

**Passivierungsprozesse in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden  
und  
Kombinationen von Fe<sup>0</sup> mit Aktivkohle oder ORC zur  
Behandlung von Mischkontaminationen**

Passivating processes in Fe<sup>0</sup> permeable reactive barriers  
and  
combinations of Fe<sup>0</sup> and activated carbon or ORC for the  
remediation of mixed contaminations

**Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**

vorgelegt von  
**Ralf Köber**

**Kiel 2001**



## Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Andreas Dahmke bedanken – nicht nur für die Grundgedanken, durch die diese Arbeit erst entstehen konnte, die Diskussion zahlreicher wissenschaftlicher Fragen und die, in vieler Hinsicht gegebenen Freiheiten, sondern auch für die unterhaltsame Erörterung solch gewichtiger Aspekte wie beispielsweise den Vorzügen des schleswig-holsteinischen Klimas unter Berücksichtigung der Besonderheit "Mediterranes Kleinklima Plön". Dr. habil. R. Botz danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Für zahlreiche fachliche Diskussionen und Anregungen sowie Unterstützung bei experimentellen Arbeiten möchte ich mich bei Dr. Markus Ebert, Dr. Oliver Schlicker, Dr. Dirk Schäfer, Dr. Malte Veehmayer und Thorsten Wachter bedanken. Fachlich habe ich vermutlich von niemandem so viel lernen können, wie von Markus, und für die nahezu uneingeschränkte Bereitschaft, Probleme jeder Art zu diskutieren sei ihm gedankt. Ein herzliches Dankeschön auch an Oliver, der mir in meinen ersten Doktorandentagen stets zur Seite stand und zu einem guten Freund wurde.

Frank Dethlefsen, Frank Enders, Mesut Gezen und Volkmar Plagentz, die im Rahmen ihrer Diplomarbeiten Beiträge zur vorliegenden Arbeit leisteten, sowie zahlreichen wissenschaftlichen Hilfskräften, insbesondere Oliver Bathke, Alexander Conrad, Niels Jöns, Denny Lose und Frank Revenstorf, die mir bei experimentellen und analytischen Arbeiten halfen, sei dafür gedankt.

Für die Unterstützung bei der Analytik bedanke ich mich bei den beiden Laborteams des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart und der Angewandten Geologie des Instituts für Geowissenschaften an der Universität Kiel. Mein besonderer Dank gilt hier Ulrike Westernströer, Jutta Salamon und Joachim Lippke.

Auch allen, die während den letzten drei Jahren Teile meiner Arbeit Korrektur gelesen haben, möchte ich hiermit noch einmal Dankeschön sagen, insbesondere Nilmini Silva-Send für die Durchsicht der englischen Texte.

Am meisten möchte ich mich jedoch bei Eva bedanken. Ihr liebenswertes Wesen und ihre Bereitschaft mit mir zusammen in den hohen Norden aufzubrechen gaben mir oft den nötigen Rückhalt, ohne den diese Arbeit vielleicht nie entstanden wäre. Auch all die lieben StuttgarterInnen und speziell Jochen, die weder Zeit noch Entfernung daran hindern konnte, uns so zahlreich zu besuchen, halfen über so manche Durststrecke hinweg.

Nicht zuletzt möchte ich Angelika, Nicole und meinen Eltern danken – dafür, dass sie da sind.

## Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG .....	1
INHALTSVERZEICHNIS .....	2
ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....	4
TABELLENVERZEICHNIS .....	7
VORWORT .....	8
KURZFASSUNG.....	9
ABSTRACT .....	11
<b>1. EINLEITUNG</b> .....	<b>13</b>
1.1 GRUNDWASSERKONTAMINATIONEN UND SANIERUNGSANSÄTZE .....	13
1.2 PERMEABLE REAKTIONSWÄNDE ZUR BEHANDLUNG VON SCHADSTOFFFAHNEN.....	16
1.3 Fe <sup>0</sup> , AKTIVKOHLE UND ORC ALS REAKTORFÜLLSTOFFE.....	20
1.3.1 ELEMENTARES EISEN (Fe <sup>0</sup> ) .....	20
1.3.1.1 Abbauprozesse und Abbaukinetik .....	22
1.3.1.2 Einflüsse auf die Fe <sup>0</sup> -Reaktivität.....	24
1.3.1.3 Optimierungsansätze .....	31
1.3.2 AKTIVKOHLE .....	34
1.3.2.1 Definition und Herstellung .....	34
1.3.2.2 Sorption an Aktivkohle.....	34
1.3.2.3 Aktivkohle in Reaktionswänden.....	38
1.3.3 ORC (OXYGEN RELEASE COMPOUND) .....	39
1.3.3.1 Allgemeines .....	39
1.3.3.2 Mikrobieller Abbau des Modellkontaminanten Monochlorbenzol .....	41
1.4 ZIELSETZUNG UND GLIEDERUNG DER ARBEIT .....	43
<b>2. ERGEBNISSE</b> .....	<b>45</b>
2.1 DEGRADATION OF CHLORINATED ETHYLENES BY Fe <sup>0</sup> – INHIBITION PROCESSES AND MINERAL PRECIPITATIONS.....	45
2.1.1 INTRODUCTION .....	46
2.1.2 METHODS.....	47
2.1.2.1 Site description.....	47
2.1.2.2 Experimental set up .....	47
2.1.2.3 Analytical instrumentation .....	48
2.1.3 RESULTS AND DISCUSSION.....	49
2.1.3.1 Degradation of chlorinated ethylenes .....	49
2.1.3.2 Reactivity changes .....	52
2.1.3.3 Influence of H <sub>2</sub> and sulphate reducing bacteria .....	56

2.1.3.4	Comparison with well-functioning Fe <sup>0</sup> -reactors .....	58
2.1.4	CONCLUSIONS .....	61
<b>2.2</b>	<b>EINFLUSS VON SILIZIUM AUF DEN TCE-ABBAU AN Fe<sup>0</sup> .....</b>	<b>62</b>
<b>2.3</b>	<b>EINFLUSS NATÜRLICHER GELÖSTER ORGANISCHER SUBSTANZ AUF DEN TCE- ABBAU AN Fe<sup>0</sup> .....</b>	<b>65</b>
<b>2.4</b>	<b>KOMBINATION VON Fe<sup>0</sup> UND AKTIVKOHLE IN REAKTIONSWÄNDEN ZUR SANIERUNG KOMPLEXER MISCHKONTAMINATIONEN IM GRUNDWASSER .....</b>	<b>67</b>
2.4.1	KURZFASSUNG .....	67
2.4.2	EINLEITUNG .....	67
2.4.3	METHODIK .....	68
2.4.4	ERGEBNISSE UND INTERPRETATION .....	68
2.4.5	SCHLUSSFOLGERUNGEN .....	75
<b>2.5</b>	<b>KOMBINATION VON Fe<sup>0</sup>-REAKTIONSWÄNDEN UND ORC ZUR BEHANDLUNG KOMPLEXER MISCHKONTAMINATIONEN IM GRUNDWASSER .....</b>	<b>77</b>
2.5.1	KURZFASSUNG .....	77
2.5.2	EINLEITUNG .....	77
2.5.3	METHODIK .....	78
2.5.3.1	System 1 (pH-Einfluss).....	78
2.5.3.2	System 2 (Kombination von Fe <sup>0</sup> und ORC) .....	79
2.5.3.3	System 3 (ORC-Referenzsystem) .....	79
2.5.3.4	Analytik .....	79
2.5.4	ERGEBNISSE UND INTERPRETATION .....	79
2.5.4.1	pH-Abhängigkeit der O <sub>2</sub> -Freisetzung aus ORC .....	79
2.5.4.2	ORC-System.....	80
2.5.4.3	Fe <sup>0</sup> /ORC-System.....	82
2.5.4.4	Vergleich von Fe <sup>0</sup> /ORC-System und reinem ORC-System.....	83
2.5.5	SCHUSSFOLGERUNGEN .....	87
<b>3.</b>	<b><u>DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG</u> .....</b>	<b>88</b>
<b>3.1</b>	<b>DER EINFLUSS VON GRUNDWASSERINHALTSSTOFFEN AUF DIE LANGZEITREAKTIVITÄT VON Fe<sup>0</sup>-REAKTIONSWÄNDEN .....</b>	<b>88</b>
<b>3.2</b>	<b>WIRTSCHAFTLICHKEIT VON REAKTIONSWÄNDEN MIT VERSCHIEDENEN REAKTIONSMATERIALIEN.....</b>	<b>90</b>
3.2.1	VERGLEICH VON Fe <sup>0</sup> - UND AKTIVKOHLE-REAKTIONSWÄNDEN.....	90
3.2.2	VERGLEICH VERSCHIEDENER KOMBI-REAKTOREN .....	91
<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>.....</b>	<b>98</b>
UNVERÖFFENTLICHTE ARBEITEN .....		112

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Häufigkeit verschiedener Schadstoffgruppen bei Grundwasserschadensfällen (nach LfU, 1997). .....	13
Abbildung 1.2: Schematischer Überblick über Strategien zur Behandlung von Grundwasserschadensfällen mit exemplarischen Sanierungs- bzw. Sicherungsverfahren. ....	15
Abbildung 1.3: Für Reaktionswände verwendete Materialien. ....	16
Abbildung 1.4: Am häufigsten mit Reaktionswänden behandelte organische Kontaminanten. ....	17
Abbildung 1.5: Am häufigsten mit Reaktionswänden behandelte anorganische Kontaminanten. ....	17
Abbildung 1.6: Unterschiedliche Konstruktionsweisen von Reaktionswänden. ....	18
Abbildung 1.7: Trench-and-Gate-System. ....	19
Abbildung 1.8: Beziehung zwischen pH-Wert und den Ratenkonstanten pseudo-erster Ordnung bei der Dechlorierung von CT durch Fe <sup>0</sup> (aus Matheson & Tratnyek, 1994). ....	26
Abbildung 1.9: Mittlere Sorptionskapazitäten [mg/g] unterschiedlicher Aktivkohlen für toxische organische Verbindungen bei einer Gleichgewichtskonzentration von 500 µg/l (DOA, 2001). ....	36
Abbildung 1.10: Aerober mikrobieller Abbau von Monochlorbenzol (nach Van Agteren <i>et al.</i> , 1998). ....	42
Figure 2.1: Treatment facility at the site. (1a) Experimental Fe <sup>0</sup> -column-reactor with a cross-sectional and top view (1b) of sampling ports. (2) Main Fe <sup>0</sup> -reactor. (3) Activated carbon reactor. ....	48
Figure 2.2: Initial degradation of chlorinated ethylenes .....	49
Figure 2.3: Degradation of chlorinated ethylenes after 91 permeated pore volumes. ...	50
Figure 2.4: Changes in first-order rate constants for TCE versus permeated pore volumes during the experimental period. ....	51
Figure 2.5: Changes in zero-order rate constants for PCE, <i>cis</i> -DCE, 1,1-DCE and VC versus permeated pore volumes during the experimental period. ....	51
Figure 2.6: Migration and deceleration of dissolved carbonate loss versus permeated pore volumes. ....	54
Figure 2.7: Migration and deceleration of dissolved calcium loss versus permeated pore volumes. ....	54
Figure 2.8: Calculated saturation indices (SI) for calcite (dashed lines) and siderite (solid lines) after 32 (◆), 70 (■), 91 (▲), 214 (▣) and 338 (●) pore volumes. ....	55
Figure 2.9: Characteristic courses of sulphate concentration versus time of contact with Fe <sup>0</sup> during percolation through the column. ....	57
Figure 2.10: Correlation of first order rate constants for TCE degradation and microbial sulphate reduction. ....	58
Figure 2.11: Amount of precipitated carbonate in several Fe <sup>0</sup> treatment facilities. ....	59

Figure 2.12: Distribution of precipitated $\text{CaCO}_3$ and $\text{FeCO}_3$ after the termination of the experiment along the flow path of the $\text{Fe}^0$ -column.....	60
Abbildung 2.13: Vergleich des TCE-Abbaus ohne Zugabe von Silizium mit dem Abbauverhalten bei Zugabe von 5 und 12 mg/l Silizium.....	63
Abbildung 2.14: Verlauf der Si-Konzentrationen Im $\text{Fe}^0$ -Säulenexperiment bei verschiedenen Zulaufkonzentrationen.....	63
Abbildung 2.15: Verlauf der Si-Konzentrationen im $\text{Fe}^0$ -Säulenexperiment mit kontaminiertem Grundwasser .....	64
Abbildung 2.16: Entwicklung des Abbaus von TCE im Referenzzustand und bei einer Zugabe von 1 bzw. 10 mg/l Huminsäure. ....	65
Abbildung 2.17: Verlauf der Huminsäurekonzentration nach einer Zugabe von ca. 10 mg/l Huminsäure.....	66
Abbildung 2.18: Durchbruch der TCE- und MCB-Sorptionsfront im Aktivkohle-Referenzsystem.....	69
Abbildung 2.19: Geschwindigkeiten des Durchbruchs der Sorptionsfronten für MCB ( $\square$ ) und TCE (O) im Aktivkohle-Referenzsystem.....	70
Abbildung 2.20: Durchbruch der Aktivkohlesättigung für MCB ( $\square$ ) und TCE (O) im Aktivkohle-Referenzsystem.....	71
Abbildung 2.21: Konstanter Abbau von TCE an $\text{Fe}^0$ und Durchbruch der MCB-Aktivkohlesorptionsfront im sequenziellen $\text{Fe}^0$ -Aktivkohle-System. ....	72
Abbildung 2.22: Durchbruch der Aktivkohlesättigung für MCB im sequenziellen $\text{Fe}^0$ -Aktivkohle-System. ....	73
Abbildung 2.23: Sorptionsdominierter, abbaudominierter Rückgang der TCE-Konzentration und Durchbruch der MCB-Sorptionsfront im gemischten $\text{Fe}^0$ -Aktivkohle-System.....	74
Abbildung 2.24: Durchbruch der Aktivkohlesättigung für MCB ( $\square$ ) und TCE (O) im gemischten $\text{Fe}^0$ -Aktivkohle-System.....	75
Abbildung 2.25: $\text{O}_2$ -Konzentration und pH am Auslauf der Versuchssäulen zur Untersuchung der pH-Anhängigkeit der $\text{O}_2$ -Freisetzung aus ORC.....	80
Abbildung 2.26: Änderungen des Wasserchemismus innerhalb des ORC-Systems während der gesamten Versuchslaufzeit. ....	81
Abbildung 2.27: Änderungen des Wasserchemismus innerhalb der ORC-Säule des $\text{Fe}^0$ /ORC-Systems während der gesamten Versuchslaufzeit.....	83
Abbildung 2.28: Bestimmung der Reaktionszonen-Durchbruchsgeschwindigkeiten im ORC-System (a) und im $\text{Fe}^0$ /ORC-System (b) (vgl.Tabelle 2.6). ....	84
Abbildung 2.29: Vergleich der Abbauraten des linearen MCB- und Toluolabbaus zwischen ORC-System und $\text{Fe}^0$ /ORC-System. ....	86
Abbildung 3.1: Vergleich der mittleren jährlichen Materialkosten von $\text{Fe}^0$ (—) und Aktivkohle (— — —) zur Behandlung von Einzelsubstanzkontaminationen (TCE: $\blacktriangle$ , <i>cis</i> -DCE: $\blacksquare$ , VC: $\bullet$ ) pro Anstromfläche einer Reaktionswand für $\text{Fe}^0$ -Standzeiten von 10 (a) und 15 (b) Jahren.....	90
Abbildung 3.2: Einfluss gelöster MCB-Konzentration ( $C_{W,MCB}$ ) auf die sorbierte TCE-Konzentration ( $C_{S,TCE}$ ) bei unterschiedlichen gelösten TCE-	

Konzentrationen ( $C_{W,TCE}$ ).....	92
Abbildung 3.3: Einfluss gelöster TCE-Konzentration ( $C_{W,TCE}$ ) auf die sorbierte MCB-Konzentration ( $C_{S,MCB}$ ) bei unterschiedlichen gelösten MCB-Konzentrationen ( $C_{S,MCB}$ ).....	92
Abbildung 3.4: Schematischer Verlauf gelöster und sorbierter Konzentrationen für eine TCE-MCB-Mischkontamination innerhalb eines Aktivkohlereaktors bei gleichen Zustromkonzentrationen von TCE und MCB.....	93
Abbildung 3.5: Vergleich der Wirtschaftlichkeit verschiedener Reaktionswandvarianten zur Behandlung einer Mischkontamination mit (a) 10 $\mu\text{mol/l}$ TCE + 10 $\mu\text{mol/l}$ MCB, (b) 100 $\mu\text{mol/l}$ TCE + 10 $\mu\text{mol/l}$ MCB und (c) 100 $\mu\text{mol/l}$ TCE und 1 $\mu\text{mol/l}$ MCB anhand der gemittelten jährlichen Kosten pro Anstromfläche der Reaktionswand.....	96

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Die 20 wichtigsten organischen Substanzen in der Reihenfolge ihrer Bedeutung als Grundwasserkontaminanten aus Altablagerungen. ....	14
Tabelle 1.2: Mit Fe <sup>0</sup> behandelbare anorganische Substanzen.....	20
Tabelle 1.3: Mit Fe <sup>0</sup> behandelbare organische Substanzen.....	21
Tabelle 1.4: Mit Fe <sup>0</sup> <i>nicht</i> behandelbare organische Substanzen. ....	24
Tabelle 1.5: Abbau von CT, <i>cis</i> -DCE und <i>trans</i> -DCE in deionisiertem H <sub>2</sub> O bei 25° und 55°C .....	25
Tabelle 1.6: Einflussgrößen bei der Aktivkohle-Adsorption (Pöpel <i>et al.</i> , 1988). ....	37
Tabelle 1.7: Mit ORC behandelbare und nicht behandelbare Substanzen. ....	40
Table 2.1: Initial concentrations at the start of the experiment after 15 permeated pore volumes (5 days).....	49
Table 2.2: Losses of chlorinated ethylenes between the influent and the effluent end of the column during the experiment (PV: pore volumes).....	50
Table 2.3: Selected pH values and concentrations (mmol/l) of inorganic components. (n.m.: not measured).....	53
Table 2.4: Overview of several Fe <sup>0</sup> -PRBs with relevant data for a comparison of the extent of carbonate precipitation. ....	59
Tabelle 2.5: Vergleich von sorbierter Konzentration ( $C_s$ ), Verteilungskoeffizient ( $K_d$ ) und Retardationskoeffizienten ( $R$ ) für verschiedene Versuchsanordnungen. .	70
Tabelle 2.6: Referenzkonzentrationen [mmol/l] für die Bestimmung der Durchbruchgeschwindigkeit der Reaktionszone. ....	84
Tabelle 3.1: Einflüsse verschiedener Grundwasserinhaltsstoffe auf die Langzeitreaktivität von Fe <sup>0</sup> -Reaktionswänden.....	89

## Vorwort

Diese in kumulativer Form verfasste Dissertationsschrift entstand im wesentlichen im Rahmen zweier vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Forschungsvorhaben. Die Zielsetzung des ersten Projektes "Konstruktion und Optimierung von passiven geochemischen Barrieren zur in situ Sicherung und Sanierung CKW-kontaminierter Aquifere" war die Untersuchung der Entwicklungsmöglichkeiten und der Langzeitstabilität von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden, die Optimierung hinsichtlich des Reaktormaterials sowie die Entwicklung von Methoden zur Reaktivierung passivierter Reaktionsräume. Innerhalb des zweiten Forschungsvorhabens "Entwicklung von gekoppelten in situ-Reaktoren und Optimierung der geochemischen Prozesse im Abstrom von verschiedenen in situ-Reaktor-Systemen", das Teil des Verbundprojektes "SAFIRA – Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen" ist, bestand die Fragestellung, in wie weit die Behandlung von Mischkontaminationen durch die Kombination verschiedener Reaktionsmaterialien möglich ist und wie sich die Zusammensetzung des Aquifers auf die Reaktionen im Abstrom von Reaktionswänden auswirken kann.

Aus dem zuerst genannten Forschungsvorhaben sind bereits zwei weitere Dissertationen hervorgegangen. Herr Dr. Wolfgang Wüst (Diplom-Geoökologe) entwickelte innerhalb einer Studie "Geochemische Untersuchungen zur Sanierung CKW-kontaminierter Aquifere mit  $\text{Fe}(0)$ -Reaktionswänden" u.a. ein mathematisches Modellkonzept, das den CKW-Abbau an  $\text{Fe}^0$  beschreibt. Mit der von Herrn Dr. Oliver Schlicker (Diplom-Geologe) verfassten Arbeit "Der Einfluss von Grundwasserinhaltsstoffen auf die Reaktivität und Langzeitstabilität von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden" wurde für einige im Grundwasser gelöste Anionen untersucht, wie diese den Einsatz von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden beeinflussen können.

Den Kern dieser Dissertation stellen drei in den Ergebnisteil übernommene Manuskripte dar, von denen zwei bereits in den Fachzeitschriften *TerraTech* und *Altlastenspektrum* veröffentlicht wurden. Das dritte in englischer Sprache verfasste Manuskript wurde bei der internationalen Fachzeitschrift *Environmental Geology* eingereicht und ist zur Publikation akzeptiert. Teile der vorliegenden Arbeit basieren auf Daten experimenteller Untersuchungen, die im Rahmen projektbezogener Diplomarbeiten von Dethlefsen (2000), Enders (2000), Gezen (2000) und Plagentz (2000) erarbeitet wurden.

Die labor-analytischen Arbeiten des im Kapitel "Degradation of chlorinated ethylenes by  $\text{Fe}^0$  – inhibition processes and mineral precipitations" dargestellten Feldversuchs wurden in der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung (VEGAS) des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart durchgeführt. Alle weiteren experimentellen und analytischen Untersuchungen fanden am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel statt.

Die im Rahmen dieser Dissertation entstandenen Publikationen wurden vom Autor erarbeitet und formuliert, die Co-Autoren haben entweder wesentliche Daten eingebracht oder haben als Projektleiter oder Betreuer substantiell zum Gelingen beigetragen.

## Kurzfassung

Reaktionswände im allgemeinen und ganz besonders  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswände entwickeln sich zunehmend zu einer attraktiven Alternative gegenüber herkömmlichen Grundwassersanierungsverfahren. Trotz einer steigenden Anzahl von erfolgreichen nationalen und internationalen Anwendungsbeispielen blieben für dieses Verfahren bisher v. a. zwei wichtige Fragen unbeantwortet. Zum einen ist bisher ungeklärt, wie lange  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswände ohne einen Austausch des Reaktormaterials betrieben werden können und welchen Einfluss einzelne Grundwasserinhaltsstoffe auf die Standzeit haben. Zum anderen entstanden durch Altlasten im Grundwasser häufig Mischkontaminationen mit nicht an  $\text{Fe}^0$  abbaubaren Substanzen. Alle bisherigen Optimierungsansätze der  $\text{Fe}^0$ -Technologie führten zu keiner erfolgreichen Behandlung solcher Kontaminationen. In wie weit das Zusammenwirken verschiedener reaktiver Materialien hierfür eine aussichtsreiche Sanierungsstrategie darstellt, ist Fragestellung verschiedener internationaler Forschungsprojekte.

Innerhalb dieser Arbeit wurde mit einem Feldversuch untersucht, wie die reduktive Dechlorierung der chlorierten Ethene mit kommerziell erhältlichem Eisengranulat durch Bildung von Karbonatpräzipitaten, mikrobielle Sulfatreduktion und Bildung von molekularem Wasserstoff beeinflusst wird. Ergänzend erfolgten Säulenversuche unter Laborbedingungen zur Untersuchung des Einflusses von Silizium und natürlicher organischer Substanz auf den Abbau des Modellkontaminanten Trichlorethen. Weiterhin wurde untersucht, ob sich Kombinationen von  $\text{Fe}^0$  und Aktivkohle bzw.  $\text{Fe}^0$  und der sauerstoffreisetzenden Substanz  $\text{ORC}^{\text{®}}$  zur Behandlung einer Trichlorethen-Monochlorbenzol-Kontamination eignen.

Die Untersuchungen zur Langzeitreaktivität zeigten nur für die mikrobielle Sulfatreduktion einen gesteigerten Abbau, der mit beschleunigtem Elektronenfluss durch die Bildung von Lokalelementen und mit der  $\text{H}_2$ -Zehrung sulfatreduzierender Bakterien zu erklären ist. Karbonat, Silizium und natürliche organische Substanz passivieren die  $\text{Fe}^0$ -Oberflächen. Die Fällung von Karbonaten führte langfristig zu einer Belegung der reaktiven Oberfläche und zu einem verringerten Abbau. Während der Abbau von TCE trotz Verlangsamung zu Versuchsende immer noch zu 93% erfolgte, fand für alle weiteren chlorierten Ethene quasi kein Abbau mehr statt. Die Zugabe von Silizium führte zu einem Rückgang des TCE-Abbaus, der sich durch einen Übergang von einer Abbaukinetik erster Ordnung zu einer Kinetik nullter Ordnung ausdrückte. Mit zunehmendem Eintrag von Silizium in die  $\text{Fe}^0$ -Versuchssäule wurde der Bereich, in dem die Siliziumkonzentration aufgrund von Oberflächenkomplexierung bzw. Adsorption zurückging, zunehmend passiviert. Ein vergleichbarer Reaktivitätsverlust ergab sich ebenfalls in Gegenwart von Huminsäure, die wahrscheinlich durch Bildung eines organischen Films transportlimitierend wirkt.

Eine sequenzielle Reinigung von Mischkontaminationen wurde durch die Abfolgen  $\text{Fe}^0$ -Aktivkohle und  $\text{Fe}^0$ -ORC erzielt. Dadurch, dass eine Reihe von schlechter an Aktivkohle sorbierender Schadstoffe mit  $\text{Fe}^0$  reaktiv dehalogeniert werden kann, lässt sich die Standzeit der Aktivkohle durch das Vorschalten von  $\text{Fe}^0$  deutlich verlängern. Korrosi-

onsprozesse wirken sich hierbei nicht negativ auf die Sorptionseigenschaften der Aktivkohle aus. In Abhängigkeit der  $\text{Fe}^0$ -Standzeit besteht für die Kombination dieser beiden Materialien ein beträchtliches Einsparpotenzial gegenüber einer reinen Aktivkohle-Sorptionswand. Mit der Kombination von  $\text{Fe}^0$  und ORC wurde gezeigt, dass trotz der zunächst reduzierenden Bedingungen im Abstrombereich einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand durch die Zugabe von Oxidationsmitteln der mikrobielle Schadstoffabbau angeregt und gesteigert werden kann, so dass eine Behandlung von Mischkontaminationen möglich ist. Im Vergleich zu der Kombination von Aktivkohle und  $\text{Fe}^0$  ist ein solcher Ansatz eher bei geringen Konzentrationen der biologisch abzubauenen Stoffe als Alternative zu einer Aktivkohle-Sorptionswand zu sehen.

Mit den Ergebnissen zur Langzeitreaktivität von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden, die sich auch in Untersuchungen internationaler Forschungseinrichtungen bestätigten, wurde ein Beitrag zum Prozessverständnis geleistet, der die Anerkennung dieses Verfahrens als Alternative zu herkömmlichen Grundwassersanierungsverfahren weiter voran trägt. Durch eine verbesserte Abschätzung der  $\text{Fe}^0$ -Standzeit können die erforderlichen finanziellen Aufwendungen enger abgesteckt werden. Da bisher noch keine geeigneten Methoden zur in situ-Sanierung von Grundwasserkontaminationen mit verschiedenen beteiligten Schadstoffgruppen entwickelt wurden, konnte mit den dargestellten Reaktorkombinationen erstmals ein vielversprechender Ansatz zur Behandlung solcher Kontaminationen vorgestellt werden. Das häufige Auftreten von Mischkontaminationen an Altstandorten, wie es besonders im ostdeutschen Raum zu verzeichnen ist, verdeutlicht die Relevanz solcher Grundwassersanierungsmaßnahmen.

## Abstract

Permeable reactive barriers (PRB) in general and  $\text{Fe}^0$ -PRBs in particular are increasingly emerging as an attractive alternative to conventional groundwater remediation methods. However, despite the rising number of examples of successful national and international applications mainly two important questions remained unanswered so far about these remediation techniques. Firstly, it is unclear, how long  $\text{Fe}^0$ -PRBs can be used without exchanging the iron and what influence individual groundwater constituents could have on the iron's life time. Secondly, residual wastes frequently result in a mixed contaminant load in groundwater with substances that are non-degradable by iron. All previous optimization approaches of  $\text{Fe}^0$  technology have not resulted in successful remediation of such contamination. To what extent a combination of different types of reactive materials could be an appropriate remediation strategy is question of international research projects.

In this work a field trial was used to investigate how the reductive dechlorination of chlorinated ethylenes with commercially available granular iron could be affected by carbonate precipitation, microbial sulphate reduction and the development of molecular hydrogen. Supplementary column studies were performed under laboratory conditions to investigate the influence of silicon and natural organic matter on the degradation of the model contaminant trichloroethylene (TCE). Further it was examined if combinations of  $\text{Fe}^0$ /activated carbon and  $\text{Fe}^0$ /oxygen releasing compounds (ORC<sup>®</sup>) are suitable to remediate contamination consisting of trichloroethylene and monochlorobenzene.

Only in the case of microbial sulphate reduction did the investigations about the long term reactivity show an increased degradation which can be explained by accelerated electron flux due to formation of galvanic cells and by take up of hydrogen by sulphate reducing bacteria. Carbonate, silicon and natural organic matter passivated  $\text{Fe}^0$  surfaces. Precipitation of carbonate led to coverage of the surface and to decreased degradation in the long term. Whereas degradation of TCE despite deceleration resulted in 93% loss, degradation of all the other chlorinated ethylenes nearly ceased. Addition of silicon caused a decline in TCE degradation indicated by a change in degradation kinetics from first to zeroth order. With increasing input of silicon, the area where silicon concentrations declined due to surface complexation or adsorption increasingly was passivated. A comparable reactivity loss could be observed in the presence of a humic acid, probably due to the formation of a mass transfer limiting organic film.

A sequential remediation of mixed contaminants was obtained by the sequences  $\text{Fe}^0$ -activated carbon and  $\text{Fe}^0$ -ORC. The life time of activated carbon could be extended, since a series of substances weakly sorbing to activated carbon could be reductively dehalogenated by  $\text{Fe}^0$ . No negative influence of the corrosion reactions was observed on the sorptive properties of activated carbon. Depending on the iron's life time there is a considerable economic advantage for the combination of these two materials compared to a pure activated carbon sorption barrier.

With the combination of  $\text{Fe}^0$  and ORC it was shown that the microbial contaminant deg-

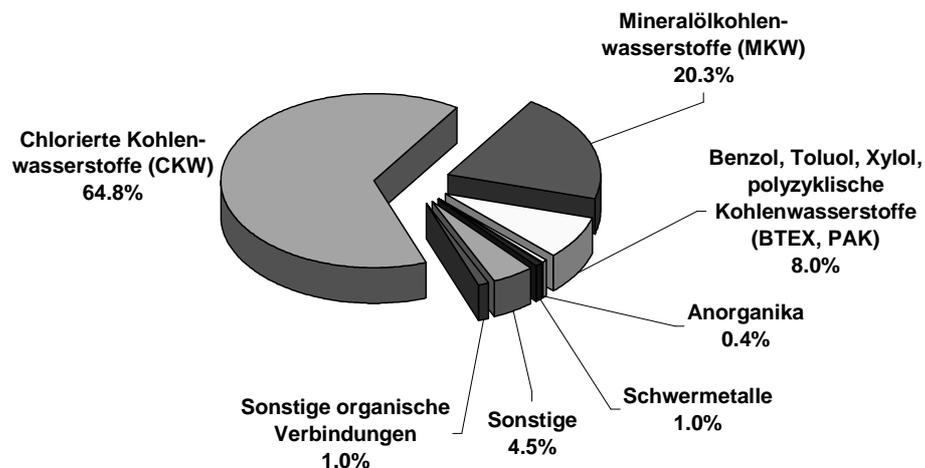
radation can be stimulated and enhanced by addition of oxidants despite the initially reducing conditions downgradient of a  $\text{Fe}^0$ -PRB so that the remediation of mixed contamination was enabled. Compared to the combination of  $\text{Fe}^0$  and activated carbon, this approach can be regarded as an alternative to an activated carbon sorption barrier rather at low concentrations of biologically degradable substances.

The results of the above longterm reactivity studies of  $\text{Fe}^0$ -PRBs have made a contribution to process understanding which are confirmed by investigations of international research facilities and in addition further the acceptance of this approach as a alternative to traditional remediation methods. The necessary financial expenditure can be calculated more closely by improved estimation of the iron's life time. Since no appropriate methods for the in situ treatment of groundwater pollution with mixed contaminant groups hve been developed so far, an encouraging approach for the remediation of such contamination was presented for the first time with the described reactor combinations. The frequent appearance of mixed contaminants at waste sites such as are known from the eastern part of Germany indicate the relevance of such groundwater remediaion measures.

# 1. Einleitung

## 1.1 Grundwasserkontaminationen und Sanierungsansätze

Organische Verbindungen wie chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW), Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (BTEX) und polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) stellen mit über 90% den Großteil der relevanten Grundwasserbelastungen dar (Abbildung 1.1). Bewertet man das Auftreten der einzelnen Substanzen anhand der Nachweishäufigkeit und den jeweiligen Emissionskonzentrationen, so treten die leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (LCKW) unter den 20 Hauptkontaminanten (vgl. Tabelle 1.1) am häufigsten auf. Alle diese 20 Hauptkontaminanten sind nur gering wasserlöslich und werden infolge dieser Eigenschaft zu der Gruppe der NAPL (non-aqueous phase liquid) gezählt. Infolge der schlechten Wasserlöslichkeit liegen diese Stoffe im Untergrund in der Regel in Phase vor, was zu einer langfristigen Nachlösung und einer kontinuierlichen Belastung des Grundwassers führt.



**Abbildung 1.1: Häufigkeit verschiedener Schadstoffgruppen bei Grundwasserschadensfällen (nach LfU, 1997).**

Zur Behandlung von Grundwasserbelastungen organischer Verbindungen wurden in der Vergangenheit im wesentlichen hydraulische Verfahren wie "Pump-and-Treat" eingesetzt, wobei nach dem Abpumpen des belasteten Wassers eine oberirdische Aufbereitung erfolgte. 20 Jahre einer solchen Sanierungspraxis zeigten unerwartet lange Sanierungszeiträume, die vor allem mit fortschreitender Sanierungsdauer keine oder nur noch eine geringe Abnahme der Schadstoffkonzentrationen im geförderten Grundwassers aufweisen. Diese Beobachtungen lassen sich aus geringen transversalen Dispersivitäten (z. B. 0.02-0.08 mm für BTEX und PAK) erklären, die die Nachlösung

aus der Phase verlangsamen (Eberhardt & Grathwohl, 2000). Aufgrund dieser kleinen Dispersivitäten liegen typische Zeitskalen für die Lösung von Teeröl-pools je nach Wasserlöslichkeit der Stoffe in der Größenordnung von Jahrhunderten bis Jahrtausenden.

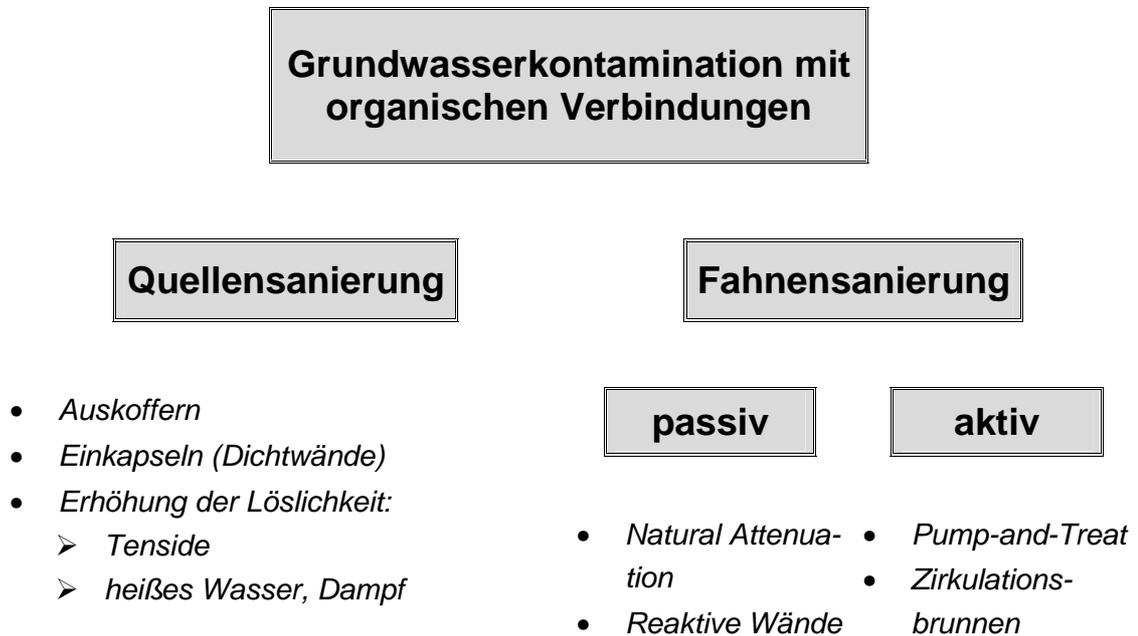
**Tabelle 1.1: Die 20 wichtigsten organischen Substanzen in der Reihenfolge ihrer Bedeutung als Grundwasserkontaminanten aus Altablagerungen (nach Kerndorff, 1997, \* Bewertungszahl Nachweishäufigkeit, \*\* Bewertungszahl Emissionskonzentration) Da die Werte für NWH und EK unterschiedlichen Größenordnungen entstammen, wurden sie jeweils auf Zahlen zwischen 1 und 100 umgerechnet, um eine unterschiedliche Gewichtung auszuschließen. Die größte auftretende NWH bzw. EK erhält die BZ 100 und die kleinste 1. Die Werte der EK wurden zuvor logarithmiert.**

Rang	Substanz	BZ <sub>NWH</sub> *	BZ <sub>EK</sub> **	Produkt
1	1, 2- <i>cis</i> -Dichlorethen	35,7	48,5	1731
2	Trichlorethen	48,1	32,6	1568
3	Perchlorethen	54,3	25,9	1406
4	Benzol	34,6	35,4	1225
5	Dichlormethan	18,2	61,5	1119
6	1,2-Dichlorethan	22,6	44,9	1015
7	Vinylchlorid	21,4	46,0	984
8	p-/m-Xylol	27,3	24,5	669
9	Trichlormethan	26,4	21,3	562
10	p-Kresol	16,8	32,9	553
11	1,1,1-Trichlorethan	27,3	20,2	551
12	Toluol	20,1	25,7	517
13	Monochlorbenzol	15,9	26,6	423
14	o-Kresol	15,9	26,5	421
15	Tetrachlormethan	17,7	23,7	419
16	Ethylbenzol	14,0	28,9	405
17	<i>trans</i> -DCE	9,6	41,1	395
18	1,4-Dichlorbenzol	15,1	24,5	370
19	o-Xylol	11,9	28,2	336
20	1,1,2-Trichlorethan	10,1	29,9	302

Vor diesem Hintergrund wird in den letzten Jahren an der Entwicklung alternativer, effektiverer und kostengünstigerer Verfahren gearbeitet. Diese Verfahren lassen sich zunächst in die Behandlung der Schadstoffquelle und die Sanierung oder Sicherung der von der Quelle sich ausbreitenden Kontaminationsfahne einteilen (vgl. Abbildung 1.2). Die Effektivität von Quellensanierungen wird aktuell kontrovers diskutiert. Einerseits führen alle Methoden, die zu einer Verringerung der Schadstoffmasse im Untergrund führen, zu insgesamt kürzeren Sanierungslaufzeiten. Andererseits ist eine genaue

Lokalisierung der Schadensquelle zum einen oft nicht möglich, so dass trotz Energie- und Kapitalaufwendung eine nicht tolerierbare Grundwasserbelastung bestehen bleibt und weiterhin eine Sicherung der Kontaminationsfahne erforderlich ist. Zum anderen können Teile des zuvor häufig homogen ausgebildeten Schadstoffpools mit relativ geringer äußerer Oberfläche durch einen Eingriff feiner verteilt im Boden zurückbleiben und trotz verringerter Masse durch die erhöhte Oberfläche zu einer höheren Emission und höheren Konzentrationen führen. Auch unter den langen prognostizierten Sanierungszeiten von Hunderten bis Tausenden von Jahren ist eine unvollständige Massenverringering als fragwürdig zu betrachten.

Wird eine Sanierung der Kontaminationsfahne angestrebt, so kann zunächst abgeschätzt werden, in wie weit das natürliche Rückhalte- und Abbauvermögen des Aquifers (Natural Attenuation) hierzu ausreicht und eine räumlich begrenzte Erstreckung einer Fahne hierdurch langfristig aufrechtzuerhalten ist. Ist dieses Potential jedoch zu gering oder gilt es, die Ausbreitung zum Beispiel über eine Grundstücksgrenze hinweg zu verhindern, so kann dies durch den Einsatz von Reaktionswänden geschehen (siehe Kapitel 1.2). Eine umfangreiche und detaillierte Auflistung, Beschreibung sowie Leitfäden zur Auswahl der jeweils adäquaten Sanierungsmethoden werden von der Umweltschutzbehörde der Vereinigten Staaten auf deren Internetseiten angeboten (USEPA, 2001a).



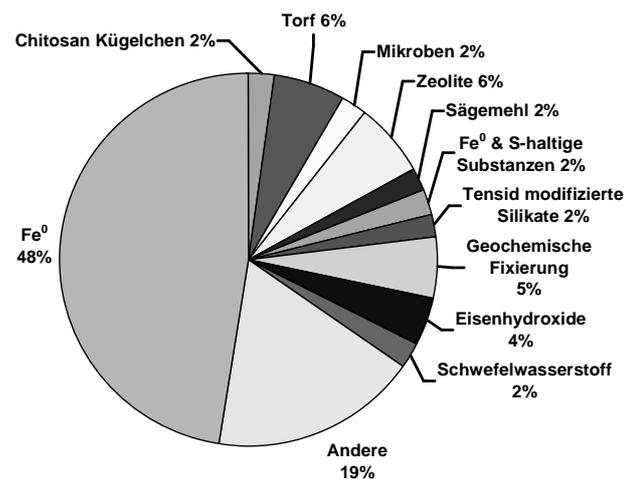
**Abbildung 1.2: Schematischer Überblick über Strategien zur Behandlung von Grundwasserschadensfällen mit exemplarischen Sanierungs- bzw. Sicherungsverfahren.**

## 1.2 Permeable Reaktionswände zur Behandlung von Schadstoffahnen

Unter dem Begriff Reaktionswand versteht man das Einbringen reaktiver Materialien in den Untergrund mit dem Ziel der Begrenzung einer Schadstoffahne, wobei das kontaminierte Grundwasser das reaktive Material durchströmt und die Schadstoffe fixiert, abgebaut oder in unbedenkliche Substanzen umgewandelt werden, um im Abstrom die Konzentrationen auf die angestrebten Richtwerte zu erniedrigen. Im deutschsprachigen wie im englischsprachigen Raum gibt es mehrere äquivalente Begriffe wie z. B. (permeable) reaktive Wand/Barriere, durchströmte Reinigungswand, (passive) geochemische Barriere bzw. permeable reactive barrier (PRB), reactive wall, treatment wall, die diese Technologie beschreiben.

Reaktionswände können bei unterschiedlichsten hydrogeologischen Bedingungen eingesetzt werden, wenn es langfristig möglich ist, innerhalb des reaktiven Bereiches eine höhere Permeabilität als im umgebenden Aquifer aufrecht zu erhalten, um so eine vollständige Erfassung des belasteten Grundwassers zu gewährleisten. Vereinfachend, jedoch nicht zwingend notwendig für die Implementierung wirkt ein nach unten abgrenzender Aquitard.

Anhand der Vielzahl für den Einsatz innerhalb einer Reaktionswand zur Verfügung stehender Materialien (siehe Abbildung 1.3) steht dieser Grundwassersanierungsmethode ein weites Spektrum von Kontaminanten gegenüber, die grundsätzlich behandelbar sind (siehe Abbildung 1.4 u. Abbildung 1.5). Im wesentlichen lassen sich die Prozesse, die durch die Auswahl eines bestimmten reaktiven Materials ausgelöst,



**Abbildung 1.3: Für Reaktionswände verwendete Materialien. Die prozentualen Angaben basieren auf 124 Projekten. Nach Sacre (1997) zitiert in Scherer *et al.* (2000).**

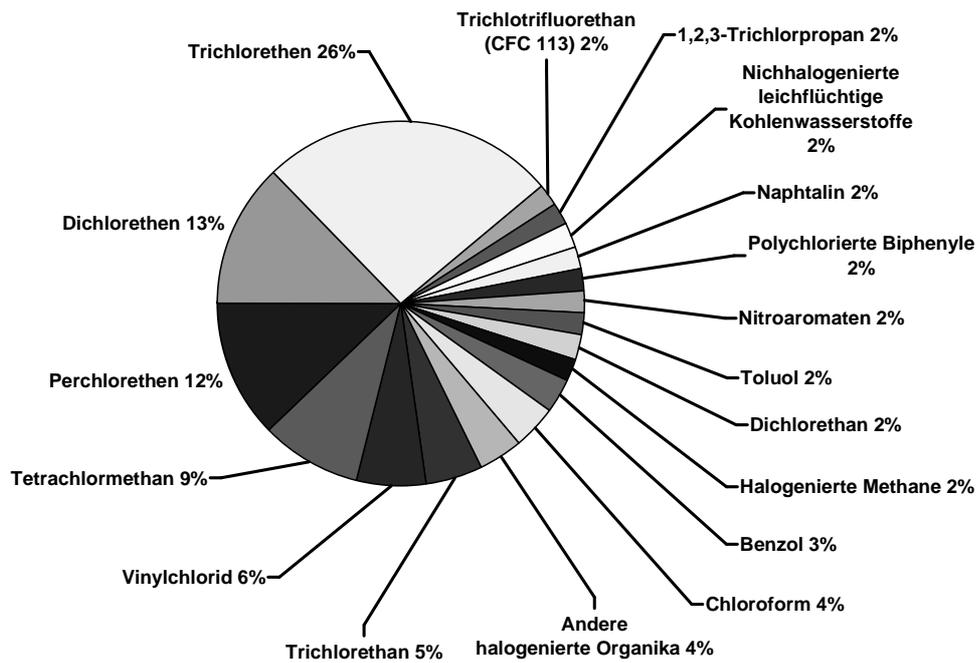


Abbildung 1.4: Am häufigsten mit Reaktionswänden behandelte organische Kontaminanten. Die prozentualen Angaben basieren auf 124 Projekten. Nach Sacre (1997) zitiert in Scherer *et al.* (2000).

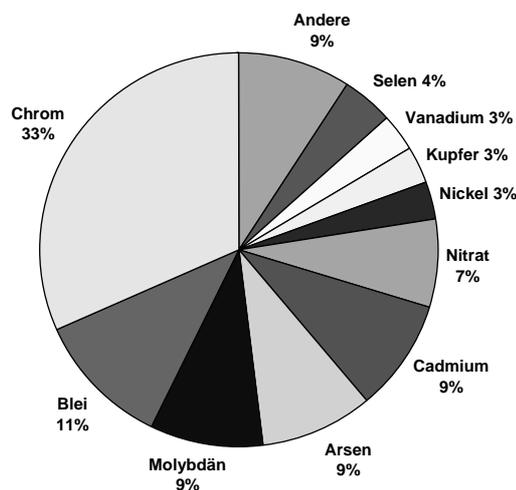
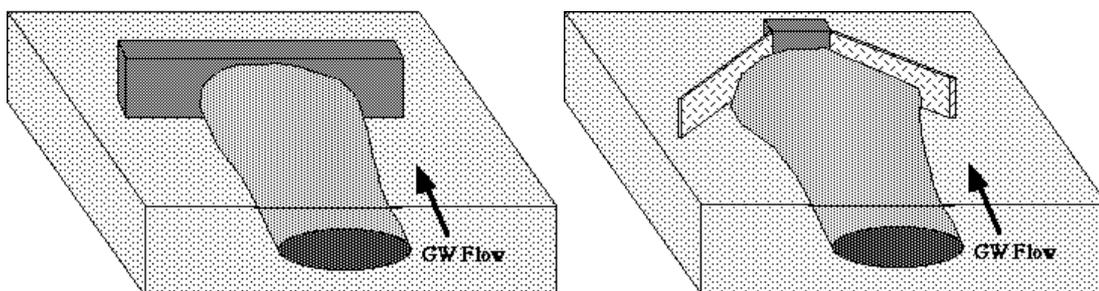


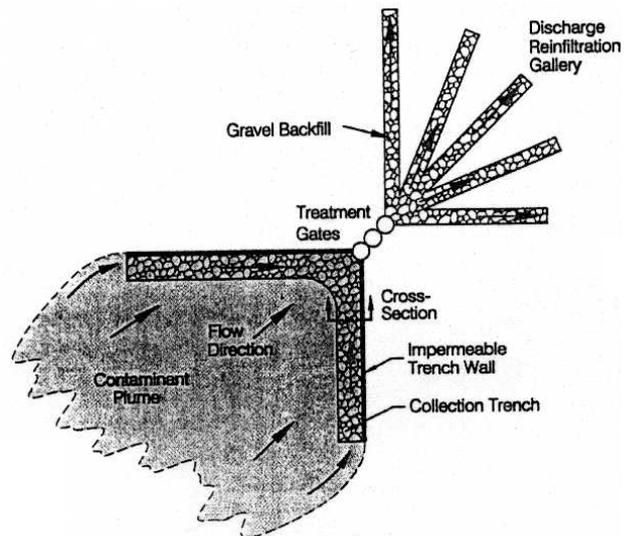
Abbildung 1.5: Am häufigsten mit Reaktionswänden behandelte anorganische Kontaminanten. Die prozentualen Angaben basieren auf 124 Projekten. Nach Sacre (1997) zitiert in Scherer *et al.* (2000).

unterstützt, beschleunigt oder verstärkt werden sollen, in drei Bereiche einteilen, wobei Überschneidungen und Interaktionen nicht auszuschließen und häufig auch erwünscht sind. Erstens können durch das Einbringen von Reduktions- oder Oxidationsmitteln die Kontaminanten über eine abiotische Redoxreaktion ausgefällt, abgebaut oder in unbedenkliche Stoffe umgewandelt werden, wobei es erforderlich ist, dass die zur Verfügung gestellten Substanzen ein hohes Reduktions- bzw. Oxidationspotential aufweisen. Zweitens ist es weiterhin möglich, auch schwächere Reduktions-/Oxidationsmittel einzusetzen, wenn die Dekontamination mikrobiell katalysiert wird. Und drittens kann der meist hydrophobe Charakter organischer Kontaminanten ausgenutzt werden, um diese mit Sorptionswänden dem Grundwasser zu entziehen. Ein ausführlicher Überblick über verschiedene reaktive Materialien und die jeweils damit behandelbaren Substanzen ist z. B. bei Dahmke *et al.* (1996) gegeben. Auf die in dieser Arbeit eingesetzten Füllmaterialien elementares Eisen ( $\text{Fe}^0$ ), Aktivkohle und ORC (oxygen release compound) wird in Kapitel 1.3 detailliert eingegangen.

