

**Elektrokinetische Reinigung  
kontaminierter Böden  
- Abschlussbericht zum 30.09.2000 -**

Projektleiter: Dr.-Ing. Clemens Marb

Projektbearbeiter: Dr. Martin Schmid

Maria Peter (seit 01.01.1998)

Sara Sagi (seit 15.09.1998)

Projektlaufzeit: 01.10.1997 - 30.09.2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>4</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>6</b>
2.1 Elektromigration.....	6
2.2 Elektrophorese .....	7
2.3 Elektroosmose.....	7
2.4 Elektrochemische Redoxprozesse .....	9
2.5 Bodenerwärmung .....	10
<b>3 Anwendung elektrokinetischer Bodenreinigungsverfahren: Stand des Wissens</b> .....	<b>12</b>
3.1 Bodeneigenschaften.....	12
3.2 Schadstoff .....	16
3.2.1 Entfernung organischer Schadstoffe.....	17
3.2.2 Entfernung anorganischer Schadstoffe .....	18
3.2.3 Immobilisierung von Schwermetallen.....	19
3.2.4 In-situ-Immobilisierung durch elektrische Hochspannung.....	20
3.2.5 Elektroosmotische Kontrolle des Schadstoffaustrags.....	20
3.3 Einbringen eines elektrischen Feldes in einen Bodenkörper.....	21
<b>4 Laborversuchsanlage</b> .....	<b>25</b>
<b>5 Bodenphysikalische und chemische Charakterisierung der für die Versuche eingesetzten Böden</b> .....	<b>29</b>
5.1 Korngrößenverteilung .....	31
5.2 Kalkgehalt.....	31
5.3 Huminstoffgehalt .....	32
5.4 Säureneutralisationskapazität .....	32
5.5 Bodeneluat: pH-Wert.....	33
5.6 Bodeneluat: Leitfähigkeit .....	34
5.7 Schadstoffgehalt der untersuchten Böden .....	35
5.8 Mobilisierbarkeitsuntersuchungen .....	35
<b>6 Sanierungsexperimente</b> .....	<b>42</b>
6.1 Bestimmung des Wasserleitfähigkeitskoeffizienten .....	43
6.2 Beprobung der Bodenkörper in den Laborversuchsboxen .....	44
6.3 Versuche zur vollständigen Reinigung eines schwermetallkontaminierten lehmigen Sands (Versuchsboden 1) .....	44

6.3.1 Veränderung des Bodenwasser-pH-Wertes .....	46
6.3.2 Veränderung der mobilen Schadstofffracht .....	47
6.3.3 Schwermetallgehalte im Bodenkörper nach den Sanierungsexperimenten .....	50
6.3.4 Verwendung von Elutionshilfsmitteln .....	54
6.3.5 Effizienz des Energieeintrags .....	54
6.3.6 Beeinflussung des Bodenlebens .....	56
6.4 Versuche zur Entfernung leicht mobilisierbarer Schwermetalle aus einem lehmigen Sand (Versuchsboden 1) .....	58
6.4.1 Veränderung des Bodenwasser-pH-Wertes .....	60
6.4.2 Veränderung der mobilen Schadstofffracht mit der Versuchsdauer .....	61
6.4.3 Beeinflussung des Bodenlebens .....	64
6.5 Versuche zur Reinigung eines schwermetallbelasteten Auelehms (Versuchsboden 2) .....	64
6.5.1 Veränderung des Bodenwasser-pH-Wertes .....	65
6.5.2 Ausbildung des elektroosmotischen Flusses .....	66
6.5.3 Veränderung der mobilen Schadstofffracht .....	67
6.5.4 Entfernung von Arsen .....	70
6.6 Erzeugen eines elektrischen Feldes im technischen Maßstab .....	72
6.6.1 Ausbildung des elektrischen Feldes .....	75
<b>7 Bodenerwärmung .....</b>	<b>77</b>
<b>8 Anlagenentwicklung .....</b>	<b>78</b>
8.1 Kompensierung der Wasserelektrolyse .....	78
8.1.1 Nasschemische Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen .....	78
8.1.2 Elektrochemische Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen .....	80
8.2 Verwendung von Opferanoden .....	86
8.3 Verwendung von Ionentauscherrohren als Elektrodenbrunnen .....	87
<b>9 Sanierungskosten .....</b>	<b>93</b>
<b>10 Zusammenfassung .....</b>	<b>94</b>
<b>11 Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>97</b>
<b>12 Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>100</b>
<b>13 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>102</b>

# 1 Einleitung

Der nachhaltige Umgang mit der Ressource Umwelt ist ein Handlungsgrundsatz, der heutzutage von weiten Teilen der Bevölkerung anerkannt und umgesetzt wird. Der bewusste und schonende Umgang mit den Umweltkompartimenten Luft, Wasser und Boden fand in Zeiten der Industrialisierung und des wirtschaftlichen Aufbaus nicht in dem notwendigem Maß Berücksichtigung. Durch dieses Handeln sind zahlreiche kontaminierte Flächen entstanden, die heute, um Mensch und Umwelt vor der Freisetzung von Schadstoffen zu schützen, einer Sanierung bedürfen. In Bayern liegen Altlasten und Altlastenverdachtsflächen an derzeit 13.021 bekannten Standorten vor [1]: davon entfallen 9.791 auf Altablagerungen und -deponien und 3.230 auf Altstandorte, d.h. bereits stillgelegte industrielle Produktionsstätten.

Die Sanierung kontaminierter Flächen dient nicht nur der Gefahrenabwehr, sondern ermöglicht deren Wiedernutzung als Industrie-, Gewerbe- oder Siedlungsflächen. Steigende Flächenansprüche für Wohnen, Gewerbe, Verkehr und Freizeit führten in Bayern in dem Zeitraum von 1989 bis 1993 zu einem täglichen Flächenverbrauch von etwa 18 ha [2]. Da die unmittelbaren Erschließungskosten für neue Flächen meist geringer als die Sanierungskosten für eine Altlast sind, werden entgegen der Prämisse eines bewussten Umgangs mit der begrenzten Ressource 'Boden' [3] sowohl für den Wohnungsbau als auch für neue Gewerbe- und Industrieansiedlungen nach wie vor Grundstücke auf der 'grünen Wiese' ausgewiesen [4]. Um den dadurch bedingten Verlust von Grün- und Brachflächen zu verringern, wird vom Umweltbundesamt die Sanierung und Nutzung von Altlasten, deren Gesamtfläche in den städtischen Gebieten Deutschlands auf 40.000 ha geschätzt werden, gefordert [5].

Die Revitalisierung von Altlasten als Alternative zur Flächenneuerschließung erfordert ökonomische und umweltverträgliche Verfahren zur Reinigung kontaminierter Böden. Die bei herkömmlichen Sanierungsverfahren auftretenden Umweltbelastungen durch Lärm-, Staub und Abgase bei dem Betrieb von Baumaschinen und Bodenbehandlungsanlagen sowie die Freisetzung von Schadstoffen durch das Zerstören von Bodengefügen bei mechanischen Maßnahmen kann durch In-Situ-Verfahren verringert oder ganz vermieden werden.

Ein solches In-Situ anwendbares Verfahren stellt die elektrokinetische Sanierung kontaminierter Böden dar. Hierbei werden physikalisch-chemische Prozesse genutzt, die beim Anlegen eines elektrischen Feldes in einem Bodenkörper auftreten. Elektromigration, Elektrophorese, Elektroosmose und Bodenerwärmung sowie die in erster Linie an den Elektrodenoberflächen

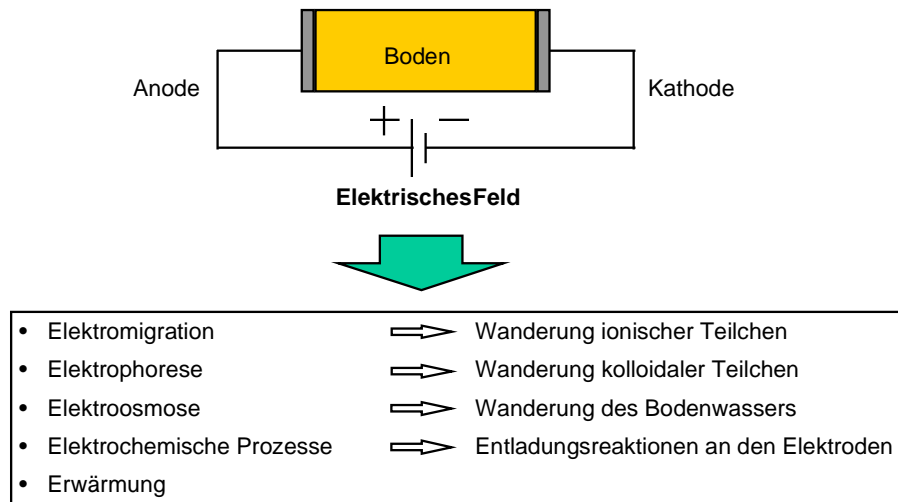
stattfindenden Redoxprozesse ermöglichen die Entfernung sowohl anorganischer (Schwermetalle, Cyanide etc.) als auch polarer (Phenole, Sprengstoffe etc.) und apolarer organischer Schadstoffe (BTEX, LHKW, KW, PAK, PCB, PCDD/F etc.) aus Böden.

Da die Prozesse Elektromigration und Elektroosmose besonders in feinkörnigen Böden auftreten, sind die elektrokinetischen Verfahren gerade für Altlasten mit lehmigen Böden oder Tonlinsen prädestiniert, in denen herkömmliche Maßnahmen, wie z.B. Bodenluftabsaugung und hydraulische Maßnahmen, wenig erfolgversprechend sind.

Im vorliegenden Bericht sind die Ergebnisse des vom Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen geförderten und am LfU-Abfalltechnikum durchgeführten Forschungsvorhabens „Elektrokinetische Reinigung kontaminierter Böden“ zusammengefasst. Im Rahmen dieses Projekts wurden Labor- und Technikumsversuchsanlagen entwickelt und aufgebaut, um die Anwendbarkeit und Effizienz elektrokinetischer Verfahren auf die Dekontamination schwermetallbelasteter Böden zu untersuchen. In den Laborversuchsanlagen wurden Untersuchungen zum Einbringen des elektrischen Feldes in einen Bodenkörper und Sanierungsexperimente mit realen Altlasten, die mit den Schwermetallen Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink kontaminiert sind, durchgeführt. Des Weiteren wurden verschiedene Methoden der Prozessführung erprobt und die dabei zu erzielende Reduzierung der Konzentration einzelner Schwermetalle im behandelten Bodenkörper untersucht. Um die Möglichkeit der In-Situ-Anwendung dieser Sanierungstechnik zu ermitteln, wurde das Einbringen eines elektrischen Feldes im technischen Maßstab durchgeführt und die Ausbildung des elektrischen Feldes in dem behandelten Bodenkörper überprüft.

## 2 Theoretische Grundlagen

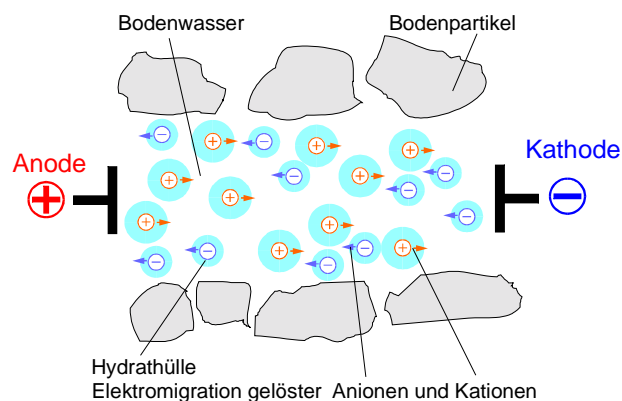
Grundlage jeder elektrokinetischen Bodensanierung sind die physikalisch-chemischen Phänomene Elektromigration, Elektrophorese, Elektroosmose, elektrochemische Prozesse und Temperaturerhöhung, die beim Anlegen eines elektrischen Feldes im Boden auftreten (Abb. 1).



**Abb. 1: Effekte beim Anlegen eines elektrischen Feldes an einen Boden**

### 2.1 Elektromigration

Die im Bodenwasser enthaltenen Ionen migrieren aufgrund des elektrischen Feldes entsprechend ihrer Ladung: Kationen wandern zur Kathode und Anionen zur Anode (Abb. 2). Da die Ionen in wässriger Lösung von einer Hydrathülle umgeben sind, hängt deren Wanderungsgeschwindigkeit neben ihrer Ladung und der Höhe des elektrischen Feldes (Feldstärke) von der Größe des hydratisierten Ions ab.



**Abb. 2: Elektromigration von Ionen im Bodenwasser (Schema)**

## 2.2 Elektrophorese

Die Wanderung kolloidaler Teilchen (Dispersion von Teilchen mit Durchmesser  $> 100 \text{ \AA}$ ) im elektrischen Feld wird als Elektrophorese bezeichnet (Abb. 3). Kolloidale Teilchen können im Porenwasser eines Bodenkörpers aus Tonpartikeln oder komplexen Huminstoffmolekülen bestehen. Aufgrund ihrer Oberflächeneigenschaften ist der Einfluss der Elektrophorese bei der Sanierung feinkörniger Böden mit den dort auftretenden geringen Porendurchmessern von untergeordneter Bedeutung.

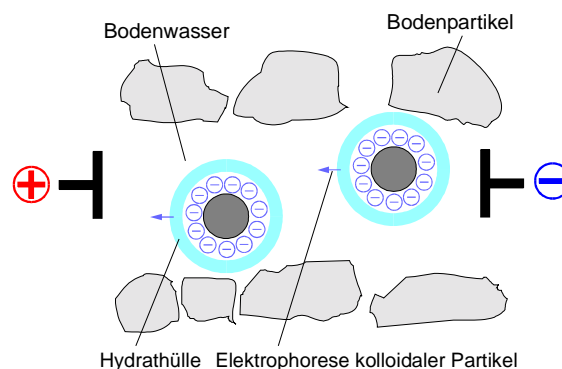
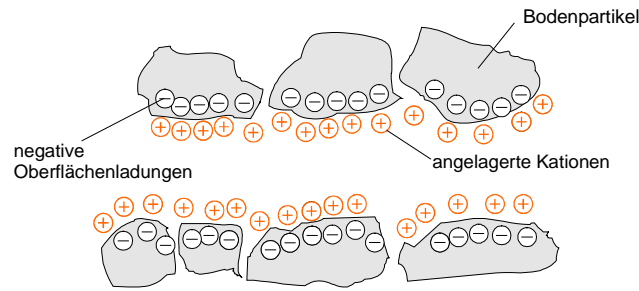


Abb. 3: Elektrophorese kolloidaler Teilchen (Schema)

## 2.3 Elektroosmose

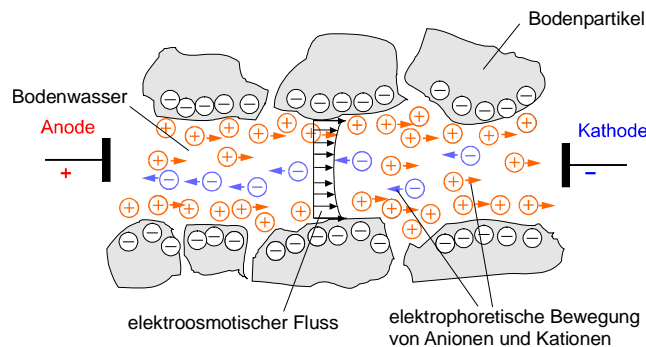
Die Ursache des elektroosmotischen Flusses ist in den elektrostatischen Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Feststoff und Flüssigkeit begründet [6].

An der Phasengrenzfläche kommt es zu einer diskreten Ladungsverteilung, die im elektrischen Feld den Effekt der Elektroosmose hervorruft. In Böden bilden sich solche Ladungsverteilungen an den Grenzflächen zwischen dem Feststoff, der zum größten Teil aus mineralischen Partikeln besteht, und der im Boden enthaltenen Feuchte (Bodenwasser) aus. Die Mineralpartikel besitzen eine silikatische oder oxidische Struktur, die außer bei stark sauren Bedingungen ( $\text{pH} < \sim 3,5$ ) eine negative Oberflächenladung aufweisen [7]. Die negative Oberflächenladung wird durch positiv geladene Gegenionen neutralisiert, die sich an der Grenzfläche anlagern, aber nicht in das Mineralgitter eingebunden sind. Dadurch sind die Kationen im Bodenwasser löslich und frei beweglich [8] - vgl. Abb. 4.



**Abb. 4: Ladungsverteilung an der Oberflächen von Bodenpartikeln (Schema)**

Das Anlegen eines elektrischen Feldes an den Boden bewirkt die Wanderung aller in dem Bodenwasser gelösten Ionen, wobei die Anzahl der wandernden positiven Ladungsträger aufgrund der mobilen (angelagerten) Kationen größer ist als die der wandernden Anionen. Da alle im Bodenwasser gelösten Ionen eine Hydrathülle mit sich schleppen, resultiert ein makroskopischer Nettofluss des Bodenwassers in Richtung Kathode (Abb. 5).



**Abb. 5: Elektroosmotischer Fluss in einem Bodenkörper (Schema)**

Dieser Fluss ist dem angelegten elektrischen Feld proportional und um so höher, je größer das Verhältnis zwischen der Gesamtzahl an mobilen positiven und immobilen negativen Ladungen im Bodenwasser ist (hohe Oberflächenladungsdichte) [9]. Die Geschwindigkeit des elektroosmotischen Flusses  $v$  wird durch die Helmholtz-Schmoluchowski-Gleichung beschrieben

$$v = \frac{\epsilon \zeta E}{4 \pi \eta}$$

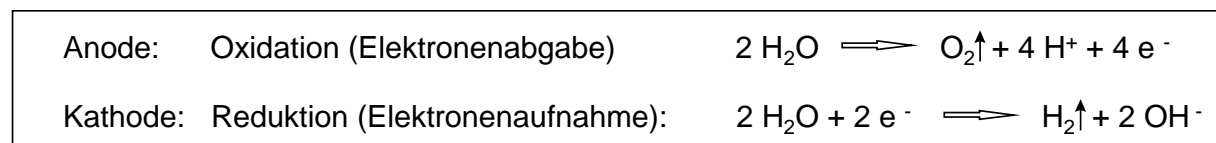
- mit  $\epsilon$  Dielektrizitätskonstante [C/(V m)]  
 $\zeta$  Zetapotenzial: Potentialdifferenz zwischen fixierter und mobiler Ladungsebene an einer Oberfläche [V]  
 $E$  elektrische Feldstärke [V/m]  
 $\eta$  dynamische Viskosität [kg/(m s)].



Eine hohe Ionenkonzentration im Bodenwasser sowie die Gegenwart von mehrvalenten Kationen, die zur Belegung und Neutralisierung der Feststoffoberfläche führen können (z.B.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ ), reduziert das Zetapotenzial und damit den elektroosmotischen Fluss [10].

## 2.4 Elektrochemische Redoxprozesse

Der elektrische Strom wird an Elektrodenoberflächen auf ein wässriges Medium übertragen. An der Anode werden dabei Stoffe unter Elektronenabgabe oxidiert, an der Kathode unter Elektronenaufnahme reduziert. Der wichtigste Stoffumwandlungsprozess ist hierbei die Elektrolyse von Wasser (Abb. 6).



**Abb. 6: Elektrolyse des Elektrodenbrunnenwassers durch Entladungsreaktionen an den Elektrodenoberflächen**

Die bei der Elektrolyse entstehenden Mengen an Säure und Lauge sind nach dem Faraday'schen Gesetz dem fließenden Strom direkt proportional.

Die an den Elektrodenoberflächen umgesetzte Ladungsmenge  $Q$  beträgt

$$Q = \frac{N_e}{N_A} \quad (1)$$

mit  $Q$  umgesetzte Ladungsmenge [mol]

$N_e$  Anzahl umgesetzter Elementarladungen und

$N_A$  Avogadrokonstante (Anzahl Teilchen pro Mol):  $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Der Strom  $I$  ist definiert als transportierte Ladung  $C$  pro Zeit.

$$I := \frac{C}{t} = \frac{N_e e}{t} \quad (2)$$

mit  $I$  Strom [A]

$C$  Ladung [As]

$e$  Elementarladung:  $1,60219 \times 10^{-19}$  [As] und

$t$  Zeit [s],

so dass für  $N_e$  resultiert:

$$N_e = \frac{I t}{e} \quad (3)$$

Die in der Zeit  $t$  umgesetzte Ladungsmenge ergibt sich aus Gl. (1) und (3) zu

$$Q = \frac{I t}{e N_A}. \quad (4)$$

Mit  $\frac{1}{e N_A} = 1,0362 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{As}} \right]$  berechnet sich die an den Elektrodenoberflächen umgesetzte molare Ladungsmenge zu

$$Q [\text{mol}] = 1,0362 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{As}} \right] I [\text{A}] t [\text{s}]. \quad (5)$$

Die Wasserelektrolyse als einziger Entladungsprozess an den Elektrodenoberflächen führt nach (5) z.B. bei einem Stromfluss von 1 Ampere in einer Stunde zur Bildung von 0,037 mol Protonen an der Anode und der gleichen Menge an Hydroxidionen an der Kathode. Um die eigentlichen Sanierungsprozesse davon unbeeinflusst zu lassen und eine Änderung des Bodenmilieus (pH-Wert) zu verhindern, müssen diese Stoffmengen neutralisiert werden.

Neben den beschriebenen Prozessen können an der Anode auch Anionen, wie beispielsweise Chlorid zu Chlor oder Phenolat zu Phenolethern, oxidiert und an der Kathode Kationen, insbesondere Schwermetallkationen, zum reinen Metall reduziert und abgeschieden werden. Welche Reaktionen im Einzelfall ablaufen, hängt von den jeweiligen Bedingungen, wie z.B. Elektrodenmaterial, pH-Wert und Lösungszusammensetzung ab. Werden nicht-inerte Elektroden, z.B. Eisenelektroden als Anoden, verwendet, können diese aufgrund der elektrochemischen Prozesse selbst oxidiert und zerstört werden (Opferanoden).

## **2.5 Bodenerwärmung**

Der poröse Bodenkörper behindert die Wanderung elektrisch geladener Teilchen im angelegten elektrischen Feld und wirkt dem Stromfluss wie ein elektrischer Widerstand entgegen. Der Eintrag von elektrischer Energie in den Boden führt somit zu einer Erhöhung der inneren Energie und damit zur Bodenerwärmung (Joule'sche Wärme). Das Maß der dabei auftretenden Temperaturerhöhung ist der elektrischen Leistung (Stromstärke x Spannung) direkt proportional. Die Bodenerwärmung führt zu einer erhöhten Beweglichkeit aller Teilchen im Bodenwasser und somit auch zu einer erhöhten elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit der gelösten Ionen. Daneben wird die Desorption von an Bodenpartikeln sorbierten Schadstoffen verbessert.

Die Erwärmung eines Bodenkörpers durch eine elektrische Potenzialdifferenz ist gegenüber herkömmlichen Methoden der Bodenerhitzung besonders effektiv, da die Wärme aufgrund der

Bewegung der geladenen Teilchen im Boden selbst erzeugt und nicht über einen Wärmetauscher in den Bodenkörper, der selbst ein schlechter Wärmeleiter ist, eingetragen werden muss [54].

### **3 Anwendung elektrokinetischer Bodenreinigungsverfahren: Stand des Wissens**

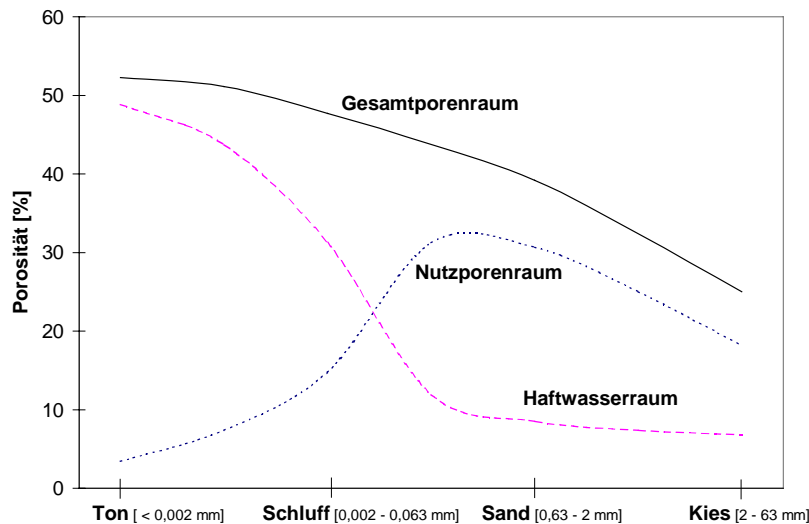
Im Laufe der 90er Jahre hat sich die universitäre Forschung dem Bereich der elektrokinetischen Bodensanierung vermehrt zugewandt [11]. Seit August 1996 wird von der Abteilung für Geologie und geotechnische Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Dänemark das 'Electrokinetic Soil Remediation Network' verwaltet. Dies hat zum Ziel, das Fachwissen der weltweit auf dem Gebiet der elektrokinetischen Reinigung kontaminierter Materialien arbeitenden Forschungsgruppen zu bündeln. Das Abfalltechnikum ist seit Juni 1998 Mitglied und das Netzwerk umfasst derzeit 53 Teams. Neben einer von diesem Netzwerk verwalteten Literaturliste mit weltweit veröffentlichten Artikeln, Diplomarbeiten, Dissertationen und Fachvorträgen zum Thema der elektrokinetischen Stoffbehandlung konnten jährliche Treffen zum wissenschaftlichen Austausch aktueller Forschungsergebnisse und Erfahrungen intensiv genutzt werden.

Die bei der Anwendung der elektrokinetischen Verfahren ablaufenden Prozesse sind mittlerweile soweit untersucht, dass derzeit einzelne Forschungsgruppen den Schritt vom Laborversuch hin zur Sanierung von realen Altlasten in Pilotanlagen wagen. Die Anlagentechnik ist dabei speziell für den jeweiligen Sanierungseinzelfall konzipiert. Bestimmte technische Ausführungen der Elektrodenbrunnen und der Elektrolytführung [12, 13, 14, - 15], des Einbaus von Adsorptionsmaterialien [16] und Ionenaustauschermembranen [17] sowie der Prozessführung, wie die Anwendung des elektroosmotischen Flusses zur Entfernung von Schadstoffen aus Böden, sind in Europa und den USA bereits patentrechtlich geschützt [18].

#### **3.1 Bodeneigenschaften**

Eine Grundvoraussetzung für die elektrokinetische Schadstoffentfernung aus Böden ist die Gegenwart einer ausreichenden Menge an Bodenwasser, das als Transportmedium fungiert und die elektrische Leitfähigkeit gewährleistet. Gerade feinkörnige Böden mit hohem Wasserrückhaltevermögen sind deshalb für die Anwendung elektrokinetischer Sanierungstechniken geeignet. Grobkörnige, nicht bindige Böden mit geringem Wasserrückhaltevermögen erschweren eine In-Situ-Anwendung elektrokinetischer Techniken und sind mit konventionellen Waschverfahren einfacher, effizienter und kostengünstiger zu sanieren [65].

