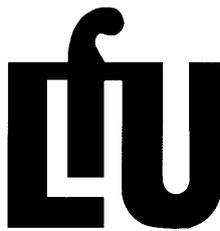
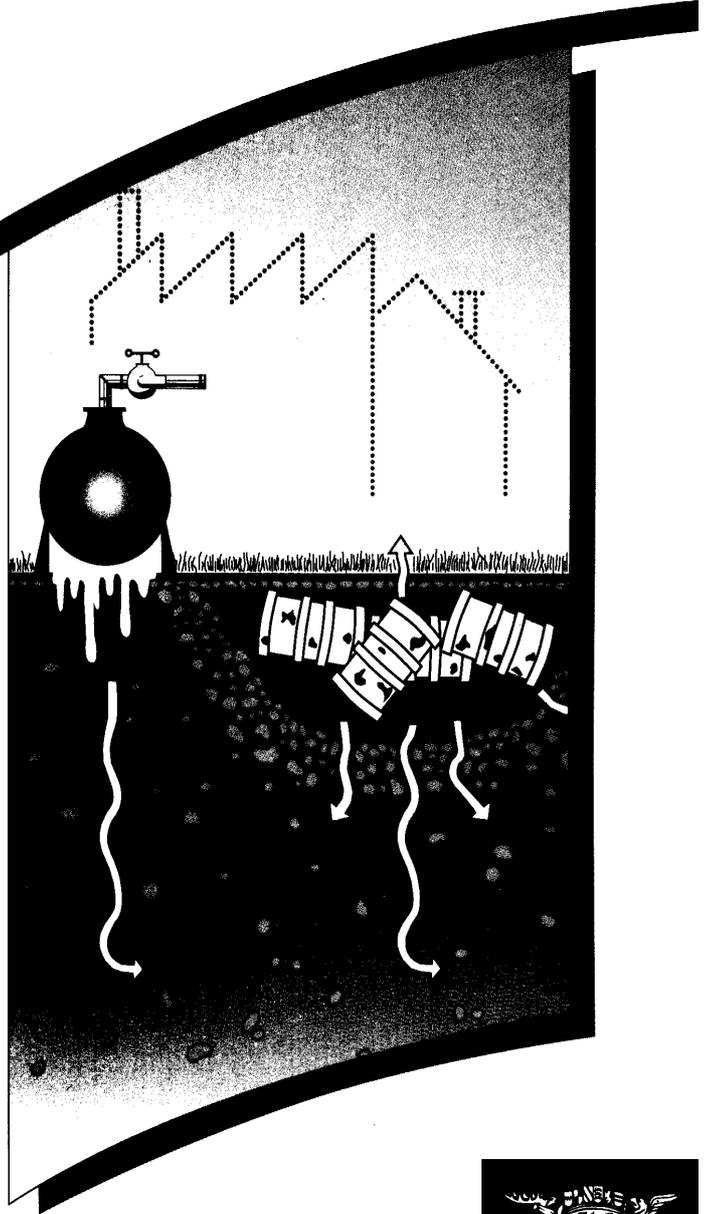


Zentraler Fachdienst Wasser - Boden - Abfall - Altlasten bei
der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

**Handbuch Altlasten
und Grundwasserschadensfälle**

Aktualisierung der Literaturstudie "Reaktive Wände" pH-Redox-reaktive Wände

Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung

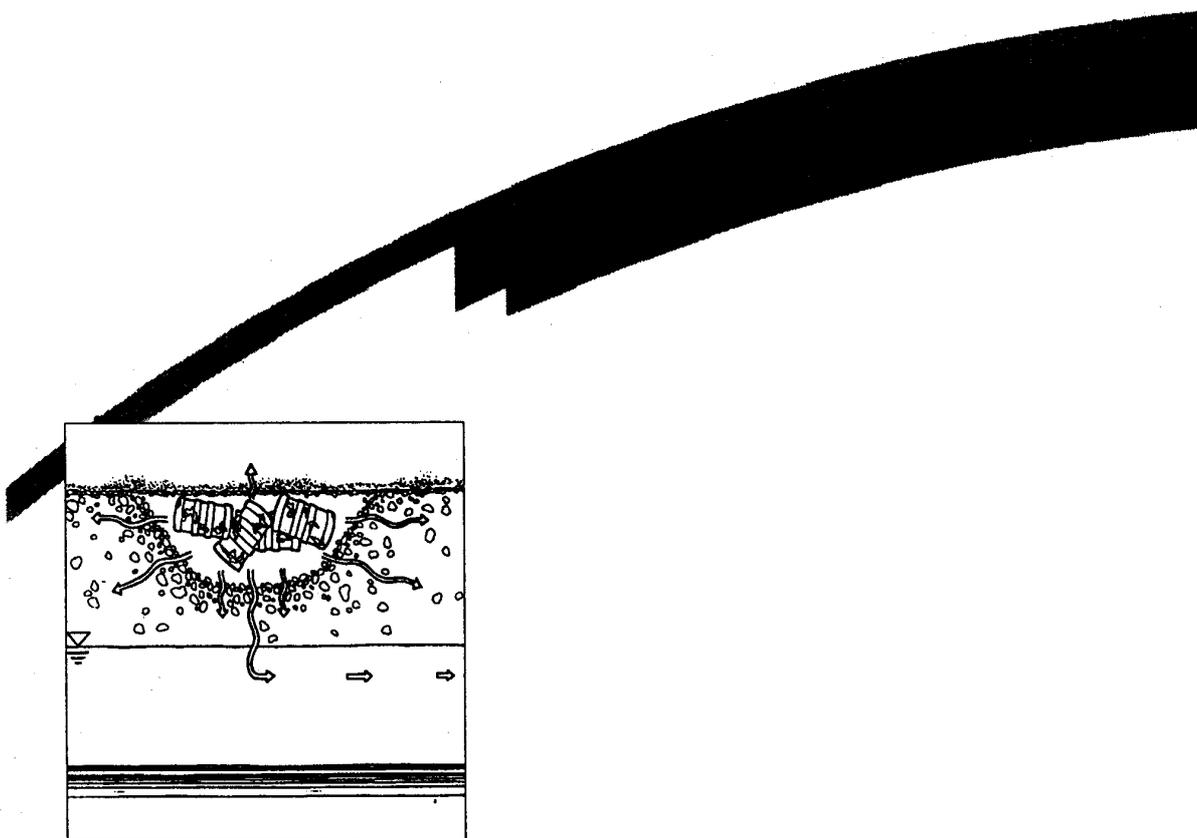


**BODEN
ABFALL
ALLASTEN**



**MINISTERIUM
FÜR UMWELT
UND VERKEHR**

Aktualisierung der Literaturstudie "Reaktive Wände" pH-Redox-reaktive Wände



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

Karlsruhe 1997



Altlastenfachinformation im WWW

Impressum

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

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

Verfasser: Prof. Dr. Andreas Dahmke
Universität Stuttgart
Institut für Wasserbau
Pfaffenwaldring 61
70550 Stuttgart

Karlsruhe, August 1997

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

Inhaltsverzeichnis

VORBEMERKUNG.....	1
VORBEMERKUNG ZUR AKTUALISIERTEN UND ERWEITERTEN 1. ÜBERARBEITUNG	2
ZUSAMMENFASSUNG	3
1. INNOVATIVE AKTIVE UND PASSIVE SANIERUNGSTECHNOLOGIEN - EIN ÜBERBLICK ÜBER DERZEITIGE FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSSTRATEGIEN.....	4
2. EINFÜHRUNG	7
3. REDUKTIVE PH-REDOX-REAKTIONSWÄNDE	15
3.1 MÖGLICHKEITEN DER IN-SITU pH- UND REDOX-KONTROLLE IM UNTERGRUND	15
3.2 Fe^0 - REAKTIONSWÄNDE ZUM ABBAU ORGANISCHER VERBINDUNGEN - ENTWICKLUNG DER TECHNOLOGIE UND ERSTE ANWENDUNGEN	18
3.2.1 <i>Abiotische, reduktive Dehalogenierung von LHKW - Prozeßvorstellungen.....</i>	<i>22</i>
3.2.2 <i>Physikalische und chemische Einflußfaktoren auf die Umsatzraten von aliphatischen LHKW.....</i>	<i>27</i>
3.2.3 <i>Ansätze zur Optimierung der Reaktivität von Fe^0-Reaktionswänden</i>	<i>34</i>
3.2.4 <i>Reduktive Dehalogenierung weiterer organischer Verbindungen in Fe^0-Reaktionswänden.....</i>	<i>36</i>
3.2.5 <i>Fixierung und Abbau anorganischer Spezies in Fe^0-reaktiven Wänden</i>	<i>37</i>
3.3 WEITERE REDUKTIVE PH-REDOX-REAKTIONSWÄNDE.....	39
3.3.1 <i>In-Situ Reaktionswände zur Behandlung von "Sauren Grubenwässern"</i>	<i>39</i>
3.3.2 <i>In-Situ Reaktionswände zur Fixierung von Schwermetallen</i>	<i>40</i>
3.3.3 <i>In-Situ Reaktionswände zur Behandlung nährstoffreicher Wässer.....</i>	<i>40</i>
4. OXIDATIVE PH-REDOX-REAKTIONSWÄNDE	42
4.1 EINIGE PRODUKTANGABEN ZU ORC'S	42
4.2 BISHERIGE FELDANWENDUNGEN VON ORC'S	43
5. SORPTIONSWÄNDE	44
5.1 POTENTIELLE MATERIALIEN FÜR DEN EINSATZ IN SORPTIONSWÄNDEN.....	46
5.2 FELDANWENDUNGEN VON SORPTIONSWÄNDEN	48
6. ZUKÜNFTIGE PERSPEKTIVEN VON REAKTIONSWÄNDEN ALS SANIERUNGSTECHNOLOGIE	49
6.1 AUFBAU VON REAKTIONSZONEN DURCH INJEKTION VON FLÜSSIGEN UND FESTEN SUBSTANZEN	49
7. RECHTLICHE ASPEKTE BEI REAKTIONSWAND-SYSTEMEN	52
8. FAZIT	54
9. LITERATURVERZEICHNIS	56
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	68
TABELLENVERZEICHNIS	69
INDEXVERZEICHNIS.....	70

Vorbemerkung

Im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg wird in dem vorliegenden Bericht versucht, den heutigen Stand des Wissens über eine neuartige Sanierungsstrategie, die sog. "treatment walls" bzw. "reaktiven Wände" erstmals zusammenzufassen und einer breiteren Öffentlichkeit in Deutschland zugänglich zu machen. Vom Autor ist damit die Hoffnung verknüpft, die zur Zeit noch bestehenden Fragen und Vorbehalte gegenüber dieser Technologie etwas abzubauen bzw. zu relativieren.

Naturgemäß kann bei neuen und sich schnell entwickelnden Technologien weder eine vollständige Literaturübersicht noch eine abschließende Bewertung einzelner Verfahrensaspekte erfolgen, da grundlegende Untersuchungen entweder bisher nur geplant sind, noch laufen oder nicht publiziert wurden, weil Patentverfahren angestrebt werden. So basiert dieser Bericht im wesentlichen auf Abstracts von Tagungen, Broschüren von Firmen und nur zum geringsten Teil auf Publikationen aus Zeitschriften mit einem anerkannten Begutachtungssystem. Daraus resultieren eine Reihe von Unsicherheiten bezüglich der veröffentlichten Ergebnisse, die jedenfalls zum Teil noch als vorläufig anzusehen sind. Soweit möglich wurde im Bericht versucht, eine Bewertung unter diesem Aspekt vorzunehmen. Bestehende Patente für bestimmte Anwendungen sind im Text aufgeführt, jedoch wurde keine Patentrecherche durchgeführt, so daß die Vollständigkeit in Bezug auf diese Angaben sicherlich nicht gegeben ist.

Der Schwerpunkt der Literaturstudie lag dabei auf den heute bereits großtechnisch eingesetzten reaktiven Wänden, die meist mit Fe^0 aufgebaut sind. Manch einer der Leser wird jedoch einige weitere Verfahren vermissen, mit denen ebenfalls biogeochemische Veränderungen im Untergrund erzielt werden können und die im weiteren Sinne auch als geochemische Barrieren angesehen werden können. Dazu zählen z.B. die Festlegung von Nährstoffen und Schwermetallen durch mineralische Stoffe und Injektionsverfahren mit denen sowohl bestimmte Schadstoffe direkt behandelt werden können, wie auch der pH- und Redoxmilieu im Bereich der Schadstoffquelle und in der Abstromfahne längerfristig verändert werden kann. Ebenso sind nicht die Untersuchungen zum geochemischen Barrierenverhalten von Materialien bei der untertägigen Deponierung in die Auswertung einbezogen worden (s. z.B. THEIN, 1992; KLINGER & THEIN, 1994). Die ausführliche Aufnahme dieser Verfahren hätte den beabsichtigten Umfang dieser Studie bei weitem gesprengt, obwohl diese Technologien zweifellos zukünftig eine große Bedeutung bei der in-situ-Behandlung von Schadstoffen im Untergrund besitzen.

Schließlich gestatten Sie bitte noch eine Anmerkung. Einem allgemeinen Trend folgend, befinden sich im Text eine relative große Anzahl von Anglismen, da für diese Begriffe entweder keine treffenden Übersetzungen existieren oder aber die Begriffe in die allgemeine Fachsprache bereits Eingang gefunden haben. Der Autor entschuldigt sich bei allen Lesern, die diesbezüglich eine gewisse Sensibilität bewahrt haben und bittet um Nachsicht.

Zu großem Dank bin ich zahlreichen Kollegen verpflichtet, die für diese Studie Literatur in Form von z.T. unveröffentlichten Tagungsbeiträgen zur Verfügung stellten. Namentlich zu nennen sind vor allem S. O'Hannesin, Prof. J. Cherry und Prof. R.W. Gillham, die mir bei

einem Aufenthalt am Groundwater Research Center Waterloo (Ontario) die wesentliche Literatur verfügbar machten.

Vorbemerkung zur aktualisierten und erweiterten 1. Überarbeitung

Die Notwendigkeit nach knapp einem Jahr eine Literaturstudie über Reaktionswände als Grundwasser-Sanierungstechnologie zu aktualisieren, belegt die rasante und dynamische Entwicklung dieses Ansatzes, der auch in Deutschland zur Zeit intensiv diskutiert wird und für den sich erste Pilotprojekte abzeichnen. Die ersten, größeren deutschen Workshops speziell zu dieser Thematik, die von der Firma I.M.E.S. GmbH in Kooperation mit dem Umweltforschungszentrum Halle/Leipzig in Dresden bzw. von der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg gemeinsam mit dem Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Tübingen veranstaltet wurden, fanden mit jeweils weit über 200 Teilnehmern aus Ingenieurfirmen und Büros wie auch aus den entsprechenden Fachbehörden eine sehr große Resonanz. Kaum noch vollständig aufgezählt werden können die Vorträge und Posterbeiträge zu dieser Technologie bei Tagungen und Workshops, wie z.B. der VEGAS-Workshop oder der UTECH-Tagung.

Aufgrund der zum Teil sehr vielversprechenden Ergebnisse von reaktiven Materialien gegenüber einem breiten Schadstoffspektrum in Reaktionswänden kann dabei ein allgemeiner Umschwung bei der Einschätzung der Reaktionswand-Technologie beobachtet werden. Von einer anfänglich verständlicherweise großen Skepsis gegenüber den Reaktionswänden ist nun eine, möglicherweise ebenso unberechtigte, z.T. geradezu euphorische Erwartungshaltung betreffend der Effizienz von Reaktionswänden zu konstatieren. So wird für die USA innerhalb der nächsten 10 Jahre mit dem Bau von ca. 100 Reaktionswänden gerechnet, wodurch nach Schätzung der EPA (Environmental Protection Agency) aufgrund der geringeren Betriebskosten ca. 750 Millionen US-\$ gespart werden können (FAIRWEATHER, 1996). Inwieweit diese Einschätzung sich erfüllt, kann aufgrund des verhältnismäßig kurzen Erfahrungszeitraums mit dieser Technologie zur Zeit kaum abschließend beurteilt werden.

Ein Ziel der Aktualisierung der Literaturstudie war es deshalb, die neueren, praxisrelevanten Erkenntnisse über den Abbau von chlorierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen in den bestehenden Text einzuarbeiten und so die Möglichkeiten, aber auch Grenzen dieses Verfahren zu dokumentieren. Insbesondere wurden auch die Erfahrungen aus der Korrosionsforschung in Grundzügen berücksichtigt. Zudem wurden auch einige neue Ansätze zur Immobilisierung von organischen Verbindungen bzw. Fällung von anorganische Spurenmetallen mit Materialien eingefügt, die nicht zu den Fe^0 -Typus gehören. Nicht bzw. nur kurz behandelt werden konnte jedoch der große Bereich der Sorptionsbarrieren, die sicherlich ein großes Anwendungspotential aufweisen, der aber den geplanten Umfang dieser Arbeit bei weitem gesprengt hätte.

Zusammenfassung

Bei Schadstoffen der gesättigten Bodenzone werden zur Zeit häufig sogenannte hydraulische Maßnahmen mit anschließender chemischer Aufbereitung an der Oberfläche zur Sanierung eingesetzt. Die bisherigen Erfahrungen zeigen, daß akzeptable Sanierungserfolge sich erst bei teilweise extrem langen Einsatzzeiten dieser Technologie einstellen, was sowohl unter ökonomischen als auch ökologischen Aspekten nicht zufriedenstellend ist.

Als mögliche Alternative hierzu werden sogenannte "passive Sanierungstechnologien" im zunehmenden Maße diskutiert. Die vorliegende Literaturstudie faßt für eine Untergruppe dieses Technologieansatzes, den Reaktionswänden für den speziellen Fall "pH-Redox-Reaktionswände" und ansatzweise für Sorptionswände die zur Zeit publizierten Grundlagen und Erfahrungen zusammen und bewertet sie. Aufgrund der rasanten Entwicklung dieser Technologie in Forschung und Praxis erschien bereits nach einem Jahr eine Aktualisierung der 1996 verfaßten Literaturstudie sinnvoll. In der nun vorliegenden Aktualisierung wurden die neuen, praxisrelevanten Erkenntnisse aus den ersten Demonstrationsprojekten sowie der Forschung, insbesondere auch aus Nordamerika, eingearbeitet. Zudem wurden mehrere Abschnitte angefügt, die die Einsatzmöglichkeiten von "pH-Redox-Reaktionswänden" auch für andere Kontaminanten als die LHKW aufzeigen, die bisher als Hauptklasse der Substanzen galt, die mit diesen Reaktionswänden abgebaut werden können.

1. Innovative aktive und passive Sanierungstechnologien - ein Überblick über derzeitige Forschungs- und Entwicklungsstrategien.

Daß die herkömmlichen "**pump and treat**"-Techniken bei vielen Schadensfällen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW), Kohlenwasserstoffen (KW) und zum Teil auch mit Schwermetallen weder unter ökonomischen noch unter ökologischen Aspekten akzeptable Ergebnisse erbringen, wird von der Fachöffentlichkeit akzeptiert (s. z.B. MACKAY & CHERRY, 1989; National Research Council, 1994 u.v.a.). Nach einer Studie von MACDONALD & KAVANAUGH (1994) sind Verunreinigungen mit LNAPL (light non aqueous phase liquids, in der Regel KW) bzw. DNAPL (dense non aqueous phase liquids, i.d.R. CKW) nur im Falle von einer homogenen Einzelschicht und ohne Auftreten des Kontaminanten in Phase zur Zeit gut beherrschbar. Bei Vorliegen von DNAPL und LNAPL in Phase innerhalb verschieden homogener Schichten oder bei heterogen zusammengesetzten Schichten im Aquifer, wie auch bei kontaminierten Kluftgrundwasserleitern ist eine Sanierung nur mit großem finanziellen und zeitlichen Aufwand möglich. In der Regel wird dabei von Sanierungszeiten von mehreren Jahrzehnten ausgegangen, was wegen des damit verbundenen hohen Wasser- und Energieverbrauchs nicht haltbar ist. Aus diesem Grund werden in den letzten Jahren große Anstrengungen unternommen, um die "pump and treat" Techniken weiterzuentwickeln und effizienter zu gestalten. Strategien dafür sind z.B. der Einsatz von Tensiden, Alkoholen, Kosolventen und anderen chemischen Stoffen (O_2 , H_2O_2 etc.), wie auch physikalischen Methoden z.B. die Verwendung von erhöhten Temperaturen mittels Dampfeinleitung oder Ultraschall. Aber auch diese neuentwickelten Verfahren haben ihre unumgänglichen Grenzen bei Schadensfällen in Bereichen mit großen Heterogenitäten und geringen Durchlässigkeiten (MACDONALD & KAVANAUGH, 1994). In Ergänzung zu diesen sog. aktiven Verfahren, bei denen die Sanierung aktiv mit Energie durch "pump and treat"-Technologien kontrolliert wird, wurden in den letzten Jahren alternativ sog. passive Verfahren entwickelt, bei denen der Grundwasserstrom eben nicht durch permanente Maßnahmen mit hohem Energie- und Wartungsaufwand gesteuert wird. Die wichtigsten passiven Technologien sind zur Zeit die Ausnutzung der natürlichen Selbstreinigungskraft des Bodens ("intrinsic remediation"), die permanente Abkapselung von Schadstoffen durch physikalische Barrieren ("physical containment") z.B. als Spundwände oder als "slurry walls", sowie die Technologie der reaktiven Wände. Während durch die reine Abkapselung lediglich die Ausbreitung der Schadstoffe minimiert wird und so als reine Sicherungstechnologie wirkt, können die Verfahren der "intrinsic remediation" und die der reaktiven Wände als Langzeitsanierungsstrategien angesehen werden.

Aus Sicht der United States Environmental Protection Agency (EPA) gelten aus der Vielzahl der verschiedenen abiotischen, aktiven und passiven Sanierungsstrategien 6 neue Technologien als besonders erfolgversprechend und innovativ (EPA, 1995). Bei diesen Technologien handelt es sich (ohne Wertung) um:

- Tensideinsatz
- reaktive Wände
- hydraulische und pneumatische Verbesserung der Durchlässigkeit ("fracturing")

- Einsatz von Kosolventen
- elektrokinetische Verfahren
- thermische Behandlung

Zur Einschätzung dieser 6 alternativen Technologien im Hinblick auf ihren Entwicklungsstatus ist die von der EPA (1995) herausgegebene Tabelle 1.1 recht aufschlußreich. Sowohl bei den Forschungsprojekten als auch bei den geplanten bzw. laufenden Demonstrationsprojekten ist die Technologie der reaktiven Wände jeweils am stärksten vertreten. Laut dem Direktor der EPA-Technology-Innovation Abteilung Dr. Kovalik waren 1995 für die nächsten Jahre 18 Projekte geplant, die die Technologie der reaktiven Wände anwenden (auf der Konferenz "Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII", Atlanta 1995). Wie bereits im Vorwort erwähnt, wird heute bereits von 100 Reaktionswand-Projekten in Nordamerika für den Zeitraum der nächsten 10 Jahre ausgegangen.

Die Bedeutung, die zur Zeit den reaktiven Wänden in Nordamerika zugesprochen wird, läßt sich auch aus der Anzahl von Beiträgen zu dieser Thematik auf Konferenzen bzw. Symposien, an Fortbildungsveranstaltungen und dem Medieninteresse ablesen. So veranstaltete z.B. die American Chemical Society (ACS), Division of Environmental Chemistry, im April 1995 ein "Symposium On Contaminant Remediation With Zero-Valent Metals", in dem hauptsächlich die Grenzen und Möglichkeiten des Einsatzes dieser Metalle in Form von reaktiven Wänden bei Sanierungen diskutiert wurde. Einen breiten Rahmen nahm diese Technologie auch bei der Tagung "Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII" ein, die ebenfalls von der ACS im Herbst 1995 in Atlanta veranstaltet wurde. Eine weitere wichtige Konferenz, die auch schwerpunktmäßig in der Literaturstudie ausgewertet wurde, war zudem die 1997 in St. Petersburg (USA) abgehaltene Konferenz "International Conference on Containment Technology, St. Petersburg, Florida, Feb. 97".

Technologie	Forschungsprojekte	Laufende bzw. zukünftige Demonstrationsprojekte	Abgeschlossene Demonstrationsprojekte	Kommerzielle Anwendungen
Thermische Verfahren	2	5	11	--
Tenside	9	6	3	1
reaktive Wände	11	9	2	1
"fracturing"	-	2	10	-
Kosolventen	1	3	-	-
elektrokinetische Verfahren	10	5	1	-
Gesamt	33	30	27	2

Tab. 1.1: Entwicklungsstatus von ausgewählten in situ-Technologien in Nordamerika (aus EPA, 1995)

Die Thematik der reaktiven Wände wurde ebenso in das AGWSE Fortbildungsprogramm "In-Situ Field Tests For Site Characterization And Remediation" als Kurs aufgenommen. Beachtlicher Widerhall fanden in Nordamerika die sog. "**rusty walls**" in den Medien. So wurde

z.B. neben einer Reihe von Fernseh- und Radiosendungen in "The Globe and Mail" - eine von Kanada's führenden Tageszeitschriften - am 23.8.95 ein ausführlicher Bericht über diese Technik unter dem Titel "Iron-filings as pollution scourge is no pipe dream" veröffentlicht. Dieser Trend hat sich auch im Jahr 1996 fortgesetzt, so war diese Technologie bei verschiedenen Kongressen und Workshops in Nordamerika und Europa ein Hauptthemenschwerpunkt. Eine vollständige Aufnahme all dieser Aktivitäten war nicht Intention der vorliegenden Literaturstudie und hätte den geplanten Umfang gesprengt. Hingewiesen werden kann in diesem Zusammenhang auf die e-mail bzw. www-Adresse von Dr. Paul Tratnyek (http://www.ese.ogi.edu/ese_docs/tratnyek/) (Oregon State University) unter der die neusten Aktivitäten und Veröffentlichungen zu dieser Thematik in aktualisierter Form verfügbar sind.

Vergleicht man dagegen die Situation in Europa und speziell in Deutschland, so ist diese Technologie 1996 in den Mittelpunkt des Interesses gerückt und war, wie bereits im 2. Vorwort erwähnt, Thema zweier großer Workshops in Dresden und Tübingen. Die Thematik wurde auch bereits in verschiedenen "Nichtfachzeitschriften" dem interessierten breitem Publikum zugänglich gemacht (ANONYMUS, 1997). Weiterhin hat sich in Europa die Zahl der Reaktionwände erhöht und in Deutschland bieten bereits einige Firmen diese Technologie an z.T. als Lizenznehmer internationaler Patente wie I.M.E.S. GmbH, z.T. mit eigenen Patenten wie z.B. WCI. Darüberhinaus bietet I.M.E.S. GmbH auch verschiedene Arten von Sorptionswänden an. Zudem sind größere Forschungsaktivitäten bereits an verschiedenen deutschen Instituten angelaufen. Demonstrationsobjekte an verschiedenen Standorten befinden sich jetzt in konkreter Planung. Aufgrund der zahlreichen Aktivitäten, die zudem nicht oder nur wenig veröffentlicht werden, kann kaum noch eine vollständige Zusammenfassung aller zur Zeit in Deutschland laufenden Projekte und Forschungsansätze gegeben werden. Die vorliegende Literaturstudie versucht trotzdem, einen ersten Überblick über diese Technologie darzustellen und zukünftige Perspektiven aufzuzeigen.

2. Einführung

Als "**geochemische Barrieren**" (MORRISON & SPANGLER, 1992), "**treatment walls**" oder als "permeable reaktive Wände" bzw. "**Reaktionswände**" werden in den Untergrund eingebrachte Feststoffe bezeichnet, die von der Abflußfahne einer Schadstoffquelle durchströmt werden und in denen durch (bio-)geochemische Prozesse dabei der Fluß der Kontaminanten signifikant minimiert wird. Die Feststoffe für diesen "in-situ Reaktor" können z.B. elementare Metalle sein, die zur Reduktion von chlorierten Kohlenwasserstoffen und Spurenmetallen eingesetzt werden, oder auch Aktivkohle und verschiedene mineralische Stoffe, die eine Sorption bzw. Fällung von diversen Schadstoffen bewirken. Weiterhin werden Materialien für reaktive Wände verwendet, die Nährstoffe und Oxidationsmittel freisetzen und so langfristig den biologischen Abbau von Schadstoffen ermöglichen und unterstützen. Der Einbau der reaktiven Materialien kann einfach als Schüttung in zuvor ausgehobenen Schlitzgräben erfolgen, wobei als technisch gut beherrschbare Tiefe für diese Gräben ein Wert von max. 30 m unter Geländeoberkante angegeben wird. Zukünftig wird auch die Einbringung des reaktiven Materials in Form von durchströmbaren Cassetten erwogen (z.B. BIANCHI-MOSQUERA et al., 1994; TEUTSCH & GRATHWOHL, 1995), die ebenfalls in Schlitzgräben oder aber in Brunnen eingebracht werden können. Als Vorteil des Cassettenverfahrens wird eine leichtere Austauschbarkeit gesehen, wenn z.B. die Reaktivität oder Permeabilität des eingesetzten Materials nach einer bestimmten Betriebszeit nicht mehr den Anforderungen genügt.

Nach einer Einteilung von STARR & CHERRY (1994) lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Prozesse grob fünf Typen von reaktiven Wänden unterscheiden, wobei in der Anwendung häufig Mischformen existieren. Einige Beispiele und mögliche Anwendungsperspektiven hinsichtlich der verschiedenen reaktive Wand-Typen werden in den jeweils angegebenen Abschnitten im Text später näher diskutiert werden.

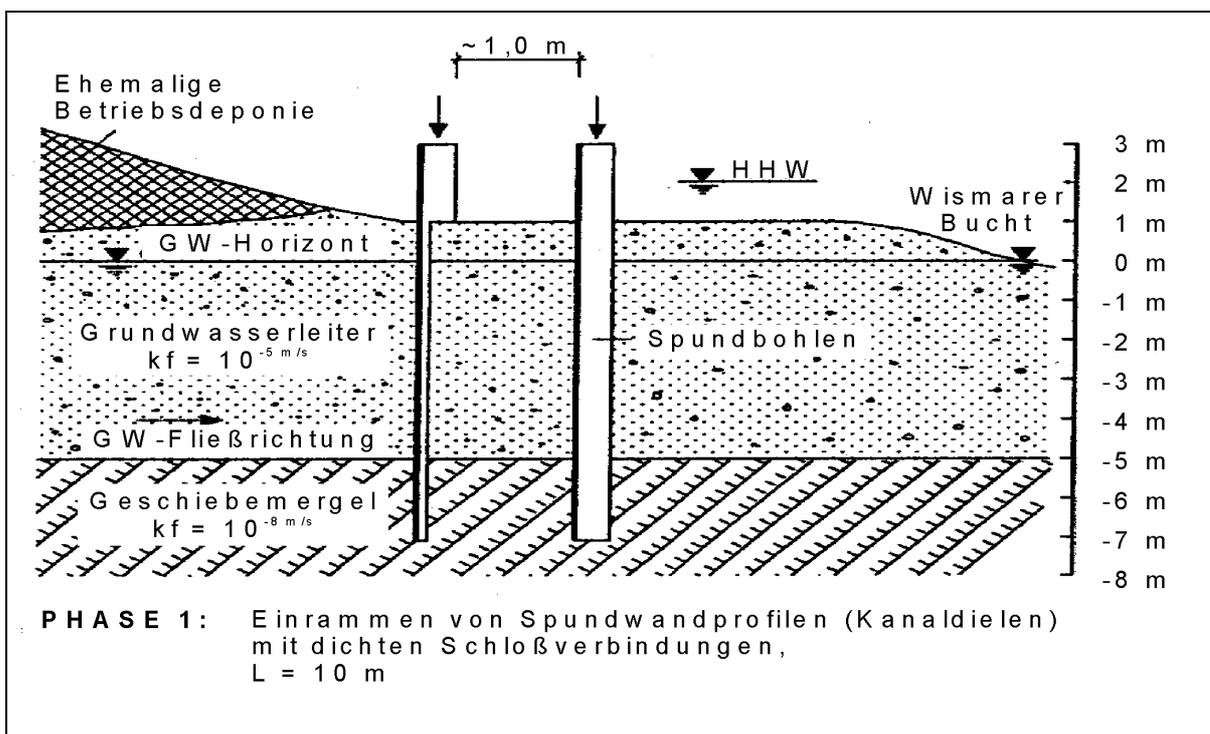
1. **pH-Redox-reaktive Wände:** In dem ersten Typ wird der pH- und der Eh-Wert innerhalb der reaktiven Wand verändert, wodurch die Löslichkeit von pH- und Eh-sensitiven Spezies beeinflusst wird und auch die Abbauraten von organischen Komponenten modifiziert werden können.
2. **Fällungs-reaktive Wände:** Der zweite Typ von reaktiven Wänden besteht aus Materialien, deren Lösung zu einer Fällung des Kontaminanten als mineralische Phase führt.
3. **Sorptions-reaktive Wände:** Bei dem dritten Typ der "reaktiven Wand" werden die Schadstoffe durch Sorption aus dem Grundwasser entfernt.
4. **Nährstoff freisetzende-reaktive Wände:** Bei dieser Technologie wird in der reaktiven Wand der kontaminierte Grundwasserstrom mit Nährstoffen angereichert, um den mikrobiellen Abbau von Schadstoffen zu steigern.
5. **Physikalisch-reaktive Wände:** Dieses Verfahren basiert auf einer physikalischen Fixierung bzw. Eliminierung von Schadstoffen aus dem Untergrund z.B. durch in situ air sparging.