Reaktionswände lassen sich anhand ihrer Konstruktionsweise grundsätzlich in zwei Arten einteilen. Vollflächig durchströmte Reaktionswände (continuous PRB) erstrecken sich über die gesamte Breite der Schadstoffahne, wogegen beim Funnel-and-Gate-System als Trichter wirkende Abdichtungen (Funnel) den Grundwasserstrom dem im Gate eingesetzten Reaktor zuführen (siehe Abbildung 1.6). Vollflächig durchströmte Reaktionswände werden für kleinräumige Schadensfälle aufgrund der einfacheren Implementierung bevorzugt, wogegen Funnel-and-Gate-Systeme favorisiert werden, wenn großflächige Belastungen abzureinigen sind, die Reaktorfüllung auszutauschen ist oder eine Hintereinanderschaltung verschiedener Reaktoren oder eine Kassettenbauweise angestrebt wird. Für die Anwendung in gering durchlässigem Untergrund wurde das sogenannte Trench-and-Gate-System entwickelt (siehe Abbildung 1.7), das im Abstrom eine strahlenförmige Kiesdrainagengalerie zur Reinfiltration besitzt (Blowes *et al.*, 2000b).



**Abbildung 1.6: Unterschiedliche Konstruktionsweisen von Reaktionswänden. Links: vollflächig durchströmte Reaktionswand, rechts: Funnel-and-Gate-System.**



**Abbildung 1.7: Trench-and-Gate-System.**

Für die ingenieurtechnische Umsetzung von Reaktionswänden steht eine Reihe von Methoden wie z. B. überschnittenes Bohrlochverfahren, einfaches Ausheben und Verfüllen, speziell entwickelte "Trenching Machines", mit denen der Aushub und Wiederfüllung in einem Arbeitsgang erfolgt, oder Hochdruckinjektionsverfahren zur Verfügung, die neben weiteren Verfahren bei Day *et al.* (1999), Gavaskar *et al.* (1997) oder Powell *et al.* (1998) beschrieben werden.

## 1.3 Fe<sup>0</sup>, Aktivkohle und ORC als Reaktorfüllstoffe

### 1.3.1 Elementares Eisen (Fe<sup>0</sup>)

Für den Einsatz in Reaktionswänden ist elementares Eisen der am weitesten untersuchte und am häufigsten verwendete Füllstoff, da es den hierfür geforderten Ansprüche wie hohe Reaktivität, Langzeitstabilität, Verfügbarkeit, geringe Kosten, hydraulische Eignung (geeignete Partikelgröße) und ökologische Unbedenklichkeit grundlegend entspricht. Die prinzipielle Eignung basiert auf dem niedrigen Redoxpotential von Fe<sup>0</sup>, das die Dekontamination durch Reduktion der Schadstoffe zu unbedenklichen Substanzen ermöglicht. Durch diese Redoxreaktion bei der Fe<sup>0</sup> oxidiert wird, können anorganische Verbindungen (s. Tabelle 1.2) reduziert und als schwerlösliche Präzipitatbildungen unter Beibehaltung eines reduzierten Millieus fixiert und organische Verbindungen (s. Tabelle 1.3) reduktiv abgebaut werden.

**Tabelle 1.2: Mit Fe<sup>0</sup> behandelbare anorganische Substanzen.**

Gruppe	Substanz
Metalle	Chrom <sup>(1), (2), (4)</sup>
	Nickel <sup>(1), (4)</sup>
	Blei <sup>(1)</sup>
	Uran <sup>(1), (2), (5), (6), (7), (9)</sup>
	Technetium <sup>(1), (2)</sup>
	Eisen <sup>(1)</sup>
	Mangan <sup>(1)</sup>
	Selen <sup>(1), (2)</sup>
	Kupfer <sup>(1), (2)</sup>
	Kobalt <sup>(1)</sup>
	Cadmium <sup>(1)</sup>
	Zink <sup>(1), (4)</sup>
	Quecksilber <sup>(2)</sup>
	Antimon <sup>(3)</sup>
Anionische Kontaminanten	Sulfat <sup>(1)</sup>
	Nitrat <sup>(1), (2)</sup>
	Phosphat <sup>(1)</sup>
	Arsen <sup>(1), (2), (8)</sup>

<sup>(1)</sup> (Powell *et al.*, 1998)

<sup>(2)</sup> (Blowes *et al.*, 2000a)

<sup>(3)</sup> (Shokes & Möller, 1999)

<sup>(4)</sup> (Dries *et al.*, 2001a)

<sup>(5)</sup> (Gu *et al.*, 1998)

<sup>(6)</sup> (Farrell *et al.*, 1999)

<sup>(7)</sup> (Fiedor *et al.*, 1998)

<sup>(8)</sup> (Su & Puls, 2001)

<sup>(9)</sup> (Morrison *et al.*, 2001)

Tabelle 1.3: Mit Fe<sup>0</sup> behandelbare organische Substanzen.

Gruppe	Substanz	Abkürzung	k <sub>SA</sub> [l·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ] *	t <sub>1/2</sub> [min] **
Methane	Tetrachlormethan <sup>(1)</sup> (=Carbontetrachlorid)	PCM (CT)	1.2·10 <sup>-1</sup> <sup>(2)</sup>	0.10
	Trichlormethan <sup>(1)</sup> (=Chloroform)	TCM (CF)	9.2·10 <sup>-4</sup> <sup>(2)</sup>	13
	Tribrommethan	TBM	1.7·10 <sup>-2</sup> <sup>(2)</sup>	0.70
	Dichlormethan <sup>(1)</sup>	DCM		
	1,2-Dibromethan <sup>(1)</sup>	DBM		
Ethane	Hexachlorethan <sup>(1)</sup>	HCA	3.1·10 <sup>-2</sup> <sup>(2)</sup>	0.38
	1,1,2,2-Tetrachlorethan	1,1,2,2-TeCA	1.3·10 <sup>-2</sup> <sup>(2)</sup>	0.91
	1,1,1,2-Tetrachlorethan	1,1,1,2-TeCA	1.4·10 <sup>-2</sup> <sup>(2)</sup>	0.85
	1,1,1-Trichlorethan <sup>(1)</sup>	1,1,1-TCA	1.1·10 <sup>-2</sup> <sup>(2)</sup>	1.1
	1,1,2-Trichlorethan <sup>(1)</sup>	1,1,2-TCA		
	1,1-Dichlorethan <sup>(1)</sup>	1,1-DCA		
Ethene	Tetrachlorethen <sup>(1)</sup>	PCE	2.1·10 <sup>-3</sup> <sup>(2)</sup>	5.7
	Trichlorethen <sup>(1)</sup>	TCE	3.9·10 <sup>-4</sup> <sup>(2)</sup>	30
	cis-1,2-Dichlorethen <sup>(1)</sup>	cis-DCE	4.1·10 <sup>-5</sup> <sup>(2)</sup>	290
	trans-1,2-Dichlorethen <sup>(1)</sup>	trans-DCE	1.2·10 <sup>-4</sup> <sup>(2)</sup>	99
	1,1-Dichlorethen <sup>(1)</sup>	1,1-DCE	6.4·10 <sup>-5</sup> <sup>(2)</sup>	190
	Vinylchlorid <sup>(1)</sup>	VC	5.0·10 <sup>-5</sup>	240
Propane	1,2,3-Trichlorpropan <sup>(1)</sup>	1,2,3-TCP	6.1·10 <sup>-6</sup> <sup>(2)</sup>	1900
	1,2-Dichlorpropan <sup>(1)</sup>	1,2-DCP		
N-Aromaten	2,4,6-Trinitrotoluol	TNT	9.4·10 <sup>-5</sup> -2·10 <sup>2</sup> <sup>(3)</sup>	
	2-Nitrotoluol <sup>(7)</sup>	2-NT		
	Nitrobenzol <sup>(8)</sup>		1.5·10 <sup>1</sup> <sup>(4)</sup>	
	Nitrosobenzol <sup>(4)</sup>			
Azo-Farbstoffe	Acid Blue 113 <sup>(5), (6)</sup>			
	Acid Orange II <sup>(6)</sup>		1.3·10 <sup>0</sup> <sup>(5)</sup>	
Sonstige	Pentachlorphenol	PCP	3.2·10 <sup>-4</sup> <sup>(9)</sup>	

\* Auf Oberfläche/Lösungsvolumen-Verhältnis normierte Ratenkonstanten erster Ordnung.

\*\* Aus den aufgelisteten k<sub>SA</sub>-Werten für ein Oberflächen/Lösungsvolumen-Verhältnis von 3.5 m<sup>2</sup>·ml<sup>-1</sup> berechnet (Tratnyek *et al.*, 1997).

<sup>(1)</sup>(Powell *et al.*, 1998)    <sup>(4)</sup>(Agrawal & Tratnyek, 1996)    <sup>(7)</sup>(Klausen *et al.*, im Druck)

<sup>(2)</sup>(Johnson *et al.*, 1996)    <sup>(5)</sup>(Nam & Tratnyek, 2000)    <sup>(8)</sup>(Scherer *et al.*, im Druck)

<sup>(3)</sup>(Tratnyek *et al.*, 2001)    <sup>(6)</sup>(Bigg & Judd, 2001)    <sup>(9)</sup>(Kim & Carraway, 2000)

### 1.3.1.1 Abbauprozesse und Abbaukinetik

Zur Dimensionierung von Reaktionswänden und zur Beurteilung des Einflusses spezieller Parameter auf die Reaktivität ist es notwendig, die Kinetik des Abbauprozesses zu kennen, um durch die Ermittlung der entsprechenden Ratenkonstanten die Reaktivität eines Materials zu charakterisieren und eine eventuelle Veränderung der Reaktivität anhand dieser Ratenkonstanten quantifizieren zu können. Die dehalogenierende Wirkung von elementaren Metallen ist bereits lange bekannt (Bachiocchi, 1983; Doblner & Burjholder, 1988; Sweeny & Fischer, 1972), die ersten Untersuchungen zur Anwendung von Metallgranulaten innerhalb von Reaktionswänden wurden jedoch erst Mitte der 90er Jahre publiziert (Gillham, 1995; Gillham & O'Hannesin, 1994; Matheson & Tratnyek, 1994). Hierin und in zahlreichen nachfolgenden Veröffentlichungen ging man von einer sequenziellen schrittweisen Hydrogenolyse halogener Kohlenwasserstoffe aus, die entsprechend Gleichung 1.1 mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung erfolgt (z. B. Sivavec & Horney, 1995).

Gleichung 1.1 
$$\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c$$

*c*: gelöste Konzentration

*k<sub>1</sub>*: Ratenkonstante pseudo-erster Ordnung

*t*: Zeit

Geringe Anteile der Metabolite gehen dabei in Lösung und werden nachfolgend ebenfalls reduktiv dehalogeniert. Intensive prozessorientierte Untersuchungen haben neuerdings ergeben, dass sowohl die Abbaupfade als auch die kinetische Limitierung differenzierter betrachtet werden müssen. Bereits Ergebnisse von Burriss *et al.* (1997), Johnson *et al.* (1998), Johnson *et al.* (1996) und Scherer & Tratnyek (1995) zeigten eine Abnahme der Ratenkonstanten pseudo-erster Ordnung bei zunehmender CKW-Konzentration, wobei sich bei Johnson *et al.* (1998) und Wüst *et al.* (1999) eine Annäherung der Abbaurate an ein Maximum andeutet, bei hohen Konzentrationen der Abbau unabhängig von der Konzentration wird und einer Kinetik nullter Ordnung folgt (Gleichung 1.2).

Gleichung 1.2 
$$\frac{dc}{dt} = -k_0$$

*k<sub>0</sub>*: Ratenkonstante nullter Ordnung

Auf den Ergebnissen von Johnson *et al.* (1998) und Wüst *et al.* (1999) basierend wurden Modellansätze entwickelt, die zum einen den Übergang von erster zu nullter Ordnung bei hohen Konzentrationen beschreiben (Johnson *et al.*, 1998; Wüst *et al.*, 1999)

und zum anderen zusätzlich Konkurrenzreaktionen bei Mischkontaminationen für eine Prognose der Abbauraten mitberücksichtigen (Arnold & Roberts, 2000a; Schäfer *et al.*, 2001a; Schäfer *et al.*, 2001b). Bei den Dimensionierungsberechnungen für den Bau einer Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand auf dem Gelände der Alameda Naval Air Station bei San Francisco wurden Limitierungen der Abbauraten durch Oberflächensättigung, wie sie die erwähnten Modellansätze beinhalten, nicht berücksichtigt (Devlin *et al.*, 2000). Dies führte bei zeitweise hohen auftretenden Konzentrationen (>200 mg/l *cis*-DCE + VC) zu einem vorübergehenden Schadstoff-Durchbruch, da auch für diesen hohen Konzentrationsbereich ein Abbau pseudo-erster Ordnung angenommen wurde.

Mit Laborversuchen von Roberts *et al.* (1996), bei denen der Abbau von DCE mit Fe<sup>0</sup> untersucht wurde, konnte erstmals gezeigt werden, dass der bis dahin weitgehend als einziger möglicher Abbaupfad akzeptierte Prozess der sequenziellen schrittweisen Hydrogenolyse die beobachtete Bildung von Acetylen nicht erklären kann. Nur über einen weiteren Abbaupfad, der sich aus dem Prozess der  $\beta$ -Elimination ergibt, konnte die Acetylenbildung erklärt werden. In einer Reihe weiterer Versuche mit Fe<sup>0</sup>, Zn<sup>0</sup> und Bimetallen (Arnold *et al.*, 1999; Arnold & Roberts, 1998; Arnold & Roberts, 2000b; Fennelly & Roberts, 1998) bestätigte sich auch für chlorierte Ethane und alle weiteren chlorierten Ethene, dass  $\beta$ -Elimination den wesentlichen Anteil des Gesamtabbaus darstellt und dieser Prozess stoffspezifisch für bis zu 99% des Abbaus verantwortlich sein kann. Die genannten Publikationen haben dazu geführt, dass allgemein von einem primären Abbau via  $\beta$ -Elimination ausgegangen wird (z. B. Blowes *et al.*, 1999; Hocking *et al.*, 2000, Farrell *et al.*, 2000).

Nicht nur für den Abbau organischer Kontaminationen, sondern auch zur Behandlung anorganischer Grundwasserkontaminanten, wie sie z. B. häufig im Zusammenhang mit sauren Grubenwässern auftreten, zeigte sich der Einsatz von Fe<sup>0</sup> als vielversprechend (z. B. Blowes *et al.*, 2000; Shokes & Möller, 1999). Die Reaktion dieser Wässer mit Fe<sup>0</sup> führt zu einer Erhöhung des pH-Wertes bis in den neutralen Bereich, und die Konzentrationen gelöster Metalle können durch verschiedene Prozesse drastisch verringert werden. Cadmium und Kupfer werden durch Reduktion zum elementaren Metall an der Fe<sup>0</sup>-Oberfläche gebunden. Aluminium fällt als Al(OH)<sub>3</sub> oder Aluminium-Hydroxid/Sulfat-Komplex durch den mit der Reduktion des Wassers verbundenen pH-Anstieg (bei pH > 5.5) aus der Lösung aus. Nickel und Zink bilden bei steigendem pH Komplexe mit Hydroxid- und Sulfationen, bei gleichzeitiger mikrobieller Sulfatreduktion werden Nickel und Zink als schwerlösliche Sulfide gefällt. Dies gilt auch für Blei, das bei pH 7 ansonsten gut lösliches Pb<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4+</sup> und Pb<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub><sup>4+</sup> sowie PbCO<sub>3</sub><sup>0</sup> bildet. Arsen und Antimon kopräzipitieren mit Eisen, wogegen Chrom durch Reduktion schlecht lösliche Cr(III)-Präzipitate bildet (Shokes & Möller, 1999). Für anorganische Kontaminationen wurde Fe<sup>0</sup> bisher am häufigsten für Chromatschadensfälle verwendet (Kjeldsen & Fuglsang, 2000; Puls *et al.*, 1999). Eine Vielzahl von Untersuchungen zeigte hierfür die grundsätzliche Eignung und Anwendbarkeit, aber auch die Grenzen dieser Methode (Astrup *et al.*, 2000; Blowes *et al.*, 1999a; Blowes & Mayer, 1999; Blowes *et al.*, 1999b; Kjeldsen & Fuglsang, 2000; Kjeldsen & Loch, 2000; Puls *et al.*, 1999; Puls *et al.*, 2000; Schlicker *et al.*, 2000), da mit der Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) eine oxidative Trans-

formation des elektrisch relativ gut leitenden oberflächenbedeckenden Magnetits zu den schlechter leitenden, inhibierenden Mineralphasen Maghämmit und Hämatit einhergeht, was zu einer begrenzten Cr-Reduktionskapazität für Fe<sup>0</sup> führt (Schlicker *et al.*, 2000). Weitere anorganische Substanzen, die mit Fe<sup>0</sup> dem Grundwasser entzogen werden können, sind in Tabelle 1.2 aufgeführt. Nicht behandelbar sind die Substanzen in Tabelle.1.4.

**Tabelle.1.4: Mit Fe<sup>0</sup> nicht behandelbare organische Substanzen (Powell *et al.*, 1998).**

Organische Substanzen	Anorganische Substanzen
Dichlormethan	Chlorid
1,2-Dichlorethan	Perchlorat
Chlorethan	
Chlormethan	

### 1.3.1.2 Einflüsse auf die Fe<sup>0</sup>-Reaktivität

Um im Vorfeld von Sanierungsmaßnahmen abschätzen zu können, ob der Einsatz von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden in Betracht gezogen werden kann, ist die Kenntnis abbausteuender Parameter erforderlich. Dieses Wissen ist ebenfalls für die Interpretation der im Rahmen von Voruntersuchungen durchzuführenden Dimensionierungsversuche (i.d.R. Säulenversuche) notwendig. Einige wichtige Kenngrößen, wie z. B. die spezifische Fe<sup>0</sup>-Oberfläche, wurden bereits erkannt und deren Einfluss quantitativ beschrieben. Wie schnell Kontaminanten durch Fe<sup>0</sup> einer Lösung entzogen werden, kann jedoch von einer Vielzahl von Faktoren wie den Kontaminanten selbst, der Beschaffenheit des Eisengranulats sowie der geochemischen Zusammensetzung des Grundwassers beeinflusst werden. Der Kenntnisstand und der Forschungsbedarf zu den jeweiligen Einflussfaktoren ist unterschiedlich und wird im folgenden beschrieben.

Die in Tabelle 1.3 aufgeführten **organischen Kontaminanten** stellen gegenüber Fe<sup>0</sup> Oxidationsmittel dar, und es ließen sich für viele CKW gute Korrelationen zwischen deren Redoxpotential und der jeweiligen Ratenkonstante erster Ordnung erstellen (Johnson *et al.*, 1996; Roberts *et al.*, 1996). Um für Stoffe, für die noch keine experimentellen Daten vorliegen, Abschätzungen über die Abbaurate zu treffen, wurden Modelle (QSAR: Quantitative Structure-Activity Relationship) entwickelt, die die durchschnittliche oberflächennormierte Ratenkonstante erster Ordnung aus der Energie des niedrigsten unbesetzten Orbitals ableiten (Scherer *et al.*, 1998; Tratnyek & Scherer, 1998). Weiterhin wird allgemein beobachtet, dass gesättigte chlorierte Ethene, Ethane und Methane schneller als die jeweils zugehörigen, niederchlorierten Äquivalente abgebaut werden (z. B. Tratnyek *et al.*, 1997). Jedoch zeigt sich, dass z. B. für die chlorierten Ethene auch entgegengesetzte Trends auftreten können (Arnold & Roberts,

2000b; Wüst, 2000), und es ist bisher ungeklärt, ob eisenspezifische Faktoren hierfür verantwortlich sind.

Der wichtigste Parameter des Eisengranulats für die Höhe der Abbaurate ist dessen **spezifische Oberfläche**, und es besteht eine lineare Proportionalität zwischen der Oberflächenkonzentration (Oberfläche/Lösungsvolumen [m<sup>2</sup>/l]) und der Abbaurate (Matheson & Tratnyek, 1994; Sivavec & Horney, 1995). Die Metallzusammensetzung hat zwar einen Einfluss auf das Korrosions- und somit auch auf das Abbauverhalten – so ist z. B. die korrosionsinhibierende Wirkung von Silizium bekannt (Tödt, 1961) – allgemeingültige Aussagen zu einer optimalen Fe<sup>0</sup>-Legierung können jedoch leider nicht getroffen werden, weswegen zahlreiche Vergleichsuntersuchungen mit unterschiedlichen Fe<sup>0</sup>-Chargen durchgeführt wurden (Matheson & Tratnyek, 1994; Sivavec & Horney, 1995; Tratnyek *et al.*, 2001).

Mit ansteigender Anwendung und Forschung im Bereich der Fe<sup>0</sup>-Reaktionswände wurde ein Einfluss der Grundwasserchemie auf das Abbauverhalten durch Fe<sup>0</sup> in den letzten Jahren zunehmend deutlich. Allgemein lässt sich sagen, dass Prozesse und Auswirkungen, die für einzelne Grundwasserkonstituenten aus der Korrosionsforschung bekannt waren, entsprechend auch bei der Dekontamination zutreffen.

Bereits 1995 zeigten Milburn *et al.* mit dem Vergleich der kinetischen Parameter für CT, *cis*-DCE und *trans*-DCE, 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 (vgl. Tabelle 1.5). Für TCE ergab sich in temperaturkontrollierten Säulenversuchen der Environmetal

**Tabelle 1.5: Abbau von CT, *cis*-DCE und *trans*-DCE in deionisiertem H<sub>2</sub>O bei 25° und 55°C; Anfangsratenkonstante k, berechnete Halbwertszeiten (t<sub>1/2</sub>) und Zeit, die für den Abbau der ersten 50% der Anfangskonzentration benötigt wird (t<sub>50</sub>) (aus Milburn *et al.*, 1995)**

Verbindung	Temperatur 25°C			Temperatur 55°C		
	k (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (h)	t <sub>50</sub> (h)	k (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (h)	t <sub>50</sub> (h)
Tetrachlorkohlenstoff (CT)	1.73	0.4	5	2.57	0.27	0.3
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen ( <i>cis</i> -DCE)	0.12	6	85	0.35	2	7.5
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen ( <i>trans</i> -DCE)	0.28	2.5	25	0.55	1.25	3

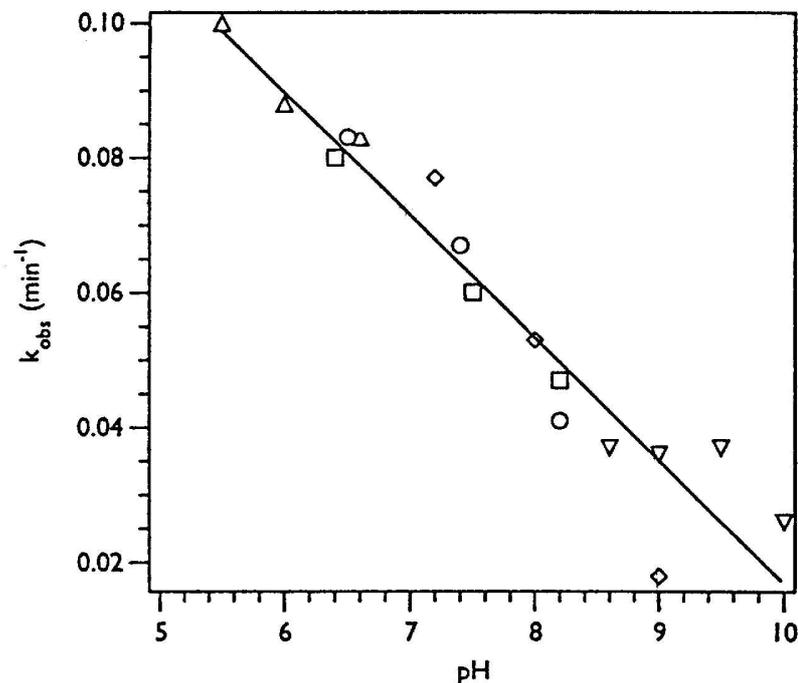
Technologies Inc. (ETI, 1998 zitiert in Gavaskar *et al.*, 1997), dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Temperatur und den beobachteten Ratenkonstanten besteht. So müssen die bei 23°C unter Laborbedingungen bestimmten Halbwertszeiten mit einem Faktor 1.4 multipliziert werden, um diese auf den Feldeinsatz (15°C) zu übertragen. Auch für den Abbau von VC wurde von Deng *et al.* (1999) eine lineare

Temperaturabhängigkeit für den Bereich von 4-45°C nachgewiesen. Nach Su & Puls (1999) variiert jedoch die Zunahme der normierten Halbwertszeiten, die sich durch die Änderung der Temperatur von 25 auf 10°C ergibt, in Abhängigkeit der verwendeten Eisensorte in einem Bereich von Faktor 2 bis Faktor 5. Hieraus ergibt sich, dass zur Dimensionierung von Feldanwendungen ein entsprechender Korrekturfaktor für das zum Einsatz kommende Eisen bekannt sein muss, um die Auslegung der  $Fe^0$ -Reaktionswand den Temperaturverhältnissen vor Ort anzupassen.

Der Zusammenhang zwischen **pH-Wert** und den Abbauraten lässt sich zwar für manche  $Fe^0$ -Chargen nach Matheson & Tratnyek (1994) als lineare Gleichung beschreiben (Gleichung 1.3, Abbildung 1.8), kann jedoch nach den neueren Untersuchungsergebnissen nicht auf alle Systeme übertragen werden, da verschiedene, z. T. gegenläufig wirkende Prozesse auftreten können. So zeigten Untersuchungen von Deng *et al.* (1999), dass sich der Abbau von VC bei der Zunahme des pH von 6 auf 10 zwar maximal um einen Faktor 10 verringern kann, eine direkte Abhängigkeit, wie sie für CT von Matheson & Tratnyek (1994) beschrieben wurde, besteht jedoch nicht.

Gleichung 1.3

$$k_{\text{beob.}} = -0.018 \text{ pH} + 0.20$$



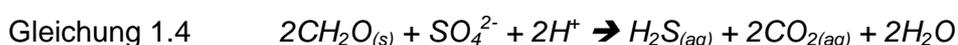
**Abbildung 1.8: Beziehung zwischen pH-Wert und den Ratenkonstanten pseudoerster Ordnung bei der Dechlorierung von CT durch  $Fe^0$  (aus Matheson & Tratnyek, 1994)**

In einem  $Fe^0$ - $H_2O$ -System bilden sich eisen(hydr)oxydische Deckschichten, die metallseitig aus Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) und elektrolytseitig Maghämrit ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ) bestehen (Odziemkowski & Gillham, 1997) wobei Magnetit die dominierende Mineralphase ist

(Bonin *et al.*, 1998; Odziemkowski *et al.*, 1998). Da Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einen relativ hohen (10<sup>-2</sup> Ω) (Shuey, 1975) und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> einen relativ geringen (10<sup>-5</sup> Ω) (Cornell & Schwertmann, 1996) elektrischen Widerstand hat, entscheidet das vom Redoxpotential abhängige Verhältnis von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> über den inhibierenden oder reaktiven Charakter dieser Schichten. Im Grundwasser gelöste starke Oxidationsmittel wie **Sauerstoff** oder Nitrat führen zu höheren Anteilen an Fe(III)-Oxiden und wirken dadurch passivierend. Helland *et al.* (1995) und Liang & Goodlaxson (1995) beobachteten bei hohen O<sub>2</sub>-Konzentrationen durchgeführten Versuchen aufgrund solcher Oberflächenpassivierungseffekte geringere Abbauraten von TCE und Tetrachlorkohlenstoff (CT). Die Reduktion von gelöstem Sauerstoff beschränkte sich bei Mackenzie *et al.* (1997) lediglich auf den direkten Zugangsbereich der Fe<sup>0</sup>-Reaktionszone, führte bei Mackenzie *et al.* (1999) jedoch zu einer verstärkten Eisen(III)(hydr)oxidbildung und einem Zusetzen der Porosität (Clogging), das zum Abschalten eines Reaktors führte.

**Nitrat** wird durch Fe<sup>0</sup> abiotisch ohne wesentliche Freisetzung des Metaboliten Nitrit zu Ammonium reduziert (Cheng *et al.*, 1997), wogegen durch Etablierung denitrifizierender Bakterien wie z. B. *Paracoccus denitrificans* grössere Anteile des ursprünglichen Nitrats zu N<sub>2(g)</sub> umgesetzt werden (Kielemoes *et al.*, 2000; Till *et al.*, 1998). Erfolgt die Nitratreduktion abiotisch, so hat dies wie bei gelöstem Sauerstoff höhere Anteile der inhibierenden Fe(III)-Oxide in den Präzipitatschichten (Gui & Devine, 1995) und damit verbunden, eine Verringerung der Abbauleistung für Uran (Farrell *et al.*, 1999) und Nitroaromaten (Klausen *et al.*, im Druck) bzw. eine Passivierung des TCE-Abbaus (Gillham *et al.*, 2001; Schlicker *et al.*, 2000) zur Folge. Da bei der mikrobiell katalysierten Nitratreduktion der durch die anaerobe Korrosion gebildete Wasserstoff (H<sub>2</sub>) von den Bakterien genutzt wird (Till *et al.*, 1998), ist nicht von einer Umbildung zu Fe(III)-dominierten Deckschichten und einer einhergehenden Inhibierung auszugehen. Es ist vielmehr anzunehmen, dass es zu einem verbesserten Zugang der Kontaminanten zu reaktiven Oberflächen und einem gesteigerten Ladungstransfer durch den Verbrauch des Wasserstoffs kommt.

Für das Oxidationsmittel **Sulfat** wird aktuell davon ausgegangen, dass es abiotisch nicht zu dessen Reduktion durch Fe<sup>0</sup> kommt, sondern dass Sulfat in Fe<sup>0</sup>-Reaktionszonen nur mikrobiell reduziert werden kann (Kölle & Rösch, 1980), da die abiotische Reaktion thermodynamisch gehemmt ist (Ehrlich, 1990; Schlegel, 1992). Somit ist die Bildung inhibierender Fe(III)-Oxidschichten durch die Sulfatreduktion auszuschließen. Abiotische Untersuchungen des Einflusses von Sulfat auf den Schadstoffabbau hatten in Schüttelversuchen (100 – 1000 mg/l) keine Auswirkungen auf den TCE-Abbau (Dries *et al.*, 2001b), in Säulenversuchen zeigte sich dagegen ab Sulfatkonzentrationen von 500 mg/l eine deutliche Inhibierung durch Adsorption von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bzw. Oberflächenkomplexbildungen an den (hydr)oxidischen Grenzflächen (Schlicker, 1999). Der Einfluss der mikrobiellen Sulfatreduktion (s. Gleichung 1.4 und Gleichung 1.5) wird momentan kontrovers diskutiert.





Einerseits wurden infolge mikrobieller Sulfatreduktion vorübergehende Steigerungen von TCE-Abbauraten beobachtet (Dahmke *et al.*, 2000a; Schlicker, 1999), die durch Bildung elektrisch gut leitender Eisensulfide (z.B. 10<sup>-6</sup> Ω für Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>; Shuey, 1975) oder H<sub>2</sub>-Verbrauch zu erklären sind, was auch mit Ergebnissen von Butler & Hayes (1999 & 2000) korreliert, die einen schnellen PCE- und TCE-Abbau an kristallinen Eisensulfiden (z. B. Mackinawit) beobachteten. Andererseits erhielten Dries *et al.* (2001b) deutlich höhere Halbwertszeiten des TCE-Abbaus nach Zugabe von 500 mg/l H<sub>2</sub>S und Bildung von Eisensulfiden.

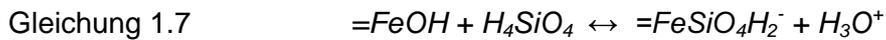
Aufgrund dieser unterschiedlichen Einflüsse, die sich durch gelöstes Sulfat auf den CKW-Abbau ergeben können, sollte mit einem in Kapitel 2.1 beschriebenen Feldversuch untersucht werden, welcher dieser diskutierten Prozesse für die Sanierungspraxis entscheidend ist.

Wie Sulfat ist auch **Phosphat** als Oberflächeninhibitor zu betrachten (Kaesche, 1990; Pyror & Cohen, 1951). Sowohl in Schüttelversuchen (Dahmke *et al.*, 1997; Deng & Burris, 1998) als auch in Säulenexperimenten (Schlicker, 1999) verringerte sich der Abbau von TCE durch Zugabe von PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (1-100 mg/l), wobei eine Verstärkung dieses Effekts mit steigender PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Konzentration auftrat.

**Chlorid** ist aufgrund seiner strukturdestabilisierenden Wirkung durch Einlagerung ins Fe<sup>0</sup>-Kristallgitter für seine korrosionssteigernden Charakter bekannt (Bohnsack, 1989; Pou *et al.*, 1984; Wranglen, 1985). Diese Eigenschaft wirkt sich auch positiv auf die reduktive Fixierung und Adsorption von Uran (Farrell *et al.*, 1999) und die Dehalogenierung organischer Verbindungen wie CT (Johnson *et al.*, 1998), TCE (Dahmke *et al.*, 2000a; Schlicker, 1999) und 2-NT (Klausen *et al.*, im Druck) aus. Für CT wurden nach Zugabe von Cl<sup>-</sup> Reaktivitätssteigerungen um bis zu Faktor vier beobachtet.

Ob **Silizium** auf den Sanierungserfolg einer Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand einen Einfluss haben kann, war zu Beginn der vorliegenden Studien unbekannt, und es wurden diesbezüglich noch keine expliziten Versuche durchgeführt. Der Einfluss von Silizium auf die Korrosion von Eisen ist jedoch weit untersucht. Auf die Korrosionsprozesse von Metallen sollen nach Grauer & Stumm (1982) bereits geringe Mengen an gelöstem Silikat deutlich inhibierende Wirkung haben. Zum Schutze von Fe-Wasserleitungen können sie als Korrosionsinhibitoren dem Wasser zugesetzt werden (Kaesche, 1990; Schumacher *et al.*, 1993). Dieser Korrosionsschutz ist nach Hütter (1992) als Folge der Bildung schwerlöslicher Eisensilikate zu sehen, ohne dass diese jedoch näher beschreiben werden. Röntgendiffraktometrische und Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen von Glasauer (1995) zeigten jedoch, dass in Goethitkristallen kein Fe(III) durch Si(IV) substituiert wird, sondern dass ein kleiner Anteil von Si(IV) unterhalb der Oberfläche clusterartig angelagert wird, während der Großteil an der Goethitoberfläche adsorbiert. Als mehrprotonige Säure kann Silikat über einen sehr breiten pH-Bereich an Fe-Oxiden adsorbieren (Grauer & Stumm, 1982). Im neutralen pH-Bereich bildet sich dabei primär der ladungsneutrale Oberflächenkomplex =FeSiO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, wogegen in basischen Lösungen

vorwiegend der =FeSiO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>-Komplex auftritt (Gleichung 1.6 und Gleichung 1.7).



Gelöste negativ geladene polymere Kieselsäuren werden an den positiv geladenen Oberflächen der Fe-O-OH-Festphasen stärker gebunden als das ungeladene Monomer. Beide Kieselsäuren führen nach Dietzel *et al.* (1999) durch Adsorption an den Oberflächen der Korrosionsprodukte besonders in den äußeren Bereichen der Deckschichten zu erhöhten SiO<sub>2</sub>-Gehalten (bis zu 8 Gew. %). Des Weiteren kann durch Kieselsäure die Bildung von Lepidokrokit (γ-FeOOH), der sich destabilisierend auf die Deckschichten auswirkt, deutlich vermindert werden, was zu geringeren Korrosionsraten führt. Auch die Ablösung von Eisenoxiden wird durch die Zugabe von Kieselsäure um bis zu 30% verlangsamt. Die über den Massenverlust von Eisencoupons in Trinkwasserrohren bestimmten Korrosionsraten zeigen, dass sich in einer initialen Phase von vier Wochen die Korrosionsrate durch Kieselsäure-Zugabe um bis zu 95% reduzieren lässt, im Langzeitbetrieb wurden nur ca. 75% erzielt. Die Abnahme der Korrosionsraten ist im Zusammenhang mit der hohen Affinität der gelösten Kieselsäure zu den Eisenoxidoberflächen zu sehen (Dietzel *et al.*, 1999). Es wird davon ausgegangen, dass die an den neu gebildeten Eisenoxidphasen gebundenen Kieselsäuren den Aufbau neugebildeter Kristallstrukturen beeinflussen. Die einzelnen Mechanismen sind dabei jedoch noch ungeklärt. Ob sich diese korrosionsinhibierenden Eigenschaften von Silizium auch auf den CKW-Abbau übertragen lassen, wurde unter Laborbedingungen mit einem Säulenversuch untersucht (s. Kapitel 2.2).

Der Einfluss von **Karbonat** auf die Reaktivität elementaren Eisens ist ambivalent. Im Kontakt von Grundwasser mit Fe<sup>0</sup> erfolgt durch anaerobe Korrosion ein Anstieg des pH-Werts, der das Gleichgewicht gelöster Karbonatspezies hin zum CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> verschiebt. Mit gelöstem Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> kann es somit zur Übersättigung und Ausfällung der Mineralphasen Siderit, Kalzit/Arragonit, Dolomit und Rhodochrosit kommen, die allgemein als korrosionsinhibierend gelten (Sontheimer *et al.*, 1979; Sontheimer *et al.*, 1980; Stumm, 1956). Die Bildung dieser Präzipitate mit einer einhergehenden Porositätsverringering wurde in nahezu allen bestehenden Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden beobachtet (Kiilerich *et al.*, 2000; Naftz *et al.*, 2000; Phillips *et al.*, 2000; Roh *et al.*, 2000a; Sass *et al.*, 1998; Vogan *et al.*, 1998). Jedoch konnte auch eine Beschleunigung von TCE-Dechlorierungsgeräten bei Zugabe von CaCO<sub>3</sub> beobachtet werden (Schlicker, 1999; Schuhmacher, 1995). Der gesteigerte Ladungstransfer kann Folge der Protolyse von HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit anschließender Auflösung bereits bestehender passivierender Fe(II)/Fe(III)-Schichten sein (Crolet, 1994; Thomas & Davies, 1977). Für die Auswirkung von Karbonat auf Fe<sup>0</sup>-Reaktionswände ist es möglich, dass die beobachteten Reaktivitätssteigerungen eher kurzzeitig dominieren und dass sich langfristig die Bildung eisenumhüllender Karbonate negativ auf die hydraulische und geochemische

Reaktivität auswirken. In wie weit sich diese Hypothese als zutreffend zeigt, wurde mit einem Langzeitfeldversuch untersucht (s. Kapitel 2.1).

Für **natürliche gelöste organische Substanz (NOM = natural organic matter)** besteht durch die Beteiligung an verschiedenen Teilprozessen eine vielfältige Möglichkeit, Einfluss auf den Abbau von CKW an Fe<sup>0</sup> zu nehmen. Insbesondere sind hier die Beeinflussung der Schadstoffmobilität, der Diffusion gelöster Spezies an die Metalloberfläche sowie des Ladungstransfers zwischen Reduktionsmittel und Kontaminant zu nennen.

Für mehrfach chlorierte PCB zeigte sich, dass bereits geringe Konzentrationen (1.4 mg/l) von Aldridge-Huminsäure zu einer Abnahme der Sorptionskoeffizienten innerhalb eines natürlichen Kieselsteines führen und sich somit die Mobilität erhöht (Gaßner & Fiedler, 1995). Dies steht im Zusammenhang mit der hohen Affinität unpolarer CKW zu gelöster organischer Substanz, was auch zur gesteigerten Löslichkeit von CKW in NOM-reichen Wässern führt. Die Komplexbildung von CKW durch NOM könnte jedoch auch zu einem erschwerten Kontakt der Schadstoffe mit der reaktiven Fe<sup>0</sup>-Oberfläche führen.

Der Einfluss von NOM auf die Korrosion ist bis heute ein anhaltend weituntersuchter Gegenstand der Forschung, wobei allgemein Übereinstimmung bezüglich der korrosionsinhibierenden Wirkung besteht (z.B. Rudek, 1979; Tostmann, 1984; Rahim et al., 1997a). So konnte bei Untersuchungen an Stahlrohren durch Zusatz von 5 mg/l natürlicher Huminsäure zu Karlsruher Leitungswasser deutlich geringere Korrosionsgeschwindigkeiten nachgewiesen werden (Rudek, 1979). Dies wird auf die Verringerung der Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) durch Adsorption von NOM an der Feststoffoberfläche zurückgeführt, wobei sich mit Zunahme des Molekulargewichts und der Acidität organischer Moleküle ein stärkerer Effekt zeigt. In karbonatischen Wässern wird durch die verringerte Weiteroxidation des Eisens darüber hinaus die Bildung von stark inhibierenden Sideritschichten gegenüber weniger inhibierenden Kalzitschichten begünstigt. Tostmann (1984) führt den Korrosionsschutz durch spezifische Adsorption organischer Moleküle auf die veränderte Struktur der elektrischen Doppelschicht und eine Verschiebung des Potentials in positiver Richtung zurück, was zu einer verminderten H<sup>+</sup>-Entladung führt und somit inhibierend wirkt. Die Untersuchung der Wirkung 19 natürlich vorkommender Aminosäuren auf die Korrosion von Stahl ergab, dass besonders Schwefel enthaltende Verbindungen korrosionsinhibierend wirken. Eine Steigerung des Korrosionsschutzes ist weiterhin bei Aminosäuren mit langen Ästen der Seitengruppen sowie bei einer geringen Verästelung der Moleküle zu beobachten, da letztere eine dichtere Packung der Adsorptionsschicht zulässt (Rahim et al., 1997a). Für die untersuchten Aminosäuren zeigte sich in einem Bereich von 25-60°C, dass durch Temperaturzunahme die inhibierende Wirkung nachlässt, was auf eine geringere Stabilität des adsorbierten Filmes zurückgeführt wird (Rahim et al., 1997b). Die Bildung einer solchen Diffusionsbarriere adsorbierter organischer Moleküle könnte ebenfalls für den Abbau von CKW bzw. für die (reduktive) Fixierung anorganischer Kontaminanten hinderlich sein.

Neue Untersuchungen zum Einfluss von Huminsäure auf die natürliche abiotische, nur langsam ablaufende Dechlorierung von TCE in anoxischen Aquiferen zeigen eine Be-

schleunigung des Elektronentransfers durch Komplexe aus Huminsäuren und einigen Übergangsmetallen. Die Reduktion von TCE (mit Ti(III)-Citrat als finalem Reduktionsmittel) ließ sich jedoch nur mit Ni(II)- und in geringerem Maße mit Cu(II)-Huminsäure-Komplexen deutlich beschleunigen. Komplexierungen der Huminsäuren mit Fe(II), Mn(II), Mo(II), Co(II), Cr(II), V(II) und Zn(II) ergaben keinen beschleunigenden Effekt (O'Loughlin *et al.*, 1999).

Da zur Beurteilung des Einflusses von NOM auf die Langzeitreaktivität von  $Fe^0$ -Reaktionswänden noch keine Studien durchgeführt wurden, aufgrund der Mannigfaltigkeit der aufgezeigten Einflussnahmemöglichkeiten jedoch sowohl eine Beschleunigung als auch Beeinträchtigung des CKW-Abbaus denkbar ist, sollte diese Frage innerhalb der vorliegenden Arbeit beantwortet werden (Kapitel 2.3).

### 1.3.1.3 Optimierungsansätze

Die vorrangigen Ziele von Optimierungsansätzen für  $Fe^0$ -Reaktionswände liegen in der Erhöhung von Abbauraten, in Entwicklung regenerativer bzw. präventiver Maßnahmen gegen passivierende Präzipitatbildungen und in der Behandlung von Substanzen, die mit  $Fe^0$  alleine nicht abbaubar sind. Strategien hierzu sind die Anwendungen von Bimetallen, der Einsatz von Ultraschall, das Anlegen einer externen elektrischen Spannung, Säurebehandlung sowie die Kombination verschiedener reaktiver Materialien. Letztere stellt einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar und wird in den entsprechenden Kapiteln näher diskutiert.

Für den Einsatz von **Bimetallen** werden zwei verschiedene Metalle entweder miteinander vermischt, oder das unedlere wird mit relativ geringen Mengen des edleren beschichtet. Durch den Kontakt beider Metalle kommt es zur Bildung galvanischer Zellen und somit zu einem gesteigerten Ladungsfluss, bei dem das unedlere Metall in Lösung geht und das edlere als Katalysator wirkt. Deutliche Reaktivitätssteigerungen gegenüber einem reinen  $Fe^0$ -System wurden durch das Zusammenwirken mit  $Ni^0$  (Fennelly & Roberts, 1998; Gui *et al.*, 2000; Sogaard *et al.*, 2000),  $Cu^0$  (Fennelly & Roberts, 1998; Gavaskar *et al.*, 1998b),  $Zn^0$  (Cheng & Wu, 1998; Cheng & Wu, 2000; Cheng & Wu, 2001; Gavaskar *et al.*, 1998b) und  $Pd^0$  (Li & Farrell, 2000; Liang *et al.*, 1997) erzielt, wobei sich die Reaktionsbeschleunigungen auf einen Bereich von Faktor 2 bis 100 erstrecken und die größten Steigerungen durch  $Ni^0$  und  $Pd^0$  erreicht wurden. 1,4-Dichlorbenzol, das mit  $Fe^0$  alleine nicht abgebaut wird, konnte im Schüttelversuch mit palladisierendem Eisen bis zum Benzol dechloriert werden, jedoch blieb die Bestätigung dieser Ergebnisse im Säulenversuch aus, was auf eine Beeinträchtigung der Porendiffusion durch aufwachsende Präzipitate zurückgeführt wird (Wüst, 2000). Beim Feldeinsatz von palladisierendem Eisen bleibt zu berücksichtigen, dass bereits gelöste oder bei der mikrobiellen Sulfatreduktion gebildete Sulfide als Katalysatorgift wirken und zu einer starken Passivierung führen können. Auch für  $Fe^0/Ni^0$ -Systeme zeigte sich mit der Zeit ein Reaktivitätsverlust, der zum einen auf die verstärkte Präzipitatbildung zurückgeführt wird (Gavaskar *et al.*, 1998b) und zum anderen mit der Masse des behandelten TCEs korreliert werden konnte (Repta & Gillham, 2000).

