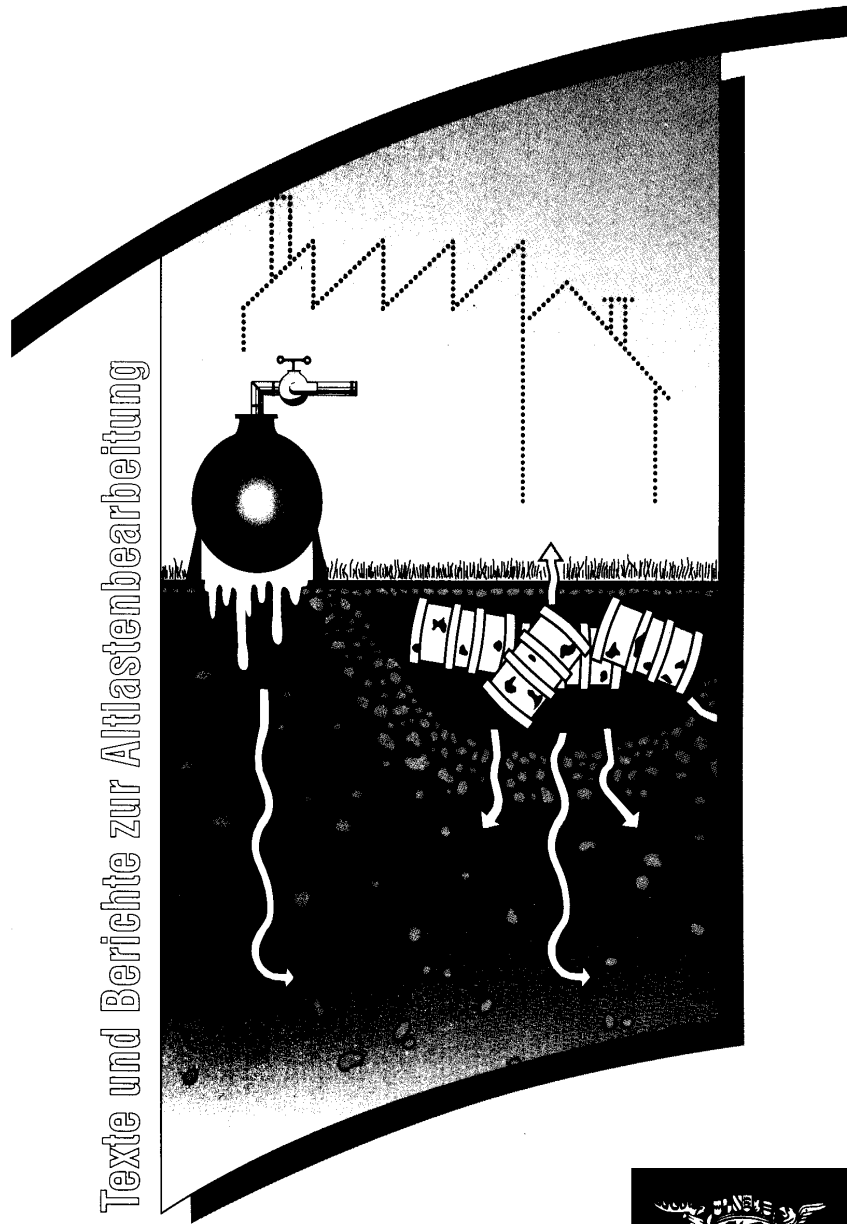


Zentraler Fachdienst Wasser - Boden - Abfall - Altlasten bei
der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

**Handbuch Altlasten
und Grundwasserschadensfälle**

**UV-Oxidation
in der Gasphase**

Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung

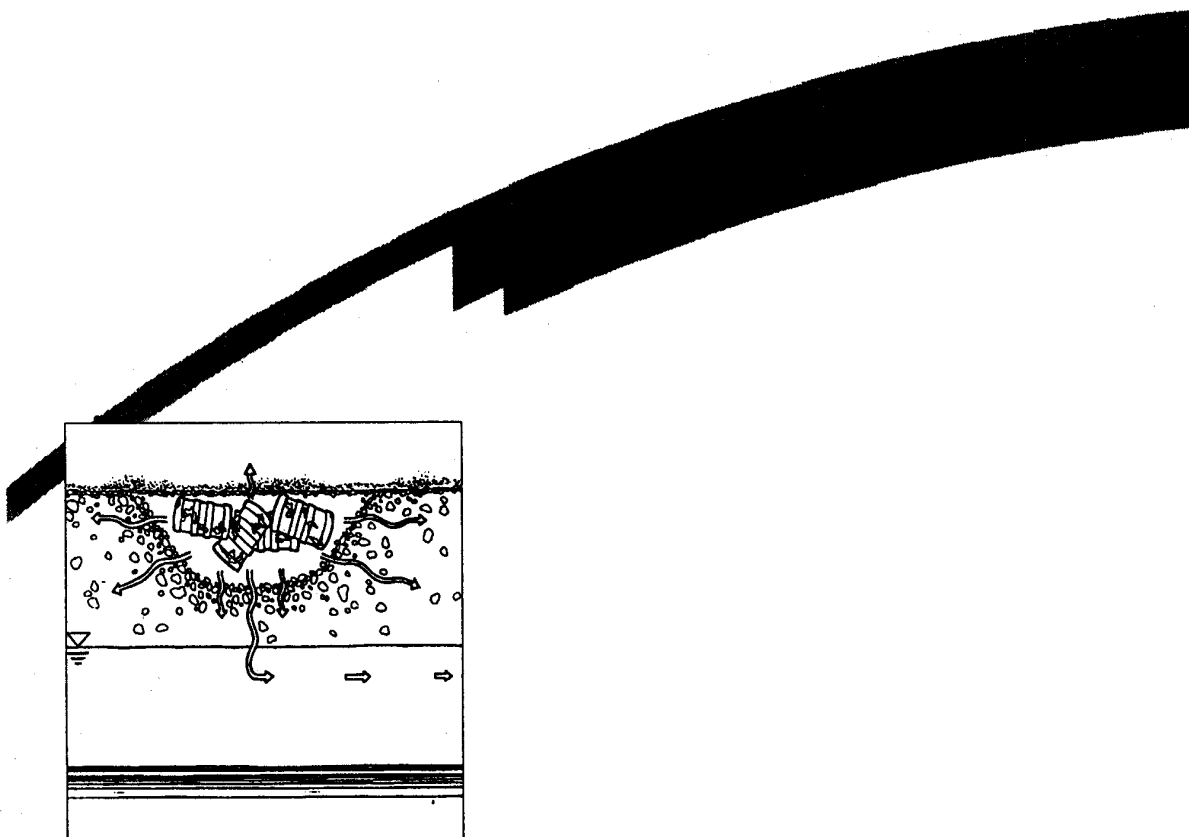


**BODEN
ABFALL
ALLASTEN**



**MINISTERIUM
FÜR UMWELT
UND VERKEHR**

UV-Oxidation in der Gasphase



Herausgegeben von der
Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
1. Auflage

Karlsruhe 1994



Altlastenfachinformation im WWW

Impressum

Herausgeber: Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
Griesbachstr. 1
76185 Karlsruhe

Redaktion: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Abteilung Boden, Abfall, Altlasten
Referat 54 – Altlastensanierung
Dr.-Ing. Wolfgang Kohler

Verfasser: Dipl.-Ing. Martin Sebold
Weber-Ingenieure Pforzheim GmbH
Bauschlotter Str. 62
75177 Pforzheim

Karlsruhe, November 1994

Bei diesem Ausdruck handelt es sich um eine Adobe Acrobat Druckvorlage. Abweichungen im Layout vom Original sind rein technisch bedingt. Der Ausdruck sowie Veröffentlichungen sind -auch auszugsweise- nur für eigene Zwecke und unter Quellenangabe des Herausgebers gestattet.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
1.1 VORBEMERKUNG.....	1
1.2 PROBLEMSTELLUNG.....	1
2. GRUNDLAGEN DER UV-OXIDATION	3
2.1 EINFÜHRUNG	3
2.2 DIE WIRKUNG VON UV-STRAHLUNG.....	4
2.3 OXIDATIONSPROZESSE.....	5
2.4 WELLENLÄNGENABHÄNGIGKEIT DER OXIDATIONSPROZESSE.....	7
2.5 EINFLUß DER SPEKTREN VON UV-STRAHLENQUELLEN.....	8
2.6 OXIDATION VON CHLORKOHLLENWASSERSTOFFEN	8
3. TECHNISCHE REALISIERUNG	11
3.1 VERFAHRENSFÜHRUNG.....	11
3.2 UV-STRAHLENQUELLEN.....	11
3.3 UV-REAKTOR.....	14
3.4 GASWÄSCHER.....	15
3.5 BETRIEB	15
4. VERSUCHE AM MODELLSTANDORT „MÜHLACKER“	18
4.1 STANDORTBESCHREIBUNG.....	18
4.1.1 Schadstoffspektrum, Konzentrationen.....	18
4.2 VERSUCHSAUFBAU	20
4.3 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	24
5. ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN	27
5.1 CHLORIERTER KOHLENWASSERSTOFFE.....	27
5.1.1 Kreislaufversuche.....	29
5.1.2 Vergleich Laborversuche - Pilotversuche: CKW	30
5.3 KOHLENWASSERSTOFFE	30
5.4 BTEX.....	32
5.4.1 Vergleich Laborversuche - Pilotversuche: BTEX	33
5.5 WEITERE ERGEBNISSE	33
5.5.1 Neben- und Endprodukte	33
5.5.2 Dioxine.....	33
5.6 BETRIEBSVERHALTEN DER ANLAGE	35
6. BEWERTUNG UND HINWEISE FÜR DEN ANWENDER	36
6.1 ALLGEMEINE BEWERTUNG	36
6.2 MÖGLICHE ANWENDUNGSBEREICHE	37
7. KOSTEN	38
7.1 KOSTENERMITTLUNG.....	38
7.2 BEWERTUNG BEIDER VERFAHREN	40
8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	42
9. LITERATURVERZEICHNIS	44
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	45
TABELLENVERZEICHNIS	45
INDEXVERZEICHNIS	46

-Verfahrensprinzip und Einsatzbereiche der UV-Oxidation zur Abreinigung kontaminierter Luft-

Erfahrungen am Modellstandort "Mühlacker" Hinweise für den Anwender

1. Einleitung

1.1 Vorbemerkung

Im Zuge des Modellstandortprogrammes des Landes Baden-Württemberg wurden im Zeitraum zweite Jahreshälfte 1992 bis Ende 1993 am Modellstandort "Mühlacker" umfangreiche Untersuchungen auf dem Gebiet der UV-Oxidation in der Gasphase durchgeführt. Für die Versuche wurde die mit CKW/BTEX/KW kontaminierte Bodenluft der ehemaligen Sondermülldeponie "Eckenweiherhof" bei Mühlacker sowie die Abluft aus der Strippanlage der Grundwasserreinigung der erwähnten Deponie behandelt.

Die vorliegenden Untersuchungen sollen die Leistungsfähigkeit der UV-Oxidationstechnik bei der Reinigung von Abluft, wie sie bei Bodenluftabsaugmaßnahmen bzw. bei der Strippung von kontaminiertem Wasser aus hydraulischen Sanierungen anfällt, aufzeigen. Zusätzlich wird auf Fragen der Wirtschaftlichkeit bzw. die möglichen Einsatzbereiche näher eingegangen und es werden Hinweise zum Betrieb einer Sanierungsanlage gegeben.

1.2 Problemstellung

Bei CKW/BTEX/KW-Verunreinigungen in der ungesättigten und in der gesättigten Zone eines Bodenkörpers werden nach Absenkung des Grundwassers überwiegend Bodenluftabsaugungen zur Sanierung eingesetzt. Auch bei Grundwassersanierungen kann eine Verlagerung der Schadstoffe in die Gasphase durch Ausstrippen stattfinden.

Erweist sich die **Absaugung von Bodenluft** als eine wirkungsvolle Variante zur Sanierung eines mit leichtflüchtigen Stoffen verunreinigten Bodens, so stellt sich die Frage der Behandlung der kontaminierten **Abluft**.

Die herkömmliche Behandlungsmethode ist die Führung des Luftstroms über **Aktivkohlefilter**.

Nachteil dieses Verfahrens ist, daß nur ein Schadstofftransfer stattfindet, d.h. die erschöpfte Aktivkohle muß anschließend einer Entsorgung zugeführt bzw. regeneriert werden.

Ein weiterer Nachteil der Aktivkohleabreinigung ist die Filtergängigkeit einiger CKW wie z.B. von Dichlormethan und Vinylchlorid. Die beiden genannten Stoffe werden nur schlecht

oder gar nicht von der A-Kohle adsorbiert. Weiter kommt es durch die Komplexität des Schadstoffgemisches zu einer Konkurrenz der Komponenten um die Adsorptionsplätze an der Aktivkohle und somit zu einer unbefriedigenden Beladung.

Das Ziel alternativer Behandlungsmethoden für einen kontaminierten Abluftstrom sollte die Umwandlung der Schadstoffe in umweltverträgliche Stoffe sein, ohne die Umwelt durch z.B. einen hohen Energiebedarf zusätzlich zu belasten. Eine Technik, die diesen Anforderungen grundsätzlich gerecht wird, ist die sogenannte "**UV-Oxidation**".

Hierbei werden die Schadstoffe durch Bestrahlung mit Licht im ultravioletten Bereich in der Gasphase im Idealfall vollständig zu Chlorwasserstoff (HCl) und Kohlendioxid (CO₂) oxidiert. Kohlendioxid stellt eine verhältnismäßig geringe aber nicht zu vernachlässigende Belastung für die Umwelt dar, welche aber in Anbetracht der Umweltgefährdung, die von den behandelten Schadstoffen ausgeht, in Kauf genommen werden sollte. Das relativ aggressive, weil hochkorrosive HCl kann durch Einleitung der Abluft in einen Natronlaugen-Gaswäscher zu Natriumchlorid (NaCl) neutralisiert werden.

Durch diese Verfahrensführung werden die Schadstoffe vor Ort zu relativ umweltverträglichen Endprodukten umgesetzt.

Die von der UV-Oxidation in der flüssigen Phase aus der Trinkwasseraufbereitung oder der Abwasserbehandlung bekannten Eigenschaften wurden durch Anpassung der Verfahrensführung auf die UV-Oxidation in der Gasphase übertragen.

Die Erfahrungen mit der UV-Oxidation in der Gasphase zur Behandlung einer mit CKW, BTEX und KW kontaminierten Abluft sind noch sehr gering. Bisher liegen außer von Versuchen im Labormaßstab (z.B. Prof. Kleinermanns, Universität Düsseldorf) oder von firmeneigenen Versuchen in halbertechnischem Maßstab kaum detaillierte Erkenntnisse über die großtechnische Eignung dieses Verfahrens für einen Einsatz bei einer Sanierung vor.

Die Versuchsergebnisse der Untersuchungen am Modellstandort "Mühlacker" zeigen die technischen Grenzen der UV-Oxidation zur Abreinigung eines mit CKW, BTEX und KW verunreinigten Schadstoffgemisches in der Gasphase auf.

2. Grundlagen der UV-Oxidation

2.1 Einführung

Die Oxidation einer chemischen Verbindung durch UV-Licht ist ein in der Natur permanent ablaufender Prozeß. Durch die stetige intensive Sonneneinstrahlung kommt es in der die Erde umgebenden Atmosphäre zur Bildung von Ozon (O_3) aus Luftsauerstoff (O_2). Ohne diesen photoinduzierten Vorgang wäre ein Leben auf der Erde nicht möglich, da die für den Menschen gefährliche UV-Strahlung auf ihrem Weg zur Erdoberfläche nicht ausreichend abgeschwächt würde. Somit ist die technische Anwendung der Oxidation von Stoffen mit UV-Licht ein der Natur nachgeahmter Vorgang.

Die oxidierende Wirkung von Lichtstrahlen macht man sich in der technischen Anwendung u.a. bei der Photographie zu nutze. Das auf der entsprechend beschichteten Film- oder Papieroberfläche auftreffende Licht oxidiert diese in Abhängigkeit von der Intensität der einfallenden Strahlung.

Seit etwa 1970 werden Anwendungen UV-unterstützter Oxidationsprozesse zum photochemischen Abbau von Schadstoffen in Flüssigkeiten und in geringem Umfang auch in der Gasphase beschrieben /1/. Aufgrund der forcierten Forschungen in den vergangenen Jahren haben die Kenntnisse über die Reaktionsabläufe bei diesen Verfahren beträchtlich zugenommen. Die Zahl der Anwendungsfälle steigt in zunehmendem Maße. Derzeit sind etwa 150 Anlagen überwiegend zur Wasserbehandlung in Europa und Amerika im Einsatz /2/.

Bei der UV-Oxidation handelt es sich um ein physikalisch-chemisches Verfahren zur Zerstörung organischer Schadstoffe. Bisher wurde die UV-Oxidation in der Umwelttechnik als Naßoxidation bei der Trinkwasseraufbereitung, der Behandlung von Deponiesickerwasser und - vereinzelt - bei Grundwasserschadensfällen eingesetzt. Meist wird ein Oxidationsmittel, Ozon oder Wasserstoffperoxid, zugesetzt und dissoziiert durch die UV-Bestrahlung zu hochreaktiven Radikalen, welche die Schadstoffe angreifen und deren photochemischen Abbau beschleunigen.

Wie die Benennung bereits aussagt, wird mit Licht im ultravioletten Bereich gearbeitet. Abbildung 1 zeigt, daß der UV-Bereich zwischen Wellenlängen von 10 bis 400 nm liegt, ab 400 nm wird reflektiertes Licht vom menschlichen Auge als Farbe registriert.

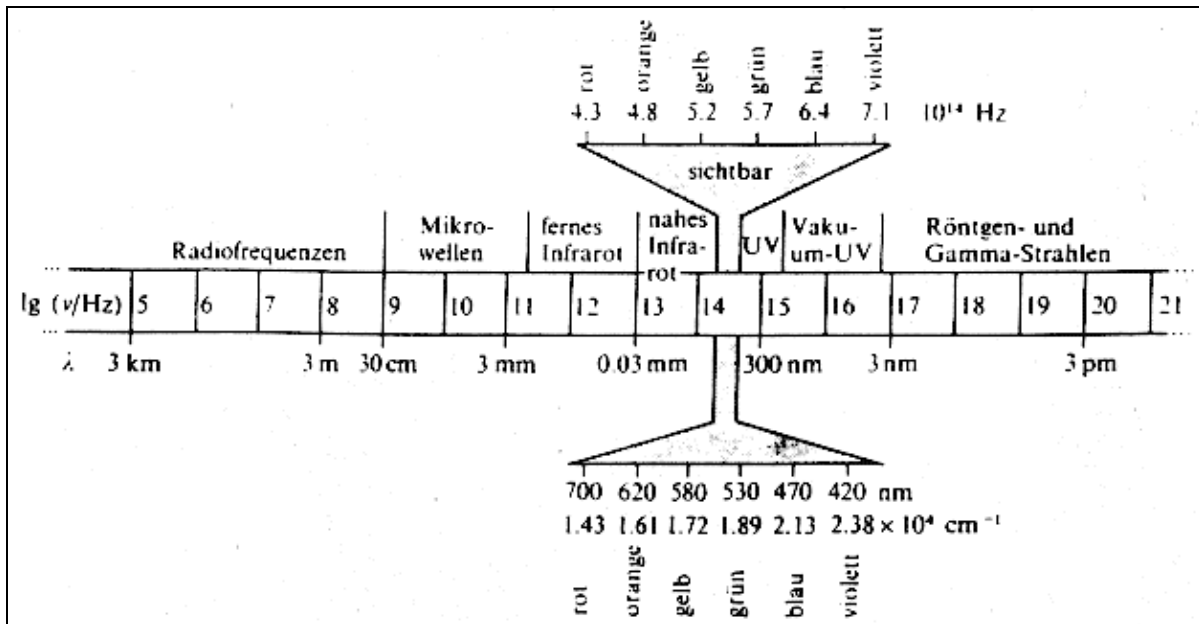


Abb. 1: UV/VIS-Sektor des elektromagnetischen Spektrums /3/

2.2 Die Wirkung von UV-Strahlung

Die Wirkung von **UV-Strahlung** auf eine Substanz vollzieht sich in zwei Teilschritten. Der erste Teilschritt, die Absorption von Licht im sichtbaren und im UV-Bereich, führt bei Molekülen zu Anregungen der Valenzelektronen. Valenzelektronen bilden im Molekül die gemeinsame Elektronenwolke (Orbitale) zwischen den Atomkernen, worauf die chemische Bindung beruht. Absorption kann als Schwächung der Lichtintensität nach dem absorbierenden Medium (hier: Gas) gemessen werden. Die so erhaltene Extinktion (optische Dichte) wird zudem durch Reflexions- und Streuverluste beeinflusst. Für ein einzelnes Gas ergeben sich aus Messungen für verschiedene Wellenlängen sogenannte Bandenspektren.