Herkömmliche hydraulische (pump and treat) und pneumatische (Bodenluftabsaugung) Sanierungsverfahren sind dagegen bei feinkörniger Bodentextur wenig erfolgversprechend, da bei solchen Böden der mit diesen Techniken zugängliche Porenraum (Nutzporenraum) sehr begrenzt ist (Abb. 7).



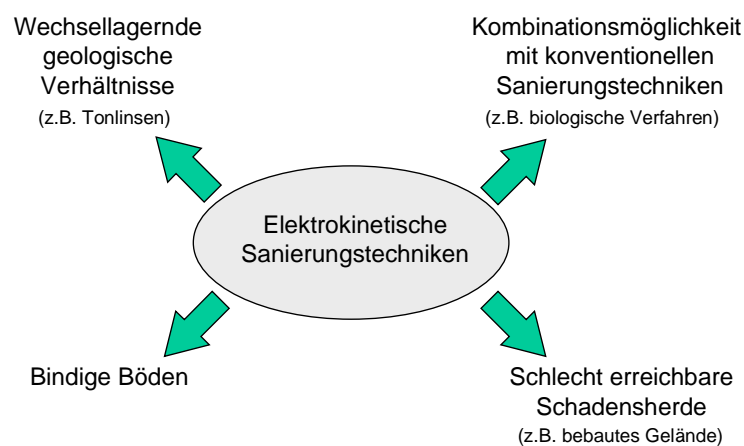
**Abb. 7: Abhängigkeit zwischen dem effektiven (hydraulisch wirksamen) Nutzporenraum und der Korngröße (qualitativ nach [19])**

Der elektroosmotische Fluss hat seine Ursache in den Oberflächeneigenschaften des Feststoffs und bildet sich im elektrischen Feld direkt an den Phasengrenzflächen im Bodenkörper selbst aus. Die elektroosmotische Geschwindigkeit, mit der das Bodenwasser eines Bodenkörpers im elektrischen Feld fließt, ist deshalb in feinkörnigen Böden, deren kleine Bodenpartikel eine große Oberfläche aufweisen, besonders stark. Zu beachten ist hierbei, dass der zur Kathode gerichtete elektroosmotische Fluss der Wanderung der Anionen zur Anode entgegenwirkt, so dass eine Sanierung von Böden, die mit in anionischer Form vorliegenden Schadstoffen {z.B. Phenolat oder Chromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )}, belastet sind, erschwert wird. Bei hohen pH-Werten ( $\text{pH} > 9$ ) kann in sehr feinkörnigen Böden der elektroosmotische Fluss so stark sein, dass die Anionen zur Kathode mitgerissen werden. Wirkt dem elektroosmotischen Fluss ein hydraulischer Druck entgegen oder wird dessen Ausbildung durch Änderung der Oberflächenladung des Bodens vermindert oder in seiner Richtung umgekehrt, so können anionische Verbindungen zur Anode wandern und dort aus dem Boden entfernt werden.

Die Effekte Elektromigration und Elektrophorese sind unabhängig von der Größe der Bodenpartikel, so dass die Anwendung elektrokinetischer Sanierungsverfahren besonders bei bindigen Böden und wechsellagernden Sedimentschichten von Interesse ist; dabei ist die Dekonta-

mination so beschaffener Altlasten durch die Kombination elektrokinetischer mit herkömmlichen Sanierungstechniken möglich [19].

Weiterhin erfordert das Einbringen eines elektrischen Feldes in einen Bodenkörper nur geringe bauliche Maßnahmen, was die Sanierung schlecht erreichbarer Schadensherde (z.B. überbaute Altlasten) erlaubt. Durch eine Minimierung der erforderlichen Baumaßnahmen ist darüber hinaus bei einer derartigen Sanierung eine deutliche Verringerung der Umweltbelastung gegenüber einer alternativen Sanierung mit Auskoffnung, Abtransport, anschließender Off-Site-Behandlung, Rücktransport und Wiedereinbau des dekontaminierten Materials zu erwarten. Die Vorteile und damit Anwendungsbereiche elektrokinetischer Sanierungstechniken sind in Abb. 8 dargestellt.



**Abb. 8: Anwendungsbereiche für elektrokinetische Sanierungsverfahren (nach [19])**

Neben dem bereits erläuterten Feinkornanteil ist auch der Kalkgehalt des zu sanierenden Bodenkörpers von Bedeutung, da dieser zum einen die anodisch erzeugte Säure puffert, zum anderen aber Calciumionen freisetzt, die zu einem hohen Stromverbrauch und zur Verklumpung im Kathodenbereich durch erneute Ausfällung von Kalk führen können. Weiterhin können anorganische Schadstoffe im Kalkanteil des Bodens gebunden sein, so dass diese unter Säureeinwirkung mobilisiert werden. Huminstoffe weisen ebenfalls die Eigenschaft der Schadstoffsorption auf (komplexe Bindung von Schwermetallen, Adsorption von organischen Schadstoffen), so dass ein hoher Humusgehalt ungünstig für die Anwendung elektrokinetischer Sanierungsverfahren ist.

Im Boden enthaltene lösliche Salze führen zu einer hohen elektrischen Leitfähigkeit des Bodenwassers und damit zu einem hohen Stromverbrauch, da die Salzionen im elektrischen Feld


wandern. Eine elektrokinetische Sanierungsmaßnahme hat demnach neben der Schadstoffentfernung stets eine Entsalzung des Bodens zur Folge.

Altlasten weisen meist eine heterogene Struktur auf, die zu Bereichen mit variabler elektrischer Leitfähigkeit (Heterogenität) und damit im elektrischen Feld zu Bereichen unterschiedlicher Feldstärken führt. Da das elektrische Potenzial in Bereichen mit hohem elektrischem Widerstand besonders stark abfällt (Mauerreste, Felsen, Hohlräume etc.), resultieren in den verbleibenden Bodenbereichen deutlich geringere Feldstärken, so dass hier die Sanierung nur sehr langsam voranschreitet.

Der pH-Wert des Bodens ist zum einen für die Stärke des elektroosmotischen Flusses von Bedeutung. Zum anderen ist besonders bei anorganischen Schadstoffen zu beachten, dass unterschiedliche pH-Werte je nach vorliegendem Redoxpotenzial des Bodens zu unterschiedlichen Schadstoffspezies führen können.

Die Anwendung elektrokinetischer Sanierungstechniken ist demnach besonders für homogene feinkörnige Böden geeignet. Der Einfluss der wesentlichen Bodenkenngößen auf den elektrokinetischen Sanierungserfolg ist in Abb. 9 zusammengefasst.

Bodenwasser	⇒ Transportmedium	++
Ton	⇒ Elektroosmose, Wasserrückhaltevermögen	++
Kalk	⇒ Puffereigenschaften, Schwermetalladsorption	+/-
pH-Wert	⇒ Elektroosmose, Schadstoffspezies	+/-
Redoxpotential	⇒ Schadstoffspezies	+/-
Salze	⇒ hoher Stromverbrauch, Entsalzung des Bodens	-
Humus	⇒ Komplexierung von Schwermetallen	--
Heterogenität	⇒ nichtlineare Feldstärke	-

ideal:  homogener, feinkörniger Boden

**Abb. 9: Eigenschaften von Bodenkenngößen im Hinblick auf die Anwendbarkeit elektrokinetischer Sanierungsverfahren;**

+ Kenngröße positiv für elektrokinetische Sanierungsverfahren  
 - Kenngröße negativ für elektrokinetische Sanierungsverfahren

### 3.2 Schadstoff

Die Anwendung der elektrokinetischen Effekte erlaubt prinzipiell die Entfernung oder den Abbau von

- Schwermetallen [20 - 21 , 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40] und Cyanid [91]
- polaren organischen Verbindungen, wie Säuren [41], Pestiziden [91] und Phenolen [25, 42 - 43, 44, 45], und
- unpolaren organischen Verbindungen, wie Benzol und Trichlorethylen [46, 47], polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) [48, 49, - 50], aber auch polychlorierten Aromaten und polychlorierten Biphenylen (PCB) [51], Kohlenwasserstoffen (KW) [25, 46], sowie Leicht- und Maschinenölen [52]

aus Böden.

Für die Nutzung der Prozesse Elektrophorese, Elektromigration und Elektroosmose ist es erforderlich, dass der zu sanierende Schadstoff in mobiler oder mobilisierbarer Form vorliegt. Eine Sanierung von Böden, die mit Metallteilen (z.B. Drahtstücke, Bleischrot etc.) oder schwer löslichen Prozessrückständen (z.B. Metallschlacken) belastet sind, ist nicht möglich [53].

Der Effekt der Bodenerwärmung kann genutzt werden, um den biologischen Abbau organischer Schadstoffe oder die Verflüchtigung tiefsiedender Verbindungen zu beschleunigen. Die Wirkmechanismen in Abhängigkeit der Schadstoffspezies sind in Tab. 1 dargestellt.

**Tab. 1: Wirkmechanismen einer elektrokinetischen Bodensanierung in Abhängigkeit der Schadstoffspezies**

	Elektrophorese	Elektromigration	Elektroosmose	Bodenerwärmung
<b>Schadstoffe</b>	mobil/mobilisierbar			abbaubar/flüchtig
<b>Schwermetalle</b>	✓	✓	✓	
<b>Cyanid</b>		✓	✓	
<b>Phenole, Sprengstoffe</b>		✓	✓	✓
<b>BTEX, PAK, LHKW, PCDD/F, PCB</b>			✓	✓



Elektrochemische Stoffumwandlungsprozesse können genutzt werden, um den Bodenkörper anodenseitig mit Sauerstoff zu versorgen und somit die Aktivität aerober Mikroorganismen zu verbessern, organische Schadstoffe an der Anode oxidativ abzubauen (z.B. Phenole) oder Metalle an der Kathode reduktiv abzuscheiden (z.B. Kupfer).

### 3.2.1 Entfernung organischer Schadstoffe

Mit elektrokinetischen Techniken werden derzeit bereits erfolgreich Pilotsanierungen von Altlasten, die mit organischen Schadstoffen, wie z.B. nichtwässrigen Lösemitteln {NAPLs (non aqueous phase liquids), DNAPLs (dense non aqueous phase liquids)}, Kraftstoffen (Schweröl, Petroleum, Diesel, Kerosin), Benzol, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW), leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW), polychlorierten Biphenylen (PCB), chlorierten Phenolen {z.B. Pentachlorphenol (PCP)}, Sprengstoffen und Sprengstoffderivaten kontaminiert sind, durchgeführt.

Hierbei werden die im elektrischen Feld in einem Boden auftretenden Effekte Bodenerwärmung, Elektromigration, Elektroosmose und elektrochemische Redoxprozesse häufig mit anderen Bodenbehandlungsverfahren angewandt. So kombiniert man beispielsweise die Bodenerwärmung im elektrischen Feld mit einer Bodenluftabsaugung, um leichtflüchtige Schadstoffe effizient zu entfernen [54].

Im Gegensatz zu Schwermetallen können organische Verbindungen chemisch zerstört und/oder mikrobiell abgebaut werden. Dies ist bei der Altlastsanierung mit elektrokinetischen Techniken auch In-Situ möglich, indem mittels elektroosmotischen Fluss in den kontaminierten Bodenkörper z.B. Nährstoffe, Sauerstoff oder Bakterienstämme zugeführt oder das kontaminierte Bodenwasser aus dem Bodenkörper entfernt, in Tanks mittels Mikroorganismen gereinigt und dem Bodenkörper wieder zugeführt werden kann [44, 55, 56]. Ob und inwieweit der Stoffwechsel von Mikroorganismen im elektrischen Feld stimuliert oder sogar gehemmt wird, ist bislang nicht eindeutig geklärt. Es wird häufig von positiven, vereinzelt aber auch von negativen Einflüssen berichtet.

Der Abbau von organischen Schadstoffen im elektrischen Feld kann meist keinem einzelnen Effekt zugeordnet werden. In Fachkreisen wird jedoch der Erwärmung des Bodenkörpers im elektrischen Feld besondere Bedeutung beigemessen, da dadurch der Stoffwechsel der an die Altlast adaptierten Mikroorganismen stimuliert und somit der Bioabbau der organischen Kon-

taminanten beschleunigt wird. Eine Arbeitsgruppe der TU Dresden konnte darüber hinaus zeigen, dass im Boden enthaltene Mikroleiter (z.B. bestimmte Metalloxide und Huminstoffe) im elektrischen Feld Reaktionszentren bilden können, an deren Oberfläche elektrochemische Prozesse ablaufen können [57]. Im elektrischen Feld können organische Schadstoffe durch den elektroosmotischen Effekt oder im Falle geladener Moleküle durch Elektromigration an diese Oberflächen transportiert und unter günstigen Bedingungen (Redoxpotenziale aller beteiligten chemischen Verbindungen) oxidiert oder reduziert werden.

In manchen Fällen wird durch Einbau von sogenannten 'reaktiven Wänden' der Abbau von organischen Schadstoffen gewährleistet. Solche 'reaktive Wände' werden auch bei 'Funnel and Gate' Verfahren eingesetzt, bei denen der Grundwasserabstrom einer Altlast durch den Einbau einer trichterförmigen Sperrwand ('Funnel') zu einem Durchlass ('Gate') gebündelt und dort durch eine Reaktionszone geleitet wird. In Kombination mit einem elektrischen Feld konnten z.B. chlororganische Verbindungen durch den elektroosmotischen Effekt und die Elektromigration an reaktiven Wänden aus Sand und Eisenspänen, die in die Altlasten eingebaut wurden, In-Situ dechloriert oder in Zonen mit methanotrophen Bakterien unter Zufuhr von Methangas mikrobiologisch abgebaut werden [58].

### 3.2.2 Entfernung anorganischer Schadstoffe

Anorganische Schadstoffe können aus Böden entfernt werden, wenn sie ionogen, in mobiler oder mobilisierbarer Form vorliegen. Der wichtigste Sanierungsprozess ist die Elektromigration. Hierbei ist genaue Kenntnis über die vorliegende Schadstoffspezies (anionisch/kationisch/neutral/Gleichgewichtslage) - siehe oben - erforderlich.

Hochmobile anionische Schadstoffe, wie das stark giftige Cyanid, wandern zur Anode und können dort abgepumpt oder oxidiert werden [91]. Schwermetalle werden meist als kationische Spezies aus Böden entfernt. Neben einer Vielzahl von Laborversuchen zur Entfernung von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Molybdän, Nickel, Quecksilber, Strontium, Thorium, Uran und Zink aus künstlich kontaminierten Ton-, Lehm- und Sandböden [20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 39, 59, 60, 61] und Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Mangan, Quecksilber und Zink aus realen Altlasten [21, 24, 34, 35, 36, 37, 38, 62] wird in der Literatur über eine Reihe von Sanierungsmaßnahmen von mit Arsen, Kupfer und Quecksilber kontaminierten Böden im technischen Maßstab [35, 54, 63, 64] und über In-Situ-Sanierungen von mit Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber und Zink belasteten Altlasten [24, 51, 53, 54] berichtet.

Nach neuesten Erkenntnissen wird die Anwendung der elektrokinetischen Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen aus Böden nur bei feinkörnigen Ton- und Schluffböden als zweckmäßig erachtet [65], da sich die elektrokinetischen Phänomene besonders in einer feinporigen Bodenstruktur ausbilden. Darüber hinaus ist bei feinporigen Böden mit hohem Wasserrückhaltevermögen die Anwendung dieser Techniken In-Situ möglich.

Einigkeit besteht in Fachkreisen weiterhin darüber, dass die Schwermetallentfernung aus Böden auf den im Bodenwasser löslichen Anteil beschränkt bleiben sollte. Die Mobilisierung der schwer löslichen, in gealterten Altlasten häufig bereits in mineralisierter Form vorliegenden Schwermetallspezies erfordert den Einsatz von meist säurehaltigen Extraktionsmitteln. Hierdurch ändert die feste Bodenmatrix ihre Oberflächeneigenschaften, die Pufferkapazität wird durch die Auflösung des im Boden enthaltenen Kalks verringert und der Boden-pH-Wert sowie die Struktur der Tonminerale werden verändert [66].

Nach dem derzeitigen Stand der Forschung ist die elektrokinetische Schwermetallentfernung demnach für die Sanierung von feinkörnigen Böden geeignet, die aufgrund einer hohen Fracht an mobilen Schadstoffen eine große Gefahr für Mensch und Umwelt darstellen. Solche feinkörnigen Böden liegen in Bayern u.a. als Sedimentschichten in Flussniederungen beispielsweise an Donau und Main vor. Da die Nähe zu Flüssen seit jeher ein wichtiger Standortfaktor für Industrieansiedlung ist, sind in solchen Bereichen auch vermehrt Altlasten anzutreffen.

### 3.2.3 Immobilisierung von Schwermetallen

Die Gefahr des Schadstoffaustrags aus Böden kann durch Umwandlung der Schadstoffspezies in eine unter realen Umweltbedingungen immobile Form vermieden werden.

Mit elektrokinetischen Techniken ist die Umwandlung von löslichen und damit stark umweltgefährdenden Uran (VI)-Verbindungen in unlösliche Uran (IV)-Spezies möglich. Hierbei werden elektrochemische Prozesse, die an bestimmten elektrisch leitenden mineralischen Bodenkomponenten ablaufen, zur Reduktion von Uran (VI)-Verbindungen genutzt [67].

Weiterhin ist die Immobilisierung von kanzerogenem Chromat (VI) durch den Eintrag von Eisen (II)-Ionen, die durch Oxidation von Eisenopferanoden gebildet werden, möglich. Hierbei wird das Chromat (VI) in Chrom (III) umgewandelt, das wiederum mit weiteren Eisen (II)-Ionen in Königswasser unlösliche Chrom-Eisen-Hydroxide  $\{Cr_xFe_{1-x}(OH)_3\}$  bildet [68, 69].

### 3.2.4 In-situ-Immobilisierung durch elektrische Hochspannung

Neben den beschriebenen Verfahren zur elektrokinetischen Entfernung von Schadstoffen aus kontaminierten Böden kann der Eintrag von elektrischer Energie in einen Bodenkörper auch auf andere Weise zur Schadstoffimmobilisierung genutzt werden. Bei einer solchen Maßnahme wird der Bodenkörper im elektrischen Feld erwärmt, weshalb im Gegensatz zu Sanierungen, die eine gerichtete Wanderung der Schadstoffe erfordern, Wechselstrom verwendet werden kann.

In einer hierzu beschriebenen In-situ-Sanierungsmaßnahme [70] wurden in einen kontaminierten Bodenkörper Elektroden im Abstand von 5,5 m eingebaut und eine elektrische Spannung von 13.000 V (Wechselstrom) angelegt. Durch dieses Vorgehen wurde der Bodenkörper so stark erhitzt, dass organische Schadstoffe verdampft oder zerstört und mineralische Bodenbestandteile verglast wurden, was zur Immobilisierung anorganischer Schadstoffe führte.

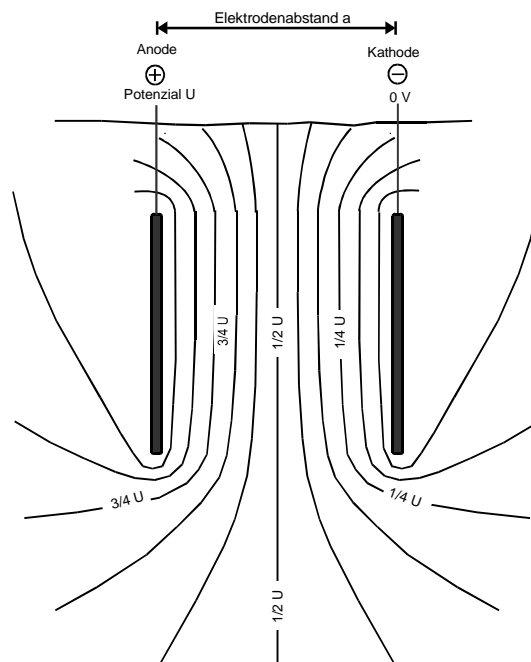
### 3.2.5 Elektroosmotische Kontrolle des Schadstoffaustrags

Der Austrag von Schadstoffen aus einem kontaminierten Bodenkörper kann durch das Anlegen eines elektrischen Feldes 'kontrolliert' werden. Der elektroosmotische Fluss wird dabei horizontal gezielt so ausgerichtet, dass das vom Bodenkörper abfließende, kontaminierte Bodenwasser in Brunnen geleitet werden kann und nicht in den Grundwasserpfad gelangt. Hierzu wurden von verschiedenen Forschungsgruppen theoretische Überlegungen angestellt und Laboruntersuchungen durchgeführt [24, 71, 72]. Die Durchführbarkeit und Effizienz solcher Maßnahmen in einem konkreten Sanierungsfall ist in der Fachliteratur bislang nicht belegt.

### 3.3 Einbringen eines elektrischen Feldes in einen Bodenkörper

Die Größe und damit Effizienz der elektrokinetischen Effekte wird von der sich ausbildenden elektrischen Feldstärke (Potenzialabfall über eine bestimmte Strecke) bestimmt. Dabei ist die Kraft, die auf ein bestimmtes Bodenkompartment und seine darin enthaltenen Teilchen wirkt, umso größer, je höher der Potenzialabfall über diesen Bodenbereich ist. Bodenbereiche mit besonders hohem elektrischen Widerstand, wie z.B. luftgefüllte Hohlräume oder massive Steinformationen, verursachen eine hohe Potenzialdifferenz und führen somit zu einer Reduzierung der verbleibenden Feldstärke in den anderen Bodenbereichen.

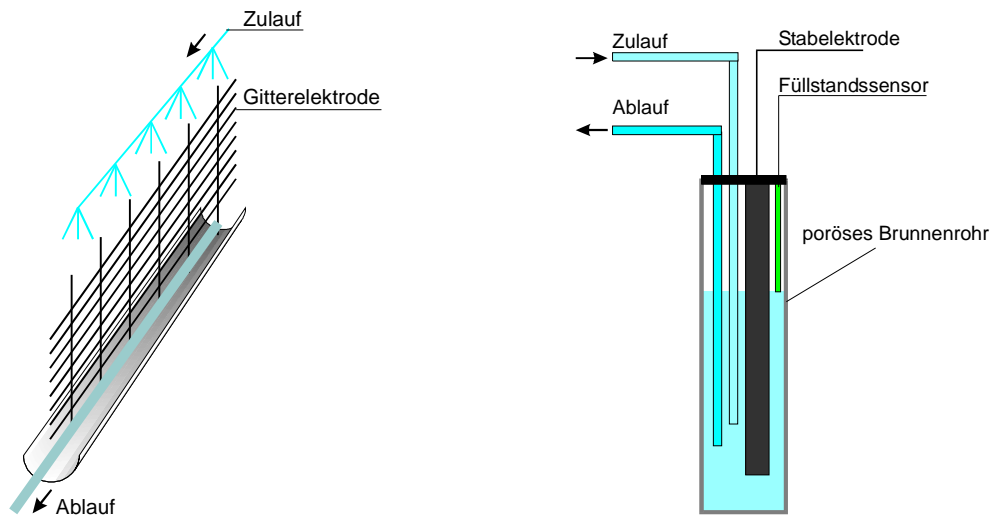
Bei der Anwendung der elektrokinetischen Sanierungstechniken wird ein möglichst homogenes elektrisches Feld mit geradlinigem Strömungsverlauf angestrebt, um eine gleichmäßige und damit eine möglichst kurze und kostengünstige Sanierung aller Bodenbereiche zu erzielen. Da die Feldstärke außerhalb der Elektrodenverbindungslinien stark abnimmt (s. Abb. 10), müssen die Elektroden bis in die Tiefe eingebaut werden, bis zu der der Bodenkörper saniert werden soll.



**Abb. 10: Schematische Darstellung des elektrischen Feldlinienverlaufes zwischen zwei Elektroden (senkrechter Schnitt) in einem homogenen Körper nach [74]**

Ein homogenes elektrisches Feld wird durch die Verwendung von flächigen Elektroden (Plattenelektroden) erreicht, die so angeordnet werden, dass der zu sanierende Bodenkörper voll umschlossen ist. Die Anordnung der Elektroden kann dabei horizontal oder vertikal erfolgen

[73, 92]. Eine mögliche Ausführung eines solchen Elektrodensystems ist in Abb. 11a dargestellt.



a) flächige Elektrode mit Beregnungssystem      b) stabförmige Elektrode mit Brunnenystem

**Abb. 11: Einbringen eines elektrischen Feldes in einen Bodenkörper mit**

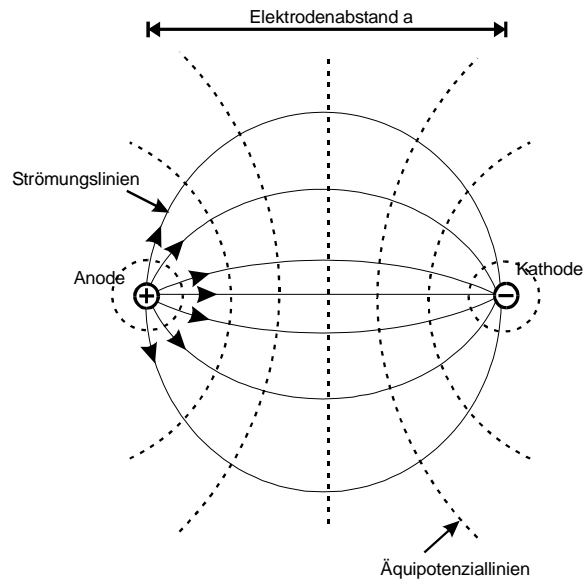
**a) flächiger Elektrode**

**b) auf einem Brunnenystem basierenden Elektrodensystem**

Schwierigkeiten bei der technischen Realisierung flächiger Elektrodensysteme bestehen bei Altlasten, die bis in Tiefen von mehreren Metern kontaminiert sind und deshalb hohe Elektrodeneinbautiefen erfordern, sowie in der Verwirklichung einer Prozesswasserkreislaufführung.

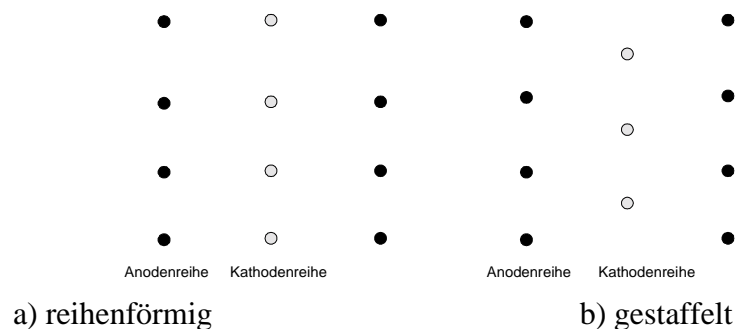
Die am häufigsten angewandte Technik zum Einbringen eines elektrischen Feldes ist der Einsatz von Brunnenystemen, in denen stabförmige Elektroden eingebracht sind. Mit solchen Brunnen lässt sich die Prozesswasserkreislaufführung auch in großen Tiefen verwirklichen. Der Aufbau solcher Elektrodensysteme ist in Abb. 11 b dargestellt.

Grundsätzlich bildet sich zwischen stabförmigen Elektroden jedoch kein gleichförmiges, sondern ein radiales elektrisches Feld aus. Die Äquipotenziallinien in horizontaler Richtung und die dazu orthogonal ausgerichteten elektrischen Feldlinien sind schematisch in Abb. 12 veranschaulicht.



