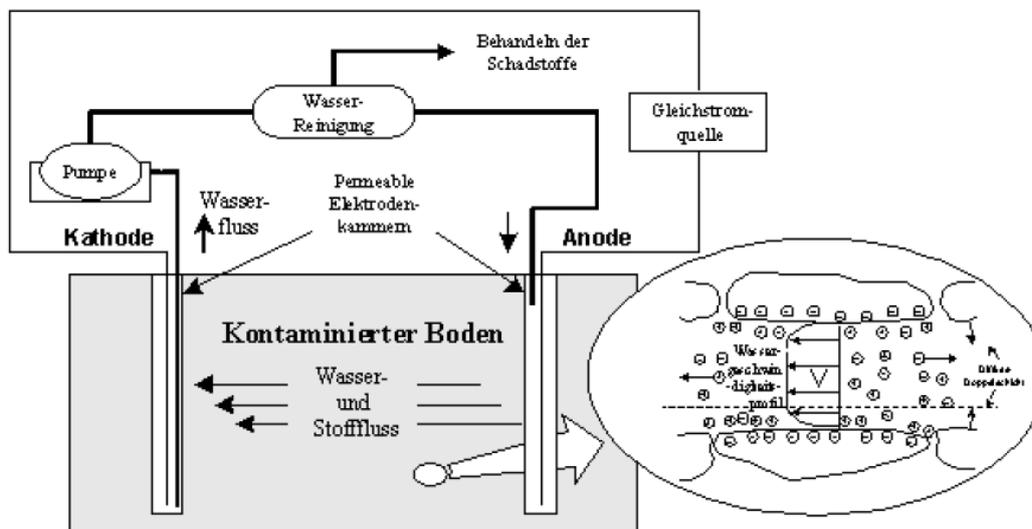


Abbildung 5: Schematischer Ablauf einer elektrokinetischen Bodenreinigung [21, S. 36]

4.2 Chemisch-physikalische Prozesse

Die elektrokinetische Bodensanierung basiert auf den chemisch-physikalischen Prozessen, die beim Anlegen eines elektrischen Feldes im Boden auftreten. Eine entscheidende Rolle spielt dabei die Elektromigration und die Elektroosmose. Weiters treten noch die Elektrophorese, Elektrolyse und die Bodenerwärmung auf. [19, S. 2], [22, S. 259]

4.2.1 Elektromigration

Elektromigration stellt einen Materialtransport dar, der durch eine Bewegung von Ionen in einem Leiter, hervorgerufen durch Anlegen einer Spannung, verursacht wird. Gelöste geladene Teilchen werden entsprechend ihrer Ladung im elektrischen Feld zur entgegengesetzt geladenen Elektrode bewegt. Das heißt, Kationen wandern zur Kathode und Anionen wandern zur Anode. [23, S. 271-272], [24, S. 6] Der prinzipielle Bewegungsablauf ist in Abbildung 6 dargestellt.

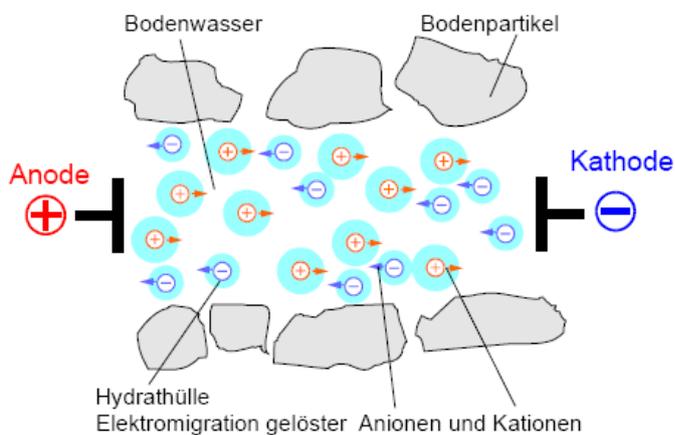


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Elektromigration [24, S. 6]

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist abhängig von ihrer Ladung, der elektrischen Feldstärke und von der Größe des hydratisierten Ions. Sie berechnet sich aus dem Produkt der elektrischen Feldstärke, der Ionenmobilität, einer Konstante und der Valenz der Ionen. [17, S. 38] Formel 10 zeigt die Berechnung der Migrationsgeschwindigkeit der Ionen.

$$v_{em} = u \cdot z \cdot F \cdot E \quad \text{Formel 10}$$

v_{em} : Geschwindigkeit der Ionen durch die Elektromigration [m/s]

u : Ionenmobilität [mmol/ sN]

z : Ionenladung

F : Faradaykonstante [C/mol]

E : elektrische Feldstärke [V/m]

4.2.2 Elektroosmose

Unter Elektroosmose wird die Bewegung einer Flüssigkeit parallel zu einer Oberfläche durch Anlegen eines elektrischen Feldes verstanden. [25, S. 29] In den Böden tritt eine

Ladungsverteilung an den Grenzflächen zwischen Feststoff und Bodenwasser auf. Die Bodenpartikel besitzen in den meisten Fällen eine negative Oberflächenladung, außer bei stark sauren Böden mit einem pH-Wert kleiner 3,5. Durch die positiv geladenen Gegenionen kommt es zu einer Neutralisation der negativen Oberflächenladung. Diese Gegenionen lagern sich an der Grenzfläche an, werden aber nicht in das Mineralgitter eingebunden. Dadurch sind die Kationen im Bodenwasser löslich und frei beweglich. Durch anlegen eines elektrischen Feldes werden die Kationen von der Kathode angezogen. Durch den auftretenden Reibungswiderstand wird ein Teil des freien Bodenwassers ebenfalls zur Kathode hin bewegt. [17, S. 38], [24, S. 7-8] Abbildung 7 zeigt die schematische Darstellung des elektroosmotischen Flusses im Bodenkörper.

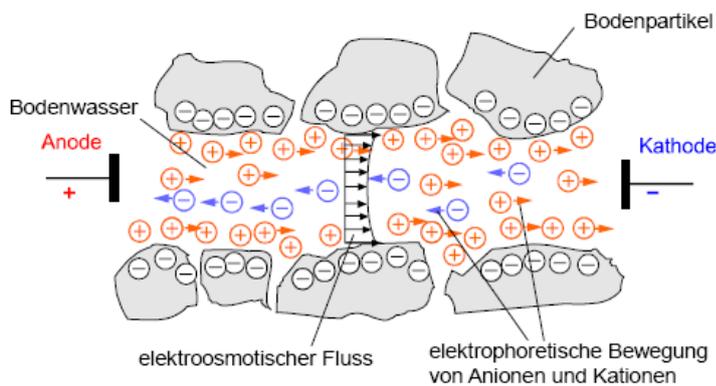


Abbildung 7: Schematische Darstellung des elektroosmotischen Flusses im Boden [24, S. 8]

Der elektroosmotische Fluss ist abhängig von der:

- „Beweglichkeit, Hydratation, Ladung und Richtung der Ionen und geladener Teilchen
- Ionenkonzentration
- Viskosität der Porenlösung und deren Leitfähigkeit
- dielektrische Konstante
- Temperatur
- Porosität und Feuchtigkeitsgehalt des Bodens.“ [26, S. 54]

Die Geschwindigkeit der Ionen lässt sich durch die Helmholtz-Smoluchowski Gleichung berechnen. In der Formel 11 ist die Berechnung der Ionengeschwindigkeit dargestellt.

$$v_{eo} = \frac{\varepsilon * \zeta * E}{\mu} \quad \text{Formel 11}$$

v_{eo} : Geschwindigkeit der Ionen durch die Elektroosmose [m/s]

ε : Dielektrizitätskonstante des Mediums [$C V^{-1} m^{-1}$]

ζ : Zeta Potential [V]

E: elektrische Feldstärke [V/m]

μ : dynamische Viskosität [$kg m^{-1} s^{-1}$]

Das Zeta Potential ist das Potential an der Scherfläche zwischen der geladenen Oberfläche und der elektrolythaltigen Lösung. Die Scherfläche ist jene Fläche, an welcher der mobile Anteil der diffusen Doppelschicht über die geladene Oberfläche gleiten oder fließen kann. [21, S. 38]

4.2.3 Elektrophorese

Als Elektrophorese wird die Wanderung elektrisch geladener Teilchen durch einen als Trägermaterial dienenden Stoff in einem elektrischen Feld bezeichnet. Diese Kolloide können aus Tonpartikeln oder komplexen Huminstoffmolekülen bestehen. Bei sehr feinkörniger Bodenzusammensetzung tritt die Elektrophorese gegenüber der Elektrosmose und der Elektromigration in den Hintergrund. [20, S. 2], [24, S. 7], [25, S. 27], [27, S. 152] Abbildung 8 zeigt den prinzipiellen Bewegungsvorgang aufgrund der Elektrophorese.

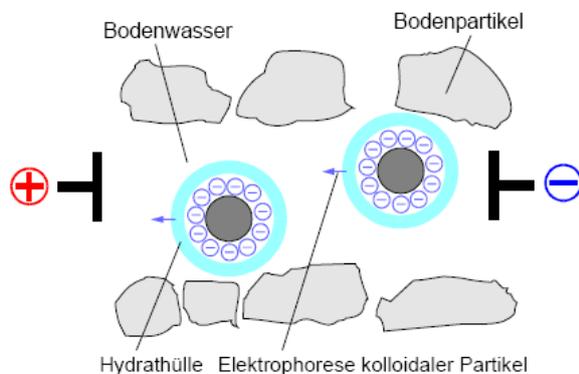
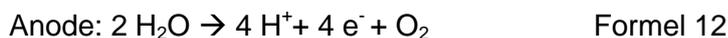


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Bewegung aufgrund der Elektrophorese [24, S. 7]

4.2.4 Elektrolyse

Sowohl an der Anode als auch an der Kathode kommt es bei Anlegung einer Spannung zu elektrochemischen Redoxprozessen, von denen die Wasserelektrolyse die wichtigste darstellt. An der Anode kommt es zu einer Oxidation (Elektronenabgabe) und an der Kathode kommt es zu einer Reduktion (Elektronenaufnahme). [22, S. 247], [24, S. 9] Formel 12 und Formel 13 zeigen die an den Elektroden ablaufenden Prozesse.



Die Elektrolyse des Wassers hat zur Folge, dass es an der Oberfläche der Elektroden zur Bildung von Ionen kommt. An der Anode entstehen Protonen und an der Kathode kommt es zur Bildung von Hydroxidionen. Aufgrund der Elektrolyse kommt es zu einer Veränderung des pH-Werts an den Elektroden. In der Umgebung der Kathode steigt der pH-Wert stark an, während er an der Anode stark abnimmt. [28, S. 17], [24, S. 10] Dieser Vorgang führt zu einer so genannten Basen- bzw. Säurefront, die von den Elektroden ausgehend in den

Bodenbereich zwischen den Elektroden wandern. Durch die somit stattfindende Veränderung des pH-Wertes kommt es zur Beeinflussung der Eigenschaften der Porenflüssigkeit sowie zu Veränderungen in der Feststoffmatrix. Diese Veränderungen können sich negativ auf die Migration von Schwermetallionen auswirken. Um diese Nachteile auszugleichen kann der pH-Wert von außen gesteuert werden, wodurch es aufgrund der zugesetzten Chemikalien zu einer Versalzung des Bodens kommen kann. [28, S. 17]

4.2.5 Bodenerwärmung

Die Bewegung der geladenen Teilchen im angelegten elektrischen Feld wirkt dem Stromfluss wie ein elektrischer Widerstand entgegen und erschwert somit deren Bewegung. Durch die Einbringung von elektrischer Energie in den Boden kommt es zu einer Erhöhung der inneren Energie und somit auch zu einer Bodenerwärmung. [19, S. 3], [20, S. 2] Dadurch wird die Schadstofflöslichkeit angehoben, die Viskosität des Bodenwassers nimmt ab und Mikroorganismen können angeregt werden. In der wassergesättigten Bodenzone bewirkt die Temperaturerhöhung eine verkürzte Sanierungsdauer aufgrund der Steigerung von Elektrosmose und Elektromigration. In der wasserungesättigten Zone tritt der umgekehrte Effekt auf. Durch die Temperaturerhöhung verringert sich der Wassergehalt, wodurch die Sanierungsdauer ansteigt. [24, S. 10-11]

4.2.6 Bodeneigenschaften

Wie bereits erwähnt sind besonders homogene feinkörnige Böden mit hohem Wasserrückhaltevermögen für elektrokinetische Sanierungsverfahren geeignet. Dies sind Böden mit einem hohen Anteil an Ton und Schluff. Diese kleinen Partikel weisen eine große Oberfläche auf, wodurch eine hohe elektroosmotische Geschwindigkeit erreicht werden kann. In der wasserungesättigten Zone muss der Boden auf ca. 80 % aufgesättigt werden um einen elektroosmotischen Transport zu gewährleisten. Der Kalkgehalt spielt bei der Sanierung eine wesentliche Rolle. Zum einen dient er als Puffer der anodisch erzeugten Säure, zum anderen setzt der Kalk Calciumionen frei, die zu einer Verklumpung im Bereich der Kathode führen können. Der pH-Wert hat einen wesentlichen Einfluss auf die Stärke des elektroosmotischen Flusses. Im Boden lösliche Salze bewirken eine höhere elektrische Leitfähigkeit desselben. Durch das wandern der Salzionen steigt der Stromverbrauch an. Bei den elektrokinetischen Sanierungsverfahren kommt es stets zu einer Entsalzung des Bodens. Huminstoffe im Boden führen zu einer Erschwerung bei der Entfernung von zur Komplexbildung neigenden Schwermetallen wie z.B. Kupfer, Nickel und Blei. Einen weiteren wichtigen Punkt stellt die Bodenzusammensetzung dar. Bei heterogener Struktur, wie es bei Altlasten üblich ist, kommt es wiederum zu Bereichen mit unterschiedlicher Feldstärke. In diesen Bereichen erfolgt die Sanierung gar nicht oder nur sehr langsam. [19, S. 4-5], [24, S. 12-15] In der Tabelle 2 sind die wesentlichen Bodenkenngrößen mit Bezug auf die Elektrokinetik und ihr Einfluss auf die Sanierung dargestellt.

Tabelle 2: Zusammenfassung der wesentlichen Bodenkenngrößen bei der Elektrokinetik [19, S. 5]

Bodenkenngröße	Einfluss	positiv/negativ
Bodenwasser	Transportmedium	++
Tonanteil	Elektroosmose, Wasserrückhaltevermögen	++
Kalkanteil	Puffereigenschaften, Freisetzung von Calciumionen und hoher Stromverbrauch	+/-
pH-Wert	Stärke des elektroosmotischen Flusses, Ausbreitung der Schadstoffspezies	+/-
Salze	hoher Stromverbrauch und Entsalzung	-
Humus	Komplexierung von Schwermetallen wie Cu, Ni, Pb	--
Heterogenität	nichtlineare Feldstärke, Bereiche mit hohem elektrischen Widerstand wie Mauerreste, Felsen, Hohlräume	-

5 Probenahme

Das nachfolgende Kapitel beschäftigt sich mit der Probenahme von Abfällen und in Altlasten und den dazu notwendigen Gerätschaften. Weiters wird auf die anzuwendenden Normen näher eingegangen. Des Weiteren werden kurz Verfahren für die Probenahme von festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen aufgelistet.

5.1 Einfluss der Probenahme auf das Ergebnis

Da es in den meisten Fällen technisch und wirtschaftlich nicht möglich ist das gesamte Massegut zu analysieren, muss ein Kompromiss gefunden werden. In der Praxis erfolgt die Analyse auf Grundlage von Proben. Da die entnommenen Proben das Gesamtsystem beschreiben sollen, müssen sie größer sein als die für die Analyse benötigten Mengen. Deshalb werden diese Proben speziell für die Analysen vorbereitet. Natürlich müssen bei der Probeentnahme, Probenaufbereitung und bei der Analyse der Probe Unsicherheiten in Kauf genommen werden. Als eine Maßzahl für die Unsicherheit der Messung gilt die Varianz. [29, S. 1], [30, S. 2] Die Ermittlung des Gesamtfehlers erfolgt aufgrund des Fehlerfortpflanzungsgesetzes. Dabei werden die einzelnen Varianzen der Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse addiert wie in der Formel 14 zu sehen ist.

$$\sigma_{Gesamt}^2 = \sum \sigma_{Probenahme}^2 + \sum \sigma_{Probenaufbereitung}^2 + \sum \sigma_{Analyse}^2 \quad \text{Formel 14}$$

Durch die quadratischen Größen wird die Gesamtvarianz von der größten Einzelvarianz dominiert. Die Varianzen der Probenaufbereitung und Analyse können heutzutage aufgrund der verfügbaren Gerätschaften als gering eingestuft werden. Somit stellt die Probenahme den größten Unsicherheitsfaktor dar. Fehler, die bei der Probenahme aufgetreten sind, lassen sich in weiterer Folge nur mäßig bis gar nicht korrigieren. Somit wird die Qualität einer Untersuchung in erheblichem Maß von der Qualität der Probenahme bestimmt, insbesondere wenn die zu untersuchende Fläche keine homogene Verteilung der Schadstoffe aufweist. [31, S. 211-212] Abbildung 9 verbildlicht den Einfluss der Probenahme sowie der Lagerung auf das Analysenergebnis.

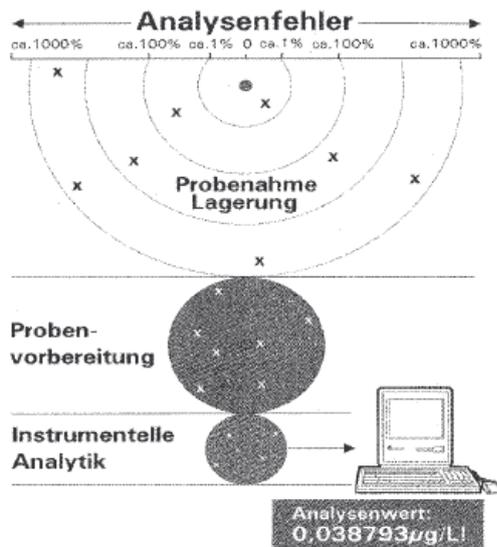


Abbildung 9: Fehlerquellen von der Probenahme bis zur Analytik [32, S. 1]

5.2 Vorgehensweise bei der Probenahme

5.2.1 Probenahmeplan

In der ÖNORM EN 14899 ist der Ablauf eines Probenahmeplans dokumentiert. Dieser spaltet sich in mehrere Hauptteile wie aus der Abbildung 10 zu entnehmen ist. Informationen im Zusammenhang mit dieser Norm sind in den folgenden fünf Technischen Richtlinien wieder zu finden:

- „TR 15310-1: Charakterisierung von Abfall - Probenahme - Teil 1: Anleitungen zur Auswahl und Anwendung von Kriterien für die Probenahme unter verschiedenen Bedingungen
- TR 15310-2: Charakterisierung von Abfall - Probenahme - Teil 2: Anwendung von Probenahmetechniken
- TR 15310-3: Charakterisierung von Abfall - Probenahme - Teil 3: Verfahren zur Teilprobenahme im Gelände
- TR 15310-4: Charakterisierung von Abfall - Probenahme - Teil 4: Verpackung, Lagerung, Konservierung sowie Transport und Lieferung von Proben
- TR 15310-5: Charakterisierung von Abfall - Probenahme - Teil 5: Verfahren zur Aufstellung eines Probenahmeplans“ [32, S. 27]

Der nachfolgende Text dieses Abschnittes ist inhaltlich der ÖNORM EN 14899 entnommen (siehe [33]).

5.2.1.1 Hauptteil 1

Identifizierung der beteiligten Parteien

Der erste Hauptteil des Probenahmeplans stellt den größten organisatorischen Aufwand dar. Der Plan muss von einem festgelegten Projektleiter erstellt werden. Im Anschluss daran müssen die beteiligten Parteien festgestellt werden. Parteien können z.B. der Probenehmer, der Analytiker, der Kunde oder der Gesetzgeber sein.

Zielsetzungen

Anschließend kommt es zur Festlegung der Zielsetzungen. Die Zielsetzung spielt dabei eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Art und der Qualität der durch die Probenahme zu gewinnenden Information.

Festlegen der Prüfstufe

Im Probenahmeplan ist die Prüfstufe anzugeben, welche erforderlich ist, um die technischen Ziele des Untersuchungsverfahrens zu erfüllen. Basierend auf diesen Zielen wird die Art und die Häufigkeit der durchzuführenden Untersuchungen bestimmt.

Festlegen der zu prüfenden Bestandteile

Als nächsten Schritt müssen die zu untersuchenden Eigenschaften oder Bestandteile identifiziert werden. Diese Identifizierung beruht auf:

- der Herkunft des Materials und den damit zutreffenden Zielbestandteilen
- der vorgesehenen Endverwertung des Materials
- dem Gesamtvolumen des zu beurteilenden Materials
- der Anforderung die Gesetzesforderungen zu erfüllen
- den im Vertrag festgelegten Anforderungen
- den Informationen, die sich aus dem Wissen über das Material ergeben
- den zwischen den Parteien festgelegten Informationen

Hintergrundinformationen einholen

Weiters müssen Hintergrundinformationen zum abgelagerten Material sowie zu den Probenahmestellen eingeholt werden. Sollte es aufgrund der örtlichen Gegebenheiten vorkommen, dass Probenahmestellen nur erschwert erreicht werden können, so muss das im Probenahmeplan vermerkt werden. Weiters müssen Informationen über die Art und Entstehung des Abfalls eingeholt werden.

Arbeitssicherheit

Es müssen alle Sicherheitsvorkehrungen niedergeschrieben werden, die vom Probenehmer eingehalten werden müssen. Um die Risiken einer möglichen Gesundheitsgefährdung für den Probenehmer weitestgehend zu eliminieren, muss vor Beginn der Arbeit eine Risikobeurteilung erfolgen sowie Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden.

Probenahmeart

Den letzten Punkt beim ersten Hauptteil stellt die Auswahl der Herangehensweise bei der Probenahme dar. Die festgelegte Herangehensweise bestimmt, wie, wann, wo und von wem die Proben gezogen werden müssen. Es muss die Art der Probenahme festgelegt werden. Das heißt ob es sich um eine probabilistische Probenahme oder um eine Ermessensprobenahme handelt. Bei der Herangehensweise muss folgendes berücksichtigt werden:

- Größe einer Probe
- Einzelproben, Mischproben
- Anzahl der Proben
- Probenahmestellen

5.2.1.2 Hauptteil 2 und 3

Der zweite und dritte Hauptteil beschäftigen sich mit der Probenahme an sich. Die ProbenehmerIn muss nach Sichtprüfung des zu beprobenden Materials eine Beschreibung durchführen und diese mit den Informationen im Probenahmeplan vergleichen. Anschließend können die Proben in Übereinstimmung mit allen im Probenahmeplan enthaltenen Anweisungen gezogen werden. Die Proben werden im Anschluss dem Prüflabor übergeben.

5.2.1.3 Hauptteil 4

Im Anschluss an die Probenahme sind ein Probenahmebericht sowie ein Formular zur Beweiskette zu erstellen. In diesem Bericht sind nochmals alle während der Probenahme durchgeführten Verfahren und Beobachtungen festzuhalten. Der Probenahmebericht muss unter anderem folgende Informationen beinhalten:

- Probenahmenummer
- Datum und Zeitpunkt der Probenahme
- Probenahmestelle
- Materialbeschaffenheit
- Name der ProbenehmerIn

Nachfolgend werden Normen aufgelistet, die für die Probenahme von bestimmten Abfällen in Österreich zum tragen kommen. Die ÖNORMEN Serie S 2123 beschreibt Probenahmepläne für bestimmte Szenarien.

- ÖNORM S 2123-1, Probenahmepläne für Abfälle – Beprobung von Haufen
- ÖNORM S 2123-2, Probenahmepläne für Abfälle – Beprobung fester Abfälle aus Behältnissen und Transportfahrzeugen

- ÖNORM S 2123-3, Probenahmepläne für Abfälle - Beprobung fester Abfälle aus Stoffströmen
- ÖNORM S 2123-4, Probenahmepläne für Abfälle - Beprobung flüssiger bzw. pastöser Abfälle
- ÖNORM S 2123-5, Probenahmepläne für Abfälle - Beprobung stückiger Abfälle

5.2.2 Probenahmestrategie

Die Probenahme dient dem Ziel der Beschaffung von Material für weitergehende Untersuchungen. Sie sollte aus wirtschaftlichen Gründen schnell und somit kostengünstig erfolgen. Des Weiteren sollte sie auch repräsentativ für das Untersuchungsgebiet bzw. für den Probenahmepunkt sein. Die Entscheidung, welche Probenahmestellen tatsächlich für die Probenahme in Frage kommen, richtet sich nach Umfang und Güte der Vorinformationen. Solche Vorinformationen können z.B. Pläne, Luftbilder, Fotos, Aufzeichnungen oder Aussagen von ZeitzeugInnen sein. Anhand dieser muss dann zwischen einer urteilsbegründeten oder einer statistischen Vorgehensweise entschieden werden. [31, S. 212-213], [34, S. 9-10]

5.2.2.1 Urteilsbegründete Probenahme

Die urteilsbegründete Probenahme scheint für Kontaminationen, bei denen eine ausreichende Vorinformation vorliegt, sinnvoll. Durch die Kenntnis von Bodenverunreinigungen können konkrete Anhaltspunkte über Schadstoffverteilungen abgeleitet werden. Daraus resultierend ist eine zielgerichtete Erkundung möglich, wodurch sich die Probenahme vereinfacht. Aufgrund der Tatsache, dass Vorinformationen niemals vollständig sein können und Ausbreitungspfade nie komplett kalkuliert werden können, muss bei der urteilsbegründeten Probenahme geprüft werden, ob nicht zusätzlich eine statistische Beprobung erfolgen soll. [31, S. 214-215] In Abbildung 11 ist die mögliche räumliche Verteilung von Schadstoffen bei Altlasten dargestellt. Daraus wird klar ersichtlich, dass eine statistische Probenahmestrategie einer urteilsbegründeten in den meisten Fällen vorzuziehen ist.

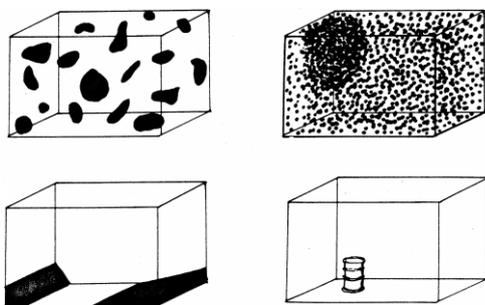


Abbildung 11: Beispiele möglicher Schadstoffverteilungen bei Altlasten [30, S. 2]

5.2.2.2 Statistische Probenahme

Bei keinem oder nur sehr geringem Vorwissen über mögliche Kontaminationen und deren Lage ist eine erfolgreiche Probenahme nur mit einem erheblichen Aufwand realisierbar. In solch einem Fall muss eine statistisch geführte Probenahmestrategie angewendet werden. Um wirtschaftlich arbeiten zu können, ist es das Ziel, mit einer möglichst geringen Anzahl an Probenahmestellen die vorliegenden Kontaminationen aufzufinden. [31, S. 215], [29, S. 3] Die statistische Probenahme kann weiters in eine unausgerichtete und in eine systematische Probenahme unterteilt werden.

Unausgerichtete Probenahme

Bei dieser Art der Probenahme werden die Probenahmepunkte zufällig auf der zu untersuchenden Fläche angeordnet. Als Nachteil dieser Probenahme ist zu nennen, dass es zu einer sehr ungleichmäßigen Verteilung der Probenahmepunkte kommen kann. Aufgrund dieser Verteilung können größere nicht beprobte Bereiche entstehen. Darum kommt in den meisten Fällen eine systematische Probenahme zum Einsatz. [34, S. 11-12]

Systematische Probenahme

Diese Art der Probenahme wird oft eingesetzt wegen ihrer einfachen Planung und Durchführbarkeit. Als Nachteil ist zu nennen, dass Kontaminationen, die einer regelmäßigen Verteilung auf der zu untersuchenden Fläche unterliegen, nicht zutreffend erfasst werden. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass es aufgrund der Anordnung der Probenahmepunkte nicht zu einer vollständigen Erfassung der vorliegenden Kontamination kommt. [31, S. 216], [35, S. 14-15] Abbildung 12 zeigt mögliche Anordnungsmuster für die Probenahme.

