

**Simulation von Hochdruckextraktionsverfahren zur Entfernung
organischer Verbindungen aus kontaminierten Böden**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Andreas Buchwald

geb. am 3.12.1966 in Eberswalde

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. rer. nat. habil. R. Gattermann

Gutachter:

1. Dr.-Ing. habil. W. Kauschus
2. Prof. Dr.-Ing. habil K. Hartmann
3. Prof. Dr.-Ing. S. Otte

Halle (Saale), den 04.05.2001

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während und nach meiner Tätigkeit am Institut für Systemverfahrenstechnik und Maschinen- und Anlagentechnik der Martin Luther Universität Halle - Wittenberg.

Herrn Doz. Dr.-Ing. habil W. Kauschus gilt mein besonderer Dank für die wissenschaftliche Betreuung, Förderung der Arbeit und seine stete Unterstützung.

Für die Übernahme des Korreferates danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil K. Hartmann und Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Otte.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil H. Köser danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Kollegen des Institutes für Systemverfahrenstechnik und Maschinen- und Anlagentechnik für die freundschaftliche Unterstützung und gute Arbeitsatmosphäre bedanken, insbesonders bei Herrn Dr.-Ing. L. Pollmer und Herrn Dipl.-Ing. M. Gretschen, sowie den zahlreichen Projekt- und Diplomarbeitern.

Diese Arbeit wurde gefördert durch das Stipendienprogramm der Deutschen Bundesstiftung Umwelt.

Herzlichen Dank an meine Frau und meine Kinder, für Ihre Bereitschaft mich viele Stunden zu entbehren und mich darüber hinaus bei der Anfertigung dieser Arbeit zu unterstützen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
2 Bodensanierung	2
2.1 Bodensanierungsverfahren	2
2.2 Hochdruckextraktion als Bodensanierungsverfahren	4
2.3 Vergleich der Hochdruckextraktion mit anderen Bodensanierungsverfahren	9
3 Simulation von Hochdruckextraktionsanlagen	11
3.1 Verfahren der Hochdruckextraktion	12
3.1.1 Physikalische Grundlagen	12
3.1.2 Historische Entwicklung und technische Anwendungen	14
3.1.3 Anwendung zur Bodensanierung	16
3.2 Spezielle Anforderungen der Hochdruckextraktion an eine Simulation	17
4 Modellierung der Bodensanierung mit Hilfe überkritischer Fluide	21
4.1 Elementbeschreibung	21
4.1.1 Hochdruckextraktor	21
4.1.1.1 Modell	21
4.1.1.2 Desorptionsrate	24
4.1.1.3 Anfangsbedingungen	27
4.1.1.4 Numerische Lösung	28
4.1.2 Abscheider	30
4.1.3 Elemente zur Druckerhöhung	31
4.1.4 Elemente der Bodenvorbereitung	31
4.1.4.1 Trockner	31
4.1.4.2 Klassierer	32
4.1.4.3 Zerkleinerer	32
4.1.4.4 Feststoffmischer	32
4.1.5 Elemente der Wärmeübertragung	33
4.1.6 Verteiler und Mischer	33
4.1.7 Ein- und Ausgänge	33
4.1.8 Speicher	34
4.2 Strombeschreibung	35
4.3 Stoffbeschreibung	36
4.3.1 Phasengleichgewichte	36
4.3.1.1 Adsorptionsisothermenmodell	36
4.3.1.2 Löslichkeitsmodell	39
4.3.1.2.1 Zustandsgleichungen	41
4.3.1.2.2 Ausgleichsmodell	43
4.3.2 Extraktionsmittel	45
4.1.2.1 Dichte	45
4.1.2.2 Viskosität	45
4.3.3 Schadstoff	46
4.3.4 Boden	47

5 Kostenschätzung	48
5.1 Investitionskosten	50
5.2 Betriebskosten	51
5.3 Personalkosten	53
5.4 Vergleichsrechnungen	54
6 Simulation von Bodensanierungsverfahren mittels Hochdruckextraktion	55
6.1 Arbeitsweise und Beschreibung des Programms	56
6.2 Verifikation der Simulationsergebnisse	61
7 Zusammenfassung / Summary	66
8 Symbolverzeichnis	69
Anhang	
A1 Holländische Liste für die Bewertung von Bodenkontaminationen	74
A2 Häufig verwendete Extraktionsmittel	75
A3 Koeffizienten der Bender-Gleichung	76
A4 Koeffizienten der Ausgleichsfunktion	77
A5 Neuronale Netz	78
A6 Verfügbare Dampfdruckdaten für PAK's	81
A7 Bekannte Modelle zur Beschreibung von Löslichkeiten eines Feststoffes in einem überkritischen Fluid	82
A8 Ermittlung der für das Modell von Ziger und Eckert benötigten Parameter	83
A9 Nachgerechnete Extraktionsversuche	85
9 Literaturverzeichnis	86

1 Einleitung

Durch die Vielzahl der bei der Bodensanierung auftretenden Schadstoffe und die dabei auftretenden unterschiedlichen bodenphysikalischen Bedingungen (z.B. Feuchte, Bodenart, Korngröße) gibt es kein universelles Verfahren, mit dem die anstehenden Sanierungsaufgaben bewältigt werden können. Eine neue Technologie ist die Anwendung der Hochdruckextraktion als Bodensanierungsverfahren. Das Verfahren der Hochdruckextraktion ermöglicht Sanierungen, bei denen andere Verfahren ungeeignet oder zu teuer sind. Dies sind insbesondere Sanierungen von Böden mit hohem Feinkornanteil und schwierig abzubauenden Schadstoffen wie PAK's, PCB's oder Kampfstoffe. Um das Verfahren der Hochdruckextraktion zur Bodensanierung in der Praxis einsetzen zu können, muß der Reinigungserfolg und die dabei anfallenden Kosten abgeschätzt werden können. Dies kann durch aufwendige und teure Versuche erfolgen oder durch eine Simulation des Verfahrens. Bei dem Verfahren der Hochdruckextraktion zur Bodensanierung gibt es Probleme bei der Verwendung kommerzieller Simulatoren. Diese Probleme sind folgende:

- Fehlende Elemente zur Beschreibung des Verfahrens
- Strombeschreibung liegt fest vor und entspricht nicht den Anforderungen des technischen Gegenstandes
- Der Boden wird gar nicht bzw. nicht ausreichend beschrieben
- Zustandsberechnung (überkritisches Fluid - Feststoff) nicht vorhanden oder ungenügend
- Viele Schadstoffe nicht in der Stoffdatenbank enthalten
- Keine Kostenrechnung bzw. nicht spezifisch genug
- Hoher Anschaffungspreis, da unnötige Elemente und Berechnungen mitbezahlt werden

Ohne erheblichen Aufwand (wenn überhaupt möglich) ist eine Simulation des Verfahrens nicht möglich. Aus diesen Gründen ist die Entwicklung eines eigenständigen Simulators günstiger. Im Rahmen dieser Arbeit wird der entwickelte Simulator mit all seinen zugrunde liegenden Modellen beschrieben und es erfolgt eine Bewertung der Simulationsergebnisse.

Mit Hilfe des Simulators wird es möglich, die Anwendung der noch keinesfalls umfassend genutzten Stofftrenntechnologie für verschiedene Bodensanierungsprobleme durch entsprechende Berechnungen zu überprüfen und gegebenenfalls eine Überführung in die Praxis zu unterstützen.

2 Bodensanierung

143000 Flächen[1] waren im August 1994 in Deutschland als altablagentverdächtig eingestuft. Die Problematik ist bei vielen Flächen akut, langfristig gesehen sollten alle Flächen schrittweise saniert werden. In Deutschland wird dazu am häufigsten ein Auskoffern des Erdreiches mit anschließender Deponierung angewandt. Dabei entstehen hohe Kosten und der Boden ist weiterhin kontaminiert und damit unbrauchbar. Als Alternative dazu gibt es eine Vielzahl von thermischen, mikrobiologischen und chemisch-physikalischen Verfahren.

2.1 Bodensanierungsverfahren

In Abbildung 1 sind die verschiedensten Bodensanierungsverfahren mit Beispielen dargestellt.

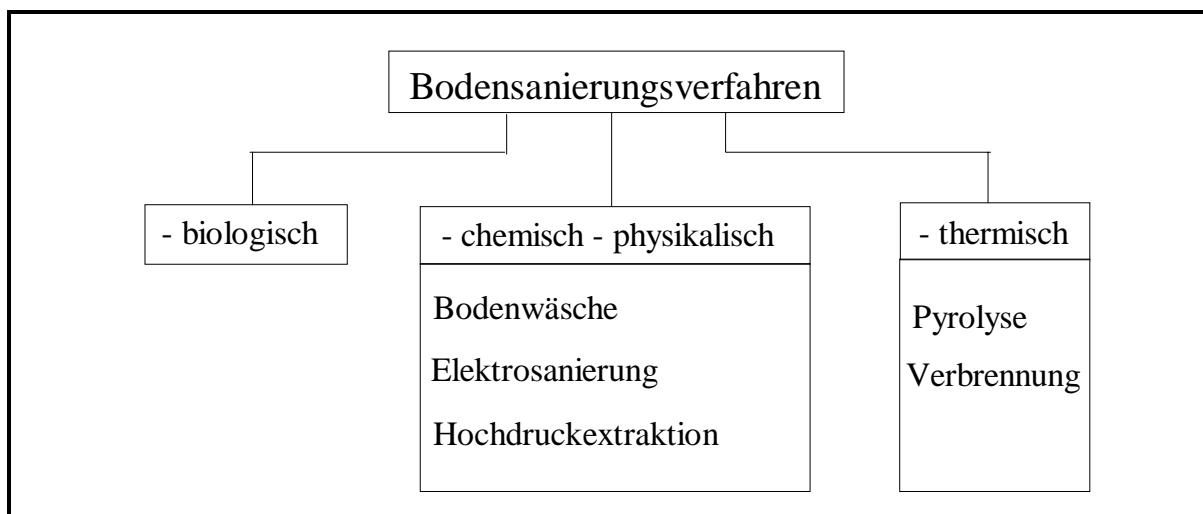


Abbildung 1 : Einteilung der Bodensanierungsverfahren

Im folgenden sollen diese kurz dargestellt werden.

● Biologische Verfahren

Für viele Sanierungsfälle sind biologische Verfahren anwendbar. Ungeeignet sind sie jedoch für folgende Fälle:

- hohe Schadstoffbeladung

- starke Adsorption des Schadstoffes am Boden
- Vorliegen von Feinstkornfraktionen des Bodens.

Einige Schadstoffgruppen (z.B. polzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und polychlorierte Biphenyle) wirken für die Mikroorganismen toxisch. Diese Schadstoffgruppen lassen sich mit Mikroorganismen nur schwer oder gar nicht abbauen. Ein weiterer Nachteil dieses

Verfahrens ist der für die Sanierung erforderliche Zeitaufwand (Wochen bis Monate). Die Sanierungszeit lässt sich mit gentechnisch manipulierten Organismen erheblich verkürzen.[2] Inwieweit sich die gentechnisch manipulierten Organismen in der Sanierungspraxis bewähren und welche Risiken bestehen, muß durch weitere Forschung geklärt werden.

Die Vorteile biologischer Verfahren gegenüber den anderen Sanierungsverfahren sind:

- als in-situ Maßnahme möglich
- die Struktur des Bodenmaterials bleibt erhalten.

● Chemisch - Physikalische Verfahren

Das bekannteste und am häufigsten in der Praxis angewandte chemisch-physikalische Verfahren ist das Bodenwaschverfahren. Dabei wird die Kontamination von der Grobkornfraktion getrennt und an die Feinkornfraktion (bis $\approx 100 \mu\text{m}$) angelagert. Die stark kontaminierte Feinkornfraktion wird dann als Sondermüll behandelt oder weiter mit einem thermischen Verfahren behandelt. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist die Entsorgung der chemischen Waschmittel.

● Thermische Verfahren:

Die wichtigsten thermischen Verfahren sind bislang Pyrolyse und Verbrennung. Diese Verfahren sind besonders für organisch kontaminierte Böden geeignet. Durch die thermische Behandlung werden die organischen Schadstoffe im wesentlichen zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Weitere im Abgasstrom anfallende Spurenelemente (vor allem Schwefel- und Stickoxide) müssen durch eine aufwendige Abluftreinigung entfernt werden. Im Verbrennungsprozeß wird das Bodenmaterial bei Temperaturen zwischen 800°C und 1300°C behandelt. Dafür ist ein hoher Energieeintrag nötig. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß man den Boden zerstört. Ein Herstellen der Bodenmikroflora ist nur durch Vermischen des dekontaminierten Bodens mit unkontaminierten Humus möglich.

Bei der gegenüber der Verbrennung technisch aufwendigeren Pyrolyse (Verschwelung unter Sauerstoffabschluß) wird der Boden bei Temperaturen zwischen 400°C und 800°C dekontaminiert. Aufgrund der niedrigeren Temperaturen bei diesem Verfahren verbleiben nicht vollständig reagierte Kohlenwasserstoffe im Boden zurück. [3]

2.2 Hochdruckextraktion als Bodensanierungsverfahren

Eine Reihe von Schadstoffen lässt sich trotz der vielen vorhandenen Verfahren nicht mit vertretbaren Aufwand aus dem Boden entfernen. Die Hochdruckextraktion, als chemisch-physikalisches Trennverfahren bietet die Möglichkeit bis jetzt nicht durchgeführte Trennungen zu realisieren. Seit Mitte der 80er Jahre begannen die ersten Forschungen die Hochdruckextraktion zur Bodensanierung anzuwenden. Ein allgemeines Verfahrensbild ist in Abbildung 2 dargestellt.

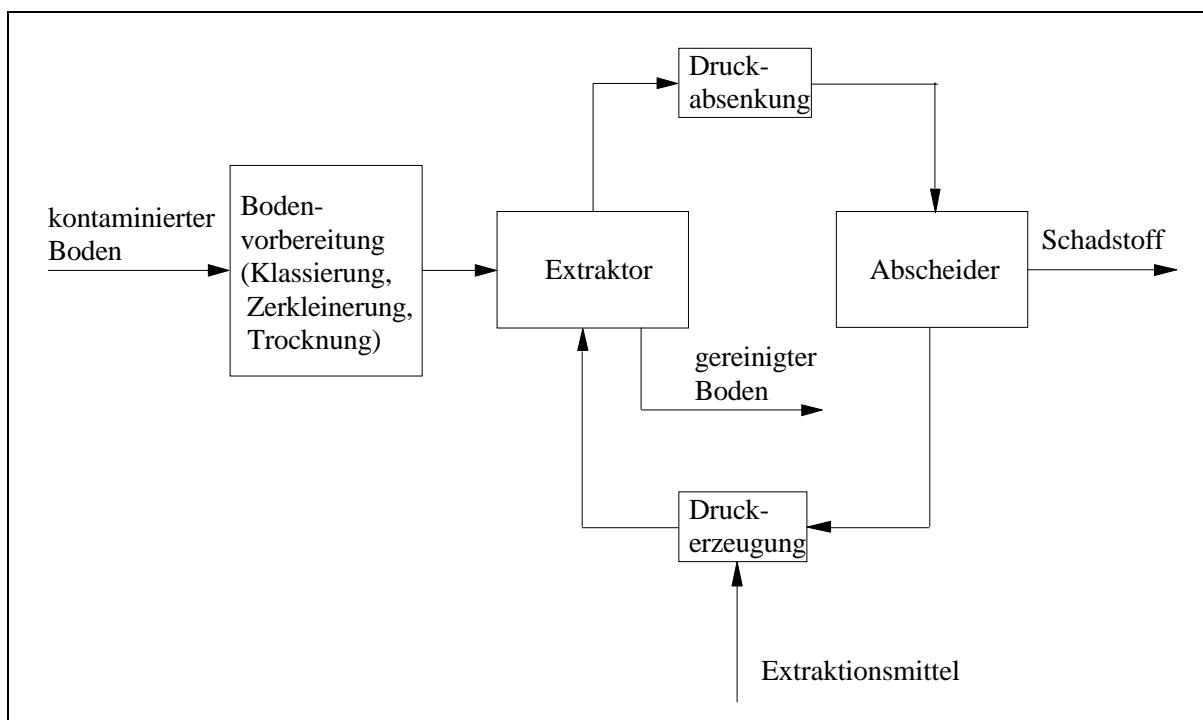
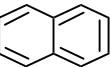
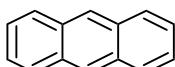
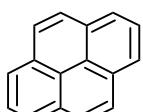
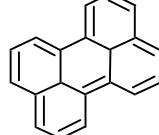


Abbildung 2 : Verfahrensbild der Hochdruckextraktion für die Bodensanierung

Die Palette der mit der Hochdruckextraktion zu entfernenden Stoffe ist groß. Es sind fast alle organischen Verbindungen extrahierbar. Schwermetalle sind, da sie nicht direkt lösbar sind, nicht direkt extrahierbar. Es laufen aber Forschungen, die mit Hilfe von Komplexbildnern versuchen, Schwermetalle zu entfernen. Beispiele für zu entfernende Schadstoffe durch die Hochdruckextraktion sind in Tabelle 1 dargestellt.

Häufig muß zur Erzielung des gewünschten Reinigungserfolges ein weiterer Stoff, ein sogenanntes "Schleppmittel" beigegeben werden. So gelingt die Entkoffeinierung von Kaffee nur bei Anwesenheit von Wasser. Koffein ist zwar auch in reinem CO₂ löslich, doch die Feuchte ist notwendig um den Transport dieser Stoffe aus den pflanzlichen Zellen zu ermöglichen. Durch die Zugabe von Schleppmitteln können die Ausbeuten und Selektivitäten beträchtlich gesteigert werden.

Tabelle 1 : Beispiele zu entfernender Schadstoffe

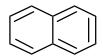
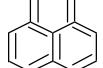
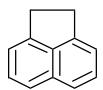
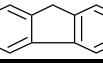
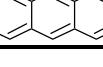
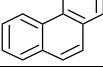
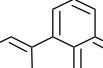
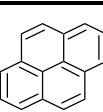
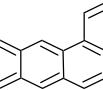
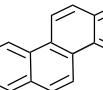
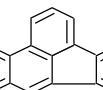
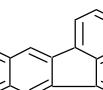
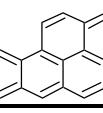
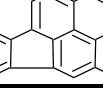
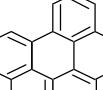
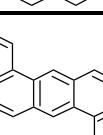
Kohlenwasserstoffe			weitere Stoffe
aromatische	polyzyklische aromatische	chlorierte	
- Benzen	- Naphthalen 	- polychlorierte Biphenyle	- Mineralöle
- Toluen	- Anthracen 	- Chlorbenzene	- Pestizide
- Xylen	- Pyren 	- Chloralkane	- Herbizide
- Phenol	- Perylen 	- Dioxine	- Kampfmittel (z.B. S-Lost, TNT)

Im folgenden soll ein kleiner Überblick über in der Literatur dargestellte erfolgte Sanierungen gegeben werden:

● Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

PAK's entstehen durch die unvollständige Verbrennung von fossilen Brennstoffen. Sie sind vor allem auf alten Zechen- und Gaswerksstandorten zu finden. In Tabelle 2 sind die von der Environmental Protection Agency (EPA) der USA als repräsentativ ausgewählte PAK's dargestellt. Zur Sanierung von PAK-kontaminierten Böden wurden als Fluide Kohlendioxid[4][5][6][7] und Wasser[8] eingesetzt. Probleme bereiteten stark kontaminierte Böden mit hohem Feinkorn- und Humusanteil [4]. Hier wurden nur Reinigungserfolge von etwa 70% erzielt. Verbessert werden konnte die Extraktion durch Zugabe von Schleppmitteln [6]. Bei der Extraktion von PAK's durch CO₂ hat sich Methanol als Schleppmittel bewährt.

Tabelle 2 : Übersicht über die von der EPA als repräsentativ ausgewählten PAK's

Verbindung	CAS-Nummer	Summenformel	Strukturformel
Naphthalin	91-20-3	C ₁₀ H ₈	
Acenaphthylen	208-96-8	C ₁₂ H ₈	
Acenaphthen	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	
Fluoren	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	
Anthracen	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	
Phenanthren	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	
Fluoranthren	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	
Pyren	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	
Benzo(a)anthracen	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	
Chrysen	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	
Benzo(b)fluoranthren	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	
Benzo(k)fluoranthren	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	
Benzo(a)pyren	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	
Indeno(1,2,3-cd)pyren	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	
Benzo(g,h,i)perylen	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	
Dibenz(a,h)anthracen	53-70-3	C ₂₂ H ₁₂	

- Polychlorierte Biphenyle (PCB)

PCB werden synthetisiert, indem man Biphenyle mit Chlorgas unter Anwesenheit von Eisen-III-Chlorid reagieren lässt. Dabei entstehen vielfach chlorierte Biphenyl-Isomere. Es sind 209 Kombinationen möglich. Diese wurden von K. Ballschmiter und M. Zell klassifiziert und numeriert. PCB wurden als Wärmetauscher, Vakuum-Öle, Kondensator-Flüssigkeiten, Transformatoröle, Weichmacher usw. eingesetzt. Erstmals wurden PCB's in England 1929 in der Swann Company hergestellt. Der größte Hersteller von PCB wurde allerdings Monsanto, USA, der die PCB-Gemische unter den Handelsnamen "AROCOLOR" vertrieb. [9] Die allgemeine Strukturformel ist in Bild 3 dargestellt.

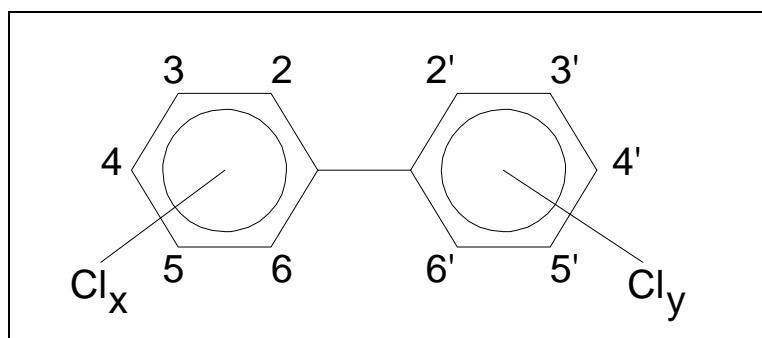


Abbildung 3 : Strukturformel polychlorierter Biphenyle

Die in der Literatur beschriebenen Reinigungserfolge liegen bei PCB bei über 90%. [10] Auch hier verbesserte die Zugabe von Methanol die Reinigung.

- Pestizide:

Der typische Vertreter ist das Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT). Weitere typische Vertreter dieser Gruppe sind: Endrin, Aldrin, Dieldrin und Methoxychlor. Diese vier Stoffe die zur Gruppe der Organochlorpestiziden gehören, zählen zu den sehr persistenten, insektizid hochwirksamen Berührungs- und Fraßgiften, die weltweit Anwendung finden. In der Literatur wird der Reinigungserfolg von DDT mit 70-90% angegeben. [10]

- Dioxine:

Die in der Literatur erreichten Reinigungserfolge mit reinem CO₂ liegen bei fast 90%. [11]

- Kampfstoffe:

In Deutschland wurden bis Ende 1945 1,66 Millionen Tonnen Explosivstoff produziert. Der am

meisten produzierte Explosivstoff (800000 Tonnen) war das 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT). [12] Produktionsstätten waren in Stadtallendorf, Hallschlag, Hessisch Lichtenau-Hirschhagen und Clausthal-Zellerfeld. An diesen Standorten kommen desweiteren Vorprodukte und primäre biologische Abbauprodukte vor. Als direktes Vorprodukt ist das 2,4-Dinitrotoluol zu nennen und als primäre biologische Abbauprodukte die Dinitroaminotoluole. Als extremes Beispiel für solche Verunreinigungen wäre hierfür die Sprengstofffabrik in Hallschlag zu nennen. Dort wurden bei Bodenanalysen rund 110 g/kg Dinitrotoluole, 112g/kg Trinitrotoluole und 11g/kg Dinitroaminotoluole gefunden. [13] Bei der Reinigung von TNT-kontaminierten Boden konnten Restkonzentrationen von wenigen mg/kg Boden erreicht werden. [14]

Eine weitere wichtige Rüstungsaltlast sind die S-Loste (Hautkampfstoff). Von diesen wurden bis Ende 1945 38000 t in Deutschland produziert. [15] Produziert wurde der Stoff vor allen in Gendorf, Hüls, Wolfen, Staßfurt und Ammendorf. S-Lost wurde nach dem 2. Weltkrieg häufig einfach durch Vergraben von Fässern "entsorgt". Durch auftretende Leckagen sind viele Fässer ausgelaufen und haben das Erdreich kontaminiert. Bei der Reinigung von Boden durch die Hochdruckextraktion konnten die S-Loste zu 90% entfernt werden. [16]

Damit wurde der Beweis der Anwendbarkeit der Hochdruckextraktion auf Kampfstoffe erbracht.

2.3 Vergleich der Hochdruckextraktion mit anderen Bodensanierungsverfahren

Ausschlaggebend für die Wahl eines Sanierungsverfahrens ist, daß mit dem Verfahren der gewünschte Reinigungserfolg möglich ist. Im Anhang 1 ist die sogenannte "Holländische Liste" dargestellt, die eine allgemein anerkannte Orientierung für Grenzwerte von Bodenkontaminationen darstellt. Kostenaspekte sind ausschlaggebend wenn mehrere Verfahren zur Sanierung in Betracht kommen. In Tabelle 3 ist ein Kostenvergleich der Hochdruckextraktion mit anderen Bodensanierungsverfahren und deren Vor- und Nachteile dargestellt. Bei den dabei angegebenen Kostenspannen, handelt es sich um Richtwerte, die im Einzelfall stark abweichen können. Um überhaupt einen Kostenvergleich vornehmen zu können, wurden nur die reinen Verfahrenskosten betrachtet. In der Praxis fallen weitere Kosten an (z.B. für Aushub, Transport, Deponierung).

Die bei der Anwendung der Hochdruckextraktion anfallenden Kosten bei hoher Anlagenauslastung, liegen deutlich unter 300 DM/Tonne Boden¹. [17] Damit ist das Verfahren auch wirtschaftlich in der Lage, mit anderen Sanierungsverfahren zu konkurrieren. Diese innovative Sanierungstechnik ist besonders für anspruchsvolle Aufgaben (Kampfstoffe, Explosivstoffe, hohe PAK - und CKW-Kontaminationen in Feinkornfraktionen) geeignet, da sie in diesen Fällen in direkter Konkurrenz zu den thermischen Verfahren steht.