**Abb. 12: Schematische Darstellung des elektrischen Feldlinienverlaufes zwischen zwei stabförmigen Elektroden (horizontaler Schnitt) in einem homogenen Körper nach [74]**

Die größte Feldstärke ist auf der direkten Verbindungslinie zwischen den Elektroden vorhanden. Sie wird umso schwächer, je weiter entfernt die Bereiche von dieser Linie sind. Die Kraft, die die geladenen Teilchen durch das elektrische Feld in dem Bodenkörper erfahren, ist deshalb nicht direkt auf die entsprechende Elektrode hin gerichtet, sondern wirkt auf gekrümmten Bahnen. Um geladene Teilchen mittels eines elektrischen Feldes aus einem Bodenkörper entfernen zu können, müssen diese einen umso größeren Weg zurücklegen, je weiter sie von der Elektrodenverbindungslinie entfernt sind. Für großflächige Sanierungsmaßnahmen muss die zu sanierende Fläche mit mehreren Reihen von Anoden und Kathoden versehen werden. Modellrechnungen zeigen, dass eine gestaffelte Anordnung von Anoden- und Kathodenreihen zu günstigeren Feldverläufen führt als eine reihenförmige Anordnung (s. Abb. 13) [73].



**Abb. 13: Räumliche Anordnung von stabförmigen Elektroden**

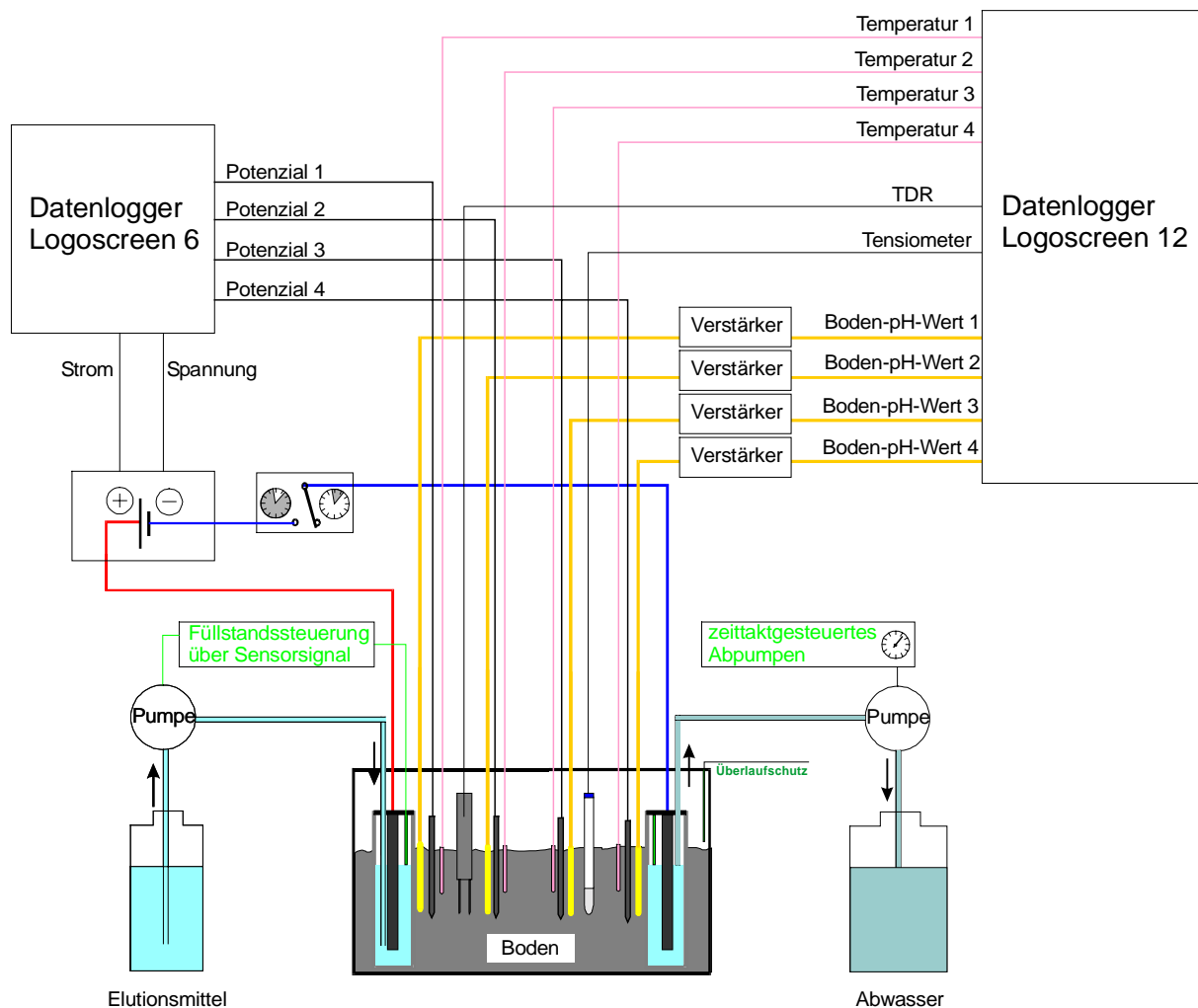
Um ein hohes elektrisches Feld und damit eine hohe Sanierungsgeschwindigkeit zu erzielen, sollten die Elektrodenabstände möglichst gering sein. Da eine große Anzahl an Elektroden aber auch einen hohen finanziellen Aufwand erfordert, muss in der Sanierungspraxis ein vernünftiger Kompromiss zwischen gewünschtem Investitionsaufwand und zu erzielender Sanierungsgeschwindigkeit gefunden werden.

In den publizierten Pilotsanierungsmaßnahmen wurden Elektrodenabstände von 1,5 bis 15 m und Feldstärken von 10 bis 60 V/m angewandt [24, 46, 68, 92].



## 4 Laborversuchsanlage

Die Versuche zur elektrokinetischen Bodensanierung wurden in vier Labor- und einer Techniksanlage durchgeführt. Die Laborversuchsanlagen sind in ihrem Aufbau, der Art der Einbringung des elektrischen Feldes und der Handhabung der Prozesswässer praxisnah konzipiert; der schematische Aufbau der Basisanlage ist in Abb. 14 dargestellt.



**Abb. 14: Schematischer Aufbau der Basisanlage für elektrokinetische Laborversuche**

Die Laboranlagen bestehen jeweils aus einer Versuchsbox (L x B x H: 530 mm x 300 mm x 500 mm) und den grundsätzlichen Komponenten einer Anlage zur elektrokinetischen Bodensanierung, wie Spannungsquelle (0 - 200 V Gleichspannung, 0 - 3 A), Brunnensystem für stabförmige Elektroden und ein Pump- und Steuersystem für die Versorgung des Bodenkörpers mit Elutionsmittel und für den Austausch der Kathodenlösung.

Die Versuchsboxen wurden aufgrund der aggressiven Atmosphäre, die durch die an den Elektroden frei werdenden Reaktionsgase (Sauerstoff, Wasserstoff, nitrose Gase, Chlor etc.) und

den Chemikalien, die als Elutionsmittel (anorganische und organische Säuren, Laugen, Alkohole, Tenside etc.) zugegeben werden können, entsteht, aus Polymethylmethacrylat (Plexiglas<sup>®</sup>) gefertigt.

Um die während der Sanierung auftretenden Gase abzusaugen, sind die mit einem abnehmbaren Deckel versehenen Versuchsboxen an das bauseitige Abzugssystem angeschlossen.

In den Boden werden Brunnenrohre aus porösem Polyethylen (Länge 31 cm, Außendurchmesser 7,5 cm, Wandstärke 0,7 cm, Porenweite 200 µm) eingesetzt, in deren Deckel die Elektroden befestigt sind. Als Elektroden wurden Graphit- und Eisenstäbe {unlegierter Stahl DIN EN S 185 (früher St 33)} sowie Kupfer- (Trinkwasserrohr, DIN EN 1057) und Titanrohre (Mischoxid beschichtet, Ir 12,5 g/m<sup>2</sup>) mit einem Durchmesser von 18 - 22 mm und einer Länge von 200 mm eingesetzt. Die Füllstandshöhen der Lösungen in den Elektrodenbrunnen werden mit Füllstandsensoren, die in die Brunnen integriert sind, gemessen und mit einem Pumpensystem gesteuert.

Die Versuchsboxen sind mit Messfühlern bestückt, die eine kontinuierliche Überwachung des Sanierungsprozesses ermöglichen. So wird die Effizienz des elektrischen Energieeintrags in den Bodenkörper durch Messungen des Potenzialverlaufs zwischen Anode und Kathode kontrolliert. Ein hoher Potenzialabfall zwischen zwei Messstellen zeigt einen Bereich hohen elektrischen Widerstands an, der zu einer verminderten Feldstärke in den anderen Bodenbereichen führt. Solche Bereiche liegen insbesondere an den verschiedenen Phasengrenzen zwischen den Elektroden und dem Bodenkörper vor. Vereinfacht dargestellt muss hier das zwischen den Elektroden anliegende Potenzialgefälle für die Übertragung auf den Boden mehrere Phasengrenz Widerstände (Elektrodenoberfläche - Elektrodenlösung - Brunnenrohr - Boden) passieren. Weiterhin wird die Übertragung des elektrischen Feldes durch Gasblasen, die sich an den Elektrodenoberflächen im Brunnenwasser bilden, und gegebenenfalls durch die Verwendung von schlechtleitenden Materialien bei der Brunnenkonstruktion (insbesondere bei eingebauten Membranen) behindert. Der Potenzialabfall zwischen den Elektroden und dem Bodenkörper sollte bei elektrokinetischen Bodensanierungsanlagen möglichst gering sein, da auftretende Energieverluste zu erhöhten Grundkosten führen.

Während des Sanierungsprozesses wurde die Veränderung des pH-Wertes im Boden kontinuierlich an vier Messpunkten zwischen Anode und Kathode erfasst. An diesen vier Messpunkten wurden Saugwurzeln (Durchmesser 1,6 mm) positioniert, die auf einer Länge von 5 bzw. 10 cm eine wasserdurchlässige Membran aufweisen. Mittels der Saugwurzeln und einer Va-

kuumpumpe wurde an jeder Messstelle etwa 10 ml/d Bodenwasser abgesaugt und online der pH-Wert in Durchflussmesszellen erfasst.

Die Temperatur des Bodenkörpers wurde ebenfalls an jeweils vier Positionen gemessen, um zu prüfen, wie sich der Temperaturverlauf ausbildet und ob sich bestimmte Bereiche zwischen Anode und Kathode besonders erwärmen. Solche Bereiche sind an Orten erhöhten elektrischen Widerstandes zu erwarten.

Für die Nutzung der elektrokinetischen Prozesse Elektroosmose und Elektrophorese ist das Vorhandensein von Bodenwasser von besonderer Bedeutung. Um den Einfluss der Bodenfeuchte auf den Sanierungsprozess detailliert zu erfassen, wurden in ersten Versuchen mit einem Tensiometer und einer TDR-(Time Domain Reflectometry)-Sonde zwei verschiedene Messgrößen erfasst.

Die Verwendung dieser Sensoren zur Ermittlung der Bodenfeuchte und des Wassergehalts hat sich als nur bedingt geeignet erwiesen. Bei der Bodenfeuchtebestimmung mittels Tensiometer wird der Saugdruck gemessen, mit dem ein Boden Wasser aufzunehmen versucht. Hierzu werden wassergefüllte Acrylglasrohre mit einer porösen Keramikspitze eingesetzt. Das wassergefüllte Rohr ist am oberen Ende mit einer Kappe verschlossen, in die ein Unterdrucksensor eingebaut ist; bringt man das wassergefüllte Rohr in einen trockenen Boden ein, so nimmt dieser aufgrund des treibenden Gefälles (Kapillarkräfte) durch die Keramik Wasser auf. Dadurch entsteht in dem Rohr ein Unterdruck, der von dem Drucksensor als sogenannte Saugspannung erfasst wird. In der Keramik bildet sich jedoch im elektrischen Feld ein elektroosmotischer Fluss aus. Durch diesen Fluss wird in dem Tensiometer ein zusätzlicher Unterdruck erzeugt, so dass dadurch die Bodenfeuchtebestimmung systematisch fehlerbehaftet ist.

Die TDR-Sonden bestimmen den absoluten Wassergehalt in Volumenprozent. Bei diesem Messverfahren wird eine elektromagnetische Welle von der Sonde in den Boden ausgesendet und deren Reflexionslaufzeit bis zur Reflexion gemessen. Die Laufzeit hängt wesentlich von der Dielektrizitätszahl des Bodens ab. Da Wasser eine Dielektrizitätszahl („relative Dielektrizitätskonstante“) von 81, die üblichen im Boden vorkommenden Stoffe jedoch nur Dielektrizitätszahlen zwischen 1 und 5 aufweisen, wird mittels Zeitmessung von der Reflexionskurve der elektromagnetischen Welle auf den Wassergehalt geschlossen [75]. Die Leitfähigkeit des Bodens darf für diese Messungen den Wert 2 mS/cm nicht überschreiten, da sich somit die Dielektrizitätszahl signifikant ändert. Durch die Mobilisierung großer Mengen an Ionen im Laufe der elektrokinetischen Sanierungsexperimente stieg die Leitfähigkeit des

Laufe der elektrokinetischen Sanierungsexperimente stieg die Leitfähigkeit des Bodens auf bis zu 2.000 mS/cm an, so dass die TDR-Sonden keine aussagekräftigen Werte mehr lieferten.

Es hat sich gezeigt, dass sich aufgrund der Elektrodenbrunnenkonstruktion und den geringen Anlagendimensionen der Bodenkörper in den Laborversuchsboxen nahezu vollständig mit Wasser sättigt. Der oberste, über der Füllstandshöhe in den Elektrodenbrunnen liegende Horizont weist eine so geringe Schichtdicke auf, dass eine Feuchte- oder Wassergehaltsbestimmung mit den handelsüblichen Sonden nicht durchgeführt werden konnte. Da jedoch die Wassersättigung während des Sanierungsexperiments weitestgehend unverändert bleibt, wurde der Wassergehalt der Bodenkörper in den Laborversuchsboxen vor dem Anlegen des elektrischen Feldes mittels TDR-Sonden bestimmt und auf eine kontinuierliche Messung der Bodenfeuchte und des Wassergehalts über die gesamte Versuchsdauer verzichtet.

Die Ausgangssignale der Potenzialelektroden, die anliegende Spannung und der sich einstellende Stromfluss werden von einem 6-Kanal-Datenlogger aufgezeichnet. Die Sensorsignale der TDR-Sonde, des Tensiometers und der Thermoelemente werden direkt von einem 12-Kanal-Datenlogger erfasst. Die Ausgangssignale der pH-Wert-Messzellen werden vor dem Eingang in den Datenlogger verstärkt. Vorversuche haben gezeigt, dass die dafür verwendeten pH-Messwertverstärker empfindlich gegen das Anlegen eines elektrischen Feldes sind. Um die pH-Werte störungsfrei aufzuzeichnen, muss deshalb zum Zeitpunkt der Boden-pH-Wertmessung das elektrische Feld abgeschaltet werden. Dies wurde mit einer Zeitschaltuhr, die das elektrische Feld unterbricht, sichergestellt.

## 5 Bodenphysikalische und chemische Charakterisierung der für die Versuche eingesetzten Böden

Die elektrokinetischen Techniken sind besonders für die Sanierung feinkörniger Böden von Interesse. Erste Experimente zur Überprüfung der Anlagentechnik wurden deshalb mit unkontaminiertem Lösslehm, wie er bei der Ziegelherstellung verarbeitet wird, als typischem Vertreter eines feinkörnigen Bodens durchgeführt. Durch seine Homogenität und großtechnische Verfügbarkeit ist der Lehmboden als Vergleichsmaterial für reale Altlasten ideal geeignet.

Die Versuchsböden wurden auf die für die Anwendung elektrokinetischer Sanierungsverfahren wichtigen physikalisch-chemischen Eigenschaften Korngrößenverteilung, Kalkgehalt und Huminstoffgehalt, sowie pH-Wert und Leitfähigkeit des Bodeneluats untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefasst.

**Tab. 2: Kenngrößen der untersuchten Böden**

	<b>Lösslehm</b>	<b>Versuchsboden 1</b>	<b>Versuchsboden 2</b>
<b>Bodenart</b>	sandiger Ton	lehmgiger Sand	stark toniger, schwach sandiger Schluff
<b>Tonfraktion</b>	34,3	19,7	37,0
<b>Schlufffraktion</b>	6,9	21,6	56,0
<b>Sandfraktion</b>	58,9	58,4	7,0
<b>Calciumgehalt [g/kg]</b>	3,7	9,1	57,2
<b>TIC [%]</b>	0,94	0,1 - 0,2	7,3
<b>Kalkgehalt [%]</b>	~ 1	0,8 - 2,0	~ 14
<b>TOC [%]</b>	0,39	0,7- 1,4	5,9
<b>Huminstoffgehalt [%]</b>	0,3	1,4 - 2,8	11,8
<b>Bodeneluat-pH-Wert</b>	7,13	6,73	7,80
<b>Bodeneluatleitfähigkeit [mS/cm]</b>	0,064	1,350	0,380

Um mit elektrokinetischen Techniken Schadstoffe möglichst realitätsnah zu entfernen, wurden im Labor- und Technikumsversuch Böden aus Altstandorten verwendet. In solchen Böden sind die Schadstoffe aufgrund der langen Einwirkzeit in anderer Form physikalisch-chemisch gebunden (Sorption der Kontaminanten an Huminstoffe oder an mineralische Bodenbestand-

teile, Umlagerung zu stabileren Adsorptionsverbindungen, Mineralisierung der Schadstoffspezies) als dies bei Böden, die künstlich kontaminiert wurden, der Fall ist [35, 76].

Aufgrund der in Kap. 3.1 gemachten Ausführungen mussten die Versuchsböden

- feinkörnig und bindig sein und
- eine hohe Schadstoffbelastung bei
- einfachem Schadstoffspektrum aufweisen,

um mit einem angemessenen analytischen Aufwand zu einer abschließenden Beurteilung der Versuchsergebnisse zu gelangen. Die erforderliche Masse an kontaminiertem Boden beträgt für eine Reihe orientierender Laborversuche und einen Technikumsversuch etwa 20 Mg. Die Altlast sollte vollständig beprobt, analysiert und möglichst ausgekoffert sein, um die Beschaffungskosten möglichst gering zu halten.

Folgende Altlasten wurden eingesetzt:

Die in Augsburg ansässige Firma WU-Walter Umwelttechnik-GmbH stellte einen lehmig sandigen Boden (Versuchsboden 1) zur Verfügung, der vom Gelände einer bereits vor dem Jahr 1940 geschlossenen Zinkhütte in Magdeburg stammte und mit den Schwermetallen Blei, Cadmium und Zink kontaminiert ist. Der Boden ist Teil eines Aushubs von insgesamt etwa 16.000 Mg, die beim Bau einer Erschließungsstraße in Magdeburg-Rothensee zur Entsorgung anfielen und in dem dortigem Bodenreinigungszentrum (BRZ) der Firma WU-Walter Umwelttechnik-GmbH einer Bodenwäsche unterzogen wurden. Nach einer eingehenden Prüfung vor Ort im Februar 1998 und ersten Untersuchungen zur Eluierbarkeit der enthaltenen Schadstoffe schien diese ausgekofferte Altlast für elektrokinetische Sanierungsversuche als geeignet.

Der Versuchsboden 2 stammt von einer kleinen Altlast (ca. 1.000 m<sup>2</sup>) in der Nähe von Kaufbeuren, die seit 1989 behördlich erfasst ist. Die Altlast besteht aus anmoorigem Auelehm, befindet sich in unmittelbarer Nähe des Flusses Wertach und beruht auf dem Eintrag von schwermetallhaltigen Galvanikabwässern, die zu einer Belastung des Bodens insbesondere mit Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel geführt hat. Die Kontamination liegt dort in der obersten Bodenschicht (ca. 30 cm). Durch die Lage im Überschwemmungsgebiet der Wertach und die geringe Grundwassertiefe besteht die Gefahr des Austrags mobiler Schadstofffraktionen.

## 5.1 Korngrößenverteilung

Entsprechend den Ergebnissen der Sieb-Schlammanalyse nach DIN 18123 kann der unkontaminierte Lösslehm als sandiger Ton, der Versuchsboden 1 als lehmiger Sand und der Versuchsboden 2 als schwach sandiger, stark toniger Schluff deklariert werden. Die Körnungslinien der untersuchten Böden sind in Abb. 15 dargestellt.

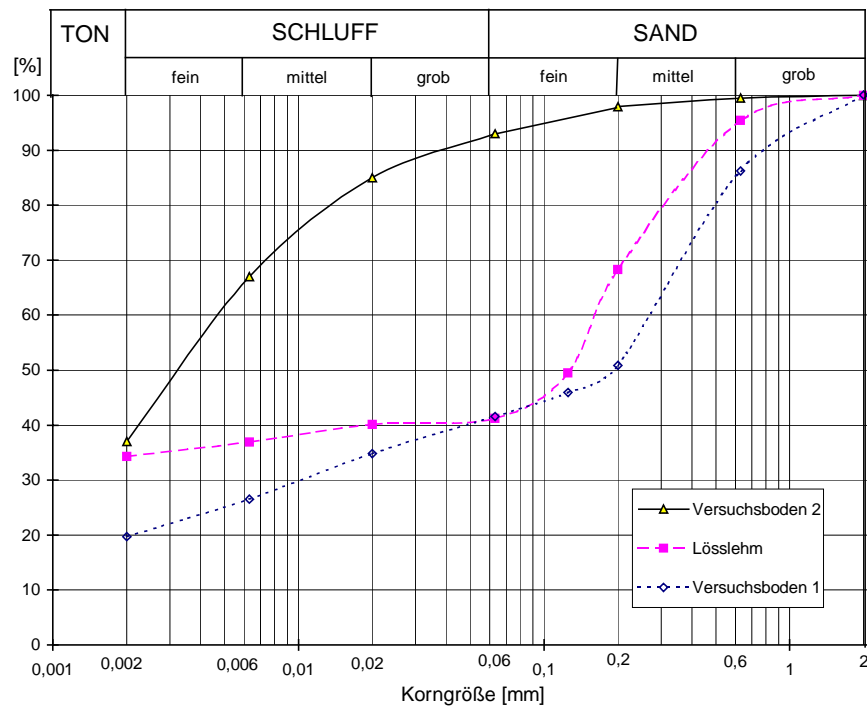


Abb. 15: Körnungslinien der verwendeten Böden

## 5.2 Kalkgehalt

Der Kalkanteil ( $\text{CaCO}_3$ ) der eingesetzten Böden wurde aus dem Gehalt an anorganischem Kohlenstoffgehalt (TIC-Wert), bestimmt nach dem Normentwurf CEN/TC 292 (April 1997), berechnet. Bei allen Böden ergab die Bestimmung des in Königswasser löslichen Calciumgehalts im Vergleich zu dem TIC-Wert, dass in geringem Maß auch lösliche Calciumverbindungen in nicht carbonatischer Form im Boden vorliegen. Weiterhin ließ sich aufgrund der Ergebnisse von Röntgenfluoreszenzuntersuchungen ausschließen, dass andere Carbonate, insbesondere Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), in nennenswerten Gehalten enthalten sind. Der Kalkgehalt des Lösslehms beträgt etwa 1 %, der des Versuchsbodens 1 etwa 2 % und der des Versuchsbodens 2 etwa 13 % (Tab. 2).

Unter der Annahme, dass in Anbetracht der hohen Carbonatgehalte der Versuchsböden der überwiegende Anteil des (in Königswasser löslichen) Calciums als Kalk vorliegt, und zum anderen sich der Kalk unter den Bedingungen der elektrokinetischen Bodensanierung im Bo-

denwasser löst, wurde das Verhalten des im Boden enthaltenen Kalks anhand der Calciumkonzentration im Bodenwasser laufend verfolgt. Zudem ist die Bestimmung des Calciumgehalts im Bodenwasser mit einer wesentlich genaueren Analysenmethode (Flammen-AAS) als die Bestimmung des Carbonatgehalts im Boden (Feststoff-TIC) möglich.

### **5.3 Huminstoffgehalt**

Der Huminstoffgehalt von Böden ist für das Elutionsverhalten der Schwermetalle von Bedeutung, da diese an den Huminstoffen komplex gebunden vorliegen können.

Die quantitative Bestimmung des Huminstoffgehalts in Böden erfolgte nach [77] durch die Multiplikation des Gehalts an organischem Kohlenstoff (TOC-Wert; ermittelt nach Normentwurf CEN/TC 292, April 1997) mit dem Faktor 2; dabei wird bewusst der Huminstoffgehalt dem Humusgehalt gleichgesetzt.

Der Versuchsboden 1 hat einen für Oberböden typischen Humusgehalt von 2,7 % [78]. Der Versuchsboden 2, ein anmooriger Auelehm, weist einen Humusgehalt von etwa 13 % auf. Der sehr geringe Gehalt an organischem Kohlenstoff im Lösslehm deutet dabei auf ein natürliches Vorkommen in tiefen Bodenschichten hin. Die einzelnen TOC-Werte und Huminstoffgehalte der untersuchten Böden sind in Tab. 2 gegenübergestellt.

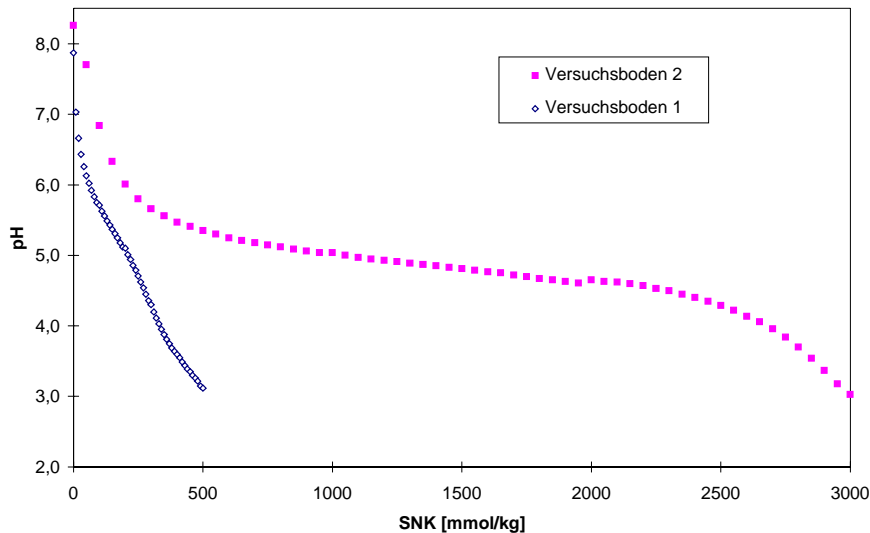
### **5.4 Säureneutralisationskapazität**

Natürliche Böden besitzen die Eigenschaft der Neutralisierung von eingetragener Säure. Dies geschieht zunächst durch Austausch von angelagerten Kationen durch Protonen an der Bodenmatrix. Bei vermehrtem Säureeintrag löst sich darüber hinaus vor allem der im Boden enthaltene Kalk unter Freisetzung von Carbonat und Calciumionen auf.