Um solchen durch Korrosionsprodukte hervorgerufenen Passivierungen entgegenzu-

wirken, wird eine Regeneration mit Hilfe von **Ultraschall**behandlungen vorgeschlagen (Ruiz *et al.*, 2000). So zeigten Ruiz *et al.* (1998) die Möglichkeit, durch den Einsatz von Ultraschall die mit der Zeit in Säulenversuchen verringerten TCE-Abbauraten wieder auf die Ausgangswerte zurück zu bringen. Um die Anwendbarkeit unter Feldbedingungen zu untersuchen, wurden in Beobachtungspegeln innerhalb einer Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand für den Unterwassereinsatz geeignete Resonatoren eingebracht und für Intervalle von 30 min bis 3 h in Betrieb genommen (Clausen *et al.*, 2000). Vor und nach dem Ultraschalleinsatz entnommene Fe<sup>0</sup>-Feststoffproben ergaben bei anschließenden Versuchen eine bis zu zehnfache Steigerung der Ratenkonstanten. Auch Vorbehandlungen mit Ultraschall führen infolge einer Obeflächenvergrößerung zu einem verbessertem Abbau (Clausen *et al.*, 2000; Ruiz *et al.*, 1998). Da Ultraschall auch in Abwesenheit von Fe<sup>0</sup> in der Lage ist, intermolekulare Bindungskräfte zu überwinden und organische Verbindungen aufzuspalten, konnte mit einer Kopplung von Fe<sup>0</sup> und Ultraschall infolge einer permanenten Reinigung und chemischen Aktivierung der Oberflächen sowie eines beschleunigten Massentransports der Nitrobenzolabbau geringfügig (Hung *et al.*, 2000) und der CCl<sub>4</sub>-Abbau um einen Faktor 40 (Hung & Hoffmann, 1998) gesteigert werden.

Eine weitere Methode zur Regeneration präzipitatbelegter Oberflächen ist eine **Säure-spülung** zur Entfernung von Karbonaten und Eisen(hydr-)oxiden. Die Spülung mit einer 0.01 M Essigsäure-Lösung führte sowohl in einer Fe<sup>0</sup>- als auch Fe<sup>0</sup>/Ni<sup>0</sup>-Versuchssäule mit erhöhter Präzipitatbelegung zu einer deutlichen Abbaubeschleunigung (Gavaskar *et al.*, 1998b). Nach einer ersten Spülung stellten sich die ursprünglichen Abbauraten wieder ein und mit einer zweiten konnten diese sogar weiterhin gesteigert werden. Diese Reaktivitätssteigerungen zeigten sich im vorderen Bereich der Versuchssäulen besonders ausgeprägt, da hier der Grossteil der Mineralneubildungen stattgefunden hatte. Im Fe<sup>0</sup>/Ni<sup>0</sup>-System wurde zur Wiederherstellung der Ausgangsreaktivität wie erwartet vergleichsweise mehr Säure benötigt als im reinen Fe<sup>0</sup>-System, da die erhöhte Reaktivität dieses Systemes (s. oben) zuvor zu stärkeren Ausfällungen führte.

Alle bisher beschriebenen Optimierungsansätze zielen letztendlich auf einen beschleunigten Ladungstransfer ab. Dieser kann auch infolge eines erhöhten Potentialgradienten erfolgen, der durch **Anlegen einer externen Spannung** erreicht wird. Durch Anlegen einer Spannung von 13 V verringerte sich die Halbwertszeit des CCl<sub>4</sub>-Abbaus an einer Fe<sup>0</sup>-Elektrode von 3 h auf 4 min (Cheng & Wu, 1998). In Säulenversuchen, bei denen entweder die Kathode oder die Anode innerhalb des Fe<sup>0</sup>-Reaktionsraumes und die Gegenelektrode jeweils im anstromseitigen Kiesfilter angebracht war, zeigten sich die besten Ergebnisse für den Abbau von TCE mit der Kathode im Fe<sup>0</sup>-Bereich (Roh *et al.*, 2000c). Bei dieser Anordnung ließen sich die TCE-Halbwertszeiten von 10.3 h ohne angelegte Spannung auf 1 h bei einer Spannung von 30 V verringern, und auch für die reduktive Fixierung von Radionukliden (<sup>99</sup>Tc, <sup>235,238</sup>U) erwies sich diese Methode als effektiv (Roh *et al.*, 2000b).

Aktuell steht die Einschränkung der Langzeitstabilität von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden infolge von Präzipitatbildungen immer häufiger zur Diskussion. Um solchen Passivierungser-

scheinungen entgegen zu wirken, wurde in die beiden Gate-Bereiche eines Funnel-and-Gate-Systems jeweils eine **Vorbehandlungszone** integriert (Yoon *et al.*, 2000). Die Vorbehandlungszonen beinhalteten Mischungen aus 10%  $Fe^0$  und 90% Sand bzw. 10% Pyrit und 90% Sand zur Reduktion des im Grundwasser gelösten Sauerstoffs. Mit beiden Mischungen gelang es den gelösten Sauerstoff komplett zu reduzieren und somit eine Passivierung des Reaktionsraumes zu verhindern. Durch die Verdünnung des reaktiven Materials kann ein Zusetzen des Porenraumes durch Mineralneubildungen, das zu einem Umströmen einer Reaktionswand führen kann, verringert werden, da davon auszugehen ist, dass Fällungsreaktionen nur an den Oberflächen der Reaktionsmaterialien stattfinden.

## 1.3.2 Aktivkohle

### 1.3.2.1 Definition und Herstellung

Aktivkohle ist ein technisch hergestelltes Produkt aus kohlenstoffhaltigen Rohstoffen, für die z. B. Steinkohle, Braunkohle, Holz und Torf, aber auch "Abfallprodukte" wie Kokosnussschalen, Sägemehl oder Olivenkerne als Ausgangsmaterialien verwendet werden. Der Herstellungsprozess besteht im wesentlichen aus den beiden Schritten der Karbonisierung und der Aktivierung. Bei der Karbonisierung (Erhöhung des Kohlenstoffanteils) folgt auf eine Trocknungsphase eine Erhitzung mit dehydratisierender Wirkung, durch die v. a. Wasserstoff- und Sauerstoffatome, aber auch Kohlenwasserstoffe vom Rohmaterial getrennt werden. Dieser Karbonisierungsprozess wird mit einer Erhitzung auf 400-600°C in einer sauerstoffarmen Atmosphäre abgeschlossen, die keine Verbrennung zulässt. Die so erhaltenen Partikel werden zur Aktivierung hochtemperiertem Wasserdampf (800-1000°C) ausgesetzt, wobei zurückgebliebene Zersetzungsprodukte der Karbonisierung und Teile des Kohlenstoffs verbrannt werden. Dieses Vorgehen führt zu einer Erhöhung der Porosität unter Ausbildung einer dreidimensionalen Graphit-Gitterstruktur. Die Porengröße ist dabei abhängig von der Wasserdampfexpositionszeit und nimmt mit zunehmender Dauer zu.

Vom äußeren Erscheinungsbild her unterscheidet man generell zwischen pulverförmigen Aktivkohlen (PAC: Powdered Activated Carbon) mit einer Körnung < 0.5 mm und körnigen Aktivkohlen (GAC: Granular Activated Carbon) mit Körngrößen von 0.5 bis 4 mm. Während Pulveraktivkohle dem Wasser beigegeben, mit diesem vermischt und in der Klär- oder Filtrierphase wieder entfernt wird, erfolgt der Einsatz von Kornaktivkohle v.a. in durchströmten Systemen, wie sie auch Reaktionswände darstellen.

Aktivkohle zeichnet sich vor allem durch die ausgeprägte Struktur des inneren Porensystems aus, bei dem von den Makroporen (> 50 nm) Meso- (2-50 nm), Mikro- (0.4-2 nm) und Submikroporen (< 0.4 nm) abzweigen. Besonders die Mikroporen, in denen sich der Hauptteil der inneren Oberfläche befindet, spielen für die Aktivität der Kohle eine entscheidende Rolle, da in diesem Bereich auch die Größenordnung der zu adsorbierenden Moleküle liegt. Die spezifische Oberfläche einer Aktivkohle hat sich als ein wichtiges Kriterium zur Charakterisierung erwiesen und wird meist aus der Stickstoffadsorptionsisotherme nach der Methode von Brunauer *et al.* (1938) als BET-Oberfläche ermittelt.

### 1.3.2.2 Sorption an Aktivkohle

Sorption bezeichnet den Prozess, bei dem ein Stoff aus einer mobilen Phase einer Festphase an- oder eingelagert wird. Man unterscheidet die Adsorption an eine zweidimensionale Oberfläche von der Absorption in eine dreidimensionale Matrix, die einen vollständigen Phasenübergang mit lösungsähnlichem Charakter darstellt (z.B. Schwarzenbach *et al.*, 1993). Die Bindung eines Stoffes (Sorbit) an der Festphase (Sorbent) kann durch kovalente Bindungen, Wasserstoffbindungen, elektrostatische

Kräfte, Van-der-Waals-Kräfte und Dipol-Dipol-Bindungen erfolgen. Bei der Sorption hydrophober Schadstoffe treten vor allem die schwachen physikalischen Wechselwirkungen auf.

Eine quantitative Beschreibung der Sorption organischer Verbindungen erfolgt im allgemeinen durch die Ermittlung des Verteilungskoeffizienten  $K_d$  [ $l^3/mol$ ], der das Verhältnis zwischen der Konzentration des Sorbenten in der Festphase  $C_s$  [mol/g] und der Konzentration in der mobilen Phase  $C_w$  [mol/l] nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes angibt.

Gleichung 1.8 
$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

Bestimmt man bei konstanter Temperatur den Verteilungskoeffizienten  $K_d$  über einen Konzentrationsbereich hinweg, ergibt sich eine Sorptionsisotherme. Die Sorption organischer Verbindungen an Aktivkohle wird im allgemeinen durch eine Freundlich-Isotherme beschrieben, wobei von einer heterogenen Oberfläche mit Sorptionsplätzen unterschiedlicher Sorptionsenergien ausgegangen wird.

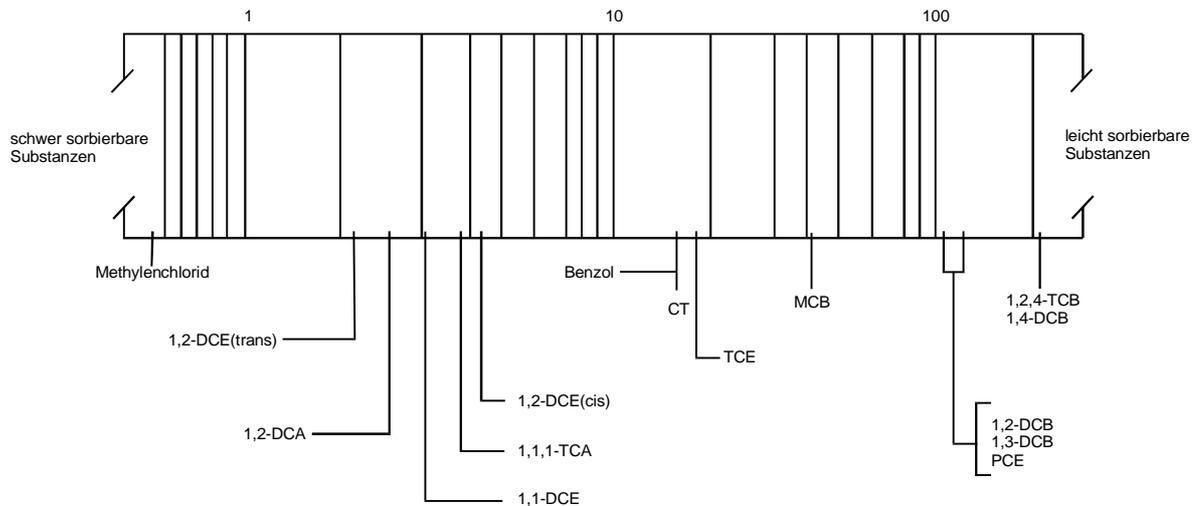
Gleichung 1.9 
$$C_s = K_F \cdot C_w^n$$

$K_F$ : Freundlich-Koeffizient [ $l^3/mol$ ]

$n$ : Freundlich-Exponent [-]

Vergleicht man die mit Gleichung 1.9 berechneten Aktivkohlesorptionskapazitäten, so zeigt sich, dass sich diese für eine Reihe von relevanten organischen Grundwasserkontaminanten (vgl. Tabelle 1.1) über ein sehr weites Spektrum verteilen (Abbildung 1.9). Dies kann bei der Abreinigung von Mischkontaminationen dazu führen, dass schwach sorbierende Komponenten sehr schnell durch einen Aktivkohle-Reaktor durchbrechen und die Sorptionskapazität für stärker sorbierende Substanzen nicht komplett ausgeschöpft werden kann. Liegen zur Beurteilung des Sorptionsverhaltens einer Substanz keine Angaben über Aktivkohlesorptionskapazitäten vor, so kann anhand des  $K_{OW}$ -Wertes (Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient) die Sorptivität in Relation zu bekannten Stoffen abgeschätzt werden. Ausführliche tabellarische Auflistungen von  $K_{OW}$ -Werten finden sich bei Hegenberg (1993) oder Schwarzenbach *et al.* (1993). Die Sorptivität organischer Verbindungen hängt vor allem von deren Molekülstruktur, Masse und Löslichkeit ab (vgl. Tabelle 1.6).

Zur Vorhersage der Konkurrenzadsorption an Aktivkohle in Multi-Sorbent-Systemen verdünnter wässriger Lösungen entwickelten Radke & Prausnitz (1972) das Modellkonzept "Ideal Adsorbed Solution Theory" (IAST). Die wesentlichen Annahmen, die hierbei getroffen werden, sind erstens der Zugang aller Sorbate zu den gleichen Sorptionsplätzen, und zweitens dass die Fugazität der sorbierten Phase der molaren sorbierten Konzentration entspricht. Ein Vorteil der IAST ist deren Flexibilität, die verschiede-



**Abbildung 1.9: Mittlere Sorptionskapazitäten [mg/g] unterschiedlicher Aktivkohlen für toxische organische Verbindungen bei einer Gleichgewichtskonzentration von 500 µg/l (DOA, 2001).**

ne Sorptionsisothermen zulässt. Somit kann für das jeweilige Einzel-Sorbat-System die bestmögliche Anpassung durch Wahl der adäquaten Isotherme (z. B. Freundlich o. Langmuir) erreicht werden wobei für die verschiedenen Sorbate unterschiedliche Isothermen gewählt werden können. Ein binäres Sorbat-System mit den Komponenten  $i$  und  $j$ , bei dem die Sorption der Einzel-Sorbate am besten durch Freundlich-Isothermen beschrieben werden, kann die IAST durch Gleichung 1.10 und Gleichung 1.11 beschrieben werden:

Gleichung 1.10:

$$C^{i,mix} = \frac{C_S^{i,mix}}{C_S^{j,mix} + C_S^{i,mix}} \left( \frac{C_S^{i,mix} + C_S^{j,mix} \left( \frac{n^i}{n^j} \right)}{K_F^i} \right)^{1/n^i}$$

Gleichung 1.11:

$$C^{j,mix} = \frac{C_S^{j,mix}}{C_S^{i,mix} + C_S^{j,mix}} \left( \frac{C_S^{j,mix} + C_S^{i,mix} \left( \frac{n^j}{n^i} \right)}{K_F^j} \right)^{1/n^j}$$

- $C_W^{mix}$  : gelöste Gleichgewichtskonzentration im Multi-Sorbat-System
- $C_S^{mix}$  : sorbiert Gleichgewichtskonzentration im Multi-Sorbat-System
- $K_F$  : Freundlich-Koeffizient des Einzel-Sorbat-Systems
- $n$  : Freundlich-Exponent des Einzel-Sorbat-Systems

**Tabelle 1.6: Einflussgrößen bei der Aktivkohle-Adsorption (Pöpel et al., 1988).**

Einflussfaktor	Wirkungsweise
Molekularstruktur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Substanzen gleicher chemischer Natur werden bei geringerer Verzweigung besser adsorbiert.</li> <li>• Aromatische (spez. zyklische Verbindungen) organische Verbindungen werden wesentlich besser adsorbiert als aliphatische.</li> <li>• Art und Lage der funktionellen Gruppen; häufig hat ein Molekül sowohl unpolare als auch polare funktionelle Gruppen, so dass es sich an der AK-Oberfläche so orientiert, dass die unpolaren Gruppen zur AK, die polaren Gruppen zur Lösung hin orientiert sind.</li> </ul>
Molekulargewicht	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mit abnehmendem Molukulargewicht steigt im allgemeinen die Adsorptionsfähigkeit, da große Moleküle nicht in die Adsorptionsporen (Mikroporen) passen.</li> <li>• Bei sehr geringen Molekulargewichten bzw. –größen steigt allerdings auch die Löslichkeit. Dies beeinflusst die Adsorptionsfähigkeit negativ.</li> </ul>
Löslichkeit	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mit abnehmender Löslichkeit steigt die Adsorptionsfähigkeit.</li> </ul>
Polarität	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polare Moleküle sind besser wasserlöslich als unpolare und damit auch schlechter adsorbierbar.</li> <li>• Die meisten AK haben unpolare Oberflächen, wodurch die ebenfalls wenig oder unpolaren organischen Stoffe gut aus dem Wasser entfernt werden können.</li> </ul>
Ionisation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stark ionisierte Substanzen sind schlecht adsorbierbar, d.h. die Adsorptionsfähigkeit nimmt mit abnehmendem Dissoziationsgrad zu.</li> </ul>
pH-Wert	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bei niedrigem pH-Wert können bevorzugt Säuren (z. B. organische Säuren, Phenol) adsorbiert werden.</li> <li>• Bei hohem pH-Wert können bevorzugt Basen (z.B. Amine) adsorbiert werden.</li> </ul>
Temperatur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mit abnehmender Temperatur erhöht sich die Adsorptionskapazität.</li> <li>• Mit steigender Temperatur erhöht sich die Adsorptionsgeschwindigkeit.</li> </ul>

### 1.3.2.3 Aktivkohle in Reaktionswänden

Der Einsatz von Aktivkohle erstreckt sich über ein weites Anwendungsspektrum, das von der Luft- bzw. Gasreinigung und Gastrennung über Trinkwasseraufbereitung, Abwasserbehandlung, Entfärbung und die Verwendung als Katalysator oder Katalysator-träger bis hin zum Einsatz in der Humanmedizin und zur Anreicherung von Metallverbindungen reicht. In Reaktionswänden wurde Aktivkohle bisher erst an drei Standorten in Mendocino/Kalifornien (O'Brien *et al.*, 1997), Wien-Brunn (Niederbacher & Gregori, 1999) und Karlsruhe (Schad, 2000; Schad & Schulze, 2000) eingesetzt. Da bei Aktivkohlesorptionswänden mit einer Erschöpfung der Sorptionskapazität gerechnet werden muss, wurden diese Reaktionswände alle als Funnel-and-Gate-Systeme realisiert, da somit der Austausch des reaktiven Materials vereinfacht wird.

### 1.3.3 ORC (Oxygen release Compound)

#### 1.3.3.1 Allgemeines

Viele organische Schadstoffe können durch Mikroorganismen oxidativ gut abgebaut werden. Für die Oxidation der Schadstoffe werden von den Mikroorganismen Oxidationsmittel benötigt, die ihrerseits reduziert werden können. Im Grundwasser können solche Oxidationsmittel vor allem als gelöster Sauerstoff, Nitrat oder Sulfat zur Verfügung stehen, wobei Sauerstoff und Nitrat aufgrund ihres höheren Oxidationspotentials bevorzugt zum mikrobiellen Schadstoffabbau verwendet werden. In belastetem Grundwasser ist häufig weder Sauerstoff noch Nitrat in nennenswerten Konzentrationen gegenwärtig, da diese - soweit ursprünglich vorhanden - durch natürlichen mikrobiellen Abbau bereits aufgezehrt wurden. Da der natürliche Gehalt dieser Oxidationsmittel oft nicht für eine vollständige Abreinigung ausreicht, oder wenn die räumliche Ausdehnung einer Kontaminationsfahne z. B. auf die Grenzen eines Betriebsgeländes reduziert werden soll, können dem Grundwasser Oxidationsmittel zugesetzt werden. Die Grundproblematiken bestehen hierbei zum einen in der eingeschränkten Ausbreitung des oxidationsmittelreichen Wassers beziehungsweise in dessen unzureichender Vermischung mit dem vorliegenden, oxidationsmittelparmen Grundwasser aufgrund relativ geringer Dispersivitäten und zum anderen in einer ständigen Zudotierung ohne kontinuierlichen Energieaufwand.

Mit der Substanz ORC<sup>®</sup> kann über einen Zeitraum, der vom Hersteller mit drei bis zwölf Monaten angegeben wird, Sauerstoff freigesetzt werden. Wesentlicher Bestandteil dieses Produktes ist Magnesiumperoxid ( $MgO_2$ ), das im Kontakt mit Wasser nach Gleichung 1.12 zur Bildung molekularen Sauerstoffs führt. Weiterhin enthält ORC Magnesiumoxid ( $MgO$ ) und Magnesiumhydroxid ( $Mg(OH)_2$ ) (s. Gleichung 1.13 und Gleichung 1.14) sowie bis zu 3% Kaliumhydrogenphosphate, die eine spontane Umsetzung verhindern sollen. Durch die Lösung des ursprünglich vorhandenen und neugebildeten  $Mg(OH)_2$  kommt es zu einem Anstieg der Magnesiumkonzentration und des pH-Werts in Bereiche von pH 9-10 (Gleichung 1.12 bis Gleichung 1.14).



**Tabelle 1.7: Mit ORC behandelbare (XXX=sehr effektiv, XX=effektiv und X=teilweise effektiv) und nicht behandelbare Substanzen (Regenesis, 2001a).**

Gruppe	Substanz	Abkürzung	ORC-Effektivität
Mineralöl-Kohlenwasserstoffe	Treibstoffe (Benzin, Kerosin, Diesel, Heizöl)		XXX
	BTEX		XXX
	PAK		X-XXX
	Lösungsmittel		XXX
	Aldehyde		XXX
	Ketone		XXX
	Alkohole/Phenole		XXX
Ether	MTBE		XX
	1,4-Dioxan		XX
Chlorierte Ethene	Perchlorethen	PCE	
	Trichlorethen	TCE	X
	Dichlorethene	DCE	XX
	Vinylchlorid	VC	XXX
Chlorierte Ethane	Trichlorethan	TCA	
	Dichlorethan	DCA	XX
	Chlorethan	CA	XXX
Chlorierte Methane	Tetrachlormethan (=Carbontetrachlorid)	PCM (CT)	XX
	Trichlormethan (=Chloroform)	TCM (CF)	XX
	Dichloromethan	DCM	XX
	Chlormethan	CM	XXX
	Chlor-Fluor-Kohlenwasserstoffe	CFCs	XXX
Chlorierte Aromaten	Pestizide		
	Chlorbenzole		
	Pentachlorphenol		X
	Furane		
Nitroaromaten	Sprengstoffe		
	Farbstoffe		
Schwermetalle	Chrom		
	Arsen		XXX

Die äußere Erscheinungsform der ORCs gleicht einem weißen mehlartigem Pulver, und bei Zugabe von ORC zu wässrigen Lösungen bildet sich eine milchig-weiße Suspension. Bei den bisher durchgeführten Anwendungen wurden die ORCs am häufigsten durch Einhängen von ORC-gefüllten Beuteln ("socks") in Grundwassermessstellen bzw. Brunnen oder durch Suspensionsverpressung in den Aquifer eingebracht (Koenigsberg & Norris, 1999).

Für die erste kommerzielle Anwendung wurden ORC-Socks in einer Brunnengalerie zur Behandlung von BTEX in Belen/New Mexico im Jahre 1995 installiert (Johnson & Odenkrantz, 1999). Im Abstrom der Brunnengalerie gingen darauf hin die Schadstoffkonzentrationen zurück und die  $O_2$ -Konzentrationen blieben über 200 Tage gegenüber den Hintergrundwerten von  $<2$  mg/l in einem erhöhten Bereich (2-20 mg/l). Neben BTEX wurden auch Vinylchlorid, Pentachlorphenol, Methyl-Tert-Butyl-Ether (MTBE), und Dichlorethen bereits mit ORC behandelt (Koenigsberg & Norris, 1999). Einen Überblick über die grundsätzlich mit ORC behandelbaren Substanzen liefert Tabelle 1.7. Warum in dieser vom Hersteller angegebenen Liste Chlorbenzole als nicht behandelbar angegeben sind, obwohl seit den 80er Jahren der aerobe mikrobielle Abbau von Monochlorbenzol bekannt ist (s. Kapitel 1.3.3.2), ist unklar.

Betrachtet man die zur ORC-Technologie erschienene Literatur in ihrer Gesamtheit, so ist zu erkennen, dass detaillierte prozessorientierte Untersuchungen oder Studien zum Einfluss geochemischer Randbedingungen nicht vorliegen. Im allgemeinen beschränken sich die Autoren mit Darstellungen der Hauptparameter  $O_2$ - und Schadstoffkonzentration und leiten daraus die Effektivität der durchgeführten Sanierungsvorhaben ab. Dieser Mangel an wissenschaftlich fundiertem Prozessverständnis ist zum einen wahrscheinlich auf die kommerziellen Rahmenbedingungen dieses Verfahrens zurückzuführen. Zum anderen ist der Großteil der publizierten Arbeiten dem ingenieurtechnischen Bereich zuzuordnen, dessen primäre Intention die Dokumentation des Gelingens der durchgeführten Sanierungsmaßnahmen ist. Vor diesem Hintergrund wird der Bedarf kritischer und eingehenderer Forschung zu dieser Technologie deutlich.

### 1.3.3.2 Mikrobieller Abbau des Modellkontaminanten Monochlorbenzol

Monochlorbenzol kann nicht nur als primäre Grundwasserkontamination auftreten, sondern auch sekundär als Endprodukt des anaeroben mikrobiellen Abbaus höher chlorierter Benzole. Dieser findet durch eine schrittweise reduktive Dechlorierung statt, wobei reduktive enzymatische Angriffe anaerober Mikroorganismen mit steigendem Chlorierungsgrad zunehmend begünstigt werden (Holliger *et al.*, 1992).

Die oxidative Dechlorierung drei-, zwei- und einfach chlorierter Benzole wird durch die dioxygenase-katalysierten Oxigenierung des aromatischen Rings unter der Bildung eines Catechols initiiert (Fritsche, 1998). Die Ringspaltung des Catechols kann sowohl als Meta- als auch als Ortho-Ringspaltung mit den in Abbildung 1.10 dargestellten nachfolgenden Abbauwegen erfolgen und zu einer Mineralisierung bis hin zu  $CO_2$  und  $H_2O$  führen. Die Dechlorierung findet erst nach der Ringspaltung statt.

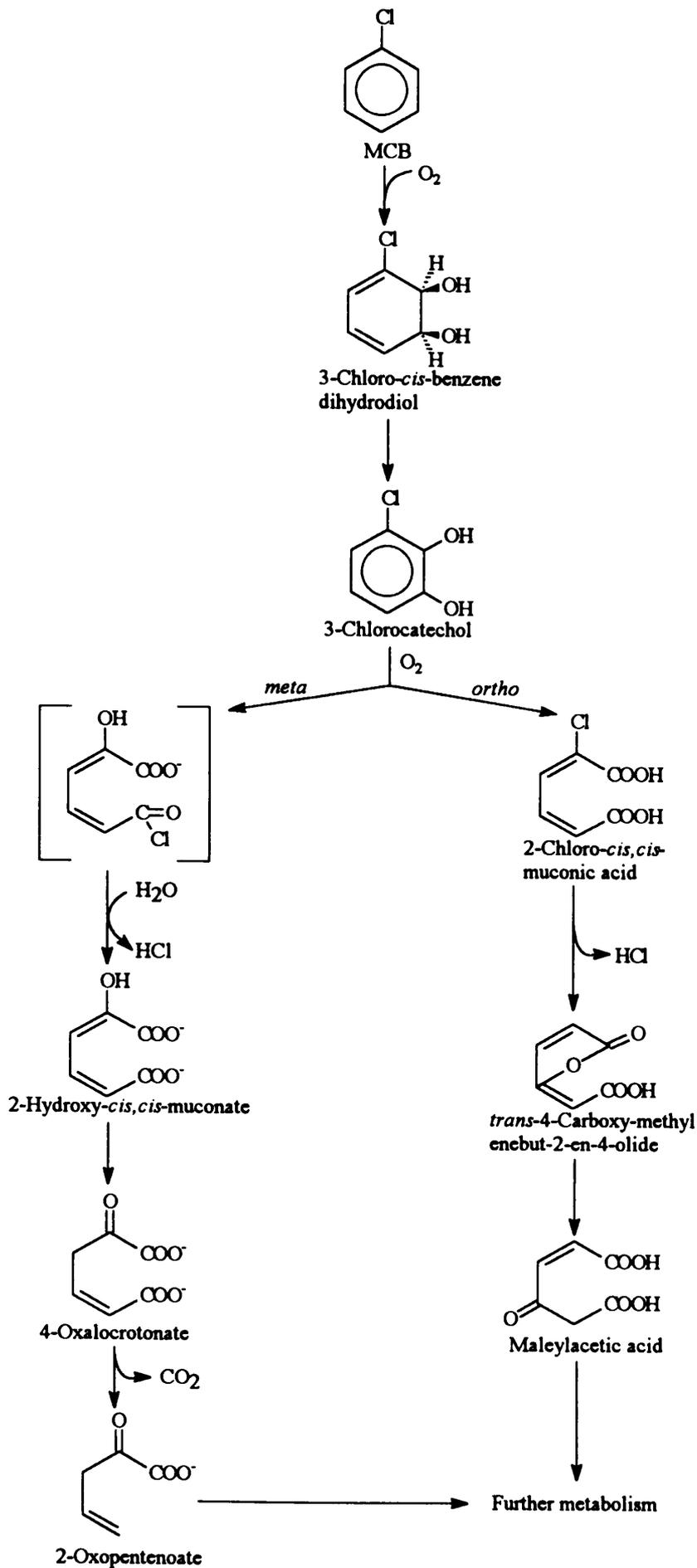


Abbildung 1.10: Aerober mikrobieller Abbau von Monochlorbenzol (nach Van Agteren *et al.*, 1998).

## 1.4 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Wie im vorangegangenen dargestellt, führte die Forschung der letzten Jahre auf dem Gebiet der  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswände dazu, dass eine Reihe wichtiger Einflussgrößen für die Reaktivität wie z. B. spezifische  $\text{Fe}^0$ -Oberfläche, pH-Wert und Struktur der Kontaminanten erkannt und bewertet werden konnten. Weiterhin wurde der Einfluss des Grundwasserchemismus deutlich, und für einige Anionen wie Chlorid, Phosphat, Nitrat oder Chromat konnte dieser Einfluss bereits qualitativ oder quantitativ beurteilt werden. Für andere Grundwasserinhaltsstoffe wie Sulfat, Karbonat, Silizium oder gelöste organische Substanz wurden die Auswirkungen bisher nicht untersucht oder waren nicht eindeutig zu bewerten, und es können noch keine Aussagen getroffen werden, ob und unter welchen Bedingungen der Grundwasserchemismus zu einem Versagen der  $\text{Fe}^0$ -Technologie führen kann.

Trotz vielfältiger Ansätze zur Optimierung von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden können viele Kontaminanten mit  $\text{Fe}^0$  nicht aus dem Grundwasser entfernt werden, wodurch Mischkontaminationen, die solche Stoffe enthalten, weiterhin ein erhebliches Problem darstellen. Für die vorliegende Arbeit ergaben sich aus dieser Problematik folgende Schwerpunkte:

- Untersuchung von Karbonatpräzipitation, mikrobieller Sulfatreduktion und  $\text{H}_2$ -Entwicklung durch anaerobe Korrosion als potenzielle Ursachen für das Versagen einer  $\text{Fe}^0$ -Pilotanlage.
- Untersuchung des Einflusses von Silizium und natürlicher organischer Substanz auf den Abbau des Modellkontaminanten TCE an  $\text{Fe}^0$ .
- Optimierung der  $\text{Fe}^0$ -Technologie durch die Kombination mit Aktivkohle zur Behandlung von Mischkontaminationen und Bewertung von Korrosionsprozessen für die Sorptionseigenschaften der Aktivkohle.
- Beurteilung des Potentials von unterstütztem mikrobiell-oxidativem Schadstoffabbau unter den reduktiven Bedingungen im Abstrom einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand am Beispiel der  $\text{O}_2$ -freisetzenden Substanz ORC.
- Vergleich verschiedener Reaktorkombinationen bezüglich ihres Anwendungspotentials.

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen dieser Arbeit lassen sich in zwei Schwerpunktbereiche untergliedern. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Langzeitreaktivität von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden und umfasst die Kapitel 2.1 bis 2.3. Zunächst wird in Kapitel 2.1 anhand eines Feldversuches, bei dem sich bereits im Vorfeld ein drastischer Reaktivitätsrückgang abgezeichnet hatte, untersucht, in wie weit anhand dieser Fallstudie Einschränkungen für die Anwendung von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden beschrieben

werden können und welchen Anteil Karbonatpräzipitation, mikrobielle Sulfatreduktion und  $H_2$ -Entwicklung an der Passivierung haben. Diese Studien sind zur Veröffentlichung in der Fachzeitschrift *Environmental Geology* eingereicht:

R.Köber, O. Schlicker, M. Ebert & A. Dahmke:

*"Degradation of chlorinated ethylenes by  $Fe^0$  – inhibition processes and mineral precipitations"*

Um den bisher nicht untersuchten Einfluss von zwei allgegenwärtigen gelösten Bestandteilen des Grundwassers auf den Schadstoffabbau zu beurteilen und somit die Wirkung des Grundwasserchemismus in seiner Gesamtheit bewerten zu können, werden in Kapitel 2.2 und 2.3 die hierzu durchgeführten Versuche mit Silizium und natürlicher organischer Substanz dargestellt.

Der zweite Teil der Gesamtarbeit befasst sich mit der Frage, ob durch das Zusammenwirken von  $Fe^0$  mit weiteren Reaktionsmaterialien Mischkontaminationen behandelt werden können, die mit  $Fe^0$  alleine dem Grundwasser nicht zu entziehen sind. In den in Kapitel 2.4 aufgeführten Versuchen wurde untersucht, ob durch eine Kombination von  $Fe^0$  und Aktivkohle in Reaktionswänden Mischkontaminationen langfristig abzureinigen sind und ob sich durch eine solche Kopplung die Standzeit der Aktivkohle wesentlich verlängern lässt. Diese Ergebnisse wurden bereits publiziert:

R. Köber, M. Ebert, D. Schäfer & A. Dahmke:

*"Kombination von  $Fe^0$  und Aktivkohle in Reaktionswänden zur Sanierung komplexer Mischkontaminationen im Grundwasser"* (Altlastenspektrum 02/2001).

Als weitere Möglichkeit zur in situ-Sanierung von Mischkontaminationen ist auch eine Sequenz aus Reduktion durch  $Fe^0$  und mikrobiell katalysierter Oxidation denkbar. Ob die im Abstrom einer  $Fe^0$ -Reaktionswand hierfür zuzuführenden Oxidationsmittel durch Mikroorganismen zum Schadstoffabbau trotz der hier zunächst herrschenden reduktiven Verhältnisse effektiv verwendet werden können, wird in Kapitel 2.5 innerhalb einer veröffentlichten Studie erörtert:

R. Köber, F. Dethlefsen, V. Plagentz, M. Ebert, D. Schäfer & A. Dahmke:

*"Kombination von  $Fe^0$ -Reaktionswänden und  $ORC^{\text{®}}$  zur Behandlung komplexer Mischkontaminationen im Grundwasser"* (TerraTech 03/2001).

Kapitel 3 fasst die Resultate zusammen, vergleicht anhand von Modellrechnungen die beiden Kombinationen von Reaktionsmaterialien und zeigt den Bezug und die Interaktionen der beiden Schwerpunktbereiche dieser Arbeit zueinander auf.

## **2. Ergebnisse**

### **2.1 Degradation of chlorinated ethylenes by Fe<sup>0</sup> – Inhibition processes and mineral precipitations**

Ralf Köber, Oliver Schlicker, Markus Ebert & Andreas Dahmke

(Eingereicht bei *Environmental Geology*)

Ralf Köber, Markus Ebert, Andreas Dahmke:

University of Kiel, Institute of Geosciences, Department of Applied Geology, Olshausenstrasse 40, D-24098 Kiel, Germany

Oliver Schlicker

Eifelstrasse 46, 60529 Frankfurt, Germany

#### Abstract

Granular zero-valent iron was used for the treatment of groundwater pollution caused by chlorinated ethylenes, mainly TCE, *cis*-DCE and VC at an industrial site. The rapidly decreasing rates of dechlorination in the initial phase were attributed to the precipitation of carbonates and the development of hydrogen by anaerobic corrosion. After 70 pore volumes, sulphate was reduced by bacteria. From this point in time, the degradation of TCE was slightly accelerated while the dechlorination rates of the other chlorinated ethylenes decreased only slowly. This relative improvement was assumed to be due to the uptake of electron transfer blocking hydrogen by bacteria. Since the overall trend of the degradation rates is negative we conclude that the inhibitive effect of carbonate precipitation and hydrogen formation cannot be compensated by the positive influence of the activity of sulphate reducing bacteria.

#### Keywords

Granular zero-valent iron, degradation of chlorinated ethylenes, carbonate precipitation, microbial sulphate reduction, hydrogen development, passivation processes.

### 2.1.1 Introduction

The treatment of aquifers contaminated with chlorinated hydrocarbons or inorganic contaminants was performed in the past mostly by hydraulic methods such as "pump and treat" and have been shown to be insufficient in many cases. A very promising alternative method is the in-situ use of permeable reactive barriers (PRBs) with granular zero-valent iron as reactive material (Dahmke, 1997; Gillham & O'Hannesin, 1994). Such  $Fe^0$ -PRBs use the strongly negative redox potential of zero-valent iron to reduce oxidants like chlorinated aliphatics to non-chlorinated compounds.

All recent field investigations (O'Hannesin & Gillham, 1998; Puls *et al.*, 1999; Vogan *et al.*, 1999) and most laboratory experiments (Matheson & Tratnyek, 1994) for decontamination with  $Fe^0$  have shown successful results, so far. However, there are a few laboratory investigations showing passivating effects by several ions such as nitrate, chromate (Schlicker *et al.*, 2000), borate (Johnson *et al.*, 1998), silicate (Dahmke *et al.*, 2000a) and DOC (Dahmke *et al.*, 2000a; Duran *et al.*, 2000; Gavaskar *et al.*, 1998a) on the dechlorination process. Precipitation of carbonates and removal of sulphate by sulphate reducing bacteria (SRB) have been observed at all implemented  $Fe^0$ -PRBs and the development of  $H_2$  as a consequence of anaerobic corrosion can be implied in  $Fe^0/H_2O$ -systems. But so far, the impact of these processes under field conditions on the long-term stability of the dechlorination reaction in  $Fe^0$ -PRBs is not known.

In carbonate containing solutions siderite ( $FeCO_3$ ) is the predominant corrosion product on iron surfaces and it has been shown to be an important product in the formation of protective layers against corrosion (Kölle & Rösch, 1980; Sontheimer *et al.*, 1979). However, there are indications that calcium carbonate precipitations can weaken the corrosion inhibiting property of the protective magnetite layer (Sontheimer *et al.*, 1979). Moreover, accelerated dechlorination of TCE was observed in systems where  $CaCO_3$  was formed (Schlicker, 1999; Schuhmacher, 1995). On the other hand precipitation of carbonates ( $CaCO_3$ ,  $FeCO_3$ ) resulted in porosity losses in a  $Fe^0$  column experiment which may lead to preferred flow paths or reduced flow through (Mackenzie *et al.*, 1999) and furthermore in passivated surfaces.

The influence of ferrous sulphides precipitating on the surface of zero-valent iron due to the activity of SRB is uncertain. Such ferrous sulphides are able to build a film which acts as a rate controlling diffusion layer (Ewing, 1955; Meyer *et al.*, 1958). But these and other reports (King *et al.*, 1973) showed that this film ruptures after a short time. One possible reason for this is the transformation from initial mackinawite ( $FeS_{1-x}$ ) to greigit ( $Fe_3S_4$ ) with resulting stress due to required space (Mara & Williams, 1972). Accelerated corrosion rates could be observed after the breakdown of the protective film. The most important explanations for this acceleration are: (a) stimulation of the cathodic reaction by removal and utilization of the polarizing hydrogen by SRB (Booth *et al.*, 1968) and (b) accelerated charge transfer by the remaining and freshly precipitating ferrous sulphide behaving as a galvanic cell in contact with  $Fe^0$  (Booth *et al.*, 1968; Sardisco & Pitts, 1965).

Concerning the iron induced dechlorination of chlorinated hydrocarbons, it has been

shown that addition of several sulphur containing compounds resulted in accelerated degradation rates of carbon tetrachloride (CT) (Hassan *et al.*, 1995; Lipczynska-Kochany *et al.*, 1994). This is said to be due to pH buffering because of the linearly increasing half-life times of CT-degradation with increasing pH (Matheson & Tratnyek, 1994). However, there have been no publications on the influence of microbial sulphate reduction on the dechlorination process.

In this paper we present the failure of an on-site Fe<sup>0</sup> reactor under field conditions in southern Germany. Previous observations of this reactor indicated that precipitation of carbonate, bacterial sulphate reduction and development of H<sub>2</sub> by anaerobic corrosion are the predominant processes occurring supplementary to the dechlorination reaction. Therefore, in our investigations we focused our attention on the following questions: (a) what are the dominant passivation processes for this on-site reactor and (b) what are the significant differences between this site and other well-functioning Fe<sup>0</sup>-PRBs.

## 2.1.2 Methods

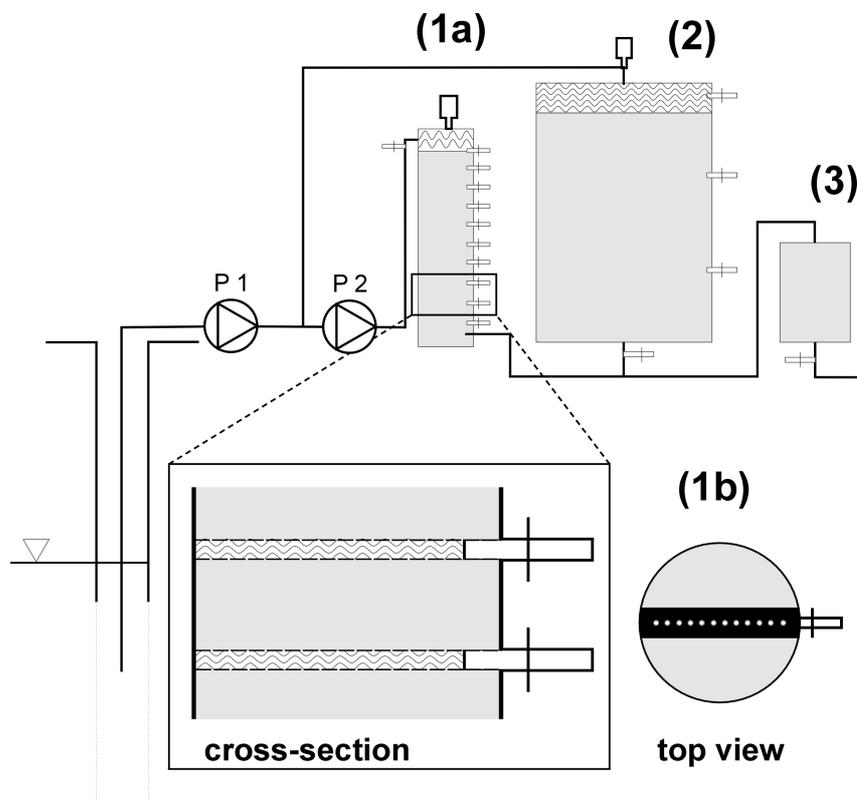
### 2.1.2.1 Site description

Subsoil contamination with chlorinated ethylenes (tetrachlorethylene (PCE), trichlorethylene (TCE), dichlorethylenes (DCE) and monochlorethylene/vinyl chloride (VC)) had been detected at a factory premise in Backnang near Stuttgart (Germany) in the past. Depending on the water-level of the Murr stream, located at a distance of approximately 20 m of the site, changing effluent or influent conditions are caused in the contaminated sediments of the valley plain. These sediments range from meadow loam to sand and gravel with locally embedded schluff lenses. The underlying Upper Muschelkalk is reached at a depth of between 6 and 10 m below surface. The groundwater chemistry is characterised by pH values between 6.8 and 7.6 and high concentrations of carbonate species (9 mM), calcium (4 mM) as well as lower concentrations of sulphate (1.5-2.1 mM), chloride (1.5-2.3 mM), sodium (2.3 –2.6 mM), magnesium (1.2 mM) potassium (0.5 mM) and manganese (< 0.01 mM).

### 2.1.2.2 Experimental set up

A column experiment was performed to characterise the long-term reactivity of the granular Fe<sup>0</sup> used for degradation of chlorinated ethylenes under field conditions (Figure 2.1). Pump 1 (P1) delivers groundwater from the aquifer to the main Fe<sup>0</sup>-reactor (2) at an average flow of 10 ml/s. A part of this flow was branched off to supply the experimental Fe<sup>0</sup>-column-reactor (1) by pump 2 (P2, PSK6, Ponndorf) at an average flow of 1.4 ml/s. This test column (HDPE, 131 cm length, 29 cm Ø) was packed with about 240 kg of granular commercial iron (Graugussgranulat, Gotthart Maier Metallpulver GmbH) in layers of 5 cm under water saturation. The effective porosity of 46% resulted in an average residence time of 9.6 h. Ten sampling ports were installed at distances between 11.5 and 14 cm along the column. The first was located directly above the iron packing. All ports were sampled weekly during the first 80 days and in greater intervals

afterwards. An additional reactor packed with activated carbon (3) was installed to avoid contamination at the outlet in case of decreasing  $Fe^0$ -reactivity.



**Figure 2.1: Treatment facility at the site. (1a) Experimental  $Fe^0$ -column-reactor with a cross-sectional and top view (1b) of sampling ports. (2) Main  $Fe^0$ -reactor. (3) Activated carbon reactor.**

### 2.1.2.3 Analytical instrumentation

The concentrations of chlorinated ethylenes were measured by gas chromatography (HP 5890 II) and headspace autosampler (HP 7694). Two different columns and detection units were used. For PCE and 1,1-DCE the GC was coupled with an electron capture detector (column: J&W 122-1364 DB 625, 60 m length, 0.25 mm i. d.) and a flame ionisation detector for TCE, *cis*-DCE and VC (column: Chrompac 8604, 30 m length, 0.25 mm i. d.). The detection limits were 3  $\mu\text{g/l}$  for PCE, TCE and the DCE-isomers and 10  $\mu\text{g/l}$  for VC.

The concentration of inorganic carbon was measured as  $CO_2$  with a non-dispersive infrared gas detector (Shimadzu TOC-5000 + ASI 5000). Total dissolved iron, dissolved manganese and ammonium were analysed using a spectrometer (Perkin Elmer 551) after addition of colorimeter reagents. Ion chromatography (Dionex DX 500, column: Ion Pac AS 14, detector: CD 20) was used to analyse chloride and sulphate. The analysis of calcium and magnesium was carried out by ICP-AES (Perkin Elmer ICP/6000). Atomic emission spectrometry was used for the detection of sodium and potassium with a flame photometer (Instrumentation Laboratory aa/ae Spectrometer 157). pH-measurement was performed potentiometrically (pH 325, SenTIX 50, WTW).

Measurement of  $E_H$  was omitted since diffusion of oxygen into the samples could not be prevented. The pore water samples were filtered with regenerated cellulosis (Schleicher & Schuell, pore size 0.2  $\mu\text{m}$ ) to prevent reactions with colloidal phases. All cation samples except for ammonium were conserved at a pH of 1-2 by the addition of  $\text{HNO}_3$  (65% s.p.).