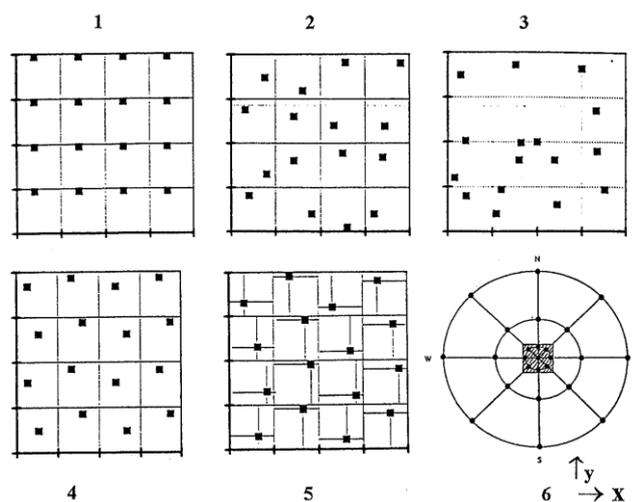


Abbildung 12: Anordnung von Probenahmepunkten [31, S. 218]

- 1: quadratisches Raster
- 2: unterteiltes Zufallsraster
- 3: einfaches Zufallsgitter
- 4: Fischgrätenmuster
- 5: unterteiltes Zufallsgitter
- 6: polares Raster

5.2.3 Bodenluftproben

Bodenluft ist die in den Bodenporen und Bodenklüften enthaltene Luft. Sie steht im Austausch mit der Atmosphäre. [36] Bodenluftproben sind alle gasförmigen Proben, die unterhalb von 1 m Geländeoberkante und oberhalb des Grundwasserspiegels entnommen werden. Hauptbestandteile solcher Proben sind Stickstoff und Sauerstoff aus der Atmosphäre. Daneben können noch andere Gase wie

- Wasserstoff, Schwefelwasserstoff
- LCKW's
- leichtflüchtige Phenole
- leichtflüchtige FCKW's

enthalten sein, die Hinweise über eine Kontamination des Untergrundes geben können. Hinsichtlich der Anwendbarkeit der Methode gilt, dass sie für alle flüchtigen Stoffe eingesetzt werden kann. Ein Schwachpunkt der Bodenluftanalytik ist die Abhängigkeit des Messergebnisses von der Bodenfeuchte. Aus diesem Grund stellt die Bodenluftanalytik kein absolutes Verfahren dar. Grundsätzlich gibt es zwei Verfahren zur Probenahme. Ersteres stellt die Direktentnahme dar, bei dem zweiten kommt es zu einer Anreicherung der Bodenluftinhaltsstoffe. [37, S. 1-4]

5.2.3.1 Direktmethode

Bei der Direktmethode wird eine kleine Menge Bodenluft aus einer bestimmten Tiefe entnommen und in geeignete Behälter überführt. Anschließend wird die Probe in das Labor geschickt. Dort wird sie unverändert direkt analysiert. Die Behälter für die Proben müssen aus einem Material bestehen, das gegenüber den zu untersuchenden Substanzen inert ist. Als vorteilhaft haben sich in der Vergangenheit Behälter aus Teflon bzw. Tedlar erwiesen. [31, S. 276], [37, S. 4]

Probenahmemethode nach Neumayr

Mit einem Schlaghammer oder Elektrohammer wird eine Rammstange bis ca. 10 cm über die zu beprobende Stelle eingetrieben. Danach wird die Rammstange mit einem Ziehgerät aus dem Boden entfernt. Anschließend wird die Entnahmesonde in das Loch eingebracht und die Spitze wird nochmals 10 cm in den Boden gedrückt. In der Spitze der Messsonde befindet sich eine Kunststoffspritze mit genügend langer Kanüle. Durch ziehen des Kolbens wird die Bodenluft angesaugt. Danach wird die Sonde aus dem Boden entfernt. Die Bodenluft wird aus der Spritze entnommen und in geeignete Glasampullen übergeführt, welche mittels eines Brenners zugeschmolzen werden. Anschließend ist die Probe bereit, um analysiert zu werden. [31, S. 281-282], [37, S: 7-9], [38] In Abbildung 13 ist der schematische Ablauf der Probenahme dargestellt.

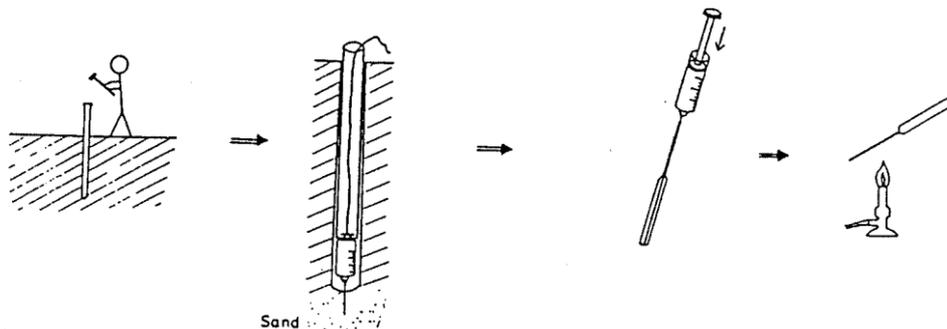


Abbildung 13: Probenahmeschema nach Neumayr [31, S. 282]

5.2.3.2 Anreicherungsmethode

Eine größere Menge an Gas wird über ein Adsorbiermaterial geleitet, welches bestimmte Bestandteile der zu untersuchenden Bodenluft anreichert. Geeignete Verfahren zur Anreicherung sind die Adsorption in Flüssigkeiten und Kondensaten sowie die Anreicherung an Feststoffen. Am weitesten verbreitet ist die Adsorption an Feststoffen. Bei der Probenahme wird ein Rohr, das das Adsorbiermaterial enthält an der Spitze einer Sonde in den Boden eingebracht. Danach wird die benötigte Menge an Bodenluft mittels einer Pumpe über das Rohr angesaugt bis die gewünschte Konzentration des zu untersuchenden Stoffes vorliegt. Für die Analyse müssen die Bestandteile zuvor vom Trägermaterial gelöst werden. [31, S. 276-279], [37, S. 5 u. S. 13], [38]

5.2.4 Probenahme von Sickerwasser

Grundsätzlich ist bei der Probenahme von Sickerwasser gleich vorzugehen wie bei der Probenahme von Grundwasser. Aufgrund der speziellen Zusammensetzung des Sickerwassers können im Vergleich zu Grundwasserproben zusätzliche Probleme bei der Probenahme auftreten. Diese Probleme können z.B.:

- Inhomogenität der Probe, Phasenbildung, Niederschläge
- Veränderungen infolge von Sauerstoff-Zutritt
- Temperatur des Sickerwassers
- Auftreten von Gas und flüchtigen Stoffen
- schwierige Stabilisierung
- Schadstoffbelastung des Probenehmers und
- Pumpwasserentsorgung sein. [39], [37, S. 17-18]

Voraussetzung für die Entnahme von Grundwasserproben sind entsprechend ausgebaute Grundwassermessstellen, die auf das Ziel der Untersuchung ausgerichtet sind. Die Aussagefähigkeit hinsichtlich der zu untersuchenden Parameter ist unter anderem von der Anzahl, Tiefe und Anordnung der jeweiligen Messstellen abhängig. Die Anordnung und Anzahl der Probenahmestellen richtet sich nach:

- Art der Zielsetzung
- den vorherrschenden geologischen Bedingungen
- der Grundwasserfließrichtung und
- der Größe des Untersuchungsgebiets. [31, S. 239]

Bei der Probenahme ist darauf zu achten, dass für die anschließende Analytik eine repräsentative Probe zur Verfügung steht. Daher ist sie von einem ausgebildeten und qualifizierten Probenehmer durchzuführen. Zum Einsatz kommen Fördergeräte wie etwa Unterwasserpumpen, Saugpumpen oder Schöpfgeräte. In der Praxis kommen hauptsächlich Tauchmotorpumpen zum Einsatz, da sie bis in große Tiefen einsetzbar sind und Entgasungen weitestgehend ausgeschlossen werden können. [40, S. 12] Vor der Entnahme der Probe muss solange die Probenahmestelle abgepumpt werden, bis das geförderte Wasser dem des umgebenden Grundwasserkörpers entspricht. Bei der Probenahme müssen jene Parameter vor Ort bestimmt werden, die sich bei dem Transport zur Analysestelle verändern können. [41]

5.2.5 Feststoffprobenahme

Randbedingungen bei der Probenahme

Die Art und Weise der Probengewinnung erfolgt in erster Linie nach dem durchgeführten Aufschlussverfahren. Die Art und Anzahl der zu entnehmenden Proben richtet sich nach den örtlichen Gegebenheiten. Generell sollte die Probe so entnommen werden, dass sie so wenig als möglich in ihrer chemischen, biologischen und physikalischen Beschaffenheit verändert wird. Um Einflüsse von außen zu vermeiden, müssen spezielle Werkzeuge, z.B. unlackierte Edelstahlgeräte, eingesetzt werden. Weiters sind die für die Probenahme benötigten Zusatzaggregate so aufzustellen, dass sie keinen Einfluss auf die Probe ausüben können. [31, S. 256-258]

Bei großen Probenmengen, wie es z.B. bei Schürfen der Fall ist, muss die Probe für weitere Untersuchungen geteilt werden. Das kann mittels Riffelteiler, Mischkreuz oder durch Vierteln erfolgen. Bei der Viertelmethode wird das entnommene Material auf z.B. eine Edelstahlplatte aufgebracht. Danach wird es mit einer Schaufel gut durchmischt und zu einem Kegel aufgetürmt. Anschließend wird mit einem so genannten Probenkreuz die Probe geviertelt, wobei jeweils zwei gegenüberliegende Viertel verworfen werden. Die verbleibenden Viertel werden wieder durchmischt und zu einem Kegel aufgeschüttet. Die Prozedur wird solange wiederholt bis die gewünschte Probenmenge vorliegt. [34, S. 28-29] In der Abbildung 14 ist der Vorgang der Teilung schematisch dargestellt.

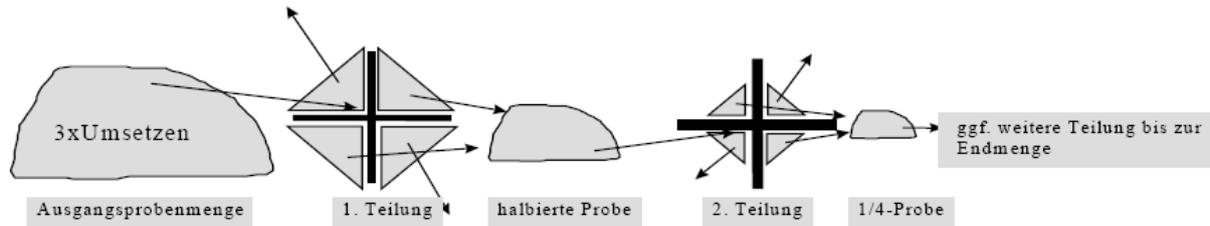


Abbildung 14: Schema der Probenteilung mittels Probenkreuz [42, S. 27]

5.2.5.1 Aufschlussverfahren

Für die Entnahme von Bodenproben aus Altlasten sind Bodenaufschlüsse unabdingbar. Die Art des Bodenaufschlusses richtet sich dabei nach den geologischen und hydrogeologischen Gegebenheiten sowie nach der Probenmenge und Probengüte. [41] Tabelle 3 gibt einen Überblick über gängige Aufschlussverfahren sowie deren Vor- und Nachteile.

Tabelle 3: Übersicht über verschiedene Aufschlussverfahren [42, S. 23]

Verfahren	Bohrdurchmesser [mm]	Vorteile	Nachteile	Fehlerquellen
Handbohrung	15 – 80	sehr schnell & kostengünstig	nicht immer repräsentativ, nur bis max. 2 m	Randkontamination, ungenaue Profilsprache
Kleinrammbohrung	35 – 80	gute Kerne, unter GW einsetzbar	Erwärmung in festen Böden	Verlust leichtflüchtiger Schadstoffe
Rotationskernbohrung	65 – 200	kostengünstig, große Probenmenge	Störung der Proben, Erwärmung in festen Böden	Vermischung von Probengut, Verlust leichtflüchtiger Schadstoffe
Schlauchkernbohrung	80 – 200	exakte Profile, kein Luft- und Wasserzutritt zum Probenmaterial	aufwändiges Verfahren, anfällig gegen Störkörper	Wechselwirkungen mit Schlauchmaterial
Schurf	beliebig	exakte Profile, Lagerung erkennbar	Arbeitsschutz, Verbau	Luftzutritt, Ausgasung leichtflüchtiger Stoffe

Handbohrungen

Bei einer Entnahme der Proben bis aus einer maximalen Tiefe von 1 m können Handbohrgeräte wie z.B. Rillenbohrer, Sondierbohrer oder Peilstangengeräte eingesetzt werden. Diese Geräte werden von Hand oder mit einem Hammer eingeschlagen. Sie sind aufgrund ihrer einfachen Handhabung schnell einsetzbar. Aufgrund der eingeschränkten Güte der Aufschlüsse ist ihre Aussagekraft nur begrenzt repräsentativ. [42, S. 27]

Kleinrammbohrungen

Kleinrammbohrungen werden oft auch als Rammkernsondierungen bezeichnet. Sie sind preisgünstig einsetzbar und eignen sich für unverfestigten bis standfesten Boden bis zu einer maximalen Korngröße von 20 mm. Je nach Standortgegebenheiten sind Tiefen bis zu 10 m erreichbar. Bei der Rammkernsondierung wird die Rammsonde mittels eines Elektrohammers in den Untergrund eingebracht und anschließend wieder gezogen. Da die Rammsonde nur 1 m lang ist wird sie bei größeren Tiefen mit 1 m langen Vollrohren verlängert. Es wird empfohlen einen Bohrdurchmesser von mindestens 80 mm einzusetzen, da es sonst zu Störeinflüssen an den Bohrkernrändern kommen kann. Die Bodenprobe wird durch Ausstechen eines Segments aus der Rammkernsonde gewonnen (siehe Abbildung 15). [41], [42, S. 28]

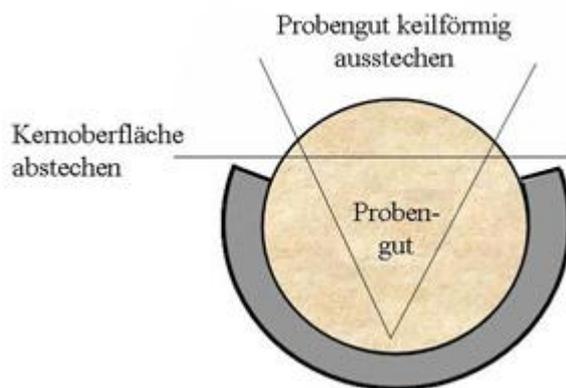


Abbildung 15: Probenahme aus einer Rammkernsonde [41]

Rotationskernbohrung

Prinzipiell kommen bei der Altlastenuntersuchung nur Rotationskernbohrungen zum Einsatz, bei denen keine Spülung erfolgt. Auf eine Spülung wird verzichtet wegen der störenden Einflüsse auf die Probe. Das Verfahren eignet sich besonders für bindige und sandige Böden sowie für bindiges Lockergestein. Es werden Bohrdurchmesser von 65 bis 200 mm eingesetzt und Tiefen bis zu 30 m erreicht. Aufgrund der Rotationsbewegung des Bohrers kommt es zu Vermischungen des Probeguts im Bereich der Kontaktzone zwischen Bohrkern und Entnahmerohr. Bei der Probenahme ist darauf zu achten, dass die Probe aus dem unbeeinflussten Bereich in der Kernmitte entnommen wird (siehe Abbildung 16). [42, S. 29]

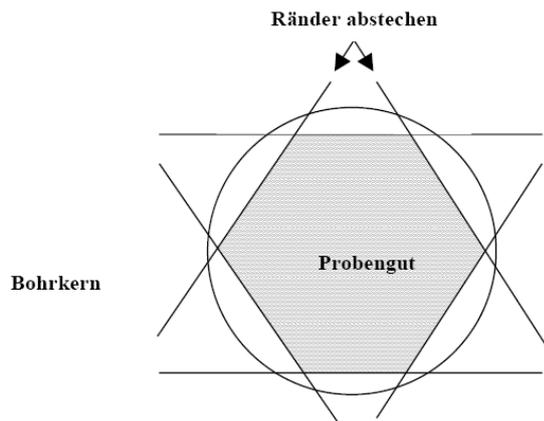


Abbildung 16: Probeentnahme bei Rotationskernbohrung [42, S. 30]

Schlauchkernbohrung

Schlauchkernbohrungen sind ein spezielles Bohrverfahren das nur bei besonderer Fragestellung zum Einsatz kommt. Beim Bohrvorgang wird der Bohrkern mit einem Kunststoffschlauch oder Kunststoffhülse umhüllt. Daraus resultiert, dass die entnommenen Proben fast ungestört vorliegen. Diese Art der Probenahme eignet sich besonders bei der Entnahme von fließenden Böden sowie bei der Untersuchung auf leichtflüchtige, organische Stoffe. Nachteile sind ein hoher finanzieller Aufwand sowie eine mögliche Beschädigung des Kunststoffschlauches bei grobem Untergrund. [42, S. 30]

Schürfe

Schürfe können von Hand oder aber mit Baumaschinen, wie z.B. Baggern, durchgeführt werden. Sie liefern einen guten Überblick über den Untergrundaufbau über größere Bereiche hinweg. Je nach Größe der Bagger können Tiefen bis zu 5 m erreicht werden. Vor der Probenahme bei begehbaren Schürfen müssen ab einer Tiefe von 1,25 m die Wände abgestützt werden. Des Weiteren müssen Gasmessungen durchgeführt werden um die Probennehmer nicht zu gefährden. Vorteile sind eine beliebig große Probenmenge und eine Einsetzbarkeit in fast allen Bodenschichten. Bei nicht begehbaren Schürfen erfolgt die Probenahme direkt aus der Baggerschaufel. Hierbei ist eine genaue Zuordnung zu den Bodenhorizonten nur eingeschränkt möglich. [42, S. 29-30]

Probenahmemethode für den Feldversuch

Die Probenahme vor Ort wurde mittels Rammkernsondierungen verwirklicht. Diese Methode wurde gewählt aufgrund ihrer einfachen Anwendbarkeit. Als Vorteil ist zu nennen, dass diese Methode nur einen geringen Einfluss auf das vorliegende Bodengefüge ausübt. Durch die Verlängerung der Rammkernsonde mittels Rohren können auch Proben aus tieferen Bodenschichten entnommen werden und horizontweise analysiert werden. Nachteile treten bei nicht gleichmäßiger Verteilung von Schadstoffen auf. Durch den punktuellen Einsatz der Sonde kann es zur Verzerrung der tatsächlich vorliegenden Kontamination kommen.

6 Vorbereitungen zum Feldversuch

In diesem Kapitel wird der praktische Teil der vorliegenden Diplomarbeit behandelt. Im ersten Teil wird auf die Versuche sowie auf den Aufbau der bor – dotierten Diamantelektrodenzellen näher eingegangen. Dabei werden die Versuche, die mit unterschiedlichen Konfigurationen betrieben wurden, dargestellt und erklärt. Im zweiten Teil werden die Vorbereitungsschritte für den Aufbau und Betrieb der Feldanlage näher vorgestellt. Anschließend wird der Aufbau der Anlage sowie die benötigten Teile zur Durchführung des Versuches ausführlich beschrieben. Weiters wird anschaulich die Verknüpfung der einzelnen Bauelemente zu einer funktionierenden technischen Einheit dargestellt und erläutert. Es wird auch kurz auf den logistischen Teil Bezug genommen, der nötig war, um den Aufbau der Feldanlage in kurzer Zeit zu bewältigen.

6.1 Aufbau der bor – dotierten Diamantelektrodenzelle

Aus Abbildung 26 ist das gesamte Anlagenschema ersichtlich. Das Herzstück der Anlage stellen die bor – dotierten Diamantelektrodenzellen zur Peroxodisulfatproduktion dar.

Nachdem mehrere verschiedene Prototypen getestet wurden, stellte eine bipolare bor – dotierte Diamantelektrodenzelle, welche von der Firma pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH bereitgestellt wurde, den aktuellsten und effizientesten Prototypen dar. Abbildung 17 zeigt eine schematische Darstellung von der Zelle.

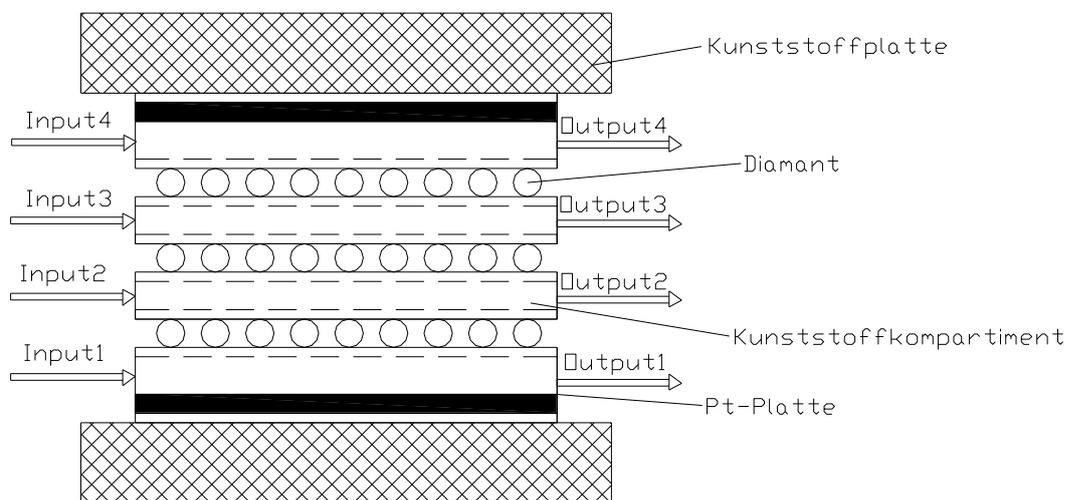


Abbildung 17: Schematische Darstellung der bor – dotierten Diamantelektrodenzelle

Die neue Generation der Zelle verfügt im Gegensatz zu seinem Vorgänger über je einen Input und einen Output pro Teilkompartiment. Insgesamt verfügt die Zelle über vier Teilkompartimente. Zur Fixierung des inneren Aufbaus der Zelle werden zwei Kunststoffplatten mit den Dimensionen 220 x 105 x 10,5 mm verwendet. Diese Platten werden durch 12 M 8 Langlochschauben miteinander verbunden. Auf den Platten befindet sich eine ca. 1 mm starke Kunststoffschicht, welche als Isolierung für die Platinelektroden dient. Die zwei Platinelektroden werden elektrisch kontaktiert, wodurch die drei

Kunststofffolien, die mit den bor – dotierten Diamanten beschichtet sind, die jeweils entgegengesetzte Ladung annehmen. Die bor – dotierten Folien sind von je einer ca. 1 mm starken Kunststoffolie an der Ober-, bzw. Unterseite begrenzt. Im Innenraum des eingebauten Kunststoffblockes fließt der Elektrolyt und kann mit der bor – dotierten Folie Wechselwirken. Daraus ergibt sich eine für den Elektrolyten zugängliche Fläche von 60 cm^2 pro Teilkompartiment. Insgesamt steht eine Fläche von 180 cm^2 pro Zelle zur Verfügung, wobei 90 cm^2 aktiv zur PS-Erzeugung beisteuern.

6.2 Optimierung der Produktion von Peroxodisulfat für den Feldversuch

Da schon bald feststand, dass der Feldversuch mit Zellen, wie in Abbildung 17 schematisch dargestellt, betrieben werden würde, galt es die optimalen Betriebsparameter zu ermitteln, um ein Maximum an Peroxodisulfat generieren zu können. Daraufhin wurden im Labor des IAE zahlreiche Versuche mit unterschiedlichsten Konfigurationen, welche anschließend genauer erläutert werden, durchgeführt.

6.2.1 Rahmenbedingungen

Hier werden kurz die Parameter aufgelistet, die bei der Durchführung der verschiedenen Versuche konstant gehalten wurden. Alle Versuche wurden mit einer einmolaren Natriumsulfatlösung durchgeführt. Die meisten Versuche wurden bei einer Stromdichte von 45 mA/cm^2 galvanostatisch betrieben. Zusätzlich wurden immer folgende aufgelistete Parameter gemessen.

Leitfähigkeit, Temperatur und pH-Wert

Diese Werte wurden mittels eines Multimeters der Fa. WTW alle 10 min über die entsprechenden Messsonden automatisch aufgezeichnet. In den Phasen, in denen das Multimeter nicht zur Verfügung stand, wurden die Werte mittels pH-Wert Papier, Thermometer und Leitfähigkeitmessgerät ermittelt.

Menge an produzierten Oxidationsmittel

Bei jedem durchgeführten Versuch wurde dieser Wert ermittelt. Je nach Konfiguration des Versuchs wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten Proben gezogen. Dabei wurden jeweils zwei 20 ml Proben mit einer Pipette gezogen. Zur Bestimmung des Oxidationsmittelgehalts durch iodometrische Titration mussten die Proben vorbereitet werden. Die 20 ml Proben wurden in Laborgläser übergeführt und mit 20 ml 0,1 molarer KI sowie mit 20 ml 10 % -iger H_2SO_4 versetzt. Die Reaktionszeit betrug mindestens 12 h, wobei die Proben luftdicht und dunkel gelagert wurden.

Stromstärke und Spannung

Diese Werte wurden ebenfalls alle 10 min vom Netzgerät abgelesen und notiert. Hierfür existierte keine online Werteerfassung.

6.2.2 Durchgeführte Versuche

Serielle und parallele Betriebsweise

Beide Betriebsmöglichkeiten wurden getestet. Begonnen wurden die Versuche mit serieller Anordnung. Dabei gab es lediglich einen Input und einen Output. Der Elektrolyt wurde über 4 mm starke Silikonschläuche angesaugt und ging in weiterer Folge durch alle Teilkompartimente der Zelle hindurch. Er trat also bei Input 1 in die Zelle ein und verließ diese durch Output 4.

In weiterer Folge wurde auch die parallele Anordnung getestet. Hierbei wurde jedes Teilkompartiment separat mit dem Elektrolyten versorgt, der Elektrolyt trat bei Input 1 in das Teilkompartiment ein und verließ dieses bei Output 1 wieder. Der gleiche Vorgang wiederholte sich bei den beiden anderen Teilkompartimenten (siehe Abbildung 17). Die parallele Betriebsweise stellte einen höheren apparativen Aufwand dar.

Stromdichte

Es wurden ebenfalls Versuche mit unterschiedlichen Stromdichten durchgeführt, um den Einfluss auf den Oxidationsmittelgehalt zu testen. Die Versuche dauerten jeweils eine Stunde.

Kontaktzeiten

Weiters wurde der Einfluss der Kontaktzeit zwischen Elektrolyt und bor-dotierter Diamantoberfläche untersucht. Dabei wurde die Förderrate der Watson Marlow Schlauchpumpe reguliert, wodurch sich unterschiedliche Durchflussraten und damit auch unterschiedliche Kontaktzeiten ergaben.

Kühlung

Ebenso wurde der Einfluss der Temperatur des Elektrolyten auf die produzierte Menge an Oxidationsmitteln untersucht. Es wurden zwei Versuche durchgeführt. Bei einem erfolgte die Kühlung durch einen Kühlschlauch. Dabei wurde ein 5 m langer Schlauch, welcher in den Elektrolytkreislauf eingebaut wurde, schleifenförmig zusammengelegt und in einen Behälter mit Wasser gekühlt. Der Behälter wurde dabei laufend mit frischem Wasser versorgt. Bei dem zweiten Versuch erfolgte die Kühlung durch ein Thermostat. Dabei wurde der Behälter mit dem Elektrolyten in das Thermostat gestellt, welches auf eine bestimmte Temperatur eingestellt wurde.

pH-Wert

Da der pH-Wert der Peroxodisulfat – Natriumsulfatlösung während des Versuches von einem anfänglich neutralen Wert im Laufe des Versuchs einen immer basischeren Wert annahm, wurde dessen Auswirkung untersucht. Es wurden zwei Versuche zur pH-Wert Pufferung durchgeführt. Bei beiden Versuchen wurde die Menge an Säure zur Pufferung manuell über einen Behälter mit Regelventil gesteuert. Die Säure wurde direkt in den Elektrolyttank eingetroppt. Einmal wurde mit einer 0,01 molaren Schwefelsäure gepuffert, das andere mal mit einer 2 molaren.