Bei der elektrokinetischen Bodensanierung ist diese Eigenschaft von Bedeutung, da der Boden einerseits die anodisch erzeugte Säure abpuffern kann. Die Auflösung des im Boden enthaltenen Kalks verursacht jedoch andererseits einen hohen Stromfluss. Die Säureneutralisationskapazität (SNK) der Versuchsböden wurde durch Titration von 10,0 g Versuchsboden in 100 ml Wasser mit Schwefelsäure (Versuchsboden 1: 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Versuchsboden 2: 1,0 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bis zu einem pH-Wert von 3,0 bestimmt.

Die Titrationskurven sind in Abb. 16 dargestellt.





**Abb. 16: Neutralisationskurven der Versuchsböden 1 und 2;** Titration von 10,0 g Boden in 100 ml Wasser mit Schwefelsäure 0,1 N (Versuchsboden 1) bzw. 1,0 N (Versuchsboden 2). Titrationsgeschwindigkeit: 0,25 ml/90 s

Die Kurvenverläufe zeigen, dass beide Versuchsböden die Eigenschaft besitzen, eingetragene Säure zu neutralisieren. Aufgrund des hohen Ton-, Humus- und Kalkgehalts ist die SNK des Versuchsbodens 2 {SNK (pH 4): 2.680 mmol/kg} erheblich größer als die des Versuchsbodens 1 {SNK (pH 4): 335 mmol/kg}.

### 5.5 Bodeneluat: pH-Wert

Der natürliche pH-Wert mitteleuropäischer Böden liegt zwischen 3 und 8. Die Höhe des pH-Wertes hängt sowohl von der mineralischen Zusammensetzung des Bodens als auch von seinen organischen Bestandteilen, insbesondere der Huminstoffe, ab [77]. Für die Versuchsböden 1 und 2 wurden die pH-Werte der Bodeneluate ermittelt. Sie betragen 6,73 (Versuchsboden 1) bzw. 7,80 (Versuchsboden 2).

Für die Anwendung elektrokinetischer Sanierungsverfahren kommt dem pH-Wert eine besondere Bedeutung zu. Der pH-Wert beeinflusst sowohl die Mobilität von Schadstoffen (z.B. Schwermetalle) als auch andere Grundparameter der elektrokinetischen Bodensanierung, wie die elektrische Leitfähigkeit des Bodenwassers und die Oberflächenladung der Partikel.

So bewirkt ein hoher pH-Wert im Bodenwasser eine Deprotonierung der Bodenpartikel, was zur Ausbildung einer hohen negativen Oberflächenladung führt. Im elektrischen Feld entsteht dadurch ein hoher elektroosmotischer Fluss, der zu Sanierungszwecken genutzt werden kann. Dies wurde insbesondere beim Versuchsboden 2 beobachtet.

Die Entfernung von Schwermetallen aus Böden erfordert häufig eine Erniedrigung des pH-Wertes, um die Desorption der Schadstoffe zu beschleunigen und deren Löslichkeit im Bodenwasser zu erhöhen. Mit sinkendem pH-Wert wird jedoch die Oberfläche der Mineralpartikel zunehmend protoniert, was eine Reduzierung der negativen Oberflächenladung und damit eine Verringerung des zur Kathode gerichteten elektroosmotischen Flusses zur Folge hat. Wird der pH-Wert auf Werte unter 3 bis 2,5 abgesenkt, wird die Oberfläche silikatischer Gesteine sogar so stark protoniert, dass diese eine positive Ladung aufweist und sich beim Anlegen eines elektrischen Feldes ein zur Anode gerichteter elektroosmotischer Fluss ausbildet [7]. Dies bedeutet, dass bei der elektrokinetischen Entfernung von schwer mobilisierbaren Schwermetallen, wie z.B. Blei, das in Böden erst bei pH-Werten unter 4,5 bis 4 im Bodenwasser gelöst vorliegt [77], der Effekt der Elektroosmose nur bedingt genutzt werden kann und die Elektromigration der sanierungsbestimmende Schritt ist [22].

Bei der Anwendung elektrokinetischer Verfahren zur Bodensanierung ist der pH-Wert des Bodens aufgrund der elektrochemischen Prozesse an den Elektrodenoberflächen keine stationäre konstante Größe [79]. So führen die Entladungsprozesse zu einer Versauerung des Bodens im Anodenbereich, im Bereich der Kathode dagegen zu einer Basifizierung. Es kommt somit zwischen den Elektroden zur Ausbildung eines pH-Gradienten im Boden, der dazu führt, dass sich im Bereich der Anode kein kathodisch gerichteter elektroosmotischer Fluss ausbilden kann und im Bereich der Kathode schwerlösliche Metallhydroxide niederschlagen; dadurch verringert sich die Porosität des Bodens, bis der Sanierungsprozess zum Erliegen kommt. Eine erfolgreiche Anwendung elektrokinetischer Techniken zur Bodensanierung ist demnach nur möglich, wenn die Ausbildung des pH-Gradienten im Boden durch geeignete Maßnahmen verhindert wird.

### **5.6 Bodeneluat: Leitfähigkeit**

Die elektrische Leitfähigkeit wurde in den Bodeneluaten (nach DIN 38414-S4) bestimmt, um einen Hinweis auf die Anwesenheit löslicher Salze im zu behandelnden Boden zu erhalten. Lösliche Salze führen bei der elektrokinetischen Behandlung zu einem hohen Strom- und Energieverbrauch. Der erhöhte Stromfluss hat wiederum eine vermehrte Wasserelektrolyse zur Folge, was einen unerwünschten anodenseitigen Säure- und kathodenseitigen Laugeeintrag in dem behandelten Bodenkörper verursachen kann.

Die Leitfähigkeitsmessungen weisen besonders im Versuchsboden 1 auf die Gegenwart löslicher Salze hin. Die Leitfähigkeit des Eluats des Versuchsbodens 2 ist dagegen nicht höher als

die von Leitungswasser (0,400 mS/cm). Auffällig ist weiterhin, dass das Eluat des Lösslehms eine geringere Leitfähigkeit als Leitungswasser aufweist (Tab. 2).

### 5.7 Schadstoffgehalt der untersuchten Böden

Für die Beurteilung des Langzeitgefährdungspotenzials schwermetallbelasteter Böden wird meist der Gesamtgehalt an Schadstoffen im Königswasserauszug nach DIN 38414-S7 und zur Abschätzung des akuten Schadstoffaustrags der leicht mobilisierbare Anteil durch 24-stündige Extraktion mit Wasser nach DIN 38414-S4 bestimmt. Die Schwermetallgehalte der untersuchten Versuchsböden nach diesen Analysemethoden sind in Tab. 3 zusammengefasst. Der Lösslehm wies keine nachweisbare Schwermetallbelastung auf.

**Tab. 3: Schwermetallgehalte der Versuchsböden**

	Versuchsboden 1		Versuchsboden 2	
	DIN 38414-S7 [mg/kg]	DIN 38414-S4 [mg/l]	DIN 38414-S7 [mg/kg]	DIN 38414-S4 [mg/l]
<b>Arsen</b>	n.b.	n.b.	201	0,13
<b>Blei</b>	2085	0,090	4487	0,27
<b>Cadmium</b>	53	0,040	67	0,01
<b>Kupfer</b>	n.b.	n.b.	2007	0,38
<b>Nickel</b>	n.b.	n.b.	705	0,32
<b>Zink</b>	3552	0,150	n.b.	n.b.

In beiden Versuchsböden liegen sowohl die Gesamtgehalte als auch die mobilen Schadstoffanteile in so großen Mengen vor, dass dringender Sanierungsbedarf besteht.

### 5.8 Mobilisierbarkeitsuntersuchungen

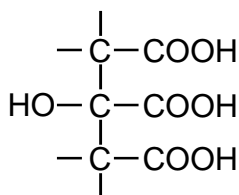
Die Anwendung der elektrokinetischen Effekte Elektroosmose und Elektromigration zur Reinigung kontaminierter Böden setzt die Löslichkeit der zu sanierenden Schadstoffe im Bodenwasser voraus. Zur Verbesserung der Löslichkeit ist die Zugabe von Elutionsmitteln möglich.

Bei dem Versuchsboden 1, der mit den Schwermetallen Blei, Cadmium und Zink kontaminiert ist, können zur Erhöhung der Schadstoffmobilisierbarkeit grundsätzlich Komplexbildner, Salzlösungen, Säuren und Laugen verwendet werden. Insbesondere ist zu beachten, dass im Hinblick auf eine In-Situ-Anwendung über die zu entfernenden Schadstoffe hinaus keine weiteren ökologisch bedenklichen Stoffe in den Boden eingebracht werden.

Neben der Schadstoffmobilisierung birgt der Einsatz von Reagenzien auch die Gefahr der Veränderung der Bodenmatrix, führt zu neuen Boden-Schadstoffwechselwirkungen und kann sogar eine erhöhte Sorption von komplexen Schwermetallverbindungen an der Bodenmatrix zur Folge haben [92].

Einen geringen Einfluss auf die Bodenökologie haben wässrige Lösungen von den Salzen Calciumchlorid, Natriumnitrat, Ammoniumchlorid und Ammoniumacetat. Mit diesen Elutionsmitteln werden Schwermetalle jedoch nur in geringem Maß mobilisiert, so dass abgesehen von Zink und Cadmium weniger als der pflanzenverfügbare Anteil eluiert werden kann [77, 80].

Organische Säuren (wie z.B. Weinsäure oder Zitronensäure), die aufgrund der Molekülstruktur in der Lage sind, sich mehrfach koordiniert an ein Schwermetallkation anzulagern (Komplexbildung), verbessern das Elutionsverhalten von Schwermetallen deutlich. Durch die Zugabe dieser Säuren werden die Schwermetalle aufgrund der Absenkung des pH-Wertes von den Bodenpartikeln desorbiert und deren Löslichkeit im Bodenwasser aufgrund der jeweiligen Komplexbildungsreaktion erhöht. In der Literatur wird eine wässrige Zitronensäurelösung für die Elution der Schwermetalle Blei, Cadmium und Zink aus Böden und Kompost als besonders gut geeignet beschrieben [81] und ihre Anwendung bei der elektrokinetischen Bodensanierung vorgeschlagen [59]. Zitronensäure ist als Grundstoff für die Nahrungsmittelindustrie großtechnisch verfügbar und als natürlich vorkommende Säure als Bestandteil von Bodenlösungen nachgewiesen [84]. Metallkationen können von dem Zitronensäuremolekül (s. Abb. 17) über die drei Carboxylgruppen und einer Hydroxidgruppe vierfach koordiniert werden, wodurch sehr stabile Metall-Zitrat-Komplexe entstehen.



**Abb. 17: Strukturformel der Zitronensäure**

In wässriger Lösung wirkt die Zitronensäure je nach pH-Wert in ein-, zwei- oder dreifach protonierter Form als Komplexbildungsreagenz; die Metall-Zitrat-Komplexe können je nach Ladungszahl des komplexierten Metallkations in positiv oder negativ geladener bzw. neutraler Form vorliegen. Welche Spezies sich tatsächlich ergibt, hängt neben dem pH-Wert noch von der Gegenwart anderer zur Komplexbildung mit Zitronensäure fähiger Metallkationen und der

Stabilität aller möglicher Metall-Zitrat-Komplexe ab. Modellrechnungen legen den Schluss nahe, dass bei pH-Werten < 5 keine negativ geladenen Blei-, Cadmium- und Zink-Zitrat-komplexe vorliegen [82].

In ersten elektrokinetischen Sanierungsexperimenten mit dem Versuchsboden 1 wurde der Einsatz von Elutionshilfsmitteln untersucht. Zur Ermittlung eines geeigneten Reagenzes für die Entfernung der Schwermetalle Blei, Cadmium und Zink wurden Elutionen in einem Boden-Eluatverhältnis von 1:10 nach DIN 38414-S4 mit verschiedenen Lösungen - vgl. Tab. 4, Spalte 1 -, deren pH-Werte mit Natronlauge (NaOH) bzw. Salzsäure (HCl) eingestellt wurden, je zweimal durchgeführt und die Menge des nach dem Elutionsversuch im Boden verbliebenen Schadstoffrestes im Königswasserauszug (DIN 38414-S7) bestimmt.

Bei der Ermittlung eines geeigneten Elutionsmittels unter elektrokinetischen Bedingungen ist zu beachten, dass der pH-Wert möglichst nicht unter 4,5 liegt, da im stärker sauren Bereich der zur Kathode gerichtete elektroosmotische Fluss nicht mehr ausgebildet und in seiner Richtung umgekehrt wird [7].

Die mit dem jeweiligen Elutionsmittel eluierbaren Anteile der Schadstoffe Blei, Cadmium und Zink im Vergleich zum gesamten im Königswasserauszug (DIN 38414-S7) bestimmten Schadstoffgehalt sind in Tab. 4 dargestellt.

**Tab. 4: Die auf den Gesamtgehalt bezogene Eluierbarkeit der Schwermetalle Blei, Cadmium und Zink aus dem Versuchsboden 1 bei verschiedenen Elutionsmitteln (nach DIN 38414-S4)**

	<b>Blei</b> <b>[Mass.-%]</b>	<b>Cadmium</b> <b>[Mass.-%]</b>	<b>Zink</b> <b>[Mass.-%]</b>
<b>Wasser, pH 7,1</b>	0,1	3,4	0,3
<b>CaCl<sub>2</sub>-Lösung (0,1 M), pH 7,0</b>	0,8	30,0	1,8
<b>NaCl-Lösung (0,05 %), pH 6,9</b>	0,2	6,0	0,6
<b>NaCl-Lösung (0,5 %), pH 6,9</b>	0,8	13,7	1,2
<b>NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (0,1 M), pH 6,0</b>	0,2	17,2	17,2
<b>NH<sub>4</sub>Ac-Lösung (1 M), pH 6,0</b>	36,3	39,9	7,3
<b>EDTA-Lösung (0,025 M), pH 4,5</b>	73,0	58,6	29,5
<b>Zitronensäure (2 %), pH 4,5</b>	51,3	56,9	32,0
<b>Zitronensäure (5 %), pH 4,5</b>	59,2	62,3	36,5

**Zitronensäure (2 %), pH 2,3**

29,0

43,6

22,3

Die Elutionsuntersuchungen zeigen, dass die Gegenwart von schwach komplexierend wirkenden Chloridionen die Eluierbarkeit des leicht mobilisierbaren Cadmiums erhöht, die der Schwermetalle Blei und Zink dagegen kaum verbessert [83].

Die Verwendung einer 1 M Ammoniumacetatlösung (pH 6,0) erhöht die Elutionsausbeute sowohl der zur Aminokomplexbildung fähigen Schwermetalle Cadmium und Zink als auch des Acetatkomplexbildners Blei.

Die Elution von Blei und Zink kann besonders durch die Gegenwart von stark komplexierend wirkenden Anionen wie Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Zitrat verbessert werden, wobei die Erhöhung der Zitratkonzentration von 2 auf 5 % zu wenig erhöhten Elutionsausbeuten führt. Das Absenken des pH-Wertes von 4,5 auf 2,3 hat dagegen eine Verschlechterung der Elutionsergebnisse zur Folge, da die Zitronensäure im stark sauren Bereich nicht mehr vollständig deprotoniert vorliegt und damit weniger stabile Komplexe ausbildet. Der eluierbare Anteil der Schadstoffe Blei, Cadmium und Zink lag bei der 2 %igen Zitronensäure (pH 4,5) zwischen 31 und 56 Mass.-%.

Die mit Ethylendiamintetraacetat (EDTA) eluierbare Schadstoffmenge weist auf eine im Boden vorwiegend an Huminstoffen komplex gebundene Schadstoffmenge hin, was von den untersuchten Schwermetallen vor allem für das Blei, nicht jedoch für Zink und Cadmium zu erwarten ist [77]. Die Elutionsergebnisse dieser Schadstoffe aus dem Versuchsboden 1 bestätigen dies. Der Einsatz des biologisch nur langsam abbaubaren synthetischen Komplexbildners EDTA zu Sanierungszwecken ist jedoch sowohl aus bodenökologischen Gründen als auch im Hinblick auf mögliche Grundwasserkontaminationen als problematisch einzustufen [84].

Eine Möglichkeit der Beurteilung der ökotoxikologischen Wirksamkeit von Schwermetallen in Böden ist die Bestimmung der Bindungsformen dieser Elemente an die Bodenmatrix. Nach Zeien und Brümmer [85] kann dies durch eine sequenzielle Extraktion, in der eine einzelne Bodenprobe mit einer Reihe von Elutionsmitteln mehrfach extrahiert wird, ermittelt werden. Die Elutionsmittel sind dabei so gewählt, dass zunächst die mobilen, dann die leicht mobilisierbaren und anschließend die zunehmend immobilere Schwermetallfraktionen erfasst werden.

Anhand des Versuchsbodens 2 wurde überprüft, ob die entfernbare Schadstofffracht einer bestimmten Extraktionsfraktion zugeordnet werden kann. Die sequenzielle Extraktion - vgl. Tab. 6 - wurde am Lehrstuhl für angewandte Geologie der Universität Karlsruhe auf Basis der Methode nach Zeien und Brümmer um einen Schritt zur Bestimmung der anionisch austauschbaren Fraktion erweitert und dort durchgeführt. Die Bestimmung der anionisch austauschbar gebundenen Schadstofffraktion ist für die Anwendung der Elektromigration als Sanierungsmechanismus erforderlich, um die Wanderungsrichtung der Schadstoffe im elektrischen Feld abschätzen zu können.

**Tab. 5: Sequenzielle Extraktion zur Bestimmung unterschiedlich gebundener Schadstofffraktionen in Böden**

Nr.	Fraktion	Extraktionsmittel
1	wasserlöslich	H <sub>2</sub> O pH 7, mit NH <sub>4</sub> OH (Ammoniaklösung) eingestellt
2	kationisch austauschbar	1 mol/l NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> pH 7, mit NH <sub>4</sub> OH (Ammoniaklösung) eingestellt
3	anionisch austauschbar	0,5 mol/l NH <sub>4</sub> F pH 7, mit Ammoniaklösung eingestellt
4	karbonatisch gebunden	0,1 mol/l NH <sub>4</sub> Ac pH 5, mit 50 %iger HAc eingestellt
5	leicht reduzierbar (v.a. Mn-Oxide)	0,1 mol/l NH <sub>3</sub> OH-Cl 1,0 mol/l NH <sub>4</sub> Ac pH 6, mit verd. HCl eingestellt
6	organisch gebunden	0,025 mol/l (H-)EDTA pH 4,6, mit verd. Ammoniaklösung eingestellt
7	gering kristallisierte Fe-Hydroxide	0,2 mol/l NH <sub>4</sub> -Oxalatpuffer pH 3,25, mit verd. Ammoniaklösung eingestellt
8	gut kristallisierte Fe-Hydroxide, -Oxide	0,2 mol/l NH <sub>4</sub> -Oxalatpuffer 0,1 mol/l Ascorbinsäure pH 3,25, mit verd. Ammoniaklösung eingestellt
9	Residualfraktion	Königswasserauszug DIN 38414-S7

Die nach dieser Extraktionsmethode erhaltenen prozentualen Anteile der Schwermetalle in den einzelnen Fraktionen des Versuchsboden 2 sind in Tab. 6 aufgelistet.

**Tab. 6: Prozentuale Massenanteile der in den Fraktionen enthaltenen Schwermetalle (Versuchsboden 2)**

<b>Fraktion</b>	<b>Arsen</b>	<b>Kupfer</b>	<b>Blei</b>	<b>Nickel</b>	<b>Cadmium</b>
<b>wasserlöslich</b>	1,75	0,85	0,35	1,35	1,42
<b>kationisch austauschbar</b>	7,63	10,38	0,24	11,66	6,89
<b>anionisch austauschbar</b>	18,31	15,35	0,29	4,68	4,36
<b>karbonatisch gebunden</b>	18,78	32,05	44,01	30,49	62,21
<b>leicht reduzierbar (v.a. Mn-Oxide)</b>	4,77	4,14	11,08	7,85	7,81
<b>organisch gebunden</b>	7,86	23,2	17,27	10,71	4,19
<b>gering kristallisierte Fe-Hydroxide</b>	23,87	9,01	14,97	27,65	3,86
<b>gut kristallisierte Fe-Hydroxide, -Oxide</b>	3,3	1,95	2,61	3,83	2,06
<b>Residualfraktion</b>	13,72	3,08	9,18	1,79	7,19

Man erkennt, dass im Versuchsboden 2 die karbonatisch gebundene Fraktion am stärksten mit allen untersuchten Schwermetallen belastet ist. In der anionisch austauschbaren Fraktion ist vor allem Arsen und Kupfer in nennenswerten Anteilen vorhanden. Organisch gebunden liegen in erster Linie die starken Komplexbildner Blei und Kupfer vor, die Anteile in dieser Fraktion nehmen in der Reihenfolge Cu > Pb > Ni > As > Cd ab. Weiterhin ist anhand der sequenziellen Extraktion zu erkennen, dass vor allem Arsen und Nickel in wesentlichen Anteilen in der gering kristallisierten Fe-Hydroxidfraktion zu finden sind. Die Fraktion der Mn-Oxide und der gut kristallisierten Fe-Hydroxide bzw. -Oxide ist nur gering mit den untersuchten Schadstoffen belastet. Bezogen auf die Gesamtfracht an Schadstoffen ist der mobile Anteil aller Schwermetalle gering. Besonders auffällig ist, dass das Arsen, dessen Verbindungen als gut wasserlöslich gelten, in der Residualfraktion mit dem höchsten Anteil aller untersuchten Schwermetalle enthalten ist.



Um das Migrationsverhalten eines Schadstoffs im elektrischen Feld beurteilen zu können, sind genaue Kenntnisse über die vorliegende Schadstoffspezies erforderlich. Die sequenzielle Extraktion liefert dabei erste Kenntnisse darüber, ob in einem Boden Schadstoffe in anionischer oder kationischer Form vorliegen. Einen weiteren Hinweis, welche Schwermetallspezies in einem Boden zu erwarten sind, können Redoxpotenzial ( $E_H$ )-pH-Diagramme liefern. Diese zeigen die Stabilitätsbereiche unterschiedlicher Stoffspezies in wässrigen Lösungen in Abhängigkeit von Redoxbedingungen und pH-Wert unter normierten Bedingungen auf (s. Kap. 6.5.4). Die tatsächlichen Stabilitätsbereiche hängen jedoch von der Gegenwart aller in der Lösung vorhandenen Stoffe (Komplexbildner, Ionen, Kolloide) ab. Da in Böden unter elektrokinetischen Sanierungsbedingungen weder die Art und Konzentration dieser Stoffe noch das vorherrschende Redoxpotenzial konstant ist, ist eine Speziesbestimmung mittels solcher  $E_H$ -pH-Diagramme nur näherungsweise möglich.

## 6 Sanierungsexperimente

Die einzelnen Laborsanierungsexperimente wurden in den in Kap. 4 beschriebenen Versuchsböden aufgrund der langen Versuchszeiten meist parallel an zwei bzw. drei Versuchsanlagen durchgeführt. Die Versuchsparameter der im Folgenden erläuterten Sanierungsexperimente sind in Tab. 7 zusammengestellt.

**Tab. 7: Parameter der Sanierungsexperimente in den Laborversuchsanlagen**

Anlage	Untersuchungen zur vollständigen Schwermetallentfernung			Untersuchungen zur Entfernung der mobilen/mobilisierbaren Schadstofffracht			
	1	2	3	1	2	1	2
<b>Boden<sup>*)</sup></b>	Versuchsboden 1			Versuchsboden 1		Versuchsboden 2	
$k_f$ -Wert [cm/s]	$2,75 \times 10^{-4}$	$3,72 \times 10^{-4}$	$14,1 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	n.n.	
<b>Füllmaterial<sup>**)</sup></b>	Versuchsboden 1	Lösslehm		Quarzsand		Lösslehm	
<b>Werkstoffe</b>							
Anodenbrunnen	Polyethylen ( $\varnothing_a$ 75 mm, d 7 mm, L 310 mm, Porenweite 200 $\mu$ m)						
Kathodenbrunnen	Polyethylen ( $\varnothing_a$ 75 mm, d 7 mm, L 310 mm, Porenweite 200 $\mu$ m)						KATR <sup>***)</sup>
Anode	Titanrohr ( $\varnothing_a$ 18,8 mm, d 1,2 mm, L 200 mm)						
Kathode	Titanrohr ( $\varnothing_a$ 18,8 mm, d 1,2 mm, L 200 mm)					Kupferrohr <sup>****)</sup>	
<b>Versuchstage</b>	211	221	220	71	63	76	76
<b>Elektrische Größen</b>							
Strom [mA]							
tagsüber	400 - 2.000	400 - 200	400 - 2.000	300 - 500	130 - 500	200 - 300	200 - 300
nachts	70 - 700	70 - 800	70 - 600	100 - 500	100 - 500	5 - 20	5 - 20
Spannung [V]							
tagsüber	30 - 200	30 - 76	30 - 100	14 - 65	20 - 43	15 - 120	20 - 100
nachts	5 - 90	5 - 30	5 - 54	5 - 20	5 - 30	4 - 30	4 - 30
<b>Kathodenbrunnen</b>							
Lösung	Leitungswasser			Leitungswasser			
Neutralisierung	HNO <sub>3</sub> (65%ig), Zitronensäure (s)			HCl (3,2m)	Zitronensäure(2%ig)	HCl (3,2m)	
<b>Anodenbrunnen</b>							
Lösung	Zitronensäure 2%ig, pH 4,5			Leitungswasser			
Neutralisierung	keine			mit NaOH (4,2m)			

<sup>\*)</sup> Boden zwischen den Elektrodenbrunnen

<sup>\*\*)</sup> Füllmaterial unter Elektrodeneinbautiefe und hinter den Elektrodenbrunnen

<sup>\*\*\*)</sup> Kationenaustauschmembranrohr (EDCORE<sup>®</sup>, Tokuyama Soda;  $\varnothing_a$  62,25 mm, d 2,8 mm, L 240 mm)

<sup>\*\*\*\*)</sup> Kupferrohr DIN EN 1057 ( $\varnothing_a$  18,0 mm, d 1,2 mm, L 200 mm)

Die Bodenschicht unter der Elektrodeneinbautiefe sowie die Bereiche hinter den Elektrodenbrunnen in den Versuchsboxen wurden meist mit unkontaminiertem Material (Quarzsand, Lösslehm) befüllt. Der Bereich zwischen den Elektrodenbrunnen enthielt 15 - 25 kg Versuchsboden. Vor dem Anlegen des elektrischen Feldes wurde der Wasserleitfähigkeitskoeffizient jeder Versuchsbox bestimmt (s. Kap. 6.1).

### **6.1 Bestimmung des Wasserleitfähigkeitskoeffizienten**

Bei den meisten Anwendungen elektrokinetischer Techniken zur Bodensanierung tritt ein gerichteter Fluss des Bodenwassers auf oder wird gezielt angestrebt. In der Natur ist das Ausmaß der Wasserbewegung in Böden abhängig vom hydraulischen Gefälle und der Durchlässigkeit (gleich Wasserleitfähigkeit) des Bodenkörpers.