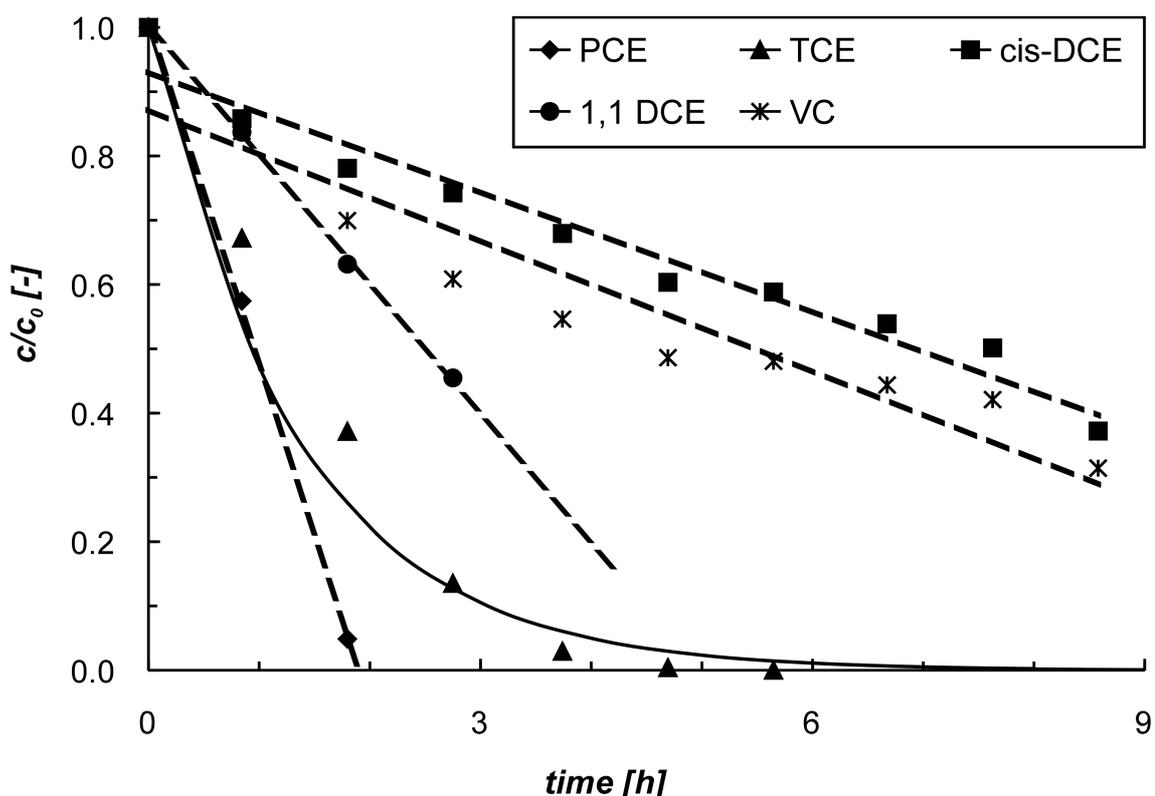
## 2.1.3 Results and Discussion

### 2.1.3.1 Degradation of chlorinated ethylenes

The influent concentrations of the chlorinated ethylenes consisted largely of *cis*-DCE, VC and TCE (Table 2.1). None of the previously applied kinetic model expressions

**Table 2.1: Initial concentrations at the start of the experiment after 15 permeated pore volumes (5 days).**

	PCE	TCE	<i>cis</i> -DCE	1,1-DCE	VC
$C_0$ [ $\mu\text{mol/l}$ ]	0.72	8.49	55.94	0.11	18.48



**Figure 2.2: Initial degradation of chlorinated ethylenes normalised to influent concentrations showing zero order degradation (dashed lines) for PCE, 1,1-DCE, *cis*-DCE and VC and first order (solid line) for TCE. PCE, TCE and 1,1-DCE concentrations are not given for the whole time since the detection limit was reached earlier.**

using first order (Gillham & O'Hannesin, 1994), zeroth order or mixed kinetics (Arnold & Roberts, 2000a; Wüst *et al.*, 1999) could be adequately fitted to the measured concentrations of all contaminants during the whole experiment. The first sampling showed a linear degradation for PCE, *cis*-DCE, 1,1-DCE and VC corresponding to a zero-order process (Figure 2.2) which was maintained throughout the experiment, exemplarily shown in figure 2.3. Initial TCE degradation would have been best

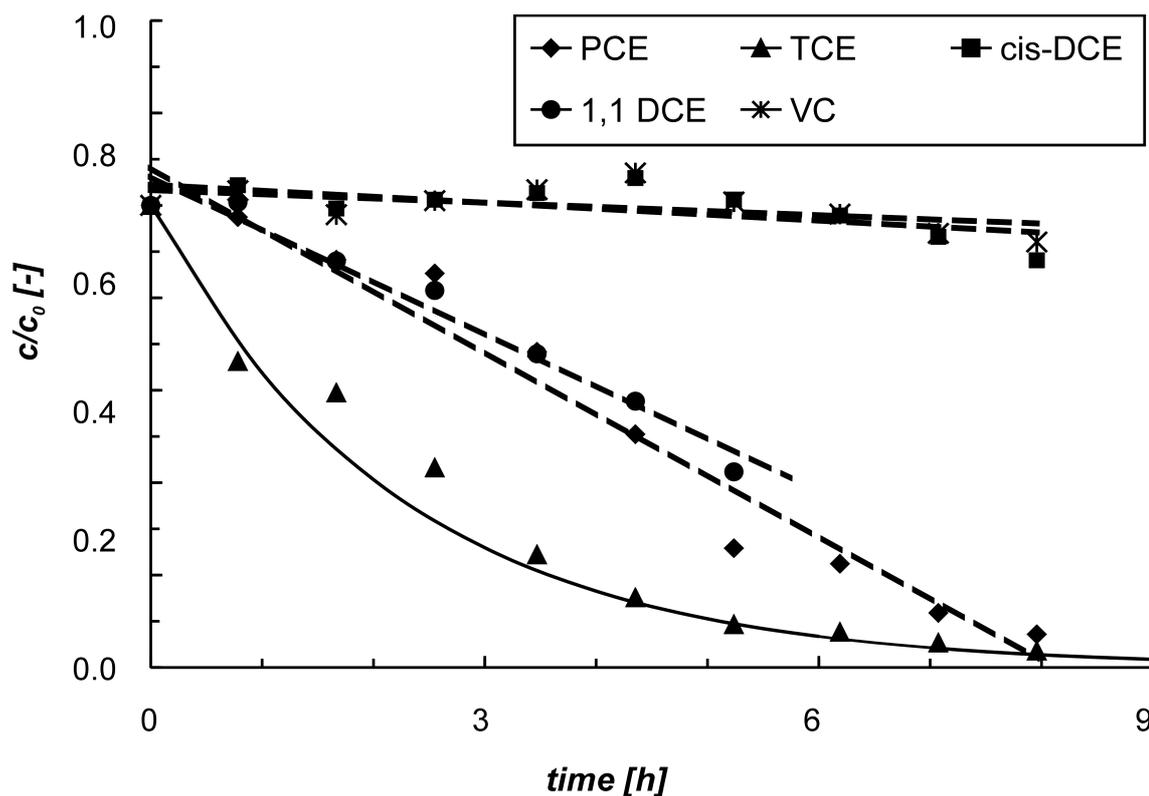


Figure 2.3: Degradation of chlorinated ethylenes after 91 permeated pore volumes normalised to influent concentrations showing zero order degradation (dashed lines) for PCE, *cis*-DCE, 1,1-DCE and VC and first order (solid line) for TCE. *cis*-DCE degradation has almost ceased. 1,1-DCE concentrations are not given for the whole time since the detection limit was reached earlier.

Table 2.2: Losses of chlorinated ethylenes between the influent and the effluent end of the column during the experiment (PV: pore volumes).

	PCE	TCE	<i>cis</i> -DCE	VC
Loss after 15 PV	100%	100%	63%	69%
Loss after 132 PV	78%	99%	14%	9%
Loss after 379 PV	0%	94%	8%	1%

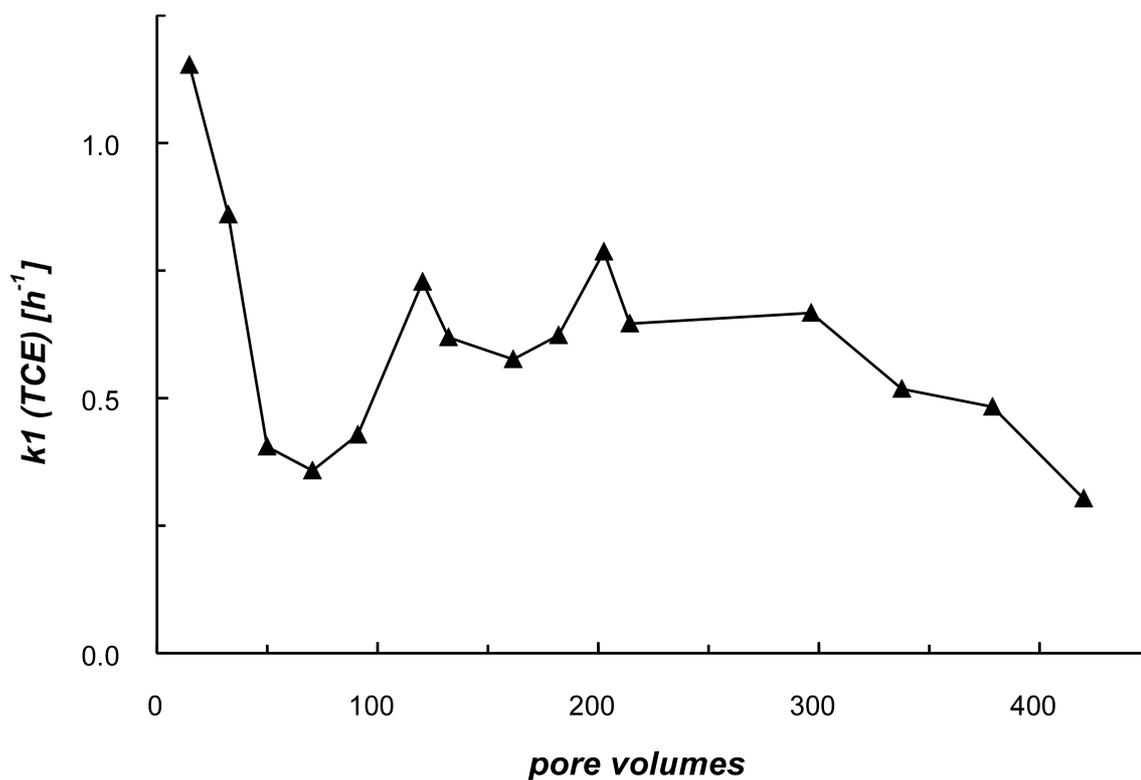


Figure 2.4: Changes in first-order rate constants for TCE versus permeated pore volumes during the experimental period.

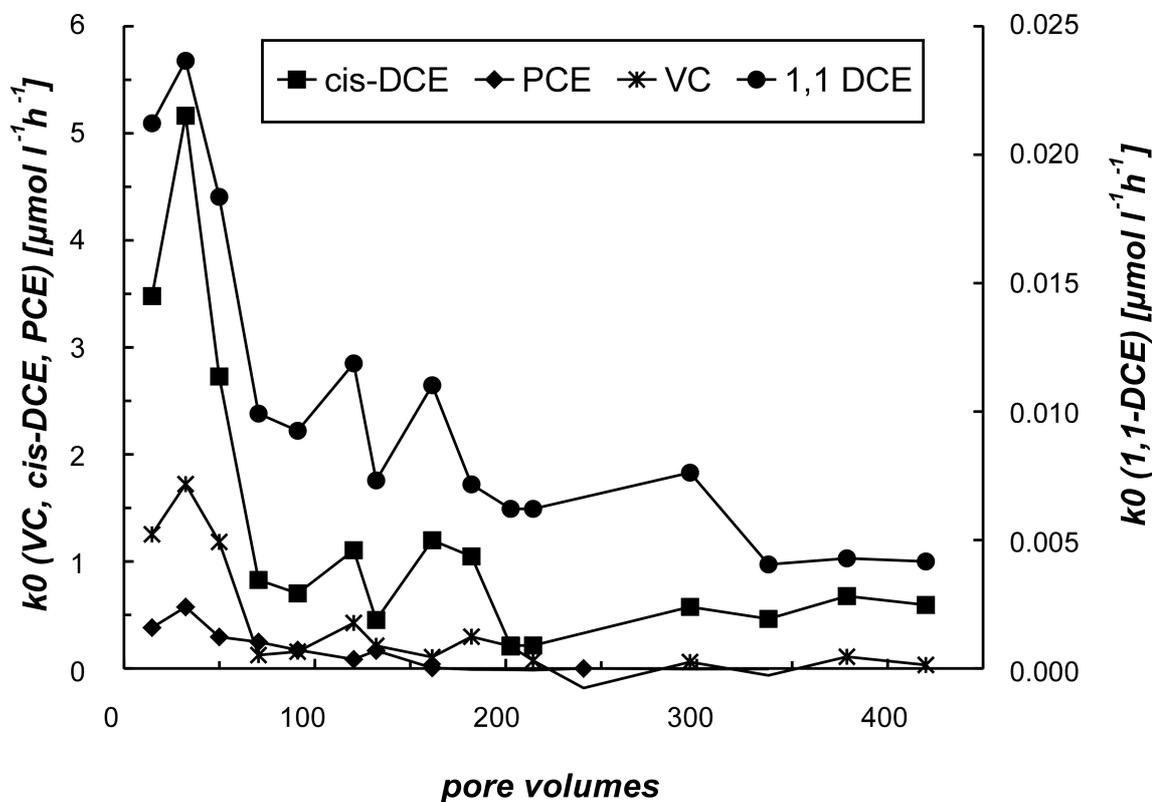


Figure 2.5: Changes in zero-order rate constants for PCE, cis- DCE, 1,1-DCE and VC versus permeated pore volumes during the experimental period.

described by a mixed kinetic expression since the first order fit in figure 2.2 (solid line) is too fast in the high concentration area and too slow at low concentrations. But on the whole, TCE degradation was best fitted by first order kinetics (for example Figure 2.3). First- and zero-order rate constants ( $k_1$ ,  $k_0$ ) were determined to observe the development of degradation capacities (Figure 2.4 and Figure 2.5). The short initial rise in reactivities between 15 and 32 pore volumes except for TCE could be explained by a transformation from preexisting passive iron oxides ( $Fe_2O_3$ ) to electron conducting magnetite ( $Fe_3O_4$ ) which was shown to occur after iron was exposed to water (Gillham *et al.*, 2001). Such initial increases after the installation of a  $Fe^0$ -PRB have also been observed by Morrison (1998a). It can be seen that both  $k_1$  for TCE and  $k_0$  for PCE, *cis*-DCE, 1,1-DCE and VC decrease rapidly within 70 permeated pore volumes (Figure 2.4 and Figure 2.5). For TCE,  $k_1$  increases until 200 pore volumes and then declines. Further decrease of the zero-order rate constants is decelerated for PCE, *cis*-DCE, 1,1-DCE and VC (Figure 2.5) but degradation of *cis*-DCE and VC hardly takes place after 70 pore volumes (Figure 2.3). TCE removal at 94% is still high after 380 pore volumes despite decreasing rate constants (Table 2.2).

### 2.1.3.2 Reactivity changes

All our investigations on decreasing reactivity are based on liquid phase analysis and resulting calculations, since it is not possible to take samples of the iron particles for surface examinations during column experiments without significant disturbance and because there was no possibility within this study for such investigations afterwards. The measurement of the inorganic content of the water along the flow path in the iron column and changes herein during the experiment showed loss of TIC (total dissolved inorganic carbon), Ca,  $SO_4^{2-}$  and an increasing pH to be the predominant processes (Table 2.3). Since the effects of the respective reactions responsible for the changes in the water chemistry could not be examined separately, it is not possible to give conclusive evidence for the specific effects. Nevertheless, the evolution of the dechlorination rates can be explained by an interaction of anaerobic corrosion, carbonate precipitation and reduction of sulphate by bacteria.

#### ***Influences of carbonate precipitations***

At the beginning of the experiment, which is up to 70 pore volumes, removal of TIC only occurs in the first part of the reactive zone and not all of the inorganic carbon is removed (Figure 2.6). This agrees well with observations made earlier by other authors (Mackenzie *et al.*, 1997). After this initial phase the decline in TIC concentration starts later in the column and increasingly slows down. Similar behaviour was observed for the decrease of calcium (Figure 2.7).

**Table 2.3: Selected pH values and concentrations (mmol/l) of inorganic components. (n.m.: not measured).**

<b>5 days / 15 PV</b>	pH	Ca	Mg	Fe	Mn	K	Na	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	TIC
Inlet	7.12	3.9	1.2	<0.01	0.02	0.4	2.4	1.7	2.1	0.1	8.9
Port 4 (37.5 cm)	8.28	1.4	1.2	0.04	<0.01	n.m.	n.m.	1.7	2.2	0.1	2.7
Port 7 (77.0 cm)	8.76	0.9	1.1	0.01	<0.01	n.m.	n.m.	1.7	2.2	0.1	1.7
Outflow (117.0 cm)	8.96	0.8	1.2	<0.01	<0.01	0.4	2.5	1.7	2.3	0.1	1.5

<b>24 days / 70 PV</b>	pH	Ca	Mg	Fe	Mn	K	Na	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	TIC
Inlet	7.50	4.1	1.2	0.37	0.04	0.4	2.3	1.6	2.1	0.1	9.0
Port 4 (37.5 cm)	7.89	2.8	1.1	0.18	0.01	n.m.	n.m.	1.1	2.1	0.1	6.5
Port 7 (77.0 cm)	8.35	1.0	1.2	0.03	<0.01	n.m.	n.m.	1.2	2.1	0.1	2.2
Outflow (117.0 cm)	9.00	0.6	1.1	<0.01	<0.01	0.4	2.3	1.0	2.2	0.1	1.8

<b>82 days / 241 PV</b>	pH	Ca	Mg	Fe	Mn	K	Na	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	TIC
Inlet	7.22	3.8	1.2	0.04	0.02	0.4	2.2	1.8	1.7	0.1	8.3
Port 4 (37.5 cm)	7.67	3.8	1.1	0.35	0.04	n.m.	n.m.	1.5	1.6	0.1	8.4
Port 7 (77.0 cm)	7.78	3.3	1.1	0.19	0.01	n.m.	n.m.	1.2	1.6	0.1	7.6
Outflow (117.0 cm)	7.82	1.7	1.1	0.20	<0.01	0.4	2.2	0.9	1.8	0.1	5.2

<b>129 days / 379 PV</b>	pH	Ca	Mg	Fe	Mn	K	Na	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	TIC
Inlet	6.76	3.9	1.2	0.03	0.02	0.5	2.4	2.0	1.6	0.37	8.2
Port 4 (37.5 cm)	7.43	3.8	1.1	0.31	0.02	n.m.	n.m.	1.8	1.6	0.30	8.2
Port 7 (77.0 cm)	7.55	3.7	1.2	0.22	0.01	n.m.	n.m.	1.8	1.7	0.36	7.9
Outflow (117.0 cm)	7.51	2.6	1.1	0.17	0.01	0.5	2.4	1.4	1.7	0.35	6.5

The reduction of the water molecule by Fe<sup>0</sup>, known as anaerobic corrosion (Equation 2.1), and the dechlorination reaction (Equation 2.2) are both correlated with the formation of ferrous iron and hydroxide.



Increasing dissolved ferrous iron leads to the precipitation of siderite (FeCO<sub>3</sub>) and rise in pH causes an equilibrium shift of the carbonate species resulting in higher CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> concentrations favoring the precipitation of carbonates. Since concentrations of Mg stayed constant along the flow path and Mn is too low (Table 2.3), it can be assumed that carbonate is precipitated predominantly as calcite (CaCO<sub>3</sub>) and siderite. Analysis of solid phases from Fe<sup>0</sup>-PRBs or Fe<sup>0</sup>-column tests by others has also shown calcite and siderite formation to be the reason for carbonate losses between the inflow and the outflow (Mackenzie *et al.*, 1999; Puls *et al.*, 2000; Vogan *et al.*, 1999).

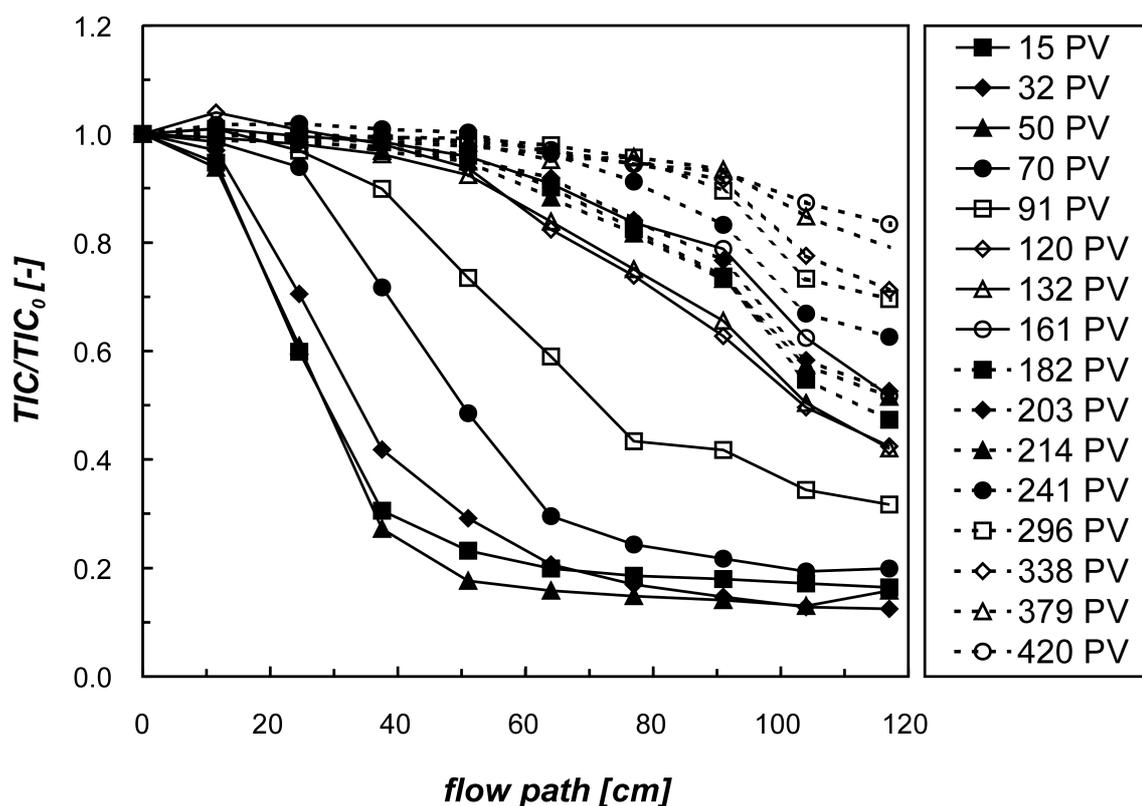


Figure 2.6: Migration and deceleration of dissolved carbonate loss versus permeated pore volumes. TIC was normalised to the influent concentration because of slightly changing influent concentrations.

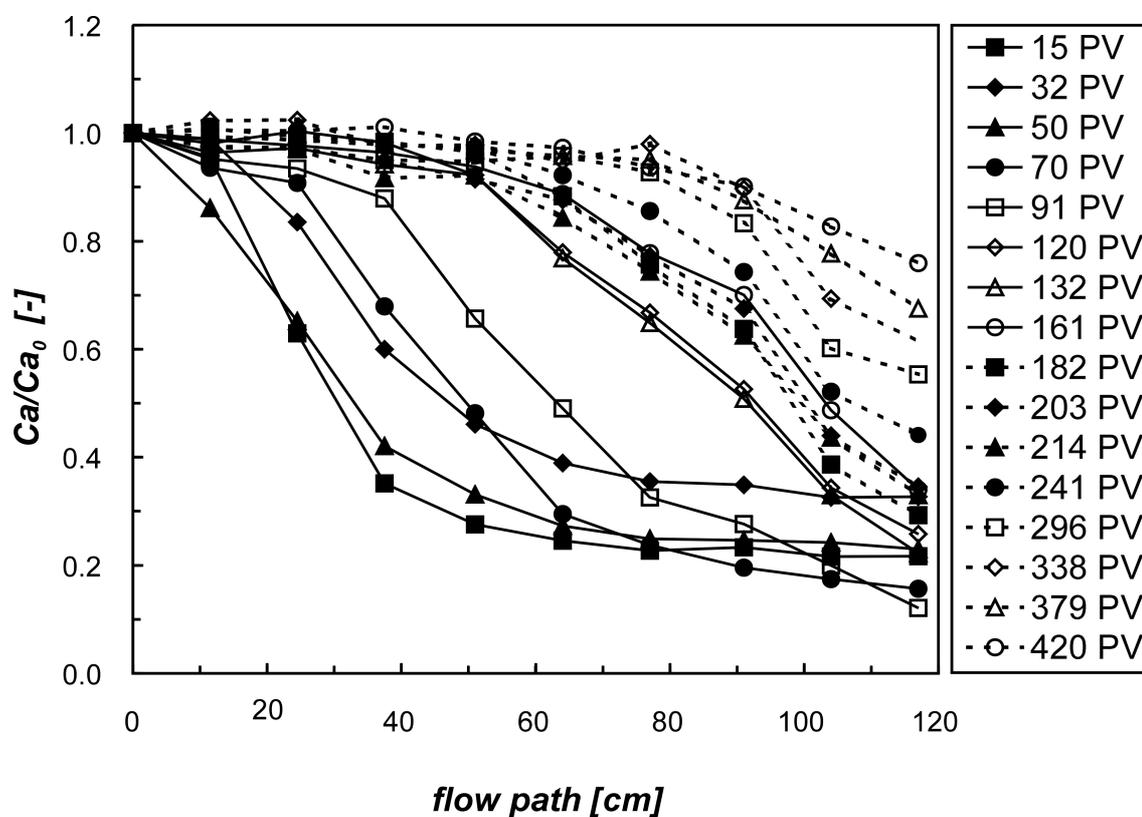


Figure 2.7: Migration and deceleration of dissolved calcium loss versus permeated pore volumes.

Further evidence for the removal of calcium and TIC as a result of calcite and siderite formation is provided by the calculation of saturation indices (SI) with the model program PHREEQC (Parkhurst, 1995) (Figure 2.8). Incoming water enters the column oversaturated with respect to calcite and siderite and oversaturation is maintained for both mineral phases most of the time making carbonate precipitation a plausible explanation for decreasing calcium and TIC. Iron concentrations increase rapidly between the influent and the first sampling port due to anaerobic corrosion to concentrations of up to 0.7 mmol/l and decrease more slowly afterwards. The high siderite oversaturation at the first sampling port is probably the reason for the relatively slow kinetically controlled siderite precipitation compared to the fast release of  $Fe^{2+}$  by  $Fe^0$ . Since SIs for siderite between 80 and 120 cm at 70 and 91 pore volumes are in the negative area and the TIC decrease is almost equal to the calcium decrease on a molar basis in this interval, TIC loss will be dominated by calcite formation here. Iron concentrations decrease despite the negative SIs for siderite presumably due to the formation of iron (hydr-)oxides.

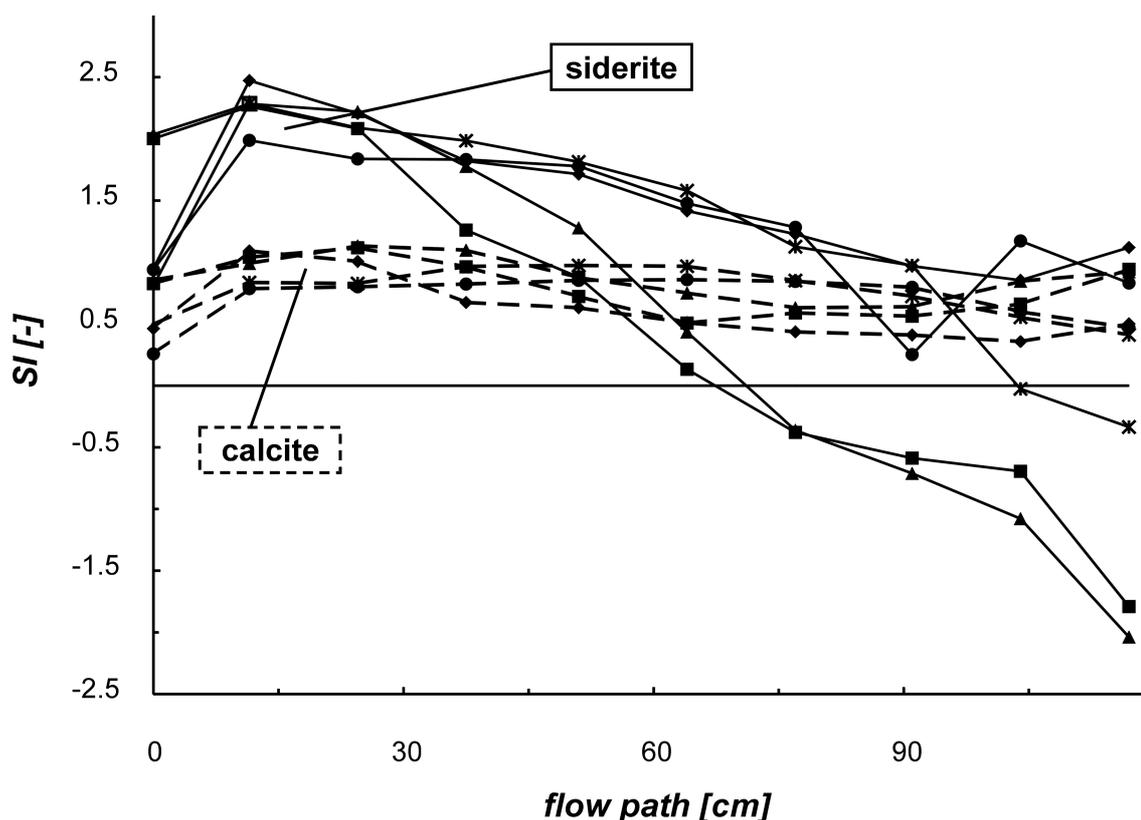


Figure 2.8: Calculated saturation indices (SI) for calcite (dashed lines) and siderite (solid lines) after 32 (◆), 70 (■), 91 (▲), 214 (◼) and 338 (●) pore volumes.  $p_e$  was set to  $-7$ . In the presence of  $H_2$   $p_e$  must be below the lower stability boundary of  $H_2O$  ( $p_e = -pH$ ) and as pH is always higher than 7 in the  $Fe^0$  reactor,  $p_e = -7$  can be taken as a maximum. Under these redox conditions variations in  $p_e$  have no significant effect to the SIs of siderite.

In the initial phase the average losses of calcium and TIC amount to 2.9 and 7.2 mmol/l, respectively. Therefore barely half of the TIC decline can be attributed to the precipitation of calcium carbonate and the remainder can be ascribed to precipitation of siderite. Comparison of the TIC loss due to calcium carbonate precipitation with the remaining loss of TIC due to the formation of siderite shows that both processes happen simultaneously. This observation would agree with the postulated formation of a solid-solution between calcite and siderite ( $[Fe, Ca]CO_3$ ) (Morrison, 1998a; Morrison, 1998b). Thus the formation of  $CaCO_3$ ,  $FeCO_3$ ,  $[Fe, Ca]CO_3$  and coprecipitation of all these mineral phases can explain the observed carbonate loss.

During the same time, up to 70 pore volumes, a steep drop in the zero- and first-order rate constants for the chlorinated compounds can be observed. This can be explained by the precipitation of ferrous and calcium carbonate. It has been shown for aqueous systems that both  $FeCO_3$  (Kölle & Rösch, 1980; Sontheimer *et al.*, 1979) and  $CaCO_3$  (Merrill & Sanks, 1977; Stumm, 1956) are able to build protective layers on iron surfaces thus reducing the corrosion rate. Deng & Burris (1998) could show for silicate, borate and phosphate that chemicals that inhibit the iron corrosion also decrease the rate of TCE degradation and recently (Gillham *et al.*, 2001) confirmed that the iron passivating property of carbonates was also responsible for decreasing TCE degradation rates in their studies. Further, this passivation of the iron induces the migration of the precipitation from the front towards the end of the column reactor indicated by the dislocation of the TIC and calcium removal front (Figure 2.6 and Figure 2.7).

### 2.1.3.3 Influence of $H_2$ and sulphate reducing bacteria

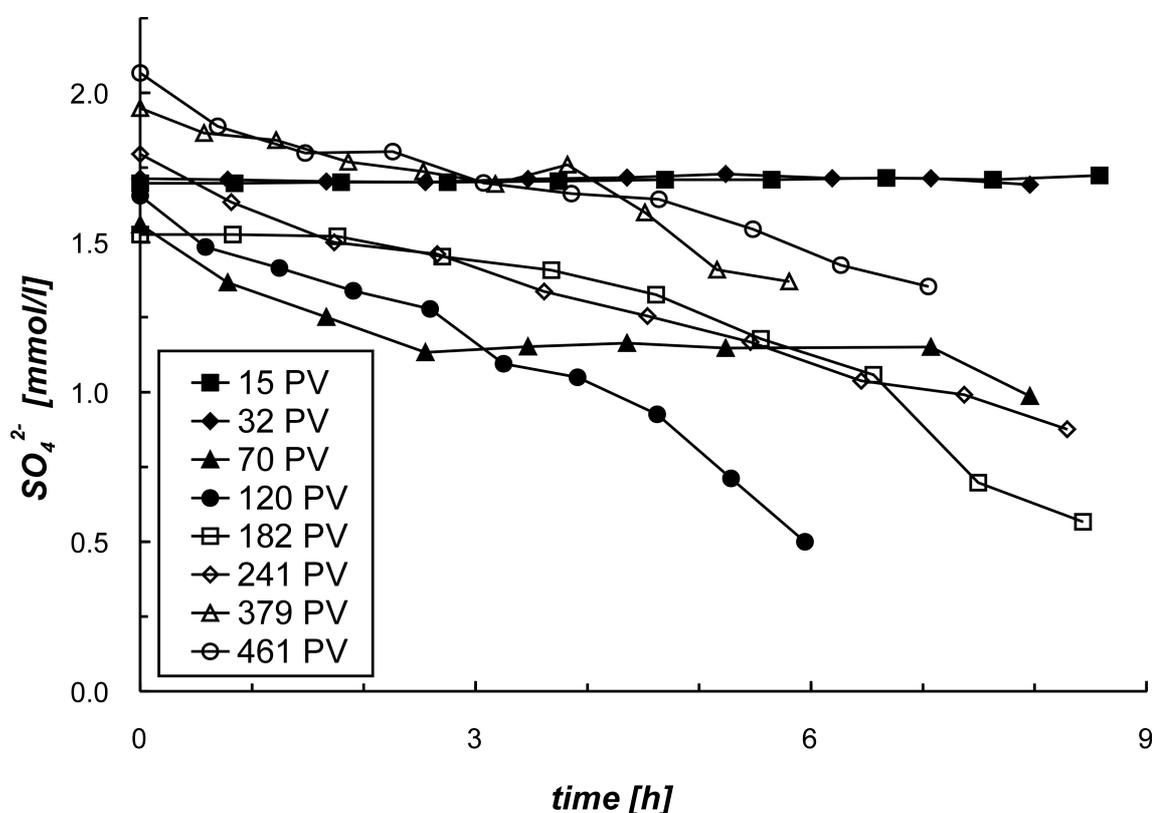
The precipitation of carbonates is restricted to the first half of the iron column in the initial phase (Figure 2.6 and Figure 2.7). But the inhibition of the degradation of chlorinated ethylenes affects the whole column (Figure 2.3). From this it follows that additional processes must be involved in the passivation reaction. The development of hydrogen by anaerobic corrosion can also be expected to passivate the iron surface by polarization of cathodic areas. In connection with precipitating carbonates hydrogen could additionally plug the internal porosity of the deposits thereby decelerating diffusion to the reactive surfaces. In column tests performed by Mackenzie *et al.* (1999) the formation of such a  $H_2$  film was assumed to result in a 4-9% porosity loss. Therefore we ascribe the rapidly decreasing degradation in the first part of the experiment to the formation of carbonate precipitates and passivation or blocking of reactive surfaces by hydrogen.

The termination of the rapid decline of dechlorination rates after 70 permeated pore volumes coincides with the onset of sulphate removal. Initially sulphate passed the column without significant changes in concentration (Figure 2.9). The onset of its removal after 70 pore volumes occurs within the first third of the flow path and subsequently the whole column is affected. Significant losses of sulphate due to the formation  $Fe-SO_4^{2-}$ -precipitates such as green rust can be excluded because that should be observable right from the beginning. Since the reduction of sulphate to sulphide does not happen abiotically but under the activity of SRB (Ehrlich, 1990) a lag time is needed until the bacteria have been established. The relative improvement of the degradation

process indicated by a slower decrease of dechlorination rates can be explained by the consumption of hydrogen by SRB. (Gu *et al.*, 1999) showed that dissolved concentrations of H<sub>2</sub> produced in iron columns can be reduced by a diverse microbial community. This is supposed to be due to utilization of molecular hydrogen by SRB, such as *Desulfovibro desulfuricans* or *Desulfovibro gigas* according to equation 2.3.



The removal of hydrogen can improve the access to reactive sites which had been blocked before and further lead to cathodic depolarisation.



**Figure 2.9: Characteristic courses of sulphate concentration versus time of contact with Fe<sup>0</sup> during percolation through the column.**

Another explanation or an additional effect could be increased charge transfer by the formation of galvanic cells with ferrous sulphides acting as a cathode (King & Miller, 1971) and Fe<sup>0</sup> as the anode. This dependency between the degradation process and the activity of SRB is confirmed by the correlation of half-life times for TCE-dechlorination and zero-order rate constant for the reduction of sulphate (Figure 2.10). If we assume all of the average 1 mmol/l sulphate loss to microbial reduction according to equation 2.3 a H<sub>2</sub> demand of 2 mmol·d<sup>-1</sup>·kg(Fe<sup>0</sup>)<sup>-1</sup> can be calculated. (Reardon, 1995) measured H<sub>2</sub> development rates produced by anaerobic corrosion in the range of 0.1-0.7 mmol·d<sup>-1</sup>·kg(Fe<sup>0</sup>)<sup>-1</sup> depending on the water chemistry. Our own laboratory

investigations with different types of  $Fe^0$  and contaminated ground water but without microbial sulphate reduction showed a wider range of  $H_2$  development rates with a maximum of  $2.8 \text{ mmol}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kg}(Fe^0)^{-1}$ . These results indicate the activity of SRB to be in an order of magnitude that can compensate the effects of  $H_2$  development. Due to the  $H_2$  demand microbial sulphate reduction is assumed to be dependent on the rate of anaerobic corrosion. These findings validate the hypothesis that the decreased dechlorination rates cannot be ascribed solely to the development of hydrogen since initial reactivity is not recovered after the onset of sulphate reduction.

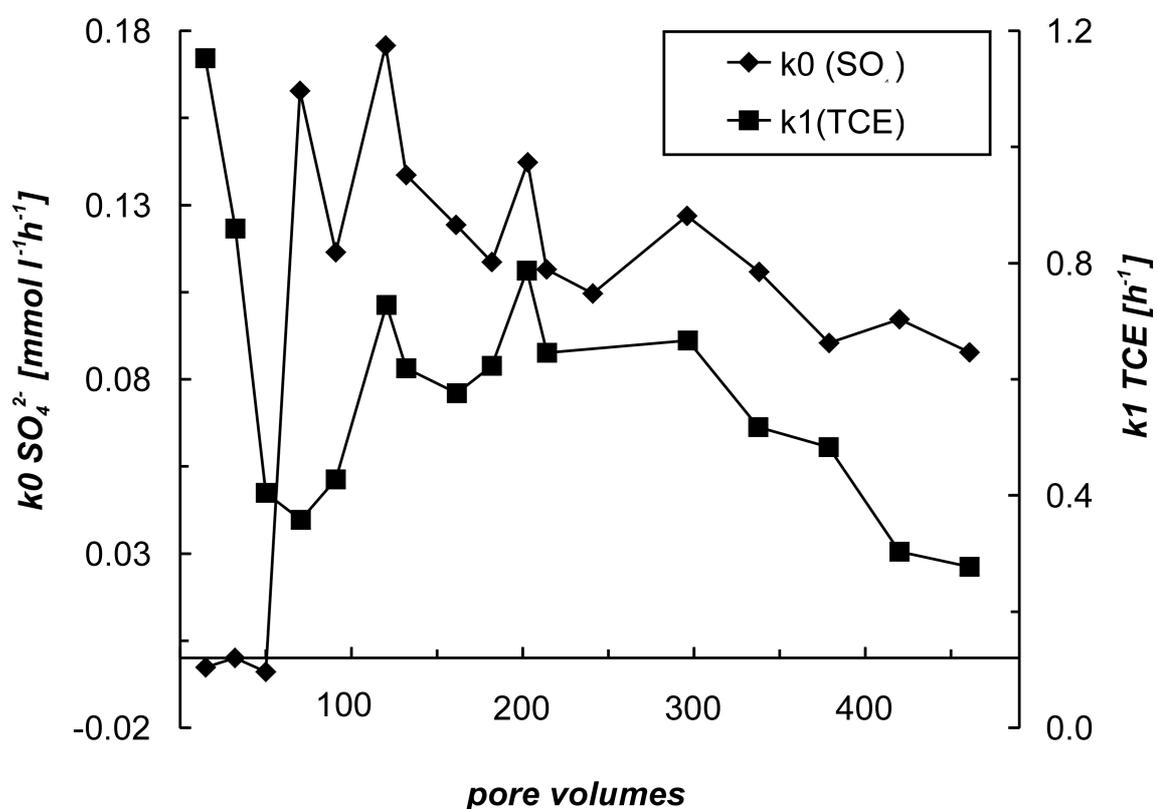


Figure 2.10: Correlation of first order rate constants for TCE degradation and microbial sulphate reduction.

#### 2.1.3.4 Comparison with well-functioning $Fe^0$ -reactors

Since most implemented  $Fe^0$ -PRBs show no indications of decreasing reactivity we compared these PRBs with the presented data described above to investigate if there are any significant differences between them. It is not possible to evaluate the effects of anaerobic corrosion because  $H_2$  concentrations generally were not measured. Also, the influence of microbial sulphate reduction on dechlorination rates cannot be judged in these field implementations because it is not feasible there to determine the onset of sulphate loss. However, the impact of  $H_2$  can be assumed to be transitory due to its consumption by bacteria. More important for the long-term stability of  $Fe^0$ -PRBs is the

**Table 2.4: Overview of several Fe<sup>0</sup>-PRBs with relevant data for a comparison of the extent of carbonate precipitation.**

	Backnang	Moffett Field	New York, Industrial Facility	Denver Federal Field	Rheine (a)	Rheine (b)	Borden Base, Ontario
references		(Sass <i>et al.</i> , 1998) (Gavaskar <i>et al.</i> , 1998a)	(Vogan <i>et al.</i> , 1999)	(McMahon <i>et al.</i> , 1999)	(Ebert <i>et al.</i> , 1999)		(O'Hanessian & Gillham, 1998)
remarks	initial phase			Gate 2	iron type: Schwamm-eisen	iron type: Grauguss-granulat	mixture of 22% Fe <sup>0</sup> and 78% gravel
average velocity [cm·d <sup>-1</sup> ]	390	150	20	11	6	6	8.2
observation period [d]	157	300	730	425	300	300	1825
effective porosity (Fe <sup>0</sup> )	0.46	0.33	0.5	0.6	0.48	0.46	0.3
flow [l·d <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ]	1794	750	100	66	29	28	25
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (in) [mg·l <sup>-1</sup> ]	560-500	210-310	290	-	-	-	170
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (out) [mg·l <sup>-1</sup> ]	80	10-130	60	-	-	-	95-120
ΔHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg·l <sup>-1</sup> ]	450	190	230	336	430	250	62.5

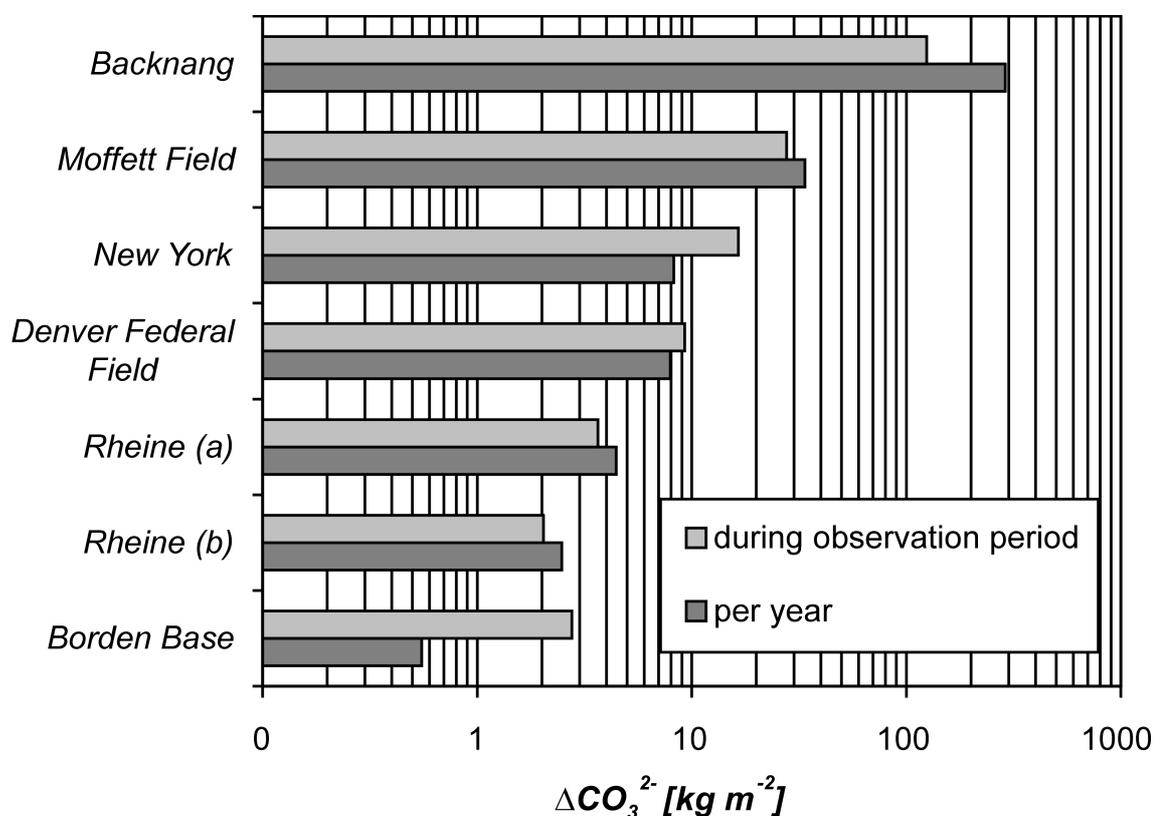


Figure 2.11: Amount of precipitated carbonate in several Fe<sup>0</sup> treatment facilities. ΔCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> was calculated from HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(in) and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(out) (Tab. 3) and was normalized to an incoming flow area of 1m<sup>2</sup>.

precipitation of carbonates and therefore we summarized relevant data of some  $Fe^0$ -applications (Table 2.4). From this data we calculated the  $CO_3^{2-}$  losses normalized to the respective incoming flow of  $1\text{ m}^2$  (Figure 2.11). The "per year" value of the Backnang reactor was calculated from the maximum  $\Delta HCO_3^-$  during the initial phase of the experiment and expresses the extremely high initial precipitation rate. Also the sum of precipitated carbonate in this reactor with regard to the complete experiment is higher than for the PRBs. Further, carbonates have been detected predominantly in the first few centimeters of the PRBs against which precipitation in the Backnang reactor affected the total length of the iron (Figure 2.12). The high flow-velocity in the Backnang reactor can be assumed to be the reason for the carbonate precipitation spanning over the total column length since carbonate precipitation is kinetically controlled. The high mass of carbonate precipitates seems to be firstly due to the high input concentrations and secondly because of the greater extend of available reactive iron surface and pore space due to the extended precipitation area longitudinally to the flow direction. These substantial differences between the failure of the presented  $Fe^0$  reactor versus the positive results of all so far reported PRBs strongly indicate that intense carbonate precipitation is the most plausible reason for the passivation of zero valent iron.

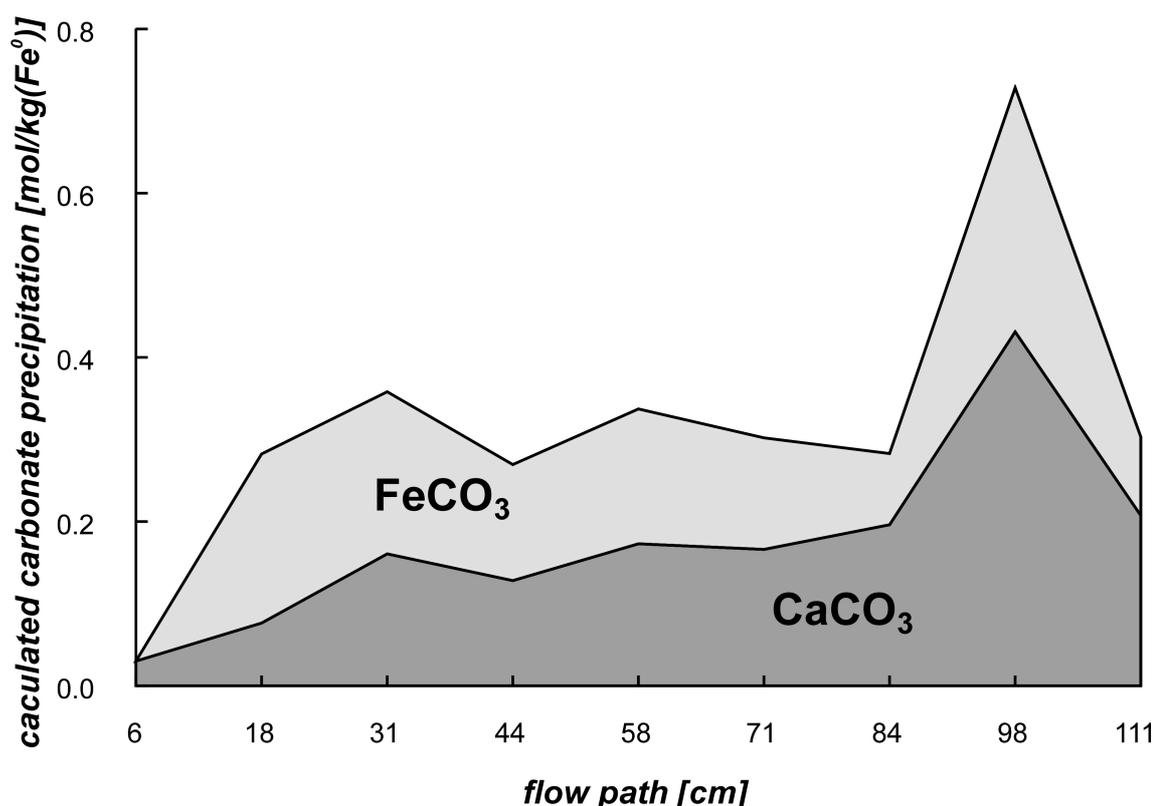


Figure 2.12: Distribution of precipitated  $CaCO_3$  and  $FeCO_3$  after the termination of the experiment along the flow path of the  $Fe^0$ -column.  $CaCO_3$  was calculated from  $\Delta Ca$  and  $FeCO_3$  from  $\Delta TIC - \Delta Ca$ .