Unterschiedliche Elektrolytvolumina

Da das Volumen des Elektrolyten ebenfalls eine wichtige Rolle hinsichtlich der produzierten Menge an Peroxodisulfat spielt, wurden verschiedene Versuche durchgeführt. Alle Versuche dauerten 1 Stunde. Es wurden Versuche mit 1, 2, 3, 4, 5, und 10 l durchgeführt.

6.3 Vorbereitung für die Feldanlage im Labor

Im Labor des Institutes für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik wurden, soweit wie dies möglich war, die für den Betrieb benötigten Anlagenteile und Materialien eigenhändig vorgefertigt, um später beim Aufbau vor Ort Zeit zu sparen. Die gelieferten Anlagenteile wurden vorab im Institutseigenem Labor auf ihre Funktionsfähigkeit getestet. Es erfolgten mehrere Tests der diversen Anlagenteile, die nachfolgend kurz erläutert werden.

6.3.1 Umkehrosmoseanlage

Zur Vorreinigung des Elektrolysewassers kam eine Umkehrosmoseanlage der Fa. DENNERLE Osmose Professional 190 zum Einsatz. In Abbildung 18 ist die Umkehrosmoseanlage abgebildet. Die Anlage ist geeignet um Härtebildner, Salze, Schadstoffe sowie Bakterien und Viren aus dem Leitungswasser zu entfernen. Als Membran wird eine Polyamid/Polysulfon – Trockenmembran mit langer Lebensdauer verwendet. Ein der Membran vorgeschalteter Feinfilter und Aktivkohlefilter schützen die Membran vor mechanischen Schäden sowie vor eventuell im Leitungswasser vorhandenem Chlor. Die Anlage verfügt über eine theoretische Leistung von 190 l/d bei 25 °C und 4 bar Druck und weist eine Rückhalterate von mindestens 95 % auf. Bei den im Labor durchgeführten Tests wurde lediglich eine Leistung von ca. 40 Liter innerhalb 8 Stunden erreicht aufgrund des geringen Druckes in der Wasserleitung. Die Montage ist einfach. Der im Lieferumfang enthaltene $\frac{3}{4}$ " Anschluss passt exakt auf die gängigen Wasserhähne und ist somit schnell, einfach und überall anschließbar.



Abbildung 18: Umkehrosmoseanlage

6.3.2 Kathodenkompartiment

Das Kathodenkompartiment wurde im Labor montagefertig vorbereitet. Abbildung 19 zeigt das fertige Kathodenkompartiment, welches aus mehreren Einzelteilen besteht. Vorab wurden Tests mit verschiedenen Vliesarten durchgeführt, um zu testen, welches den Anforderungen gerecht wurde. Es wurden mehrere Versuche mit verschiedenen Vliesen durchgeführt, die alle unterschiedlich starke Saugwirkungen aufwiesen. Das Vlies hat die Aufgabe die Flüssigkeit im Rohr zurückzuhalten und die Verweilzeit derselben zu erhöhen, um ein Übertreten der Ionen in den kontaminierten Bereich zu ermöglichen zudem sollte es chemisch resistent, inert und eine gewisse mechanische Festigkeit aufweisen. Letztendlich wurde ein Vlies der Fa. Moltoplast bestehend aus 100 % PET mit einem Gewicht von 90 g/m² verwendet. Als Kathode wurde ein 1,5 m langer und 20 mm im Durchmesser starker Stab aus Baustahl mit der Bezeichnung SR235JR eingesetzt. Als Abgrenzung nach außen wurde ein 1,3 m langes und 100 mm im Durchmesser starkes PVC Rohr, dessen gesamte Oberfläche zu 0,1 % perforiert wurde, verwendet. Davon befanden sich im oberen Drittel des Rohres 50 %, im mittleren Drittel 35 % und im unteren Drittel 15 % der Löcher. Um eine Kreislaufführung der Flüssigkeit zu ermöglichen, ist ein ½ " Drainageschlauch, der in einen abgedichteten Kunststoffrezipienten spiralförmig gelegt wurde, eingesetzt worden.

Beim Zusammenfügen der einzelnen Teile wurde zunächst soviel Vlies um die Stahlkathode gewickelt, dass die Kathode fest im PVC Rohr saß. Ungefähr 15 cm ragten über das Kompartiment hinaus, wo später die elektrischen Verbindungen angebracht werden sollten. Gleichzeitig wurde ein PVC Schlauch mit eingewickelt, welcher der Infiltration der Flüssigkeit diente. Anschließend wurde zum Schutz gegen Verschmutzung der Oberfläche ebenfalls eine Schicht Vlies außen am PVC Rohr angebracht und mit Kabelbindern fixiert. Zuletzt wurde das Drainagesystem unten angebracht und ebenfalls mit Kabelbindern verbunden. Der Drainageschlauch reicht bis ans obere Ende der Kathode wo er an eine Pumpe angeschlossen werden kann und eine Kreislaufführung der Flüssigkeit ermöglicht.

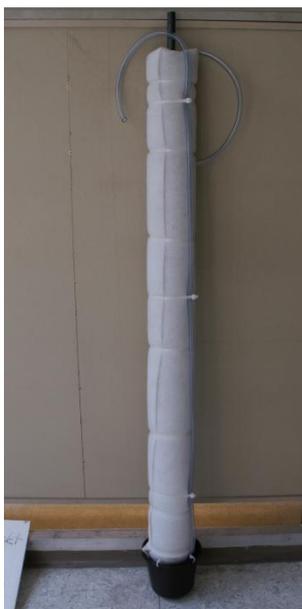


Abbildung 19: Montagefertiges Kathodenkompartiment

6.3.3 Schutzbox für Membranpumpen

Als Arbeitsplattform zur einfacheren Handhabung der zwei Membranpumpen wurde eine transportable Box aus Holzpressplatten angefertigt wie aus Abbildung 20 zu entnehmen ist. Die zugeschnittenen Holzteile wurden durch mehrere Winkeleisen miteinander verbunden. Die Box wurde mit einem Deckel versehen, welcher mittels Scharniere verschließbar ist. Des Weiteren ist ein Vorhängeschloss gegen Diebstahl angebracht worden. In die Rückseite wurden mehrere kleine Löcher gebohrt, die zur Kühlung der Pumpen dienen. Für die Input- und Outputseite der Pumpen wurde je ein Loch in die Bodenplatte geschnitten. Um die $\frac{3}{4}$ " Schläuche ordnungsgemäß anschließen zu können, und somit ein abknicken der Schläuche zu vermeiden, wurde die Box auf ca. 15 cm lange Beine montiert.

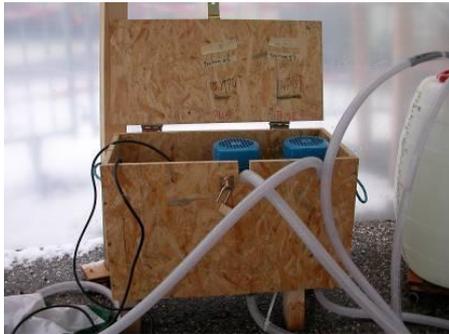


Abbildung 20: Box für Membranpumpen

6.3.4 Auslitern der Pumpen

Um für eine beliebige Drehzahl der Pumpen den Durchfluss exakt zu kennen, ist es nötig, die Pumpen auszulitern. Vorab musste für die zwei Einfachmembranpumpen jedoch noch der elektrische Anschluss gelegt werden. Es wurden zwei 3-phasige Kabel mit Stecker verwendet. Die einzelnen Phasen, Erdung, Neutralleiter, Phasenleiter wurden entsprechend den vorgesehenen Klemmen am Klemmbrett fixiert. Anschließend konnte mit dem Auslitern begonnen werden.

Dabei wird für eine bestimmte Drehzahl die Zeit gemessen die nötig ist, um ein bestimmtes Volumen zu füllen. Das Ergebnis wird dann als Volumenstrom angegeben. Dieser Vorgang wird anschließend für mehrere verschiedene Drehzahlen wiederholt. Danach wird die Drehzahl gegen den Volumenstrom in ein Diagramm eingetragen und gefitet. Somit kann für jede mögliche Drehzahl eine Durchflussrate abgelesen werden. Dieses Verfahren kam für die im Feldversuch verwendeten Schlauchpumpen von Watson Marlow und die Einfachmembranpumpen von Hennlich zum Einsatz.

6.3.5 Kalibrierung der Messgeräte

Vorab wurden sämtliche für die Durchführung des Feldversuches benötigten Messgeräte auf ihre Funktionsfähigkeit überprüft. So wurden alle Messgeräte mit den entsprechenden Batterien bestückt. Anschließend wurden die pH-Meter und das Boden pH-Meter mit den mitgelieferten Kalibrierungsflüssigkeiten kalibriert.

6.3.6 Allgemeine Vorbereitungen

Die für den späteren Betrieb benötigten Tische und Gestelle aus Holz wurden ebenfalls im Labor mit einer Handkreissäge und einer Stichsäge entsprechend zugeschnitten und mit Nummern versehen um einer Verwechslung beim Zusammenbau vorzubeugen. Die Länge der Tischbeine betrug 1 m um ein angenehmes arbeiten im Stehen zu ermöglichen. Die Mengen an Chemikalien die vor Ort zur Durchführung der Messungen und deren Auswertung benötigt wurden, wurden kalkuliert und anschließend sicher in Kartons gepackt. Kleinteile, die für den Aufbau benötigt wurden, wurden in den Baumärkten der näheren Umgebung Leobens gekauft und ebenfalls für den Transport entsprechend verpackt. Beim Zusammenpacken der verschiedenen Teile in die jeweiligen Transportkartons wurde versucht, sie so zu packen um sie vor Ort schnell und in der für den Aufbau benötigten Reihenfolge parat zu haben. Um Verwechslungen und unnötigem Suchen vorzubeugen, wurde der Inhalt der Kartons mit wasserfestem Stift auf die Oberseite geschrieben.

6.4 Vorbereitungen im Feld

Um den Feldversuch an Ort und Stelle durchführen zu können, waren mehrere Vorbereitungsschritte nötig, die folgend kurz erläutert werden. Um die gesamte Anlage sicher vor Wetter und Diebstahl schützen zu können, wurde vorab ein 3,5 x 2 m großer Baucontainer sowie ca. 25 lfm Absperrgitter angeliefert wie der Abbildung 21 zu entnehmen ist. Der Container bot ausreichend Platz für den apparativen Teil der Anlage, des Weiteren diente er als Arbeits-, sowie Aufenthaltsplatz für die Projektmitarbeiter. Die Stromversorgung wurde durch einen extra für das Projekt wieder reaktivierten Stromanschluss eines aufgelassenen Wirtschaftsgebäudes, welches sich in unmittelbarer Nähe des Baucontainers befand, sichergestellt. Dabei stellte sich rasch heraus, dass dieser über keine Erdung verfügte. Um dieses Problem in den Griff zu bekommen, wurde eine nachträgliche Erdung installiert, welche an den Blitzableiter der angrenzenden Pizzeria (siehe Abbildung 21) angeschlossen wurde. Der benötigte Strom wurde dann mittels Kabeltrommeln weiterverteilt.



Abbildung 21: Baucontainer mit Anlagenteilen, Absperrgitter, Transporter und angrenzender Pizzeria

6.4.1 Installation der Elektroden

Anfang Oktober 2007 wurden die sechs Anoden und das Kathodenkompartiment in den zu behandelnden Untergrund eingebracht. Wie sich aus selbst durchgeführten Schürfen und einem behördlichen Gutachten zeigte, bestand der Boden hauptsächlich aus schluffigem Kies. Mitunter wurden auch größere Steine sowie Porzellan und Blechabfall vorgefunden. Das Einbringen der Anoden wurde von der Fa. Geotechnik Tauchmann GmbH mit Sitz in Wels durchgeführt. Als vorbereitende Maßnahme wurde ein Kreis mit einem Radius von 75 cm mittels Markierungsspray gezogen und anschließend ein regelmäßiges Sechseck eingeschrieben. Die Ecken des Sechsecks stellten dabei die Position der Anoden dar. Das bedeutet, dass vom Mittelpunkt aus gesehen die Anoden in einem Abstand von jeweils 60° eingebracht wurden. In Abbildung 22 ist der Grundriss der installierten Feldelektroden mit den dazugehörigen Abmessungen zu erkennen.

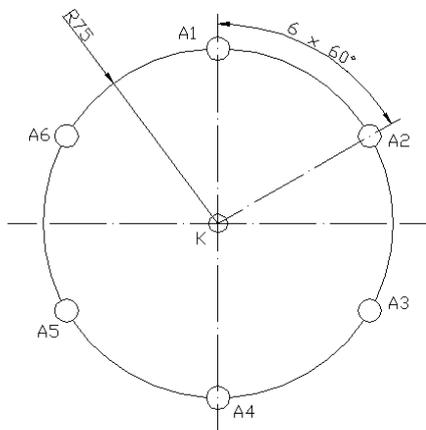


Abbildung 22: Grundriss der Feldelektroden, Maße in cm

Für das Einbringen der Anoden wurde ein Gerät wie es für Rammkernsondierungen Verwendung findet eingesetzt (siehe Abbildung 24 links). Um senkrecht in den Boden eindringen zu können, wurden die Sondierungen durch die etwa 10 cm starke Asphaltdecke getrieben. Der Asphalt diente dabei als Führung für die Sonde. Anschließend wurden die Stahlelektroden in den Boden eingebracht. Sie wurden mit Hilfe eines Presslufthammers der Marke Wacker bis in eine Tiefe von ca. 1,15 m getrieben. Das Einbringen der sechs Elektroden nahm eine Zeit von ca. 5 Stunden in Anspruch.

Die Bohrung für das Kathodenkompartiment wurde von der Fa. Erol Albayrak Brunnenbau GmbH mit Sitz in Wien, welche als Subunternehmer von der Fa. Geotechnik Tauchmann GmbH eingesetzt wurde, durchgeführt. Dabei wurde eine 18 cm im Durchmesser und ca. 1,5 m tiefe Bohrung in den Mittelpunkt des Kreises gesetzt, die mit einem vorübergehenden Stützrohr, gegen Materialeinbruch, versehen wurde (siehe Abbildung 24 rechts). Das Kathodenkompartiment wurde an Schnüren befestigt vorsichtig in eine Tiefe von 1,5 m eingebracht. Danach wurde das Stützrohr gezogen und der restliche freie Raum mit 56,7 kg Quarzsand, mit einer Körnung zwischen 0,06 mm - 2 mm verfüllt. Zur besseren

Veranschaulichung ist in Abbildung 23 der Aufriss des Kathodenkompartiments sowie der Feldanoden mit den entsprechenden Abmessungen dargestellt.

Aufgrund der Tatsache, dass sich ca. 3 m unter GOK der Grundwasserspiegel befindet und eine Verunreinigung desselben ausgeschlossen werden musste, wurde die Feldkathode tiefer eingebracht als es bei den Feldanoden der Fall war. Durch das Wissen, dass sich die elektroosmotischen Bewegungsvorgänge hin zur Kathode entwickeln, wurde durch das Gefälle von 34.4 % zwischen Anoden und Kathode ein Sammeltrichter hin zum Drainagesystem ausgebildet. Dadurch wurde der elektrokinetische Flüssigkeitstransport vom Drainagesystem erfasst und konnte aus dem System gepumpt werden.

Der gesamte Vorgang, Bohrung und Einsetzen des Kathodenkompartiments, nahm eine Zeit von ca. 4 Stunden in Anspruch.

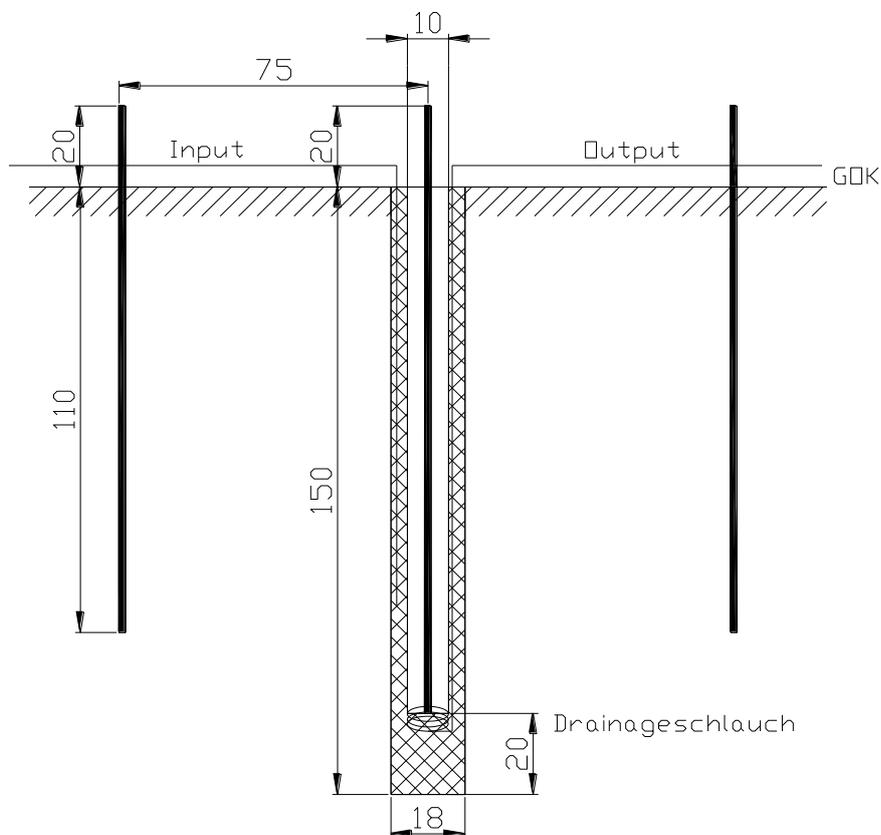


Abbildung 23: Aufrissdarstellung des Kathodenkompartiments und der Feldanoden (Maße in cm)



Abbildung 24: links: Gerät zur Einbringung der Anoden; rechts: Bohrgerät für Kathodenkompartiment

6.5 Aufbau der Feldanlage

Topographie

Bevor nun auf den genauen Aufbau der Feldanlage eingegangen wird, sollen kurz die Topographischen Gegebenheiten erläutert werden. Der Feldversuch wurde auf einer aufgelassenen Tankstelle der Fa. Stiglechner Mineralöl GmbH & Co KG mit Hauptsitz in Linz durchgeführt. Haiden, der Ort für die Durchführung des Feldversuches, ist ein kleiner Vorort von Bad Ischl im südlichen Oberösterreich. Es liegt mitten im Salzkammergut auf einer Seehöhe von 469 m über Meeresspiegel. In unmittelbarer Nähe des Versuchsplatzes (ca. 70 m) fließt die Ischl in östlicher Richtung. Auf der anderen Seite verläuft die B 158 Landesstrasse. Der Versuchsplatz befindet sich direkt vor einer Pizzeria auf einem asphaltierten Platz, welcher als Parkplatz für die Pizzeria und das angrenzende Cafe genutzt wird (siehe Abbildung 21). Die Stärke der Asphaltdecke beträgt im Mittel ca. 10 cm. Unterhalb dieser Schicht ist eine ca. 2 m mächtige künstliche Schüttung festgestellt worden. Diese Schicht besteht in erster Linie aus schluffigem Kies mit diversen Verunreinigungen wie Porzellanstücken oder Glasscherben. Zur besseren Vorstellung ist in Abbildung 25 die geschüttete Kiesschicht sowie die geöffnete Asphaltdecke zu sehen. Darunter befindet sich eine Schicht aus Schotter, die die Abgrenzung zum Grundwasser bildet. Dieser asphaltierte Platz ist wiederum von einem Wald umgeben. Der Grundwasserspiegel befindet sich im Mittel ca. 3 m unter GOK.



Abbildung 25: Geschütteter Kies und Asphaltdecke

Auf dem Gelände der aufgelassenen Tankstelle befinden sich drei Treibstofftanks. Zwei 16000 l benzinfassende sowie ein 8000 l dieselfassender Tank. Aufgrund von vorangegangenen Bodenuntersuchungen, die mittels Rammkernsondierungen durchgeführt wurden, ist in einer Tiefe von ungefähr einem Meter in der Nähe der Tanks eine Gesamtkonzentration an Kohlenwasserstoffen von 650 mg/kg TS festgestellt worden. Somit war dieser Bereich optimal für die Durchführung des Feldversuches geeignet. Um die Tanks nicht beim Aufbau des Versuches zu beschädigen, ist die eigentliche Versuchsstelle etwas abseits der Tanks gewählt worden.

6.5.1 Allgemein

Nachdem die Vorbereitungen für den Aufbau der Feldanlage im Labor des IAE in Leoben und im Feld abgeschlossen waren und alle notwendigen Teile geliefert wurden und sicher verpackt waren, wurde ein 3,5 Tonnen Krafffahrzeug mit Hebebühne für einen Tag gemietet (siehe Abbildung 21). Damit sind sämtliche für den Aufbau der Anlage benötigten Geräte und Anlagenteile mit einer Fahrt von Leoben zum Einsatzort nach Haiden bei Bad Ischl transportiert worden.

Im nachfolgenden Teil wird der Aufbau der Feldanlage detailliert beschrieben. Um eine bessere Vorstellung von der Anlage zu erhalten, ist in der Abbildung 26 ein prinzipielles Anlagenschema dargestellt. Die Anlage konnte aber aufgrund verschiedener Schwierigkeiten nicht wie in der dargestellten Konfiguration betrieben werden. So war es zum Beispiel aus sicherheitstechnischen Gründen nicht möglich, Peroxodisulfat vor Ort zu produzieren, da die notwendigen Luftabsaugungssysteme für die entstehenden Gase, unter anderem Ozon und Wasserstoff nicht vorhanden waren. Dies hatte zur Folge, dass nur der Kreislauf zwei (siehe Abbildung 26) in Betrieb genommen werden konnte. Im Kapitel Durchführung wird auf diese Probleme näher eingegangen.

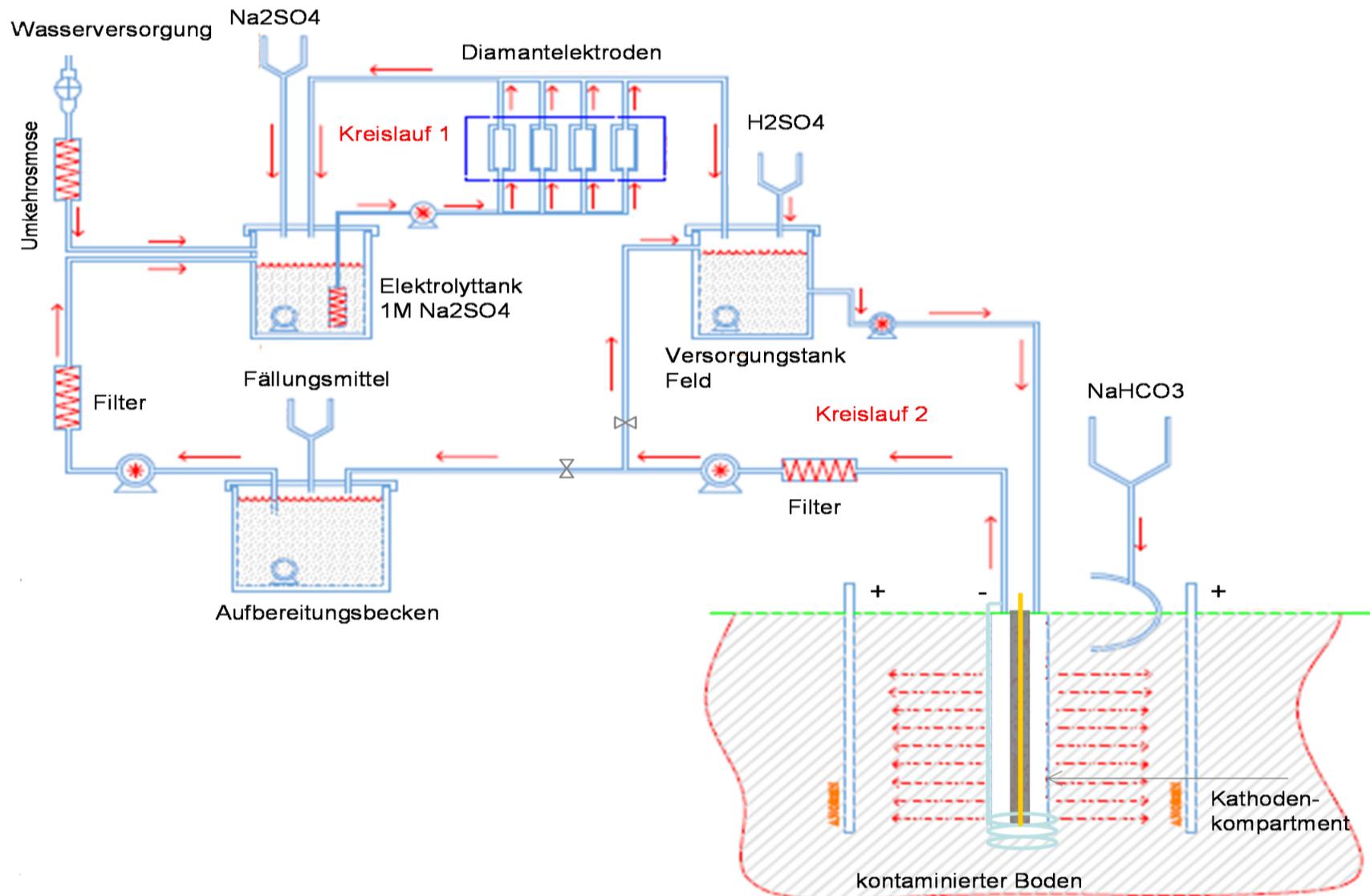


Abbildung 26: Prinzipielles Anlagenschema

6.5.2 Funktionsweise der Anlage

Wie aus Abbildung 26 deutlich zu erkennen ist, kann die Anlage prinzipiell in zwei Hauptkreisläufe unterteilt werden. Die Anlage ist so konzipiert, dass jeder Kreislauf für sich autark arbeiten kann. Das heißt, dass beim auftreten eines Problems der jeweils andere Kreislauf weiter in Betrieb bleiben kann. Kreislauf 1 stellt dabei in erster Linie den Peroxodisulfat Herstellungsweg sowie die Aufbereitung des verbrauchten Elektrolyten dar. Kreislauf 2 hingegen ist der eigentliche Bearbeitungskreislauf für den kontaminierten Boden. Um zwischen beiden Kreisläufen wechseln zu können kommen 3-Weg Kugelhähne an den entsprechenden Stellen zum Einsatz.

6.5.2.1 Kreislauf 1

Kreislauf 1 hat im eigentlichen Sinne nicht direkten Kontakt mit dem kontaminierten Bereich. Er dient zur Herstellung und Aufbereitung des für den Betrieb der Anlage benötigten Oxidationsmittels. Ein Hauptelement stellt dabei der Elektrolyttank dar. Dazu gehört eine Reinwasserzuleitung, welche durch eine Umkehrosmoseanlage mit Filter an einen gewöhnlichen $\frac{3}{4}$ “ Wasseranschluss angeschlossen wird. Weiters ist eine Aufgabevorrichtung für das Natriumsulfat und eine kleine Umwälzpumpe vorhanden. Eine weitere wichtige Einheit stellen die Zellen mit den Diamantelektroden dar. Durch sie wird das Oxidationsmittel generiert. Im Aufbereitungsbecken befindet sich ebenfalls eine Umwälzpumpe, sowie eine Aufgabevorrichtung für Fällungsmittel, sowie eine Zu- und Ableitung für den Elektrolyten.

Das Reinwasser wird in den Elektrolyttank geleitet. Im Tank selbst wird soviel Natriumsulfat über Dosierregler dazu gegeben damit eine einmolare Konzentration vorliegt. Für eine optimale Durchmischung wird die Umwälzpumpe eingesetzt. Über eine Schlauchpumpe wird der Elektrolyt durch die Zellen, welche die Diamantelektroden beinhalten, gepumpt wobei das Oxidationsmittel entsteht. Der Elektrolyt wird dabei so oft im Kreislauf geführt, bis die gewünschte Konzentration an Peroxodisulfat erreicht ist. Danach wird das Oxidationsmittel weiter in den Versorgungstank gepumpt.