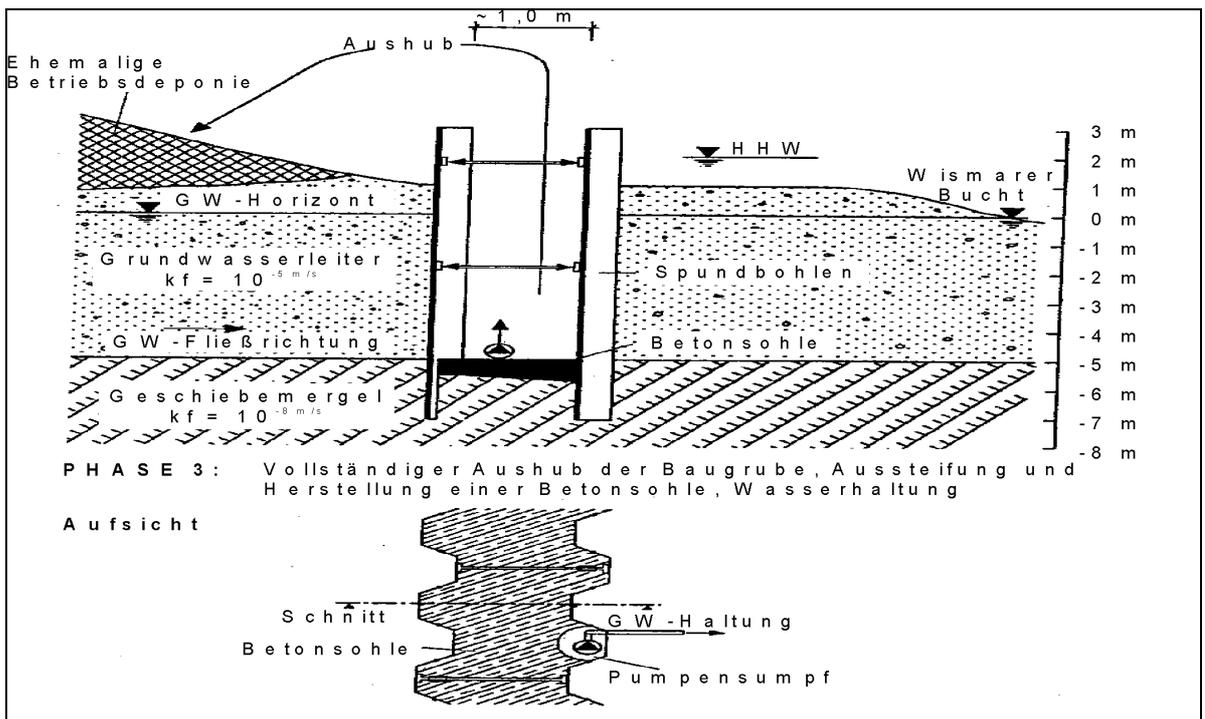
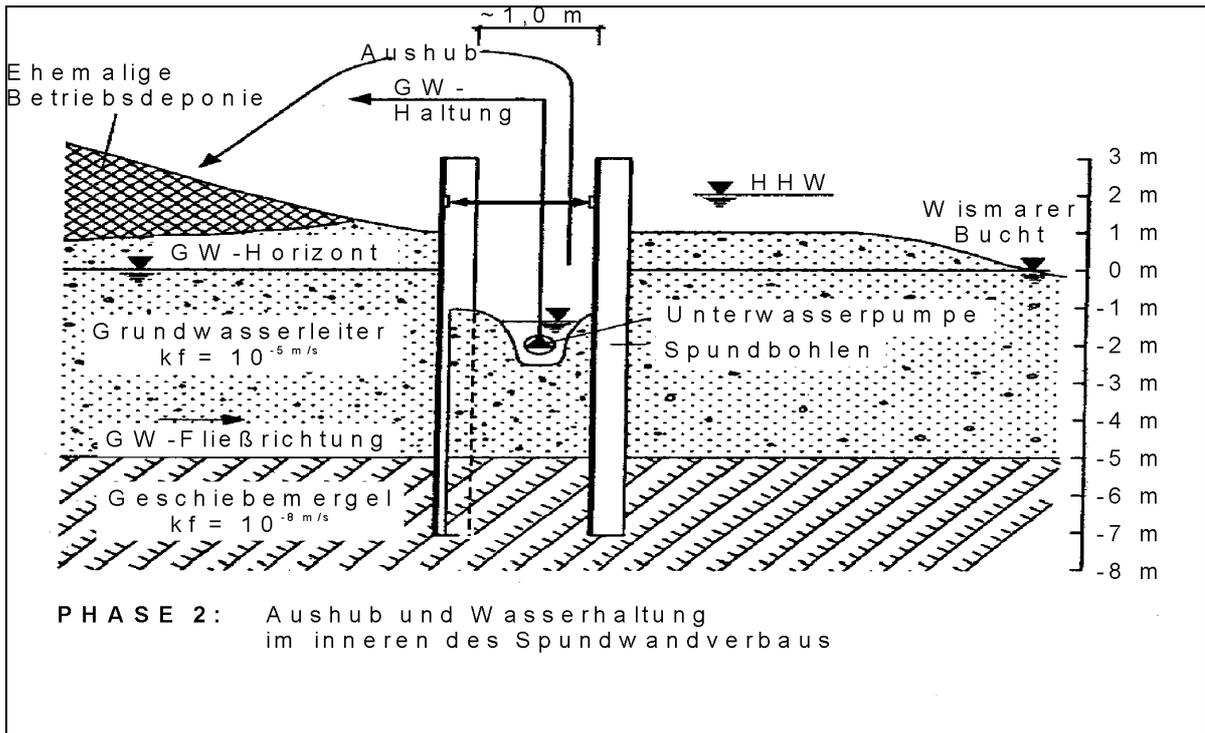
"Funnel and gate"-Systeme

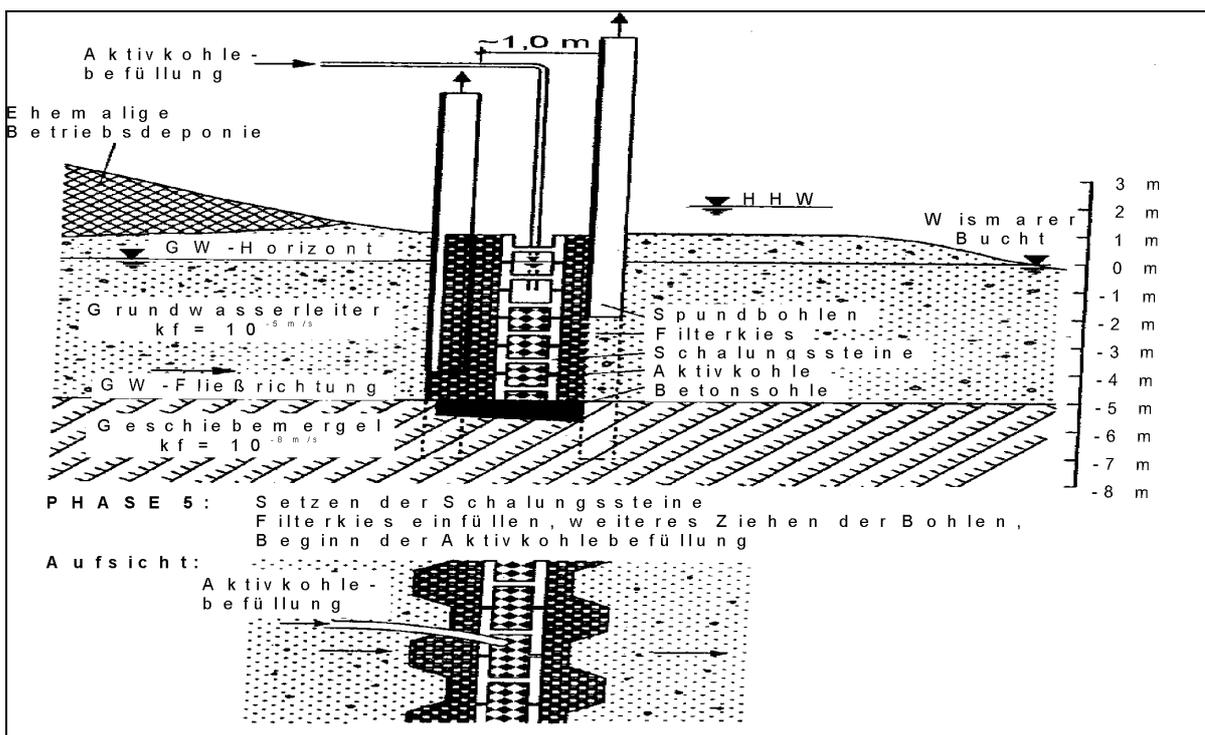
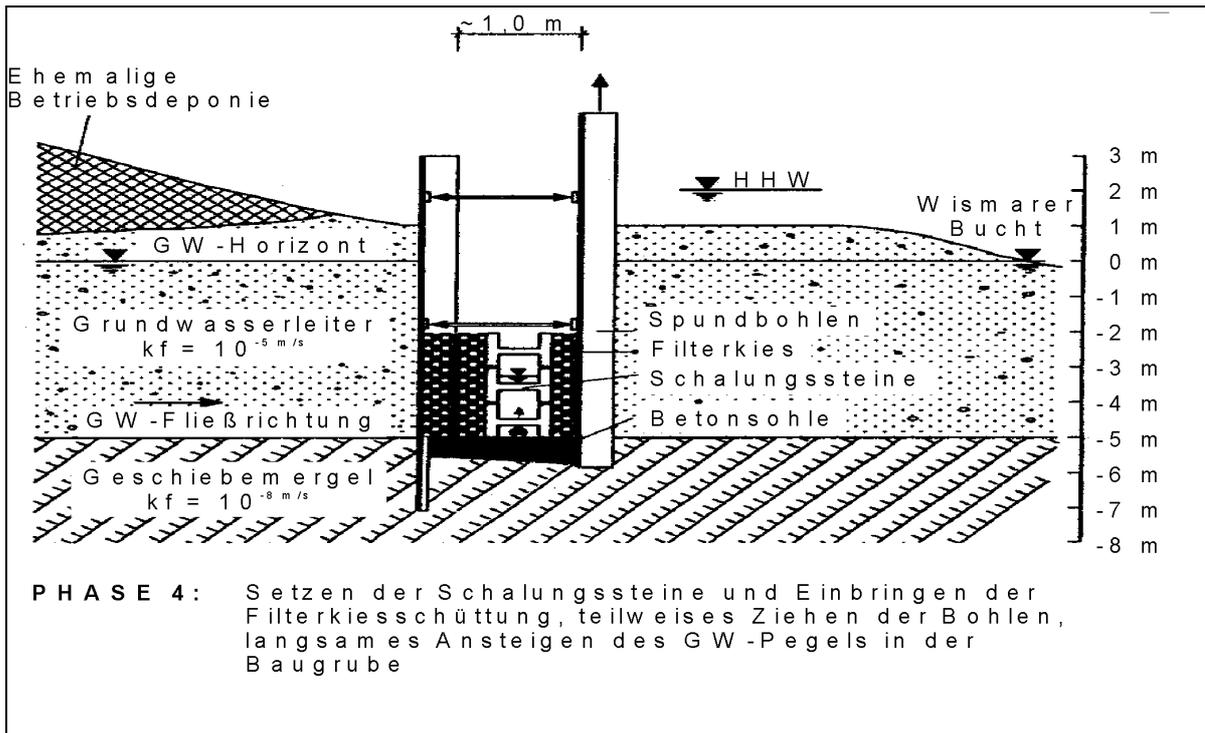
In der Regel werden reaktive Wände als passives Langzeitanierungs- und Sicherungssystem betrieben, d.h., der Fluß des kontaminierten Grundwassers durch die reaktive Wand wird al-

lein von den natürlich gegebenen hydraulischen Gradienten kontrolliert. Um nicht extrem große reaktive Wände in den Untergrund einbringen zu müssen und den Durchfluß des kontaminierten Grundwassers effizient zu gestalten, werden die reaktiven Wände häufig als sog. **"funnel and gate"-System** (Abb. 2.2) konzipiert. Bei diesem System, das erstmals von McMURTY & ELTON (1985) qualitativ diskutiert wurde, wird die kontaminierte Grundwasserabstromfahne mit z.B. in den Untergrund eingebrachten Absperrwänden (z.B. Stahlspundwänden, "slurry walls") oder mittels horizontaler Zementbohrlochinjektionen gefaßt und durch die reaktive Wand, das sog. "gate", geleitet.

Die Wahl der Absperrwände des "funnel"-Systems richtet sich in der Regel nach ökonomischen Gesichtspunkten, die durch Faktoren wie geologische Gegebenheiten, Art der Kontaminanten, Erstreckung der kontaminierten Grundwasserfahne und Bebauungssituation bestimmt werden. Da die Investitionskosten und d.h. in der Hauptsache die Baukosten bei "funnel and gate"-Systemen wie auch bei einfachen "Reaktionswänden" der Hauptfaktor sind, werden zur Zeit eine Reihe von verschiedenen geotechnischen Entwicklungen verfolgt, die die Baukosten auch für geologisch schwierige Fälle zukünftig bedeutend minimieren könnten. Betreffend einer spezifischeren Einführung in die zur Zeit existierenden geotechnischen Möglichkeiten und Grenzen bei der Konstruktion von vertikalen und horizontalen Absperrwänden muß aber auf das kürzlich erschienene Buch "Barrier Containment Technologies For Environmental Remediation Applications" von RUMER & RYAN (1995) verwiesen werden. Einen sehr guten Überblick über die neuesten Technologieentwicklungen auf diesem Sektor wird auch der in Vorbereitung befindliche Band der "International Conference on Containment Technology, St. Petersburg, Florida, Feb. 97" geben. Insgesamt existieren aber natürlich auch bereits eine Reihe von Technologien entsprechende Bauwerke im Untergrund zu errichten. Der Ablauf einer möglichen Bauweise von Reaktionswänden ist in den Abb. 2.1 verdeutlicht (Quelle: WCI, 1995).







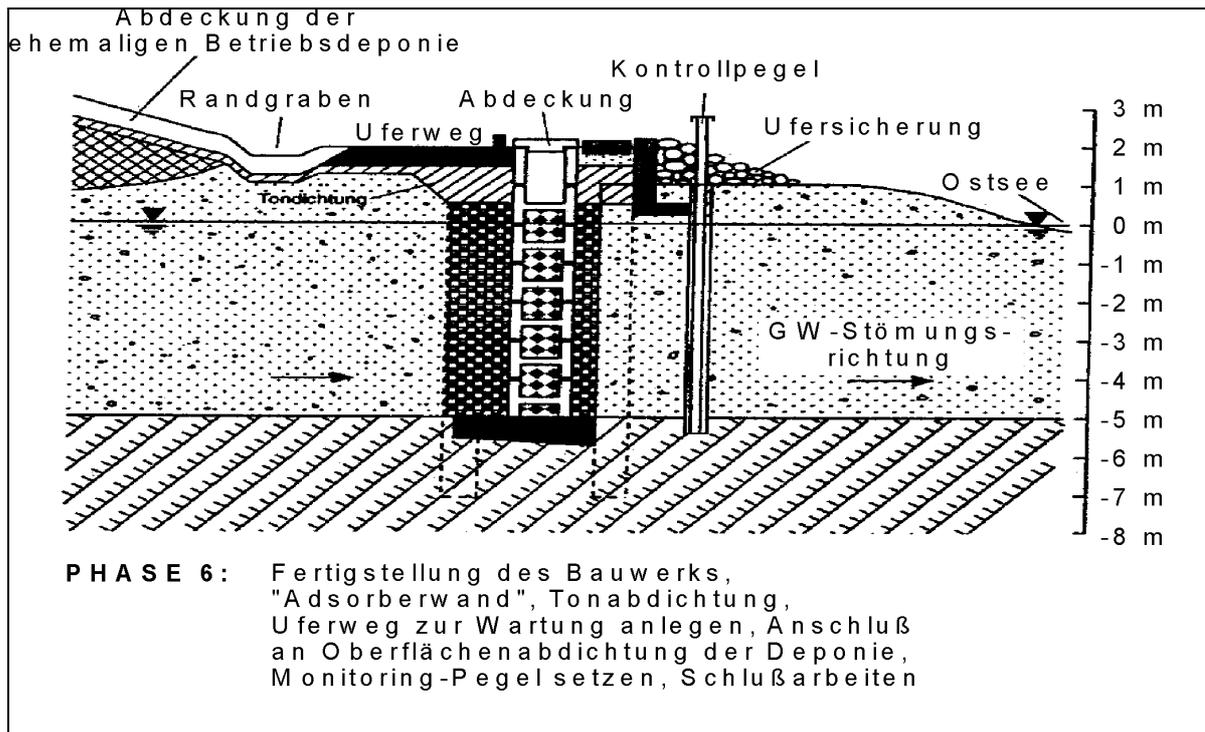


Abb. 2.1: Bauphasen von Reaktionswänden (mit freundlicher Genehmigung der Fa. WCI Umwelttechnik GmbH, 1995)

Zwei antagonistische Faktoren müssen bei der Dimensionierung von "funnel and gate"-Systemen stets beachtet werden. Einerseits sollte der Durchfluß durch die reaktive Wand möglichst maximiert werden, um einen möglichst großen Einzugsbereich zu erfassen. Zum anderen ist auch eine möglichst lange Retentionszeit des Grundwassers bzw. der Kontaminanten in der reaktiven Wand anzustreben. Eine erste Studie zur Dimensionierung und Auslegung von "funnel and gate"-Systemen für einen homogenen, isotropen Aquifer wurde kürzlich von STARR & CHERRY (1994) publiziert. Mittels einer zweidimensionalen Strömungsmodellierung berechneten die Autoren den Einfluß der Trichterbreite, des Öffnungswinkels des Trichters, der Torbreite, der hydraulischen Durchlässigkeit im "gate" sowie die Retentionszeiten im "gate". Der Einzugsbereich von einem "funnel and gate"-System steht, wie leicht nachzuvollziehen ist, im direkten Zusammenhang mit dem Durchfluß durch das "gate" bzw. die "reaktive Wand". Der Durchfluß durch diese kann dabei durch die Dimensionierung der Breite, Länge und hydraulischen Durchlässigkeit der reaktiven Wand wie auch durch die Breite des Trichters (funnel) kontrolliert werden. Für eine gegebene Länge des "funnel and gate"-Systems besitzt in einem isotropen Aquifer die Trichterkonfiguration mit einem Öffnungswinkel von 180° , senkrecht zur Grundwasserfließrichtung, die höchste Effizienz. Andere Konfigurationen, d.h. Trichteröffnungswinkel $< 180^\circ$ bzw. mehrfache reaktive Wände, sog. "multiple gates", weisen jedoch einen größeren Einzugsbereich bei variierenden Grundwasserstromrichtungen auf und sind bei solchen Gegebenheiten vorzuziehen.

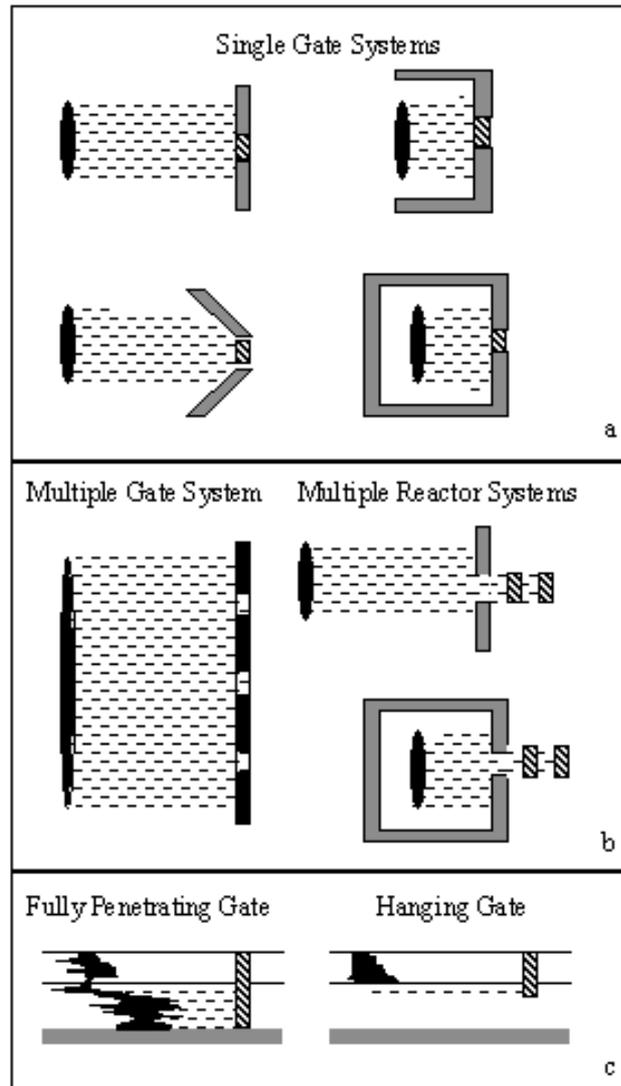


Abb. 2.2: Prinzipskizze eines "funnel and gate"-Systems (aus STARR & CHERRY, 1994)

Ein besonderer Typ der reaktiven Wand kann für Schadensfälle angewendet werden, bei denen die Kontamination die Basis des Grundwasserleiters nicht erreicht hat bzw. auch nicht erreichen wird (LNAPL-Schadensfälle). Für diese Fälle wurden sog. hängende reaktive Wände konzipiert.

Die mittlere Aufenthaltszeit des Grundwassers bzw. des Kontaminanten in der reaktiven Wand und damit auch deren Dimensionierung läßt sich aus dem Quotienten des effektiven Porenvolumens der reaktiven Wand bezogen auf den Durchfluß berechnen (Gl. 2.1).

$$R = n_{\text{eff, gate}} / Q_{\text{gate}} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

R Aufenthaltszeit

$n_{\text{eff, gate}}$ effektives Porenraumvolumen in der reaktiven Wand

Q_{gate} Durchfluß durch die reaktive Wand

Die Aufenthaltszeit des Grundwassers muß dabei so bemessen werden, daß der Kontaminant durch Reaktionen in der reaktiven Wand bis auf die gesetzlich vorgegebene bzw. angestrebte Grenzkonzentration abgebaut bzw. fixiert wird. Unter Annahme einer Abbaukinetik 1. Ordnung des Kontaminanten läßt sich die Anzahl der Halbwertszeiten $N_{1/2}$, die notwendig sind bis eine bestimmte Grenzkonzentration erreicht wird, wie folgt berechnen (Gl. 2.2) (STARR & CHERRY, 1994):

$$N_{1/2} = (\ln (C_{\text{effluent}} / C_{\text{influent}})) \times (\ln 1/2)^{-1} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

wobei

C_{effluent} Konzentration des Kontaminanten im Abstrom

C_{influent} Konzentration des Kontaminanten im Zustrom

$N_{1/2}$ Anzahl der benötigten Halbwertszeiten

Zur Verdeutlichung des Berechnungsganges soll im folgenden ein kurzes Beispiel von STARR & CHERRY (1994) wiedergegeben werden. Angenommen wird eine Konzentration von 1000 mg/l von Hexachlorethan (HCA) im Zustrom der reaktiven Wand und angestrebt ist eine Konzentration von 5 mg/l HCA im Abstrom. Die Halbwertszeit für den Abbau von HCA beträgt nach Untersuchungen von GILLHAM & O'HANNESIN (1992) mit partikulärem Fe^0 -Material in der reaktiven Wand 0.22 Stunden oder 0.0092 Tage. Setzt man die angegebenen Werte in Gl (2.2) ein, so erhält man für $N_{1/2}$ den Wert 7.6 als Anzahl der benötigten Halbwertszeiten. Multipliziert mit der Halbwertszeit für den Abbau von HCA ergibt sich die Mindestaufenthaltszeit von 1.7 Stunden bzw. 0.07 Tagen. Die Dimensionierung der reaktiven Wand muß also mindestens so gewählt werden, daß diese Aufenthaltszeit garantiert wird.

Wie aus Gl. (2.1) ersichtlich, kann dies entweder über eine entsprechende Auslegung des durchströmbaren Porenvolumens der reaktiven Wand oder aber durch die Festlegung des Grundwasserzuflusses aus dem Einzugsgebiet erreicht werden. Da das Material in der reaktiven Wand gut permeabel und auch gegenüber "clogging"-Effekten relativ unempfindlich sein muß, wird der durchströmbare Porenraumanteil am Gesamtvolumen der reaktiven Wand stets zwischen 20-30% variieren. Zur Vergrößerung des Porenvolumens bietet es sich daher an, die Breite der reaktiven Wand (Erstreckung parallel zur Transportrichtung) entsprechend zu dimensionieren. Der Durchfluß Q durch die reaktive Wand kann durch die Wahl der "funnel and gate"-Systemgröße, die ja in direkter Beziehung zum Einzugsgebiet steht, bestimmt werden. Eine Reduktion von Q ist, soweit nötig, durch eine fast vollständige Einkapselung der Schadstoffquelle zu erreichen, so daß die reaktive Wand den einzigen permeablen Abstrombereich bildet. Der Grundwasserstrom ergibt sich in diesem Fall nur aus der Grundwasserneubildung im eingekapselten Bereich.

Obwohl die Sanierungseffizienz von "funnel and gate"-Systemen zwar prinzipiell vergleichsweise weniger durch Heterogenitäten im Untergrund beeinflusst wird als "pump and treat"-Technologien, sind Probleme bei der Positionierung des funnel-and-gate Systems wie auch Leistungseinbußen des in-situ-Reaktors nicht vollkommen auszuschließen. Es existieren aber bisher wenig Publikationen hinsichtlich des Einflusses von hydraulischen Heterogenitäten im Einzugsgebiet und variierenden Zuflußrichtungen auf die Reaktionsraten innerhalb einer re-

aktiven Wand. TEUTSCH & GRATHWOHL (in press) konnten anhand von 3D-Finite Element-Modellierungen zeigen, daß gering permeable Linsen im Untergrund die Effizienz der reaktiven Wände beeinträchtigen. Nach GALLINATTI & WARNER (1994) können durch uneinheitliche Grundwasserflüsse im Untergrund Bereiche in der reaktiven Wand mit unterschiedlichen Durchströmungsgeschwindigkeiten und damit auch unterschiedlichen Retentionszeiten entstehen, die einen verminderten Abbau bzw. verminderte Fixierung zur Folge haben können. Der Einfluß der Aquiferheterogenitäten kann aber durch konstruktive Maßnahmen, wie z.B. Aufbau der reaktiven Wand in sog. "Sandwich"-Bauweise mit zunächst sehr gut durchlässigen Bereichen im Anstrom und mit darauffolgenden, homogenen Bereichen mit geringerer Permeabilität, weitgehend kontrolliert werden.

Wesentlich problematischer ist die richtige Positionierung und Dimensionierung des "funnel-and-gate"-Systems bei großen hydraulischen Heterogenitäten, die in der Regel eine intensive Erkundung des Aquifers notwendig machen, um Überdimensionierungen des funnel-Systems und Unterdimensionierung des "gate"-Systems zu vermeiden (TEUTSCH et al, 1996). Umgekehrt ist es bei genauer Kenntnis der Verteilung der hydraulischen Untergrundheterogenitäten aber auch möglich, die Dimensionierung des "funnel-and-gate" Systems kostengünstiger zu gestalten als bei vergleichbaren Schadensfällen in homogenen Grundwasserleitern. Hier stellt sich standortspezifisch jeweils die Frage, ob der Erkundungsaufwand intensiviert werden soll oder aber das "funnel and gate"-System mit einem größeren Sicherheitsfaktor ausgelegt werden soll. Interessant sind unter diesem Aspekt relativ neue geophysikalische tomographische Verfahren, die in einem heterogenen Grundwasserleiter die Hauptfließpfade detektieren und so eine besonders günstige Dimensionierung und Positionierung des "funnel and gate"-Systems erlauben.

Bezüglich der Kostenabschätzung von "funnel and gate"-Systemen wurden von von TEUTSCH et al. (in press) erstmals ein kombinierter Modellansatz erarbeitet, der eine sowohl die Hydraulik wie auch die Geochemie (Sorption) und die Wirtschaftlichkeit eines derartigen Systems berücksichtigt. Darin werden der Grundwasserfluß und der advective Transport mit einem numerischen Finite-Differenzen Modell unter stationären Bedingungen behandelt, das zudem mit einer analytischen Lösung zur Sorptionskinetik von hydrophoben Substanzen an Aktivkohle gekoppelt ist. Der andere Teil des Modellsystems erlaubt auf der Basis des Transportmodells eine Beurteilung der Wirtschaftlichkeit verschiedener "funnel-and-gate"-Konfigurationen betreffend der Investitionskosten wie auch der Betriebskosten, einschließlich des notwendigen Austausch der Reaktormaterialien. Für praktische Anwendungen wurde zudem eine relativ einfache Näherungsfunktion zur Kostenabschätzung entwickelt.

Nicht unerwähnt bleiben soll in diesem Zusammenhang, daß für Standorte an denen die Installation von "funnel and gate"-Systemen oder permeablen Reaktionswänden entweder aus technischen oder finanziellen Gründen nicht machbar sind, bereits eine Reihe von hydraulischen Alternativen konzipiert wurden. WILSON & MACKAY (1996, 1997) stellten z.B. Modellierungen und Felddaten für verschiedene Anordnungen von Brunnengalerien vor, die reaktive Materialien enthalten. Denkbar ist auch die Nutzung von Drainagesystemen und Stollen oder die Verwendung von horizontal Bohrungen zum Aufbau von Reaktionszonen.

3. Reduktive pH-Redox-Reaktionswände

3.1 Möglichkeiten der in-situ pH- und Redox-Kontrolle im Untergrund

Ein Großteil der heute relevanten Schadstoffe aus Altlasten (z.B. CKW, Aromaten (BTEX), eingeschränkt PAK und eine Reihe von Schwermetallen) könnte prinzipiell durch pH-Redoxreaktionen im Untergrund mikrobiell aber auch abiotisch abgebaut bzw. fixiert werden. Generell kann gesagt werden, daß die stark halogenierten organischen Verbindungen relativ gute Oxidationsmittel sind und folglich unter reduzierenden Bedingungen abgebaut werden können (vgl. VOGEL et al., 1987), während die verschiedenen Kohlenwasserstoffe eher Reduktionsmittel sind, deren Abbau mit einer Reihe von Oxidationsmitteln ablaufen kann. Dieser Zusammenhang wird durch die Abb. 3.1 von DAHMKE et al. (1996) nach HADERLEIN & SCHWARZENBACH (1995) verdeutlicht, in der die Reduktionspotentiale verschiedener Halbreaktionen von organischen Verbindungen wie auch von den in natürlichen Systemen bedeutsamen Redoxpaaren aufgeführt sind.