### **2.1.4 Conclusions**

Changes in the main inorganic processes in a test Fe<sup>0</sup> column correlated chronologically with changes in degradation behaviour and the following can be deduced:

- The deposition of carbonates (FeCO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub>) and formation of hydrogen caused a rapid decrease of chlorinated hydrocarbon degradation by inhibition of access to reactive iron surfaces.
- The onset of activity by sulfate reducing bacteria thereafter caused sulphate reduction and the evolution of contaminant degradation was relatively improved by the consumption of hydrogen by bacteria. The extent of this effect was different for the individual contaminants.
- Despite the general decrease of degradation rates, at least 94% of TCE was reduced before the termination of the experiment.

Because sulphate, carbonate-species and calcium are ubiquitous groundwater constituents it can be assumed that the observed passivation behaviour of zero-valent iron with respect to the reductive degradation of contaminants can also occur in other field applications. The intensity of carbonate passivation and the affected area from the inflow will depend on the carbonate content and the flow velocity. Because of the high flow velocity in the Backnang reactor, we can take this study as a close-up of what can happen in the first few centimeters of a PRB after its installation and in the whole reactor with time. Since ongoing monitoring of existing PRBs can take several years to verify such findings, laboratory experiments are being currently undertaken to investigate the effects of carbonate precipitation under less complex conditions.

## 2.2 Einfluss von Silizium auf den TCE-Abbau an Fe<sup>0</sup>

Silicate stellen mit 80% den weitaus größten Anteil der in der Erdkruste vorkommenden gesteinsbildenden Minerale. Die durch hydrolytische Zersetzung ablaufende Silikatverwitterung führt dazu, dass Silizium im Grundwasser ubiquitär ist, wobei die Konzentrationen in einem Bereich von 5-20 mg/l (Si) liegen (Mattheß, 1990). Gelöstes Silizium liegt im Grundwasser primär als monomere Kieselsäure (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) vor, in thermalen und alkalinen Wässern existieren jedoch auch polymere Kieselsäuren (Dietzel & Böhme, 1997). Wenn sich die im Korrosionsschutz ausgenutzten inhibierenden Eigenschaften (vgl. Kapitel 1.3.1.2) gelöster Kieselsäuren auch auf den beim Abbau von TCE an Fe<sup>0</sup> erforderlichen Ladungstransfer negativ auswirken sollten, müsste dies für die Auslegung einer Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand berücksichtigt werden.

Zur Beantwortung der Frage, ob und in wie weit sich Silizium auf die reduktive Dehalogenierung von TCE durch Fe<sup>0</sup> auswirken kann und für welche Grundwasserzusammensetzungen sich Beeinträchtigungen ergeben könnten, wurde ein Säulenversuch mit Siliziumkonzentrationen von 5 und 12 mg/l durchgeführt. Die Herstellung der verwendeten Kieselsäurelösung erfolgte durch Perkolat von Säulen (L: 30 cm; Ø: 4 cm), die mit Kieselgur gefüllt waren.

Nach einer relativ langen Konditionierungsphase von 70 ausgetauschten Porenvolumen zeigte der Abbau von TCE im betrachteten Referenzzustand Ratenkoeffizienten erster Ordnung im Bereich von 1.04 bis 2.03 h<sup>-1</sup>. In der ersten Stufe, während der die Zugabe von 5 mg/l Si erfolgte, entwickelte sich vom Zulauf bis zum zweiten Probenahmeort eine Abbaukinetik nullter Ordnung (Abbildung 2.13). Dieses Abbauverhalten konnte nur bis zu einer Konzentration von 200 - 1600 µg/l beobachtet werden. Für den weiteren Verlauf bis zum dritten Probenahmeort wird eine Kinetik erster Ordnung angenommen, da die TCE-Konzentrationen bis hierher noch deutlich über der Bestimmungsgrenze von 1 µg/l lagen. Die bestimmten Werte für k<sub>0</sub> lagen während dieser Versuchsphase zwischen 1.9 und 2.7 mg·l<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. Durch die Erhöhung der Siliziumkonzentration auf 12 mg/l zeigte sich auf den ersten Zentimetern des Reaktionsraumes nur noch ein sehr viel langsamerer Abbau als zuvor, wobei sich die Reichweite dieses Bereiches mit zunehmender Versuchslaufzeit weiter ausdehnte. Der anschließende Abbau zeigte mit Ratenkoeffizienten nullter Ordnung von 1.5 bis 1.9 mg·l<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> ein ähnliches Abbauverhalten wie in der vorausgegangenen Versuchsphase mit 5 mg/l Si.

Bei der Zugabe von 5 mg/l Si konnte nach einer Strecke von 10 cm (entspricht einer Aufenthaltszeit von ca. 5 h) kein Silizium mehr gemessen werden (Abbildung 2.14). Während der Konzentrationsstufe mit 12 mg/l dehnte sich diese Strecke bis auf 15 cm (7 h) aus. Eine kontinuierliche Verlagerung dieses Rückgangs in den Fe<sup>0</sup>-Reaktionsraum trat jedoch für keine der beiden Konzentrationsstufen auf. Die Bereiche der Si-Konzentrationsabnahme entsprechen jeweils dem Teil des Reaktionsraumes, in dem während der Zugabe von 5 mg/l Si die Änderung der Abbaukinetik und bei 12 mg/l Si eine fortschreitende Passivierung eintrat. Somit lässt sich die Verschlechterung des TCE-Abbaus auf die Fixierung der Kieselsäure an der Eisenoberfläche zurückführen. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass gelöstes Silizium eine stark inhibie-

rende Wirkung auf den TCE-Abbau an Fe<sup>0</sup> hat. Da sich jedoch die Abnahme der Si-Konzentrationen bei beiden Konzentrationsstufen auf den vordersten Säulenbereich beschränkt und keine Verlagerung dieses Rückgangs eintritt, ist davon auszugehen,

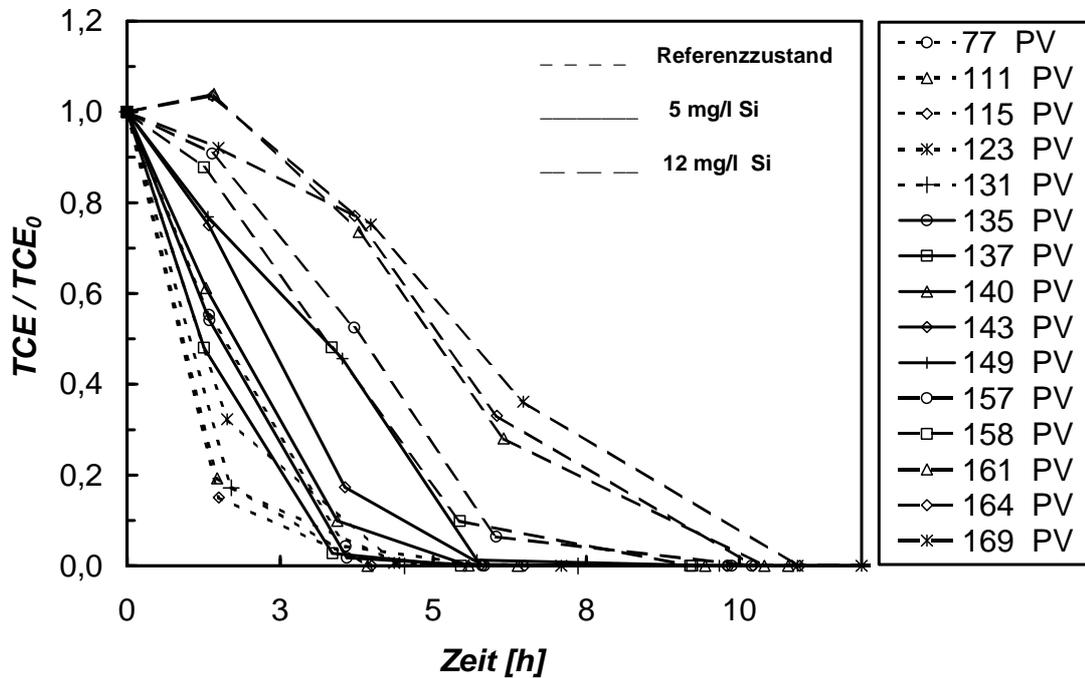


Abbildung 2.13: Vergleich des TCE-Abbaus ohne Zugabe von Silizium mit dem Abbauverhalten bei Zugabe von 5 und 12 mg/l Silizium.

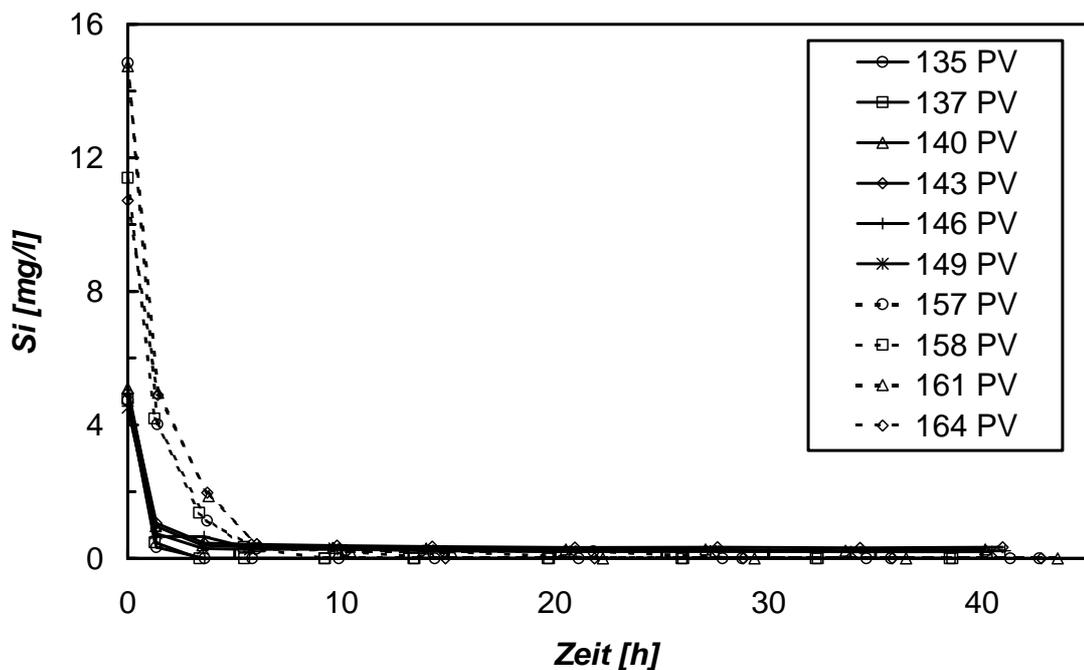


Abbildung 2.14: Verlauf der Si-Konzentrationen im Fe<sup>0</sup>-Säulenexperiment bei verschiedenen Zulaufkonzentrationen.

dass auch die Inhibierung des TCE-Abbaus auf diesen Raum beschränkt bleibt. Anders als für die TCE-Passivierungsfronten, die durch Nitrat und Chromat verursacht werden (vgl. Schlicker *et al.*, 2000) kann hier keine direkte Abhängigkeit der Passivierungsgeschwindigkeit für den TCE-Abbau von der Si-Fracht abgeleitet werden. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der Effekt im beobachteten Zeitraum zu gering ist, um sich quantifizieren zu lassen. Im Langzeitbetrieb und besonders mit komplexen, stärker mineralisierten Lösungen, wie sie in der Praxis anzutreffen sind, ist jedoch mit einer Verlagerung der Si-Fixierungsfront zu rechnen. Ein solches Verhalten konnte auch in einem Säulenversuch mit kontaminiertem Grundwasser beobachtet werden (Abbildung 2.15). Es ist anzunehmen, dass diese schnellere Verlagerung im Zusammenhang mit der Fällung weiterer Grundwasserinhaltsstoffe (z. B. Karbonate) steht, die die zugängliche  $Fe^0$ -Oberfläche verringern.

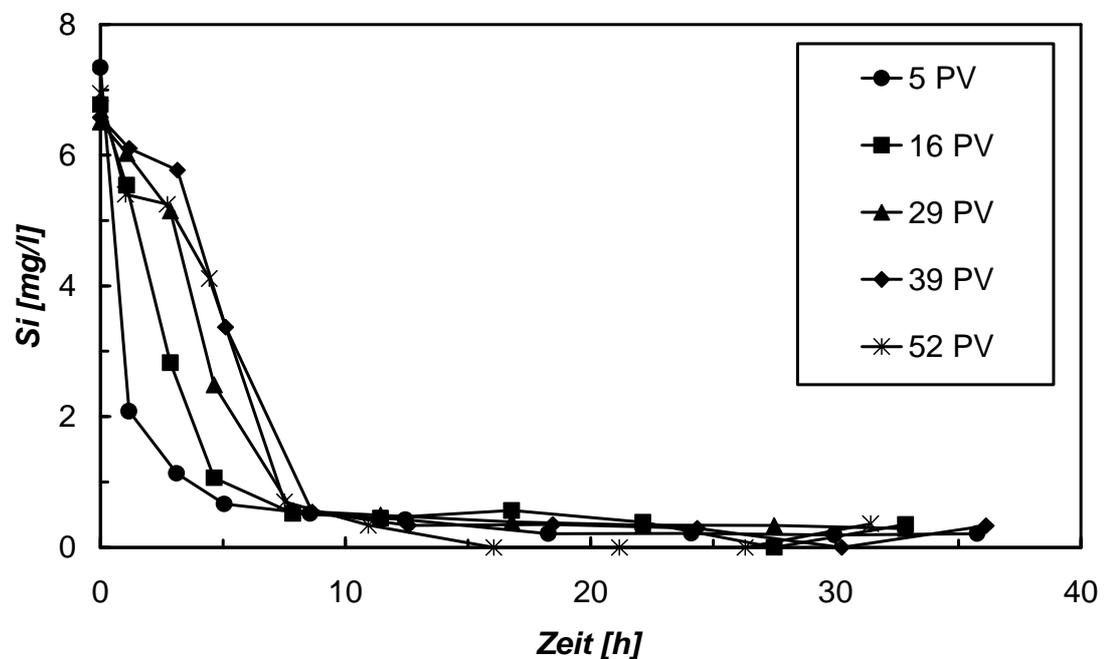


Abbildung 2.15: Verlauf der Si-Konzentrationen im  $Fe^0$ -Säulenexperiment mit kontaminiertem Grundwasser.

### 2.3 Einfluss natürlicher gelöster organischer Substanz auf den TCE-Abbau an Fe<sup>0</sup>

In einem Säulenversuch wurde der potenzielle Einfluss von NOM (natural organic matter) auf die reduktive Dechlorierung von CKW an Fe<sup>0</sup> innerhalb einer reaktiven Wand am Beispiel des TCE-Abbaus untersucht. Die Zugabekonzentration von TCE betrug sowohl während des Referenzzustandes (ohne Huminsäure) als auch bei Zugabe der Huminsäure 10 mg/l. Um möglichst reproduzierbare und mit anderen Arbeiten vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, kam ein Huminsäure-Präparat (Soil Humic Acid Standard) zum Einsatz, das von der International Humic Substances Society (IHSS) unter definierten Bedingungen extrahiert wird und gut charakterisiert ist.

Während des Referenzzustandes folgte die Abnahme von TCE einer Kinetik erster Ordnung, wobei sich für die zugehörigen Ratenkonstanten ( $k_1$ ) Werte zwischen 0,95 und 1,71 h<sup>-1</sup> ergaben (Abbildung 2.16). Bereits bei einer Konzentration von 1 mg/l Huminsäure verlangsamte sich der TCE-Abbau, und das Abbauverhalten erster Ordnung während des Referenzzustandes ging durch die Zugabe der Huminsäure zunehmend in einen linear verlaufenden Abbau über. Auf den ersten 8 cm des Reaktionsraumes lag der durchschnittliche Ratenkoeffizient nullter Ordnung ( $k_0$ ) bei 2,1 mg·l<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. Die TCE-Konzentrationen am dritten Probenahmeport lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/l und konnten für die Quantifizierung des Abbaus nicht mitberücksichtigt werden.

Die Erhöhung der Huminsäurezugabe auf 10 mg/l führte zu einer weiteren Verlangsamung des TCE-Abbaus, und die Ratenkoeffizienten nullter Ordnung gingen bis auf 1,9 mg l<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> zurück. Die TCE-Konzentrationen am dritten Probenahmeport stiegen über

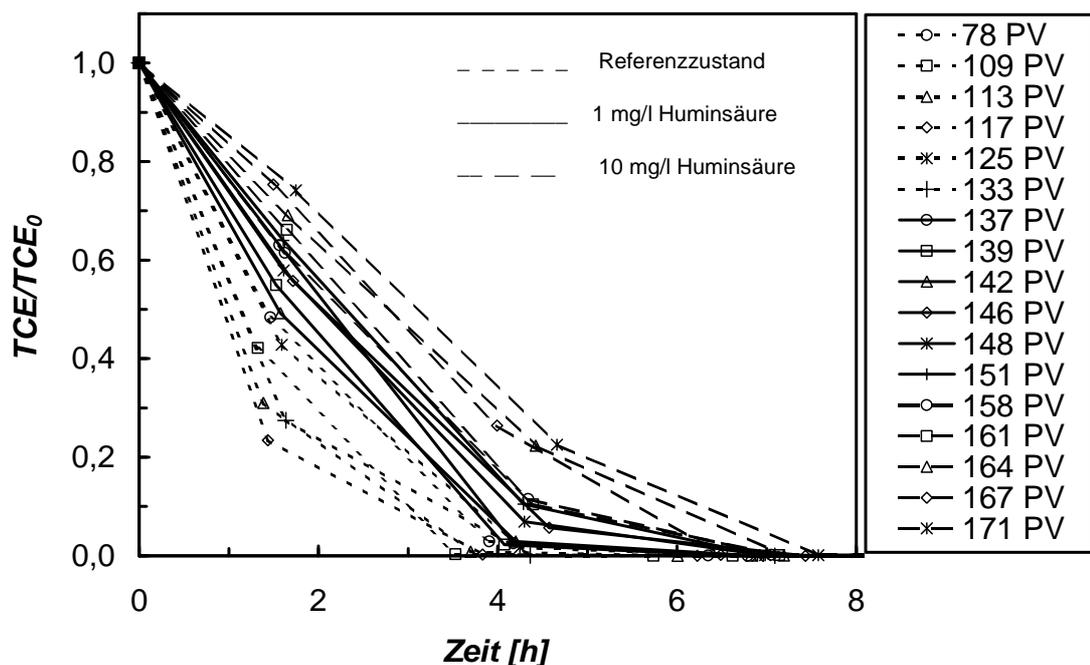
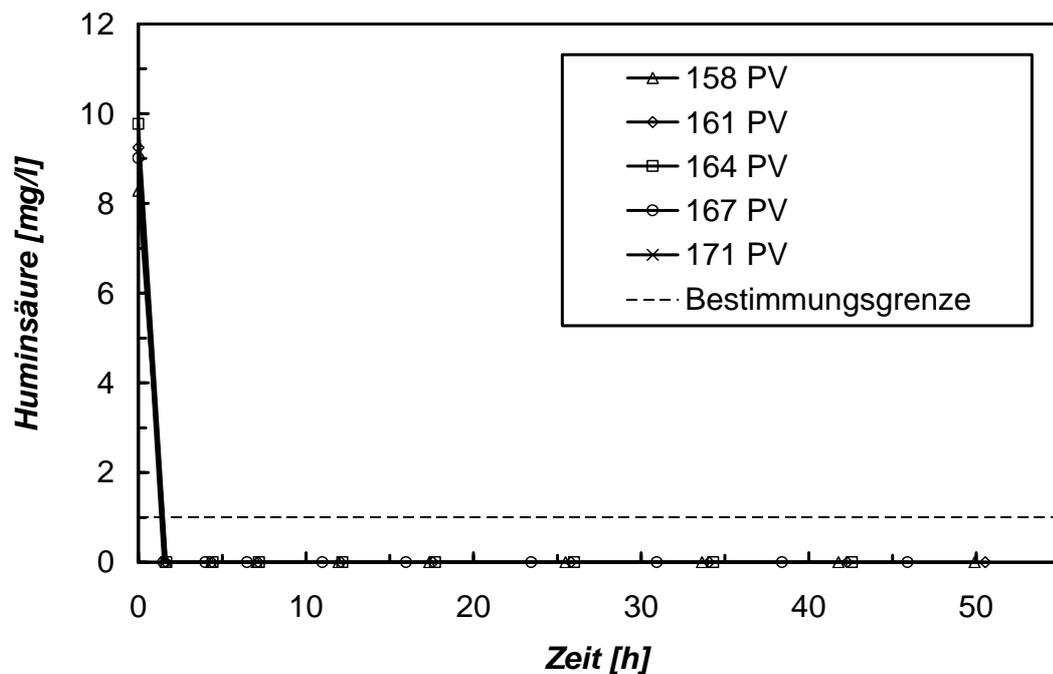


Abbildung 2.16: Entwicklung des Abbaus von TCE im Referenzzustand und bei einer Zugabe von 1 bzw. 10 mg/l Huminsäure.

die Bestimmungsgrenze, folgten jedoch nicht dem durch die ersten Probestellen angezeigten linearem Trend, was auf eine Änderung der Abbaukinetik hin zum Abbau pseudo erster Ordnung unterhalb einer Konzentration von 1-3 mg/l TCE hindeutet.

Die spektralfluorometrische Messung der Huminsäurekonzentrationen konnte nur bei der Zugabe von 10 mg/l Huminsäure erfolgen (Bestimmungsgrenze: 1 mg/l). Es zeigte sich, dass bereits an der ersten Probenahmestelle nach 3 cm die Huminsäurekonzentration unter 1 mg/l gefallen war (Abbildung 2.17).

Der beobachtete Übergang von einer Abbaukinetik erster Ordnung zu einem Abbau nullter Ordnung lässt sich durch die Verringerung der Reaktionsplätze, wie sie bei der Bildung von Oberflächenkomplexen oder der Bildung einer organischen Passivierungsschicht zu erwarten ist, erklären. Da sich dieser Effekt auch in dem Bereich auswirkt, in dem die Huminsäurekonzentrationen bereits unter 1 mg/l gefallen sind, ist davon auszugehen, dass bereits geringe Konzentrationen einen Einfluss auf die Dechlorierung von TCE mit  $Fe^0$  haben.



**Abbildung 2.17:** Verlauf der Huminsäurekonzentration nach einer Zugabe von ca. 10 mg/l Huminsäure.

## 2.4 Kombination von Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle in Reaktionswänden zur Sanierung komplexer Mischkontaminationen im Grundwasser

Ralf Köber, Markus Ebert, Dirk Schäfer & Andreas Dahmke

(Veröffentlicht in *Altlastenspektrum* 2, 2001, S. 91-95)

Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Olshausenstrasse 40-60, 24098 Kiel

### 2.4.1 Kurzfassung

Zur Sanierung bzw. Sicherung komplexer Schadstoffcocktails wurde die Kombination von Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle als Füllmaterialien für Reaktionswände untersucht. Laboruntersuchungen mit den beiden Modellkontaminanten Trichlorethen (TCE) und Monochlorbenzol (MCB) zeigten eine vierfach längere Standzeit der Aktivkohle durch die Kombination mit Fe<sup>0</sup> bei gleichen Anstromkonzentrationen von TCE und MCB und keine wesentliche Beeinträchtigung der Aktivkohle durch Fe<sup>0</sup>. Die räumliche Trennung der beiden Reaktionsmaterialien führt zu besseren Ergebnissen als deren Vermischung, was wahrscheinlich auf Präzipitatbildungen auf der Aktivkohle im gemischten System zurückzuführen ist.

### 2.4.2 Einleitung

In den letzten Jahren zeigte sich, dass der Einsatz von Reaktionswänden zur Behandlung kontaminierten Grundwassers gut geeignet ist (Ebert *et al.*, 1999; O'Hannesin & Gillham, 1998; Vogan *et al.*, 1999; Warner *et al.*, 1998). Als Reaktionsmaterialien hierfür werden v.a. elementares Eisen (Fe<sup>0</sup>) (Dahmke, 1997; Gavaskar *et al.*, 1997; O'Hannesin & Gillham, 1998; Puls *et al.*, 1999), aber auch Aktivkohle (Niederbacher & Gregori, 1999; O'Brien *et al.*, 1997; Schad & Schulze, 2000) sowie Elektronenakzeptoren und -donatoren freisetzende Reagenzien (z. B. ORC<sup>®</sup>, HRC<sup>®</sup>) (Koenigsberg & Norris, 1999) verwendet. Fe<sup>0</sup> wird zur Zeit v.a. zur Sanierung von Schadensfällen mit chlorierten Ethenen oder Chromat eingesetzt, jedoch kann auch eine Vielzahl weiterer aliphatischer, halogener Kohlenwasserstoffe und anorganischer Belastungen (z.B. U(VI), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Tc(VII)) entfernt werden (Blowes *et al.*, 2000a). Stoffe wie z.B. PAK, BTEX und Chloraromaten, die nicht in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden abgebaut oder fixiert werden können, sind im allgemeinen stärker an organischer Substanz sorbierbar als die hydrophileren, mit Fe<sup>0</sup> behandelbaren Substanzen. In Folge dieser Eigenschaft bietet

sich für diese Substanzen besonders Aktivkohle als adsorptives Füllmaterial an. Wie für Fe<sup>0</sup>, so besteht für alle zur Verfügung stehenden Reaktionsmaterialien die Einschränkung, jeweils nur bestimmte Stoffe oder einzelne Stoffgruppen dem Grundwasser effektiv entziehen zu können. Häufig stellen Grundwasserschadensfälle jedoch komplexe Mischkontaminationen mit Stoffen unterschiedlichster physikochemischer und thermodynamischer Eigenschaften dar, bei denen einzelne Reaktionsmaterialien nicht den gewünschten Sanierungserfolg zeigen.

Mit der vorliegenden Studie, die im Rahmen des SAFIRA-Projektes erstellt wurde, sollte untersucht werden, ob sich durch die prinzipiell vielversprechende Kombination von Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle in Reaktionswänden die Standzeit von Aktivkohle wesentlich verlängern und sich im Langzeitbetrieb unter in situ- Bedingungen eine effektive Reinigung heterogen kontaminierter Grundwässer erzielen lässt. Insbesondere sollte geklärt werden, ob die Korrosion des Eisens und damit verbundene Reaktionen, insbesondere Mineralausfällungen, die Aktivkohlesorptionskapazität ungünstig beeinflussen können.

### 2.4.3 Methodik

Zur Beantwortung der oben skizzierten Fragen wurden Säulenversuche (Ø: 10 cm, L: 100 cm) durchgeführt, um drei unterschiedliche Reaktionswandsysteme zu untersuchen. Zwei Systeme bestanden aus Einzelsäulen, die zum einen eine Mischung aus Fe<sup>0</sup> (Gusseisengranulat FG1000/3000, Fa. Maier) und Aktivkohle (TL 830, Fa. Chemviron Carbon) und zum anderen eine Füllung aus Aktivkohle (Referenzsystem) enthielten. Das dritte System stellt eine sequenzielle Schaltung einer Fe<sup>0</sup>-Säule mit nachgeschalteter Aktivkohle-Säule dar. Um in einem angemessenen Zeitraum bei den gewählten hydraulischen Versuchsparametern eine räumliche Verlagerung der Sorptionsfronten entlang der Fließstrecke bestimmen zu können, wurde die Aktivkohle jeweils verdünnt. Bei den "reinen" Aktivkohle-Säulen erfolgte die Verdünnung mit Quarzsand in einem Verhältnis von ca. 1:50 (Vol%) und bei der Aktivkohle-Fe<sup>0</sup>-Mischung in einem Verhältnis von ca. 1:90. Die H<sub>2</sub>O<sub>dest</sub>-Versuchslösung enthielt jeweils 17-20 mg/l MCB und TCE. Die Abstandsgeschwindigkeit lag in allen Systemen in einem Bereich zwischen 0.5 und 0.7 m/d.

Neben den beiden Zustromkontaminanten MCB und TCE wurden auch die Dichlorenchloren(DCE)-Isomere und Vinylchlorid als Metaboliten der reduktiven Dehalogenierung, Fe, Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub> und der pH-Wert bestimmt.

### 2.4.4 Ergebnisse und Interpretation

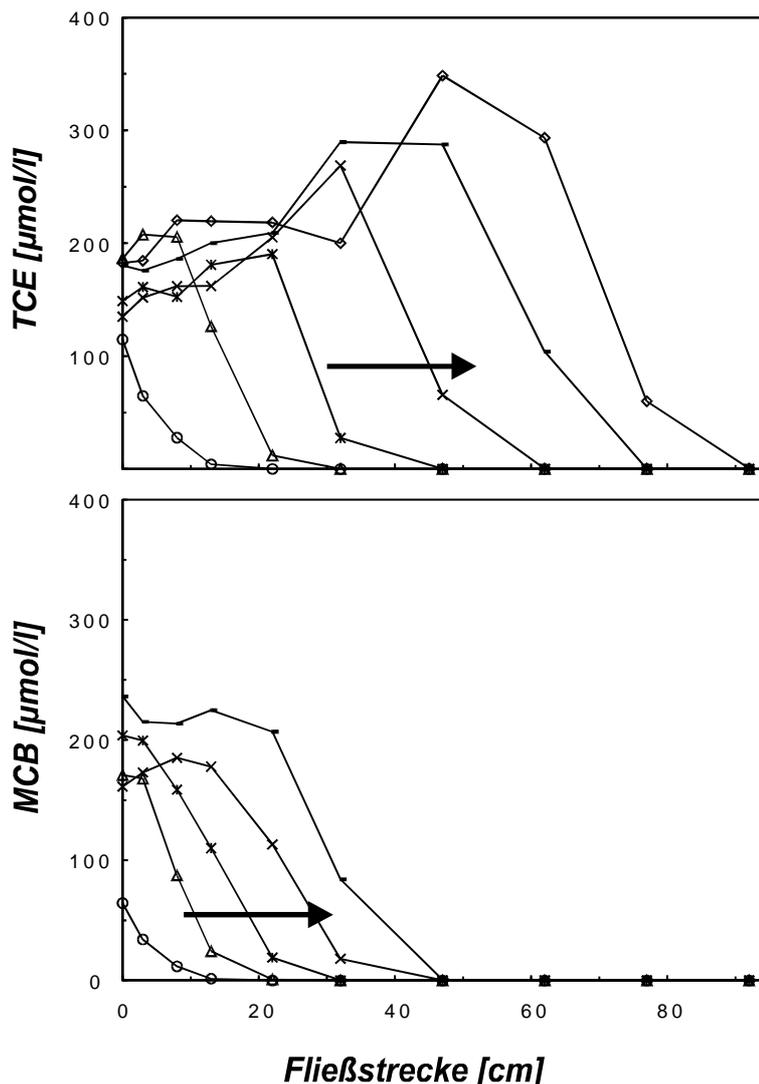
Für die TCE/MCB-Mischkontamination zeigte sich wie zu erwarten im reinen Aktivkohlesystem für TCE eine deutlich geringere Retardation als für MCB, was durch die zunehmende räumliche Trennung der Konzentrationsprofile im Laufe der Versuchszeit dokumentiert wird (Abbildung 2.18). Trifft die langsamer voranschreitende MCB-Sorptionsfront auf bereits von TCE belegte Bereiche, so stellt sich an den Aktivkohleoberflächen ein Gleichgewicht der sorbierten Konzentrationen ein, bei dem TCE teil-

weise verdrängt wird. Dieser Prozess war besonders bei den TCE-Konzentrations-verläufen nach 109, 139 und 165 Tagen zu erkennen, bei denen es im Bereich der MCB-Sorption zur Desorption von TCE und somit zu einem deutlichen Konzentrationsanstieg kam (Abbildung 2.18).

Die Durchbruchgeschwindigkeit der Sorptionsfront (Abbildung 2.19) betrug für TCE anfänglich 0.33 cm/d und wurde durch die einsetzende Desorption auf 0.56 cm/d beschleunigt, wogegen die Durchbruchgeschwindigkeit von MCB konstant bei 0.26 cm/d lag. Dies entspricht einer Retardation von  $1.18 \cdot 10^2$  für TCE und  $2.52 \cdot 10^2$  für MCB unter den gewählten Versuchsbedingungen mit unverdünnter Aktivkohle und  $5.30 \cdot 10^3$

bzw.  $1.13 \cdot 10^4$  in reiner Aktivkohle (vgl. Tabelle 2.5). Für einen Vergleich der verschiedenen Systeme wurden die Durchbruchgeschwindigkeiten der Sorptionsfronten auf die Menge Aktivkohle umgerechnet, die bei fortlaufendem Eintrag an Kontaminanten gesättigt wurde (Abbildung 2.20). Hieraus lässt sich die sorbierte Gleichgewichtskonzentration der Aktivkohle ( $C_s$ ) bei den verwendeten gelösten Konzentrationen ( $C_w$ ) für TCE auf 0.75 mmol/g und für MCB auf 1.62 mmol/g bestimmen. Mit den durchschnittlichen gelösten Konzentrationen von 142  $\mu\text{mol/l}$  TCE und 165  $\mu\text{mol/l}$  MCB ergibt sich für die Verteilungskoeffizienten ( $K_d = C_s/C_w$ ) 5.25 und 9.81 l/g (Tabelle 2.5).

Bei der sequenziellen Schaltung von  $Fe^0$  und Aktivkohle wurde die vorgeschaltete  $Fe^0$ -Säule so konzipiert, dass über die gesamte Versuchszeit ein konstanter TCE-Abbau statt fand, wobei sich eine mittlere Halbwertszeit von 2.5 h einstellte (Abbildung 2.21). Ergänzende, hier nicht beschriebene Versuche zeigten, dass MCB den Abbau von



**Abbildung 2.18: Durchbruch der TCE- und MCB-Sorptionsfront im Aktivkohle-Referenzsystem nach 5 (O), 42 ( $\Delta$ ), 76 ( $\blacksquare$ ), 109 (x), 139 (—) und 165 ( $\diamond$ ) Tagen.**

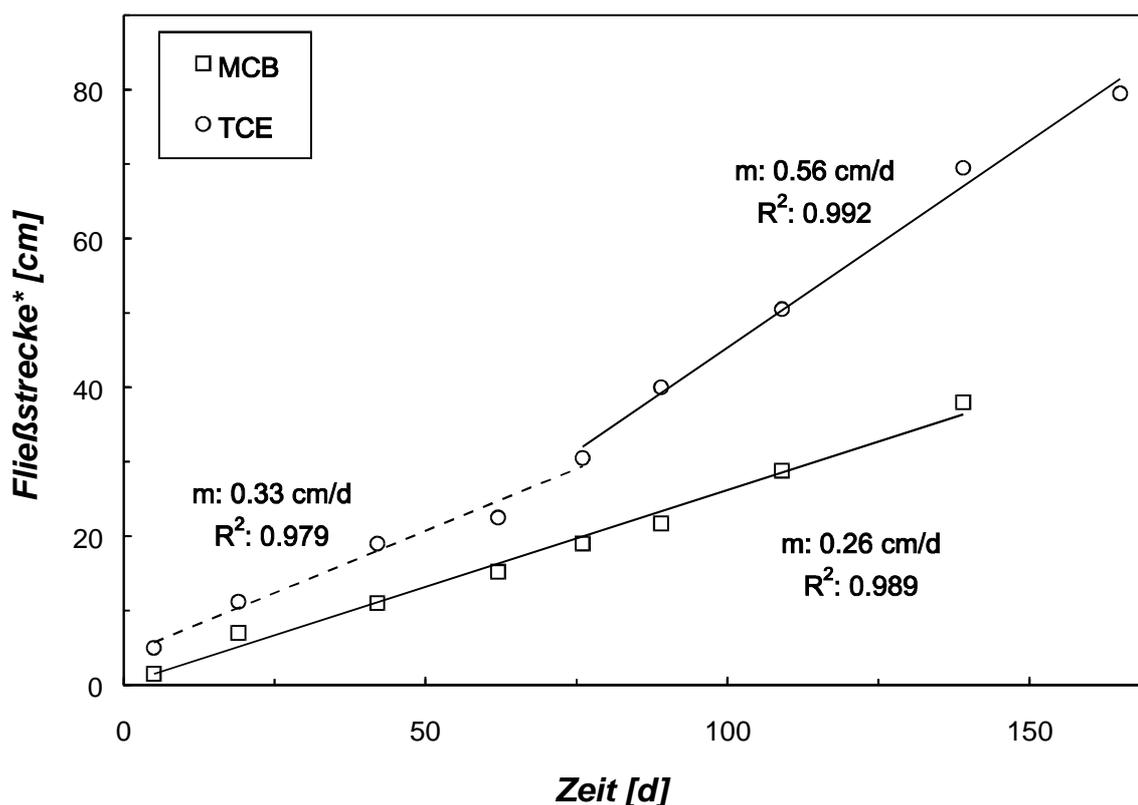
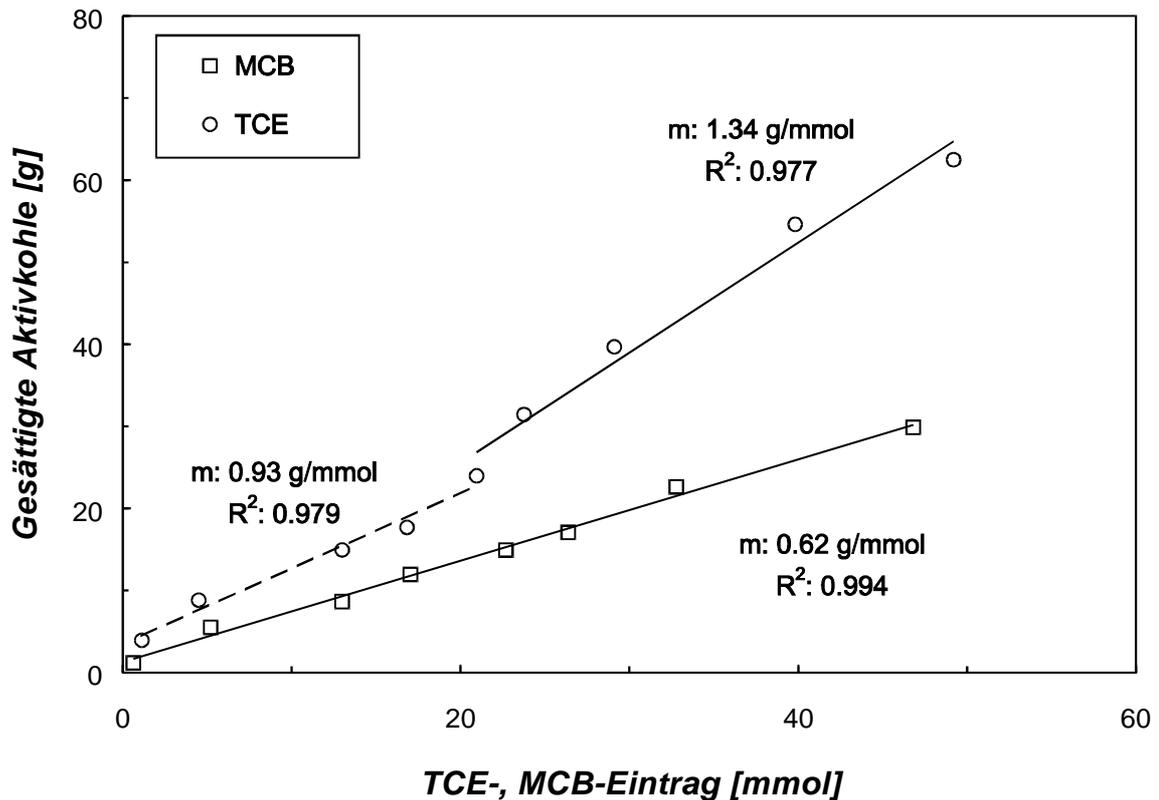


Abbildung 2.19: Geschwindigkeiten des Durchbruchs der Sorptionsfronten für MCB (□) und TCE (O) im Aktivkohle-Referenzsystem. TCE-Phase 1 (– – –): Anfangsgeschwindigkeit des Durchbruchs der TCE-Sorptionsfront bei paralleler Sorption von TCE und MCB. TCE-Phase 2 (—): Endgeschwindigkeit mit TCE-Desorption durch nachfolgende MCB-Sorption. \* Fließstrecke, nach der die Konzentration auf 50  $\mu\text{mol/l}$  zurückgegangen ist.

Tabelle 2.5: Vergleich von sorbierter Konzentration ( $C_s$ ), Verteilungskoeffizient ( $K_d$ ) und Retardationskoeffizienten ( $R$ ) für verschiedene Versuchsanordnungen. Die Retardationskoeffizienten der Säulenversuche wurden normiert und beziehen sich auf unverdünnte Aktivkohle.

		Aktivkohle	Mischung von Fe <sup>0</sup> und Aktivkohle	Sequenzielle Schaltung von Fe <sup>0</sup> und Aktivkohle	Tiehm et al. 2000
MCB	$C_s$ [mmol/g]	1.62	2.68	3.08	2.53
	$K_d$ [l/g]	9.81	17.9	19.7	16.9
	$R$ [-]	$1.13 \cdot 10^4$	$1.5 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^4$	$2.12 \cdot 10^4$
TCE	$C_s$ [mmol/g]	0.75	-	-	2.14
	$K_d$ [l/g]	5.25	-	-	14.3
	$R$ [-]	$5.30 \cdot 10^3$	-	-	$1.78 \cdot 10^4$



**Abbildung 2.20: Durchbruch der Aktivkohlesättigung für MCB (□) und TCE (O) im Aktivkohle-Referenzsystem. TCE-Phase 1 (– – –): Anfänglicher Aktivkohlebedarf bei paralleler Sorption von TCE und MCB. TCE-Phase 2 (—): Langfristiger Aktivkohlebedarf bei TCE-Desorption durch nachfolgende MCB-Sorption.**

TCE an  $Fe^0$  nicht negativ beeinträchtigt. Als Zwischenprodukte der reduktiven Dehalogenierung traten v.a. 1,2-DCE(cis) und untergeordnet 1,1-DCE und 1,2-DCE(trans) auf. Anfänglich wurde das gebildete 1,2-DCE(cis) nicht vollständig in der  $Fe^0$ -Säule abgebaut und gelangte mit maximal  $7 \mu\text{mol/l}$  in die nachfolgende Aktivkohle, wo es innerhalb der ersten Zentimeter fixiert wurde.

Aufgrund des nur initialen Austrages aus der  $Fe^0$ -Säule und der geringen Konzentration trat 1,2-DCE(cis) in keinem wesentlichen Maße in Sorptionskonkurrenz zur Ausgangskontamination. Bei einem kontinuierlichen Eintrag von 1,2-DCE(cis) in die Aktivkohle wäre dieser Effekt jedoch nicht zu vernachlässigen.

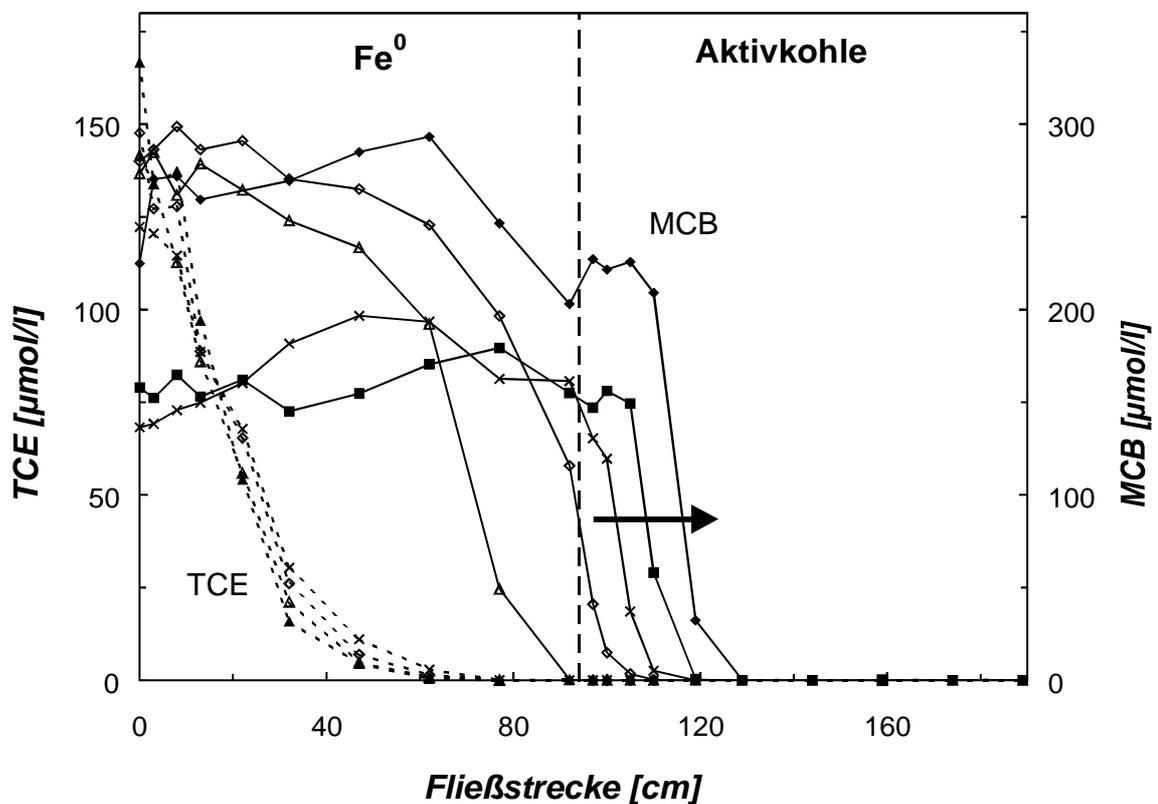
MCB wurde in einer Anfangsphase innerhalb der  $Fe^0$ -Säule sorbiert, brach nach 20 durchgesetzten Porenvolumen durch und wurde nachfolgend durch die Aktivkohle fixiert. Eine konstante Retardation ( $4.95 \cdot 10^2$ ) in der Aktivkohle führte wiederum zu einer kontinuierlichen MCB-Sorptionsfrontverlagerung, bei der pro zugeführtem mmol MCB  $0.33 \text{ g}$  Aktivkohle gesättigt wurden (Abbildung 2.22). Mit dem resultierenden  $C_{s,MCB}$  von  $3.08 \text{ mmol/g}$  und dem durchschnittlichen  $C_{w,MCB}$  von  $156 \mu\text{mol/l}$  ergibt sich ein  $K_d$ -Wert von  $19.7 \text{ l/g}$ .

Tiehm *et al.* (2000) haben mit Schüttelversuchen und der gleichen Aktivkohle für Einzelsubstanzen Sorptionsisothermen aufgestellt und nach Gleichung 2.4 Freundlich-Koeffizienten ( $K_F$ ) und Freundlich-Exponenten ( $n$ ) bestimmt.

Gleichung 2.4

$$C_s = K_F \cdot C_w^n$$

Das hieraus berechnete  $C_{s,MCB}$  beträgt 2.53 mmol/g und weicht somit nur geringfügig von dem aus unseren Versuchen ermittelten Wert der sequenziellen Schaltung ab. Dies bedeutet, dass das vorgeschaltete Eisen keinen relevanten negativen Einfluss auf die Sorptionskapazität der Aktivkohle hat. Ob der höhere Wert der Säulenversuche Folge der unterschiedlichen Versuchsmethodik ist oder ob hierfür langsame Porendiffusion im Mikroporenbereich bei langer Versuchsdauer verantwortlich ist, ist ungeklärt. Aus den Isothermen und dem hier verwendeten  $C_{w,TCE}$  ergibt sich für  $C_{s,TCE}$  eines Einstoffsystems 2.14 mmol/g. Durch die Konkurrenz mit MCB verringert sich somit  $C_{s,TCE}$  um mindestens einen Faktor drei (vgl. Tabelle 2.5).