Die Banden sind charakteristisch für bestimmte Elektronenübergänge: Die "verschluckte" Energie hebt die Bindungselektronen auf ein höheres Energieniveau, welches auch ein nicht-bindendes Orbital sein kann. Dieser Effekt kann bei genügend hohem Energieeintrag einen Zerfall des Moleküls bewirken.

Der erste Teilschritt bestimmt durch den Absorptionsgrad im Medium den Anteil der UV-Strahlung, der für den Folgeprozess wirksam wird. Der Absorptionsgrad ist abhängig von der Wellenlänge und der Konzentration des absorbierenden Stoffes.

Die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Strahlungsquanten und der durchstrahlten Materie ist mit dem **LAMBERT-BEER'schen Gesetz** möglich /3/:

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$$

oder

$$E = \ln(I_0 / I) = \epsilon \cdot c \cdot d$$

E bezeichnet die Extinktion oder Absorption und ist ein relatives Maß für die Menge der tatsächlich wirkenden Photonen I und I_0 , die letztlich den Schadstoffabbau bewirken. Die Abbildung 2 zeigt schematisch die Strahlungsflüsse beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium.

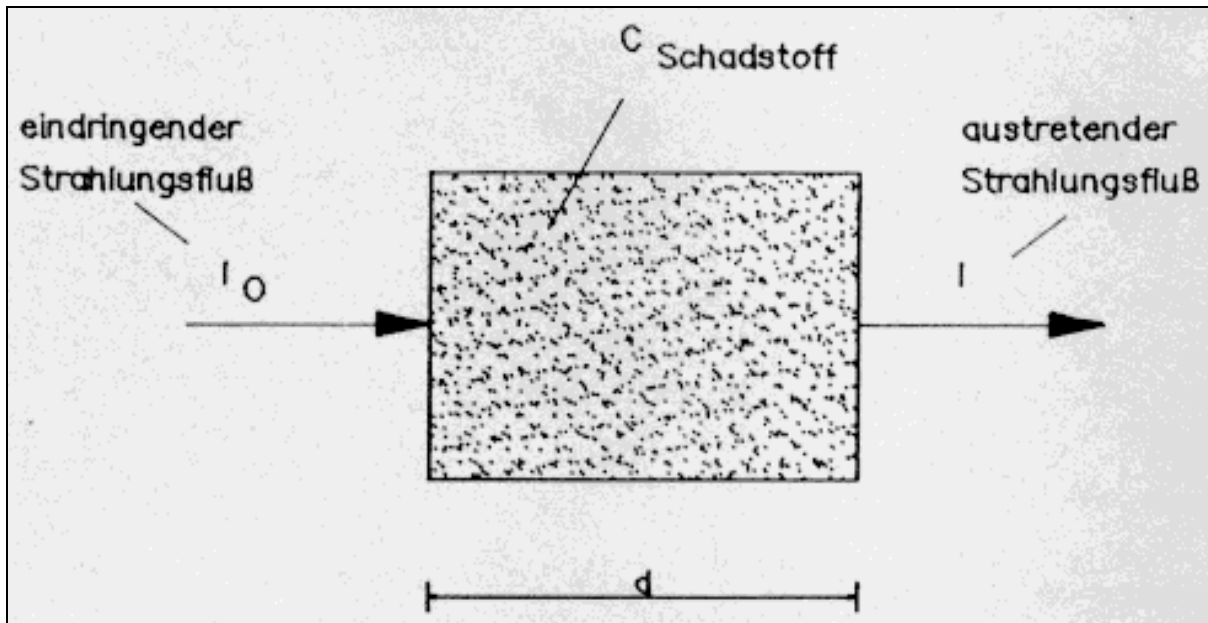


Abb. 2: Schematische Darstellung der Strahlungsflüsse beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium

Der molare Extinktionskoeffizient ϵ ist eine wellenlängenabhängige Stoffkonstante, die für jede einzelne Schadstoffart die Fähigkeit zur UV-Lichtabsorption beschreibt, c gibt die Konzentration der Schadstoffe im Gasgemisch an und die Schichtdicke d beschreibt die Geometrie des Reaktors.

2.3 Oxidationsprozesse

Wesentliche Voraussetzung zur Photooxidation ist die hinreichende Überlappung der Absorption des Schadstoffes mit der Emission des UV-Strahlers. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist, haben die in der UV-Anlage eingesetzten Strahler ihre größte Emission bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm.

Vergleicht man dies mit den Absorptionsspektren von z.B. Tri- und Tetrachlorethen in derselben Abbildung, so erkennt man, daß deren Absorptionsmaxima zwischen Wellenlängen von $\lambda = 200$ nm und $\lambda = 210$ nm liegen.

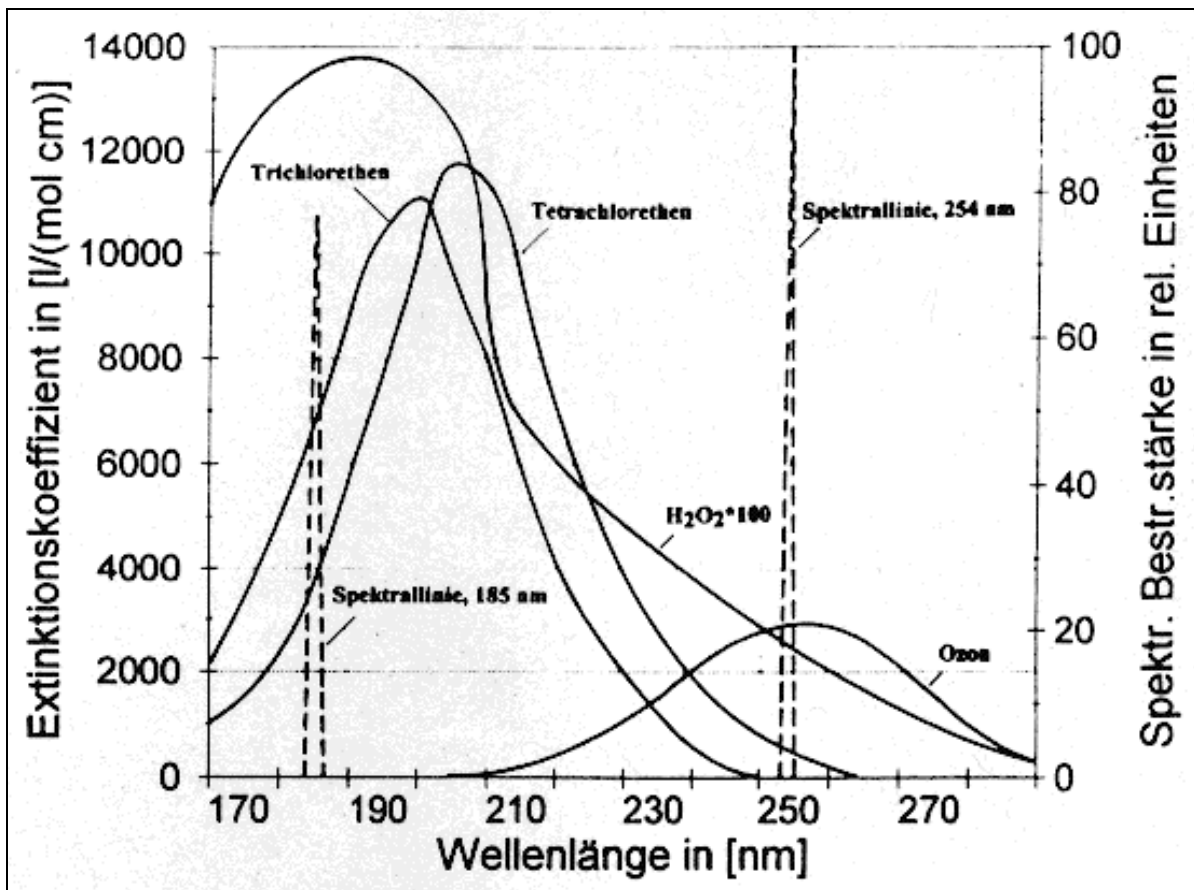
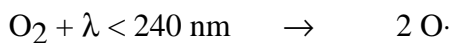


Abb. 3: Spektrum des Quecksilberniederdruckstrahlers mit den Emissionslinien /2/ im Vergleich mit den Absorptionsspektren von Tri- und Tetrachlorethen, Ozon und H₂O₂ /6/ (qualitativer Verlauf)

Beim Schadstoffabbau bei Bestrahlung mit UV-Licht konkurrieren verschiedene Photolyseprozesse:

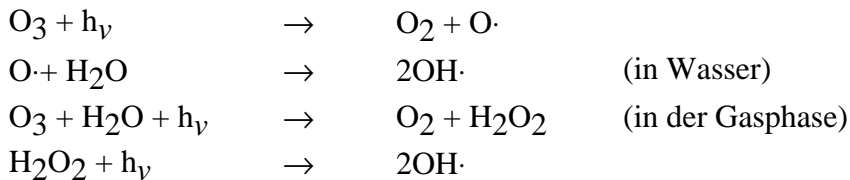
- die Photolyse von O₂
- die Photolyse des bei der UV-Bestrahlung von O₂ gebildeten Oxidationsmittels O₃ (= Ozon)
- die Photolyse von Wassermolekülen
- die Photolyse von Schadstoffmolekülen und Zerfallsprodukten

Die Photolyse von O₂ führt bei einem Spektrum mit $\lambda < 240$ nm zur Bildung von Ozon /7/.



Eine Zugabe von Ozon mit einem externen Ozonisator bringt keinen verbesserten Abbau. Um seine volle Wirkung zu erreichen, sollte Ozon nur im Unterschuß, sozusagen als Katalysator, hinzugegeben werden /7/. Hierzu sind die vom Strahler erzeugten Mengen an Ozon hinreichend.

Die Photolyse des Oxidationsmittels und des Wassers führt zur Bildung des Hydroxidradikals (OH·).



Bei der Bestrahlung eines sauerstoffhaltigen, feuchten Gasgemisches mit UV-Licht, wie es in der Bodenluft der Sonderabfalldeponie Mühlacker vorliegt, wird im Niederdruckstrahler Ozon gebildet und in der Folge sehr reaktive OH-Radikale. Diese besitzen ein sehr hohes Oxidationspotential (2,8 V) und sind daher in der Lage, die Schadstoffe anzugreifen. Bei der so initiierten Kettenreaktion entstehen neue Radikale, die ihrerseits wieder andere Moleküle angreifen. Doppelbindungen brechen bevorzugt auf.

Die Absorption der Schadstoffe kann je nach Absorptionsgrad und Spektrum die Bildung von OH-Radikalen aus H_2O_2 behindern. Die Zerfallsprodukte können aber selbst in den Zerfallsprozessen OH-Radikale bilden und dadurch Reaktionsketten anstoßen. Bei sehr hohen Schadstoffkonzentrationen und großer durchstrahlter Schichtdicke ist das Auftreten eines Filtereffektes durch Molekülschatten denkbar, wodurch es zu einer Verringerung der Quantenausbeute und damit zu einer Verminderung des Schadstoffabbaues kommen kann.

Zusätzlich ist ein Teil der UV-Strahlung zwischen Wellenlängen von $\lambda = 200$ bis 260 nm energiereich genug, um beispielsweise die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung im Primärschritt zu spalten, bzw. bei chlorierten Kohlenwasserstoffen hauptsächlich die Kohlenstoff-Chlor-Bindung. Dem Primärschritt folgen sehr schnelle radikalische Kettenreaktionen, die theoretisch zur vollständigen Mineralisierung der Schadstoffmoleküle zu CO_2 , H_2O und HCl führen sollten [4]. Durch Rekombination der Radikale an den Reaktorwänden und den dadurch bedingten Kettenabbruch, sowie durch die relativ kurze Verweilzeit der Schadstoffe im Reaktor kommt es in der technischen Anwendung nicht zu einem vollständigen Abbau.

2.4 Wellenlängenabhängigkeit der Oxidationsprozesse

Aus der **Abhängigkeit des Absorptionsgrades von der Wellenlänge** wird ersichtlich, daß die Wellenlänge der UV-Strahlung eine maßgebliche Rolle für den Oxidationsprozeß spielt. Einige wichtige Einflüsse sind:

- Das bei der UV-Bestrahlung sich bildende Oxidationsmittel O_3 absorbiert Strahlung mit Wellenlängen kleiner 300 nm.
- O_3 hat ein Absorptionsmaximum bei etwa 260 nm.
- H_2O_2 hat unterhalb 250 nm einen stark zunehmenden Absorptionsgrad.
- Die meisten organischen Moleküle absorbieren UV-Strahlung unterhalb 250 nm mit zunehmendem Absorptionsgrad zu kürzeren Wellenlängen. Der Spektralverlauf ist ähnlich wie der von H_2O_2 .
- Wasser absorbiert unter 190 nm und bildet durch Photolyse OH-Radikale.

2.5 Einfluß der Spektren von UV-Strahlenquellen

Für die technische Anwendung der UV-Oxidation in der Gasphase ergeben sich aus diesen Kenntnissen folgende spektrale Anforderungen an UV-Strahlenquellen, sofern der Strahler ozonerzeugend ist:

- die Photolyse von Sauerstoff zu O₃ fordert ein UV-Spektrum mit einem hohen Anteil an 185 nm-Strahlung (Lampenmantel aus UV-durchlässigem Suorasil-I-Quarz).
- die Photolyse von O₃ fordert ein Spektrum, welches das Absorptionsspektrum zwischen 220 nm und 290 nm mit einem möglichst hohen Anteil um das Absorptionsmaximum bei 260 nm abdeckt.
- die Photolyse von H₂O₂ fordert ein UV-Spektrum unterhalb 280 nm.
- die Photolyse organischer Verbindungen erfordert ein Emissionsspektrum mit einem hohen Strahlungsfluß bei Wellenlängen unterhalb von 250 nm.
- die Photolyse von Wasser, hier als Feuchte in der Bodenluft, zu OH-Radikalen benötigt UV-Strahler mit Spektren unterhalb 190 nm.

Der bei den Versuchen eingesetzte Quecksilberniederdruckstrahler besitzt eine Emissionslinie bei 253,7 nm und damit nahe am Absorptionsmaximum von O₃. Hierdurch wird ein hoher Wirkungsgrad der Ozon-Photolyse erzielt. Der zweiten Emissionslinie bei 185 nm wurde bisher wenig Beachtung geschenkt. Bei 185 nm absorbieren in der Gasphase diverse organische und auch anorganische Verbindungen und reagieren durch Photolyse. Sauerstoff reagiert unter Bildung von Ozon, wobei das Ozon wie oben beschrieben durch die gleichzeitig abgestrahlte Linie bei 254 nm wieder aufgespalten wird und mit Wasser H₂O₂ und OH-Radikale erzeugt. Ebenso absorbiert Wasserdampf unter Bildung von OH-Radikalen.

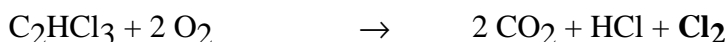
Die gesamte Emission unterhalb 280 nm ist für die Photolyse von H₂O₂ geeignet. Dabei ist der Spektralbereich unterhalb 240 nm von größerem Einfluß, da hier der zunehmende Absorptionsgrad von H₂O₂ den geringeren Strahlungsfluß mehr als ausgleicht.

Neben der Photolyse von Oxidationsmitteln bewirkt die Emission unterhalb 240 nm direkte Photolyse organischer Verbindungen.

In diesem Wellenlängenbereich konkurrieren eine ganze Reihe von Abbauprozessen teilweise mit hohen Absorptionskoeffizienten der organischen Verbindungen /B/. Nachteil der Niederdruckstrahler ist die geringe Strahlungsleistung.

2.6 Oxidation von Chlorkohlenwasserstoffen

Eine Schwierigkeit bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen stellt die optimale Luftfeuchte dar. Einerseits benötigt die Umsetzung von höher chlorierten Kohlenwasserstoffen (Tri- und Tetrachlorethen) zu HCl (und nicht zu Chlor!) Wasser:



Andererseits absorbiert Wasserdampf praktisch alle Wellenlängen unter 185 nm und entzieht diesen Teil des Spektrums der eigentlichen Oxidationsreaktion. Mitteldruckstrahler zeigen allerdings ohnehin unterhalb 200 nm keine relevante Emission mehr. Die 185 nm Strahlung des Hg-Niederdruckstrahlers wird von Sauerstoff effizient absorbiert und führt zur Ozonbildung, das allerdings in Anwesenheit größerer Mengen photolytischer chlorierter Kohlenwasserstoffe und damit von Cl-Atomen im Cl-O₃-Zyklus schnell zerstört wird.

Auf diese Weise wird auch ein Teil der kurzwelligen Emission des Niederdruckstrahlers dem photolytischen Schadstoffabbau entzogen.



Ebenso können feinste Filme auf dem Quarzglasrohr bzw. das Quarzglas selbst die kürzeren Wellenlängen absorbieren. Gerade aber bei Wellenlängen unter 185 nm liegen die Energieabsorptionsmaxima der zu "knackenden" Bindungen. Die Breite der Absorptionsbande ermöglicht zwar eine Spaltung bei Wellenlängen, die etwas über der Resonanzwellenlänge liegen, allerdings muß dann mit höherer Lampenintensität bestrahlt werden, da die Absorption der Substanzen bei diesen längeren Wellenlängen kleiner ist.

Als Endprodukte der UV-Oxidation von Chlorkohlenwasserstoffen entstehen Kohlendioxid, Wasser und HCl. Letzteres wird im Waschturm, der mit Natronlauge alkalisiertes Wasser enthält, ausgewaschen und zu Kochsalz neutralisiert.

In einer von Prof. Dr. Kleinermanns veröffentlichten Studie über die Photooxidation von organischen Abluft-Inhaltsstoffen werden die Ergebnisse von Laborversuchen mit verschiedenen CKW beschrieben. Die Oxidation läuft über mehrere Zwischenschritte, die zum größten Teil nur angenommen werden können. Die Abbildung 4 zeigt den postulierten Reaktionsmechanismus für die Photooxidation von Tetrachlorethen.