Der bereits im Einsatz gewesene Elektrolyt wird nach einer bestimmten Zeit, wenn die Konzentration des Peroxodisulfats einen festgelegten Grenzwert unterschritten hat, nicht mehr im Kreislauf geführt sondern in das Aufbereitungsbecken gepumpt. Dort kommt es über eine Zugabevorrichtung zu einer Fällung von Kationen, die möglicherweise die Leistung der Diamantelektroden reduzieren könnten. Die ausgefällten Bestandteile können anschließend mit einfachen mechanischen Vorrichtungen abgeschöpft werden. Um eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten, befindet sich auch im Aufbereitungsbecken eine Umwälzpumpe. Von dort wird der aufbereitete und von Feststoffen befreite Elektrolyt durch eine weitere Pumpe und einen feinen Filter wieder zurück in den Elektrolyttank gepumpt, wo er mit Natriumsulfat abermals auf eine einmolare Konzentration angereichert wird. Der Kreislauf kann von Neuem beginnen.

6.5.2.2 Kreislauf 2

Kreislauf 2 stellt den eigentlichen Behandlungskreislauf dar. Dabei wird das Oxidationsmittel in den kontaminierten Boden eingebracht. Aufgrund der stattfindenden Reaktionen in den Zellen ist die mit Peroxodisulfat angereicherte Lösung stark basisch. Darum wird über eine Dosiereinrichtung Schwefelsäure in den Versorgungstank zugegeben bis sich ein neutraler pH-Wert einstellt. Für die Durchmischung wird abermals eine Umwälzpumpe eingesetzt. Von dort wird die Lösung über eine Membranpumpe in das Kathodenkompartiment geleitet.

Das Kathodenkompartiment besteht aus einer zentralen Kathode, welche mit einer stark saugfähigen Membran und einem perforierten Rohr umgeben ist. Am unteren Ende der Kathode befindet sich ein Drainagesystem, durch welches der Elektrolyt zurück an die Oberfläche weiter in den Versorgungstank gepumpt wird.

Die Membran dieser Einheit saugt sich mit der peroxodisulfathaltigen Lösung voll, wodurch die Ionen einem angelegten Spannungsgradienten von 1 V/cm zwischen der Kathode und den sechs konzentrisch angeordneten Anoden ausgesetzt werden. Die anionischen Oxidationsmittel migrieren aus dem Kompartiment durch den kontaminierten Boden bis zu den Anoden. Auf ihrem Weg zu den Anoden oxidieren sie die Schadstoffe, vor allem Treibstoffe und Phenol, und verringern somit die Bodenkontamination.

Zusätzlich gibt es eine Dosiervorrichtung für Natriumhydrogenkarbonat. Durch die angelegte Spannung und die stattfindenden Reaktionen kommt es zu einem leichten Versauern des Anodenumfeldes. Durch die Infiltration von Natriumhydrogenkarbonat kann ein konstanter Boden pH-Wert beibehalten werden.

6.5.3 Zusammenbau und Anschluss der Anlagenteile

Tische und Regale

Als die gesamten Teile am Standort ankamen, wurden sie zunächst auf dem asphaltierten Parkplatz der Übersichtlichkeit wegen großflächig aufgebracht. Danach wurden die Tische und Gestelle der Reihe nach mit Sparx-Holzschrauben verbunden. Um die Stabilität zu erhöhen, wurden zusätzlich Holzleisten diagonal an die Füße der Tischbeine genagelt. Die Regale wurden ebenfalls fachmännisch zusammengefügt. Tische und Regale wurden so im Baucontainer platziert, damit eine optimale Raumausnutzung gegeben war. Die für den Betrieb benötigten Teile wurden anschließend in den Regalen und Tischen sicher verstaut.

Umkehrosmoseanlage

Die zur Wassergewinnung notwendige Umkehrosmoseanlage wurde beim Gartenanschluss der Pizzeria angeschlossen. Um die Dichtheit der Anlage zu gewährleisten wurde der Wasseranschluss mit einem Teflonband umwickelt. Der Schlauch der Outputseite wurde in ein 100 l Fass gelegt, das auf einem Rollgestell zur einfacheren Beförderung, Platz fand. Das Konzentrat wurde in die danebenliegende Wiese geleitet.

Diamantelektroden

Im hinteren Bereich des Baucontainers war der Platz für die Peroxodisulfatproduktion vorgesehen. Netzgerät, Schlauchpumpen, Zellen, Waage, Heizplatte, Magnetrührer und Behälter für den Elektrolyten mussten auf einem Tisch Platz finden (siehe Abbildung 27). Das Natriumsulfat, welches für die Produktion des Oxidationsmittels verwendet wurde, wurde platz sparend unter dem Tisch verstaut. Über einen 6-fach Stromverteiler mit Stromunterbrecher wurde die Stromversorgung sichergestellt. Die Zellen wurden auf ein Gestell montiert, das sich hinter einer Plexiglasabdeckung befand. Das Gestell wurde aus Holzleisten mittels zweier Winkeleisen auf die Tischplatte geschraubt. Das Glas diente als Schutz gegen Berührung der unter Spannung stehenden Teile. Abschließend wurden In- und Outputseiten der Zellen noch mit 4 mm im Durchmesser starken Silikonschläuchen verbunden und die elektrischen Verbindungen angelegt. Für die Anschlüsse wurden handelsübliche Kabel mit Bananenstecker und Krokodilklemmen, wie sie in Labors Verwendung finden, eingesetzt. Nach den ersten durchgeführten Produktionseinheiten, die apparatetechnisch ohne Probleme funktionierten traten diverse Probleme auf. Aufgrund der Tatsache, dass der Baucontainer weder eine aktive Entlüftung noch Fenster aufwies und somit keine ausreichende Zirkulation der Luft erreicht werden konnte, konnten die bei der Produktion der Oxidationsmittel entstehenden Gase nicht abgeführt werden. Die sich bildenden Gase, hauptsächlich Sauerstoff, Wasserstoff und Ozon, führten zu einer starken Geruchsbelästigung sowie zu einem leichten Schwindel und Übelkeitsgefühl. Um eine Gefährdung der Projektmitarbeiter auszuschließen, wurde beschlossen die Produktion nicht mehr vor Ort im Baucontainer sondern im Labor des IAE in Leoben unter geeigneteren Bedingungen durchzuführen. Aus diesen Gründen ist der Teil der Peroxodisulfatproduktion der Vollständigkeit halber im Anlagenschema mit dargestellt.

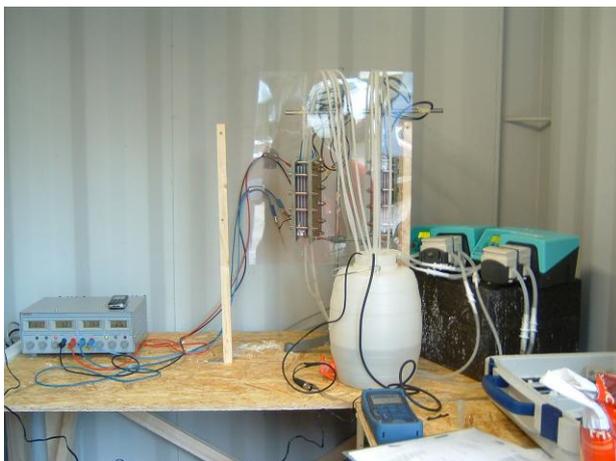


Abbildung 27: Anlagenteile für Peroxodisulfatproduktion

Elektrische Installation

Die Installation der elektrischen Anlagenteile erfolgte ebenfalls durch die Projektmitarbeiter selbst. In der Abbildung 28 ist ein Großteil der durchgeführten Installation zu sehen.

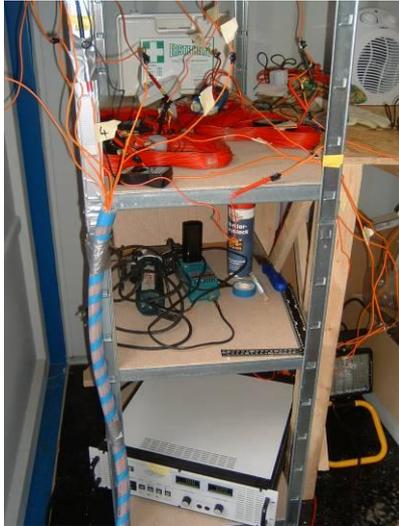


Abbildung 28: links: Netzgerät, Verkabelung und Datenlogger; rechts: Verkabelung der Elektroden

Wie aus Abbildung 28 rechts zu sehen ist, wurden alle Elektroden mit einem ca. 30 cm langem 1,5 mm² starken Draht aus Kupfer verbunden. Um den elektrischen Kontakt herzustellen, wurden die Drähte mehrmals um die Elektroden gewickelt und mit Schlauchklemmen fest verbunden. Da die elektrische Versorgung nicht ständig von Nöten war, wurden an den Enden der Drähte Kupplungsstücke angebracht. Somit war es möglich den elektrischen Kontakt schnell und einfach bei Bedarf herzustellen bzw. zu trennen. Als Schutz gegen Berührung der unter Spannung stehenden Teile sind abgeschnittene und nach oben hin abgedichtete PVC-Rohre wie Hüte über die Anoden gestülpt worden. Als Netzgerät zur Versorgung der Anlage mit Strom wurde das Power Supply EA-HV 9000-600-2000 verwendet (siehe Abbildung 28 links). Die Anoden wurden parallel geschaltet, somit lag an jeder Anode dieselbe Spannung an. Die für die Stromversorgung benötigten Kabel, zwischen Netzgerät und Elektroden, wurden zum Schutz in einen ¾ " Schlauch gelegt. Datenlogger wurden für die Elektroden installiert, somit war eine automatische Aufzeichnung der Stromwerte gewährleistet. Da der Widerstand der Logger zunächst zu gering war, wurden mehrere Meter Kabel schleifenförmig zwischen geschaltet, um den Widerstand zu erhöhen. Zusätzlich zu den Datenloggern wurde jeweils ein Multimeter zwischen die Elektroden geschaltet um die aktuellen Strom-, und Spannungswerte jederzeit ablesen zu können, was mit den Datenloggern nicht möglich war. In Abbildung 29 ist der elektrische Aufbau der Anlage nochmals schematisch dargestellt.

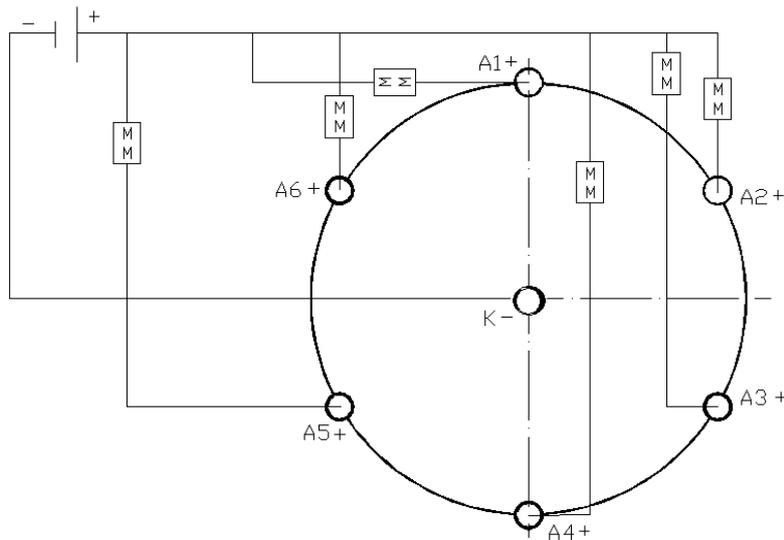


Abbildung 29: Schematische Darstellung der elektrischen Installation

Umhausung

Um den Arbeitsbereich vor Witterungseinflüssen zu schützen, wurde zunächst dieser Bereich mit einem gewöhnlichem Partyzelt, welches nur nach oben hin abgedeckt war, überdacht. Aufgrund der Tatsache, dass der Versuch erst im November startete und bereits mit Niederschlag in Form von Schnee zu rechnen war, stellte sich rasch heraus, dass dieses Partyzelt nicht genügend Schutz bot. Deshalb wurde eine massivere Umhausung aus Holz gebaut (siehe Abbildung 30). So wurden 10 Steher aus Holz gekauft. Diese wurden mittels Dübeln und Sparx-Schrauben fest mit dem Asphaltboden verbunden. Zwei Steher in der Mitte der Umhausung wurden nicht fest verankert um sie gegebenenfalls bei Bedarf verrücken zu können. Als Verbindung zwischen den Stehern wurden Holzlatten verwendet. Als Dach und als Wände wurde eine transparente Kunststoffolie eingesetzt. Diese wurde entsprechend zurechtgeschnitten und mit Nägeln befestigt. Durch die vollständige Umschließung wurde im Inneren eine um ca. 2 °C höhere Temperatur als die Umgebungstemperatur erreicht.

Als zusätzlichen Schutz gegen Wind und Wetter kamen 5 cm starke Styroporplatten, welche direkt über dem zu behandelnden Bereich gelegt wurden, zum Einsatz. Als Schutz gegen mögliches Eintreten von Wasser wurden die Styroporplatten mit einer Plane abgedeckt. Um eine möglichst vollständige Abdeckung zu gewährleisten, wurden die Platten zugeschnitten und an die Elektroden angepasst wie der Abbildung 30 rechts zu entnehmen ist.



Abbildung 30: links: Umhausung mit 1000 l Sammelbehälter; rechts: Isolierung des Arbeitsplatzes

Anschluss der Schläuche

$\frac{3}{4}$ “ Gewebesläuche wurden für den Transport des Elektrolyten in das Kathodenkompartiment und für die Kreislaufführung desselben verwendet. Eine Membranpumpe (siehe Abbildung 20) wurde zum Hineinpumpen des Elektrolyten verwendet, während die zweite Pumpe zum Abpumpen desselben aus dem Kathodenkompartiment diente. Als Tank für den Elektrolyten kam ein 100 l Kunststofffass, welches auf einem Rollgestell zur einfacheren Beförderung stand, zum Einsatz. Die Schläuche wurden so verlegt, dass eine Kreislaufführung möglich war. Nebenan stand ein 1000 l Auffangtank (siehe Abbildung 30), welcher als Sammelbehälter für den verbrauchten Elektrolyten diente. Um die verschiedenen Kreisläufe anzusteuern zu können, wurden 3-Weg Kugelhähne zwischen geschaltet. Sämtliche Schlauchverbindungen wurden mit Schlauchschellen an den entsprechenden Stellen fixiert.

Sicherheitstechnische Maßnahmen

Wie bereits erwähnt wurden zur Abgrenzung des Arbeitsbereiches Absperrgitter verwendet. Diese wurden zur besseren Erkennung mit Absperrband versehen. Des Weiteren wurden mehrere Warntafeln angebracht. Damit die Absperrung in der Nacht besser sichtbar war, wurde eine bei Dunkelheit sich selbst aktivierende Warnlampe montiert. Um den Container vor unbefugtem Zutritt, in Abwesenheit der Projektmitarbeiter zu schützen, wurde dieser mit zwei Vorhängeschlössern gesichert.

Der Stromanschluss des Baucontainers wurde als Schutz mit einer wetterfesten Umhausung aus Kunststoff versehen.

Im Baucontainer sind ein erste Hilfe Kasten, sowie mehrere Flaschen zur Augenspülung, im Falle eines chemischen Unfalls untergebracht worden. Zusätzlich war ein Handfeuerlöscher immer griffbereit.

7 Durchführung

Im nachfolgenden Abschnitt wird die Durchführung des Versuches genauer erläutert. Der Versuch selbst splittet sich dabei in eine aktive und in eine passive Behandlungsphase. Weiters werden die beim Versuch durchgeführten Messungen erklärt und deren Relevanz für die späteren Auswertungen erläutert.

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel erwähnt, konnte die Anlage nicht in der ursprünglich geplanten Konfiguration (siehe Abbildung 26) betrieben werden. Um einen besseren Überblick zu erhalten, ist in nachfolgender Abbildung 31 das konkrete Anlagenschema, mit dem die Anlage 4 Wochen lang aktiv betrieben wurde, dargestellt.

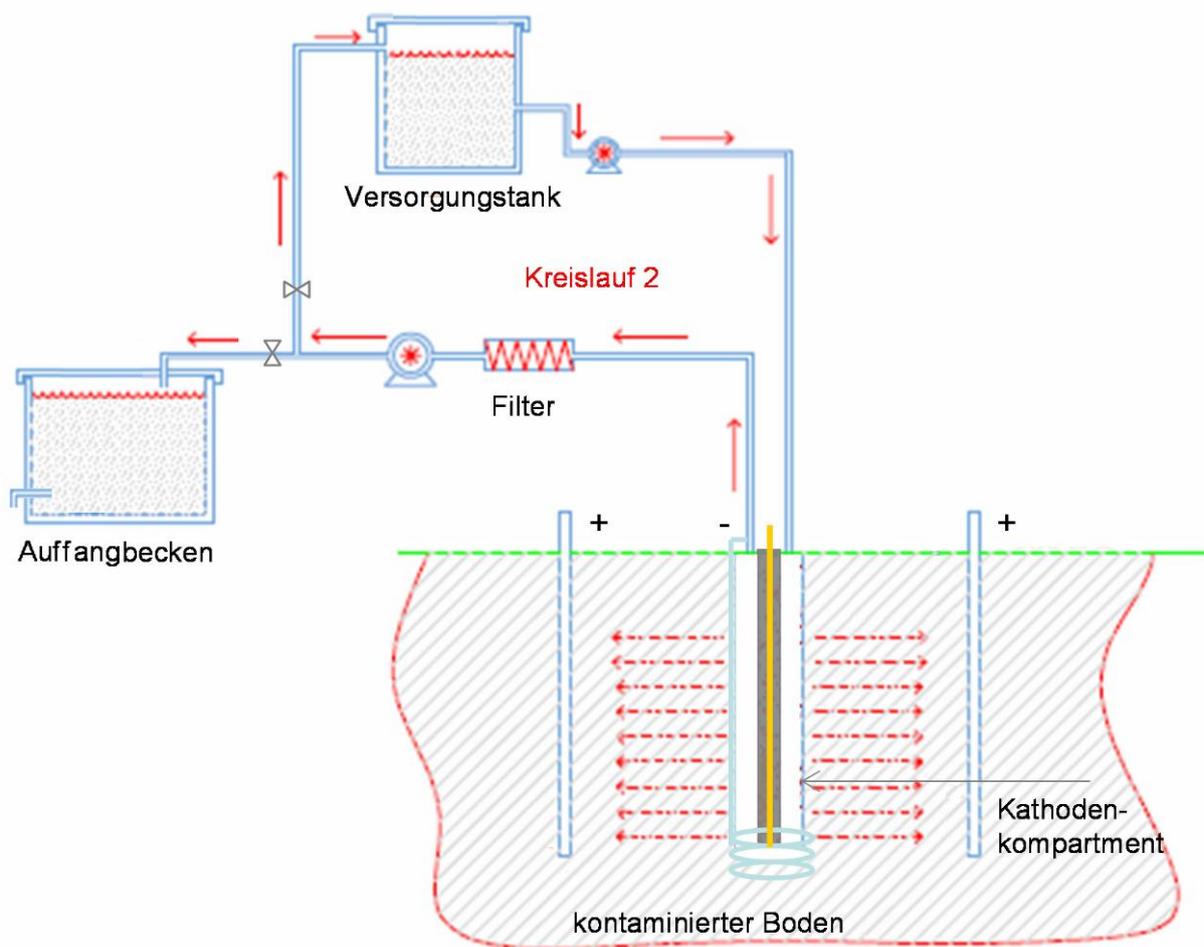


Abbildung 31: Tatsächlicher Aufbau der Feldanlage hinsichtlich Elektrolytführung

Da die gesamte Anlage in zwei Kreisläufe unterteilt werden kann, stellte es keinen großen Aufwand dar, sie derart umzubauen wie sie in Haiden tatsächlich betrieben wurde (siehe Abbildung 31). Wie bereits erwähnt, wurde die Produktion des Oxidationsmittels ins Labor nach Leoben verlagert, darum entfiel der Kreislauf 1. Aufgrund der Tatsache, dass der Umgang mit Chemikalien auf dem Feld immer ein gewisses Risiko birgt, wurde die Lösung mit dem Oxidationsmittel gleich im Labor neutralisiert. Damit entfiel auch die Dosiervorrichtung für die Schwefelsäure. Des Weiteren wurde auf die Zugabe von

Natriumhydrogenkarbonat verzichtet. Erstens konnten keine erheblichen Schwankungen im Boden pH-Wert festgestellt werden, zweitens war es durch die Asphaltsschicht ohne dies nicht möglich das Natriumhydrogenkarbonat in den kontaminierten Boden flächendeckend zu infiltrieren. Beim Auffangbecken entfiel die Vorrichtung für das Fällungsmittel und die Pumpe, da die Lösung nicht mehr regeneriert wurde. Sie wurde gesammelt und abschließend entsprechend entsorgt.

7.1 Aktive Phase

Vom 5. November 2007 bis zum 28. November 2007 fand die aktive Phase des Versuches statt. Dabei muss grundsätzlich zwischen der Arbeit vor Ort und jener im Labor des IAE in Leoben unterscheiden werden. Wie bereits im Kapitel zuvor erwähnt, war es aus Gesundheits-, und Sicherheitstechnischen Gründen nicht möglich das Oxidationsmittel vor Ort herzustellen.

In diesem Zeitraum wurde die Peroxodisulfat – Natriumsulfatlösung annähernd 90 h mittels Membranpumpen im Kreislauf geführt. Die angelegte Spannung von 75 V wurde für ca. 270 h aufrechterhalten und es wurden insgesamt 1101 l an Flüssigkeit, 400 l Peroxodisulfat – Natriumsulfatlösung und 601 l an Leitungswasser in das System eingebracht. Pro Woche kamen jeweils 100 l der im Labor vorbereiteten Lösung zum Einsatz.

7.1.1 Herstellung des Oxidationsmittels

Wie sich aus einer Vielzahl an Versuchen herausstellte ist folgende Kombination die effizienteste. So wird die Produktion des Oxidationsmittels mit jeweils zwei Zellen, zwei Schlauchpumpen der Firma Watson Marlow, 6 l einmolarer Natriumsulfatlösung, in paralleler Anordnung über die Zeitspanne von 60 min durchgeführt. Die Stromdichte beträgt 45 mA/cm^2 und die Kontaktzeit der Diamantelektroden mit dem Elektrolyten 15 sec. Der Durchfluss beträgt dabei 330 ml/min pro Input. Zur Herstellung des Elektrolyten (1 M Na_2SO_4 Lösung) wird Wasser aus einem Waschbeckenanschluss entnommen und mittels einer Umkehrosioseanlage deionisiert. Anschließend wird die für die Herstellung der einmolaren Natriumsulfatlösung benötigte Menge an Na_2SO_4 (142 g/l) dazugegeben. Daraufhin wird die Lösung, die von den zwei Schlauchpumpen, mit jeweils zwei Pumpenköpfen, die jeweils eine Zelle versorgen, aus einem 10 l Fass gefördert. Das Fass besteht aus einem chemisch widerstandsfähigen Kunststoff. Jede Zelle besteht aus 4 Teilkompartimenten, die jeweils eine Input und eine Outputseite aufweisen. Nach 60 min wird der Versuch, bei dem 6 l Elektrolyt durch die Diamantelektroden oxidiert werden, abgebrochen und zwei Proben zu je 20 ml gezogen um den Gehalt an Oxidationsmittel durch iodometrische Titration bestimmen zu können. Weiters werden die elektrische Leistung, Leitfähigkeit, Temperatur, und der pH-Wert gemessen. Die letzten drei Parameter werden mittels einem Multimeter der Fa. WTW alle 5 min automatisch aufgezeichnet. Das Multimeter kann im Anschluss an den Versuch direkt an einen Computer angeschlossen und die gespeicherten Messwerte können über eine serielle Schnittstelle ausgelesen werden. Die elektrische Leistung ergibt sich durch

Multiplikation der Strom-, und Spannungswerte, die vom Netzgerät abgelesen werden können.

Da die Zellen leider keinen konstanten Leistungsfaktor aufweisen und dieser mit Anzahl der durchgeführten Versuche abnimmt, wird die vorliegende Konzentration an Peroxodisulfat mittels Ammoniumperoxodisulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) nachträglich auf 16 mmol/l erhöht, was dem in den vorangegangenen Versuchen erzielten Höchstwert entspricht und für eine ausreichende Einbringung des Oxidationsmittels im Feld nötig war. In Abbildung 32 ist die für den Versuch mit den Diamantelektroden wöchentlich selbst produzierte Menge an Peroxodisulfat in mmol/l dargestellt. Ein Balken stellt dabei die Produktion von 100 l mit dem dazugehörigen durchschnittlichen Gehalt an Peroxodisulfat dar.

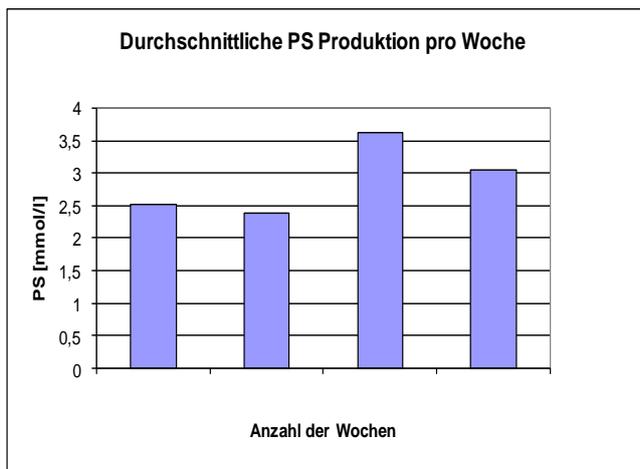


Abbildung 32: Selbst produzierte Menge an Peroxodisulfat

Auf diese Art wurden jede Woche 100 l Peroxodisulfatlösung produziert und mit Schwefelsäure auf einen neutralen pH-Wert gebracht. Die fertig vorbereitete Peroxodisulfatlösung wurde in fünf, jeweils 20 l fassende Behälter gefüllt und jeden Montag mit dem Auto von Leoben zum Einsatzort transportiert.

7.1.2 Betrieb im Feld

Am Nachmittag des 5. Novembers ging die Anlage erstmals in Betrieb. Zu Beginn wurde nur die Membranpumpe für die Infiltration in das Kathodenkompartiment eingeschaltet. Dies hatte den Sinn, das Kathodenkompartiment mit dem Oxidationsmittel aufzusättigen. Nach einer Weile wurde auch die zweite Membranpumpe aktiviert um eine Kreislaufführung des Elektrolyten mit dem Oxidationsmittel zu erreichen. Die Durchflussraten der Pumpen wurden händisch geregelt, dabei wurden sie so eingestellt, dass ein nahezu gleicher Input als auch Output vorlag, um den Verlust an Flüssigkeit so gering wie möglich zu halten. In den ersten beiden Betriebswochen wurde ein Volumenstrom von 66 l/h eingestellt. In der dritten Betriebswoche lag der Volumenstrom bei 46,2 l/h und in der letzten Woche bei 37,2 l/h. Gleichzeitig wurde eine Spannung von 75 Volt angelegt, was einem Spannungsgradienten von 1 V/cm entsprach. Im Gegensatz zur Kreislaufführung der Flüssigkeit, welche nur während der Anwesenheit der Projektmitarbeiter eingeschaltet war, blieb die elektrische

Versorgung durchgehend von Montagnachmittag bis Donnerstagnachmittag eingeschaltet. Nur während den verschiedenen Messungen wurde die Stromversorgung kurz unterbrochen. Am Ende der jeweiligen Behandlungstage wurden jeweils 20 l des Elektrolyten in das System gepumpt damit die darin enthaltenen Ionen dem elektrischen Feld über Nacht ausgesetzt waren und dadurch in den kontaminierten Boden migrieren konnten. In der Zeit, in der keine Zirkulation der Flüssigkeit stattfand, wurde der zu behandelnde Bereich mit 5 cm starken Styroporplatten als Isolierung abgedeckt.

Da die Temperaturen im Schnitt nur geringfügig über den Gefrierpunkt lagen, fiel aus der Peroxodisulfat – Natriumsulfatlösung, durch die sinkende Löslichkeit mit sinkender Temperatur, Salz aus. Dadurch kam es zu Problemen mit den Membranpumpen und dem Kathodenkompartiment. Das ausgefallene Salz verstopfte die Membran im Kompartiment, wodurch das nachströmende Volumen nicht mehr bis zum Drainagesystem gelangte und in weiterer Folge nicht abgepumpt werden konnte, wodurch sich ein Überdruck bildete der wiederum die Schlauchverbindungen kappte. Als Sofortmaßnahme wurde kochend heißes Wasser, aus einem Wasserkocher, in das Kathodenkompartiment gegossen. Dadurch löste sich das ausgefallene Salz wieder auf und das Kathodenkompartiment war wieder voll einsatzfähig. Derselbe Vorgang wurde mit den Membranpumpen durchgeführt. Um ein derartiges Problem von vornherein ausschließen zu können, wurde die Peroxodisulfat – Natriumsulfatlösung mit normalem Leitungswasser für die weiteren Versuchstage im Durchschnitt im Verhältnis 1: 2,75 verdünnt. Das Verdünnungsverhältnis schwankte geringfügig in Abhängigkeit von den äußeren Temperaturen. In Abbildung 33 ist das Kathodenkompartiment mit dem ausgefallenem Salz deutlich zu erkennen.