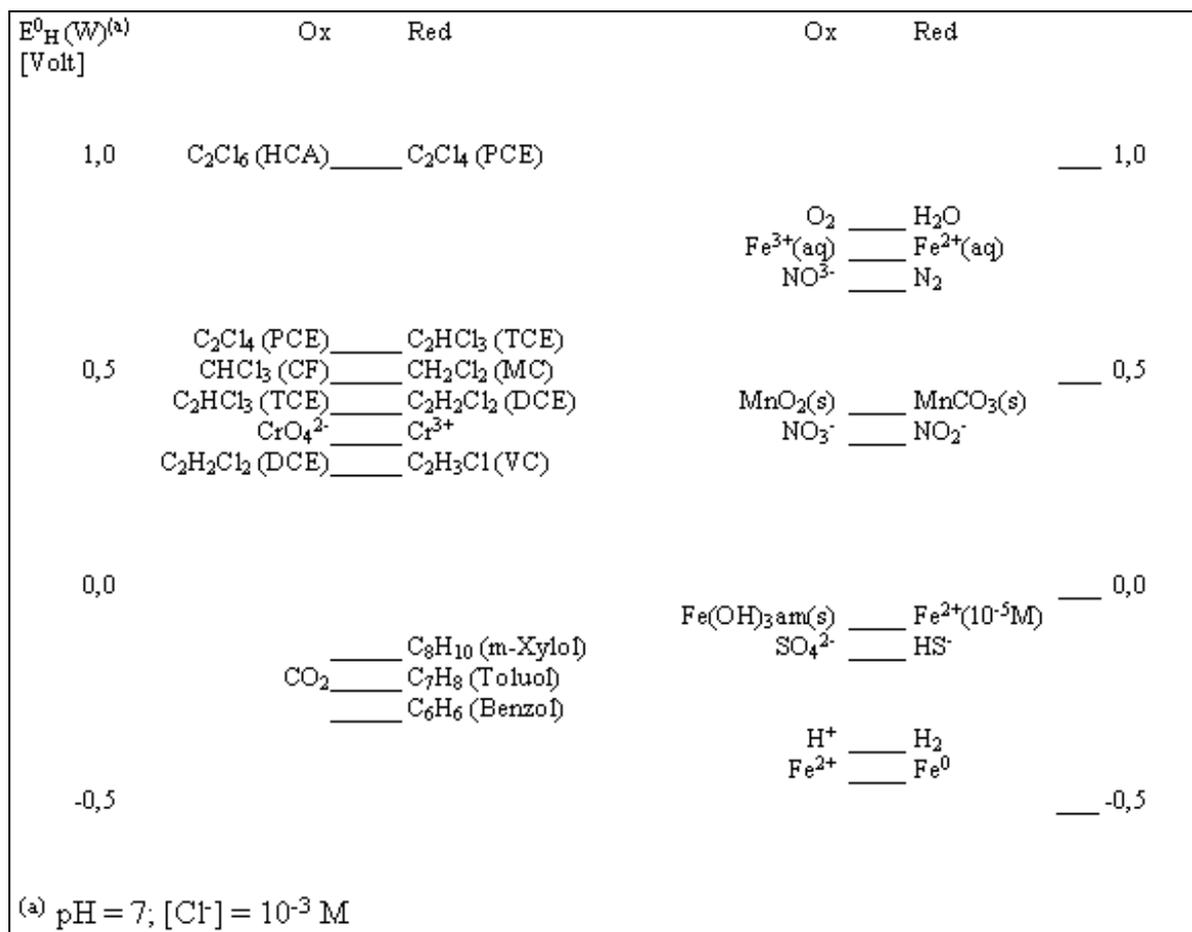


Abb. 3.1: Reduktionspotentiale von Halbreaktionen ausgewählter organischer Substanzen wie auch von den in natürlichen Systemen wichtigsten anorganischen Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln (DAHMKE et al., 1996 nach HADERLEIN & SCHWARZENBACH, 1995).

Voraussetzung für eine biogeochemische Sanierung von redoxsensitiven Schadstoffen ist es deshalb, die nötigen pH- und Redox-Verhältnisse im Untergrund zu schaffen, d.h. genügend Oxidations- bzw. Reduktionsmittel anzubieten, die diese sowohl abiotischen wie auch biotischen Umsetzungen möglich machen. Ein bekanntes und frühzeitig erprobtes Verfahren ist die Injektion von Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln in den Untergrund. So wurde schon 1980 im Rahmen der Sanierung einer Altlast mit hohen Arsenkonzentrationen durch die Injektion einer KMnO_4 -Lösung in den Untergrund eine As(III)-Oxidation und As(VI)-Fixierung in Form von FeAsO_4 bzw. $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$ unter Mitfällung und Adsorption von As an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ durchgeführt (MATTHESS, 1980, MATTHESS & WESSLING, 1990). Weitere wichtige Verfahren sind zur Zeit die Injektion von H_2O_2 , NO_3^- und O_2 als Oxidationsmittel und z.B. von Methanol, Äthanol, Glucose, Toluol, Phenol etc. als Reduktionsmittel, die z.T. cometabolische Abbaumechanismen stimulieren.

Generell begrenzt sind alle Injektionsverfahren jedoch bei heterogenem Untergrund, da gering durchlässige Bereiche nur durch langfristige Injektionen behandelt werden können. Ebenso wirkt es sich nachteilig aus, daß die Injektionsmittel durch den Grundwasserstrom weiter verdünnt und aus der Behandlungszone heraustransportiert werden, was auch zur Folge hat, daß sich die vormaligen pH- und Redoxbedingungen wieder einstellen und unter Umständen sogar den Sanierungserfolg gefährden können. Als weitere Nachteile des Injektionsverfahrens sind "clogging"-Effekte zu nennen, die durch ein verstärktes Mikroorganismenwachstum im Untergrund aufgrund der erhöhten Lieferung von Oxidations- bzw. Reduktionsmittel hervorgerufen werden und häufig die beabsichtigte Ausbreitung des Injektionsmittels verhindern. Neben diesen hydraulischen Effekten wird die Anwendung von Injektionsverfahren zudem durch unspezifische Reaktionen des Injektionsmittels mit der Bodenmatrix eingeschränkt. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Reaktion des Oxidationsmittels H_2O_2 mit FeS_2 (Pyrit), die den Erfolg eines entsprechenden Sanierungsversuches z.B. von Kohlenwasserstoffen bzw. gering chlorierten Aromaten vollständig verhindert bzw. die Kosten sehr hoch treibt. Durch die Wechselwirkung zwischen Injektionsmitteln und Bodenmatrix können aber auch Reaktionsräume in der Art von reaktiven Wänden geschaffen werden, in denen der Schadstoffabbau bzw. die Fixierung positiv beeinflusst wird. Ein Überblick über derartige Ansätze ist in Abschnitt 6.1 gegeben.

Für reaktive Wände, die aus Oxidations- bzw. Reduktionsmittel aufgebaut sind, trifft ein Großteil der für Injektionsverfahren geltenden Einschränkungen nämlich nicht zu. Neben einem sehr günstigen Volumen zu Masse-Verhältnis ist es von Vorteil, daß die Oxidations- bzw. Reduktionsmittel räumlich stationär im Untergrund verbleiben und so eine langfristige Behandlungszone bilden. Auch Heterogenitäten im Untergrund sind bei dieser Technik für die Sanierungseffizienz weniger bedeutend. Hingegen kann die Beeinträchtigung durch "clogging"-Effekte, hervorgerufen von Mikroorganismen oder anorg. Präzipitaten, ebenso wichtig sein wie bei Injektionsverfahren.

Ein Nachteil der reaktive Wände-Technologie ist zur Zeit noch die eingeschränkte Auswahl an reaktiven Materialien, wie auch die noch nicht vorhandene langfristige Betriebserfahrung. Aus Kostengründen sollten die eingesetzten Materialien möglichst Massenprodukte mit einem geringen Preis sein. Zudem müssen die Materialien eine hohe und langfristige chemische Reaktivität gegenüber den Kontaminanten auch unter variierenden geochemischen Milieubedingungen aufweisen, die Materialien bzw. die Abbauprodukte dürfen aber nur eine geringe Toxizität gegenüber der Umwelt besitzen. Um im Langzeitbetrieb auch eine gute Permeabilität

durch die reaktive Wand zu gewährleisten, ist eine weitere Anforderung an die verwendeten Materialien die physikalische Beständigkeit der eingesetzten Partikel.

Eine Zusammenstellung heute verfügbarer bzw. sich in Erprobung befindlicher Stoffe als Reaktormaterialien für Grundwasserkontaminanten ist in Tab. 3.1 aufgeführt.

Barierenmaterial	Kontaminant	Prozeß	Entwicklungsstand
Fe ⁰ , Fe ⁰ /Al ⁰ , Fe ⁰ /Pd-Gemische, Fe ⁰ /Pyrit-Gemische	CKW, FCKW, z.T. chlorierte Aromate	abiotische, reduktive Dehalogenierung	Laborversuche, Pilotanlagen, kommerzielle Anwendung
Fe ⁰ und methanotrophe Bakterien	CKW	abiotische reduktive Dehalogenierung und mikrobieller Abbau	Laborversuche
Zeolite und methanotrophe Bakterien	TCE	Sorption gekoppelt mit mikrobiellem Abbau	Laborversuche
ORC (oxygen releasing compounds)	BTEX	oxidativer Abau, mikrobiell	Laborversuche, Feldversuch
Aktivkohle	PAK	Sorption mit möglichem mikrobiellen Abbau	Laborversuche
Fe ⁰	CrO ₄ ²⁻	Reduktion und Fällung	Laborversuche, Pilotanlagen
Hydroxylapatit	Pb ²⁺	Fällung	Laborversuche, Feldversuche
Hydroxylapatit	Zn ²⁺	Sorption, Mitfällung	Laborversuche
Hydroxylapatit	Cd ²⁺	Mitfällung	Laborversuche
gelöschter Kalk, Flugasche	UO ²⁺	Mitfällung	Laborversuche
Fe ⁰	UO ₂ ²⁺	Reduktion und Fällung	Laborversuche
Fe ⁰	TcO ₄ ⁻	Reduktion und Fällung	Laborversuche
Torf, Fe(III)-Oxide	MoO ₄ ²⁻	Sorption, Mitfällung	Laborversuche
Zeolite	⁹⁰ Sr ²⁺	Sorption	Laborversuche
Fe ⁰	NO ₃ ⁻	Reduktion	Laborversuche
Sägespäne	NO ₃ ⁻	Reduktion	Feldversuche

Tab. 3.1: Potentielle und bereits eingesetzte Materialien für Reaktionswände (aus DAHMKE et al., 1996)

Das zur Zeit wichtigste Material, das diese Anforderungen ausreichend erfüllt, ist Fe⁰. Elementares Eisen wirkt als starkes Reduktionsmittel gegenüber CKW wie auch anorganischen Kontaminanten (z.B. Cr^{VI}) und wird in zahlreichen Demonstrationsprojekten bzw. bereits in kommerziellen Sanierungsprojekten verwendet. Aufgrund der großen Bedeutung nimmt die Darstellung der Untersuchungsergebnisse zu Fe⁰-reaktiven Wänden auch in dieser Studie den größten Umfang ein. Als weitere Reduktionsmittel wurden versuchsweise partikuläres org. Material wie z.B. Sägespäne zum Abbau von NO₃⁻ (ROBERTSON & CHERRY, 1995) oder aber FeS₂ verwendet, eine größere Anwendung in der Praxis steht aber noch aus. Geeignete Materialien, die als Oxidationsmittel gegenüber reduzierten organischen und anorganischen Verbindungen wirken und die oben genannten Anforderungen erfüllen, sind zur Zeit nicht bekannt. Eine einzige Ausnahme bilden möglicherweise Substanzen, die im Kontakt mit Wasser kontinuierlich und über einen längeren Zeitraum O₂ freisetzen, deshalb abgekürzt als ORCTM (oxygen releasing compounds) bezeichnet werden, und zum Abbau von BTEX Verwendung finden (BIANCHI-MOSQUERA et al., 1994; SMYTH et al., 1995) (s. Abschnitt 4)

3.2 Fe⁰ - Reaktionswände zum Abbau organischer Verbindungen - Entwicklung der Technologie und erste Anwendungen

Die Verwendung von elementaren Metallen als Dehalogenierungsmittel ist ein nicht unübliches Verfahren bei der Synthese organischer Substanzen und geht bereits auf Arbeiten aus dem Jahr 1874 zurück, in denen Zn⁰ bei der Dehalogenierung von bromierten Kohlenwasserstoffen verwendet wurde (zitiert in MARCH, 1985). BACHIOCCHI (1983) und DOLBIER & BURKHOLDER (1988) benutzten so z.B. Metalle wie Mg, Cd, Pb, Ti und Metallpaare wie Zn-Hg, Zn-Cu und Zn-Ag zur Dehalogenierung. Die ersten on-site Reaktorverfahren zur reduktiven Dehalogenierung von CKW (chlorierte Pestizide) via Fe⁰-Oxidation wurden 1972 von SWEENEY & FISCHER patentiert und 1981 in einer Publikation beschrieben. Ähnliche Anwendungen verfolgte auch die japanische Arbeitsgruppe um SENZAKI in den Jahren 1988 bis 1991 (zitiert in GILLHAM and O'HANNESIN, 1994 und GILLHAM, 1995), die Fe⁰ zur Reinigung von mit aliphatischen CKW kontaminierten Abwasser benutzten. Die Idee Fe⁰ als Reduktionsmittel in reaktiven Wänden zu verwenden, entwickelte sich jedoch unabhängig von den oben genannten Untersuchungen. Grundlage waren Versuche von Glenn Reynolds, einem Studenten der Universität Waterloo im Jahr 1984, der die Sorptionswirkung von Probennehmermaterialien in Bezug auf Bromoform untersuchte (REYNOLD et al., 1990). Ein (damals) überraschendes Ergebnis war, daß die Bromoformkonzentration in Gegenwart von einer Reihe von Metallen insbesondere von galvanisierten Metallen deutlich über die Zeit abnahm und nicht durch einfache Diffusionsvorgänge in das Wandmaterial erklärt werden konnte, wie es bei den untersuchten Kunststoffen der Fall war. Erst im Jahr 1989 erkannte Prof. Robert W. Gillham (Groundwater Research Center, Univ. Waterloo) die Bedeutung dieser Beobachtung und patentierte später die Verwendung von Fe⁰ im Hinblick auf den reduktiven Abbau von organischen Verbindungen mit reaktiven Wänden als in-situ Sanierungstechnologie. Die Kommerzialisierung dieser Technologie wurde von der kanadischen Fa. ENVIROMETAL übernommen.

Im Zeitraum von 1989 bis 1991 wurden dann unter der Leitung von R.W. Gillham eine Reihe von Materialien als Reduktionsmittel unter anwendungsbezogenen Aspekten getestet. Von 14 halogenierten Methan-, Ethan- und Ethenverbindungen zeigten 13 Verbindungen erhöhte Abbauraten, die um 5-15 Zehnerpotenzen höher waren, als die Raten bisher bekannter abiotischer Dehalogenierungsreaktionen (Tab. 3.2) (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994; GILLHAM, 1995).

Halogenverbindungen	MDL	Anfangskonzentration	Halbwertszeiten	r ²	Halbwertszeiten **
	µg/l	µg/l	h		h
CT	3,5	1631	0,34	0,929	6,1E+07
TCM	2,6	2013	33,0	0,918	11388
TBM	3,6	2120	0,24	0,999	6,0E+06
DCM	4,2	2751	Kein Abbau	-	13140
HCA	3,1	3621	0,22	0,874	-
1122TECA	1,3	2513	19,2	0,887	7008
1112TECA	1,6	2334	4,4	0,775	3,4E+06
111TCA	2,9	683	5,3	0,920	4380
PCE	4,2	2246	17,9	0,860	6132
TCE	4,4	1555	13,6	0,990	7884
11DCE	1,2	2333	40,0	0,972	-
tDCE	0,8	1774	55,0	0,973	-
cDCE	1,1	1949	432,0	0,817	-
VC	0,5	74	106,0	0,803	-

Tab. 3.2: Nachweisgrenzen (MDL), Anfangskonzentrationen, berechnete Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) nach einer angenommenen Reaktionskinetik 1.Ordnung, Regressionskoeffizienten (r^2) verschiedener CKW beim Abbau via Fe^0 -Oxidation in Batch- und Säulenversuchen und ** in natürlichen Systemen (aus GILLHAM & O'HANNESIN, 1994).

Zn (als galvanisiertes Metall) und Fe^0 zeigten die höchsten Abbauraten im Hinblick auf aliphatische CKW, gefolgt von Aluminium, während mit Messing und Kupfer wesentlich niedrigere Abbauraten erzielt wurden. Kein Abbau von CKW konnte in den Versuchen mit Edelstahl nachgewiesen werden. Aufgrund seiner Effizienz, Verfügbarkeit und relativ geringen Kosten wurde partikuläres Fe^0 nach diesen Versuchen als geeignetes Material für ein erstes Demonstrationsprojekt auf dem Testfeld Borden (Ontario/ Canada) ausgewählt.

Die reaktive Wand bestand aus 22 Gew.-% partikulärem Fe^0 und 78 Gew.-% Quarzsand und wurde so konzipiert, daß eine Aufenthaltszeit des mit TCE (270 mg/l) und PCE (43 mg/l) kontaminierten Grundwassers von 16 Tagen (Mächtigkeit der reaktiven Wand in Richtung des Grundwasserstroms 1.5 m; Grundwasserfließgeschwindigkeit 9 cm/Tag) gewährleistet wurde. Die Konzentrationsverteilung der CKW wurde sowohl im Zustrom als auch in der reaktiven Wand und im Abstrom gemessen (Abb. 3.2).

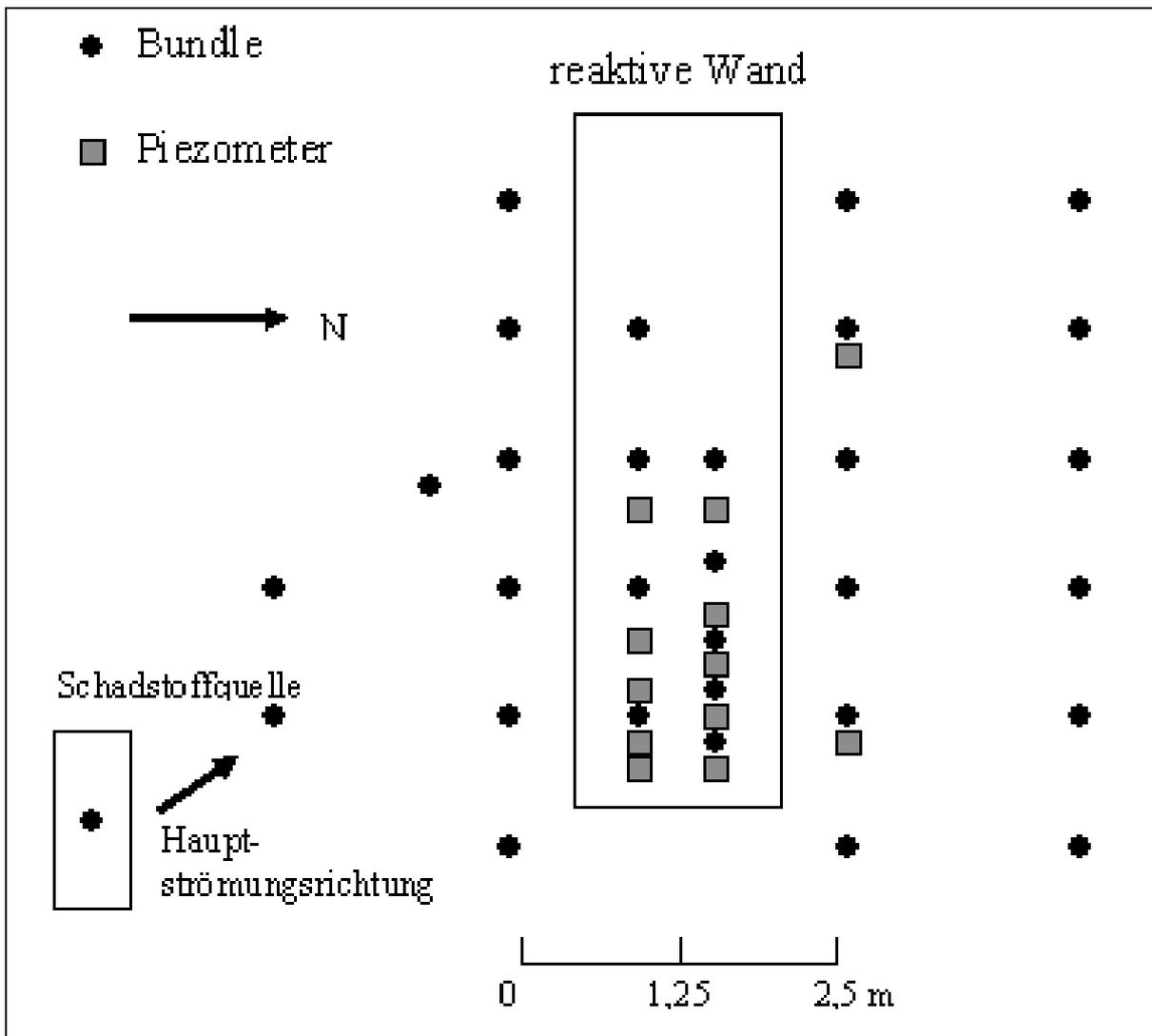


Abb. 3. 2: Experimentelle Anordnung des Feldprojektes "Borden" zum Abbau von PCE und TCE mit Fe^0 -reaktiven Wänden (GILLHAM & O'HANNESIN, unveröffentlicht).

Es zeigte sich, daß die Konzentrationen von TCE und PCE auf den ersten 50 cm Fließstrecke in der reaktiven Wand stark abnahmen, auf dem weiteren Meter dann jedoch nur noch geringer Abbau festzustellen war (Abb. 3.3). Insgesamt wurden ca. 90% des TCE und 88% des PCE in der reaktiven Wand abgebaut, was sich auch mit der Cl-Bilanzierung (91%) deckte. Die Bildung von chlorierten Abbauprodukten lag bei 10%, bezogen auf die abgebaute Menge von PCE und TCE. Hauptabbauprodukte waren c-DCE und zu geringeren Anteilen t-DCE und 1,1-DCE, während VC unterhalb der Nachweisgrenze lag. Die Gesamtkonzentration der CKW direkt im Abstrom lag aber noch oberhalb der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte, was im wesentlichen auf die geringe Konzentration von reaktiven Material (Fe^0 22 Gew.-%) zurückzuführen ist (GILLHAM, 1995). In einer 17 monatigen Beobachtungszeit konnten weder signifikante Veränderungen der Umsatzraten noch Beeinträchtigungen der physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der Permeabilität, festgestellt werden.

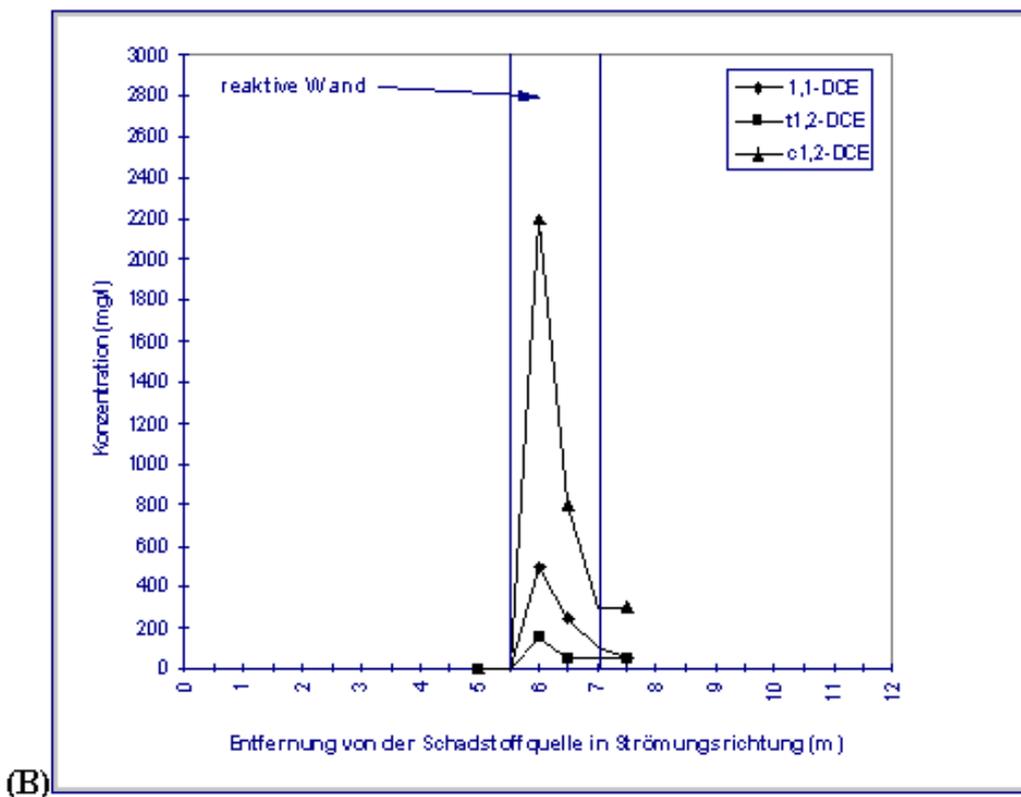
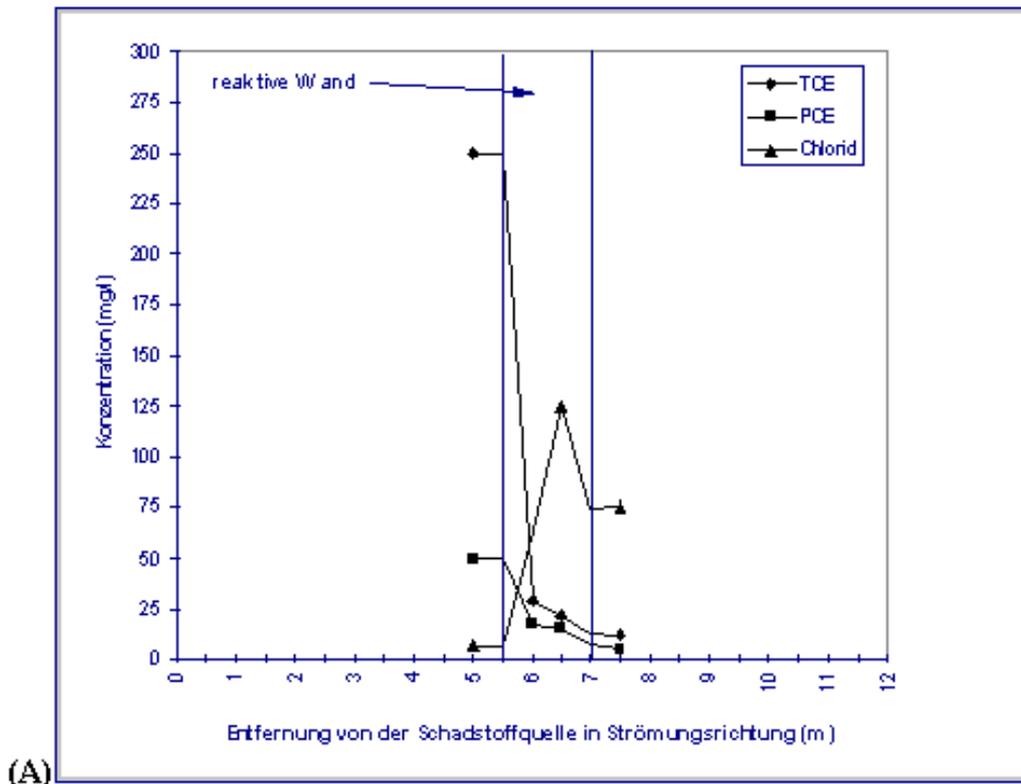


Abb. 3.3: Konzentrationsprofile in der reaktiven Wand. (A) TCE, PCE und Chlorid, (B) chlorierte Abbauprodukte (O'HANNESIN, 1993 in GILLHAM, 1995)

Einen Überblick über die bisher gemessenen CKW-Abbauraten in Feldanwendungen ist in Tab. 3.3 (VOGAN in einer Firmenbroschüre von ENVIROMETAL) gegeben.

organische Verbindungen	Säuleninhalt	Anfangskonzentration (ppb)	Halbwertszeit (h)	Nachweisgrenze (ppb)
Tetrachlorethen (PCE)	100% Eisen	69 103 4407	1,4 ^a 0,7 ^a 0,4 ^b	2,5 2,5 2,5
	50% Eisen	107 4316	0,8 ^a 0,7 ^b	2,5 2,5
Trichlorethen (TCE)	100% Eisen	175 56 49 998	0,3 ^c 0,4 ^a 0,6 ^a 0,5 ^b	1,4 3,0 3,0 3,0
	50% Eisen	65 938 190	0,5 ^a 1,1 ^b 1,7 ^d	3,0 2,5 0,5
cis-1,2-Dichlorethen (cis-1,2-DCE)	100% Eisen	371	2,0a	1,2
	50% Eisen	371 450-600	5,7 ^a 0,9 ^d	1,2 0,5
Vinylchlorid (VC)	100% Eisen	41	1,4 ^a	0,8
	50% Eisen	40-100 23	3,9 ^d 3,0 ^a	0,5 0,8
Tetrachlorkohlenstoff	100% Eisen	6000	0,1	3,5
	50% Eisen	6000	0,1	3,5

^a Militärstandort ^b Industriestandort ^c Industriestandort ^d Feldversuch Industriestandort

Tab. 3.3: Zusammenstellung von CKW-Abbauraten aus Machbarkeitsstudien zu Fe⁰-reaktiven Wänden an verschiedenen Feldstandorten (aus Firmenbroschüre ENVIROMETAL)

3.2.1 Abiotische, reduktive Dehalogenierung von LHKW - Prozeßvorstellungen

Trotz der sehr vielversprechenden Ergebnisse, die bisher insbesondere von der Arbeitsgruppe um R.W. Gillham erarbeitet wurden (s. GILLHAM & O'HANNESIN, 1994, oder auch GILLHAM, 1995), bestehen dennoch generelle Fragen, deren Beantwortung für eine Anwendung dieser Technologie wichtig sind. So ist zwar der Prozeßablauf in den Grundzügen bekannt, die Reaktionen die zur **Dehalogenierung** an der Fe⁰-Oberfläche führen, sind hingegen bei weitem noch nicht vollständig aufgeklärt.

Sicher ist bisher, daß die reduktive Dehalogenierung von LHKW ein **abiotischer Prozeß** ist, wie Batchversuche belegen (Abb.3.4) (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994). Sowohl die mit einem Bakterizid behandelten Ansätze, als auch die unbehandelten Ansätze zeigen weitge-

hend den gleichen Verlauf der Konzentrationsabnahme über die Zeit, so daß der bakterielle Abbau allenfalls nur sehr gering sein kann. Im Einklang mit dieser Feststellung stehen zudem die sehr geringen Besiedlungsraten der Fe^0 -reaktiven Wände in Feldanwendungen (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994).

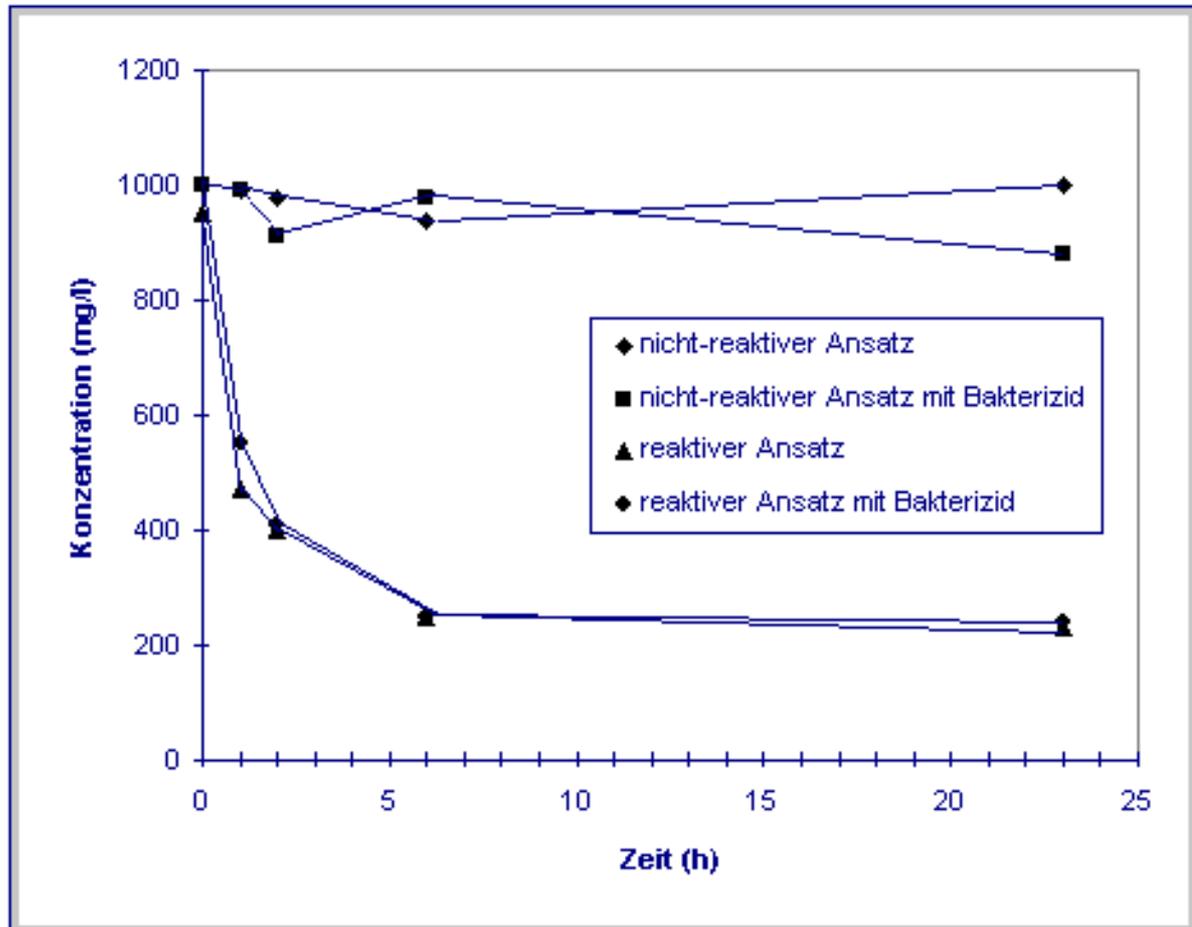


Abb. 3.4: Abbau von TCE in Batchversuchen mit Bakterizid und ohne Bakterizid.