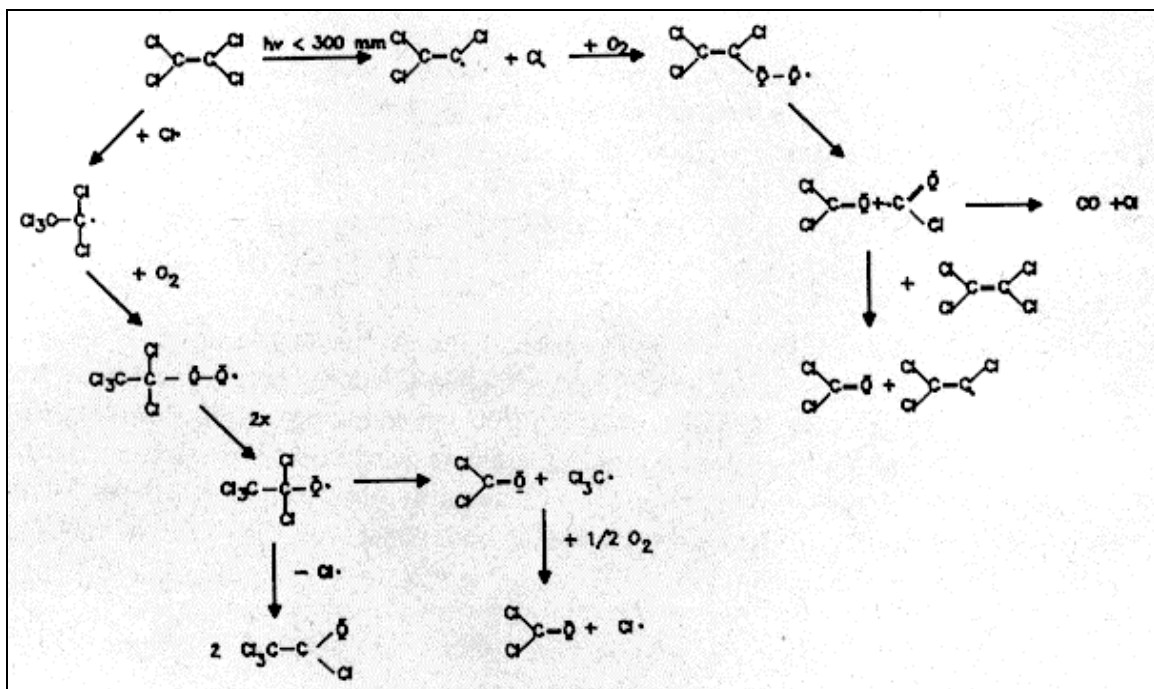


Abb. 4: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Photooxidation von Tetrachlorethen [7].

Aus der Studie ist ersichtlich, daß sich die meisten bei Schadensfällen anzutreffenden CKW photochemisch abbauen lassen. Die bestimmenden Parameter sind hierfür die Verweilzeit im Reaktor sowie die Anwesenheit eines Oxidationsmittels wie z.B. Ozon (O₃) oder Wasserstoffperoxid (H₂O₂).

Die Oxidation verläuft je nach Ausgangsstoff über unterschiedliche Zwischenprodukte, die nach Absättigung ebenfalls zur Klasse der CKW gehören. Es war in den am MOST durchgeführten Versuchen allerdings schwierig, diese explizit nachzuweisen, da sie schon in der unbestrahlten Bodenluft vorhanden waren.

Die Tatsache, daß sich z.B. das Dichlormethan entgegen den Laborversuchen von Prof. Kleinermanns nur schlecht oder gar nicht abgebaut hat, es sogar gebildet wurde, läßt darauf schließen, daß es sich hierbei um ein Abbauprodukt der höherchlorierten Alkene Tri- und Tetrachlorethen handelt. Diese lassen sich verhältnismäßig gut oxidieren.

Als weitere Zwischenprodukte wurden das Chloroform und das trans-1,2-Dichlorethen nachgewiesen, da auch bei diesen beiden CKW die Konzentrationen nach der Bestrahlung höher waren als in der Rohluft.

Nach den Versuchen lassen sich Chlormethane, Chlorethene sowie Kohlenwasserstoffe (C₆-C₁₂) und BTEX durch Photooxidation umsetzen.

3. Technische Realisierung

3.1 Verfahrensführung

Eine **Anlage zur Photooxidation** von org. Abluft-Inhaltsstoffen besteht im wesentlichen aus drei Hauptkomponenten. Dies ist zum einen der UV-Reaktor mit der UV-Strahlenquelle, dann der nachgeschaltete Gaswäscher zur Neutralisation der gebildeten HCl sowie eine zur Sicherheit installierte Aktivkohleeinheit. Die Abbildung 6 zeigt ein mögliches Verfahrensschema einer Anlage zur kombinierten Strippabluft-/Bodenluftreinigung.

3.2 UV-Strahlenquellen

Das Kernstück des Reaktors bildet die **UV-Lampe**. Der erreichbare Umsatz hängt u.a. von der Zusammensetzung des Schadstoffgemisches, den Strahlungsspektren der eingesetzten Lampen, sowie von der Verweilzeit der Schadstoffe im Reaktor ab.

Bei den Versuchen am Modellstandort "Mühlacker" wurde u.a. eine 10-kW-Hochdruck-Quecksilber-Dampfampe eingesetzt. Diese Hochdrucklampe produziert Licht im VIS- und im nahen UV-Bereich (Strahlungskontinuum). Der Hauptanteil, schätzungsweise 85 %, wird in Wärme umgesetzt (Betriebstemperatur der Lampe: ca. 2.000°C). Sie wird von der durchströmenden Bodenluft gekühlt. Eine Wasserkühlung wurde im nachfolgend gebauten Reaktor mit einer 4 kW Hochdrucklampe (Heraeus Typ TQ 4024.100) realisiert.

Bei voller Leistung haben Hochdruck-Quecksilberdampfampen eine Nutzlebensdauer von 2.000 - 3.000 Stunden. Häufiges An- und Abschalten verkürzt, Leistungsrosselung erhöht die Nutzlebensdauer. Eine Drosselung der Lampe ist aber nur bis zu etwa 60 % ihrer Leistung möglich. Weitere Drosselung läßt den Lichtbogen flackern. Die nötige Zündspannung wird unterschritten und der Strahler erlischt. Vor dem Gaswäscher wurde noch ein UV-Reaktor mit sechs 250 W Quecksilber-Niederdruckstrahlern (Heraeus Typ NIQ 120/80) installiert. Abbildung 5 zeigt schematisch den Aufbau des 4 kW Strahlers vom Typ Heraeus 4024.100.

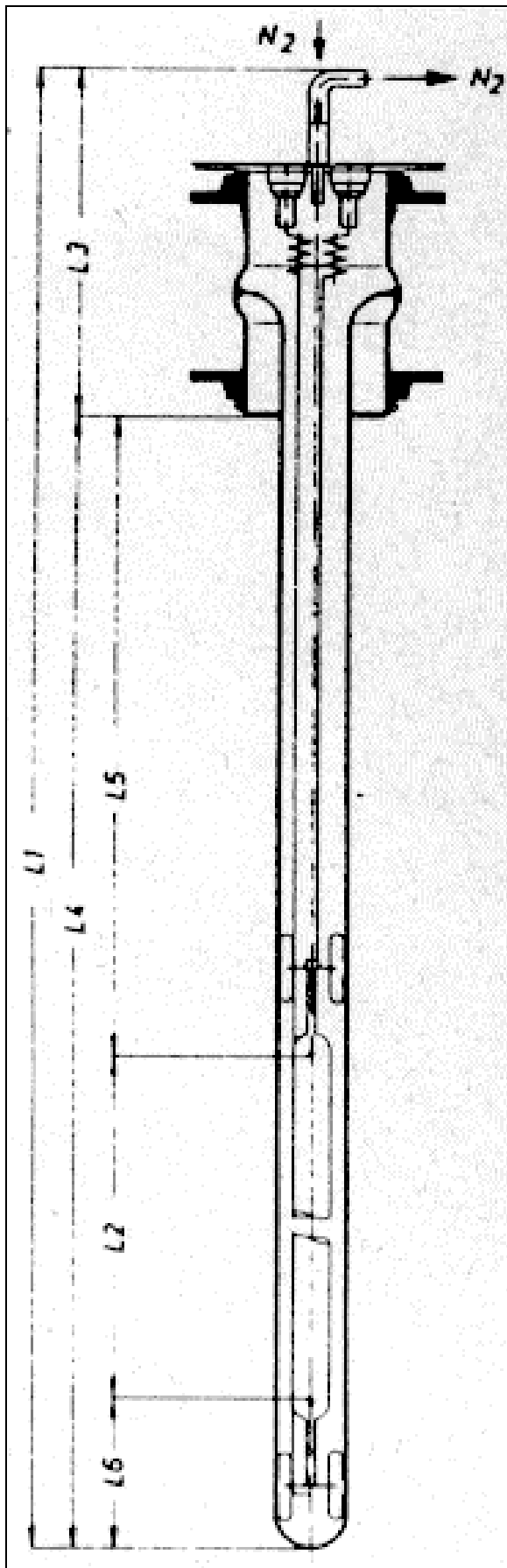


Abb. 5: Schema der 4 kW Hg-Lampe /5/

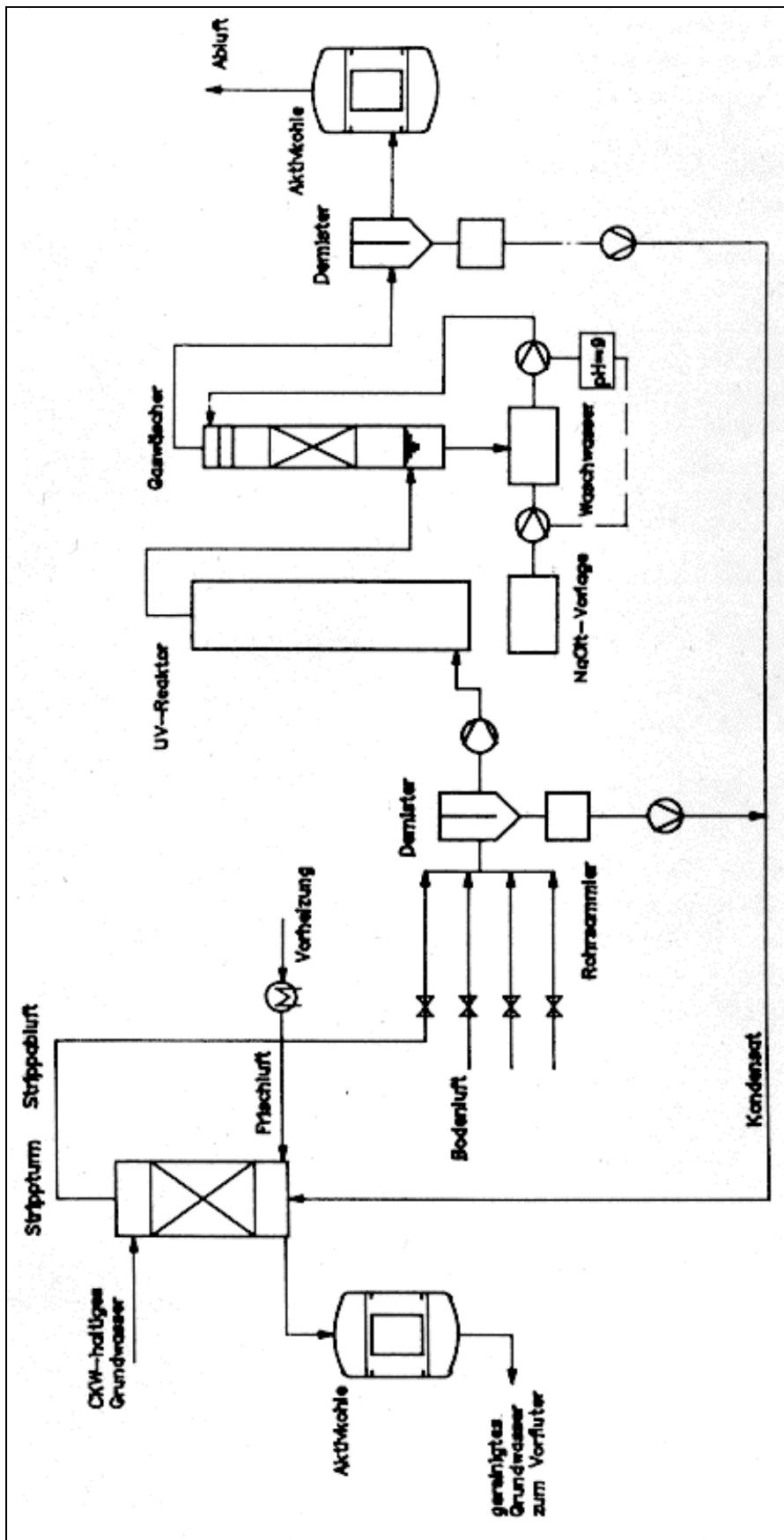


Abb. 6: Verfahrensschema einer Anlage zur UV-Oxidation

An der Verbesserung des Wirkungsgrades für die UV-Ausbeute wird noch gearbeitet. Die Firma Heraeus hat z.B. eine Niederdrucklampe mit einem Linienspektrum von 185 und 254 nm entwickelt, deren Wirkungsgrad für UV-Licht bei über 25 % liegt. Tabelle 1 zeigt die technischen Daten bei den Versuchen der verwendeten Strahler.

Tab. 1: Technische Daten der verwendeten UV-Strahler bei den Versuchen zur UV-Oxidation am Modellstandort "Mühlacker"

Strahlertyp	NIQ 120/80	TQ 4024.100	TQ 10030.150
Strahlerleistung [kW]	0,25	4	10
Versorgungsspannung [V]	230	1800	3500
Strahlerspannung [V]	230; Uzünd bis 4,5 kV	1000	2000
Strahlerstrom [A]	0,25; max 1,15	4,8	6,0
Strahlungsfluß [W] bei 200-500 [nm]	n.b.	880	3610

3.3 UV-Reaktor

Ebenso wichtig wie die Wahl der UV-Strahlenquelle ist die geometrische Gestaltung des Reaktors. Abbildung 7 zeigt den schematischen Aufbau eines **UV-Reaktors**, wie er in ähnlicher Weise bei den Versuchen verwendet wurde. Der Gasstrom wird in den Kammern im Ringraum zwischen der Stahlwand des Reaktors und dem Quarzglasrohr der Lampen vorbeigeführt. Dabei sorgen Anströmung und Einbauten für eine optimierte Einstrahltiefe. Die mittlere Verweilzeit beträgt nur wenige Sekunden. Einer Erhöhung der Verweilzeit sind durch die Erwärmung des Gasstromes Grenzen gesetzt, die nur bei effektiver Kühlung verschoben werden können.

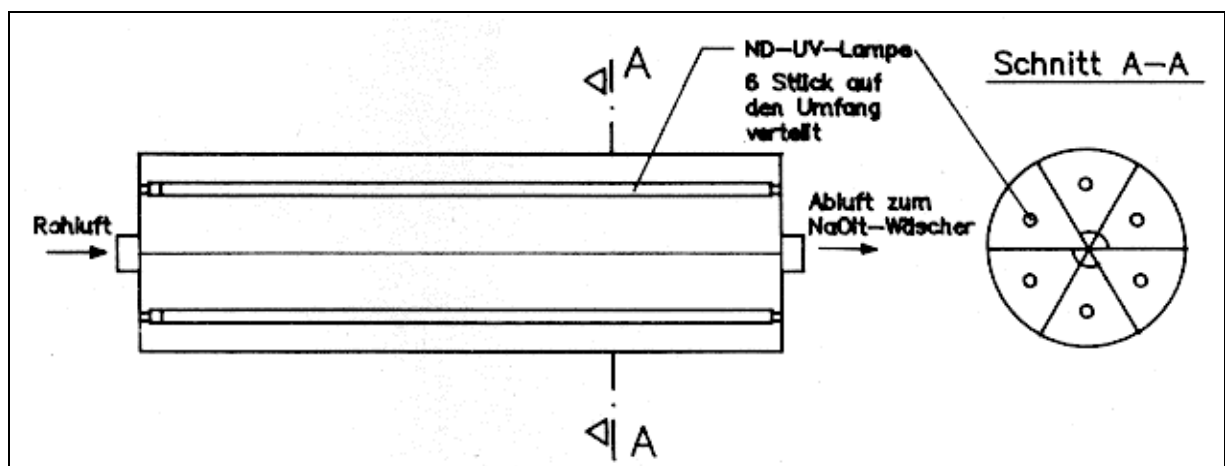


Abb. 7: Schematischer Aufbau eines Reaktors für die UV-Oxidation von Gasen und Flüssigkeiten

Eine weitere umsatzbeeinflussende Reaktorgröße ist die Einstrahltiefe der UV-Strahlung. Der Reaktor sollte so ausgeführt sein, daß der vom Gas durchströmte Ringspalt so schmal wie möglich ist, der vorgegebene Durchsatz jedoch ohne massive Druckerhöhung im System rea-

lisierbar ist. Um die Effektivität der Reaktion zu erhöhen, sollte die Optimierung der Reaktor-geometrie weiterbetrieben werden.

3.4 Gaswäscher

Der dem UV-Reaktor nachgeschaltete **Gaswäscher** (Waschturm) hat die Aufgabe, das bei der Oxidation gebildete HCl zu neutralisieren. Hierzu wird das mit Natronlauge (NaOH) auf pH 9 alkalisierte Waschwasser im Kreislauf gepumpt und die Abluft des UV-Reaktors im Gegenstrom hindurch geleitet. Dabei wird der Chlorwasserstoff mit der Natronlauge in einer Neutralisations-Reaktion zu Kochsalz (NaCl) und Wasser (H₂O) umgesetzt. Das Waschwasser muß in bestimmten Zeitabständen, spätestens wenn die Löslichkeit von NaCl überschritten ist, getauscht werden.

Neutralisationsreaktion: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

3.5 Betrieb

Beim Betrieb einer **Anlage** zur UV-Oxidation in der Gasphase sind vor allem sicherheitstechnische Aspekte zu beachten.

Die Anlage ist gasdicht auszuführen, da es sich sowohl bei der Rohluft als auch bei der Reinluft um ein gesundheitsgefährdendes Gasgemisch handelt. Das bei der UV-Bestrahlung im Reaktor als Nebenprodukt entstehende Ozon dient als Oxidationsmittel und wird im Inneren des Reaktorraumes vollständig abgebaut. Eine Gefährdung durch austretendes Ozon sollte bei geschlossenem System ausgeschlossen sein.

Bei der Wahl der Werkstoffe ist darauf zu achten, daß die Bestrahlung mit UV-Licht vor allem bei Kunststoffen zu vorzeitiger Alterung und damit zu Porosität und Rißbildung führt.

Der Reaktor und die nachfolgenden Anlagenteile sowie das Leitungssystem müssen unbedingt säurebeständig ausgeführt werden. Das bei der Umsetzung gebildete HCl ist hochkorrosiv. Im Versuchsbetrieb wurde festgestellt, daß sowohl die verwendeten Kunststoffschläuche als auch die aus Aluminium bestehenden Verbindungskupplungen starker Korrosion ausgesetzt waren.

Der UV-Reaktor ist so zu sichern, daß bei einem Öffnen des Reaktorgehäuses die UV-Strahlenquelle automatisch abschaltet. Außerdem ist er mit einem Überhitzungsschutz zu versehen, der bei Überschreiten einer festzulegenden Grenztemperatur die Anlage abschaltet. Das sich im Gaswäscher befindliche Waschwasser ist einer ständigen pH-Kontrolle zu unterziehen

Durch eine durch die pH-Kontrolle gesteuerte Dosierpumpe ist der pH-Wert der Waschlösung auf pH 9 zu halten. Sämtliche Volumenströme der Anlage, sowohl wasser- als auch luftseitig, sind durch entsprechende Meßvorrichtungen aufzunehmen und zu registrieren.

Um die Reinigungsleistung der Anlage beurteilen zu können und die Qualität der Abluft zu überwachen, ist es unbedingt notwendig, sowohl die Rohluft als auch die Reinluft on line sowie durch stichprobenartige Probenahme in vorzugebenden Intervallen zu kontrollieren.

Die on line-Messung kann zum Beispiel über einen PID (Photoionisationsdetektor) oder einen FID (Flammenionisationsdetektor) erfolgen. Diese Messung eines Summenparameters (org. Kohlenstoff) ist oftmals für die Kontrolle der Abreinigung einer solchen Anlage ausreichend.

Zusätzlich ist es erforderlich, daß durch gezielte gaschromatische Einzelstoffanalytik in regelmäßigen Abständen, zum Beispiel wöchentlich, das Schadstoffspektrum der Rohluft als auch die Reinheit der Abluft erfaßt wird.

Die Meßstellen einer kombinierten Strippabluft-/Bodenluftreinigungsanlage mittels UV-Oxidation sind in Abbildung 8 dargestellt.

