



universität
wien

MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

„Thermisch induzierte Kapillarmigration von
chemischen und biologischen Agenzien in
geringdurchlässigen Böden“

verfasst von / submitted by

Alina Fehrer, BSc

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree
of

Master of Science (MSc)

Wien, 2018 / Vienna 2018

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

A 066 815

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Erdwissenschaften

Betreut von / Supervisor:

Univ. Prof. Dr. Thilo Hofmann

Vorwort

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die mich während der gesamten Masterarbeit unterstützt haben und immer an mich glaubten.

Zuerst gebührt mein Dank Hr. Björn Tobias Bogolte, welcher meine Masterarbeit betreut hat und immer genügend Geduld für mich aufbrachte. Für die vielen hilfreichen Anregungen und Verbesserungsvorschläge bei der Durchführung dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dr. Thilo Hofmann für seine konstruktive Kritik und sein Vertrauen bedanken, dass ich meine Masterarbeit extern in einer Zusammenarbeit mit der Firma Terra Umwelttechnik GmbH verfassen konnte.

Meinen Freunden und vor allem meinem Verlobten Patrick danke ich von Herzen für den stetigen emotionalen Rückhalt nicht nur während dieser Masterarbeit, sondern während meiner gesamten Studienzeit.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern Angelika und Fritz bedanken, die mir mein Studium durch ihre Unterstützung ermöglicht haben und stets ein offenes Ohr für meine Sorgen hatten.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Wien, am 20.02.1018

Alina Fehrer, BSc

I. Abstract

The remediation of hydrocarbon contaminated sites has gained more importance due to the protection of the environment. The presence of low permeable soil layers in alluvial heterogeneous subsoil, such as silt lenses, limit the effectiveness of conventional remediation methods and, due to that assumption, the efficiency of the remediation in these soil areas is often restricted. To decrease hydrocarbons in these low permeable silt lenses further research of remediation methods is required.

In this master thesis, a new remediation method for low permeable soil structures was investigated; the main objective was to achieve a thermal induced homogeneous distribution of chemical and biological oxidants in the experimental setup to remediate hydrocarbon contaminants in the soil. The capillary tension in the soil was increased by installing heat cells in the soil. Afterwards, a solution consisting of permanganate and nitrate was applied to the soil to achieve a homogenous distribution in the reactor and to subsequently degrade the hydrocarbon contaminants in the soil. The obtained measurements of the achieved distribution of the agents due to fluid migration were used to define parameter dimensions for future field remediation of hydrocarbons in low permeable soil structures.

The results showed a slower fluid migration of the solution as expected, however at the end of the laboratory experiment, a near homogenous spreading of the solution was attained. Furthermore, the induced capillary fluid migration was more effective than the horizontal diffusion. The observed measurements demonstrated that the distribution of the solution after 70 days has spread 170 cm from the point of application. At the end of the experiment, total efficiency of the nitrate solution, whereby retardation of the applied agents was observed, was obtained up to 40 cm from the application source. The aim of a homogenous distribution was achieved in the case of the transport of the solution, however a homogenous spreading of the applied agents in the experimental setup and time could not be obtained.

II. Kurzfassung

Die Sanierung von kohlenwasserstoff-kontaminierten Standorten ist national und international von großer Bedeutung, da diese einen Großteil der Kontamination in Österreich, Europa und weltweit ausmachen. Häufig ist an diesen Standorten ein alluvialer heterogener Schichtaufbau vorhanden, welcher geringdurchlässige Schichten, wie Ton- bzw. Schlufflinsen, beinhaltet. Hierdurch ist die Sanierung durch konventionelle Sanierungsmethoden oft sehr begrenzt, da die Erreichbarkeit des Schadenherdes durch die geringdurchlässige Bodenmatrix limitiert ist. Demnach ist ein Forschungsbedarf für die Entwicklung von neuen Methoden zur Sanierung von Kohlenwasserstoffen in geringdurchlässigen Bodenstrukturen vorhanden, um mit effizienteren Sanierungsmethoden den Abbauerfolg von Kohlenwasserstoffen in gering permeablen Böden zu steigern.

In dieser Masterarbeit wurde aufgrund des vorhandenen Forschungsbedarfes eine neue Methode zur Sanierung von Kohlenwasserstoffen in einer geringdurchlässigen Bodenmatrix untersucht. Das Ziel war, anhand einer thermisch induzierten Fluidmigration eine homogene Ausbreitung von chemischen und biologischen Oxidationsmitteln in einer gering permeablen kohlenwasserstoff-kontaminierten Bodenschicht zu erreichen, um einen biotischen und abiotischen Abbau der Kohlenwasserstoffe zu erzielen. Dazu wurde in einem Versuchsreaktor zuerst anhand von Wärmequellen die kapillare Saugspannung im Boden thermisch erhöht und anschließend eine wässrige Lösung aus Permanganat und Nitrat appliziert. Die Ergebnisse der Reichweiten der Fluidmigration sollen hierbei als Dimensionierungsparameter für spätere Feldanwendungen dienen, um Kohlenwasserstoffe in geringdurchlässigen Schichten mit der untersuchten Sanierungsmethode effizienter abzubauen.

Die Resultate zeigten eine langsamere Ausbreitung der applizierten Lösung als zu Beginn erwartet. Jedoch konnte gezeigt werden, dass die induzierte Fluidmigration deutlich über einer rein diffusen Ausbreitung dominiert. Die Ausbreitungsfront der wässrigen Lösung konnte eine Reichweite von 170 cm in 70 Tagen erzielen. Die homogene Ausbreitung der Nitratkonzentration im Bodengefüge wurde retardiert beobachtet, wobei die 100%ige Einbringungseffizienz der Nitratlösung in den Porenräumen bei 40 cm Entfernung zur Applikationsquelle festgestellt werden konnte. Das Ziel einer homogenen Ausbreitung der wässrigen Lösung wurde daher erreicht, eine homogene Verbreitung der Nitratkonzentration im Versuchsreaktor konnte im Versuchszeitraum jedoch nicht erzielt werden.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort

Eidesstattliche Erklärung

I. Abstract

II. Kurzfassung

III. Tabellenverzeichnis

IV. Abbildungsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Wissenschaftliche Grundlagen	4
2.1	Sanierung von kohlenwasserstoffhaltigen Kontaminationen.....	4
2.1.1	Thermische <i>in situ</i> Sanierungsverfahren	4
2.1.2	Oxidative <i>in situ</i> Sanierungsverfahren	5
3.	Material & Methoden	8
3.1	Bodenmaterial	8
3.2	Kontaminant.....	10
3.3	Chemikalien	10
3.4	Vorversuche	11
3.4.1	Verhalten der Bodenchemie und -biologie	11
3.4.2	Diffusionsvorversuch	14
3.4.3	Statistische Auswertung	16
3.5	Großgefäßversuch	16
3.5.1	Versuchsaufbau	17
3.5.2	Versuchsdurchführung.....	18
3.5.3	Monitoring - Probenahme.....	21
3.6	Messmethoden	23
3.7	Ergebnismodellierung	24
4.	Resultate & Diskussion	25
4.1	Boden	25
4.2	Vorversuche	27
4.2.1	Verhalten der Bodenchemie und -biologie	27
4.2.2	Diffusionsversuch.....	30
4.3	Großgefäßversuch	31
4.3.1	Temperaturmessung und Trockensubstanz	31

4.3.2	Applikationsphase	35
4.3.3	Reichweiten mit korrelierendem Trockenverlust	37
4.4	Vergleich der Transportgeschwindigkeiten	48
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	50
A.	Quellenverzeichnis	
B.	Anhang	

III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Geologischer Untergrundaufbau (Schurf am Standort)	8
Tabelle 2: Versuchsaufbau Vorversuch zur Bestimmung des Schadstoffverhaltens	12
Tabelle 3: Temperaturfühler mit eingebauter Tiefe [cm u. GOK]	19
Tabelle 4: Korngrößenverteilung	25
Tabelle 5: Geotechnische Daten der Bodenproben (n = 3)	25
Tabelle 6: Kenndaten der ausgewählten Bodenproben (Philipp, Bogolte, Höllen; 2016)	26
Tabelle 7: KW gesamt (H53) in den Mischproben des Bodenmaterials (n = 3) ($\pm$ SD)	26
Tabelle 8: Verteilung der Bromkonzentrationen nach 7 Tagen Versuchsdauer (n = 5) ($\pm$ SD)	31
Tabelle 9: Temperaturverlauf in 20 cm Entfernung zum Heizelement	33
Tabelle 10: Temperaturverlauf in 40 cm Entfernung zum Heizelement	33
Tabelle 11: Temperaturverlauf in 60 cm Entfernung zum Heizelement	34
Tabelle 12: Effektivität [%] der applizierten Nitratlösung	46
Tabelle 13: Transportgeschwindigkeit der drei Transportmechanismen in der pelitischen Bodenstruktur	48

IV. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Inverse-Thermische-Methode	2
Abbildung 2: Konzeptionelles Forschungskonzept	3
Abbildung 3: Schurfprofil S3 bei der Probenahme	9
Abbildung 4: Aluminiumflasche mit Silikagel und dem kontaminierten Bodenmaterial	12
Abbildung 5: Aufbau des Diffusionsversuches	15
Abbildung 6: Grafische Darstellung des Großgefäßaufbaues	17
Abbildung 7: Lageplan des Pegels, der BLA, der Messpunkte und Temperaturfühler	22
Abbildung 8: Grafische Darstellung der KW-Konzentration gesamt [mg/kg] ($\pm$ SD)	27
Abbildung 9: Grafische Darstellung der KW-Index im Eluat [mg/L] ($\pm$ SD)	28
Abbildung 10: Grafische Darstellung der Keimzahlen in den Bodenproben ($\pm$ SD)	29
Abbildung 11: Temperaturverlauf [°C] während der Heizphase	32
Abbildung 12: Trockenverlust [%] nach der Trocknungsphase	35
Abbildung 13: Aufnahme der Applikationslösung [L] der Bodenmatrix im Applikationszeitraum	35
Abbildung 14: Trockenverlust [%] bei der ersten Probenahme	38
Abbildung 15: Natriumnitrat Ausbreitung [mg/kg] bei der ersten Probenahme	39
Abbildung 16: Permanganat Ausbreitung [mg/kg] bei der ersten Probenahme	39
Abbildung 17: Trockenverlust [%] bei der zweiten Probenahme	40
Abbildung 18: Natriumnitrat Ausbreitung [mg/kg] bei der zweiten Probenahme	41
Abbildung 19: Permanganat Ausbreitung [mg/kg] bei der zweiten Probenahme	41
Abbildung 20: Trockenverlust [%] bei der dritten Probenahme	42
Abbildung 21: Natriumnitrat Ausbreitung [mg/kg] bei der dritten Probenahme	43
Abbildung 22: Permanganat Ausbreitung [mg/kg] bei der dritten Probenahme	43
Abbildung 23: Trockenverlust [%] bei der vierten Probenahme	44
Abbildung 24: Natriumnitrat Ausbreitung [mg/kg] bei der vierten Probenahme	45
Abbildung 25: Permanganat Ausbreitung [mg/kg] bei der vierten Probenahme	46
Abbildung 26: Errechnete Reichweiten der beobachteten Transportmechanismen zu den Probenahmezeitpunkten	49

1. Einleitung

In Österreich sind 136 sanierungsbedürftige Altlasten und zusätzlich 1.973 Verdachtsflächen (Stand Jänner 2017) registriert (UBA, 2017). Als Altlasten werden Altablagerungen und Altstandorte definiert, welche schädliche Bodenveränderungen (UBA) wie zum Beispiel Schadstoffe in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone beinhalten und Beeinträchtigungen in der Umwelt und in Folge dessen am Menschen hervorrufen können. Ein Großteil der registrierten Altlasten ist im Zuge von auftretenden Multikontaminationen mit Kohlenwasserstoffen kontaminiert und diese stellen demnach eine wichtige Schadstoffgruppe dar.

Kohlenwasserstoffe können unter anderem durch ehemalige Frachtenbahnhöfe, beschädigte Tankbehälter oder auch Ölunfälle in den Untergrund gelangen und sich in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone ansammeln. Zur Sanierung von den im Untergrund verankerten Kohlenwasserstoffen werden unter anderem der Betrieb von Pump & Treat Anlagen, die Bodenluftabsaugung oder die Bodenspülung verwendet. Durch Heterogenität im Untergrund und dem Vorhandensein von geringdurchlässigen Bodenschichten, welche vor allem in alluvial geprägten Untergrundstrukturen häufig auftreten, wird der Sanierungserfolg jedoch beeinträchtigt.

Problemstellung

Dieser oft auftretende heterogene alluviale Schichtaufbau führt daher zu der Problemstellung, dass die kohlenwasserstoffhaltigen Kontaminationen im bindigen Bodenmaterial mit den üblichen Sanierungsmethoden schwer sanierbar sind. Die gering permeablen Schichten, wie Ton- oder Schlufflinsen, hemmen den Sanierungserfolg, da der Transfer von Fluiden wie Wasser, Nährstoffen, etc. aufgrund der geringen Durchlässigkeit eingeschränkt und die Kontamination dadurch schwer zugänglich ist. Durch das häufige Vorkommen von Ton- oder Schlufflinsen an Altlastenstandorten ist es deshalb notwendig, neue Techniken zur Sanierung von Kohlenwasserstoffen in gering permeablen Bodenschichten zu entwickeln.

Ziel und Konzept

In dieser Masterarbeit wird zur Lösung des gehemmten Sanierungserfolges von Kohlenwasserstoffen in geringdurchlässige Bodenstrukturen eine neue Methode, die *Inverse-Thermische-Methode* (Abbildung 1), untersucht.

Hierbei wird in einem Großgefäßversuch ein gering permeables Bodengefüge zuerst thermisch behandelt und anschließend eine homogene Fluidmigration von chemischen und biologischen Agenzien im Bodengefüge angestrebt.

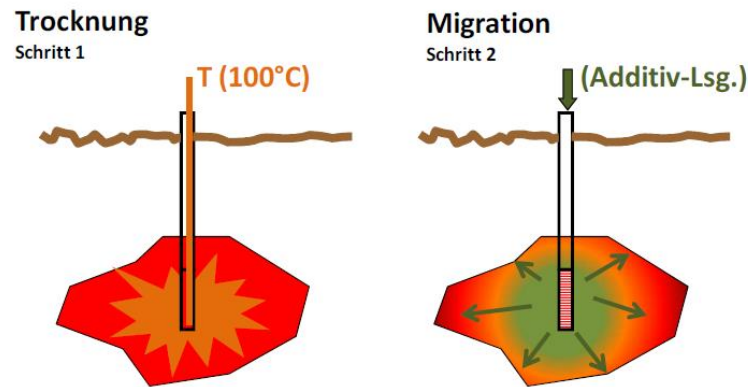


Abbildung 1: Inverse-Thermische-Methode

Das Ziel dieser Methode ist daher, eine homogene Ausbreitung der applizierten Behandlungsmittel im Zuge der thermisch induzierten Kapillarmigration in einem Versuchsreaktor herbeizuführen, um dadurch eine Dekontamination von Kohlenwasserstoffen anhand eines biotischen und abiotischen Abbaus zu ermöglichen.

Durch die erlangten Erkenntnisse im Großgefäßversuch ist es abschließend möglich, Dimensionierungsparameter zur Sanierung von Kohlenwasserstoff für spätere Feldanwendungen auf Basis einer *Inverse-Thermische-Methode* in gering permeablen Schichten festzulegen.

Die Versuche dieser Masterarbeit gliederten sich in zwei Vorversuche und in einen Großgefäßversuch auf (Abbildung 2). In den Vorversuchen wurde einerseits das Verhalten der Bodenchemie und -biologie bei einer thermischen Behandlung dokumentiert und andererseits die stoffliche Ausbreitung von Behandlungsmitteln, allein beruhend auf deren Diffusion, betrachtet. Diese wurde in weiterer Folge mit der kapillaren Fluidmigration verglichen.

Im Zuge des Großgefäßversuches wurde das verwendete Bodenmaterial in der ersten Phase mittels einer Heizpatrone ausgetrocknet, um die kapillare Saugspannung zu erhöhen und anschließend wurden chemische sowie biologische Agenzien injiziert und dessen kapillare Fluidmigration in der geringdurchlässigen Bodenstruktur beobachtet.

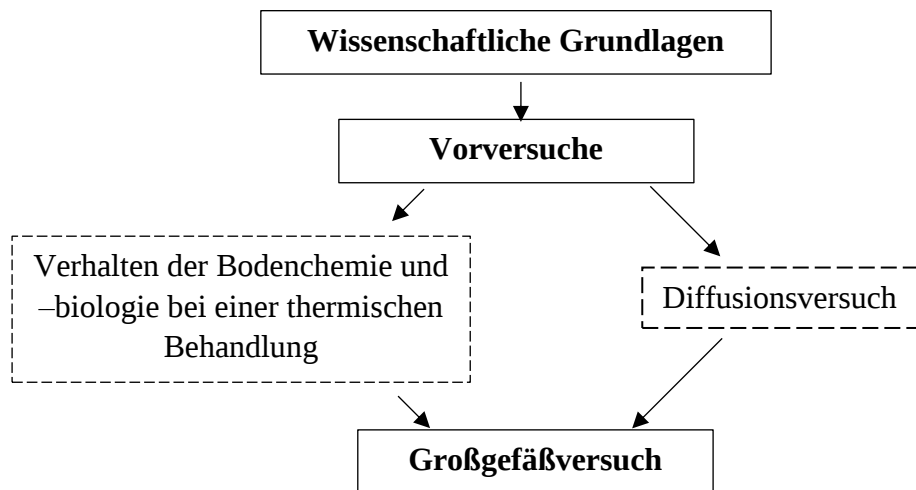


Abbildung 2: Konzeptionelles Forschungskonzept

2. Wissenschaftliche Grundlagen

2.1 Sanierung von kohlenwasserstoffhaltigen Kontaminationen

Die Sanierungsmethoden zum Abbau von Kohlenwasserstoffen werden in die übergeordneten Verfahren *ex situ* (außerhalb des Sanierungsgebietes) und *in situ* (vor Ort) unterteilt. Vielerorts eingesetzte *ex situ* Sanierungsmethoden sind der Betrieb von Pump & Treat Anlagen (Lorenz, 2008) oder der Bodenaushub des kontaminierten Erdreiches (Görner & Hübner, 2002). Bei dem Bodenaushub wird das Bodenmaterial vom Standort ausgehoben, danach chemisch, physikalisch oder biologisch behandelt und deponiert. Da der Bodenaushub technisch sowie wirtschaftlich oft nicht durchführbar oder rentabel ist, werden meistens *in situ* Sanierungsmethoden an kontaminierten Standorten durchgeführt. Eine konventionelle *in situ* Methode ist zum Beispiel der Betrieb Bioventing und -sparging Anlagen (Lim et al., 2016). Bei *in situ* Methoden wird oft zusätzlich eine Bodenluftabsaugungsanlage (BLA) verwendet, welche die kontaminierte Bodenluft extrahiert, oberirdisch *ex situ* reinigt und an die Atmosphäre anschließend dekontaminiert abgibt (Dörr et al., 1995). In geringdurchlässigen Bodenstrukturen wird der Sanierungserfolg von Kohlenwasserstoffen bei Verwendung dieser konventionellen Sanierungsmethoden allerdings aufgrund der schlechten Zugänglichkeit zum Schadensherd gehemmt.

Eine bereits vielerorts angewendete *in situ* Methode zur Sanierung von kohlenwasserstoffhaltigen Kontaminationen in gering permeablen Bodenschichten ist das thermische *in situ* Sanierungsverfahren (Hiester et al., 2008), welches in dieser Masterarbeit zur Erhöhung der kapillaren Saugspannung im Boden verwendet wird, und im folgenden Abschnitt 2.1.1 beschrieben wird. Die Addition von chemischen und biologischen Behandlungsmitteln (2.1.2) wird ebenfalls oftmals angewendet, um Kohlenwasserstoffe anhand von Redoxreaktionen abzubauen.

2.1.1 Thermische *in situ* Sanierungsverfahren

Das wesentliche Ziel des thermischen *in situ* Sanierungsverfahrens ist die Erhitzung des gesamten kontaminierten Schadenherdes und die damit verbundene Mobilisierung von Kohlenwasserstoffen in die Dampfphase. Diese Schadstoffe können mit dieser Methode auch in schlecht durchlässigen Bodenschichten, wie in Schluff oder Ton verdampfen, sich verflüchtigen und anschließend im Zuge einer Bodenluftabsaugung anhand des entstandenen Unterdrucks (Stüdemann, 1998) extrahiert werden (Hiester et al., 2008). Der geologische Aufbau, die Wassersättigung des Porenraumes und die Effektivität des Unterdrucks sind maßgebend für die Reichweite eines Bodenluft Absaugpegels (Stüdemann, 1998).

Für die thermische *in situ* Sanierung (TISS) sind folgende Varianten bekannt:

- Konvektiver Wärmeeintrag durch Dampf-Luft-Injektion (TUBA®-Verfahren)
- Konduktiver Wärmeeintrag durch Einsatz fester Wärmequellen (THERIS-Verfahren)
- Dielektrischer Wärmeeintrag durch Radiofrequenz-Energie

Der Anwendungsbereich dieser Sanierungsverfahren liegt sowohl in der gesättigten als auch in der ungesättigten Bodenschicht. Die sanierbaren Schadstoffe mittels TISS sind unter anderen NAPL, BTEX, organische Kohlenwasserstoffe oder auch Mineralölkohlenwasserstoffe bis zu einem Siedepunkt von 200 °C (Hiester et al., 2012). Hierbei stehen die Phasenübergangsprozesse von flüssig zu gasförmig im Vordergrund, welche sich durch Dampfdruckkurven beschreiben lassen (Reid, 1987).

Da in dieser Masterarbeit speziell die Verwendung von festen Wärmequellen im Vordergrund steht, wird folgend nur das **THERIS-Verfahren** näher beschrieben. Die Erwärmung von gering permeablen Bodenstrukturen ist aufgrund des Einsatzes von festen Wärmequellen des THERIS-Verfahrens und den daraus resultierenden nicht-isothermen Zirkulationsströmungen, welche als Heat-Pipe Effekt bezeichnet werden (Udell & Fitch, 1985), durchführbar. Der durch die Erhitzung erzeugte konvektive Gasstrom bewegt sich mit dem Temperaturgradienten von der Wärmequelle weg, welches eine Abkühlung der gasförmigen Schadstoffe zur Folge hat. Ist der Abkühlungsgrad groß genug, wird die Kontamination kondensiert und durch die erhöhten Kapillarkräfte in einer gering permeablen Bodenmatrix wird die flüssige Phase zum Heizelement angezogen, abermals erhitzt und dadurch erneut in die gasförmige Phase transformiert (Hiester et al., 2012). Die Zirkulationsströmung ist jedoch ab einem gewissen Trocknungsgrad hinsichtlich der Austrocknung des Bodens hemmend, weshalb oft eine Bodenluftabsaugung installiert wird, um diesen Heat-Pipe Effekt zu unterbinden (Hiester et al., 2003).