Um zu verhindern, dass eine hohe Wasserleitfähigkeit bei etwaigem auftretenden hydraulischen Gefälle die Ausbildung eines elektroosmotischen Flusses beeinträchtigt, wurde der Bodenkörper beim Einbau in die Versuchsanlagen verdichtet und vor Versuchsbeginn der Wasserleitfähigkeitskoeffizient  $k_f$  ermittelt. Dieser wird mit Hilfe der Darcy-Gleichung für die Berechnung von Stoffströmen bestimmt, die im eindimensionalen Fall bei konstantem hydraulischen Gefälle lautet:

$$Q := k_f A \frac{\Delta \psi}{\Delta l} \quad \Rightarrow \quad k_f = \frac{Q}{A} \left( \frac{\Delta \psi}{\Delta l} \right)^{-1}$$

$Q$       Volumenstrom [ $\text{m}^3/\text{s}$ ] (pro Zeiteinheit abgepumpte Menge am Elektrodenbrunnen),

$k_f$       Wasserleitfähigkeitskoeffizient [ $\text{m/s}$ ],

$A$       durchströmte Querschnittsfläche [ $\text{m}^2$ ],

$\Delta \psi$     hydrostatische Potenzialdifferenz [ $\text{m}$ ] (Differenz der Füllstandshöhen in den Elektrodenbrunnen),

$\Delta l$     durchflossene Strecke [ $\text{m}$ ] (Elektrodenbrunnenabstand) und

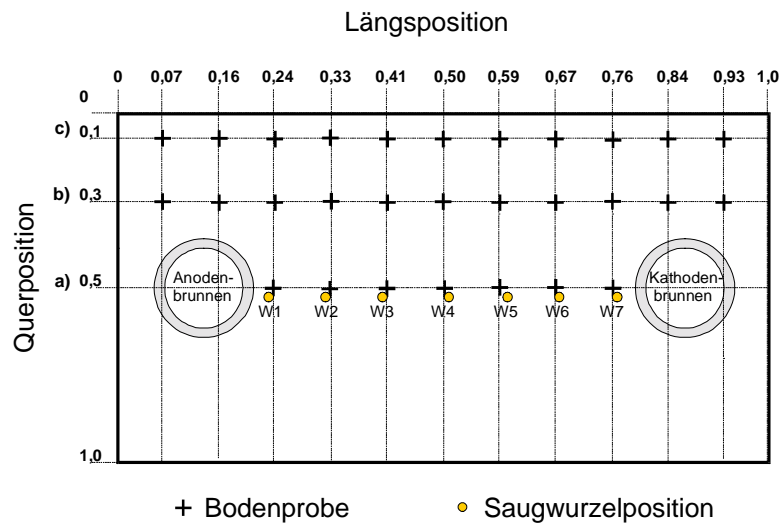
$\Delta \psi / \Delta l$  hydraulisches Gefälle.

Nach diesem Ansatz hängt der Wasserleitfähigkeitskoeffizient vom eingestellten Quotienten aus der Füllstandshöhendifferenz und dem Brunnenabstand ab. Die  $k_f$ -Werte der in die La-

boranlagen (vgl. Tab. 7) eingebauten Böden können damit nicht nur untereinander, sondern auch mit denen des in die Technikumsanlage eingebauten Bodens verglichen werden.

## 6.2 Beprobung der Bodenkörper in den Laborversuchsboxen

Der Verlauf der elektrokinetischen Sanierung wurde in den Laboranlagen durch periodische Entnahme von Bodenwasserproben an sieben Positionen (Saugwurzeln) zwischen den Elektroden überwacht - vgl. Abb. 18.



**Abb. 18: Beprobungspunkte der Laborversuchsboxen**

Die Bodenwasserproben wurden auf ihren pH-Wert und Schadstoffgehalt untersucht. Die im elektrokinetischen Experiment aus dem Bodenkörper entfernte Menge an Schwermetallen wurde durch Analyse von Bodenproben, die in einer horizontalen Ebene an 29 Positionen (Abb. 18) entnommen wurden, ermittelt. Die Entnahmepositionen wurden dabei so gewählt, dass der Einfluss der radialen Ausbildung des elektrischen Feldes und etwaige Randeffekte erfasst werden konnten.

## 6.3 Versuche zur vollständigen Reinigung eines schwermetallkontaminierten lehmigen Sands (Versuchsboden 1)

Zunächst wurden die Laborversuchsanlagen-Sanierungsexperimente mit dem in erster Linie mit den Schwermetallen Blei, Cadmium und Zink kontaminierten Versuchsboden 1 durchgeführt (Versuchsparameter s. Tab. 7). Dabei wurde die vollständige Entfernung der Schwermetallfracht unter Einfluss eines elektrischen Feldes angestrebt. Als Elektroden wurden inerte mischoxidbeschichtete Titanrohre verwendet. Da diese selbst nicht an den elektrochemischen Stoffumwandlungsprozessen teilnehmen, führen die an den

Elektrodenoberflächen ablaufenden Redoxprozesse vor allem zur elektrolytischen Spaltung des Brunnenwassers (s. Kap. 2.4).

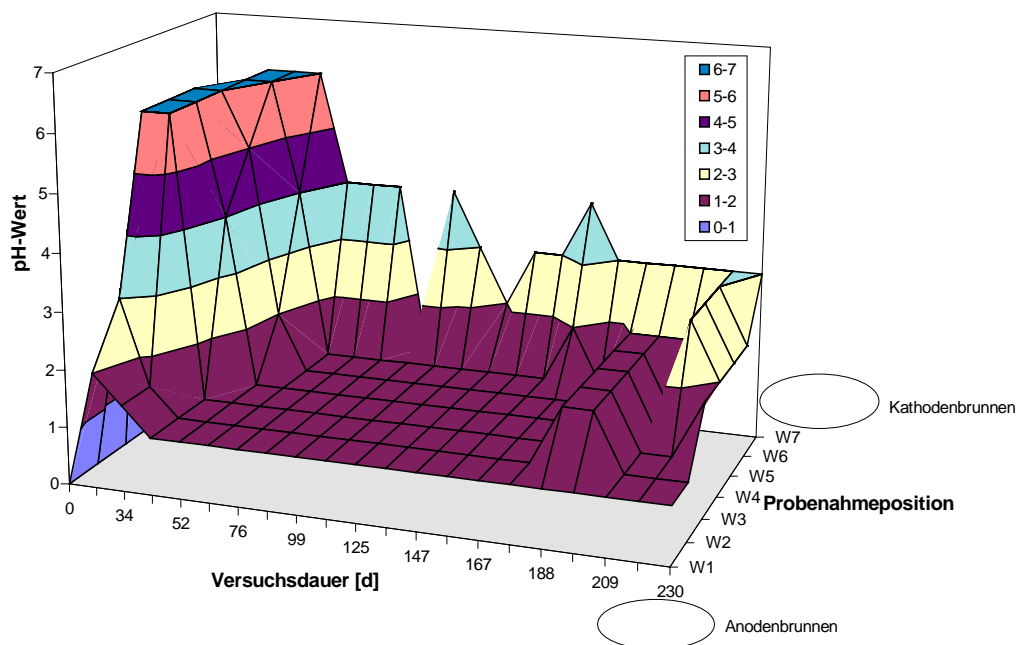
Um eine Verstopfung des Bodenkörpers durch die kathodenseitig entstehende Lauge zu verhindern, wurde diese durch manuelle Zugabe von Säure neutralisiert. Die an der Anode entstehenden Protonen wurden dagegen nicht kompensiert, um durch den Eintrag von Säure in den elektrokinetisch behandelten Bodenkörper eine möglichst vollständige Mobilisierung der Schwermetalle zu erreichen. Als Brunnenlösung wurde die in Vorversuchen als geeignetes Extraktionsmittel für den Versuchsboden 1 ermittelte 2 %ige Zitronensäurelösung (pH 4,5) eingesetzt. Die Neutralisierung der kathodenseitig entstehenden Lauge erfolgte durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure (35 %ig), rauchender Salpetersäure (65 %ig) bzw. Zitronensäurepulver. Es zeigte sich, dass die erforderlichen Säuremengen näherungsweise den nach Gl. (5) theoretisch berechneten Mengen entsprechen. Da die Zugabe in den Kathodenbrunnen manuell erfolgen musste, wurde der Stromfluss nachts und an den Wochenenden auf 0,1 A reduziert, um den Laugeeintrag in den Bodenkörper zu minimieren. Dadurch stellten sich in den zu behandelnden Bodenkörpern Feldstärken von 5 - 25 V/m ein.

Die Wasserleitfähigkeitskoeffizienten der Bodenkörper in den Laboranlagen wurden im wassergesättigten Zustand bestimmt (Saugspannung 0 bis 5 hPa). Es ergaben sich für Lösslehm (sandiger Ton) Werte um  $4,8 \times 10^{-6}$  cm/s und für die mit dem Versuchsboden 1 (lehmgiger Sand) befüllten Versuchsboxen Werte von  $2,75 \times 10^{-4}$  bis  $14,1 \times 10^{-4}$  cm/s (vgl. auch Tab. 7). Die  $k_f$ -Werte zeigten damit die in der Literatur beschriebene starke Abhängigkeit von der Korngröße des Bodens [77]; natürliche, wassergesättigte Böden weisen je nach Korngrößenverteilung Werte zwischen  $10^{-5}$  cm/s für tonige Böden bis  $10^{-1}$  cm/s für sandige Böden auf [77].

Die Tatsache, dass die gemessenen Wasserleitfähigkeitskoeffizienten unterhalb von  $10^{-3}$  cm/s liegen, deutet auf dichte Bodenkörper in den Versuchsboxen hin, die keine großen, miteinander verbundenen Grobporen aufweisen; d.h. die strömungsmechanischen Gegebenheiten können näherungsweise mit denen ungestörter Bodenkörper verglichen werden. Die starken Schwankungen der  $k_f$ -Werte untereinander belegen, dass der Einfluss des hydraulischen Gefälles ( $\Delta\Psi/\Delta l$ ) auf die Durchströmbarkeit des Bodenkörpers für jede Anlage einzeln bestimmt und für sich betrachtet werden muss.

### 6.3.1 Veränderung des Bodenwasser-pH-Wertes

Während der elektrokinetischen Laborversuche wurden die an der Kathode elektrolytisch entstehenden Hydroxidionen durch Zugabe von Säure neutralisiert. Von einer Neutralisierung der an der Anode entstehenden Protonen wurde abgesehen, um durch den Säureeintrag eine verbesserte Mobilisierung der Schwermetalle zu erzielen. Der anodenseitige Säureeintrag verursachte neben der Mobilisierung der Schwermetallionen aber auch die Auflösung des im Boden enthaltenen Kalks; dadurch ging die puffernde Wirkung des Bodens verloren und im Laufe der Sanierung versauerte der gesamte behandelte Bodenkörper eintrat. Der pH-Wert des Bodenwassers wurde während der elektrokinetischen Sanierungsexperimente in Bodenwasserproben, die an den in Abb. 18 beschriebenen Probenahmepositionen regelmäßig entnommen wurden, mittels farbfixierten Indikatorstäbchen (Macherey-Nagel) bestimmt. Die Änderung des Bodenwasser-pH-Wertes mit der Versuchsdauer ist exemplarisch anhand der Anlage 2 in Abb. 19 dargestellt.



**Abb. 19: Verlauf des Bodenwasser-pH-Wertes während des Sanierungsexperiments (Anlage 2)**

Man erkennt, wie der anodenseitige Eintrag elektrolytisch erzeugter Säure bereits nach 23 Versuchstagen den pH-Wert des Bodenwassers im Bereich der Anode (Saugwurzelposition W1, vgl. Abb. 18) auf pH 1 absinken lässt. Die Verringerung des pH-Wertes schreitet mit zunehmender Versuchsdauer in Richtung Kathode fort und hat nach 66 Versuchstagen fast den Kathodenbrunnen erreicht. In unmittelbarer Nähe des Kathodenbrunnens (Saugwurzel-

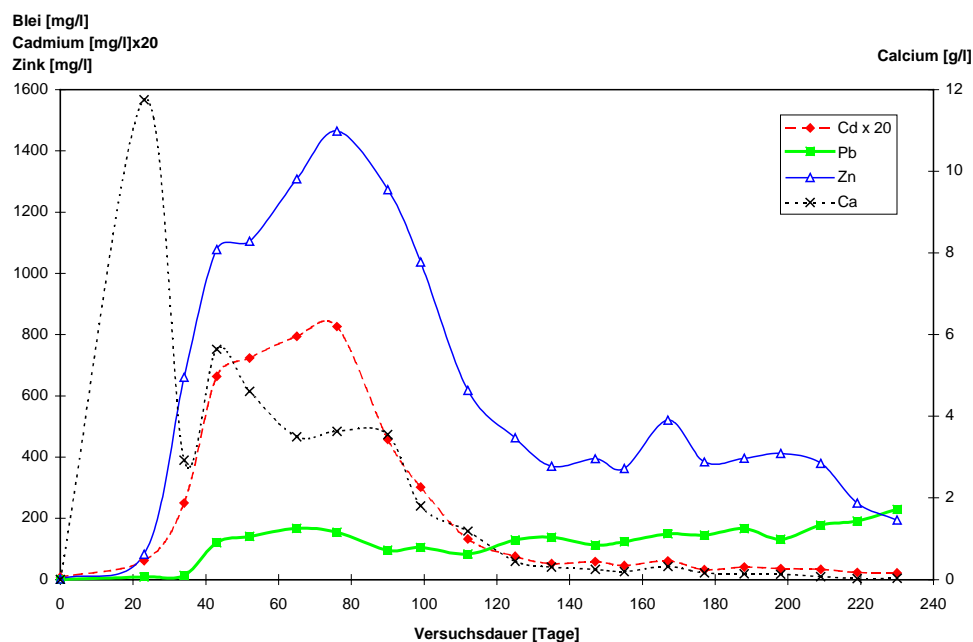
position W7) wirkt sich die Neutralisierung des Kathodenbrunnenwassers auch auf den Bodenkörper aus, so dass hier der pH-Wert in den letzten Versuchswochen bei etwa 3 lag.

Die Versauerung des gesamten Bodenkörpers hat nach etwa 50 Tagen elektrokinetischer Behandlung zum Erliegen des elektroosmotischen Flusses geführt. Als sanierungsbestimmender Prozess stand deshalb nur mehr die Elektromigration geladener Schadstoffspezies zur Verfügung.

### 6.3.2 Veränderung der mobilen Schadstofffracht

In den Laborversuchsanlagen ermöglicht die periodische Entnahme von Bodenwasserproben an sieben Positionen zwischen den Elektroden die Überwachung des Sanierungsprozesses (siehe Abb. 18). Die in den Bodenwasserproben ermittelten Schadstoffgehalte geben dabei direkt die zum Probenahmezeitpunkt mobil im Bodenkörper vorliegende Schadstoffmenge wieder.

Der anodenseitige Eintrag von Säure führte bei den Laborversuchen zunächst zu einer Auflösung des im Boden enthaltenen Kalks und damit zur Mobilisierung großer Mengen an Calciumionen. Nach 20 Versuchstagen lag eine sehr hohe mittlere Calciumkonzentration im Bodenwasser von 11 g/l (Anlage 3) bis 28 g/l (Anlage 1) vor. Der Verlauf der mittleren Schadstoffkonzentrationen ist exemplarisch anhand der Anlage 2 in Abb. 20 dargestellt.



**Abb. 20: Mittlere Schadstoffkonzentration im Bodenwasser im Laufe des elektrokinetischen Laborversuchs:** Mittelwert der Metallkonzentrationen der Bodenwasserproben aus den Probenahmepositionen W1 - W7 (s. Abb. 18), Anlage 2

Im weiteren Versuchsverlauf nahm die Calciumkonzentration wieder ab. Sie betrug bei Versuchsende zwischen 30 mg/l (Anlage 2) und 300 mg/l (Anlage 1).

Nach den Calciumionen wurden die Schwermetallionen mobilisiert. Dabei stieg die mittlere Schadstoffkonzentration im Bodenwasser des behandelten Bodenkörpers von weniger als 1 mg/l zwischenzeitlich um bis zu 4 Zehnerpotenzen auf mehr als 1 g/l gegenüber dem Ausgangsniveau an (Abb. 20).

Damit wurde das Gefährdungspotenzial, das von dem kontaminierten Boden ausgeht, während der Sanierung gegenüber dem Beginn deutlich erhöht. Sollte bei einer realen Sanierung eine Entfernung gebundener Schadstoffe aus einem kontaminierten Bodenkörper angestrebt werden, darf deshalb eine elektrokinetische Bodenbehandlung keinesfalls vorzeitig abgebrochen werden. Auch nach Versuchsende war die Schwermetallkonzentration im Bodenwasser noch sehr hoch.

Nach Abschluss der Sanierungsexperimente wurde der mobile Schadstoffanteil im behandelten Bodenkörper durch Analyse des Bodeneluats nach DIN 38414-S4 bestimmt. Die Gehalte sind denen der unbehandelten Bodenkörper in der Tab. 8 gegenübergestellt.

**Tab. 8: Schwermetallgehalte im Bodeneluat nach DIN38414-S4 vor und nach der elektrokinetischen Behandlung in den Laborversuchsanlagen**

		Blei [mg/l]	Cadmium [mg/l]	Zink [mg/l]	pH-Wert
Anlage 1	vor Sanierung	0,09	0,04	0,15	6,9
	nach Sanierung	2,82	1,72	56,40	5,2
Anlage 2	vor Sanierung	0,30	0,30	2,61	6,7
	nach Sanierung	9,15	0,12	14,70	3,1
Anlage 3	vor Sanierung	0,30	0,30	2,61	6,7
	nach Sanierung	15,23	0,17	14,69	2,1

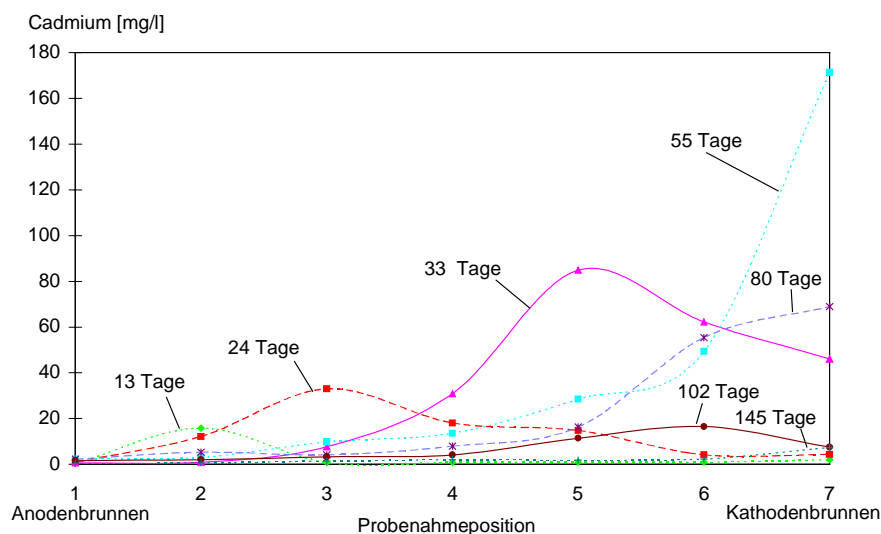
Die Ausgangswerte der Anlage 1 weichen von denen der Anlagen 2 und 3 ab, da die Anlage 1 mit einer mit den Schwermetallen Blei, Cadmium und Zink etwas geringer belasteten Bodencharge befüllt wurde.

Der Gehalt des leicht mobilen Cadmiums im Bodeneluat betrug für die Anlagen 2 und 3 nach der elektrokinetischen Behandlung nur noch 40 - 50 % der Ausgangskonzentration. Der hohe Gehalt im Eluat des Bodens aus der Anlage 1 nach der elektrokinetischen Behandlung ist darauf zurückzuführen, dass die Migration des Cadmiums zur Kathode durch Ausfällung von Carbonaten und Hydroxiden im Bereich des Kathodenbrunnens behindert wurde (s. Kap.



6.3.3). In allen Anlagen ist die Konzentration der Schwermetalle Zink und Blei im Bodeneluat nach der elektrokinetischen Behandlung deutlich höher (Faktor 5 - 350) als im Originalboden. Dies ist in der Einstellung des chemischen Gleichgewichts zwischen ungelöst vorliegender Schwermetallspezies und der Konzentration der Schwermetalle in der Bodenlösung begründet. Durch die Erniedrigung des pH-Wertes im Bodenkörper wird dieses Gleichgewicht verschoben, so dass sich ein höherer Schwermetallanteil im Bodenwasser löst. Dieser Prozess der Mobilisierung vermehrt einerseits den entfernbaren Anteil an Schwermetallen aus dem Bodenkörper; andererseits erhöht sich aber auch die Gleichgewichtskonzentration der Schwermetalle im Bodenwasser. Schwermetalle, wie das Blei, die schwer löslich sind, sind besonders von diesem Mechanismus betroffen. Der Prozess einer sich immer wieder im Bodenwasser einstellenden hohen Schwermetallkonzentration kann erst durch vollständiges Auflösen der festen Schadstoffspezies oder durch eine Erhöhung des Boden-pH-Wertes gestoppt werden.

In Abb. 21 ist die Änderung der Schwermetallkonzentration im Bodenwasser im Laufe der elektrokinetischen Behandlung exemplarisch anhand der Cadmiumkonzentration der Anlage 2 dargestellt.



**Abb. 21: Veränderung der Konzentration an mobilen Cadmiumionen im Bodenkörper der Laborversuchsbox 2 während der elektrokinetischen Behandlung** (Gleichspannung: 5 - 30 V, Anodenlösung: 2 %ige Zitronensäure (pH 4,5), Stromstärke: 400 - 2000 mA)

Man erkennt zu Beginn der elektrokinetischen Behandlung (nach 13 Versuchstagen) einen Anstieg der Cadmiumkonzentration im Bodenwasser an der Probenahmeposition 2. Dieser wird durch den anodenseitigen Säureeintrag verursacht. Da der Säureeintrag im Laufe des Versuchs weiter voranschreitet, werden mit zunehmender Sanierungsdauer auch Bereiche des

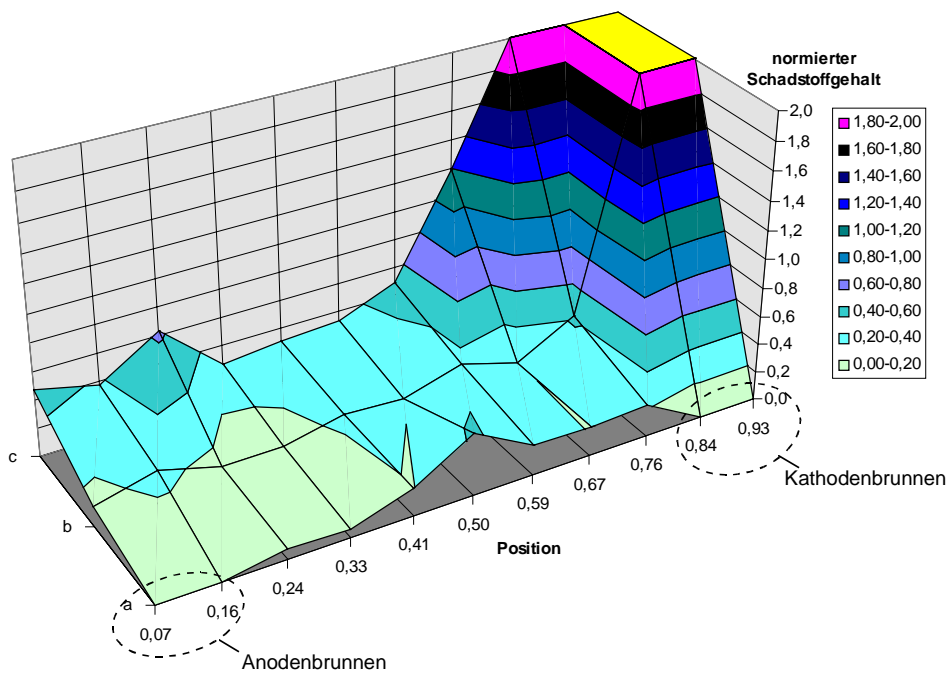
Bodenkörpers versauert, die weiter von der Anode entfernt sind, was dort zu einer Mobilisierung des Cadmiums führt. Darüber hinaus wandern die bereits mobilisierten Cadmiumionen im elektrischen Feld in Richtung Kathode, so dass nach einer Versuchsdauer von 24 Tagen die Konzentration an Cadmiumionen im Bodenwasser in Anodennähe (Probeentnahmestelle 2) wieder abnimmt, im Bereich der Probeentnahmestelle 3 dagegen stark ansteigt. Dieser Prozess ist nach 33 Tagen so weit fortgeschritten, dass sich der anwachsende „Berg“ an Cadmiumionen im Bereich der Probenahmestelle 5 befindet. Nach 42 Versuchstagen geht auch in diesem Bereich die Konzentration an mobilen Cadmiumionen wieder zurück und nach 55 Versuchstagen hat ein großer Teil der Cadmiumkontamination den Bereich des Kathodenbrunnens (Probenahmestelle 7) erreicht. Im weiteren Verlauf der Sanierung nimmt die Cadmiumkonzentration im Bodenwasser des gesamten Bodenkörpers kontinuierlich ab.

### 6.3.3 Schwermetallgehalte im Bodenkörper nach den Sanierungsexperimenten

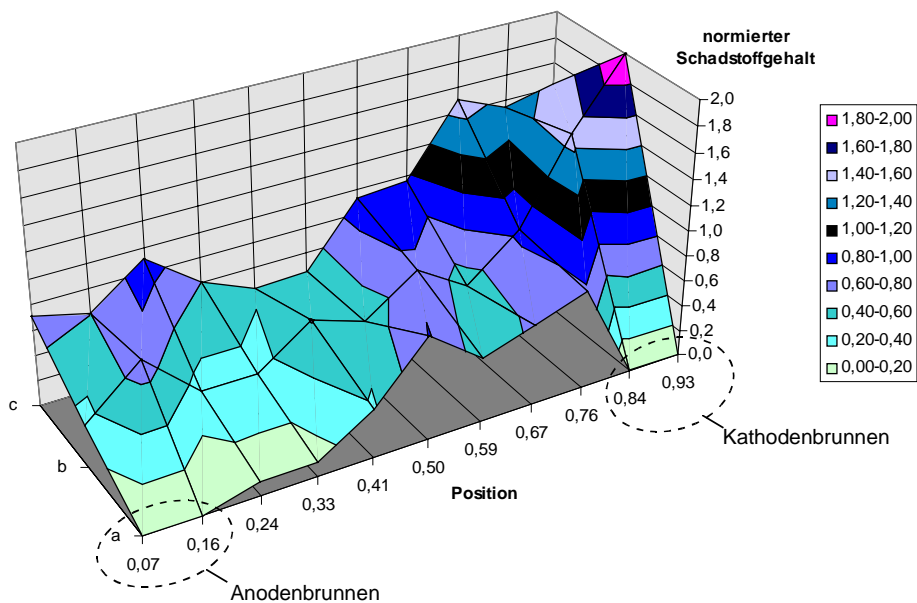
Das elektrische Feld wurde in den Laborversuchsanlagen so lange angelegt, bis die Analyse der Bodenwasserproben keine signifikanten Veränderungen der Schadstoffkonzentrationen mehr ergab. Nach Abschluss der Sanierungsexperimente wurden die nach obigem Probenahmeschema (Abb. 18) entnommenen Bodenproben analysiert und die Schadstoffgehalte mit dem Ausgangsgehalt des Originalbodens verglichen. Wie aufgrund der durchgeführten Extraktionsversuche zu erwarten war, konnte das leicht zu mobilisierende Cadmium am besten und das schwer zu mobilisierende Blei am schlechtesten aus dem Bodenkörper entfernt werden.