Legende zu Abbildung 8: Mess-, Steuer- und Regeltechnik

PI:	Druckmessung und -anzeige
FI:	Durchflußmessung und -anzeige
FIR:	Durchflußmessung, -anzeige und -registrierung in Meßwarte
QIC:	Qualitätsmessung, -anzeige in Meßwarte und selbsttätige Regelung z.B. pH-Wert, Konzentration
TI:	Temperaturmessung und -anzeige
PIC:	Druckmessung, -anzeige in Meßwarte und selbsttätige Regelung
EIRC:	Messung, Anzeige und Registrierung in Meßwarte von elektrischen Größen
LSA:	Füllstandsmessung ohne fortlaufende Steuerung, Grenzwertmeldung in Meßwarte
QISA:	Qualitätsmessung, -anzeige in Meßwarte ohne fortlaufende Steuerung, Grenzwertmeldung

4. Versuche am Modellstandort „Mühlacker“

4.1 Standortbeschreibung

Die ehemalige Sonderabfalldeponie "Eckenweiher Hof" liegt nordöstlich der Stadt Mühlacker in einem Staatsforst etwa 200 m von einem Industrie- und einem Wohngebiet entfernt. Auf der Deponien wurden von 1973 - 1977 5.400 m³ Sonderabfälle abgelagert, in der Hauptsache:

- Abscheidegut aus Leichtstoff-Fängern, Ölbinder, Bohr- und Schleifemulsionen
- Lösemittelhaltige Stoffe, Lacke und Farben
- Galvanikschlamm, Metallhydroxidschlamm.

Im Jahr 1983 wurden erstmals leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe in einer unter der Deponie verlegten Rohrleitung, die zum Ableiten bergseitigen Oberflächenwassers dient, nachgewiesen.

Die Deponie ist in vier Einzelbecken unterteilt, die jeweils eine Tiefe von fünf bis sechs Metern und eine Kantenlänge von 23 Metern aufweisen. Sie verfügt über eine natürliche Basis. Unter der Deponiesohle steht eine ca. ein Meter mächtige Verwitterungsschicht und darunter Mergelgestein an. Die Oberflächenabdichtung der Deponie bildet eine bis zu zwei Meter mächtige Lehmabdeckung und eine ein Millimeter starke PVC-Folienabdichtung.

Eine Massenbilanzierung der in der Altablagerung vorhandenen Schadstoffe ergibt folgende hochgerechnete Werte:

CKW _{gesamt} :	20,0 Mg
BTEX _{gesamt} :	5,6 Mg
KW :	18,4 Mg.

Die Schadstoffe finden sich im oberflächennahen Ablagerungsbereich, im Ablagerungsgut, in der ungesättigten Zone und im Grundwasser wieder.

4.1.1 Schadstoffspektrum, Konzentrationen

Um die Abbauleistung der UV-Oxidation beurteilen zu können, wurden für die drei Summenparameter CKW-, BTEX- und KW-Konzentration Einzelstoffanalysen durchgeführt. Für die CKW wurde auf folgende 11 Einzelsubstanzen gaschromatisch analysiert:

Tetrachlorethen, Trichlorethen, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, cis-1,2-Dichlorethen, trans-1,2-Dichlorethen, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan und Vinylchlorid (VC).

Die Einzelanalysen haben gezeigt, daß sich die Bodenluft der einzelnen Becken unterschiedlich zusammensetzt.

In Becken 4 wurde z.B. ein relativ hoher Anteil an VC, ca. 200 mg/m³, gemessen. In der Mischluft aus allen zur Verfügung stehenden Absaugbereichen spielt die Konzentration von

VC allerdings keine nennenswerte Rolle, wie Abbildung 9 zeigt. Die Konzentrationsverhältnisse bleiben unabhängig von den während der Versuche an den Becken angelegten Unterdrücken (50-200 mbar) weitestgehend konstant. Die folgende Abbildung zeigt die gemessene Schadstoffzusammensetzung der Mischluft.

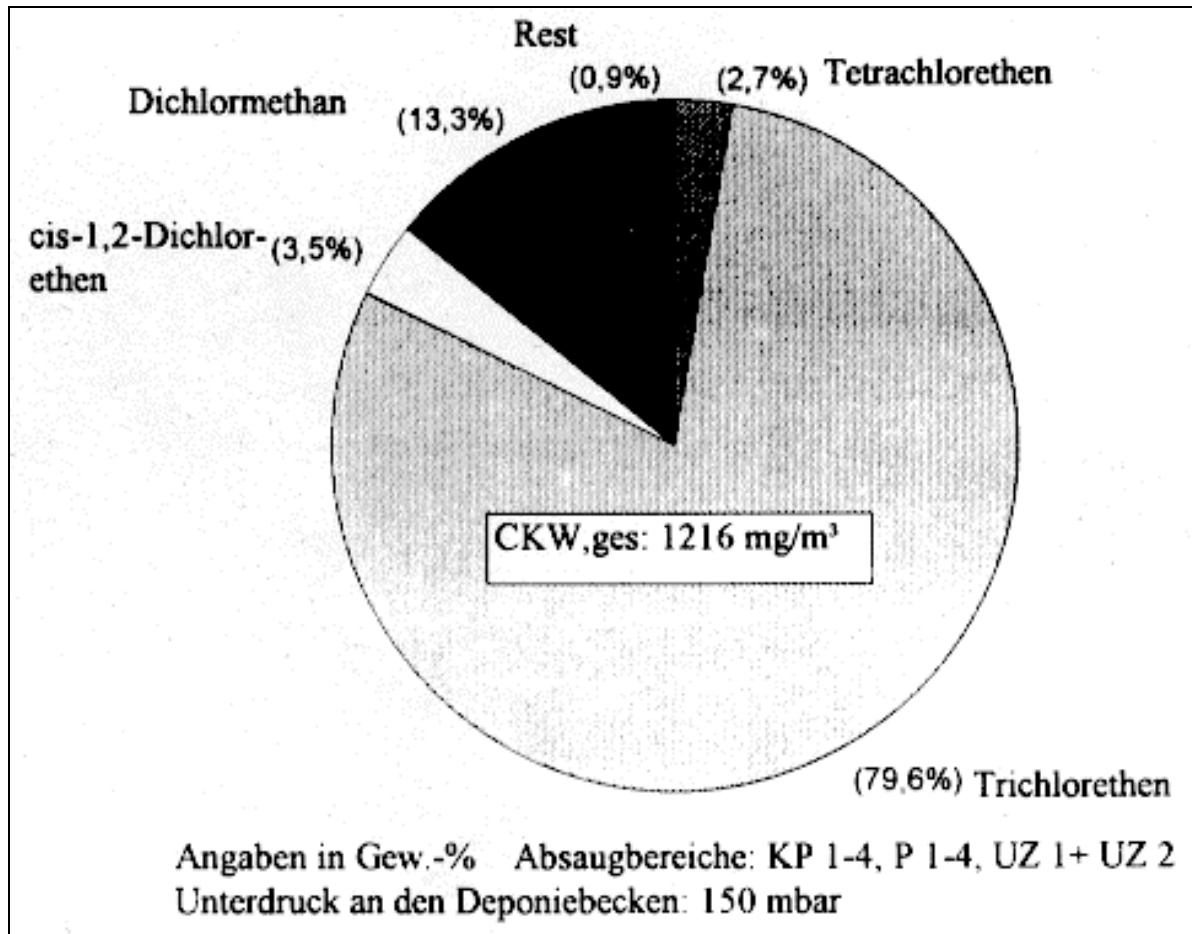


Abb. 9: Hauptbestandteile der Rohluft, Mischung aus allen Absaugbereichen

Es ist deutlich zu erkennen, daß im wesentlichen das Tri- und Tetrachlorethen, das cis-1,2-Dichlorethen und das Dichlormethan die Rohluft charakterisieren. Die sieben weiteren untersuchten CKW's spielen nur eine untergeordnete Rolle. Die Konzentrationsbereiche am Eingang der UV-Anlage konnten durch Frischluftbeimischung zwischen 10 und 16.000 mg/m³ variiert werden.

Die BTEX-Proben wurden auf Benzol, Toluol, Ethylbenzol sowie auf Meta-, Para- und Orthoxylol analysiert. Die Abbildung 10 zeigt die Zusammensetzung der Mischluft aus allen Absaugbereichen.

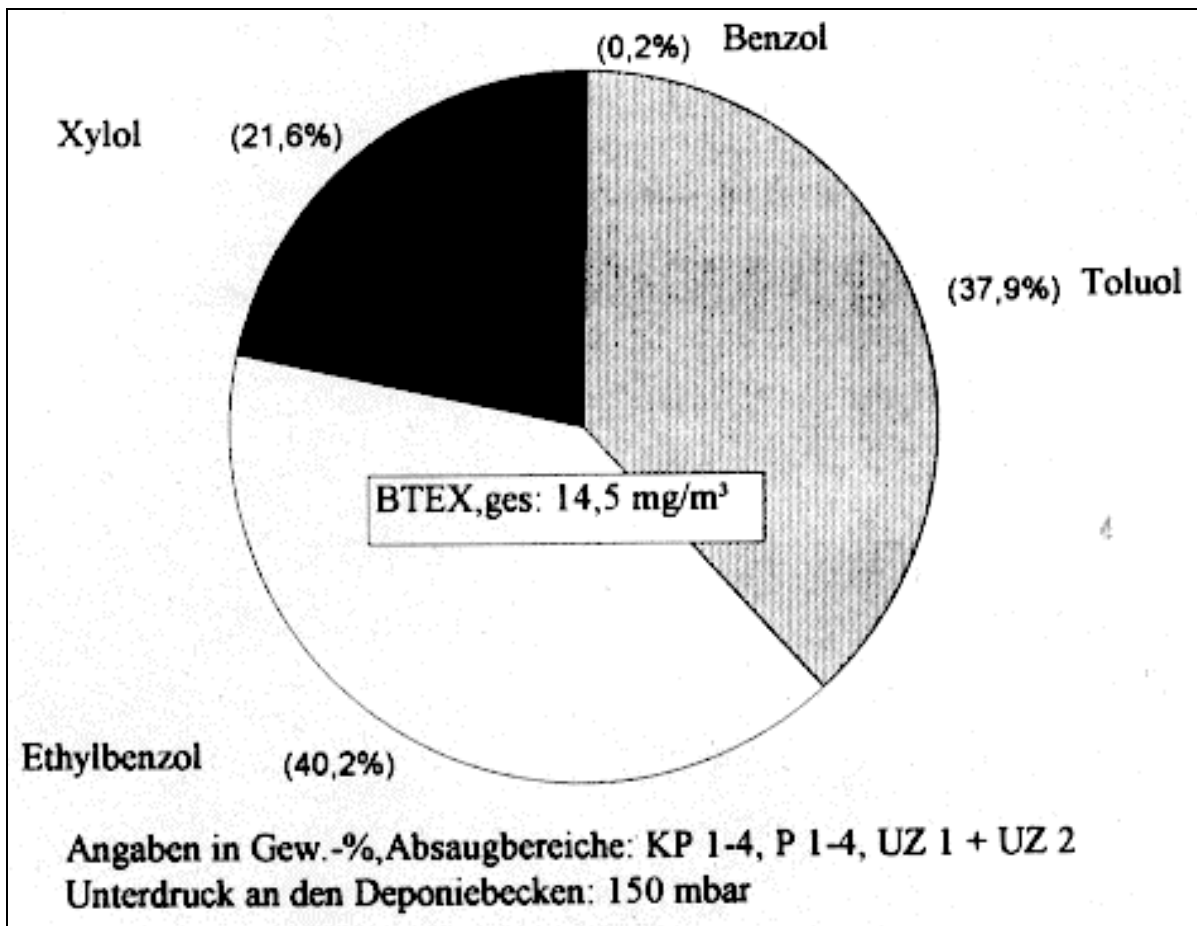


Abb. 10: Konzentrationsverhältnis BTEX in der Rohluft, Mischung aus allen Absaugbereichen

Für die Versuche zur Untersuchung des BTEX-Abbaues wurde die am höchsten mit BTEX belastete Bodenluft aus Becken 2 mit Frischluft verdünnt. Die Konzentrationen am Reaktoreingang beliefen sich zwischen 250 und 1.200 mg/m³.

Bei den in der Bodenluft untersuchten Kohlenwasserstoffen handelt es sich in der Hauptsache um Naphthalin, Heptan und Octan sowie um flüchtige Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffzahl zwischen 6 und 12 pro Molekül. Weitere Kohlenwasserstoffe, welche zur Klasse der Mineralöle gehören (benzinartig: C6 - C12, dieselartig: C9 - C26, motorölartig: C13 - C34) wurden nicht nachgewiesen. Die Konzentrationen am Reaktoreingang für die Kohlenwasserstoffe lagen zwischen 2 und 80 mg/m³.

4.2 Versuchsaufbau

In beiden Versuchsphasen wurde Deponieluft aus den Becken 1 - 4 über die Absaugpegel P 1 - 4 und KP 1 - 4 sowie Bodenluft aus der ungesättigten Zone über die Absaugpegel UZ 1 + 2 bestrahlt.

In der ersten Versuchsphase wurde die am Standort installierte Bodenluft-Sanierungsanlage der Firma Sax und Klee entsprechend dem Anlagenschema in Abbildung 11 aufgebaut.

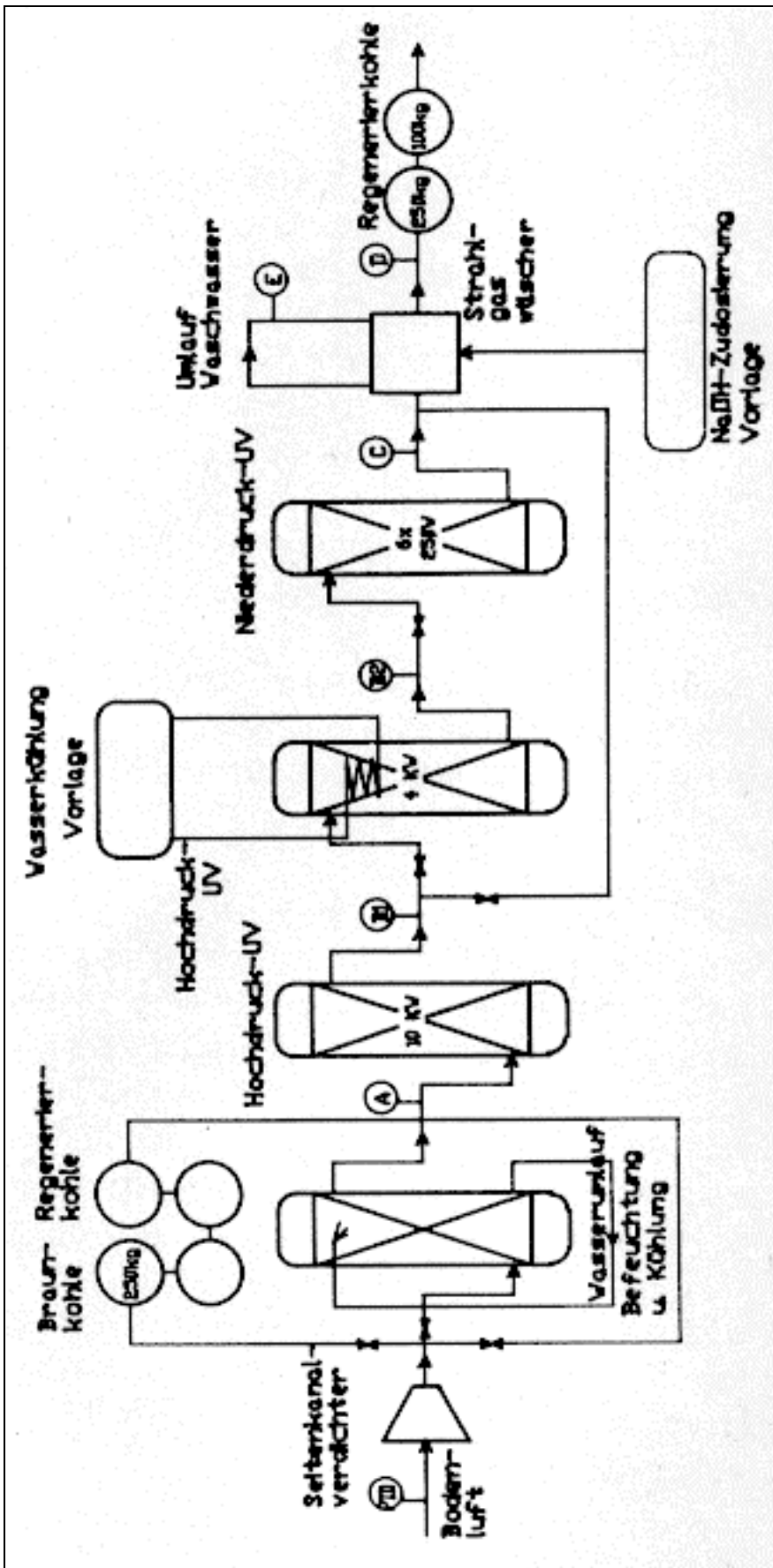


Abb. 11: Schematische Darstellung der Anlage zur Bodenluftabsaugung mit nachgeschalteter UV-Oxidation in der ersten Versuchsphase

Die Bodenluft wurde mittels Seitenkanalverdichtern aus dem Untergrund gefördert und danach wahlweise direkt auf die UV-Einheit, oder auf 2 x 250 kg Braunkohlekoks und 2 x 250 kg Regenerierkohlepatronen oder über die Füllkörperkolonne gefahren.

Die **UV-Anlage** setzte sich aus drei in Reihe geschalteten Reaktoren zusammen. Der erste Reaktor enthielt als Strahlungsquelle eine 10-kW-Hochdruck-Quecksilberdampf Lampe, welche nun durch die hindurchströmende Bodenluft gekühlt wurde. Der zweite Reaktor war wassergekühlt und enthielt einen 4-kW-Hochdruckstrahler. Der dritte Reaktor war mit sechs ungekühlten Niederdrucklampen mit je 250 W Leistung bestückt.

Die Anlage war so geschaltet, daß die Reaktoren zwei und drei mit einem Bypass umfahren werden konnten.

Im Anschluß an die UV-Reaktoren wurde ein Strahlgaswäscher mit Aerosol-Abscheidung zur HCl-Abreinigung der Abluft eingesetzt. Beim kontinuierlichen Betrieb der Anlage entstand kein Abwasser im Wäscher, das Waschwasser, ca. 1,8 cbm, wurde im Kreislauf geführt. Eine kontinuierliche pH-Wert-Überwachung regelte bei Unterschreiten eines eingestellten GrenzpH-Wertes (pH 8,5) die Zudosierung von Natronlauge aus einem Vorratsbehälter, damit das Wasser durch ausgewaschenes HCl nicht aufgesäuert wurde. Zur Elimination der in den UV-Reaktoren nicht abgebauten Schadstoffe und der sich bildenden Abbauprodukte wurden zwei Aktivkohlefilter nachgestellt (250 kg und 100 kg regenerierbare Aktivkohle). Die Probenahmestellen sind im Anlagenschema mit den Buchstaben A bis E bezeichnet.

Die Ergebnisse aus dieser ersten Versuchsreihe dienten in erster Linie der Verifikation der technischen Durchführbarkeit der UV-Oxidation. Sie bestätigten die schon im Labormaßstab nachgewiesene Möglichkeit zur Zerstörung der CKW's, BTEX und KW's durch Bestrahlung mit UV-Licht.

Da es bei der Auswertung der einzelnen Versuchsreihen jedoch zu einigen nicht erklärbaren Ergebnissen, in der Hauptsache die Konzentrationszunahme einzelner Stoffe nach der Bestrahlung, kam, wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt. Die Absaugbereiche waren identisch mit denen in der ersten Versuchsphase.

Für die zweite Versuchsphase wurden, basierend auf den in der ersten Phase gemachten Erfahrungen, unterschiedliche Verfahrensführungen eingestellt. Gravierendste Änderung gegenüber Phase "Eins" war die Positionierung der UV-Reaktoren. Im ersten Reaktor nach den vier Aktivkohlepatronen oder der Füllkörperkolonne wurden die sechs Niederdruckstrahler installiert. Im Anschluß daran war nur noch der 4-kW-Hochdruckstrahler mit Wasserkühlung angeschlossen. Die Leistung des Hochdruckstrahlers wurde nicht variiert. An der Position des Strahlgaswäschers und der nachgestellten Aktivkohle-Filter wurde nichts verändert.

Abbildung 12 zeigt die in der zweiten Versuchsphase am Modellstandort "Mühlacker" verwendete UV-Oxidationsanlage mit Strippturm für die Grundwasserreinigung und den UV-Reaktoren.