**Abbildung 2.21: Konstanter Abbau von TCE an  $\text{Fe}^0$  (---) und Durchbruch der MCB-Aktivkohlesorptionsfront (—) im sequenziellen  $\text{Fe}^0$ -Aktivkohle-System nach 28( $\Delta$ ), 40( $\diamond$ ), 89(x), 142( $\blacksquare$ ), 170( $\blacktriangle$ ), 197( $\blacklozenge$ ) Tagen.**

Die Mischung von Eisen und Aktivkohle zeigte, wie im reinen Aktivkohlesystem und der Aktivkohle mit vorgeschaltetem  $\text{Fe}^0$ , für MCB ein konstantes Durchbrechen der Sorptionsfront mit einer Retardation von  $1.75 \cdot 10^2$  (Abbildung 2.23 und Abbildung 2.24). Hierbei wurden pro eingetragenem mmol MCB 0.37 g Aktivkohle gesättigt, so dass sich für

$C_{s,MCB}$  2.68 mmol/g und für  $K_d$  17.9 l/g ergibt. Der Rückgang der TCE-Konzentration teilte sich demgegenüber in zwei Phasen. Zu Versuchsbeginn erfolgte der TCE-Rückgang schneller als im reinen  $\text{Fe}^0$ -System, und bereits nach einer Fließstrecke von 30 cm (Aufenthaltszeit: 15 h) war TCE nicht mehr nachweisbar. In dieser Versuchsphase stieg die Chloridkonzentration am Säulenauslauf an und entsprach in etwa 30% des aus der Lösung entfernten TCEs. Dies deutet darauf hin, dass neben dem Abbau auch Sorption einen wichtigen Prozess darstellte und der Sorptionsanteil dominierte. Im Gegensatz zum reinen Aktivkohlesystem erfolgte die Verlagerung der TCE- und MCB-Front während der sorptionsdominierten Phase mit der selben Geschwindigkeit (Abbildung 2.24), da durch MCB desorbiertes TCE direkt am Eisen abgebaut wurde. Nach einer Versuchslaufzeit von 80 Tagen (TCE-Eintrag: 22 mmol; gesättigte Aktivkohle: 10 g) erreichte die Chloridbilanz einen Wert von annähernd 100% und im Folgenden war keine weitere Verlagerung der TCE-Sorptionsfront mehr zu verzeichnen. Es erfolgte ein konstanter TCE-Abbau mit einer mittleren Halbwertszeit von 2.1 h, bei dem TCE nach 70 cm vollständig abgebaut war. Der Abbau war somit nur geringfügig schneller als in der aktivkohlefreien  $\text{Fe}^0$ -Säule des sequenziellen Systems (2.5 h; 80 cm).

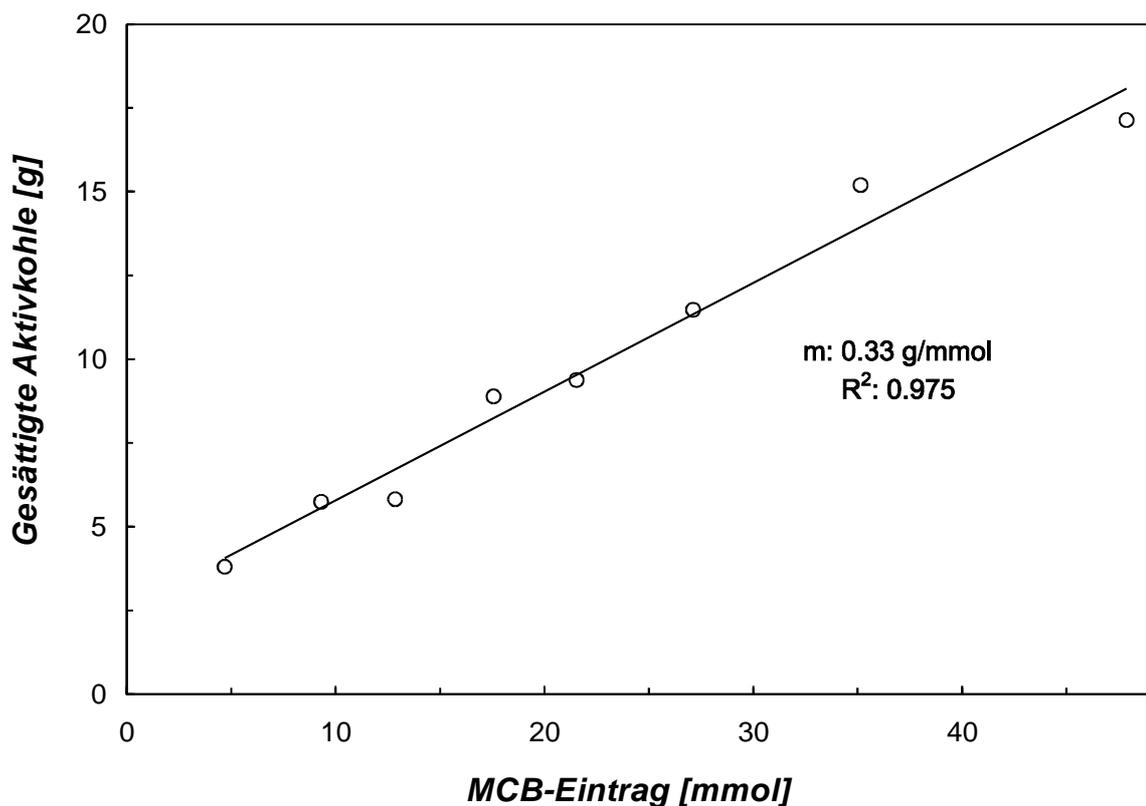
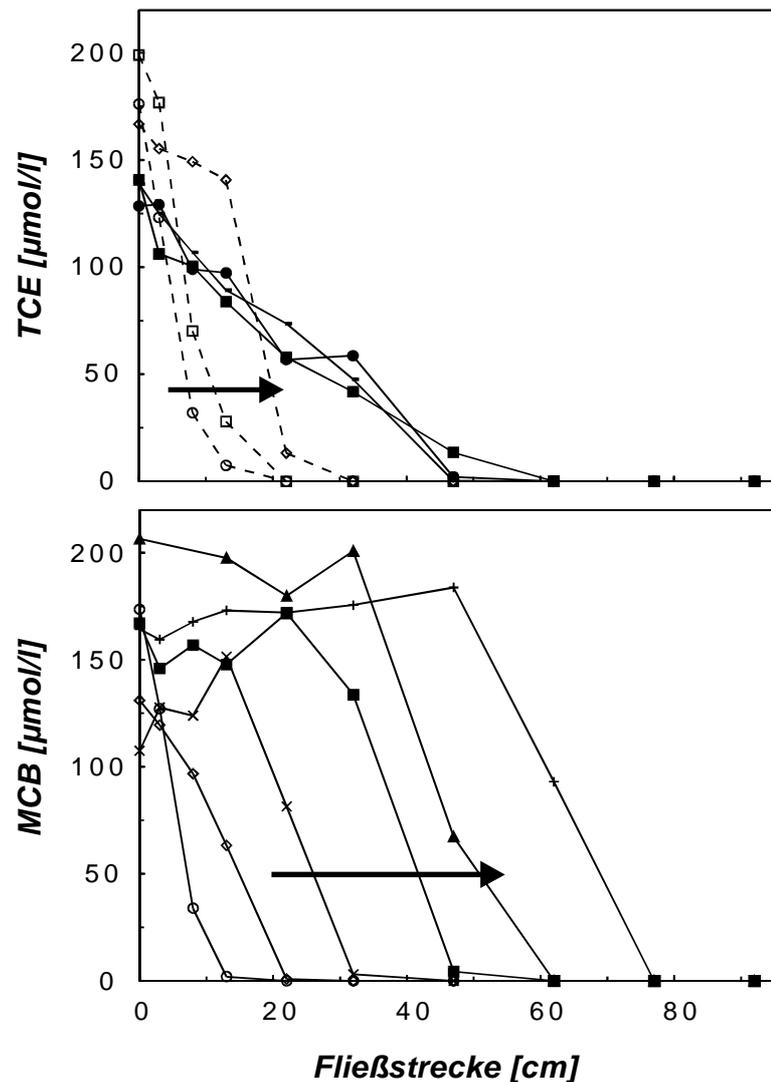


Abbildung 2.22: Durchbruch der Aktivkohlesättigung für MCB im sequenziellen  $\text{Fe}^0$ -Aktivkohle-System.

Vergleicht man zur Beurteilung der Effizienz der dargestellten Reaktionswandkombination  $C_s$  der Aktivkohle bei den verwendeten gelösten Konzentrationen (Tabelle 2.5), so zeigt sich in den Kombinationen mit  $Fe^0$ , dass  $C_{s,MCB}$  um 94 bzw. 69% höher als im Referenzsystem mit reiner Aktivkohle ist, da durch den TCE-Abbau an  $Fe^0$  die gesamte sorptive Oberfläche für MCB zur Verfügung steht. Die Standzeit der Aktivkohle verlängert sich für die gewählten experimentellen Randbedingungen durch das Vorschalten von  $Fe^0$  um ca. Faktor vier, wenn man den Durchbruch von TCE als begrenzenden Faktor für die Standzeit einer reinen Aktivkohlereaktionswand annimmt.

Die Gründe für den vergleichsweise niedrigen  $C_{s,MCB}$ -Wert in der Mischung von  $Fe^0$  und Aktivkohle gegenüber der sequenziellen Hintereinanderschaltung sind zur Zeit noch nicht vollständig aufgeklärt. Es kann jedoch angenommen werden, dass die Bildung von Eisenpräzipitaten hierfür verantwortlich ist, da diese entlang der gesamten  $Fe^0$ -Reaktionsstrecke erfolgt und somit für die Aktivkohle der Mischung während der ganzen Versuchslaufzeit im gesamten Bereich die Möglichkeit zur Präzipitatbelegung besteht. Demgegenüber ging die Eisenkonzentration in der  $Fe^0$  nachgeschalteten Aktivkohle nur während eines kurzen Zeitraumes (max. 30 Tage), vermutlich durch anfänglich aus der Aktivkohle freigesetzten Sauerstoff, zurück.

Durch den Vergleich der gesamten sorbierten Konzentration  $C_{s,ges}$  ( $C_{s,MCB} + C_{s,TCE}$ ) der verschiedenen Systeme (Tabelle 2.5) zeigt sich ein Einfluss von TCE, der über die direkte Konkurrenz um Sorptionsplätze hinausgeht, da  $C_{s,ges}$  des reinen Aktivkohlesys-



**Abbildung 2.23: Sorptionsdominierter (---), abbau-dominiert (—) Rückgang der TCE-Konzentration (oben) und Durchbruch der MCB-Sorptionsfront (unten) im gemischten  $Fe^0$ -Aktivkohle-System nach 5(O), 14(□), 40(◇), 91(x), 105(–), 120(●), 139(■), 169(▲), 225(+)** Tagen.

Durch den Vergleich der gesamten sorbierten Konzentration  $C_{s,ges}$  ( $C_{s,MCB} + C_{s,TCE}$ ) der verschiedenen Systeme (Tabelle 2.5) zeigt sich ein Einfluss von TCE, der über die direkte Konkurrenz um Sorptionsplätze hinausgeht, da  $C_{s,ges}$  des reinen Aktivkohlesys-

tems (2.3 mmol/g) geringer als  $C_{s,MCB}$  (2.68 bzw. 3.08 mmol/g) in den gekoppelten Systemen ist.

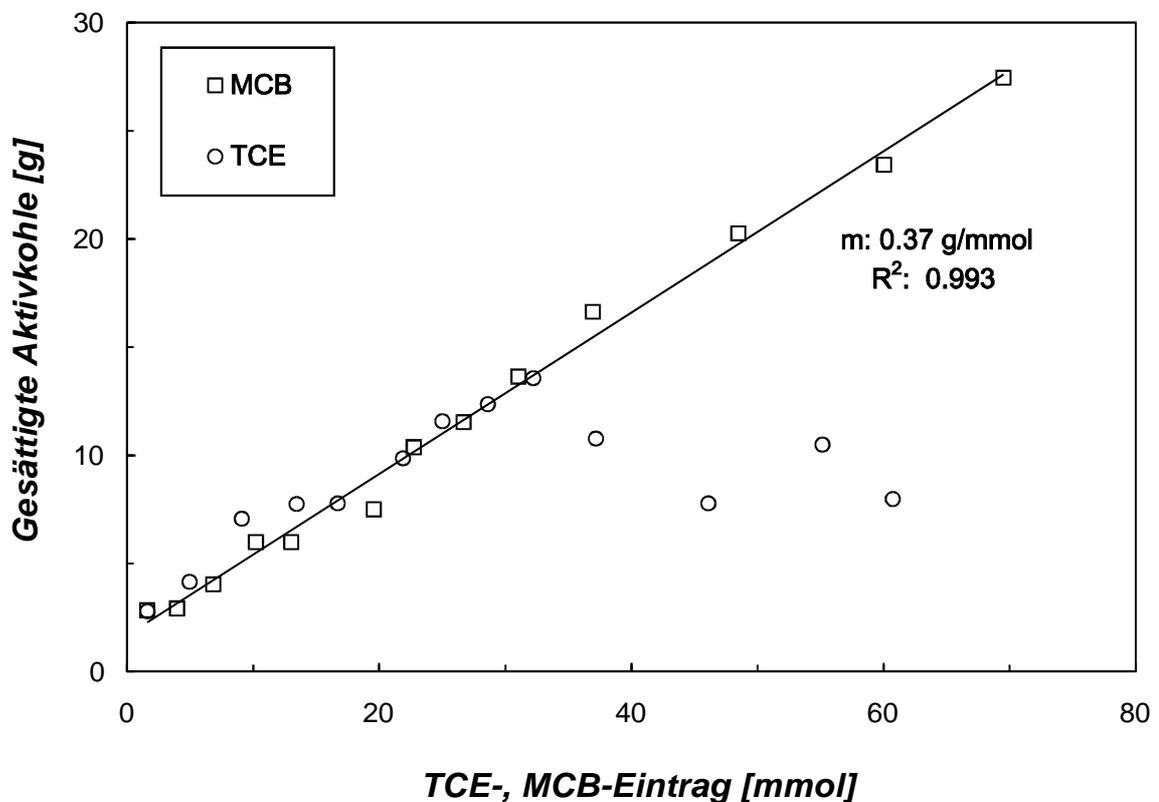


Abbildung 2.24: Durchbruch der Aktivkohlesättigung für MCB ( $\square$ ) und TCE ( $\circ$ ) im gemischten  $\text{Fe}^0$ -Aktivkohle-System.

#### 2.4.5 Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Laboruntersuchungen zeigen die grundsätzliche Eignung und Effektivität der Kopplung von elementarem Eisen und Aktivkohle in Reaktionswänden zur Sanierung von Mischkontaminationen, die sowohl durch  $\text{Fe}^0$  reduzierbare und an Aktivkohle sorbierbare Substanzen enthalten. Mit der sequenziellen Aneinanderreihung können hierbei längere Standzeiten der Aktivkohle erzielt werden als mit einer Mischung der beiden Materialien, da durch die räumliche Trennung der Reduktionszone von der Sorptionszone eine mögliche Verringerung der Aktivkohlesorptionskapazität durch Präzipitatbildungen minimiert bzw. verhindert werden kann. Auch bei höher mineralisierten Grundwässern, bei denen es zu ausgeprägten Ausfällungen kommen kann, ist von einer effizienten Dekontamination bei einer Hintereinanderschaltung der Reaktionsmaterialien auszugehen, da Präzipitatbildungen im  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraum in den ersten Zentimetern des Anstrombereiches stattfinden (O'Hannesin & Gillham, 1998; Puls *et al.*, 2000) und somit in einem sich im Abstrom befindenden Aktivkohlere-

aktor langfristig keine Ausfällungen zu erwarten sind. Weiterhin ermöglichen räumlich getrennte Füllmaterialien bei Erschöpfung der Sorptionskapazität oder nachlassender Reaktivität des Eisens einen separaten Austausch.

Für Schadensfälle, bei denen anstatt des hier eingesetzten MCBs sorptivere, nicht an Fe<sup>0</sup> abbaubare Kontaminanten vorliegen, wie sie z.B. mit höher chlorierten Benzolen oder PAK gegeben sind, wäre eine noch höhere Rentabilität einer kombinierten Reaktionswand gegenüber einer reinen Sorptionswand zu verzeichnen. Gleiches gilt, wenn anstatt TCE hydrophilere, schneller den Sorptionsbereich durchbrechende abbaubare Substanzen wie DCE oder Vinylchlorid auftreten. Hierbei ist zu beachten, dass an vielen bislang eingesetzten Fe<sup>0</sup>-Chargen die Halbwertszeiten mit abnehmendem Chlorierungsgrad zunehmen (Johnson *et al.*, 1996) und dies bei der Dimensionierung des Fe<sup>0</sup>-Reaktionsraumes berücksichtigt werden muss. Jedoch gibt es auch Fe<sup>0</sup>-Chargen, die sich entgegengesetzt verhalten und die Reduktion der niedriger chlorierten Ethene schneller abläuft (Arnold & Roberts, 2000b; Köber, 1998).

Diese Untersuchungen wurden im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projektes (02 WT 99380) durchgeführt.

## 2.5 Kombination von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden und ORC zur Behandlung komplexer Mischkontaminationen im Grundwasser

Ralf Köber, Frank Dethlefsen, Volkmar Plagentz, Markus Ebert, Dirk Schäfer  
& Andreas Dahmke

(Veröffentlicht in *TerraTech* 3, 2001, S. 54-59)

Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Olshausenstrasse 40-60, 24098 Kiel

### 2.5.1 Kurzfassung

Die in situ-Behandlung von Grundwasser-Mischkontaminationen durch Kombi-Reaktoren mit einer reduktiv-oxidativen Abfolge von Fe<sup>0</sup> und ORC<sup>®</sup> wurde an einer Modellkontamination aus Trichlorethen (TCE) und Monochlorbenzol (MCB) mit den Versuchsanordnungen Fe<sup>0</sup>+ORC und reinem ORC untersucht. Nach der abiotischen reduktiven Dehalogenierung von TCE innerhalb der Fe<sup>0</sup>-Zone wurde in der nachfolgenden ORC-Zone MCB mit dem freigesetzten O<sub>2</sub> als Elektronendonator mikrobiell abgebaut. Im Vergleich zum ORC-Referenzsystem erfolgte der Abbau bei vorgeschaltetem Fe<sup>0</sup> infolge einer verringerten ORC-Löslichkeit langsamer und in einem geringeren Ausmaß. Dem verminderten Abbaupotential steht eine Verlängerung der Standzeit einer 50 cm mächtigen ORC-Reaktionswand von ca. 7 auf ca. 14 Monaten durch die Kombination mit Fe<sup>0</sup> gegenüber. Eine Beeinträchtigung der O<sub>2</sub>-Freisetzung aus ORC bei hohen pH-Werten als Ursache des durch Fe<sup>0</sup> veränderten Wasserchemismus ist auszuschließen.

### 2.5.2 Einleitung

Für die Behandlung kontaminierten Grundwassers steht mit dem Einsatz von Reaktionswänden bzw. Funnel-and-Gate-Systemen eine geeignete und zunehmend anerkannte Alternative zu oft uneffektiven "pump-and-treat"-Maßnahmen zur Verfügung (Ebert *et al.*, 1999; O'Hannesin & Gillham, 1998; Vogan *et al.*, 1999; Warner *et al.*, 1998). Am häufigsten wird elementares Eisen (Fe<sup>0</sup>), mit dem u. a. LHKW und Chromat aus dem Grundwasser entfernt werden können, als reaktiver Füllstoff von Reaktionswänden verwendet (Dahmke, 1997; Gavaskar *et al.*, 1997; O'Hannesin & Gillham, 1998; Puls *et al.*, 1999). Die Abreinigung nicht mit Fe<sup>0</sup> behandelbarer Schadstoffe (z. B. Chloraromaten, BTEX, PAK) ist durch den Einsatz von Aktivkohle (Niederbacher &

Gregori, 1999; O'Brien *et al.*, 1997; Schad *et al.*, 2000) oder Oxidationsmittel freisetzender Substanzen (z. B. ORC (Koenigsberg & Norris, 1999; Koenigsberg & Ward, 2000)) ebenfalls mit Reaktionswandsystemen realisierbar. Durch die Auswahl des Reaktionsmaterials kann ein weites Spektrum von Kontaminanten mit Hilfe von Reaktionswänden dem Grundwasser behandelt werden. Zur Behandlung komplex kontaminierten Grundwassers wird auch zunehmend die Kombination verschiedener Materialien diskutiert (Froud *et al.*, 1997; Katic *et al.*, 1997; Köber *et al.*, 2001; Köber *et al.*, 2000). Mit der vorliegenden Studie wird die Kombination einer reduktiven (Fe<sup>0</sup>) gefolgt von einer oxidativen (ORC) Reaktionszone vorgestellt, da der Großteil der Fe<sup>0</sup>-resistenten organischen Kontaminanten mikrobiell oxidativ gut abbaubar ist und auch hochchlorierte Aromaten und Aliphaten durch eine Abfolge von einem Reduktions- und einem Oxidationsprozess abgebaut werden können. Als Oxidationsmittel wurde die Substanz ORC gewählt, die im Kontakt mit Wasser molekularen Sauerstoff freisetzt und bereits bei zahlreichen Feldanwendungen erfolgreich eingesetzt wurde (Koenigsberg & Norris, 1999; Koenigsberg & Ward, 2000).

Bei Feldversuchen von Froud *et al.* (Froud *et al.*, 1997) mit entsprechenden Fe<sup>0</sup>-ORC-Kombireaktoren lief die O<sub>2</sub>-Freisetzung jedoch in einem deutlich geringeren Ausmaß als erwartet ab. Die Autoren nahmen an, dass pH-Werte von über 10, verursacht durch die Fe<sup>0</sup>-Zone, für den geringen Anstieg der O<sub>2</sub>-Konzentration verantwortlich waren, ohne hierzu jedoch weitere Untersuchungen durchzuführen.

Innerhalb der vorliegenden Studie wurde deshalb erstens untersucht, ob für die O<sub>2</sub>-Freisetzung aus ORC eine pH-Abhängigkeit besteht, die die Kombination von Fe<sup>0</sup> und ORC beeinträchtigt oder ob andere, bisher nicht in Betracht gezogene Faktoren wie z. B. niedrige E<sub>H</sub>-Werte oder hohe Fe-Konzentrationen für die beschriebene niedrige O<sub>2</sub>-Freisetzung verantwortlich sein könnten. Zweitens wurde mit dem direkten Vergleich eines reinen ORC-Reaktors mit einer Kombination von Fe<sup>0</sup> und ORC untersucht, ob und in welchem Ausmaß eine Veränderung des mikrobiellen Abbaus und der ORC-Standzeit durch das vorgeschaltete Fe<sup>0</sup> stattfindet.

### 2.5.3 Methodik

#### 2.5.3.1 System 1 (pH-Einfluss)

Die Untersuchung der pH-Abhängigkeit der O<sub>2</sub>-Freisetzung aus ORC erfolgte in vier Säulenversuchen (Plexiglas, L: 30 cm, Ø: 4 cm) mit einer Füllung aus 99 Gew.-% Quarzsand (S 40T, Schlingmeier) und 1% ORC, wobei die in Kontakt zur Atmosphäre stehenden 0.01M Pufferlösungen mit einer Abstandsgeschwindigkeit von ca. 1 m/d durch die Säulen gepumpt wurden. Die pH-Werte der Zulaufösungen wurden mit unterschiedlichen Puffersubstanzen auf pH 5 (Acetat), pH 7 (Phosphat), pH 8.5 (TRIS: Tris(hydroxymethyl)aminomethan) und pH 10 (CHES: 2-[N-Cyclohexylamino]ethansulfonsäure) eingestellt. Die Messung des pH-Werts und O<sub>2</sub>(aq) am Zu- und Ablauf der Säulen erstreckte sich über einen Zeitraum von 31 Tagen.

### 2.5.3.2 System 2 (Kombination von Fe<sup>0</sup> und ORC)

Mit zwei hintereinander geschalteten Versuchssäulen (HDPE, L: 100 cm, Ø: 10 cm), von denen die erste mit einem Eisengranulat (G 47, Hermens) und die ersten 35 cm der zweiten Säule mit der oben beschriebenen ORC/Quarzsandmischung befüllt waren, wurde die Wirkungsweise einer Kombination von Fe<sup>0</sup> und ORC in Reaktionssystemen untersucht. Die Ergebnisse der restlichen 65 cm der ORC-Säule, wo ORC in einer Mischung mit einem natürlichen Braunkohlesand vorlag, werden an anderer Stelle diskutiert. Dem eingesetzten Grundwasser wurde MCB und TCE zudosiert, um Zulaufkonzentrationen von jeweils ca. 15 mg/l zu erreichen. Diese Lösung durchströmte das System mit einer Abstandsgeschwindigkeit von durchschnittlich 0.6 m/d. Zur Aufnahme von Konzentrationsverläufen entlang der Fließstrecke bestand außer an Zu- und Ablauf auch an neun weiteren Beprobungsstellen die Möglichkeit zur Entnahme von Flüssigproben. Im allgemeinen erfolgte die Analyse auf O<sub>2(aq)</sub>, pH, Alkalität, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Si, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2(aq)</sub>, MCB und chlorierte Ethene. Da in der Fe<sup>0</sup>-Säule Sauerstoff umgehend reduziert wird, erübrigte sich hier die O<sub>2</sub>-Messung.

### 2.5.3.3 System 3 (ORC-Referenzsystem)

Um die Auswirkungen von Fe<sup>0</sup> auf ORC in System 2 beurteilen zu können, wurde ein entsprechender ORC/Quarzsand-Säulenversuch ohne vorgeschalteten Fe<sup>0</sup>-Reaktor unter ähnlichen Randbedingungen durchgeführt. Mit einer kleinen Fe<sup>0</sup>-Säule (Plexiglas, L: 15 cm, Ø: 2 cm) wurde durch Atmosphärenkontakt gelöster Sauerstoff der Lösung vor Eintritt in die ORC-Säule entzogen. Die Versuchslösung enthielt in der ersten Betriebsphase (48 Tage) ca. 15 mg/l MCB und in einer zweiten Phase ca. 40 mg/l MCB sowie 15 mg/l Toluol.

### 2.5.3.4 Analytik

H<sub>2(aq)</sub> und chlorierte Kohlenwasserstoffe wurden gaschromatographisch, Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ionenchromatographisch bestimmt. Für die Kationenanalysen wurde ein optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) eingesetzt. Die Messung des pH-Werts erfolgte potenziometrisch. Da die zu Versuchsbeginn verwendete faseroptische O<sub>2</sub>-Messung (Köneke *et al.*, 1999) innerhalb der Probenahmemechaniken zu unerwarteten, nichtbehebenden Fehlanalysen führte, wurde die Sauerstoffanalyse mittels Oximeter mit den damit verbundenen Ungenauigkeiten durch Atmosphärenkontakt durchgeführt. Die Alkalität wurde durch HCl-Titration bestimmt.

## 2.5.4 Ergebnisse und Interpretation

### 2.5.4.1 pH-Abhängigkeit der O<sub>2</sub>-Freisetzung aus ORC

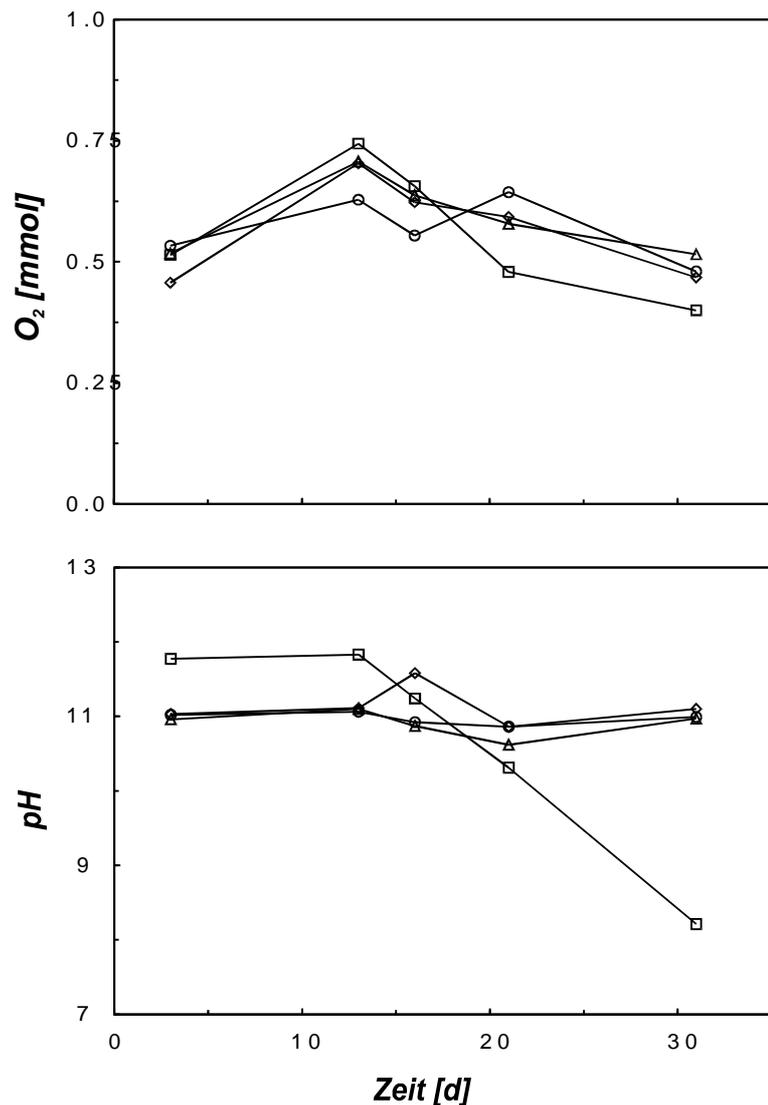
Die Untersuchungen des pH-Wert-Einflusses auf die O<sub>2</sub>-Freisetzung aus ORC zeigten unabhängig vom pH-Wert der Zulaufösungen zwischen Säulenzu- und -auslauf annähernd die gleiche O<sub>2</sub>-Konzentrationszunahme von 0.25 auf 0.40 bis 0.75 mmol/l

(Abbildung 2.25). Dies deutet darauf hin, dass die Annahmen von Froud *et al.* (Froud *et al.*, 1997) nicht zutreffen und hohe pH-Werte im Abstrom einer Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand den Einsatz von ORC nicht unbedingt gefährden. Nicht untersucht wurde dabei der Einfluss von Fällungsreaktionen, die durch einen pH-Anstieg ausgelöst werden. Die Ergebnisse der mit Phosphat auf pH 7 gepufferten Versuchslösung zeigen nach ca. zwei Wochen am Auslauf sowohl für die O<sub>2</sub>-Konzentration als auch für den pH-Wert einen rückläufigen Trend, was vermutlich auf die stabilisierende Wirkung von Phosphat beim Einbau in das Kristallgitter der Magnesiumoxide zurückzuführen ist, die auch für die Ausdehnung des O<sub>2</sub>-Abgabezeitraumes der ORCs<sup>®</sup> selber ausge-

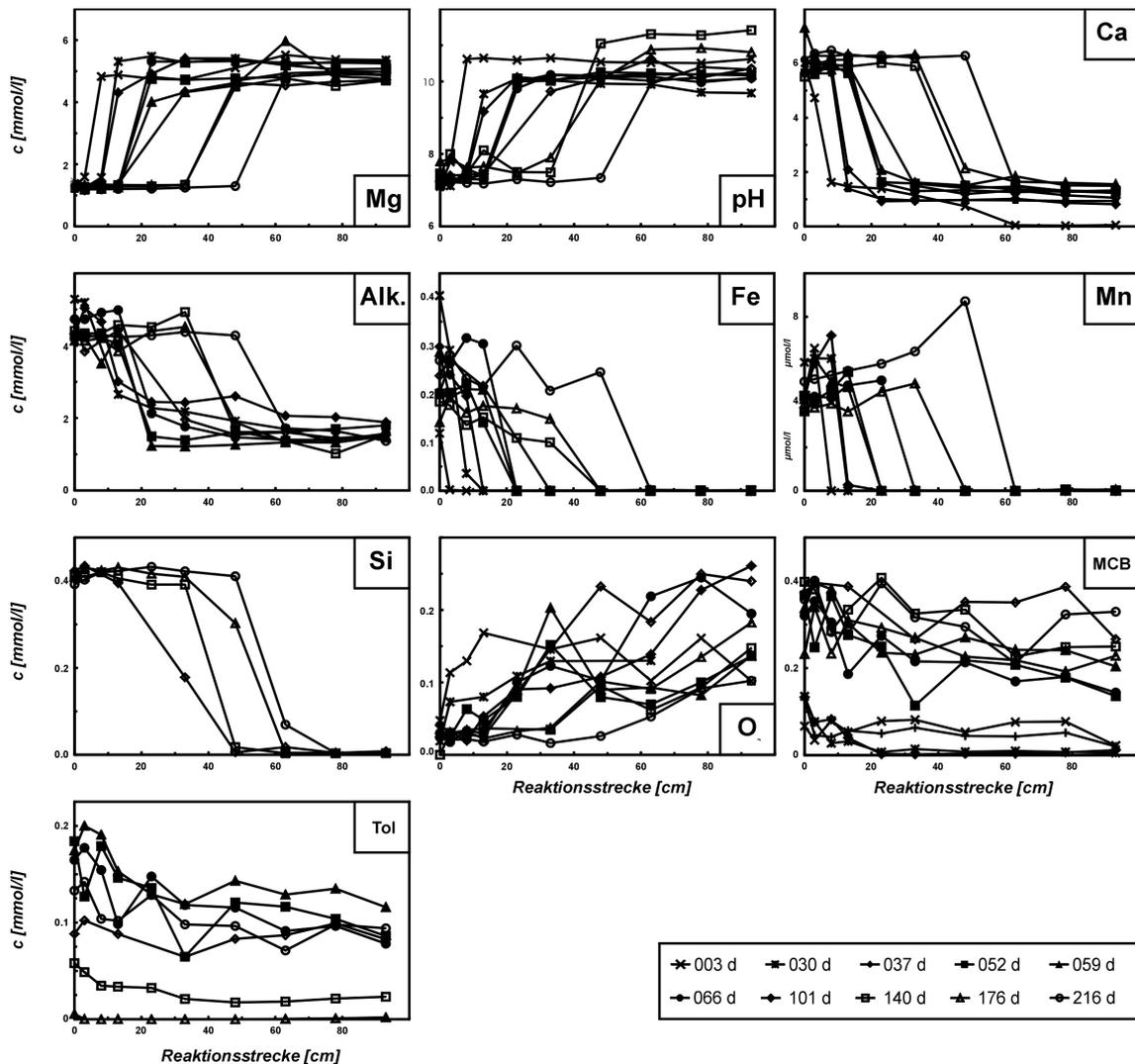
nützt wird. Da selbst in anthropogen stark belastetem Grundwasser deutlich geringere Phosphatkonzentrationen als in der hier verwendeten Versuchslösung vorliegen, ist in der Praxis nicht von einer Beeinträchtigung eines ORC-Einsatzes durch Phosphat auszugehen.

#### 2.5.4.2 ORC-System

Innerhalb des reinen ORC-Systems (im weiteren als "ORC-System" bezeichnet), das gegenüber der Hintereinanderschaltung von Fe<sup>0</sup> und ORC (im weiteren als "Fe<sup>0</sup>/ORC-System" bezeichnet) als Referenzsystem dient, fand während der ersten Versuchspphase, in der ausschließlich MCB zugegeben wurde, anfänglich (nach 3 u. 14 Tagen) kein Schadstoffabbau statt (Abbildung 2.26). Erst nach einer "lag-time", die auf den Aufbau



**Abbildung 2.25: O<sub>2</sub>-Konzentration und pH am Auslauf der Versuchssäulen zur Untersuchung der pH-Anhängigkeit der O<sub>2</sub>-Freisetzung aus ORC bei pH-Werten der Zulaufösungen von 5(◇), 7(◊), 8.5(△) und 10 (O).**

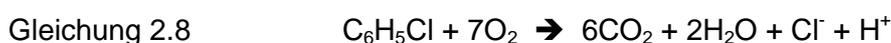


**Abbildung 2.26: Änderungen des Wasserchemismus innerhalb des ORC-Systems während der gesamten Versuchslaufzeit.**

einer Mikroorganismengesellschaft zurückgeführt wird, wurde MCB bis auf eine Restkonzentration von ca. 10 µmol/l abgebaut. Mikrobiologische Studien zum oxidativen MCB-Abbau wurden bereits an anderer Stelle durchgeführt (Van Agteren *et al.*, 1998a) und waren kein Bestandteil dieser Arbeit, so dass auf den direkten Nachweis des mikrobiellen Schadstoffumsatzes verzichtet wurde. Um zu klären, ob der beobachtete Abbau bereits die maximale Abbauleistung des Systems darstellte und sich hieraus die verbleibende MCB-Restkonzentration ergab, wurde die MCB-Zugabe erhöht und zusätzlich Toluol als oxidativ-mikrobiell gut abbaubare Substanz zugegeben.

Die Ergebnisse der CKW-Messungen dieser zweiten Versuchsphase weisen teilweise starke Unstetigkeiten auf, die eine eindeutige Quantifizierung des Abbaus und eine langfristige Umsatzprognose für die Kontaminanten erschweren. Anhand des O<sub>2</sub>-Konzentrationsanstiegs, der anfänglich direkt am Säulenzutritt erfolgt und sich nachfolgend zunehmend in Richtung Säulenende verlagert, deutet sich jedoch eine Abnahme der ORC-Reaktivität im vorderen an. Neben der O<sub>2</sub>-Freisetzung (Gleichung 2.5) und

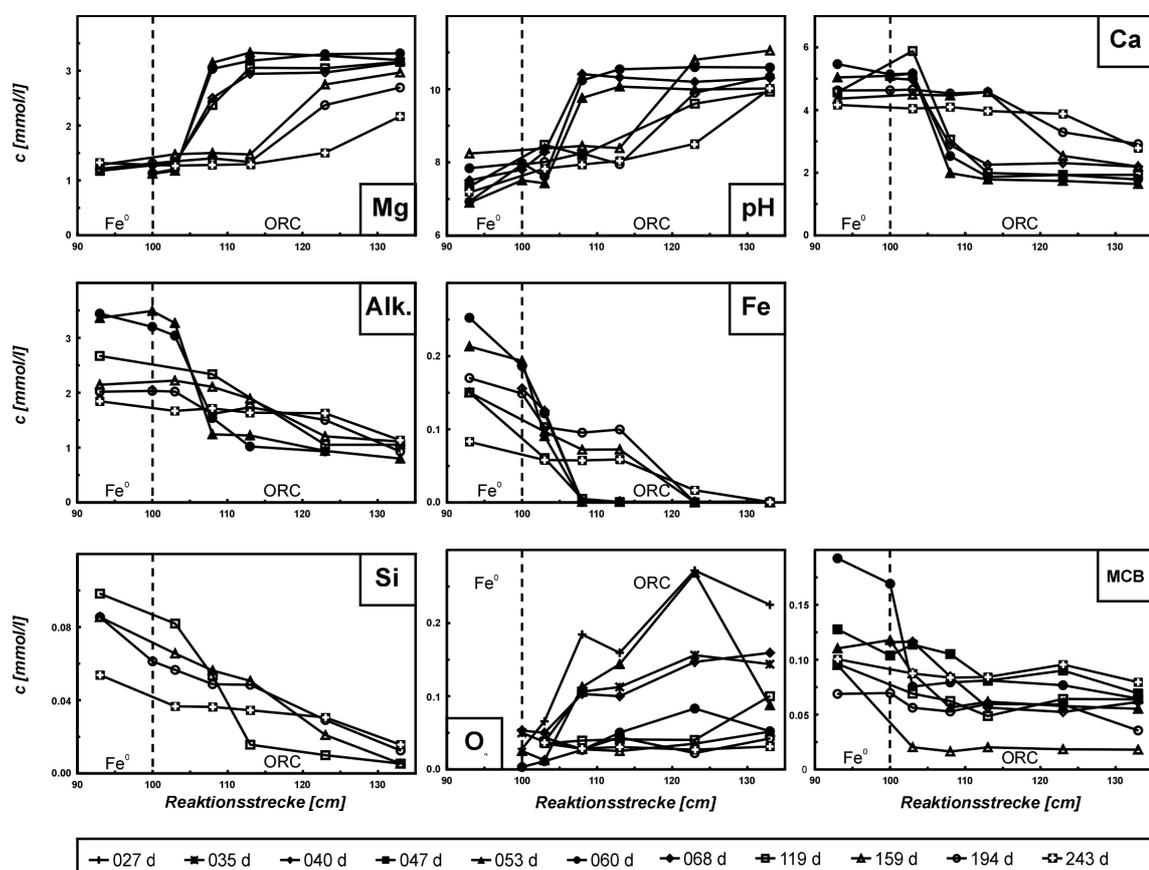
der Dekontamination (Gleichung 2.8 und Gleichung 2.9) traten bei der Lösung von ORC weitere Prozesse auf, anhand derer sich eine Reaktionszone definieren lässt. Als Indikatoren dafür können die Änderungen der O<sub>2(aq)</sub><sup>-</sup>, Mg-, Ca-, Fe-, Mn- und Si-Konzentration sowie des pH-Werts und der Alkalität herangezogen werden, die im Laufe des Versuches charakteristische, nicht stationäre Profile ausbildeten (Abbildung 2.26). Die Auflösung der ORCs<sup>®</sup> (Gleichung 2.5 bis Gleichung 2.7) haben neben der O<sub>2</sub>-Freisetzung auch einen pH-Anstieg und eine Erhöhung der Mg-Konzentration zur Folge, wodurch die Bildung von Karbonaten, Eisen- und Mangan-Präzipitaten sowie Si-Verbindungen begünstigt wird. Na, K, Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bleiben dagegen von den Prozessen der ORC-Lösung und der damit verbundenen Reaktionen unbeeinflusst und zeigen konstante Konzentrationen vom Zu- bis zum Ablauf. Für die Konzentrationsprofile der oben genannten Parameter zeigt sich, wie bereits für die O<sub>2</sub>-Konzentration, mit zunehmender Versuchsdauer eine Verlagerung in Strömungsrichtung. Da in dem von der Reaktionsfront bereits durchschrittenen Bereich offenbar keine ORC-Auflösung mehr stattfindet, ist davon auszugehen, dass das ORC-Material nicht mehr reaktiv ist.



### 2.5.4.3 Fe<sup>0</sup>/ORC-System

Innerhalb der Fe<sup>0</sup>-Säule wird TCE während der gesamten Versuchslaufzeit kontinuierlich mit Halbwertszeiten von 3 bis 4 Stunden reduktiv dechloriert, wobei alle drei DCE-Isomere als Metaboliten auftreten. 1,1-DCE und *trans*-DCE treten mit Maximalkonzentrationen von 0.1 µmol/l auf und werden vollständig wieder abgebaut. Für das überwiegend gebildete *cis*-DCE (max. 2 µmol/l) zeigt sich bei dem hier eingesetzten Fe<sup>0</sup>, im Gegensatz zu anderen häufig untersuchten und bereits in Pilotversuchen eingesetzten Fe<sup>0</sup>-Chargen, kein Abbau, so dass *cis*-DCE in die nachfolgende ORC-Säule gelangt. Abgesehen von einer geringen Konzentrationsveringerung durch Sorption während der ersten zwei Wochen, passiert MCB den Fe<sup>0</sup>-Reaktor unbeeinflusst. Bei einem stabilen pH-Wert von 7-8 werden der Lösung durch Karbonatfällung innerhalb der Fe<sup>0</sup>-Säule 1-2 mmol/l Ca entzogen und die Alkalität verringert sich um 1.0-2.5 mmol/l. Weiterhin hat die Passage des Fe<sup>0</sup>-Reaktors eine Verringerung der Si-Konzentration um 0.30-0.35 mmol/l durch Adsorption oder Einbau ins Kristallgitter der Fe-Mineralphasen zur Folge (vgl. (Dahmke *et al.*, 2000a; Dahmke *et al.*, 2000b)). Die anfänglich stattfindende H<sub>2</sub>-Produktion durch anaerobe Korrosion kommt nach 50 Tagen zum Erliegen.

Für die so veränderte, den ORC-Reaktionsraum durchströmende Lösung ist der MCB-Abbau innerhalb der ersten 15 cm nur bei einzelnen Konzentrationsprofilen (Abbildung 2.27; 47d, 53d u. 60d) deutlich erkennbar. Wie im ORC-System zeigt sich auch hier die Ausbildung und das Durchbrechen einer Reaktionszone, in der pH,  $O_2$ - und Mg-Konzentration ansteigen und Alkalität, Ca-, Fe- sowie Si-Konzentration zurückgehen (Abbildung 2.27). Das durch den TCE-Abbau produzierte *cis*-DCE wird gegensätzlich zu publizierten Ergebnissen (Cornuet *et al.*, 2000; Koenigsberg *et al.*, 1998) und Herstellerangaben (Regenes, 2001b) widersprechend nur in einem vernachlässigbaren Ausmaß abgebaut. Na, K,  $Cl^-$  und  $SO_4^{2-}$  bleiben sowohl im  $Fe^0$ - als auch im ORC-Reaktionsraum weitgehend unbeeinflusst.



**Abbildung 2.27: Änderungen des Wasserchemismus innerhalb der ORC-Säule des  $Fe^0$ /ORC-Systems während der gesamten Versuchslaufzeit.**

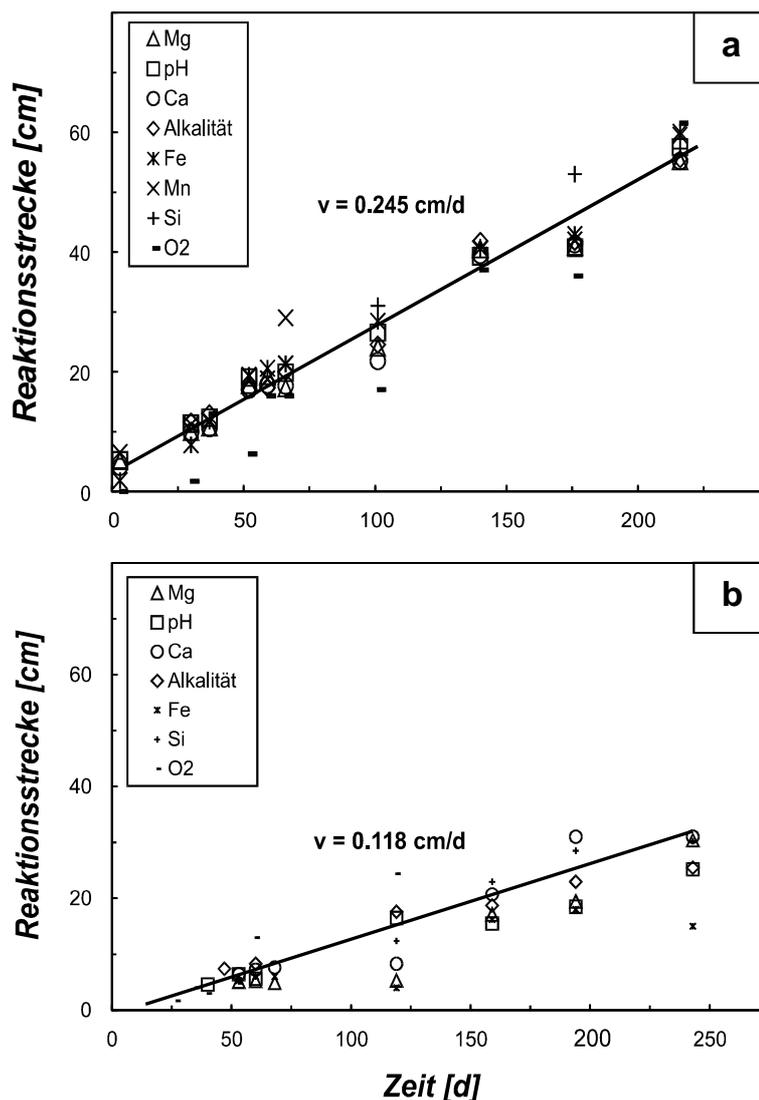
#### 2.5.4.4 Vergleich von $Fe^0$ /ORC-System und reinem ORC-System

Die wesentlichen Parameter zur Beurteilung der Effizienz eines ORC-Sanierungsansatzes mit vorgeschalteter  $Fe^0$ -Reaktionswand sind die Dauer der  $O_2$ -Freisetzung bevor die ORC erneuert werden müssen und der Umsatz des mikrobiellen Schadstoffabbaus. Da der Durchbruch der Reaktionszonen die Erschöpfung der ORC-Kapazität wiedergibt, kann durch die Bestimmung der Durchbruchgeschwindigkeiten

eine Prognose für die Standzeit des gesamten ORC-Reaktionsraumes erstellt werden. Um die Durchbruchgeschwindigkeit der Reaktionszonen zu quantifizieren, wurde die Verlagerung des Schnittpunkts der Konzentrationsprofile mit einer Referenzkonzentration gegenüber der Versuchsdauer aufgetragen (Abbildung 2.28). Die Referenzkonzentration wurde dabei jeweils so gewählt, dass der Durchbruch möglichst charakteristisch wiedergegeben wird (vgl. Abbildung 2.28). Sowohl für das ORC- als auch das Fe<sup>0</sup>/ORC-System ergibt sich ein lineares Durchbruchverhalten, wobei sich die Linearität im ORC-System, wahrscheinlich aufgrund stabilerer Zulaufkonzentrationen, deutlicher darstellt. Es zeigt sich,

dass die Durchbruchgeschwindigkeit im ORC-Reaktor ohne vorgeschaltetes Fe<sup>0</sup> mit 0.25 cm/d ca. doppelt so schnell ist wie mit vorgeschaltetem Fe<sup>0</sup>, was auf eine Hemmung der ORC-Lösung durch die vorgeschaltete Fe<sup>0</sup>-Säule hindeutet.