¹

Stand 1993

Tabelle 3 : Vergleich der Hochdruckextraktion mit anderen Bodensanierungsverfahren

Verfahren Preis [DM/t]*	Vorteile	Nachteile
HDE 250-340 [18]	- schonendes Verfahren - “vollständige” Reinigung möglich - für sehr feinkörnige Böden geeignet	- Durchsatz gering
Bodenwäsche 250-300 [19]	- hoher Durchsatz	- Boden liegt nur noch als “Partikelgrößenverteilung” vor - ungeeignet für Böden mit hohem Feinkornanteil - entstehen hochkontaminierte Schlämme
Biologische Verfahren 120-220 [19]	- In-Situ-Verfahren möglich - schonendes Verfahren	- lange Sanierungszeit - für hochtoxische Schadstoffe (z.B. schwerflüchtige PAK's), sowie Böden mit hohem Feinkornanteil ungeeignet
Thermische Verfahren 400-600 [19]	- vollständige Entfernung organischer Schadstoffe - hoher Volumendurchsatz möglich - für jede Bodenart geeignet	- “Boden” muß deponiert werden - Verlagerung der Schadstoffe in die Abluft

* alle Preisangaben ohne Aushub und Transport (Preisangaben sind von 1992/93)

3 Simulation von Hochdruckextraktionsanlagen

Die Hochdruckextraktion wird in vielen Bereichen angewandt. Einsatzgebiete sind die Erdöl- und Kohlechemie, die Pharmazie und Lebensmitteltechnologie. Typische Anwendungsgebiete sind in Punkt 3.1.2 ausführlich dargestellt. Eine neue Anwendung stellt dabei die Verwendung des Verfahrens zur Bodensanierung dar. Auf diesem Gebiet wurden für das Verfahren viele Anwendungen vorgeschlagen, zur industriellen Anwendung ist das Verfahren aber noch nicht gekommen. Das liegt vor allem daran, daß keine Werkzeuge vorhanden sind, mit denen man verlässliche Machbarkeitsstudien und Verfahrensbeurteilungen vornehmen kann. Um eine Beurteilung vornehmen zu können sind Versuche erforderlich, aber durch eine Berechnung des Verfahrens kann ein Teil der Experimente eingespart werden.

Mit Hilfe des Simulators ist man dann in der Lage Machbarkeitsstudien vorzunehmen. Durch die Ermittlung des zu erwartenden Reinigungserfolges und deren Kosten ist dann auch ein Vergleich mit anderen Verfahren möglich.

Die Fließschemasimulation ist ein häufig verwendetes Werkzeug zur Berechnung des stationären Verhaltens von Chemieanlagen. Die dort zum Einsatz kommenden Systeme sind sehr umfangreich. Sie beinhalten Modelle zur Berechnung von Erdölverarbeitungsanlagen und konventionellen stoffwandelnden Anlagen. Diese Berechnungen sind heutzutage Stand der Technik. Die Berechnung spezieller Probleme ist mit diesen Systemen meist aber nur mit großen Aufwendungen möglich, da die erforderlichen Modelle nicht im System enthalten sind und vom Nutzer eingebracht werden müßten. Aber gerade für neue innovative Verfahren, ist zur Vermeidung hoher Entwicklungs- und Verfahrenskosten eine Simulation sinnvoll. Eine Alternative zu den bestehenden Systemen ist die Entwicklung spezieller leistungsfähiger Simulatoren.

3.1 Verfahren der Hochdruckextraktion

3.1.1 Physikalische Grundlagen

Grundlage einer Hochdruckextraktion ist, daß das Extraktionsmittel im überkritischen Zustand vorliegt. Dies ist der Fall, wenn die Temperatur und der Druck oberhalb des für jede Substanz geltenden kritischen Punktes liegen. Für Kohlendioxid ist dies in Abbildung 4 dargestellt.

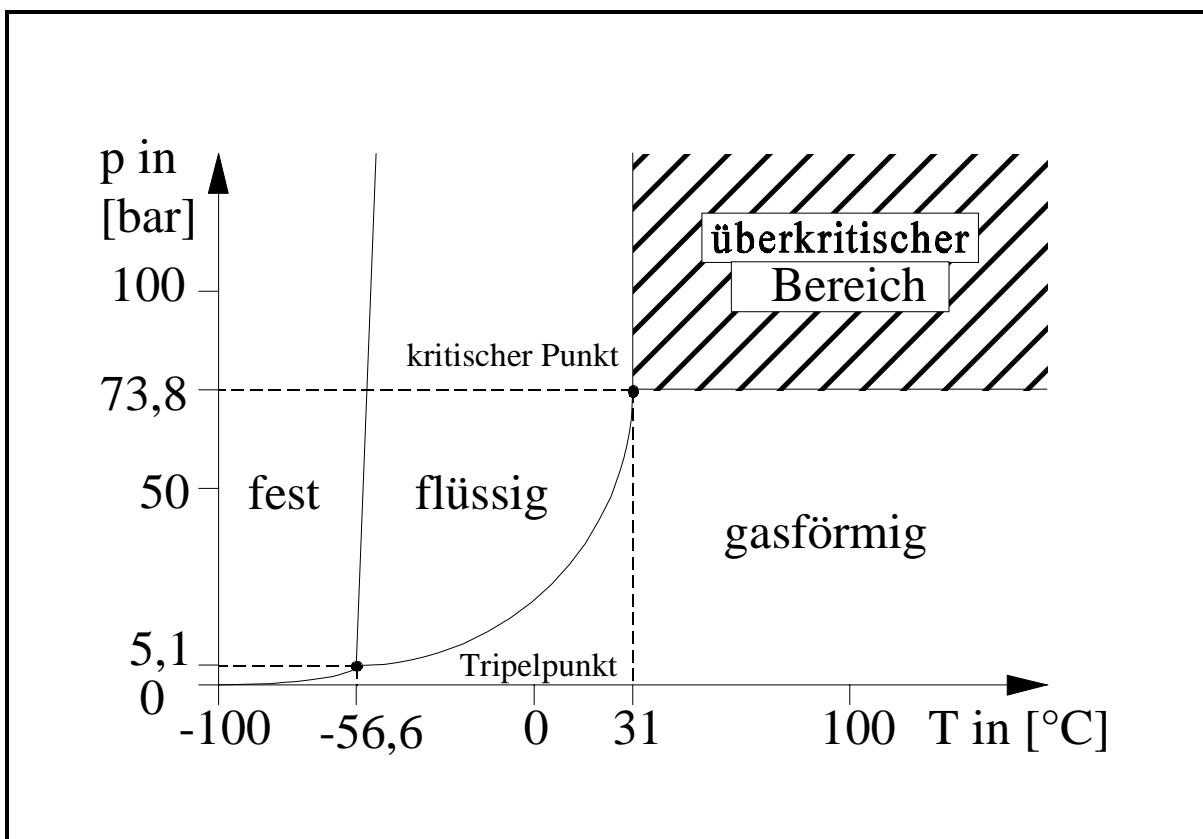


Abbildung 4 : Zustandsdiagramm von Kohlendioxid

Im überkritischen Zustand spricht man von einem Fluid. Der Stoff ist weder flüssig, noch gasförmig. Seine Eigenschaften liegen auch zwischen denen des flüssigen Stoffes und des Gases bei Umgebungstemperaturen. Die Dichte ist fast die der Flüssigkeit, die Viskosität ist in der Größenordnung des Gases und der Diffusionskoeffizient liegt zwischen der der Flüssigkeit und des Gases. Ein Vergleich dieser Eigenschaften ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Vergleich der physikalische Eigenschaften bestimmter Zustände

Zustand	ρ in kg/m ³	η in kg/ms	D in m ² /s
gasförmig	0,6 - 2,0	10^{-5}	10^{-5}
überkritisch	500 - 900	10^{-5}	10^{-7}
flüssig	600 - 1000	10^{-3}	10^{-9}

In der Nähe des kritischen Punktes beträgt der Diffusionskoeffizient eines Fluids mehr als das Zehnfache der der Flüssigkeit. Dadurch entstehen durch die geringe Viskosität sehr gute Transporteigenschaften. Hieraus resultiert auch, daß verdichtete Gase das ideale Extraktionsmittel für sehr feinkörnige oder poröse Materialien sind. Des weiteren besitzen überkritische Fluide keine Oberflächenspannung und können daher alle Oberflächen gleichermaßen gut benetzen. [20]

Das Gemisch aus dem Extraktionsmittel und den zu trennenden Komponenten liegt aber unterkritisch vor. Es existieren dabei mindestens 2 Phasen: Fluid - Flüssigkeit bzw. Fluid - Feststoff. Dadurch ist auch eine Phasentrennung möglich. Dies ist der eigentliche Trennprozeß. Bei Berechnungen wird die Fluidphase meist als Dampfphase simuliert.

3.1.2 Historische Entwicklung und technische Anwendungen

Die ersten grundlegenden Entdeckungen über die lösende Wirkung komprimierter Gase wurden bereits im 19. Jahrhundert gemacht. Bereits im Jahre 1879 wurde festgestellt, daß Feststoffe wie Metallhalogenide in Ethanol oder Tetrachlormethan unter Bedingungen oberhalb des kritischen Punktes des Extraktionsmittels löslich sind. [21] Etwa 1943 wurde die erste technische Anwendung der lösenden Wirkung von Gasen vorgeschlagen. Es handelte sich dabei um die Entasphaltierung von Ölen. [22] Aber erst in den fünfziger Jahren unseres Jahrhunderts wurden weitere Experimente vorgenommen. Um 1950 entdeckten Ziegler und Gellert die "Aufbaureaktion" von Triethylaluminium mit Ethylen. Dabei erkannte man das Phänomen der Stofftrennung nicht. Man nahm fälschlicherweise an, daß das Triethylaluminium vom Gas in Form von Tropfen mitgerissen wurde. Erst 1962 entdeckte man durch systematische Untersuchungen, daß es sich hier um ein neues Prinzip der Stofftrennung handelt. [23] Im Jahre 1970 wurde eine Variante zur Entcoffeinierung von grünen Kaffee technologisch umgesetzt. Als Extraktionsmittel wurde dabei das pharmakologisch vollkommen unbedenkliche überkritische Kohlendioxid verwendet. [21] Die Anwendung von Kohlendioxid als Extraktionsmittel hat viele Vorteile:

- vollständige Trennung von Boden und Schadstoff
- Betriebstemperaturen in Nähe der Umgebungstemperatur
- Ersatz flüssiger Extraktionsmittel
- selektives Trennen
- physiologisch völlig unbedenklich
- günstige kritische Daten ($p_{kr.}=73,8$ bar; $T_{kr.}=304,15$ K)
- Unbrennbarkeit
- günstiger Preis
- leichte Beschaffbarkeit

Auf Grund dieser industriellen Nutzung wurden weitere Anwendungsmöglichkeiten zur Gewinnung von Naturstoffen erforscht. Für die Gewinnung von Naturstoffen ist die Hochdruckextraktion besonders geeignet, da dieses Verfahren bei niedrigen Temperaturen durchgeführt wird. [24] Im Jahr 1975 wurde ein Verfahren zur Extraktion von Kohle mit komprimierten Gasen entwickelt. [22] Vor einigen Jahren wurde die Nutzung von überkritischen Wasser vorgeschlagen. [25] Überkritisches Wasser ist vor allem als Extraktionsmittel für feste Brennstoffe geeignet.

Mit der Gasextraktion ist es möglich geworden, Stoffmischungen auf bisher unübliche Weise zu trennen. Weiterhin wird es möglich werden wegen des hohen Aufwandes bisher nicht durchführbare Trennungen zu verwirklichen. [25] Die Gasextraktion hat ein sehr breites Anwendungsgebiet (z.B. Lebensmittelindustrie, Landwirtschaft, Umweltschutz). Beispiele für die Anwendung der Gasextraktion gibt es zahlreiche. Einige typische sind in der Tabelle 5 dargestellt. Besondere Bedeutung hat die Gasextraktion von Naturstoffen erlangt.

Tabelle 5: Anwendungsbeispiele für die Hochdruckextraktion

Anwendungsbeispiel	Literatur
Entkoffeinierung von Kaffee	[21]
Extraktion von Aromastoffen aus Pflanzen (z.B. Kakaoaroma und Kakaobutter)	[22]
Entfernung von Harz und Asphalt aus Erdöl	[22]
Extraktion von Kohlebestandteilen	[22]
Extraktion von Ozokerit aus Ozokeriterzen	[22]
Reinigung von Rohozokerit (Asphaltentfernung)	[22]
Extraktion von Alanen	[22]
Entasphaltierung von Ölen	[22]
Trennung von Ethanol - Wasser	[26]
Gewinnung von Speiseöl aus der Rapssaat	[27]
Extraktion des natürlichen Insektizides Pyrethrum (biologisch abbaubar, stark wirksam, für Warmblüter unschädlich) aus den Blüten der dalmatinischen und persischen Chrysanthene	[27]
Extraktion von Kabeljau-Öl	[28]
Trennung von Lecitin und Sojaöl	[29]
Fraktionierung von Triglyceriden	[30]
Extraktion der freien Fettsäure aus Palmöl	[31]
Extraktion von Monoglyceriden	[31]

3.1.3 Anwendung zur Bodensanierung

Ausgehend von der im Bild 2 dargestellten allgemeinen Verfahrensbildes ergeben sich in Abhängigkeit der technologischen Problemstellung unterschiedliche technologische Realisierungsvarianten. Nachfolgend sollen einige beispielhaft dargestellt werden:

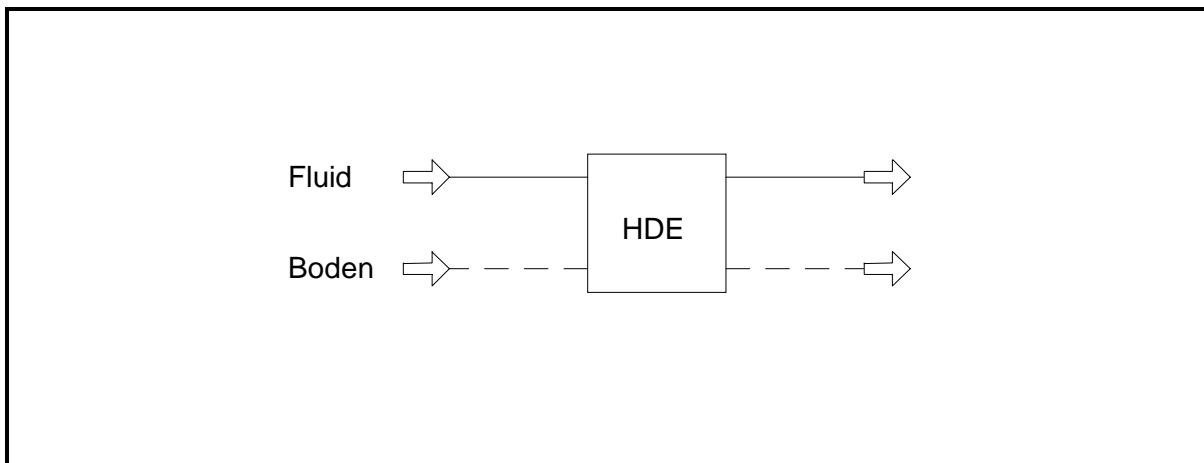


Abbildung 5 : Verfahrensvariante 1

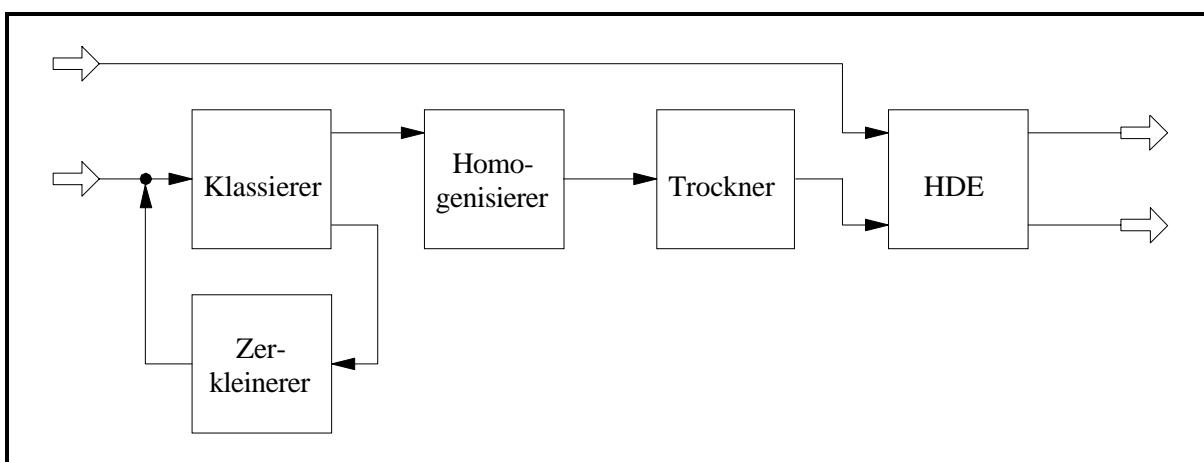


Abbildung 6 : Verfahrensvariante 2

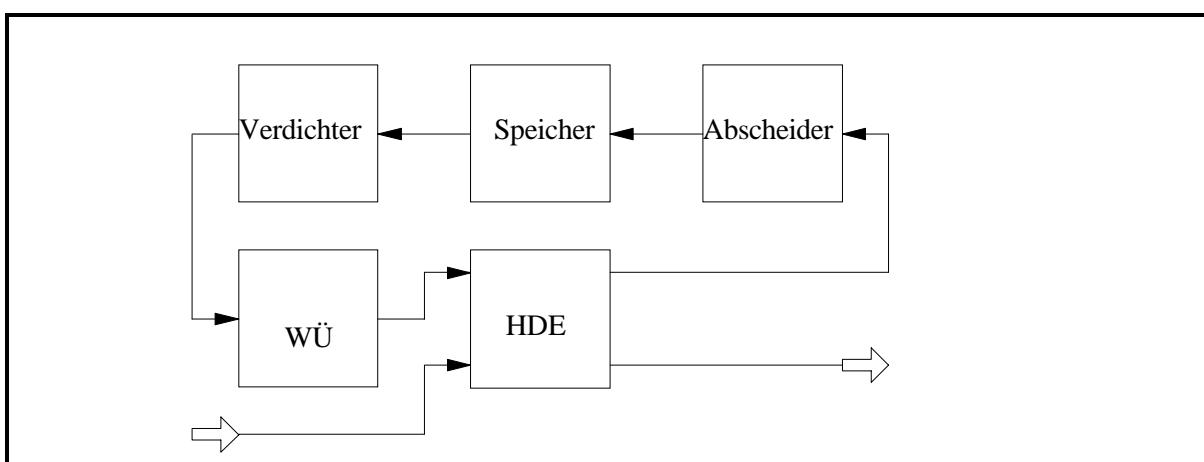


Abbildung 7 : Verfahrensvariante 3

3.2 Spezielle Anforderungen der Hochdruckextraktion an eine Simulation

Bei der Simulation erfolgt eine Berechnung aller in den verschiedenen technologisch sinnvollen HDE-Verfahren technischen und ökonomischen Parameter in Abhängigkeit von den entsprechenden Vorgaben. Bei solch einer Simulation unterscheidet man grundsätzlich zwischen stationärer und dynamischer Simulation.

Das Ziel der Simulation der im Abschnitt 2.2 dargestellten HDE-Verfahren zur Bodensanierung besteht in der Berechnung aller interessierenden technischen und ökonomischen Parametern in Abhängigkeit der entsprechenden Vorgaben. Die Verfahren werden im allgemeinen kontinuierlich bzw. quasikontinuierlich betrieben, wobei der Extraktor zur Zeit noch diskontinuierlich betrieben wird. Die Fließschemasimulation für kontinuierliche Prozesse bzw. die stationäre Simulation ist zur Realisierung des obigen Ziels ausreichend. Die dynamische Simulation ist die exaktere Widerspiegelung der technischen Gegebenheiten. Dort sind kompliziertere Modelle erforderlich, die aber teilweise noch nicht vorhanden sind. Die Zahl der beschreibenden Daten ist sehr viel größer und wesentlich schwieriger beschaffbar, so daß eine Lösung des Simulationsproblems mit den zur Zeit zur Verfügung stehenden Daten, Modellen und Lösungsmethoden schwer möglich ist bzw. mit wesentlich größeren Ungenauigkeiten verbunden wäre als eine stationäre Simulation.

Bei der stationären Simulation wurden 3 verschiedene Lösungsmethoden entwickelt:

- **sequentiell modulare Methode** (topologisch orientierte Fließschemasimulation)
Das Fließbild wird in einzelne Blöcke bzw. Elemente eingeteilt. Die Berechnung erfolgt dann sequentiell von Element zu Element wobei die Modelle so gestaltet werden, daß mit Hilfe der Eingangsströme und den das Element beschreibenden Parametern jeweils die Ausgangsströme berechnet werden. Für die Festlegung der Elementgrenze bestehen eigentlich keine Beschränkungen. Im Laufe der Entwicklung der Fließschemasimulationstechnik hat es sich als günstig erwiesen, die verfahrenstechnischen Grundoperationen als Elemente zu benutzen.
- **gleichungsorientierte Methode**
Die Anlage wird durch ein großes nichtlineares Gleichungssystem beschrieben. Dieses wird dann simultan gelöst.
- **simultane Methode**
Verbindung der beiden vorhergehenden Methoden.

Die topologisch orientierte Fließschemasimulation besitzt viele Vorteile und entspricht am

meisten der Denkweise eines Ingenieurs.[32] Vorteile dieser Methode gegenüber der gleichungsorientierten sind:

- Ablauf der Simulation ist leicht nachvollziehbar
- Fehler können leicht aufgefunden werden.
- relativ geringer mathematischer Aufwand

Nachteile gegenüber der gleichungsorientierten Methode sind:

- Konvergenzprobleme bei vielen Rückführungen bzw. erhöhter Aufwand, bei Vorgabe von Größen die in Ausgangsströmen oder in Ergebnissen von Elementberechnungen enthalten sind. Aus der in Abschnitt 3.1.3 dargestellten Technologie geht hervor, daß das topologisch orientierte Konzept für die Lösung des Simulationsproblems geeignet ist, da wenig Rückführungen vorhanden sind.

Bei der topologisch orientierten Fließschemasimulation hat sich eine Datenstrukturierung Stoff, Strom, Element als günstig erwiesen. Die Programmstrukturierung erfolgt anhand der Zustands- und Elementberechnung.

Für die konventionelle Fließschemasimulation kann die Daten- und Programmstruktur durch die Erfahrungen bei der Entwicklung solcher Systeme und den Anforderungen, die sich aus dem berechnenden Gegenstand ergeben, als feststehend betrachtet werden.

Die Elementemodelle beinhalten die Stoff- und Energiebilanzen, die über die entsprechenden Zustandsberechnungen und elementspezifische Parameter (Auslegungsgrößen, Wirkungsgrade usw.) verknüpft werden.

Die Strombeschreibung muß so gestaltet werden, daß die Aufgabe der Datenübertragung zwischen den oben genannten Elementen entsprechend der ausgewählten mathematischen Modelle realisiert werden kann.

Die Stoffbeschreibung muß wiederum den Anforderungen der Elemente und Strömen gerecht werden.

Für technologische Probleme, die von den mit konventionellen Fließschemasimulationsprogrammen zu bearbeitenden Problemen völlig abweichen, muß untersucht werden, inwieweit die dort vorgenommenen Daten- und Programmstrukturierungen übernommen werden kann. Die Dateneinteilung in die Ebenen Stoff, Strom, Element und Programmstrukturierung kann prinzipiell für den Problemkreis der HDE für Bodensanierung übernommen werden, wobei innerhalb der einzelnen Datengruppen auf die speziellen technischen Anforderungen Rücksicht genommen werden muß. Es muß eine Festlegung der Elementgrenzen und eine Ermittlung der Zustandsgrößen, die für die Berechnung der Elemente erforderlich sind, sowie der Modelle für die Element- und Zustandsberechnung erfolgen. Spezielle Anforderungen

ergeben sich aus:

- Behandlung unterschiedlicher Böden
- Hochdruckbedingungen (Extraktionsmittel überkritisch)
- Extraktion von festen Schadstoffen aus kontaminierten Böden
- Einbindung von diskontinuierlich betriebenen Elementen in den kontinuierlichen Prozeß.

Als Beispiel sei hier der Schadstoffaustrag aus dem Boden genannt, was ein dynamischer Vorgang ist, da zur Zeit dieser Prozeß noch in diskontinuierlich betriebenen Apparaten vorgenommen wird. Dies liegt wiederum darin begründet, daß es noch nicht gelungen ist, die stabile kontinuierliche Zu- und Abfuhr des Feststoffes unter den Hochdruckbedingungen des Extraktors technisch angemessen zu realisieren. Durch den nachgeschalteten Abscheider kann der Prozeß wieder stationär betrachtet werden. Siehe dazu Abbildung 8.

Entsprechend der unter Abschnitt 3.1.3 dargestellten technologischen Varianten sind für die Simulation folgende Elemente erforderlich:

- Hochdruckextraktion
- Bodenvorbereitung (Trockner, Klassierer, Mischer usw.)
- Wärmeübertrager
- Abscheider
- Pumpen, Verdichter.

Die Strombeschreibung für das Verfahren HDE enthält folgende Größen:

Druck , Temperatur , Gesamtmaschenstrom, Komponenten und Teilmassenströme, Beschreibung des Feststoffes durch eine Partikelgrößenverteilung, sowie grafische Daten für das Simulationsprogramm.