2.1.2 Oxidative *in situ* Sanierungsverfahren

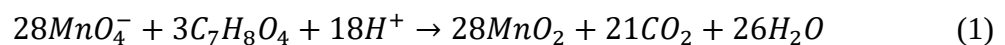
Bei der Anwendung von chemischen *in situ* Sanierungsverfahrens werden Oxidations- und Reduktionsmittel *in situ* in den Boden appliziert, um chemische Umwandlungsreaktionen der vorhandenen Kohlenwasserstoffe in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone auszulösen. Die angestrebten Endprodukte sind hierbei Kohlendioxid CO₂ und Wasser H₂O (Soja, 2006).

Chemische Sanierungsmethoden

Für die Behandlung von Kohlenwasserstoffkontaminationen in tonigen und schluffigen Bodengefügen wird unter anderem die *in situ chemical oxidation* (ISCO) als chemische Sanierungsmethode angewendet. Das Ziel der ISCO ist die Bereitstellung von Oxidationsmitteln, welche als Elektronenakzeptor dienen und die Elektronen des Schadstoffes aufnehmen (Dash et al., 2009). Die für die *in situ* chemische Oxidation anwendbaren und oft verwendeten Oxidationsmittel sind unter anderen:

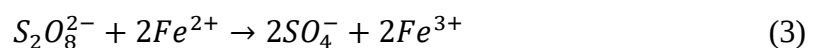
▪ Permanganat MnO_4^-

Permanganat lässt sich als sicheres chemisches Oxidationsmittel einsetzen, weshalb dieses am häufigsten für chemische Sanierungen verwendet wird (Sukalyan, 2009). Ein großer Vorteil dieses Oxidationsmittels ist die breite Anwendung in Böden mit unterschiedlichen pH-Werten und die Stabilität nach der *in situ* Injektion im Schadensherd (Soja, 2006). Durch die Stabilität des Schadensherdes ist es nach der ISCO Behandlung möglich, die Bioverfügbarkeit aufgrund einer strukturellen Veränderung zu erhöhen, sodass der biologische Schadstoffabbau gefördert wird (Ku-Fan et al., 2015). Die theoretische Reaktion bei dem Abbauprozess des Kohlenwasserstoffes, wobei der Elektronentransfer zwischen dem Permanganat als Oxidant und dem Kohlenstoff als Reduktant stattfindet (Dash et al., 2009), kann nach Hønning and Skou (2003) wie folgt beschrieben werden:



▪ Persulfat $S_2O_8^{2-}$

Das Persulfat wird oft für die *in situ chemical oxidation* von polyzyklischen aromatischen Kohlenstoff verwendet (Liu et al., 2014). Wird zum Reaktionsprozess zusätzliche Energie in Form von Wärme zugefügt, wird das Oxidationspotential von Persulfat aufgrund der Bildung von Persulfatradikale ergänzend erhöht (Lominchar, 2018).



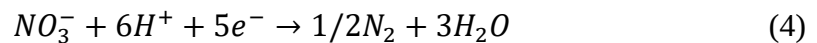
Das Oxidationsmittel Persulfat zeigt einen hohen Wirkungsgrad bei der Sanierung von Kohlenwasserstoffen auf (Medina, 2018), verändert jedoch gemäß Ku-Fan et al. (2015) den pH-Wert stark in das saure Milieu, sodass Bakterien abgetötet werden und keine Regeneration der Bakterienstämme stattfinden kann. Dieser Prozess schließt daher eine anschließende biologische Behandlung weitgehend aus.

Biologische Sanierungsmethoden

Die biologische Sanierung ist eine häufig verwendete effektive *in situ* Sanierungsmethode um Kohlenwasserstoffe in kontaminierten Böden abzubauen (Wu et al., 2017), wobei häufig Natriumnitrat NaNO_3 verwendet wird (Chapelle, 1999).

▪ Nitrat NO_3^-

In der gesättigten als auch in der ungesättigten Bodenzone kann Nitrat in geringdurchlässigen Bodenstrukturen als Elektronenakzeptor zur Umsetzung von kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen eingesetzt werden. Chapelle (1999) konnte nachweisen, dass durch die Zugabe von Nitrat eine erhöhte Abbaugeschwindigkeit von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) stattfindet. Unter anaeroben Bedingungen setzen denitrifizierende Bakterien Nitrat zu Nitrit um und benutzen dieses demnach als Elektronenakzeptor (Schlegel, 1992). Dieser reduktive Denitrifikationsprozess (Qin et al., 2017) liefert nach der aeroben Respiration den höchsten Gewinn an Energie für die Kohlenwasserstoffumsetzung (Wiedemeier et al., 1995):



Die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes aufgrund der Nitratapplikation wird von den Mikroorganismen genützt, um Kohlenstoff C in CO_2 hinsichtlich deren metabolischen Aktivität umzuwandeln (Wang, 2003).

In der Studie von Ku-Fan et al. (2015), welche den Kontaminationsabbau von Diesel mit den Oxidationsmitteln Permanganat (PM) und Persulfat (PS) in unterschiedlichen Konzentrationen und mit dem biologischen Abbau vergleicht, wurde festgestellt, dass durch die Applikation einer 5%igen Permanganatlösung und einem anschließenden biologischen Abbau die höchste Degradation zu erkennen ist. Permanganat schädigt demnach das mikrobielle Konsortium im Vergleich zu Persulfat kaum und erzielt zudem auch als alleinstehende chemische Sanierung eine hohe Effizienzrate.

3. Material & Methoden

Anhand einer Literaturlauswertung wurden die verwendeten Materialien und die durchgeführten Versuchsmethoden für die Vorversuche und für den Großgefäßversuch ausgewählt. Das verwendete Bodenmaterial wurde auf die geotechnischen Eigenschaften untersucht (3.1), der Kontaminant charakterisiert (3.2) und die Chemikalien für die Versuchsdurchführung ausgewählt (3.3). In weiterer Folge dieses Kapitels werden die Versuchsdurchführungen der zwei Vorversuche (3.4) und des Großgefäßversuches (3.5) näher erläutert. Die benötigten Messungsmethoden (3.6) und die Beschreibung der Ergebnismodellierung (3.7) sind ebenfalls Bestandteil dieses Kapitels. Bezüglich des Bodenmaterials werden in diesem Kapitel keine Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt, diese sind in dem Kapitel 4.1 dokumentiert.

3.1 Bodenmaterial

Das Bodenmaterial, welches für den Diffusionsversuch und für den Großgefäßversuch verwendet wurde, stammt aus einer typisch vorkommenden Schlufflinse von der Altlastenfläche W26 in der Nordbahnstraße, welche früher als Frachtenbahnhof diente. Der Untergrund vor Ort ist stark alluvial geprägt, weshalb in den feinsandigen Schichten wassergeringdurchlässige Schlufflinsen aufzufinden sind.

Das Bodenmaterial wurde anhand eines 7,0 m tiefen Schurfes gewonnen und auf Basis des dadurch ersichtlichen Schichtaufbaus wurde die Geologie und Hydrogeologie am Standort der Probennahme beschrieben (Tabelle 1).

Tabelle 1: Geologischer Untergrundaufbau (Schurf am Standort)

Meter unter GOK [m]	Geologische Einteilung
0,0 – 0,5	Anschüttung
0,5 – 3,3	Mittelkies, feinsandig
3,3 – 4,0	Feinsand, schluffig
4,0 – 4,8	Sand, mittelkiesig
4,8 – 6,0	Feinsand, schwach schluffig
6,0 – 7,0	Schluff, feinsandig

Die Bestimmung der hydrogeologischen Standortsituation zeigte den erwarteten heterogenen Schichtaufbau eines alluvialen Untergrundes auf. Der erste halbe Meter beinhaltet Anschüttungen, wie Baurestmassen und Ziegelbruchstücke. Ab Ende der Anschüttung bis in eine Tiefe von 7,0 m trat eine Wechsellagerung von kiesigem, sandigem und feinsandigem, schluffigem Bodenmaterial auf. Die für die durchgeführten Forschungsversuche relevante Schlufflinse befand sich in einer Tiefe von 6,0 – 7,0 m. Die

beprobte Schlufflinse entspricht dem Ausmaß und der Zusammensetzung, wie sie als Untersuchungsgegenstand für diese Studie definiert ist. Das Schurfprofil wurde anhand des datenbankbasierenden Programmes *GeODin* grafisch dargestellt (Abbildung 3).

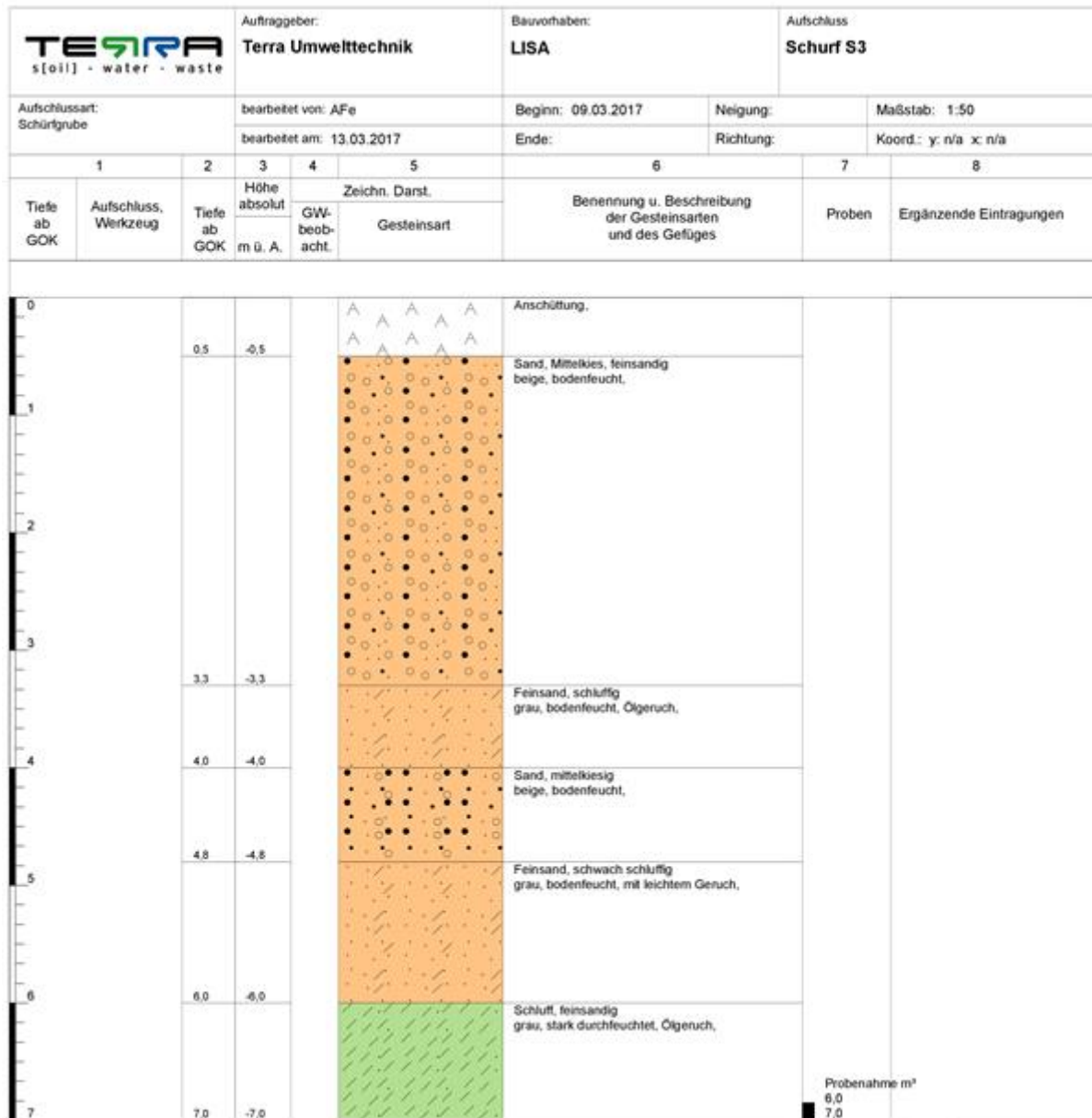


Abbildung 3: Schurfprofil S3 bei der Probenahme

Für die Analyse des Kontaminationsgrades KW gesamt (H53) [mg/kg] und des Trockenverlustes [%] des unbehandelten Bodens wurden drei Mischproben (n = 3) vom gesamten Probenmaterial entnommen. Die geotechnische Bestimmung des Bodens wurde anhand einer weiteren Bodenprobe auf dessen Korngrößenverteilung und Rohdichte durchgeführt.

3.2 Kontaminant

Durch vorangegangene Voruntersuchungen der Altlastfläche (Weiß, 2015) wurde der vorhandene Kontaminant in der Schlufflinse durch gaschromatische Bestimmungen als ein Kohlenwasserstoff (KW) mit der Kettenlänge von C_9 bis C_{24} definiert, welches einer Kohlenwasserstoff-Verteilung von Dieselkraftstoffen entspricht. Die Dichte von Dieselkraftstoffen liegt zwischen $0,82 - 0,845 \text{ g/cm}^3$ und der Siedepunkt ist, steigend mit der Kohlenstoffanzahl, zwischen $141-462 \text{ °C}$ anzutreffen (IFA, 2017).

3.3 Chemikalien

Für den durchgeführten Diffusionsversuch (3.4.2) wurde **Natriumbromid** (Firma: Roth, Art. Nr: HN15) verwendet, da dieses laut Clay et al. (2004) ein ähnliches Diffusionsverhalten wie Nitrat besitzt und durch die Spray Methode (Lu et al., 2003) eine optische Diffusionsbewegung schnell festgestellt werden kann. Natriumbromid besitzt eine Molare Masse von $102,9 \text{ g/mol}$, eine Dichte von $3,2 \text{ g/cm}^3$ und eine Löslichkeit von 905 g/L .

Durch die vorangegangene Literaturstudie und basierend auf der vorgelagerten Studie zum oxidativen Abbau (Grabmaier, 2018) wurde als Behandlungsmittel für den Vorversuch zur Feststellung des Verhaltens der Bodenchemie und -biologie und den Großgefäßversuch das Oxidationsmittel Natriumpermanganat gewählt. Natriumpermanganat gewährt die Stabilität der Bodenmatrix und schädigt in geringen bis mittleren Konzentrationsbereichen von $25-50 \text{ g/kg}$ das bakterielle Konsortium des verwendeten Bodens nur sehr gering (Ku-Fan et al., 2015), sodass dieses nach kurzer Regenerationszeit wieder im Gleichgewicht ist. Das verwendete **Natriumpermanganat** NaMnO_4 (Firma: RemOx L, Art. Nr: 10101-50-5) besitzt eine Molare Masse von $141,93 \text{ g/mol}$ und eine Dichte von $1,365 - 1,385 \text{ g/cm}^3$. Permanganat wurde als Oxidationsmittel ausgewählt, da dieses bereits in geringen Konzentrationen eine hohe Wirksamkeit für den Abbau der Kontamination aufzeigt und synergetisch mit dem angestrebten anaeroben Abbau ist (Grabmaier, 2018).

Für den Großgefäßversuch wurde für die Applikation zusätzlich Natriumnitrat verwendet, da diese Agenzie als Elektronenakzeptor und im Zuge dessen als Sauerstofflieferant für den anaeroben Abbau bei anoxischen Bedingungen dient (Schlegel, 1992). Das **Natriumnitrat** NaNO_3 (Firma: Roth, Art. Nr: 8601) besteht aus über 99 % kristallinem Natronsalpeter und hat eine Molare Masse von $84,99 \text{ g/mol}$, eine Dichte von $2,26 \text{ g/cm}^3$ und eine sehr gute Löslichkeit von 875 g/L .

3.4 Vorversuche

Die Vorversuche wurden in den Vorversuch zur Untersuchung des Verhaltens der Bodenchemie und -biologie durch eine thermische Behandlung (3.4.1) und in den Diffusionsversuch (3.4.2) eingeteilt. Das chemische und biologische Verhalten des forschungsrelevanten Bodenmaterials bei einer thermischen Behandlung wurde im ersten Vorversuch dokumentiert. Im Zuge des zweiten Vorversuches, dem Diffusionsversuch, wurde der Diffusionsgradient des Behandlungsmittels in der geringdurchlässigen Bodenstruktur bestimmt.

3.4.1 Verhalten der Bodenchemie und -biologie

Das Ziel des Vorversuches war einerseits zu untersuchen, ob eine Beeinflussung des Schadstoffgehaltes im Zuge einer thermischen Behandlung vorliegt und andererseits das Verhalten der Bodenbiologie zu dokumentieren. Hierunter fielen folgende Fragestellungen:

- Ist eine unterschiedliche Abbaurate des Schadstoffes bei einer thermischen oder chemischen Behandlung und einer Kombination dieser beiden zu beobachten?
- Liegt eine thermische Aktivierung der chemischen Oxidation vor?
- Ist eine Regenerierung der Bakterienstämme oder eine Hygienisierung des Bodenmaterials nach der thermischen Behandlung zu erkennen?

Versuchsaufbau

Da das für den Großversuch verwendete Bodenmaterial einen zu geringen Kontaminationsgehalt [mg/kg] für die Feststellung des Schadstoffverhaltens durch eine thermische Behandlung hatte (siehe Kapitel 4.1), wurde für die Durchführung des Vorversuches ein stärker kontaminierter Boden aus einer anderen Altlastenfläche verwendet, dessen Eigenschaften durchaus mit dem Bodengefüge im Großgefäßversuch gleichzustellen sind.

Dreißig Aluminiumflaschen (Abbildung 4) wurden mit je 100 g blauem Silikagel und 45 g kohlenwasserstoff-kontaminiertem gering permeablen Bodenmaterial befüllt und für sechs Tage bei 105 °C in den Trockenschrank gestellt. Diese spezifische Temperatur wurde gewählt, da diese vergleichbar zu Anwendungsbereichen in Feldversuchen ist (Hiester et al., 2012) und gleichzeitig eine Hygienisierung des Bodenmaterials zufolge haben kann (Gudehus, 2005).

Um das Wasser aus der Dampfphase zu entziehen, wurden die Aluminiumbehälter mit Silikagel befüllt (Abbildung 4). Das Silikagel hat eine spezifische Adsorptionskapazität von

0,1 kg_{H2O}/kg_{Gel} bei 100°C mit einer relativen Luftfeuchte von 30 %. Diese Produkteigenschaft veranlasste die Mengenrelation von 100 g Silikagel pro 45 g Probe. Die verwendeten Aluminiumflaschen umfassten ein Gesamtvolumen von 275 mL.

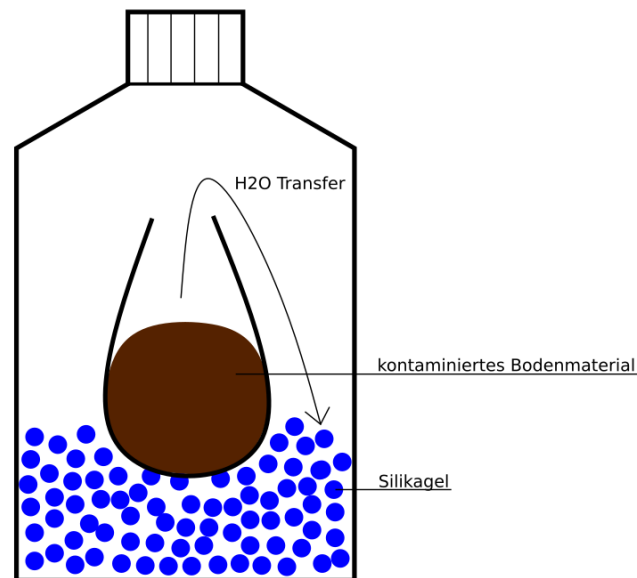


Abbildung 4: Aluminiumflasche mit Silikagel und dem kontaminierten Bodenmaterial

In Tabelle 2 sind die Bezeichnungen der Versuchsreihen, die Anzahl der Tage im Trockenschrank (d) und die zu messenden Parameter aufgelistet. Die Zeit (d) wurde ab dem Einsetzen der Bodenproben in den Trockenschrank aufgezeichnet und stellt dar, dass die thermisch behandelten Proben eine 6-tägige Trocknungsphase durchfahren haben, bevor die chemischen und biologischen Agenzien appliziert wurden.

Tabelle 2: Versuchsaufbau Vorversuch zur Bestimmung des Schadstoffverhaltens

Versuchsreihe	Bezeichnung	Zeit [d]	Parameter
Bulk	B0	0	KW-Index & Keimzahl
Thermo	T6	6	KW-Index
Thermo + OM warm	TO6w	6	KW-Index
Thermo + OM kalt	TO6k	6	KW-Index
Oxidationsmittel (OM)	OM6	0	KW-Index
Thermo Keimanzahl 60	T60	6	KW-Index & Keimzahl
Thermo Keimanzahl 90	T90	6	KW-Index & Keimzahl

Die Ausgangskonzentration an Kohlenwasserstoffen des kontaminierten Bodenmaterials wurde durch die Analyse einer unbehandelten Versuchsreihe *Bulk* bestimmt. Die Probenreihe *T6* wurde rein auf das Ausmaß des thermisch induzierten Abbaugradientens des Schadstoffes untersucht.

Oxidationsmittelapplikation

Für die Beobachtung des Schadstoffverhaltens nach einer chemischen Behandlung wurden die Versuchsreihen *TO6k*, *TO6w* und *OM6* mit dem Oxidationsmittel Permanganat versetzt, wobei auf die Proben *TO6w* im warmen Zustand und auf die Proben *TI6k* im kalten Zustand appliziert wurde, um eine mögliche thermische Aktivierung der KW-Degradation zu bestimmen.

Die NaMnO_4 Lösung wurde mit dem Mischungsverhältnis von 13,8 g/L aufbereitet und auf die Proben der Versuchsreihen *TO6w* im warmen bzw. *TO6k* im kalten Zustand mit jeweils 9 mL appliziert. Die 9 mL wurden gewählt, um den Porenraum vollständig mit der NaMnO_4 Lösung füllen zu können. Die Versuchsreihe *OM6* wurde ebenfalls mit der Lösung versetzt, jedoch zuvor nicht thermisch behandelt. Nach der NaMnO_4 Injektion wurden die Bodenproben verschlossen und für 20 Tage gelagert, um dem Abbau einen Reaktionszeitraum zu gewähren. Anschließend wurden die Bodenproben auf den Parameter KW Index [mg/kg] analysiert.

Die Versuche wurden jeweils mit fünf Replikaten ($n = 5$) durchgeführt, um eine signifikante statistische Auswertung zu ermöglichen.

Nährstoffapplikation

Die Bodenproben der Versuchsreihen *T60* und *T90* wurden mit einer Nährstofflösung versetzt, um eine mögliche Regenerierung der Bakterienstämme nach der thermischen Behandlung (105 °C) anzuregen. Um den biologischen Abbauprozess zu gewähren wird eine bestimmte Gesamtstickstoffmenge benötigt, welche sich aus dem Kohlenstoff-Nährstoff-Verhältnis $\text{C:N:P:K} = 100:10:1:1$ ergibt (Alef, 1994), da dieses Verhältnis den Abbau des Schadstoffes fördert. Dazu wurde eine Nährstofflösung mit 4,7 g/L KNO_3 (Firma: Roth, Art. Nr: 4397) und 0,64 g/L NaH_2PO_3 (Firma: Roth, Art. Nr: K300) hergestellt und auf die Vorversuchsreihen *T30* und *T60* mit je 9 mL pro 45 g ausgetrockneter Bodenprobe appliziert.