Um den Schadstoffabbau zu quantifizieren, wurde er folgendermaßen linear approximiert. Da die Reaktionszone eine räumliche Ausdehnung von maximal 30-40 cm hat



**Abbildung 2.28: Bestimmung der Reaktionszonen-Durchbruchgeschwindigkeiten im ORC-System (a) und im Fe<sup>0</sup>/ORC-System (b) (vgl. Tabelle 2.6).**

**Tabelle 2.6: Referenzkonzentrationen [mmol/l] für die Bestimmung der Durchbruchgeschwindigkeit der Reaktionszone (vgl. Abbildung 2.28).**

Versuchssystem	O <sub>2</sub>	pH	Mg	Ca	Fe	Mn	Si	Alkalität
ORC	0.05	9.0	3.0	4.0	0.05	0.002	0.2	3.0
Fe <sup>0</sup> /ORC	0.05	9.0	2.0	3.0	0.05	-	0.2	1.5

und auch der CKW-Abbau im allgemeinen auf diese Strecke begrenzt bleibt, erfolgte die Bestimmung der Reaktionsraten innerhalb dieses Bereiches (Abbildung 2.29). Die Steigerung der Abbauraten nach der Konzentrationserhöhung im ORC-System zeigt, dass die nicht abgebaute Restkonzentration vor der Konzentrationserhöhung nicht die Folge einer begrenzten Abbaukapazität war. Vielmehr ist davon auszugehen, dass der pH-Anstieg die Ausdehnung der Reaktionszone begrenzt, da pH-Werte von 10 und höher im allgemeinen die Aktivität von Mikroorganismen einschränken bzw. ausschließen.

Da davon auszugehen ist, dass die aus der Fe<sup>0</sup>-Säule austretenden TCE-Abbauprodukte Ethen und Ethan anschließend ebenfalls mikrobiell mineralisiert werden und eine zusätzliche O<sub>2</sub>-Senke darstellen (Gleichung 2.10 und Gleichung 2.11), ist deren Abbau für einen Vergleich des Abbaupotentials der beiden Systeme mitzubetrachten.

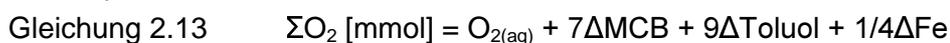


Da die Ethen/Ethan-Analyse innerhalb dieser Studie nicht möglich war, können hierfür keine Abbauraten bestimmt werden, mit denen sich das Abbaupotential des Fe<sup>0</sup>/ORC-Systems dem des ORC-Systems gegenüberstellen ließe. Das Abbaupotential ist jedoch direkt von der Masse des freigesetzten O<sub>2</sub> abhängig, die sich mit Gleichung 2.12 und Gleichung 2.13 bilanzieren lässt.

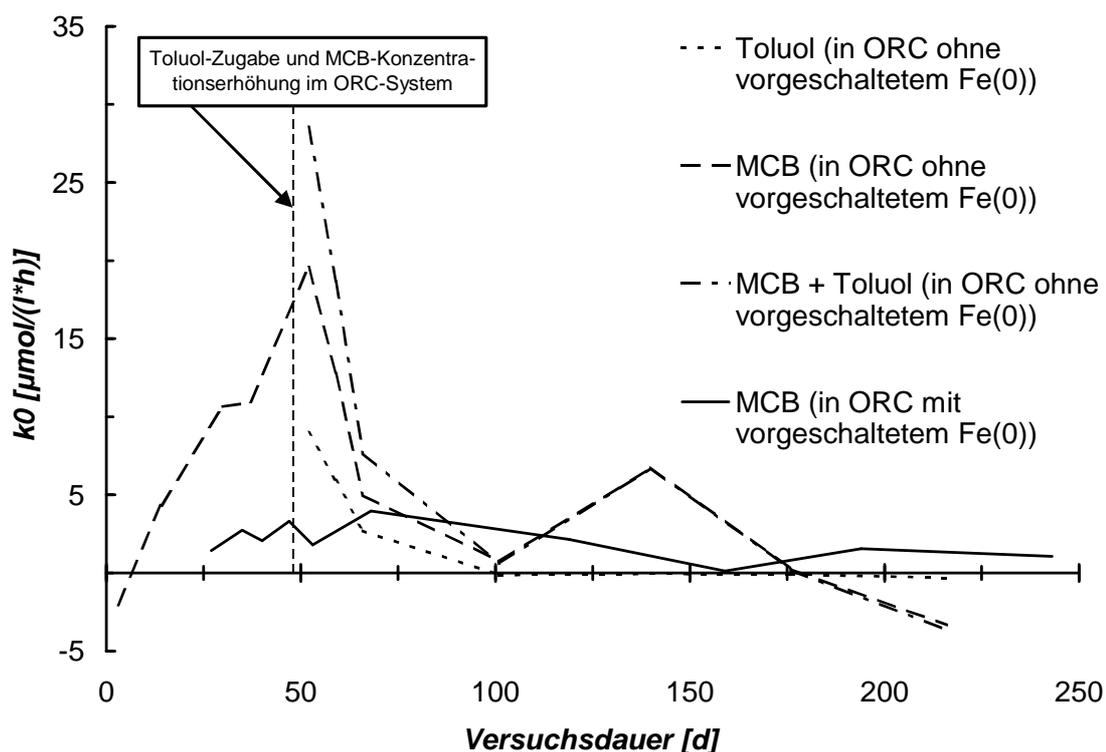
Fe<sup>0</sup>/ORC-System:



ORC-System:



Der Bilanzierungszeitraum für das Fe<sup>0</sup>/ORC-System erstreckt sich über die gesamte Versuchsdauer von 243 Tagen, während der sich die Reaktionszone aufgrund der in Abbildung 2.28 ermittelten Durchbruchgeschwindigkeit von 0.12 cm/d um 29 cm verlagert. Geht man davon aus, dass TCE durch Fe<sup>0</sup> vollständig zu Ethan reduziert wurde und dieses innerhalb der ORC-Säule komplett abgebaut wird, so wurden 8.8 g O<sub>2</sub> freigesetzt, was 22.3 Gew.-% der auf dieser Reaktionsstrecke eingebauten 39.6 g ORC entspricht. Wurden die TCE-Abbauprodukte jedoch nicht mineralisiert, so beträgt die O<sub>2</sub>-Freisetzung nur 3.8 g und 9.6 Gew.-%.



**Abbildung 2.29: Vergleich der Abbauraten des linearen MCB- und Toluolabbaus zwischen ORC-System und Fe<sup>0</sup>/ORC-System.**

Für das ORC-System erfolgte die Bilanzierung des freigesetzten O<sub>2</sub> über einen Zeitraum bis zur Stichtagsbeprobung nach 101 Tagen, da der Reaktionszonendurchbruch (0.25 cm/d) bis dahin mit 24.7 cm um eine der O<sub>2</sub>-Bilanzierung des Fe<sup>0</sup>/ORC-Systems vergleichbaren Strecke fortgeschritten war. In diesem Zeitraum setzten die hier eingebauten 34.1 g ORC mit 6.6 g 19.4 Gew.-% Sauerstoff frei. Diese, die vom Hersteller angegebenen 10 Gew.-% übersteigenden Werte, könnten sich durch die Verdünnung des ORC-Pulvers mit Sand und den damit verbundenen besseren Kontakt mit der Lösung erklären.

Unter der Annahme des vollständigen Ethen/Ethan-Abbaus wird die aus den ORC freigesetzte Sauerstoffmasse durch die vorgeschaltete Fe<sup>0</sup>-Säule nicht verringert und eine Verdopplung der ORC-Standzeit bei halbiertes O<sub>2</sub>-Freisetzungsrates erreicht. Erfolgte jedoch kein Abbau von Ethen/Ethan, bedeutet dies, dass die ORCs<sup>®</sup> im Fe<sup>0</sup>/ORC-System nur halb so viel O<sub>2</sub> wie im ORC-System abgeben konnten und sich die O<sub>2</sub>-Freisetzungsrates um einen Faktor fünf verringert. Da auch der Mg-Konzentrationsanstieg im Fe<sup>0</sup>/ORC-System (ca. 2 mmol/l) halb so groß wie im ORC-System (ca. 4 mmol/l) ist, kann jedoch eher von einer Reduzierung der O<sub>2</sub>-Freisetzungsrates um Faktor zwei ausgegangen werden. Die Ursache für die dargestellten Unterschiede zwischen den beiden Systemen sind momentan noch unbekannt. Grundsätzlich denkbare Faktoren, wie hoher pH-Wert und Fe-Konzentration, niedriger E<sub>H</sub>-Wert, gelöstes H<sub>2</sub> und verstärkte Präzipitatbildungen als Begründung für die schlechtere ORC-Löslichkeit des Fe<sup>0</sup>/ORC-Systems können weitgehend ausgeschlos-

sen werden, da Fe-Konzentration, pH- und E<sub>H</sub>-Wert der Zulaufösungen beider Systeme im gleichen Bereich liegen, H<sub>2</sub> nur anfänglich entwickelt wird und sich im Fe<sup>0</sup>/ORC-System weniger Präzipitate bilden.

### 2.5.5 Schussfolgerungen

Mit der vorliegenden Studie konnte gezeigt werden, dass Fe<sup>0</sup>-ORC-Kombireaktoren generell zum Abbau von Mischkontaminationen geeignet sind und sich auch im Abstrom einer Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand ein oxidativer, mikrobiell katalysierter Schadstoffabbau erzielen lässt. Im Vergleich zu einem reinen ORC-Sanierungsansatz ist bei der Vorschaltung eines Fe<sup>0</sup>-Reaktors mit einer Verlangsamung und einer Verringerung des mikrobiellen Abbaus zu rechnen, was durch eine schlechtere Lösung der ORCs<sup>®</sup> verursacht wird. Aus diesem eingeschränkten Auflösungsverhalten ergibt sich für eine 50 cm mächtige ORC-Reaktionswand bei den Versuchsbedingungen entsprechenden Verhältnissen aber auch eine Verlängerung der Standzeit von ca. 7 auf ca. 14 Monaten durch Vorschalten von Fe<sup>0</sup>. Bei einer Mischkontamination mit hohen Konzentrationen der mikrobiell abzubauenen Kontaminanten ist ein Fe<sup>0</sup>-ORC-Sanierungsansatz wahrscheinlich nicht das Mittel der Wahl. Bei geringeren Konzentrationen dieser Stoffe, für die trotz der verringerten O<sub>2</sub>-Freisetzung ein vollständiger Abbau stattfindet, steht jedoch eine geeignete Alternative zu herkömmlichen Verfahren zur Verfügung, bei der im Gegensatz zu einer rein auf ORC basierenden Behandlung diese seltener erneuert werden müssen. Trotzdem kann die zeitlich begrenzte Reaktivität der ORC und deren häufige Erneuerung nicht umgangen werden. Da hier die grundsätzliche Eignung der Kombination einer Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand mit nachgeschalteter Oxidationszone gezeigt werden konnte, ist davon auszugehen, dass auch alternative O<sub>2</sub>-Zudosierungsmethoden, wie z. B. Eingasungsverfahren, eingesetzt werden können. Aus der Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand ausgetragenes Fe<sup>2+</sup> wird hier ebenfalls oxidiert und ausgefällt, jedoch werden durch den pH-Anstieg innerhalb der ORCs<sup>®</sup> ausgelöste Fällungsreaktionen ausbleiben.

#### *Danksagung*

*Diese Untersuchungen wurden im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projektes (SAFIRA, 02 WT 99380) durchgeführt.*

### 3. Diskussion und Zusammenfassung

#### 3.1 Der Einfluss von Grundwasserinhaltsstoffen auf die Langzeitreaktivität von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden

Der Einfluss einer Reihe von Grundwasserinhaltsstoffen wie Chlorid, Phosphat, Sauerstoff, Nitrat und Chromat auf die abiotische LHKW-Dehalogenierung mit Fe<sup>0</sup> wurde bereits eingehend untersucht, und die Wirkungsweisen sind bekannt (vgl. Kapitel 1.3.1.2). Für Karbonat und Sulfat wurden ebenfalls mehrere Untersuchungen durchgeführt, eindeutige Auswirkungen auf die Sanierungspraxis konnten bisher jedoch nicht beschrieben werden. Für Silizium und gelöste natürliche organische Substanz lagen bisher noch keinerlei diesbezügliche Studien vor. Mit den in dieser Arbeit erbrachten Untersuchungen und Arbeiten, die an Forschungseinrichtungen in den Vereinigten Staaten durchgeführt wurden, kann nun ein weitreichender Überblick über den Einfluss relevanter Grundwasserinhaltsstoffe auf die Langzeitreaktivität gegeben werden (s. Tabelle 3.1).

Wie in Kapitel 2.1 gezeigt wurde, wirkt sich die mikrobiell katalysierte Reduktion von Sulfat durch Zehrung des mittels anaerober Korrosion gebildeten H<sub>2</sub> oder Lokalelementbildungen von Fe<sup>0</sup> und Eisensulfiden positiv auf den CKW-Abbau aus. Da sulfatreduzierende Bakterien in anoxischen Aquiferen ubiquitär sind, ist in solchen Aquiferen durch gelöstes Sulfat mit diesem abbaubeschleunigenden Effekten zu rechnen. Langfristige Beeinträchtigungen durch die Bildung einer H<sub>2</sub>-Gasphase können somit verringert oder ausgeschlossen werden. Sauerstoff ist für Sulfatreduzierer ein Ausschlusskriterium, so dass für Fe<sup>0</sup>-Reaktionswände in oxischen Aquiferen nur untergeordnet oder verzögert mikrobielle Sulfatreduktion auftreten wird. Unter solchen Bedingungen können hohe Sulfatkonzentrationen zu einem verringerten Abbau durch Bildung von Sulfat-Oberflächenkomplexen führen.

Wie mit dem in Kapitel 2.1 ebenfalls beschriebenen Feldversuch gezeigt wurde, ist die von Schlicker (1999) beobachtete Reaktionsbeschleunigung durch HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> als kurzfristig anzusehen. Langfristig führt im Grundwasser gelöstes Karbonat zur Bildung von Kalzit- und Sideritschichten auf den Eisenpartikeln, die den Zugang zur reaktiven Oberfläche erschweren und zu einer Abnahme der Abbauraten, wie sie auch kürzlich von Gillham *et al.* (2001) für den TCE-Abbau beobachtet wurde. Der ambivalente Einfluss von Karbonat, der kurzfristig zu einer Steigerung und langfristig zu einer Abnahme des Abbaus führt, bestätigte sich auch in Untersuchungen von Tratnyek (2001).

Die auf Oberflächenkomplexierung bzw. Adsorption zurückzuführende Inhibierung des TCE-Abbaus durch Silizium (vgl. Kapitel 2.2) zeigte sich ebenfalls in Schüttelversuchen von Deng & Burris (1998). Bei Nitroaromaten führte die korrosionsinhibierende Wirkung von Silizium zu einem starken Abbaurückgang (Klausen *et al.*, im Druck), so dass allgemein für die Reduktion organischer Verbindungen mit Fe<sup>0</sup> von einer Verschlechterung durch die Festlegung von Silizium ausgegangen werden kann.

Die Reaktionsverlangsamung bei Zugabe der untersuchten Huminsäure, gekennzeich-

net durch den Übergang von einer Abbaukinetik erster Ordnung zu einem Abbau nullter Ordnung, kann nicht auf natürliche organische Substanz im allgemeinen übertragen werden, da die Auswirkungen stark von der NOM-Komponente abhängen. Analog zu den Ergebnissen dieser Arbeit zeigten auch Klausen *et al.* (im Druck) für 2-Nitrotoluol in Gegenwart von "Aldrich-Huminsäure" einen Abbaurückgang, und einige Aminosäuren wie Adenin oder Zystein können den TCE-Abbau nahezu völlig blockieren (Deng & Burris, 1998). Tratnyek *et al.* (im Druck) zeigten dagegen, dass natürliche organische Substanz nicht nur inhibierend wirken kann, sondern dass einzelne Chinone (redox-aktive funktionelle Gruppen natürlicher organischer Substanzen) als "Elektronen-Shuttle" fungieren und den Elektronentransfer beschleunigen.

**Tabelle 3.1: Einflüsse verschiedener Grundwasserinhaltsstoffe auf die Langzeitreaktivität von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden.**

Substanz	Reaktion	Wirkung auf den CKW-Abbau
Cl <sup>-</sup>	Oxid-Destabilisierung	+
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Oberflächenkomplexierung + Präzipitation	-
O <sub>2</sub>	Erhöhung des Fe(III)-Anteils in den Fe(II)/Fe(III)-Präzipitatschichten + Clogging durch Fe(III)-Phasen	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Erhöhung des Fe(III)-Anteils in den Präzipitatschichten	--
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Erhöhung des Fe(III)-Anteils in den Präzipitatschichten	--
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Oberflächenkomplexierung (abiotisch)	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> -Zehrung + Lokalelementbildung (mikrobiell)	+
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Protolyse + Oxid-Destabilisation (kurzfristig)	+
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cacit- und Siderit-Schutzschichtbildung (langfristig)	-
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	Oberflächenkomplexierung + Adsorption	-
NOM	Oberflächenkomplexierung + Adsorption	-- / - / + <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Der Einfluss von NOM hängt wesentlich von der speziellen Verbindung ab.

## 3.2 Wirtschaftlichkeit von Reaktionswänden mit verschiedenen Reaktionsmaterialien

### 3.2.1 Vergleich von Fe<sup>0</sup>- und Aktivkohle-Reaktionswänden

Vergleicht man für Aktivkohle und Fe<sup>0</sup> die für die Gesamtkosten entscheidenden Materialkosten für Schadensfälle, bei denen jeweils nur TCE, *cis*-DCE oder VC vorliegt, für Fe<sup>0</sup>-Standzeiten von 10 oder 15 Jahren (Abbildung 3.1), so ergeben sich lediglich

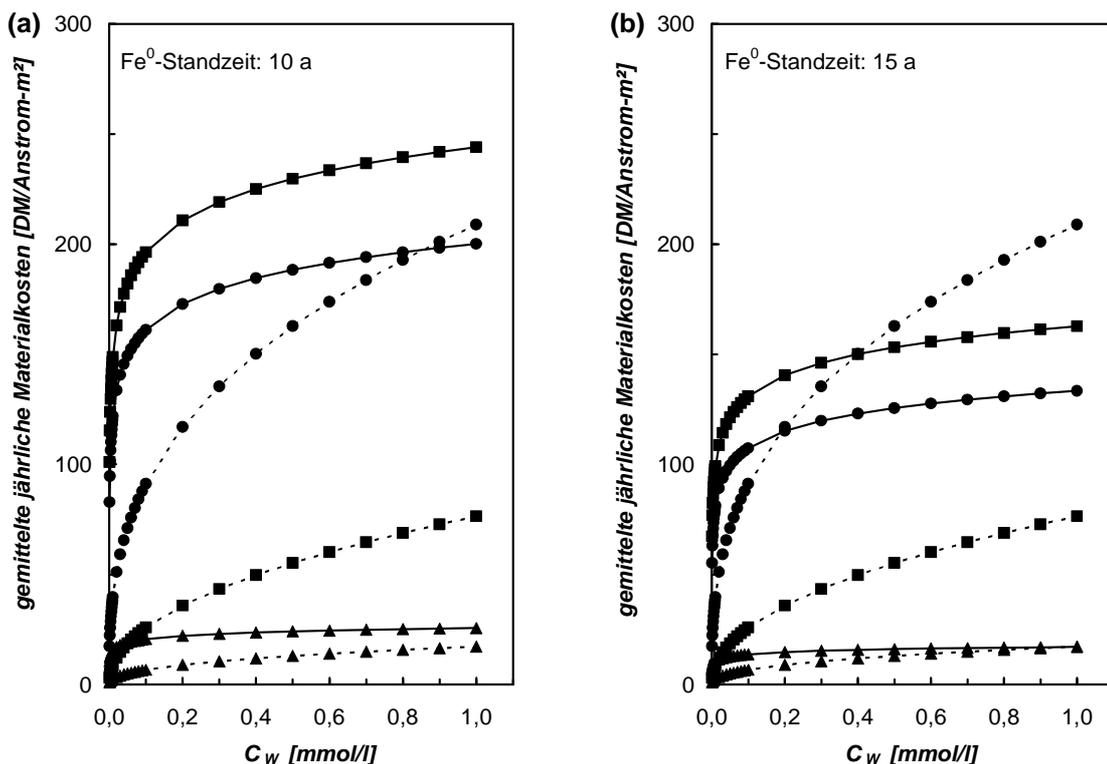


Abbildung 3.1: Vergleich der mittleren jährlichen Materialkosten von Fe<sup>0</sup> (—) und Aktivkohle (---) zur Behandlung von Einzelsubstanzkontaminationen (TCE: ▲, *cis*-DCE: ■, VC: ●) pro Anstromfläche einer Reaktionswand für Fe<sup>0</sup>-Standzeiten von 10 (a) und 15 (b) Jahren. Für die Abstandsgeschwindigkeit im Aquifer wurde jeweils 0.1 m/d angenommen. Zur Berechnung der Fe<sup>0</sup>-Kosten wurden typische oberflächennormierte Ratenkonstanten erster Ordnung (Johnson *et al.*, 1996; Tratnyek *et al.*, 1997) und das innerhalb der Versuche dieser Arbeit und eines F+E-Forhabens (Ebert *et al.*, 1999) eingesetzte Eisengranulat verwendet, so dass sich für TCE, *cis*-DCE und VC Halbwertszeiten von 3.8, 36 und 30 h ergeben. Die Zielkonzentration für alle Kontaminanten beträgt jeweils 1 µg/l, so dass mit den entsprechenden Halbwertszeiten die erforderlichen Fe<sup>0</sup>-Massen berechnet werden können. Mit den von Tiehm *et al.* (2000) ermittelten Freundlich-Sorptionsisothermen wurden für die gelösten Konzentrationen jeweils Sorptionskapazitäten und mit den resultierenden Standzeiten die jährlichen Aktivkohlekosten berechnet.

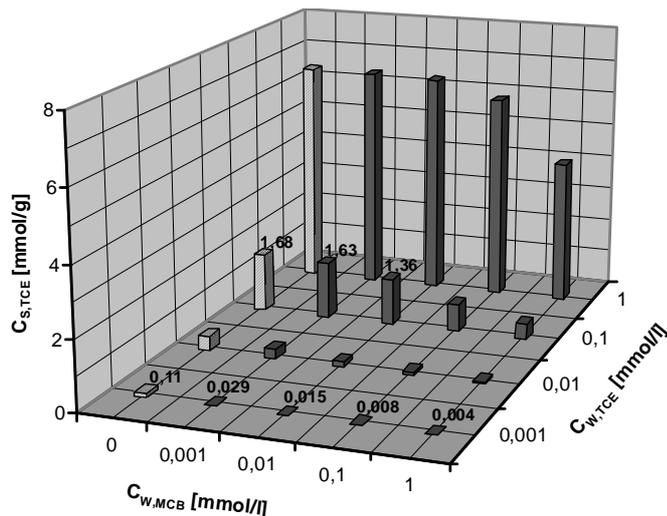
für VC bei Fe<sup>0</sup>-Standzeiten von 10 Jahren und Konzentrationen über 0.9 mmol/l bzw. Fe<sup>0</sup>-Standzeiten von 15 Jahren und Konzentrationen über 0.2 mmol/l geringere Kosten durch den Einsatz von Fe<sup>0</sup>. Da die Aktivkohlekosten auch die Regeneration einschließen und obwohl in der Praxis auch z. B. Konkurrenzadsorption von natürlicher organischer Substanz oder Biofoulingprozesse den Einsatz von Aktivkohle unter speziellen Bedingungen einschränken können, ist das Potential dieses Materials für die in situ-Sanierung als sehr hoch einzuschätzen.

### 3.2.2 Vergleich verschiedener Kombi-Reaktoren

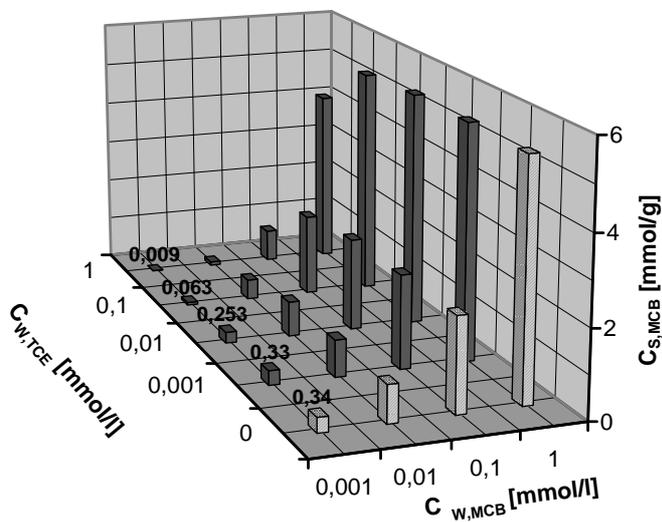
In den Kapiteln 2.4 und 2.5 wurde gezeigt, dass sowohl die Kombinationen von Fe<sup>0</sup> mit Aktivkohle als auch von Fe<sup>0</sup> mit ORC grundsätzlich praktikable Strategien zur Behandlung von Mischkontaminationen sind. Die Standzeit der Aktivkohle lässt sich wesentlich durch das Vorschalten von Fe<sup>0</sup> verlängern, und es kommt bei einer räumlichen Trennung der beiden Materialien zu keinen erheblichen Präzipitatbildungen auf der Aktivkohle, die das Zusammenwirken dieser Füllstoffe in Kombi-Reaktoren ineffizient machen könnte. Mit der Hintereinanderschaltung von Fe<sup>0</sup> und ORC wurde die prinzipielle Möglichkeit aufgezeigt, auch unter den reduzierenden Bedingungen im Abstrom einer Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand durch die Zurverfügungstellung von Oxidationsmitteln den mikrobiellen Schadstoffabbau in einem sanierungsrelevanten Maße zu steigern. Die Wahl und methodische Anwendung des Sauerstofflieferanten ORC sind hierbei exemplarisch zu sehen.

Da also Kombi-Reaktoren ein vielversprechendes Mittel zur Behandlung von Mischkontaminationen darstellen, stellt sich die Frage, welche Ansätze für unterschiedliche gegebene Bedingungen am wirtschaftlichsten sind. Die Gesamtkosten von Reaktionswänden setzen sich aus den Kosten der Voruntersuchungen, Planung, Baukosten, Kosten der Reaktorfüllstoffe, Monitoringkosten und gegebenenfalls für den Austausch der Reaktionsmaterialien entstehende Kosten zusammen. Eine Bilanzierung all dieser Posten würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Da sich die Aufwendungen für Voruntersuchungen, Bau und Monitoring jedoch für die betrachteten Reaktionswand-Varianten in der gleichen Größenordnung befinden werden und die Kosten für die Reaktionsmaterialien den Großteil der Gesamtkosten darstellen, werden für die folgenden Betrachtungen ausschließlich Kosten der Reaktionsmaterialien berücksichtigt. Umfangreiche Kostenanalysen, die neben den genannten Faktoren u. a. auch Zinsentwicklung und Inflationsrate berücksichtigen wurden für Fe<sup>0</sup>-Reaktionswände, Aktivkohlesorptionswände und innovative Pump-and-Treat-Systeme von Teutsch *et al.* (1997) und Bayer *et al.* (2001) erstellt.

Um über die untersuchten Konzentrationsverhältnisse hinaus weiterreichende Aussagen treffen zu können, mit denen sich das Potential und die Grenzen der verschiedenen Reaktionswand-Varianten auch ohne den erheblichen Aufwand an Laboruntersuchungen verdeutlichen lassen, wurden Modellrechnungen durchgeführt. Mit dem Modellkonzept IAST (vgl. Kapitel 1.3.2.2) lassen sich unter Kenntnis der Sorptionsisothermen für Einzel-Sorbat-Systeme die sorbierten Gleichgewichtskonzentrationen



**Abbildung 3.2:** Einfluss gelöster MCB-Konzentration ( $C_{W,MCB}$ ) auf die sorbierte TCE-Konzentration ( $C_{S,TCE}$ ) bei unterschiedlichen gelösten TCE-Konzentrationen ( $C_{W,TCE}$ ). Die schraffiert dargestellten Werte wurden aus der von (Tiehm *et al.*, 2000) ermittelten Sorptionisotherme berechnet.

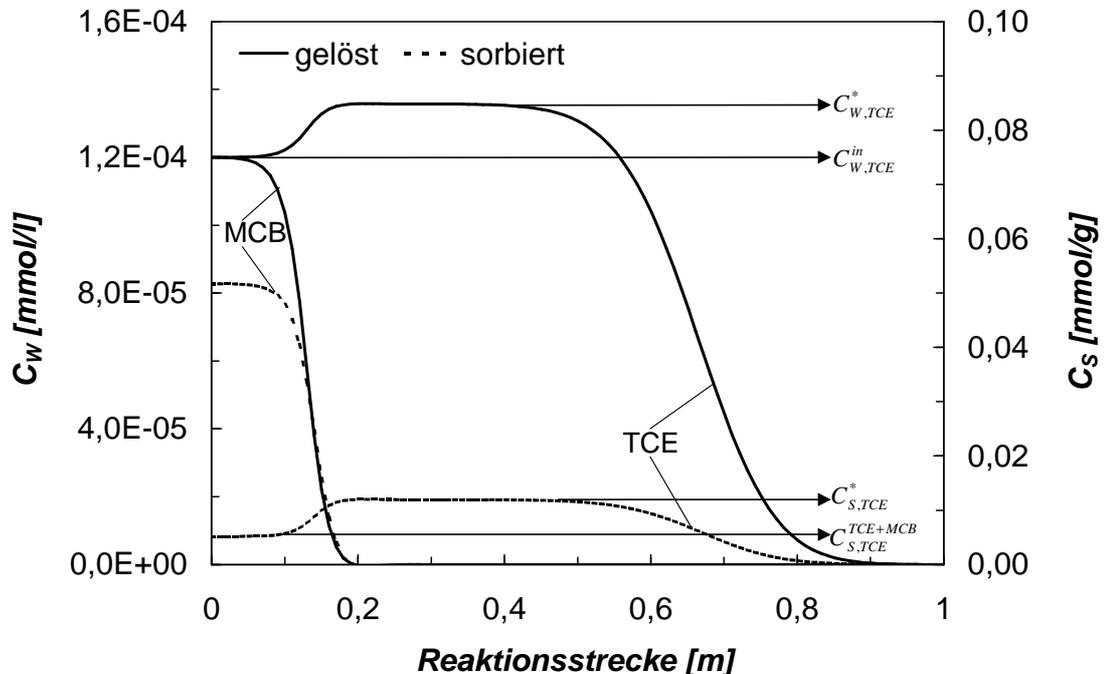


**Abbildung 3.3:** Einfluss gelöster TCE-Konzentration ( $C_{W,TCE}$ ) auf die sorbierte MCB-Konzentration ( $C_{S,MCB}$ ) bei unterschiedlichen gelösten MCB-Konzentrationen ( $C_{S,MCB}$ ). Die schraffiert dargestellten Werte wurden aus der von (Tiehm *et al.*, 2000) ermittelten Sorptionisotherme berechnet.

der beteiligten Substanzen z. B. in Bisorbat-Systemen anhand von Gleichung 1.10 und Gleichung 1.11 numerisch berechnen. Zunächst wurden für verschiedene Mischungsverhältnisse der beiden Modellkontaminanten TCE und MCB mit Hilfe des mathematischen Modellprogramms *Mathematica* die sorbierten Konzentrationen der beiden Substanzen modelliert (Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3). Hierbei wird für beide Substanzen deutlich, dass bei hohen gelösten Konzentrationen die Gegenwart des Co-Sorbats nur einen relativ geringen Einfluss auf die sorbierte Gleichgewichtskonzentration hat. Bei geringen gelösten TCE-Konzentrationen (0.001 mmol/l) dagegen führen 0.01 mmol/l des Co-Sorbats MCB zu einer Verringerung der sorbierten Gleichgewichtskonzentration von 0.11 mmol/g ohne MCB auf 0.015 mmol/g (Verringerung um 86%). Im analogen Fall für MCB führt TCE lediglich zu einer Verringerung um 26%, wodurch die höhere Sorptivität von MCB in niedrigen Konzentrationsbe-

reich zum Ausdruck kommt.

In einem durchströmten Aktivkohle-Reaktor herrschen in Bezug auf die Zustromkonzentrationen jedoch nur in dem Bereich, den beide Sorptionsfronten bereits durchschritten haben, Gleichgewichtsbedingungen (vgl. Abbildung 3.4). Wie dies auch die experimentell ermittelten Daten zeigten, führt die nachrückende MCB-Sorptionsfront



**Abbildung 3.4:** Schematischer Verlauf gelöster und sorbierter Konzentrationen für eine TCE-MCB-Mischkontamination innerhalb eines Aktivkohlereaktors bei gleichen Zustromkonzentrationen von TCE ( $C_{W,TCE}^{in}$ ) und MCB ( $C_{W,MCB}^{in}$ ). Im vordersten Bereich, der gegenüber beiden Substanzen im Sorptionsgleichgewicht steht (bis ca. 0.05 m), kann die sorbierte TCE-Konzentration  $C_{S,TCE}^{TCE+MCB}$  über den IAST-Ansatz berechnet werden. Im folgenden Bereich (0.05-0.20 m) wird TCE durch MCB von der Aktivkohle verdrängt, was zu einem Anstieg der gelösten TCE-Konzentration auf  $C_{W,TCE}^*$  und einem Anstieg der sorbierten TCE-Konzentration auf  $C_{S,TCE}^*$  führt.

über die Verdrängung sorbierter TCEs zu einem Anstieg der gelösten TCE-Konzentration und in der Folge damit zu einer höheren sorbierten TCE-Konzentration. Solange die molare TCE-Zustromkonzentration nicht wesentlich niedriger als die MCB-Zustromkonzentration ist, steuern diese erhöhten gelösten ( $C_{W,TCE}^*$ ) und sorbierten ( $C_{S,TCE}^*$ ) TCE-Konzentrationen die Standzeit in einer reinen Aktivkohlesorptionswand. Ist die MCB-Zustromkonzentration wesentlich höher als die TCE-Zustromkonzentration, so wird die Aktivkohlestandzeit primär durch MCB gesteuert, was zur Favorisierung einer reinen Aktivkohlesorptionswand gegenüber einer Kombi-Reaktionswand führt.  $C_{W,TCE}^*$  berechnet sich nach Gleichung 3.1.

Gleichung 3.1: 
$$C_{W,TCE}^* = C_{W,TCE}^{in} + \Delta C_{W,TCE}$$

Die Differenz der gelösten TCE-Konzentration  $\Delta C_{W,TCE}$  ergibt sich aus der desorbierten TCE-Masse  $m_{DS,TCE}$  pro durchgesetztem Bezugsvolumen  $V$ .

Gleichung 3.2: 
$$\Delta C_{W,TCE} = \frac{m_{DS,TCE}}{V}$$

Das Bezugsvolumen ist das Produkt aus dem Durchfluss  $Q$  und der Zeit  $T_{DB,MCB}$ , welche die Verlagerung der MCB-Sorptionsfront mit der MCB-Durchbruchgeschwindigkeit  $v_{MCB}$  benötigt, um eine Bezugstrecke  $S_{MCB}$  zurückzulegen.

Gleichung 3.3: 
$$V = T_{DB,MCB} \cdot Q = \frac{S_{MCB}}{v_{MCB}} \cdot Q$$

Die MCB-Durchbruchgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Quotienten der MCB-Fracht  $F_{MCB}$  und der MCB-Sorptionskapazität  $SK$ .

Gleichung 3.4: 
$$v_{MCB} = \frac{F_{MCB}}{SK} = \frac{F_{MCB}}{C_{S,MCB}^{TCE+MCB} \cdot C_{AK}} = \frac{Q \cdot C_{W,MCB}^{in}}{C_{S,MCB}^{TCE+MCB} \cdot C_{AK}}$$

$C_{S,MCB}^{TCE+MCB}$ : sorbierte MCB-Konzentration im Bi-Sorbat-System [mol/g]

$C_{AK}$ : auf Reaktionsstrecke bezogene Aktivkohlekonzentration [g/m]

$C_{W,MCB}^{in}$ : MCB-Zustromkonzentration [mol/l]

Die desorbierte TCE-Masse berechnet sich aus dem Produkt von Aktivkohlemasse  $m_{AK}$  und der Differenz zwischen der erhöhten sorbierten TCE-Konzentrationen im Bereich, in dem nur TCE vorliegt ( $C_{S,TCE}^*$ ) und der sorbierten TCE-Konzentration des Bi-sorbat-Systems.

Gleichung 3.5: 
$$m_{DS,TCE} = m_{AK} \cdot (C_{S,TCE}^* - C_{S,TCE}^{TCE+MCB}) = S_{MCB} \cdot C_{AK} \cdot (C_{S,TCE}^* - C_{S,TCE}^{TCE+MCB})$$

Einsetzen von Gleichung 3.2 bis Gleichung 3.5 in Gleichung 3.1 ergibt:

Gleichung 3.6: 
$$C_{W,TCE}^* = C_{W,TCE}^{in} + (C_{S,TCE}^* - C_{S,TCE}^{TCE+MCB}) \cdot \frac{C_{W,MCB}^{in}}{C_{S,MCB}^{TCE+MCB}}$$

Mit Gleichung 1.9 folgt:

$$\text{Gleichung 3.7: } C_{W,TCE}^* = C_{W,TCE}^{in} + \left( K_{F,TCE} (C_{W,TCE}^*)^{n_{TCE}} - C_{S,TCE}^{TCE+MCB} \right) \cdot \frac{C_{W,MCB}^{in}}{C_{S,MCB}^{TCE+MCB}}$$

Wenn  $C_{S,TCE}^{TCE+MCB}$  und  $C_{S,MCB}^{TCE+MCB}$  über den IAST-Ansatz bestimmt werden, bleibt  $C_{W,TCE}^*$  die einzige Unbekannte und kann numerisch (z. B. mit *Mathematica*) ermittelt werden.  $C_{S,TCE}^*$  berechnet sich dann nach der Freundlich-Isothermen (Gleichung 1.9). Mit der Beladungskapazität der Aktivkohle ( $B_{AK}$ )

$$\text{Gleichung 3.8: } B_{AK} = C_{S,TCE}^* \cdot m_{AK}$$

lässt sich schließlich die Standzeit der Aktivkohle  $T_{AK}$  berechnen:

$$\text{Gleichung 3.9 } T_{AK} = \frac{B_{AK}}{Q \cdot C_{W,TCE}^*}$$

Mit der so berechneten Standzeit eines reinen Aktivkohlereaktors und den sich daraus ergebenden gemittelten jährlichen Materialkosten lassen sich alle in den Kapiteln 2.4 und 2.5 untersuchten Ansätze zur Behandlung von Mischkontaminationen anhand der beiden Modellkontaminanten TCE und MCB vergleichend bewerten ( Abbildung 3.5). Liegen TCE und MCB beide in einer Konzentration von 10  $\mu\text{mol/l}$  vor, so betragen die jährlichen Kosten pro Quadratmeter Anstromfläche einer reinen Aktivkohlesorptionswand ca. 100 DM ( Abbildung 3.5 (a)). Die Kosten der Kombinationen sind von der Langzeitreaktivität und somit von der Standzeit des Eisengranulats abhängig. Selbst bei Standzeiten von mehr als 30 Jahren erreicht die Kombination von  $\text{Fe}^0$  und ORC bei diesen Konzentrationen aufgrund der relativ hohen Kosten von ORC nicht die Wirtschaftlichkeit der Aktivkohle. Die Hintereinanderschaltung von  $\text{Fe}^0$  und Aktivkohle ist in Abhängigkeit der Eisensorte bei kürzeren Standzeiten als 5 bzw. 10 Jahre deutlich teurer als Aktivkohle alleine, bei längeren Standzeiten ist eine Kombi-Reaktionswand zunehmend zu bevorzugen. In Fallbeispiel (b) mit einer erhöhten TCE-Konzentration von 100  $\mu\text{mol/l}$  steigen die Kosten allgemein an. Hier ist die Kombination von  $\text{Fe}^0$  mit ORC bei  $\text{Fe}^0$ -Standzeiten ab 9 Jahren eine Alternative gegenüber reiner Aktivkohle, und die Kosten für die Kopplung von  $\text{Fe}^0$  und Aktivkohle unterschreiten bei noch kürzeren Standzeiten die Aktivkohlekosten. Bei MCB-Konzentrationen von 1  $\mu\text{mol/l}$  (Beispiel c) werden die Vorteile einer  $\text{Fe}^0$ -Aktivkohle-Reaktionswand am deutlichsten. Da die Standzeit der Aktivkohle durch den TCE-Durchbruch gesteuert wird, verändern sich die Kosten der reinen Sorptionswand nur unwesentlich. Obwohl unter Gleichgewichtsbe-

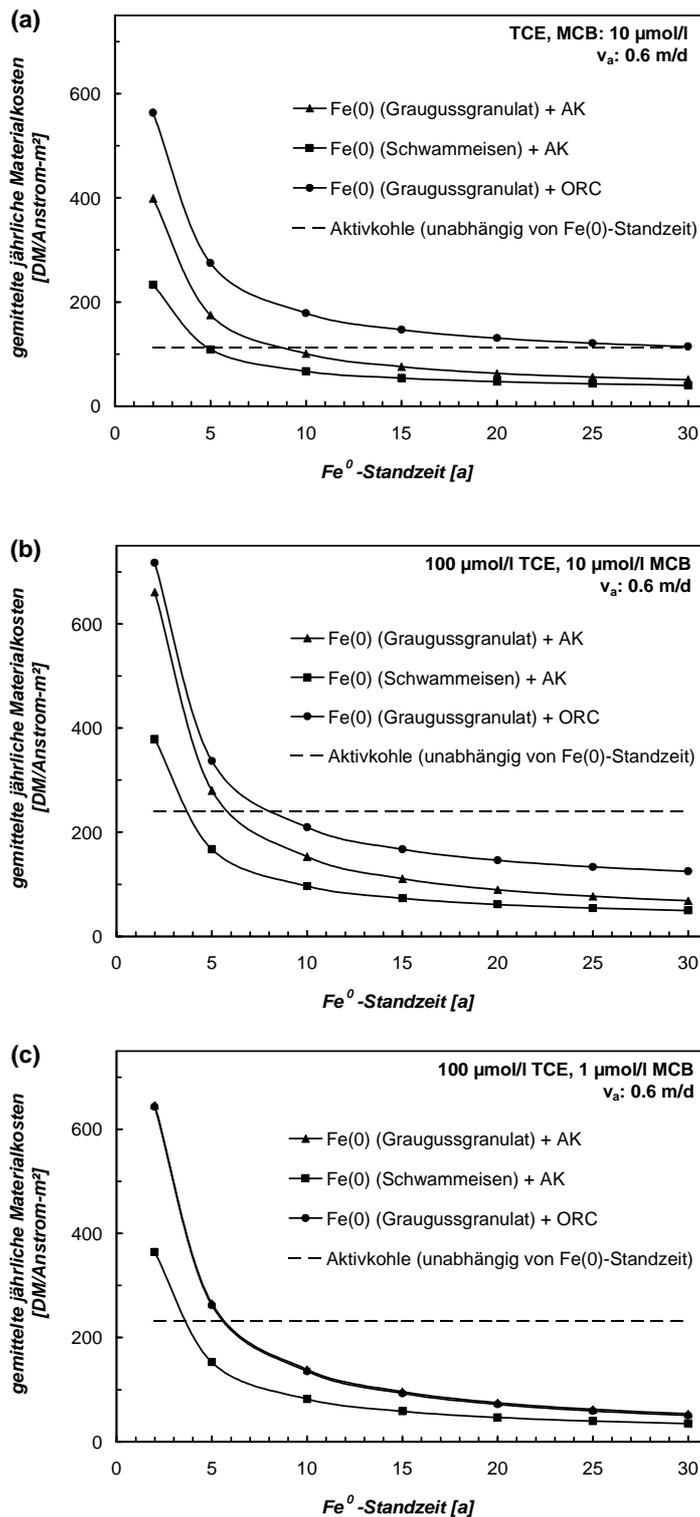


Abbildung 3.5: Vergleich der Wirtschaftlichkeit verschiedener Reaktionswandvarianten zur Behandlung einer Mischkontamination mit (a) 10 µmol/l TCE + 10 µmol/l MCB, (b) 100 µmol/l TCE + 10 µmol/l MCB und (c) 100 µmol/l TCE und 1 µmol/l MCB anhand der gemittelten jährlichen Kosten pro Anstromfläche der Reaktionswand. Die Mittelung der jährlichen Kosten erfolgte über die Standzeit der jeweiligen Reaktoren. Die Raten des mikrobiellen MCB-Abbaus mit dem aus ORC freigesetzten O<sub>2</sub> und des TCE-Abbaus an Fe<sup>0</sup> wurden den Kapiteln 2.4 und 2.5 entnommen. In Anlehnung an die experimentellen Bedingungen erfolgten die Berechnungen für eine Abstands-geschwindigkeit von 0.6 m/d. Da für das Schwammeisen für die selbe Lösungszusammensetzung keine Ratenkonstanten vorlagen wurden vereinfachend die gleichen Abbauraten wie beim Graugussgranulat angenommen. Die Kosten einer reinen Aktivkohlesorptionswand stellen einen von der Fe<sup>0</sup>-Standzeit unabhängigen Fixwert dar.

angenommen. Die Kosten einer reinen Aktivkohlesorptionswand stellen einen von der Fe<sup>0</sup>-Standzeit unabhängigen Fixwert dar.

dingungen bei einer gelösten TCE-Konzentration von 100 µmol/l die sorbierte TCE-Konzentration von 1.36 mmol/g bei 10 µmol/l MCB (b) auf 1.63 mmol/g bei 1 µmol/l MCB (c) um 20% zunimmt (vgl. Abbildung 3.2), gehen die Kosten einer reinen Aktivkohlewand nur in einem zu vernachlässigenden Maße von 237 DM/m<sup>2</sup> auf 231 DM/m<sup>2</sup>

zurück. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Masse desorbierten TCEs zwar in diesen beiden Fällen wesentlich unterscheidet, aber im Vergleich zu der gelösten TCE-Zustromkonzentration jeweils gering ist:  $C_{W,TCE}^*$  (vgl. Abbildung 3.4) ist in Beispiel (b) 7% höher (107  $\mu\text{mol/l}$ ) und in Beispiel (c) 1% höher (101  $\mu\text{mol/l}$ ) als  $C_{W,TCE}^{in}$  (100  $\mu\text{mol/l}$ ), und somit weist das für die Standzeit entscheidende  $C_{S,TCE}^*$  zwischen Beispiel (b) (1.75 mmol/g) und Beispiel (c) (1.69 mmol/g) nur sehr geringe Unterschiede auf.

Wie bereits in Abbildung 3.1 gezeigt, ist zum einen der Konzentrationsbereich, in dem  $\text{Fe}^0$  zur Behandlung einer Einzelsubstanzkontamination günstiger ist als Aktivkohle, für VC größer als für das in den vorangegangenen Beispielrechnungen betrachtete TCE, und zum anderen ist die Differenz zwischen den Kosten der beiden Materialien bei VC größer. Dies bedeutet, dass bei Mischkontaminationen mit VC anstelle von TCE durch den Einsatz eines  $\text{Fe}^0$ -Aktivkohle-Kombireaktors ein höheres Einsparpotential gegenüber einer reinen Aktivkohle-Sanierung gegeben ist.

Der Einsatz von ORC stellt nur eine Möglichkeit dar, den Oxidationsmittelgehalt im Grundwasser zu erhöhen. Wenn es gelingt, z. B. für das Einbringen von Luftsauerstoff in den Aquifer durch die Weiterentwicklung innovativer Methoden eine höhere Effizienz zu erreichen, so besteht auch für die Kombination einer  $\text{Fe}^0$ -Reduktionszone mit einer Oxidationszone ein breites Anwendungsspektrum.

Wie gezeigt wurde, hängt die Wirtschaftlichkeit von  $\text{Fe}^0$ -Kombireaktoren wesentlich von der Standzeit des Eisens ab. Dies verdeutlicht auch für solche Systeme die Bedeutung von Studien, die wie die Untersuchungen des ersten Teils dieser Arbeit prozessorientiert sind und zur Prognose sowie Beurteilung der Langzeitreaktivität beitragen.