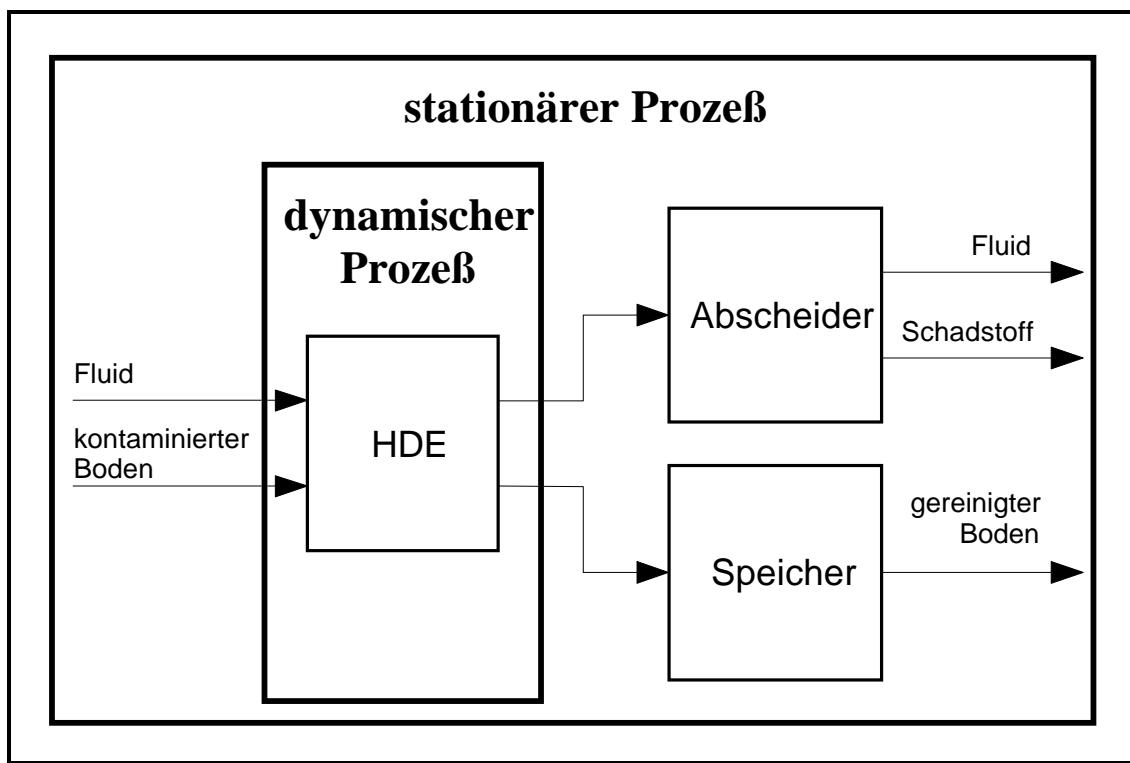


Abbildung 8 : Darstellung des Prozesses HDE

Bei der Stoffbeschreibung wird grundsätzlich unterschieden, ob es sich um das Extraktionsmittel (Fluid), den Schadstoff (Feststoff) oder den Boden (Matrices) handelt. Die notwendige Beschreibung dieser Größen unterscheidet sich hinsichtlich der erforderlichen Ein- und Ausgangsgrößen grundsätzlich.

4 Modellierung der Bodensanierung mit Hilfe überkritischer Fluide

4.1 Elementbeschreibung

4.1.1 Hochdruckextraktor

Das zentrale Element zur Modellierung der Bodensanierung mit Hilfe überkritischer Fluide stellt das Hochdruckextraktionselement dar. Dieses verfügt über 2 Ein- und Ausgänge. Jeweils ein Ein- und Ausgang ist kontinuierlich und einer diskontinuierlich. Kontinuierlich erfolgt der Extraktionsmittelfluß und diskontinuierlich der Bodenein- und Austrag. Zur Modellierung des Hochdruckextraktors ist eine Massenbilanz der Schadstoffkomponente aufzustellen. Es wird die Annahme getroffen, das es sich bei der Durchströmung um eine Kolbenströmung handelt.

4.1.1.1 Modell

Bei der Modellierung des Hochdruckextraktors ist zu unterscheiden, ob es sich um einen axial oder radial durchströmten Extraktor handelt. Im folgenden wird das Modell für einen axial durchströmten Extraktor angegeben.

Dazu wird der Extraktor in einzelne Volumenelemente zerlegt, wie in Abbildung 9 dargestellt. Dieses Volumenelement passieren ein Konvektionsstrom und ein molekularer Diffusionsstrom. Des weiteren ist ein Stoffübergang zwischen Feststoffpartikel (Boden) und Fluid (Extraktionsmittel) zu beachten.

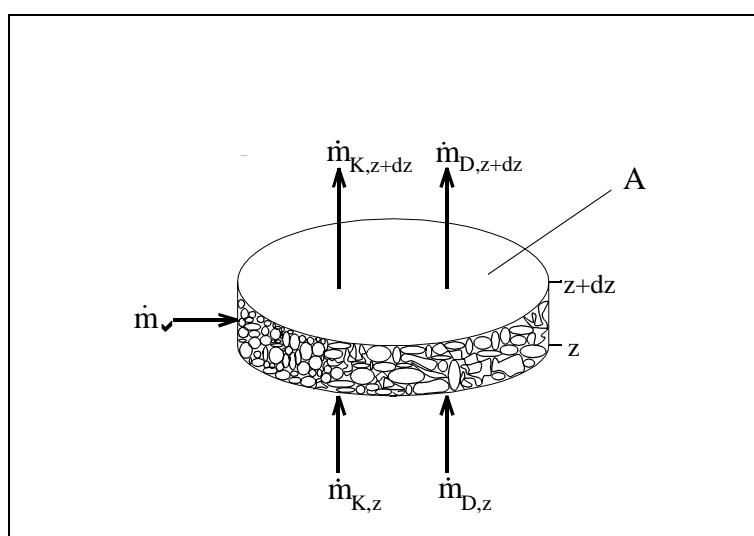


Abbildung 9 : Volumenelement des Axialkorbes [4]

Die konvektiven und dispersiven Stoffströme an der Stelle ($z+dz$) lassen sich mit Hilfe einer TAYLOR-Reihen-Entwicklung direkt durch die Stoffströme an der Stelle (z) ausdrücken.

Das Modell wird durch eine Stoffbilanz charakterisiert. Eine Energiebilanz ist nicht erforderlich, da man davon ausgehen kann, daß die Apparatur adiabat betrieben wird, so daß die Wärmeverluste an die Umgebung annähernd gleich Null sind.

Die allgemeine, instationäre Stoffbilanz lautet:

$$\frac{\partial m_{PAK}}{\partial t} = \dot{m}_\beta + \dot{m}_{D,z} + \dot{m}_{K,z} - \dot{m}_{D,z+dz} - \dot{m}_{K,z+dz} \quad (1)$$

Dabei bedeuten der Term auf der linken Seite von Gleichung (1) den Akkumulations- oder Speicherterm, der erste Term der rechten Seite den Stoffübergang, der zweite und vierte Term den Stofftransport durch Diffusion und der dritte und fünfte Term den konvektiven Stofftransport, jeweils an den Stellen (z) bzw. ($z+dz$).

Die einzelnen Ausdrücke der Gleichung (1) werden wie folgt berechnet:

$$m_{PAK} = A * dz * \epsilon * \rho_F * c_F \quad (2)$$

$$\dot{m}_\beta = -(1 - \epsilon) * A * dz * \rho_B * \frac{\partial c_S}{\partial t} \quad (3)$$

$$\dot{m}_{D,z} = -D_{Ax} * A * \epsilon * \rho_F * \frac{\partial c_F}{\partial z} \quad (4)$$

$$\dot{m}_{K,z} = A * u_0 * \rho_F * c_F \quad (5)$$

Werden die einzelnen Ausdrücke in Gleichung (1) eingesetzt, ergibt sich die folgende Differentialgleichung für den Axialkorb:

$$\frac{\partial c_F}{\partial t} + \frac{u_0}{\epsilon} \frac{\partial c_F}{\partial z} = - \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{\rho_B}{\rho_F} \frac{\partial c_S}{\partial t} + D_{Ax} \frac{\partial^2 c_F}{\partial z^2} \quad (6)$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage für die numerische Berechnung des Extraktors.

In der Abbildung 9 ist das Volumenelement des Radialkorb es dargestellt.

Aus vorangegangenen Untersuchungen [4][5] geht hervor, daß der Diffusionsterm im allgemeinen vernachlässigt werden kann.

Bei dem Radialkorb lautet die instationäre Differentialgleichung:

$$\frac{\partial m_{PAK}}{\partial t} = \dot{m}_\beta + \dot{m}_{D,r} + \dot{m}_{K,r} - \dot{m}_{D,r+dr} - \dot{m}_{K,r+dr} \quad (7)$$

Daraus ergibt sich nach dem Umformen und vernachlässigen der Diffusion folgende Gleichung:

$$\frac{\partial c_F}{\partial t} + \frac{u_0(r)}{\epsilon} \frac{\partial c_F}{\partial r} = - \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{\rho_B}{\rho_F} \frac{\partial c_S}{\partial t} \quad (8)$$

$$\frac{\partial c_F}{\partial t} + \frac{u_0}{\epsilon} \frac{\partial c_F}{\partial z} = - \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{\rho_B}{\rho_F} \frac{\partial c_S}{\partial t} \quad (9)$$

Bei der Gleichung (9) handelt es sich um eine partielle Differentialgleichung erster Ordnung. Die Lösung dieser Differentialgleichung wird auf numerischem Weg ermittelt. Als Lösungsalgorithmus wird das Differenzenverfahren gewählt.

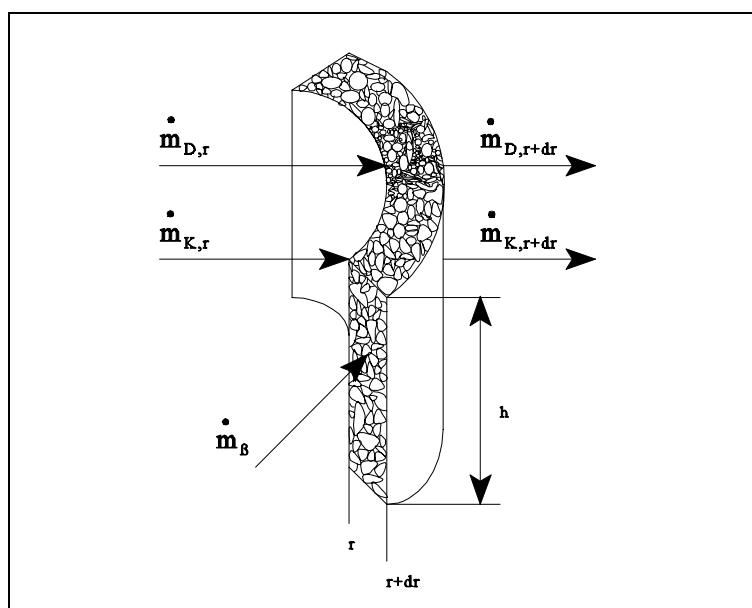


Abbildung 10 : Volumenelement des Radialkorb es [4]

Diese Bilanzgleichung ist unter Berücksichtigung des Volumens ($dV = 2 \pi r h dr$) identisch, der des axial durchströmten Extraktors.

Im Unterschied zum Axialkorb muß hier aber die Ortsabhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit beachtet werden. Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung läßt sich folgende Abhängigkeit ermitteln:

$$u_0(r) = u_0(r_i) * \frac{r_i}{r} = u_0(r_a) * \frac{r_a}{r} \quad (10)$$

4.1.1.2 Desorptionsrate

Die Bilanzgleichung (Gl. 9) enthält noch als weitere Unbekannte die sogenannte Desorptionsrate ($\partial c_s / \partial t$), die sich aber über eine Massenbilanz um ein einzelnes Bodenpartikel ermitteln läßt.

Es ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -3 * \frac{\beta}{r_p} * \Omega_K * (c_F^{Gl} - c_F) \quad (11)$$

Hierbei bedeuten:

β	- Stoffübergangskoeffizient
r_p	- Partikelradius des Bodens
Ω_K	- Oberflächenkorrekturfaktor
c_F^{Gl}	- Gleichgewichtsfluidkonzentration
c_F	- Fluidkonzentration

Die Gleichgewichtsfluidkonzentration c_F^{Gl} wird mit Hilfe der Adsorptionsisothermen ausgerechnet (siehe Punkt 4.3.1.1).

Während der Stoffübergangskoeffizient nach bekannten Beziehungen der Form $Sh = f(Re, Sc)$ berechnet werden kann, ist hingegen der Oberflächenkorrekturfaktor eine rein experimentelle Größe, die berücksichtigt, daß der Schadstoff nicht die gesamte Bodenoberfläche gleichmäßig belegt, sondern nur einen Bruchteil der verfügbaren Oberfläche bedeckt.

Mit Hilfe dieser Größe wird man der Beziehung:

$$A_{\text{tatsächlich}} = \Omega_K * A_{\text{Partikel}} \quad (12)$$

gerecht.

Er wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\Omega_K = \Omega_K^o * \left(\frac{C_S}{C_S^o} \right)^{\frac{2}{3}} * \left(\frac{r_P}{r_P^o} \right) \quad (13)$$

Die Ähnlichkeitskennzahlen SCHMIDT, REYNOLDS und SHERWOOD werden folgendermaßen berechnet.

$$Re = \frac{2 * r_p * u_F * \rho_F}{\eta_F} \quad (14)$$

$$Sc = \frac{\eta_F}{\rho_F * D} \quad (15)$$

Die Berechnungsgleichung für SHERWOOD stammt dabei von BRAUER:

$$Sh = 2 + \left(\frac{0,66}{1 + Sc} + \frac{Sc}{2,4 + Sc} \left(\frac{0,79}{Sc^{1/6}} \right) \right) \frac{Re Sc^{1,7}}{(1 + Re Sc)^{1,2}} \quad (16)$$

Um den Stoffübergang beschreiben zu können, benötigt man den Diffusionskoeffizienten D. Zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten wird von Sassi et al. [33] folgende Gleichung vorgeschlagen:

$$D = 6,9 * 10^{-15} \frac{\sqrt{M_S} * T}{\eta_F * v_S^{0,6}} \quad (17)$$

Der Vorteil dieser Gleichung gegenüber anderen ist, daß man vom Feststoff nur das molare Volumen bei Normalbedingungen ($T=298,15$ K und $p=101,325$ kPa) benötigt. Die weiteren benötigten Größen, wie die Viskosität und das molare Volumen des Extraktionsmittels sind bekannt oder berechenbar. Gegenüber den von den Autoren gemessenen Werten beträgt der

mittlere Fehler rund 4%.

Aus der Sherwood-Zahl schließlich lässt sich nun der Stoffübergangskoeffizient β aus der bekannten Beziehung

$$\beta = \frac{Sh * D}{d_p} \quad (18)$$

ermitteln.

4.1.1.3 Anfangsbedingungen

Abhängig von der Struktur der Differentialgleichung werden die Nebenbedingungen noch in Anfangs- und Randbedingungen unterschieden. Beim hier vorliegenden Problem sind wegen der instationären Bilanzgleichung eine Anfangsbedingung für den Zeitpunkt $t = 0$ und eine Anfangsbedingung für die Stelle $z = 0$ festzulegen.

Die Anfangsbedingungen für den Zeitpunkt $t = 0$ lauten

$$c_s(z,t=0) = c_s^0 \quad (19)$$

$$c_F(z \neq 0, t=0) = 0 \quad (20)$$

Die Anfangsbedingung für die Stelle $z = 0$ lautet:

$$c_F(z=0, t) = c_F^{\text{Ein}} \quad (21)$$

Mit den Differentialgleichungen (Gl. 9, Gl. 11) und den eben benannten Anfangsbedingungen (Gl. 19 bis Gl. 21) ist das mathematische Modell hinreichend beschrieben und somit numerisch lösbar.

4.1.1.4 Numerische Lösung

Um Gleichung 9 numerisch zu lösen, werden die Differentialquotienten durch Differenzenquotienten ersetzt. Für das Ersetzen durch Differenzenquotienten gibt es drei Möglichkeiten:

1. Vorwärtsdifferenzenquotient

$$\frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{x=x_i} \approx \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x} \quad (22)$$

2. Rückwärtsdifferenzenquotient

$$\frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{x=x_i} \approx \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta x} \quad (23)$$

3. Zentraler Differenzenquotient

$$\frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{x=x_i} \approx \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2 \Delta x} \quad (24)$$

x_i ist dabei eine beliebige Stelle innerhalb des numerischen Gitters, an der der Funktionswert f_i berechnet wird. Zweite Differenzenquotienten müssen nicht betrachtet werden, da sie wegen der Vernachlässigung der Diffusion entfallen.

Bei Wahl des Rückwärtsdifferenzenquotienten kann eine explizite Lösung erfolgen, da nur auf bekannte Werte vorangegangener Iterationsschritte zurückgegriffen wird, wohingegen bei Wahl des Vorwärts- oder zentralen Differenzenquotienten ein impliziter Rechenalgorithmus notwendig sein kann. Aus diesem Grunde ersetzt man nun in der Differentialgleichung (Gl. 9) die Differentialquotienten durch entsprechende Rückwärtsdifferenzenquotienten, und man erhält:

$$\frac{c_F|_t - c_F|_{t-\Delta t}}{\Delta t} + \frac{u_0}{\epsilon} \frac{c_F|_z - c_F|_{z-\Delta z}}{\Delta z} = - \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{\rho_B}{\rho_F} \frac{c_S|_t - c_S|_{t-\Delta t}}{\Delta t} \quad (25)$$

Berechnet man gleichzeitig noch die Desorptionsrate in der Form

$$\frac{c_s|_t - c_s|_{t-\Delta t}}{\Delta t} = -3 * \frac{\beta}{r_p} * \Omega_K * (c_F^{Gl} - c_F|_{t-\Delta t}) \quad (26)$$

läßt sich die Abbruchbedingung der Iteration mit der gewünschten Bodenendbeladung oder vorgegebener Zeit definieren. Um bei vorgegebener Bodenendbeladung immer einen Abbruch der Iteration zu gewährleisten, wird noch eine zusätzliche Abbruchbedingung definiert (Maximale Iterationsanzahl).

4.1.2 Abscheider

Bei der Abscheidung werden grundsätzlich zwei Fälle unterschieden. Die Abscheidung kann durch die geeignete Wahl der Prozeßparameter (Druck, Temperatur) erfolgen. Zusätzlich kann die Abscheidung noch über Aktivkohle geschehen. Die Abscheidung über Aktivkohle hat den entscheidenden Vorteil, daß man die Abscheidung in der Nähe der Extraktionsbedingungen vornehmen kann. Dadurch wird die Abscheidung energetisch günstiger. Nachteilig ist der Verbrauch eines weiteren Hilfstoffes, der in der Regel als Sondermüll mit entsorgt werden muß. Dem Abscheider liegt das Löslichkeitsmodell zugrunde. In ihm wird die ideale Löslichkeit zu den eingegebenen Bedingungen errechnet. Bei der Verwendung von Aktivkohle muß zusätzlich noch die Adsorptionsisotherme bestimmt werden. Der Fluidstrom verläßt dann zu den angegebenen Bedingungen (mit einem Rest Schadstoff) den Abscheider. Der ausgefallene Schadstoff bleibt im Abscheider, der gleichzeitig die Funktion eines Speichers übernimmt. Das Abscheiderelement hat einen Eingang und zwei Ausgänge. Der eine Ausgang ist diskontinuierlich (Schadstoffaustrag).

4.1.3 Elemente zur Druckerhöhung

Zur Druckerhöhung können Pumpen oder Kompressoren eingesetzt werden. Der Vorteil der Pumpen ist dabei eine im Gegensatz zu den Kompressoren kleinere Antriebsleistung, und damit geringere Energiekosten. Nachteilig ist, daß bei Pumpen Kavitation eintreten kann. Um dies zu vermeiden ist ein weiterer Kühlapparat erforderlich. In Großanlagen wird meist ein Kompressor eingesetzt. Die Entscheidung der Verwendung einer Pumpe oder eines Kompressors ist nur für eine nachfolgende Kostenabschätzung relevant.

4.1.4 Elemente der Bodenvorbereitung

Der Bodenvorbereitung kommt eine entscheidende Rolle zu. Der Boden sollte für die Extraktion in trockener, homogenisierter Form vorliegen, und zerkleinert sein. Die Elemente der Bodenvorbereitung müssen in eine Simulation mit einbezogen werden, da sie für die Kostenrechnung von großer Bedeutung sind. Sie müssen bei der Berechnung der Anlagenkosten mit einbezogen werden, wie auch die bei ihnen entstehenden Betriebskosten (Energiekosten) können nicht vernachlässigt werden.

4.1.4.1 Trockner

Die Trocknung des Bodens spielt bei der Hochdruckextraktion eine entscheidende Rolle. Würde man den feuchten Boden extrahieren, würde es zur Bildung von Agglomeraten kommen. Agglomerate führen zu einer Verlängerung der Diffusionswege des Schadstoffes. Dadurch erhöht sich die Extraktionsdauer, was wiederum eine geringere Anlagenkapazität zur Folge hat. Bei den Trocknern muß man grundsätzlich zwischen mechanischen und thermischen Trocknern unterscheiden. Mechanische Trockner haben den Vorteil, daß sie energetisch günstiger sind. Bei Feinkornschlamm versagen sie allerdings, da dort die Adhäsions- und Innenflüssigkeit nicht abgetrennt werden können. Diese geringe Flüssigkeitsmenge ist für den weiteren Extraktionsprozeß nicht weiter hinderlich. Eine vollständige Trocknung erreicht man z. B. mit einer Ofentrocknung. Mechanische Trockner wären z.B.: Zentrifugalentfeuchtung,

Vakuumbandtrocknung, Entfeuchtung durch Siebbandpressen und Kammerfilterpressen. Zu den thermischen Verfahren zählen die Trocknung in Röhrentrocknern, in Wirbelschichttrocknern, in Trockenschränken, sowie in Kontakttrocknern.

4.1.4.2 Klassierer

Für den entsprechenden Klassierer muß die entsprechende Partikelgrößenverteilung als Eingangsgröße vorliegen. Der Klassierer besitzt zwei Ausgänge (Grob- und Feingut). Berechnet werden die an den Ausgängen vorliegenden Massenströme, sowie die neue Partikelgrößenverteilung. Als Elementparameter ist die Trenngrenze einzugeben. Zur Vereinfachung werden die Partikel als Kugeln betrachtet und der Gütegrad der Trennung als 1 angenommen.

4.1.4.3 Zerkleinerer

Für das Element des Zerkleinerers gilt gleiches wie im Punkt 4.1.4.2. Der Zerkleinerer verfügt allerdings nur über einen Ausgang.

4.1.4.4 Feststoffmischer

Beim Mischer (Homogenisierer) handelt es sich um ein für die Simulation nicht unbedingt benötigtes Element. Bei der Simulation wird vorausgesetzt das die Partikel homogen verteilt sind. In der Praxis sieht dies ganz anders aus. Aus diesem Grund erfolgt dort eine Homogenisierung des Bodens. Bei der Simulation des Feststoffmischers werden die Ausgangsparameter gleich den Eingangsparametern gesetzt. Dieses Element hätte nur für einen dynamischen Fall Bedeutung, in dem die Partikelgrößenverteilung je Volumenelement betrachtet wird. Dieses Element wird trotzdem für die Simulation benötigt, da es in die Kostenrechnung mit eingeht. Es wird der benötigte Energieverbrauch abgeschätzt und das Element fließt in die Berechnung der Investitionskosten mit ein.

4.1.5 Elemente der Wärmeübertragung

Bei den Wärmeübertragern unterscheidet man Wärmeaustauscher und Heizungen. Beide Elemente stehen für die Simulation zur Verfügung. Bei Wärmeübertragern wird ein thermischer Energieaustausch durch ein Hilfsmedium vorgenommen. Dies ist meistens Wasser oder Wasserdampf. Bei einem Wärmetauscher ist die Austauschfläche der entscheidende Parameter. Weiterhin ist maßgebend, ob der Wärmeübertrager im Gleichstrom oder Gegenstrom betrieben wird. Zur Berechnung benötigt man als Stoffwert, den cp-Wert. Bei Heizungen erfolgt ein Energieeintrag infolge elektrischer Energie. Die Verlustleistung kann angegeben werden. Die elektrische Leistung wird dem Medium zugerechnet.

4.1.6 Verteiler und Mischer

Verteiler und Mischer dienen dem Aufspalten oder Zusammenführen von Strömen. Beim Aufspalten eines Stromes reicht die Angabe in welchen Verhältnis dies erfolgen soll. Beim Mischen von Strömen muß noch eine Zustandsberechnung erfolgen.

4.1.7 Ein- und Ausgänge

Die Eingänge sind dazu da, um dem System die Eingangsparameter und Stoffe zu übergeben. Die Ausgänge sind dazu da, die erhaltenen Parameter darzustellen. Diese Größen könnten auch dem davorgehenden Strom mitgeteilt werden, dies würde aber dem Prinzip der Simulation widersprechen.

Bei den einzugebenden Parametern handelt es sich um folgende:

- Stoffe und ihr Massenstrom
- Druck
- Temperatur
- Partikelgrößenverteilung.

4.1.8 Speicher

Der Speicher dient als Ein- oder Ausgabeelement für diskontinuierlich verlaufende Teilprozesse.
In seinem Aufbau ist er analog der Elemente Ein- und Ausgang.

4.2 Strombeschreibung

Die Ströme dienen dem Verbinden der Elemente. Sie müssen vom Ausgang eines Elementes die für den Eingang eines weiteren Elementes benötigten Größen übernehmen. Aus diesem Grund müssen die Ströme alle für ein Element benötigten Größen aufnehmen können. Dies sind zum einen die Komponenten mit ihren jeweiligen Massenströmen, die Verfahrensparameter, sowie Informationen über vorliegende Feststoffe.

Wichtig ist hierbei, daß die Informationsstruktur der Ströme einfach erweiterbar und änderbar ist, so daß man zukünftigen Elementanforderungen gerecht wird.

4.3 Stoffbeschreibung

4.3.1 Phasengleichgewichte

4.3.1.1 Adsorptionsisothermenmodell

Die Adsorptionsisothermen stellen die Abhängigkeit der Fluidkonzentration von der Bodenkonzentration dar. Die berechnete Löslichkeit des Schadstoffes im Fluid stellt dabei nur einen Anhaltspunkt dar. Die tatsächlich erreichbaren Löslichkeiten im Dreistoffgemisch Boden-Fluid-Schadstoff sind meist Größenordnungen geringer.

An das Adsorptionsisothermenmodell werden folgende zwei Anforderungen gestellt:

- max. Fluidkonzentration ist eine Funktion von p und T
- bei kleinen Bodenkonzentrationen ist das Gleichgewicht stark in Richtung Adsorption verschoben

Für Adsorptionsisothermenmodelle gibt es verschiedenste Ansätze. Der einfachste Fall ist ein linearer Ansatz. Dann können die Adsorptionsisothermen mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$c_S = K * c_F \quad (27)$$

Der Vorteil des linearen Adsorptionsisothermenmodells ist seine einfache Handhabbarkeit. Die Verwendung des linearen Adsorptionsisothermenmodells führt häufig zu analytisch lösbarer Bilanzgleichungen. Nachteil des linearen Adsorptionsmodells ist, daß es keiner der beiden Forderungen an ein Adsorptionsmodell gerecht wird.