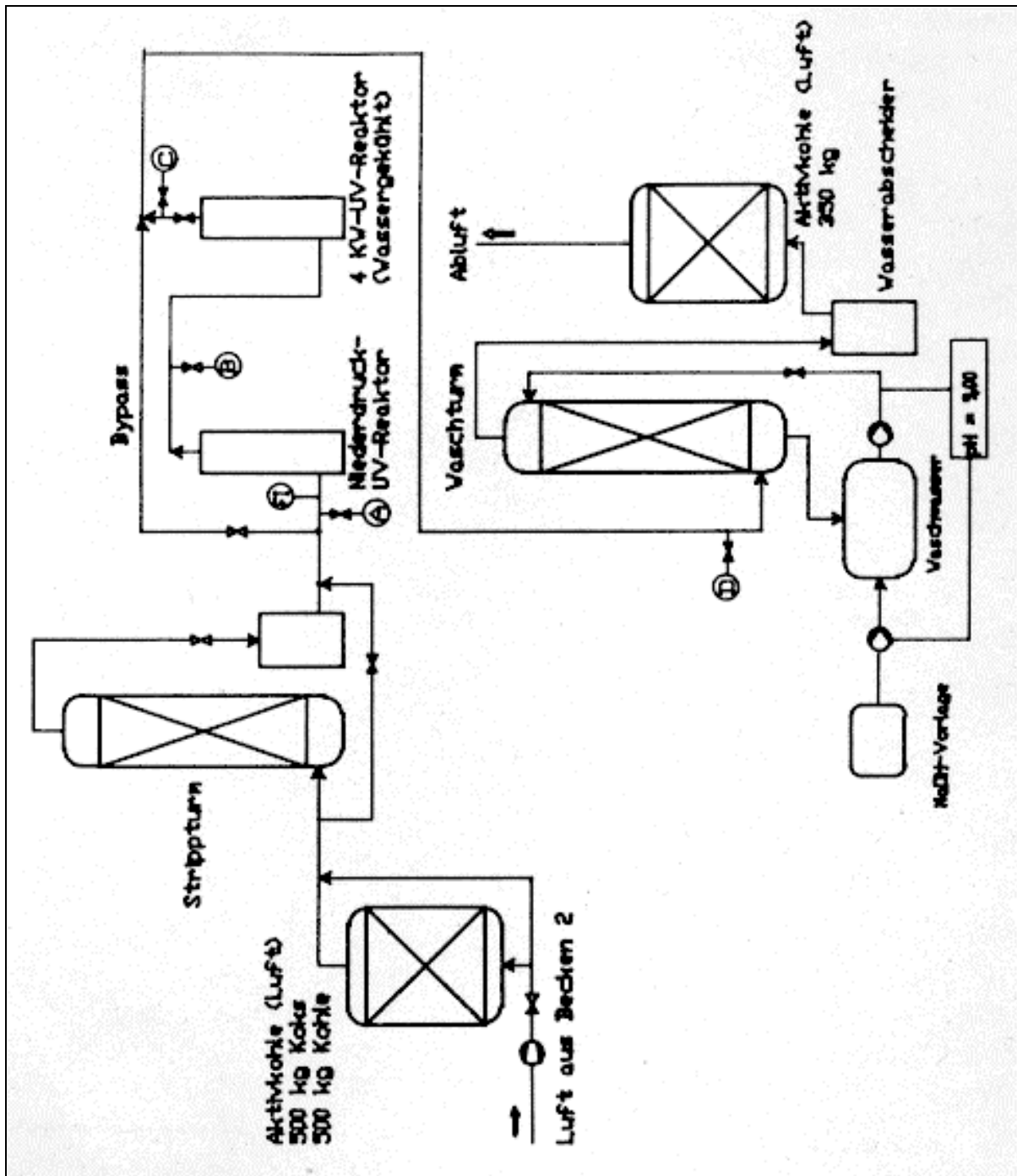


Abb. 12: Schematische Darstellung der Anlage zur UV-Oxidation mit nachgeschalteter Gaswäsche und Aktivkohle

Die Probenahmestellen sind im Anlagenschema mit den Buchstaben A bis D gekennzeichnet, wobei sich die Probenahmestelle A vor dem Niederdruck-Reaktor befand, Probenahmestelle B vor dem Hochdruck-Reaktor, Probenahmestelle C nach dem Hochdruck-Reaktor und Probenahmestelle D, wenn benötigt, vor dem Strahlgaswäscher.

Durch installierte Schwebkörper-Durchflußmesser war die genaue Einstellung der Gasströme möglich. Außerdem konnte den Bodenluftströmen aus den unterschiedlichen Absaugbereichen Frischluft zur Konzentrationsvariation zugemischt werden.

In der abschließenden Versuchsreihe wurde ein bekanntes Volumen an kontaminierter Bodenluft im Kreislauf durch die Reaktoren geführt, wobei jeweils nur ein Reaktor in Betrieb war. Die Abbildung 13 zeigt die Verfahrensführung für den Kreislaufversuch mit der Niederdruck-UV-Lampe.

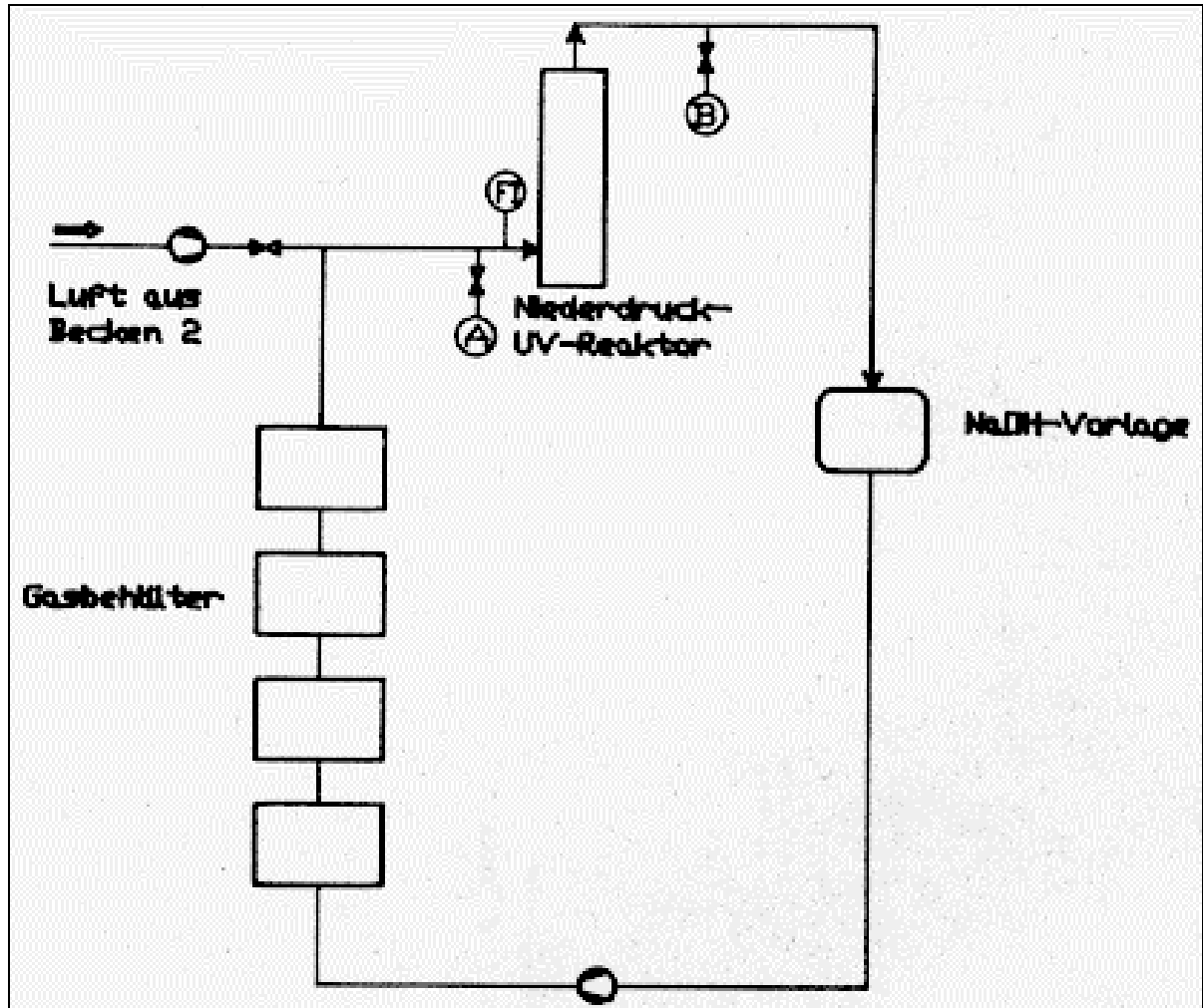


Abb. 13: Schematische Darstellung der Anlage zur UV-Oxidation mit dem Niederdruck-Strahler im Kreislaufbetrieb

4.3 Versuchsdurchführung

Die Erfahrungen der ersten Versuchsphase am Modellstandort haben gezeigt, daß die UV-Oxidation in der Gasphase für die Zerstörung verschiedener CKW und BTEX prinzipiell geeignet ist. Es stellte sich als nächster Schritt die Aufgabe, die Grenzen der technischen Leistungsfähigkeit abzustecken. In Abhängigkeit von den vorliegenden Konzentrationen sollte der minimale Energieeintrag für einen Höchstumsatz an Schadstoffen ermittelt werden. Dies ist der entscheidende Parameter zur Dimensionierung einer Sanierungsanlage und für den Kostenvoranschlag.

Am Standort wird bereits mit der Sanierung des Grundwassers begonnen. Verfahrenstechnisch ist eine kombinierte Bodenluft-Grundwasserbehandlungsanlage günstig, die Strippluft

der Grundwasserbehandlung kann in derselben Anlage wie die Bodenluft behandelt werden. Die Abreinigung der Strippabluft aus der Grundwassersanierung durch UV-Oxidation ist deshalb Teil des Versuchsprogrammes.

Weiterhin sollen die Versuche zeigen, ob und in welchem Umfang Nebenprodukte gebildet werden. Im Reaktor stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Radikalneubildung durch Bestrahlung, Kettenreaktion und Rekombination ein, mit den zugehörigen Ausgangsstoff-, Radikal-, Zwischen- und Endproduktkonzentrationen. Ziel der Verfahrenstechnik ist es, das Gleichgewicht möglichst weit auf die Seite der gewünschten Produkte zu schieben, im vorliegenden Fall also zu Kohlendioxid, Wasser und HCl.

In der zweiten Versuchsphase wurde die UV-Anlage, basierend auf den Erfahrungen der ersten Meßreihen, durch genauere Meß- und Regelungstechnik zur Steuerung der Stoffströme aufgerüstet. Desweiteren wurde speziell der photochemische Abbau von Vinylchlorid (VC), welches an der Aktivkohle herkömmlicher Bodenluftabreinigungsanlagen praktisch nicht adsorbiert wird, untersucht. Bei den Messungen der ersten Versuchsreihen waren die Vinylchloridkonzentrationen zu gering, um einen konkreten Abbau nachweisen zu können. Durch gezielte Analysen der Abluftströme der beiden eingesetzten UV-Reaktoren sollten die bei der photochemischen Umsetzung entstehenden Zwischen- und Endprodukte genauer spezifiziert und quantifiziert werden. Ergänzend wurden die Umsätze der Einzelkomponenten in der kontaminierten Bodenluft an den beiden UV-Lampen ermittelt, um eventuell bevorzugt abbaubare Bestandteile festzustellen.

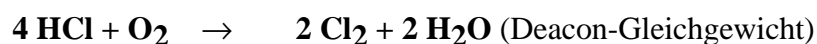
Aus der Literatur ist bekannt, daß die Oxidation von z.B. Benzol über Phenol abläuft, bzw. beim Abbau von Tetrachlorethen Trichloracetylchlorid und Phosgen entstehen kann.

Um diesem Aspekt bei der Versuchsdurchführung gerecht zu werden, begleitete Herr Prof. Kleinermanns die erste Phase des Untersuchungsprogramms als wissenschaftlicher Berater.

Seine in der Vorbereitungsphase des Untersuchungsprogramms erstellte Studie hat ein breites Spektrum von organischen Oxidationsprodukten aufgezeigt, welches jedoch analytisch z.T. schwierig zu bestimmen ist.

Auch mit unvollständig oxidierten anorganischen Produkten wie Kohlenmonoxid und Stickoxiden ist zu rechnen. Ein erwünschtes Reaktionsprodukt bei der UV-Oxidation ist HCl, welches im Beisein von Sauerstoff mit Chlor und Wasser im Gleichgewicht steht.

Die Reaktionskinetik bevorzugt zwar HCl als Produkt, thermodynamisch aber liegt die Gleichgewichtsreaktion



bei Temperaturen unter 800 °C auf der Chlorseite. Diese Temperatur wird bei der UV-Oxidation mit max. 120 °C im Abgasstrom bei weitem unterschritten, weshalb zu prüfen war, ob Chlor in nicht zu vernachlässigenden Mengen entsteht. Eine Möglichkeit zur Gleichgewichtsverschiebung zugunsten von HCl wäre die Zudosierung von Wasserdampf. Die Messungen während den Versuchen haben jedoch gezeigt, daß die sich im System befindliche Feuchte ausreicht, um die Bildung von Chlor auf einen kaum meßbaren Konzentrationsbereich zu reduzieren.

Bei der UV-Oxidation handelt es sich quasi um eine "kalte Verbrennung". Die Bodenluft des Standortes enthält chlorierte Aromate, aus denen sich unter ungünstigen Reaktionsbedingungen Dioxine bilden könnten. Eine Dioxin-Beprobung der unbehandelten wie auch der behandelten Bodenluft ergänzte in beiden Versuchsphasen das Untersuchungsprogramm. In der zweiten Versuchsphase wurde der Teil der Anlage, welcher die UV-Hochdrucklampe enthielt, mit einer zusätzlichen Wasserkühlung versehen, um die unerwünschte Aufheizung (→ Dioxinbildung) des durchströmenden Gasstromes zu reduzieren. Somit konnte im abschließenden Versuch eine Kreislaufführung und damit eine wesentlich höhere Verweilzeit des Schadstoffgemisches im Reaktor realisiert werden.

Für die beiden Versuchsphasen standen acht kontaminierte "Gasquellen" mit unterschiedlicher Schadstoffkonzentration und -zusammensetzung zur Verfügung.

Um die Abhängigkeit der Verweilzeit und die Konzentrationsabhängigkeit der photochemischen Umsetzung der Schadstoffe zu ermitteln, wurden bei den Versuchen die Durchflußströme durch den Reaktor oder die Konzentrationen der bestrahlten Gasströme durch Frischluftbeimischung variiert.

Die Volumenströme wurden kontinuierlich mittels Rotameter gemessen. Luftfeuchte und Temperatur wurden mit einem Testotherm-Meßgerät erfaßt.

Zur Optimierung des Energieeintrages durch die kurzwellige Strahlung wurden in der ersten Versuchsphase zwei Leistungsstufen mit einer Hochdrucklampe durchfahren. Der am Versuch jeweils nicht beteiligte Hochdruckstrahler war abgeschaltet.

Die Niederdrucklampe wurde mit dem nicht umgesetzten Durchschlag des Hochdruckreaktors beschickt. So konnte mit einer Einstellung der Umsatz an beiden Reaktoren ermittelt werden. Zusätzlich wurde für jeden Absaugbereich eine Einstellung mit ausgeschalteter Hochdrucklampe gefahren, so daß die Abreinigungsleistung des Niederdruckreaktors bezogen auf das gesamte Schadstoffspektrum berechnet werden kann.

In der zweiten Versuchsphase wurde zuerst der Niederdruckreaktor mit der Rohluft beaufschlagt und anschließend der Hochdruckstrahler. Zur Kühlung des leistungsintensiven Hochdruckreaktors wurde eine kontinuierliche Wasserkühlung installiert.

Der pH-Wert im Strahlgaswäscher der Anlage wurde mittels Schreiber überwacht, er lag konstant bei ca. pH 8,7 - 8,9. Die Umsatzbestimmung der UV-Strahler erfolgte durch Auswertung der CKW/BTEX-Konzentrationen vor und nach den Reaktoren.

Die Prozeßluftproben wurden mittels Drägerhandpumpen auf Aktivkohleröhrchen vom Typ Niosh gezogen. Die Proben wurden vor Ort mit 1%iger Phenoxyethanollösung extrahiert und der GC-Analyse mit Head-Space-Technik zugeführt.

Bei der Umsatzberechnung sind die sich bildenden Zwischenprodukte, die ebenfalls zur Stoffklasse der chlorierten Kohlenwasserstoffe gehören, eingerechnet.

5. Ergebnisse der Untersuchungen

5.1 Chlorierte Kohlenwasserstoffe

Bei den Versuchen wurden zum einen die Durchsätze und zum anderen die Konzentrationen am Reaktoreingang variiert.

Die CKW werden bei kleinen Volumenströmen von bis zu 20 m³/h und damit relativ hohen Verweilzeiten und Eingangskonzentrationen zwischen 800 - 1.000 mg/m³ oder bei relativ geringen Konzentrationen bis zu 200 mg/m³ für die Summe CKW (Q = 50 m³/h) im Rohgas bis zu 60 % abgebaut. Die Ergebnisse für diese Versuchsreihen sind in den Abbildungen 14 und 15 dargestellt.

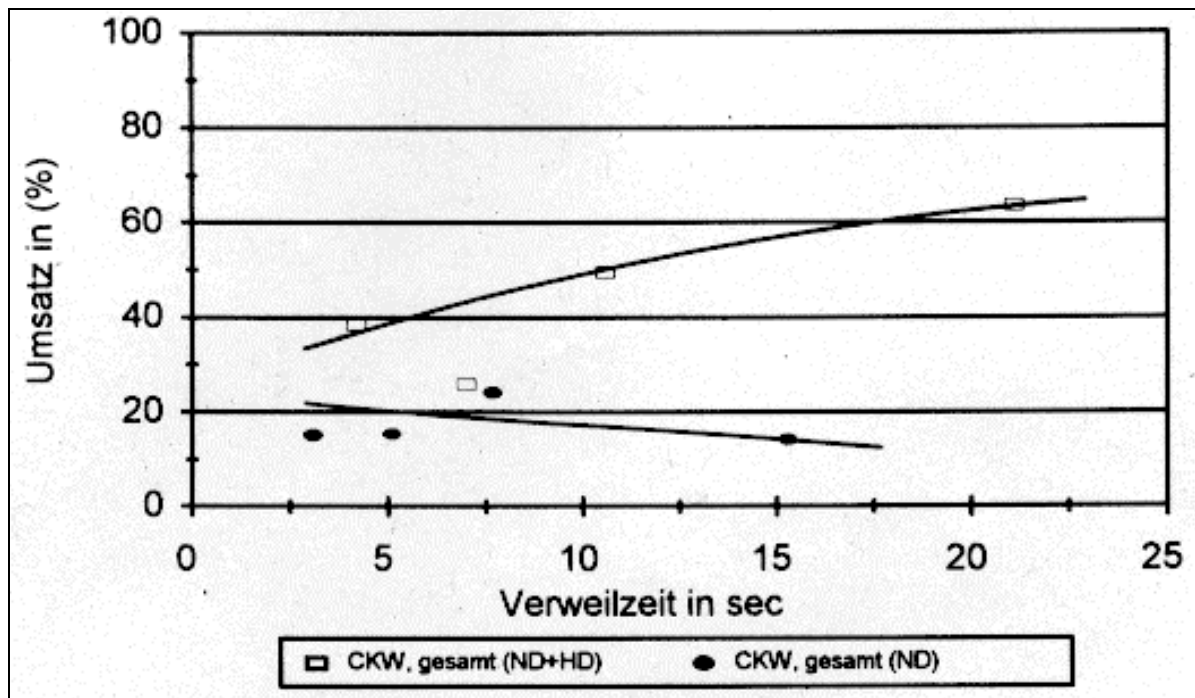


Abb. 14: Umsätze CKW vor und nach den Reaktoren bei verschiedenen Durchsätzen

Die Umsätze in den UV-Reaktoren nehmen somit bei Erhöhung der Verweilzeit der Schadstoffe in den UV-Reaktor zu. Es liegt allerdings kein linearer Zusammenhang zwischen Umsatz und der Verweilzeit vor.