Neben dem Problem mit der Peroxodisulfat – Natriumsulfatlösung traten noch einige kleine Probleme auf. Manchmal kam es zu einer Unterbrechung der angelegten Spannung durch lose Kontakte was von den Projektmitarbeitern rasch behoben werden konnte. Ab und an kam es zu einer Unterbrechung der Kreislaufführung der Flüssigkeit. Durch die Pumpvorgänge kam es zu einer Bewegung des Inputschlauches, wodurch dieser aus dem Versorgungstank gehoben wurde und nur noch Luft ansaugte. Durch regelmäßige Kontrolle des Systems kam es in weiterer Folge zu keinen Problemen dieser Art mehr. Ein weiteres Problem stellte die Versorgung mit Leitungswasser dar. Da der Anschluss an der Hausecke im Freien war, kam es speziell in den Morgenstunden vor, dass er eingefroren war. Zur Sicherheit wurden einige Kübel mit Wasser jeweils am Vorabend gefüllt um am nächsten morgen ohne Verzögerung den Versuch beginnen zu können.



Abbildung 33: Kathodenkompartiment Draufsicht mit ausgefallenem Salz

Nach soeben aufgeführten Startschwierigkeiten verlief der weitere Betrieb der Anlage mehr oder minder reibungsfrei. Die weiteren anfallenden Tätigkeiten stellten in erster Linie Kontroll-, und Überwachungstätigkeiten dar. So wurde jeweils einmal pro Tag der verbrauchte Elektrolyt in den Auffangtank gepumpt und durch einen Neuen ersetzt, welches durch 3-Weg Kugelhähne realisiert wurde. Ab und an war eine feine Nachjustierung der Durchflussraten der Membranpumpen vorzunehmen aufgrund der sich leicht ändernden Bodenverhältnisse. Ansonsten wurden nur noch zu den eingeplanten Zeitpunkten die vorgesehenen Messungen durchgeführt.

7.1.3 Durchgeführte Messungen

Die erhobenen Daten dienen dazu, um Aussagen über den Versuchsfortschritt und Versuchserfolg zu treffen.

Die gemessenen Parameter waren das Volumen der Peroxodisulfat – Natriumsulfatlösung, pH-Wert der Lösung und deren Leitfähigkeit sowie Oxidationsmittelgehalt und Sulfatkonzentration. Weiters wurde die Temperatur im Boden und die der Elektroden sowie die Umgebungstemperatur gemessen. Durch ein Boden pH-Wert Messgerät wurde dieser ebenfalls erfasst. Der Spannungsabfall zwischen den 6 Anoden und der Kathode wurde an verschiedenen Stellen gemessen. Mittels Datenloggern erfolgte alle 10 Minuten eine Aufzeichnung des Stromflusses zwischen den Anoden und der Kathode.

7.1.3.1 Messungen im Zusammenhang mit der Peroxodisulfat – Natriumsulfatlösung

Um eine Gesamtbilanz über den Wasserhaushalt erstellen zu können, wurden die Anfangs-; sowie Endvolumina jeder Zirkulationseinheit gemessen. Zu Beginn und am Ende jeder Einheit wurde jeweils eine 200 ml Probe gezogen und deren pH-Wert sowie Leitfähigkeit vor Ort bestimmt. Aus dieser Probe wurde in weiterer Folge der Peroxodisulfatgehalt und Sulfatgehalt im Labor des IAE bestimmt. Der Peroxodisulfatgehalt wurde durch iodometrische Titration bestimmt, während der Sulfatgehalt durch Ionenchromatographie ermittelt wurde.

7.1.3.2 Temperaturmessung

Die jeweiligen Temperaturen wurden mit einem digital Multimeter der Fa. Voltcraft durchgeführt. Es sind die Umgebungstemperatur, die Temperatur der Elektroden sowie die Temperatur im Boden in unmittelbarer Nähe der Kathode und Anoden gemessen worden.

7.1.3.3 Boden pH-Wert Messung

Diese Messungen wurden mit dem Boden pH-Messgerät PH-212 der Fa. Voltcraft durchgeführt. Es wurde der pH-Wert ca. 5 cm von der Kathode entfernt in einer Tiefe von ca. 10 cm, sowie ca. 5 cm von den Anoden entfernt in einer Tiefe von ca. 20 cm, gemessen. Bei den Messungen wurde die Messsonde derart in den Boden gedrückt, bis ein merklicher Widerstand gegeben war. Aufgrund der oftmals geringen Außentemperaturen musste der

pH-Sensor manchmal vorgewärmt werden, um seine Zuverlässigkeit weiterhin gewährleisten zu können. Während der Messungen musste die angelegte Spannung abgeschaltet werden, da das Messgerät ansonsten immer nur schnell fluktuierende Werte anzeigte. Abbildung 34 links zeigt eine durchgeführte Messung.

7.1.3.4 Spannungsabfallmessung

Um Aussagen über die Verteilung des Oxidationsmittels sowie dessen Ausbreitungsgeschwindigkeit treffen zu können, wurde der Spannungsabfall zwischen Anoden und Kathode an mehreren Stellen gemessen. Alle Messungen erfolgten in einer ungefähren Tiefe von 25 cm. Zur Realisierung der Messung wurden zwei Eisenstäbe bis auf die zugespitzten Enden mit Isolierband abisoliert und mit einem Hammer in den Boden eingeschlagen. Anschließend wurde der Spannungsabfall mit einem digitalen Multimeter über zwei Messfühler, die mit den Enden der Stäbe in Kontakt waren, gemessen. Pro Anode erfolgten 4 Messungen. Es wurde der Gesamtspannungsabfall zwischen Kathode und Anode, der Spannungsabfall von Kathode bis 5 cm Entfernung von dieser, der Spannungsabfall von letzterem Punkt bis 5 cm vor die Anode gemessen sowie der Spannungsabfall von 25 cm Entfernung von der Kathode bis ebenfalls 5 cm vor die Anode. Abbildung 34 rechts zeigt eine durchgeführte Messung.

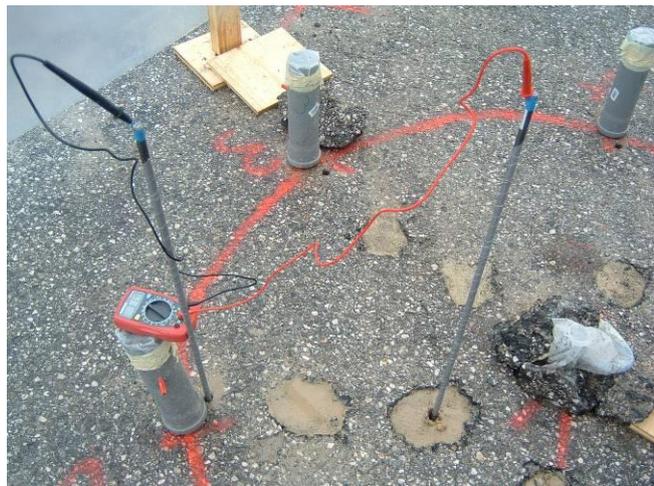


Abbildung 34: links: pH-Wertmessung Boden; rechts: Spannungsabfallmessung

Um einen besseren Überblick über die verschiedenen durchgeführten Messungen sowie die unterschiedlichen Messstellen zu erhalten, sind in Abbildung 35 diese Stellen mit den dazugehörigen Abmessungen gekennzeichnet.

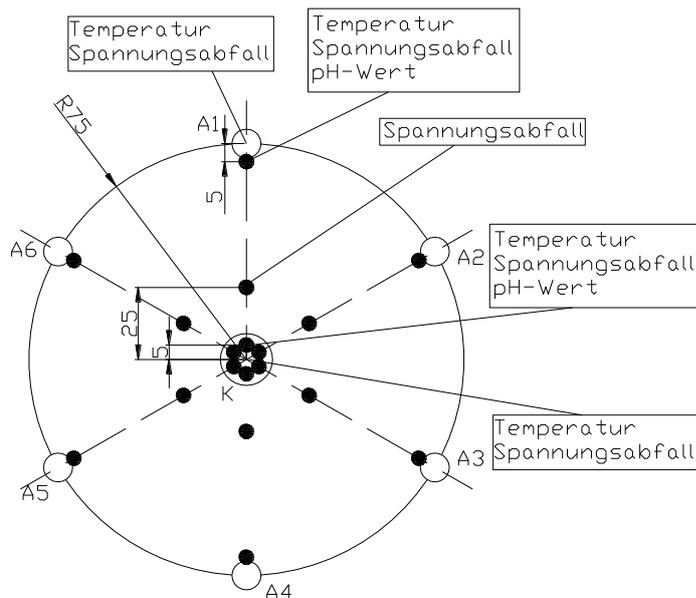


Abbildung 35: Position der Messpunkte

7.2 Passive Phase

Wie bereits erwähnt wurde der Feldversuch in zwei Phasen gegliedert. Die erste Phase, aktive Phase, dauerte vom 5. November bis zum 29. November. Die passive Phase währte vom 29. November bis zum 21. Dezember. Die zweite Phase des Feldversuches wurde in erster Linie durchgeführt, um zu sehen welcher Abbau von Kohlenwasserstoffen in knapp einem Monat erreicht werden kann, wenn das System sich selbst überlassen wird da Zeit für die Reaktionen zwischen Oxidationsmittel und Schadstoff gewährleistet werden muss.. Des Weiteren sollte kontrolliert werden, inwieweit die Oxidationsmittel ohne angelegte Spannung weiter wandern. Nach Beendigung der aktiven Phase wurde die Anlage weitestgehend abgebaut. In der passiven Phase wurde keine Spannung an die Elektroden angelegt. Es fand auch keine Kreislaufführung einer Flüssigkeit statt. In diesem Zeitraum waren lediglich die Umhausung sowie die Styroporplatten zur Isolierung des Arbeitsbereichs vorhanden. Nach Beendigung der passiven Phase wurde eine weitere Probenahme durchgeführt.

7.3 Zusammenfassung des Feldversuchs

Abschließend sollen noch einmal die wichtigsten Eckdaten, die für den Versuch relevant waren aufgelistet werden. Der Feldversuch startete am 5. November und endete am 21. Dezember. Das bedeutet, dass sich der Versuch insgesamt über eine Zeitspanne von 47 Tagen oder 1128 h erstreckte. Diese Zeit kann wiederum in eine aktive Phase und in eine passive Phase unterteilt werden. Die ersten 24 Tage (576 h) wurde die Lösung im Kreislauf gepumpt und eine Spannung von 75 V angelegt. Die restlichen 23 Tage (552 h) wurde das System sich selbst überlassen. In Tabelle 4 ist eine Zusammenfassung der wichtigsten Feldparameter aufgelistet.

Tabelle 4: Zusammenfassung Feldparameter

Feldparameter	Wert
Bodenzusammensetzung	schluffiger Kies
max. Versuchstiefe	1,5 m
Versuchsradius	0,75 m
Versuchsvolumen	2,65 m ³
vorliegende durchschnittliche KW-Kontamination	650 mg/kg TS
Gesamtversuchsdauer	47 Tage (1128 h)
aktive Phase	24 Tage (576 h)
passive Phase	23 Tage (552 h)
Volumenströme	1. Woche: 66 l/h 2. Woche: 66 l/h 3. Woche: 46,2 l/h 4. Woche: 37,2 l/h
Gesamtvolumen der Lösung	1101 l
Gesamtvolumen Elektrolyt	400 l
Gesamtvolumen Leitungswasser	601 l
Kreislaufführung Elektrolyt	90 h
Konzentration von PS in der Lösung	16 mmol/l
Spannungsgradient	1 V/cm
Dauer der angelegten Spannung	270 h

7.4 Probenahme

Ursprünglich war geplant, dass die Probenahme einmal pro Woche von den Projektmitarbeitern selbst durchgeführt werden sollte. Dazu wurde die notwendige Ausrüstung von einem Institut der Montanuniversität Leoben ausgeliehen und am Feld getestet. Die maximal erreichte Tiefe der Sondierung betrug lediglich 50 cm. Durch den groben Kies verstopfte die Sonde, wodurch keine Probe gezogen werden konnte. Aufgrund der Tatsache, dass der zu behandelnde Boden zu einem großen Teil aus schluffigem Kies zusammengesetzt ist, stellte diese Art der Rammkernsondierung keine zufrieden stellenden Ergebnisse dar. Somit wurde entschieden, dass die Probenahme von einer Firma welche auf Rammkernsondierungen spezialisiert ist, durchgeführt werden sollte. Es wurde pragmatisch entschieden drei Probenahmen durchzuführen. Es wurden vor Beginn des Versuches, nach Ende der aktiven Phase sowie nach Beendigung der passiven Phase Proben gezogen.

Der erste Probenahmetag diente zur Ermittlung der Ausgangssituation. Ziel der zweiten und dritten Probenahme war es, die Veränderungen des Kohlenwasserstoffgehaltes im zu

behandelnden Boden in mehreren Tiefen zu beobachten und zu verfolgen, um Aussagen hinsichtlich des Sanierungserfolges treffen zu können. Um nicht allein auf den Kohlenwasserstoffgehalt im Boden angewiesen zu sein, wurden weitere Parameter gemessen, die ebenfalls Aufschluss über den Sanierungserfolg geben können. Gemessen wurde der Gehalt an:

- Kohlenwasserstoffen
- Oxidationsmitteln
- Natrium
- Sulfat
- Eisen

Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen stellt den wichtigsten Parameter dar. Durch seine quantitative Auswertung kann direkt der Fortschritt der Sanierung angegeben werden. Um den ganzen Prozess besser verstehen und interpretieren zu können, spielen die anderen Parameter ebenfalls eine wichtige Rolle. Die Konzentration an Oxidationsmitteln und Sulfat geben einen Hinweis darauf, in wie weit die elektrokinetischen Vorgänge wirksam sind. Je weiter beide Spezies entfernt von der Kathode gefunden werden, umso wirksamer sind die elektrokinetischen Vorgänge. Das Vorhandensein von Sulfat und Natrium gibt Aufschluss über eine eventuelle Erhöhung des Salzgehaltes in der kontaminierten Bodenzone. Diese Werte spielen eine Rolle hinsichtlich der gesetzlichen Grenzwerte für die Salze sowie bei der Aufbereitung des verbrauchten Elektrolyten. Wie aus der Literatur bekannt ist, wirkt Eisen als Katalysator. Mögliche erhöhte Gehalte an Eisen im Boden werden durch Auflösungserscheinungen der Elektroden erklärt.

7.4.1 Art der Probenahme

Um ein aussagekräftiges Bild des Sanierungserfolges abliefern zu können wurde vorab ein Probenahmeplan erarbeitet. In diesem Plan wurden die Tiefen bestimmt, in welchen die jeweiligen Proben gezogen werden sollten. Des Weiteren wurden die Probenahmestellen eingezeichnet sowie die Anzahl der Proben definiert.

Bei der Anzahl der Proben musste die Heterogenität der Kontamination mit berücksichtigt werden. Darum sollten nach Möglichkeit alle Proben aus derselben Stelle gezogen werden. Da dies aber praktisch nicht möglich ist, wurden die Proben so eng beieinander wie möglich gezogen. Darum wurde ein kleiner Durchmesser (50 mm) der Rammkernsonde gewählt, welcher allerdings noch groß genug war um nicht von dem Bodenmaterial verstopft zu werden. Abbildung 36 gibt einen Überblick, in welcher Tiefe welche Art von Proben gezogen wurden.

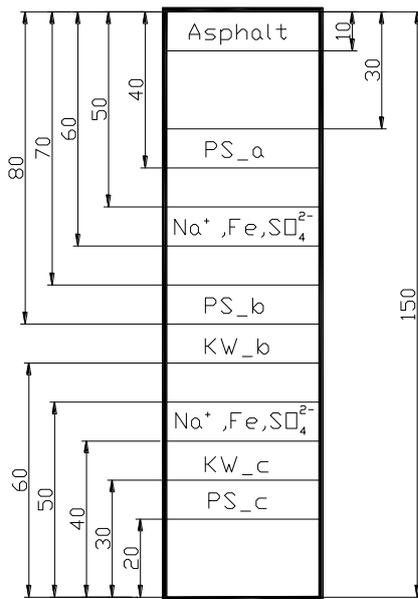


Abbildung 36: Tiefe der jeweiligen Proben (Maße in cm)

Die Abkürzung PS steht für Peroxodisulfat, KW für Kohlenwasserstoffe, Na^+ für Natrium, Fe für Eisen und SO_4^{2-} steht für Sulfat. Die Buchstaben a, b und c bezeichnen die verschiedenen Probenahmenhorizonte. Horizont a erstreckte sich von der Oberfläche bis 60 cm Tiefe, Horizont b von 60 cm bis 110 cm Tiefe und Horizont c von 110 cm bis 130 cm Tiefe.

In Abbildung 37 ist eine genaue Auflistung der Probenahmestellen der jeweiligen Probenahmetage dargestellt. Den Bereich vom Mittelpunkt bis zum ersten Kreis (Durchmesser 18 cm) stellt das Kathodenkompartiment dar. Der äußerste Kreis stellt die Begrenzung des Arbeitsfeldes in 75 cm Entfernung vom Mittelpunkt dar. Die sechs roten Linien zeigen eine direkte Linie vom Mittelpunkt bis zu den sechs Feldanoden. Die Grünen Linien hingegen befinden sich in der Winkelhalbierenden zwischen den jeweiligen Feldanoden. Das Quadrat im Hintergrund, mit einer Seitenlänge von 160 cm, stellt das Raster für die Probenahmestellen dar. Insgesamt wurde an 10 verschiedenen Stellen eine Probe gezogen. Die Proben mit den Nummern 2, 12, 6, 16, 4, 14, 8, 18, 10 und 20 wurden in einer Entfernung von ca. 50 cm vom Mittelpunkt genommen, alle übrigen Proben wurden in einer Entfernung von ca. 20 cm vom Mittelpunkt gezogen. Die blau grau gefärbten Kreise zeigen die Rammkernsondierungen, die vor der aktiven Behandlung des kontaminierten Bodens am 18. Oktober gezogen wurden. Die gelben (hellen) Kreise stehen für alle Rammkernsondierungen, die nach Beendigung der aktiven Phase am 29. November gezogen wurden. Die violett (dunkel) hinterlegten Kreise zeigen alle Rammkernsondierungen die nach Abschluss des Feldversuchs am 21. Dezember genommen wurden. An den Probenahmestellen mit den Nummern 1, 11, 5, 15, 3 und 13 wurden alle Parameter bestimmt, so wie in Abbildung 36 zu sehen ist. Bei allen verbliebenen Probenahmestellen wurden lediglich die Peroxodisulfat sowie die Kohlenwasserstoff Proben genommen.

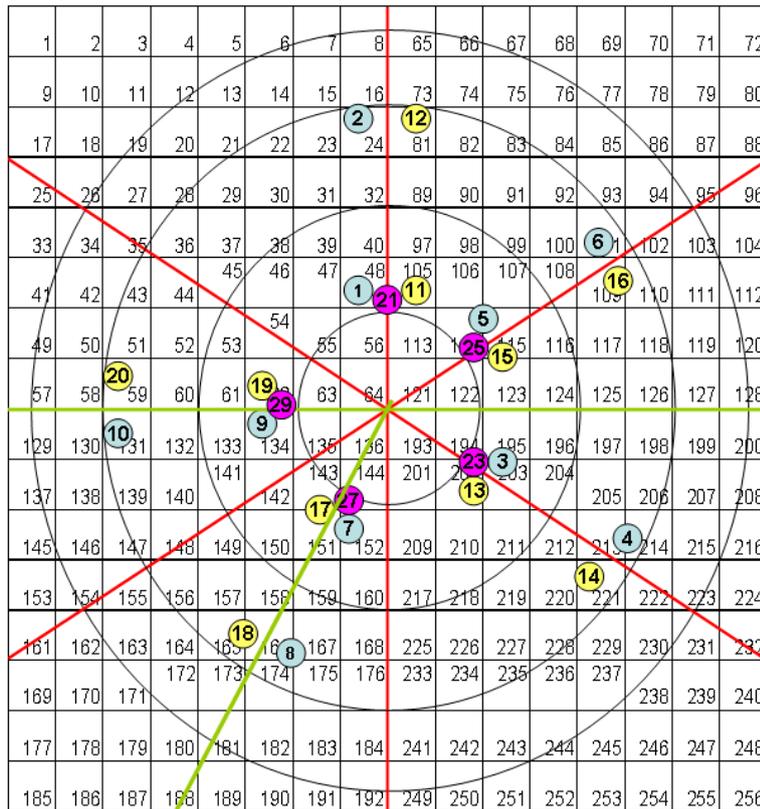


Abbildung 37: Positionierung der Probenahmestellen

7.4.2 Durchführung der Probenahme

Wie bereits erwähnt wurden die Rammkernsondierungen von einer Firma durchgeführt. Als vorbereitende Maßnahme wurde ein zwei mal zwei Meter großer Holzrahmen angefertigt. Anschließend wurde rundum alle 10 cm ein Nagel eingeschlagen und mit einer Schnur bespannt. Das Raster wurde über die Versuchsfläche gelegt und die Probenahmestellen konnten so wie in Abbildung 37 zu sehen ist mit einem Markierungsspray gekennzeichnet werden. Gleichzeitig wurde eine Holzlatte maßstabsgetreu, ähnlich wie in Abbildung 36 zu sehen ist vorbereitet. Somit war bei der späteren Probenahme eine einfache Zuordnung gegeben.

Da der zu behandelnde Versuchsraum mit einer Asphaltdecke versiegelt war, wurde diese an den jeweiligen Probenahmestellen mit einem Presslufthammer geöffnet. Anschließend wurde die Rammkernsonde mit dem Presslufthammer senkrecht in den kontaminierten Boden eingerammt. Da die Sonde lediglich eine effektive Arbeitslänge von 100 cm aufwies, die maximale Probenahmetiefe aber 130 cm betrug, musste die Sonde zweimal pro Probenahmeloch eingerammt werden. In der Zeit, in der die Sonde das zweite mal eingerammt wurde, wurden bereits die Proben der ersten Sonde entnommen wie aus Abbildung 38 links ersichtlich ist. Dabei wurde die Rammkernsonde entsprechend ihrer Tiefe neben die vorbereitete Holzlatte gelegt. Die Bodenproben wurden von den Projektmitarbeitern mit einem Spatel aus der Sonde gekratzt und in 250 ml fassende Gläser gefüllt, entsprechend beschriftet und zur weiteren Analyse nach Leoben gebracht. Das

ziehen der Rammkernsonde erfolgte mittels einer hydraulischen Vorrichtung (siehe Abbildung 38 rechts). Dabei wurden zwei miteinander verbundene Stützen über der Probenahmestelle platziert, in deren Mitte sich die Rammkernsonde befand. Anschließend wurde eine konusförmige Vorrichtung über die Sonde gegeben. Durch die hydraulische Vorrichtung hoben sich die Stützen, und in weiterer Folge hob sich auch die Sonde, die mit dem Konus fixiert war. Mit jedem Hub hob sich die Sonde etwa 15 cm. Nachdem eine Probenahmestelle abgeschlossen war, wurde sie mit Sand verfüllt. Der Sand diente dabei als Stütze gegen Materialeinbruch des Probenahmeloches und um die durchgängige Leitfähigkeit zwischen Kathode und Anoden zu gewährleisten.

Mit dieser Hebevorrichtung wurden ebenfalls die sechs Feldanoden sowie das Kathodenkompartiment aus dem kontaminierten Boden gezogen.



Abbildung 38: links: Probenahme aus der Sonde; rechts: Vorrichtung zum Ziehen der Rammkernsonde

8 Ergebnisse und Interpretation

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den Laborversuchen mit den bor – dotierten Diamantelektroden hinsichtlich der Optimierung an Peroxodisulfatgehalt präsentiert. Weiters werden die Ergebnisse, die im Laufe des Feldversuches durch die Probenahme gewonnen wurden, dargestellt und interpretiert. Hierbei sei erwähnt, dass die KW-Proben nach KW-Index ÖNORM EN 14039, Sulfat nach ISO 10304-1:1995, Eisen nach DIN 38406-32:200 und die Trockensubstanz nach DIN EN 12880:2000 analysiert wurden.

8.1 Labor – Optimierung der PS Produktion

Nachfolgend werden die Ergebnisse aus den Versuchen (vgl. Kapitel 6.2.2) zur Optimierung des Elektrolytgehaltes an Peroxodisulfat für den Feldversuch erläutert. Aufgrund der Tatsache, dass die bor – dotierten Diamantelektrodenzellen keinen einheitlichen Leistungsfaktor aufweisen, ist der Einfluss der verschiedenen Parameter auf die produzierte Menge an Peroxodisulfat nicht exakt quantifizierbar.

8.1.1.1 Serielle und parallele Betriebsweise

Wie aus Tabelle 4 zu entnehmen ist, ist die Menge an produziertem Peroxodisulfat relativ gering (4 mmol/l nach 150 min). Wie mit dem Hersteller der Zellen besprochen wurde, liegt der wahrscheinlichste Grund der geringen Ausbeute in einem Fehlstrom. So ist anzunehmen, dass sich der Strom den Weg des geringsten Widerstandes sucht. Das heißt, dass der Strom von der Kathode durch den Elektrolyten hin zur Anode fließt und keine, oder nur eine minimale chemische Reaktion an den bor – dotierten Diamantelektroden auslöst. Aus diesem Grund wurde die serielle Betriebsweise der Zellen nicht weiter untersucht. Alle folgenden Versuche wurden in paralleler Betriebsweise durchgeführt. Die Stromdichte bei den durchgeführten Versuchen betrug 45 mA/cm^2 .

Tabelle 5: Endergebnisse der seriellen Betriebsweise

Zelle	Betriebszeit	Volumen Elektrolyt	Kontaktzeit	Ergebnis	Leitfähigkeit
	[min]	[ml]	[sec]	[mmol/l]	[mS/cm]
1	150	1000	17,28	4	98,3
1	210	1000	8,1	0,68	93

8.1.1.2 Stromdichte

In Tabelle 6 sind die relevanten Daten hinsichtlich der Versuche mit unterschiedlichen Stromdichten aufgelistet. Es wurden Versuche mit Stromdichten von 45 mA/cm^2 , 90 mA/cm^2 und 136 mA/cm^2 durchgeführt. Aus den Versuchen ging zwar hervor, dass die Menge an produziertem Peroxodisulfat mit höherer Stromdichte ebenfalls steigt, aber nur in einem geringen Maße. Weiters konnte ein Temperaturanstieg auf über 40 °C bei höherer

Stromdichte festgestellt werden. Durch die hohen Stromdichten wurden bei der chemischen Reaktion an den bor – dotierten Diamantelektroden so viele gasförmige Produkte gebildet, dass es zu einem Abriss der Kreislaufführung des Elektrolyten kam. Bei dem Versuch mit der Stromdichte von 136 mA/cm^2 wurde eine Diamantelektrode zerstört, wodurch die ganze Zelle unbrauchbar wurde. Somit wurde entschieden die weiteren Versuche mit einer Stromdichte von 45 mA/cm^2 zu betreiben. Dies entsprach auch der maximalen Kapazität des für die weiteren Versuche verwendeten Netzgerätes.

Tabelle 6: Endergebnisse aufgrund von Stromdichten

Zelle	Betriebszeit	Volumen Elektrolyt	Temperatur	Stromdichte	Ergebnis	Leitfähigkeit
	[min]	[ml]	[°C]	[mA/cm ²]	[mmol/l]	[mS/cm]
1	90	1000	33,1	45	12,75	100,8
1	90	1000	43,6	90	9,35	100,6
1	60	1000	46,2	136	15,45	101,1

8.1.1.3 Kontaktzeiten

Aus Tabelle 7 sind die Zahlenwerte für die unterschiedlichen Kontaktzeiten hinsichtlich der produzierten Menge an Peroxodisulfat zu entnehmen. Bei steigenden Kontaktzeiten kam es zu einer derart starken Gasbildung, dass dies zu einem Abriss der Kreislaufführung des Elektrolyten führte. Des Weiteren führten höhere Kontaktzeiten auch zu einem Anstieg der Temperatur, wodurch eine Kühlung des Elektrolyten nötig gewesen wäre. Letztendlich wurde für den Feldversuch eine Kontaktzeit von 15 sec. gewählt.