Das Reduktionspotential der Halbreaktion $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ beträgt unter Standardbedingungen -440 mV und steht damit Reduktionspotentialen der Halbreaktionen von aliphatischen LHKW zwischen +500 und +1500 mV gegenüber, was einer freien Energie von 150 bis 50 kJ pro Mol Elektronenübergänge entspricht (vgl. z.B. MATHESON & TRATNYEK, 1994). Dieser hohe Energiegewinn, der bei der Dehalogenierung von LHKW via Fe^0 -Oxidation entsteht macht auch verständlich, warum diese Prozesse relativ spontan und ohne enzymatische Katalyse durch Mikroorganismen ablaufen können. Der Abbau der LHKW kann angenähert durch eine Kinetik Pseudo-1. Ordnung beschrieben werden und ist recht gut korreliert mit den Reduktions- bzw. Oxidationspotentialen der LHKW (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994; Abb. 3.5), die auch durch die jeweiligen Chlorierungsgrade abgeschätzt werden können. Eine Ausnahme bilden lediglich die Substanzen DCM, CA, DCA und in geringerem Maße c-DCE, die wesentlich langsamer abgebaut werden, als es nach dem jeweiligen Reduktionspotential der Halbreaktionen zu erwarten wäre. Die generell recht enge Beziehung zwischen Reduktionspotential der jeweiligen Halbreaktionen und der Abbaukinetik läßt vermuten, daß der Abbau auf elektrochemischen Wege an der Oberfläche der Fe^0 -Partikel abläuft.

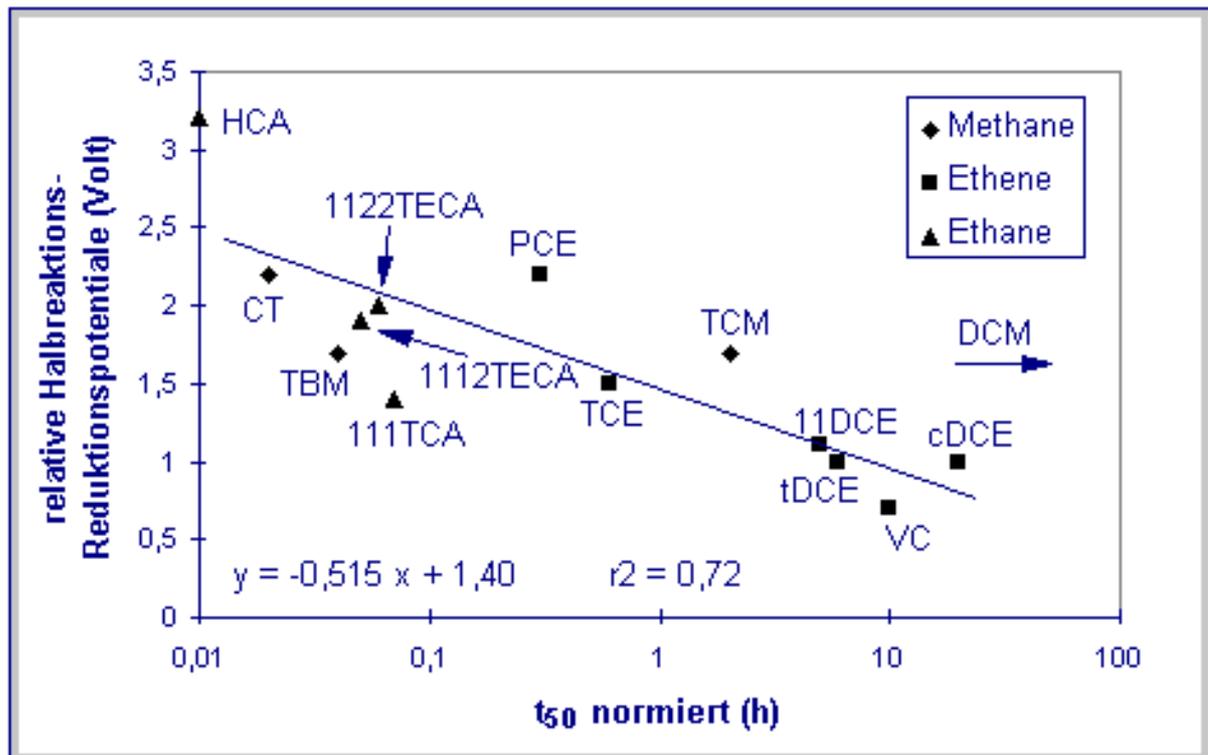
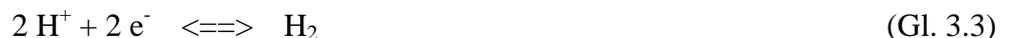
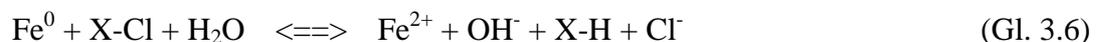


Abb. 3.5: Logarithmierte t_{50} -Werte gegen relative Halbreaktions-Reduktionspotentiale (V) verschiedener LHKW; die t_{50} -Werte beschreiben die Zeit in der die ersten 50% der Ausgangskonzentration abgebaut werden, wobei eine Normierung auf einen Fe^0 -Oberflächenwert pro Lösungsvolumen erfolgte (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994)

Unter Einbeziehung der Dissoziation von Wasser setzt sich der Dehalogenierungsprozeß aus den Gleichungen (3.1-3.4) zusammen bzw. läßt sich durch die Summengleichung (3.5) beschreiben (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994).



Ohne die Berücksichtigung von H^+ aus der Dissoziation von Wasser ergibt sich für den Dehalogenierungsprozeß Gl. 3.6.



Nach MATHESON & TRATNYEK (1994) sind drei alternative Dehalogenierungsreaktionen an der Fe^0 -Oberfläche in Betracht zu ziehen (Abb. 3.6). Theoretisch möglich sind neben einem direkten Elektronentransfer von der Fe^0 -Oberfläche zum chlorierten Kohlenwasserstoff (A), auch eine Reduktion der chlorierten Kohlenwasserstoffe durch Fe^{2+} in der Lösung (B) oder eine katalysierte Umsetzung der LHKW mit H_2 , das durch die Reduktion von H_2O an der Fe^0 -Oberfläche gebildet wird. Da in Batchexperimenten die Anwesenheit von Fe^0 -Oberflächen zur Reduktion der LHKW unbedingt notwendig war, während eine einfache Zugabe von H_2 und Fe^{2+} in die Lösung keinen Abbau zur Folge hatte, wird der **direkte Elektronentransfer von der Fe^0 -Oberfläche** als wesentliche Reaktion angesehen (MATHESON & TRATNYEK, 1994; SIVAVEC & HORNEY, 1995, WEBER, 1995). Neuere, hochauflösende Oberflächenuntersuchungen von SIVAVEC et al. (1995a,b) deuten nun daraufhin, daß die Oberfläche der Fe^0 -Oberfläche kohärent von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen belegt ist. Aus diesem Grund wird von diesen Autoren als Reaktionsmechanismus die Reduktion von LHKW durch sog. strukturelles Fe^{2+} (d.h. an der Oberfläche gebundenes Fe^{2+}) postuliert, das ein höheres Reduktionsvermögen als in der Lösung befindliches Fe^{2+} aufweisen soll (vgl. KLAUSEN et al., 1995). Dieses strukturelle Fe^{2+} wird nach Vorstellung dieser Autoren durch eine Oxidation von Fe^0 ständig erneuert. Als mögliche mineralische Phasen, die dieses sog. strukturelle Fe^{2+} aufweisen, kommen in erster Linie Amakinit $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Magnetit (Fe_3O_4) und FeS bzw. FeS_2 sowie verschiedene Modifikationen von "green rust" in Betracht. Dies wird auch durch Untersuchungen von SIVAVEC et al. (1997) bestätigt, die den reduktiven Abbau von LHKW in Gegenwart dieser Mineralphasen belegen konnten.

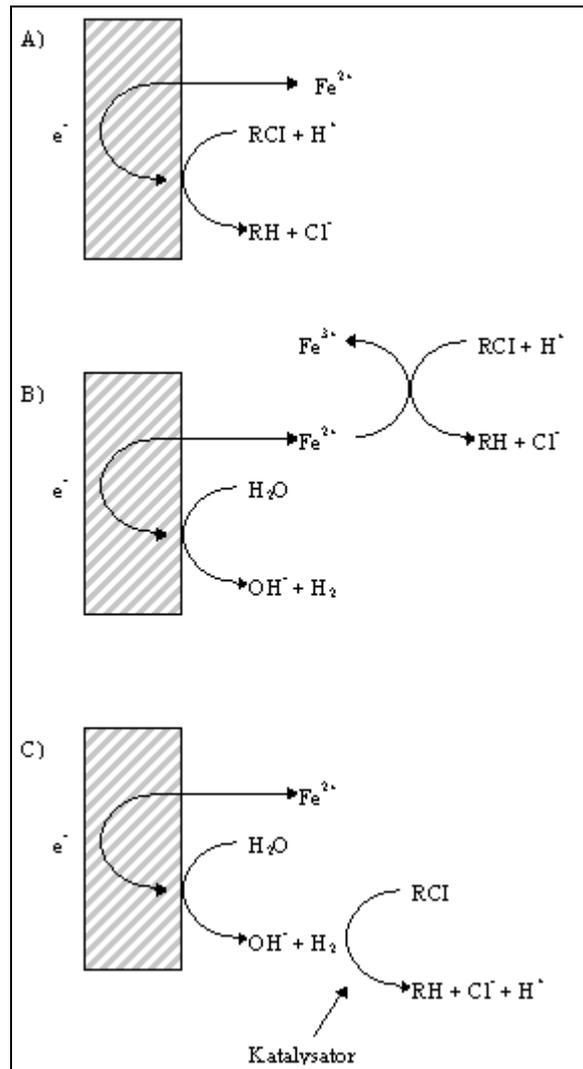


Abb. 3.6: Mögliche Abbaumechanismen von LHKW an Fe^0 -Oberflächen; (A) direkter Elektronentransfer, (B) Reduktion durch Fe^{2+} und (C) Reduktion durch H_2 .

Nach Untersuchungen von SIVAVEC & HORNEY (1995) verläuft der Abbau von LHKW wahrscheinlich sequentiell, d.h. in mehreren Dechlorierungsstufen, wobei jedoch die Abbauprodukte an der Fe^0 -Oberfläche sorbiert bleiben und dort weiter dechloriert werden, so daß keine Konzentrationserhöhung von diesen Substanzen in der Lösung zu beobachten ist. Zu einer entsprechenden Hypothese kommen auch CIPOLLONE et al. (1995), die mit numerischen Simulationsverfahren die Kinetik der Dechlorierungsreaktionen untersuchten und auch eine Sorption der Abbauprodukte und deren weiteren Abbau an der Fe^0 -Oberfläche postulieren. Diese Hypothese wird auch durch die wohl zur Zeit umfangreichste Untersuchung zu dieser Thematik von BURRIS et al. (1995) gefestigt, die als ersten Schritt der reduktiven LHKW-Dehalogenierung die Sorption an die Fe^0 -Oberfläche experimentell nachweisen und durch eine Langmuir-Adsorptionsisotherme beschreiben konnten. Nach deren Untersuchungen wird dabei der größte Anteil der LHKW zunächst auf nichtreaktiven Oberflächen sorbiert und dann stufenweise abgebaut. Wichtig auch im Hinblick auf die Dimensionierung von Fe^0 -Reaktionswänden ist dabei der Befund einer Sorptionskonkurrenz zwischen verschiedenen LHKW, während jedoch keine Konkurrenz bei der reduktiven Dehalogenierungsreaktion zu beobachten ist.

Eine ungeklärte Frage ist es zur Zeit noch, warum die Substanzen CA, DCM und DCA nur sehr langsam durch eine Fe^0 -Oxidation abgebaut werden (VOGAN et al., 1995) und auch für c-DCE und 1,1 DCE eine verlangsamte Dechlorierung festzustellen ist (CIPOLLONE et al., 1995). Inwieweit sterische Gründe eine Rolle spielen können, wird von MILBURN et al. (1995) und CIPOLLONE et al. (1995) diskutiert. Möglicherweise bedingt die Sterik ein unterschiedliches Adsorptionsvermögen an der Fe^0 -Oberfläche und somit auch verschiedene Abbauraten, jedoch fehlt bisher jeglicher direkter spektroskopischer Nachweis.

3.2.2 Physikalische und chemische Einflußfaktoren auf die Umsatzraten von aliphatischen LHKW

In den vergangenen zwei Jahren wurden von einer zunehmenden Anzahl von Arbeitsgruppen die Abbauraten von verschiedenen LHKW via Fe^0 -Oxidation bestimmt. Ein Überblick über die Halbwertszeiten beim Abbau verschiedener aliphatischer LHKW wurde bereits im Abschnitt 3.2 in den Tab. 3.2 und 3.3 gegeben. Leider ist die Übertragbarkeit und Vergleichbarkeit in vielen Fällen nicht gegeben, da die Abbauraten stark von physikalischen und chemischen Versuchsbedingungen abhängig sind. In Tab. 3.4 ist deshalb qualitativ einmal der Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen auf die Abbauraten nach dem heutigen Stand der Literatur zusammengestellt, um auch für verschiedene Grundwassertypen Bewertungskriterien betreffend der Fe^0 -Reaktivität aufstellen zu können.

Der wichtigste Parameter für die Höhe der Abbauraten ist die **spezifische Oberfläche** der Fe^0 -Partikel, wobei eine direkte Proportionalität zwischen diesen beiden Größen besteht (Abb. 3.7) (MATHESON & TRATNYEK, 1994; SIVAVEC & HORNEY, 1995). Diese Beziehung gilt für die meisten, der von den Autoren getesteten, 25 kommerziell erhältlichen Fe^0 -Formen, die insgesamt eine Variabilität der spez. Oberfläche um den Faktor 10000 aufwiesen. Ebenso existiert eine einfache lineare Beziehung zwischen der Oberflächenkonzentration, d.h. Fe^0 -Oberfläche pro Volumen (m^2/L), und der Abbauratenkonstante (SIVAVEC & HORNEY, 1995)(Gl. 3.7):

$$k_{\text{beob.}} = 0.000127 (\text{Fe}^0\text{-Oberfläche}) + 0.00845 \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Eine Steigerung der Abbauraten insbesondere bei elektrolytisch hergestellten Fe^0 konnte weiterhin durch Anlösung der Fe^0 -Oberfläche mit Hilfe von Säuren oder Komplexbildnern erreicht werden. Diese Lösungsprozesse führen wahrscheinlich zu einer Auflösung von $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Oxidhydraten auf der Oberfläche der Fe^0 -Partikel und Schaffung einer erhöhten Anzahl reaktiver Plätze. Ein entsprechender Effekt wird auch bei den reaktiven Eisenpartikeln, die einen hohen Anteil von Fremdionen im Kristallgitter aufweisen, vermutet.

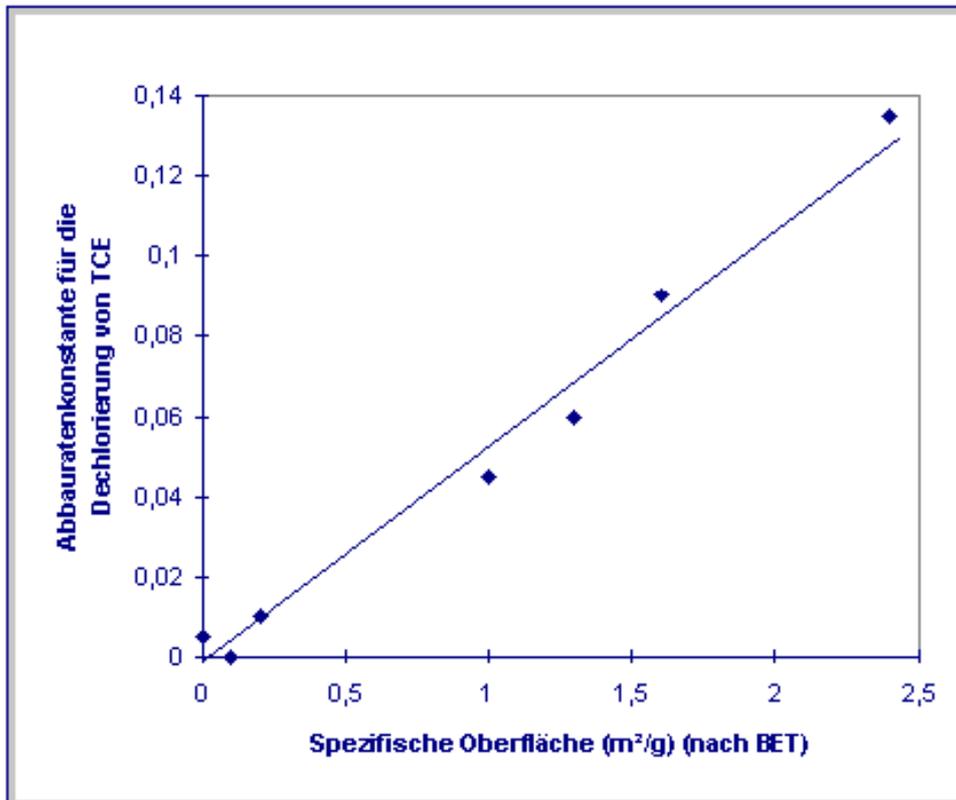


Abb. 3.7: Beziehung zwischen spezifischer Fe⁰-Oberfläche und den Pseudo-1.Ordnung Ratenkonstanten (aus SIVAVEC & HORNEY, 1995)

	PCE	TCE	c-DCE	t-DCE	1,1-DCE	VC	CT
spez. Oberfläche	¹ +	¹ +	¹ +	¹ +	¹ +	¹ +	n.b.
Temperatur	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	⁵ +
Durchflußgeschwindigkeit	n.b.	^{2,11} ?+/- ^{12,13} +	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	^{8,14} +
LHKW-Anfangskonzentration	n.b.	⁷ ?+/- ¹⁵ -	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	⁸ ?
pH	n.b.	^{16/2} +	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	^{5,14} -
O ₂	n.b.	² -	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	³ -
NO ₃ ⁻	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
SO ₄ ²⁻	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	^{5,6} +
HS ⁻	⁴ +	⁴ +	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	⁶ +
S ^(-II) _{ss}	⁴ +	^{4,9} +	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	⁶ +
HCO ₃ ⁻	n.b.	n.b.	⁵ +	⁵ +	n.b.	n.b.	n.b.
Acetat	n.b.	n.b.	⁵ +	⁵ +	n.b.	n.b.	⁵ +
Zitronensäure	n.b.	¹⁰ +	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Tab. 3.4: Einfluß physikalischer und chemischer Randbedingungen auf die Abbauraten verschiedener LHKW

¹SIVAVEC & HORNEY (1995); ²LIANG et al. (1995); ³HELLAND et al. (1995); ⁴HASSAN et al. (1995); ⁵MILBURN et al. (1995); ⁶HARMS et al. (1995); ⁷ORTH & GILLHAM (1995), ⁸SCHERER & TRATNYEK (1995), ⁹HOLSER et al. (1995); ¹⁰HAITKO & BAGHEL (1995); ¹¹MACKENZIE et al. (1995a); ¹²MACKENZIE et al. (1995b); ¹³THOMAS et al. (1995); ¹⁴MATHESON & TRATNYEK (1994), ¹⁵CLAUSEN et al. (1995), ¹⁶DAHMKKE et al. (1997)

- + positiv korreliert, d.h. steigende Werte führen zu erhöhten Abbauraten
- negativ korreliert, d.h. steigende Werte führen zu niedrigeren Abbauraten
- +/- kein signifikanter Einfluß bisher festgestellt
- ? widersprechende Ergebnisse
- n.b. bisher keine Untersuchungen

In Tab. 3.5 sind die Ergebnisse (aus einer der wenigen Untersuchungen) betreffend des Einflusses der **Temperatur** auf die Kinetik von Dechlorierungsreaktionen durch Fe^0 -Oxidation (MILBURN et al., 1995) aufgeführt.

Verbindung	Temperatur 25°C			Temperatur 55°C		
	k(h ⁻¹)	t _{1/2} (h)	t ₅₀ (h)	k(h ⁻¹)	t _{1/2} (h)	t ₅₀ (h)
Tetrachlorkohlenstoff	1,73	0,4	5	2,57	0,27	0,3
cis-1,2-Dichlorethen	0,12	6	85	0,35	2	7,5
trans-1,2-Dichlorethen	0,28	2,5	25	0,55	1,25	3

Tab. 3.5: Abbau von CT, c-DCE und t-DCE in deionisiertem H₂O bei 25° und 55°C; Anfangsratenkonstante k, berechnete Halbwertszeiten (t_{1/2}) und Zeit, die für den Abbau der ersten 50% der Anfangskonzentration benötigt wird (t₅₀) (aus MILBURN et al., 1995)

Der Vergleich der kinetischen Parameter zeigt, daß der Einfluß der Temperatur zwar signifikant, aber nicht so sensitiv ist, um auch bei relativ konstanten Temperaturbedingungen im Grundwasser große Abbauratenveränderungen erwarten zu lassen.

Intensiv diskutiert wird zur Zeit der Einfluß der **Durchflußgeschwindigkeit** auf die Abbauraten. Während in einer Reihe von Untersuchungen zur reduktiven Dechlorierung von LHKW mit Fe^0 zunächst kein signifikanter Einfluß der gewählten Durchflußraten (0.38 m pro Tag bis zu 2.42 m pro Tag) auf die Abbauraten festgestellt wurde (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994; LIANG et al., 1995; MACKENZIE et al., 1995a), werden nun zunehmend davon abweichende Ergebnisse veröffentlicht (MATHESON & TRATNYEK, 1994; SCHERER & TRATNYEK, 1995; MACKENZIE et al., 1995b; THOMAS et al., 1995). So ist nach Untersuchungen von MACKENZIE et al. (1995b) die Abbaurate bei einer Fließgeschwindigkeit von 7 m pro Tag nur halb so groß wie bei hohen Transportraten um 13 m pro Tag. Bei noch höheren Fließgeschwindigkeiten bleibt die Abbaurate jedoch konstant, was auf einen Übergang von transportlimitierten zu oberflächenreaktionsraten-limitierten Prozessen deutet. Ähnliche Modellvorstellungen werden auch zur Interpretation der Batch-Versuche von SCHERER & TRATNYEK (1995) herangezogen, in denen der Einfluß der initialen **Reaktanden-Konzentration** (LHKW und Fe^0 -Oberfläche pro Volumeneinheit) auf die Reaktionskinetik untersucht wurde. Nach diesen Ergebnissen ist bei geringen LHKW-Konzentrationen die Transportrate zur Oberfläche wesentlich kleiner als die Reaktionsrate, so daß der Massen-

transport zur Oberfläche ratenlimitierend und direkt proportional zur Konzentration ist, was durch eine Reaktion erster Ordnung beschrieben wird. Bei hohen Konzentrationen ist hingegen die Prozeßkinetik durch die Reaktionsrate limitiert, so daß keine Abhängigkeit 1.Ordnung zwischen Konzentration und Abbaurate mehr gegeben ist.

Der Zusammenhang zwischen **pH-Wert** und den Abbauraten läßt sich zwar für manche Fe^0 -Chargen nach MATHESON & TRATNYEK (1994) als lineare Gleichung beschreiben (Abb. 3.8) (Gl. 3.8), kann jedoch nach den neueren Untersuchungsergebnissen nicht auf alle Systeme übertragen werden, da verschiedene, z.T. gegenläufig wirkende Prozesse auftreten können.

$$k_{\text{beob.}} = -0.018 \text{ pH} + 0.20 \quad (\text{Gl. 3.8})$$

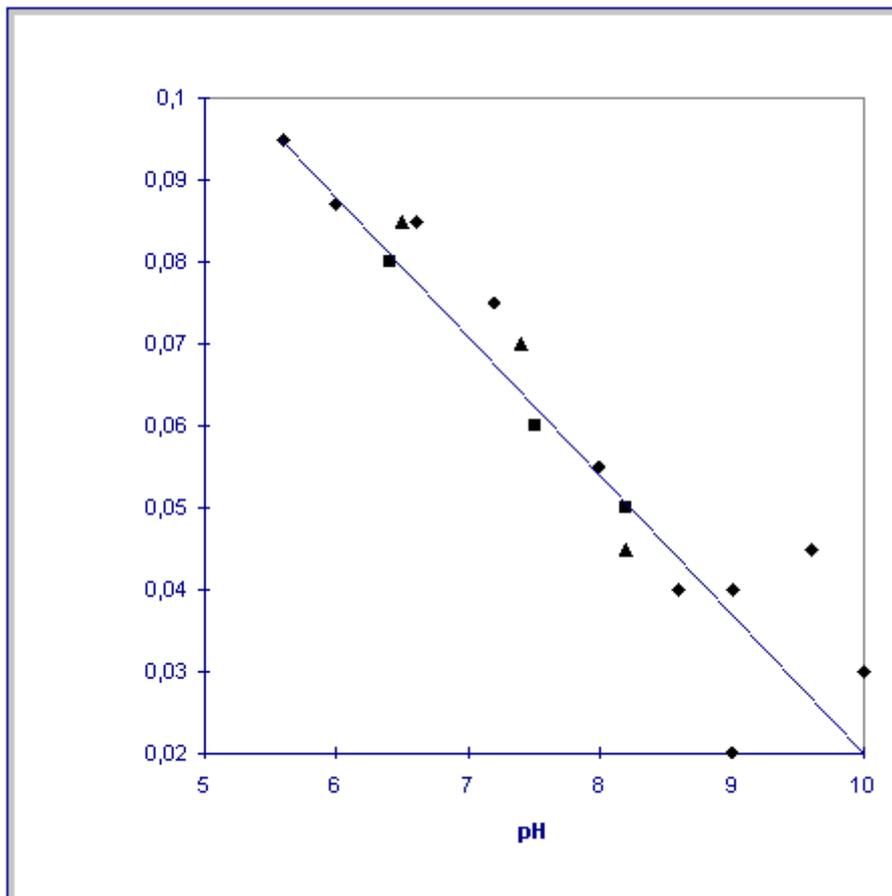


Abb. 3.8: Beziehung zwischen pH-Wert und der Pseudo-1.Ordnung-Ratenkonstanten bei der Dechlorierung von CT durch Fe^0 (aus MATHESON & TRATNYEK, 1994)

Hohe H^+ -Konzentrationen bewirken zunächst eine erhöhte Reaktivität der Fe^0 -Oberfläche, da passivierende Ausfällungen von Fe(II/III) -Oxidhydraten (Gl. 3.9a+b) bzw. Fe(II) -Karbonaten (wie Siderit) auf der Fe^0 -Oberfläche weniger stabil sind. Ein typischer, derartiger pH-Effekt in Fe^0 -reaktiven Wänden sind die mit dem Fließweg abnehmenden LHKW-Abbauzeiten, die gut mit dem Anstieg des pH-Wertes von 8 bis auf Werte von 10 korrelieren (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994). Insbesondere die Magnetitbildung soll nach Untersuchungen von SCHUHMACHER (1996) bei höheren pH-Werten sehr kohärente und wenig poröse Präzipitatschichten abscheiden, die die Korrosionsraten und damit auch die LHKW-Reduktionsraten

signifikant minimieren können, was ja als sog. Brünierungsverfahren, wenn auch unter anderen Prozeßbedingungen, großtechnisch zur Passivierung von Fe^0 genutzt wird. Ungeklärt ist in diesem Zusammenhang die Bedeutung von Magnetit als selbständiges Reduktionsmittel bezüglich LHKW, wie es von SIVAVEC et al. (1997) kürzlich gezeigt wurde. Wahrscheinlich ist für eine starke Passivierung der Fe^0 -Oberfläche durch Magnetit aber eine relativ mächtige Präzipitatschicht notwendig, was wiederum die Bedeutung des pH-Wertes in der Lösung unterstreicht. Die verstärkte Lösung von Fe^0 bei niedrigen pH-Werten, die auch als **anaerobe Korrosion** bzw. **Säurekorrosion** bezeichnet wird, kann aber auch zu einer erheblichen H_2 Entwicklung führen (Gl. 3.10) und dadurch die Permeabilität und die Nettoreaktionsrate dramatisch verringern.



Als grobe Faustregel gilt, daß bei pH-Werten unter 4 die H_2 -Entwicklung sehr stark ansteigt, während bis zu diesem pH-Bereich von einer fast gleich H_2 -Bildungsrate ausgegangen werden kann (z.B. TÖDT, 1955). Die Gasentwicklung ist jedoch auch sehr abhängig von der Reaktivität des eingesetzten Fe^0 -Materials und wird in der Elektrochemie durch den Begriff der materialspezifischen Überspannung beschrieben. Die Überspannung gibt dabei an, welche Spannung zusätzlich zum Standardpotential aufgebracht werden muß, damit Redoxreaktionen zwischen der Fe^0 -Oberfläche und z.B. H^+ ablaufen können. Mit anderen Worten ausgedrückt ist eine niedrige Überspannung mit einer hohen Redoxreaktivität des Fe^0 gleichzusetzen. Die Überspannung beeinflussende Faktoren setzen sich aus Eigenschaften des Fe^0 -Partikels wie Legierungsbestandteile, Gefügeform, Bearbeitungszustand, Oberflächenstruktur und natürlich den Eigenschaften des Grundwassers wie Fließgeschwindigkeit und chemische Zusammensetzung zusammen. So verhalten sich z.B. kalt deformierte Fe^0 -Partikel reaktiver und besitzen eine geringere Überspannung als heiß verformte Partikel.

Bei der Auswahl des Fe^0 -Reaktormaterials muß deshalb stets darauf geachtet werden, die Reaktivität der Fe^0 -Sorte an den Chemismus des Grundwassers anzupassen. Generell kann gesagt werden, daß Fe^0 -Sorten, deren Überspannung in Gegenwart des kontaminierten Wassers groß genug ist, um eine H_2 -Gasphasenbildung zu vermeiden, für den langzeitigen Reaktorbetrieb besser geeignet erscheinen als stärker reaktive Materialien. Die geringere Reaktivität bedeutet aber auch eine größere Dimensionierung des in-situ Reaktors, so daß diese Kosten gegenüber einem häufigeren Austausch von reaktiverem Material oder einer H_2 -Entlüftung abgewogen werden müssen. Die Preise für verschiedene Fe^0 -Chargen variieren dabei zur Zeit zwischen 350 DM bis 800 DM t^{-1} . Ein weiteres Kriterium ist auch die Umweltverträglichkeit der Fe^0 -Sorten, die z.T. aus Schrott hergestellt werden und recht großes Spektrum und hohe Konzentrationen von "Nichteisenmetallen" enthalten können.

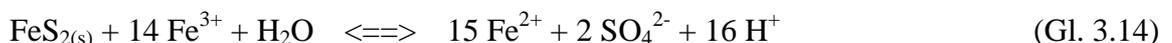
Auf Oberflächenpassivierungseffekte bei höheren **O_2 -Konzentrationen** aufgrund der Bildung von Fe(III)-Oxidhydraten werden die geringeren Abbauraten von TCE und CT zurückgeführt (LIANG et al., 1995; HELLAND et al. 1995). Eine Ausnahme bildet lediglich das durch Fe^0 -Oxidation kaum abbaubare DCM, dessen Abbau nach Untersuchungen von HELLAND et al.