Bei den Verweilzeitversuchen mit der Bodenluft aus Becken 4 wurde eine weitere Meßstelle ca. einen Meter hinter dem Reaktor mit der Hochdruck-UV-Lampe eingerichtet (Meßstelle D in Verfahrensschema, Abbildung 12). An dieser Meßstelle wurde eine Erhöhung der CKW_{gesamt}-Konzentration, vor allem bei hohen Verweilzeiten, festgestellt. Vermutlich kommt es in einem Abstand vom UV-Reaktor zur Rekombination der bei der Bestrahlung gebildeten Radikale.

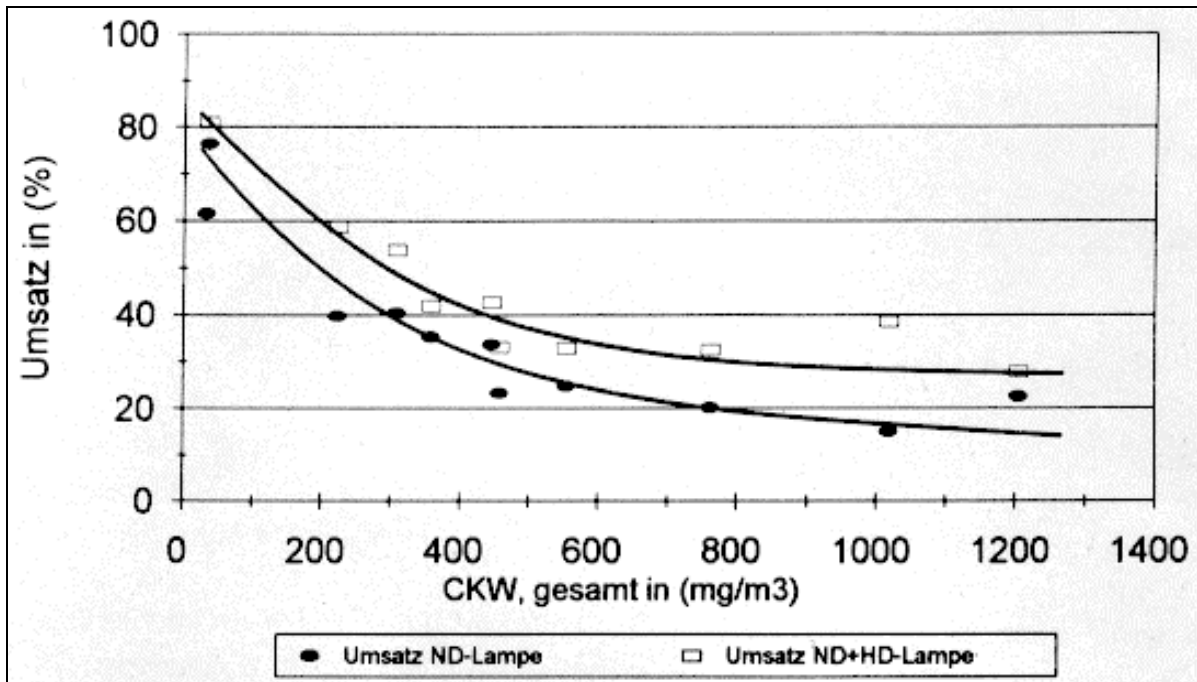


Abb. 15: Umsatz in Abhängigkeit der CKW-Eingangskonzentration bei einem Volumenstrom von 50 m³/h

Die Versuche mit der Variation der Konzentration haben gezeigt, daß selbst bei extremer Verdünnung kaum Umsätze über 60 % erreicht werden können.

Es ist bei der Beurteilung der Umsätze zu berücksichtigen, daß die bei der Bestrahlung entstehenden Zwischenprodukte - in der Hauptsache Chloroform und trans-1,2-Dichlorethen - den Umsatz verringern, da sie mit eingerechnet wurden. Abbildung 16 zeigt dies für das Chloroform.

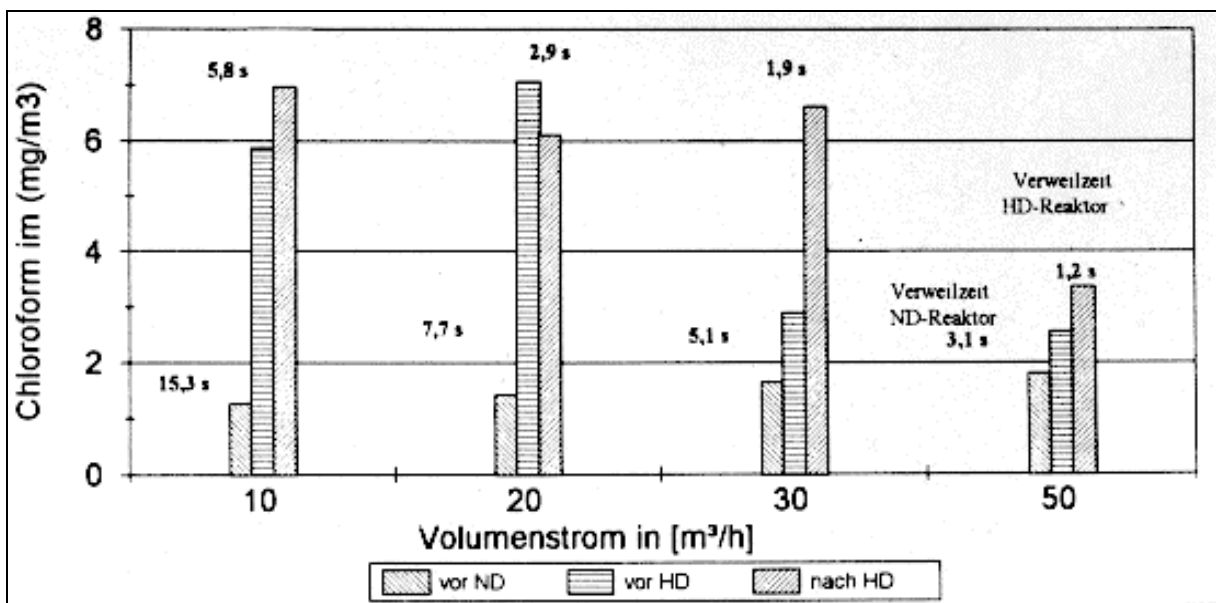


Abb. 16: Chloroform vor und nach den Reaktoren bei verschiedene Durchsätzen

Warum es zu dieser Bildung kommt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Vermutlich handelt es sich zumindest bei Chloroform um ein Abbauprodukt höherchlorierter Alkene /7/.

Neben dem o.g. Chloroform und trans-1,2-Dichlorethen wird das Dichlormethan schlecht oder gar nicht abgebaut. Allerdings ist schwer nachzuweisen, ob sich die drei Stoffe tatsächlich nicht abbauen oder ob sie als Zwischenprodukte der höherchlorierten CKW zu betrachten sind.

5.1.1 Kreislaufversuche

Die am Ende der Versuchsreihen durchgeführten **Kreislaufversuche**, das Prozessgas wurde in einem geschlossenen Kreislauf mehrmals durch den UV-Reaktor gefördert, haben gezeigt, daß die Verweilzeiterhöhung die Umsätze erheblich steigert.

Die Verweilzeiten im UV-Reaktor bis zum Abbruch der beiden Kreislaufversuche mit dem Nieder- und Hochdruckstrahler lagen bei ca. 100 sec für den Niederdruckstrahler und bei ca.40 sec beim Hochdruckstrahler.

Die Abbildung 17 zeigt den absoluten Konzentrationsverlauf während der Versuche. Es ist zu berücksichtigen, daß auch bei diesen Versuchen Dichlormethan und Chloroform in erheblichem Maß gebildet werden und somit die CKW bis zum Abbruch der Versuche nicht vollständig abgebaut wurden.

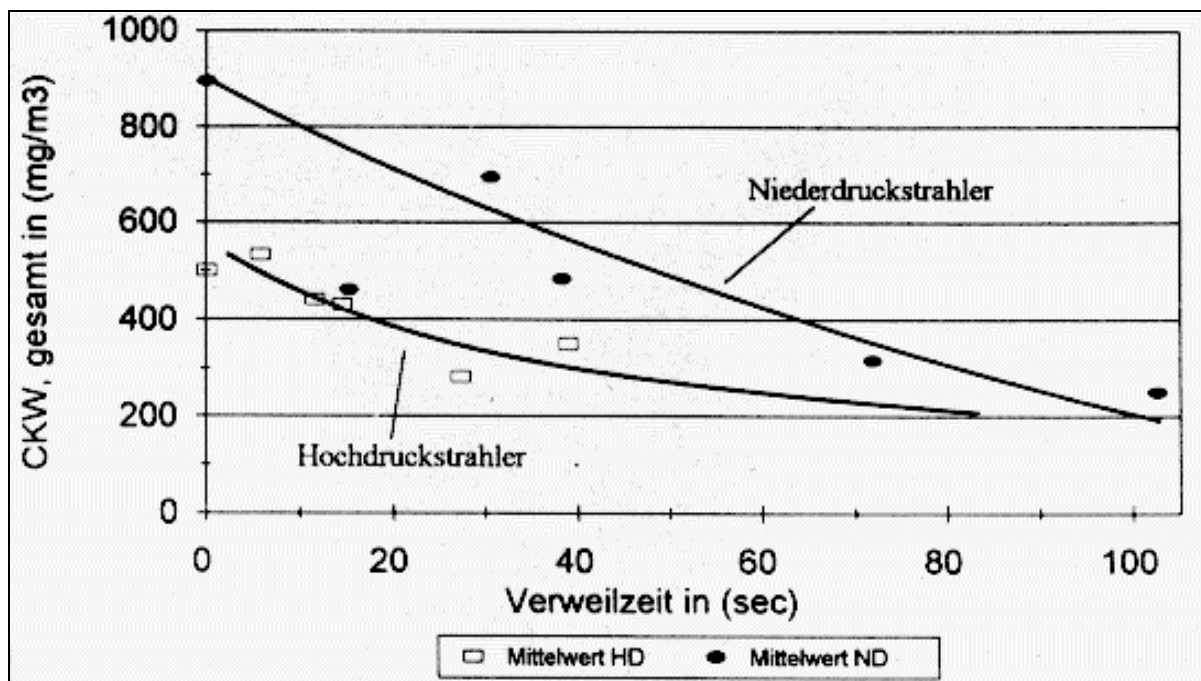


Abb. 17: Verlauf der Konzentration für die Summe-CKW in den Kreislaufversuchen

Bei den Kreislaufversuchen hat sich weiterhin gezeigt, daß sich die beiden von der herkömmlichen Abreinigung über Aktivkohle durch ihre hohe Filtergängigkeit als Problemstoffe bekannten CKW Vinylchlorid und cis-1,2-Dichlorethen bei einer Verweilzeit von ca. 40 sec sowohl mit der Nieder- als auch mit der Hochdrucklampe sehr gut abbauen lassen. Aus dieser Tatsache ergibt sich eine praktische Anwendbarkeit der UV-Oxidation.

5.1.2 Vergleich Laborversuche - Pilotversuche: CKW

Nach den Ergebnissen der Laborversuche von Prof. Kleinermanns zur Photooxidation von organischen Abluft-Inhaltsstoffen sollte sich das Dichlormethan relativ gut und vollständig abbauen. Dies hat sich im Feldversuch nicht bestätigt. In den o.g. Untersuchungen wurde ebenfalls festgestellt, daß das Monochlorethen (Vinylchlorid) nur langsam abgebaut wird. In den Feldversuchen verhält es sich dagegen gerade umgekehrt. Das Vinylchlorid läßt sich sehr gut zu CO, CO₂ und HCl oxidieren. Die Oxidation verläuft je nach Ausgangsstoff über unterschiedliche Zwischenprodukte, die nach Absättigung ebenfalls zur Klasse der CKW gehören. Es war in den am MOST Mühlacker durchgeführten Versuchen allerdings schwierig, diese explizit nachzuweisen, da sie schon in der unbestrahlten Bodenluft vorhanden waren.

Die Tatsache, daß sich z.B. das Dichlormethan entgegen den Laborversuchen von Prof. Kleinermanns nur schlecht oder gar nicht abgebaut hat, daß es sogar gebildet wurde, läßt darauf schließen, daß es sich hierbei um ein Abbauprodukt der höherchlorierten Alkene Tri- und Tetrachlorethen handelt.

Als weitere Zwischenprodukte wurde das Chloroform und das trans-1,2-Dichlorethen nachgewiesen, da auch bei diesen beiden CKW die Konzentrationen nach der Bestrahlung höher waren als in der Rohluft.

Bestätigt haben sich dagegen die Laborversuchsergebnisse bezüglich der Abbaubarkeit der höherchlorierten Chloralkene. Das cis-1,2-Dichlorethen, das Tri- sowie das Tetrachlorethen lassen sich gut oxidieren. Allerdings liegen die in der Ergebnisdiskussion von Prof. Kleinermanns angegebenen Bestrahlungszeiten im Bereich von einer Viertelstunde für den vollständigen Abbau von Tetrachlorethen und von fast vier Stunden für den Abbau von Monochlorethen bei einer jeweiligen Startkonzentration von jeweils 250 ppm. Die in den Feldversuchen erreichten Verweilzeiten im UV-Reaktor lagen dagegen im Bereich von Sekunden bzw. bei den Kreislaufversuchen im Minutenbereich.

5.3 Kohlenwasserstoffe

Bei den Untersuchungen wurden ergänzend Prozeßluftproben zur Kohlenwasserstoffanalytik gezogen. Bei den in der Bodenluft nachgewiesenen **Kohlenwasserstoffen** handelt es sich in der Hauptsache um Naphtalin, Heptan und Octan, sowie um flüchtige Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffzahl zwischen 6 und 12 pro Molekül.

Die erreichten Umsätze der bestrahlten Kohlenwasserstoffe lagen sowohl in der Verdünnungsreihe ($0,5 \text{ mg/m}^3 < C_0 < 6 \text{ mg/m}^3$) als auch in der Verweilzeitreihe ($C_0 \text{ ca. } 40 \text{ mg/m}^3, Q = 50 \text{ m}^3/\text{h}$) im Maximum bei 60 % und sind damit relativ unbefriedigend, wie die Abbildungen 18 und 19 zeigen.

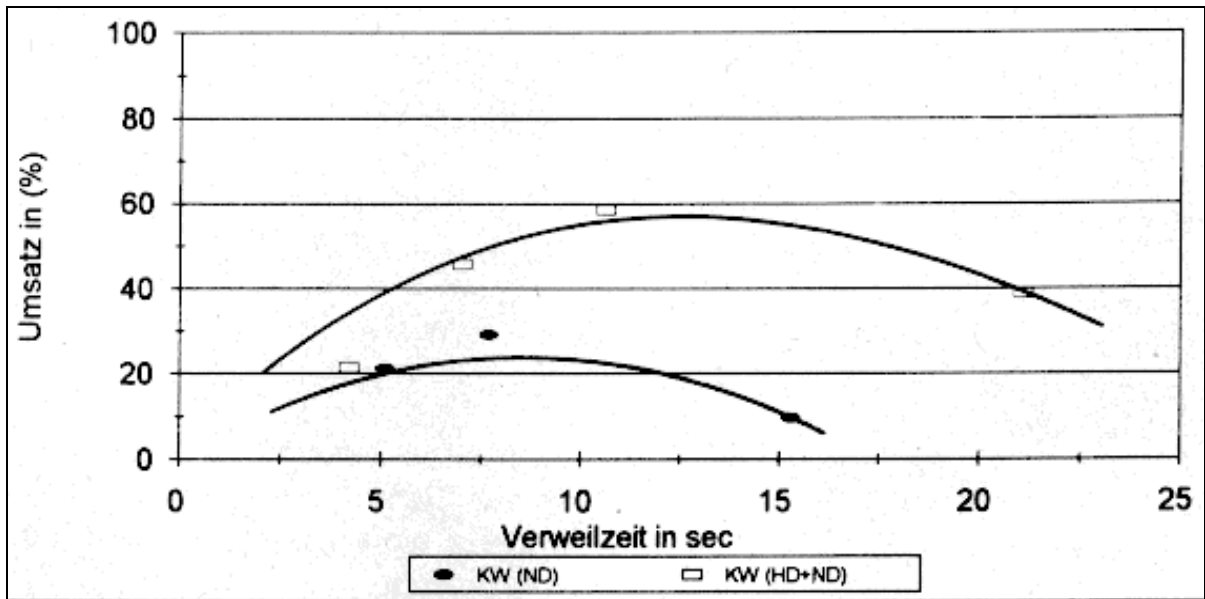


Abb. 18: Umsätze KW an den Reaktoren bei unterschiedlichen Verweilzeiten

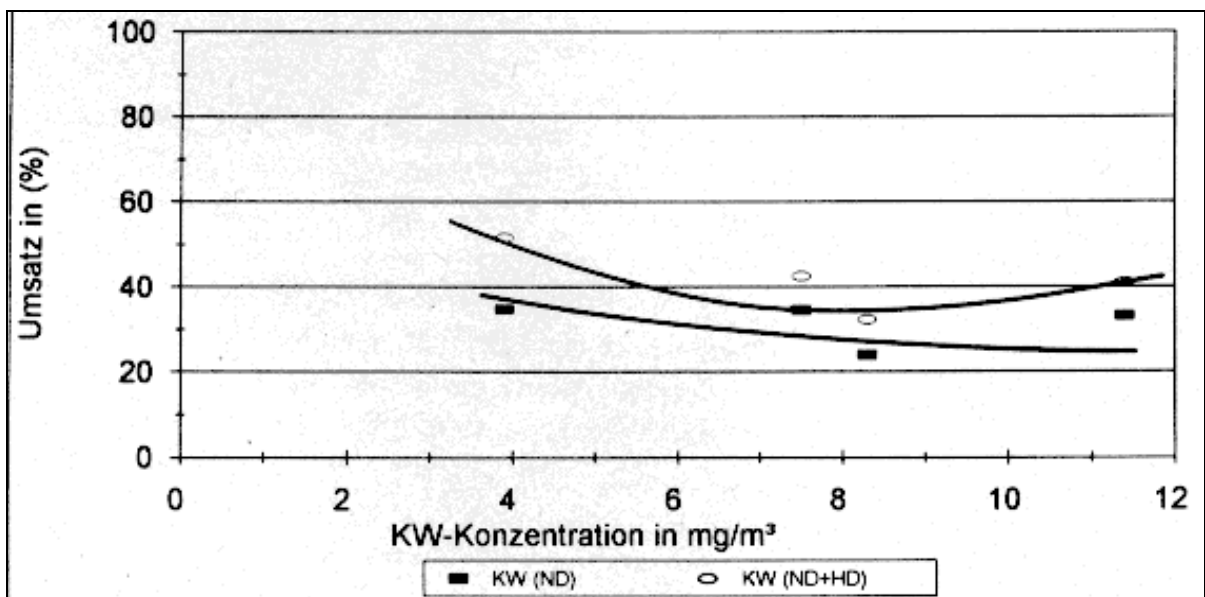


Abb. 19: Umsätze KW an den Reaktoren in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration

5.4 BTEX

Unter den **BTEX** versteht man die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol. Diese teils kanzerogenen Stoffe werden ebenfalls durch photochemische Oxidation abgebaut.

Die bestrahlten BTEX werden in Konzentrationen $< 100 \text{ mg/m}^3$ bei einem Volumenstrom von $50 \text{ m}^3/\text{h}$ zu ca. 50 % abgebaut (Abb. 20, 21).