Die häufig verwandten zweiparametrische Ansätze (siehe Gl. 28), wie sie zum Beispiel die Langmuir-Isotherme (siehe Gl. 28) oder Freundlich-Isotherme (siehe Gl. 29) darstellt, werden nur einer Anforderung eines Adsorptionsisothermenmodells gerecht.

$$c_S = \frac{c_F}{a - b c_F} \quad (28)$$

$$c_S = K_F * c_F^{\frac{1}{n}} \quad (29)$$

Beide Anforderungen eines Adsorptionsisothermenmodells wird durch die BET-Gleichung

(Isotherme nach Brunnauer, Emmett und Teller) am besten beschrieben [34]. Dies stellt einen 3-parametrischen Ansatz dar:

$$c_S = \frac{K_b q_m c_{sat} c_F}{(c_{sat} - c_F) (c_{sat} + (K_b - 1) c_F)} \quad (30)$$

Problematisch bei solch einem Ansatz ist die Ermittlung der Parameter. Dabei ist c_{sat} die Löslichkeit des Feststoffs im Fluid. Die Ermittlung dieser Löslichkeit ist im nachfolgenden Kapitel beschrieben. Bei den Parametern K_b und q_m handelt es sich um Größen die vom Boden abhängig sind. K_b ist die auftretende Adsorptionsenthalpie und q_m ist die Konzentration bei monomolekularer Bedeckung der Bodenpartikel. Im nachfolgenden Bild sind die typischen Verläufe von Adsorptionsisothermen dargestellt.

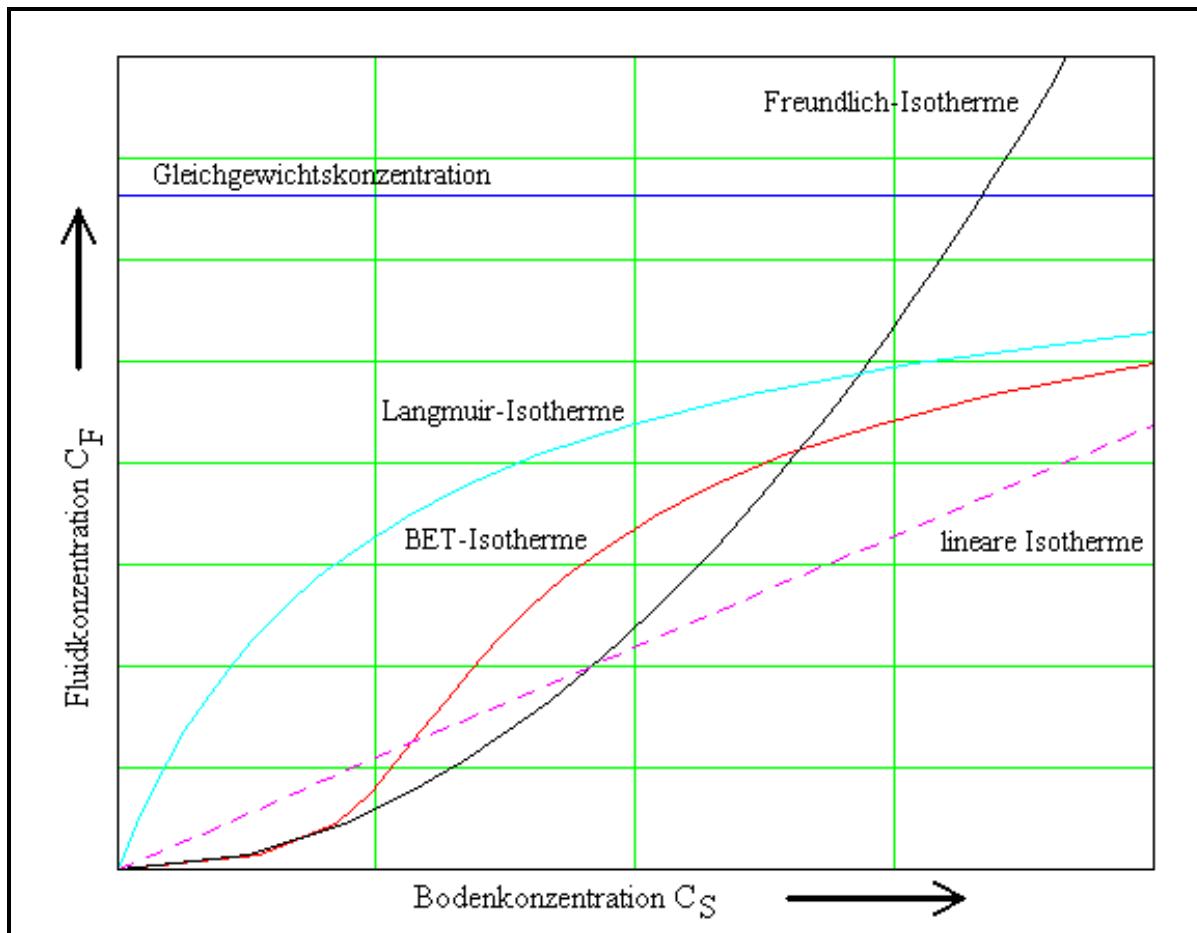


Abbildung 11 : Darstellung der Verläufe verschiedener Adsorptionsisothermen

Die Parameter K_b und q_m sind von der Temperatur T , dem Druck p , sowie dem jeweiligen Schadstoff, Boden und Extraktionsmittel abhängig. Besonders starken Einfluß auf die Parameter haben die Temperatur, sowie der Boden.

Vorteilhaft ist es, wenn die Adsorptionsisothermen experimentell bestimmt werden können. Mit

wenigen Meßpunkten ist ein Ausgleich möglich. Falls dies nicht möglich ist, muß man mit vorgegebenen Werten K_b und q_m rechnen. In der Arbeit von Lütge sind die Adsorptionsisothermen von 2 Systemen (Schluff-Perylen-CO₂, Realboden-Benzo(a)pyren-CO₂) dargestellt. Dabei sind die Adsorptionsisothermen fast identisch. Da es für die Berechnung von Adsorptionsisothermen keine qualitativ zufriedenstellende Zustandsberechnung gibt, bietet es sich an, die dort ermittelten Werte zu übernehmen.

Die Temperaturabhängigkeit der Parameter wurde über einen Exponentialansatz beschrieben:

$$K_b = a_K^* \exp\left(-\frac{b_K}{T}\right) \quad (31)$$

$$q_m = a_C^* \exp\left(\frac{b_C}{T}\right) \quad (32)$$

Für das System Schluff-Perylen-CO₂ wurden folgende Werte ermittelt:

$$a_K = 3,73 * 10^3; \quad b_K = 670; \quad a_C = 5,02 * 10^{-5}; \quad b_C = 4638.$$

Der Systemdruck spielt bei der Adsorption eine untergeordnete Rolle, so daß dies vernachlässigt werden kann.

4.3.1.2 Löslichkeitsmodell

Die Beschreibung der Löslichkeit ist neben der Beschreibung der Adsorption/Desorption das Wichtigste bei der Hochdruckextraktion. Die Löslichkeit bietet einen verlässlichen Anhaltspunkt, ob der Schadstoff überhaupt mit dem gewählten Extraktionsmittel entfernt werden kann. Im praktischen Verfahren wird sich wahrscheinlich nie die Gleichgewichtskonzentration einstellen, aber man kann mit der Löslichkeit erste Näherungen für den Prozeß angeben. Die Löslichkeit ist abhängig von Druck und Temperatur. Bei steigendem Druck steigt auch die Löslichkeit, da die Dichte des Extraktionsmittels ansteigt. Mit steigender Temperatur sind zwei gegensätzliche Aspekte zu betrachten. Durch die Abnahme der Dichte sinkt die Beladungsfähigkeit des Fluid, aber durch den steigende Dampfdruck ist der Feststoff leichter flüchtig. Dadurch ist mit Erhöhung der Temperatur nicht zwangsläufig eine Erhöhung der Löslichkeit verbunden. Bei den meisten Fest/Fluid-Systemen durchlaufen die Löslichkeitsisobaren nach Überschreitung des kritischen Punktes ein lokales Minimum. Aus diesem Grund ist es sinnvoll bei der HDE dieses lokale Minimum nicht zu überschreiten, weil dies ein erheblicher energetischer Aufwand wäre, der zu keiner Verbesserung des Verfahrens führen würde. Aus diesem Grund schlug Brunner [35] folgende Bereiche für die Prozeßparameter vor:

$$T = (1,05..1,3) * T_c \quad (33)$$

$$p = (2..3) * p_c \quad (34)$$

Diese Parameter stellen einen günstigen Bereich für einen energetischen Betrieb des Verfahrens dar. Das Problem ist dabei allerdings, daß unter diesen Bedingungen häufig die erreichbaren Löslichkeiten zu niedrig sind und in diesem Bereich auch häufig kein selektives Trennen möglich ist. Dann kann man aus technologischen Gründen diesen Bereich nicht einhalten. Auch ist fraglich ob dieser Bereich der kostengünstigste wäre, da man mit höheren Löslichkeiten die nötige Extraktionszeit verringern kann. Zur Beantwortung dieser Fragen im jeweiligen Einzelfall wurde der Simulator geschaffen.

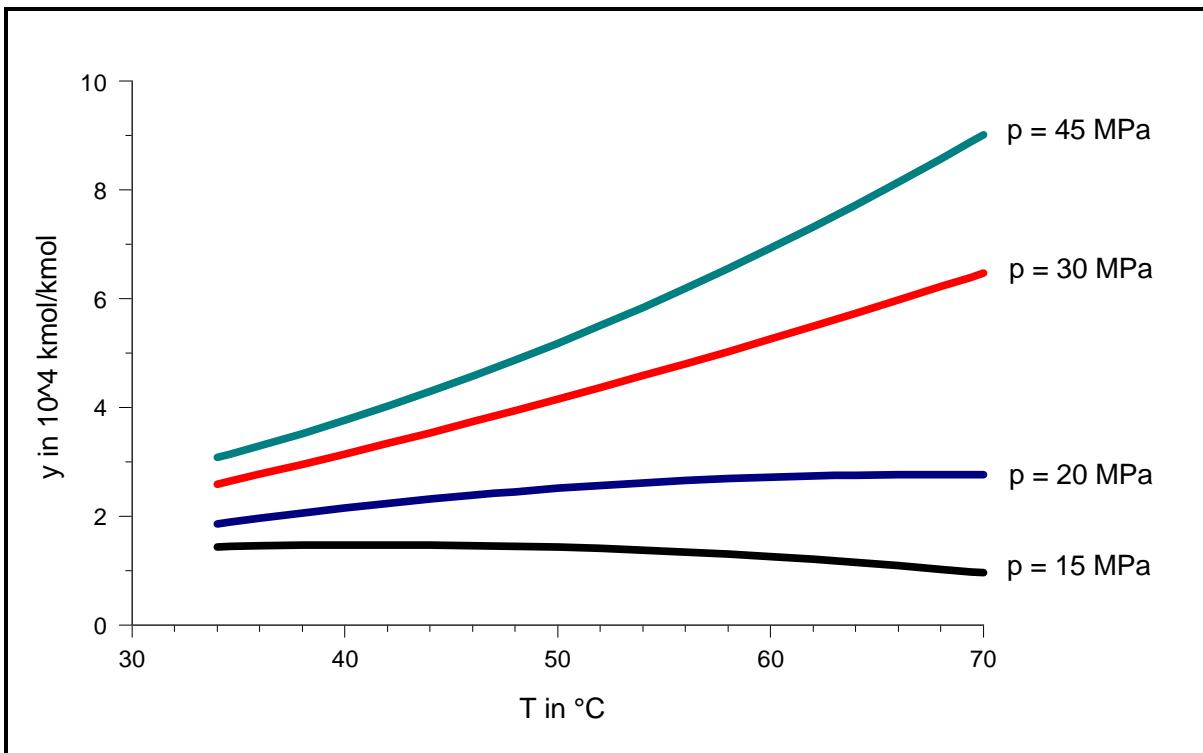


Abbildung 12 : Berechnete Löslichkeitsisobaren für Pyren in Kohlendioxid

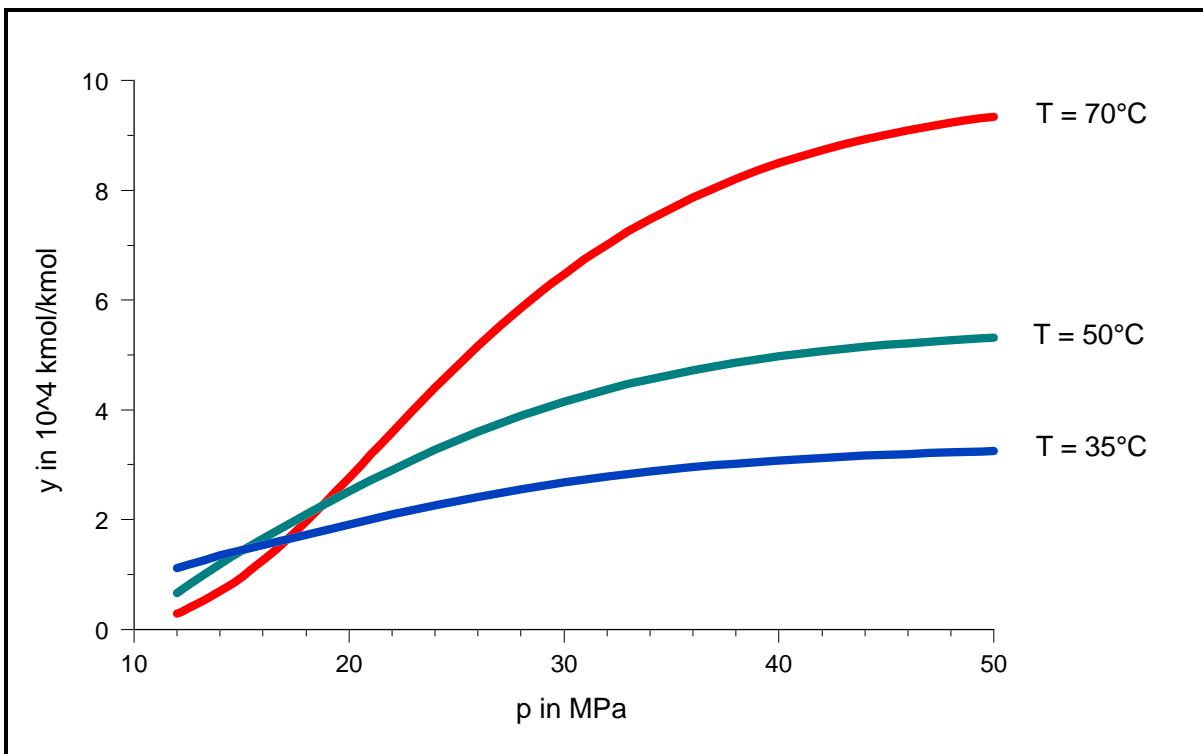


Abbildung 13 : Berechnete Löslichkeitsisothermen für Pyren in Kohlendioxid

4.3.1.2.1 Zustandsgleichungen

Im Simulator werden verschiedene Zustandsgleichungen verwandt. Erwähnt werden soll das Modell von Ziger und Eckert, sowie das Modell (kubische Zustandsgleichung) von Schmitt und Reid [36].

Der entscheidende Vorteil des Modells von Schmitt und Reid ist, daß der Ansatz auf Mehrkomponentensysteme übertragbar ist. Des weiteren sind keine iterativen Schritte zur Bestimmung der Löslichkeit notwendig. Ein Nachteil dieses Modelltyps ist, daß die unsicheren kritischen Daten des Feststoffs für die Rechnung benötigt werden.

Für den binären Fall wird kurz das Modell von Ziger und Eckert vorgestellt.

Der grundsätzliche Ansatz zur Beschreibung der Löslichkeit von Feststoffen in Fluide lautet folgendermaßen:

$$y_2 = \frac{p_2^s}{p} \frac{1}{\Phi_2} \exp\left[\frac{v_2}{RT} [p - p_2^s]\right] \quad (35)$$

Um diese Gleichung anwenden zu können, muß das Molvolumen v_2 und die Dampfdruckgleichung des Feststoffs bekannt sein. Weiterhin wird vorausgesetzt, daß die fluide Phase im Feststoff unlöslich ist, das Molvolumen v_2 druckunabhängig ist und das für den Fugazitätskoeffizienten des reinen Dampfes gilt:

$$\Phi_2^s (T, p_2^s(T)) = 1 \quad (36)$$

Die Fugazität Φ kann entweder mit kubischen Modellen oder nach der Van der Waals-Gleichung bestimmt werden. Die Van der Waals- Gleichung nach der Fugazität umgestellt lautet:

$$\ln (\Phi_2) = \ln \left[\frac{v}{v-b} \right] + \frac{b_2}{v-b} - \frac{2 [a_1 a_2]^{\frac{1}{2}}}{v R T} - \ln \left(\frac{p v}{R T} \right) \quad (37)$$

Gleichung (37) wird in Gleichung (35) eingesetzt und mit umfangreichen Umstellungen und Substitution erhielten Ziger und Eckert [76] folgendes Modell:

$$\log(E) = \epsilon_2 * \frac{\Delta}{y_1} \left[2 - \frac{\Delta}{y_1} \right] - \log \left[1 + \frac{\delta_1^2}{p} \right] \quad (38)$$

E ist der häufig verwendete Enhancement-Faktor und gibt das Verhältnis des Dampfdruckes zur Löslichkeit an. Der Enhancementfaktor wird nach folgender Formel berechnet:

$$E = \frac{y_2 p}{p_2^s} \quad (39)$$

Da die Gleichung (38) für den überkritischen Fall gelten soll, ist diese nicht vollkommen exakt. Aus diesem Grunde werden von Ziger und Eckert zwei empirische Parameter eingeführt. Mit diesen Parametern η_1 und v erhält man dann das Modell von Ziger und Eckert. Es ist anwendbar für $T=20..80^\circ\text{C}$, $p=80..500$ bar und $y_2=10^{-6}..10^{-2}$. Es lautet folgendermaßen:

$$\log(E) = \eta_1 \left[\epsilon_2 * \frac{\Delta}{y_1} \left[2 - \frac{\Delta}{y_1} \right] - \log \left[1 + \frac{\delta_1^2}{p} \right] \right] + v_2 \quad (40)$$

Die Parameter η_1 und v_2 sind im Modell von Ziger und Eckert für mehrere Stoffe angegeben. η_1 ist dabei vom gewählten Fluid abhängig und ist für Kohlendioxid, Ethan und Ethylen angegeben. v_2 ist vom Feststoff abhängig. In der Veröffentlichung von Ziger und Eckert wurden 11 Feststoffe untersucht. In der Veröffentlichung ist auch angegeben wie man für weitere Stoffe die Parameter η_1 und v_2 ermitteln kann. Das einfachste ist es, wenn Meßwerte vorliegen für ein bekanntes Extraktionsmittel (η_1 gegeben) wonach man v_2 anpassen kann. y_1 wird in der ersten Iteration als 1 angenommen. Dies ist eine sehr gute Näherung da $y_2 < 0.02$ und es gilt:

$$y_1 = 1 - y_2 \quad (41)$$

Das Modell muß auch für weitere Stoffe anwendbar sein. Da die verwendeten Stoffwerte berechenbar oder abschätzbar sind, ist diese Anwendbarkeit für weitere Stoffe gegeben. Die Ermittlung der für das Modell benötigten Parameter ist im Anhang dargestellt.

4.3.1.2.2 Ausgleichsmodell

Für die Berechnung von Löslichkeiten wurden eine Reihe von Ausgleichsmodellen entwickelt. Eine einfache Methode ist [37]:

$$\log(E) = \alpha \rho_r + \beta + \delta(T - T_{ref}) \quad (42)$$

Die reduzierte Dichte ρ_r wird nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} \quad (43)$$

α , β und δ sind angepaßte Parameter. T_{ref} stellt auch einen bekannten Parameter dar. Für Naphthalien ergeben sich die in Tabelle 6 dargestellten Werte.

Lösungsmittel	T_{ref} [°C]	α	β	δ [K ⁻¹]
Kohlendioxid	45	1,300	1,592	-0,03
Ethan	45	1,680	0,858	-0,006

Tabelle 6: Koeffizienten für Naphthalien

Somit benötigt man für diese Methode die Dichte des Fluid und den Dampfdruck des Feststoffs. Dies ist ein entscheidender Nachteil des Ausgleichmodells. Denn für viele Feststoffe ist der Dampfdruck unbekannt oder stark fehlerbehaftet. Aus diesem Grunde wurde ein Ausgleichsmodell verwendet, das keine weiteren stoffspezifischen Größen verwendet. Das entwickelte Modell lautet:

$$y = \mathbf{A}^T * \mathbf{F}(p, T) \quad (44)$$

mit \mathbf{F} als folgenden Vektor:

$$\mathbf{F}^T = \left(1, e^{-\frac{p}{10}}, e^{-\frac{2*p}{10}}, e^{-\frac{3*p}{10}}, T, T * e^{-\frac{p}{10}}, T * e^{-\frac{2*p}{10}}, T * e^{-\frac{3*p}{10}}, T^2, T^2 * e^{-\frac{p}{10}}, T^2 * e^{-\frac{2*p}{10}}, T^2 * e^{-\frac{3*p}{10}}, T^3, T^3 * e^{-\frac{p}{10}}, T^3 * e^{-\frac{2*p}{10}}, T^3 * e^{-\frac{3*p}{10}} \right) \quad (45)$$

Im Anhang 4 sind für verschiedene Feststoffe die Koeffizienten dargestellt. Koeffizienten für

weitere 21 Stoffsysteme sind in der Literatur [38] dargestellt. Die Qualität des Ausgleichs ist sehr gut. Durch die 16 Koeffizienten des Vektors ist die Bestimmung der Löslichkeit mit etwas Rechenaufwand verbunden. Dies stellt aber für die heutige Rechentechnik kein Problem dar. Gegenüber den Löslichkeitsmodellen, die teilweise iterativ gelöst werden müssen, ist dieser Rechenaufwand vergleichsweise gering.

4.3.2 Extraktionsmittel

4.3.2.1 Dichte

Für die Bestimmung der Dichte wird die Redlich-Kwong-Zustandsgleichung und die Bender-Gleichung verwendet. Zur Berechnung der Dichte mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung benötigt man nur die kritischen Daten des jeweiligen Stoffes. Diese liegen für alle bekannten Extraktionsmittel vor. Die Redlich-Kwong-Zustandsgleichung lautet:

$$\left(p + \frac{a}{V_m (V_m + b) T^{0,5}} \right) (V_m - b) = RT \quad (46)$$

Falls für den ausgewählten Stoff Koeffizienten der Bender-Gleichung vorliegen wird diese genutzt. Zur Zeit kann diese für 10 Stoffe genutzt werden. Im Anhang 3 sind die Koeffizienten für Wasser und CO₂ dargestellt. Für CO₂ wird diese von Sievers[39] ausführlich beschrieben. Sie hat folgendes Aussehen:

$$p = RT\rho + B\rho^2 + C\rho^3 + D\rho^4 + E\rho^5 + F\rho^6 + (G + H\rho^2)\rho^3 \exp(-a_{20}\rho^2) \quad (47)$$

Die Berechnung der Koeffizienten B, C, D, E, F, G, H und die Koeffizienten a₁ - a₂₀ sind im Anhang 3 aufgeführt. Das Problem der Verwendung dieser Gleichung (47) ist, daß p und T bekannt sind und die Dichte ρ bestimmt werden muß. Dies erreicht man durch die Anwendung des Newton-Verfahrens.

Als Startwert wird die mit der Redlich-Kwong-Gleichung berechnete Dichte verwendet. Es werden maximal 5 Iterationsschritte benötigt, um ein Rechenergebnis mit einer Genauigkeit <0,1% zu erreichen.

4.3.2.2 Viskosität

Die Viskosität von CO₂ wird nach der Correlation von V. Vesovic et. al. berechnet. [40] Diese gilt in einem Bereich von 200K ≤ T ≤ 1500K. Die Genauigkeit wird über diesen Bereich mit ±5% angegeben. Dies ist für die Berechnung völlig ausreichend. Die Berechnung erfolgt nach

folgenden Gleichungen:

$$\eta = \eta^0(T) + \frac{\Delta\eta_g}{1 + \exp[-Z(T - T_s)]} + \frac{\Delta\eta_g}{(1 + \exp[Z(T - T_s)]) (1 + \exp[Z(\rho - \rho_s)])} \\ + \frac{\eta_l - \eta^0}{(1 + \exp[Z(T - T_s)]) (1 + \exp[-Z(\rho - \rho_s)])} + \Delta_c \eta(\rho, T) \quad (49)$$

Um für weitere Extraktionsmittel die Viskosität auch druckabhängig berechnen zu können, wird das Modell von Chung et. al. [41] angewandt:

$$\eta = \eta^* * \frac{36.344(MT_c)^{1/2}}{V_c^{2/3}} \quad (50)$$

4.3.3 Schadstoff

Vom Feststoff sollte der Dampfdruck und das molaren Feststoffvolumen bekannt sein. Ohne diese Größen wäre eine Berechnung der Löslichkeit(z.B. nach Ziger und Eckert) nicht möglich. Wenn der Dampfdruck des Feststoffs nicht bekannt ist, müßten für die Löslichkeit Meßwerte ermittelt werden oder eine Abschätzung der Löslichkeit erfolgen. Das molare Feststoffvolumen ist für die meisten Feststoffe unter Normalbedingungen bekannt. Für andere Druck- und Temperaturbereiche kann man dann diese Werte extrapoliieren. Der Dampfdruck wird meist mit der Antoine-Dampfdruckgleichung beschrieben:

$$\log(p^s) = A - \frac{B}{T} \quad (51)$$

4.3.4 Boden

Die Unterscheidung des Bodens erfolgt durch Angabe der Bodenarten (Ton, Schluff und Sand). Eine weitere Klassifizierung des Bodens ist nicht vorgesehen, und muß durch nachfolgende Arbeiten detailliert untersucht werden. In der Literatur ist auch eine weitere Beschreibung des Bodens nicht erfolgt.

Ein wichtiger Parameter für die Beschreibung des Bodens ist der mittlere Partikeldurchmesser. Er wird unter anderem für die Berechnung der Ähnlichkeitskennzahlen im HDE-Extraktor-Modell (siehe Punkt 4.1.1.1) benötigt. Bei Feststoffen ist es erforderlich eine Partikelgrößenverteilung aufzunehmen. Verschiedenste Berechnungen benötigen aber nur den mittleren Partikeldurchmesser. Dieser muß aus der Partikelverteilung bestimmt werden. Dies geschieht mit Hilfe folgender Gleichung:

$$\frac{1}{d_m} = \sum_i \frac{X_i}{d_{m_i}} \quad (52)$$

Bei der Verwendung der Partikelgrößenverteilung wird vorausgesetzt, daß die Bodenbestandteile gleichmäßig verteilt sind.