(1995) unter oxischen Bedingungen gesteigert wird. Deshalb favorisieren diese Autoren sogar oxische Bedingungen bei der reduktiven Dechlorierung von CT, um die Bildung von refraktären Abbauprodukten wie DCM zu vermeiden. Ein weiterer Effekt oxischer Bedingungen im anströmenden Grundwasser ist die Permeabilitätsverringerng der Fe⁰-reaktiven Wand durch die Ausfällung von Fe(III)-Oxidhydraten, was bei hohen O₂-Konzentrationen auch zu einer hydraulischen Blockade im Anstrombereich der reaktiven Wand führen kann (MACKENZIE et al., 1995b). Gekoppelt mit der Verringerung der Fließgeschwindigkeit ist auch eine Abnahme der Reaktionsratenkonstanten. Für erhöhte **NO₃⁻-Konzentrationen** sind entsprechende Beeinflussungen der LHKW-Abbauraten zu erwarten, jedoch fehlen bisher experimentelle Ergebnisse. Lediglich für den Abbau von 1,2-Dibromo-3-Chloropropane (DBCP) via Fe⁰-Oxidation konnte gezeigt werden, daß höhere NO₃⁻-Konzentrationen (3.3 - 28.3 mg/l) zu einer Verzögerung des Einsetzens der Dehalogenierungsreaktion um bis zu 20 Minuten führt (SIANTAR et al., 1995). Selbst niedrige NO₂⁻-Konzentrationen von 4.3 mg/l bewirken eine Abnahme der Ratenkonstanten um 15%.

Ein starke Erhöhung der Reaktionsratenkonstanten für den reduktiven LHKW-Abbau via Fe⁰-Oxidation kann durch die Zugabe oder den Einbau von **S-Spezies** in die Eisenphase erreicht werden (LIPCZYNSKA-KOCHANY et al., 1994; SCHREIER & REINHARD, 1994; HARMS et al., 1995; HASSAN et al., 1995). So soll hochreines Fe⁰ trotz hoher spezifischer Oberfläche nur eine geringe Reaktivität gegenüber LHKW aufweisen. Durch Zugabe von HS⁻ in gelöster Form oder in fester Form als FeS_{2(Pyrit)} kann aber die Dechlorierungsraten drastisch erhöht werden (HASSAN et al., 1995). Die ratensteigernde Wirkung des Pyrits bzw. der S²⁻-Ionen wird auf zwei Prozesse zurückgeführt (HARMS et al., 1995). Zum einen reagieren S²⁻_(gel.) bzw. FeS₂ mit O₂, so daß die O₂-Konzentration wie auch die Bildung von Fe(III)-Oxidhydraten minimiert wird (Gl. 3.11 und Gl. 3.12).



Zum anderen wird H⁺ durch die Pyritoxidation freigesetzt (Gl. 3.13 und Gl. 3.14), was ebenfalls zu einer Steigerung der Dechlorierungsreaktionen führt.



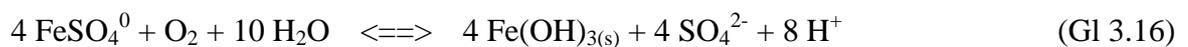
Weiterhin soll durch die Oxidation von chemisorbierten S²⁻ an der Fe-Oberfläche die Depolarisierung bei der H₂-Bildung und auch die anodischen Lösungsreaktionen erhöht werden (PEIFFER et al., 1992), so dass in Batchversuchen in Gegenwart von S²⁻-Ionen ein verstärkte Korrosion zu beobachten ist. Unter anaeroben Verhältnissen können die chemisorbierten S²⁻-Ionen hingegen die kathodische Reaktion von H⁺ zu H₂ verhindern und so zu einer Herabsetzung der Gesamtkorrosionsrate führen.

Wichtig im Hinblick auf Optimierungsansätze der Fe⁰-reaktiven Wand mittels FeS₂ - Einmischung sind Untersuchungen von SIVAVEC et al. (1995b), in denen bei Dechlorierungsprozessen von LHKW im Fe⁰-FeS₂-S²⁻-System keine toxischen C-S Verbindungen (insbesondere CS₂) nachgewiesen werden, deren Bildung bisher von LIPCZYNSKA-KOCHANY et al., 1994 und HARMS et al. (1995) in Erwägung gezogen wurden.

Die Erhöhung der LHKW-Abbauraten durch **SO₄²⁻-Ionen** ist nur bei höheren pH-Werten relevant und läßt sich durch Lösung von Fe(II)-Hydroxiden erklären (Gl.3.15), die die reduktive Dehalogenierung an der Fe⁰-Oberfläche verlangsamen (HARMS et al., 1995).



Unter aeroben Bedingung führt die Oxidation von FeSO₄⁰ weiter zur Bildung von Fe(III)-Hydroxiden (Gl. 3.16), zur Erniedrigung des pH-Wertes und zur erneuten Freisetzung von SO₄²⁻-Ionen, so daß quasi in einer Kettenreaktion Fe(OH)_{2(s)} an der Fe⁰-Oberfläche abgebaut wird. Durch die Bildung der Fe(III)-Oxidhydrate, die sogar einen stärkeren inhibierenden Effekt auf die LHKW-Reduktion an der Fe⁰-Oberfläche besitzen, ist der Effekt auf die Gesamt-reduktionsrate jedoch weitgehend unklar.



MILBURN et al. (1995) berichten weiterhin, daß **HCO₃⁻ bzw. CO₃²⁻** und **Acetat** die Dechlorierungsraten erhöhen, ohne jedoch genaue Ergebnisse zu nennen bzw. diese Beobachtung zu deuten. Möglicherweise bewirkt Acetat genauso wie **Zitronensäure** (HAITKO & BAGHEL, 1995) durch Lösung von Fe(III)-Oxidhydraten eine Erhöhung der reaktiven Plätze auf der Fe⁰-Oberfläche.

Zunächst weniger verständlich ist die Erhöhung der Dechlorierungsrate durch Zugabe von HCO₃⁻. Zwar könnte bei niedrigen pH-Werten auch eine Lösung von Fe(II/ III)-Oxidhydraten durch Bildung von Fe-HCO₃-Spezies auftreten, dieser Effekt sollte jedoch nur gering sein. Wesentlich bedeutender ist hingegen die H⁺-Freisetzung bei höheren pH-Werten, die aus dem Speziesgleichgewicht HCO₃⁻ / CO₃²⁻ resultiert und bei hohen HCO₃⁻-Konzentrationen die Säurekorrosionsrate erhöht. REARDON (1995) stellte dementsprechend in ausführlichen Fe⁰-Korrosionsexperimenten fest, daß HCO₃⁻ einen größeren verstärkenden Effekt auf die Korrosionsrate besitzt als SO₄²⁻ und Cl⁻. Umgekehrt ist bei erhöhten CO₃²⁻ aber auch eine Bildung von FeCO₃(Siderit) oder aber CaFe(CO₃)₂-Mischphasen begünstigt, wodurch eine Oberflächenpassivierung und Erniedrigung der Abbauraten bedingt werden kann. Für ein natürliches Grundwasser mit erhöhten HCO₃⁻-Gehalten konnte eine derartige Verringerung der Abbauraten und der Permeabilität innerhalb der Fe⁰-reaktiven Wand, hervorgerufen durch FeCO₃-Fällungen, beobachtet werden (z.B. MACKENZIE et al., 1995b). Die FeCO₃-Bildung auf den Fe⁰-Oberflächen ist aber nicht für alle Grundwassertypen problematisch, wie Langzeituntersuchungen von VOGAN et al. (1995) bzw. GILLHAM & O'HANNESIN (1994) belegen. Eine Ursache dafür ist sicherlich die wenig kohärente Ausbildung der Karbonate auf der Fe⁰-Oberfläche, die den Elektronentransfer zwischen Fe⁰ und LHKW vergleichsweise nur wenig behindert (SCHUHMACHER, 1995).

Nach eigenen, bisher noch nicht veröffentlichten Daten (WÜST et al., in Vorbereitung) ist die H₂-Entwicklung, die direkt mit der Säurekorrosionsrate korreliert ist, zumindest bei Verwendung hochreaktiver Fe⁰-Chargen, das Hauptproblem hoher HCO₃⁻-Grundwasserkonzentrationen. Aufgrund der geringen Löslichkeit von H₂ im Wasser (ca. 1 mg l⁻¹) tritt bei entsprechenden Wässern in Fe⁰-Reaktionswänden bereits nach sehr kurzer Betriebszeit eine H₂-Gasphase auf, die sowohl die Permeabilität als auch die angeströmte reaktive Fe⁰-

Oberfläche dramatisch herabsetzen kann. Insbesondere die Ausbildung bevorzugter Fließbahnen kann die Vorteile hochreaktiver Fe^0 -Chargen in Säulenversuchen mehr als aufheben.

Eine genaue Zusammenstellung der kritischen Parameter, wie z.B. die Grenzkonzentrationen bestimmter Komponenten, die kritischen Übersättigungszustände bezüglich FeCO_3 oder auch kritische minimale Fließgeschwindigkeiten hinsichtlich bestimmter Übersättigungszustände, steht jedoch noch aus.

Die Wirkung von PO_4^{3-} als Korrosionsinhibitor ist aus der Korrosionsforschung und Wasserforschung z.B. bei der Sanierung bereits korrodierter Wasserrohre aus Gußeisen schon relativ lange bekannt. Als wesentlicher Prozeß wird dabei die Bildung von $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ auf den Fe^0 -Oberflächen angesehen, wobei die Schichtdicken dieser Präzipitate in der Regel zwischen 0,1 bis 0,3 mm liegen (HELLMOLD & USAKOV, 1992).

Ebenfalls wenig untersucht ist der Einfluß von anderen organischen Komponenten auf die Dechlorierungsraten. In Betracht kommen z.B. **org. Stabilisatoren** wie Pyridin, die die Korrosion von Metallen durch LHKW verhindern (vgl. ARCHER, 1982), refraktäre **natürliche organische Substanzen wie Huminsäuren** oder aber auch **ionische und nichtionische Tenside**. Nach VOGAN (1995) ist zwar der Einfluß von Stabilisatoren auf die Abbauraten nicht bedeutend, jedoch fehlen auch hier bisher verlässliche Angaben zu Grenzkonzentrationen, ab denen ein Einfluß auftreten kann.

3.2.3 Ansätze zur Optimierung der Reaktivität von Fe^0 -Reaktionswänden

Die Ansätze zur Optimierung der Dechlorierungsprozesse von LHKW via Fe^0 -Oxidation konzentrieren sich zur Zeit auf die Erhöhung der Reaktionsratenkonstanten, um erstens eine geringere Dimensionierung der reaktiven Wand zu erreichen und zweitens auch bisher nicht dechlorierbare Stoffe wie DCM, DCA behandeln zu können.

Eine Strategie ist es, den pH-Wert im neutralen Bereich durch Zugabe von $\text{FeS}_{2(\text{pyrit})}$ (Gl. 3.11 - 3.14) (HARMS et al., 1995; HOLSER et al., 1995; HASSAN et al., 1995; SIVAVEC et al., 1995b) bzw. Zugabe von Al^0 (Gl. 3.17 und Gl. 3.18) (DAHMKKE & WÜST, 1995) zu puffern.



bei pH-Werten >7



Leider wurden noch keine auf die Oberflächen normierten Abbauratenkonstanten von Pyrit - Fe^0 -Mischungen publiziert, so daß der Vergleich zu den Abbauratenkonstanten in reinen Fe^0 -Systemen nicht gezogen werden kann. Jedoch geben die nicht normierten Ergebnisse von HARMS et al. (1995) zumindestens eine Tendenz an. Der t_{50} -Wert, der die Zeit des Abbaus der ersten 50% der Anfangskonzentration repräsentiert, ist in den FeS_2 - Fe^0 System um den Faktor 2-3 kleiner als in den reinen Fe^0 -System. Die Pseudo 1.-Ordnung-Ratenkonstanten für den CT-Abbau variieren zwischen 1.89-3.2 (h^{-1}) in den verschiedenen FeS_2 - Fe^0 -Gemischen und sind damit z.T. auch wesentlich größer als die Ratenkonstante für Fe^0 (1.77 h^{-1}). Neuere

Untersuchungen von MACKENZIE et al. (1997) zeigten jedoch, daß in Säulenversuchen durch die Zumischung von Fe-S-Mineralen weder eine Steigerung der LHKW-Abbauraten noch eine Verringerung der Karbonatbildung in den Säulen erreicht werden kann.

In Fe⁰/Al⁰-Batch-Versuchen konnten Steigerungen der Abbauraten um den Faktor 10 und mehr erreicht werden (DAHMKKE & WÜST, 1995). Zudem bilden Bimetall-Mischungen elektrochemische Lokalelemente, die die Reaktivität der Oberflächen steigern sollten (KORTE et al., 1995a), wenn auch eine räumlich homogene Korrosion vom Standpunkt der beobachteten Mikrokinetik möglicherweise für die Dechlorierungsreaktionen besser geeignet ist (SCHLIMM, 1995). Ein Problem bei diesen hochreaktiven Lokalelementen ist wahrscheinlich auch hier wieder die H₂-Entwicklung, die die Permeabilität der reaktiven Wand deutlich verringern kann.

Die bisher beeindruckendsten Steigerungen der Abbauratenkonstante um den Faktor 10-100 (!) wurden bisher mit Bimetallgemischen aus Pd⁰ und Fe⁰, sogenanntem palladierten Eisen, erzielt (KORTE et al., 1995 a,b; SCHREIER & REINHARD; 1995, LIANG & GOODLAXON, 1995). Eigene Untersuchungen zeigen z.B. eine Steigerung um den Faktor 200 gegenüber einfachen Fe⁰-Gemischen (DAHMKKE et al., 1996). Zudem können damit auch relativ stabile Verbindungen wie DCM, PCB, chlorierte Phenole wie auch Pentachlorophenol abgebaut werden (z.B. GRITTINI et al., 1995). Soweit bekannt, wurde dieses Verfahren bereits patentiert und ist insbesondere für on-site-Reaktoren geeignet. Der Verwendung des palladierten Eisens in reaktiven Wänden steht der relativ hohe Preis, die recht hohe Toxizität der Pd-Spezies und deren Passivierung durch S-Spezies gegenüber, die bei entsprechender Grundwasserchemie zu vollständigen Verlust der Katalysatoreigenschaften führen kann. Eigene Untersuchungen deuten zudem daraufhin, daß auch durch die Bildung von Fe(OH)₂ oder anderer Präzipitate auf der palladierten Fe⁰-Oberfläche die Katalysatorfunktion sehr stark gemindert werden kann. Entsprechende Erfahrungen über Fe⁰-Gemische mit Ni⁰ als Katalysator wurden kürzlich von GILLHAM et al. (1997) publiziert. Eine erste on-site Feldanwendung der nickelbeschichteten Fe⁰-Partikel erbrachte wesentlich geringere Abbauraten als in den Laborstudien, nach denen eine Verringerung der Halbwertszeiten um den Faktor 10 zu erwarten gewesen wäre.

Andere Metalle wie Mg⁰, Zn⁰ oder Sn⁰ bieten gegenüber aliphatischen LHKW und chlorierten Aromaten von den Abbauratenkonstanten her keine Alternative zu den bisher vorgestellten Reduktionsmitteln (BORONINA & KLABUNDE, 1995). Lediglich für den Abbau von γ -HCH zu Benzol bzw. Monochlorbenzol erwies sich Zink als sehr reaktiv (SCHLIMM, 1995).

Weitere potentielle Ansätze zur Optimierung, die sich zur Zeit in der Planung befinden bzw. zur Zeit untersucht werden, sind:

- Erstens das Anlegen einer elektrischen Spannung, wobei die Fe⁰-reaktive Wand als Kathode benutzt wird und so eine 35-fache Steigerung der Abbauraten von CT möglich sein soll (FESTA et al., 1995).
- Zweitens die Kombination von abiotischen und biotischen Abbauvorgängen in der Fe⁰-reaktiven Wand (WEATHERS et al., 1995), wodurch eine Steigerung der Abbauraten von TCM um den Faktor 37 erreicht wurde. Die wesentliche Idee ist dabei, H₂ als Elektronendonator in der reaktiven Wand zu generieren und so die biologischen Abbauvorgänge zu unterstützen.

- Drittens die Beschichtung der Fe⁰-Partikel in der reaktiven Wand mit Speiseöl CARY & CANTRELL (1995), das sowohl als Falle für die LHKW wie auch als Schutzschicht gegenüber anderen Oxidationsmitteln wie O₂ wirken soll. Abbauraten für eine derartige System sind derzeit noch nicht bekannt. Generell erscheint es zweifelhaft, ob eine Ölschicht auf der Fe⁰-Oberfläche tatsächlich die reduktive Dehalogenierung von LHKW zu steigern vermag, da die dazu notwendige Sorption von LHKW an der Fe⁰-Oberfläche durch eine Belegung mit einer stark sorbierenden Phase wie Öl eher behindert wird.

3.2.4 Reduktive Dehalogenierung weiterer organischer Verbindungen in Fe⁰-Reaktionswänden

Neben den bisher bekannten aliphatischen, halogenierten Kohlenwasserstoffen, die in Fe⁰-reaktiven Wänden abgebaut werden können (s. auch Tab. 3.1), belegen neuere Arbeiten, daß diese Technologie wahrscheinlich auch auf weitere org. Verbindungen, wie Hexachlorobenzol (ASSAF-ANID & NIES, 1995), Pentachlorophenol (RAVARY & LIPCZYNSKA-KOCHANY, 1995), Nitrobenzole (AGRAWAL et al., 1995), 1,2-Dibromo-3-Chloropropan (SIANTAR et al., 1995), 1,2,3-Trichloropropan (FOCHT & GILLHAM, 1995) ausgedehnt werden kann.

Abbaubare Verbindungen	zur Zeit nicht abbaubare Verbindungen
Tetrachlorethen	1,2-Dichlorethan
Trichlorethen	Chlorethan
cis-und trans-1,2-Dichlorethen	Dichlormethan
Vinylchlorid	
1,1,1-Trichlorethen	
Tetrachlorkohlenstoff	
Trichlormethan	
1,2-Dibromethan	
1,2,3-Trichloropropan	
1,2-Dichloropropan	
Freon 113	

Tab. 3.6: Abbaubare und nicht abbaubare Substanzen in Fe⁰-reaktiven Wänden (VOGAN et al., 1995)

Nicht erfolgreich im Hinblick auf die Anwendung in Fe⁰-reaktiven Wänden verliefen Abbauprobeversuche mit Atrazin via Fe⁰-Oxidation (PULGARIN et al., 1995), das nur unter Licht abgebaut wurde und PCB, deren Abbau nur bei erhöhten Temperaturen 200-600°C ablief (CHUANG & LARSON 1995 a,b).

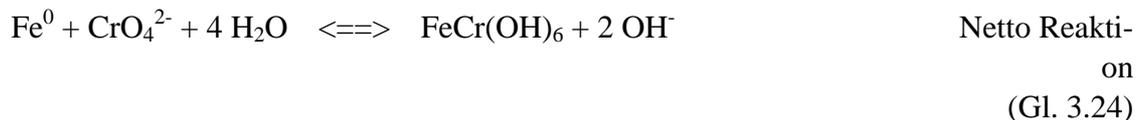
3.2.5 Fixierung und Abbau anorganischer Spezies in Fe⁰-reaktiven Wänden

Aufgrund des niedrigen Reduktionspotentials der Halbreaktion Fe⁰/Fe²⁺ von -440 mV können auch eine Reihe von anorganischen, oxidierten, und potentiell grundwassergefährdende Spezies wie NO₃⁻ (SIANTAR et al., 1995), U^(VI), Tc^(VII) (CLAUSEN et al., 1995) und Cr^(VI) (POWELL et al. (1995 a,b), BLOWES et al., (1995), PULS et al. (1995) reduziert werden. So wurde bei der on-site Wasseraufbereitung von CrO₄²⁻-kontaminierten Grundwässern Fe⁰ mit elektrochemischen und elektromagnetischen Verfahren eingesetzt (BOWDEN, 1989). Ebenfalls werden Fe⁰-reaktive Wände auch für die Sicherung von Problemstandorten mit radioaktivem Material in Erwägung gezogen (CLAUSEN et al., 1995). DWYER & MAROZAS (1997) schilderten so kürzlich eine kosteneffiziente Feldanwendung einer Fe⁰-Reaktionswand zur Sanierung U-kontaminierter Grundwässer. Neben U konnten mittels dieser Reaktionswand auch Substanzen wie Se, Mo und As durch den gekoppelten Reduktions-/Sorptionsprozess aus dem Grundwasser entfernt werden.

Am besten untersucht und dokumentiert ist zur Zeit die Reduktion von Chromaten. Die Entwicklung und auch Patentierung der Fe⁰-reaktiven Wand zur Reduktion von Chromaten geht auf D.W. BLOWES (Univ. Waterloo/Ontario) zurück. Die wesentlichen Reaktionsschritte, die diesem Prozeß zu Grunde liegen, sind (POWELL et al., 1995 a,b):



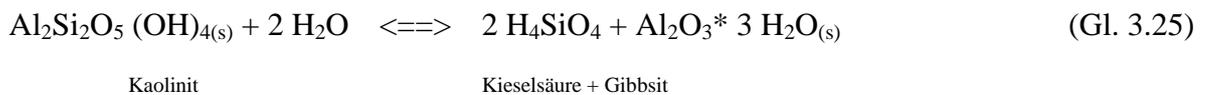
und



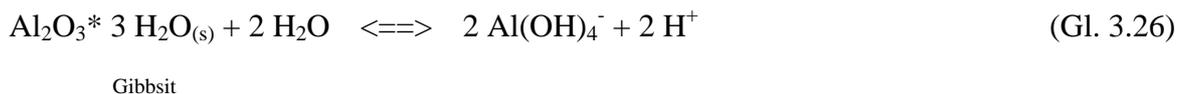
Die Festlegung von Cr^(III) erfolgt dabei in Form von Cr_xFe_{x-1}(OH)₃-Mischphasen (i.d.R. x = 0.25), deren Löslichkeitsprodukt wesentlich niedriger ist als das der reinen Cr(OH)₃- bzw. Fe(OH)₃-Phase und bei pH-Werten zwischen 5-11 mit 10⁻⁶ mol pro l auch unterhalb der meisten gesetzlichen Trinkwasserverordnungen liegt. Der Verlauf dieses Prozesses entspricht einer Kinetik (Pseudo) 1.Ordnung (POWELL et al., 1995a,b), wobei auch die Größe der Fe⁰-Oberfläche den stärksten Einfluß auf die Abbaurate besitzt. Säulenversuche zur Langzeitreaktivität der Fe⁰-Partikel gegenüber Chromat ergaben, daß selbst nach 150-fachen Austausch des

Porenvolumens in einer dreijährigen Betriebszeit keine signifikanten Veränderungen der Reduktionsraten festzustellen waren (BLOWES et al., 1995). Das Problem stellten eher die Fällungsprodukte ($\text{CrFe}(\text{OH})_6$) in Bezug auf eine Verringerung der hydraulischen Permeabilität dar. Eine Inhibierung des Reduktionsprozesses wurde bei erhöhten C- und S-Anteilen in der Eisenphase festgestellt, während der Einbau von metallischen Fremdionen die Reduktionsraten vergrößert (POWELL et al., 1995 a,b). Da bei der Chromatreduktion in der Summengleichung (Gl. 3.20) H^+ verbraucht bzw. OH^- -Ionen freigesetzt werden, kann über parallel ablaufende pH-Pufferreaktionen die Reduktionsrate auch erhöht werden.

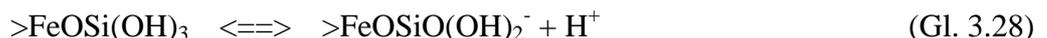
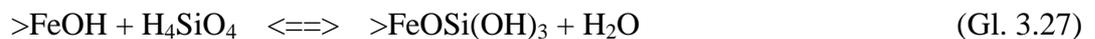
Ein wichtiges, zyklisches pH-Puffersystem stellen dabei die Aluminosilikate (Tonminerale) bei der Reduktion von CrO_4^{2-} via Fe^0 -Oxidation dar (POWELL et al., 1995 a,b). Die wichtigsten Reaktionen können wie folgt dargestellt werden:



Bei pH-Werten > 7 kann Gibbsit unter Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ als dominante Al Spezies gelöst werden, was pro mol Gibbsitlösung der Freisetzung von 2H^+ entspricht (Gl. 3.22).



Ebenso werden bei der Reaktion von Kieselsäure mit Fe(III)-Oxidhydraten unter alkalischen Bedingungen H^+ freigesetzt (Gl. 3.28), wobei $>\text{FeOH}$ als ein ladungsneutraler Oberflächenkomplex anzusehen ist.



Die Reaktionen Gl.3.27 und Gl.3.28 sind von besonderer Bedeutung, da durch die Korrosion eine große Menge von Fe(III)-Oxidhydratoberfläche gebildet wird. Die Anlagerung von Kieselsäure an die Fe(III)-Oxidhydrate führt zu einer Untersättigung der Porenlösung hinsichtlich von Aluminosilikaten, was eine Steigerung der Lösungsraten der Aluminosilikate und damit zusätzlich Freisetzung von H^+ zur Folge hat. Durch eine H^+ -Freisetzung wird wiederum die Fe^0 -Oxidationsrate gesteigert.

Nach Untersuchungen von POWELL et al. (1995a,b) steigern sowohl Kaolinite wie auch Montmorillonite die CrO_4^{2-} -Reduktionsraten, wobei die Versuche mit Montmorilloniten eine größere pH-Pufferwirkung besitzen und größere Umsatzraten bewirken. Aus diesem Grund sollten Tonminerale als Zuschlagstoffe in der Fe^0 -reaktiven Wand möglichst mitverwendet werden.

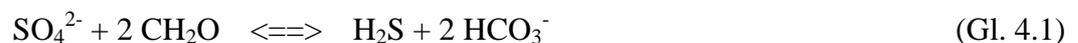
Eine Feldanwendung einer Fe^0 -reaktiven Wand zur Reduktion von Chromaten und LHKW wurde bereits in North Carolina realisiert. Nach PULS et al. (1995) arbeitet die Anlage mit gutem Erfolg hinsichtlich des Abbaus von TCE und der Reduktion von $\text{Cr}^{(\text{VI})}$. Bisher existieren aber noch keine Daten zum Langzeitverhalten und zum Austrag von kolloidalen Bestandteilen, was in Zukunft verstärkt untersucht werden soll. Vorläufige Ergebnisse des bisherigen

Monitoring-Programms deuten daruffin, daß mit der Reaktionswand die Cr(VI)-Einstromkonzentration von 6 mg l^{-1} auf Werte unterhalb von 0.01 mg l^{-1} gesenkt werden kann (BLOWES et al., 1997).

3.3 Weitere reduktive pH-Redox-Reaktionswände

3.3.1 *In-Situ* Reaktionswände zur Behandlung von "Sauren Grubenwässern"

Zur Sanierung der sog. sauren Grubenwässer, die durch Verwitterung von pyrihaltigem Gestein entstehen, existieren schon seit geraumer Zeit biotechnologische Ansätze als on-site Technologie (z.B. SOMLEV & TISHKOV, 1994). Mit diesen on-site Reaktoren konnte neben der Minimierung der SO_4^{2-} -Konzentration auch ein bedeutender Abbau bzw. eine Festlegung von NO_3^- , Schwermetallen und löslichen As-Spezies erreicht werden. So wurde die As-Konzentration auf Werte unterhalb $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ gesenkt und für NO_3^- war ein über 95%-iger Abbau zu beobachten. Als besonders günstig erwies sich dabei als Reaktionsmaterial eine Mischung aus relativ leicht abbaubarer organischer Substanz (Gl. 4.1) und Fe^0 als Trägermaterial, das sowohl als terminaler Elektronendonator wirkt wie auch die Konzentration von gelösten S^{2-} -Spezies durch die Fällung von Fe-Sulfidmineralen (Gl. 4.2) beschränkt. In den bisher eingesetzten Reaktionswänden werden als Reaktorfüllung nicht näher bezeichnete "verschiedene Formen von organischem Material" zur Reduktion des SO_4^{2-} eingesetzt (BLOWES et al., 1996b; BENNER et al., 1997).



Nach kurzer Anlaufzeit konnte mit dieser Art von Reaktoren im Labor eine Minimierung der gelösten SO_4^{2-} -Konzentration von mehr als 1000 mg l^{-1} erreicht werden. Ebenso nahm wie nach Gl. 3.29 und Gl. 3.30 zu erwarten die Konzentration von gelösten Fe (wie auch von anderen Spurenmetalle) aufgrund der Präzipitatbildung von Sulfiden z.B. FeS bzw. FeS_2 ab, während die Alkalität der Wässer anstieg. Dieser Prozeß wies eine Langzeitreaktivität von mehr als 2 Jahren auf, wobei mehr als 10-15% des verwendeten organischen Materials bei der SO_4^{2-} -Reduktion umgesetzt wurden. Ebenso vielversprechend verläuft zur Zeit eine erste (kleine) Feldanwendung in der Nähe von Sudbury (Ontario). Innerhalb der Reaktorwand, die eine Größe von $15 \text{ m (L)} \times 3,3 \text{ m (T)} \times 4 \text{ m (B = durchströmte Länge)}$ besitzt, nahmen in einem Betriebszeitraum von 9 Monaten die SO_4^{2-} -Konzentrationen von $2400 - 4800 \text{ mg l}^{-1}$ auf Werte zwischen $60 - 3600 \text{ mg l}^{-1}$ und die Fe^{2+} -Konzentrationen von $260 - 1000 \text{ mg l}^{-1}$ auf Werte zwischen $1 - 40 \text{ mg l}^{-1}$ ab. Zudem stieg der pH-Wert von 5.8 auf 7.0 und die Alkalität nahm von $0 - 60 \text{ mg l}^{-1}$ (als CaCO_3) auf Werte zwischen $700 - 3200 \text{ mg l}^{-1}$ zu, was auch eine signifikante positive Veränderung des Säurebildungspotential der abströmenden Wässer bedingt.

Ein weiterer einfacher, aber trotzdem sehr wirkungsvoller Ansatz zur Behandlung von sauren Grundwässer ist natürlich auch die Verwendung von Karbonaten als Reaktormaterial. Sowohl der pH-Wert, die Konzentrationen von Schwermetallen insbesondere Fe und eingeschränkt

auch die SO_4^{2-} -Konzentration können mit derartigen Reaktionswänden verringert werden (HEDIN et al., 1994), wodurch aber eine sehr große Aufhärtung des Wassers bedingt ist, was bei weiteren Mischungsprozessen mit sauren Grubenwässern in der Regel jedoch eher positiv zu beurteilen ist.

3.3.2 *In-Situ* Reaktionswände zur Fixierung von Schwermetallen

Ganz analog zu den oben geschilderten Reaktionen können organische Substanzen auch als Reduktionsmittel bei einer mikrobiellen SO_4^{2-} -Reduktion zur Fällung von Schwermetallen in Form von Sulfiden verwendet werden. Wichtige Bedingung ist dabei, daß die SO_4^{2-} -Gehalte der kontaminierten Wässer groß genug sind, um innerhalb der Reaktionswand eine vollständige Schwermetallfällung zu erreichen. Dies kann für meisten Grundwässer jedoch als gegeben angenommen werden. Bei zu hohen SO_4^{2-} -Konzentrationen kann zudem der Gehalt der toxischen S^{2-} -Spezies im Abstrom bei dieser Art von Reaktionswänden stark ansteigen.

Die Verwendung von derartigen permeablen "biologischen" Reaktionsbarrieren zur Sanierung von kontaminiertem Grundwasser im Bereich des Uranbergbaus wurde von THOMBRE et al., 1997 untersucht. Die Grundwässer am bearbeiteten Standort (Shiprock, NM, USA) sind durch sehr hohe Gehalte von SO_4^{2-} , NO_3^- und U gekennzeichnet, hinzukommen Belastungen des Grundwassers durch erhöhte Konzentrationen von Sb, Cd, Mg, Mn, Na sowie Sr. Als Reaktormaterial wurde die Verwendung von Zellulose, Weizenstroh, Alfalfaheu, Sägespänen und löslicher Stärkeverbindungen getestet, wobei die Zelluloseverbindungen insgesamt die günstigsten Eigenschaften aufwiesen. Die Festlegung von U erfolgt in der Hauptsache in Form einer reduktiven Fällung als UO_2 ebenso konnte ein signifikanter mikrobieller Abbau von SO_4^{2-} und NO_3^- in der Reaktionszone beobachtet werden. In einem ähnlichen Ansatz wurde z.B. auch Zuckerrohrmelasse als Reduktionsmittel für SO_4^{2-} getestet (ANONYMUS, 1996).