Infolge der Nährstoffinjektion wurden die Vorversuchsreihe *T60* nach sechzig Tagen und *T90* nach neunzig Tagen auf deren Keimanzahl [cfu/g] im Boden gemessen. Die Reaktionszeiträume von 60 und 90 Tagen wurden gewählt, um die möglich auftretende Bakterienregeneration zeitlich zu dokumentieren und den Wachstum der Bakterienpopulation zwischen zwei Messdaten festzuhalten. Die Keimzahl der

Ausgangssprobe *Bulk* dienten als Referenz, dadurch kann in der Ergebnisauswertung veranschaulicht werden, ob bei dem unbehandelten Boden ein Nährstoffmangel vorliegt.

Das Versuchssetting der Nährstoffapplikation für die Analyse der Keimzahlen nach 60 bzw. 90 Tagen wurde jeweils mit sechs Replikaten ($n = 6$) durchgeführt, um eine signifikante statistische Auswertung zu gewährleisten. Für die Keimzahlbestimmung der Versuchsreihen *Bulk*, *Thermo*, *Thermo + OM/warm*, *Thermo + OM/kalt* und *OM* waren nur mehr einzelne Stichproben vorhanden, weshalb diese Probenauswertung nur qualitativ bestimmt werden konnte.

Analytik

Für die Analyse der Feststoffproben *Bulk* und *Thermo* wurde der Parameter KW-Index im Feststoff [mg/kg] und im Eluat [mg/L] analysiert. Die Messung des Kohlenwasserstoffgehaltes nach den Behandlungen der Bodenmatrix gibt Erkenntnis darüber, wieviel Kohlenwasserstoff abgebaut wurde bzw. wie stark die Volatilisierung der vorhandenen Kohlenwasserstoffe während der thermischen Behandlung war. Da organische Schadstoffe meist hydrophob sind (Kah & Brown, 2006), gibt die Kohlenwasserstoffkonzentration im Eluat [mg/L] Einsicht darüber, wie stark die Adsorption der Kontamination an den Kornoberflächen ist. In Abhängigkeit dazu kann die Zugänglichkeit des Schadstoffes für das chemische Behandlungsmittel in der Lösung bestimmt werden.

3.4.2 Diffusionsvorversuch

Als Vergleichsmaß zur kapillaren Fluidmigration wurde eine Versuchsreihe zur stofflichen Ausbreitung von Behandlungsmitteln allein beruhend auf deren Diffusion betrachtet. Der Versuchsaufbau, die Durchführung und die theoretische Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeit werden im nachstehenden Abschnitt beschrieben.

Versuchsaufbau

Ein auf die Korngrößenfraktion < 2 mm gesiebter feinkörniger naturfeuchter Schluff, dessen Eigenschaften im Kapitel 4.1 zu finden sind, wurde in sechs Versuchsröhren mit je 450 g Bodenmaterial gefüllt und anschließend auf die natürliche Lagerungsdichte händisch verdichtet, um die geringdurchlässige Bodenmatrix in einer Schlufflinse zu simulieren. Die Versuchsröhre sind 750 mm lang, davon 450 mm mit Boden verfüllt.

Eine Bromlösung mit einer Konzentration von 3 g/L wurde hergestellt, da Brom sich ähnlich wie Nitrat verhält (Clay et al., 2004) und sich aufgrund der durchgeführten Spray Methode

(Lu et al., 2003) gut als Tracer eignet. Die Lösung wurde am Ende der im Versuchsrohr verfüllten Bodenfraktion gefüllt (Abbildung 5) und sieben Tage horizontal unberührt gelagert. Die horizontale Versuchsanordnung wurde gewählt, damit kein hydrostatischer Druck eine Fluidbewegung verursacht und rein die Diffusion beobachtet wird.



Abbildung 5: Aufbau des Diffusionsversuches

Versuchsdurchführung

Nach der horizontalen Lagerung der Versuchsrohre von sieben Tagen wurden diese in jeweils 5 cm Abschnitte unterteilt und auf den Diffusionsgradienten in dem pelitischen Bodenmaterial optisch analysiert. Dafür wurden die Bodenfragmente auf Grundlage der Spray Methode (Lu et al., 2003) mit $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ besprüht, welches sich mit Brom zu AgBr und $\text{Fe}(\text{CN})_6^-$ aufspaltet. Durch Zugabe von Eisennitrat bildet das Anion $\text{Fe}(\text{CN})_6^-$ mit den Fe^{3+} Kationen des Eisennitrats den Komplex $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ („Preußisches Blau“). Die Bodenmatrix wurde durch die Komplexbildung blau gefärbt und die Brommigrationen als Tracer waren erkenntlich. Zusätzlich wurden die Bodenproben auf den Bromgehalt im Feststoff [mg/kg] analysiert, um eine Korrelation der optischen und analytischen Werte zu dokumentieren.

Theoretische Diffusionsgeschwindigkeit

Die theoretische Diffusionsgeschwindigkeit kann mit dem Fick'schen Gesetz berechnet werden (Luckner & Schestakow, 1991), für die Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeit in dieser Masterarbeit wurde allerdings vereinfacht die Einstein-Smoluchowski-Gleichung verwendet, wobei der eingesetzte Diffusionskoeffizient $D = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ für ein siltiges Bodengefüge aus der Tabelle von Reddy & Patrick (1981) entnommen werden konnte. Hierbei wurde zuerst die Länge (x) in der definierten Zeit (t) ausgerechnet:

$$x^2 = 2Dt \quad (5)$$

Anschließend konnte die Geschwindigkeit (v) der Diffusion mit Einsetzen in die Formel Länge (x) durch Zeit (t) berechnet werden:

$$v = x/t \quad (6)$$

3.4.3 Statistische Auswertung

Um festzustellen, ob die oben genannten Unterschiede zwischen zwei unabhängigen Gruppen bestehen, wurde der statistische *Zweistichproben t-Test für unabhängige Stichproben* durchgeführt. Zur Durchführung des Tests wurden statistische Vorevaluierungen der Daten auf deren Varianzhomogenität (Levene) und Normalverteilung (Kolmogorow-Smirnow-Test) durchgeführt. Dies sind die Voraussetzungen für den *Zweistichproben t-Test für unabhängige Stichproben* (Minitab Inc., 2017), da laut Pearson (1931) die Annahme der Normalverteilung nicht kritisch, aber die Annahme der gleichen Varianzen kritisch ist, sobald ein großer Unterschied zwischen den Stichprobenumfängen besteht (Welch, 1947).

In den folgenden Formeln werden die Stichprobenumfänge als n_1 und n_2 und die Mittelwerte der Grundgesamtheiten als μ_1 und μ_2 bezeichnet (Pruscha, 2006). Die Standardabweichung der Grundgesamtheiten wird mit s abgekürzt. Zu Beginn des *t-Tests* wurde die Nullhypothese H_0 und die Alternativhypothese H_1 aufgestellt:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

Die Formel zur Berechnung des *t-Prüfwertes* lautet:

$$t = \frac{\sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \frac{\bar{x} - \bar{y}}{s}}{\quad} \quad \begin{array}{l} \bar{x} \dots \text{Stichprobe aus Grundgesamtheit } n_1 \\ \bar{y} \dots \text{Stichprobe aus Grundgesamtheit } n_2 \end{array} \quad (7)$$

wobei die gewichtete Varianz S wie folgt berechnet wird:

$$S^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (8)$$

Der Prüfwert t wird mit dem kritischen Quantil der t -Verteilung aus der Tabelle verglichen. Anschließend tritt entweder die Nullhypothese oder die Alternativhypothese in Kraft. Dadurch wird gezeigt, ob ein signifikanter Unterschied der Stichproben vorliegt oder nicht.

3.5 Großgefäßversuch

Für den Großgefäßversuch wurde ein 1m^3 großer Behälter gewählt, welcher eine ausreichende Dimension bietet, um räumliche Skaleneffekte zu berücksichtigen. Der Versuchsreaktor wurde zunächst mit Bodenmaterial verfüllt und zwei Pegel wurden

anschließend für die Versuchsdurchführung eingebaut. Die Versuchsdurchführung bestand aus zwei Phasen: die erste Phase beinhaltete die Beheizungsphase der Bodenmatrix, um die kapillare Saugspannung des Bodens zu erhöhen (Lang et al., 2010), und die zweite Phase bestand aus der Applikationsphase der chemischen Behandlungsmittel in den Versuchsbehälter. Während der Applikationsphase wurden regelmäßige Probenahmen durchgeführt, um die räumliche Verteilung der Agenzien zu beobachten.

3.5.1 Versuchsaufbau

In diesem Abschnitt wird der Versuchsaufbau des Großgefäßversuches beschrieben, welcher die Bodeneinfüllung in den Versuchsreaktor und den Pegelausbau für die Heiz- bzw. Applikationsphase und der Bodenluftabsaugung beinhaltet.

Bodeneinfüllung

Für die Befüllung des Versuchsreaktors wurde das aus dem Untergrund der Altlast W26 ausgehobene Bodenmaterial in einen *Intermediate Bulk Container (IBC)*, im Verlauf der Masterarbeit als Versuchsreaktor bezeichnet, umgelagert und händisch mit einem Boden- und Betonstampfer verdichtet, um die Lagerungsdichte des Bodengefüges gemäß realen Umweltbedingungen einer Schlufflinse wieder zu imitieren.

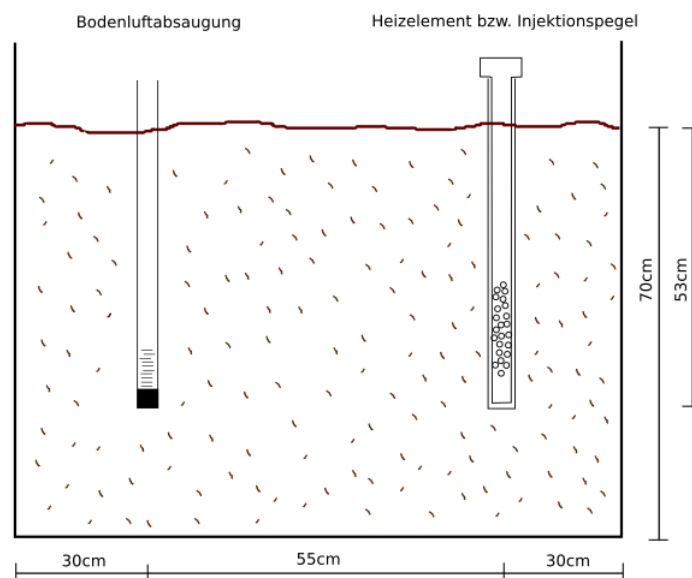


Abbildung 6: Grafische Darstellung des Großgefäßaufbaues

Die unterste Schicht des Reaktors bestand aus einer etwa 5 cm mächtigen Kiesschicht, welche zu Drainagezwecken verwendet wurde. Insgesamt wurden in dem Versuchsreaktor im Zuge der Umlagerung und Verdichtung 765 L Bodenmaterial verfüllt (Abbildung 6).

Pegelausbau

Der für den Großgefäßversuch ausgebaute Pegel, welcher in der ersten Versuchsphase als Heizquelle und danach als Applikationspegel fungierte, wurde per händischer Rammkernsondierung ausgebaut. Für die Bodenluftabsaugung während der Trocknungsphase wurde ein zusätzlicher Pegel händisch im Versuchsreaktor installiert. Die räumliche Anordnung der zwei Pegel sind in der Abbildung 6 dargestellt.

Die Verschlitzung des Injektionspegels wurde so gewählt, dass die applizierten Lösungen in einer Tiefe von 30 – 50 cm unter Geländeoberkante (GOK) austreten konnten. Der Pegel für die Bodenluftabsaugung war in einer Tiefe von 40 – 50 cm unter GOK horizontal verschlitzt, um die volatilen Komponenten während der Aufheizung der Bodenmatrix zu extrahieren und einen möglich auftretenden Heat-Pipe Effekt (Hiester et al., 2003) zu unterbinden. Zur Vermeidung von Bodenrissen von der Wand zum Pegelrohr wurde ein Sicherheitsabstand von 30 cm zur Reaktorwand eingehalten. Das Material des Pegelrohres bestand aus Stahl, da dieses bei der Erhitzung der Bodenmatrix der Hitze resistent sein musste und in Kontakt mit den Behandlungsmitteln nicht korrodieren und brüchig werden durfte.

Die ausgebauten Pegel haben einen Durchmesser von 1 ¼ Zoll. Der Ringraum um den Pegel wurde mit Filterkies, Gegenfilter und Dämmer verfüllt, um die optimale Stabilität der Pegel zu sichern.

3.5.2 Versuchsdurchführung

Der Großgefäßversuch wurde in eine Trocknungsphase mittels eines Heizpatronenkörpers und in eine Applikationsphase der chemischen Behandlungsmittel eingeteilt, welche in den untenstehenden Abschnitten erläutert werden.

1. Trocknungsphase

Zur Erhitzung des Bodens wurde ein Patronenheizkörper Type EHK 700/38-500/230-BR04 der Firma ELHO Wärmetechnik GmbH aus Messing mit einer Länge von 700 mm, davon 500 mm beheizt, einem Durchmesser von 38 mm und einer Heizleistung von 500W verwendet. Der Patronenheizkörper wurde in dem zuvor ausgebauten Pegelrohr platziert und die Bodenmatrix damit für zwei Monate beheizt und im Zuge dessen getrocknet. Durch den langen Zeitraum konnte gewährleistet werden, dass eine maximale Trocknung des Bodens unter den gegebenen Umwelteinflüssen durchgeführt wurde.

Während der Trocknungsphase des Bodenmaterials wurde die Bodenluftabsaugung zur Absaugung der volatilen Kohlenwasserstoffkomponenten und zur Unterbindung des Heat-

Pipe Effektes betrieben. Hiester et al. (2003) stellte fest, dass durch die Verminderung des Heat-Pipe Effektes eine effizientere Aufheizung des Bodens möglich ist.

Temperaturmessung

Um die Temperaturoausbreitung zu beobachten wurden insgesamt elf Temperaturmesssonden des Fühler-Typs PT100 in regelmäßigen Entfernungsabständen zum Heizelement und in drei verschiedenen Tiefen im Großgefäß installiert (Abbildung 7). Die Bohrungen erfolgten händisch mit einer 1 Zoll Rammkernstange, in dessen Löcher anschließend die Temperaturfühler eingesetzt wurden. Der Hohlraum wurde mit trockenem Feinsand bis zur Geländeoberkante wieder verfüllt. Dadurch wurde die bestrebte homogene Temperaturoausbreitung im Großgefäß durch die vorab durchgeführten Bohrungen nicht gestört und der Sauerstoffeintrag, sowie der Wärmeaustrag möglichst gering gehalten.

Die Temperaturfühler PT100 wurden regelmäßigen Entfernungsschritten zur Wärmequelle eingebaut und zusätzlich in drei unterschiedliche Tiefen in 20 cm, 40 cm und 60 cm u. GOK eingebaut (Tabelle 3). Dadurch konnte ein flächendeckendes Raster gelegt werden, um die dreidimensionalen Skaleneffekte zu berücksichtigen. In Folge dessen konnte nicht nur eine horizontale, sondern auch eine vertikale Ergebnisinterpretation erzielt werden.

Tabelle 3: Temperaturfühler mit eingebauter Tiefe [cm u. GOK]

Bezeichnung	Tiefe [cm u. GOK]	Bezeichnung	Tiefe [cm u. GOK]
T1	40	T7	40
T2	40	T8	60
T3	60	T9	40
T4	40	T10	20
T5	20	T11	40
T6	20		

Die Temperatur wurde nach dem Einbau der Temperatursonden mittels eines Platinwiderstandsmessers für insgesamt 51 Tage gemessen. Der gemessene Widerstand Ω musste hierbei mit der Randbedingung $t \geq 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hinsichtlich der Formel:

$$R(t) = R_0 * (1 + A * t + B * t^2) \quad (9)$$

$$A = 3,9083 * 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$B = -5,775 * 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$R_0 = 100 \Omega$$

in die Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] umgerechnet werden. Die hierfür zu berücksichtigende Norm ist die DIN EN 60751.

2. Applikationsphase

Für die Applikation von Natriumnitrat und Natriumpermanganat in den Versuchsreaktor wurde eine Lösung mit 148,33 g/L NaMnO_4 und 152,00 g/L NaNO_3 mit dem Gesamtvolumen von 120 Liter hergestellt. Die hohen Konzentrationen ergaben sich aus dem geringen Porenraum und der für den biotischen und abiotischen Abbau von Dieselschadstoffen hohen benötigten Menge an Agenzien (Ku-Fan et al., 2015). Angesichts dieser Mischungsverhältnisse waren die guten Löseeigenschaften der chemischen bzw. biologischen Behandlungsmittel bedeutsam.

Die Einbringung der Applikationslösung in den Versuchsreaktor erfolgte über den ausgebauten Injektionspegel (Abbildung 6). Der Pegel wurde in dieser Versuchsphase zusätzlich mit einem Flüssigkeitsrücklaufmechanismus ausgestattet, um einen Pegelüberlauf zu verhindern. Nach einer mehrstündigen Beobachtungsphase wurde der Versuchsaufbau in Betrieb genommen. Aufgrund eines technischen Kurzschlusses erwies sich der anfänglich konstruierte Applikationsmechanismus als fehlerhaft. Oberflächlich flossen größere Anteile der Applikationslösung direkt in die Dränageschicht ab, daher wurde ein Eindringen in die Bodenmatrix nur im ersten Zentimeter unter GOK vermerkt.

Der Applikationsmechanismus wurde überarbeitet und eine neue Lösung wurde hergestellt. Aus budgetären Gründen wurde auf die hochkonzentrierte Permanganatlösung verzichtet und eine Nitratkonzentration von 18.250 mg/kg_{Boden} NO_3^- in einem Volumen von 80L hergestellt. Eine 12 V Dosierpumpe wurde gewählt, um eine geregelte Fördermenge einzustellen und ein erneutes Abfließen der Lösung zu verhindern. Die Einstellung der Fördermenge wurde infolge einer regelmäßig durchgeführten geohydraulischen Untersuchung der aktuell möglichen Sickerrate des Bodengefüges definiert.

Im Rahmen der Berechnung des Aufnahmevermögens des Bodens wurde als Berechnungsbasis der Packer-Test (Schuler, 1973) zur Berechnung des Durchlässigkeitsbeiwertes k_f herangezogen:

$$k_f = \frac{1}{2\pi} * \frac{V}{l_{Bl} * h_s} * \ln\left(\frac{l_{Bl}}{r_{Bl}}\right) \quad (10)$$

k_f ...Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]

V ...Volumenstrom [m^3/s]

l_{Bl} ...Länge des Bohrlochs [m]

h_s ...Aufstau des Wasserspiegels über den Ruhewasserspiegel [m]

r_{bl} ...Bohrlochradius [m]

Die zeitlich schwankende Aufnahmefähigkeit der Natriumnitratlösung [L] des Bodens wurde tabellarisch erfasst, um das hydraulische Verhalten der Bodenmatrix im Versuchszeitraum zu bestimmen und um das Versuchssetting gegebenenfalls anzupassen.

3.5.3 Monitoring - Probenahme

Während der Applikationsphase des Großgefäßversuches wurden fünf Probenahmen im Versuchszeitraum durchgeführt, um die zeitliche und räumliche Verteilung der Agenzien im Versuchsreaktor zu dokumentieren. Die räumliche Verteilung der Probenahmepunkte wurde anhand der Richtlinien der ÖNORM S 2091 festgelegt. Die Messstellen wurden demnach in regelmäßigen Entfernungsschritten von 20 cm, 40 cm, 60 cm und 80 cm vom Applikationspegel gesetzt und in drei bzw. vier Tiefenabschnitte unterteilt. Bis auf die Probenahmestelle in 80 cm Entfernung wurden bei jedem Probenahmezeitpunkt alle definierten Entfernungen zum Injektionspegel beprobt (Abbildung 7). Die definierten Zeitpunkte der Probenahme von $t = 2$ d, $t = 25$ d, $t = 48$ d und $t = 70$ d wurden korrelierend mit dem bis dahin eingebrachten Flüssigkeitsvolumen [L] in die Bodenmatrix gewählt.

Die Probenahmen erfolgten mittels händisch durchgeführter Rammkernsondierungen mit einem Pürckhauer Hohlmeißelbohrer. Dabei wurde der Probenahmestab an der Messstelle angesetzt und Kraft auf dem Bohrkopf ausgeübt, um dadurch in die Tiefe zu gelangen. Um einen möglichen Durchbruch in die Dränageschicht zu vermeiden, wurde die maximale Probenahmetiefe bei 70 cm u. GOK gewählt.

Mit dem vektororientierten Zeichenprogramm *AutoCAD* wurde eine grafische Draufsicht zu besseren Veranschaulichung der räumlichen Verteilung angefertigt (Abbildung 7).

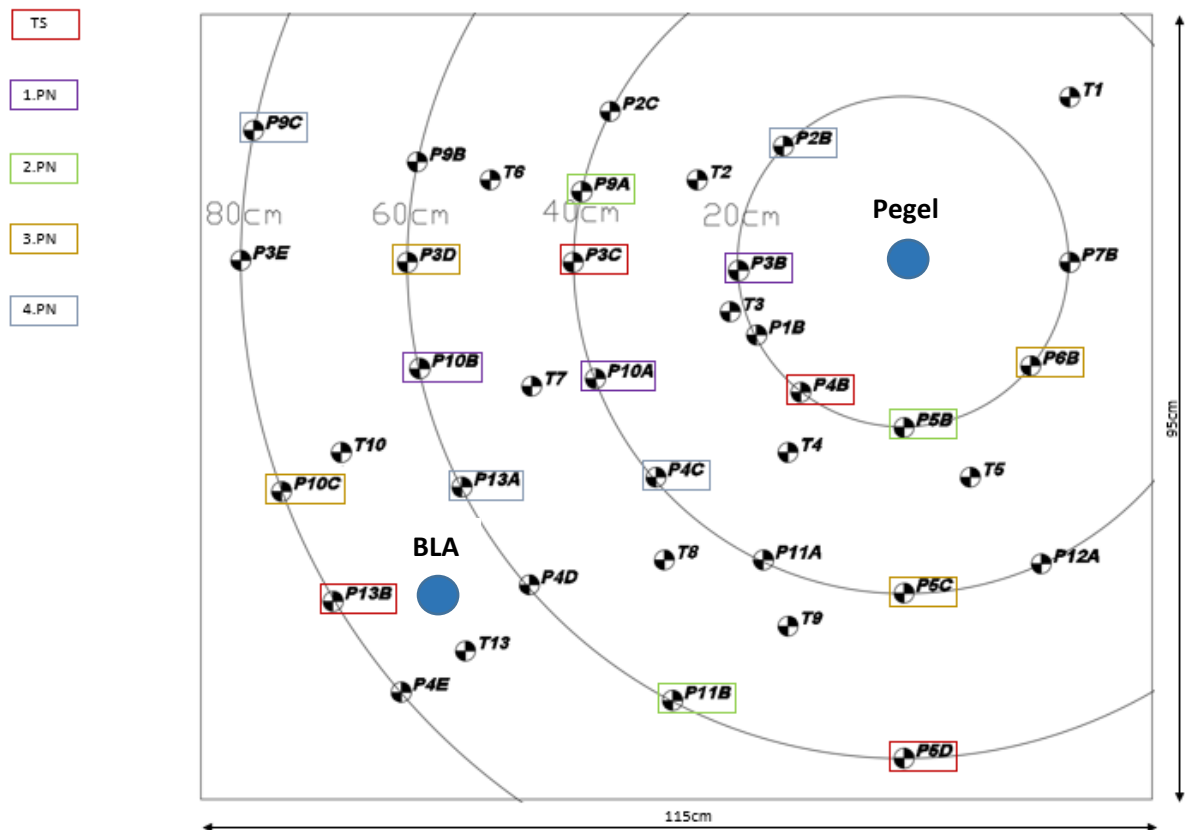


Abbildung 7: Lageplan des Pegels, der BLA, der Messpunkte und Temperaturfühler

Die erste Probennahme erfolgte direkt nach der Trocknungsphase, um die Trockensubstanz [%] in der Bodenmatrix zu bestimmen. Die Trockensubstanzbeprobung diente somit als Referenz und die Effektivität der Beheizung der Bodenmatrix konnte festgestellt werden. Die anschließenden zeitlich versetzten vier Probennahmen $t = 2 \text{ d}$, $t = 25 \text{ d}$, $t = 48 \text{ d}$ und $t = 70 \text{ d}$ im Laufe der Applikationsphase dienten als Monitoring der Reichweite der Nitrat- bzw. Permanganatlösung.