5 Kostenschätzung

Das Kostenelement ist ein wichtiges Element bei der Simulation. Durch dieses Element wird erst ein Vergleich mit anderen Sanierungsverfahren möglich. Denn neben dem möglichen Reinigungserfolg des Bodens sind die Kosten die entscheidende Größe. Bei dem Verfahren der HDE treten drei Kostenarten auf:

- Investitionskosten
- Betriebskosten
- Personalkosten

Eine Einbeziehung der Kosten für den Bodenaushub und eventuellen Transport erfolgt nicht. Dies erfolgt auch bei anderen Bodensanierungsverfahren nicht. Der Vergleich erfolgt meist über die Reinigungskosten. Die Kosten für den Betrieb einer Anlage sind relativ einfach anzugeben, da der Energie- und Stoffverbrauch des Verfahrens berechenbar und damit bekannt ist. Wesentlich schwieriger ist es, abzuschätzen wie groß die Investitions- und Personalkosten für solch eine Anlage sind. Aus diesem Grund wird eine Schätzung der Kosten vorgenommen. Weiterhin muß beachtet werden, daß die Angabe der Kosten vielen Unsicherheiten unterliegt.

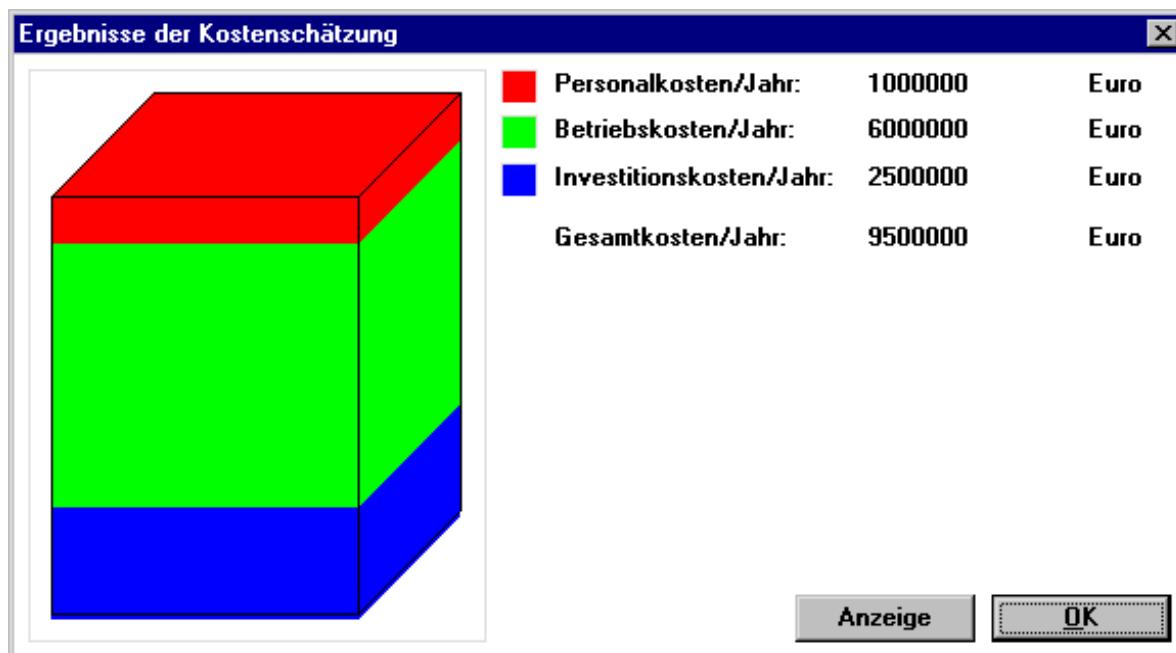


Abbildung 14 : Dialog für die Ergebnisanzeige der Kostenschätzung

Das wichtigste Ergebnis der Simulation sind die Reinigungskosten je Tonne Boden. Weiterhin als Ergebnisse interessant sind die anfallenden Gesamtkosten pro Jahr und deren Aufschlüsselung, sowie die Kosten pro Charge und die Kosten einer Betriebsstunde. In Abbildung 14 ist die Ergebnisdarstellung des Simulators ersichtlich. Zur Ermittlung dieser Größen müssen folgende

Größen bekannt sein: Betriebsstunden pro Jahr, Chargendauer, Masse Boden je Charge. Die Chargendauer und Masse Boden je Charge ist durch die Prozeßberechnung bekannt, so daß nur die Anzahl der Betriebsstunden der Anlage bekannt sein muß.

In den nachfolgenden Punkten wird die Ermittlung der einzelnen Kostenarten dargestellt.

5.1 Investitionskosten

Bei den Investitionskosten handelt es sich um die Kosten für die Anlage und Kapitalbeschaffungskosten. Bei den Kosten für Hauptausrüstungen ist es sinnvoll den Herstellerpreis zu erfragen. Denn die in der Literatur verfügbaren Korrelationen weichen stark von diesem und auch untereinander ab. Wird die HDE-Anlage von einem Hersteller gebaut, steht der Preis sowieso von vornherein fest. In der Arbeit von U. Lenhard et al [42] wurde eine Abschätzung der Kosten einer Anlage über das Nennvolumen vorgenommen. Dabei wurde folgende Korrelation aufgestellt:

Anlagenpreis ist proportional zur Wurzel des Anlagennennvolumens. Mit der dort vorgenommenen Abschätzung einer 1000 l-Anlage (geschätzter Anlagenpreis: 5 Mio. DM erhält man folgende Korrelation:

$$K_I = k * \sqrt{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (53)$$

5.2 Betriebskosten

Bei den Betriebskosten handelt es sich in erster Linie um Energie- und Hilfsstoffkosten.

$$K_E = \sum_i (P_i * K_{E_i}) \quad (54)$$

$$K_H = \sum_i (m_{H_i} * K_{H_i}) \quad (55)$$

Diese sind bekannt und mit diesen Daten lassen sich die Betriebskosten bestimmen.

Kosten für Verbrauchsmaterialien und Lösemittelverluste spielen dabei eine untergeordnete Rolle. Die Lösemittelverluste werden meist durch Rückgewinnung minimiert. Damit sind dann die Sanierungskosten je Tonne Boden (ohne Aushub und Transport) berechenbar. Die Betriebskosten ergeben sich dann nach folgender Formel:

$$K_B = K_E + K_H \quad (56)$$

Kritisch betrachtet werden muß auch die Verwertung des im Abscheider anfallenden Produktes. Obwohl dort ein Wertstoff anfällt, werden dafür noch Entsorgungskosten bezahlt. Es ist nach sinnvollen Alternativen für eine erneute Verwendung der anfallenden Stoffe zu suchen.

Um die Betriebskosten zu ermitteln muß vom jeweiligen Element die angefallenen Energie- und Lösungsmittelverluste ermittelt werden. Damit muß der Ermittlung der Betriebskosten eine Berechnung des Verfahrens voran gegangen sein. In dem Kostenmodul muß für die Energie und Stoffkosten nur noch der Preis abgefragt werden, um die Betriebskosten zu ermitteln. Die Eingabemaske ist hier dargestellt. In folgenden Dialog werden die Parameter zur Betriebskostenabrechnung abgefragt:

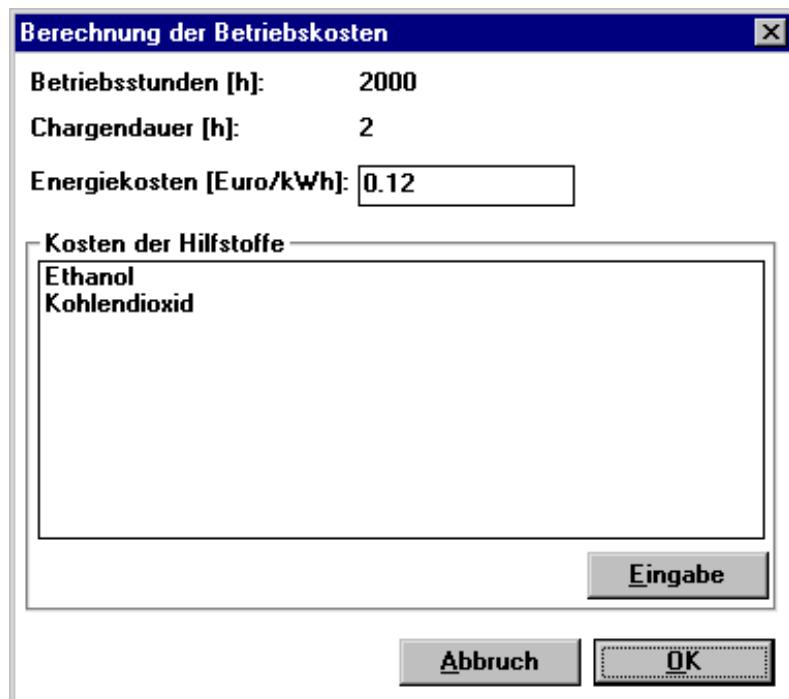


Abbildung 15 : Dialog zur Betriebskostenermittlung

5.3 Personalkosten

Die Personalkosten sind im Gegensatz zu den Investitions- und Betriebskosten gar nicht oder nur gering von dem Prozeß abhängig. Die Personalkosten fallen sowohl bei einer Laboranlage, wie auch beim Betrieb einer Großanlage an. Dies bedeutet um so größer die Anlage, um so kleiner werden die Personalkosten anteilmäßig an den Gesamtkosten. Erst z.B. umfangreicher Batchbetrieb macht weiteres Personal erforderlich. Die Lohnkosten dagegen sind von verschiedenen Parametern abhängig (z. B. Tarifgebunden). In der Arbeit von U. Lenhard et al [42] wurden Personalkosten von 100 DM/h im Einschichtbetrieb abgeschätzt. In der vorliegenden Arbeit können die Personalkosten direkt eingegeben werden, oder werden über die eingegebenen Lohnkosten, Personalstärke und Betriebsstunden ausgerechnet (siehe Bild).

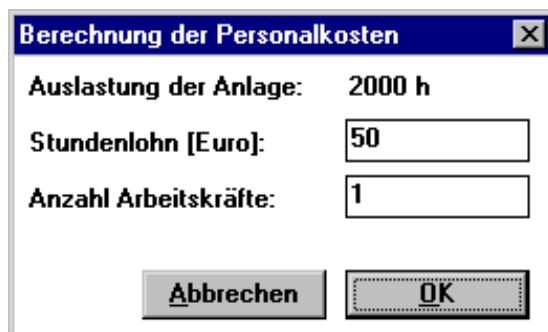


Abbildung 16 : Dialogmaske zur Personalkosteneingabe

Die Personalkosten sind unabhängig von der Prozeßführung.

5.4 Vergleichsrechnungen

Um die Qualität der Berechnung zu ermitteln, wird eine Verifizierung mit Literaturdaten vorgenommen. In Abbildung 17 ist ein Vergleich von berechneten Gesamtkosten einer Hochdruckextraktionsanlage mit Literaturdaten grafisch dargestellt. Die Reinigungskosten sind dabei wie bei den verwendeten Literaturdaten als Funktion der Anlagenkapazität aufgetragen.

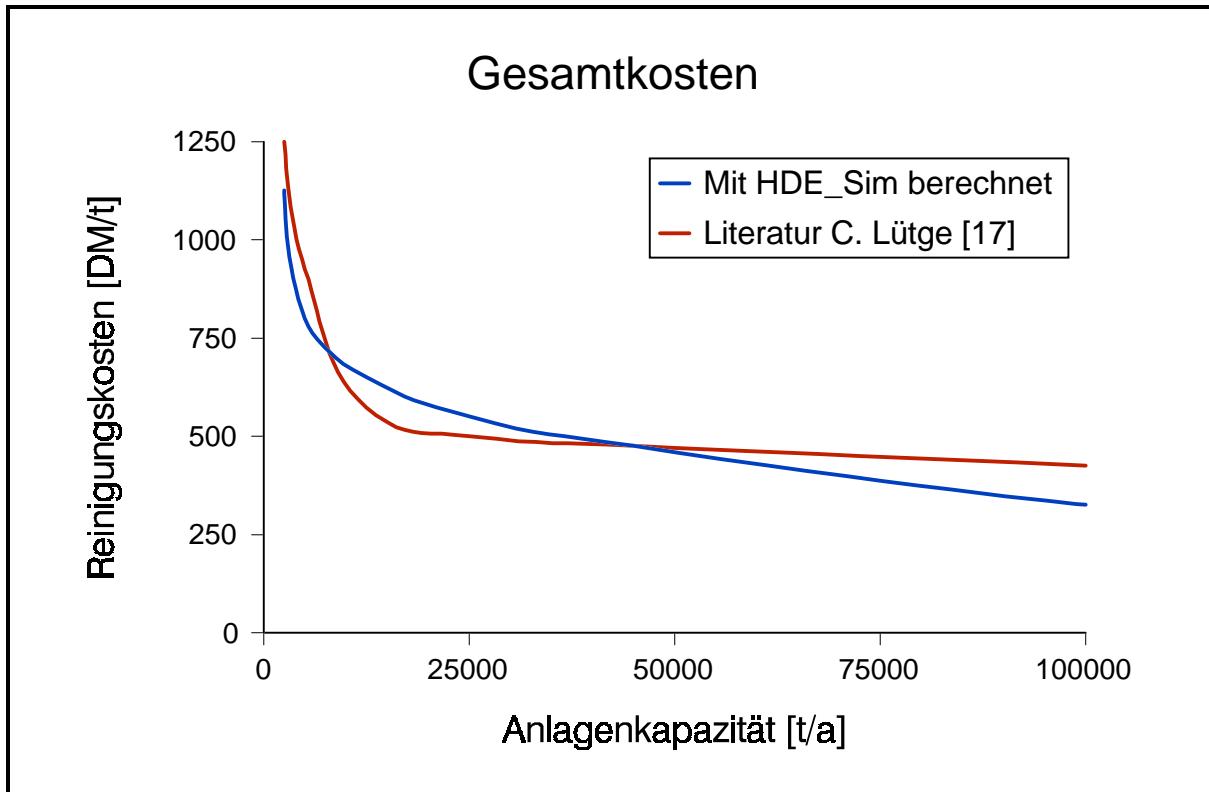


Abbildung 17 : Vergleich berechneter Gesamtkosten mit Literaturdaten

6 Simulation von Bodensanierungsverfahren mittels Hochdruckextraktion

In Bild 18 ist die Struktur des Simulators dargestellt.

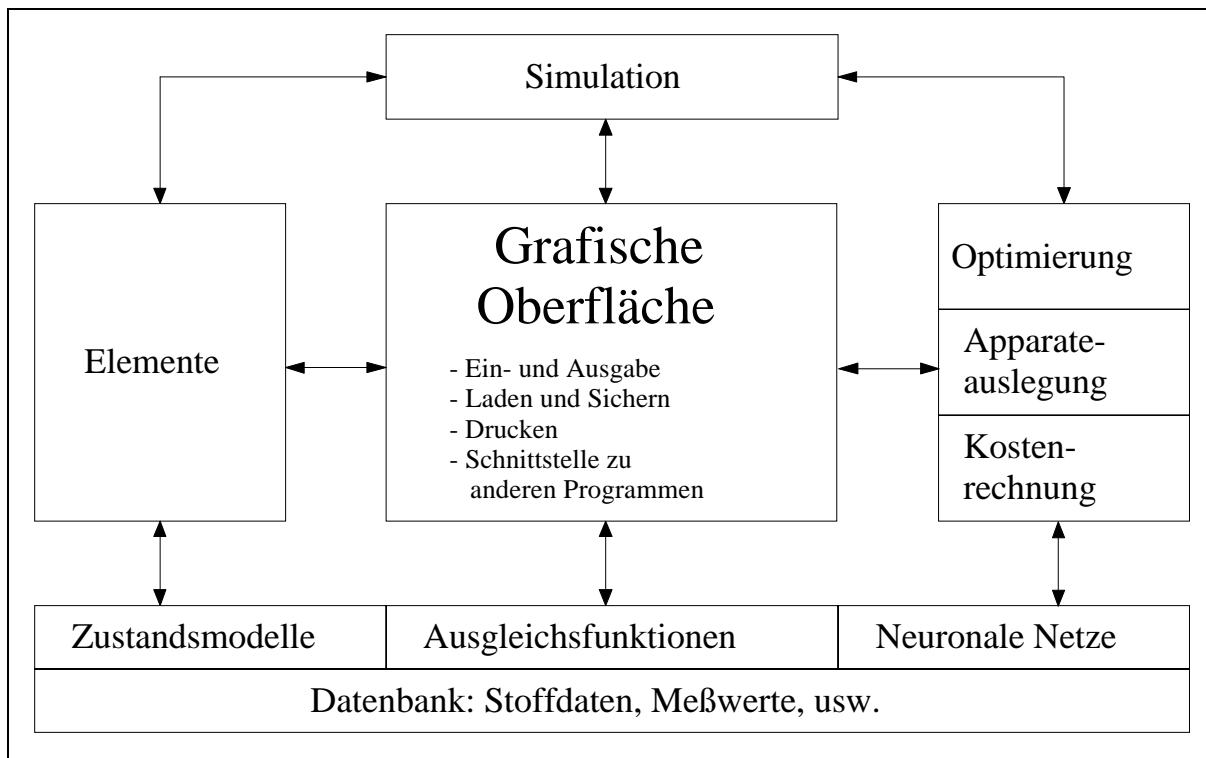


Abbildung 18 : Struktur des Simulators

Zur Schaffung eines solchen Simulators war es erforderlich die vorliegenden Modelle mit sehr heterogener Struktur in ein einheitliches System zu bringen. Dadurch ist es aber erstmals möglich diese Modelle in ihrem Zusammenwirken zu betrachten und zu nutzen. Weiterhin lassen sich Hinweise für weitere Untersuchungen zur Modellierung des Zustandsverhaltens und für die Erstellung weiterer Elementemodelle ableiten.

6.1 Arbeitsweise und Beschreibung des Programms

Die im Kapitel 3 vorgenommene Unterteilung der Simulation in Elemente, Ströme und Stoffdaten muß auch vom Programm unterstützt werden. Als besonders geeignet erweist sich dafür eine grafische Oberfläche. Durch sie wird keine Abstraktion der vorgegebenen Schaltung vorgenommen, wie dies z.B. bei alphanumerischen Eingabeoberflächen der Fall ist. Diese grafische Oberfläche ist der Kern des Simulators. Mit Hilfe dieser Oberfläche ist die Eingabe von komplexen Schaltungen schnell und problemlos möglich.

Nach dem Start des Simulationsprogrammes werden als erstes die für die Schaltung benötigten Elemente eingegeben und entsprechend der Vorlage positioniert. Die Eingabe der Elemente erfolgt im Programm mit Hilfe des Menüpunktes "Element einfügen" (siehe Bild 19). Es erscheint dann ein Dialog, in dem die zur Verfügung stehenden Elemente aufgelistet sind (siehe Bild 20). Nach Auswahl eines Elementes wird dieses sofort mit seinem Symbol am

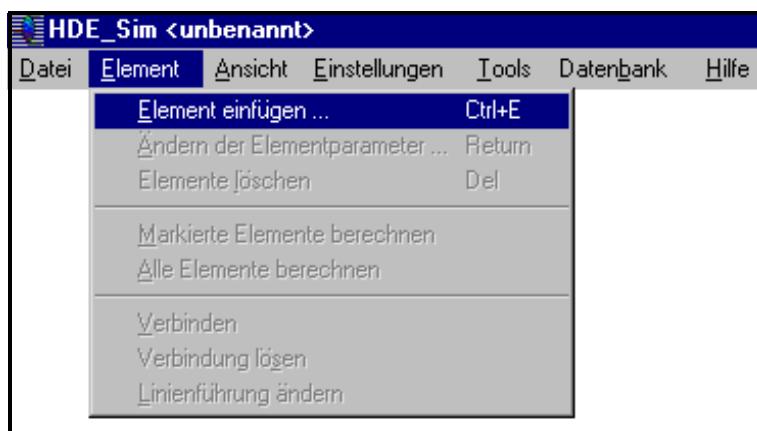


Abbildung 19: Darstellung des Menüs "Element"

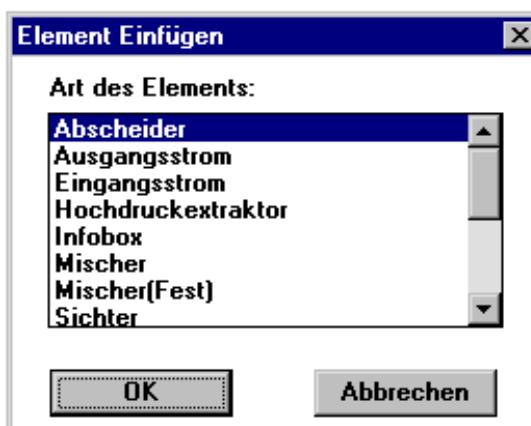


Abbildung 20 : Dialog für das Element einfügen

Bildschirm angezeigt und kann frei positioniert werden. Die eingegebenen Elemente werden fortlaufend nummeriert, damit jedes Element eindeutig erkennbar ist. Jedes Element erhält weiterhin noch einen Index nach der Elementbezeichnung. Anhand dieses Index kann man erkennen, um das wievielte Element es sich handelt. In Bild 21 ist die Oberfläche nach Abschluß der Eingabe der Elemente dargestellt.

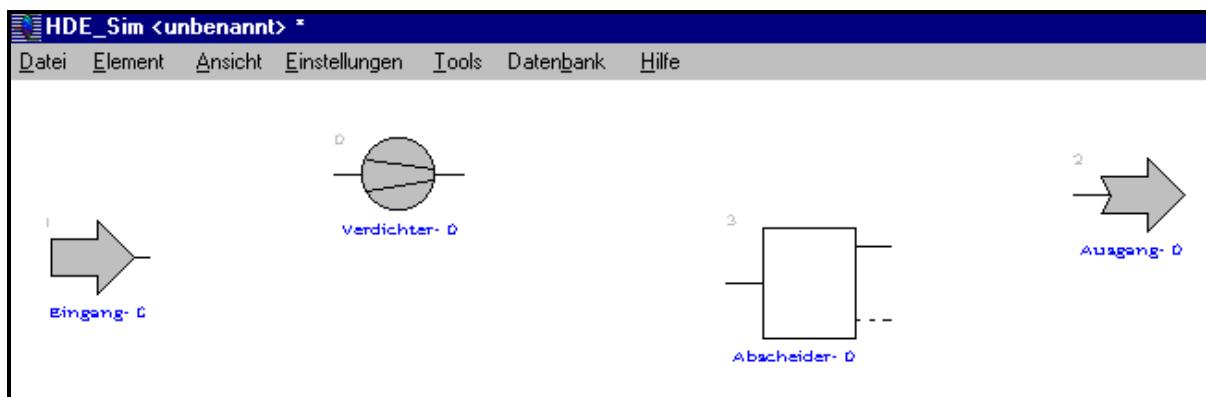


Abbildung 21 : Grafische Oberfläche mit eingegebenen Elementen

Nach der Eingabe der Elemente kann nun die Eingabe der Ströme erfolgen. Da die Ströme die Verbindung der Ein- und Ausgänge der Elemente darstellen, werden sie auch als Verbindung der Elemente, grafisch als Linie dargestellt, eingegeben.

Dabei ruft man im Menüpunkt Element verbinden auf. Es erscheinen an den Elementausgängen Pfeile, sogenannte "Klickpunkte". Wenn man mit dem Mauszeiger auf solch einen "Klickpunkt" geht, erscheint ein Symbol über den Mauszeiger, daß die Auswahl des Elementausgangs bestätigt. Nach Betätigung und Festhalten der linken Maustaste erscheinen an sämtlichen Elementeingängen diese "Klickpunkte". Nun kann man durch ziehen der Maus zu dem entsprechenden Elementeingang gehen. Nach Erscheinen des Verbindungssymbols lässt man die Maustaste los. Damit ist die Verbindung hergestellt. In Abbildung 22 ist dieser Vorgang grafisch dargestellt. Die Pfeile auf den Strömen zeigen dabei die Stromrichtung an. Die eingegebenen Ströme können jederzeit wieder gelöscht werden. Ebenso können jederzeit neue Ströme hinzugefügt werden.

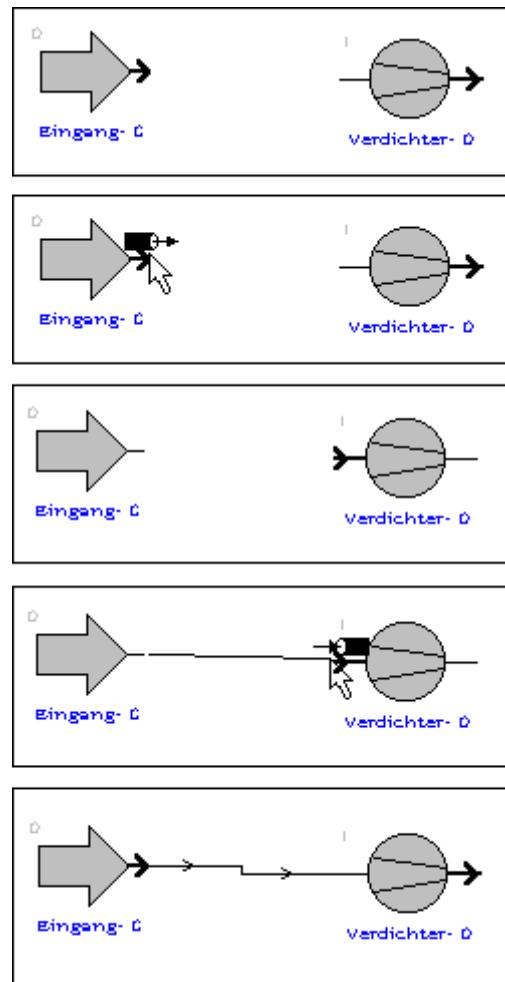


Abbildung 22 : Elemente verbinden

Im Bild 23 ist die komplette Schaltung dargestellt. Nun verfügt man über die eingegebene Schaltung. Um größere Schaltungen darzustellen, verfügt die grafische Oberfläche über einen Zoom der Ansicht. Es ist jederzeit möglich, nachträglich Elemente zu löschen oder neue hinzuzufügen, gleiches gilt für die Ströme und eingegebenen Stoffe und Parameter.