Ein andere Ansatz ist es Schwermetalle in Form schwerlöslicher Hydroxide innerhalb einer Reaktionswand auszufällen. DEISMANN et al. (1995) konnte z.B. zeigen, daß durch den Einsatz von Flugasche U^{VI} -Spezies schnell und nachhaltig aus der wäßrigen Phase entfernt werden können. Interessant war bei diesen Untersuchungen, daß der Einsatz von Fe^0 vergleichsweise wesentlich schlechtere Ergebnisse erbrachte. Die Autoren führen als Erklärungsmöglichkeiten entweder eine kinetische Inhibierung der Reduktion von U^{VI} zu U^{IV} , eine Inhibierung der Uranit (UO_2)-Fällung bzw. das Fehlen von frisch gefällten Fe-Hydroxiden, die als starke Sorbenten für U^{VI} wirken, an.

3.3.3 *In-Situ* Reaktionswände zur Behandlung nährstoffreicher Wässer

Seit 1991 werden verschiedene Ansätze verfolgt, um Reaktionswände auch zur Behandlung nährstoffreicher Wässer zu nutzen. Untersuchungen von ROBERTSON & CHERRY (1995, 1997) konzentrierten sich dabei vor allem auf den Abbau von NO_3^- . Als reaktives Material wurden verschiedene Formen von C_{org} , wie z.B. Sägespäne, Holzschnitzel etc. vermischt mit Sand und Kies verwendet und bereits in mehreren Feldanwendungen für unterschiedliche NO_3^- -Emittenten z.T. über vier Jahre erprobt. Die Reaktionswände haben innerhalb dieses Untersuchungszeitraumes konstant einen 50-100%-igen (mikrobiellen) Abbau des jeweiligen NO_3^- -N Gehaltes von bis zu 170 mg l^{-1} erreicht. Aufgrund der langfristig hohen Abbauraten

und geringen Veränderungen in der Permeabilität gehen die Autoren von potentiellen Standzeiten dieser Reaktionswandtypen von mehreren Dekaden aus.

Zur Entfernung von Phosphat aus dem Abwasser von Kläranlagen oder entsprechend belasteten Grundwässern wurden von BAKER et al. (1997) verschiedene, nicht näher angegebene, reaktiven Substanzen als Reaktormaterial sowohl in Laborversuchen wie auch in Feldanwendungen geprüft. Mit den eingesetzten Substanzen, wahrscheinlich handelt es sich um Fe(III)-Oxide und/oder Calciumcarbonate, konnten in einem über 3,6 Jahre permanent betriebenen Säulenversuch über 90% des Phosphats sorbiert bzw. gefällt werden, wobei die $\text{PO}_4\text{-P}$ Wasserkonzentration am Säulenausgang zwischen 0-0,3 mg l^{-1} lag.

4. Oxidative pH-Redox-Reaktionswände

Zur Oxidation von Schadstoffen stehen zu Zeit nur wenige Materialien zur Verfügung, die in **Reaktionswänden** eingesetzt werden können. Am bekanntesten und wahrscheinlich auch am intensivsten untersucht sind die **ORC's (oxygen releasing compounds)**, die von der Firma REGENESIS (USA) vertrieben werden. Eine kurze schematische Übersicht zu den Einsatzmöglichkeiten dieses Materials wird in diesem Abschnitt gegeben, die jeweils neuesten Produktinformationen und Anwendungsgebiete können zudem unter der von REGENESIS betreuten homepage: <http://www.regenesis.com> abgerufen werden.

Bei den bisherigen Anwendungen wurden die ORC-Reaktionswände, im Gegensatz zu den Fe^0 -Reaktionswänden, hauptsächlich zur Quellensanierung eingesetzt. Für diesen Zweck werden Mischungen aus Sand und ORC mit speziellen permeablen Schläuchen in den Brunnen eingebracht, die oberstromig zur Kontamination plaziert sind, so daß aerobe Verhältnisse im Bereich der Kontamination erreicht werden. Abbaubar sind mit diesen aeroben Oxidationszonen naturgemäß vor allem Verbindungen mit niedrigem Standardreduktionspotential wie BTEX, aber auch bereits VC und z.T. nach ersten, vorläufigen Ergebnissen auch PAK's (KONIGSBERG & SANDEFUR, 1996). Denkbar, und in Feld- und Laborversuchen auch bereits realisiert, ist aber auch eine Abstromfahnsanierung in der die ORC's durch Injektionsverfahren in den Untergrund eingemischt werden. Ein Problem der ORC-Anwendung wie auch der direkten und indirekten O_2 -Injektion bleibt natürlich die Oxidation reduzierter Verbindungen wie FeS oder FeS_2 in der Sedimentmatrix, die z.T. den Erfolg einer Sanierungsmaßnahme verhindern oder zumindestens die Kosten dramatisch erhöhen (BYERLEY et al, 1996). Verbunden mit einer Sulfidoxidation kann zudem eine Versauerung des Grundwassers und eine Remobilisierung von Schwermetallen sein.

4.1 Einige Produktangaben zu ORC's

Die Produktion der ORC erfolgt durch eine Reaktion zwischen MgO (bzw. $\text{Mg}(\text{OH})_2$) und H_2O_2 (Gl. 4.1), wobei das Gleichgewicht der Reaktion deutlich auf der Seite der Produkte ($\Delta G_r^0 = -33.6 \text{ kcal/mol}$) liegt. Der Prozess läuft sehr schnell ab und verhält sich stark exotherm (Enthalpie = $-29.5 \text{ kcal mol}^{-1}$)(FARONE, 1996).



Da MgO_2 ist jedoch im Kontakt mit Wasser auch nicht stabil ($\Delta G_r^0 = -1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) und zerfällt weiter unter Abspaltung von O_2 zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Gl. 4.2).



Die Kinetik der O_2 -Freisetzung besitzt eine erste Ordnung in Bezug auf die MgO_2 -Konzentration und läßt sich durch folgende Ratengleichung beschreiben:

$$-d(\text{MgO}_2)/dt = d(\text{O}_2)/dt = k(\text{MgO}_2) \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Da die Reaktion im Festkörper abläuft, ist die O_2 -Freisetzungsrage durch die Diffusion von Wasser in die Feststoffmatrix und von O_2 aus dem Feststoff von Bedeutung (FARONE, 1996). Gesteuert werden kann die O_2 -Freisetzungsrage zudem durch einen Einbau von Phosphaten in das MgO_2 -Gerüst während der Synthese. So ist es möglich, durch Verwendung von höheren Phosphatanteilen (9 Gew.-%) eine O_2 -Freisetzung für eine Betriebszeit bis zu 16000 Std. zu erreichen. Weiterhin kann durch einen höheren Phosphatanteil auch die Gesamtfreisetzungsmenge gesteigert werden, was mit einer stabileren und damit permeableren porösen Struktur des MgO_2 -Gerüstones in Verbindung gebracht wird.

Bei Feldanwendungen lag die Freisetzung von O_2 zwischen 4 Monaten bei hohen Fließgeschwindigkeiten und hoher Sauerstoffzehrung und einem Jahr bei geringem Grundwasserfluß und geringer Konzentration von gelösten und partikulären Reduktionsmittel im Abstrom. Gewöhnlich werden annähernd 10% des verfügbaren O_2 über einige hundert Stunden mit einer Freisetzungsrage 1. Ordnung in Bezug auf die MgO_2 -Konzentration freigesetzt. Das verbleibende O_2 wird dann in Abhängigkeit vom Verbrauch mit einer Reaktionsrage nullter Ordnung abgegeben. Bei den z.B. von BYERLEY et al. (1996) verwendeten Sand-ORC-Gemischen (Verhältnis 1:1) beträgt der freisetzbare O_2 -Anteil ca. 3.4 Gew.-%.

Zur Lagerung, Handhabung und Transport von ORC's werden vom Hersteller folgende Sicherheitshinweise gegeben. ORC's dürfen als Oxidationsmittel die O_2 freisetzen können nicht mit brennbare Materialien gelagert werden, ferner sollte die Lagerung im Trockenem erfolgen, da ab einer Feuchtigkeit von 3% eine Zersetzung des Materials erfolgen kann. Die Gesundheitsgefährdung von ORC's wird vom Hersteller als gering eingestuft. Trotzdem wird beim Umgang mit ORC's das Tragen von Schutzkleidung und Arbeitsschutzbrillen empfohlen, wie auch im Falle eines Haut- und Augenkontaktes ein sofortiges Ausspülen aufgrund des hohen pH-Wertes notwendig ist.

4.2 Bisherige Feldanwendungen von ORC's

Die ersten **Feldanwendungen** von O_2 -Barrierem mittels ORC's wurden nach KOENIGSBERG & SANDEFUR (1996) an der Universität Waterloo im Testfeld Borden (BIANCHI-MOSQUERA et al., 1994) und an der North Carolina State Universität (KAO & BORDEN, 1994) durchgeführt. Erstmals kommerziell wurde diese Technologie in Homer, Alaska (MARLOW et al., 1995) eingesetzt. In einer Pilotstudie konnte für diesen Standort die größere Effizienz des ORC-Einsatzes gegenüber „air sparging“ nachgewiesen werden, dessen Erfolg im wesentlichen durch Fe(III)-Hydroxidbildungen im Bereich der Injektionsstellen beeinträchtigt wurde. Mit Hilfe der ORC's konnte der Benzolgehalt im Grundwasser von 320 ppb auf 10 ppb und der gesamte BTEX-Gehalt von 1361 ppb auf 17 ppb gesenkt werden. Ähnlich erfolgreich verlief nach Angabe des Herstellers auch eine Anwendung bei einem BTEX-Schadensfall in New Mexiko, wo das ORC in 20 Brunnen eingebaut wurde um so eine "Sauerstoff-Barriere" zu errichten. In einem umfangreichen Monitoringprogramm wurde sowohl der Anstieg der O_2 -Konzentration von Werten um 0 auf 10 mg l⁻¹ wie auch die damit einhergehende Verringerung der BTEX-Konzentration auf Werte nahe der Nachweisgrenze belegt. Ebenso konnte auch eine um 2 Größenordnungen erhöhte mikrobielle Aktivität der aeroben Mikroorganismen festgestellt werden.

5. Sorptionswände

Zur in-situ Sanierung von Grundwasserschadensfällen und Altlasten mit persistenten organischen Stoffen (z.B. PCB, PAK, Pestizide etc.) bieten sich die universell einsetzbaren Sorptions-Reaktionswände an, die natürlich auch für stark sorbierende anorganische Kontaminanten in Betracht kommen. So wurden z.B. großflächige Horizontalaktivkohlefilter erfolgreich zur Entfernung von Pestiziden aus Themse-Uferfiltrat eingesetzt (BAUER et al., 1994) . Einige Sorptionswände mit Aktivkohle als Reaktormaterial wurden ebenfalls bereits in Deutschland realisiert bzw. befinden sich in der Bewilligungsphase. Dabei kann bei der Dimensionierung der Sorptionswände auf eine beträchtliche Erfahrung aus der on-site Trinkwasseraufbereitung mit Vertikalfiltern zurückgegriffen werden. Die wesentlichen Kriterien dafür wurden kürzlich von GRATHWOHL (1996) aufgeführt und sollen hier, etwas verkürzt, direkt wiedergegeben werden.

Erstens muß das verwendete Reaktormaterial natürlich eine hohe Sorptionskapazität gegenüber den Kontaminanten aufweisen, zweitens eine hohe Durchlässigkeit insbesondere in gut durchlässigen Grundwasserleitern besitzen sowie drittens eine schnelle Sorptionskinetik gegenüber dem Schadstoff aufweisen, so daß selbst bei hohen Grundwasserfließgeschwindigkeiten und dementsprechend kürzeren Kontaktzeiten ein möglichst großer Anteil der Sorptionskapazität ausgeschöpft wird. Da eine Sorptionsbarriere nur eine endliche Kapazität aufweist, wird bei Sorptionsbarrieren nach einer gewissen Betriebszeit stets ein Austausch des Reaktormaterial notwendig. Diese Betriebszeit ergibt sich aus der Retardation der spezifischen Schadstoffe im Filter und der Durchströmungsgeschwindigkeit. Der stoffspezifische und empirisch zu bestimmende Retardationsfaktor (R_d) gibt bekanntermaßen an, wie oft das Porenvolumen des Filters maximal ausgetauscht werden kann bis es zum Durchbruch der Schadstoffe kommt. $R_{(d)}$ läßt sich unter Gleichgewichtsbedingungen aus dem Sorptionskoeffizienten K_d , der Trockenraumdichte ρ (kg l^{-1}) und der Porosität n berechnen (Gl.5.1).

$$R_d = 1 + K_d \rho/n \quad \text{Gl. (5.1)}$$

K_d steht für das Konzentrationsverhältnis zwischen sorbierten (C_s) und im Wasser gelösten Schadstoffen (C_w). Für hydrophobe organische Schadstoffe hängt K_d in erster Linie vom Gehalt des Sorptionsmaterials an organisch gebundenem Kohlenstoff ab. Für natürliches organisches Material kann K_d aus dem f_{oc} -normalisierten Sorptionskoeffizienten K_{oc} ($=K_d/f_{oc}$) berechnet werden, der wiederum über empirische Beziehungen aus dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) abgeschätzt werden kann. Die meisten empirischen Beziehungen gelten jedoch nur für organisches Material aus Böden (Humine) - bei reiferem organischem Material werden bis zum Faktor 30 höhere K_{oc} -Werte erreicht.

Die Sorption von organischen Schadstoffen z.B. auf Aktivkohle verläuft meist nichtlinear, wobei die Sorptionskapazität bzw. der K_d -Wert mit zunehmender Konzentration (C_w) abnimmt. Zur Beschreibung der Sorptionsisothermen wird meist das sog. Freundlich-Sorptionsmodell (Gl. 5.2) verwendet:

$$q_0 = K_{Fr} C_o^{1/n} \quad \text{Gl. (5.2)}$$

K_{Fr} bezeichnet dabei den Freundlich-Sorptionskoeffizienten und $1/n$ ist ein empirischer Exponent meist < 1 . K_{Fr} hängt von den verwendeten Konzentrationseinheiten ab, was beim Vergleich von Sorptionsdaten aus verschiedenen Studien beachtet werden muß. K_d ist damit wie folgt von der Konzentration abhängig (Gl. 5.3):

$$K_d = K_{Fr} C_o^{1/n} \quad \text{Gl. (5.3)}$$

Für $C_w = 1$ entspricht der K_d dem K_{Fr} -Wert.

Die Sorptionskapazitäten (bzw. K_d -Werte) hängen bei organischen Schadstoffen vornehmlich von der Wasserlöslichkeit der betreffenden Schadstoffe ab. Je geringer die Wasserlöslichkeit, desto größer ist die Tendenz des Schadstoffs, die wässrige Phase zu verlassen und sich z.B. auf der Aktivkohleoberfläche anzulagern. Da die Freundlich-Koeffizienten für alle Schadstoffe bei einer bestimmten Konzentration abgelesen werden (z.B. bei 1 mg l^{-1}), die jedoch unterschiedlichen Aktivitäten der jeweiligen Stoffe im Wasser entspricht, müssen vor einem Vergleich der Sorptionskapazitäten die K_d -Werte für gleiche Aktivitäten im Wasser (z.B. 10% der Wasserlöslichkeit) berechnet werden, was dann eine nahezu lineare Korrelation zwischen Löslichkeit und K_d ergibt.

Bei hohen Filtergeschwindigkeiten bzw. kurzen Kontaktzeiten kann vor allem bei stark sorbierenden Verbindungen aber nicht immer davon ausgegangen werden, daß das Sorptionsgleichgewicht erreicht und damit die maximale Sorptionskapazität des Filters ausgeschöpft wird. Unter solchen Bedingungen ist mit einem früheren Durchbruch der Schadstoffe durch die Sorptionsbarriere zu rechnen. Zur Abschätzung der Durchbruchzeit bzw. der max. Betriebszeit muß in diesen Fällen auch die **Sorptionskinetik** der betreffenden Schadstoffe in der Aktivkohle berücksichtigt werden. Die Sorptionskinetik von Schadstoffen in granularem Material hängt vom diffusiven Transport der Schadstoffe in die porösen Partikel hinein und damit auch von der Partikelgröße ab. Der scheinbare Diffusionskoeffizient beinhaltet sowohl den Transport durch Porendiffusion (einschließlich Retardation) als auch die Oberflächendiffusion. Für lineare Sorptionsisothermen (konstanter, d.h. konzentrationsunabhängiger Diffusionskoeffizient) und verschiedene Anfangs- und Randbedingungen existieren einfache analytische Lösungen zur Berechnung von Sorptionszeiten und -raten. Für nichtlineare Freundlich-Isothermen sind numerische Lösungen notwendig. Je größer die Diffusionsstrecke (hier der Partikelradius), desto länger dauert eine Annäherung an ein Sorptionsgleichgewicht. Da wegen der geforderten Durchlässigkeit des Reaktors nicht beliebig kleine Korngrößen gewählt werden können, muß die Sorptionskinetik bei der Dimensionierung des Reaktors immer berücksichtigt werden.

Nach SONTHEIMER et al. (1985) geht z.B. der Intrapartikel-Transport in Aktivkohle vor allem auf die Oberflächendiffusion zurück. Für PAK werden Oberflächendifusionskoeffizienten in der Größenordnung von $7 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Naphthalin) und $3,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Anthracen) angegeben. Bei Partikeln von 3 mm Durchmesser wären demnach erst ca. 50% des Sorptionsgleichgewichtes nach einer Kontaktzeit von etwa 1-2 Tagen erreicht.

Weiterhin ist bei der Dimensionierung von Sorptionsbarrieren zu berücksichtigen, daß im Wasser enthaltene Stoffe insbesondere organische Substanz einerseits als **Lösungsvermittler**

und auch als **Konkurrent** bei der Sorption wirken und die Kapazität einer permeablen Sorptionswand herabsetzen andererseits aber auch im Falle einer Kosorption die Kapazität erhöhen können.

Als Lösungsvermittler kommen in erster Linie organische Substanzen wie Humin- und Fulvosäuren sowie suspendierte Partikel und Kolloide in Betracht, die selbst hydrophobe Verbindungen sorbieren können. Die lösungsvermittelnde Wirkung führt zu einer Verschiebung des Sorptionsgleichgewichtes in Richtung des Wassers und damit zu einer Reduzierung der Sorptionskapazität. Die relative Sorptions-Erniedrigung bzw. Löslichkeitserhöhung läßt sich aus dem Gehalt (Fraktion) der im Wasser gelösten organischen Substanz (f_{DOC} in kg l^{-1}) und dem f_{DOC} -normalisierten Verteilungskoeffizienten des Schadstoffs zwischen organischer Substanz und Wasser K_{DOC} (l kg^{-1}) berechnen (Gl. 5.4):

$$K_d \times K_{d,\text{DOC}}^{-1} = S_{\text{DOC}} S^{-1} = 1 + f_{\text{DOC}} K_{\text{DOC}} \quad (\text{Gl. 5.4})$$

wobei S_{DOC} und $K_{d,\text{DOC}}$ die Wasserlöslichkeit (Sättigungskonzentration) und den K_d -Wert bei Anwesenheit von DOC bezeichnen. K_{DOC} nimmt mit abnehmender Wasserlöslichkeit (steigenden K_{ow}) der zu lösenden organischen Verbindung und mit zunehmender Hydrophobizität der gelösten natürlichen organischen Substanzen zu ($K_{\text{DOC}} = 0,35 K_{\text{ow}}^{0,937}$, nach PYKA, 1994). Wie eine einfache Rechnung zeigt, ist bei einem DOC-Gehalt des Wassers von 20 mg l^{-1} ($f_{\text{DOC}} = 0,00002 \text{ kg l}^{-1}$) erst für Verbindungen mit hohen K_{ow} -Werten ($> \log K_{\text{ow}} = 5$ d.h. etwa ab Fluoranthen) ein signifikanter Rückgang zu erwarten.

Eine konkurrierende Sorption von organischen Schadstoffen auf Aktivkohle wurde z.B. im Falle der vergleichsweise gut löslichen (d.h. schlecht adsorbierbaren) C1-C2 Chlorkohlenwasserstoffe wie Chloroform beobachtet. Dabei können besser lösliche Verbindungen durch höhermolekulare und gut sorbierbare natürliche organische Substanzen verdrängt werden, was auch zu einer insgesamt geringeren Sorptionskapazität der Sorptionsbarriere führt.

Im Gegensatz dazu ist auch eine Kosorption von Schadstoffen durch bereits sorbierte natürliche organische Substanzen möglich. Dieses Konzept wird z.B. beim Aufbau von Sorptionsbarrieren mittels oberflächensorbierten kationischen Tensiden, organophilen Bentoniten etc. verfolgt.

5.1 Potentielle Materialien für den Einsatz in Sorptionswänden

Die Auswahlmöglichkeiten für **Sorptionsmaterial** sind sehr groß und konnten im Rahmen dieser Literaturstudie bei weitem nicht vollständig erfaßt werden. Um diesen Themenbereich jedoch nicht vollkommen aus der Betrachtung herauszunehmen, sollen einige Ansätze kurz dargelegt werden. Als natürlich vorkommende Sorptionsmaterialien kommen zum Beispiel Sedimente mit hohen K_{oc} -Werten wie kerogenhaltige Tonsteine und Kohlen mit hohem Inkohlungsgrad (z.B. Anthrazit) in Betracht, aber auch Torfe und Braunkohlen, Fe(III)-, Mn(IV)- und Al(III)-hydroxide und Tonminerale sowie Zeolithe in Betracht. Stoffspezifisch können selbst Karbonate z.B für Cd ein hohes Sorptionsvermögen aufweisen. Für eine ökonomische Bewertung natürlicher Sorptionsmaterialien müssen Materialkosten, Filterlänge und

daraus resultierende Betriebszeit gegeneinander abgewogen werden. In der Regel ist bei einem Einsatz von natürlichen Sorbenten (z.B. bituminöser Schiefer) in einer permeablen Wand aufgrund der relativ zur Aktivkohle niedrigeren K_d -Werte von wesentlich längeren Filterstrecken und damit höheren Baukosten auszugehen. Da die reinen Materialkosten beim bituminösen Schiefer immer noch 10% der Aktivkohle ausmachen, erscheint der Einsatz natürlicher Sorbenten nur für stark hydrophobe Schadstoffe (z.B. 4-6-Ring PAK) sinnvoll. Erst bei Kopplung von Sorption und biologischem Abbau der weniger hydrophoben Fraktion wie z.B. der 2-3-Ring PAK könnte eine Verlängerung der Betriebszeit erreicht werden, die konkurrenzfähig gegenüber Aktivkohle wäre.

Die insgesamt größten Erfahrungen hinsichtlich des Sorptionsverhaltens bestehen sicherlich für die verschiedenen Sorten von Aktivkohlen, deren Einsatzmöglichkeiten in der Regel bereits in zahlreichen on-site Anlagen zur Wasseraufbereitung erfolgreich belegt wurde. Aktivkohlen sind dabei aufgrund der großen inneren Oberfläche und ihrer Porenstruktur für die Adsorption insbesondere für organische Schadstoffe besonders gut geeignet. Als grober Orientierungswert kann davon ausgegangen werden, daß die Schüttdichte von Aktivkohle bei ca. 500 kg/m³ und die Porosität bei ca. 50% liegen, so daß der K_d direkt dem Kapazitäts- bzw. Retardationsfaktor entspricht. Ökonomisch sinnvoll sind in den meisten Fällen Aktivkohle-Sorptionsbarrieren, in denen Retardationsfaktoren von über 1000 innerhalb der permeablen Wand erreicht werden, da nur bei diesen hohen Werten eine ausreichend lange Betriebszeit des in-situ Reaktors ohne kostenintensive Austauschmaßnahmen des Sorptionsmaterials gewährleistet erscheint. Unter diesem Aspekt könnte auch Adsorptionsmaterial auf Basis von Huminstoffen von der Fa. ARCTECH Inc. (USA) relevant sein, das eine wesentlich höhere Sorptionskapazität als Aktivkohle aufweist und insbesondere für (nicht näher definierte) Schadstoffcocktails entwickelt wurde (JOHNSON et al., 1997).

Weitere Ansätze sind reaktive, besonders strukturierte Dichtwandssysteme (*EnviroWall*TM) mit Ton, die von der Fa. *EnviroTreat Limited* (UK) entwickelt wurden und aufgrund der veränderten Eigenschaften des Tongefüges hydraulisch permeabel aber stark sorptiv sowohl gegenüber organischen wie auch anorganischen Grundwasserkontaminanten sein sollen (McLEOD, 1997). Bei komplex zusammengesetzten Grundwasserkontaminationen können nach der Firmeninformation auch unterschiedlich modifizierte Tone eingesetzt werden, um das schadstoffspezifische Sorptionsvermögen dem Schadensfall anzupassen.

Für die Adsorption von As, U, und Ca wurden von HEYNE (1995) verschiedene Sorbenten untersucht, wobei insbesondere Titanoxide bzw. Titanoxidhydrat und verschiedene Ionenaustauscherharze, hauptsächlich als on-site Ansatz gute Ergebnisse erbrachten. Für die Sorption und Fällung von As wurde von der Fa. *DuPont* auf der Basis von Fe-, Al- und Humussubstanzen Sorptionsmaterialien entwickelt, die geschätzte Standzeiten von mehreren Jahrzehnten gewährleisten können (WHANG et al., 1997).

5.2 Feldanwendungen von Sorptionswänden

Feldanwendungen und damit erste Erfahrungen von in-situ Aktivkohle-Sorptionswandssystemen liegen bisher für die bereits oben aufgeführte Anlage zur Aufbereitung von pestizidbelastetem Uferfiltrat in England (BAUER et al., 1994) vor. In den USA wurde kürzlich weiterhin eine Sorptionswand für eine Grundwasserverunreinigung durch LHKW, Pentachlorphenol (PCP) und Tetrachlorphenol (TCP) installiert (PALMER, 1996, persönliche Mitteilung zitiert in SCHAD, 1996). In dem letztgenannten Fall, bei dem ein 3,5 m mächtiger und als heterogen beurteilter Grundwasserleiter betroffen ist, wurde zur Dekontamination und Kontrolle des kontaminierten Grundwassers ein "funnel and gate"-System mit einer insgesamt 215 m langen, konventionellen Zement-Bentonit-Dichtwand und vier mit Aktivkohle gefüllten in-situ-Reaktoren erstellt. Die Konstruktion der Reaktoren besteht aus perforierten Stahlrohren (ca. 1,3 m Durchmesser). Ein Austausch des Reaktormaterials ist damit bohrtechnisch oder z.B. durch Absaugen der A-Kohle möglich. Das Volumen der Reaktoren wurde so bemessen, daß für eine Ausgangskonzentration von ca. 200 µg l⁻¹ bei einer 1%-igen Beladung ein Austausch der Aktivkohle alle drei Jahre zu erwarten ist.

In Deutschland wurde erstmals von der Fa. I.M.E.S. GmbH kürzlich eine Sorptionswand zur in-situ Sanierung und Sicherung von PAK-Grundwasserkontaminationen konzipiert (SCHAD, 1996; GRATHWOHL, 1997), die zur Sicherung und Sanierung einer PAK-Kontamination an einem Gaswerksstandort in Karlsruhe eingesetzt werden soll. Das vorgeschlagene "funnel and Gate"-System besteht aus zwei in-situ-Reaktoren innerhalb eines ca. 200 bis 240 m breiten Dichtwand. Sowohl für die Dichtwand wie auch für die in-situ-Reaktoren ist eine Einschneidetiefe bis in den Grundwassernichtleiterhorizont (pliozäne Ton-/Schluffschichten) in ca. 16 bis 18 m u. GOK notwendig. Die in-situ-Reaktoren sollen in Stahlbetonbauweise in einer durch Stahlspundwände umschlossenen und gesicherten, trockenen Baugrube erstellt werden, wobei neben der ausreichenden Permeabilität der in-situ-Reaktoren die einfache und kostengünstige Austauschbarkeit des Reaktormaterials wichtigstes Konstruktionsziel ist. Nach den Ergebnissen einer Strömungsmodellierung wird derzeit davon ausgegangen, daß bei einer Nettogrundfläche von jeweils 1,8 x 10 m eine Durchflußrate von ca. 1 -1,5 l s⁻¹ pro in-situ-Reaktor zu erwarten ist. Nach den im Labor durchgeführten Säulenversuchen zur Bestimmung der Sorptionskinetik ist unter diesen Randbedingungen eine Betriebszeit der Reaktorfüllung von mehr als 5 Jahren zu rechnen. Mit diesen Betriebszeiten soll das vorgestellte "funnel and gate"-Sanierungskonzept nach einer unabhängigen Kostenabschätzung im Rahmen der E_{3,4}-Begutachtung von der Fa. TRISCHLER UND PARTNER das mit Abstand kostengünstigste Verfahren darstellen.

6. Zukünftige Perspektiven von Reaktionswänden als Sanierungstechnologie

Die Anwendung von Reaktionswänden als Sanierungstechnologie beschränkt sich zur Zeit hauptsächlich auf gut permeable Grundwasserleiter, meist in Form einer Abstromfahnenanierung. Ein interessanter Ansatz wurde kürzlich von HO et al., (1995) publiziert, die durch eine Kopplung von elektrokinetischen Verfahren und horizontalen und vertikalen Reaktionswänden auch eine Schadstoffquellensanierung in wenig permeablen Grundwasserleitern erreichen. In diesem Verfahren werden zwischen den Elektroden die Reaktionswände so platziert, daß die durch das elektrische Feld mobilisierten Kontaminanten dort immobilisiert bzw. abgebaut werden. Aufgrund des schichtigen Aufbaus von Elektroden und Reaktionszonen wird dieses Verfahren in Anlehnung an das italienische Teigwarengericht auch als *Lasagne*-Verfahren bezeichnet. Obwohl dieses Konzept im Labor bei der "Sanierung" von P-Nitrophenol recht gute Ergebnisse erzielte, bleibt bei dieser neuen Technologie abzuwarten, ob die Kosten für den Einbau der Elektroden und Reaktionszonen gegenüber herkömmlichen Verfahren konkurrenzfähig sind.

Sehr vielversprechend sind weiterhin Ansätze von REINHART et al. (1997), die erste Ergebnisse einer in-situ Anwendung von Fe^0 -Wänden in Kombination mit Ultraschall vorstellten. Die Ultraschallanwendung soll im wesentlichen die Fe^0 -Oberflächen aktivieren und von anhaftenden Präzipitaten befreien und so eine erhöhte und langfristige Reaktivität bewirken. In Batch- und ersten Säulenversuchen konnte durch die Anwendung von Ultraschall eine Steigerung der Umsatzrate um den Faktor 2 beobachtet werden. Die Autoren vertreten die Hypothese, daß die Kombination auch für Feldanwendungen eine ökonomische Alternative gegenüber herkömmlichen Fe^0 -Reaktionswänden darstellen könnte, da die Langzeitkosten der Fe^0 -Reaktionswände, insbesondere die Standzeiten einzelner Fe^0 -Füllungen, gesenkt werden könnten.

Neu ist auch der Ansatz Fe^0 als Opferanode bei der elektrochemischen in-situ Aufbereitung von Grundwässern zu verwenden, die mit anorganischen Stoffen kontaminiert sind. SHELPS et al., 1996 zeigten so kürzlich in Laborversuchen, daß aus einer derartigen Verwendung sehr gute Ergebnisse hinsichtlich des pH-Wertanstiegs und der Abnahme der Schwermetallgehalte in den sauren Grundwässern, die aus der oxidativen Pyritverwitterung stammen, resultieren. Inwieweit diese Untersuchungen auch eine Alternative für die großflächige Aufbereitung derartiger Grundwässer darstellt, bleibt jedoch abzuwarten.

6.1 Aufbau von Reaktionszonen durch Injektion von flüssigen und festen Substanzen

Ein weiterer Ansatz zur Schaffung von Reaktionsräumen im Untergrund besteht in der Injektion von reaktiven Substanzen. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Injektionsverfahren wird aber nicht ausschließlich versucht, mit dem reaktiven Fluid den Schadstoff abzubauen bzw. festzulegen, sondern im Vordergrund steht die Schaffung von räumlich stationären Reaktionszonen im Untergrund. Wesentliche Voraussetzung ist dabei, daß die geochemischen Eigen-

schaften der Gesteinsmatrix durch das reaktive Fluid in geeigneter Weise verändert werden können. Insbesondere kommen hier den redoxpuffernden Mineralphasen z.B. den Fe- und Mn-Mineralen im Gestein eine besondere Bedeutung zu, die je nach Wertigkeit sowohl als terminale Elektronenakzeptoren wie auch als Elektronendonatoren im Untergrund fungieren und deren Wirkung durch die reaktiven Fluide für den Schadstoffabbau bzw. -fixierung verstärkt werden kann.