Bei der ersten und zweiten Probenahme wurde auf eine Probenahme in 80 cm Entfernung verzichtet, da bei den nähergelegenen Messstellen zum Applikationspegel keine optische Ausbreitung der chemischen Behandlungsmittel festgestellt werden konnte. Im Zuge der zweiten Probenahme wurde eine theoretische Berechnung der Transportgeschwindigkeit [m/s] hinsichtlich der thermisch erhöhten Saugspannung (Lang et al., 2010) durchgeführt, um diese im Ergebniskapitel 4.4 mit der kalkulierten und im Zuge des Diffusionsversuchs beobachteten Diffusionsgeschwindigkeit zu vergleichen. Als Berechnungsgrundlage der Transportgeschwindigkeit dienten hierbei die beobachteten Reichweiten der Fluidmigration in einem bestimmten Zeitintervall.

3.6 Messmethoden

Die durchgeführten chemischen und geotechnischen Analyseverfahren im Zuge der Forschungsversuche sowie die Durchführung der Trockensubstanzbeprobung werden in diesem Kapitel aufgelistet.

Chemische Analysen

Zur Feststellung der KW gesamt (H53) bzw. KW Index Werte [mg/kg] wurde auf Basis von dem Verfahren EN 14039 eine externe chemische Analyse durchgeführt. Für die KW Feststoffanalyse im Eluat [mg/L] wurde das Verfahren EN ISO 9377-2 angewendet.

Die Bestimmung der Bromgehalte [mg/kg] der Feststoffproben des Diffusionsversuches wurde auf Basis des Verfahrens ÖNORM EN 15408 extern durchgeführt.

Die Gesamtkeimzahl [cfu/g] beim Versuch zum Verhalten der Bodenbiologie wurde anhand des Gussverfahrens auf Basis des internationalen Standards 100 (1991) mit PC-Agar für 72 Stunden bei einer Bebrütungstemperatur von 22 °C extern analysiert.

Für die Auswertung der Reichweite der applizierten Nitratlösung im Großgefäßversuch wurde der Parameter Stickstoff im Feststoff [mg/kg] extern auf Basis der ÖNORM L 1082 analysiert.

Die Permanganatkonzentration im Großgefäßversuch wurde anhand des Parameters Mangan gesamt [mg/kg] extern im Feststoff gemäß EN ISO 11885 und der Aufschluss gemäß ÖNORM EN 13657 analysiert.

Nasssieb- und Schlämmanalyse

Für die geotechnische Bestimmung des verwendeten Bodenmaterials wurde eine kombinierte Nasssieb- und Schlämmanalyse gemäß ÖNORM B 4412 und die Rohdichte gemäß EN 1097-7 extern durchgeführt.

Trockensubstanz (TS)

Für die Trockensubstanz Beprobung nach der Heizphase des Großgefäßversuches wurden zu jeder Messstelle und Tiefe drei Replikate gemessen. Insgesamt sind dadurch 42 Proben ausgewogen und anschließend für einen Tag in dem Trockenschrank bei 105 °C erhitzt worden, um eine vollständige Trocknung der Bodenmatrix zu erzielen. Nach der Abkühlung der Proben im Inkubator wurden diese wieder gewogen und der Trockenverlust wurde mit der folgenden Formel bestimmt:

$$\text{Trockenverlust [\%]} = \frac{m_{ges}}{m_w} * 100 \quad (11)$$

$$m_w = m_{ges} - m_t \quad \begin{array}{l} m_{ges} \dots \text{Gesamtmasse vor } 105^\circ\text{C [g]} \\ m_w \dots \text{Masse der TS nach } 105^\circ\text{C [g]} \\ m_t \dots \text{Masse Wasser [g]} \end{array} \quad (12)$$

3.7 Ergebnismodellierung

Die Reichweitenergebnisse der im Großgefäß injizierten chemischen Behandlungsmittel Nitrat und Permanganat, sowie der Anstieg des Trockenverlustes während der Applikationsphase wurden grafisch mit dem Programm *Surfer 8* und der Gridding Methode *nearest neighbour* modelliert. Die Grafiken veranschaulichen einen vertikalen Schnitt durch den Versuchsreaktor, um die horizontale Ausbreitung der Agenzien zu erkennen. Der Applikationspegel wurde mit einem schwarzen Balken in den Grafiken erkenntlich dargestellt.

4. Resultate & Diskussion

In diesem Teil der Masterarbeit werden die Ergebnisse der durchgeführten Vorversuche und des Großgefäßversuches aufgelistet und diskutiert. Im ersten Abschnitt 4.1 werden die Materialcharakteristiken des verwendeten Bodens (4.1) dargelegt. Anschließend werden die Ergebnisse der Vorversuche (4.2) und des Großgefäßversuches (4.3) wiedergegeben. Die Gegenüberstellung der Transportgeschwindigkeiten, welche im Zuge der Versuche beobachtet wurden, wird abschließend im Kapitel 4.4 dargestellt.

4.1 Boden

Durch die Korngrößenverteilung (Tabelle 4) konnte festgestellt werden, dass das forschungsrelevante Bodenmaterial vorwiegend Schluff, Feinsand und in der Minderheit Tonanteile beinhaltet.

Tabelle 4: Korngrößenverteilung

	Schluff	Sand	Ton
[M.-%]	70,5	26,3	3,2

Die geringdurchlässige Bodenmatrix besaß demnach eine Korngrößenvarietät von $< 0,002 - 0,2$ mm und daher ließen sich als Hauptbestandteil Schluff (U) und als Nebenteile Feinsand (fsa) und Ton (t) bestimmen (Tabelle 5). Der Wassergehalt des Bodenbereiches bei vollständiger Porensättigung betrug zwischen 25 – 26 %.

Tabelle 5: Geotechnische Daten der Bodenproben (n = 3)

Probe	Bodenart	TV (105 °C)
1	U, fsa, t	26
2	U, fsa, t	25
3	U, fsa, t	26

Aufgrund der Korngrößenbestimmung und der geotechnischen Daten ließ sich das Bodenmaterial in den Bereich der Aulehme gliedern. Die Aulehme entstehen vorrangig anthropogen und sind umgeschichtete Oberböden, welche in Überschwemmungsbereichen sedimentieren und dessen Mächtigkeit im Regelfall 2 – 4 m beträgt (Jankhe et al., 2011). Durch die Einteilung des Bodenmaterials in einen feinsandigen gering tonigen Schluff, weist dieser einen geringen Durchlässigkeitsbeiwert von $k_f = 5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-8}$ m/s auf (Busch & Luckner, 1974).

In vorangegangenen Forschungsberichten wurde der Phosphor-, Stickstoff- und Kaliumgehalt der beprobten Schlufflinse analysiert (Tabelle 6). Die Bodenproben enthielten genug Phosphor und Kalium, um einen mikrobiellen Abbau zu gewährleisten. Einzig

Stickstoff lag im Mangel vor, welches eine Nährstoffzufuhr für einen erfolgreichen biologischen Abbau erforderlich macht. Im Kapitel 4.3 wird der vorhandene Stickstoffmangel im Boden im Zuge der Ergebnisdarstellung des Vorversuches zum Verhalten der Bodenchemie und -biologie genauer erläutert.

Tabelle 6: Kenndaten der ausgewählten Bodenproben (Philipp, Bogolte, Höllen; 2016)

Parameter	[mg/kg] in der Schlufflinse
Stickstoff gesamt	399
Phosphor gesamt	490
Kalium gesamt	3.300

Kontaminationsgehalt

Die Analyse des Schadstoffgehaltes KW gesamt (H53) [mg/kg] im Bodengefüge zeigte Werte von 219 mg/kg bis 676 mg/kg mit einer dementsprechend hohen Standardabweichung von 260,45 mg/kg (Tabelle 7). Dadurch kann von einer sehr inhomogenen Verteilung des Schadstoffes im befüllten Versuchsreaktor ausgegangen werden.

Tabelle 7: KW gesamt (H53) in den Mischproben des Bodenmaterials (n = 3) ($\pm$ SD)

Probennummer	KW ges [mg/kg]
1	231
2	676
3	219
MW	375,33
$\pm$ SD	260,45

Bei der Probenahme am Altlastenstandort wurde zunächst hinsichtlich der starken organoleptischen Wahrnehmung des Schadstoffes in der Schlufflinse ein höherer Kontaminationsgehalt erwartet als die Analyseergebnisse in Tabelle 7 zeigten. Eine hohe oberflächliche mit der Tiefe geringer werdende Verunreinigung der Schlufflinse und die Vermischung des Bodenschichtaufbaus im Zuge der Probenahme könnten die Ursache für die hohe Varianz der KW gesamt Werte [mg/kg] in den gezogenen Bodenproben sein.

Durch die hohe Standardabweichung in den drei Proben und der damit verbundenen inhomogenen Verteilung des Schadstoffes im Versuchsreaktor, hätte in weiterer Folge keine sinnhafte und statistisch aussagekräftige Dokumentation der Degradation des Schadstoffgehaltes im Zuge der Nährstoffapplikation getroffen werden können. Aufgrund dieser Feststellung wurde bei den fortlaufenden Probenahmen der Parameter KW gesamt (H53) [mg/kg] nicht mehr analysiert.

4.2 Vorversuche

Die Resultate der zwei durchgeführten Vorversuche werden in den folgenden Kapiteln 4.2.1 Verhalten der Bodenchemie und –biologie und 4.2.2 Diffusionsversuch veranschaulicht.

4.2.1 Verhalten der Bodenchemie und -biologie

Die Ergebnisdarstellung des Vorversuches zur Bestimmung des Bodenchemieverhaltens, speziell das Verhalten des Schadstoffs durch eine thermische Induktion, wurde auf Basis des Kohlenwasserstoffabbaus nach thermischer bzw. chemischer Behandlungsmethode und einer Kombination der beiden repräsentiert.

Die durchschnittliche KW gesamt (H53) Belastung der unbehandelten Bodenproben *Bulk* betrug 5.470 mg/kg im Feststoff und im Eluat 6,5 mg/L. Diese Werte dienen als Referenzwerte zu den Versuchsreihen der thermischen Behandlung *Thermo*, der chemischen Behandlung *OM* (*Oxidationsmittel*) und der Kombination der thermischen und chemischen Behandlungsmethode *Thermo + OM*.

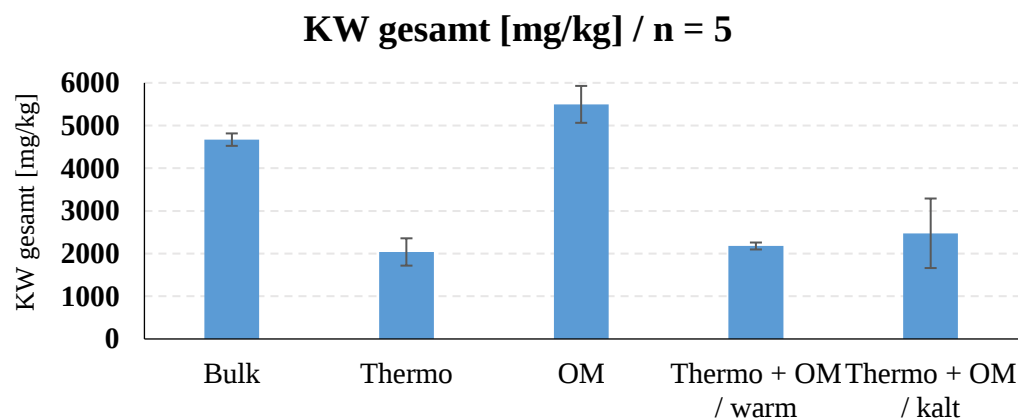


Abbildung 8: Grafische Darstellung der KW-Konzentration gesamt [mg/kg] ($\pm$ SD)

Thermische Behandlung

Nach der thermischen Behandlung der Bodenproben ist die Kohlenwasserstoffkonzentration auf 2.000 mg/kg im Feststoff gesunken (Abbildung 8), welches einer Abbaurate von über 50 % entspricht. In den thermisch behandelten Proben *Thermo* war demnach ersichtlich, dass rund die Hälfte der ursprünglichen Kohlenwasserstoffkomponenten aus dem Boden entwichen ist. Dies könnte sich auf die Verflüchtigung von sehr volatilen kurzkettigen Komponenten mit einem Siedebereich bis 100 °C (World Health Organization, 1989) im Boden zurückführen lassen, welche der zu untersuchende kontaminierte Boden demnach beinhalten könnte. In der Dampfdruckkurve von Kohlenwasserstoffen (Reid, 1987) ist

jedoch ersichtlich, dass durch thermisch erzeugten Dampfdruck auch Komponenten längerer Kettenlängen in die Gasphase übergehen können. Demnach ist nicht genau zu bestimmen, welche Kettenlänge die volatilen Komponenten haben, sondern lediglich, dass rund die Hälfte des KW-Gehaltes aus volatilen Komponenten besteht.

Der Kohlenwasserstoff Gesamtwert im Eluat [mg/L] sank nach der thermischen Behandlung von 6,5 mg/L auf 0,15 mg/L (Abbildung 9) ab und demonstriert daher eine deutliche Senkung der Kontamination auch im Eluat [mg/L].

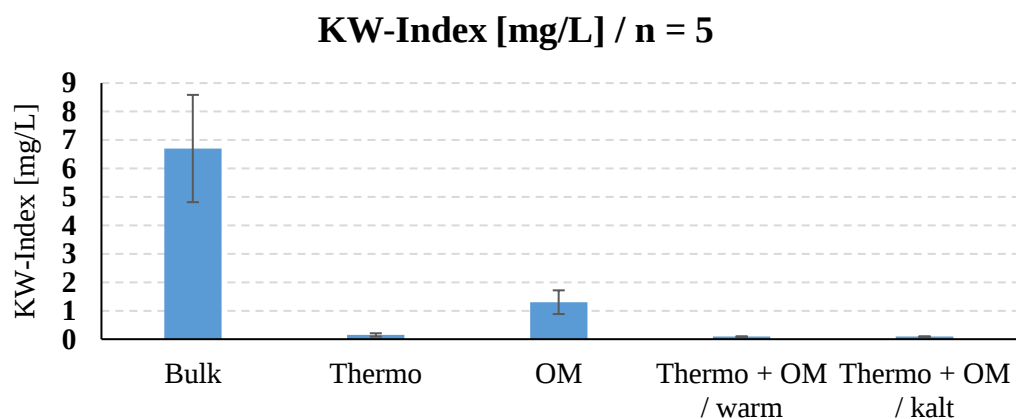


Abbildung 9: Grafische Darstellung der KW-Index im Eluat [mg/L] ($\pm$ SD)

Chemische Behandlung

Einen deutlichen Unterschied zur thermischen Behandlung veranschaulichten die rein chemisch behandelten Bodenproben der Versuchsreihe *OM*. Hierbei wurde nach 20 Tagen Reaktionszeit kein Abbau der Kontamination im Feststoff [mg/kg] festgestellt (Abbildung 8), da hier im Gegensatz zu den thermisch behandelten Böden keine Kohlenwasserstoffe verdampfen konnten.

Obwohl organische Komponenten meist hydrophob sind (Kah & Brown, 2006), war bei dem Kohlenwasserstoffgehalt im Eluat [mg/L] eine deutliche Senkung auf 1,3 mg/L nach der Applikation des Oxidationsmittels zu erkennen. Die gute Löslichkeit von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (DIN EN 590), der dadurch bessere Zugang der Oxidationsmittel zum Schadstoff und der daraus resultierende Abbau der KWs könnten eine Erklärung hierfür sein. Die oberflächlich adsorbierenden Komponenten könnten durch ein hohes Desorptionspotential und einem guten Austauschvermögen mit dem Porenwasser dessen Bioverfügbarkeit steigern (Ren et al., 2018) und deshalb besser zugänglich für die Reaktanten der applizierten Oxidantien sein, welches den Rückgang der KW-Konzentration im Eluat ebenfalls erklären kann. Das geringe Mengenverhältnis von 8 mg/L Schadstoff im

Eluat im Vergleich zu der Schadstoffkonzentration von 5.000 mg/kg im Feststoff zeigt eine Oxidation ebenfalls schneller auf.

Kombination thermische und chemische Behandlung

Die Bodenproben der thermischen und anschließend chemischen Behandlung mit Natriumpermanganat wiesen sowohl im Gesamtgehalt [mg/kg] als auch im Eluat [mg/L] keine höhere Degradation der Kohlenwasserstoffe auf als die rein thermisch behandelte Versuchsreihe *Thermo* (Abbildung 8).

Die KW-Konzentration im Eluatgehalt im Boden konnte durch die Applikation des Oxidationsmittels auf 0,09 mg/L gesenkt werden. Dies lässt sich wiederum auf die bessere Zugänglichkeit von Permanganat auf den Schadstoff im Eluat (Ren et al., 2018) zurückführen.

Thermische Aktivierung

Zwischen den Versuchsreihen *Thermo* + OM/warm und *Thermo* + OM/kalt bestanden keine signifikanten Unterschiede, demnach kann davon ausgegangen werden, dass keine thermische Aktivierung für den Abbau des Schadstoffes vorliegt.

Keimzahlen

Die Bestimmung der Keimzahlen in den behandelten Bodenproben zeigte eine hohe Varianz der vorhandenen Keimzahlen [cfu/g] in den Versuchsreihen *Bulk*, *Thermo*, *OM*, *Thermo* + OM/warm bzw. *Thermo* + OM/kalt und den analysierten Bodenproben *nach 60 Tagen* und *nach 90 Tagen* (Abbildung 10) auf.

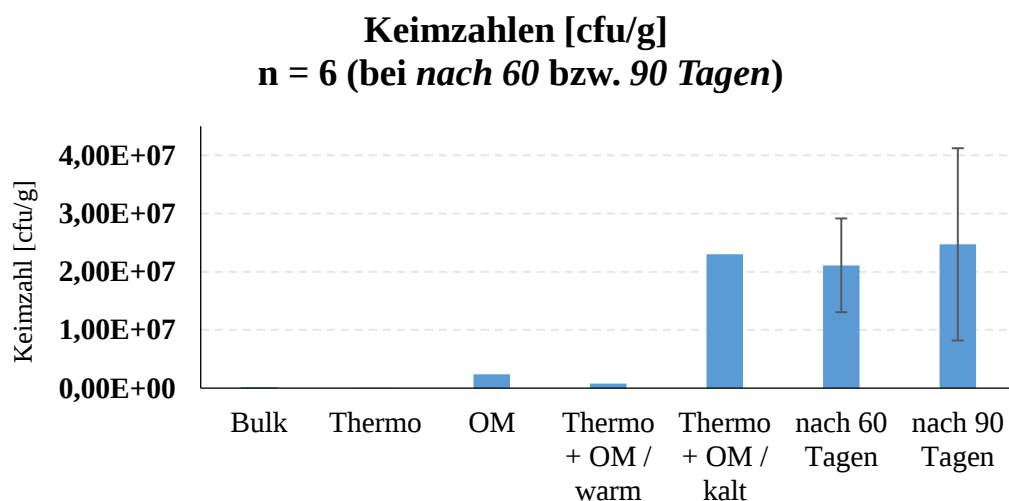


Abbildung 10: Grafische Darstellung der Keimzahlen in den Bodenproben ($\pm$ SD)

In den Bodenproben *nach 60 Tagen* und *nach 90 Tagen* mit der Nährstoffzugabe von Nitrat waren die Bakterienstämme nach der Regenerationszeit sehr stark vertreten. Die vollständige Hygienisierung der Bodenproben und das damit verbundene Absterben der Bakterien durch die thermische Behandlung kann dadurch ausgeschlossen werden (Gudehus, 2005). Die Keimzahlen [cfu/g] erhöhten sich nach der Applikation von Nitrat und der entsprechenden Regenerationszeit im Vergleich zu der Probe *Bulk*, welches einen Nährstoffmangel im unbehandelten Bodengefüge, wie in Kapitel 4.1 schon erwähnt, widerspiegelt. Die Bakterienstämme werden demnach durch den applizierten Stickstoff anhand der Nährstoffzugabe aktiviert. Diese Erkenntnis ist maßgebend für die Behandlung der forschungsrelevanten kontaminierten Schlufflinse, da erst durch eine Nährstoffzugabe der biologische Abbau des Schadstoffes im Bodengefüge beginnen kann.

In den thermisch und chemisch behandelten Proben wurde in den Versuchsreihen *Thermo + OM* und *OM* eine höhere Menge an Keimzahlen [cfu/g] im Vergleich zu der unbehandelten Bodenprobe *Bulk* festgestellt. Dies könnte durch die Anwendung von schwach dosierten Permanganat Applikationen, welche das mikrobielle Konsortium durch Freisetzung von Sauerstoff (Dash et al., 2009) unterstützen, erklärt werden. Die geringe Anzahl der Keimzahlen in den thermisch behandelten Versuchsreihen *Thermo* könnte auf den fehlenden Wassergehalt in der Bodenmatrix rückgeschlossen werden, da bei einem biologischen Abbau ein Wassergehalt von 20 - 25 % empfohlen wird (Medina et al., 2018). Der Wassergehalt kann demnach als limitierender Faktor bei einer Vermehrung der Bakterienpopulation angesehen werden. Die Förderung des mikrobiellen Konsortiums könnte einen höheren Abbauerfolg bei der Sanierung des Schadstoffes zu Folge haben, da Ku-Fan et al. (2015) bei der kombinierten Applikation von Permanganat und Nährstoffen den größten Abbauerfolg von einem Dieselschadstoff beobachtete. Rückschließend wird demnach bei der Sanierung von Schlufflinsen mit diesen Charakteristiken eine Kombination von chemischen und biologischen Oxidationsmitteln empfohlen.