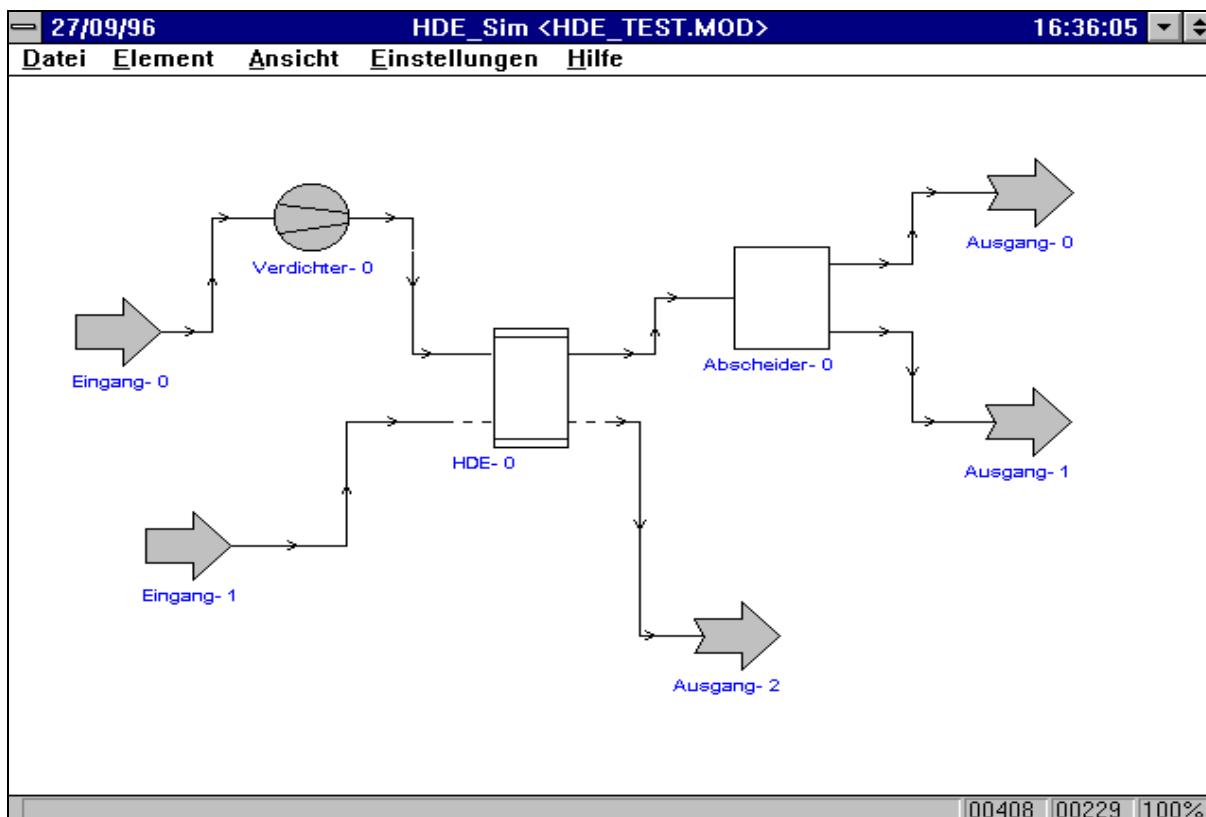


Abbildung 23 : Grafische Oberfläche des Simulators HDE_Sim

Die Eingabe der Stoffe erfolgt über die Systemeingänge. Durch einen Doppelklick auf den jeweiligen Eingang erhält man den in Abbildung 24 dargestellten Dialog. In diesem Dialog werden sämtliche für das Element relevanten Eingaben vorgenommen. Eine Validierung sorgt vor Beginn der Rechnung dafür, daß alle benötigten Elementparameter eingegeben wurden. Andernfalls wird die Berechnung des Systems nicht vorgenommen.

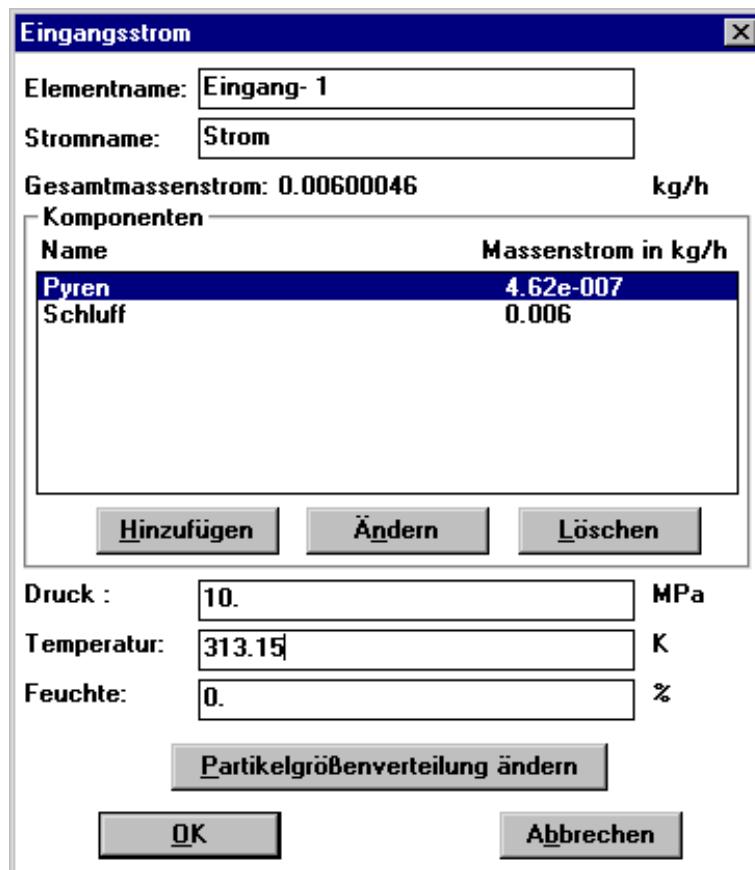


Abbildung 24 : Dialog des Eingangselementes

Angaben zu den anderen Elementen werden auf die gleiche Art und Weise v o r g e n o m m e n . D i e Berechnungsreihenfolge wird entweder vom Programm ermittelt oder vom Nutzer vorgegeben. Die Ergebnisse können durch Betrachtung der Ausgangsströme ermittelt werden. Dies hat den entscheidenden Vorteil, das auch Zwischenergebnisse einsehbar sind. Die dynamisch berechnenden Elemente (wie z.B. das Hochdruckextraktionselement) bieten auch grafische Ausgaben von Konzentrations-Zeit-Verläufen an.

Der Simulator wurde mit Visual C++ entwickelt. Die Entwicklung erfolgt unter Windows 3.x. Dies hat den entscheidenden Vorteil, daß der Simulator für die verschiedensten grafischen Plattformen (Windows 95, Windows NT) verfügbar ist. Der unter Windows 3.x entwickelte Simulator könnte unter diesen Betriebssystemen als Emulation laufen oder es könnte auch ohne Aufwand eine lauffähige 32 bit-Version erstellt werden. Die Programmierung erfolgte objektorientiert und die Elemente liegen als Module vor. Damit wird man den Programmierrichtlinien der von der BASF AG, Bayer AG, Degussa AG, Henkel KgaA, Hoechst AG und Hüls AG initiierten IK-CAPE (Industrie Kooperation - Computer Aided Process Engineering) [43] gerecht.

Mit dieser Programmierrichtlinie soll beim Programm folgendes erreicht werden:

- Zuverlässigkeit
- Änderbarkeit
- Lesbarkeit
- Portabilität.

Einige wichtige Punkte dieser Programmierrichtlinie sind:

- ausschließliches Verwenden von SI-Einheiten
- keine Endlositerationen
- modulares Programmieren
- nur 1 Vereinbarungsteil für Konstanten
- Oberfläche als eigenständiges Unterprogramm
- Ein- und Ausgaben sind vom Berechnungsprogramm voneinander unabhängige

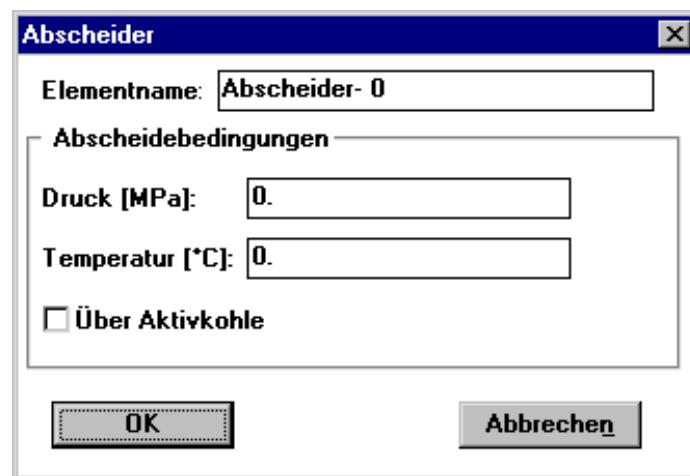


Abbildung 25 : Dialog des Abscheiders

Programmeinheiten

Diese Forderungen wurden bei der Programmierung des Simulators mit berücksichtigt. Es werden beim Simulator standardmäßig SI-Einheiten verwendet.

6.2 Verifikation der Simulationsergebnisse

In der Literatur ist eine Vielzahl von Meßdaten zur Hochdruckextraktion als Bodensanierungsverfahren veröffentlicht worden. Um die Simulationsrechnung verifizieren zu können, ist es sinnvoll Meßdaten nachzurechnen. Aus diesem Vergleich ist die Qualität des Simulators einschätzbar.

Zur Nachrechnung werden Meßwerte aus der Promotionsarbeit von Herrn Michel [5] und Herrn Schleußinger [6] verwendet. Die benötigten Versuchsparameter sind in beiden Arbeiten gut beschrieben. In der folgenden Abbildung 26 ist das Verfahrensbild, das den Versuchen zugrunde liegt, dargestellt.

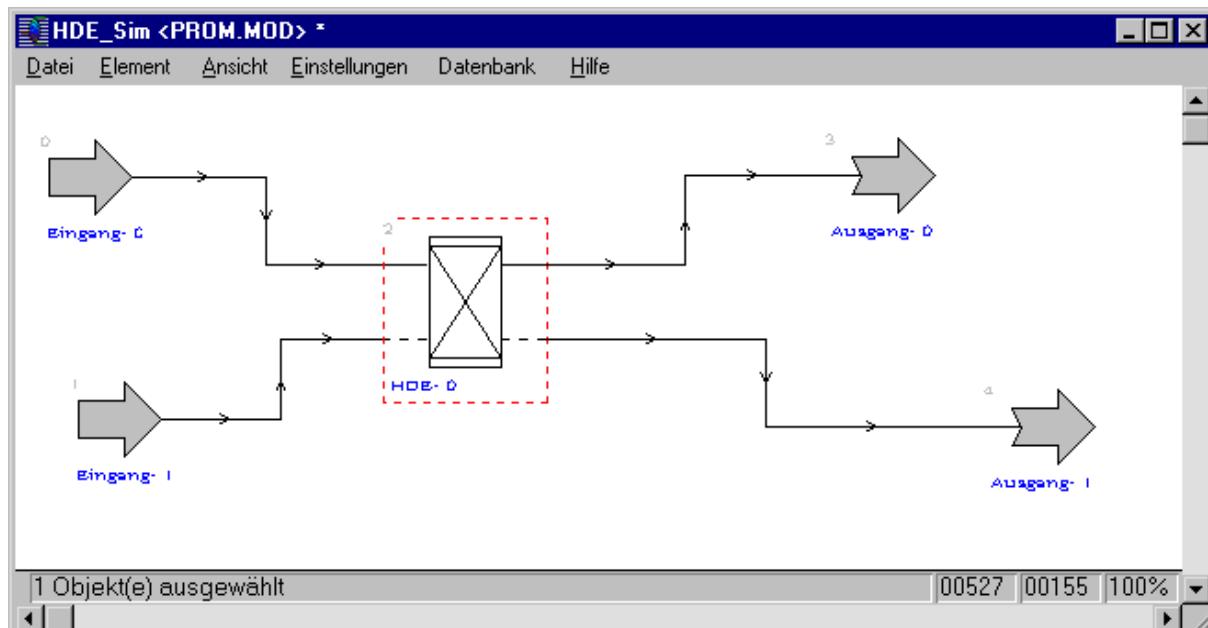


Abbildung 26 : Darstellung der Schaltung für die Simulationsbeispiele im Simulator HDE_Sim

Die Versuchsparameter für den Extraktionsversuch in der Arbeit von Herrn Michel waren folgende: $p = 34 \text{ Mpa}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $V = 0,7 \text{ l/min}$, $V = 10 \text{ l}$.

Die Masse Boden schwankte je nach Versuch zwischen 5 und 6 g. Die Bodenart war Schluff. Die Geometrie des Extraktors ist kolonnenförmig. Die Abmaße des Extraktors sind: $d = 12,1 \text{ mm}$ und $h = 81 \text{ mm}$.

Damit sind die Versuchparameter gut beschrieben. Der mittlere Partikeldurchmesser war leider nicht angegeben. Er wurde für die Berechnung mit $20\mu\text{m}$ angenommen. Dies ist der mittlere Partikeldurchmesser, der in der Arbeit von Michel für Schluff angegeben wurde. Eine grafische Darstellung der Meß- und Simulationswerte erfolgt in Abbildung 27 und die numerische Darstellung mit der Angabe des relativen Fehlers ist in Tabelle 7 dargestellt.

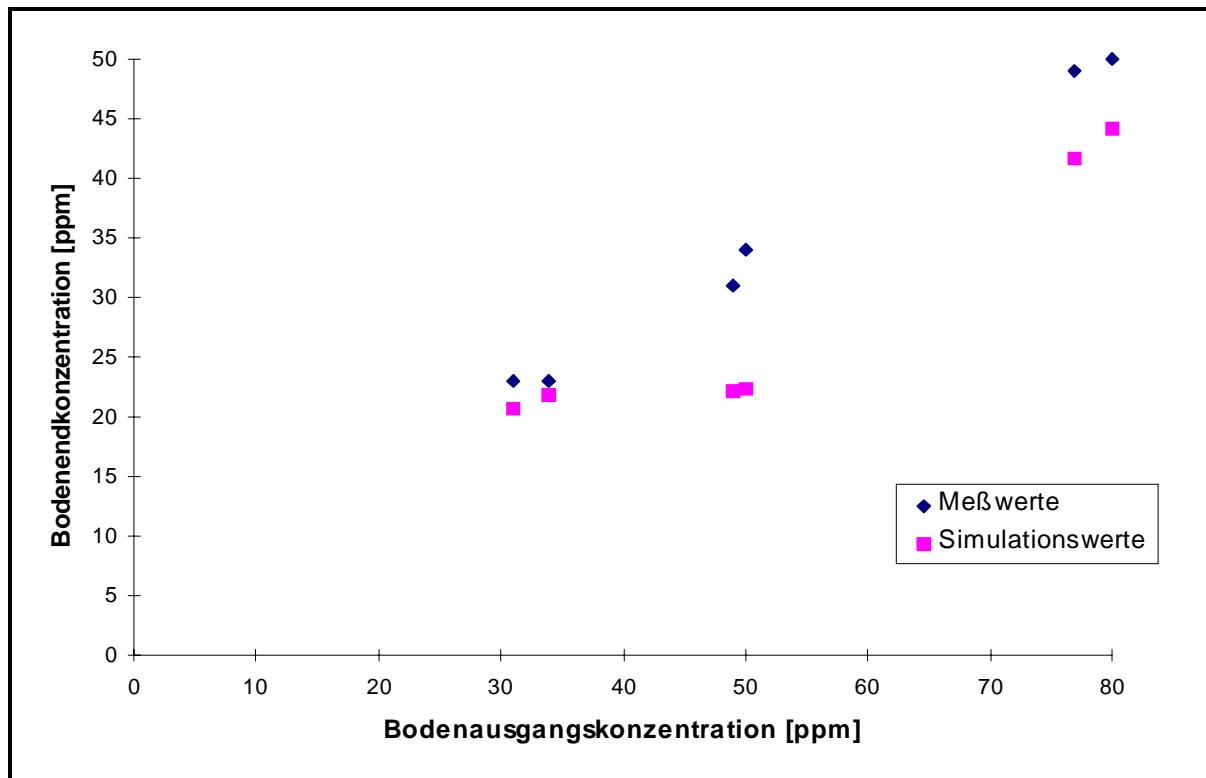


Abbildung 27 : Vergleich der Meßwerte mit den Simulationswerten

qAusgangsbeladung [ppm]	q Messung [ppm]	q Simulation [ppm]	Fehler [%]
77	49	41,6	15,1
49	31	22,1	28,7
31	23	20,6	10,4
80	50	44,25	11,5
50	34	22,4	34,1
34	23	21,8	5,2

Tabelle 7 : Meß- und Simulationsdaten für das System CO₂ - Schluff - Perylen

Der mittlere relative Fehler ist dabei 10,7 %. Die Höhe des Fehlers ist vor allem auf der Verwendung von ungenauen Stoffdaten zurückzuführen. Weiterhin muß bei Betrachtung der auftretenden Berechnungsfehler berücksichtigt werden, daß die Meßwerte selbst auch fehlerbehaftet (z.B. durch Analytikfehler) sind. Aus Abbildung 27 wird dieser Fehler ersichtlich. An Hand dieses Beispiels wird ersichtlich, daß beim Vorliegen aller Versuchsparameter und Daten eine Berechnung der Hochdruckextraktion zur Bodensanierung in guter Qualität möglich ist.

Da in der Praxis häufig mehrere Schadstoffe gleichzeitig vorliegen, soll an dieser Stelle ein Mehrkomponentensystem von Schadstoffen nachgerechnet werden.

Bei dem eingesetzten Boden handelt es sich um Realboden eines ehemaligen Gaswerkstandorts mit der in der folgenden Tabelle dargestellten Schadstoffbeladung:

Schadstoff	Beladung [ppm]
Pyren	225,0 ppm
Benzo(a)anthracen	173,5 ppm
Chrysen	183,2 ppm
Benzo(b,k)flouranthen	314,4 ppm
Benzo(a)pyren	148,4 ppm
Benzo(g,h,i)perlylen	88,6 ppm
Σ PAK	1133,1 ppm

Tabelle 8: Schadstoffbelastung des Bodens

Dabei wurden folgende Versuche durchgeführt. Versuchsbedingungen waren dabei:

$T = 130^{\circ}\text{C}$, $p = 300 \text{ bar}$.

w ist die Bodenfeuchte (Masse Wasser / Gesamtmasse Boden) und Λ die spezifische Lösungsmittelmasse (Masse Lösungsmittel/ Masse Boden).

Es ergaben sich folgende Versuchsergebnisse:

Versuchsnr.	1	2	3	4	5
w [g/g]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Λ [g/g]	20,0	4,0	2,0	20,0	20,0
Pyren [ppm]	69,7	74,1	105,0	46,9	55,8
Benzo(a)anthracen [ppm]	36,4	58,3	35,8	39,4	32,0
Chrysen [ppm]	47,3	32,2	48,4	48,4	41,3
B.(b,k)flouranthen [ppm]	92,2	70,3	91,8	98,5	83,3
Benzo(a)pyren [ppm]	39,6	22,2	38,7	42,4	35,7
Benzo(g,h,i)perlylen [ppm]	24,9	16,4	22,5	28,5	22,5
Σ PAK [ppm]	310,1	273,5	342,2	304,1	270,6

Tabelle 9: Literaturdaten einer Hochdruckextraktion

Im Simulator wurden folgende Werte errechnet:

Versuchsnr.	1	2	3	4	5
w [g/g]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Λ [g/g]	20,0	4,0	2,0	20,0	20,0
Pyren [ppm]	72,45	91,82	134,5	72,45	72,45
Benzo(a)anthracen [ppm]	24,2	34,06	37,72	24,2	24,2
Chrysene [ppm]	38,7	53,72	69,24	38,7	38,7
Benzo(b,k)flouranthen [ppm]	61,14	122,57	159,41	61,14	61,14
Benzo(a)pyren [ppm]	17,45	34,99	39,48	17,45	17,45
Benzo(g,h,i)perylene [ppm]	17,2	23,35	28,57	17,2	17,2
\sum PAK [ppm]	231,14	360,51	468,92	231,14	231,14

Tabelle 10: Simulationsdaten

Versuchsnr.	1	2	3	4	5
Pyren [%]	3,95	23,91	28,1	54,48	29,84
Benzo(a)anthracen [%]	-33,52	-41,58	5,36	-38,58	-24,38
Chrysene [%]	-18,18	66,83	43,06	-20,04	-6,3
Benzo(b,k)flouranthen [%]	-33,69	74,35	73,65	-37,93	-26,6
Benzo(a)pyren [%]	-55,93	57,61	2,02	-58,84	-51,12
Benzo(g,h,i)perylene [%]	-30,92	42,38	26,98	-39,65	-23,56
\sum PAK [%]	-25,46	31,81	37,03	-23,99	-14,58

Tabelle 11: Relativer Fehler der berechneten Werte

Der Durchschnittswert des Betrages des relativen Fehlers beträgt 34,46 %. Der Maximalwert beträgt 74,35 %. Wenn man in Betracht zieht, daß ein Maximalfehler von 30% bei den Versuchen auftrat ist die Qualität der Berechnung sehr gut.

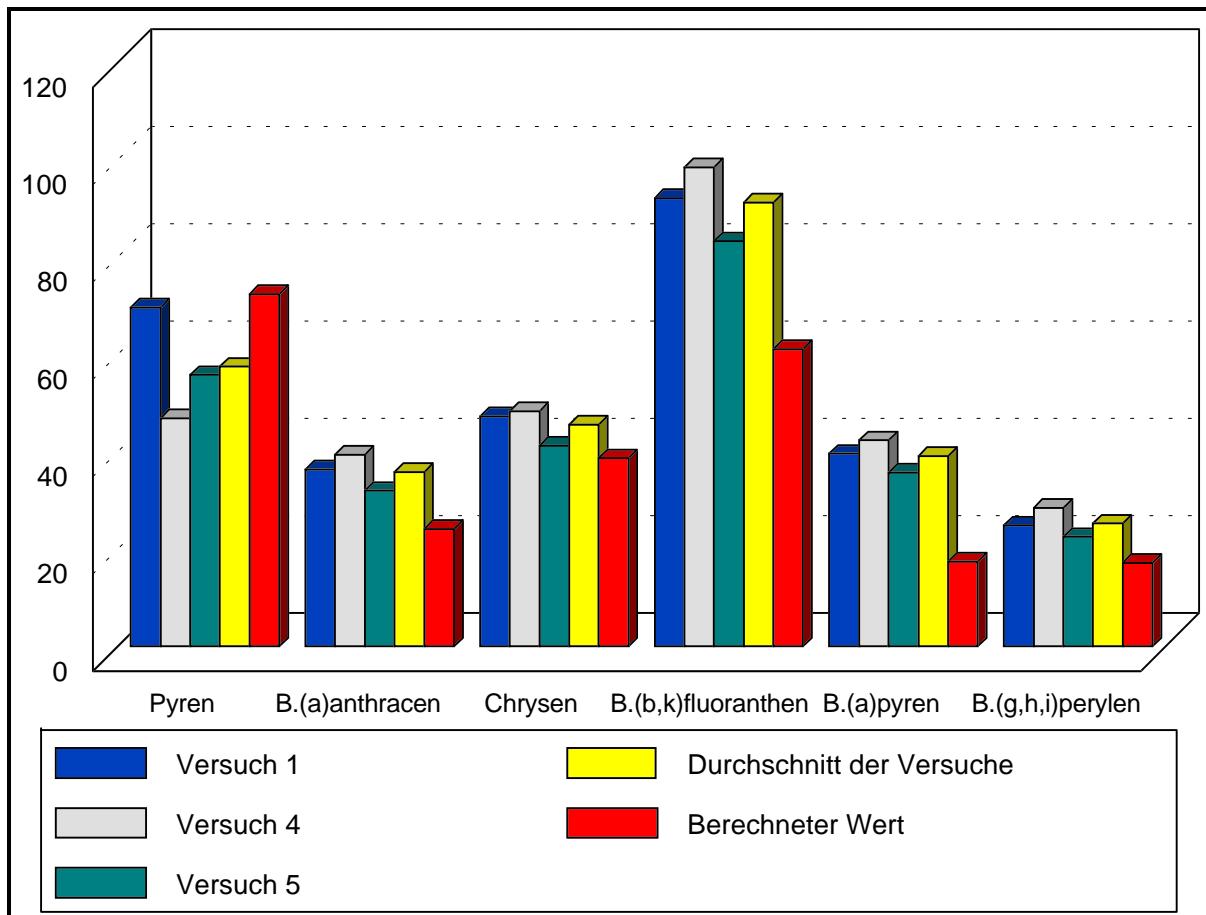


Abbildung 28 : Grafischer Vergleich der Literaturwerte mit den berechneten Werten

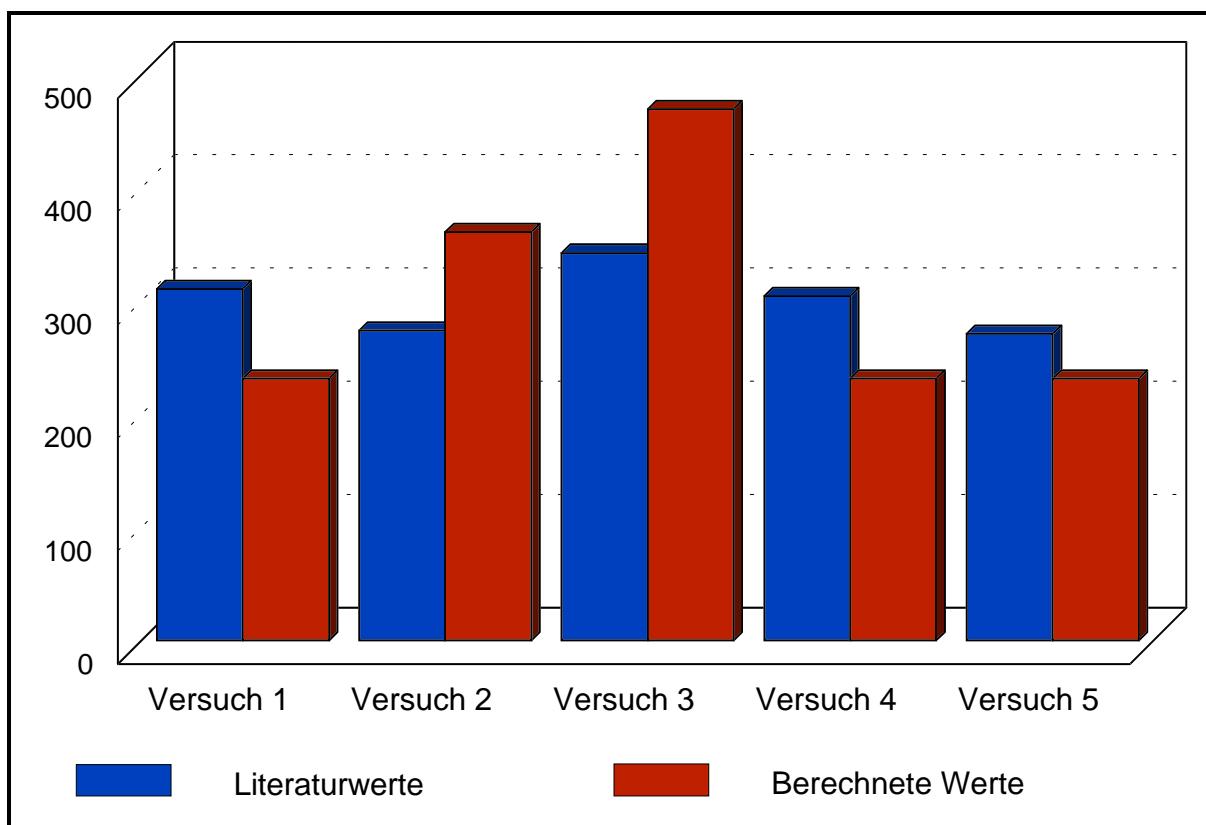


Abbildung 29 : Grafischer Vergleich der Literaturwerte mit den berechneten Werten
Im Anhang A9 sind weitere nachgerechnete Beispiele dargestellt.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verfahren der Hochdruckextraktion als Bodensanierungsverfahren untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß das Verfahren der Hochdruckextraktion ein leistungsfähiges Sanierungsverfahren ist, welches eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber anderen Sanierungsverfahren besitzt. Um eine Überführung dieses innovativen Verfahrens in die Praxis zu unterstützen, muß eine Verfahrensbeurteilung und Kostenschätzung möglich sein. Um eine Verfahrensbeurteilung und Kostenschätzung für das Verfahren vornehmen zu können, bot sich eine Simulation des Verfahrens an. Die Simulation des Verfahrens hat den entscheidenden Vorteil, daß man schnell und kostengünstig zu Ergebnissen kommt.