Die dreidimensionale Beprobung der behandelten Bodenkörper ergab für die einzelne Bodenkompimente deutliche Unterschiede im Sanierungsergebnis. So waren die Schadstoffrestgehalte in Nähe der Anode, von der der Sanierungsprozess ausgeht, geringer als im Bereich der Kathode. Weiterhin wurde in den Randbereichen der Versuchsboxen eine geringere Reinigungsleistung erzielt als direkt auf der Elektrodenverbindungsline, wo die höchste Feldstärke vorliegt.

In Abb. 22 ist exemplarisch anhand der Anlage 1 der auf den Ausgangsgehalt ( $\equiv 1$ ) normierte Gehalt an Cadmium im wassergesättigten Horizont nach dem Sanierungsexperiment dargestellt. In dieser Darstellung musste aus Softwaregründen die Konzentration in den beiden Elektrodenbrunnen gleich Null gesetzt werden, wovon die Aussage der Diagramme unberührt bleibt.



**Abb. 22: Änderung des Cadmiumgehalts im Bodenkörper durch Sanierung (Anlage 1, Versuchsboden 1) normiert auf den Ausgangsgehalt an Cadmium (0,06 mg/kg  $\equiv$  1)**



**Abb. 23: Änderung des Zinkgehalts im Bodenkörper durch Sanierung (Anlage 1, Versuchsboden 1) normiert auf den Ausgangsgehalt an Zink (4,5 mg/kg  $\equiv$  1)**

Man erkennt, dass der Bereich um den Anodenbrunnen wegen der dort eingetragenen Säure den geringsten Schadstoffgehalt (heller Bereich) an Cadmium enthält. Unmittelbar in der Zone nach dem Anodenbrunnen konnten etwa 94 Mass.-% der Cadmiumbelastung aus dem Boden entfernt werden. Weiterhin wird anhand dieser Darstellung deutlich, dass in den Randbereichen, in denen geringere Feldstärken wirken, nach dem Experiment höhere Schadstoffgehalte verbleiben als auf der Elektrodenverbindungsline. Besonders interessant ist der Bereich neben und hinter den Elektrodenbrunnen, der in dieser Anlage ebenfalls mit kontaminiertem Boden ausgefüllt war. So nahm der Cadmiumgehalt im Bodenkörper neben dem Anodenbrunnen noch etwas ab. Im Bereich neben dem Kathodenbrunnen erhöhte sich dagegen der Cadmiumgehalt um das Vierfache gegenüber der Ausgangskonzentration. Schwermetalle, die im Einfluss des elektrischen Feldes in diesen Bereich gewandert sind, gelangten aufgrund der dort zu geringen Feldstärke nicht mehr in den Kathodenbrunnen und reicherten sich dort an.

Wie Cadmium wurde auch Zink in Anodennähe am besten entfernt und im Bereich neben dem Kathodenbrunnen angereichert (s. Abb. 23). Da Zink jedoch schwerer zu mobilisieren ist, konnten nur 44 bis 55 Mass.-% des Ausgangsgehalts entfernt werden, beim Cadmium dagegen 69 bis 94 Mass.-%.

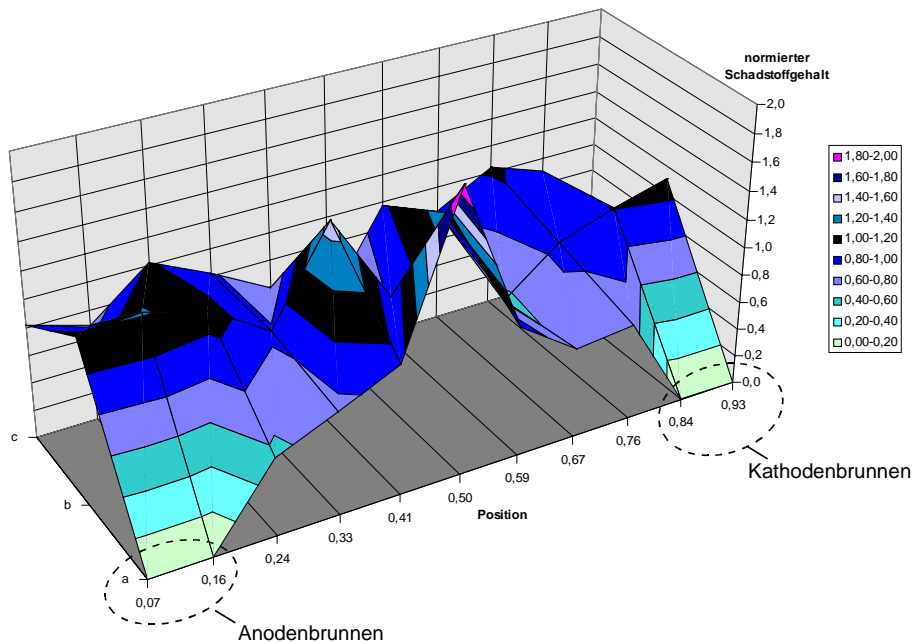
In Tab. 9 sind die in allen Sanierungsexperimenten erzielten Anteile der Schwermetallentfernung für Cadmium und Zink zusammengefasst.

**Tab. 9: Entfernter Schwermetallanteil mit Versuchsboden 1;** wassergesättigter Horizont, Mittelwert der Bodenproben auf der Elektrodenverbindungsline (Bereich a, Abb. 18)

Anlage	Cadmium			Zink		
	1	2	3	1	2	3
entfernter Schadstoffanteil [Mass.-%]	80	69	74	53	44	55

Das Verhalten von Blei weicht von dem der Schwermetalle Cadmium und Zink ab. So stieg die Bleikonzentration im Bodenwasser während der Sanierungsexperimente auch gegen Versuchsende, wie bereits in Kap. 6.3.2 beschrieben, immer weiter an. Trotz dieser Mobilisierung konnte der Schadstoff nur in sehr geringem Maße aus dem Bodenkörper entfernt werden. Die Analyse der Bodenproben ergab eine Anreicherung von Blei in der Mitte der behandelten Bodenkörper bei gleichzeitiger Abnahme der Bleikonzentration im Boden in Nähe der Elektrodenbrunnen.

Anhand der Darstellung in Abb. 24 erkennt man die Anreicherung des Bleis vor allem in Boxenmitte der Anlage 1 um den Faktor 2 und die Abnahme in Nähe der Elektrodenbrunnen auf etwa 50 bis 70 Prozent der Ausgangskonzentration.



**Abb. 24: Änderung des Bleigehalts im Bodenkörper durch Sanierung** (Anlage 1, Versuchsboden 1) normiert auf den Ausgangsgehalt an Blei ( $2,2 \text{ mg/kg} \equiv 1$ )

Blei weist eine starke Tendenz zur Komplexbildung auf, die insbesondere mit der als Elutionsreagenz und Neutralisationsmittel verwendeten Zitronensäure in wässriger Lösung je nach pH-Wert zu anionischen ( $\text{pH} > 5$ ), neutralen  $5 \leq \text{pH} \leq 4$ ) oder kationischen Komplexen ( $\text{pH} < 4$ ) führen kann [82]. Welche Komplexe sich tatsächlich bilden, hängt jedoch auch von der Gegenwart anderer Komplexbildner, wie z.B. weiterer Schwermetalle oder Huminsäuren, ab. Je nach Ladungsart und -größe haben die Bleikomplexe unterschiedliche Wanderungsrichtungen im elektrischen Feld.

In den Laborversuchsboxen lagen gegen Ende der Sanierungsexperimente Bodenwasser-pH-Werte zwischen 2 im Anodenbereich und 6 im Kathodenbereich vor. Dies führte dazu, dass anionische Komplexe aus dem Kathodenbereich aufgrund ihrer elektrophoretischen Beweglichkeit in Richtung Anode wanderten und kationische Blei-Komplexe in Richtung Kathode. In der Boxenmitte verloren die Komplexe wegen des dort vorherrschenden pH-Wertes ihre Ladung und wiesen dadurch keine elektrophoretische Beweglichkeit mehr auf. Da sich darüber hinaus in den Laboranlagen durch das Absenken des pH-Wertes während der Sanie-

rungsexperimente kein elektroosmotischer Fluss mehr einstellte, konnten die ungeladenen Komplexe im elektrischen Feld nicht mehr aus dem Bodenkörper entfernt werden.

#### 6.3.4 Verwendung von Elutionshilfsmitteln

In der Literatur wird häufig der Einsatz von Chemikalien für eine verbesserte Eluierbarkeit von Schwermetallen aus Böden vorgeschlagen [35, 48, 59, 72]. Um eine erneute Belastung des zu behandelnden Bodens mit umweltgefährdenden oder nicht abbaubaren Chemikalien zu vermeiden, wurde als Elutionsmittel in den ersten Laborversuchen eine 2 %ige, Zitronensäure-Zitrat-Pufferlösung (pH 4,5) dem Anodenbrunnen zugeführt (s. Kap. 5.8).

Die zunächst als positiv eingestufte Eigenschaft der sehr guten biologischen Abbaubarkeit der Zitronensäure hat sich im Laufe der Laborversuche als problematisch erwiesen. Durch die Zugabe der Zitronensäure zur Neutralisierung der Kathodenbrunnenlösung haben sich Bakterienkulturen im Bereich des Kathodenbrunnens stark vermehrt. Die Bakterien bildeten einen gelartigen Biofilm aus, der die poröse Brunnenwand verstopfte und aufgrund des im Biofilm vorherrschenden neutralen pH-Wertes zur Auskristallisation von Kalk führte. Dadurch erhöhte sich der elektrische Widerstand am Kathodenbrunnen so stark, dass sich durch den Stromfluss die Kathodenbrunnenlösung auf bis zu 75 °C erhitzte. Diese Erwärmung und das starke Mikroorganismenwachstum brachte deutlich sichtbare Verwerfungen des Bodenkörpers im Bereich des Kathodenbrunnens mit sich und führte zu Rissen im Polyethylenbrunnenrohr.

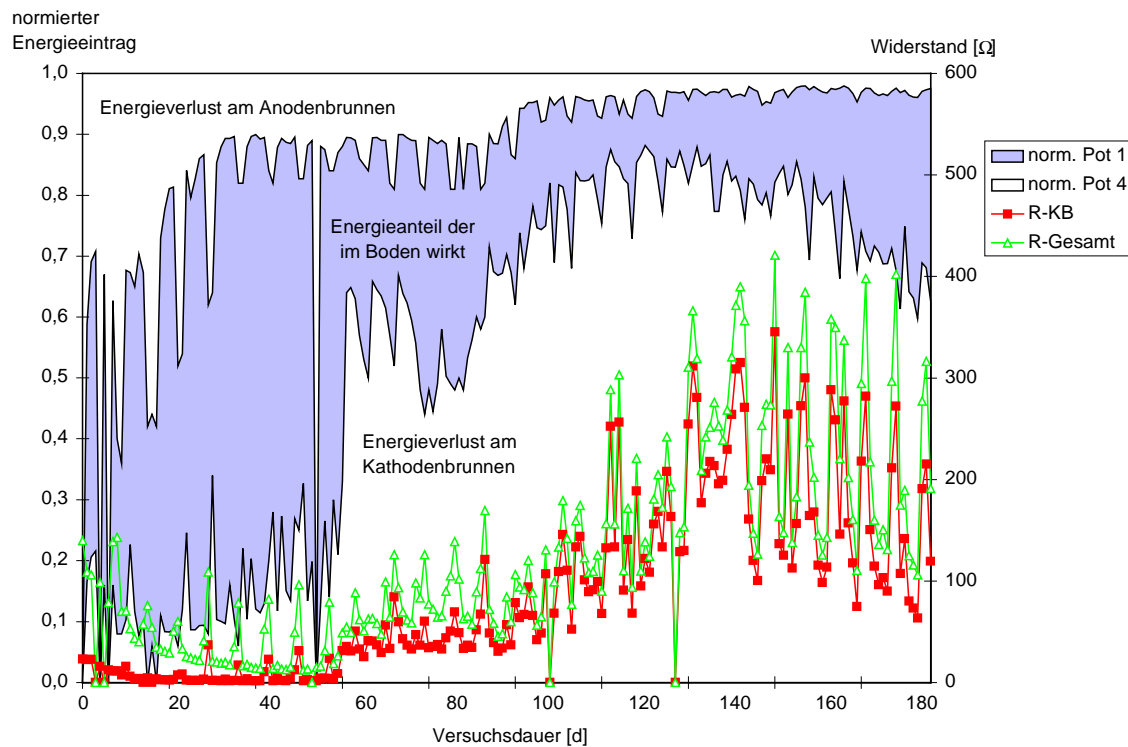
Aus mikrobiologischer Sicht [86] ist immer dann ein starkes Bakterienwachstum zu erwarten, wenn Substanzen entweder als Kohlenstoff- (z.B. alle organischen Säuren) oder als Sauerstoff- oder Stickstoffquelle (z.B. Nitrate und Ammoniumverbindungen) den im Boden vorhandenen Mikroorganismen als Substrat dienen können. Da diese Substrateigenschaften nahezu alle als Hilfsmittel bei der Schwermetalleluierung in Betracht zu ziehenden Chemikalien aufweisen, muss bei deren Verwendung stets mit ähnlichen Problemen gerechnet werden.

#### 6.3.5 Effizienz des Energieeintrags

Das elektrische Feld wird im Bodenkörper der Laborversuchsanlagen zwischen zwei Elektroden erzeugt, die in porösen, wassergefüllten Brunnen eingebaut sind.

Bei der Übertragung des elektrischen Feldes auf den Bodenkörper müssen die Übergangswiderstände zwischen den Elektrodenoberflächen und den Brunnenlösungen sowie zwischen den Brunnenlösungen und den Brunnenwänden, aber auch die Durchtrittswiderstände der Brunnenlösungen und der Brunnenwände überwunden werden.

Um die dabei auftretenden Energieverluste zu erfassen, wurden unmittelbar neben die Brunnenwände zwei Potenzialmessstellen in den Bodenkörper eingebracht (s. Abb. 14). Die Potentialdifferenz zwischen der Anode und der Messstelle 1 spiegelt somit direkt den Energieverlust am Anodenbrunnen, die Potentialdifferenz zwischen der Messstelle 4 und dem Kathodenpotential (Nullniveau) den Energieverlust am Kathodenbrunnen wider.



**Abb. 25: Effizienz des Energieeintrags und Entwicklung des elektrischen Widerstandes im Laufe der elektrokinetischen Behandlung in Laboranlage 1:** norm. Pot 1: normiertes Potenzial an der Messstelle 1, norm. Pot 4: normiertes Potenzial an der Messstelle 4,  $R_{KB}$ : elektrischer Widerstand am Kathodenbrunnen,  $R_{Gesamt}$ : elektrischer Widerstand der gesamten Laborversuchsbox

In Abb. 25 ist die Effizienz des Energieeintrags und die Veränderung des elektrischen Widerstands der gesamten Versuchsbox ( $R_{Gesamt}$ ) sowie des Kathodenbrunnens ( $R_{KB}$ ) der Laborversuchsanlage 1 dargestellt. Um trotz stark variierender elektrischer Spannung (s.o.) einen Verlauf über die gesamte Versuchsdauer darstellen zu können, wurde der jeweils aktuelle Gesamtenergieeintrag auf 1 normiert. Man erkennt, dass bei Versuchsbeginn ein hoher Anteil der aufgewandten Energie (30 - 50 %) beim Übergang von der Anode in den Bodenkörper verloren geht. Auffällig dabei ist, dass der Energieverlustanteil des Anodenbrunnens zu den Zeiten, an denen die Anlage mit wenig Strom betrieben wird (Wochenenden, Feiertage), besonders hoch ist. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass der Durchtritt von hydratisierten Ionen durch das Brunnenrohr aus porösem Polyethylen aufgrund dessen hydrophober Eigenschaft

einen gewissen Mindestenergieaufwand erfordert. Dieser Energieaufwand wird anteilmäßig besonders hoch, wenn nur eine geringe Gesamtenergiemenge zur Verfügung steht bzw. aufgewendet wird.

Im Lauf der Sanierung verringerte die anodisch erzeugte Säure den Übergangswiderstand am Anodenbrunnen, so dass der Energieverlust nach etwa 35 Versuchstagen nur noch 10 bis 15 % betrug. Der Gesamtwiderstand des Bodenkörpers nahm während der ersten 60 Versuchstage ständig ab. Dies hat seine Ursache in der Mobilisierung großer Mengen an Kationen durch den Eintrag elektrolytisch erzeugter Säure. Daneben trugen die bei der Neutralisierung der Kathodenbrunnenlösung entstehenden Säureanionen zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und damit zur Verringerung des Widerstandes bei. Der dadurch reduzierte elektrische Widerstand führte bei konstant gehaltener Spannung in dieser Anlage zu einem immer höheren Stromfluss und zu einer verbesserten Effizienz des Energieeintrags. Dennoch beträgt der gesamte Energieverlust bei der Übertragung des elektrischen Feldes von den Elektroden auf den Bodenkörper auch unter günstigen Bedingungen noch etwa 25 %. Zu berücksichtigen ist hierbei jedoch, dass der Energieverbrauch mit abnehmendem elektrischen Widerstand insgesamt zunimmt, da ein hohes Potenzial angelegt werden muss, um eine hohe Feldstärke zu erzielen. Im weiteren Sanierungsverlauf stieg der elektrische Widerstand ( $R_{\text{Gesamt}}$ ) im Bereich des Kathodenbrunnens stark an. Der Widerstand bildete sich aufgrund eines Biofilms, der durch die Zufuhr von biologisch abbaubarer Zitronensäure entstand (s. Kap. 6.3.4). Am Biofilm führten Calciumionen zur Kristallisation von Kalk, der das Kathodenbrunnenrohr verstopfte und den Boden in der Umgebung des Brunnenrands verklumpte. Der dadurch immer größer werdende elektrische Widerstand bewirkte in der Laboranlage 1 schließlich einen Anstieg des Energieverlustes am Kathodenbrunnen auf etwa 85 % und betrug auch bei Versuchsende nach massiver Zugabe von anorganischer Säure ( $\text{HNO}_3$ , 65%ig) in den Kathodenbrunnen noch etwa 65 %.

### 6.3.6 Beeinflussung des Bodenlebens

Die Anwendung der elektrokinetischen Phänomene zur Entfernung von Schadstoffen aus Böden führt neben der Veränderung der Bodenstruktur, wie die Auflösung des Kalks und der Aufweitung der Struktur von Schichtsilikaten [65], auch zu einer Beeinflussung der im Boden lebenden Organismen. So weisen Mikroorganismen mitunter eine negative Oberflächenladung auf, so dass diese im elektrischen Feld zur Anode migrieren können [56]. Durch den anodisch erzeugten Sauerstoff wird die Aktivität aerober Bakterien verbessert und durch die im elektri-



schen Feld auftretenden Bodenerwärmung ist eine Anregung des Stoffwechsels der Mikroorganismen zu erwarten.

Um eine Veränderung des Bodenlebens durch die elektrokinetische Schwermetallsanierung zu überprüfen, wurde die Giftigkeit im Leuchtbakterientest (GL) und die Gesamtlebendkeimzahl (GKZ) der Bakterien und Pilze im Versuchsboden 1 vor (Originalboden) und in den Anlagen 2 und 3 nach der elektrokinetischen Behandlung bestimmt (Tab. 10). Die Bodenproben wurden für diese Untersuchungen in der Mitte der Laborversuchsboxen entnommen, so dass eine unmittelbare Beeinflussung der mikrobiellen Tätigkeit durch die kathodenseitige Zugabe von Zitronensäure (s. Kap. 6.3.4) nicht mehr zu erwarten war.

**Tab. 10: Ergebnisse hygienischer und ökotoxikologischer Untersuchungen am Versuchsboden 1 vor und nach den elektrokinetischen Sanierungsexperimenten**

	Einheit	Originalboden	Boden aus Anlage 2	Boden aus Anlage 3
pH-Wert	--	8	2	4
GL-Wert*	--	2	72	72
GKZ Bakterien	KBE/(g TS)**	$5,8 \times 10^5$	$< 2,5 \times 10^1$	$3,8 \times 10^4$
GKZ Pilze	KBE/(g TS)*	$6,9 \times 10^3$	$< 2,4 \times 10^1$	$3,7 \times 10^4$

\* GL: Giftigkeit im Leuchtbakterientest, Test nach DIN 38412 Teil 34

\*\* KBE/(g TS): Keimbildende Einheiten pro Gramm Trockensubstanz

Hierbei ergab sich für den Originalboden im schwermetallsensitiven Leuchtbakterientest ein als ungiftig geltender GL-Wert von 2. Die fehlende Hemmung des Bodenlebens trotz hoher Schwermetallbelastung weist daraufhin, dass sich die Bodenorganismen über Jahrzehnte hinweg an die Lebensbedingungen in dieser Altlast angepasst haben. Die GKZ-Werte für Bakterien und Pilze liegen in einem Bereich, wie es für natürliche Böden erwartet wird.

Nach der elektrokinetischen Behandlung ist die Ökotoxizität der Bodenproben aus beiden Laboranlagen stark angestiegen. Sie weisen einen GL-Wert von 72 auf, was bedeutet, dass der Boden um Faktor 72 verdünnt werden muss, um nicht mehr schädlich für das Wachstum von Mikroorganismen zu sein. Auffällig sind darüber hinaus die unterschiedlichen GKZ-Werte der Anlagen 2 und 3 für Pilze und Bakterien. So verringerte sich die Lebendkeimzahl für Bakterien der Anlage 3 um das Zehnfache, die Keimzahl der Pilze nahm dagegen um das Fünffache zu. Im Boden der Anlage 2 konnten nach der elektrokinetischen Behandlung (mit den o.a. Tests) keine Lebewesen mehr nachgewiesen werden. Die Bodenwasserproben der Laborver-

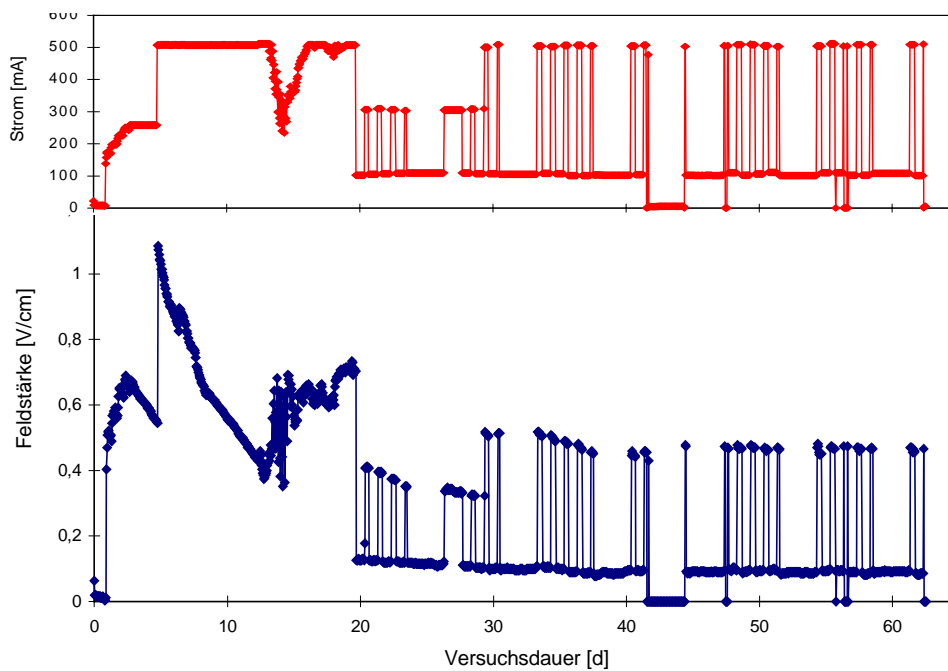
suchsanlagen wiesen nach Beendigung der elektrokinetischen Behandlung stark erhöhte Gehalte für die Schwermetalle Blei (Faktor 500) und Zink (Faktor 100) gegenüber der Ausgangsbelastung auf (vgl. Kap. 6.3.2). In Verbindung mit der extremen Versauerung der Bodenprobe aus Anlage 2 (pH 2) führte dies zur vollständigen Inaktivierung des Bodenlebens.

Mit diesen Untersuchungen konnte belegt werden, dass das Anstreben einer vollständigen Entfernung einer Schwermetallfracht aus einer Altlast nur mit einer massiven Veränderung des Bodenmilieus möglich ist. Da hierdurch das Bodenleben vollständig zum Erliegen gebracht werden kann und eine starke Erhöhung des verbleibenden mobilen Schwermetallanteils zu befürchten ist, sollten elektrokinetische Bodensanierungsverfahren bei schwermetallbelasteten Böden nur auf den mobilen bzw. leicht zu mobilisierenden Schadstoffanteil begrenzt werden.

#### **6.4 Versuche zur Entfernung leicht mobilisierbarer Schwermetalle aus einem lehmigen Sand (Versuchsboden 1)**

In einer zweiten Laborversuchsreihe zur elektrokinetischen Reinigung wurde versucht, den mobilen bzw. leicht mobilisierbaren Schwermetallanteil aus dem Versuchsboden 1 (lehmiger Sand) zu entfernen (Versuchsparameter s. Tab. 7).

Als Elektroden wurden wiederum mischoxidbeschichtete Titanrohre verwendet. Die  $k_f$ -Werte der Böden in den Versuchsboxen betragen 2,4 bzw. 1,1  $10^{-3}$  cm/s. Um eine Versauerung des Bodenmilieus durch Säureeintrag zu vermeiden, wurde hierbei die anodisch entwickelte Säure durch Zugabe von 4,2 molarer Natronlauge neutralisiert. Die Zugabe von Neutralisierungslauge und -säure in die Elektrodenbrunnen erfolgte zunächst automatisch. Mess- und gerätetechnische Schwierigkeiten führten jedoch zu mehreren Störfällen (Ausfall der Füllstandssensoren, der pH-Elektroden sowie der Membranpumpen), so dass nur mehr eine Laborversuchsanlage ( $k_f = 2,4 \cdot 10^{-3}$  cm/s) im Hinblick auf eine Reduzierung der Schwermetallfracht des Versuchsbodens 1 auswertbare Daten lieferte. Die anlagenspezifischen Schwierigkeiten erforderten eine Umstellung auf manuelle Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen, so dass nach 13 Versuchstagen die Stromstärke nachts und an den Wochenenden von tagsüber 300 bzw. 500 mA auf 100 mA reduziert werden musste (Abb. 26). Die Neutralisierung beider Elektrodenbrunnen führte tagsüber für die restliche Versuchszeit bei vorgegebener Stromstärke von 500 mA zu einer im Boden nahezu konstant wirkenden effektiven Feldstärke von etwa 0,5 V/cm (Abb. 26).



**Abb. 26: Verlauf der elektrischen Feldstärke bei vorgegebener Stromstärke; Versuchsboden 1, Anoden- und Kathodenbrunnenwasserneutralisierung**

Über die gesamte Versuchsdauer wirkte im behandelten Bodenkörper eine mittlere elektrische Feldstärke von 0,31 V/cm. Der hierdurch induzierte elektroosmotische Fluss führte zu einer am Kathodenbrunnen abgepumpten Lösungsmenge von 16,1 l, was etwa einem 1,5 fachen Austausch der im Bodenkörper enthaltenen Wassermenge entspricht.