Tabelle 7: Einfluss der Kontaktzeit

Zelle	Betriebszeit	Volumen Elektrolyt	Kontaktzeit	Ergebnis	Temperatur
	[min]	[ml]	[sec]	[mmol/h l]	[°C]
1	60	1000	7,8	9,84	32,7
1	330	1000	10,37	9,97	45,5
3	60	1000	15,03	13,54	28,9
3	150	1000	15,03	9,64	35
3	60	1000	14,81	16,08	37
3	120	1000	14,81	18,01	36,9

8.1.1.4 Kühlung

Die quantitativen Ergebnisse hinsichtlich des Temperatureinflusses können aus Tabelle 8 entnommen werden. Die eingetragene Betriebszeit spiegelt die Gesamtbetriebszeit der

jeweiligen Zellen wieder. Die Versuche wurden über eine Dauer von jeweils 60 min betrieben. Die Art der Kühlung, mittels Kühlschlauch, stellte sich als ineffizient heraus. Die zweite Art der Kühlung, mittels Thermostat, erwies sich als effizienter. Die Temperatur des Elektrolyten konnte über die gesamte Versuchsdauer annähernd konstant gehalten werden. Es konnte dennoch kein merklicher Anstieg des Gehaltes an Peroxodisulfat festgestellt werden. Die unterschiedlichen Gehalte an Oxidationsmittel ergeben sich aufgrund der unterschiedlich langen Betriebszeiten der Zellen, deren Leistung mit fortdauernder Betriebszeit abnimmt. Um einen höheren apparativen Aufwand und somit auch Geld zu sparen, wurde auf eine Kühlung für den Feldversuch verzichtet.

Tabelle 8: Einfluss der Kühlung

Zelle	Betriebszeit	Volumen Elektrolyt	Temperatur	Ergebnis	Kommentar
	[min]	[ml]	[°C]	[mmol/l]	
1	420	1000	43,6	15,45	5m langer Schlauch
4	1290	1000	24,4	6,61	Thermostat

8.1.1.5 pH-Wert

Die Ergebnisse hinsichtlich der pH-Wert Pufferung können aus Tabelle 9 entnommen werden. Die eingetragene Betriebszeit spiegelt die Gesamtbetriebszeit der jeweiligen Zellen wider. Die Dauer der einzelnen Versuche lag bei 60 min. In beiden Fällen konnte keine signifikante Änderung des Gehaltes an Peroxodisulfat festgestellt werden. Für den Feldversuch wurde daher auf eine pH-Wert Pufferung verzichtet.

Tabelle 9: Ergebnisse der pH-Wert Pufferung

Zelle	Betriebszeit	Volumen Elektrolyt (Ende)	Puffer H ₂ SO ₄	Ergebnis	Leitfähigkeit
	[min]	[ml]	[M]	[mmol/l]	[mS/cm]
3	240	1840	0,01	5,58	60,9
4	1050	1000	2	7,51	91,2

8.1.1.6 Unterschiedliche Elektrolytvolumina

In Abbildung 17 sind die Versuche mit verschiedenen Volumina dargestellt. Dabei wurde die Produktion an Peroxodisulfat über die Zeit untersucht bei unterschiedlichen Volumen der Elektrolyten. Wie aus Abbildung 39 zu sehen ist, würde ein Versuch mit einem geringen Elektrolytvolumen und mit einer Dauer von 30 min das Maximum an Peroxodisulfat liefern. Weiters ist zu sehen, dass die Produktivität der Zellen mit steigendem Elektrolytvolumen

tendenziell abnimmt. Ausnahme stellt der Versuch mit fünf Liter Elektrolytvolumen dar. Hierbei muss ergänzt werden, dass es sich um eine neu eingesetzte Zelle handelte. Da es aus zeitlichen Gründen unmöglich gewesen wäre, einen Versuch mit geringem Elektrolytvolumen über die Zeit von 30 min zu betreiben, wurde entschieden, ein Volumen von sechs Litern über die Zeitspanne von 60 min für die Feldproduktion einzusetzen. Dadurch, dass die Zellen immer paarweise im Einsatz waren, heißt das letztendlich, dass mit einem Volumen von drei Litern pro Zelle gearbeitet wurde.

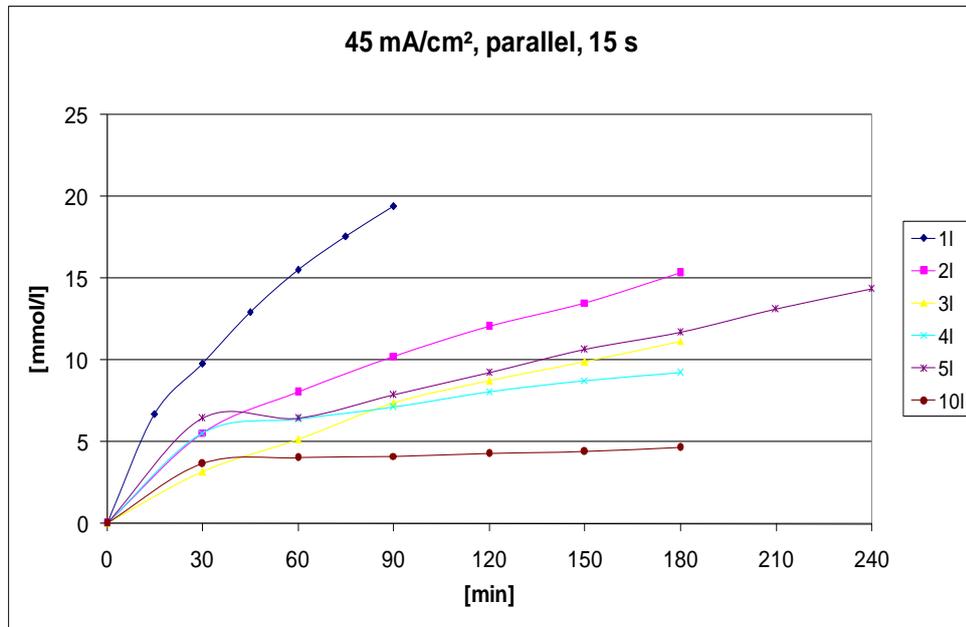


Abbildung 39: Gegenüberstellung verschiedener Volumina hinsichtlich der Produktion an Peroxodisulfat über die Zeit

8.1.1.7 Betriebsweise für Feldversuch

Abschließend wurden noch einmal vier Versuche mit den für den Feldbetrieb gewählten Parametern durchgeführt. Die Versuche wurden mit einer neuen Zelle durchgeführt. Die Ergebnisse können der Abbildung 40 und Abbildung 41 entnommen werden. Dabei wurde im Durchschnitt eine Produktionsrate von 16 mmol/l an Peroxodisulfat nach ca. 3 Ah/l erreicht. Die Versuche wurden mit einer durchschnittlichen Effizienz von 29,25 % betrieben. Die Effizienz gibt dabei das Verhältnis von theoretisch produzierter zu tatsächlich produzierter Menge an Oxidationsmittel an. Auf Basis der gesamten Versuchsreihen wurden die endgültigen Parameter für das Feld festgelegt. Die Zellen sollten mit einer Stromdichte von 45 mA/cm^2 , einer Kontaktzeit von 15 sec, 3 l 1 M Natriumsulfatlösung über 60 min in paralleler Weise betrieben werden. Wie bereits erläutert wurde auf eine Kühlung sowie auf eine pH-Wert Pufferung verzichtet.

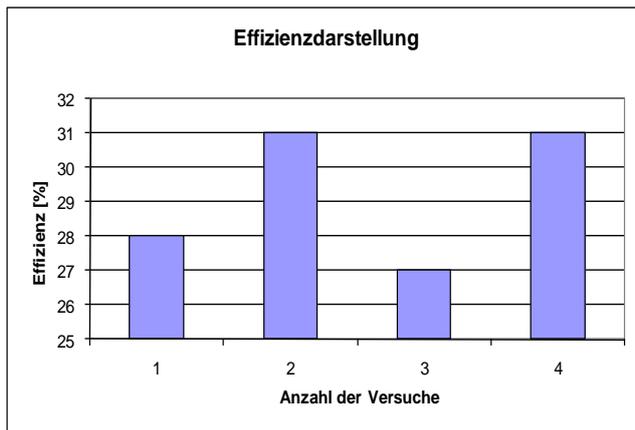


Abbildung 40: Darstellung der Effizienz der Zelle

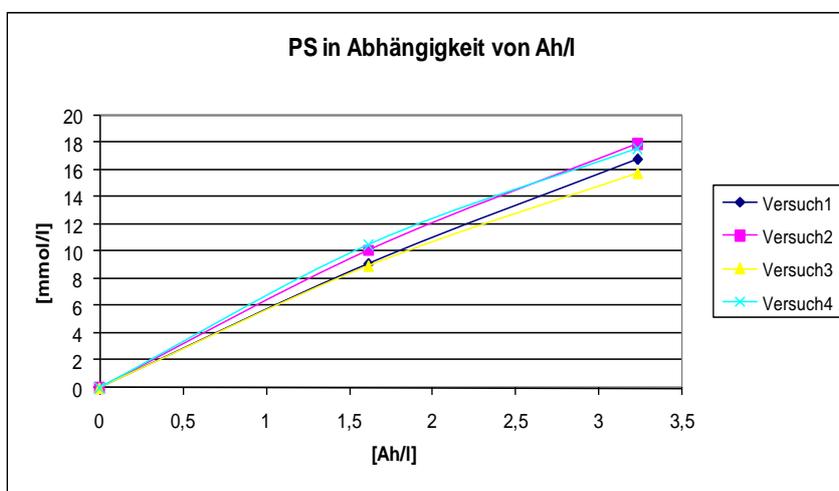


Abbildung 41: Produzierte Menge an PS in Abhängigkeit von Ah/l

8.1.2 Haltbarkeit von Peroxodisulfat

Da die benötigte Menge an Peroxodisulfat nicht am Feld sondern eine Woche vorab im Labor produziert wurde, wurde dessen Haltbarkeit untersucht. Es wurden Proben nach 24, 48, 72 und 192 Stunden untersucht, die im Dunkeln, luftdicht längere Zeit gelagert wurden. Dabei zeigte sich, dass ein natürlicher Abbau von 0,19 mmol pro Tag stattfindet.

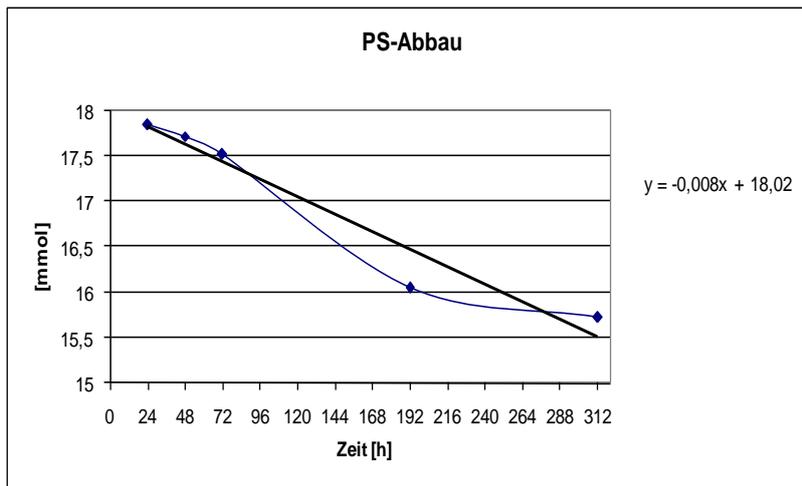


Abbildung 42: Natürlicher Abbau von Peroxodisulfat über die Zeit

8.1.3 Auswertung der gemessenen Parameter

Folgend wird kurz auf die Ergebnisse der in Kapitel 6.2.1 beschriebenen Messparameter eingegangen. Als Beispiel wird eine Zelle verwendet, die für sechs Versuche über jeweils 60 min im Einsatz war.

8.1.3.1 Temperatur

Wie aus Abbildung 43 zu sehen ist, lag die Anfangstemperatur der Versuche etwas über 20 °C. Nach 60 min konnte ein durchschnittlicher Temperaturanstieg von 15 °C beobachtet werden.

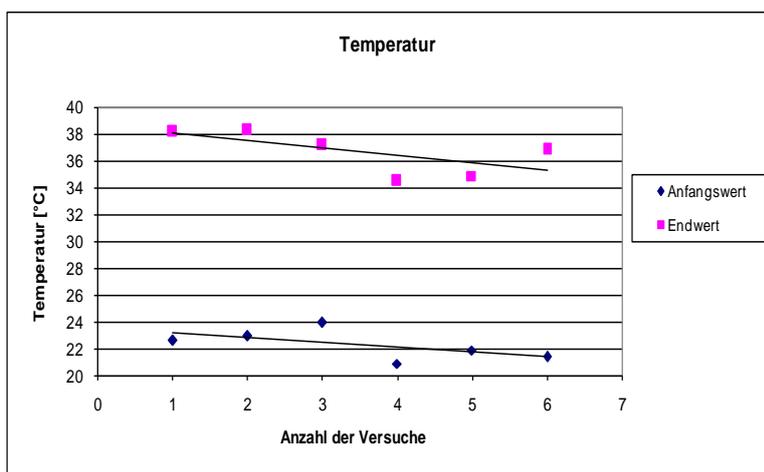


Abbildung 43: Temperaturentwicklung

8.1.3.2 Leitfähigkeit

In Abbildung 44 ist die Entwicklung der Leitfähigkeit während eines Versuches sowie über die Lebensdauer einer Zelle dargestellt. Wie zu sehen ist, lag die Leitfähigkeit zu Beginn der

Versuche bei etwa 91 mS/cm abhängig von der Temperatur der Lösung. Während der Versuche nahm die Leitfähigkeit um ca. 1,5 mS/cm zu. Weiters ist zu sehen, dass das Alter der Zellen keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Lösung ausübt.

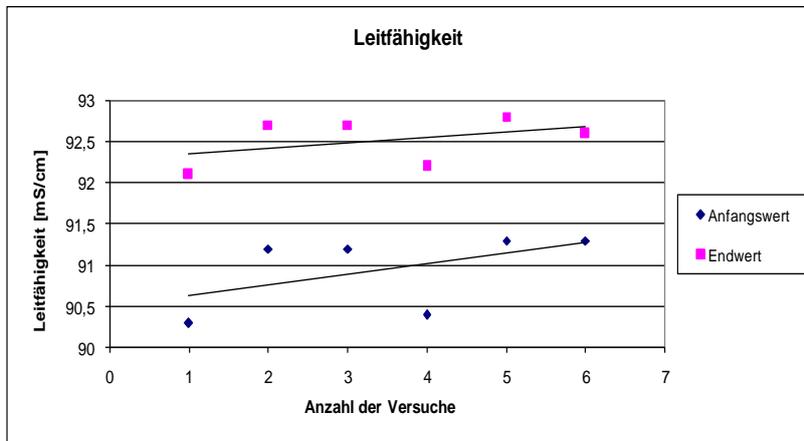


Abbildung 44: Leitfähigkeitsentwicklung

8.1.3.3 pH-Wert

Der Anfangs pH-Wert des Elektrolyten lag leicht im alkalischen Milieu bei etwa 8. Nach Ende der Versuche konnte ein pH-Wert zwischen 11 und 12 gemessen werden. Das Alter der Zelle spielt auch hier keinen Einfluss, wie aus Abbildung 45 entnommen werden kann.

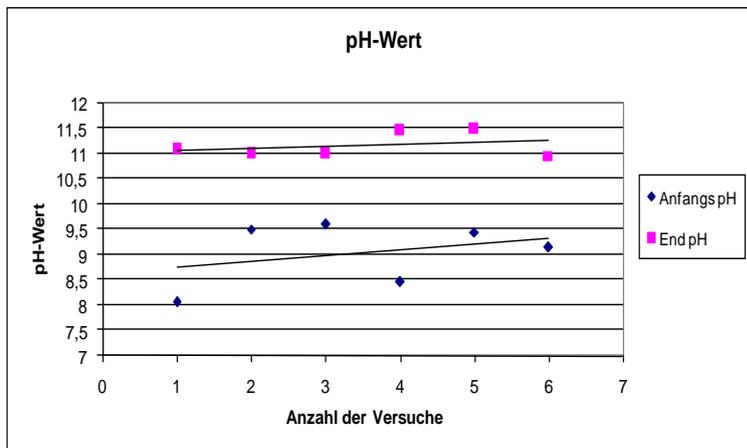


Abbildung 45: pH-Wert Entwicklung

8.1.3.4 Stromstärke und Spannung

Die Stromstärke war bei den jeweiligen Versuchen fix vorgegeben war. Die Spannung während der einzelnen Versuche nahm bei den meisten Versuchen um etwa 3 V ab. Ein Einfluss aufgrund des Alters der Zellen konnte nicht festgestellt werden.

8.2 Ergebnisse Feld

Die nachfolgenden Teilkapitel spiegeln die im Feldversuch erhaltenen Ergebnisse wieder. Es erfolgt eine Interpretation der erhaltenen Werte. Ebenso werden die Zusammenhänge und gegenseitige Beeinflussung der Messwerte dargestellt.

8.2.1 Peroxodisulfatproduktion

In Abbildung 46 ist die gesamte Produktion an Peroxodisulfat für den Feldversuch dargestellt. Es wurden insgesamt 68 Produktionseinheiten, mit der bereits erwähnten Konfiguration betrieben. Da die Zellen keinen einheitlichen Leistungsfaktor aufwiesen und die Ausbeute an Peroxodisulfat mit Anzahl der durchgeführten Versuche stetig abnahm, wurden die bor – dotierten Diamantelektrodenzellen mehrmals ausgetauscht. Wie zu sehen ist, wurden die Produktionseinheiten mit sieben verschiedenen Zellenzusammensetzungen betrieben, wobei Z für Zelle steht und die Nummern die Bezeichnung der jeweiligen Zellen wiedergeben. Insgesamt standen vier Zellen zur Verfügung. Im Durchschnitt konnte somit ein Peroxodisulfatgehalt von 2,73 mmol/l erreicht werden. Da von einem Peroxodisulfatgehalt von 16 mmol/l ausgegangen wurde, um einen Sanierungserfolg zu gewährleisten, musste die restliche Menge aufgestockt werden. Dazu wurde Ammoniumperoxodisulfat ((NH₄)₂S₂O₈) in pulveriger Form verwendet. Insgesamt wurde eine Menge von 1157,1 mmol selbst produziert, wobei eine Menge von 56,8 kg Natriumsulfat (Na₂SO₄) verwendet wurde. 5242,9 mmol an Ammoniumperoxodisulfat wurden hinzugefügt. Dies entspricht einer Menge von 1211,3 g ((NH₄)₂S₂O₈). Daraus ergibt sich eine gesamte Menge an Oxidationsmittel von 6400 mmol für 400 l Lösung. Des Weiteren wurde eine Menge von 15 ml Schwefelsäure (H₂SO₄ 98 %) zur Neutralisierung des pH-Wertes verwendet. Um eine spätere Abschätzung der Herstellkosten geben zu können wurde die elektrische Arbeit ebenfalls erfasst. Sie betrug insgesamt 11,36 Wh/mmol bzw. 13,15 kWh für die Produktion des Oxidationsmittels.

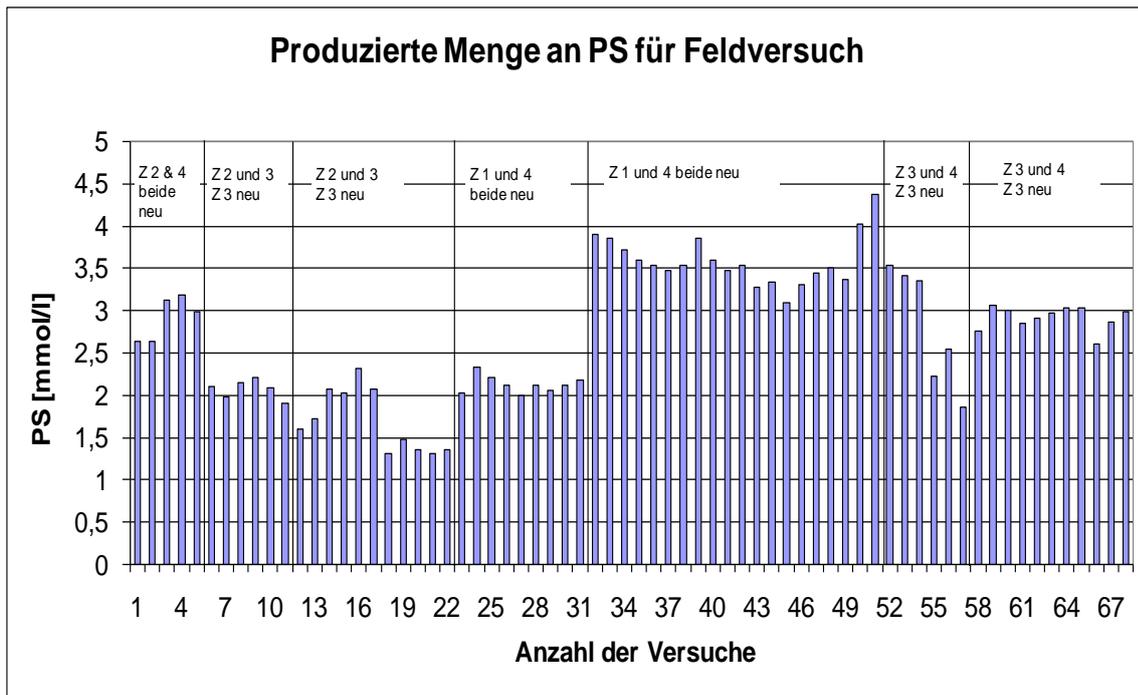


Abbildung 46: Peroxodisulfatproduktion für Feldversuch

8.2.2 Kreislaufführung der Lösung

Ursprünglich sollten 100 l der Peroxodisulfatlösung unverdünnt pro Woche zirkuliert werden. Aufgrund der widrigen äußeren Bedingungen war dies nicht möglich (vgl. Kapitel 7.1.2). Somit wurde die Lösung verdünnt, ehe sie in den Kreislauf geleitet wurde. In Tabelle 10 ist die tatsächlich infiltrierte Menge an Elektrolyt über die gesamte aktive Behandlungsdauer zu sehen.

Die größten Verluste gab es in der ersten Betriebswoche. Das resultierte daraus, dass es zu Beginn eine gewisse Zeit dauerte bis das Gleichgewicht zwischen Input und Output hergestellt war. Insgesamt kam es zu einem Flüssigkeitsverlust von 389 l was einem Verlust von 35,33 % entspricht. Wie bereits erwähnt wurde nach Beendigung jeden Arbeitstages 20 l der Peroxodisulfatlösung in den Boden eingebracht. Aufgerechnet auf die 16 Tage wo eine Kreislaufführung stattfand bedeutet das, dass 320 l bewusst in den zu behandelnden Bereich eingebracht wurden. Wenn der gewollte Verlust mitberücksichtigt wird, gab es einen Nettoverlust von lediglich 69 l oder 6,27 %. Damit steht fest, dass das Kathodenkompartiment für den Feldeinsatz, hinsichtlich der Elektrolytführung, geeignet ist.

Tabelle 10: Elektrolytbilanz

Betriebseinheit	Input [l]	Output [l]	Verlust [l]
1	250	104	146
2	212	143	69
3	392	295	97
4	247	170	77
Summe	1101	712	389

Wie bereits erwähnt, wurden während des Versuches immer wieder Proben aus der Peroxodisulfat – Natriumsulfatlösung entnommen. Die Proben wurden jeweils zu Beginn der Kreislaufführung sowie nach Beendigung der geplanten Einsatzzeit des jeweiligen Elektrolyten genommen. Die Proben wurden unter anderem auf den Gehalt an Oxidationsmittel untersucht. Somit konnte durch Analyse der verschiedenen Proben während der aktiven Behandlung des kontaminierten Bodens die Menge an Peroxodisulfat berechnet werden, die in den Boden übergegangen ist. Eine Verringerung der Menge an Peroxodisulfat im Elektrolyten bedeutet gleichzeitig dessen Anreicherung im System. Abbildung 47 zeigt den Eintrag von Peroxodisulfat während der Behandlung. Die einzelnen Betriebswochen sind ebenfalls ersichtlich. Der relativ geringe Eintrag während der ersten und zweiten Woche resultiert daraus, dass zu diesem Zeitpunkt die Konzentration des Oxidationsmittels nicht mit Ammoniumperoxodisulfat auf 16 mmol/l angereichert wurde. Die Konzentration lag lediglich im Durchschnitt bei 2,73 mmol/l. Der starke Anstieg für die Wochen drei und vier resultiert aus der Anreicherung der Lösung mit Ammoniumperoxodisulfat. Um in Summe einen Oxidationsmittelgehalt von 16 mmol/l zur Verfügung zu haben, wurde die fehlende Menge an Oxidationsmittel der Wochen eins und zwei bei den Wochen drei und vier mit berücksichtigt. Insgesamt erfolgte so ein Eintrag von 2827,89 mmol Peroxodisulfat nach 576 h Behandlung.

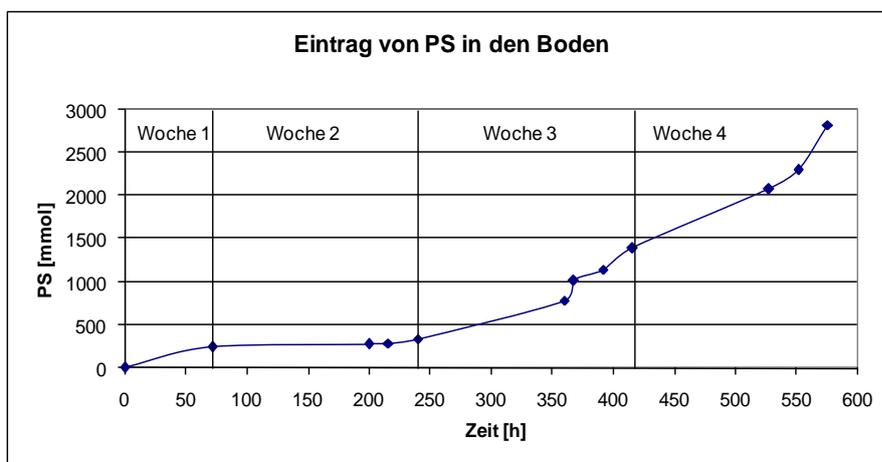


Abbildung 47: Eintrag von Peroxodisulfat während aktiver Behandlung

8.2.3 Temperaturmessung

Wie bereits in Kapitel 7.1.3.2 erwähnt wurden in der aktiven Zeit der Behandlung die Temperaturen der Elektroden sowie die Bodentemperatur gemessen. Die Messungen wurden mit einem digitalen Multimeter der Fa. Voltcraft durchgeführt. Gemessen wurde jeweils zu Beginn der Arbeit (ca. 8 Uhr) sowie am Abend (ca. 17 Uhr). Dabei wurden die Temperatur der Feldanoden, der Kathode sowie die Temperatur des Bodens in ca. 5 cm Abstand, in einer Tiefe von 15 cm von den Elektroden, erfasst. In Abbildung 48 ist der Temperaturverlauf der Elektroden während der aktiven Behandlungszeit dargestellt. Bei den dargestellten Werten handelt es sich um Durchschnittswerte für alle Elektroden.