Eine der gebräuchlichsten Anwendungen ist der Aufbau von Reaktionszonen zur in-situ-Enteisung durch Injektion von O₂ bzw. Luft. Dadurch können an einen Entnahmebrunnen Oxidationszonen geschaffen werden, die eine Aufoxidation und Ausfällung von Fe(III)- und Mn(IV)-Hydroxiden bedingen und zudem eine Sorptionsbarriere z.B. gegenüber As, Cr und Ni bilden (ROTT & MEYERHOFF, 1993). Die Standzeiten derartiger Reaktionszonen sind stark abhängig von der hydro- und geochemischen Zusammensetzung des anströmenden Grundwassers sowie der Sedimentmatrix, variieren aber in der Regel zwischen wenigen Wochen bis zu einem Jahr.

Zur Reduktion von Cr^{VI} wurden von GREENWELL et al. (1997) nicht näher definierte organische Verbindungen mit gutem Erfolg in den Untergrund eingebracht. Dadurch konnten langfristig die Redoxverhältnisse in bestimmten Zonen anaerob und reduzierend gegenüber Cr^{VI} gehalten werden. AMMONETTE et al. (1994) und FRUCHTER et al. (1997) verwendeten bei einer vergleichbaren Cr(VI)-Grundwasserkontamination Na-Dithionit als anorganisches Reduktionsmittel. Zur Sanierung eines Feldstandortes wurden hierzu 77000 Na-Dithionit Liter in den kontaminierten Grundwasserleiter eingebracht, wodurch innerhalb der Abstromfahne 60 - 100% des reaktiven Fe(III) zu Fe(II) im Sediment reduziert wurden. Die Wirkung der Fe(II)-Phasen als Redoxpuffer in der behandelten Zone konnte auch nach einem Jahr durch vollständig anoxischen Verhältnisse und Cr^{VI}-Reduktion nachgewiesen werden. Die gelöste Cr-Konzentration sank dabei durch Bildung schwerlöslicher FeCr(OH)₆-Phasen auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze.

Ein Injektionsverfahren zur Schaffung von vornehmlich aus amorphen Fe(III)-Hydroxiden aufgebauten Oxidations- und Sorptionszonen wurde von MORRISON et al. (1996) entwickelt. In Laboruntersuchungen konnten derartige Zonen, die sowohl gegenüber U, Mo, Cr, Ra, As, Cd, Cu, Zn und Pb eine Sorptionskapazität besitzen als auch den Abbau von Kohlenwasserstoffen wie BTEX stimulieren, in karbonathaltigen Aquiferen durch eine Injektion einer FeCl₃-Lösung (ca. 14 mg l⁻¹) erreicht werden. Der Prozeß basiert auf einer pH-Wert-Anhebung durch den Kontakt der sauren Lösung FeCl₃-Lösung mit den Karbonaten, was zu einer stärkeren Übersättigung und einer schnelleren Fällungskinetik der Fe(III)-Hydroxide führt. Nach den Untersuchungen von MORRISON et al. (1996) verlagern sich die gefällten amorphen Fe(III)-Hydroxide bei normalen Grundwasserfließgeschwindigkeiten kaum und bilden über längere Zeiträume eine räumlich stationäre Reaktionszone. Die hydraulische Permeabilität der Sedimentmatrix veränderte sich unter den untersuchten Randbedingungen nur geringfügig zu niedrigeren Werten, lediglich während der Injektionsphase war durch eine CO₂-Gasphasenentstehung eine deutliche, aber aufgrund der relativ guten CO₂-Wasserlöslichkeit nur vorübergehende, Verringerung der Permeabilität festzustellen.

Zur Schaffung von Sorptionsbarrieren im Untergrund wurde auch das Einspülen kationischer Tenside vorgeschlagen (BURRIS & ANTWORTH, 1992). Kationische Tenside werden sehr

stark von Mineraloberflächen sorbiert, belegen die Kornoberflächen und wirken dann ihrerseits als Sorbenten für organische Schadstoffe im Grundwasser.

Neben reaktiven und sorptiven Fluiden wird von KAPLAN et al. (1994) und CANTRELL et al. (1997) auch die Möglichkeit untersucht, Fe^0 in Form von Kolloiden in den Untergrund einzubringen und so Reaktionszonen im Untergrund aufzubauen. Neben den geringeren Baukosten wäre ein weiterer Vorteil dieses Kolloidinjektionsverfahrens, daß in der Hauptsache die gut permeablen Bereiche eines Grundwasserleiters, in denen der Hauptschadstofftransport stattfindet, zu Reaktionszonen umgewandelt werden. Dies wäre insbesondere bei stark heterogenen Grundwasserleitern ein bedeutender Vorteil gegenüber herkömmlichen Reaktionswänden, da diese stets nach der höchsten Schadstofffracht ausgelegt werden müssen, so aber im Bereich weniger permeabler Schichten stets überdimensioniert sind. Bei den Untersuchungen verwendeten KAPLAN et al. (1994) mit organischem Material beschichtete Fe^0 -Partikel, die nach einer bestimmten Fließstrecke nach Ablösung des Coatings sich in der Sementmatrix ablagern soll. Problematisch scheint bei dieser Technologie aber immer noch die zielgerichtete Anreicherung von Fe^0 -Kolloiden in bestimmten, weiter entfernten Grundwasserleiterzonen. Eine neuere Arbeit von CANTRELL et al. (1997) zeigt jedoch, daß bei Verwendung sog. nicht-newtonscher Fluide als Träger für die Fe^0 -Kolloide die Ausbreitung im Untergrund stark verbessert werden kann. Bei diesen sog. nicht-newtonschen Fluiden handelt es sich um Flüssigkeiten, deren hohe Viskosität zwar das gravitative Absinken der Kolloide verhindert, aber nicht mit einer abnehmenden hydraulischen Leitfähigkeit gekoppelt ist.

KORTE et al. (1997) untersuchten, inwieweit mit sog. "deep soil mixing"-Verfahren reaktive Stoffe wie z.B. $KMnO_4$ in den Untergrund eingebracht werden und zur Sanierung kontaminierter Bereiche beitragen können. Als weitere untersuchte Stoffe, die als Reaktionsmaterialien in den Untergrund mittels "deep soil mixing" oder anderer geotechnischer Verfahren eingebracht werden können, sind z.B. die bereits erwähnten ORC's oder Apatite zu nennen. MA et al. (1993, 1995) konnten so z.B. zeigen, daß Pb zu 38-100% aus der wäßrigen Lösung durch Zumischung von Apatit als Pb-Phosphat entfernt werden konnte und der wasserlösliche Pb-Anteil in der Festfraktion dadurch um 60 bis 100% reduziert wurde. Die Untersuchungen belegten zudem eine relativ schnelle Kinetik dieser Reaktion und nur einen geringen Einfluß der verwendeten Mischtechnologie.

Zum Schluß soll auch noch auf die Zuschlagsmöglichkeit von reaktiven Materialien in Dichtwände hingewiesen werden (BRADL, 1997). Im wesentlichen wird bei diesem Ansatz der Fa. Bilfinger + Berger Bauaktiengesellschaft versucht, mit Zuschlagsstoffen wie C_{org} -reichen Tonen, Zeolithen, anorganischen Oxiden, Aktivkohle oder Flugasche die Diffusion von Kontaminanten wie Schwermetalle oder org. Substanzen zu verlangsamen, ohne jedoch die rheologischen Eigenschaften, das Setzungsverhalten und die hydraulische Permeabilität negativ zu verändern. Ein ähnlicher Ansatz wurde auch von EVANS et al. (1997) verfolgt, die als Zuschlagstoff zu einer herkömmlichen Boden-Bentonit-Dichtwand Attapulgit, Na-Chabazit und Ca-Chabazit verwendeten. Nach Batch-Versuch konnten durch entsprechende Zuschläge die Retardation von z.B. Cd und Zn in Boden-Bentonit-Dichtwänden erhöht werden.

7. Rechtliche Aspekte bei Reaktionswand-Systemen

Neben den technologisch bedingten Problemen, ergeben sich bei der Planung von passiven in-situ Sanierungen auch einige juristische Fragestellungen hinsichtlich der Genehmigungsfähigkeit, die bei weitem noch nicht abschließend geklärt sind und weitgehendes Neuland darstellen. Erste Denkanstöße, sowie grundlegende rechtliche Eckpunkte und Rahmenbedingungen unter denen passive Sanierungsverfahren von Boden und Grundwasser in Betracht kommen, wurden kürzlich erstmals von HEILAND (1996) dargelegt und sollen hier kurz z.T. leicht modifiziert wiedergegeben werden.

Nach Einschätzung dieses Autors ist es unstrittig, daß auch passive in-situ Grundwassersanierungsverfahren, wie Reaktionswände, regelmäßig einer wasserrechtlichen Erlaubnis nach § 7 WHG bedürfen. Dies gilt auch für Bodensanierungen, wenn das Grundwasser tangiert wird. Die Rechtslage läßt sich dabei wie folgt beschreiben: "funnel-and-gate"-Systeme erfüllen einen wasserrechtlichen Benutzungstatbestand, da diese Anlagen bestimmt und geeignet sind, ein Aufstauen, Absenken oder Umleiten des Grundwassers herbeizuführen (§ 3 Abs. 2 Nr. 1 WHG). Ob dieser Benutzungstatbestand auch bei einfachen permeablen Reaktionswänden vorliegt, bedarf im Einzelfall der fachlichen Aufklärung. Insgesamt existiert für den Aspekt einer Veränderung der Grundwasserfließrichtung jedoch ein breites Spektrum an Erkenntnissen, Entscheidungshilfen und Lösungen, z.B. im Zusammenhang mit Tunnelbauten, Unterführungen oder dem Bau von Gebäuden, die im Grundwasser errichtet werden.

Dies ist für das Einbringen der Adsorptions- bzw. Reaktionsmaterialien in das Grundwasser nicht der Fall. Ein wasserrechtlicher Benutzungstatbestand ist dabei auch gegeben, da es sich je nach Füllmaterialien um Maßnahmen handelt, die geeignet sind, dauernd oder in einem nicht nur unerheblichen Ausmaß schädliche Veränderungen der physikalischen, chemischen oder biologischen Beschaffenheit des Wassers herbeizuführen (§ 3 Abs. 2 Nr. 2 WHG). Geeignetheit bedeutet dabei nicht, daß die Schädigung zu erwarten ist, dann wäre regelmäßig keine Erlaubnis zu erteilen, sondern, daß es nur Anhaltspunkte gibt, die eine Schädigung möglich erscheinen lassen. Selbst bei weitgehend unproblematischen Stoffen wie Aktivkohle besteht bei unsachgemäßen Einsatz und fehlender Kontrolle des eingebrachten Materials die Möglichkeit einer Schädigung des Grundwassers, zumindestens ist diese z.B. bei einer starken Desorption der Schadstoffe nicht auszuschließen. Deshalb ist ein Verfahren zur präventiven Erlaubniskontrolle zwingend, wobei auch die Bildung von Metaboliten in der Reaktionswand zu berücksichtigen ist.

Der Einsatz einer Reaktionswand bzw. eines "funnel-and-gate"-Systems erfordert weiterhin während der gesamten Sanierungsdauer eine Überwachung, die die Funktionsfähigkeit des Systems und die Störfallsicherheit gewährleisten. Sichertgestellt werden muß weiter, daß das reaktive Material gegebenenfalls ausgetauscht werden kann, falls die erforderlichen Qualitätseigenschaften nicht mehr eingehalten werden. Ebenso sind bereits zu Beginn des Bau einer Reaktionswand Überlegungen anzustellen, was mit den in das Grundwasser eingebrachten Anlagen nach Beendigung der Sanierung geschehen soll.

Zusammenfassend können die rechtlichen Aspekte hinsichtlich der Erlaubnisfähigkeit von passiven in-situ-Systemen nach HEILAND (1996) wie folgt dargestellt werden:

Eine Erlaubnisfähigkeit von passiven in-situ-Systemen ist dann gegeben, wenn es im Zulassungsverfahren gelingt, nachzuweisen, daß eine schädliche Verunreinigung des Grundwassers oder eine sonstige nachteilige Veränderung seiner Eigenschaften nicht zu besorgen ist oder wenn dies nicht gelingt durch Bedingungen und Auflagen sicherzustellen, daß schädliche Verunreinigungen oder sonstige nachteilige Wirkungen verhütet werden können.

Das den Wasserbehörden eingeräumte Ermessen verpflichtet diese, jeden Grundwasserschadensfall bzw. Altlast individuell nach den örtlichen geologischen, boden- und gewässerkundlichen Gegebenheiten sowie nach dem Gefährdungs- und Schadstoffpotential zu bewerten. Bei der Ermessensausübung sowie bei den Prognoseentscheidungen kann auf die von der herrschenden Fachmeinung anerkannten Erkenntnisquellen und im Einzelfall auf Fachgutachten zurückgegriffen werden. Nicht zuletzt spielt auch der Verhältnismäßigkeitsgrundsatz - auch unter Wirtschaftlichkeitsgesichtspunkten - und die Effizienz der Schadensbekämpfung eine entscheidene Rolle. Spätestens unter Verhältnismäßigkeitsgesichtspunkten sollte auch eine vergleichende Bewertung mit "klassischen" Verfahren erfolgen.

8. Fazit

Eine Reihe von Machbarkeitsstudien, Demonstrationsprojekten und Pilotanlagen zeigen, daß Sorptions- und Reaktionswände eine vielversprechende, wirkungsvolle Sanierungsstrategie für höher oxidierte, organische Spezies (hauptsächlich LHKW), hydrophobe organische Substanzen wie PAK und PCB sowie für anorganische Stoffe (z.B. Cr, U, As, Tc, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^-) darstellen und somit (fast) das gesamte Spektrum relevanter Grundwasserkontaminanten abdecken. Die größten Erfahrungen zum Betrieb von Reaktionswänden existieren dabei für die sog. Fe^0 -Reaktionswände, die vornehmlich zum reduktiven Abbau von LHKW und der Fällung von Cr eingesetzt werden. Die Reaktionsraten sind in diesen Systemen über die Zeit erstaunlich stabil und werden durch eine unterschiedliche Grundwasserchemie nur gering beeinflusst (VOGAN et al., 1995). Nur in wenigen Feldanwendungen von Fe^0 -Reaktionswänden wurde eine signifikante Abnahme der Reaktionsraten nach relativ kurzer Betriebszeit festgestellt, deren Ursachen noch wenig untersucht sind.

Die Kosten dieser Technologie für einen Sanierungsfall sind dabei nach internen Unterlagen der Fa. ENVIROMETAL um ca. 40-20% geringer als Sanierungen mit herkömmlichen "pump and treat"-Verfahren. Ähnliche Kosteneinsparungen werden auch für andere Reaktionswandtypen berichtet. Diese Berechnungen für verschiedene, bereits realisierte bzw. geplante Sanierungsanwendungen basieren auf einer kalkulierten Betriebszeit, in der Regel von 10 bis 20 Jahren, ohne Austausch des Reaktionsmaterials und sind aufgrund bisher fehlender Erfahrungen im Langzeitbetrieb mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Bei der Höhe der Gesamtkosten wäre in allen Fällen aber auch ein einmaliger Austausch des Reaktionsmaterials nicht teurer als "pump and treat"-Sanierungen.

Trotz dieser insgesamt sehr positiven Einschätzung sind aber auch einige Vorbehalte gegenüber dieser Technologie zu nennen. Laborversuche unter beabsichtigt ungünstigen physikalischen und chemischen Randbedingungen zeigen z.B. für Fe^0 -Reaktionswände, daß insbesondere die hydraulische Permeabilität langfristig nicht stabil ist, sondern sich in Abhängigkeit von der Grundwasserchemie (insbesondere bei hohen O_2^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- und CO_3^{2-} -Konzentrationen) drastisch verringern kann (MACKENZIE et al., 1995b). Insbesondere kann eine H_2 -Entwicklung die Reaktivität des Fe^0 -Materials langfristig einschränken. Dies muß entweder bei der Auslegung des "funnel and gate"-Systems berücksichtigt werden oder aber es sind geeignete Maßnahmen beim Bau der reaktiven Wand zu treffen, die eine Verringerung der reaktiven Oberfläche ausschließen. Ebenso kann die Veränderung der Fließgeschwindigkeit zu einer derartigen Abnahme der Reaktionsratenkonstanten führen, so daß die Aufenthaltszeiten in der reaktiven Wand selbst bei einem Sicherheitsfaktor von 2 nicht mehr ausreichend für den Abbau der Kontaminanten auf den angestrebten Grenzwert sind (MACKENZIE et al., 1995).

Eine ausreichende Vorerkundung der Wirkung des jeweiligen Grundwassers auf die gewählte Fe^0 -Matrix in der reaktiven Wand mit Hilfe von Laborversuchen ist deshalb unumgänglich und muß in die Kostenkalkulation einbezogen werden. Für diesen Zweck wurde bereits standardisierte Säulenversuche konzipiert, die in jedem Falle mit dem weitgehend unveränderten Standortwasser zu betreiben sind. Das gilt auch für die in dieser Literaturstudie erwähnten weiteren Sorptions- und Fällungs-Reaktionswände.

Insgesamt ist festzustellen, daß noch ein großes Erfahrungsdefizit sowohl beim Bau wie auch zur Auslegung und Langzeitstabilität von Reaktionswänden besteht, was aber aufgrund der kurzen Entwicklungsdauer dieser Technologie nicht verwunderlich ist. Die Erfahrungen der nächsten Jahre in Pilot- und Demonstrationsprojekten werden sicherlich eine Vielzahl von zur Zeit noch offenen Fragestellungen beantworten und die Möglichkeiten und Grenzen dieser Technologie besser definieren lassen. Zur Sicherung und Sanierung von vielen Schadensfällen schätze ich persönlich, trotz der gemachten Einschränkungen, diese Technologie aufgrund ihrer prinzipiellen Überlegenheit gegenüber aktiven Verfahren als ökologisch und ökonomisch zukunftsträchtigsten Ansatz ein.

9. Literaturverzeichnis

- Agrawal, A., Tratnyek, P.G. Stoffyn-Egli, P. and Liang, L. (1995) Processes Affecting Nitro Reduction By Iron Metal: Mineralogical Consequences Of Precipitation In Aqueous Carbonate Environments. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 720-723.
- Alvarez-Cohen, L., McCarty, P.L. and Roberts, P.V. (1993) Sorption of Trichloroethylene onto a Zeolite Accompanied by Methanotrophic Biotransformation. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2141-2148.
- Amonette, J.E., Szedossy, J.E., Schaef, H.T., Templeton, J.C., Gorby, Y.A. and Fruchter, J.S. (1994) Abiotic reduction of aquifer materials by dithionite: A promising in-situ remediation technology. In: G.W. Gee & N.R. Wing (Hrsg.): *In-situ Remediation: Scientific basis for current and future Technologies. Part 2*, pp. 851-881. Thirty-Third Hanford Symposium on Health and the Environment, Battelle Press.
- Anonymus (1996) Patent awarded for cleanup processes. *THE GROUNDWATER NEWS*, Vol. 25, No. 12, 1.
- Anonymus (1997) Einmalig in Europa: Ein Reaktor der Wasser reinigt. *Bosch-Zünder*, 1, S. 4.
- Appelo, C.A.J. & Postma, D. (1993) *Geochemistry, groundwater and pollution*. 535 S., Balkema, Rotterdam/ Brookfield.
- Archer, W.L. (1982) Aluminum-1,1,1-Trichloroethane. *Reactions and Inhibition*. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21, 670-672.
- Assaf-Anid, N. & Nies, L. (1995) Reductive Dechlorination Of Carbon Tetrachloride and Hexachlorobenzene By Zero-Valent Metals. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 809-811.
- Bacocchi, E. (1983) 1,2- Dehalogenations and related reactions. In: KATAI, S. and RAPPOPORT, Z. (eds.) *The Chemistry of Functional Groups. Supplement D: The chemistry of Halides, Pseudo-halides and Azides. Part 1*. John Wiley & Sons Ltd., New York.
- Baker, M.J., Blowes, D.W. and Ptacek, C.J. (1997) Phosphorous Adsorption and Precipitation in a Permeable Reaktive Wall: Applications for Wastewater Disposal Systems. *Int. Conf. on Containment Technology, Abstracts*, p. 44, Florida, Feb. 97.
- Bauer, M., Buchanan, B., Colbourne, J., Forsters, D., Goodman, N., Kay, A., Rachwal, A. and Anders, T. (1994) The GAC/slow sand filter sandwich - from concept to commissioning.- *Water Supply*, 14, 159-175.
- Benner, S.G., Blowes, D.W. and Ptacek, C.J. (1997) Porous Reactive Wall for Prevention of Acid Mine Drainage: Results of a Full-Scale Field Demonstration. *Int. Conf. on Containment Technology, Abstract*, p. 56, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Bianchi-Mosquera, G.C., Allen-King, R.M. and Mackay, D.M. (1994) Enhanced Degradation of Dissolved Benzene and Toluene Using a Solid Oxygen-Releasing Compound. *GWMR*, Winter, 120-128.
- Blowes, D.W. & Ptacek, C.J. (1992) Geochemical remediation of groundwater by permeable reaction walls: Removal of chromate by reaction with iron-bearing solids. *Subsurface Restoration*

- Conference, Third International Conference on Groundwater Quality Research, Dallas, TX, June 21-24.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Hanton-Fong, C.J. and Jambor, J.L. (1995) In-Situ remediation Of Chromium Contaminated Groundwater Using Zero-Valent Iron. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 780-783.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Hanton-Fong, C.J., Baker, M.J., McRae, C.W.T. and Robertson, W.D. (1996) Passive In-Situ Remediation of Metals, Arsenic and Nutrients Using Permeable Reactive Walls. Workshop: Passive Systeme zur in-situ sanierung von Boden und Grundwasser. Dresden, Extended Abstract, 26-30. I.M.E.S. GmbH, Wangen.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., Waybrant, K.R. and Bain, J.G. (1996) Treatment of Mine Drainage Water Using In-Situ Permeable Reactive Walls. Workshop: Passive Systeme zur in-situ sanierung von Boden und Grundwasser. Dresden, Extended Abstract, 38-41.
- Blowes, D.W., Puls, R.W., Bennett, T.A., Gillham, R.W., Hanton-Fong, C.J. and Ptacek, C.J. (1997) In-Situ Porous Reactive Wall for Treatment of Cr(VI) and Trichloroethylen in Groundwater. Int. Conf. on Containment Technology, Abstract, p. 57, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Boronina, T. and Klabunde, K.J. (1995) Destruction of Organohalides in Water Using Metal Particles. Carbon Tetrachloride/Water Reactions with Magnesium, Tin and Zinc. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 759-762.
- Boronina, T., Klabunde, K.J. and Sergeev, G. (1995) Destruction of Organohalides in Water Using Metal Particles: Carbon Tetrachloride/Water Reactions with Magnesium, Tin, and Zinc. Environ. Sci. & Technol., 29, 1511-1517.
- Bostick, W.D., Jarabek, R.J., Slover, W.A., Fiedor, J.N., Farrell, J. and Helferich, R. (1997) Zero-Valent Iron for the Removal of Soluble Uranium and Other Regulated Metals in Contaminated Groundwater at a DOE Site. Int. Conf. on Containment Technology, Abstracts, p. 50, Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Bowden, P. (1989) Chromate in Industrial Effluents: The Actimag Method of Reduction. Water & Waste Treatment, July, 21-28.
- Bradl, H.B. (1997) Vertical Barriers with Increased Sorption Capacities. Int. Conf. on Containment Technology, Abstract, p. 38, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Brown, R.A., Hincee, R.D., Norris, R.D. and Wilson, J.T. (1996) Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons: A Flexible Variable Speed Technology. Remediation/Summer, Vol6 No. 3, pp. 95-109.
- Burris, D.R. and Antworth, C.P. (1992) In-situ modification of an aquifer material by a cationic surfactant to enhance retardation of organic contaminants. J. Cont. Hydrol., 10, 325-337.
- Burris, D.R., Campbell, T. J. and Manoranjan (1995) Sorption of Trichloroethylene in a Batch Reactive Metallic Iron-Water System. Environ. Sci. Technol., 29, 2850-2855.
- Byerley, B.T., Chapman, S.W., Smyth, D.J.A., Wilson, R.D. and Mackay, D.M. (1996) Passive oxygen release for enhancement of in-situ bioremediation. I & EC Special Symposium, ACS, Birmingham, AL, Sept., preprint.
- Campbell, T.J. and Burris, D.R. (1995) Sorption of PCE in a Reactive Zero-Valent Iron System. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 775-777.

- Cantrell, K.J., Kaplan, D.I. and Gilmore, T.J. (1997) Injection of Colloidal Size Particles of Fe⁰ in Porous Media with Shearthinning Fluids as a Method to Emplace a Permeable Reactive Wall. Int. Conf. on Containment Technology, Abstracts, p. 51, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Cary, J.W. and Cantrell, K.J. (1994) Innocuous Oil As An Additive For Reductive Reactions Involving Zero-Valence Iron. Proceedings of Thirty-Third Hanford Symposium on Health and the Environment, 1033-1040.
- Chapman, S., Byerley, B., Smith, D.A., Wilson, R. and Mackay, D.M. (1996) A detailed Pilot Test of Passive Oxygen Release for Enhancement of In-Situ Bioremediation of BTEX contaminated Groundwater. National Ground Water Association Conference and Exposition on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water. November 13-15. Houston Texas.
- Chuang, F.-W. and Larson, R.A. (1995) Zero-Valent Iron Promoted Dechlorination Of Polychlorinated Biphenyls (PCBs). 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 771-774.
- Chuang, F.-W., Larson, R.A. and Scully Wessman, M. (1995) Zero-Valent Iron Promoted Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls. Environ. Sci. Technol., 29, 2460-2463.
- Cipollone, M.G., Wolfe, N.L. and Hassan, S.M. (1995) Kinetic Studies on the Use of Metallic Iron to Reduce Organic Compounds in Water Under Environmental Conditions. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 812-814.
- Clausen, J.L., Richards, W.L., Korte, N.E. and Liang, L. (1995) ORNL/MMES Research Into Remedial Applications Of Zero-Valent Metals: 3) Removal Of TCE, Cis-1,2-DCE, Vinyl Chloride, and Technetium. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 755-758.
- Dahmke, A. and Wüst, W. (1995) Development and Improvement of Permeable In-Situ Treatment Walls. VEGAS Symposium: In Situ Subsurface Remediation: Research and Strategies, P 20, Stuttgart.
- Dahmke, A., Lensing, H. J., Schafer, D., Schäfer, W. und Wüst, W. (1996) Perspektiven der Nutzung geochemischer Barrieren. Ein Konzept zur In-situ-Sanierung und Sicherung von Grundwasserkontaminationen. Geowissenschaften, 14, Heft 5, 186 - 195.
- Dahmke, A., Bremstahler, F., Schlicker, O. und Wüst, W. (1997) Grundwasserelevante Inhibitoren der LHKW-Dehalogenierung in Fe⁰-Reaktionswänden. UTECH-Workshop-Band 1997 (im Druck).
- Davis, A. and Olsen, R. L. (1995) The Geochemistry of Chromium Migration and Remediation in the Subsurface. GROUND WATER, 33, No. 5, 759-767.
- Deismann, G., Plüger, W.L. and Kisting, S. (1995) Effects of Redox- and pH-Changes on contaminants in acid mine drainage waters from the Ronneburg Mine (Thuringia, Germany): A comparative laboratory study. In: Merkel, B., Hurst, S., Löhnert, E.P. and Struckmeier, W. (eds.): Uranium-Mining and Hydrology. GeoCongress, 111-119, Verlag Sven von Loga, Köln.
- Dolbier, W.R. Jr. and Burjholder, C.R. (1988) Generation of Chlorofluorocarbons by Dehalogenation of Fluorotrichloromethane with Reduced Titanium. A new Synthesis of 1-Chloro-1-fluorocyclopropanes. Tetrahedron Letters, 29, 6749-6752.
- Dolbier, W.R. Jr. and Burkholder, C.R. (1990) Chlorofluorocarbons from Reaction of Fluorotrichloromethane with Reduced Titanium. Synthesis of 1-Chloro-1-fluorocyclopropanes. J. Org. Chem., 55, 5889-5894.

- Evans, J.C., Adams, T.L. and Prince, M.J. (1997) Metals Attenuation in Minerally-Enhanced Slurry Walls. Int. Conf. on Containment Technology, Abstracts, p. 39, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Dwyer, B.P. and Marozas, D.C. (1997) In-Situ Remediation of Uranium Contaminated Groundwater. Int. Conf. on Containment Technology, Abstract, p. 57, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Eykholt, G.R., Baghel, S.S., Sivavec, T.M., Mackenzie, P.D., Haitko, D. and Horney, D. (1995) 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 818-821.
- EPA (1995) Emerging Abiotic In Situ Remediation Technologies for Ground Water and Soil. Summary Report. Solid Waste and Emergency Response, EPA542-S-95-001, April.
- Fairweather, V. (1996) When toxics meet metal. Civil Engineering, May, 44- 48.
- Farone, W. A. (1996) Controlled Oxygen Release from Magnesium Peroxide. I & EC Special Symposium, ACS, Birmingham, AL, Sept.
- Festa, K.D., Arnold, R.G. and Betterton, E.A. (1995) Kinetics And Free Energy Change During The Reductive Dehalogenation Of Carbon Tetrachloride By Elemental Iron. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 711-715.
- Focht, R.M. and Gillham, R.W. (1995) Dechlorination Of 1,2,3-Trichloropropane By Zero-Valent Iron. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 741-744.
- Fruchter, J.S., Cole, C.R., Williams, M.D., Vermeul, V.R., Teel, S.S., Amonette, J.E., Szecsody, J.E. and Yabusaki, S.B. (1997) Creation of a Subsurface Permeable Treatment Barrier Using In-Situ Redox Manipulation. Int. Conf. on Containment Technology, Abstracts, p. 44, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Gallinati, J.D. and Warner, S.D. (1994) Hydraulic Design Considerations For Permeable In-Situ Groundwater Treatment Walls. MSC/ NGWA94.ABS, 1-2.
- Gillham, R.W. (1995) Resurgence In Research Concerning Organic Transformations Enhanced By Zero-Valent Metals and Potential Applications In Remediation Of Contaminated Groundwater. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 691-694.
- Gillham, R.W. and O'Hannesin, S.F. (1992) Metal-catalysed abiotic degradation of halogenated organic compounds. Modern Trends in Hydrogeology, International Assoc. of Hydrogeologists, Hamilton, Ontario, May 10-13.
- Gillham, R.W. and O'Hannesin, S.F. (1994) Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. GROUND WATER, 32, No. 6, 958-967.
- Gillham, R.W. and Burris, D.R. (1994) Recent developments in permeable in situ treatment walls for remediation of contaminated groundwater. Subsurface Restoration Conference, 3rd International Conference on Ground Water Quality Research, Dallas, TX, June 21-24, 1992.
- Gillham, R.W., O'Hannesin, S.F. and Odziemkowski, M.S. (1997) Enhanced Degradation of VOC's: Laboratory and Pilot-Scale Field Demonstration. Int. Conf. on Containment Technology, Abstract, p.57., St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Grathwohl, P. (1996) Adsorptionsprozesse zur in-situ Entfernung gaswerkstypischer organischer Schadstoffe aus dem Grundwasser. 2. Workshop: Passive Systeme zur in-situ Sanierung von Boden- und Grundwasser, Tübingen, Extended Abstract, 14-18.