Die Simulation dieses speziellen Verfahrens weicht von einer konventionellen Simulation stark ab. Gründe für diese Abweichungen sind:

- Behandlung unterschiedlicher Böden
- Hochdruckbedingungen (Extraktionsmittel überkritisch)
- Extraktion von festen Schadstoffen aus kontaminierten Böden
- Einbindung von diskontinuierlich betriebenen Elementen in den kontinuierlichen Prozeß

Um eine Simulation zu ermöglichen wurden in der Arbeit verschiedenste Elemente- und Zustandsmodelle für das Verfahren der Hochdruckextraktion zur Bodensanierung entwickelt oder modifiziert.

Die in der Arbeit durchgeführten Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß als Simulationsmethode eine stationäre Simulation ausreichend ist. In der Arbeit wurde die sequentiell modulare Methode (topologisch orientierte Fließschemasimulation) als spezielle stationäre Simulationsmethode verwendet.

An Hand der in der Arbeit erzielten Ergebnisse ist zu ersehen, daß eine Simulation des Verfahrens möglich ist. Das Ziel, eine Simulation ohne Einbeziehung von experimentellen Daten durchführen zu können wurde mit dieser Arbeit erreicht. Der dabei auftretende mittlere Fehler liegt bei etwa 20% bei Betrachtung von binären Systemen. Bei Mehrkomponentensystemen ist eine Rechnung noch nicht für alle praktisch relevant auftretenden Sanierungsfällen in der Qualität wie für binäre Systeme möglich. Problematisch ist vor allem die Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts. Auch unzureichende Stoffdaten der Feststoffe erschweren eine Simulation. Dies ist wegen der Vielzahl von Einflußgrößen und deren starken Nichtlinearität außerordentlich kompliziert. Die Beschreibung der anderen Effekte, die bei der HDE eine Rolle spielen, wie z. B. Löslichkeit und Diffusion, sowie die dafür benötigten Stoffdaten ist mit hoher Genauigkeit möglich. Wenn

Meßdaten zur Verfügung stehen, an die sich Parameter anpassen lassen oder sogar die Adsorptionsisothermen bekannt sind, ist die Simulation des Verfahrens problemlos möglich. Durch Vergleichsrechnungen mit Literaturdaten können die der Simulation zugrunde liegenden Zustandsgleichungen und Stoffdaten überprüft und gegebenenfalls verbessert werden. Damit ist die Simulationsqualität zukünftig besserbar.

Mit der Simulation besitzt man ein Werkzeug, mit dem man auch im Gegensatz zu den Versuchen nicht meßbare Größen berechnen kann. Mit Hilfe des Simulators kann man die einzelnen Stoffwerte hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Endgrößen (Kosten, Endkonzentrationen) einschätzen. Mit dem Simulationsprogramm ist man in der Lage die Einsatzmöglichkeiten des Verfahrens zu erkennen und abzuschätzen und eine Verfahrensbeurteilung, sowie eine Optimierung des Verfahrens vorzunehmen.

Die spezielle Kostenrechnung für dieses Verfahren ermöglicht den Vergleich mit anderen Sanierungsverfahren. Die dabei vorgenommenen Untersuchungen zeigen, daß das Verfahren der Hochdruckextraktion in der Lage ist, mit anderen etablierten Verfahren auch kostenmäßig zu konkurrieren. Durch die Simulation des Verfahrens wird ein Beitrag geleistet, daß diese innovative Technik über das Stadium von Labor und Technikumsversuchen bei der Bodensanierung hinauskommt. Die komplexe Beherrschung des Verfahrens der Hochdruckextraktion führt zu einer extrem hohen Effizienz. Eine weitere Erhöhung der Deponiepreise (durch knapper werdenden Deponieraum) wird in Zukunft zur Durchsetzung umweltschonender Verfahren wie diesem beitragen.

Summary

Subject of this work is the process of high pressure extraction as a treatment for soil restoration. The process of high pressure extraction turned out to be a powerful treatment, showing a number of advantages compared to other restoration treatments. In order to support the transfer of this innovative process into practice, a process evaluation and cost assessment are necessary. For this purpose a simulation of the process should be done. The simulation of the process has the striking advantage of leading quickly and inexpensively to results.

The simulation of this special process differs strongly from a conventional simulation, for several reasons:

- treatment of different soil
- high pressure conditions (extraction medium overcritical)
- extraction of solid pollutants from contaminated soil

- integration of discontinuously run elements into a continuous process

In order to make a simulation practicable, in this work different element and state models for the process of high pressure extraction for soil restoration were developed or modified.

The investigations carried out in this work led to the result that a statical simulation is a sufficient simulation method. In this work the sequential modular method (topologically oriented flow chart simulation) as a special statical simulation method was employed.

By the results achieved, it can be seen that a simulation of the process is possible. The aim of carrying out a simulation without taking into account experimental data was attained. The mean error occurring thereby is about 20% for binary systems. With regards of multiple component systems, a calculation is not yet possible for all practically relevant restoration cases in a quality like that for binary systems. A difficulty lies mainly in the description of the adsorption equilibrium.

Due to the multitude of influencing parameters and their strong nonlinearity this is extremely complex.

Insufficient data for solid compounds make the simulation even more difficult. The description of other effects that play a role in HPE, like solubility and diffusion, as well as the compound data required for that purpose, is possible with high accuracy. If experimental data are available for adaption of the parameters or if even the adsorption isotherma are known, the simulation of the process is possible without any difficulties. By means of comparing calculations with literature data the state equations and compound data at the bottom of the simulation can be revised and if necessary improved. Therefore the quality of simulation is open to future improvement.

With the simulation one owns a tool that can, in contrast to experiments, calculate parameters that are not accessible by measurement. Using the simulator one can assess the different compound data in regard to their influence to the final results (costs, final concentrations). With the simulation program one is able to recognize the application possibilities of the process (als well) to undertake an evaluation and ptimization of the process.

The special cost calculation for this process enables a comparison with other restoration treatments. The investigations carried out show that the process of high pressure extraction is able to compete with established processes also in respect of the costs. By simulating this process a contribution is made to make this innovative technique leaving the state of laboratory experiments in the field of soil restoration. The complex control of the process of high pressure extraction leads to an extremely high efficiency. A further increase of deposit prices, due to deposit space becoming more and more scarce, will contribute to the success of enviromentally friendly processes like this in the future.

8 Symbolverzeichnis

		Einheit
a	Koeffizient der Bender-Gleichung	[-]
	Wechselwirkungsenergieparameter in Zustandsgleichungen	[-]
	Koeffizient	[-]
a_C	Koeffizient zur Berechnung C_m	1
a_K	Koeffizient zur Berechnung K_b	1
A	Annuität	DM
	Faktor der Dampfdruckgleichung	1
	Koeffizient bei der Viskositätsberechnung	[-]
	Parameter der kubischen Zustandsgleichung	[-]
\mathbf{A}	Vektor der Ausgleichswerte	[-]
b	van der Waals'sches Kovolumen	[-]
	Koeffizient	[-]
b_C	Koeffizient zur Berechnung C_m	K
b_K	Koeffizient zur Berechnung K_b	K
B	Koeffizient der Bender-Gleichung	$J \cdot cm^3/g^2$
	Faktor der Dampfdruckgleichung	1
	Koeffizient bei der Viskositätsberechnung	[-]
	Parameter der kubischen Zustandsgleichung	[-]
c	Löslichkeit	$kmol/kmol$
C	Koeffizient der Bender-Gleichung	$J \cdot cm^6/g^3$
	Koeffizient bei der Viskositätsberechnung	[-]
C_m	Parameter in der BET-Isothermen	[-]
d	Durchmesser	mm
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
	Koeffizient der Bender-Gleichung	$J \cdot cm^9/g^4$
D_{Ax}	axialer Diffusionskoeffizient	m^2/s
E	Koeffizient der Bender-Gleichung	$J \cdot cm^{12}/g^5$
	Enhancementfaktor	1
f	Funktionswert	[-]
F	Koeffizient der Bender-Gleichung	$J \cdot cm^{15}/g^6$
	Fehler	[-]
\mathbf{F}	Vektor der Ausgleichsfunktion	[-]

G	Koeffizient der Bender-Gleichung	J*cm ⁶ /g ⁻³
H	Koeffizient der Bender-Gleichung	J*cm ¹² /g ⁻⁵
I	Investitionskosten	DM
k	Stoffübergangskoeffizient	m/s
	Wechselwirkungsparameter	[-]
	Koeffizient der Investitionskosten	[-]
K	Proportionalitätsfaktor	1
	Kosten	DM
K _b	Parameter in der BET-Isothermen	[-]
K _F	Koeffizient der Freundlich-Isotherme	1
m	Masse	kg
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
M	Molare Masse	g/mol
n	Anzahl der Jahre	1
	Koeffizient der Freundlich-Isotherme	1
o	Ausgangswert	1
p	Druck	Pa
	Zinsfaktor	1
	Übertragungsfunktion	[-]
P	Leistung	kwh
q	Konzentration	kmol/kmol
r	Radius	mm
R	allgemeine Gaskonstante	kJ/molK
	Radius	mm
Re	Reynolds-Zahl	1
Sc	Schmidt-Zahl	1
Sh	Sherwood-Zahl	1
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
T _s	Temperatur (Schalter) zur Berechnung der Viskosität	K
u	Koeffizient beim Ausgleich	[-]
	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
V	Volumen	cm ³
w	Wichtung	1

x	Eingangswert	[-]
X_i	Gewichtsanteil	1
y	Löslichkeit	kmol/kmol
z	axiale Längenkoordinate im Festbett	m
Z	Kompressibilitätsfaktor	[-]
	Konstante der Viskositätsberechnung	1
α	Parameter der Zustandsgleichung	1
	Parameter der Übertragungsfunktion	1
β	Parameter der Zustandsgleichung	1
	effektiver Stofftransportwiderstand	s ⁻¹
Δ	Verhältnis der Löslichkeitsparameter	1
$\Delta\eta_g$	Viskosität (Gasphase)	Pas
$\Delta_c\eta$	Viskosität (kritischer Punkt)	Pas
δ	Parameter der Zustandsgleichung	K ⁻¹
ϵ	Anteil des Porenvolumens am Partikelvolumen	1
η	Viskosität	Pas
η_l	Viskosität (Flüssigphase)	Pas
η^*	Referenzviskosität	Pas
μ	Umwegfaktor	1
v	molare Volumen	cm ³ /mol
Ω_K	Oberflächenkorrekturfaktor	[-]
ρ	Dichte	g/cm ³
ρ_s	Dichte (Schalter) zur Berechnung der Viskosität	g/cm ³
Φ	Fugazität	1
ϑ	Parameter der Übertragungsfunktion	1

Indices, unten

a	Außen
B	Boden
	Betrieb
c	kritisch
D	Diffusion
e	einzelner Partikel
E	Energie

eff	effektiv
f	mittlerer
F	Fluid
H	Hilfstoff
i	Zählvariable innen
j	Zählvariable
K	Konvektion
m	molar monomolecularer Bedeckung mittlerer
n	jährlich
r	reduziert radiale Richtung
ref	Referenz
p	Partikel
s	Feststoff
sat	Sättigung
S	Feststoff
t	Zeit
z	axiale Richtung
β	Stoffübergang
1	Extraktionsmittel
2	Feststoff

Indices, hoch

Ein	Eingang
Gl	Gleichgewicht
s	Sublimation (p^s Dampfdruck)
0	Anfang
	Null

Abkürzungen

CKW Chlorkohlenwasserstoff

DDT Dichlordiphenyltrichlorethan

EPA Environmental Protection Agency

HDE Hochdruckextraktion

PAK Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

PCB Polychlorierte Biphenyle

TNT Trinitrotoluol

Anhang 1

Holländische Liste für die Bewertung von Bodenkontaminationen [44]

A=Referenzkategorie; B=nähere Untersuchung; C=Sanierung

	Boden (mg/kg TS.)			Grundwasser (µg/l)		
	A	B	C	A	B	C
I. Metalle						
Quecksilber	0,5	2	10	0,2	0,5	2
Cadmium	1	5	20	1	2,5	10
Molybdän	10	40	200	5	20	100
Arsen	20	30	50	10	30	100
Zinn	20	50	300	10	30	150
Kobalt	20	50	300	20	50	200
Nickel	50	100	500	20	50	200
Kupfer	50	100	500	20	50	200
Blei	50	150	600	20	50	200
Chrom	100	250	800	20	50	200
Barium	200	400	2000	50	100	500
Zink	200	500	3000	50	200	800
II. Anorganische Verunreinigungen						
CN (gesamt-frei)	1	10	100	5	30	100
CN (gesamt-komplex)	5	50	500	10	50	200
PO4 (als P)	-	-	-	50	200	700
NH4 (als N)	-	-	-	200	1000	3000
F (gesamt)	200	400	2000	300	1200	4000
III. Aromatische Verbindungen						
Benzol	0,01	0,5	5	0,2	1	5
Phenole	0,02	1	10	0,5	15	50
Toluol	0,05	3	30	0,5	15	50
Ethylbenzol	0,05	5	50	0,5	20	60
Xylool	0,5	5	50	0,5	20	60
Aromaten (gesamt)	0,1	7	70	1	30	100
IV. Polycyclische Kohlenwasserstoffe						
3, 4-Benzpyren	0,05	1	10	0,01	0,2	1
Pyren	0,1	10	100	0,02	1	5
Fluoranthen	0,1	10	100	0,2	1	5
Anthracen	0,1	10	100	0,1	2	10
Phenantren	0,1	10	100	0,1	2	10
PAH's (gesamt)	0,1	20	200	0,2	10	40
V. Chlorierte Kohlenwasserstoffe (jeweils "gesamt")						
Chlorphenole	0,01	1	10	0,01	0,2	1
PCB's	0,05	1	10	0,01	0,2	1
Chlorbenzole	0,5	2	20	0,02	1	5
Aliphatische CKWs	0,1	7	70	1	15	70
EOCl (gesamt)	0,1	8	80	1	15	70
VI. Pestizide (gesamt)						
VII. Benzin	20	100	800	10	40	150
Mineralöl	100	1000	5000	20	200	600

Anhang 2

Häufig verwendete Extraktionsmittel

Verbindung	Summenformel	T _c [°C]	p _c [bar]
Ammoniak	NH ₃	132,2	112,7
Butan	C ₄ H ₁₀	152,0	38,0
Distickstoffoxid	N ₂ O	36,5	72,5
Ethan	C ₂ H ₆	33,2	48,8
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	243,4	63,8
Ethen	C ₂ H ₄	9,9	50,8
Kohlendioxid	CO ₂	31,1	73,7
Methanol	CH ₃ OH	240,5	79,9
Pentan	C ₅ H ₁₂	196,6	33,7
Propan	C ₃ H ₈	96,9	42,5
Propen	C ₃ H ₆	91,9	46,1
Wasser	H ₂ O	374,4	221,1
Xenon	Xe	16,6	58,3

Anhang 3

Koeffizienten der Bender-Gleichung

$$B = a_1 T - a_2 - \frac{a_3}{T} - \frac{a_4}{T^2} - \frac{a_5}{T^3} \quad (57)$$

$$C = a_6 T + a_7 + \frac{a_8}{T} \quad (58)$$

$$D = a_9 T + a_{10} \quad (59)$$

$$E = a_{11} T + a_{12} \quad (60)$$

$$F = a_{13} \quad (61)$$

$$G = \frac{a_{14}}{T^2} + \frac{a_{15}}{T^3} + \frac{a_{16}}{T^4} \quad (62)$$

$$H = \frac{a_{17}}{T^2} + \frac{a_{18}}{T^3} + \frac{a_{19}}{T^4} \quad (63)$$

Koeffizienten der Bender-Gleichung

für Kohlendioxid [39]

Wasser [45]

R	=	0,188918		0,461521	J g ⁻¹ K ⁻¹
a ₁	=	0,22488558		-1,300208407	J cm ³ g ⁻² K ⁻¹
a ₂	=	0,13717965 10 ³		7,653376273	J cm ³ g ⁻²
a ₃	=	0,14430214 10 ⁵		-9,07458555	J K cm ³ g ⁻²
a ₄	=	0,29630491 10 ⁷		-2,998451451	J K ² cm ³ g ⁻²
a ₅	=	0,20606039 10 ⁹		-1,614819645	J K ³ cm ³ g ⁻²
a ₆	=	0,45554393 10 ⁻¹		4,489076823	J cm ⁶ g ⁻³ K ⁻¹
a ₇	=	0,77042840 10 ²		-6,34512823	J cm ⁶ g ⁻³
a ₈	=	0,40602371 10 ⁵		3,635397516	J K cm ⁶ g ⁻³
a ₉	=	0,40029509		-8,146008555	J cm ⁹ g ⁻⁴ K ⁻¹
a ₁₀	=	- 0,39436077 10 ³		6,097122353	J cm ⁹ g ⁻⁴
a ₁₁	=	0,12115286		1,042687755	J cm ¹² g ⁻⁵ K ⁻¹
a ₁₂	=	0,10783386 10 ³		-1,051698673	J cm ¹² g ⁻⁵
a ₁₃	=	0,43962336 10 ²		2,738536506	J cm ¹⁵ g ⁻⁶
a ₁₄	=	- 0,36505545 10 ⁸		-2,245323153	J K ² cm ⁶ g ⁻³
a ₁₅	=	0,19490511 10 ¹¹		2,134290795	J K ³ cm ⁶ g ⁻³
a ₁₆	=	- 0,29186718 10 ¹³		-3,126243407	J K ⁴ cm ⁶ g ⁻³
a ₁₇	=	0,24358627 10 ⁸		4,936592651	J K ² cm ¹² g ⁻⁵
a ₁₈	=	- 0,37546530 10 ¹¹		-5,74928541	J K ³ cm ¹² g ⁻⁵
a ₁₉	=	0,11898141 10 ¹⁴		1,144025753	J K ⁴ cm ¹² g ⁻⁵
a ₂₀	=	0,50000000 10 ¹		4,000000000	cm ⁶ g ⁻²

Anhang 4

Koeffizienten der Ausgleichsfunktion

	Anthracen Ethan	Anthracen Kohlendioxid	Benzoensäure Ethen	Benzoensäure Kohlendioxid	2,3-Dimethyl- naphthalin Ethen	2,6-Dimethyl- naphthalin Ethen
T _{min} [°C]	30	30	45	45	35	35
T _{max} [°C]	70	70	65	65	55	55
p _{min} [MPa]	10.5	10	12	12	8	7.8
p _{max} [MPa]	41.5	41.5	28	28	28	28
a ₁	1.06392194	1.86451267	231.728359	-683.81178	2732.15486	341.469347
a ₂	300.393389	-37.874545	-2870.29276	14311.6913	-30848.2786	-3078.95208
a ₃	-2499.79824	198.015724	11939.5132	-89444.3994	111288.046	10255.6135
a ₄	420470917	-272.195185	-16100.0847	168029.904	-125044.852	-10968.6375
a ₅	-0.0322336632	-0.0804764636	-9.41303251	23.1689133	-141.981154	-18.3112758
a ₆	-19.9814400	1.86294933	124.99208	-486.207453	1651.45885	191.887677
a ₇	168.410731	-8.97643944	-539.870823	3129.50506	-6011.14797	-656.410958
a ₈	-288.566074	11.3578333	753.362712	-5995.26201	6768.22578	697.409700
a ₉	0.00153341168	0.00154526475	0.112068795	-0.151590064	1.99384776	0.368864236
a ₁₀	0.410470673	-0.0234796089	-1.38650905	3.68911495	-22.8264357	-3.62657050
a ₁₁	-3.51614613	0.0949014731	5.82345031	-25.5845782	82.2307167	11.7269714
a ₁₂	6.11507706	-0.106762437	-8.10702557	50.747635	-91.9933327	-12.0355373
a ₁₃	6.50178915E-6	0*	0*	0*	0*	0*
a ₁₄	-0.00283258217	0*	0*	0*	0*	0*
a ₁₅	0.0238148157	0*	0*	0*	0*	0*
a ₁₆	-0.0418006777	0*	0*	0*	0*	0*

Anhang 5

Neuronale Netz

Da für viele Stoffe keine Löslichkeitsdaten bekannt sind und auch keine Stoffdaten vorliegen, muß die Löslichkeit dieses Stoffes vorausgesagt werden. Das dies möglich ist, zeigt die Arbeit von P. Battersby et al.[46]. Für die Vorhersage der Löslichkeit aus mehreren Eingangsgrößen wurde ein Backpropagation-Netzwerk vorgeschlagen. Dabei werden einfache Grundeinheiten entsprechend verknüpft. Diese Grundeinheit nennt man Neuron (siehe Bild 30).

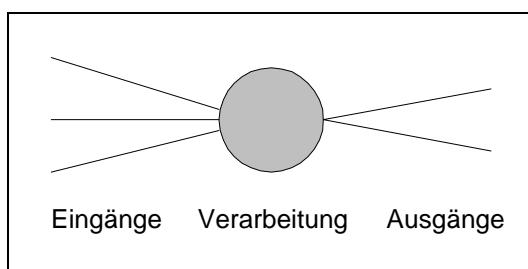


Abbildung 30 : Modell eines Neurons

Erst durch die Verknüpfung mehrerer Neuronen können komplexe Aufgaben erfüllt werden. Bei dem Backpropagation-Netzwerk liegen die Neuronen in sogenannten Schichten vor (siehe Bild 31).

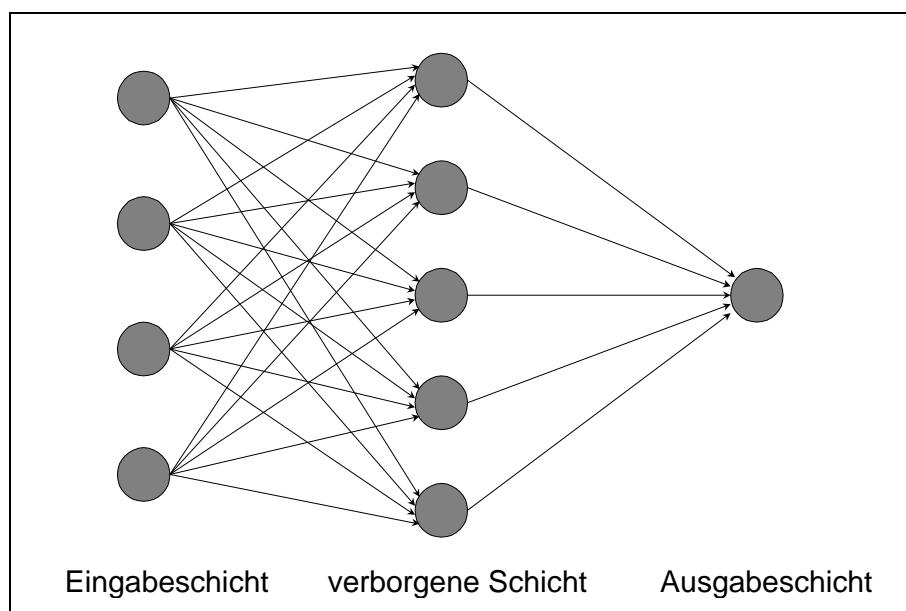


Abbildung 31 : Modell eines Backpropagation-Netzwerkes

Dabei spricht man von verborgener Schicht, da Sie keine direkte Verbindung zur Außenwelt haben[47]. Die Neuronen bilden eine gewichtete Summe der Eingangssignale nach Gleichung (65). Der nachfolgenden Schicht wird ein Ausgangswert (siehe Bild 32) zur Verfügung gestellt.