Der Verbrauch an 10 %iger Zitronensäure (1,56 n) zur kathodenseitigen Neutralisierung der dort entstehenden Lauge und die erforderliche Laugemenge zur Neutralisierung der Anodenbrunnenlösung waren direkt proportional zur fließenden Strommenge. Die Anzahl der an den Elektroden über die gesamte Versuchsdauer umgesetzten Elektronen beträgt nach Gl. (5) 13,7 mol. Unter der Annahme, dass die Wasserelektrolyse der einzige Elektrodenprozess ist, lassen sich die theoretisch zur Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen erforderlichen Mengen an 4,2 n NaOH-Lösung zur Anodenbrunnenneutralisierung und der 10 %igen Zitronensäurelösung (1,56 n) berechnen. Die theoretisch berechneten und tatsächlich verbrauchten Mengen an Neutralisierungslösungen sind in Tab. 11 gegenübergestellt.

**Tab. 11: Theoretisch berechnete {Gl. (5), Kap. 2.4} und tatsächlich erforderliche Mengen an Neutralisierungssäure und -lauge**

	<b>Anode</b> 4,2 n NaOH	<b>Kathode</b> Zitronensäurelösung, 10 %ig (1,56 n)
errechneter Verbrauch [l]	3,26	8,78
tatsächlicher Verbrauch [l]	2,75	6,75
Anteil der Wasserelektrolyse am Gesamtstoffumsatz [%]	84	77

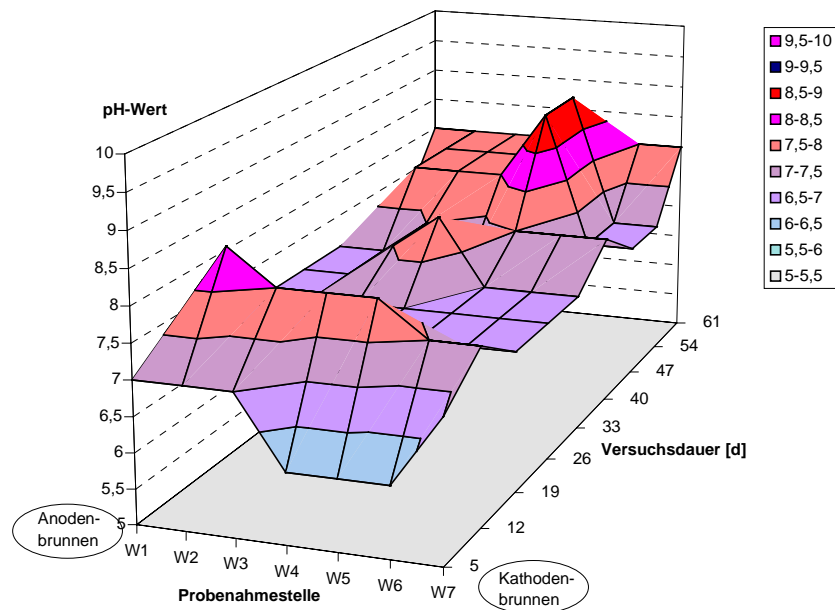
Die Gegenüberstellung zeigt, dass die Wasserelektrolyse der vorherrschende Stoffumwandlungsprozess an den Elektroden ist.

Als weiterer wichtiger Oxidationsprozess an der Anode ist die Oxidation von Chloridionen der im Boden enthaltenen Salze zu nennen, was im Lauf des Sanierungsexperimentes durch deutlichen Chlorgasgeruch erkennbar wurde.

Weitere an der Kathode zu erwartende Reduktionsprozesse sind die Reduktion von mehrwertigen Kationen, wie z.B.  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . Eine Reduzierung von Metallkationen zum Metall, wie z.B.  $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ , und dessen Abscheidung an der Kathodenoberfläche wurde dagegen nicht beobachtet.

#### 6.4.1 Veränderung des Bodenwasser-pH-Wertes

Die manuelle Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösung wurde in diesem Experiment durchgeführt, um das Bodenmilieu durch das Einbringen eines elektrischen Feldes möglichst nicht zu verändern. Trotz Zugabe von Neutralisierungssäure und -lauge konnte eine Veränderung des Bodenwasser-pH-Wertes nicht vollständig verhindert werden. So betrug der pH-Wert des Bodeneluats nach DIN 38414-S4 für den Versuchsboden 1 vor dem Sanierungsexperiment 6,7 (Tab. 2). Wie Abb. 27 zeigt ist, stieg der pH-Wert des Bodenwassers an den Probenahmepositionen zwischen den Elektrodenbrunnen (Abb. 18) bei punktuellen Schwankungen mit zunehmender Versuchsdauer auf Werte von 8,5 bis 9,0.

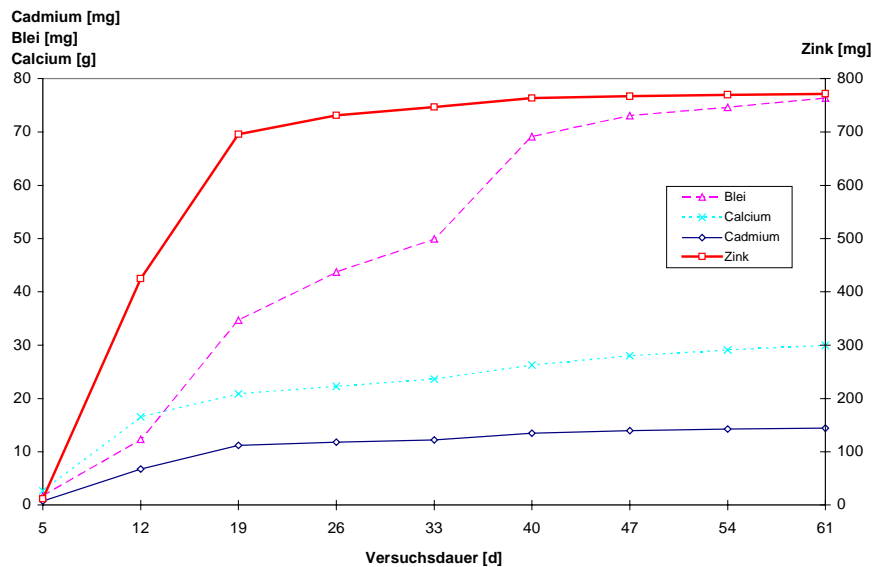


**Abb. 27: Verlauf des Bodenwasser-pH-Wert bei manueller Neutralisierung der Elektrodenbrunnenwässer bei elektrokinetischer Behandlung; Versuchsboden 1, Ausgangs-pH 6,7**

Inwieweit die Veränderung des Bodenwasser-pH-Wertes durch den Einfluss des elektrischen Feldes oder durch Schwankungen der pH-Werte der Elektrodenbrunnenlösungen aufgrund der diskontinuierlichen Neutralisierung verursacht wurden, konnte nicht geklärt werden, da die Entwicklung der Anlagentechnik für eine automatisierte kontinuierliche Elektrodenbrunnenneutralisierung zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung noch nicht abgeschlossen war.

#### 6.4.2 Veränderung der mobilen Schadstofffracht mit der Versuchsdauer

Nach den Erkenntnissen der vorherigen Experimente ist eine Migration der Kontaminanten Blei, Cadmium und Zink im elektrischen Feld in Richtung Kathode zu erwarten. Die elektrokinetische Behandlung wurde deshalb so lange durchgeführt, bis keine signifikante Schadstoffmengen mehr in dem Kathodenbrunnen angereichert wurden. In Abb. 28 ist die zum jeweiligen Zeitpunkt am Kathodenbrunnen aus dem Versuchsboden entfernte Gesamtmenge der Schwermetalle Blei, Cadmium und Zink sowie des Calciums dargestellt.



**Abb. 28: Summe der am Kathodenbrunnen abgepumpten Schadstoffmenge;**  
 Versuchsboden 1, manuelle Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen

Man erkennt durch das Abknicken der Kurven, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen nach 20 Versuchstagen die am Kathodenbrunnen abgepumpte Menge an Metallionen stark abnimmt. Diese Abnahme geschieht zeitgleich mit der Umstellung der Prozessführung auf manuelle Elektrodenbrunnenwasserneutralisierung und der damit verbundenen Reduzierung der mittleren effektiven Feldstärke von ca. 0,60 V/cm (s. Abb. 26) auf etwa 0,17 V/cm. Ob eine höhere Feldstärke zu einem verbesserten Schadstoffaustrag geführt hätte, konnte wegen der oben beschriebenen Schwierigkeiten bei der Prozessführung nicht untersucht werden. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen nahm die abgepumpte Schadstoffmenge mit zunehmender Versuchsdauer immer mehr ab, so dass das Sanierungsexperiment nach 61 Tagen beendet wurde.

Die Laborversuchsbox enthielt etwa 15 kg Versuchsboden 1. Gemäß den Eluatwerten nach DIN 38414-S4 (s. Tab. 3) lagen in dem Boden demnach wenigstens 0,15 mg Blei, 2,55 mg Cadmium und 12 mg Zink in mobiler Form vor. Diesen Werten sind in Tab. 12 die im Sanierungsexperiment abgepumpten Mengen an Schwermetallen gegenübergestellt. Der Faktor, um den die aus dem Versuchsboden entfernte Mengen an Schwermetallen die nach DIN 38414-S4 mobile Schwermetallfracht übertreffen, wird im Folgenden als „Exzessmobilisierung“ bezeichnet.

**Tab. 12: Vergleich der aus dem Versuchsboden 1 (30 kg) entfernte Mengen an Schwermetallen und der nach DIN 38414-S4 mobil vorliegenden Schwermetallfracht; manuelle Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen**

	<b>mobil nach DIN 38414-S4</b>	<b>entfernte Menge</b>	<b>Exzessmobilisierung</b>
	<b>[mg]</b>	<b>[mg]</b>	<b>[--]</b>
Blei	0,30	76,4	254
Cadmium	5,2	14,4	2,8
Zink	12,0	771,5	32

Die Exzessmobilisierung durch das elektrische Feld wirkt sich im Versuchsboden 1 besonders bei den nach den üblichen Mobilitätsreihen schwer mobilisierbaren Schwermetallen aus. So steigt die Exzessmobilisierung in der Reihenfolge Cadmium - Zink - Blei stark an.

Die Schwermetallmobilisierung wird auch anhand der Analyse des DIN 38414-S4 Eluats (Versuchsboden 1) nach der elektrokinetischen Behandlung deutlich (Tab. 13). Der mobile Anteil der Schwermetalle hat sich durch den Einfluss des elektrischen Feldes für das Cadmium etwa verdoppelt, nahm bei Zink um den Faktor 19 und bei Blei um den Faktor 21 zu.

**Tab. 13: Mobiler Schadstoffanteil im Versuchsboden 1 vor und nach der elektrokinetischen Behandlung; DIN 38414-S4, manuelle Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen**

	<b>mobil vor elektrokinetischer Behandlung</b>	<b>mobil nach elektrokinetischer Behandlung</b>	<b>Mobilitätserhöhung</b>
	<b>[mg/l]</b>	<b>[mg/l]</b>	<b>[--]</b>
Blei	0,13	2,76	21,2
Cadmium	0,04	0,087	2,2
Zink	0,18	3,43	19,0

Die elektrokinetische Behandlung des Versuchsbodens 1 führt demnach auch bei einer Prozessführung, die eine Versauerung des Bodenkörpers verhindert, zum deutlichen Anstieg des mobilen Schwermetallgehalts. Wie bei einer Experimentführung, die zur Bodenversauerung führt (s. Kap. 6.3), ist die hier beobachtete Mobilisierung auf eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts zwischen der festen adsorbierten Schadstoffphase und der Gleichgewichtskonzentration im Bodenwasser begründet. Da die feste Schadstoffphase nach der Entfernung des gelösten Anteils immer wieder zur erneuten Einstellung dieser Gleichgewichtskonzentration im Bodenwasser führt, kann letztlich nur durch einen vollständigen Abbau die-

ser nachliefernden Schadstoffphase eine Verringerung der Schadstoffkonzentration im Bodenwasser erreicht werden. Die Anwendung der elektrokinetischen Sanierungstechniken ist demnach für die Sanierung des Versuchsbodens 1, dessen Schadstofffracht auf feste schwermetallhaltige Prozessrückstände aus der Zinkverhüttung zurückzuführen ist, wenig geeignet.

#### 6.4.3 Beeinflussung des Bodenlebens

Die elektrokinetische Bodenbehandlung hat im Laborexperiment bei einer Prozessführung, die eine Versauerung des Bodenkörpers zulässt, zur völligen Inaktivierung des Bodenlebens geführt (vgl. Kap. 6.3.6). Im beschriebenen Experiment mit Elektrodenbrunnenwasserneutralisierung wurde während der gesamten Versuchsdauer wöchentlich eine Mischprobe aller entnommenen Wurzelwässer auf ihre Giftigkeit im Leuchtbakterientest (GL) hin untersucht, um zu überprüfen, inwieweit das Bodenleben auch bei pH-kontrollierter Prozessführung beeinträchtigt wird.

Die Proben wiesen über die gesamte Versuchsdauer GL-Werte zwischen 2 und 4 auf, was als nicht oder nur schwach toxisch gilt. Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen mit Vermeidung der Absenkung des Boden-pH-Wertes führte demnach die Mobilisierung der Schwermetalle im elektrischen Feld zu keiner signifikanten Erhöhung der Giftigkeit des Bodenwassers.

### **6.5 *Versuche zur Reinigung eines schwermetallbelasteten Auelehms*** **(*Versuchsboden 2*)**

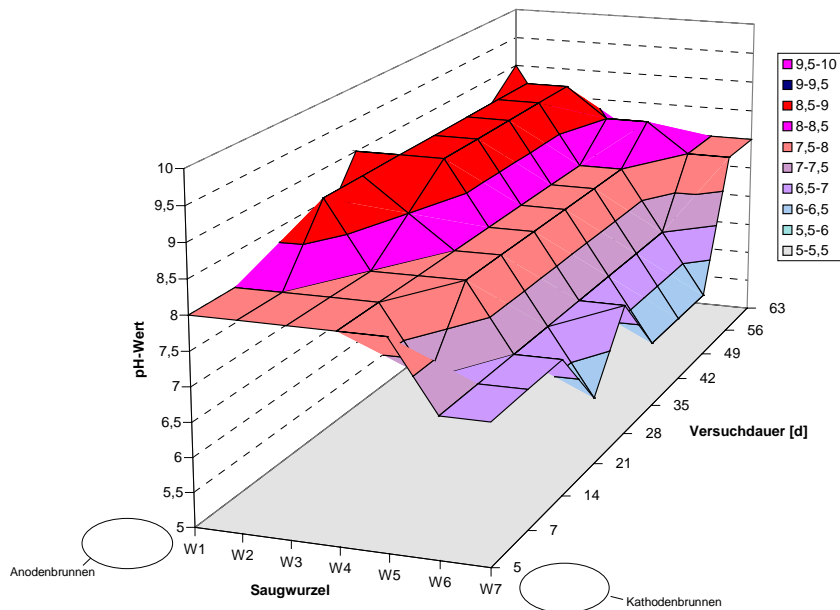
In weiteren Laborversuchen wurde ein schwermetallbelasteter Auelehm (Versuchsboden 2) elektrokinetisch behandelt (Versuchsparameter s. Tab. 7). Bei diesen Experimenten wurde eine Laborversuchsbox mit konventionellen Brunnenrohren aus porösem Polyethylen versehen und in einer weiteren Anlage das Kathodenbrunnenrohr durch ein Kationenaustauschermembranrohr (KATR) (vgl. Kap. 8.3) ersetzt. Als Anoden wurden mischoxidbeschichtete Titanrohre, als Kathoden Kupferrohre verwendet. Die Neutralisierung der Elektrodenbrunnenwässer erfolgte stündlich durch manuelle Zugabe von 4,2 molarer Natronlauge bzw. 3,2 molarer Salzsäure. In beiden Laborversuchsboxen ließ sich bei einem hydraulischen Gefälle von 10/30 keine hydraulische Leitfähigkeit feststellen (s. Kap. 8.3).



### 6.5.1 Veränderung des Bodenwasser-pH-Wertes

Das DIN 38414-S4-Eluat des Versuchsbodens 2 weist einen pH-Wert von 7,8 auf. In Abb. 29 ist der Verlauf des Bodenwasser-pH-Wertes mit zunehmender Versuchsdauer während des elektrokinetischen Sanierungsexperiments dargestellt.

a)



b)

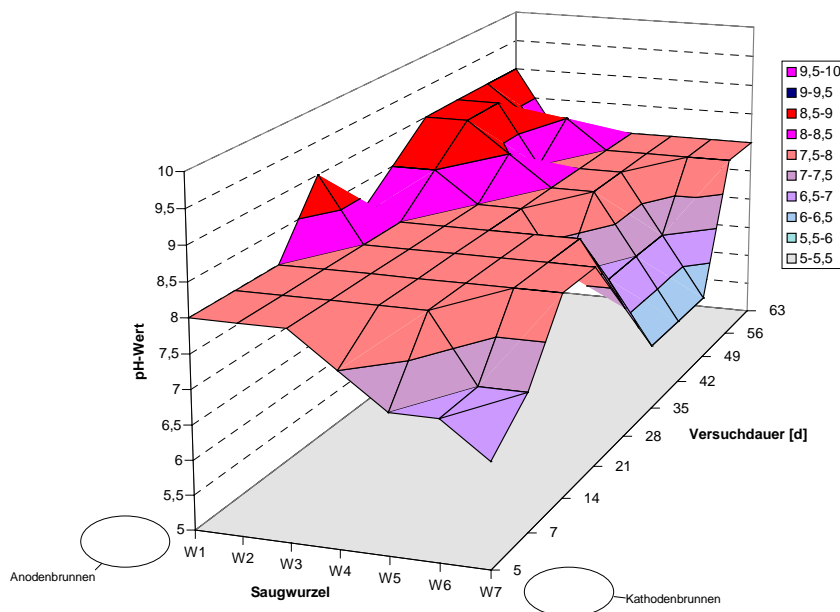
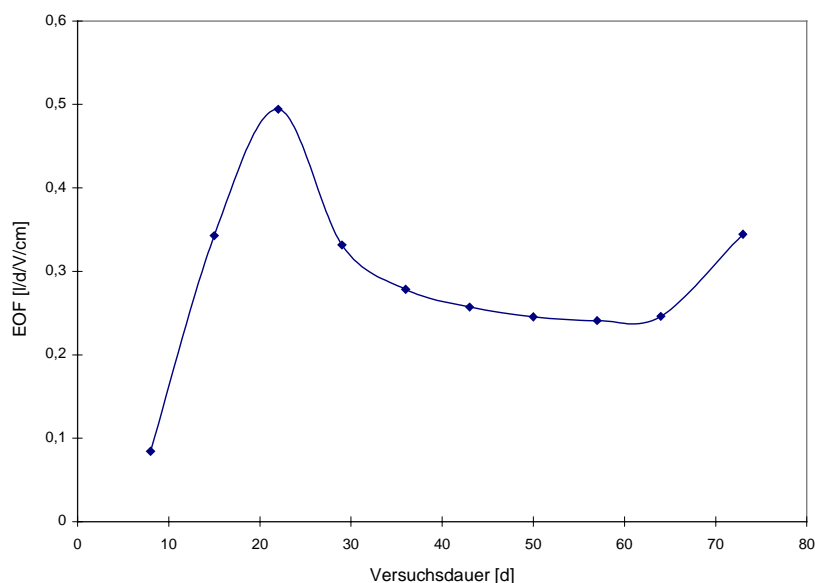


Abb. 29: Verlauf des pH-Wertes des Bodenwassers: a) konventionelle Anlage, b) KATR-Anlage; Versuchsboden 2

Man erkennt, dass durch die Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen eine Versauerung der Bodenkörper (Ausgangs-pH-Wert des DIN 38414-S4-Eluats: 7,8) weitgehend verhindert werden konnte. Der Anstieg des pH-Wertes im Bereich des Anoden- sowie das Absinken des pH-Wertes im Bereich des Kathodenbrunnens kann dadurch erklärt werden, dass die Säure- bzw. Laugeentwicklung in den Elektrodenbrunnen aufgrund steuertechnischer Schwierigkeiten (manuelle Zugabe hochkonzentrierter Lauge bzw. Säure, pH-Messung mittels farbigen Indikatorstäbchen) überkompensiert wurde.

### 6.5.2 Ausbildung des elektroosmotischen Flusses

Im Versuchsboden 2 bildete sich aufgrund seines hohen Tonanteils und des hohen pH-Wertes ein starker elektroosmotischer Fluss aus. Er stieg in der konventionellen Versuchsanlage während der ersten drei Versuchswochen bis auf 0,5 [l cm / (V d)] an, nahm dann bis auf etwa 0,25 [l cm / (V d)] ab und stieg gegen Versuchsende wieder auf etwa 0,35 [l cm / (V d)] an (vgl. Abb. 30).



**Abb. 30: Feldunabhängige mittlere elektroosmotische Flussrate; Versuchsboden 2**

Die Ursache für die Zunahme der elektroosmotischen Flussrate zu Versuchsbeginn könnte der Anstieg des pH-Wertes im Bereich des Anodenbrunnens sein. Die Abnahme im weiteren Versuchsverlauf und der Anstieg zu Versuchsende könnte in der pH-Wert-Änderung in Kathodenbrunnennähe begründet sein (s. Abb. 29 a).

Obwohl beide Versuchsboxen annähernd gleiche pH-Wert-Verläufe aufwiesen, konnte der Effekt der Elektroosmose nur in der Versuchsanlage mit konventionellem Kathodenbrunnen einen Nettowasserfluss in der Versuchsbox erzeugen, da das verwendete Kationenaustauschermembranrohr den Durchtritt von Wasser verhindert (vgl. Kap. 8.3).

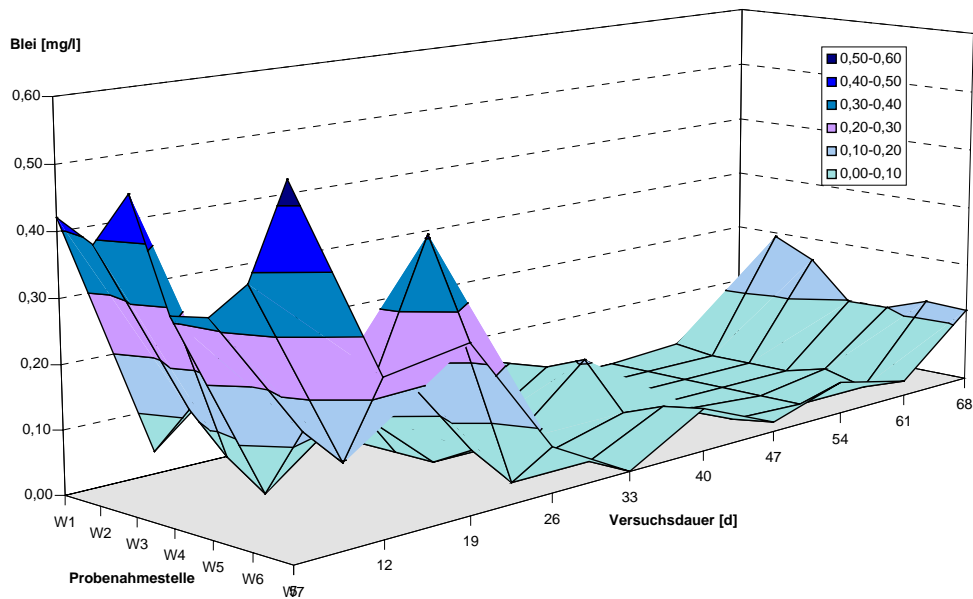
### 6.5.3 Veränderung der mobilen Schadstofffracht

Die elektrokinetische Behandlung hatte zum Ziel, die mobile und mobilisierbare Schwermetallfracht aus dem Versuchsboden 2 zu entfernen. Zur Überwachung des Sanierungsfortschritts wurden wöchentlich entnommene Bodenwasserproben auf Blei-, Kupfer- und Nickelgehalte untersucht.

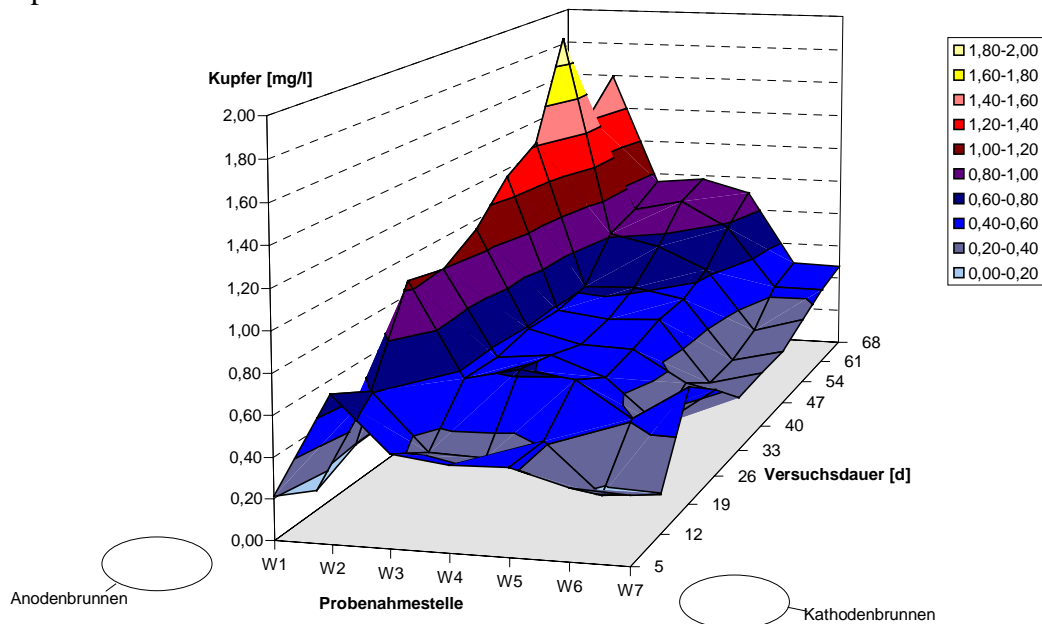
Bei beiden Versuchsboxen konnte im Laufe des Experiments keine signifikante Änderung des Nickelgehalts im Bodenwasser festgestellt werden. Die räumliche und zeitliche Veränderung der Blei- und Kupferkonzentrationen im Bodenwasser unterschieden sich in beiden Versuchsanlagen nur geringfügig und ist exemplarisch für die konventionelle Anlage in Abb. 31 dargestellt.