- Grathwohl, P. (1996) Permeable Sorptive (+ Reactive) Walls for Treatment of Hydrophobic Organic Contaminant Plumes in Groundwater. Int. Conf. on Containment Technology, Abstracts, p. 45, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Greenwell, J.S., Palmer, P.L. and Smith, R.G. (1997) Use of In-Situ Reactive Zones as a Barrier for Hexavalent Chrome Movement in an Aquifer. Int. Conf. on Containment Technology, Abstract, p. 70, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Grittini, C., Malcomson, M., Fernando, Q. and Korte, N. (1995) Rapid Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls on the Surface of a Pd/Fe Bimetallic System. Environ. Sci. Technol., 29, 2898-2900.
- Gu, B., Liang, G. Cameron, P., West, O.R. and Davenport, D. (1997) Degradation of Trichloroethylene (TCE) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Fe and Fe-Pd Bimetals in the Presence of Surfactants and Cosolvents. Int. Conf. on Containment Technology, Abstracts, p. 50, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Haggerty, G.M. and Bowman, R.S. (1994) Sorption of Chromate and Other Anions by Organo-Zeolite. Environ. Sci. Technol., 28, 452-458.
- Haitko, D.A. and Baghel, S.S. (1995) Enhanced Trichloroethylene Dechlorination By Fe(0). 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 807-808.
- Hassan, S. M., Wolfe, N.L. and Cipollone, M.G. (1995) Reaction Mechanisms Involved In The Reduction Of Halogenated Hydrocarbons With Sulfated Iron. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 735-737.
- Haderlein, S.B. and Schwarzenbach, R.P. (in press) Environmental processes influencing the rate of abiotic reduction of nitroaromatic compounds in the subsurface. In: SPAIN, J.C. (ed.) Biodegradation of Nitroaromatic Compounds, Plenum Press, New York.
- Hardy, L.I. and Gillham, R.W. (1995) Formation of Hydrocarbons from the Reduction of Aqueous CO₂ By Zero-Valent Iron. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 724-727.
- Harms, S., Lipczynska-Kochany, E., Milburn, R. Sprah, G. and Nadarajah, N. (1995) Degradation Of Carbon Tetrachloride In The Presence Of Iron And Sulphur Containing Compounds. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 825-828.
- Hedin, R.S., Watzlaf, G.R. and Nairn, R.W. (1994) Passive treatment of acid mine drainage with limestone. J. Environ. Qual., 23, 958-967.
- Heiland, J. (1996) Rechtliche Aspekte bei passiven in-situ Systemen. 2. Workshop: Passive Systeme zur in-situ Sanierung von Boden- und Grundwasser, Tübingen, Extended Abstract, 7-13.
- Hellmold, P. und Usakov, D.F. (1992) Anorganische Korrosionsschutzschichten. Struktur und Eigenschaften. Deutscher Verlag für Druckstoffindustrie GmbH, Leipzig, 296 S.
- Heyne, W. (1995) Untersuchungen zur Reinigung von Grubenwässern des Uranbergbaus an regenerierbaren Adsorbentien, insbesondere Titanoxidhydrat. In: Merkel, B., Hurst, S., Löhnert, E.P. and Struckmeier, W. (eds.): Uranium-Mining and Hydrology. GeoCongress, 255-262, Verlag Sven von Loga, Köln.
- Holser, R.A., McCutcheon, S.C. and Wolfe, N.L. (1995) Mass Transfer On The Dehalogenation Of Trichloroethene By Iron/Pyrite Mixtures. 209th American Chemical Society National

- Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 778-779.
- Ho, S.V., Sheridan P.W., Athmer, C.J., Heitkamp, M.A., Brackin, J.M., Weber, D. and Bridsky, P.H. (1995) Integrated In Situ Soil Remediation Technology: The Lasagna Process. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2528-2534.
- Hubble, D.W., Gillham, R.W. and Cherry, J.A. (1997) Emplacement Methodes for Remediation of Deep Contaminant Plumes Using Zero Valent Iron. *Int. Conf. on Containment Technology*, Abstract, p. 70, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Johnson, T.L. and Tratnyek, P.G. (1995) Dechlorination Of Carbon Tetrachloride By Iron Metal: The Role Of Competing Corrosion Reactions. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 699-701.
- Johnson, T.L., Scherer, M.M and Tratnyek, P.G. (in press) Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal.
- Johnson, J. and Methvin, R. (1996) Management of a Dissolved Phase Hydrocarbon Plume Using a Passive Permeable ORC Oxygen Barrier. National Ground Water Association Conference and Exposition on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water. Nov. 13-15. Houston, Texas.
- Johnson, H.R., Sanjay, H.G. and Walia, D.S. (1997) A Humic Acid-Based Material to Remove Radionuclides, Metals, and Organics from Contaminated Waters. *Int. Conf. on Containment Technology*, Abstract, p. 71, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Kao, C.M. and Borden, R.C. (1994) Enhanced Intrinsic Bioremediation of a Gasoline Contaminated Aquifer by Oxygen Releasing Barriers. In: HINCHEE, R.E. and ALLEMAN, B.C. (Eds.). *Hydrocarbon Bioremediation*, Lewis Publishing, 262-266.
- Kaplan, D.I., Cantrell, K.J. and Wietsma, T.W. (1994) Formation of a barrier to groundwater contaminants by the injection of zero valent iron colloids: suspension properties. In: G.W. Gee & N.R. Wing (Hrsg.) *In-situ Remediation: Scientific basis for current and future technologies. Part 2. Thirty-third Hanford Symposium on Health and the Environment*, Batelle Press, 821-837.
- Klausen, J.W., Tröber, S., Haderlein, S.B. and Schwarzenbach, R.P. (1995) Reduction Of Substituted Nitrobenzenes By Fe(II) In Aqueous Suspensions Of Mineral Oxides. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 716-719.
- Klinger, C. & Thein, J. (1994) Stoffmobilisation und geochemische Barrieren bei der untertägigen Reststoffverbringung im Fels. In: HENGERER, D. & WÖBER, G.L.F. (eds.): *Deponietechnik, Entsorgungsbergbau und Altlastensanierung*, S. 53-67, Balkema, Rotterdam.
- Koenigsberg, S., Sandefur, C.A. and Norris, R.D. (1995) Management of Dissolved Phase Hydrocarbons with ORC (Oxygen Release Compound). *Proceedings of the Seventh IGT Symposium Gas, Oil and Environmental Biotechnology*.
- Koenigsberg, S.S. and Sandefur, C.S. (1996) The Use of Oxygen Compound (ORC) in Hydrocarbon Risk Reduction Protocols. *Proceedings of the Seventh IGT Symposium Gas, Oil and Environmental Biotechnology*. December 9-12, Colorado Springs.
- Korte, N., Muftikian, R., Grittini, C. Fernando, Q., Clausen, J. and Liang, L. (1995a) ORNL/MMES Research into remedial applications of zero-valent metals. 2: Bimetallic enhancements. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 752-754.

- Korte, N., Muftikian, R., Grittini, C. Fernando, Q., Liang, L. and Clausen, J (1995b) The use of palladized iron as a means of treating chlorinated contaminants. Special Symposium of the American Chemical Society "Emerging Technologies in Harzadous Waste Management VII, Atlanta Georgia, Extended Abstracts, pp. 51-53.
- Korte, N., West, O.R., Gardner, F.G., Cline, S.R., Strong-Gunderson, J., Siegrist, R.L. and Baker, J. (1997) Deep Soil Mixing for Reagent Delivery and Contaminant Treatment. Int. Conf. on Containment Technology, Abstract, p. 28. St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Krishnan, S.V., Gullett, B.K. and Jozewicz, W. (1994) Sorption of Elemental Mercury by Activated Carbons. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1506-1512.
- Liang, L. and Goodlaxon, J.D. (1995) Kinetics And Byproducts of Reductive Dechlorinazion of Ground Water TCE with Zero-Valence Iron. Special Symposium of the American Chemical Society "Emerging Technologies in Harzadous Waste Management VII, Atlanta Georgia, Extended Abstracts, pp. 46-49.
- Lipczynska-Kochany, E., Harms, S., Milburn, R., Sprah, G. and Nadarajah, N. (1994) Degradation Of Carbon Tetrachloride In The Presence Of Iron And Sulphur Containing Compounds. *Chemosphere*, Vol. 29, No. 7, 1477-1489.
- Ma, Q. Y., Traina, S.J. and Logan, T.J. (1993) In Situ Lead Immobilization by Apatite. *Environ. Sci. Technol.* , 27, 1803-1810.
- Ma, Q. Y., Traina, S.J. and Logan, T.J. (1995) Lead Immobilzation from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1118.1126.
- MacDonald, J.A and Kavanaugh, M.C. (1994) Restoring Contaminated Groundwater: An Achievable Goal?. *Environ. Sci. Technol.*, 28, No. 8, 362-368.
- Mackay, D.M. and Cherry, J.A (1989) Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 23, No. 6, 630- 636.
- Mackenzie, P.D., Baghel, S.S., Eykholt, G. R., Horney, D.P., Salvo, J.J. and Sivavec, T.M. (1995a) Pilot-Scale Demonstration Of Reductive Dechlorination Of Chlorinated Ethenes By Iron Metal. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 796-799.
- Mackenzie, P.D., Baghel, S.S., Eykholt, G.R., Horney, D.P., Salvo, J.J. and Sivavec, T.M. (1995b) Pilot-Scale Demonstration Of Chlorinated Ethene Reduction By Iron Metal: Factors Affecting Iron Lifetime. Special Symposium of the American Chemical Society "Emerging Technologies in Harzadous Waste Management VII, Atlanta Georgia, Extended Abstracts, pp.59-62.
- Mackenzie, P.D., Sivavec, T.M. and Horney, D.P. (in press) Extending Hydraulic Lifetime of Iron Walls. Int. Conf. on Containment Technology, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- March, J. (1985) In: *Advanced Organic Chemistry*. Third Edition, Wiley and Sons: New York.
- Marlow, H., Muniz, H.R. and Koenigsberg, S. (1995) The Use of Oxygen Release Compound (ORC) for Groundwater Bioremediation in Alaska. I & IEC Special Symposium of the American Chemical Society. Atlanta, GA, Sept. 17-20.
- Matheson, L.J. & Tratnyek, P.G. (1994) Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes By Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2045-2053.
- Mattheß, G. (1981) In situ treatment of arsenic contaminated groundwater. *Sci. Total Environm.*, 21, 99-104.
- Mattheß, G. und Weßling, E. (1990) Chemische Fixierung. In: WEBER et al. (eds.) *Altlasten*. S. 363-371, Springer Verlag.

- McGinley, P.M., Katz, L.E. and Weber Jr., W.L. (1996) Competitive sorption and displacement of hydrophobic organic contaminants in saturated subsurface soil systems. *Water Resources Res.*, 32, 3571-3577.
- McMurty, D.C. and Elton, R.O. (1985) New approach to in-situ treatment of contaminated groundwaters. *Environmental Progress*, 4, No. 3, 168-663.
- McLeod, N.A. (1997) Active Containment Systems Incorporating Modified Pillared Clays. *Int. Conf. on Containment Technology, Abstracts*, p. 45, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Milburn, R., Harms, S., Lipczynska-Kochany, E., Ravary, C. and Sprah, G. (1995) Iron (Fe⁰) Induced Dehalogenation of Polychlorinated Aliphatic Compounds. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp. 822-824.
- Morrison, S.J. and Spangler, R.R. (1992) Extraction of Uranium and Molybdenum from Aqueous Solutions: A Survey of Industrial Materials for Use in Chemical Barriers for Uranium Mill Tailings Remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1922-1931.
- Morrison, S.J. and Spangler, R.R. (1993) Chemical Barriers for Controlling Groundwater Contamination. *Environmental Progress*, 12, No. 3, 175-181.
- Morrison, S.J., Tripathi, V.S. and Spangler, R.R. (1995) Coupled reaction/transport modeling of a chemical barrier for controlling uranium (VI) contamination in groundwater. *J. of Contaminant Hydrology*, 17, 347-363.
- Morrison, S.J., Spangler, R.R. and Morris, S.A. (1996) Subsurface Injection of Dissolved Ferric Chloride to Form a Chemical Barrier: Laboratory Investigations. *GROUND WATER*, 34, No.1, 75-83.
- National Research Council (1994) Alternatives for Ground Water Cleanup. 315 pp, National Academy Press, Washington D.C.
- Norris, R.D. (1995) Selection of Electron Acceptors and Strategies for In-Situ Bioremediation. *Applied Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons*. Batelle Press, Columbus, 483-487.
- Norris, R.D., Johnson, J., Odenrantz, J. and Koenigsberg, S. (1995) Passive Migration Barriers Using Slow Release Oxygen Compounds. Seventh Annual Symposium on Emerging Technologies in Hazardous Waste Management - Proceedings of the I & EC Special Symposium of American Chemical Society, Atlanta, Georgia, September, 17-20.
- Norris, R.D., Wilson, D.J. and Brown, R.,A. (1996) The role of biological migration barriers in the remediation of contaminated aquifers. I & EC Special Symposium, ACS, Birmingham, AL, Sept., Preprint Extended Abstract.
- Norris, R., DuPont, R.R. and Gorder, K. (1996) Selection of Remedial Strategies Based on Modeling of Plume Dynamics. National Ground Water Association Conference and Exposition on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water. Nov. 13-15. Houston, Texas.
- Odenrantz, J., Johnson, J. and Koenigsberg, S. (1996) Enhanced Intrinsic Bioremediation Hydrocarbons Using an Oxygen Releasing Compound. *Remediation/Fall*, Vol. 6, No. 4, pp 95-109.
- Orth, W. S. and Gillham, R.W. (1995) Chloride And Carbon Mass Balances For Iron-Enhanced Degradation Of Trichloroethene. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp. 815-817.
- Peiffer, S., Dos Santos Afonso, M., Wehrli, B. and Gachter, R. (1992) XXXX, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2408-2413.

- Powell, R.M., Puls, R.W., Hightower, S.K. and Clark, D.A. (1995) Corrosive And Geochemical Mechanisms Influencing In Situ Chromate Reduction By Metallic Iron. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 784-787.
- Powell, R.M., Puls, R.W., Hightower, S.K. and Sabatini, D.A. (1995b) Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1913-1922.
- Pulgarin, C., Schwitzguebel, J.P., Peringer, P., Pajonk, G.M., Bandara, J. and Kiwi, J. (1995) Abiotic Degradation of Atrazine on Zero-Valent Iron Activated by Visible Light. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 767-770.
- Puls, R.W., Powell, R.M. and Paul, C.J. (1995) In Situ Remediation of Ground Water Contaminated With Chromate And Chlorinated Solvents Using Zero-Valent Iron: A Field Study. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 788-791.
- Pyka, W. (1994) Freisetzung von Teerinhaltstoffen aus residualer Teerphase in das Grundwasser. Laboruntersuchungen zur Lösungsrate und Lösungsvermittlung.-Tübinger Geowissenschaftlichen Arbeiten, C21.
- Rael, J., Shelton, S., Member, ASCE, and Dayaye, R. (1995) Permeable Barriers to Remove Benzene: Candidate Media Evaluation. *J. of Environmental Engineering*, May, 411-415.
- Reardon, E.J. (1995) Anaerobic Corrosion of Granular Iron: Measurement and Interpretation of Hydrogen Evolution Rates. *Environ. Sci. Technol.*, 29, No. 12, 2936-2945.
- Ravary, C. and Lipczynska-Kochany, E. (1995) Abiotic Aspects Of Zero-Valent Iron Induced Degradation Of Aqueous Pentachlorophenol. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 738-740.
- Reynolds, G.W., Hoff, J.T. and Gillham, R.W. (1990) Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 24, No. 1, 135-142.
- Reinhart, D.R., Quinn, J.W., Clausen, C.A., Geiger, C., Ruiz, N. and Afiouni, G.F. (1997) Enhanced Zero-Valent Metal Permeable Wall Treatment of Contaminated Groundwater. *Int. Conf. on Containment Technology*, Abstract, p. 71, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Rightmeyer, J., Lang C. and Graves, D. (1992) Biological Control of Sulfide Emissions in Former Waster Lagoons Using Alternate Electron Acceptors. Sixth Annual Symposium on Emerging Technologies in Harzadous Waste Management - Proceedings of the I & EC Special Symposium of the American Chemical Society, Atlanta, Georgia, September, 21-23.
- Robertson, W.D. and Cherry, J.A. (1995) In Situ Denitrification of septic System Nitrate Using Reactive Porous Media Barriers: Field Trials.- *GROUND WATER*, 33, No. 1, 99-111.
- Robertson, W.D. and Cherry, J.A. (1997) Long-Term Performance of the Waterloo Denitrification Barrier. *Int. Conf. on Containment Technology*, Abstracts, p. 44, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Rott, U. und Meyerhoff, R. (1993) Wasseraufbereitung im Untergrund. Grundlagen und Stand der Technik. *Neue DELIWA-Zeitschrift*, Heft 3/93, 102-105.
- Rumer, R.R. and Ryan, M.E. (ed.) (1995) Barrier Containment Technologies For Environmental Remediation Applications. John Wiley & Sons, Inc., 170 pp.

- Schad, H. (1996) Praktische Fallbeispiele für die Anwendung passiver Sanierungstechnologien. 2. Workshop: Passive Systeme zur in-situ Sanierung von Boden- und Grundwasser, Tübingen, Extended Abstract, 29-34.
- Scherer, M., M. and Tratnyek, P.G. (1995) Dechlorination Of carbon Tetrachloride By Iron Metal: Effect Of Reactant Concentration. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 805-806.
- Schlimm, C. (1995) Reduktive Dehalogenierung chlorierter Kohlenwasserstoffe mit Metallen in wäßrigen Medien. Dissertation, Univ. Frankfurt am Main, Verlag Shaker, 128 S.
- Schlimm, C. and Heitz, E. (1996) Development of a wastewater Treatment process: Reductive Dehalogenation of chlorinated Hydrocarbons by metals. Environmental Progress, 15, No. 1, 39-47.
- Schreier, C.G. and Reinhard, M. (1994) Transformation of tetrachlorethylene by iron powder. 207th ACS Meeting, Division of Environmental Chemistry, San Diego, Ca.
- Schreier, C. G. and Reinhard, M. (1995) Catalytic Dehydrohalogenation and Hydrogenation using H₂ and Supported Palladium as a Method for the Removal of Tetrachlorethylene from Water. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp. 749-751.
- Schreier, C. G. and Reinhard, M. (1995) Catalytic Hydrohalogenation of Chlorinated Ethylenes using Palladium and Hydrogen for the Treatment of Contaminated Waters. Chemosphere, 31, 3475-3487.
- Schuhmacher, T.T. (1995) Identification of Precipitates Formed on Zero-Valent Iron in Anaerobic Aqueous Solutions. Master thesis, Department of Earth Sciences, University of Waterloo, Ontario, 148 pp.
- Senzaki, T. and Kumagai, Y. (1988) Removal of chlorinated organic compounds from wastewater by reduction process: Treatment of 1,1,2,2-tetrachloroethane with iron powder. Kogyo Yosui, 357, 2-7 (in japanisch).
- Senzaki, T. and Kumagai, Y. (1989) Removal of chlorinated organic compounds from wastewater by reduction process: II. Treatment of trichloroethylene with iron powder. Kogyo Yosui., 369, 19-25. (in japanisch).
- Senzaki, T. (1991) Removal of chlorinated organic compounds from wastewater by reduction process: III. Treatment of trichloroethylene with iron powder II. Kogyo Yosui, 39, 29-35. (in japanisch).
- Shelp, G.S., Chesworth, W. and Spiers, G. (1996) The amelioration of acid mine drainage by an in situ electrochemical method-I. Employing scrap iron as the sacrificial anode. Applied Geochemistry, Vol. 10, pp. 705-713.
- Siantar, D.P., Schreier, C.G. and Reinhard, M. (1995) Transformation Of the Pesticide 1,2-Dibromo-3-Chloropropane (DBCP) And Nitrate By Iron Powder And By H₂/Pd/Al₂O₃. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 745-748.
- Sivavec, T. M. and Horney, D.P. (1995a) Reductive Dechlorination Of Chlorinated Ethenes By Iron Metal. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 695-698.
- Sivavec, T.M., Horney, D.P. and Baghel, S.S. (1995b) Reductive Dechlorination Of Chlorinated Ethenes And Ethenes By Iron Metal And Iron Sulfide Minerals. Special Symposium of the

- American Chemical Society "Emerging Technologies in Harzadous Waste Management VII, Atlanta Georgia, Extended Abstracts, pp. 42-45.
- Sivavec, T.M. Research on passive remediation technologies at General Electric - Motivation and Results. Workshop: Passive Systeme zur in-situ sanierung von Boden und Grundwasser. Dresden, Extended Abstract, 24-25.
- Sivavec, T.M., Mackenzie, P.D., Horney, D.P. and Baghel, S.S. (1997) Redox-Active Selection for Permeable Reaktive Barriers. Int. Conf. on Containment Technology, Abstracts, p. 50, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Smyth, D.J.A., Byerley, B.T., Chapman, W., Wilson, R.D. and Mackay, D.M. (1995) Oxygen Enhanced In Situ Biodegradation of Petroleum Hydrocarbons in Groundwater Using a Passive Interception System. 5 th Annual Symposium on Groundwater and Soil Remediation. 9-10, 2-6 Oktober, Toronto, Ontario.
- Somlev, V and Tishov, S. (1994) Anaerobic Corrosion and Bacterial Sulfate Reduction: Application for the Purification of Industrial Wastewater. Geomicrobiology Journal, 12(1), 53-60.
- Sontheimer, H., Frick, B.R., Fettig, J., Hörner, G. Hubele, C. und Zimmer, G. (1985) Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung.-DVGW-Forschungsstelle am Engler Bunte Institut der Univ. Karlsruhe (TH).
- Starr, R.C. and Cherry, J.A. (1994) In Situ Remediation of Contaminated Ground Water: The Funnel-and-Gate System. Ground Water, 32, No. 3, 465-476.
- Sweeny, K.H. and Fischer, J.R. (1972) Reductive degradation of halogenated pesticides. U.S. Patent No.3, 640, 821.
- Sweeny, K.H. (1981) The Reductive Treatment Of Industrial Wastewaters. I. Process Description. AIChE Symposium Series. 67-71.
- Teutsch, G. (1996) Dimensionierung von Funnel-and-Gate Systemen. Workshop: Passive Systeme zur in-situ sanierung von Boden und Grundwasser. Dresden, Extended Abstract, 11-13.
- Teutsch, G. and Grathwohl, P. (eingereicht) Permeable Sorptive Walls for Treatment of Hydrophobic Organic Contaminant Plumes in Groundwater. Containment Workshop - Permeable Reaktive Barrier Sessions.
- Teutsch G., Grathwohl, P., Schad, H. und Werner, P. (1996) "In-situ Reaktionswände - ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen. GRUNDWASSER, 1, 12-20.
- Teutsch, G, Tolksdorff, J. and Schad, H. (in press) The Design Of In-Situ Reactive Wall Systems - A Combined Hydraulical-Geochemical-Economical Simulation Study. Int. Conf. on Containment Technology, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Thein, J. (1992) Untertägige Deponierung im Nichtsalzgestein - Möglichkeiten und Grenzen. In: FETTWEIS, G.B., GOLSER, J. & HENGERER, D. : Deponietechnik und Entsorgungsbergbau, S. 155-167.
- Thomas A.O., Drury, D.M., Norris, G., O'Hannesin, S.F. and Vogan, J.L. (1995) Considerations. In: Van den Brink, W.J., Rosman, R. and Ahrend, F. (eds.) Contaminated Soil. 1083-1091.
- Thombre, M.S., Thomson, B.M. and Barton, L.L. (1997) Use of a Permeable Biological Barrier for Groundwater Remediation at a Uranium Mill Tailings Remedial Action (UMTRA) Site. Int. Conf. on Containment Technology, St. Petersburg, Abstract, p. 71, Florida, Feb. 97.
- Tödt, F. (1955) Korrosion und Korrosionsschutz. 1102 S., Walter De Gruyter & Co, Berlin.

- Tratnyek, P.G. (1996) Putting corrosion to use: remediating contaminated groundwater with zero-valent metals. *Chemistry & Industry*, 1 July, 499-503.
- Warren, K. D., Arnold, R.G., Bishop, T.L., Lindholm, L.C. and Betterton (1995) Kinetics and mechanism of reductive dehalogenation of carbon tetrachloride using zero-valence metals. *J. of Hazardous Materials*, 41, 217-227.
- Vogan, J.L., Gillham, R.W. O'Hannesin, S.F. and Matulewicz, W.H. (1995) Site Specific Degradation Of VOC'S In Groundwater Using Zero Valent Iron. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 800-804.
- Vogel, T.M., Criddle, C.S. and McCarty, P.L. (1987) Transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 21, No. 8, 722- 736.
- Weather, L. J., Parkin, G.F., Novak, P.J. and Alvarez, P.J.J. (1995) Methanogens Couple Anaerobic Fe⁰ Oxidation and CHCl₃ Reduction. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp. 829-833.
- Weber, E. J. (1995) Iron-Mediated Reductive Transformations: Investigations Of Reaction Mechanism. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 702-704.
- Wang, J.M., Adu-Wusu, K., Frampton, W.H. and Staib, J.G. (1997) In-Situ Precipitation and Sorption of Arsenic from Groundwater. *Int. Conf. on Containment Technology*, Abstract, p. 70, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Wilson, R.D. and Mackay, D.M. (1995) A Method for Passive Release of Solutes from an Unpumped Well. *GROUND WATER*, 33, No. 6, 936 - 945.
- Wilson, R.D. and Mackay, D.M. (1996) Passive Release Wells for In-situ Remediation of Contaminant Plumes. National Ground Water Association Conference and Exposition on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water. Nov. 13-15. Houston, Texas.
- Wilson, R. D. and Mackay, D.M. (1997) An Alternative to Permeable Walls for In-Situ Treatment. *Int. Conf. on Containment Technology*, Abstract, p. 24, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- Xu, Y. and Schwartz, F.W. (1992) Immobilization of lead in groundwater with a reactive barrier system. *Subsurface Restoration Conference, Third International Conference on Groundwater Quality Research*, Dallas, TX, June 21-24.
- Yamane, C.L., Warner, S.D., Gallinatti, J.D., Szerdy, F.S., Delfino, T.A., Hankins, D.A. and Vogan, J.L. (1995) Installation of A Subsurface Groundwater Treatment Wall Composed Of Granular Zero-Valent Iron. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 755-758.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Bauphasen von Reaktionswänden (mit freundlicher Genehmigung der Fa. WCI Umwelttechnik GmbH, 1995).....	11
Abb. 2.2: Prinzipskizze eines "funnel and gate"-Systems (aus STARR & CHERRY, 1994) .	12
Abb. 3.1: Reduktionspotentiale von Halbreaktionen ausgewählter organischer Substanzen wie auch von den in natürlichen Systemen wichtigsten anorganischen Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln (DAHMKKE et al., 1996 nach HADERLEIN & SCHWARZENBACH, 1995).	15
Abb. 3. 2: Experimentelle Anordnung des Feldprojektes "Borden" zum Abbau von PCE und TCE mit Fe ⁰ -reaktiven Wänden (GILLHAM & O'HANNESIN, unveröffentlicht)....	20
Abb. 3.3: Konzentrationsprofile in der reaktiven Wand. (A) TCE, PCE und Chlorid, (B) chlorierte Abbauprodukte (O'HANNESIN, 1993 in GILLHAM, 1995).....	21
Abb. 3.4: Abbau von TCE in Batchversuchen mit Bakterizid und ohne Bakterizid.	23
Abb. 3.5: Logarithmierte t ₅₀ -Werte gegen relative Halbreaktions-Reduktionspotentiale (V) verschiedener LHKW; die t ₅₀ -Werte beschreiben die Zeit in der die ersten 50% der Ausgangskonzentration abgebaut werden, wobei eine Normierung auf einen Fe ⁰ -Oberflächenwert pro Lösungsvolumen erfolgte (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994)	24
Abb. 3.6: Mögliche Abbaumechanismen von LHKW an Fe ⁰ -Oberflächen; (A) direkter Elektronentransfer, (B) Reduktion durch Fe ²⁺ und (C) Reduktion durch H ₂	26
Abb. 3.7: Beziehung zwischen spezifischer Fe ⁰ -Oberfläche und den Pseudo-1.Ordnung Ratenkonstanten (aus SIVAVEC & HORNEY, 1995).....	28
Abb. 3.8: Beziehung zwischen pH-Wert und der Pseudo-1.Ordnung-Ratenkonstanten bei der Dechlorierung von CT durch Fe ⁰ (aus MATHESON & TRATNYEK, 1994)	30

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1: Entwicklungsstatus von ausgewählten in situ-Technologien in Nordamerika (aus EPA, 1995).....	5
Tab. 3.1: Potentielle und bereits eingesetzte Materialien für Reaktionswände (aus DAHMKE et al., 1996).....	17
Tab. 3.2: Nachweisgrenzen (MDL), Anfangskonzentrationen, berechnete Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) nach einer angenommenen Reaktionskinetik 1.Ordnung, Regressionskoeffizienten (r^2) verschiedener CKW beim Abbau via Fe^0 -Oxidation in Batch-und Säulenversuchen und ** in natürlichen Systemen (aus GILLHAM & O'HANNESIN, 1994).....	19
Tab. 3.3: Zusammenstellung von CKW-Abbauraten aus Machbarkeitsstudien zu Fe^0 -reaktiven Wänden an verschiedenen Feldstandorten (aus Firmenbroschüre ENVIROMETAL).....	22
Tab. 3.4: Einfluß physikalischer und chemischer Randbedingungen auf die Abbauraten verschiedener LHKW.....	28
Tab. 3.5: Abbau von CT, c-DCE und t-DCE in deionisiertem H_2O bei 25° und 55°C; Anfangsratenkonstante k, berechnete Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) und Zeit, die für den Abbau der ersten 50% der Anfangskonzentration benötigt wird (t_{50}) (aus MILBURN et al., 1995)	29
Tab. 3.6: Abbaubare und nicht abbaubare Substanzen in Fe^0 -reaktiven Wänden (VOGAN et al., 1995)	36

Indexverzeichnis

D	
Dehalogenierung.....	22, 36
F	
Fällungs-reaktive Wände.....	7
Fe0 - Reaktionswände	
Abbaumechanismen von LHKW.....	25
Abbauraten LHKW.....	28
Allgemeines.....	18, 19, 34
CKW-Abbauraten.....	22
Dehalogenierung.....	36
Fixierung und Abbau anorganischer Spezies.....	37
funnel and gate-Systeme.....	7, 11
G	
geochemische Barrieren.....	7
I	
in-situ Reaktionswände.....	39
in-situ-Verfahren.....	5
L	
Literatur	
reaktive Wände.....	56
Sanierungsverfahren, passive.....	56
N	
Nährstoff freisetzende-reaktive Wände....	7
nährstoffreiche Wässer	
reaktive Wände.....	40
Sanierungstechnologien, passive.....	40
O	
ORC´s (oxygen releasing compounds) ...	42
P	
passive Sanierungstechnologien.....	4
pH-Redox-reaktive Wände.....	7, 42
physikalisch-reaktive Wände.....	7
pump and treat-Techniken.....	4
R	
reaktive Wände	
Abbaumechanismen von LHKW.....	25
Abbauraten CKW.....	22
Abbauraten LHKW.....	28
Allgemeines.....	7, 8, 17
Dehalogenierung.....	22, 36
Fällungs-reaktive Wände.....	7
Fazit.....	54
Fe0 - Reaktionswände.....	18, 19, 34
Feldanwendungen von ORC´s.....	43
Fixierung und Abbau anorganischer Spezies.....	37
funnel and gate-Systeme.....	7, 11
in-situ Reaktionswände.....	39
Literatur.....	56
Materialien.....	17
Nährstoff freisetzende-reaktive Wände.7	
nährstoffreiche Wässer.....	40
ORC´s (oxygen releasing compounds)42	
pH-Redox-Reaktionswände.....	42
pH-Redox-reaktive Wände.....	7
physikalisch-reaktive Wände.....	7
rechtliche Aspekte.....	52
saure Grubenwässer.....	39
Schwermetalle.....	40
Sorptions-reaktive Wände.....	7
Sorptionswände.....	44
zukünftige Perspektiven.....	49
rusty walls.....	5
S	
Sanierungsverfahren, passive	
Allgemeines.....	4
Dehalogenierung.....	22
Fazit.....	54
Fe0 - Reaktionswände.....	18, 19, 34
Feldanwendungen von ORC´s.....	43
funnel and gate-Systeme.....	7, 11
in-situ Reaktionswände.....	39
Literatur.....	56
nährstoffreiche Wässer.....	40
ORC´s (oxygen releasing compounds)42	
pH-Redox-Reaktionswände.....	42
Reaktionswände.....	8, 17
rechtliche Aspekte.....	52
saure Grubenwässer.....	39
Schwermetalle.....	40
Sorptionswände.....	44
zukünftige Perspektiven.....	49
saure Grubenwässer	
reaktive Wände.....	39
Sanierungstechnologien, passive.....	39
Schwermetalle	
reaktive Wände.....	40
Sanierungstechnologien, passive.....	40

Sorptionswände

Allgemeines	7, 44
Feldanwendungen	48
Materialien	46

T

treatment walls	7
-----------------------	---