## Literaturverzeichnis

- Agrawal, A., & Tratnyek, P. G. (1996): Reduction of Nitroaromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal, *Environmental Science & Technology*, 30(1): 153-160.
- Arnold, W. A.; Ball, W. P., & Roberts, A. L. (1999): Polychlorinated Ethane Reaction with Zero-Valent Zinc: Pathways and Rate Control, *Journal of Contaminant Hydrology*, 40: 183-200.
- Arnold, W. A., & Roberts, A. L. (1998): Pathways of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Zn(0), *Environmental Science & Technology*, 32(19): 3017-3025.
- Arnold, W. A., & Roberts, A. L. (2000a): Inter- and Intraspecies Competitive Effects in Reaction of Chlorinated Ethylenes with Zero-Valent Iron in Column Reactors, *Environmental Engineering Science*, 17(5): 291-302.
- Arnold, W. A., & Roberts, A. L. (2000b): Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles, *Environmental Science & Technology*, 34(9): 1794-1805.
- Astrup, T.; Stipp, S. L. S., & Christensen, T. H. (2000): Immobilization of Chromate from Coal Fly Ash Leachate Using an Attenuation Barrier Containing Zero-Valent Iron, *Environmental Science & Technology*, 34(19): 4163-4168.
- Bachiocchi, E. (1983): 1,2-Dehalogenations and related reactions. In: (eds.) -, John Wiley & Sons Ltd., New York.
- Barker, J. F.; Butler, B. J.; Cox, E.; Devlin, J. F.; Focht, R.; Froud, S. M.; Katic, D. J.; McMaster, M.; Morkin, M., & Vogan, J. (2000): *Sequenced Reactive Barriers for Groundwater Remediation*, Lewis, Boca Raton, FL, 776 S.
- Bayer, P.; Morio, M.; Bürger, C.; Seif, B.; Finkel, M., & Teutsch, G. (2001): Funnel-and-Gate vs. Innovative Pump-and-Treat Systems: A Comparative Economical Assessment, in Thornton, S., & Oswald, S., (eds): *Groundwater Quality 2001*, Preprints of papers for the 3rd International Conference on Groundwater Quality, Sheffield, UK, 18-21 June, S. 277-281.
- Bigg, T., & Judd, S. J. (2001): Remediation of Recalcitrant Compounds With Zero-Valent Iron, in Thornton, S., & Oswald, S., (eds): *Groundwater Quality 2001*, Preprints of papers for the 3rd International Conference on Groundwater Quality, Sheffield, UK, 18-21 June, S. 73.
- Blowes, D. W.; Gillham, R. W.; Ptacek, C. J.; Puls, R. W.; Bennett, T. A.; O'Hannesin, S. F.; Hanton-Fong, C. J., & Bain, J. G. (1999a): An In Situ Permeable Reactive Barrier for the treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Groundwater: Volume 1, Design and Installation, EPA - Office of Research and Development, Washington DC, Sept., 111 S.
- Blowes, D. W., & Mayer, K. U. (1999): An In Situ Permeable Reactive Barrier for the treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Groundwater: Volume 3, Multicomponent Reactive Transport Modeling, EPA - Office of Research

- and Development, Washington DC, Sept., 39 S..
- Blowes, D. W.; Ptacek, C. J.; Benner, S. G.; McRae, C. W. T.; Bennett, T. A., & Puls, R. W. (2000a): Treatment of Inorganic Contaminants Using Permeable Reactive Barriers, *Journal of Contaminant Hydrology*, 45(1-2): 123-137.
- Blowes, D. W.; Puls, R. W.; Gillham, R. W.; Ptacek, C. J.; Bennett, T. A.; Bain, J. G.; Hanton-Fong, C. J., & Paul, C. J. (1999b): An In Situ Permeable Reactive Barrier for the treatment of Hexavalent Chromium and Trichloroethylene in Groun Water: Volume 2, Performance Monitoring, EPA - Office of Reasearch and Development, Washington DC, Sept., 207 S.
- Blowes, M. W.; Bentley, L. R.; Hoyne, B., & Thomas, D. A. (2000b): In Situ Ground Water Remediation Using the Trench and Gate System, *Ground Water*, 38(2): 172-181.
- Bohnsack (1989): Chlorid und die Korrosion von Eisen und Stahl in natürlichen Wässern, Vulkan, Essen, 166 S..
- Bonin, P. M. L.; Odziemkowski, M. s., & Gillham, R. W. (1998): Influence of Chlorinated Solvents on Polarization and Corrosion Behavior of Iron in Borate Buffer, *Corrosion Science*, 40(8): 1391-1409.
- Booth, G. H.; Elford, L., & Wakerly, D. S. (1968): Corrosion of Mild Steel by Sulphate-Reducing Bacteria: An Alternative Mechanism, *British Corrosion Journal*, 3: 242-245.
- Brunauer, S.; Emmet, P. H., & Teller, E. (1938): Adsorption of Gases in Multimolekuler Layers, *Journal of American Chemical Society*, 60: 309-319.
- Burris, D. R.; Roberts, A. L., & Hering, J. G. (1997): Redox Reactions in Natural and Engineered Aqueous Systems: 213th Am. Chem. Soc. Nat. Meeting, Preprints of Extended Abstracts, San Fransisco, CA, Division of Environmental Chemistry, S. 177-180.
- Butler, E. C., & Hayes, K. F. (1999): Kinetics of the Transformation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene by Iron Sulfide, *Environmental Science & Technology*, 33(12): 2021-2027.
- Butler, E. C., & Hayes, K. F. (2000): Kinetcs of the Transformation of Halogenated Aliphatic Compounds by Iron Sulfide, *Environmental Science & Technology*, 34(3): 422-429.
- Cheng, I. F.; Muftikian, R., & Fernando, Q. (1997): Reduction of Nitrate to Ammonia by Zero-Valent Iron: 213th Am. Chem. Soc. Nat. Meeting, Preprints of Extended Abstracts, San Fransisco, CA, Division of Environmental Chemistry, S. 165-166.
- Cheng, S.-f., & Wu, S.-c. (1998): Enhancing Chlorinated Methanes Degradation by Modifying the Fe<sup>0</sup> Reduction System, *in* Wickramanayake, G. B., & Hincsee, R. E., (eds): The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Physical, Chemical, and Thermal Technologies, Monterey, CA, May 18-21, S. 299-304.
- Cheng, S.-F., & Wu, S.-C. (2000): The Enhancement Methods for the Degradation of TCE by Zero-Valent Metals, *Chemosphere*, 41: 1263-1270.

- Cheng, S.-F., & Wu, S.-C. (2001): Feasibility of Using Metals to Remediate Water Containing TCE, *Chemosphere*, 43: 1023-1028.
- Clausen, C. A.; Geiger, C. L.; Reinhart, D. R.; Ruiz, N.; Farrell, K.; Toy, P.; Chan, N. L.; Cannata, M.; Burwinkle, S., & Quinn, J. (2000): Ultrasonic Regeneration of Permeable Treatment Walls: Laboratory/Field Results, *in* Wickramanayake, G. B.; Gavaskar, A. R., & Chen, A. S. C., (eds): The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, May 22-25, Battelle Press, S. 385-392.
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (1996): The iron oxides, VCH, Weinheim, 573 S..
- Cornuet, T. S.; Sandefur, C.; Eliason, W. M.; Johnson, S. E., & Serna, C. (2000): Aerobic and Anaerobic Bioremediation of cis-1,2-Dichloroethene and Vinyl Chloride, *Regenesis Bioremediation Products*, San Clemente, CA, 169 S..
- Crolet, J.-L. (1994): Protectiveness of Corrosion Layers, *in* Trethway, K. R., & Roberge, P. R., (eds): Modelling Aqueous Corrosion, NATO ASI series 266, Dordrecht, Kluwer, S. 317-335.
- Dahmke, A. (1997): Aktualisierung der Literaturstudie "Reaktive Wände" pH-Redox-reaktive Wände, Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe, 72 S..
- Dahmke, A.; Bremsthaler, F.; Schlicker, O., & Wüst, W. (1997): Grundwasserrelevante Inhibierungsprozesse der LHKW-Dehalogenierung in Fe(0)-Reaktionswänden, *IWS-Schriftenreihe*, 28: 324-340.
- Dahmke, A.; Ebert, M.; Köber, R., & Schäfer, D. (2000a): Laboratory and Field Results of Fe(0) Reaction Walls - A First Resumé, *in* Bjerg, P. L.; Engesgaard, P., & Krom, T. D., (eds): Groundwater 2000 - Proceedings of the International Conference on Groundwater Research, Copenhagen, Denmark, June 6-8, S. 395-396.
- Dahmke, A.; Ebert, M.; Köber, R.; Schäfer, D.; Schlicker, O., & Wüst, W. (2000b): Konstruktion und Optimierung von passiven geochemischen Barrieren zur in-situ-Sicherung und Sanierung CKW-kontaminierter Aquifere, *BMBF, Mai*, 229 S..
- Dahmke, A.; Lensing, H. J.; Schäfer, D.; W. Schäfer, & Wüst, W. (1996): Perspektiven der Nutzung geochemischer Barrieren, *Geowissenschaften*, 14(5): 186-195.
- Day, S. R.; O'Hannesin, S. F., & Marsden, L. (1999): Geotechnical Techniques for the Construction of Reactive Barriers, *Journal of Hazardous Materials*, B67: 285-297.
- Deng, B., & Burris, D. R. (1998): Effect of Iron Corrosion Inhibition on Trichloroethylene Reduction, *in* Wickramanayake, G. B., & Hinchee, R. E., (eds): The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Physical, Chemical, and Thermal Technologies, Monterey, CA, May 18-21, Battelle, S. 341-346.
- Deng, B.; Burris, D. R., & Campbell, T. J. (1999): Reduction of Vinyl Chloride in Metallic Iron-Water Systems, *Environmental Science & Technology*, 33(15): 2651-2656.
- Devlin, J. F.; Morkin, M., & Repta, C. (2000): Incorporating Surface Saturation Effects into Iron Wall Design Calculations, *in* Wickramanayake, G. B.; Gavaskar, A. R., & Chen, A. S. C., (eds): The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA,

- May 22-25, Battelle Press, S. 393-400.
- Dietzel, M., & Böhme, G. (1997): Adsorption und Stabilität von polymerer Kieselsäure, *Chemie der Erde*, 57: 189-203.
- Dietzel, M.; Röhring, A.; Hater, W.; Wehle, V., & Usdowski, E. (1999): Kieselsäure bei der Konditionierung von Trinkwasser, *Wasser-Abwasser-Praxis*, 4: 37-42.
- DOA (2001): Engineering and Design: Adsorption Design Guide, Department of the Army - U.S. Army Corps of Engineers, , 01.03.2001, 99 S..
- Doblier, W. R. J., & Burjholder, C. R. (1988): Generation of Chlorofluorocarbene by Dehalogenation of Fluorotrichloromethane with Reduced Titanium. A New Synthesis of 1-Chloro-1-fluorocyclopropanes., *Tetrahedron Letters*, 29: 6749-6752.
- Dries, J.; Bastiaens, L.; Springael, D., & Diels, L. (2001a): Combined Removal of Chlorinated Ethenes and Heavy Metals in Zero Valent Iron Systems, *in* Thornton, S., & Oswald, S., (eds): *Groundwater Quality 2001*, Preprints of papers for the 3rd International Conference on Groundwater Quality, Sheffield, UK, 18-21 June, S. 396-398.
- Dries, J.; Bastiaens, L.; Springael, D., & Diels, L. (2001b): Kinetics of Trichloroethene (TCE) reduction by Zero Valent Iron: Effect of Medium Composition, *in* Thornton, S., & Oswald, S., (eds): *Groundwater Quality 2001*, Preprints of papers for the 3rd International Conference on Groundwater Quality, Sheffield, UK, 18-21 June, S. 77-79.
- Duran, J. M.; Vogan, J., & Stening, J. R. (2000): Reactive Barrier Performance in a Complex Contaminant and Geochemical Environment, *in* Wickramanayake, G. B.; Gavaskar, A. R., & Chen, A. S. C., (eds): *The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA, May 22-25, Battelle Press, S. 401-408.
- Eberhardt, C., & Grathwohl, P. (2000): Lösungskinetik residueller organischer Mischphasen, *in* Herbert, M.; Isenbeck-Schröter, M., & Scholz, C., (eds): *HydroGeoEvent2000*, Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft Vol.12, Heidelberg, 29. Sept. - 04. Okt., Deutsche Geologische Gesellschaft, S. 102.
- Ebert, M.; Möller, W., & Wegener, M. (1999): F+E-Vorhaben Reaktive Wand in Rheine -aktuelle Ergebnisse-, *altlasten spektrum*, 2: 109-112.
- Ehrlich, H. L. (1990): *Geomicrobiology*, Marcel Dekker, New York, 646 S..
- ETI, E. T. I. (1998): Metal-Enhanced Dechlorination of Volatile Organic Compounds Using an In-Situ Reactive Iron Wall, EPA, National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, September, 89 S..
- Ewing, S. P. (1955): Electrochemical Studies of the Hydrogen Sulfide Corrosion Mechanism, *Corrosion*, 11: 497-501.
- Farrell, J.; Bostick, W. D.; Jarabek, R. J., & Fiedor, J. N. (1999): Uranium Removal from Ground Water Using Zero Valent Iron Media, *Ground Water*, 37(4): 618-624.
- Farrell, J.; Kason, M.; Melitas, N., & Li, T. (2000): Investigation of the Long-Term Performance of Zero-Valent Iron for Reductive Dechlorination of Trichloroethylene,

- Environmental Science & Technology, 34(3): 514-521.
- Fennelly, J. P., & Roberts, A. L. (1998): Reaction of 1,1,1-Trichloroethane with Zero-Valent Metals and Bimetallic Reductants, *Environmental Science & Technology*, 32(13): 1980-1988.
- Fiedor, J. N.; Bostick, W. D.; Jarabek, R. J., & Farrell, J. (1998): Understanding the Mechanism of Uranium Removal from Groundwater by Zero-Valent Iron Using X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Environmental Science & Technology*, 32(10): 1466-1473.
- Fritsche, W. (1998): *Umwelt-Mikrobiologie: Grundlagen und Anwendungen*, Gustav Fischer, Jena, 252 S..
- Froud, S. M.; Gillham, R. W.; Barker, J. F.; Devlin, J. F.; Brown, M. J., & McMaster, M. L. (1997): Sequential Treatment Using Abiotic Reductive Dechlorination and Enhanced Bioremediation: Fourth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, *In Situ and On-Site Bioremediation: Volume 4*, New Orleans, Louisiana, 28. Apr. - 01. May, Battell Press, S. 249-254.
- Gaßner, G., & Fiedler, H. (1995): Untersuchungen zur Mobilität von polychlorierten Biphenylen (PCB) im Grundwasser, Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, 16.10.1995, 106 S..
- Gavaskar, A.; Gupta, N.; Sass, B.; Fox, T.; Janosy, R.; Cantrell, K., & Olfenbittel, R. (1997): Design Guidance for Application of Permeable Barriers to Remediate Dissolved Chlorinated Solvents, Battelle, Columbus, OH, Feb., 173 S..
- Gavaskar, A.; Sass, B.; Gupta, N.; Hicks, J.; Yoon, S.; Fox, T., & Sminchak, J. (1998a): Performance Evaluation of a Pilot-Scale Permeable Reactive Barrier at Former Naval Air Station Moffett Field, Mountain View, California, Battelle, Columbus, Ohio, 11/20/98, 172 S..
- Gavaskar, A. R.; Sass, B. M.; Drescher, E.; Cumming, L.; Giammar, D., & Gupta, N. (1998b): Enhancing the Reactivity of Permeable Barrier Media, *in* Wickramanayake, G. B., & Hinchee, R. E., (eds): *The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Designing and Applying Treatment Technologies*, Monterey, CA, May 18-21, S. 91-96.
- Gillham, R. W. (1995): Resurgence in Research Concerning Organic Transformation Enhanced by Zero-Valent Metals and Potential Applications in Remediation of Chlorinated Groundwater: 209th American Chemical Society National Meeting, Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Anaheim, CA, S. 691-694.
- Gillham, R. W., & O'Hannesin, S. F. (1994): Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron, *Ground Water*, 32(6): 958-967.
- Gillham, R. W.; Ritter, K.; Zhang, Y., & Odziemkowski, M. S. (2001): Factors in the Long-Term Performance of Granular Iron PRBs, *in* Thornton, S., & Oswald, S., (eds): *Groundwater Quality 2001, Preprints of papers for the 3rd International Conference on Groundwater Quality*, Sheffield, UK, 18-21 June, S. 385-387.
- Glasauer, S. M. (1995): Silicate associated with Fe(hydr)oxides, Dissertation, , Techn. Univ. München, 133 S..
- Grauer, R., & Stumm, W. (1982): *Die Koordinationschemie oxidischer Grenzflächen*

- und ihre Auswirkung auf die Auflösungskinetik oxidischer Festphasen in wässrigen Lösungen, *Colloid & Polymer Science*, 260: 959-970.
- Gu, B.; Liang, L.; Dickey, M. J.; Yin, X., & Dai, S. (1998): Reductive Precipitation of Uranium(VI) by Zero-Valent Iron, *Environmental Science & Technology*, 32(21): 3366-3373.
- Gu, B.; Phelps, T. J.; Liang, L.; Dickey, M. J.; Roh, Y.; Kinsall, B. L.; Palumbo, A. V., & Jacobs, G. K. (1999): Biochemical Dynamics in Zero-Valent Iron Columns: Implications for Permeable Reactive Barriers, *Environmental Science & Technology*, 33(13): 2170-2177.
- Gui, J., & Devine, T. M. (1995): A SERS Investigation of the Passive Films Formed on Iron in Mildly Alkaline Solutions of Carbonate/Bicarbonate and Nitrate, *Corrosion Science*, 37(8): 1177-1189.
- Gui, L.; Gillham, R. W., & Odziemkowski, M. S. (2000): Reduction of *N*-Nitrosodimethylamine with Granular Iron and Nickel-Enhanced Iron. 1. Pathways and Kinetics, *Environmental Science & Technology*, 34(16): 3489-3494.
- Hassan, S. M.; Wolfe, N. L., & Cipollone, M. G. (1995): Reaction Mechanisms Involved in the Reduction of Halogenated Hydrocarbons with Sulfated Iron: 209<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting, Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Anaheim, CA, S. 735-737.
- Hegenberg, G. (1993): Zusammenstellung von notwendigen Detailinformationen über das Verhalten organischer Rohwasserinhaltsstoffe bei üblichen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung, Institut für Wasserforschung GmbH Dortmund und Dortmunder Stadtwerke, Dortmund.
- Helland, B. R.; Alvarez, P. J. J., & Schnoor, J. L. (1995): Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride with Elemental Iron, *Journal of Hazardous Materials*, 41: 205-216.
- Hocking, G.; Wells, S. L., & Ospina, R. I. (2000): Deep Reactive Barriers for Remediation of VOCs and Heavy Metals, *in* Wickramanayake, G. B.; Gavaskar, A. R., & Chen, A. S. C., (eds): *The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA, May 22-25, Battelle Press, S. 307-314.
- Holliger, C.; Schraa, G.; Stams, A. J. M., & Zehnder, A. J. B. (1992): Enrichment and Properties of an Anaerobic Mixed Culture Reductively Dechlorinating 1,2,3-Trichlorobenzene to 1,3-Dichlorobenzene, *Applied Environmental Microbiology*, 58: 1636-1644.
- Hung, H.-M., & Hoffmann, M. R. (1998): Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of CCl<sub>4</sub> by Elemental Iron in the Presence of Ultrasound, *Environmental Science & Technology*, 32(19): 3011-3016.
- Hung, H.-M.; Ling, F. H., & Hoffmann, M. R. (2000): Kinetics and Mechanisms of the Enhanced Reductive Degradation of Nitrobenzene by Elemental Iron in the Presence of Ultrasound, *Environmental Science & Technology*, 34(9): 1758-1763.
- Hütter, L. A. (1992): Wasser und Wasseruntersuchung : Methodik, Theorie und Praxis chemischer, chemisch-physikalischer, biologischer und bakteriologischer Unter-

suchungsverfahren, Salle, Frankfurt/Main, 516 S.

- Johnson, J. G., & Odenchantz, J. E. (1999): Management of a Hydrocarbon Plume Using a Permeable ORC® Barrier, *in* Koenigsberg, S. S., & Norris, R. D., (eds): Accelerated Bioremediation Using Slow Release Compounds, Selected Battelle Conference Papers: 1993-1999, San Clemente, CA, Regenesis Bioremediation Products, S. 39-44.
- Johnson, T. L.; Fish, W.; Gorby, Y. A., & Tratnyek, P. G. (1998): Degradation of Carbon Tetrachloride by Iron Metal: Complexation effects on the oxide surface, *Journal of Contaminant Hydrology*, 29: 379-398.
- Johnson, T. L.; Scherer, M. M., & Tratnyek, P. G. (1996): Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal, *Environmental Science & Technology*, 30(8): 2634-2640.
- Kaesche, H. (1990): *Korrosion der Metalle*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Katic, D. J.; Devlin, J. F.; Barker, J. F.; McMaster, M. L., & Brown, M. J. (1997): Field Trial of an In Situ Anaerobic/Aerobic Bioremediation Sequence: Fourth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, *In Situ and On-Site Bioremediation: Volume 4*, New Orleans, Louisiana, 28. Apr.-01. May, Battelle Press, S. 255-260.
- Kerndorff, H. (1997): Chemische und humantoxikologische Grundlagen, *in* GDCh, F. W. i. d., (ed): *Chemie und Biologie der Altlasten*, Weinheim (VCH).
- Kielemoes, J.; Boever, P. d., & Verstraete, W. (2000): Influence of Denitrification on the Corrosion of Iron and Stainless Steel Powder, *Environmental Science & Technology*, 34(4): 663-671.
- Kiilerich, O.; Larsen, J. W.; Nielsen, C., & Deigaard, L. (2000): Field Results from the Use of a Permeable Reactive Wall, *in* Wickramanayake, G. B.; Gavaskar, A. R., & Chen, A. S. C., (eds): *The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA, May 22-25, Battelle Press, S. 377-384.
- Kim, Y.-H., & Carraway, E. R. (2000): Dechlorination of Pentachlorophenol by Zero Valent Iron and Modified Zero Valent Irons, *Environmental Science & Technology*, 34(10): 2014-2017.
- King, R. A., & Miller, J. D. A. (1971): Corrosion by Sulfate-Reducing Bacteria, *Nature*, 233: 491-492.
- King, R. A.; Miller, J. D. A., & Wakerly, D. S. (1973): Corrosion of Mild Steel in Cultures of Sulphate-Reducing Bacteria: Effect of Changing the Soluble Iron Concentration During Growth, *British Corrosion Journal*, 8: 89-93.
- Kjeldsen, P., & Fuglsang, I. A. (2000): Demonstration Program on Reactive Barrier Technologies Using Zero-Valent Iron: ConSoil 2000, Leipzig, Germany, 18-22 Sept., S. 943-950.
- Kjeldsen, P., & Locht, T. (2000): Removal of TCE and Chromate in Reactive Barriers Using Zero-Valent Iron: Laboratory Experiments: ConSoil 2000, Leipzig, Germany, 18-22 Sept., S. 1146-1147.

- Klausen, J.; Ranke, J., & Schwarzenbach, R. P. (im Druck): Influence of Solution Composition and Column Aging on the Reduction of Nitroaromatic Compounds by Zero-Valent Iron, *Chemosphere*.
- Köber, R.; Ebert, M.; Schäfer, D., & Dahmke, A. (2001): Kombination von Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle in Reaktionswänden zur Sanierung komplexer Mischkontaminationen im Grundwasser, *altlasten spektrum*, 2: 91-95.
- Köber, R.; Schäfer, D.; Ebert, M., & Dahmke, A. (2000): Gekoppelte in situ-Reaktoren zur Sanierung komplexer Mischkontaminationen im Grundwasser, *in* Herbert, M.; Isenbeck-Schröter, M., & Scholz, C., (eds): *HydroGeoEvent2000*, Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft Vol.12, Heidelberg, 29. Sept. - 04. Okt., Deutsche Geologische Gesellschaft, S. 178.
- Koenigsberg, S. S.; Dooley, M., & Stroo, H. (1998): Using Solid Peroxygen in the Bioremediation of Chlorinated Hydrocarbons and Fuel Oxygenates, *in* Koenigsberg, S. S., & Norris, R. D., (eds): *Accelerated Bioremediation Using Slow Release Compounds*, Selected Battelle Conference Papers: 1993-1999, San Clemente, Regenes Bioremediation Products, S. 85.
- Koenigsberg, S. S., & Norris, R. D. (1999): Accelerated Bioremediation Using Slow Release Compounds, Selected Battelle Conference Papers: 1993-1999, Regenes Bioremediation Products, San Clemente, 255 S..
- Koenigsberg, S. S., & Ward, C. H. (2000): Accelerated Bioremediation of Chlorinated Compounds in Groundwater, Selected Battelle Conference Papers 1999-2000, Regenes Bioremediation Products, San Clemente, 169 S.
- Kölle, W., & Rösch, H. (1980): Untersuchungen an Rohrnetz-Inkrustierungen unter mineralogischen Gesichtspunkten, *Vom Wasser*, 55: 159-177.
- Köneke, R.; Comte, A.; Jürgens, H.; Kohls, O.; Lam, H., & Scheper, T. (1999): Fiber Optic Oxygen Sensors for Use in Biotechnology, Environmental, and Food Industries, *Chemical Engineering & Technology*, 21: 666-671.
- LfU, L. f. U. (1997): Statusbericht Altlasten - 10 Jahre Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg, Karlsruhe, 374 S..
- Li, T., & Farrell, J. (2000): Reductive Dechlorination of Trichloroethene and Carbon Tetrachloride Using Iron and Palladized-Iron Cathodes, *Environmental Science & Technology*, 34(1): 173-179.
- Liang, L., & Goodlaxson, J. D. (1995): Kinetics and Byproducts of Reductive Dechlorination of Groun Water TCE with Zero-Valent Iron: Special Symposium of the American Chemical Society, Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII, Extended Abstracts, Atlanta Georgia, S. 42-45.
- Liang, L.; Korte, N.; Goodlaxson, J. D.; Clausen, J.; Fernando, Q., & Muftikian, R. (1997): Byproduct Formation During the Reduction of TCE by Zero-Valence Iron and Palladized Iron, *Ground Water Monotoring & Remediation*, 4: 122-127.
- Lipczynska-Kochany, E.; Harms, S.; Milburn, R.; Sprah, G., & Nadrajah, N. (1994): Degradation of Carbon Tetrachloride in the Presence of Iron and Sulphur Containing Compounds, *Chemosphere*, 29(7): 1477-1489.
- Mackenzie, P. D.; Horney, D. P., & Sivavec, T. M. (1999): Mineral Precipitation and

- Porosity Losses in Granular Iron Columns, *Journal of Hazardous Materials*, 68: 1-17.
- Mackenzie, P. D.; Sivavec, T. M., & Horney, D. P. (1997): Extending Hydraulic Lifetime of Iron Walls: Int. Containment Technol. Conf., St. Petersburg, FL, S. 781-787.
- Mara, D. D., & Williams, D. J. A. (1972): The Mechanism of Sulphide Corrosion by Sulphate-Reducing Bacteria, *in* Walters, A. M., & Plas, E. H. H. v. d., (eds): *Biodeterioration of Materials 2*, London, Appl. Sci. Publ..
- Matheson, L. J., & Tratnyek, P. G. (1994): Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal, *Environmental Science & Technology*, 28: 2045-2053.
- Mattheß, G. (1990): *Die Beschaffenheit des Grundwassers*, Gebr. Borntraeger, Stuttgart, 498 S..
- McMahon, P. B.; Dennehy, K. F., & Sandstrom, M. W. (1999): Hydraulic and Geochemical Performance of a Permeable Reactive Barrier Containing Zero-Valent Iron, *Denver Federal Center, Ground Water*, 37(3): 396-404.
- Merrill, F. H., & Sanks, R. L. (1977): Corrosion Control by Deposition of CaCO<sub>3</sub> Films: Part 1, A Practical Approach for Plant Operators, *Journal AWWA*, Nov: 592-599.
- Meyer, F. H.; Riggs, O. L.; McGlasson, R. L., & Sudbury, J. D. (1958): Corrosion Products of Mild Steel in Hydrogen Sulfide Environments, *Corrosion*, 14: 109t-115t.
- Morrison, S. (1998a): Field Treatability Studies: Permeable Reactive Treatment Wall Project - Monticell, Utah: RTDF Permeable reactive Barriers Action Team Meeting, Oak Ridge, TN, November 1998, S. 69-82.
- Morrison, S. (1998b): Status of the Umtra Durango Permeable Reactive Treatment Walls: RTDF Permeable Reactive Barriers Action Team Meeting, Oak Ridge, TN, November, S. 205-216.
- Morrison, S. J.; Metzler, D. R., & Carpenter, C. E. (2001): Uranium Precipitation in a Permeable Reactive Barrier by Progressive Irreversible Dissolution of Zerovalent Iron, *Environmental Science & Technology*, 35(2): 385-390.
- Naftz, D. L.; Fuller, C. C.; Davis, J. A.; Piana, M. J.; Morrison, S. J.; Freethey, G. W., & Roeland, R. C. (2000): Field Demonstration of Permeable Reactive Barriers to Control Uranium Contamination in Ground Water, *in* Wickramanayake, G. B.; Gavaskar, A. R., & Chen, A. S. C., (eds): *The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA, May 22-25, Battelle Press, S. 281-290.
- Nam, S., & Tratnyek, P. G. (2000): Reduction of Azo Dyes With Zero-Valent Iron, *Water Research*, 34(6): 1837-1845.
- Niederbacher, P., & Gregori, M. (1999): Umsetzungsbeispiel: Ehemalige Linoleumfabrik Brunn: Bayerisch-Österreichischer Altlastentag, 18. Nov..
- O'Brien, K.; Keyes, G., & Sherman, N. (1997): Implementation of a Funnel-and-Gate Remediation System: International Containment Technology Conference, St. Petersburg, Florida, February 9-12, S. 895-901.
- Odziemkowski, M. S., & Gillham, R. W. (1997): Surface Redox Reactions on Commer-

- cial Grade Granular Iron (Steel) and Their Influence on the Reductive Dechlorination of Solvent. Micro Raman Spectroscopic Studies: 213th Am. Chem. Soc. Nat. Meeting, San Fransisco, CA., , Division of Environ. Cem., S. 177-180.
- Odziemkowski, M. S.; Schuhmacher, T. T.; Gillham, R. W., & Reardon, E. J. (1998): Mechanism of Oxide Film Formation on Iron in Simulating Groundwater Solutions: Raman Spectroscopic Studies, *Corrosion Science*, 40(2/3): 371-389.
- O'Hannesin, S. F., & Gillham, R. W. (1998): Long-Term Performance of an In-Situ "Iron-Wall" for Remediation of VOCs, *Ground Water*, 36(1): 164-170.
- O'Loughlin, E. J.; Burris, D. R., & Delcomyn, C. A. (1999): Reductive Dechlorination of Trichloroethene Mediated by Humic-Metal Complexes, *Environmental Science & Technology*, 33(7): 1145-1147.
- Parkhurst, D. L. (1995): PHREEQC, A Computer Programm for Speciation, Reaction Path, Advective Transport, and Inverse Geochemical Calculations , Dallas, US Geological Survey.
- Phillips, D. H.; Gu, B.; Watson, D. B.; Roh, Y.; Liang, L., & Lee, S. Y. (2000): Performance Evaluation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier: Mineralogical Characteristics, *Environmental Science & Technology*, 34(19): 4169-4176.
- Pöpel, H. J.; Schmidt-Bregas, M., & Wagner, M. (1988): Aktivkohleanwendung in der Abwasserreinigung, Teil I, *Korrespondenz Abwasser*, 35(3): 247-255.
- Pou, T. E.; Murphy, O. J.; Young, V.; Bockris, J., & Tongson, L. L. (1984): Passive Films on Iron: the Mechanism of Breakdown in Chloride Containing Solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 131(6): 1243-1251.
- Powell, R. M.; Puls, R. W.; Blowes, D. W.; Vogan, J. L.; Gillham, R. W.; Powell, P. D.; Schultz, D.; Landis, R., & Sivavec, T. (1998): Permeable Reactive Barrier Technology for Contaminant Remediation, EPA, Washington, September, 93 S..
- Puls, R. W.; Blowes, D. W., & Gillham, R. W. (1999): Long-Term Performance Monitoring for a Permeable Reactive Barrier at the U.S. Cost Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina, *Journal of Hazardous Materials*, 68: 109-124.
- Puls, R. W.; Korte, N.; Gavaskar, A., & Reeter, C. (2000): Long-Term Performance of Permeable Reactive Barriers: An Update on an U.S. Multi-Agency Initiative: ConSoil 2000, Leipzig, Germany, 18-22 Sept., S. 591-594.
- Pyror, M. J., & Cohen, M. (1951): The Mechanism of the Inhibition of the Corrosion of Iron by Solutions of Sodium Orthophosphate, *Journal of the Electrochemical Society*, 98(7): 263-272.
- Radke, C. J., & Prausnitz, J. M. (1972): Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Liquid Solutions, *AIChE J.*, 18(4): 761-768.
- Rahim, M. A. A.; Hassan, H. B., & Khalil, M. W. (1997a): Naturally Occuring Organic Substances as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acid Medium, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik*, 28: 98-102.
- Rahim, M. A. A.; Hassan, H. B., & Khalil, M. W. (1997b): Naturally Occuring Organic Substances as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acid Medium: Concentration and Temperature Effects, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik*, 28: 198-204.

- Reardon, E. J. (1995): Anaerobic Corrosion of Granular Iron: Measurement and Interpretation of Hydrogen Evolution Rates, *Environmental Science & Technology*, 29(12): 2936-2945.
- Regenesis (2001a): <http://www.regenesis.com/contaminants> .
- Regenesis (2001b): <http://www.regenesis.com/contaminants.htm> 2001.
- Repta, C. J., & Gillham, R. W. (2000): Dechlorination of TCE Using Nickel-Enhanced Iron: Observations and Mechanistic Modelling, *in* Bjerg, P. L.; Engesgaard, P., & Krom, T. D., (eds): *Groundwater 2000 - Proceedings of the International Conference on Groundwater Research*, Copenhagen, Denmark, June 6-8, S. 397-398.
- Roberts, A. L.; Totten, L. A.; Arnold, W. A.; Burris, D. R., & Campbell, T. J. (1996): Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals, *Environmental Science & Technology*, 30(8): 2654-2659.
- Roh, Y.; Lee, S. Y., & Elless, M. P. (2000a): Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers, *Environmental Geology*, 40(1-2): 184-194.
- Roh, Y.; Lee, S. Y.; Elless, M. P., & Cho, K.-S. (2000b): Electroenhanced Remediation of Radionuclide-Contaminated Groundwater Using Zero-Valent Iron, *J. Environ. Sci. Health*, A35(7): 1043-1059.
- Roh, Y.; Lee, S. Y.; Elless, M. P., & Moon, H.-S. (2000c): Electroenhanced Remediation of Trichloroethene-Contaminated Groundwater Using Zero-Valent Iron, *J. Environ. Sci. Health*, A35(7): 1061-1076.
- Rudek, R. (1979): Untersuchungen zum Einfluß von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen auf die Vorgänge bei der Korrosion in Trinkwassersinstallationen, , Fakultät für Chemieingenieurwesen, Universität Karlsruhe, 131 S..
- Ruiz, N.; Seal, S., & Reinhart, D. (2000): Surface Chemical Reactivity in Selected Zero-Valent Iron Samples Used in Groundwater Remediation, *Journal of Hazardous Materials*, B80: 107-117.
- Ruiz, N. E.; Reinhart, D. R.; Clausen, C. A.; Geiger, C. L., & Lau, N. (1998): Enhanced Zero-Valent Iron Degradation of Chlorinated Solvents Using Ultrasonic Energy, *in* Wickramanayake, G. B., & Hincsee, R. E., (eds): *The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Designing and Applying Treatment Technologies*, Monterey, CA, May 18-21, S. 71-76.
- Sacre, J. A. (1997): Treatment Walls: A Status Update, *Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center*, Pittsburgh, PA. Homepage: <http://www.gwrtac.org>.
- Sardisco, J. B., & Pitts, R. E. (1965): Corrosion of Iron in an H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System: Mechanism of Sulfide Film Formation and Kinetics of Corrosion Reaction, *Corrosion*, 21(8): 245-253.
- Sass, B. M.; Gavaskar, A. R.; Gupta, N.; Yoon, W.-S.; Hicks, J. E.; O'Dwyer, D., & Reeter, C. (1998): Evaluating the Moffett Field Permeable Barrier Using Groundwater Monitoring and Geochemical Modelling, *in* Wickramanayake, G. B., & Hincsee, R. E., (eds): *The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Designing and Applying Treatment Technologies*, Monterey, California, May 18-21, S. 169-175.

- Schad, H. (2000): Reaktive Wände in Europa - Beispiele für erfolgreichen Technologietransfer, *in* Herbert, M.; Isenbeck-Schröter, M., & Scholz, C., (eds): HydroGeoEvent 2000, Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft Vol. 12, Heidelberg, 29. Sept. - 04. Okt., Deutsche Geologische Gesellschaft, S. 179.
- Schad, H.; Klein, R.; Haist-Gulde, B.; Maier, D.; Maier, M., & Schulze, B. (2000): Funnel-and Gate at the Former Manufactured Gas Plant Site in Karlsruhe: Sorption Test Results, Hydraulic and Technical Design, Construction: ConSoil 2000, Leipzig, Germany, 18-22 Sept., S. 951-959.
- Schad, H., & Schulze, B. (2000): Funnel-and-Gate at a Former Manufactured gas Plant Site in Karlsruhe, Germany: Design and Construction, *in* Wickramanayake, G. B.; Gavaskar, A. R., & Chen, A. S. C., (eds): The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, May 22-25, Battelle Press, S. 315-322.
- Schäfer, D.; Köber, R.; Ebert, M., & Dahmke, A. (2001a): Numerical Modelling of the Simultaneous Degradation of TCE and *cis*-DCE by Zero-Valent Iron, eingereicht bei J. Cont. Hydr..
- Schäfer, D.; Köber, R.; Ebert, M., & Dahmke, A. (2001b): Numerical Modelling of the Simultaneous degradation of TCE and *cis*-DCE by Zero-Valent Iron, *in* Thornton, S., & Oswald, S., (eds): Groundwater Quality 2001, Preprints of papers for the 3rd Internationale Conference on Groundwater Quality, Sheffield, UK, 18-21 June, S. 394-395.
- Scherer, M. M.; Balko, B. A.; Gallagher, D. A., & Tratnyek, P. G. (1998): Correlation Analysis of Rate Constants for Dechlorination by Zero-Valent Iron, *Environmental Science & Technology*, 32(19): 3026-3033.
- Scherer, M. M.; Johnson, K.; Westall, J. C., & Tratnyek, P. G. (im Druck): Mass Transport Effects on the Kinetics of Nitrobenzene Reduction by Iron Metall, *Environmental Science & Technology*.
- Scherer, M. M.; Richter, S.; Valentine, R. L., & Alvarez, P. J. J. (2000): Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for *In Situ* Groundwater Clean up, *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 30(3): 363-411.
- Scherer, M. M., & Tratnyek, P. G. (1995): Dechlorination of carbon tetrachloride by iron metal: Effect of reactant concentration: 209th American Chemical Society National Meeting, Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Anaheim, C. A., S. 805-806.
- Schlegel, H. G. (1992): Allgemeine Mikrobiologie, Thieme, Stuttgart, 634 S..
- Schlicker, O. (1999): Der Einfluß von Grundwasserinhaltsstoffen auf die Reaktivität und Langzeitstabilität von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden, Dissertation, Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts-Universität, 89 S..
- Schlicker, O.; Ebert, M.; Fruth, M.; Weidner, M.; Wüst, W., & Dahmke, A. (2000): Degradation of TCE with Iron: The Role of Competing Chromate and Nitrate Reduction, *Ground Water*, 38(3): 403-409.
- Schuhmacher, T. T. (1995): Identification Of Precipitates Formed on Zero-Valent Iron in Anaerobic Aqueous Solutions, Master of Science, Department of Earth Sciences,

- University of Waterloo, 148 S..
- Schumacher, P. g.; Wagner, I., & Wehle, V. (1993): Zentrale Dosierung von Inhibitoren zum Trinkwasser unter ökologischen und technischen Aspekten am Beispiel der Stadtwerke Göttingen AG, *Wasser-Abwasser (gwf)*, 134(10): 628-635.
- Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M., & Imboden, D. M. (1993): *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 681 S..
- Shokes, T. E., & Möller, G. (1999): Removal of Dissolved Heavy Metals from Acid Rock Drainage Using Iron Metal, *Environmental Science & Technology*, 33(2): 282-287.
- Shuey, R. T. (1975): Semiconducting Ore Minerals, *Dev. Geol.*, 4: 371-388.
- Sivavec, T. M., & Horney, D. P. (1995): Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes by Iron Metal: 209th American Chemical Society National Meeting, Anaheim, CA., S. 695-698.
- Søgaard, E. G.; Anderson, K. F., & Walûs, C. (2000): The Reaction between Trichloroethene in Polluted Groundwater and a Sand Filter Mixed with Zero-Valent Iron, *in* Bjerg, P. L.; Engesgaard, P., & Krom, T. D., (eds): *Groundwater 2000 - Proceedings of the International Conference on Groundwater Research*, Copenhagen, Denmark, June 6-8, S. 439-440.
- Sontheimer, H.; Kölle, W., & Rudek, R. (1979): Aufgaben und Methoden der Wasserchemie - dargestellt an der Entwicklung der Erkenntnisse zur Bildung von Korrosionsschutzschichten auf Metallen, *Vom Wasser*, 52: 1-18.
- Sontheimer, H.; Spindler, P., & Rohmann, U. (1980): *Wasserchemie für Ingenieure*, DVGW-Forschungsstelle am Engelr-Bunte-Inst. d. Univ. Karlsruhe (TH), 492 S.
- Stumm, W. (1956): Calcium Carbonate Deposition at Iron Surfaces, *Journal AWWA*, March: 300-310.
- Stupp, H. D. (2000): Grundwassersanierung von LCKW-Schäden durch Pump and Treat oder reaktive Systeme, *TerraTech*, 2: 34-38.
- Su, C., & Puls, R. (1999): Kinetics of Trichloroethene Reduction by Zerovalent Iron and Tin: Pretreatment Effect, Apparent Activation Energy, and Intermediate Products, *Environmental Science & Technology*, 33(1): 163-168.
- Su, C., & Puls, R. W. (2001): Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Kinetics, Redox Transformation, and Implications for in Situ Groundwater Remediation, *Environmental Science & Technology*, 35(7): 1487-1492.
- Sweeny, K. H., & Fischer, J. R. (1972): Reductive degradation of halogenated pesticides, U.S. Patent No.3, 640, 821.
- Teutsch, G.; Tolksdorff, J., & Schad, H. (1997): The Design of In-Situ Reactive Wall Systems - A Combined Hydraulical-Geochemical Simulation Study, *Journal of Land & Reclamation*, 5(3): 125-130.
- Thomas, J. G. N., & Davies, J. D. (1977): Influence of Hydrogen Carbonate and Chloride Ions on the Stability of Oxide Films on Mild Steel in Near Neutral Solutions, *British Corrosion Journal*, 12(2): 108-114.

- Tiehm, A.; Schulze, S.; Böckle, K.; Müller, A.; Lorbeer, H., & Werner, P. (2000): Elimination of Chloroorganics in a Reactive Wall System by Biodegradation on Activated Carbon: ConSoil 2000, Leipzig, Germany, 18-22 Sept., S. 924-931.
- Till, B. A.; Weathers, L. J., & Alvarez, P. J. (1998): Fe(0)-Supported Autotrophic Denitrification, *Environmental Science & Technology*, 32(5): 634-639.
- Tödt, F. (1961): *Korrosion und Korrosionsschutz*, de Gruyter, Berlin, 1427 S..
- Tostmann, K.-H. (1984): Korrosionsschutz von Solaranlagen durch Inhibitoren, *in* Kruse, C. L., (ed): *Korrosion in Kalt- und Warmwassersystemen der Hausinstallation*, Oberursel, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e. V., S. 109-126.
- Tratnyek, P. G. (2001): Freundliche persönliche Mitteilung (Publikation in Vorbereitung).
- Tratnyek, P. G.; Johnson, T. L.; Scherer, M. M., & Eykholt, G. R. (1997): Remediating Ground Water with Zero-Valent Metals: Chemical Considerations in Barrier Design, *Ground Water Monitoring & Remediation*(3): 108-114.
- Tratnyek, P. G.; Miehr, R., & Bandstra, J. Z. (2001): Kinetics of Reduction of TNT by Iron Metal, *in* Thornton, S., & Oswald, S., (eds): *Groundwater Quality 2001*, Preprints of papers for the 3rd International Conference on Groundwater Quality, Sheffield, UK, 18-21 June, S. 388-390.
- Tratnyek, P. G., & Scherer, M. M. (1998): Kinetic Controls on the Performance of Remediation Technologies Based on Zero-Valent Iron: Water resources and the Urban Environment-98, Chicago Illinois, June 7-10, S. 110-115.
- Tratnyek, P. G.; Scherer, M. M.; Deng, B., & Hu, S. (im Druck): Effects of Natural Organic Matter, Anthropogenic Surfactants, and Model Quinones on the Reduction of Contaminants by Zero-Valent Iron, *Water Research*.
- USEPA (2001a): Clu-in, Remediation: Technology Descriptions, [http://www.clu-in.org/remed1.cfm#tech\\_desc](http://www.clu-in.org/remed1.cfm#tech_desc), United States Environmental Protection Agency.
- USEPA (2001b): Cost Analyses for Selected Groundwater Cleanup Projects: Pump and Treat Systems and Permeable Reactive Barriers, United States Environmental Protection Agency - Solid Waste and Emergency Response, Feb., 23 S.
- VanAgteren, M. H.; Keuning, S., & Janssen, D. B. (1998a): *Handbook on Biodegradation and Biological Treatment of Hazardous Organic Compounds*, Kluwer, Dordrecht, 491 S..
- VanAgteren, M. H.; Keuning, S., & Janssen, D. B. (1998b): *Handbook on Biodegradation and Biological Treatment of Hazardous Organic Compounds*, Kluwer, Dordrecht, 497 S..
- Vogan, J. L.; Butler, B. J.; Odziemkowski, M. S.; Friday, G., & Gillham, R. W. (1998): Inorganic and Biological Evaluation of Cores From Permeable Iron Reactive Barriers, *in* Wickramanayake, G. B., & Hinchee, R. E., (eds): *The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Designing and Applying Treatment Technologies*, Monterey, California, May 18-21, S. 163-168.
- Vogan, J. L.; Focht, R. M.; Clark, D. K., & Graham, S. L. (1999): Performance Evaluation of a Permeable Reactive Barrier for Remediation of Dissolved Chlorinated

- Solvents in Groundwater, *Journal of Hazardous Materials*, 68: 97-108.
- Warner, S. D.; Yamane, C. L.; Bice, N. T.; Szerdy, F. S.; Vogan, J.; Major, D. W., & Hankins, D. A. (1998): Technical Update: The First Commercial Subsurface Permeable Reactive Treatment Zone Composed of Granular Zero-Valent Iron, *in* Wickramanayake, G. B., & Hincsee, R. E., (eds): The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, California, May 18-21, S. 145-150.
- Wranglen, G. (1985): *Korrosion und Korrosionsschutz: Grundlagen, Vorgänge, Schutzmaßnahmen, Prüfung*, Springer, Berlin, 301 S..
- Wüst, W. (2000): *Geochemisch Untersuchungen zur Sanierung CKW-kontaminierter Aquifere mit Fe(0)-Reaktionswänden*, Dissertation, Inst. f. Wasserbau, Stuttgart, 147 S..
- Wüst, W. F.; Köber, R.; Schlicker, O., & Dahmke, A. (1999): Combined Zero- and First-Order Kinetic Model of the Degradation of TCE and *cis*-DCE with Commercial Iron, *Environmental Science & Technology*, 33(23): 4304-4309.
- Yoon, S. W.-S.; Gavaskar, A.; Sass, B.; Gupta, N.; Janosy, R.; Drescher, E.; Cumming, L.; Hicks, J., & Lightner, A. (2000): Innovative Construction and Performance Monitoring of a Permeable Reactive Barrier at Dover Air Force Base, *in* Wickramanayake, G. B.; Gavaskar, A. R., & Chen, A. S. C., (eds): The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, May 22-25, Battelle Press, S. 409-416.

### Unveröffentlichte Arbeiten

- Dethlefsen, F. (2000): *Sequentieller, reduktiver und aerob mikrobieller Schadstoffabbau einer TCE-MCB-Mischkontamination durch Fe<sup>0</sup>- und ORC<sup>TM</sup>-Kombireaktionswände und dessen Auswirkungen auf den Aquifer*. Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 91 S..
- Enders, F. (2000): *Kombination von Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle in reaktiven Wänden zur Sanierung organischer Mischkontamination – Einfluß von Karbonatpräzipitation und mikrobieller Sulfatreduktion*. Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 60 S..
- Gezen, M. (2000): *Vergleich von Hart- und Graugussgranulat als Reaktormaterial in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden: Einfluss von MCB und Karbonat-Konzentration auf den TCE-Abbau*. Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 96 S..
- Köber, R. (1998): *Fe<sup>0</sup>-Reaktionswände - Konkurrenzreaktionen von TCE und cis-DCE*, Diplomarbeit, Institut für Geologie und Paläontologie, Universität Stuttgart, 95 S.
- Plagentz, V. (2000): *Reaktionswände mit O<sub>2</sub>-freisetzenden Substanzen (ORC) zur Unterstützung des aeroben Abbaus organischer Grundwasserkontaminationen und ihr Einfluss aus sulfidische Aquifere*. Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 78 S..