4.2.2 Diffusionsversuch

Im Beobachtungszeitraum des Diffusionsversuches von einer Woche betrug die signifikante Diffusion des Natriumbromates [mg/kg] im bodenfeuchten Bodenmaterial zehn Zentimeter. Die Auswertungen werden in der Tabelle 8 aufgezeigt, wo eine deutliche Erhöhung der Bromwerte [mg/kg] in den Probenintervallen 0 - 5 cm und 5 - 10 cm in den Säulen 1 - 5 zu verzeichnen war. In den Probenintervallen 10 - 15 cm und 15 - 20 cm wurde hingegen keine signifikante Verbreitung des Oxidationsmittels beobachtet. Die Auswertung der

Feststoffanalytik [mg/kg] stimmt mit den anhand der angewendeten Spray Methode (Lu et al., 2003) optisch beobachteten Brommigration überein.

Tabelle 8: Verteilung der Bromkonzentrationen nach 7 Tagen Versuchsdauer (n = 5) ($\pm$ SD)

Säule	Referenz [mg/kg]	Br [mg/kg] in den Probenintervallen			
		0-5 cm	5-10 cm	10-15 cm	15-20 cm
1	550	550	305	105	30
2	550	455	415	175	39
3	550	365	125	55	30
4	550	550	430	85	39
5	550	545	210	60	24
MW		493	297	96	32
$\pm$ SD		82	131	49	7

Die theoretisch berechnete Diffusionsgeschwindigkeit betrug $1,75 \cdot 10^{-7}$ m/s, somit widerspiegelte die beobachtete Diffusionsgeschwindigkeit von $1,65 \cdot 10^{-7}$ m/s im Diffusionsversuch zufolge den theoretisch errechneten Wert in einer gering permeablen Bodenstruktur. Die beobachtete Diffusionsgeschwindigkeit in diesem Diffusionsversuch wird im Kapitel 4.4 mit der thermisch induzierten Kapillarmigration verglichen.

4.3 Großgefäßversuch

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Temperaturmessung und Trockensubstanz (4.3.1), der Verlauf der Applikationsphase (4.3.2) und die Reichweiten der injizierten Behandlungsmittel Nitrat und Permanganat mit dem damit korrelierenden Trockenverlust (4.3.3) an verschiedenen Zeitpunkten des Versuchszeitraumes dargestellt.

4.3.1 Temperaturmessung und Trockensubstanz

Die Auswertung der gemessenen Temperaturen im Zuge der Beheizungsphase des Versuchsreaktors wird im folgenden Abschnitt dokumentiert. Des Weiteren werden die Ergebnisse der Trockensubstanzbeprobung vor Beginn der Applikationsphase dargestellt.

Temperaturmessung

Die folgenden Ergebnisse der Temperaturmessung dokumentieren den Temperaturverlauf [°C] an verschiedenen Entfernungs- und Tiefenstufen im Versuchsreaktor während der Beheizungsphase der Bodenmatrix.

Der Temperaturverlauf während der Heizphase in der Bodenmatrix ließ sich in drei Abschnitte gliedern, welche mit der Entfernung der Messstellen von 20 cm (1), 40 cm (2) und 60 cm (3) zum Heizelement einher gingen (Abbildung 11). Temperaturunterschiede in der Tiefe in den jeweiligen Abschnitten konnten nur gering verzeichnet werden.

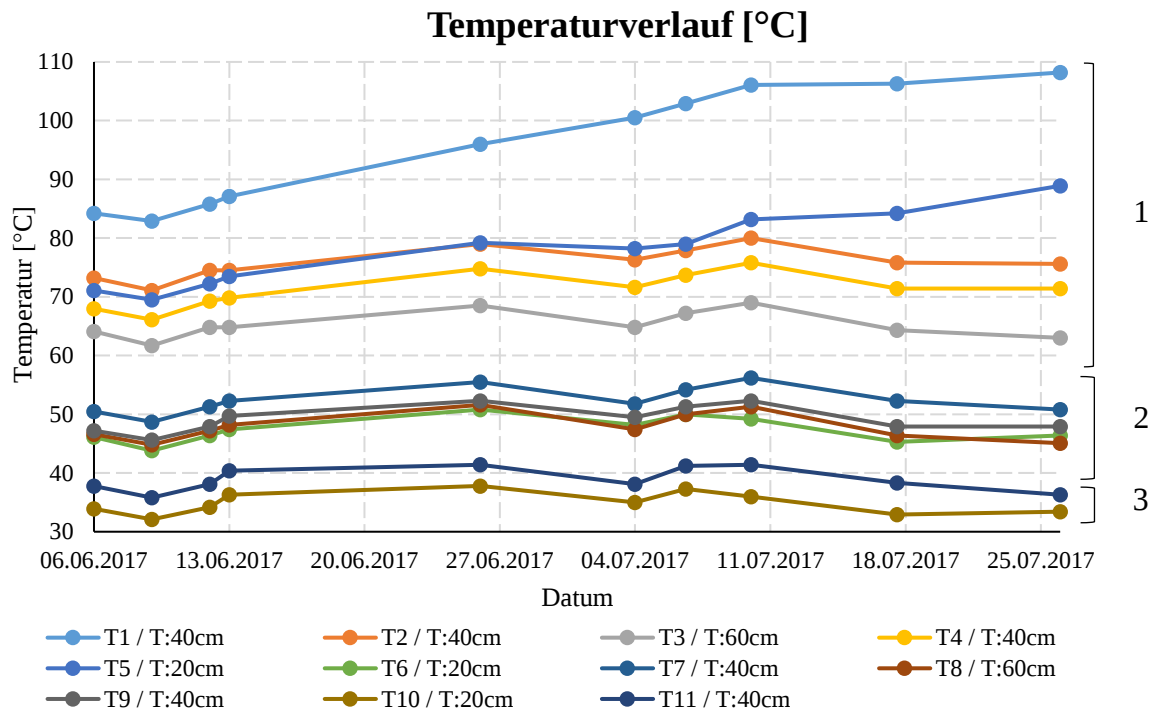


Abbildung 11: Temperaturverlauf [°C] während der Heizphase

Die Temperaturen im **ersten Abschnitt** (Tabelle 9) betrugen im Zeitraum der Heizphase zwischen 61,7 °C bei der Messstelle *T3* und bis zu 108,2 °C bei der Messstelle *T1*. Generell zeigte *T1* als einziger Beobachtungspunkt viel höhere Temperaturen [°C] als die anderen Messstellen des ersten Abschnittes an. Da sich diese Messstelle am äußeren Rand des Versuchsreaktors befand (Abbildung 7), kann angenommen werden, dass an dieser Stelle hinsichtlich des geringen Flüssigphasenflusses zum Heizelement von umliegendem Bodenmaterial der Heat-Pipe Effekt am geringsten auftrat. Bei dem Heat-Pipe Effekt wird kühleres Porenwasser in den erhitzten Bereich gezogen und dadurch erfährt die Bodenmatrix eine Abkühlung. Durch den geringeren Heat-Pipe Effekt kann dadurch eine effizientere Aufheizung erzielt werden. Dieser Effekt kann jedoch ein Temperaturplateau bei 80 °C bzw. 100 °C verursachen (Hiester et al., 2008), welches auch in der Temperaturmessung beobachtet wurde. Die Isolierungen am äußeren Rand des Versuchsreaktors könnten die Temperatursteigerung der Messsonde *T1* ebenfalls verstärkt haben.

Tabelle 9: Temperaturverlauf in 20 cm Entfernung zum Heizelement

Mess- stelle	Tiefe u. GOK [cm]	t = 21 d	t = 24 d	t = 27 d	t = 28 d	t = 41 d	t = 50 d	t = 52 d	t = 56 d	t = 63 d	t = 72 d
T1	40	84,2	82,9	85,8	87,1	96,0	100,5	102,9	106,1	106,3	108,2
T2	40	73,2	71,1	74,5	74,5	79,0	76,3	77,9	80,0	75,8	75,6
T3	60	64,1	61,7	64,8	64,8	68,5	64,8	67,2	69,0	64,3	63,0
T4	40	68,0	66,1	69,3	69,8	74,8	71,6	73,7	75,8	71,4	71,4
T5	20	71,1	69,5	72,2	73,5	79,2	78,2	79,0	83,2	84,2	88,9

Zu beobachten war zudem, dass die Temperatur mit der steigenden Anzahl an Beheizungstagen des Bodenmaterials bei *T2*, *T3* und *T4* nicht mehr signifikant erhöht wurde. Bei den Temperaturmessstellen *T1* und *T5* konnte ein Temperaturanstieg in den letzten 20 Tagen der Heizphase verzeichnet werden. Diese heterogenen Temperaturunterschiede könnten wieder, wie bereits oben erwähnt, mit dem Heat-Pipe Effekt und der Außenwandisolierung zusammenhängen, da die höher temperierten Messstellen näher an den Außenwänden situiert waren.

Im **zweiten Abschnitt**, welcher einen Abstand von 40 cm zum Heizpegel (Tabelle 10) besaß, waren die Temperaturunterschiede der einzelnen Messstellen nicht mehr so groß wie im ersten Abschnitt. Die Temperaturen befanden sich zwischen 43,8 °C und 56,2 °C, welches eine eher homogene Temperatúrausbreitung beschreibt. An keiner Messstelle wurde eine signifikante Temperatursteigerung im Verlauf der letzten zwei Messintervalle festgestellt. Dadurch könnte davon ausgegangen werden, dass sich ein stabiles Gleichgewicht zwischen der Aufheizung und dem äußeren Wärmeabfluss eingestellt hat und die Bodenmatrix ab diesem Zeitpunkt lediglich von den Außentemperaturen beeinflusst wurde.

Tabelle 10: Temperaturverlauf in 40 cm Entfernung zum Heizelement

Mess- stelle	Tiefe u. GOK [cm]	t = 21 d	t = 24 d	t = 27 d	t = 28 d	t = 41 d	t = 50 d	t = 52 d	t = 56 d	t = 63 d	t = 72 d
T6	20	46,1	43,8	46,4	47,4	50,8	48,2	50,0	49,2	45,3	46,4
T7	40	50,5	48,7	51,3	52,3	55,5	51,8	54,2	56,2	52,3	50,8
T8	60	46,6	44,8	47,2	48,2	51,6	47,4	50,0	51,3	46,4	45,1
T9	40	47,2	45,6	47,9	49,7	52,3	49,5	51,3	52,3	47,9	47,9

Im **Abschnitt 3** (Tabelle 11) war eine Aufheizung des Bodens mittels eingesetzter Wärmequelle noch bis zu 41,4 °C möglich. Die Temperaturschwankungen in diesem Bereich waren schwach ausgeprägt, da die Aufheizung aufgrund der größeren Entfernung zur Heizquelle an sich nicht mehr so effizient war. Vor allem der Temperaturfühler *T10* zeigte nur gering höhere Temperaturen [°C] im Vergleich zu den Tagestemperaturen an.

Tabelle 11: Temperaturverlauf in 60 cm Entfernung zum Heizelement

Mess- stelle	Tiefe u. GOK [cm]	t = 21 d	t = 24 d	t = 27 d	t = 28 d	t = 41 d	t = 50 d	t = 52 d	t = 56 d	t = 63 d	t = 72 d
T10	20	33,9	32,1	34,2	36,3	37,8	35,0	37,3	36,0	32,9	33,4
T11	40	37,8	35,8	38,1	40,4	41,4	38,1	41,2	41,4	38,3	36,3

Im gesamten Versuchszeitraum wurde ersichtlich, dass die Temperaturmessungen und dessen Schwankungen stark mit der Außentemperaturschwankung, wenngleich auf einem höheren Niveau korrelierten. Diese äußeren Umwelteinflüsse würden jedoch bei einer Ton- oder Schlufflinse unter der Geländeoberkante nicht vorhanden sein, da im Untergrund eine konstante Umgebungstemperatur von ca. 10 °C vorherrscht. Durch die kühleren Umgebungstemperaturen im Untergrund kann davon ausgegangen werden, dass die Heizphase einer Ton- oder Schlufflinse im Feldversuch länger angesetzt werden müsste, um den gleichen Erfolg wie im Großgefäßversuch zu erzielen.

Trockensubstanzbeprobung

Nach der Heizungsphase konnte, wie in den Tabellen im vorherigen Abschnitt erkenntlich gemacht, eine Erwärmung im gesamten Versuchsreaktor und im Zuge dessen auch eine Austrocknung des Bodenmaterials erzielt werden. Die folgenden Resultate stellen das Ergebnis der Trockensubstanz [%] nach der Trocknungsphase dar.

Der Trockenverlust [%] der Trockensubstanzbeprobung ist bei der geringsten Entfernung von 20 cm zum Heizelement, wie durch die vorangegangenen Temperaturmessungen erwartet, am niedrigsten. Der ursprüngliche Trockenverlust von 25 % war auf 0,13 % gesunken, welches einem sehr trockenen Bodenmaterial entspricht, und dadurch eine hohe Affinität zur Flüssigkeitsaufnahme zu erwarten war. Je weiter die Bodenmatrix von dem Heizstab entfernt war, desto höher wurde der gemessene Trockenverlust. Diese Beobachtung (Abbildung 12) ging mit dem sinkenden Temperaturgradienten mit fortschreitender Entfernung zur Heizquelle einher.

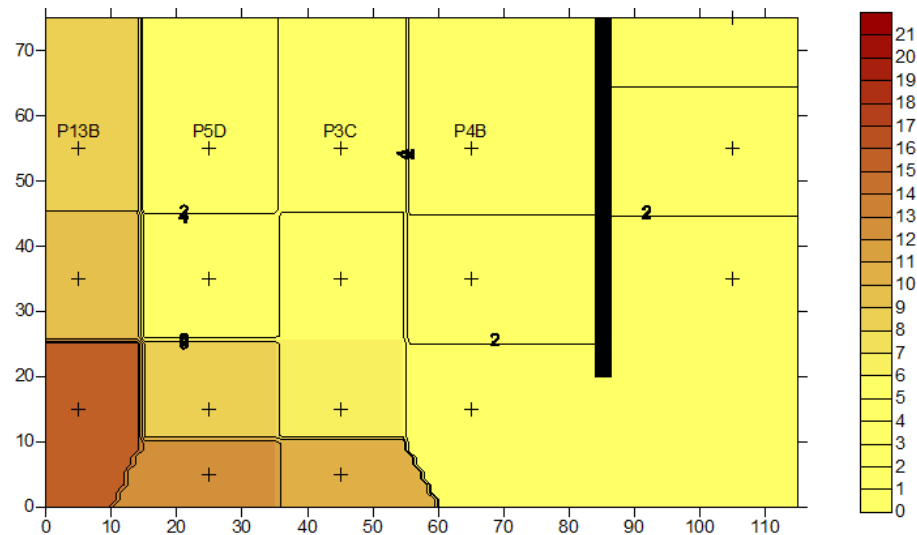


Abbildung 12: Trockenverlust [%] nach der Trocknungsphase

4.3.2 Applikationsphase

Im folgenden Abschnitt wird die Aufnahme des chemischen Behandlungsmittels vom Bodengefüge während der Applikationsphase aufgezeigt und diskutiert. Die gesamte Applikationsphase des Großgefäßversuches dauerte zwei Monate an und lässt sich aufgrund der unterschiedlich hohen Aufnahmeraten in drei Phasen gliedern (Abbildung 13).

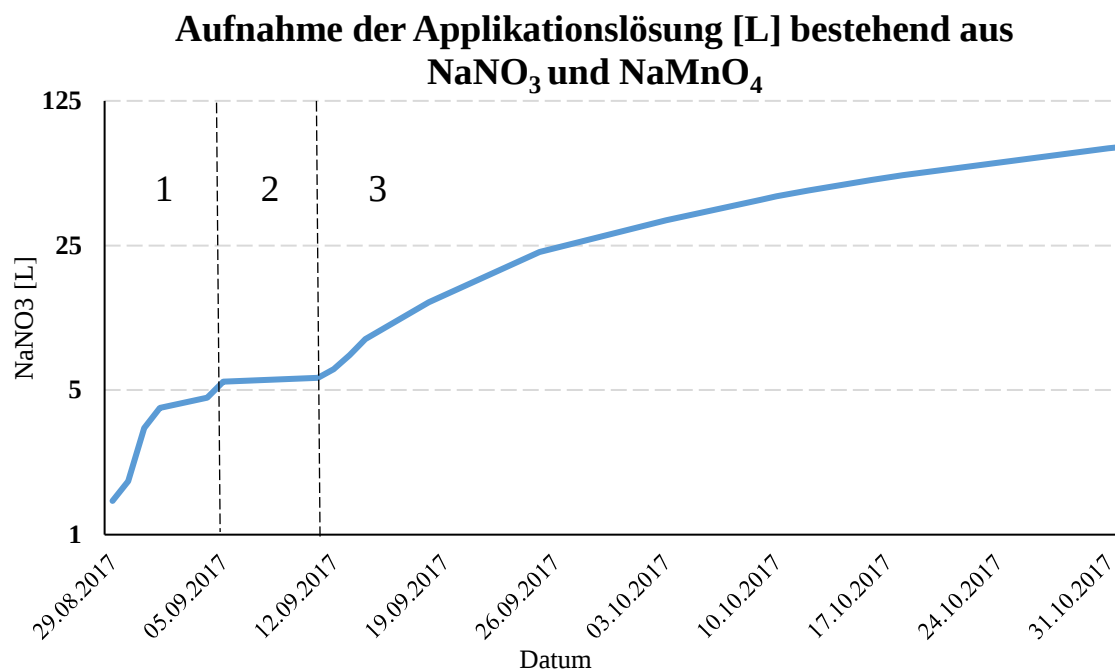


Abbildung 13: Aufnahme der Applikationslösung [L] der Bodenmatrix im Applikationszeitraum

In der **ersten Phase** des Applikationszeitraumes zeigte der Boden ein hohes Aufnahmevermögen mit einer Sickerrate von bis zu 50 mL/min. Die chemischen Behandlungsmittel wurden in diesem Beobachtungszeitraum nicht immer gleich schnell

aufgenommen, jedoch wurde nie ein Aufnahmevermögen unter 5 mL/min gemessen. Die rasche Aufnahme der Flüssigkeit könnte mit dem hohen Trockengehalt des Bodens und den damit hohen kapillaren Zugkräften erklärt werden. Lang et al. (2010) stellte zudem fest, dass kapillare Zugkräfte große Zugfestigkeiten in feinkörnigem Bodenmaterial bewirken können. Die kapillaren Saugkräfte können stärker als die hohe viskose Saugkraft wirken (Rui et al., 2017), welches das hohe Aufnahmevermögen aufgrund der vorhandenen Kapillarkräfte belegt.

In der **zweiten Phase** wurde eine Stagnation, also keine bis geringe Applikationsaufnahme, beobachtet. Hierbei konnte fast kein Natriumnitrat in den Boden appliziert werden und die Pumpe musste öfter ausgeschaltet werden, um einen Überlauf des Pegels zu verhindern und um keinen hydrostatischen Druck zu erzeugen, der die Migration beeinflussen könnte. Die Porenräume in der Bodenmatrix könnten zu diesem Zeitpunkt durch Reaktionen des Oxidationsmittels Permanganat mit den Bodenmineralen verstopft worden sein und dadurch war es für die eindringende Flüssigkeit nicht möglich, sich weiter zu verbreiten. Reaktionsprodukte wie Birnessite oder Manganocalcit wurden bereits bei der Diffusion von Permanganat in Sedimentärgesteinen beobachtet (Huang et al., 2014). Bei der Probenahme im Zuge der Applikation konnten allerdings keine kristallinen Mineralbildungen beobachtet werden. Eine weitere Erklärung für die Stagnationsphase könnte eine durch die Kapillarität auftretende Kapillarkohäsion sein (Kolymbas, 2011). Durch die hohe Oberflächenspannung bewirken die Menisken, dass das Korngefüge stark aneinander gepresst und der Porenraum zwischen ihnen minimiert wird. Diese kapillare Kohäsion verschwindet, sobald diese voll gesättigt wird. Dadurch können sich die Menisken infolgedessen krümmen, da bei Wasserzutritt die Flüssigkeit adsorbiert und in die Porenwinkel transportiert wird und die Bodenpartikel dort stark bindet (Grubinger, 2016). Nach Grubinger (2016) können aber auch vorhandene Tonanteile an der Kornoberfläche im Boden während der Austrocknungsphase in diese Porendurchgänge gezogen worden sein und verklumpen, welches den Flüssigkeitsfluss unterbricht. Diese Erklärung erscheint theoretisch plausibel, hingegen widerspricht dieser Annahme die hohe Aufnahmekapazität im Boden am Beginn der Applikationsphase.

Die Quellung von den häufig vorkommenden Tonmineralen Koalinit, Illit und Montmorillonit könnte in der Stagnationsphase auch möglich sein. Vor allem das Phyllosilikat Montmorillonit (Mitchell & Soga, 2005) kann durch seinen Schichtaufbau und der hohen Kationenaustauschkapazität (KAK) sein Volumen bei der Aufnahme von

Natriumionen, welche durch die Natriumnitrat Applikation reichlich vorhanden wären, erhöhen. Durch die Tonmineralquellung können die Porenhohlräume kleiner werden und weniger Flüssigkeit kann durch die verminderte Porosität durch die Bodenmatrix transportiert werden. Eine osmotische Quellung, welche auf der Abstoßung der Doppelschichten beruht, kann in einem Natrium-Montmorillonit sogar die vollständige Auftrennung seiner Schichten bewirken (von Ameln et al., 2003). Durch den geringen Tonmineralgehalt von 3,6 % wäre die Quellung alleine wahrscheinlich nicht ausschlaggebend für die Stagnationsphase, in Kombination mit den oben genannten Möglichkeiten aber durchaus entscheidend.

In der **dritten Applikationsphase**, welche am zwölften Tag des Injektionszeitraumes begann, war ein homogenes Aufnahmevermögen des Bodengefüges zu beobachten. Die ursprünglich eingestellte Applikationsrate von 2 mL/min nach der Stagnationsphase musste nach kurzer Zeit auf 1 mL/min herunter geregelt werden. Dieser Wert blieb anschließend konstant, welcher in der Abbildung 13 gut ersichtlich ist. Das geringe Aufnahmevermögen des pelitischen Bodens könnte sich auf die bereits nachgelassene kapillare Saugspannung und den dadurch auswirkenden geringen Durchlässigkeitswert von $k_f = 5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$ (Busch & Luckner, 1974) im Schluff zurückführen lassen. Die vorhandene Porenluft in den Porenräumen könnte hierbei möglicherweise auch als Widerstand gegen die Fluidmigration agieren.

Das Natriumnitrat war mit Ende Oktober vollständig injiziert und der Applikationsversuch wurde somit beendet. Insgesamt konnten 80 L Natriumnitrat und rund 15 L der ersten Mischungslösung von Permanganat und Natriumnitrat appliziert werden. Mit dem nach der Stagnationsphase ausreichenden Aufnahmevermögen des Bodens konnte infolge ein Gesamtvolumen von 85 L der chemischen Behandlungsmittel in dem Reaktor schrittweise appliziert werden. Die errechnete mögliche Gesamtapplikationsmenge von rund 200 L wurde nicht vorgesehen, da bereits durch die Applikation von fast 100 L der Behandlungsmittel in den Versuchsreaktor die Verteilung dessen gut ersichtlich war und keine Notwendigkeit bestand, den Versuchszeitraum auszudehnen.