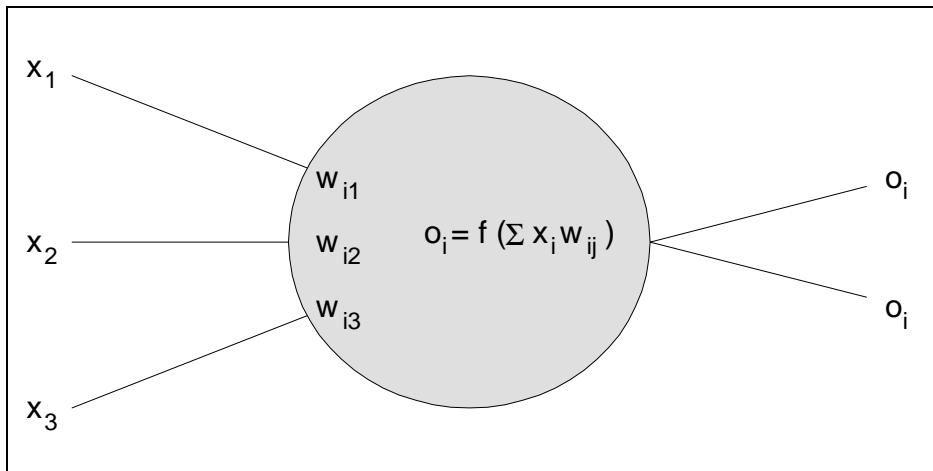


Abbildung 32 : Darstellung eines Modells des Ausgangssignals eines Neurons

Dieser wird durch eine Übertragungsfunktion bestimmt die z.B. folgendes Aussehen haben könnte:

$$p_i = \sum_{j=1}^n x_j w_{ij} \quad (64)$$

$$o = f(p) = \frac{1}{1 + e^{-(\alpha * p + \beta)}} \quad (65)$$

Diese Gleichung ermöglicht durch ihre sigmoide Form auch ein nichtlineares Verhalten des Netzwerkes. Als Eingangsgrößen werden in dem speziellen Fall, neben den Prozeßparametern p und T , vor allem Eingangsdaten aus der Molekülstruktur kommen. Dies ist zum einen die molare Masse, bei den PAK's die Anzahl der Ringe, die Anzahl der C und H-Atome, das verwendete Fluid. Die in Betracht kommenden Fluide werden vorher festgelegt. Auf keinen Fall werden Stoffdaten wie Dampfdruckwerte (z.B. bei Normaltemperatur) oder das molare Feststoffvolumen verwendet. Dadurch wäre man wieder an das Vorhandensein von Stoffdaten abhängig. Dann sollte man auch Modelle zur Löslichkeitsbeschreibung verwenden, da diese besser in der Lage sind, Löslichkeiten zu beschreiben. Auf die Ergebnisse des neuronalen Netzes kann man gespannt sein. Beurteilen kann man das neuronale Netz dadurch, daß nach dem Training Löslichkeitswerte

von einem nicht im Trainingssatz vorhandenen PAK abgefragt werden, von dem die Löslichkeitswerte bekannt sind. Danach kann man dann die Qualität des neuronalen Netzes zu den Löslichkeitsmodellen und den Ausgleichsmodellen gegenüberstellen.

Anhang 6

Verfügbare Dampfdruckdaten für PAK's

Verbindung	Temperatur- bereich[K]	A	B	Lit.
Naphthalin	308,15-328,15	13,583	3733,9	[48]
Fluoren	306,5-387,15	14,205	4561,8	[49]
Phenanthren	308,15-343,15	13,545	4567,7	[50]
Anthracen	308,15-343,15	14,755	5313,7	[50]
Fluoranthen	283,15-323,15	11,901	4415,5	[51]
Pyren	283,15-323,15 344,9-358,4	12,748 12,395	4760,7 4904,0	[51] [49]
Chrysen	353,15-418,15	15,195	6340,0	[52]
Benzo(a)anthracen	298,15-323,15 330,0-390,0	9,684 15,051	4246,5 5925,0	[51] [53]
Benzo(a)pyren	358,0-431,0	14,606	6181,0	[53]
Benzo(k)fluoranthen	363,0-430,0	15,891	6792,0	[53]
Perylen	443,0-518,0 383,15-453,15	15,925 16,075	7200,0 7260,0	[54] [52]
Benzo(ghi)perylen	389,0-468,0	14,525	6674,0	[53]

Anhang 7

Bekannte Modelle zur Beschreibung von Löslichkeiten eines Feststoffes in einem überkritischen Fluid

Autoren	Modelltyp *	Anzahl der untersuchten Stoffsysteme	Anzahl der einstellbaren Parameter	Literatur
Deiters und Schneider (1976)	cubic	2	2	[55]
Mackay und Paulaitis (1979)	cubic	2	1-2	[56]
Kurnik et al. (1981)	cubic	9	1	[57]
Kurnik und Reid (1982)	cubic	8	3	[58]
Debenedetti und Kumar (1986)	cubic	3	1	[59]
Moradinia und Teja (1987)	cubic	5	1	[60]
Park et al. (1987)	cubic	2	3	[61]
Jonah (1989)	mean field	1	1	[62]
Johnston und Eckert (1981)	CSVDW	4	1	[63]
Wong et. al. (1985)	HSVDW	16	0	[64]
Johnston et al. (1982)	AVDW	12	0	[65]
Johnston et al. (1987)	AVDW-DDLC	23	0-1	[66]
Mart et al. (1986)	PHCT	6	0-1	[67]
Leblans-Vinck(1985)	lattice	1	2-4	[68]
Nielson und Levelt-Sengers (1987)	lattice	3	7	[69]
Kumar et al. (1987)	lattice	2	1	[70]
Van der Haegen et al. (1988)	lattice	1	2-4	[71]
Bamberger et al. (1988)	lattice	2	1	[72]
Schmitt und Reid (1985)	correlation	12	3	[73]
Pfund et al. (1988)	Kirkwood-Buff	19	2-3	[74]
Shing und Chung (1987)	Monte Carlo	1	0	[75]
Ziger und Eckert	AVDW	33	2	[76]

* cubic = cubic equation of state

CSVDW = Carnahan-Starling van der Waals

HSVDW = hard-sphere van der Waals

AVDW = augmented van der Waals

DDLC = density-dependent local composition mixing rules

PHCT = perturbed hard-chain theory [77]

Anhang 8

Ermittlung der für das Modell von Ziger und Eckert benötigten Parameter

Um dieses Modell anwenden zu können muß man folgende Größen bestimmen: ϵ_2 , Δ , δ_1 . δ_1 ist ein Stoffwert. Dieser wird durch die Gleichung (67) beschrieben:

$$\delta_1 = \sqrt{(\Delta H_V - RT) \rho} \quad (67)$$

Über dem kritischen Punkt muß δ_1 extrapoliert werden. Denn am kritischen Punkt ist $\Delta H_V=0$. Aus diesem Grund muß δ_1 extrapoliert werden. In der Veröffentlichung von Ziger und Eckert wurden dazu keine Angaben gemacht. Der Wert $\delta_1(298K)=1,4564*10^4 \text{ (J/m}^3\text{)}^{0,5}$ ist in Standardwerken tabelliert [5]. In der Literatur [5] wurde dafür folgende Gleichung vorgeschlagen:

$$\delta_1(T_2) = \delta_1(298K) \left[\frac{\rho_1(T_2)}{\rho_1(298K)} \right]^{1,13} \quad (68)$$

Die Dichten bzw. Zustandsgleichungen für diese Berechnungen sind in der Literatur [39] vorhanden. Δ erhält man aus folgender Gleichung:

$$\Delta = \frac{\delta_1}{\delta_2} \quad (69)$$

Der zur Ermittlung von Δ erforderliche Löslichkeitsparameter δ_2 wird mit der Gleichung (70) bestimmt:

$$\delta_2^L = \left[\frac{H_T^{Lvap} - RT}{v_2^L} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (70)$$

Die dazu erforderlichen Größen H_T^{Lvap} und v_2 werden nach den Gleichungen (71) und (72) ermittelt:

$$H_T^{Lvap} \cong H_{T_{mp}}^{Lvap} + \left[c_p^L - c_p^v \right] \left[T_{mp} - T \right] \quad (71)$$

$$v_2^L \cong \left[\frac{MW_2}{\rho_{T_{mp}} + \alpha_t^L \left[T_{mp} - T \right]} \right] \quad (72)$$

Die zur Ermittlung von H_T^{Lvap} und v_2^L benötigten Stoffwerte müssen bekannt sein oder aus der Literatur beschafft werden. Das ist für die Berechnung von H_T^{Lvap} die Schmelzpunkttemperatur T_{mp} , die Differenz der Gas zur Flüssigkeitsenthalpie, die Enthalpie am Schmelzpunkt. Für die Ermittlung von v_2 benötigt man die Molmasse, die Dichte am Schmelzpunkt und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Dieser ist für Naphthalin bekannt. Da sein Einfluß sehr gering ist, und er für die meisten Stoffe nicht verfügbar sein wird muß dieser bei anderen Stoffen übernommen werden.

Der Wert ϵ_2 wird dann nach Gleichung (73) bestimmt. H_T^{Lvap} wird nach Gleichung (71) berechnet.

$$\epsilon_2 = \frac{H_T^{Lvap}}{2.3 RT} \quad (73)$$

Anhang 9

Nachgerechnete Extraktionsversuche

Beispiel 1:

Hier ein Vergleich mit Meßergebnissen aus der Promotion von Herrn S. Michel:

Extraktion von Naphthalin aus Boden

$p=10 \text{ MPa}$, $T=40^\circ\text{C}$, $V_{\text{CO}_2}=0,7 \text{ l/min}$, $m_B=5\text{g}$, $q_0=1184 \text{ ppm}$ (Massebezogen)

Einsatzkorb mit folgender Geometrie: $d=12\text{mm}$; $h=81\text{mm}$

V_{CO_2}	q Messung [ppm]	q Simulation [ppm]	$m_{\text{Naphthalin}} [\text{kg}]$	Zeit [min]	Relativer Fehler [%]
3	193	70,5	$3,52476 \cdot 10^{-7}$	4,3	- 63,7
15	12	32,3	$1,616 \cdot 10^{-7}$	21,4	169,2
30	11	4,2	$2,09336 \cdot 10^{-8}$	42,8	-61,8
100	1,7	0,1	$5,14936 \cdot 10^{-10}$	142,8	-94,1

Einsatzkorb mit folgender Geometrie: $d=8\text{mm}$; $h=81\text{mm}$

V_{CO_2}	q Messung [ppm]	q Simulation [ppm]	$m_{\text{Naphthalin}} [\text{kg}]$	Zeit [min]	Relativer Fehler [%]
3	19	57,8	$2,89287 \cdot 10^{-7}$	4,3	204,2
15	2,6	26,8	$1,33975 \cdot 10^{-7}$	21,4	930,8
30	1,5	3,5	$1,76333 \cdot 10^{-8}$	42,8	133,3

9 Literaturverzeichnis

- [1] V. Franzius, D. Grimski
Bestandsaufnahme und Sachstand der Bodensanierung
In: Qualitätssicherung in der Altlastensanierung
NORDAC (Hrsg.), Economica Verlag, Bonn 1995, S. 79-93
- [2] C. Friedl
Abbaukünstler aus der Retorte
VDI nachrichten, Nr. 49, 6.12.1996
- [3] A. Firus
Reinigung von Bodenmaterial durch Extraktion und Reaktion mit überkritischem Wasser und Kohlendioxid
Promotion 1996, Technische Universität Hamburg-Harburg
- [4] C. Lütge
Ein Beitrag zur Auslegung von Anlagen für die Sanierung kontaminiert Böden mittels Hochdruckextraktion
Promotion 1993, Universität Dortmund
- [5] S. Michel
Grundlagenuntersuchung zur Extraktion von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen aus kontaminierten Böden mit überkritischem Kohlendioxid
Promotion 1992, Universität Dortmund
- [6] A. Schleußinger
Einfluß von Schleppmitteln auf die Hochdruckextraktion am Beispiel der Bodensanierung
Promotion 1996, Universität Dortmund
Berichte aus der Verfahrenstechnik, Shaker Verlag, Aachen 1996
- [7] W. Sielschott
Extraktion von polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und polychlorierten Biphenylen zur Sanierung kontaminiert Böden mit überkritischen Fluiden
Promotion 1992, RWTH Aachen
Berichte des Forschungszentrums Jülich; 2624
- [8] K. Nowak
Reinigung kontaminiert Bodenmaterialien mit überkritischem Wasser
Promotion 1995, TU Hamburg-Harburg
Berichte aus der Verfahrenstechnik, Shaker Verlag, Aachen 1996
- [9] R. Debus, B. Dittrich, P. Schröder, J. Volmer
Biomonitoring organischer Luftschadstoffe
ecomed Verlag, Landsberg, München, Zürich; Sonderdruck, 1989
- [10] K.M. Dooley, C.-P. Kao, R.P. Gambrell, F.C. Knopf
The Use of Entrainers in the Supercritical Extraction of Soils contaminated with Hazardous Organics
Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987) Nr. 10, S. 2058-2062

- [11] F.L. De Roos, M.K.L. Bicking
Supercritical Fluid Extraction for the Determination of PCDDs and PCDFs in Soil
Chemosphere 20 (1990) Nr. 10-12, S. 1355-1361
- [12] S. Lenke, G. Daun, D. Bryniok, H.J. Knackmuß
Biologische Sanierung von Rüstungsaltlasten
Spektrum der Wissenschaft, Oktober 1993, S. 106-108
- [13] H. Demus, H. Gaebell, A. Heerd, W. Klein, B. Oft
Management zur Sanierung von Rüstungsaltlasten
EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH Berlin 1992, S. 491-512
- [14] G. Fernholz, I. Reiß, A. Schleußinger, S. Schulz
Sanierung von Rüstungsaltlasten mit verdichteten Gasen
TerraTech, 3 (1994) Nr. 3, S. 61-64
- [15] D. Martinetz
Rüstungsaltlast S-Lost
TerraTech, 2/1993, S. 40-44
- [16] M.-L. Kuitunen, K. Hartonen, M.-L. Riekkola
Analysis of chemical warfare agents in soil samples by off-line supercritical fluid extraction and capillary gas chromatography
Journal of Microcolumn Separations, 3, 1991, S. 505-512
- [17] C. Lütge, D. Oswald, A. Schleusinger, S. Schulz
Energetische Optimierung der Hochdruckextraktion zur Bodensanierung
TerraTech, 2 (1993) Nr. 3, S. 80-83
- [18] C. Lütge, A. Schleusinger, S. Schulz
Wasser+Boden 11 (1993), S.862-868
- [19] T. Scherzer
Müll und Abfall 4 (1992) S. 234-245
- [20] E. Stahl, K.-N. Quirin, D. Gerhard
Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination
Springer Verlag, (Berlin) 1987
- [21] G. Wilke
Extraktion mit überkritischen Gasen - ein Vorwort
Angewandte Chemie 90 (1978), 747 - 748
- [22] R. Riha
Die Trennung schwerflüchtiger Stoffe mit Hilfe komprimierter Gase in Bodenkolonnen
dargestellt am Beispiel der Trennung von Ölsäure Mono- und Diglyceriden
Dissertation, Erlangen 1976
- [23] K. Zosel
Praktische Anwendung der Stofftrennung mit überkritischen Gasen
Angewandte Chemie 90 (1978), 748 - 755

- [24] G. Brunner
Stofftrennung mit überkritischen komprimierten Gasen: Gasextraktion
In: VDI-GVC Jahrbuch 1997 Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen
VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1997
- [25] P. Missal, K. Hedden
Möglichkeiten der technischen Nutzung des Wassers
Chemie-Technik, 19. Jahrgang (1990) Nr. 7, S. 56 - 62
- [26] K. Kreim
Zur Trennung des Gemisches Ethanol - Wasser mit Hilfe der Gasextraktion
Dissertation, Hamburg 1983
- [27] G. Bunzenberger, E. Lack, R. Marr
CO₂-Extraktion - Vergleich der überkritischen Fluidextraktion mit der unterkritischen Betriebsweise anhand von Problemen der Naturstoff-Extraktion
Chem.-Ing.-Tech. 55 (1983) Nr. 4, S. 320 - 321
- [28] W. Eisenbach
Supercritical Fluid Extraktion: A Film Demonstration
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88 (1984), 882 - 887
- [29] E. Weidner
Die Trennung von Lecitin und Sojaöl mit Hilfe eines überkritischen Extraktionsmittels
Dissertation, Erlangen 1985
- [30] U. Ender, R. Steiner
Fraktionierung eines Gemisches aus Triglyceriden mittels Hochdruckextraktion
Chem.-Ing.-Tech. 63 (1991) 727
- [31] M. Moricet
Simulation von Gasextraktion in Bodenkolonnen am Beispiel der Abtrennung von Monoglyceriden aus einem Ölsäureglyceridgemisch sowie der freien Fettsäure aus Palmöl
Dissertation, Erlangen 1982
- [32] E. Futterer, M. Munsch
Flow-Sheeting-Programme für die Prozeßsimulation
Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990) Nr. 1, S. 9-16
- [33] P.R. Sassié, P. Mourier, M.H. Caude, R.H. Rosset;
Measurement of Diffusion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide and Correlation with the Equation of Wilke and Chang
Anal. Chem. 59 (1987), S. 1164/1170
- [34] A.T. Andrews, R.C. Ahlert, D.S. Kosson;
Supercritical Fluid Extraction of Aromatic Contaminants From a Sandy Loam Soil
Environ. Progress 9 (1990), S. 204/210
- [35] G. Brunner
Stofftrennung mit überkritischen Gasen (Gasextraktion)
Chem.-Ing.-Tech. 59 (1987) Nr. 1, S. 12-22

- [36] W.J. Schmitt, R.C. Reid
Solubility of Monofunctional Organic Solids in Chemically Diverse Supercritical Fluids
J. Chem. Eng. Data 31 (1986) Nr. 2, S. 204-212
- [37] W.J. Schmitt, R.C. Reid
The influence of the solvent gas on solubility and selectivity in supercritical extraction
In: Process Technology Proceedings, Vol. 3 : Supercritical Fluid Technology;
J.M.L. Penninger, et al.; Elsevier 1985
- [38] A. Buchwald, W. Kauschus
Description of the solubilities of solids in supercritical fluids
Journal of Chromatography A, 777 (2), 1997, S. 283-288
- [39] U. Sievers
Die thermodynamischen Eigenschaften von Kohlendioxid
Fortschrittberichte der VDI-Zeitschriften, 1984, Reihe 6, Nr. 155
- [40] V. Vesovic, W.A. Wakeham, G.A. Olchowy, J.V. Sengers, J.T.R. Watson, J. Millat
The Transport Properties of Carbon Dioxide
J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 19, No. 3, 1990
- [41] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling
The properties of gases & liquids
McGraw-Hill, 1988
- [42] U. Lenhard, H.-J. Beutler, F. Lürken
Hochdruck-Extraktion Prozeßökonomie als eine Hauptaufgabe der
Verfahrensentwicklung
Chemie-Technik, 17. Jahrgang (1988) Nr. 5
- [43] M. Kleiber
Paper zum Vortrag im GVC-Fachausschuß Wissensverarbeitung
Merseburg, 25.10.95
- [44] Niederländisches Umweltministerium
Leidraad bodemsanering
s' Gravéhage, 1983
- [45] A. Polt, G. Maurer
The Bender equation of state for describing thermodynamic properties of krypton, neon,
fluorine, sulfur dioxide and water over a wide range of state
Fluid Phase Equilibria, 73 (1992) 27-38
- [46] P. Battersby, J.R. Dean, W.R. Tomlinson, S.M. Hitchen
Predicting Solubility in Supercritical Fluid Extraction Using a Neural Network,
Analyst 119 (1994) 925-928
- [47] U. Epperlein
Experimente zu intermolekularen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und Auswertung
mit neuronalen Netzen
Dissertation, Tübingen 1996

- [48] L. Fowler, W. Trump, S.J. Vogler
Vapor Pressure of Naphthalene. New Measurements between 40°C and 180°C
J. Chem. Eng. Data 13 (1960), S. 209/210
- [49] R.S. Bradley, T.G. Cleasby;
The Vapor Pressure and Lattice Energy of Some Aromatic Ring Compounds
J. Chem. Soc. (1953), S. 1690/1692
- [50] W.J. Schmitt, R.C. Reid
Solubility of Monofunctional Organic Solids in Chemically Diverse Supercritical Fluids
J. Chem. Eng. Data 31 (1986), S. 204/212
- [51] W.J. Sonnefeld, W.H. Zoller, W.E. May
Dynamic Coupled-Column Liquid Chromatographic Determination of Ambient Temperature Vapor Pressures of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons
Anal. Chem. 55 (1983), S. 275/280
- [52] H. Hoyer, W. Peperle
Dampfdruckmessungen an organischen Substanzen und ihre Sublimationswärmen
Zeitschrift für Elektrochemie 62 (1958), S. 61/66
- [53] J.J. Murray, R.F. Pottie, C. Pupp
The Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of Five Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
Can. J. Chem. 52 (1974), S. 557/563
- [54] R. Gigli, L. Malaspino, G. Bardi
Tensione di Vapore ed Entalpia di Sublimazione del Perilene
Ann. Chim. 63 (1973) S. 627/633
- [55] Deiters, U.; Schneider, G. M.
Fluid Mixtures at High Pressures. Computer Calculations of the Phase Equilibria and the Critical Phenomena in Fluid Binary Mixtures from the Redlich-Kwong Equation of State.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1976, 80, 1316
- [56] Mackay, M.E., Paulaitis, M.E.
Solid Solubilities of heavy Hydrocarbons in Supercritical Solvents
Ind. Eng. Chem. Fundam. 18 (1979) Nr. 2, S. 149-153
- [57] Kurnik, R. T.; Holla, S. J.; Reid, R. C.
Solubility of Solids in Supercritical Carbon Dioxide and Ethylene.
J. Chem. Eng. Data; 1981, 26, 47-51
- [58] Kurnik, R. T. , Reid, R. C.
Solubility of Solid Mixtures in Supercritical Fluids.
Fluid Phase Equilib. 1982, 8, 93
- [59] Debenedetti, P. G., Kumar, S. K.
Infinite Dilution Fugacity Coefficients and the General Behavior of Dilute Binary Systems
AIChE J. 1986, 32, 1253

- [60] Moradinia, I., Teja, A. S.
Solubilities of Five Solid n-Alkanes in Supercritical Ethane.
Am. Chem. Soc., Symp Ser. 1987, No. 329, 130
- [61] Park, S. J.; Kwak T. Y., Mansoori, G. A.
Statistical Mechanical Description of Supercritical Fluid Extraktion and
Retrograde Condensation.
Int. J. Thermophys. 1987, 8, 449
- [62] Jonah, D.
A linear Correlation for Solid Solubilities in Supercritical Gases
Chem. Eng. Comm. 79 (1989) S. 1-12
- [63] Johnston, K. P.; Eckert, C. A.
An Analytical Carnahan-Starling van der Waals Model for Solubility of
Hydrocarbon Solids in Supercritical Fluids.
AIChE J. 1981, 27, 773
- [64] Wong, J. M., Pearlman, R. S., Johnston, K. P.
Supercritical Fluid Mixtures: Prediction of the Phase Behavior.
J. Phys. Chem. 1985, 89, 2671-2675
- [65] Johnston, K. P.; Ziger, D. H.; Eckert, C. A.
Solubilities of Hydrocarbon Solids in Supercritical Fluids; The Augmented van der
Waals Treatment.
Ind. Eng. Chem. Fundam. 1982, 21, 191-197
- [66] Johnston, K. P.; Kim, S; Wong, J. M.
Local Composition Models for Fluid Mixtures over a Wide Density Range.
Fluid Phase Equilib. 1987, 38, 39
- [67] Mart, C. J., Papadopoulos, K. D. , Donohue, M. D.
Application of Perturbed-Hard-Chain Theory to Solid-Supercritical-Fluid Equilibria
Modeling.
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1986, 25, 394-402
- [68] Leblans-Vinck, A. M.
Solubility of Solids in Supercritical Solvents III. Mean- Field Lattice-Gas
Description of G-L and S-L Equilibria in the System Ethylene-Naphthalene.
Fluid Phase Equilib. 1985, 20, 347
- [69] Nielson, G. C.; Levelt-Sengers, J. M. H.
Decorated Lattice Gas Model for Supercritical Solubility
J. Phys. Chem. 1987, 91, 4078
- [70] Kumar, S. K., Suter, U. W., Reid, R. C.
A Statistical Mechanics Based Lattice Model Equation of State.
Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26, 2532

- [71] Van der Haegen, R., Koningsveld, R., Kleintjens, L. A.
Solubility of Solids in Supercritical Solvent IV. Mean-Field Lattice Gas
Description for the P-T-X Space Diagram of the System Ethylene-Naphthalene.
Fluid Phase Equilib. 1988, 43, 1
- [72] Bamberger, T., Erickson, J. C., Cooney, C. L., Kumar, S. K.
Measurement and Model Prediction of Solubilities of Pure Fatty Acids, Pure
Triglycerides, and Mixtures of Triglycerides in Supercritical Carbon Dioxide.
J. Chem. Eng. Data 1988, 33, 327
- [73] Schmitt, W. J., Reid, R.
The Influence of the Solvent Gas on Solubility and Selectivity in Supercritical
Extraction.
In Supercritical Fluid Technology; Penninger, J. M. L., Radosz, M., McHugh, M.
- [74] Pfund, D. M., Lee, L. L., Cochran, H. D.
Application of the Kirk-Wood-Buff Theory of Solutions to Dilute Supercritical
Mixtures II. The Excluded Volume and Local Composition Models.
Fluid Phase Equilib. 1988, 39, 161
- [75] Shing, K. S.; Chung, S. T.
Computer Simulation Methods for the Calculation of Solubility in Supercritical
Extraction Systems.
J. Phys. Chem. 1987, 91, 1674
- [76] Ziger, D. H.; Eckert, C. A.
Correlation and Prediction of Solid-Supercritical Fluid Phase Equilibria
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 22 (1983) S. 582-588
- [77] Johnston, K. P.; Peck, D. G.; Kim, S.
Modeling Supercritical Mixtures: How Predictive Is It ?
Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1989) S. 1115-1125

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Andreas Buchwald
 Geburtsdatum: 3.12.1966
 Geburtsort: Eberswalde
 Familienstand: verheiratet, 3 Kinder

Schul- und Berufsausbildung:

09/73 - 08/83	Besuch der Polytechnischen Oberschule in Schwedt/O
09/83 - 09/85	Lehrausbildung zum Facharbeiter für Betriebs-, Meß-, Steuer- und Regelungstechnik an der Betriebsberufsschule des VEB PCK Schwedt
09/88 - 08/89	Vorkurs (Erwerb der Hochschulreife) an der TH Leuna-Merseburg
04/93 - 08/93	Praktikum bei der Deutschen Aerospace Dornier Friedrichshafen
09/89 - 03/94	Studium der Fachrichtung Verfahrenstechnik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Wehrdienst:

11/85 - 08/88	Unteroffizier auf Zeit
---------------	------------------------

Berufstätigkeit:

06/94 - 01/95	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie und Thermische Verfahrenstechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
02/95 - 01/98	Promotionsstudent am Institut für Systemverfahrenstechnik und Maschinen- und Anlagentechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, gefördert durch ein Stipendium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt
02/98 - 03/98	Privatdozent an Bildungsakademien (Internetschulungen)
03/98 - 06/00	Softwareentwickler der Firma GMS Development GmbH Paderborn
07/00 -	Softwareentwickler der Firma Siemens Business Services GmbH & Co. OHG am Standort Paderborn