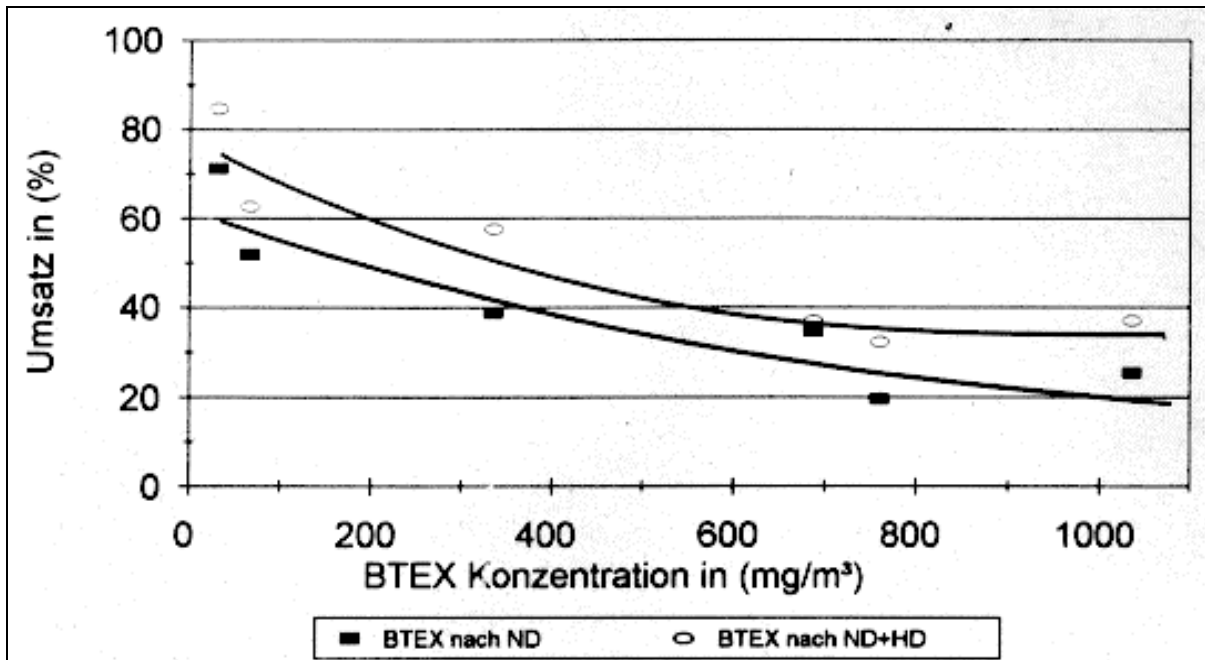


Abb. 20: Umsätze BTEX an den Reaktoren in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration

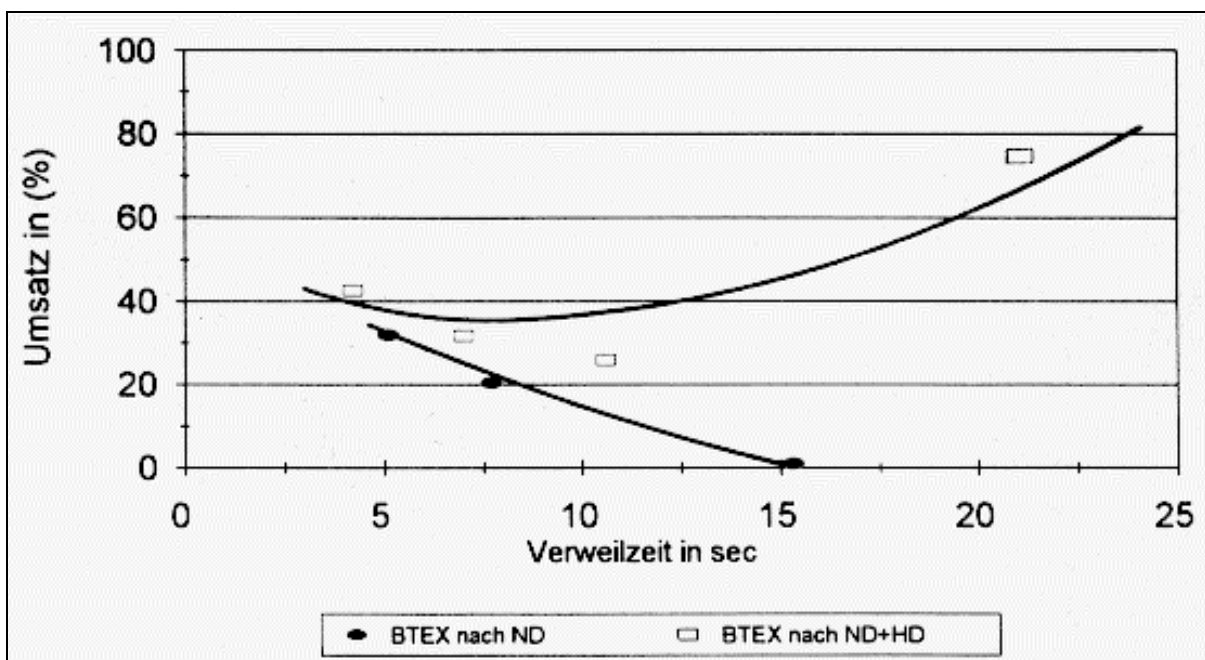


Abb. 21: Umsätze BTEX an den Reaktoren bei unterschiedlichen Verweilzeiten

Bei der Variation der Verweilzeit im Reaktor betrug der Umsatz ca. 40 % im Bereich zwischen 10 und 50 m³/h und einer konstanten Konzentration von ca. 300 mg/m³.

5.4.1 Vergleich Laborversuche - Pilotversuche: BTEX

In den Laborversuchen von Prof. Kleinermanns wurde die Photooxidation von Benzol untersucht. Das Benzol baut sich bei UV-Bestrahlung nur zu einem geringen Teil ab. Bei einer Verweilzeit von 1 - 2 sec wurden Umsätze von ca. 40 % erreicht. Durch externen Ozonzusatz und Steigerung der Verweilzeit auf bis zu 10 sec konnten die Abbauraten auf bis zu 90 % gesteigert werden. Die Eingangskonzentration des bestrahlten Gasstromes ist mit ca. 260ppm (ca. 900 mg/m³) angegeben.

Die Ergebnisse der Laborversuche haben sich im Feldversuch im wesentlichen bestätigt. Die durchschnittlich erzielten Umsätze für die Summe BTEX lagen bei 40 %. Erst bei der Erhöhung der Verweilzeit auf über 100 sec und bei Verringerung der Eingangskonzentration auf 20 mg/m³ konnten die Umsätze auf bis zu 80 % gesteigert werden.

5.5 Weitere Ergebnisse

5.5.1 Neben- und Endprodukte

Cyanwasserstoffgas konnte mittels Träger-Schnelltests nicht nachgewiesen werden. Die Gehalte an *Stickstoffmonoxid* lagen unter der Nachweisgrenze des Rauchgasmeßgerätes.

Bereits in der abgesaugten Bodenluft ist *Kohlenmonoxid* enthalten, es zeigt sich jedoch eine deutlich zunehmende Tendenz nach jeder UV-Lampe. Zum Teil wurde der in der TA Luft für MVA angesetzte Wert von 0,1 g/m³ um fast das Doppelte überschritten.

Phosgen und *Trichloracetylchlorid* konnten trotz bekannter Retentionszeit in keiner GC/MS-Analyse gefunden werden. Die Phosgen-Schnelltests, welche auf beide Substanzen reagieren, haben hingegen am 27., 28. und 29.7.92 1 - 2,5 ppm nach beiden Reaktoren nachgewiesen, allerdings war mehr HCl in der Abluft, als für dieses Meßverfahren zulässig ist.

Bei den *Chlor*-Messungen der "Reinluft" nach den UV-Reaktoren wurde zwar vereinzelt Cl₂ nachgewiesen, jedoch unterlagen die Ergebnisse starken Schwankungen und lassen daher keine endgültigen Schlüsse zu. Vermutlich ist die Meßmethode querempfindlich gegenüber anderen Schadstoffen in der Prozeßluft.

5.5.2 Dioxine

Da unter ungünstigen Bedingungen, z.B. der Rekombination von Radikalen bei unvollständiger Umsetzung, die Möglichkeit der Dioxinbildung besteht, wurden in der zweiten Versuchsphase von der DEKRA Umwelt GmbH die PCDD/F-Konzentrationen an drei Meßstellen der Abgasreinigungsanlage untersucht. Beprobt wurde das mit Chlorbenzolen am höchsten belastete Becken 2.

Die Dioxinmessung wurde einmal im Rohgas der UV-Oxidationsanlage durchgeführt. Zwei weitere Dioxinmessungen erfolgten in zwei separaten Einstellungen, zum einen nach dem Reaktor mit den Niederdruck-UV-Lampen und zum anderen nach dem Reaktor mit der 4 kW-Hochdruck-UV-Lampe.

Tab. 2: Dioxin-Messung in der zweiten Versuchsphase

Meßstelle	TEQ-Konzentration* pg/m ³	TEQ-Massenstrom ng/h
Reingas Niederdruck UV-Reaktor	8,9	0,614
Reingas Hochdruck UV-Reaktor	7,5	0,757
Rohgas Hochdruck UV-Reaktor	4,0	0,420

* Meßwerte: TCDD-Äquivalente nach NATO-CCMS (I-TEQ)

Im Zuge der Dioxinmessungen der zweiten Versuchsphase wurden auch die mittleren O₂- und CO₂-Gehalte im Abgasvolumenstrom ermittelt.

Tab. 3: Gehalte an O₂ und CO₂ im Abgasvolumenstrom

Meßstelle	O ₂ -Gehalt Vol. %	CO ₂ -Gehalt Vol. %	Abgasvolumenstrom* m ³ /h
Reingas Niederdruck UV-Reaktor	10,5	9,2	69
Reingas Hochdruck UV-Reaktor	12,4	8,0	101
Rohgas Hochdruck UV-Reaktor	13,6	6,8	105

* trocken, 273 K, 1013 mbar

Aus den Meßwerten läßt sich folgende Schlußfolgerung ableiten:

- Da während der Emissionsmessung die mit chlorierten Kohlenwasserstoffen am höchsten belasteten Teile der Deponie abgesaugt wurden, kann davon ausgegangen werden, daß die höchsten Emissionen ermittelt wurden.
- Der Grenzwert von 1 ng/m³ wird bei allen drei Meßwerten eingehalten. Die ermittelten PCDD/PCDF-Konzentrationen sind angesichts üblicher Emissionswerte anderer Anlagen (Müllverbrennungsanlagen, Feuerungsanlagen, etc.) als sehr niedrig einzustufen.

5.6 Betriebsverhalten der Anlage

Die Versuche haben gezeigt, daß der Umgang mit lösemittelhaltiger Prozeßluft sowie den nach der Umsetzung gebildeten, zum Teil hochkorrosiven Produkten, hohe Anforderungen an das eingesetzte Material stellt.

Die eingesetzten Rohrleitungen hinter den Reaktoren aus PVC waren nach kurzer Betriebszeit mit einem dünnen, gelblich-braunen, harzähnlichen Belag bedeckt. Die chemische Zusammensetzung und die unmittelbare Ursache, z.B. eine Reaktion des Rohrmaterials mit Radikalen, konnte nicht ermittelt werden.

Der aus Normalstahl gefertigte Kopf des Hochdruckreaktors wies nach den Versuchen so starke Korrosion auf, daß dieser Werkstoff künftig nicht mehr zum Einsatz kommen kann. In der Edelstahl-Innenwand wurde Lochkorrosion durch Chlor-Ionen festgestellt. Dichtungen, die der direkten UV-Bestrahlung ausgesetzt waren, mußten nach etwa 2.000 Betriebsstunden ausgewechselt werden.

An den Strahlern selbst wurde ebenfalls ein am Glas abgeschiedener gelblich-brauner Belag festgestellt, so daß diese von Zeit zu Zeit gereinigt werden mußten.

Die durchschnittliche Lebensdauer der Strahler wurde von den Herstellern mit 2.000 - 4.000 Betriebsstunden angegeben.

Während des Versuchszeitraumes mußte keiner der eingesetzten Strahler gewechselt werden.

Bei der konstruktiven Ausführung einer Anlage zur UV-Oxidation ist unbedingt auf die Gasdichtigkeit, im speziellen auf die Korrosionsbeständigkeit der Dichtungen, zu achten.

Weiter sollte die Erwärmung der Prozeßluft durch den Energieeintrag der Strahler so gering wie möglich gehalten werden. Dies verhindert eine temperaturbedingte Bildung von Dioxinen. Das Prozeßgas sollte nicht mit Temperaturen von über 80° C in den Gaswäscher geführt werden, da sonst eine erhebliche Verdampfung der Waschflüssigkeit zu beobachten ist.

6. Bewertung und Hinweise für den Anwender

6.1 Allgemeine Bewertung

Nachdem sich die **UV-Oxidation in der Gasphase** für eine mit CKW, BTEX und KW belastete Bodenluft unter bestimmten Voraussetzungen, z.B. einer angemessenen Verweilzeit, als geeignet erwiesen hat, stellt sich die Frage, für welche Sanierungsfälle sie eingesetzt werden kann oder sollte.

Die Ergebnisse haben gezeigt, daß sowohl hohe Konzentrationen der Schadstoffe (z.B. Summe CKW > 300 mg/m³) in der zu behandelnden Bodenluft als auch kurze Verweilzeiten im Reaktor (bei Verweilzeiten < 20 sec.) der Umsatzleistung der UV-Versuchsanlage abträglich waren.

Nach Auswertung der Ergebnisse ist davon auszugehen, daß die UV-Oxidation in der Gasphase nach derzeitigem Entwicklungsstand nur als Verfahrensstufe einsetzbar ist. Da in den Versuchen (ein Teil der) Schadstoffe nur schlecht oder scheinbar gar nicht abgebaut wurden, sich das Chloroform sogar gebildet hat, muß in jedem Fall eine weitere Reinigungsstufe zur Elimination dieser nicht umgesetzten CKW nachgeschaltet werden.

Um die Energiekosten einer UV-Oxidationsanlage niedrig zu halten, wird der Einsatz der relativ energiesparenden Niederdruck-UV-Lampen empfohlen. Die Versuche haben gezeigt, daß die Umsätze an den Niederdrucklampen mindestens ebenso hoch, meist sogar höher waren, als an den Hochdrucklampen. Weiterer Vorteil der ND-UV-Lampen ist die geringere Erwärmung des Prozeßgasstromes, was unter anderem, außer zu der bereits erwähnten Verhinderung der thermischen Dioxinbildung, zu einer verminderten Belastung der verwendeten Werkstoffe (Rohrleitungen, Dichtungen) beiträgt.

Ziel des Einsatzes der UV-Oxidationstechnik in der Gasphase ist die Umsetzung der Schadstoffe zu umweltverträglichen oder nicht umweltgefährdenden Stoffen. Da nach dem momentanen Stand der Entwicklung die vollständige Umsetzung nicht oder nur unter hohem energetischem Aufwand möglich ist, ist die Minimierung des Aktivkohleverbrauches und damit die Verlängerung der Standzeit der Aktivkohle als Zwischenziel anzustreben.

Aufgrund der am Modellstandort gemachten Erfahrungen bezüglich der Schadstoffumsetzung im Reaktor und der technischen Ausführung der Pilotanlage ist festzustellen, daß es bis zum möglichen großtechnischen Einsatz einer Anlage zur UV-Oxidation in der Gasphase bei Sanierungen noch einiger apparatetechnischer Entwicklungen bedarf.

6.2 Mögliche Anwendungsbereiche

Unter Berücksichtigung der spezifischen Gegebenheiten eines Sanierungsfalles mit Bodenluftabsaugung/Grundwasserstrippung wie z.B. der Belastung und Zusammensetzung oder dem vorgesehenen Volumenstrom ist abzuwägen, welches Verfahren oder welche Verfahrenskombination sinnvoll einzusetzen ist.

Vorteil der **UV-Oxidation** gegenüber herkömmlicher Abreinigung nur über Aktivkohle ist die gute Umsetzung der beiden Problemstoffe, weil leicht filtergängig bei Aktivkohle, Vinylchlorid und cis-1,2-Dichlorethen.

Grundsätzlich sollte im Anwendungsfall die UV-Einheit vor der Aktivkohleeinheit positioniert werden. Der Reaktor und die UV-Strahlenquelle sollten so dimensioniert werden, daß das eventuell vorhandene VC und/oder CIS vollständig abgebaut wird. Die dabei erzielte Verminderung der restlichen Schadstoffe in der Prozeßluft führt zu einer Verlängerung der Standzeit des nachgeschalteten Aktivkohlefilters. Bei der Anwendung der UV-Oxidation ist zu beachten, daß der erwärmte Prozeßluftstrom hinreichend abgekühlt wird (auf ca. 35° C) bevor die Aktivkohleeinheit durchströmt wird. Weiterhin ist bei der Planung und damit bei der Entscheidung für eine UV-Anlage der erhöhte Platzbedarf für die UV-Anlage und den sich daran anschließenden Gaswäscher zu berücksichtigen. Durch die beiden vorgenannten Anlagenteile erhöht sich die notwendige elektrische Anschlußleistung gegenüber der alleinigen Aktivkohleabreinigung um ein Vielfaches. Auch dies ist bei der Entscheidungsfindung zu berücksichtigen.

Aus den Versuchen ist ersichtlich, daß ein Hauptkriterium für die Verfahrensauswahl der angestrebte oder anfallende Schadstoffvolumenstrom und damit die Verweilzeit im Reaktor ist.

Da der Volumenstrom kein vergleichbares Maß zur Beurteilung darstellt, ist es sinnvoll, die Verweilzeit, also den Quotienten aus Volumenstrom und Reaktorvolumen, als charakteristische Größe anzugeben. Die in den Versuchen erreichte Verweilzeit lag im Sekundenbereich bei einem maximalen Volumenstrom von 50 m³/h. Dieser ist als sehr niedrig einzustufen. Die bei üblichen Sanierungen anfallenden Abluftströme liegen in der Größenordnung von 500 - 1.000 m³/h. Man kann sich unschwer ausrechnen, welcher apparative und energetische und damit finanzielle Aufwand betrieben werden muß, um die notwendige Verweilzeit im UV-Reaktor zu erreichen. Daher scheint der wirtschaftliche Einsatz der UV-Oxidation als Verfahrenseinheit auf Sanierungsfälle beschränkt, bei denen kontaminierte Bodenluft- oder Strippabluftströme mit relativ geringem Durchsatz, bis ca. 200 m³/h, und verhältnismäßig geringen Konzentrationen < 300 mg/m³ für die Summe für die CKW vorliegen. Im folgenden Kapitel werden beispielhaft die Sanierungskosten eines Schadensfalles berechnet.

7. Kosten

7.1 Kostenermittlung

Die **Investitions- und Betriebskosten** für die im vorherigen Kapitel beschriebene Verfahrenskombination aus vorgeschalteter UV-Oxidation und anschließender Aktivkohleeinheit werden in diesem Kapitel mit einer Abluftbehandlung nur über Aktivkohle verglichen. Die Aktivkohleanlage besteht aus drei Aktivkohlefiltern, die im Wechsel hintereinander geschaltet werden. Die kombinierte Anlage besteht aus der UV-Einheit, dem NaOH-Naßwäscher und einem Aktivkohlefilter.

Die Kosten setzen sich aus den allgemeinen Investitionskosten, sie sind für beide Verfahren identisch, den speziellen Investitionskosten und den Betriebskosten zusammen. Die Tabelle 4 zeigt den Kostenvergleich für eine Betriebszeit von 2 Jahren.

Im gerechneten Beispiel wird von einer Schadstoffkonzentration für die Summe CKW von 1.000 mg/m^3 ausgegangen. Die Zusammensetzung wird analog der in Mühlacker vorgefundenen angenommen. Da in der Abluft Vinylchlorid nachgewiesen wurde, wird mit einer niedrigen Beladungskapazität von 4 Gew.-% für die reine Aktivkohleabreinigung gerechnet. Bei der kombinierten Verfahrensführung wird eine Beladungskapazität von 10 Gew.-% für die Aktivkohle angenommen, da das VC in der UV-Einheit vollständig umgesetzt wird.