4.3.3 Reichweiten mit korrelierendem Trockenverlust

Im folgenden Kapitel wurden jeweils der Nitratgehalt [mg/kg], der Mangangehalt [mg/kg] und der dazu korrelierenden Trockenverlust [%] an den Probenahmezeitpunkten grafisch dargestellt. Die Probenahmeintervalle wurden korrelierend zu der fortschreitenden Flüssigkeitszugabe der Applikationslösung in den Versuchsreaktor gewählt, um die

Ausbreitung der Behandlungsmittel an vier unterschiedlichen Stadien des bereits injizierten Flüssigkeitsvolumens in der gesamten Bodenmatrix zu dokumentieren. Je Probenahmezeitpunkt wurden zuerst der Trockenverlust [%] und anschließend die Reichweiten der beiden applizierten Behandlungsmittel im Versuchsreaktor dargestellt.

Erste Probenahme (t = 2 d)

Die Ergebnisse der ersten Probenahme, welche zwei Tage nach dem Applikationsbeginn stattfand, zeigten eine Steigerung des Feuchtegehaltes [%] im Bodens, schwächer werdend vom Applikationspegel hinweg (Abbildung 14). Der Trockenverlust bei den Probenahmestellen *P10A* und *P10B* betrug im Mittel 5,8 % welches, verglichen zu den Werten der Trockensubstanzbeprobung, keine Ausbreitung der Applikationslösung vermuten lässt. Das Bodenmaterial in 60 - 70 cm Tiefe unter GOK war deutlich nasser als der darüber liegende Boden, da dieser von der ersten Applikationslösung, welche in der Dränageschicht durch den technischen Fehlversuch eingeschlossen war, beeinflusst wurde.

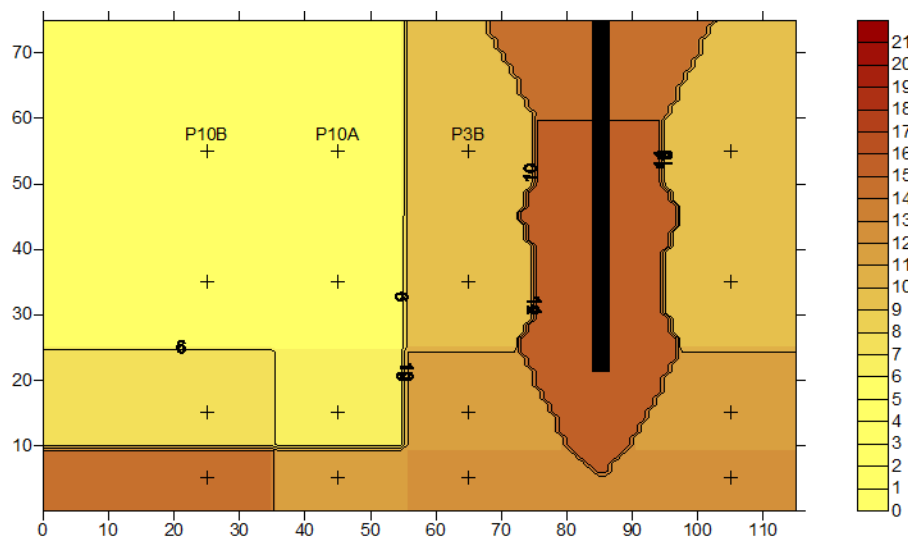


Abbildung 14: Trockenverlust [%] bei der ersten Probenahme

Nach zwei Tagen Applikationszeit ist eine Verteilung des Natriumnitrates und des Permanganats im Boden nur im ersten Probenahmesektor mit der Entfernung von 20 cm zum Injektionspegel zu erkennen. In den restlichen Proben wurden Nitrat und Permanganat nur im Schwankungsbereich der natürlichen Abweichung gemessen und somit keine weiterreichende Aufnahme des chemischen Behandlungsmittels zu diesem Zeitpunkt nachgewiesen (Abbildung 15 und Abbildung 16).

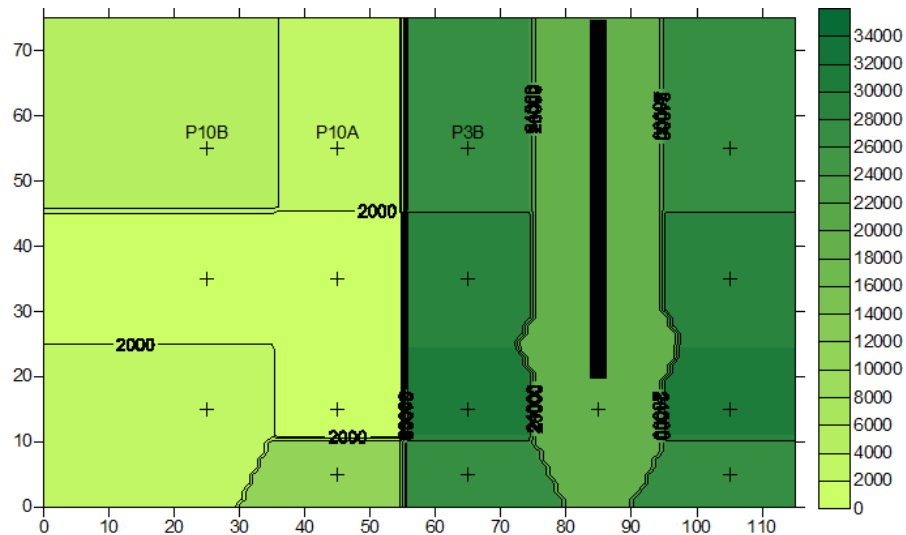


Abbildung 15: Natriumnitrat Ausbreitung [mg/kg] bei der ersten Probenahme

Als Referenzwert für den Nitratgehalt [mg/kg] diente hier die Bestimmung des Nährstoffgehaltes des Bodens (Tabelle 6), welches eine Stickstoffkonzentration von 399 mg/kg und daher eine Nitratkonzentration im unbehandelten Bodenmaterial von 1.770 mg/kg beschrieb.

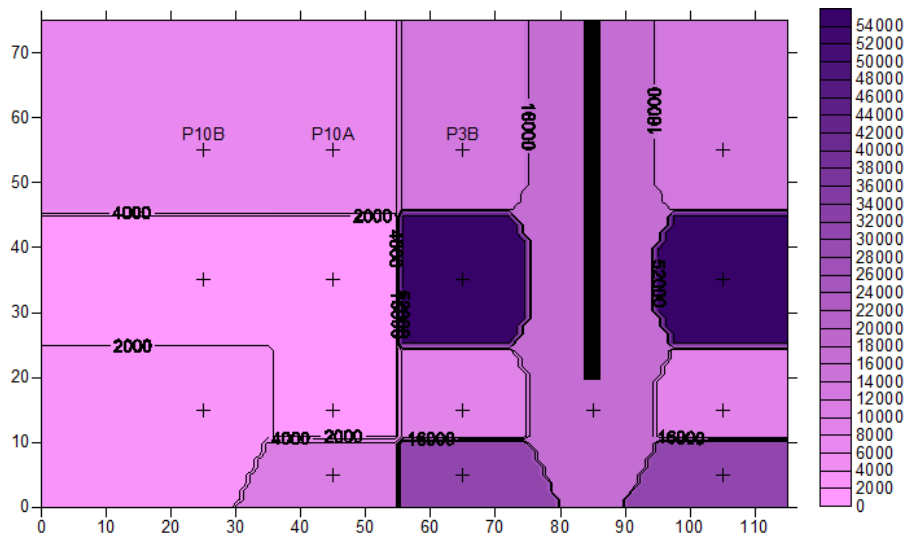


Abbildung 16: Permanganat Ausbreitung [mg/kg] bei der ersten Probenahme

Die erhöhten Nitrat- und Permanganatgehalte [mg/kg] in den obersten 20 cm des Versuchsreaktor könnten auf den technischen Kurzschluss am Beginn der Applikationsphase zurückzuführen sein, da hierbei die Behandlungsmittel rund 1 cm in die oberste Schicht der Bodenmatrix vordringen konnten. Das bis zur ersten Probenahme eingebrachte Volumen von 12 L war zu gering und die Zeit zu kurz, um die Behandlungsmittel in der Bodenmatrix zu verteilen.

Zweite Probenahme (t = 25 d)

Bei der zweiten Probenahme war der Trockenverlust auf bis zu 17 % nahe des Applikationspegels gestiegen (Abbildung 17). Dies lässt eine horizontale Verbreitung des Behandlungsmittels vermuten, welches die Gehalte von Nitrat [mg/kg] und Permanganat [mg/kg] im Boden bestätigen. Zum Zeitpunkt der zweiten Probenahme waren 23 L der Behandlungsmittel in die geringdurchlässige Bodenstruktur appliziert worden.

Der beobachtete geringere Trockenverlust bei dem Probepunkt *P9A*, im Vergleich zu dem zum Applikationspegel weiter entfernten Probepunkt *P11B*, liegt in der normalen Schwankungsbreite des Flüssigkeitsgehaltes und ist daher nicht weiter zu diskutieren.

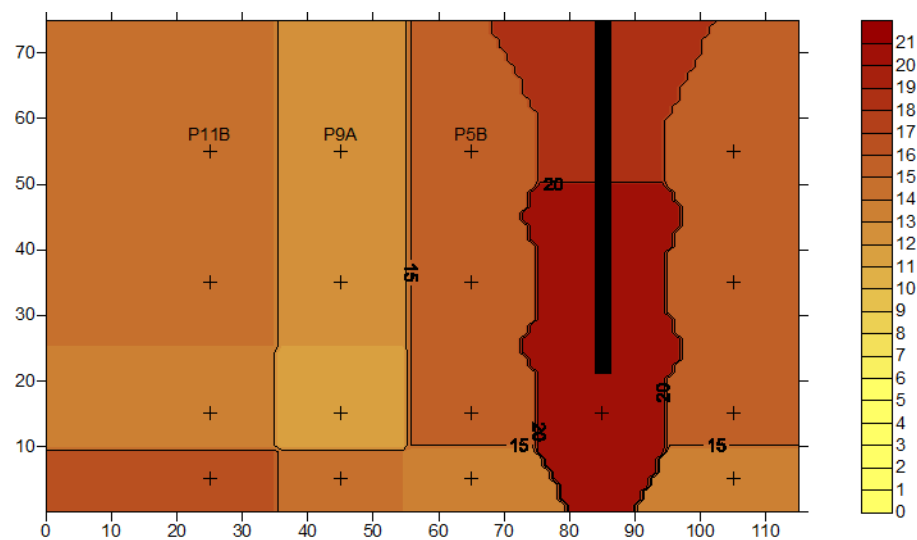


Abbildung 17: Trockenverlust [%] bei der zweiten Probenahme

Nach 25 Tagen Applikationszeit war der Nitrattransport im gering permeablen Bodenmedium gut ersichtlich, daher ist auf eine gute Korrelation des Feuchtegehaltes [%] mit der Verbreitung der Nitratkonzentration in der Bodenmatrix rückzuschließen. Das Nitrat [mg/kg] wurde im Bodengefüge mit dem advektiven Flüssigkeitsstrom und der induzierten Erhöhung der kapillaren Saugspannung bis in eine Entfernung von 60 cm vom Injektionspegel ausgetragen. Dies war zu beobachten, da in diesem Bereich des Versuchsreaktors der Nitratwert bis zu 5.850 mg/kg betrug. Eine normale Ausbreitung mit fortschreitendem Horizont war daher erkenntlich.

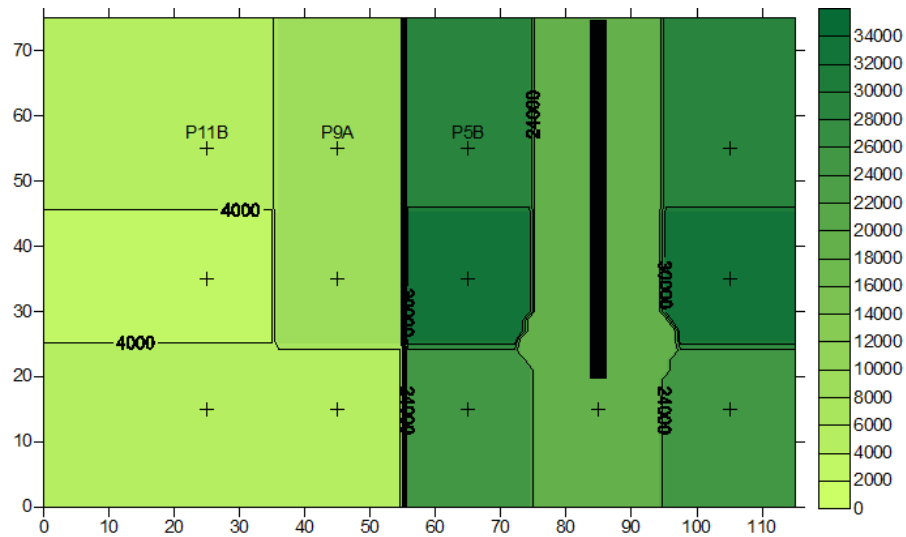


Abbildung 18: Natriumnitrat Ausbreitung [mg/kg] bei der zweiten Probenahme

Das Permanganat, welches in der Abbildung 19 dargestellt ist, verbreitete sich bis zum Zeitpunkt der zweiten Probenahme nur in sehr geringen Konzentrationen. Das Oxidationsmittel wurde demnach mit dem nachkommenden Flüssigkeitsstrom nur sehr gering in der Bodenmatrix transportiert. Eine mögliche Komplexbildung und Ausfällung von Birnessite, Manganocalcit (Huang et al., 2014) oder dem Manganoxid Braunstein in den ersten 20 cm könnte den stagnierenden Flüssigkeitsaustrag von Permanganat erklären, jedoch ist bei der Probenahme keine optische Verfärbung ersichtlich, welche eine chemische Umwandlung des Permanganats im größeren Ausmaß hätte anzeigen können.

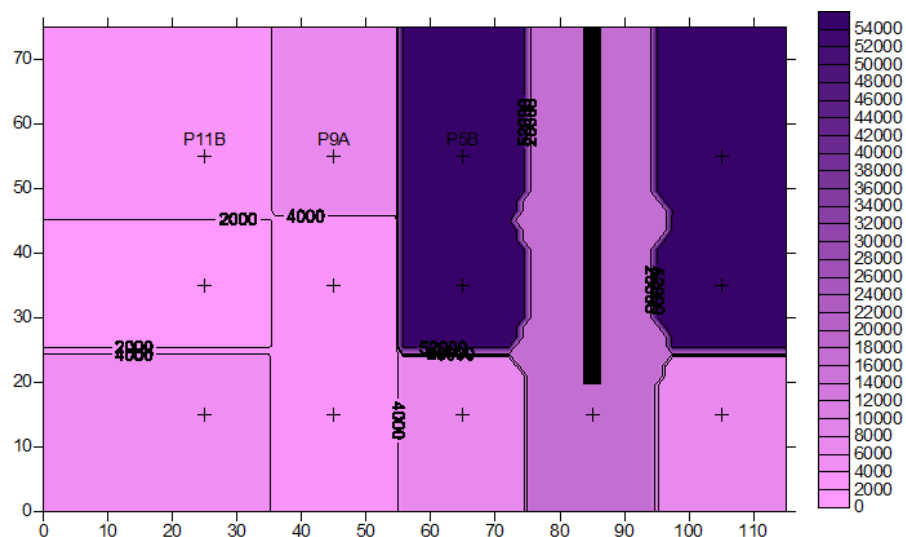


Abbildung 19: Permanganat Ausbreitung [mg/kg] bei der zweiten Probenahme

Die eher geringe Ausbreitung der Behandlungsmittel könnte ein Rückkopplungseffekt der Stagnationsphase sein, wobei die Flüssigkeiten durch die eventuell aufgetretene Meniskenkrümmung (Grubinger, 2016), welche im Kapitel 4.3.2 beschrieben wurde, nicht weiter transportiert werden konnten. Hiester et al. (2008) stellte fest, dass zur Ausbreitung in einem porösen Medium die Residualsättigung mit einem ausreichend schnellen Transportmechanismus überstiegen werden muss. Durch den eher langsamen Transportmechanismus im Versuchsreaktor könnte dies eine weitere Erklärung für die verzögerte Ausbreitung sein.

Dritte Probenahme (t = 48 d)

Bei der dritten Probenahme (Abbildung 20) war der Trockenverlust mit 17 % ähnlich dem Wert bei der zweiten Probenahme, obwohl bereits 41 L der Applikationslösung injiziert wurden. Ein geringer Feuchtigkeitsanstieg in manchen Bereichen des Versuchsreaktors war von der zweiten zur dritten Probenahme zu verzeichnen, ein maximaler Flüssigkeitsanteil von 17 % in den Bodenproben wurde jedoch nicht übertroffen. Der Bereich um *P5C* war im Vergleich zur zweiten Probenahme flüssigkeitsreicher, welches einen fortschreitenden Flüssigkeitsaustrag in diesem Bereich aufzeigte.

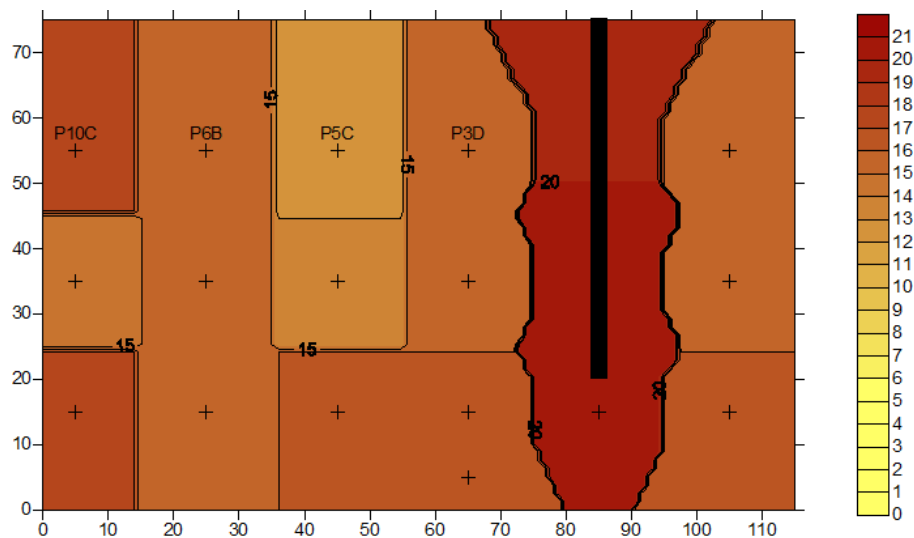


Abbildung 20: Trockenverlust [%] bei der dritten Probenahme

Bei der dritten Probenahme nach 48 Tagen wurde kein weiterer signifikanter Anstieg der Nitratkonzentration [mg/kg] in den Probenpunkten *P3D*, *P5C* und *P6B*, im Vergleich zu den Werten der zweiten Probenahme, gemessen (Abbildung 21). Die Werte betrugen in 20 cm Entfernung zum Applikationspegel bis zu 34.990 mg/kg und in 40 cm bis zu 7.180 mg/kg. Die Nitratausbreitung [mg/kg] bis zu 80 cm in 48 Tagen, welche bei dem Probennahmepunkt

P10C ersichtlich ist, korreliert mit der berechneten Migrationsgeschwindigkeit von $2,77 \cdot 10^{-7}$ m/s, welche im Kapitel 4.4 näher beschrieben wird.

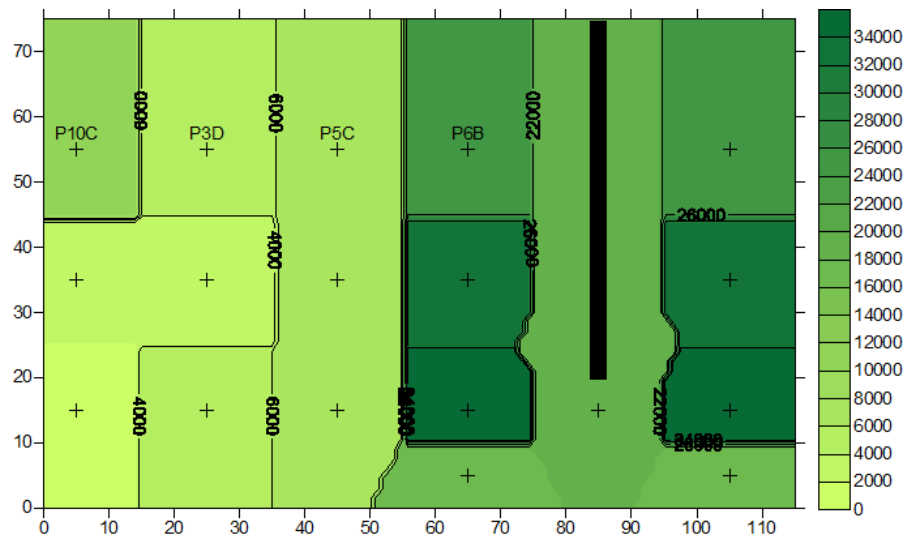


Abbildung 21: Natriumnitrat Ausbreitung [mg/kg] bei der dritten Probenahme

Wie bereits an den ersten beiden Probenahmezeitpunkten wurde auch in der dritten Probenahmeserie keine signifikante horizontale Verbreitung des Oxidationsmittels Permanganat vermerkt (Abbildung 22). Im Vergleich zur zweiten Probenahme (Abbildung 19) wurden allerdings in den Probenahmestellen *P6B*, *P5C* und *P3D* ein Rückgang der Permanganat Konzentration gemessen, welches eine geringe Ausbreitung des Oxidationsmittels vermuten ließ, da auch in einer Entfernung von 80 cm zum Applikationspegel geringe Mengen an Permanganat [mg/kg] gemessen werden konnten.

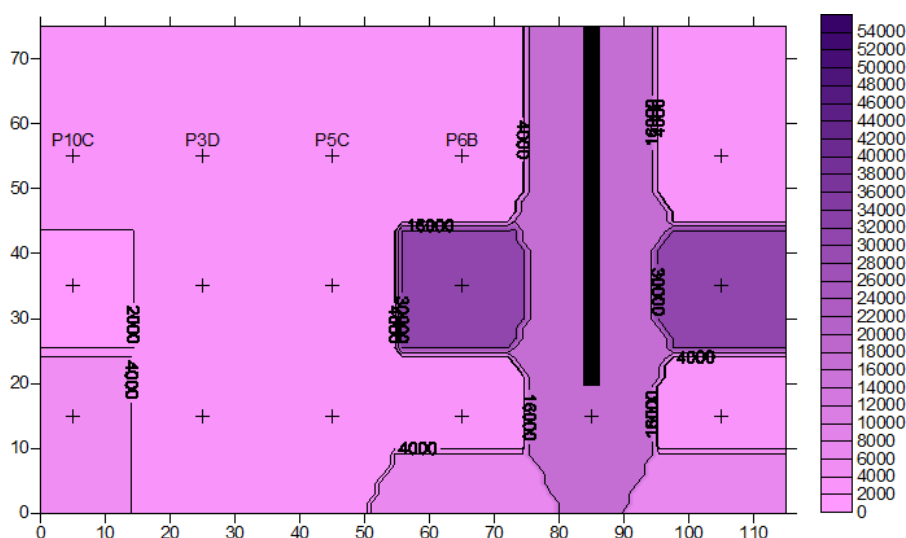


Abbildung 22: Permanganat Ausbreitung [mg/kg] bei der dritten Probenahme

Vierte Probenahme (t = 70 d)

Am Versuchsende nach 70 Tagen wurden insgesamt 85 L der Applikationslösung injiziert und eine zunehmend homogene Verteilung des Trockenverlustes bis zu einem Maximalwert von 18 % war zu vermerken, wobei der ursprüngliche Flüssigkeitsgehalt von 25 % allerdings nicht erreicht wurde (Abbildung 23).