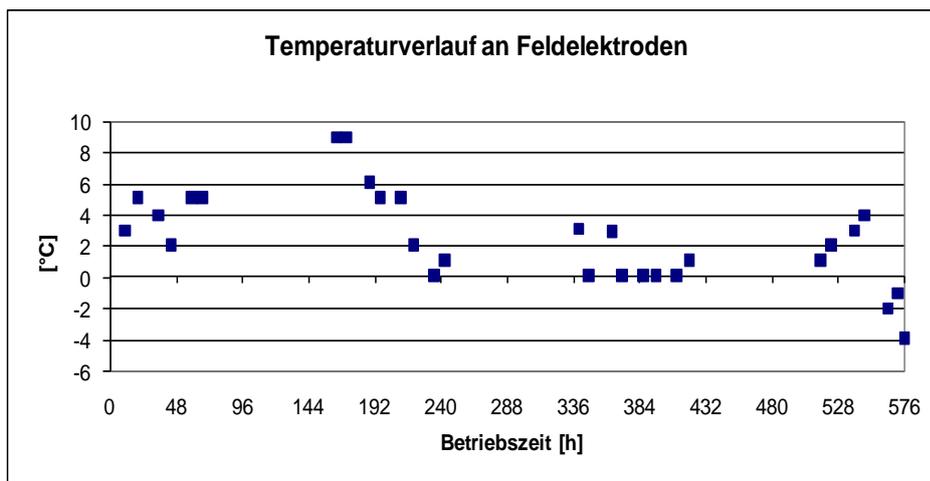


Abbildung 48: Temperaturverlauf der Elektroden

Aus den erhaltenen Messdaten geht hervor, dass während der Behandlung tagsüber eine Erwärmung zu verzeichnen ist. Diese Erwärmung erfolgte jedoch nicht aufgrund der stattfindenden Reaktionen sondern vielmehr aufgrund der klimatischen Bedingungen. Im Wochenvergleich (ca. 72 h Spannungsführung) konnte keine tendenzielle Erwärmung festgestellt werden.

Für die Temperaturen im Boden können ähnliche Aussagen getroffen werden. Wie aus Abbildung 49 zu sehen ist, nimmt die Temperatur im Laufe des Versuches tendenziell ab. Dies ist ebenfalls auf die klimatischen Bedingungen zurück zu führen. Bei der letzten Messung liegt die Temperatur im negativen Bereich. Dies bedeutet, dass eine Bewegung der Ionen aufgrund von Elektromigration zumindest in der oberen Bodenschicht nicht stattfinden kann, wodurch kein Sanierungsfortschritt mehr erzielt werden kann. Es muss allerdings angemerkt werden, dass für die Messungen die Asphaltdecke geöffnet wurde und somit nicht grundsätzlich auf die Bodentemperatur im Bereich unter der Asphaltdecke geschlossen werden kann.

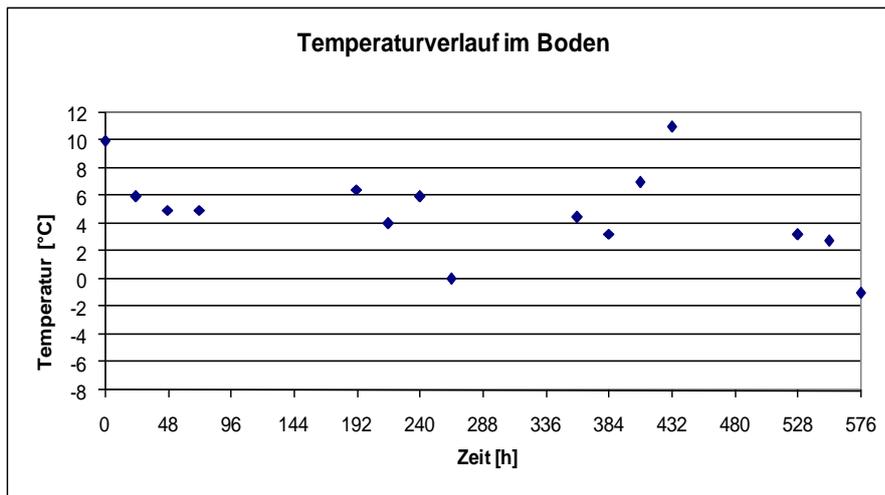


Abbildung 49: Temperaturverlauf im Boden

8.2.4 pH-Wert Messung

Um den Einfluss der stattfindenden Reaktionen an den Elektroden auf den Boden festzustellen, wurde in diesen Bereichen der pH-Wert erfasst. Eine genaue Beschreibung der Messung findet sich in Kapitel 7.1.3.3. Wie aus der Literatur hervorgeht, findet an den Anoden eine saure Reaktion, an der Kathode eine alkalische Reaktion statt. Aus den Messwerten zeigt sich, dass der pH-Wert im Bereich der Anoden leicht abnimmt. Dieser Effekt konnte allerdings nur für kurze Zeit nach Abschalten der Spannung beobachtet werden. In dem Zeitraum ohne Spannungsversorgung ging der pH-Wert wieder auf seinen ursprünglichen Wert zurück. Bei der Kathode konnte, wie erwartet, der gegenteilige Effekt beobachtet werden. Ohne Spannungsversorgung stellte sich auch hier der natürliche pH-Wert rasch wieder ein. Deshalb kann von einer großen natürlichen Pufferkapazität des Bodens ausgegangen werden, wodurch eine pH-Wert Regelung von außen nicht nötig ist. Aufgrund der Tatsache, dass die Messungen mit einem digitalen Boden pH-Meter durchgeführt wurden, musste während der Messungen der Strom abgeschaltet werden, da das Messgerät sonst nur fluktuierende Werte anzeigte. Weiters muss festgehalten werden, dass das pH-Meter aufgrund der geringen Temperaturen manchmal nicht einsatzfähig war. In diesen Fällen wurde die Messung mit einem gewöhnlichen pH-Messstreifen durchgeführt. In Abbildung 50 sind die pH-Werte während der Betriebsdauer dargestellt. Um die Übersicht nicht zu verlieren sind in der Abbildung 50 die pH-Werte der Kathode sowie stellvertretend für die sechs Anoden, die Werte der Anode 1 dargestellt.

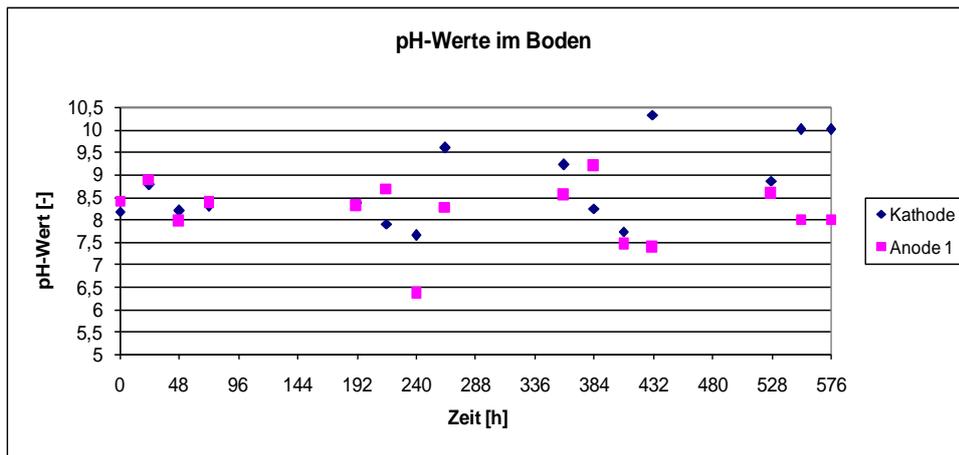


Abbildung 50: Verlauf des pH-Wertes

8.2.5 Messung des Spannungsabfalls

Wie bereits in Kapitel 7.1.3.4 erwähnt, wurde der Spannungsabfall zwischen Kathode und den sechs Anoden gemessen. Der Spannungsabfall wurde dabei an vier Stellen gemessen. Durch den Spannungsabfall wird der Widerstand im Boden dargestellt. Kommt es zu einer Veränderung desselben, kann davon ausgegangen werden, dass es in der Bodenzusammensetzung ebenfalls zu Veränderungen kommt. Sinkt der Spannungsabfall ab spricht das für ein vermehrtes Auftreten von Ionen. Dies weist wiederum auf die Präsenz von Oxidationsmitteln im Boden hin. Über dieses einfache Messverfahren kann so qualitativ festgestellt werden in wie weit sich Oxidationsmittel im Boden befinden und im welchen Bereich sie auftreten. Als Messstellen wurden die Probenahmestellen der ersten Rammkernsondierung gewählt. Daher gibt es eine geringe Abweichung zwischen den Messabständen der einzelnen Anoden zu diesen Punkten. In Abbildung 51 ist der durchschnittliche Spannungsabfall aller Elektroden während der aktiven Versuchszeit dargestellt. Für den ersten Versuchstag existieren keine Daten, da es zu Problemen bei der Aufzeichnung gekommen ist. Die einzelnen Spannungsverluste sind prozentuell zum gesamten Potentialunterschied, welcher 75 V betrug, dargestellt. Es wird ersichtlich, dass der größte Abfall im Bereich des Kathodenkompartiments auftritt. Das resultiert daher, dass das PVC-Rohr als eine Art Isolator wirkt. Weiters ist eine Abnahme des Spannungsverlustes während den jeweiligen Betriebswochen in diesem Bereich zu sehen. Daraus kann geschlossen werden, dass es zu einem Eintrag von Oxidationsmittel gekommen ist. In der betriebsfreien Zeit stieg der Widerstand allerdings wieder auf seinen ursprünglichen Wert an.

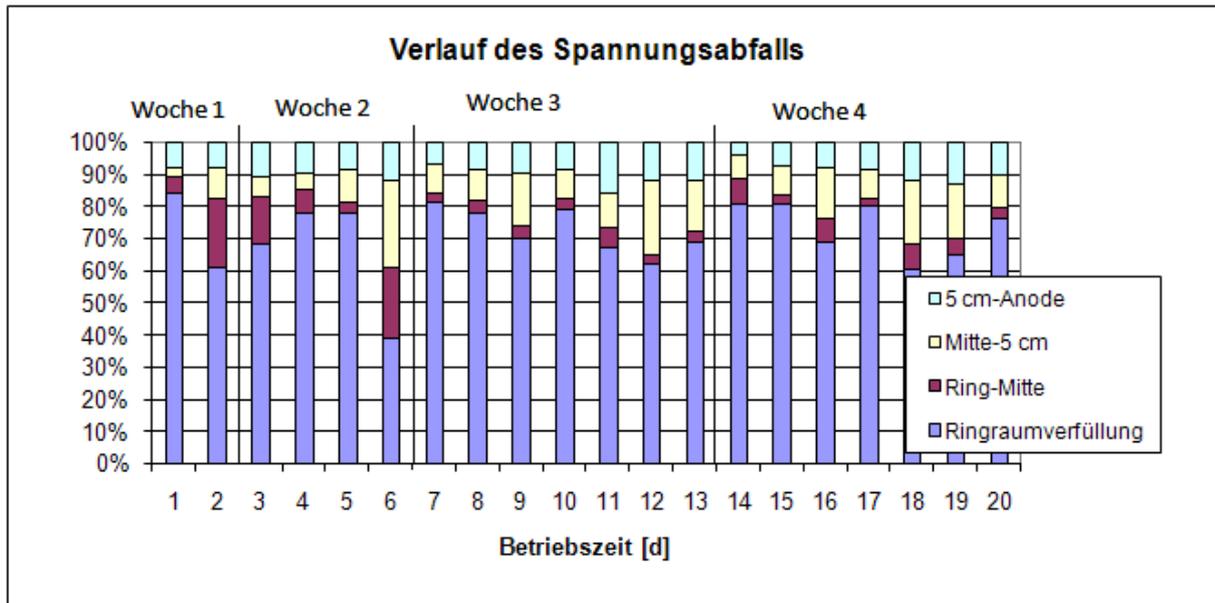


Abbildung 51: Durchschnittlicher Spannungsabfall zwischen Elektroden während Betriebszeit

8.2.6 Messung des Stromverlaufs

In Abbildung 52 ist der Stromverlauf, der während des Versuches mittels Datenloggern aufgezeichnet wurde, dargestellt. Für die Elektroden 3, 4 und 6 standen erst nach ca. 200 h Datenlogger zur Verfügung. Wie aus der Abbildung 52 ersichtlich ist, ist bei der Elektrode 1 der geringste Stromfluss zu verzeichnen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Elektrode nicht ganz senkrecht in den Boden eingebracht wurde. Bei der Einbringung der Elektrode wurde zuvor der Asphalt geöffnet und somit entfiel die Führungsfunktion des Asphalttes, wodurch die Elektrode etwas vom Lot abwich. Bei der Aufzeichnung der Daten vom Logger für die Elektrode 4 gab es Probleme, daher sind diese Werte nicht in der Abbildung 52 mit dargestellt. Zu den Zeiten an denen der Strom auch während der Behandlung auf null fällt, wurden die Boden pH-Wert Messungen durchgeführt. Über die Zeit gesehen ist kein wesentlicher Anstieg des Stromflusses feststellbar. Daher kann nicht darauf geschlossen werden, dass sich signifikant mehr Ionen im Untergrund befunden haben.

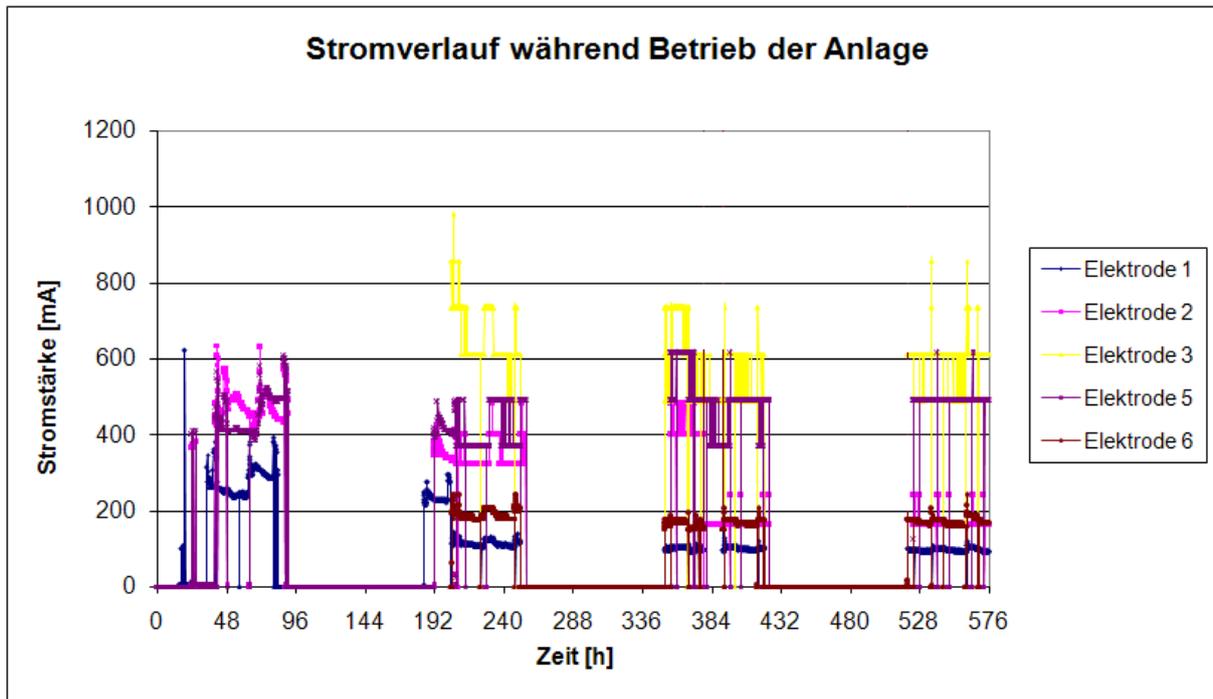


Abbildung 52: Stromverlauf während der aktiven Behandlung

8.2.7 Bodenproben – Gehalt an Kohlenwasserstoffen

Wie bereits in Kapitel 7.4 ausführlich erklärt, wurden zu Beginn, nach Ende der aktiven Phase sowie nach Beendigung der passiven Phase Bodenproben gezogen. In Tabelle 11 ist eine Auflistung der Kohlenwasserstoffgehalte vor Beginn und nach Beendigung der aktiven Phase zu sehen. Die Angaben des Gehaltes an KW erfolgen in mg/kg TS. Die Probenahmestellen können mit der Abbildung 37 verglichen werden. Bei der Behandlungstiefe b wurden die Proben aus einer Tiefe von 90 cm entnommen, bei Behandlungstiefe c aus 120 cm Tiefe. Weiters ist zu sehen, dass in der Behandlungstiefe a nach Beendigung der aktiven Phase ein höherer Gehalt an Kohlenwasserstoffen vorhanden war, während für die meisten Probenahmestellen der Behandlungstiefe b ein Rückgang der Kohlenwasserstoffkonzentrationen verzeichnet werden konnte. Aufgrund der großen Standardabweichung muss davon ausgegangen werden, dass die Kontamination an KW's sehr heterogen vorliegt. Aus dem Mittelwert und der Summe der einzelnen Proben der unterschiedlichen Behandlungstiefen wird die Gesamtzunahme bzw. Abnahme an KW's ersichtlich. Der Gehalt an KW's in der Behandlungstiefe a hat sich nach 576 h mehr als vervierfacht. Bei der Behandlungstiefe b hingegen ist eine Abnahme um den Faktor 1,5 zu verzeichnen. Allerdings ist auch hier bei manchen Probenahmestellen der Gehalt an Kohlenwasserstoffen gestiegen. Aufgrund der gemessenen Daten und in Anbetracht der Heterogenität der vorliegenden Kohlenwasserstoffkontamination lässt sich sagen, dass keine eindeutige Mobilisierung nach unten Richtung Grundwasser der Kohlenwasserstoffe während der aktiven Behandlungszeit stattgefunden hat.

Tabelle 11: KW-Gehalte vor und nach Behandlung

in mg/kg TS	Behandlungstiefe b			Behandlungstiefe c		
	0 h	576 h	Differenz	0 h	576 h	Differenz
1 (11)	20	290	270	20	430	410
2 (12)	140	350	210	70	40	-30
3 (13)	20	430	410	450	20	-430
4 (14)	60	620	560	450	190	-260
5 (15)	390	430	40	20	170	150
6 (16)	20	410	390	440	130	-310
7 (17)	20	180	160	400	110	-290
8 (18)	20	220	200	20	260	240
9 (19)	20	300	280	910	430	-480
10 (20)	100	270	170	20	60	40
Mittelwert	81,0	350,0		280,0	184,0	
Gesamtdifferenz			2690,0			-960,0
Standardabweichung	116,47	128,06		299,85	148,49	
Variationskoeffizient	143,8%	36,6%		107,1%	80,7%	

8.2.8 Bodenproben – Gehalt an Peroxodisulfat

Weiters wurde auch der Oxidationsmittelgehalt in allen drei Probenahmetiefen gemessen. Da die KW Gehalte nur in den Tiefen b und c ermittelt wurden, werden zum besseren Vergleich nur die Oxidationsgehalte der Probenahmetiefen b und c dargestellt. In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Oxidationsmittelgehalte an den verschiedenen Probenahmestellen in mmol/kg dargestellt. Wird eine erhöhte Menge an Oxidationsmittel an den Probenahmestellen gefunden, kann davon ausgegangen werden, dass dieses zur Reduzierung der Kohlenwasserstoffkonzentration beigetragen hat. Aufgrund der Boden – Heterogenität sind die Daten schwer zu analysieren. In den Behandlungstiefen b und c ist ein tendenzielles höheres Auftreten von Oxidationsmittel nach der aktiven Behandlungszeit zu erkennen. Es lässt sich nicht eindeutig sagen inwieweit das Oxidationsmittel einen Einfluss auf den Kohlenwasserstoffabbau hatte.

In Summe wurde eine Menge von 2828 mmol Peroxodisulfat in den Boden eingebracht. 387 mmol Peroxodisulfat gelangten aufgrund von Elektromigration in den Boden. Daraus resultiert, dass 2441 mmol an Peroxodisulfat durch Verlust des Elektrolyten in den Untergrund gelangt sind.

Tabelle 12: Oxidationsmittelgehalte vor und nach Behandlung

in mmol/kg	Behandlungstiefe b			Behandlungstiefe c			
	Stelle	0 h	576 h	Differenz	0 h	576 h	Differenz
	1 (11)	5,00	4,96	-0,04	3,33	1,29	-2,04
	2 (12)	5,00	3,02	-1,98	3,33	1,51	-1,82
	3 (13)	4,16	2,89	-1,27	4,16	3,02	-1,14
	4 (14)	3,33	3,88	0,55	3,75	1,72	-2,03
	5 (15)	2,50	4,53	2,03	2,08	3,88	1,80
	6 (16)	3,75	4,53	0,78	3,33	4,10	0,77
	7 (17)	2,50	2,59	0,09	2,08	3,67	1,59
	8 (18)	5,41	2,37	-3,04	2,08	4,53	2,45
	9 (19)	4,58	4,75	0,17	0,83	0,86	0,03
	10 (20)	3,75	3,88	0,13	2,08	2,37	0,29
	Mittelwert	4,00	3,74		2,71	2,70	
	Gesamtdifferenz			-2,58			-0,10
	Standardabweichung	1,02	0,96		1,03	1,32	
	Variationskoeffizient	25,6%	25,6%		37,9%	48,9%	

8.2.9 Bodenproben – Sulfatgehalt

Zusätzlich zu den Gehalten an Oxidationsmittel sind die Sulfatgehalte gemessen worden. Durch die Reaktion des Oxidationsmittels mit den Kohlenwasserstoffen kann dieses auch zersetzt worden sein, wodurch Sulfat freigesetzt wird. In Tabelle 13 sind die Sulfatgehalte in mg/kg TS der Probenahmestellen 1, 3, 5, 11, 13 und 15 dargestellt (vgl. Abbildung 37). Wie zu sehen ist, ist nach der aktiven Behandlung ein höherer Sulfatgehalt feststellbar. Dies weist darauf hin, dass das Sulfat aus dem Elektrolyten über elektrokinetische Vorgänge an die entsprechenden Stellen transportiert worden sein muss, wodurch die Funktionsfähigkeit der Anlage untermauert wird. Allerdings müssen die Grenzwerte für Sulfat im Boden im Auge behalten werden.

Tabelle 13: Sulfatgehalte

in mg/kg TS	a		Differenz	b		Differenz
	0 h	576 h		0 h	576 h	
Stelle						
1 (11)	66,2	38,6	-27,6	34,7	42,6	7,9
3 (13)	52,7	261	208,3	99	108	9
5 (15)	60,1			51,4	523	471,6
Mittelwert	59,7	149,8		61,7	224,5	
Gesamtdifferenz			180,7			488,5
Standardabweichung	6,8	157,3		33,4	260,5	
Variationskoeffizient	11,3%	105,0%		54,1%	116,0%	

8.2.10 Bodenproben – Eisengehalt

Wie aus der Literatur und den vorangegangenen Laborversuchen bekannt ist, kann Eisen als Katalysator fungieren. Aufgrund der angelegten Spannung sowie der dadurch stattfindenden Reaktionen kann Eisen von den Elektroden gelöst werden und in den zu behandelnden Bereich wandern. Deshalb wurden die Eisengehalte in mg/kg TS an den Feldanoden 1 bis 5 gemessen, wie aus Tabelle 14 entnommen werden kann. Weiters ist zu sehen, dass bis auf eine Ausnahme die Gehalte an Eisen nach Beendigung des Versuches abnehmen. Somit kann festgehalten werden, dass es aufgrund des Behandlungsverfahrens zu keinem zusätzlichen Eintrag von Eisen kam.

Tabelle 14: Eisengehalte nach Behandlung

in mg/kg TS	a		Differenz	b		Differenz
	0 h	1128 h		0 h	1128 h	
Stelle						
A1	56,2	8,51	-47,7	34,0	7,45	-26,6
A2	56,2	8,11	-48,1	34,0	66,6	32,6
A3	56,2	8,26	-47,9	34,0	8,48	-25,5
A4	56,2	39,1	-17,1	34,0	8,69	-25,3
A5	56,2	9,21	-47,0	34,0	8,54	-25,5
Mittelwert	56,2	14,6		34,0	20,0	
Gesamtdifferenz			-207,6			-70,2
Standardabweichung	18,5	13,7		18,7	26,1	
Variationskoeffizient	32,9%	93,5%		55,0%	130,7%	

8.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse aus den Labor sowie dem Feldversuch.

Die Tests zur Optimierung der Produktion an Peroxodisulfat lieferten folgende Ergebnisse. Als effizienteste Variante stellte sich eine Versuchsdauer von 60 min, eine Kontaktzeit von 15 sec und eine Stromdichte von 45 mA/cm^2 heraus. Dabei wurde auf eine Kühlung sowie eine pH-Wert Pufferung verzichtet.

- 100 l der fertigen Lösung wurden jeweils eine Woche vorab im Labor produziert. Peroxodisulfat unterliegt einem natürlichen Abbau von $0,19 \text{ mmol}$ pro Tag.
- Insgesamt wurden 400 l an Peroxodisulfat – Natriumsulfatlösung für den Feldversuch hergestellt. Die Herstellung erfolgte in 68 Produktionseinheiten zu je 6 l mit zwei Zellen. Es konnte eine durchschnittliche Menge von $2,73 \text{ mmol/l}$ an Peroxodisulfat generiert werden. Um einen Sanierungserfolg zu gewährleisten wurde, die Konzentration mittels Ammoniumperoxodisulfat auf 16 mmol/l angehoben.
- Aufgrund vom Ausfallens vom Salz musste die Peroxodisulfat – Natriumsulfatlösung verdünnt werden. Insgesamt wurde ein Volumen von 1101 l eingesetzt, wobei ein Flüssigkeitsverlust von $35,3 \%$ auftrat, mit einem Nettoverlust von $6,3 \%$.
- Insgesamt wurde eine Menge von $2827,9 \text{ mmol}$ Peroxodisulfat während der aktiven Behandlung in den kontaminierten Boden eingebracht, davon gelangten $13,7 \%$ durch Elektromigration in den Untergrund.
- Aus den Ergebnissen der Temperatur und pH-Wert Messung geht hervor, dass die Behandlung keinen wesentlichen Einfluss auf diese Parameter hatte.
- Der Spannungsabfall bei den einzelnen Messpunkten verringerte sich tendenziell, während der Zeit in der eine Spannung angelegt war. Daraus kann geschlossen werden, dass Ionen im Untergrund vorhanden sind, die aus dem Elektrolyten in den Untergrund migriert sind.
- Die Auswertung der Ergebnisse der Stromflussmessung gibt keinen eindeutigen Hinweis darauf, dass sich Ionen im Untergrund in der Nähe der Elektroden befunden haben. Eine messbare Erhöhung des Stromflusses hätte darauf hingewiesen.
- Die Analyse der Kohlenwasserstoffe ergab keinen eindeutigen Abbau. Aufgrund der Heterogenität der vorliegenden Kontamination lässt sich der Einfluss des Oxidationsmittels auf den Abbau nicht genau darstellen.
- Nach Beendigung der aktiven Behandlung konnte ein tendenziell höherer Sulfatgehalt festgestellt werden, der infolge der Elektromigration stattgefunden hatte.
- Es konnte kein Anstieg der Eisenkonzentration festgestellt werden. Somit wurde kein Eisen durch die Behandlung freigesetzt.

9 Zusammenfassung

Die vorliegende Diplomarbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit der Umsetzung der Laborerkenntnisse der elektrokinetischen Sanierungsmethode auf den Feldversuch, sowie der Auswertung und Interpretation der aus dem Feldversuch gewonnenen Daten. Vorbereitend werden in dem theoretischen Teil der Arbeit jene Gebiete behandelt, die bei dem Feldversuch eine entscheidende Rolle gespielt haben.

Zu Beginn dieser Arbeit erfolgt im Kapitel 2 eine Zusammenfassung der bereits in einer früheren Diplomarbeit erarbeiteten Daten bezüglich der in – situ chemischen Oxidation von Schadstoffen und der Verbreitung der Oxidationsmittel im kontaminierten Bereich. Einen wesentlichen Punkt stellt die Produktion von Peroxodisulfat mittels bor – dotierter Diamantelektroden dar.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen der Diamantelektrochemie. Dabei wird auf die Geschichte, Anwendungsmöglichkeiten und Vor- und Nachteile der Diamantelektroden eingegangen. Weiters werden die verschiedenen Herstellungsverfahren erklärt. Durch die Verwendung von Peroxodisulfat als Oxidationsmittel im Feldversuch wird der Formelapparat aufgelistet, welcher zur Erzeugung von Peroxodisulfat mittels Diamantelektroden führt.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit den chemisch-physikalischen Prozessen, die auftreten, wenn ein kontaminierter Boden einem elektrischen Feld, erzeugt durch eine Gleichspannungsquelle, ausgesetzt wird. Weiters werden die Hauptprozesse wie Elektromigration, Elektroosmose, Elektrophorese und Elektrolyse dargestellt und erklärt.