Vorgaben:

Medium:	Luft
Laufzeit:	2 Jahre
Volumenstrom:	$50 \text{ m}^3/\text{h}$
ND-UV-Leistung:	$15 \cdot 120 \text{ W}$
Aktivkohle:	$6,20 \text{ DM/kg}$
Belastung (CKW):	1.000 mg/m^3
Kosten je kWh:	$0,30 \text{ DM}$
Entsorgung:	$3,50 \text{ DM/kg}$
UV-Effektivität:	50 % (Umsatz)
Beladekapazität bei alleiniger A-Kohleabreinigung:	4 Gew.-%
Beladekapazität bei kombiniertem Verfahren:	10 Gew.-%

Tab. 4: Kostenvergleich Aktivkohle und Kombination ND-UV-Oxidation - Aktivkohle

	Aktivkohle		ND-UV- Oxidation/ Ak- tivkohle
Investitionskosten (allgemein)	DM		DM
Seitenkanalverdichter	3.200,00		3.200,00
Wasserabscheider	650,00		650,00
1 A-Kohle-Filter	600,00		600,00
Verrohrung, Rohrleitungs- teile	3.000,00		3.000,00
elektrische Einrichtungen	4.000,00		4.000,00
Investitionskosten (speziell)			
2 A-Kohle-Filter	1.200,00		
UV-Reaktor mit Röhren und Vorschaltgerät			12.200,00
Naßwäsche der Luft			25.500,00
Wasserabscheider			650,00
NaOH-Dosierung			4.000,00
Summe Investitionskosten	12.650,00		53.800,00
Betriebskosten für 2 Jahre			
Strom	ca. 3 kW	15.552,00	ca. 6,7 kW 34.733,00
Betriebskosten (Lauge,...)			2.000,00
A-Kohle mit Entsorgung in Reihe geschaltet	ca. 21600 kg	209.520,00	ca. 2190 kg 42.486,00
Summe Betriebskosten		225.072,00	79.219,00
Gesamtkosten bei Betrieb der Anlage für 2 Jahre		237.722,00	133.019,00

Die beiden verglichenen Verfahren unterscheiden sich in den beiden Kostenblöcken "Spezielle Investitionskosten" und "Betriebskosten" erheblich, unter anderem durch die benötigte Energie. Die Stromkosten der UV-Oxidation liegen durch die UV-Röhren und die zusätzliche Pumpe im Gaswäscher deutlich über denen der reinen A-Kohleabreinigung. Dafür konnte die Aktivkohlemenge bei der Verfahrenskombination um den Faktor 4 verringert werden.

Obwohl die Investitionskosten der UV-Oxidation erheblich über denen der Aktivkohleabreinigung liegen, schneidet die UV-Oxidation bereits im ersten Betriebsjahr erheblich günstiger ab.

Hier macht sich die Verringerung der Beladungskapazität der Aktivkohle bei Abnahme der Schadstoffkonzentration in der Prozeßluft sowie die Filtergängigkeit bestimmter Schadstoffe entscheidend bemerkbar.

In der folgenden Übersicht werden die Vor- und Nachteile der beiden Verfahren gegenübergestellt.

7.2 Bewertung beider Verfahren

Vorteile der Verfahren:

Aktivkohle:

Erprobte, konventionelle Technik
Leichte Bedienbarkeit
Leichte Beprobbarkeit

ND-UV-Oxidation + Aktivkohle:

Echte Schadstoffreduzierung
Geeignet auch für leicht filtergängige CKW
Geringere Kosten bei längeren Sanierungen durch Verringerung der A-Kohle-Menge
Für feuchte Luft gut geeignet (Strippluft)

Nachteile der Verfahren:

Aktivkohle:

Entsorgung / Regeneration der A-Kohle verursacht zusätzliche Kosten
Schadstoff noch vorhanden
Verringerung der Beladungskapazität bei Abnahme der Schadstoffkonzentration

ND-UV-Oxidation + Aktivkohle:

Relativ hoher Energiebedarf
Bildung von umweltgefährdenden Zwischenprodukten bei unvollständiger Umsetzung
Korrosives Abbauprodukt(HCl) (problemlos neutralisierbar)
noch nicht Stand der Technik

Die Abbildung 22 zeigt den hochgerechneten Kostenverlauf der beiden Verfahren für eine als konstant angenommene Konzentration von 1.000 mg/m³ bei einer Sanierungsdauer von 5 Jahren.

Der Berechnung liegen die o.g. Annahmen zugrunde.

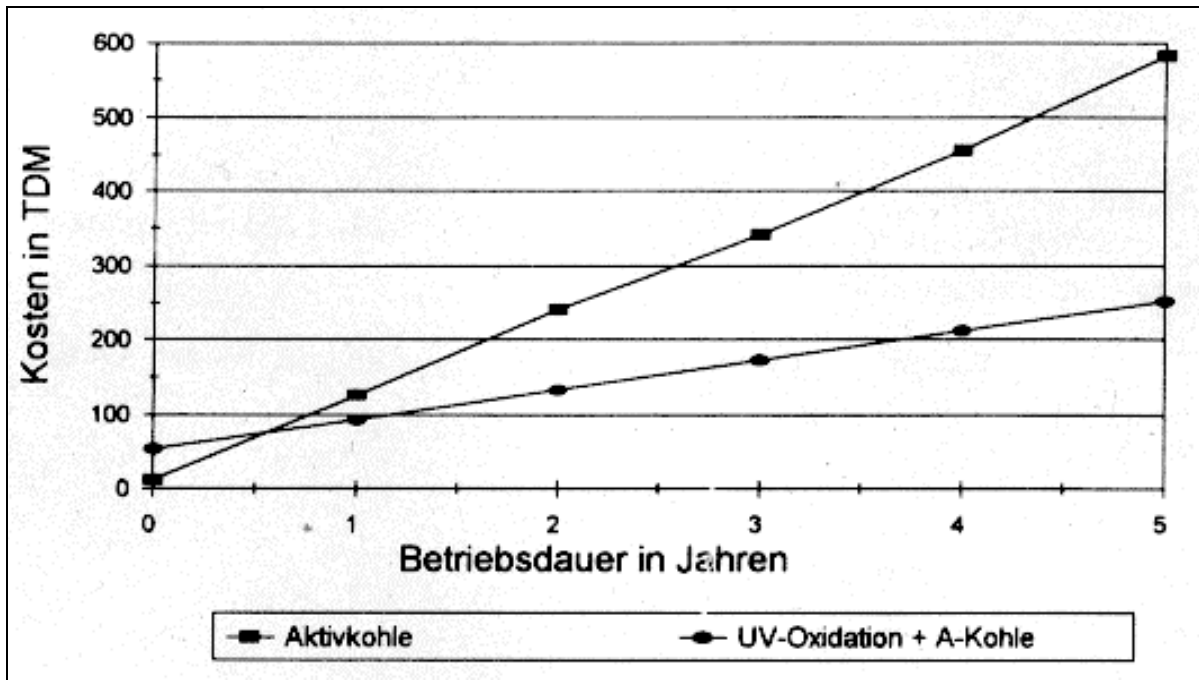


Abb. 22: Kostenberechnung bei Abreinigung nur über Aktivkohle und bei Kombination UV-Oxidation-Aktivkohle

8. Zusammenfassung und Ausblick

Am **Modellstandort "Mühlacker"**, ehemalige Sondermülldeponie Eckenweiherhof, wurde in den Jahren 1992 bis 1993 in einem zweiphasigen Versuchsprogramm die technische Durchführbarkeit der **UV-Oxidation** zur Abreinigung einer mit CKW, BTEX und Kohlenwasserstoffen belasteten Abluft einer Bodenluftabsaugung untersucht.

Ziel des Versuches war in erster Linie die Ermittlung des erforderlichen Leistungseintrages und der minimalen Verweilzeit der Schadstoffe im Reaktor, sowie die Bestimmung der bei der Reaktion entstehenden Zwischen- und Nebenprodukte. Die Oxidationsreaktion erfolgt bei der angewandten Technologie kontinuierlich und in der Gasphase ohne die Zudosierung von Oxidationsmitteln. Speziell auf den Anwendungsfall "Mühlacker" bezogen, sollten die Ergebnisse der Versuche zeigen, ob und in welchem Umfang die UV-Oxidation zur Abreinigung der Bodenluft der ehemaligen Sondermülldeponie geeignet ist.

Ein weiteres Ziel der Untersuchungen war die Diskussion verschiedener Verfahrenskombinationen mit der UV-Oxidation als Verfahrensschritt sowie die Ermittlung der anfallenden Investitions- und Betriebskosten.

Zur Absaugung standen mehrere Bereiche mit unterschiedlicher Schadstoffkonzentration und -zusammensetzung zur Verfügung. Durch zusätzliche Beimischung von Frischluft war eine extreme Reduzierung der Konzentrationen möglich. Die Variation der Verweilzeit wurde durch Einstellung unterschiedlicher Volumenströme realisiert.

Die Schwierigkeit bei der Umsetzung der Schadstoffe mittels Bestrahlung mit UV-Licht bestand unter anderem in der Tatsache, daß es sich bei der Bodenluft um ein sehr komplexes, hochkonzentriertes Gemisch vieler unterschiedlich aufgebaute chemischer Komponenten handelt. Der Umsatzgrad der Schadstoffe ist von mehreren Faktoren abhängig. Die UV-Strahlenquelle, charakterisiert durch ihr Spektrum, die emittierten Wellenlängen und die abgegebene Leistung sind ebenso entscheidend, wie die Geometrie des Reaktors oder die Art und Zusammensetzung der Prozeßluft sowie die Verweilzeit im Reaktor.

Grundsätzlich ist die UV-Oxidation bei fast allen Komponenten der in der Deponiebodenluft vorgefundenen Schadstoffe einsetzbar. Die Hauptbestandteile der Abluft Trichlorethen, Tetrachlorethen und das cis-1,2-Dichlorethen lassen sich wie in den Laborversuchen von Prof. Kleinermanns beobachtet, relativ gut umsetzen. Dichlormethan und das trans-1,2-Dichlorethen lassen sich dagegen nur sehr schlecht oder überhaupt nicht umsetzen. Nach den Laborversuchen sollte sich das Dichlormethan gut abbauen. Wie es zu dieser Diskrepanz zwischen den Laborversuchen und den Feldversuchen kommt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Vermutlich handelt es sich bei den beiden o.g. Stoffen um Abbauprodukte der höherchlorierten Alkene und BTEX.

Die erreichten Umsätze für die vorgefundenen Schadstoffe verhielten sich sehr unterschiedlich. Sie müssen aber (unter den gewählten Bedingungen) durchweg als unbefriedigend angesehen werden, wenn die Abluftreinigung nur durch die UV-Oxidation erreicht werden soll. So wurden die CKW im Schnitt nur zu 50 % abgebaut, die BTEX zu 40 % und die KW ebenfalls

zu 40 %. Die Leistungsfähigkeit des Systems wird nach den Umsätzen der nur schlecht oder gar nicht abgebauten Schadstoffe beurteilt. Da es, wie oben beschrieben, solche Stoffe gibt, kann man die UV-Oxidation nicht als alleinige Abreinigungsstufe eines Vielstoff-Gemisches einsetzen.

Bedingt durch die Stabilität der aromatischen Systeme, wie sie z.B. bei Benzol, Toluol und Xylol gegeben ist, ist ein Aufbrechen der Bindungen und damit der Abbau nicht ohne erheblichen Energieeintrag durchführbar. Dagegen ist bei doppelbindigen Systemen wie z.B. bei Tri- und Tetrachlorethen oder dem Vinylchlorid ein relativ guter Umsatz zu erzielen. Die Abbauprodukte, wie vermutlich das Dichlormethan, sind dagegen relativ stabil und dementsprechend schlecht abbaubar.

Um die Umsätze generell zu erhöhen, wäre es denkbar, zusätzlich zum sich bei der Bestrahlung bildenden Ozon, ein Oxidationsmittel (z.B. Ozon) zuzugeben, wobei zu berücksichtigen ist, daß das Ozon mit dem freiwerdenden Chlor reagiert und damit teilweise inaktiviert bzw. abgebaut wird. Außerdem ist das Entstehen von zusätzlichen Kosten für die Ozonisierung zu berücksichtigen.

Zwischen- und Nebenprodukte wie Phosgen und Trichloracetaldehyd konnten in beiden Versuchsphasen nicht nachgewiesen werden. Sollte Phosgen entstehen, so würde dies im HCl-Wäscher durch Hydrolyse zu CO, CO₂ und HCl zerfallen.

Bei den in beiden Versuchsphasen durchgeführten Dioxinmessungen wurden die Grenzwerte eingehalten und lagen für die Einzelstoffe teilweise unter der Nachweisgrenze.

Im direkten Kostenvergleich mit einer Sanierung nur über Aktivkohle schneidet die UV-Oxidation trotz des erheblichen Energieeintrages günstiger ab. Zur vollständigen Abreinigung der Schadstoffe muß jedoch immer ein Aktivkohlefilter nachgeschaltet werden. Die Vor- und Nachteile der beiden gegenübergestellten Verfahren wurden in den vorangegangenen Kapiteln aufgezeigt. Bei der Abreinigung der Bodenluft nur über Aktivkohle ist zu beachten, daß die Anlage zwar weniger wartungsintensiv ist, jedoch nur ein Schadstofftransfer stattfindet. Die beladene Aktivkohle muß regeneriert oder verbrannt werden, wobei ebenfalls Energie zugeführt und die Schadstoffe umgesetzt werden müssen.

Bei der UV-Oxidation findet schon vor Ort eine Zerstörung der Schadstoffe zu CO₂ und dem leicht neutralisierbaren HCl statt. Durch eine weitere Optimierung des Verfahrens sollte es möglich sein, die Aktivkohle-Menge des nachgeschalteten Aktivkohlefilters zu reduzieren. Ein weiterer Vorteil der UV-Oxidation besteht in der Zerstörung leicht filtergängiger Schadstoffe wie Vinylchlorid.

Abschließend ist festzustellen, daß die UV-Oxidation in Kombination mit einem oder mehreren Aktivkohle-Adsorbern in Abhängigkeit von den jeweiligen standortspezifischen Gegebenheiten durchaus als Abreinigungsverfahren einer kontaminierten Bodenluft gesehen werden kann. Bei Sanierungen mit hohen Schadstoffausträgen, also mit hochkonzentrierter Abluft (z.B. CKWgesamt = 5.000 mg/m³), sind die Grenzen dieses Verfahrens erreicht. Für diese Fälle sollte ein effektiveres Verfahren eingesetzt werden.

9. Literaturverzeichnis

- /1/: Peyton, G.R. and Glaze, W.H. (1988): Destruction of Pollutants with Ozone in Combination with Ultra Violet Radiation 3. Photolysis of Aqueous Ozone. Environ Sci-Techn. 22, 761-767.
- /2/: Schulz, J.P. (1993): Vortrag zum Seminar Naßoxidative Abwasserbehandlung Clausthaler Umwelttechnik GmbH.
- /3/: Atkins, P.W. (1987): Physikalische Chemie, VCH-Verlag, Weinheim.
- /4/: Emrich, M. (1993): Behandlung eines Grundwasserschadens mittels UV-Photooxidation, Vortrag: Tagung des Umweltinstitutes Offenbach.
- /5/: Heraeus Nobelight GmbH, (1993): Tauchlampen für die Photochemie, Produktinformation.
- /6/: Schwanke, U., Emrich, M.(10/1992): UV-Strahlen reinigen Abwasser. Sonderdruck aus JOT
- /7/: Kleinermanns, K., (1992): Photooxidation von organischen Abluft-Inhaltsstoffen, Universität Düsseldorf.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: UV/VIS-Sektor des elektromagnetischen Spektrums /3/	4
Abb. 2: Schematische Darstellung der Stahlungsflüsse beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium	5
Abb. 3: Spektrum des Quecksilberniederdruckstrahlers mit den Emissionslinien /2/ im Vergleich mit den Absorptionsspektren von Tri- und Tetrachlorethen, Ozon und H ₂ O ₂ /6/ (qualitativer Verlauf)	6
Abb. 4: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Photooxidation von Tetrachlorethen /7/. 9	
Abb. 5: Schema der 4 kW Hd-Lampe /5/	12
Abb. 6: Verfahrensschema einer Anlage zur UV-Oxidation.....	13
Abb. 7: Schematischer Aufbau eines Reaktors für die UV-Oxidation von Gasen und Flüssigkeiten.....	14
Abb. 8: MSR-Einrichtungen einer kombinierten Bodenluft-/Strippabluftreinigungsanlage durch UV-Oxidation.....	17
Abb. 9: Hauptbestandteile der Rohluft, Mischung aus allen Absaugbereichen	19
Abb. 10: Konzentrationsverhältnis BTEX in der Rohluft, Mischung aus allen Absaugbereichen	20
Abb. 11: Schematische Darstellung der Anlage zur Bodenluftabsaugung mit nachgeschalteter UV-Oxidation in der ersten Versuchsphase	21
Abb. 12: Schematische Darstellung der Anlage zur UV-Oxidation mit nachgeschalteter Gaswäsche und Aktivkohle	23
Abb. 13: Schematische Darstellung der Anlage zur UV-Oxidation mit dem Niederdruck- Strahler im Kreislaufbetrieb	24
Abb. 14: Umsätze CKW vor und nach den Reaktoren bei verschiedenen Durchsätzen	27
Abb. 15: Umsatz in Abhängigkeit der CKW-Eingangskonzentration bei einem Volumenstrom von 50 m ³ /h.....	28
Abb. 16: Chloroform vor und nach den Reaktoren bei verschiedene Durchsätzen.....	28
Abb. 17: Verlauf der Konzentration für die Summe-CKW in den Kreislaufversuchen.....	29
Abb. 18: Umsätze KW an den Reaktoren bei unterschiedlichen Verweilzeiten	31
Abb. 19: Umsätze KW an den Reaktoren in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration... 31	
Abb. 20: Umsätze BTEX an den Reaktoren in Abhängigkeit von der Eingangs- konzentration.	32
Abb. 21: Umsätze BTEX an den Reaktoren bei unterschiedlichen Verweilzeiten	32
Abb. 22: Kostenberechnung bei Abreinigung nur über Aktivkohle und bei Kombination UV- Oxidation-Aktivkohle.....	41

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Technische Daten der verwendeten UV-Strahler bei den Versuchen zur UV- Oxidation am Modellstandort "Mühlacker"	14
Tab. 2: Dioxin-Messung in der zweiten Versuchsphase.....	34
Tab. 3: Gehalte an O ₂ und CO ₂ im Abgasvolumenstrom.....	34
Tab. 4: Kostenvergleich Aktivkohle und Kombination ND-UV-Oxidation - Aktivkohle	39

Indexverzeichnis

A		UV-Oxidation.....	5
Absaugung von Bodenluft	1	Wellenlängenabhängigkeit	7
Aktivkohlefilter	1	U	
B		UV-Anlage	
Bodenluftabsaugung		Modellstandort Mühlacker	22
Abluft	1	UV-Lampe	11
BTEX-Kontamination		UV-Oxidation	
UV-Oxidation	32	Allgemeines.....	2, 37
C		Anlage	11, 15
chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW)		Anlage mit nachgeschalteter Gaswäsche und Aktivkohle.....	22
Oxidation	8	Anlage zur Bodenluftabsaugung	20
UV-Oxidation	27	Aufbau eines Reaktors	14
D		Betriebsverhalten der Anlage	35
Dioxine		BTEX	32
UV-Oxidation	33	CKW	27
G		Dioxine.....	33
Gaswäscher		Gaswäscher.....	15
UV-Oxidation	15	in der Gasphase	36
K		Investitions- und Betriebskosten	38
Kohlenwasserstoffe		Kohlenwasserstoffe	30
UV-Oxidation	30	Kreislaufversuche.....	29
Kreislaufversuche		Modellstandort Mühlacker	42
UV-Oxidation	29	MSR-Einrichtungen	16
L		Neben- und Endprodukte	33
LAMBERT-BEER'sches Gesetz	4	Niederdruck-Strahler im Kreislaufbetrieb.....	24
M		Oxidationsprozesse	5
Modellstandort Mühlacker		Verfahrensschema einer Anlage.....	13
Schadstoffspektrum	18	Versuchsaufbau	20
Standortbeschreibung.....	18	Versuchsdurchführung	24
UV-Oxidation	42	UV-Reaktor.....	14
O		UV-Strahlung.....	4
Oxidation von Chlorkohlenwasserstoffen	8		
Oxidationsprozesse			