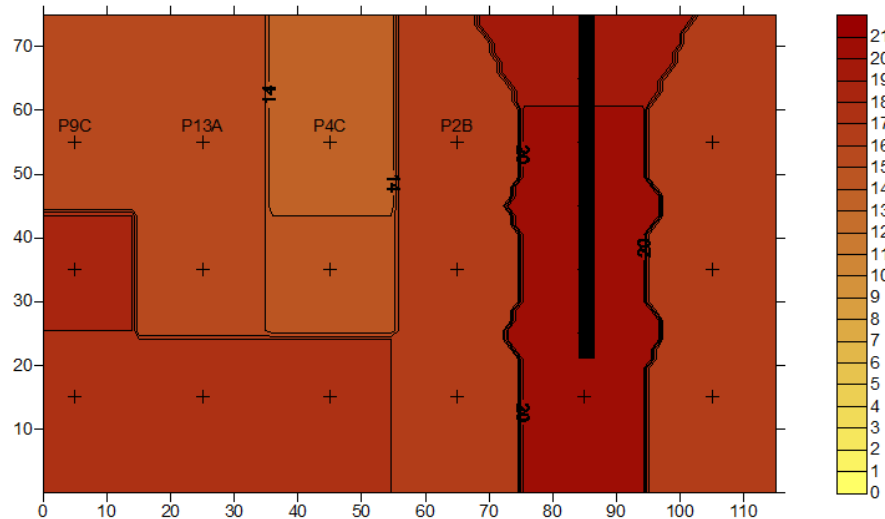


Abbildung 23: Trockenverlust [%] bei der vierten Probenahme

Die nässesten Stellen im Großgefäß befinden sich, wie auch bei den Probennahmen zuvor, im unteren Bereich des Versuchsreaktors. Der trockene Bereich in einer Entfernung von 40 cm zum Applikationspegel blieb konstant. Eine mögliche Ausprägung einer gravitativen Staunässe könnte hierbei eine Erklärung sein. Ab Beginn der Applikationsphase der chemischen Behandlungsmittel war der Trockenverlust [%] im gesamten Kubikmeter mit fortschreitendem Flüssigkeitseintritt kontinuierlich, wenn auch nur in geringem Maße, gestiegen. Der Porenraum der Messpunkte direkt am Injektionspegel waren hierbei logischerweise immer die am meist durchnässten des Versuchsreaktors, da von dort aus die Applikationslösung austrat.

Die Probenahme am Ende des Großgefäßversuches nach 70 Tagen Applikationszeit dokumentiert einen guten Natriumnitrat Austrag im gesamten Großgefäß. Mit Werten bis zu 16.300 mg/kg bei der Probenahmestelle P9C (Abbildung 24) ist die Reichweite mit bis zu 80 cm Entfernung zum Applikationspegel definitiv nachgewiesen und eine weitreichende effektive Ausbreitung dokumentiert. Dadurch wird veranschaulicht, dass ohne hydraulischen Druck, sondern rein mit der thermisch induzierten Kapillarmigration, ein

Austrag von biologischen Behandlungsmitteln in einem geringdurchlässigen Boden möglich ist.

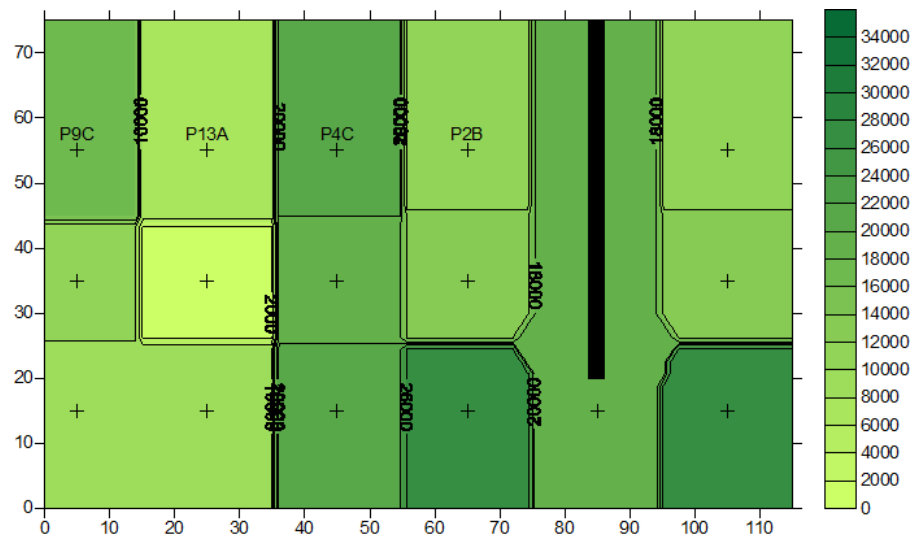


Abbildung 24: Natriumnitrat Ausbreitung [mg/kg] bei der vierten Probenahme

Das Permanganat verbreitete sich bis Ende des Versuches sehr schlecht, allerdings wurde eine geringwertige Erhöhung der Permanganatkonzentration [mg/kg] von der dritten auf die vierte Probenahme in den Messpunkten in 40 cm, 60 cm und 80 cm Entfernung beobachtet (Abbildung 25). Die, wenn auch nur geringe, Ausbreitung des Oxidationsmittels schließt demnach eine Ausfällung und Komplexbildung von Permanganat (Huang et al., 2014) mit dem umliegenden Bodenmaterial aus. Die erneute Erhöhung der Permanganatkonzentration in dem Beobachtungspunkt *P2B* konnte aufgrund der nicht weiter applizierten Permanganatlösung nach dem technischen Kurzschluss nicht nachvollzogen werden. Die Messschwankung könnte aufgrund einer inhomogenen Probennahme im Versuchsreaktor erklärbar sein, welche sich aufgrund der vorhandenen dreidimensionalen Skalierung in diesem Versuchssetup nicht vermeiden ließ, da durch eine zu häufige und breit gefächerte Probenahme der Versuchsreaktor nicht mehr den realen Umweltbedingungen gleichzustellen gewesen wäre.

Die schlechte Verbreitung des Permanganats im gesamten Versuchszeitraum könnte sich, additional zu den oben im Kapitel bereits besprochenen Punkten, aufgrund des geringen Applikationsvolumens der Permanganatlösung begründen lassen.

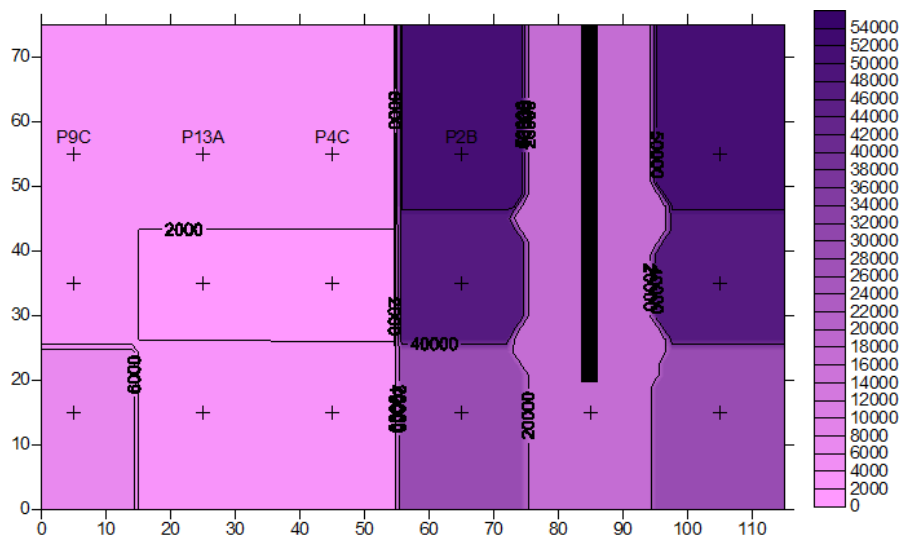


Abbildung 25: Permanganat Ausbreitung [mg/kg] bei der vierten Probenahme

Durch den geringen Transport des Permanganats lässt sich rückschließen, dass dieses Oxidationsmittel unter den gewählten Versuchsbedingungen für die Ausbreitung und einer anschließenden chemischen Oxidation von kohlenwasserstoffhaltigen Schadstoffen in einem gering permeablen Boden nicht optimal geeignet ist.

Effektivität der Nitratapplikation

Die beobachtete Verteilung der Nitratkonzentration [mg/kg] im Versuchsreaktor während der Applikationsphase wurde mit der maximal möglichen Nitratkonzentration von 18.250 mg/kg in der Bodenmatrix verglichen. Diese hier bezeichnete „Einbringungseffektivität“ der Nitratapplikation in den Porenräumen wird in Prozent mit dem Vergleichswert 100 % = 18.250 mg/kg NO_3^- dargestellt.

Tabelle 12: Effektivität [%] der applizierten Nitratlösung

Entfernung zum Pegel [cm]	Tiefe u. GOK [cm]	t = 2 d Effektivität [%]	t = 25 d Effektivität [%]	t = 38 d Effektivität [%]	t = 70 d Effektivität [%]
20	20	140,93	155,85	137,14	57,33
	40	154,67	172,90	171,72	71,31
	60	160,83	135,49	187,11	142,83
40	20	21,10	45,49	38,39	107,54
	40	0,00	47,62	34,84	99,96
	60	0,00	30,81	32,71	115,12
60	20	24,18	26,07	23,71	39,57
	40	6,39	18,73	11,49	6,96
	60	16,36	31,28	31,99	49,28
80	20	n.a	n.a	61,83	87,17
	40	n.a	n.a	11,46	54,97
	60	n.a	n.a	7,13	49,05

Wie bereits in den grafischen Modellierungen der Nitratausbreitung, kann auch die in der Tabelle 12 dargestellte Einbringungseffektivität [%] der Nitratkonzentration in den Porenräumen die 3-dimensionale Ausbreitung im Versuchsreaktor beobachtet werden. In der Messstelle mit **20 cm Abstand zum Applikationspegel** konnte bereits nach der ersten Probenahme eine Einbringungseffektivität von über 140 % in allen drei Tiefenstufen beobachtet werden und diese stieg in den folgenden zwei Probenahmen weiter an. Die hohe Einbringungseffektivität [%] bei der ersten Probenahme nach zwei Tagen korreliert mit der schnellen Lösungsaufnahme des Bodens [L]. Eine Retardation des Nitrates aufgrund von Ionenaustauschmechanismen mittels Van-der-Waals-Kräften könnte der Grund für die Aufstauung des Behandlungsmittels in den ersten 20 cm sein, jedoch ist der Anionen-Austausch im Bodengefüge sehr gering und der Kationen-Austausch ist vorherrschend (Hölting & Coldewey, 2013). Durch eine Kompression der Sedimente und die Annäherung der negativen Oberflächenladungen könnte die anionische Fluidbewegung der Nitratlösung allerdings verringert werden (von Engelhart et al., 1960) und würde die Retardation demzufolge erklären.

Die Effektivität in den Beobachtungspunkten in **40 cm Entfernung** zeigte am ersten Probenahmezeitpunkt keine hohen Effizienzzraten [%]. Ab der zweiten Probenahme bis zum Ende des Versuchszeitraumes konnte aber eine sukzessive Steigerung der Effektivität bis zu 115 % beobachtet werden. Dies lässt auf eine retardierte Ausbreitung der Nitratkonzentration in der Bodenmatrix schließen und eine mögliche räumliche Verschiebung der Ionenaustauschreaktionen und einer Konzentrationsaufstauung in Folge dessen vermuten. In einer **Entfernung von 60 cm** zum Applikationspegel konnte in der letzten und abschließenden Probenahme an $t = 70 \text{ d}$ eine Effektivität der Applikationseinbringung von bis zu 50 % und in einer **Entfernung von 80 cm** bis zu 87 % beobachtet werden. Die erhöhten oberflächlich beobachteten Nitratkonzentrationen an den 80 cm Entfernungspunkte könnten jedoch auch anhand von äußeren Umwelteinflüssen aufgetreten sein, da in dem Entfernungsabschnitt davor eine geringere Effektivität beobachtet wurde.

Die Gründe für die verzögerte homogene Ausbreitung des biologischen Behandlungsmittel könnten also rückschließend durch eine mögliche Retardation (von Engelhart et al., 1960), einer Kapillarkohäsion (Kolymbas, 2011) oder einer osmotischen Tonquellung (von Ameln et al., 2003) erklärt werden. Eine spezifischere Aufklärung der beobachteten

Aufkonzentration der Behandlungsmittel fiel aus konzeptionellen bzw. budgetären Gründen aus dem Rahmen der gegenständlichen Masterarbeit.

4.4 Vergleich der Transportgeschwindigkeiten

Um eine Gegenüberstellung der Transportgeschwindigkeiten der zwei in dieser Masterarbeit beobachteten Transportmechanismen darzustellen, wurden die Transportgeschwindigkeiten der theoretisch errechneten Diffusion, dem durch den Diffusionsversuch (3.4.2) praktisch bestimmten Diffusionswert und der im Großgefäß festgestellten kapillaren Fluidmigration gegenüber gestellt (Tabelle 13). Die errechnete Diffusionsgeschwindigkeit hat im Vergleich zu der beobachteten Diffusion im Versuch einen sehr ähnlichen Wert. In Gegenüberstellung zu der kapillaren Migration besitzt diese jedoch eine weitaus höhere errechnete Transportgeschwindigkeit [m/s].

Tabelle 13: Transportgeschwindigkeit der drei Transportmechanismen in der pelitischen Bodenstruktur

Transportmechanismus	Transportgeschwindigkeit
	[m/s]
Diffusion lt. theoretischer Berechnung	$1,75 * 10^{-7}$
Diffusion lt. Diffusionsversuch	$1,65 * 10^{-7}$
Kapillare Migration lt. Großgefäßversuch	$2,77 * 10^{-7}$

Wie in der Tabelle 13 ersichtlich, war der Transportmechanismus der kapillaren Migration in der untersuchten gering permeablen Bodenstruktur am effektivsten, da diese eine errechnete Transportgeschwindigkeit von bis zu $2,77 * 10^{-7}$ m/s aufwies. Die nach der zweiten Probenahme errechnete Transportgeschwindigkeit [m/s] anhand der kapillaren Migration der Behandlungsmittel in dem ausgetrockneten Bodenmedium spiegelte sich in der dritten und vierten Probenahme (Abbildung 21 und Abbildung 24) wieder. Hierbei ist zu erwähnen, dass mit dem zunehmenden Flüssigkeitsgehalt [%] der gesamten Bodenmatrix die kapillare Saugspannung mit fortschreitendem Versuchszeitraum abnimmt (Lang et al., 2010) und die tatsächliche Reichweite daher wahrscheinlich etwas unter dem theoretisch errechneten Wert liegen könnte.

Die errechneten Lösungsreichweiten [cm] auf Basis der Transportgeschwindigkeiten der Diffusion und der kapillaren Migration an den vier Probenahmezeitpunkten $t = 2$ d, $t = 25$ d, $t = 48$ d und $t = 70$ d werden in der Abbildung 26 dargestellt. Die errechneten Werte sind qualitativ zu vergleichen, da die Ausbreitung des applizierten Lösungsmittels durch den

Versuchsreaktor limitiert zu beobachten war und die Werte deshalb extrapoliert werden mussten.

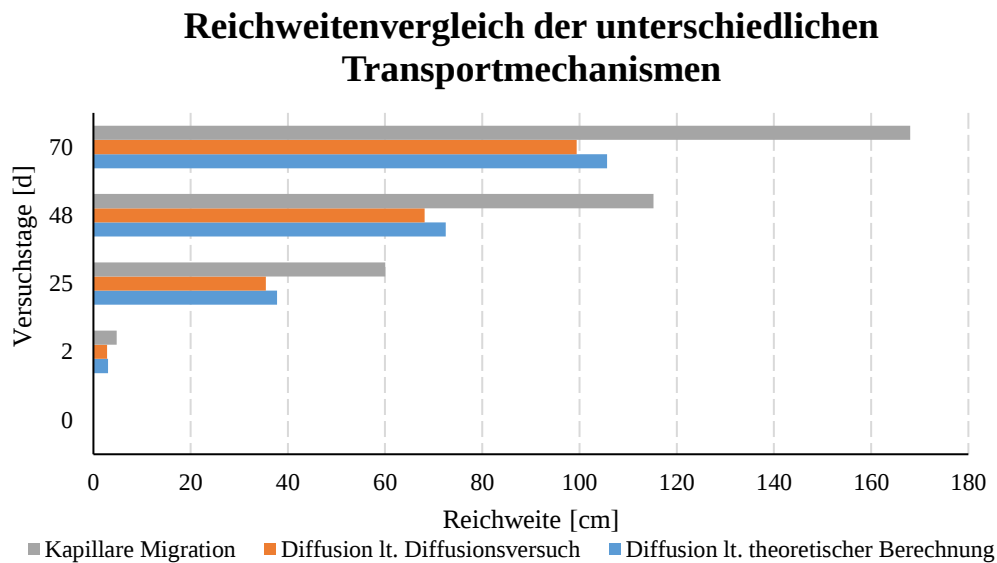


Abbildung 26: Errechnete Reichweiten der beobachteten Transportmechanismen zu den Probenahmezeitpunkten

Die berechneten Ausbreitungsfronten der Transportmechanismen zeigten mit fortschreitender Anzahl an Versuchstagen (d) einen deutlichen Vorteil der thermisch induzierten kapillaren Migration im Vergleich zu den zwei Diffusionsmechanismen auf.

Anhand der gemessenen Einbringungseffektivitäten der Nitratkonzentration in den Porenraum (Tabelle 12) konnten diese der Geschwindigkeit des Fluidtransportes [m/s] im Versuchsreaktor gegenübergestellt werden. Obwohl bei einer Applikationszeit von 70 Tagen anhand der Berechnungen bereits eine Reichweite der Nitratlösungsfront von bis zu 170 cm zu erwarten war, wurde nach diesem Beobachtungszeitraum eine vollständige Einbringung der Nitratlösung in den Porenräumen der Bodenmatrix lediglich in den ersten 40 cm Entfernung zum Applikationspegel festgestellt. Die homogene Ausbreitungseffizienz der Nitratkonzentration wurde demnach mit einem Retardationsfaktor von 0.25 zu der Reichweite der Lösungsmittelfront dokumentiert. Eine Ausbreitungsgeschwindigkeit von $6,9 \cdot 10^{-8}$ m/s der Nitratkonzentration in der geringdurchlässigen Bodenmatrix konnte demzufolge aufgezeigt werden. Dadurch kann wiederum rückgeschlossen werden, dass die Ausbreitung der Nitratkonzentration stark retardiert zu der Lösungsausbreitung auftritt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ein Großteil der registrierten Altlasten und Altstandorte in Österreich ist mit organischen Schadstoffen, vor allem mit Kohlenwasserstoffen im Zuge von Multikontaminationen, kontaminiert. Durch das häufige Auftreten von diesen kohlenstoffhaltigen Kontaminationen an Altlaststandorten stellen Kohlenwasserstoffe eine wichtige Schadstoffgruppe dar. Zur Sanierung von Kohlenwasserstoffen im Untergrund werden Sanierungsmethoden wie Pump & Treat Anlagen oder Bioventing und –sparging Anlagen verwendet. Durch das häufige Auftreten von geringdurchlässigen Bodenschichten in einem heterogenen alluvialen Schichtaufbau in kontaminierten Untergründen wird die Zugänglichkeit der Kohlenwasserstoffkontamination aufgrund der gering permeablen Bodenstruktur minimiert. Konventionelle Sanierungsmethoden stoßen bei diesen Untergrundgegebenheiten auf deren Grenzen und der Sanierungserfolg wird in gering permeablen kohlenwasserstoffkontaminierten Bodenstrukturen dadurch gehemmt. Aufgrund dessen ist ein Forschungsbedarf an Sanierungsmethoden, welche einen besseren Zugang zu den Kohlenwasserstoffkontaminationen erzielen können und den Abbauerfolg dadurch steigern könnten, vorhanden.

In dieser Masterarbeit wurde aufgrund des vorhandenen Forschungsbedarfes eine neue Methode zur Sanierung von Kohlenwasserstoffen in geringdurchlässigen Bodenstrukturen untersucht. Ziel dabei war, eine homogene Ausbreitung von Agenzien in einem gering permeablen Bodengefüge im Zuge einer thermisch induzierten Fluidmigration zu erreichen. Dabei wurden die wissenschaftlich erforschten Sanierungstechniken der thermischen *in situ* Sanierung und der chemischen *in situ* Sanierungsmethode kombiniert. Die Bodenmatrix wurde im ersten Schritt in einem Großgefäßversuch anhand von fester Wärmequellen erhitzt und dadurch wurde die kapillare Saugspannung erhöht, um den geringen Durchlässigkeitswert im Boden als limitierenden Transferfaktor zu umgehen. Auf Basis der vorhandenen Saugspannung wurden anschließend Nitrat und Permanganat in Lösung in den Versuchsreaktor appliziert und dessen Ausbreitung und Reichweite dokumentiert. Diese Behandlungsmittel wurden gewählt, da ein erfolgreicher Abbau von Kohlenwasserstoffen anhand dieser Agenzien wissenschaftlich nachgewiesen ist. Zusätzlich zu diesem Großgefäßversuch wurden zwei Vorversuchsreihen durchgeführt, um einerseits das Verhalten der Bodenchemie und –biologie nach einer thermischen bzw. chemischen Behandlung zu beobachten, und andererseits die rein diffuse Ausbreitung in der geringdurchlässigen Bodenstruktur zu dokumentieren.

In den Vorversuchen konnte festgestellt werden, dass eine Volatilisierung von Kohlenwasserstoffen bei einer thermischen Behandlung erfolgt und die Kohlenwasserstoffkontamination in der Bodenstruktur demnach verringert wurde. Im Gegenzug dazu konnte durch die rein chemische Behandlung mittels des Oxidationsmittels Permanganat nur eine geringe Kohlenwasserstoffdegradation im Feststoff festgestellt werden. Aufgrund der besseren Verfügbarkeit des Schadstoffes in Lösung konnte im Eluat jedoch ein signifikanter Abbau des Schadstoffes bei der chemischen Behandlung dokumentiert werden. Des Weiteren konnte hierbei keine thermische Aktivierung der chemischen Oxidation nachgewiesen werden. Eine Kombination der thermischen und chemischen Behandlungsmethoden zeigte im Vergleich zu der rein thermischen Behandlung keine signifikanten Unterschiede auf. Die Bakterienstämme in der Bodenmatrix konnten sich nach der thermischen Behandlung durch Zugabe von Nährstoffen wieder vollständig erholen und eine Hygienisierung des Bodenmaterials konnte demnach nicht nachgewiesen werden. Die Bakterienpopulation war nach der Regenerationszeit stärker vorhanden als in der unbehandelten Bodenprobe, welches auf einen Nährstoffmangel in der Referenzprobe rückschließen ließ. Für einen angestrebten biologischen Abbau in dieser Bodenmatrix müssten demnach Nährstoffe appliziert werden, um das mikrobielle Konsortium zu unterstützen.