Die Probenahme, insbesondere von Abfällen, ist Inhalt von Kapitel 5. Es wird ein Probenahmeplan laut ÖNORM EN 14899 vorgestellt. Dieser gibt die Rahmenbedingungen einer Probenahme vor. Weiters wird auf Normenserien verwiesen, wie auf die ÖNORM S 2123, die Probenahmepläne für spezielle Abfälle beinhalten. Ebenfalls werden Verfahren und Methoden dargestellt die bei der Probenahme von festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen zum Einsatz kommen.

Mit Kapitel 6 beginnt der praktische Teil der vorliegenden Diplomarbeit. In diesem Kapitel wird unter anderem der Aufbau der für den Feldversuch verwendeten bor – dotierten Diamantelektrodenzelle beschrieben. Da es die Produktion von Peroxodisulfat zu optimieren galt, wurden eine Vielzahl an unterschiedlichen Versuchen durchgeführt, die in den Unterkapiteln des Kapitels 6 nachgelesen werden können. Es wurden Versuche in serieller und paralleler Betriebsweise durchgeführt. Weiters wurde der Einfluss der Stromdichte, der Zeit, der Kühlung, des pH-Wertes und der Einfluss unterschiedlicher Volumina auf die produzierte Menge an Peroxodisulfat untersucht. So weit wie dies möglich war wurden die für den Betrieb der Anlage notwendigen Anlagenteile vorab im Labor überprüft und getestet. In diesem Kapitel befinden sich detaillierte Informationen über die Vorbereitungen, welche vor Ort getroffen wurden. Dabei stellt die Einbringung der für den Versuch benötigten Elektroden den größten Aufwand dar. In einem weiteren Teilkapitel wird die Funktionsweise der Anlage ausführlich beschrieben (siehe Abbildung 26), welche in zwei Teilkreisläufe

aufgeteilt werden kann. Kreislauf 1 stellt den Peroxodisulfat Herstellungs-kreislauf dar, während Kreislauf 2 den Bodenbehandlungskreislauf darstellt. Abschließend wird der Zusammenbau der einzelnen Komponenten zu einer funktionierenden Einheit erläutert.

Kapitel 7 widmet sich der Durchführung des Feldversuches. Dieser kann grundsätzlich in eine aktive und in eine passive Behandlungsdauer unterteilt werden. Die aktive Phase startete am 5. November 2007 und ging bis zum 28. November 2007. Dabei muss grundsätzlich zwischen der Arbeit vor Ort und jener im Labor des IAE in Leoben unterscheiden werden, da das Oxidationsmittel aus Gesundheits-, und Sicherheitstechnischen Gründen nicht vor Ort hergestellt werden konnte. Während der aktiven Behandlungsphase wurde die Peroxodisulfat – Natriumsulfatlösung annähernd 90 h mittels Membranpumpen im Kreislauf geführt. Die angelegte Spannung von 75 V, was einen Spannungsgradienten von 1 V/cm zur Folge hatte, wurde für ca. 270 h aufrechterhalten und es wurden insgesamt 1101 l an Flüssigkeit, 400 l Peroxodisulfat – Natriumsulfatlösung und 601 l an Leitungswasser in das System eingebracht. Um Aussagen bezüglich der Verbreitung der Oxidationsmittel treffen zu können, wurden täglich mehrere Messungen von den Projektmitarbeitern durchgeführt. Es wurden mittels eines digitalen Voltmeters die Bodentemperatur, die Temperatur der Elektroden sowie der Spannungsabfall zwischen Kathode und den sechs Feldanoden gemessen. Ebenfalls wurde der Boden pH-Wert an mehreren Stellen zwischen den Feldelektroden gemessen.

Nach Beendigung der aktiven Phase am 28. November 2007 folgte die passive Phase bis zum 21. Dezember 2007. Zweck der zweiten Phase war es, der Abbaureaktion nach Einbringen der Oxidationsmittel Zeit zu geben. Den Abschluss in diesem Kapitel stellt die Probenahme dar. Dabei wird erklärt, welche Art der Probenahme angewendet wurde und an welchen Stellen welche Proben in welcher Tiefe gezogen wurden.

Das Kapitel 8 stellt die im Labor und während dem Feldversuch gewonnenen Daten und Ergebnisse dar. Aus den Versuchen im Labor zeigte sich, dass eine serielle Betriebsweise nicht zielführend ist. Es konnten nur 4 mmol/l nach 150 min generiert werden. Deshalb erfolgten alle weiteren Versuche in paralleler Anordnung. Es stellte sich ebenfalls heraus, dass eine Kühlung und eine pH-Wert Pufferung nur einen unwesentlichen Einfluss auf die produzierte Menge an Oxidationsmittel haben. Eine Verringerung der Kontaktzeit führt zu gesteigerter Gasbildung wodurch es zum Abriss der Kreislaufführung des Elektrolyten kommt. Bei den Versuchen mit unterschiedlichen Volumina ist zu sagen, dass mit steigendem Volumen die Menge an Oxidationsmittel tendenziell abnimmt. Aufgrund dieser Daten wurde entschieden, die Zellen mit einer Stromdichte von 45 mA/cm², einer Kontaktzeit von 15 sec, 3 l 1 M Natriumsulfatlösung über 60 min in paralleler Betriebsform zu betreiben. Auf eine Kühlung und eine pH-Wert Pufferung wurde verzichtet. Weiters wurde die Haltbarkeit des Oxidationsmittels untersucht. Dabei wurde ein Zerfall von 0,19 mmol/d ermittelt.

Insgesamt wurden 1157,1 mmol Peroxodisulfat selbst mittels Diamantelektroden hergestellt. Dafür wurden 13,15 kWh Strom verbraucht. Aufgrund des nicht gleich bleibenden Leistungsfaktors der Zellen lag die durchschnittlich produzierte Menge an Peroxodisulfat bei 2,73 mmol/l. Die für den Versuch geforderten 16 mmol/l wurden durch Zugabe mittels

Ammoniumperoxodisulfat erreicht. Aus den erhaltenen Daten der Proben, die aus dem Versorgungstank entnommen wurden, zeigte sich, dass insgesamt 2827,8 mmol Peroxodisulfat in den Boden gelangt sind. Es trat ein Nettowasserverlust von 6,27 % auf. Aus der Messung der Temperatur der Elektroden sowie der Bodentemperatur können keine Hinweise gefunden werden, dass es aufgrund von stattfindenden Reaktionen zu einer Erwärmung der Elektroden bzw. Bodens gekommen ist. Durch die Messungen des Boden pH-Wertes konnten im Bereich der Anoden geringere und im Bereich der Kathode höhere Werte festgestellt werden. Aufgrund der starken Pufferkapazität des Bodens stellten sich bei Abschaltung der Stromversorgung rasch wieder die ursprünglichen pH-Werte ein. Bei der Messung des Spannungsabfalls stellte sich heraus, dass der größte Verlust durch das Kathodenkompartiment auftritt. Weiters war eine Abnahme des Spannungsverlustes während den jeweiligen Betriebswochen in diesem Bereich zu sehen. Daraus kann geschlossen werden, dass es zu einem Eintrag an Anionen gekommen ist. In der betriebsfreien Zeit stieg der Widerstand allerdings wieder auf seinen ursprünglichen Wert an. Aus der Stromfluss – Auswertung der mittels Datenloggern aufgezeichneten Werte kann nicht direkt auf das Vorhandensein von Ionen im Boden geschlossen werden.

Bei der ersten Probenahme wurde eine durchschnittliche Kontamination von 650 mg/kg TS festgestellt. Bei der zweiten Probenahme nach Beendigung der aktiven Behandlung konnten an mehreren Stellen höhere Gehalte an KW's festgestellt werden. Ein Grund dafür könnte die Heterogenität der Kontamination sein. Wahrscheinlicher ist es aber, dass es zu noch nicht vollständig verstandenen Abbaureaktionen kommt. Die mit der angewandten Analyseverfahren nicht genau genug beschrieben werden können. Somit kann aufgrund der Werte kein eindeutiger Abbau und keine eindeutige Mobilisierung der Kohlenwasserstoffe festgestellt werden. Nach der Behandlung konnte an mehreren Stellen ein erhöhter Sulfatgehalt festgestellt werden. Dies weist darauf hin, dass das Sulfat aus dem Elektrolyten über elektrokinetische Vorgänge an die entsprechenden Stellen transportiert worden sein muss. Im Gegensatz zum Sulfat konnte kein erhöhter Eisengehalt gemessen werden.

Im Kapitel 10 werden abschließend Hinweise und Empfehlungen für eine weitere Anwendung der Sanierungsmethode gegeben.

10 Ausblick

In diesem Kapitel werden Hinweise und Empfehlungen für eine weitere Anwendung der Sanierungsmethode gegeben.

Wie sich aus dem ersten Feldversuch gezeigt hat war die Anlage, so wie sie im Feld betrieben wurde, vollkommen funktionstüchtig. Für den Einsatz müssen nur minimal invasive Eingriffe vorgenommen werden. Es müssen nur die Feldelektroden sowie das Kathodenkompartiment in den zu behandelnden Untergrund eingebracht werden. Die eigentliche Sanierung kann unter versiegelten Flächen durchgeführt werden, wodurch ein weiterer Betrieb auf der kontaminierten Stelle möglich ist. Bei zu geringem Wassergehalt des Bodens sollte über eine Berieselungsanlage nachgedacht werden. Das Wasser dient als Trägermedium für die Ionen und erhöht somit deren Wanderungsgeschwindigkeit von der Kathode hin zu den Anoden und verkürzt somit die Dauer der Sanierung. In solch einem Fall stellt eine versiegelte Fläche ein gewisses Problem dar. Eine Möglichkeit ist die versiegelte Fläche im Bereich der Sanierung aufzubrechen und eine Oberflächenbehandlung durchzuführen. Eine andere Möglichkeit ist die versiegelte Fläche an gewissen Stellen zu öffnen und mittels Infiltrationslanzen den Wasserhaushalt zu steuern. Ein möglicher Nachteil der Berieselung ist die Verfrachtung der Schadstoffe in das Grundwasser.

Wie aus der Spannungsabfallmessung hervor geht trat der größte Verlust über dem Kathodenkompartiment auf. Als Abgrenzung wurde ein PVC-Rohr verwendet. Für weitere Versuche sollte ein Material Verwendung finden, welches eine höhere Leitfähigkeit besitzt. Dieses Rohr muss einerseits stabil genug sein um in den Boden eingebracht werden zu können, andererseits muss es chemisch inert sein, um nicht von den stattfindenden Reaktionen angegriffen zu werden.

Weiters sollte über eine Adaptierung der verschiedenen Messungen nachgedacht werden. Ähnlich der Aufzeichnung der Stromwerte könnte eine online Erfassung der anderen wichtigen Parameter erfolgen. Dies würde zu einer höheren Automatisierung beitragen und letztendlich Zeit und Personal sparen und eine dichtere Datenmenge liefern.

Da die Anlage ohne große Probleme 24 Stunden über sieben Tage in der Woche in Betrieb gehalten werden könnte, sollte über einen Dauerbetrieb nachgedacht werden. Durch eine dauerhaft angelegte Spannung könnte die Sanierungsdauer deutlich reduziert werden. Hierfür müsste das zu sanierende Gebiet dementsprechend gegen Zutritt von außen gesichert werden. Weiters müsste es eine Sicherheitseinrichtung geben, die im Falle eines Problems mit der Stromversorgung oder der Kreislaufführung des Oxidationsmittels, die Anlage abschaltet.

Wie sich aus dem ersten Feldversuch zeigte spielen die klimatischen Bedingungen eine nicht unwesentliche Rolle bei der Sanierung. Zum Einen kommt es bei niedrigen Temperaturen zum Ausfallen von Salz und somit auch von dem Oxidationsmittel aus der Lösung, zum Anderen kommt es zu einer Verstopfung der Pumpen durch das ausgefallene Salz. Weiters kann der Boden bis in eine gewisse Tiefe gefrieren wodurch einige Messungen nicht mehr durchgeführt werden können. In diesem Bereich findet kein Abbau der vorliegenden

Kontamination statt, weil die elektrokinetischen Vorgänge nicht mehr ablaufen. Somit erscheint eine Sanierung nur in den wärmeren Monaten des Jahres sinnvoll, wo die Temperatur nicht unter 5 °C sinkt.

Wie sich aus dem Feldversuch zeigte, stellte die Produktion des Oxidationsmittels mittels der Diamantelektrodenzelle den größten Aufwand dar. Da die Leistung der Zellen mit jedem Versuch abnimmt ist es schwierig, die für die Sanierung erforderliche Konzentration bereitzustellen. Eine selbstständige Produktion des Oxidationsmittels vor Ort bedeutet auch einen hohen apparativen sowie sicherheitstechnischen und personellen Aufwand. Daraus resultiert die höchste finanzielle Belastung der gesamten Sanierung. Zusätzlich wird eine gewisse Menge an Salz aus dem Elektrolyten in den Boden eingebracht, die aber für die Produktion von Peroxodisulfat unabdingbar ist. Aus all den genannten Gründen ist es sinnvoller, das Oxidationsmittel nicht selbst herzustellen sondern als fertige Chemikalie zu erwerben. Die Vorteile sind eine wesentliche Senkung der Betriebskosten durch den geringeren apparativen sowie personellen Aufwand. Weiters kann die Konzentration des Oxidationsmittels genau auf den Bedarf abgestimmt werden. Durch den Entfall von Sulfat aus dem Elektrolyten kann dieser auch keine Probleme bei niedrigen Temperaturen verursachen. Des Weiteren kommt es zu keiner Aufsalzung des Bodens, dadurch besteht auch keine Gefahr, vorgegebene Grenzwerte eventuell nicht einhalten zu können. Bei der Kreislaufführung eines solchen Elektrolyten müsste nur das Oxidationsmittel zugegeben werden im Gegensatz zu einer chemisch aufwändigen Aufbereitung mit anschließender Produktion von Peroxodisulfat.

11 Verzeichnisse

11.1 Literatur

- [1] Siller, Robert; Valtl Michael; Weihs, Stefan: Verdachtsflächenkataster und Altlastenatlas. Wien: Umweltbundesamt, 2007. – ISBN 3-85457-896-2
- [2] Schmale, Julia: Laboratory Scale Experiments for the Development of an Electrokinetic in – situ Soil Remediation Method Using Diamond Electrodes. Leoben: Montanuniversität Leoben, Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, 2007. – Diplomarbeit
- [3] <http://www.aktuelle-wochenschau.de/2006/woche8b/wochenschau8b.html>, Stand: April 2008
- [4] Rao, Tata: Historical Survey of Diamond Electrodes. In: Fujishima, Akira et al.: Diamond Electrochemistry. Amsterdam: BKC INC, Tokyo, Elsevier B.V., 2005. – ISBN 0-444-51908-4
- [5] Schlager, Rainer: Implementation of a New Electrochemical Technique for Drinking water, Process Water and Waste Water Treatment in Chile. Montanuniversität Leoben, Department of Sustainable Waste Management and Technology, 2004. – Diplomarbeit
- [6] <http://www.institut-wv.de/5215.html>, Stand: April 2008
- [7] Martin, Heidi et al.: Electrochemical Effects on Diamond Surfaces: Wide Potential Window, Reactivity, Spectroscopy, Doping Levels and Surface Conductivity. In: Fujishima, Akira et al.: Diamond Electrochemistry. Amsterdam: BKC INC, Tokyo, Elsevier B.V., 2005. – ISBN 0-444-51908-4
- [8] http://www.adamantec.com/de/unternehmen/kompetenzen_.php, Stand: April 2008
- [9] Ciecwa, A. et al.: Electrochemical characterization of mechanically implanted boron-doped diamond electrodes. Electrochemistry Communications Vol. 8 (2006) Seiten. 375-382
- [10] Invandini, T. et al.: Preparation and Characterization of Polycrystalline Chemical Vapor Deposited Boron-doped Diamond Thin Films. In: Fujishima, Akira et al.: Diamond Electrochemistry. Amsterdam: BKC INC, Tokyo, Elsevier B.V., 2005. – ISBN 0-444-51908-4
- [11] <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/strasser/node58.html>, Stand: April 2008
- [12] <http://www.echem.at/ecre2.html>, Stand: April 2008

- [13] <http://www.wipo.int/pctdb/en/>, Stand: Mai 2008
- [14] Comninellis, Christos et al.: Application of Synthetic Boron-Doped Diamond Electrodes in Electrooxidation Process. In: Fujishima, Akira et al.: Diamond Electrochemistry. Amsterdam: BKC INC, Tokyo, Elsevier B.V., 2005. – ISBN 0-444-51908-4
- [15] Serrano, K., Michaud, P. A., Comninellis, C., Savall, A.: Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped thin film electrodes. *Electrochimica Acta* Vol. 48 (2002) pp. 431-436
- [16] Mohr Wolfhart: Beeinflussung des Strömens der Wasserphase im Lagerstättengestein durch elektrokinetische Vorgänge. Leoben: Montanuniversität Leoben, 1981. - Dissertation
- [17] Lageman, Reinout: Der Boden elektrifiziert – Elektrosanierung in der Retro- und Prospektive. In: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.): *Elektrokinetische Verfahren – Methoden zur Altlastensanierung*. Augsburg, 2000
- [18] <http://www.uni-protokolle.de/nachrichten/id/48126/>, Stand: Dezember 2006
- [19] Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): *Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz*. 2005
- [20] Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.): *Informationsblatt elektrokinetische Bodensanierung: Grundlagen, technische Umsetzung, Erfolgskontrolle*. Augsburg, 2005
- [21] Zorn, R.: *Elektrokinetische Bodensanierung: Einsatzmöglichkeiten, Anwendungsgebiete und Erkundungsanfordernisse*. In: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.): *Elektrokinetische Verfahren – Methoden zur Altlastensanierung*. Augsburg, 2000
- [22] Kreysa, G. (Hrsg.): *In-situ-Sanierung von Böden*. Frankfurt: 2002. – ISBN 3-926959-72-X
- [23] Wieczorek, S.; Weigand, S.; Marb, C.: *Elektrokinetische in-situ Sanierung in der ungesättigten Zone*. In: Lorber, Karl (Hrsg.): *DepoTech 2004*. Leoben: Glückauf, 2004. – ISBN 3-7739-5993-1
- [24] Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.): *Elektrokinetische Reinigung kontaminierter Böden*. Augsburg, 2000
- [25] Weigl, Josef: *Elektrokinetische Grenzflächenvorgänge*. Weinheim: Chemie, 1977. – ISBN 3-527-25718-7

- [26] Wille, Frank: Bodensanierungsverfahren: Grundlagen und Anwendungen; eine Auswahlhilfe für die Praxis. 1. Aufl., Würzburg: Vogel, 1993. – ISBN 3-8023-1477-8
- [27] Görner, Klaus (Hrsg.): Abfallwirtschaft und Bodenschutz. Springer, 2002. – ISBN 3-540-42008-8
- [28] Goldmann, Thomas: Stabilisierung des Boden-pH-Werts bei elektrokinetischen In-situ-Sanierungsmaßnahmen. In: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.): Elektrokinetische Verfahren – Methoden zur Altlastensanierung. Augsburg, 2000
- [29] Rasemann, Winfried (Hrsg.): Probenahme und Qualitätssicherung – Stand der Perspektiven. Freiberg, 2004. – ISBN 3-86012-237-1
- [30] Thomanetz, E. (Hrsg.): Möglichkeiten und Grenzen der repräsentativen Beprobung inhomogener Abfall-Haufwerke. Stuttgart, 1992
- [31] Fachgruppe Wasserchemie (Hrsg.): Chemie und Biologie der Altlasten. Weinheim: VCH, 1996. – ISBN 3-527-28802-3
- [32] Kisser, J.: Skriptum: Chemie und Untersuchung von Abfällen, BOKU Wien, SS 2006
- [33] ÖNORM EN 14899: Charakterisierung von Abfällen – Probenahme von Abfällen: Rahmen für die Vorbereitung und Anwendung eines Probenahmeplans, Europäisches Komitee für Normung (CEN), 2004
- [34] Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): Probenahme bei Altlasten. Düsseldorf, 1991
- [35] Umweltbundesamt (Hrsg.): Handlungsanleitung für Schadstoffuntersuchungen in Böden. Berlin, 1995
- [36] <http://hypersoil.uni-muenster.de/Glossar/index.htm#Bodenluft>, Stand: März 2008
- [37] Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.): Verfahrensempfehlungen für die Probenahme bei Altlasten (Boden, Abfall, Grund-, Sickerwasser, Bodenluft). Karlsruhe, 2000
- [38] http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/berichte/tba06-93/prob_c.html, Stand: März 2008
- [39] <http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/berichte/tba06-93/prob0058.html>, Stand: Februar 2008
- [40] Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.): Entnahme und Untersuchung von Wasserproben bei Altlasten, schädlichen Bodenveränderungen und Gewässerverunreinigungen. München, 2002

- [41] <http://www.lfu.bayern.de/boden/fachinformationen/altlasten/probenahme/index.htm>,
Stand: Mai 2008
- [42] Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.): Probenahme von Boden und Bodenluft bei Altlasten und schädlichen Bodenveränderungen für die Wirkungspfade Boden-Mensch und Boden-Gewässer. München, 2003

11.2 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
&	Und
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Ammoniumperoxodisulfat
“	Zoll
°C	Grad Celsius
A	Ampere
Ah	Amperestunden
AOX	Adsorbierbare Organisch gebundene Halogene
As	Arsen
Bar	Bar
bzw.	Beziehungsweise
C	Coulomb
ca.	Zirka
Cd	Kadmium
CH ₄	Methan
Cm	Zentimeter
cm ²	Quadratcentimeter
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
CVD	chemical vapor deposition
D	Tag
EN	europäische Norm
Fa.	Firma

FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
Fe	Eisen
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Eisensulfat-Heptahydrat
G	Gramm
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
GOK	Geländeoberkante
GW	Grundwasser
H	Stunde
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
H_2SO_4	Schwefelsäure
Hg	Quecksilber
I	Stromstärke
IAE	Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik
Kg	Kilogramm
KI	Kaliumiodid
KW	Kohlenwasserstoff
kWh	Kilowattstunden
L	Liter
LCKW	Leichtflüchtige Chlorierte Kohlenwasserstoffe
Lfm	Laufmeter
LHKW	leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
M	Meter
M	Molar
mA	Milliampere
max.	Maximal
Mg	Milligramm
MI	mechanische Implantierung
Min	Minute

ml	Milliliter
mm	Millimeter
mm ²	Quadratmillimeter
Mmol	Millimol
Mo	Molybdän
Mol	Mol
mS	milli Siemens
mV	Millivolt
Na ⁺	Natriumion
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
Nb	Niob
NHE	Normal-Wasserstoff-Elektrode
Ni	Nickel
ÖNORM	österreichische Norm
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
Pb	Blei
PET	Polyethylenterephthalat
PS	Persulfat
PVC	Polyvinylchlorid
S	Sekunde
sec	Sekunde
SHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode
Si	Silizium
SO ₄ ²⁻	Sulfation
Ti	Titan
TR	technische Richtlinie
TS	Trockensubstanz
USA	United States of America
V	Volt

vgl.	Vergleiche
Vs	Versus
Wh	Wattstunden
Wo	Wolfram
Z	Zelle
z.B.	zum Beispiel
Zn	Zink

11.3 Tabellen

Tabelle 1: Grundsätzliche Eignung der Stoffe für eine elektrokinetische Sanierung.....	17
Tabelle 2: Zusammenfassung der wesentlichen Bodenkenngrößen bei der Elektrokinetik ...	22
Tabelle 3: Übersicht über verschiedene Aufschlussverfahren.....	33
Tabelle 4: Zusammenfassung Feldparameter	61
Tabelle 5: Endergebnisse der seriellen Betriebsweise.....	66
Tabelle 6: Endergebnisse aufgrund von Stromdichten	67
Tabelle 7: Einfluss der Kontaktzeit	67
Tabelle 8: Einfluss der Kühlung	68
Tabelle 9: Ergebnisse der pH-Wert Pufferung	68
Tabelle 10: Elektrolytbilanz.....	75
Tabelle 11: KW-Gehalte vor und nach Behandlung	81
Tabelle 12: Oxidationsmittelgehalte vor und nach Behandlung.....	82
Tabelle 13: Sulfatgehalte.....	83
Tabelle 14: Eisengehalte nach Behandlung.....	83

11.4 Abbildungen

Abbildung 1: Arbeitsspannungsfenster von CVD bor – dotierter Diamantelektrode im Vergleich zu einer Platinelektrode	11
Abbildung 2: Voltammogramm einer MI bor – dotierten Diamantelektrode	12
Abbildung 3: MI bor – dotierte Diamantelektrode, 1) bor – dotierte Diamantkristalle, 2) nicht leitende Silikonschicht, 3) Titansubstrat.....	13
Abbildung 4: CVD Diamantsynthese aus der Gasphase.....	14

Abbildung 5: Schematischer Ablauf einer elektrokinetischen Bodenreinigung	17
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Elektromigration.....	18
Abbildung 7: Schematische Darstellung des elektroosmotischen Flusses im Boden	19
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Bewegung aufgrund der Elektrophorese	20
Abbildung 9: Fehlerquellen von der Probenahme bis zur Analytik	24
Abbildung 10: Elemente eines Probenahmeplans	25
Abbildung 11: Beispiele möglicher Schadstoffverteilungen bei Altlasten.....	28
Abbildung 12: Anordnung von Probenahmepunkten.....	29
Abbildung 13: Probenahmeschema nach Neumayr	31
Abbildung 14: Schema der Probenteilung mittels Probenkreuz	33
Abbildung 15: Probenahme aus einer Rammkernsonde.....	34
Abbildung 16: Probeentnahme bei Rotationskernbohrung.....	35
Abbildung 17: Schematische Darstellung der bor – dotierten Diamantelektrodenzelle.....	36
Abbildung 18: Umkehrosmoseanlage	39
Abbildung 19: Montagefertiges Kathodenkompartiment.....	40
Abbildung 20: Box für Membranpumpen	41
Abbildung 21: Baucontainer mit Anlagenteilen, Absperrgitter, Transporter und angrenzender Pizzeria	42
Abbildung 22: Grundriss der Feldelektroden, Maße in cm	43
Abbildung 23: Aufrissdarstellung des Kathodenkompartiments und der Feldanoden (Maße in cm).....	44
Abbildung 24: links: Gerät zur Einbringung der Anoden; rechts: Bohrgerät für Kathodenkompartiment	45
Abbildung 25: Geschütterter Kies und Asphaltdecke	46
Abbildung 26: Prinzipielles Anlagenschema	47
Abbildung 27: Anlagenteile für Peroxodisulfatproduktion	50
Abbildung 28: links: Netzgerät, Verkabelung und Datenlogger; rechts: Verkabelung der Elektroden.....	51
Abbildung 29: Schematische Darstellung der elektrischen Installation.....	52
Abbildung 30: links: Umhausung mit 1000 l Sammelbehälter; rechts: Isolierung des Arbeitsplatzes.....	53
Abbildung 31: Tatsächlicher Aufbau der Feldanlage hinsichtlich Elektrolytführung	54
Abbildung 32: Selbst produzierte Menge an Peroxodisulfat	56

Abbildung 33: Kathodenkompartiment Draufsicht mit ausgefallenem Salz	57
Abbildung 34: links: pH-Wertmessung Boden; rechts: Spannungsabfallmessung.....	59
Abbildung 35: Position der Messpunkte.....	60
Abbildung 36: Tiefe der jeweiligen Proben (Maße in cm).....	63
Abbildung 37: Positionierung der Probenahmestellen	64
Abbildung 38: links: Probenahme aus der Sonde; rechts: Vorrichtung zum Ziehen der Rammkernsonde.....	65
Abbildung 39: Gegenüberstellung verschiedener Volumina hinsichtlich der Produktion an Peroxodisulfat über die Zeit.....	69
Abbildung 40: Darstellung der Effizienz der Zelle	70
Abbildung 41: Produzierte Menge an PS in Abhängigkeit von Ah/l	70
Abbildung 42: Natürlicher Abbau von Peroxodisulfat über die Zeit	71
Abbildung 43: Temperaturentwicklung.....	71
Abbildung 44: Leitfähigkeitsentwicklung	72
Abbildung 45: pH-Wert Entwicklung	72
Abbildung 46: Peroxodisulfatproduktion für Feldversuch	74
Abbildung 47: Eintrag von Peroxodisulfat während aktiver Behandlung	75
Abbildung 48: Temperaturverlauf der Elektroden.....	76
Abbildung 49: Temperaturverlauf im Boden.....	77
Abbildung 50: Verlauf des pH-Wertes.....	78
Abbildung 51: Durchschnittlicher Spannungsabfall zwischen Elektroden während Betriebszeit	79
Abbildung 52: Stromverlauf während der aktiven Behandlung.....	80