Der Diffusionsvorversuch wurde anhand einer beobachteten Brommigration in der geringdurchlässigen Bodenstruktur binnen einer Woche veranschaulicht und eine Diffusionsgeschwindigkeit $1,65 \cdot 10^{-7}$ m/s konnte ermittelt werden. Dieser beobachtete Wert ging mit dem zuvor theoretisch errechneten Diffusionsgradienten einher und konnte anschließend mit der kapillaren Fluidmigration im Großgefäß verglichen werden.

Im Großgefäßversuch wurde zu Beginn der Boden anhand von Wärmequellen erhitzt, um die kapillare Saugspannung zu erhöhen. Zur Beobachtung der Heizphase wurden regelmäßig Temperaturmessungen durchgeführt. Während der Heizphase des Großgefäßversuches zeigte der Temperaturverlauf eine kontinuierliche Steigerung der Bodentemperaturen an, dadurch konnte die kontinuierliche Erwärmung der Bodenmatrix beobachtet werden. Durch die Trockensubstanzbeprobung am Ende der Heizphase konnte zudem eine effiziente Austrocknung der Bodenmatrix nachgewiesen werden und dadurch wurde eine hohe Saugspannung für die anschließende angestrebte Fluidmigration erwartet.

Obwohl die Einbringung der Applikation langsamer verlief als ursprünglich erwartet, wurde die Ausbreitungsfront der applizierten Lösung bis in eine Reichweite von 40 cm im

Großgefäßversuch nach 25 Tagen beobachtet. Nach 48 Tagen war die Ausbreitung der Lösung bereits im gesamten Versuchsreaktor zu dokumentieren. Am Ende des Versuchszeitraumes nach 70 Tagen konnte eine weitgehend homogene Ausbreitungsfront der applizierten Lösung beobachtet werden. Eine vollständige Verbreitung des biologischen Behandlungsmittels in den Porenräumen konnte bis in eine Entfernung von 40 cm zum Applikationspegel vermerkt werden. Die Ausbreitung der Nitratkonzentration erfolgte demnach retardiert und es wurde eine Transportgeschwindigkeit von $6,9 \cdot 10^{-8}$ m/s beobachtet. Die Permanganatkonzentration verbreitete sich gering und wurde demnach nur sehr schwach anhand der induzierten Fluidmigration ausgetragen.

Bei der Gegenüberstellung der Transportmechanismen der horizontalen Diffusion und der kapillaren Fluidmigration konnte beobachtet werden, dass die kapillare Fluidmigration eine höhere Effektivität als die Diffusion zeigte. Die Migrationsgeschwindigkeit konnte mit bis zu $2,77 \cdot 10^{-7}$ m/s dokumentiert werden, die Diffusionsgeschwindigkeit fand sich bei einem Wert von $1,65 \cdot 10^{-7}$ m/s wieder.

Die anhand der Resultate in dieser Masterarbeit erkannten Dimensionierungsparameter für die Sanierung von gering permeablen Bodenstrukturen auf Basis der untersuchten *Inversen-Thermischen-Methode* werden folglich aufgezählt: Die Trocknungsphase eines geringdurchlässigen Bodenmaterials kann mit rund 45 Tagen bei einer Reichweite von 80 cm angesetzt werden, da bis zu diesem Entfernungsschritt zum Heizelement eine Temperatursteigerung und in Folge dessen ein Austrocknungseffekt vermerkt wurde. Die errechnete kapillar induzierte Fluidgeschwindigkeit von $2,77 \cdot 10^{-7}$ m/s und die Ausbreitungsgeschwindigkeit von $6,9 \cdot 10^{-8}$ m/s der retardierten Nitratkonzentration können als Dimensionierungsparameter für Feldanwendungen der *Inversen-Thermischen-Methode* verwendet werden.

Die in dieser Masterarbeit durchgeführte Sanierungsmethode erwies sich in Anbetracht des erreichten Ausbreitungshorizontes durchaus als effektiv, jedoch ist die Umsetzung dieser Methode im Vergleich zu dem herkömmlichen Bodenaushub kostenintensiv. Für die Heizphase konnten anhand der verwendeten Heizpatrone und des Stromverbrauches innerhalb von zwei Monaten Kosten von ca. 550 €/m³ berechnet werden. Bei der Verwendung der chemischen und biologischen Behandlungsmittel entstehen bei Permanganat Kosten bis 22 €/kg und bei Nitrat 12 €/kg. Da allerdings der Bodenaushub aufgrund von baulichen Gegebenheiten nicht immer anzuwenden ist, ist die untersuchte Sanierungsmethode unter gewissen Gegebenheiten durchaus gerechtfertigt. Im Technikum

Maßstab wurde die Funktion der *Inversen-Thermischen-Methode* bewiesen, durch Feldversuche könnte nachstehend festgestellt werden, ob eine großtechnische Umsetzung möglich ist.

Um eine bessere Ausbreitung der Nitratkonzentration in einer geringdurchlässigen Bodenschicht zu steigern, wird eine ständige Aktivierung der Bodenluftabsaugung auch während der gesamten Applikationsphase vorgeschlagen, um die Porenluft in der Bodenmatrix zu entziehen und demnach den Widerstand gegen den Flüssigkeitseintrag gegebenenfalls zu verringern. Dadurch könnte eine Steigerung der Einbringungseffizienten der Agenzien und in Folge dessen möglicherweise eine homogenere Verbreitung der Konzentrationen in der Bodenmatrix erreicht werden.

Weitere Versuche sind zur Bestimmung der Retardation und des Transportmechanismus der applizierten Agenzien Natriumnitrat und Natriumpermanganat in geringdurchlässigen Bodenstrukturen durchzuführen, um Erklärungen für die aufgetretenen Rückstauungen der Behandlungsmittel zu erlangen. Eine genaue Bestimmung der vorhandenen Bodenbestandteile in der Bodenstruktur könnte des Weiteren einen spezifischeren Einblick über die Sedimentgeochemie geben, um aufgetretene chemische und physikalische Prozesse besser zu detektieren. Für die spätere Anwendung der untersuchten Sanierungsmethode in Feldversuchen wären auch weitere Untersuchungen zum Abbau der Kohlenwasserstoffe in Bezug auf die Einbringungseffizienz der Nitratkonzentration in der Bodenmatrix interessant.

A. Quellenverzeichnis

- [1] Alef K., 1994: Biologische Bodensanierung. VCH, Weinheim. 269.
- [2] Busch K-F., Luckner L., 1974: Geohydraulik. – 2. Aufl., 442.
- [3] Chapelle F.H., 1999: Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated groundwater: The perspectives of history and hydrology. Ground Water 37 (1), 122-132.
- [4] Clay D.E., Zheng Z., Liu Z., Clay S.A., Trooien T.P., 2004: Bromide and Nitrate Movement through Undisturbed Soil Columns. J. Environ. Qual. 33. 338–342.
- [5] Dash S. et al., 2009: Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects / Tetrahedron 65, 707–739.
- [6] Dimitros K., 2011: Geotechnik: Bodenmechanik, Grundbau und Tunnelbau.
- [7] DIN EN 590, 2014: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren.
- [8] Dörr et al., 1995: Hydraulische und pneumatische in-situ Verfahren. Materialien zur Altlastenbearbeitung Band 16, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, LfU, Karlsruhe.
- [9] Görner K., Hübner K., 2002: Abfallwirtschaft und Bodenschutz. Springer Verlag. 64-65.
- [10] Grabmaier J., voraussichtliche Fertigstellung März 2018: Studie zur oxidativ - biologischen Abbaubarkeit organischer Schadstoffe in Abhängigkeit der Bodeneigenschaft (Masterarbeit).
- [11] Grubinger, H., 2016: Der Boden als poröses Mehrphasensystem und seine Entwässerbarkeit; Schweizerische Zeitschrift für Vermessung, Kulturtechnik und Photogrammetrie, Band 65, Heft 2.
- [12] Gudehus H.C., 2005: Dämpfen im Gartenbau.
- [13] Held T., 2014: In-situ Verfahren zur Boden- und Grundwassersanierung. Wiley-VCH Verlag. 53.
- [14] Hiester U., Müller M., Koschitzky H.-P., Trötschler O., Roland U., Holzer F., Edel H.-G., 2012: Leitfaden Thermische in situ-Sanierungsverfahren (TISS) zur Entfernung von Schadensherden aus Boden und Grundwasser.
- [15] Hiester U., Theurer T, Winkler A., Koschitzky H.-P., 2008: Technologieentwicklung zwischen in-situ Sanierung der ungesättigten Bodenzone mit festen Wärmequellen. Heft 178.

-
- [16]Höltinger B., Coldewey W.G., 2013: Hydrogeologie – Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. 8. Auflage. Springer Spektrum.
- [17]Hønning, J., Skou, J., 2003: In situ chemical oxidation of PCE contaminated ground water aquifers. Master thesis from Institute of Environment and Resources, Technical University of Denmark.
- [18]Huang Q. et al., 2014: Permanganate diffusion and reaction in sedimentary rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 159, 36–46.
- [19]IFA - Institut für Arbeitsschutz, 2017: Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung.
- [20]Internationaler Milchwirtschaftsverband, 1991: Milch u. Milchprodukte, Zählung von Mikroorganismen (Koloniezählung bei 30 °C) - Internationaler Standard 100.
- [21]Jahnke W., Ohlmeyer A., Rebens M. & Wagner B., 2011: Geotechnische Kartierungen im Norden von Göttingen.- in: Leiss, B., Tanner, D., Vollbrecht, A. & Arp, G. (Hg.): Neue Untersuchungen zur Geologie der Leinetalgrabenstruktur.- Universitätsdrucke Göttingen, 158-160.
- [22]Kah M., Brown C.D., 2006: Adsorption of Ionisable Pesticides in Soils. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 188, 149–217
- [23]Ku-Fan C., Yu-Chen C., Wan-Ting C., 2015: Remediation of diesel-contaminates soil using in situ chemical oxidation (ISCO) and the effects of common oxidants o the indigenous microbial community: a comparison study.
- [24]Lang H.J., Huder J., Amann P., Puzrin A.M., 2010: Bodenmechanik und Grundbau: Das Verhalten von Böden und Fels und die wichtigsten grundbaulichen Konzepte.
- [25]Lim M.W. et al.: Review: A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil — Present works and future directions. *Marine Pollution Bulletin* 109, 14–45
- [26]Liu H., Bruton T.A., Doyle F.M., Sedlak D.L., 2014: In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides and aquifer materials. *Environ. Sci. Technol.* 48 (17), 10330–10336.
- [27]Lominchar M.A, Santos A., de Miguel E., Romero A., 2018: Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate. *Science of the Total Environment* 622–623, 41–48
- [28]Lorenz D. et al., 2008: In-situ Sanierungsverfahren in der gesättigten Zone.
- [29]Lu J., Wu L., 2003: Visualizing Bromide and Iodide Water Tracer in Soil Profiles by Spray Methods. *J. Environ. Qual.* 32, 363–367.

-
- [30] Luckner L., Schestakow W.M., 1991: Migration Processes in the Soil and Groundwater Zone. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
- [31] Medina R. et al., 2018: Remediation of a soil chronically contaminated with hydrocarbons through persulfate oxidation and bioremediation. *Science of the Total Environment* 618, 518–530.
- [32] Minitab Inc., 2017: t-Test bei zwei Stichproben. White Paper.
- [33] Mitchell J.K., Soga K., 2005: Fundamentals of Soil Behavior. No. 3. John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey.
- [34] ÖNORM 2088-2, 2014: Kontaminierte Standorte Teil 2: Nutzungsspezifische Beurteilung der Verunreinigungen des Bodens von Altstandorten und Altablagerungen.
- [35] ÖNORM S 2091, 2005: Altlasten–Feststoffprobenahme Entnahme von Feststoffproben von Altablagerungen und Altstandorten.
- [36] Pearson E.S., 1931: The Analysis of variance in case of non-normal variation, *Biometrika*, 23, 114-133.
- [37] Phillip R., Bogolte B.T, Höllen D., 2016; 1. Zwischenbericht Projekt LISA, TERRA Umwelttechnik.
- [38] Phillip R., Bogolte B.T, Höllen D., 2017: 1. Zwischenbericht Projekt LISA, TERRA Umwelttechnik.
- [39] Pruscha H., 2006: Statistisches Methodenbuch: Verfahren, Fallstudien, Programmcodes. Springer Verlag, 29-30.
- [40] Qin S. et al., 2017: Enhancement of subsoil denitrification using an electrode as an electron donor. *Soil Biology & Biochemistry* 115, 511-515.
- [41] Reddy K.R., Patrick W.H., 1981: CRC Critical Reviews in Environmental Control, Vol.13, No.4, 273-303.
- [42] Reid R.C., Prausnitz J.M, Poling B.E., 1987: The properties of gases and liquids“, 4th Edn, McGraw-Hill Book Company, New York.
- [43] Ren X. et al., 2018: Sorption, transport and biodegradation – An insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. *Science of the Total Environment* 610–611, 1154–1163.
- [44] Schlegel H.G., 1992: Allgemeine Mikrobiologie. 7. Aufl. Thieme, 634.
- [45] Schuler G., 1973: Über Durchlässigkeitsbestimmungen durch hydraulische Bohrlochversuche und ihre Ergebnisse in tertiären Flinzsanden (Ob.Süßwassermolasse Süddeutschlands), 291–299.

-
- [46] Soja G., 2006: Technische Grundlagen In-situ Anwendung chemischer Oxidationsmittel und Oxidationsverfahren. Abteilung Umweltforschung, ARC Seibersdorf research GmbH.
- [47] Stüdemann J.-M., 1998: Reichweite der Bodenluftabsaugung bei der Sanierung der ungesättigten Bodenzone. Dissertation, Fakultät Geowissenschaften, Ruhr-Universität Bochum.
- [48] Sukalyan D., Sabita P., Bijay K. Mishra, 2009: Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. *Tetrahedron* 65, 707–739.
- [49] UBA – Umweltbundesamt: Statistik Stand Jänner 2017, aufrufbar unter: <http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/altlasten/statistik/>
- [50] Udell K., Fitch J.S., 1985: Heat and Mass Transfer in Capillary Porous Media Considering Evaporation, Condensation and Non-Condensable Gas Effects, ASME/AIChE National Heat Transfer Conference, Denver.
- [51] von Ameln d. Bayer H.J., Lenz J., Wegener T., 2003: Bohrspülungen im HDD, Vulkan-Verlag GmbH, Band 26.
- [52] von Engelhardt W., Zemann J., 1960: Der Porenraum der Sedimente. Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 145-146
- [53] Wang W.J et al., 2003: Relationships of soil respiration to microbial biomass, substrate availability and clay content. *Soil Biology & Biochemistry* 35, 273-284
- [54] Weiß H.-P., 2015: Wasserrechtliches Einreichoperat in situ - Dekontaminationsarbeiten KW Schaden Altlast W26: Frachtenbahnhof Praterstern, TERRA Umwelttechnik.
- [55] Welch B.L., 1947: The generalization of “Student’s” problem when several different population variances are involved. *Biometrika*, 34, 28-35.
- [56] Wiedemeier T.H., Wilson J.T., Kampell D.H., Miller R.N., Hansen J.E., 1995: Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term-monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater. – Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE). Brooks Air Force Center, Technology Transfer Division, San Antonio, Texas. 2 vol.
- [57] World Health Organization, 1989: Indoor air quality: organic pollutants.
- [58] Wu M. et al., 2017: Bioremediation of hydrocarbon degradation in a petroleum-contaminated soil and microbial population and activity determination. *Chemosphere* 169, 124-130.
- [59] Wu R. et al., 2017: Convective drying in thin hydrophobic porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 112, 630–642.

B. Anhang

Liste der Anhänge

- A. Analyseprotokolle der Vorversuche
- B. Temperaturdaten
- C. Analyseprotokolle des Großgefäßversuches
- D. Aufnahmevermögen des Bodens

A. Analyseprotokolle der Vorversuche

Tabelle 14: Analyseergebnisse der KW Konzentrationen im Feststoff [mg/kg] und im Eluat [mg/L]

Probenbezeichnung	KW gesamt [mg/kg]	KW-Index [mg/L]
B0_1	4740	5,3
B0_2	4580	6,4
B0_3	4530	5,9
B0_4	4890	5,9
B0_5	4610	10
T6_1	1540	0,28
T6_2	2370	0,15
T6_3	2090	0,15
T6_4	1950	0,15
T6_5	2240	0,15
TI6w_1	2080	0,09
TI6w_2	2120	0,09
TI6w_3	2290	0,09
TI6w_4	2200	0,09
TI6w_5	2200	0,09
TI6k_1	2060	0,09
TI6k_2	2090	0,09
TI6k_3	3930	0,09
TI6k_4	2200	0,09
TI6k_5	2100	0,09
I6_1	5690	0,98
I6_2	5430	0,98
I6_3	5800	1,6
I6_4	4770	1,1
I6_5	5790	1,9

Tabelle 2: Analyseergebnisse der Keimzahlbestimmung [cfu/g]

Probenbezeichnung	Keimzahlen [cfu/g]
B0_6	1,90E+05
T6_6	3,60E+04
TI6k_6	8,10E+05
TI6w_6	2,30E+07
I6_6	2,40E+06
T60_1	1,50E+07
T60_2	2,20E+07
T60_3	2,60E+07
T60_4	3,00E+07
T60_5	2,70E+07
T60_6	6,50E+06
T90_1	3,60E+07
T90_2	1,40E+07
T90_3	5,00E+07
T90_4	2,90E+07
T90_5	9,30E+06
T90_6	9,70E+06

Tabelle 3: Analyseergebnisse der Brom Werte [mg/kg]

Säule	Referenz [mg/kg]	Probeintervallen			
		0-5 cm	5-10 cm	10-15 cm	15-20 cm
1	550	550	305	105	30
2	550	455	415	175	39
3	550	365	125	55	30
4	550	550	430	85	39
5	550	545	210	60	24

B. Temperaturmessprotokoll**Tabelle 4:** Temperaturmessung [°C] während der Heizphase im Großgefäßversuch

Mess- stelle	Tiefe u. GOK [cm]	t =	t =	t =	t =	t =	t =	t =	t =	t =	t =
		21 d	24 d	27 d	28 d	41 d	50 d	52 d	56 d	63 d	72 d
T1	40	84,2	82,9	85,8	87,1	96,0	100,5	102,9	106,1	106,3	108,2
T2	40	73,2	71,1	74,5	74,5	79,0	76,3	77,9	80,0	75,8	75,6
T3	60	64,1	61,7	64,8	64,8	68,5	64,8	67,2	69,0	64,3	63,0
T4	40	68,0	66,1	69,3	69,8	74,8	71,6	73,7	75,8	71,4	71,4
T5	20	71,1	69,5	72,2	73,5	79,2	78,2	79,0	83,2	84,2	88,9
T6	20	46,1	43,8	46,4	47,4	50,8	48,2	50,0	49,2	45,3	46,4
T7	40	50,5	48,7	51,3	52,3	55,5	51,8	54,2	56,2	52,3	50,8
T8	60	46,6	44,8	47,2	48,2	51,6	47,4	50,0	51,3	46,4	45,1
T9	40	47,2	45,6	47,9	49,7	52,3	49,5	51,3	52,3	47,9	47,9
T10	20	33,9	32,1	34,2	36,3	37,8	35,0	37,3	36,0	32,9	33,4
T11	40	37,8	35,8	38,1	40,4	41,4	38,1	41,2	41,4	38,3	36,3

C. Analyseprotokolle des Großgefäßversuches**Tabelle 15:** Analyseprotokoll der Kjeldahl-(N) Werte [mg/kg] in TS

Entfernung zum Pegel [cm]	Tiefe [cm]	Referenz	t = 2 d	t = 25 d	t = 48 d	t = 70 d
20	0-20	304	6350	6980	6190	2820
	20-40	304	6930	7700	7650	3410
	40-60	304	7190	6120	8300	6430
	60-70	304	6350	n.a	4440	n.a
40	0-20	304	1290	2320	2020	4940
	20-40	304	228	2410	1870	4620
	40-60	304	391	1700	1780	5260
	60-70	304	3090	n.a	n.a	n.a
60	0-20	304	1420	1500	1400	2070
	20-40	304	669	1190	884	693
	40-60	304	1090	1720	1750	2480
80	0-20	304	n.a	n.a	3010	4080
	20-40	304	n.a	n.a	883	2720
	40-60	304	n.a	n.a	700	2470

Tabelle 16: Analyseprotokoll der Mangan Werte [mg/kg] in TS

Entfernung zum Pegel [cm]	Tiefe [cm]	Referenz	t = 2 d	t = 25 d	t = 48 d	t = 70 d
20	0-20	512	4540	20200	1260	18000
	20-40	512	18800	20600	11000	16200
	40-60	512	3170	2600	914	10100
	60-70	512	10800	n.a	2240	n.a
40	0-20	512	2470	2150	1140	1090
	20-40	512	470	778	1390	650
	40-60	512	654	787	927	903
	60-70	512	3500	n.a	n.a	n.a
60	0-20	512	2140	1030	725	984
	20-40	512	584	637	776	677
	40-60	512	819	1540	1000	1280
80	0-20	512	n.a	n.a	914	1090
	20-40	512	n.a	n.a	669	807
	40-60	512	n.a	n.a	1420	2460

Tabelle 17: Analyseergebnisse des Trockenverlustes [%]

Entfernung zum Pegel [cm]	Tiefe [cm]	Referenz	t = 2 d	t = 25 d	t = 48 d	t = 70 d
20	0-20	25	9,5	15	15	16
	20-40	25	11	15	15	16
	40-60	25	12	13	16	16
	60-70	25	12	n.a	16	13
40	0-20	25	5,4	12	12	14
	20-40	25	6,4	11	13	17
	40-60	25	11	14	16	15
	60-70	25	15	n.a	n.a	15
60	0-20	25	5,5	14	15	17
	20-40	25	7,5	13	15	15
	40-60	25	14	16	17	18
80	0-20	25	n.a	n.a	14	17
	20-40	25	n.a	n.a	17	16
	40-60	25	n.a	n.a	15	16

D. Aufnahmevermögen des Bodens

Tabelle 8: Aufnahme der Applikationslösung [L] während der Applikationsphase

Datum	Appliziertes Volumen [L]
29.08.2017	1,45
30.08.2017	1,81
31.08.2017	3,28
01.09.2017	4,09
04.09.2017	4,59
05.09.2017	5,49
11.09.2017	5,73
12.09.2017	6,30
13.09.2017	7,38
14.09.2017	8,82
18.09.2017	13,26
25.09.2017	23,28
03.10.2017	33,03
09.10.2017	41,55
10.10.2017	43,14
12.10.2017	46,10
16.10.2017	51,81
18.10.2017	56,71
31.10.2017	75,70

Zum applizierten Volumen der Nitratlösung [L] während des Beobachtungszeitraumes wurden die 10 L der Applikationsphase vor dem technischen Kurzschluss addiert, um auf ein Gesamtvolumen von 85 L Applikationslösung rückzuschließen.