In den behandelten Bodenkörpern nahm die mittlere Bleikonzentration im Bodenwasser von anfänglich etwa 0,4 mg/l in den ersten vier Wochen des Sanierungsexperiments bis unter 0,01 mg/l ab und stieg in der letzten Versuchswoche wieder bis auf etwa 0,15 mg/l an. Eine bevorzugte Wanderungsrichtung ist nicht feststellbar. Die mittlere Kupferkonzentration nahm dagegen mit zunehmender Versuchsdauer kontinuierlich von etwa 0,4 mg/l bis auf etwa 0,8 mg/l zu. Der Konzentrationsanstieg fand dabei ausschließlich in dem Bereich statt, der durch einen zeitlichen und räumlichen Anstieg des Bodenwasser-pH-Wertes auf Werte über 8 bis 8,5 gekennzeichnet ist (s. Abb. 29). Die Ursache hierfür liegt in der Eigenschaft des Kupfers, in Böden bei steigendem pH-Wert und der Gegenwart von organischen Komplexbildnern, wie gelöste Huminsäuren, als komplexe Verbindung in Lösung zu gehen. Da der Versuchsboden 2 einen sehr hohen Huminstoffgehalt aufweist (ca. 5,9 %, vgl. Tab. 2) und hohe pH-Werte zu einer vermehrten Freisetzung gelöster Huminsäuren führen, wird dieser Effekt in diesem Sanierungsexperiment beobachtet.

a) Blei



b) Kupfer



**Abb. 31: Veränderung der mobilen Konzentration an Blei- und Kupferionen im Bodenwasser des Versuchsboden 2 während der elektrokinetischen Behandlung**

Anhand der Bodenwasseranalysen konnte keine Wanderung der mobilisierten Kupferkomplexe, wie sie für die Schwermetalle in der ersten Versuchsreihe beobachtet wurde (s. Abschn.6.3.2), festgestellt werden. Es ist zu erwarten, dass die in Wasser gelösten Kupferkomplexe wie die meisten Schwermetallkomplexverbindungen im basischen Milieu eine negative Ladung aufweisen, so dass diese im elektrischen Feld eine anodisch gerichtete elektrophoretische Mobilität besitzen. Die Migration zur Anode führt durch eine Bodenzone geringeren pH-Wertes, wodurch wiederum mit einer Adsorption der Kupferionen an der fes-

ten Bodenmatrix zu rechnen ist. Weiterhin wirkt der kathodisch gerichtete elektroosmotische Fluss der anodisch gerichteten Migration entgegen.

Entgegen den Ergebnissen für den Versuchsboden 1 findet im Versuchsboden 2 nur eine geringe Exzessmobilisierung der Metalle Blei und Kupfer statt. Die Ursache hierfür ist in der Anlagerung dieser komplexbildenden Schwermetalle an der organischen Bodenmatrix zu sehen, deren starke Komplexbindung durch die angewandten Feldstärken nur unter Veränderung des pH-Wertes partiell gelöst werden konnte.

Die insgesamt am Anoden- und Kathodenbrunnen abgepumpten Mengen an Blei, Kupfer und Nickel sind in Tab. 14 der nach DIN 38414-S4 ermittelten in Versuchsboden 2 mobil vorliegenden Schwermetallfracht gegenübergestellt.

**Tab. 14: Vergleich der aus dem Versuchsboden 2 entfernten Mengen an Schwermetallen und der nach DIN 38414-S4 mobil im Bodenkörper der Versuchsboxen (15 kg) vorliegenden Schwermetallfracht;**

	<b>mobil nach DIN 38414-S4 [mg]</b>	<b>entfernte Menge [mg]</b>	<b>Exzessmobilisierung [--]</b>
<b>Blei</b>	4,2	7,1	1,7
<b>Kupfer</b>	6,0	12,9	2,1
<b>Nickel</b>	5,1	4,5	0,9

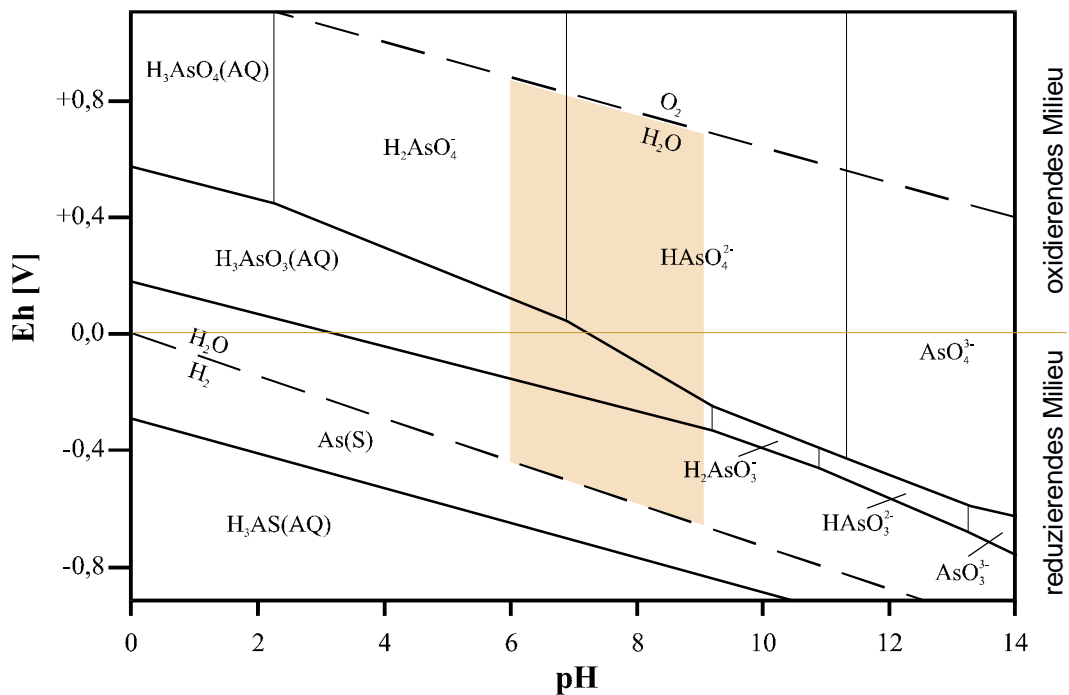
Wie im Versuchsboden 1 wurde durch das elektrokinetische Experiment auch im Versuchsboden 2 die mobile Schadstofffracht nach DIN 38414-S4 erhöht (s. Tab. 15). Die Mobilität der untersuchten Schwermetalle erhöhte sich um den Faktor 2,2 bis 3,8. Die Steigerung ist dabei wenig elementspezifisch und ist mit dem eingesetzten Kationenaustauschermembranrohr etwas höher als in der konventionellen Versuchsbox.

**Tab. 15: Mobiler Schadstoffanteil im Versuchsboden 2 vor und nach der elektrokinetischen Behandlung;** nach DIN 38414-S4

	vor elektrokinetischer Behandlung [mg/l]	nach elektrokinetischer Behandlung [mg/l]		Mobilitätserhöhung [--]	
		konv.	KATR	konv.	KATR
Arsen	0,13	0,34	0,44	2,6	3,4
Blei	0,27	0,69	1,04	2,6	3,8
Cadmium	0,01	0,03	0,03	3	3
Kupfer	0,38	1,01	1,40	2,7	3,7
Nickel	0,32	0,69	0,69	2,2	2,2

#### 6.5.4 Entfernung von Arsen

Die Löslichkeit von Arsen in Bodenwasser ist nach der allgemeinen Mobilitätsreihe geringer als die von Nickel und Kupfer [77]. Jedoch weist Arsen unter wechselnden Redox- und pH-Bedingungen eine besondere Speziesvielfalt auf. Diese Eigenschaft kann zur Mobilisierung des Arsens führen und macht dieses zum Problemstoff bei der Trinkwasseraufbereitung und der Beurteilung von Altlasten. In Abb. 32 ist ein  $E_H$ -pH-Diagramm für Arsen in wässriger Lösung unter Normbedingungen dargestellt.



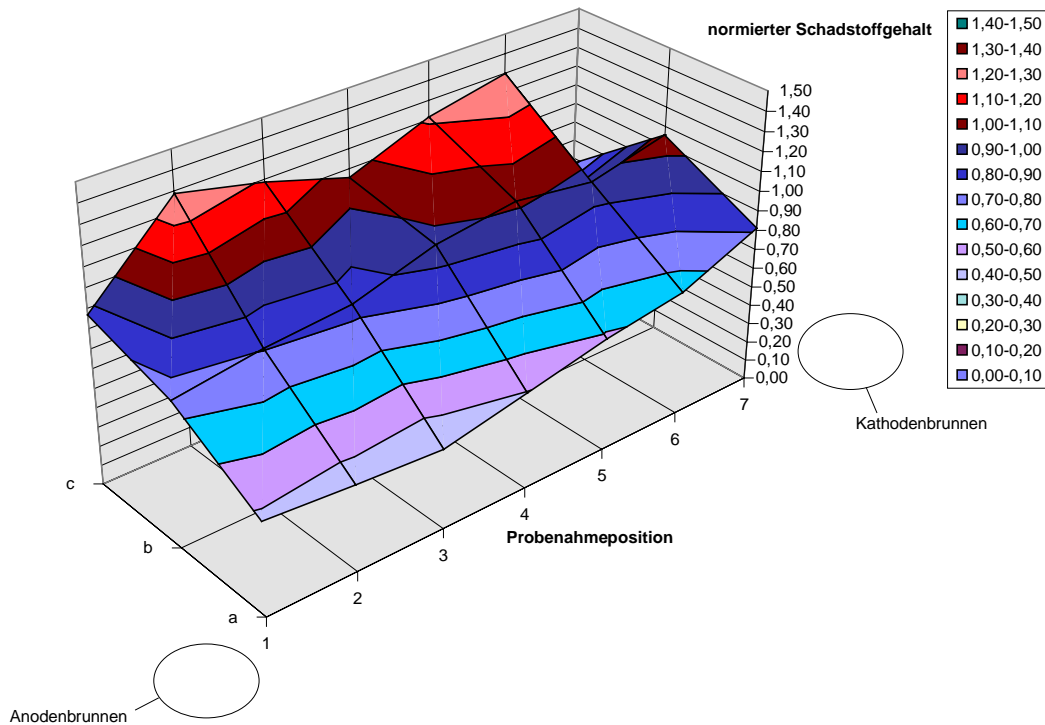
**Abb. 32: Eh-pH-Diagramm von Arsen in Wasser;** Normbedingungen, 1 mmol/l [87]; der unter Versuchsbedingungen erwartete  $E_H$ -pH-Bereich ist farbig hinterlegt.

Der  $E_H$ -pH-Bereich des Versuchsbodens 2 im elektrokinetischen Experiment wurde nicht experimentell bestimmt. Da die Bodenwasserproben während des Experiments einen pH-Bereich zwischen 6 und 9 aufwiesen und Wasser im Bodenkörper als stabile Spezies vorlag, ist davon auszugehen, dass der tatsächliche  $E_H$ -pH-Bereich näherungsweise in dem in der Abb. 32 farbig hinterlegten Bereich liegt.

Als unter den Versuchsbedingungen stabile Arsenspezies sind deshalb ungeladene Arsensäuremoleküle ( $H_3AsO_3$ ), einfach negativ geladene Dihydrogenarsenationen ( $H_2AsO_4^-$ ) und zweifach geladene Hydrogenarsenationen ( $HAsO_4^{2-}$ ) zu nennen. Reduzierende Bedingungen und damit das Auftreten von elementarem Arsen (As) können zwar nicht vollständig ausgeschlossen werden, sind unter den Versuchsbedingungen durch den anodenseitigen Eintrag von Sauerstoff in den Bodenkörper jedoch nicht zu erwarten.

Die elektrokinetische Behandlung des Versuchsbodens 2 führte nur in der konventionell aufgebauten Versuchsbox zu einer Reduzierung des Arsengehalts. Die Entfernung des Arsens gelang nicht in der Versuchsbox, die mit dem KATR als Kathodenbrunnen betrieben wurde, bei der die Ionenaustauschermembran die Ausbildung eines elektroosmotischen Nettoflusses verhinderte.

Die räumliche Verteilung des Arsenrestgehaltes im Bodenkörper der konventionellen Versuchsbox nach dem Sanierungsexperiment ist in Abb. 33 dargestellt.



**Abb. 33: Änderung des Arsengehalts im Bodenkörper durch das Sanierungsexperiment (Versuchsboden 2) normiert auf den Ausgangsgehalt an Arsen (201 mg/kg  $\equiv$  1)**

Man erkennt eine deutliche Verringerung der Arsenkontamination um bis zu 44 % auf der Elektrodenverbindungsline in Anodenbrunnennähe. Diejenigen Bodenbereiche wurden umso schlechter saniert, je weiter sie von dem Bereich der größten Feldstärke (s. Abb. 12) entfernt lagen. Das räumliche Konzentrationsprofil zeigt darüber hinaus, dass die Wanderung des Arsens in Richtung Kathode erfolgte. Die Tatsache, dass die kathodische Wanderungsrichtung in der KATR-Versuchsbox nicht beobachtet wurde, legt den Schluss nahe, dass der kathodisch gerichtete elektroosmotische Fluss der sanierungsbestimmende Effekt für die Entfernung des Arsens war. Wie Modellrechnungen zeigen, ist bei hohem elektroosmotischen Fluss und geringer elektrophoretischer Mobilität einer Schadstoffspezies, wie sie für das Arsen im Gleichgewicht  $\text{H}_3\text{AsO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^-$  auftreten kann, das Mitreißen anionischer Spezies zur Kathode möglich [88].

## 6.6 Erzeugen eines elektrischen Feldes im technischen Maßstab

Die elektrokinetischen Techniken sind insbesondere für die In-situ-Sanierung kontaminierter Altlasten von Interesse. Um das Einbringen eines elektrischen Feldes in einen kontaminierten Bodenkörper unter realitätsnäheren Bedingungen als im vergleichsweise geringvolumigen



Labormaßstab untersuchen zu können, wurde am LfU-Abfalltechnikum eine Technikumsversuchsanlage aufgebaut und in Betrieb genommen.

Die Technikumsanlage besteht wie die Laboranlagen aus den Basiskomponenten einer Anlage zur elektrokinetischen Bodensanierung wie Spannungsquelle (0 bis 500 V Gleichspannung, 0 bis 30 A), Elektrodensystem und einem Pump- und Steuersystem für die Versorgung des Bodenkörpers mit Elutionsmittel und den Austausch der Kathodenbrunnenlösung.

Der zu behandelnde Bodenkörper von ca. 9,5 m<sup>3</sup> wurde in einen Container (4,50 m x 2,30 m x 2,00 m) eingebaut, dessen Volumen mittels Trennwand auf ein Maß von 3,55 m x 2,30 m x 2,00 m) reduziert wurde. Der Versuchscontainer ist an einer Stirnseite mit einem Tor zur leichteren Befüllung und Entleerung und einem längsseitig angeschlagenen, annähernd luftdicht verschließenden Deckel versehen. An dem Deckel sind drei Anschlüsse angebracht, durch den die bei der elektrokinetischen Sanierung entstehenden Gase abgesaugt werden. Für die Möglichkeit des Transports wurde der Versuchscontainer als Abrollcontainer konzipiert, weshalb an dem Tor ein abklappbarer Haken für die Aufnahme durch ein entsprechendes Transportfahrzeug angebracht ist. Um den befüllten und komplett instrumentierten Versuchscontainer auf dem Gelände und der Technikumshalle des Abfalltechnikums bewegen zu können, ist er auf einem Trailer abgestellt, der bis zu einer Last von 25 Mg beladen und mit dem LfU-eigenen Gabelstapler bewegt werden kann. Weiterhin ist das Tor mit zwei Durchlassöffnungen versehen, durch die die elektrischen Versorgungsleitungen, die Kabel der Messensoren, die Schläuche für die Zu- und Abführung der Elektrodenbrunnenlösungen und der pH-Wert-Messzellen herausgeführt werden. Um der chemischen Beanspruchung durch die aggressive Atmosphäre standzuhalten und die elektrische Isolation gegenüber der Umgebung sicherzustellen, ist der Versuchscontainer mit Polyethylenplatten ausgekleidet. Darüber hinaus kann der Versuchscontainer mit einer fahrbaren Begehung versehen werden, durch die Instrumentierung, Wartung der Messeinheiten und Bodenprobenahme erleichtert wird.

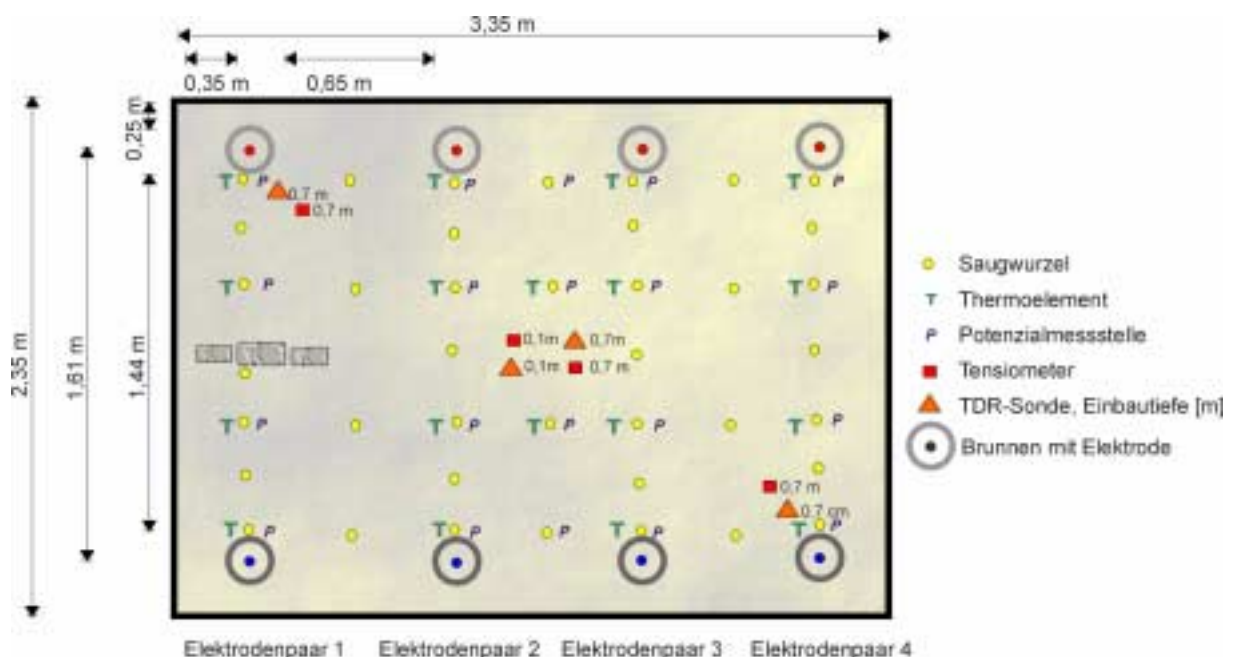
Als großes Problem hat sich die Gewährleistung der Dichtigkeit des Versuchscontainers gegen das Auslaufen von Bodenwasser bzw. Elutionslösung erwiesen. So traten an der ursprünglich fest eingebauten Polyethylenauskleidung aufgrund von thermischen Spannungen immer wieder Undichtigkeiten an den Schweissnähten der Polyethylenplatten auf. Dies konnte letztlich auch durch den Ersatz einer neu konstruierten, flexibel eingebauten Polyethylenwanne und dem zusätzlichen Einbau einer 1 mm dicken Polyethylenleichteichfolie nicht vollständig behoben werden.

Nach den aus den Laborversuchen gewonnenen Erkenntnissen ist eine Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen im technischen Maßstab nicht praktikabel. Für einen störungsarmen kontinuierlichen Betrieb der Technikumsversuchsanlage mussten demnach entsprechende Anlagenkomponenten entwickelt werden. Diese Anlagenentwicklung nahm durch die erforderliche Kooperation mit Fremdfirmen und der Durchführung umfangreicher Laborversuche sehr viel Zeit in Anspruch (vgl. Kap.8). Eine automatische Elektrodenbrunnenwasserneutralisierung im technischen Maßstab konnte deshalb im Projektzeitraum mit den zur Verfügung stehenden Personalmitteln nicht mehr umgesetzt werden.

Weiterhin hat sich anhand der Laborsanierungsexperimente gezeigt, dass der im technischen Maßstab beschaffte Versuchsboden 1 für die Anwendung elektrokinetischer Sanierungstechniken wenig geeignet ist (s. Kap.6.4.2).

Aus den genannten Gründen wurden die Technikumsversuche nicht unter der Prämisse der Schadstoffentfernung, sondern zum Testen einzelner Anlagenkomponenten und der Ausbildung des elektrischen Feldes in einem inhomogenen Bodenkörper durchgeführt.

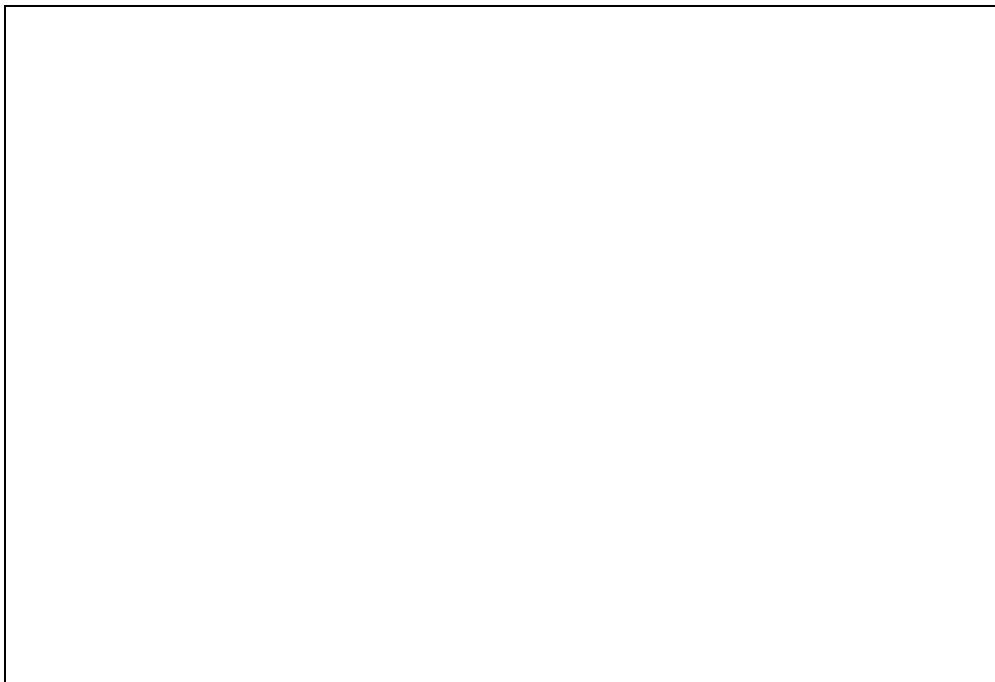
Im Unterschied zu den Laborversuchsboxen wurde der Versuchscontainer der Technikumsanlage mit vier Elektrodenpaaren versehen. Die Elektroden wurden in Reihen parallel angeordnet, wobei mittels Mauerresten und Ziegelsteinen, die in der Altlast enthalten waren, zwischen dem ersten Elektrodenpaar eine Barriere eingebaut wurde. Die Instrumentierung des Bodenkörpers der Technikumsanlage ist in Abb. 34 zu sehen.



**Abb. 34: Instrumentierung des Technikumsversuchscontainers**

Die instrumentierte Technikumsanlage umfasst die gleichen Komponenten wie die der Laborversuchsanlagen: pH-Messsystem, Sensoren zur Bodenfeuchtebestimmung, Temperaturfühler, Potenzialmessstellen und Elektrodenbrunnen aus porösem Polyethylen.

In Abb. 35 sind die Steuer- und Datenerfassungseinheiten der Technikumsanlage zu sehen. Auf dem Trailer sind vor dem Container zwei Messschränke positioniert, die Steuermodule zur Signalanpassung und Messdatenerfassung, Messverstärker für die pH-Messung im Bodenwasser sowie Pumpen und Steuerkomponenten zur Regelung der Elektrodenbrunnenfüllstände beinhalten. Am Tor des Versuchscontainers sind oben die beiden Kabeldurchführungen und in der Mitte der Haken für die Aufnahme durch ein entsprechendes Transportfahrzeug zu erkennen. Links neben dem Haken sind die 20 diagonal ausgerichteten pH-Messzellen und darunter die dazugehörigen vier Saugpumpen und 20 Sammelflaschen angeordnet. Neben dem Trailer befindet sich die Spannungsversorgung (0 - 500 V Gleichspannung, 0 - 30 A), davor ein Computer zur Steuerung und Überwachung sowie zur Datenerfassung und Versuchsauswertung.

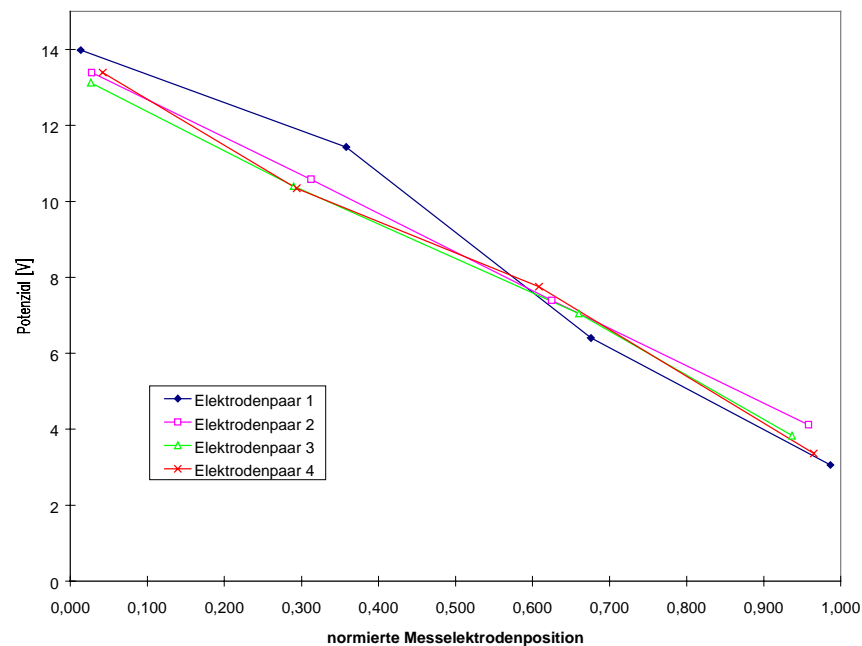


**Abb. 35: Steuer- und Datenerfassungssysteme der Technikumsanlage**

#### 6.6.1 Ausbildung des elektrischen Feldes

Die gleichmäßige Sanierung eines Bodenkörpers mittels elektrokinetischer Sanierungstechniken erfordert die Ausbildung eines möglichst homogenen elektrischen Feldes, bei der alle Bodenkompimente die gleiche Feldstärke erfahren.

Um zu prüfen, inwieweit der Potenzialabfall zwischen den Elektrodenpaaren beispielsweise durch Mauerreste, wie sie in realen Altlasten z.B. von alten Gebäudefundamenten oder Kellergewölben herrühren, gestört wird, wurde zwischen dem erstem Elektrodenpaar im Versuchscontainer mittels Kalk- und Ziegelsteinen eine kleine Mauer errichtet (s. Abb. 34). Messungen der Potenzialverläufe zwischen den Elektrodenpaaren zeigten, dass die Mauer zwischen dem Elektrodenpaar 1 zu einem deutlichen Potenzialabfall führt (s. Abb. 36). Die Bodenregion zwischen diesem Elektrodenpaar erfährt dadurch eine um bis zu 28 % geringere Feldstärke als der restliche Bodenkörper.



**Abb. 36: Potenzialabfall zwischen den Elektrodenpaaren im Technikumsversuch;**  
Instrumentierung s. Abb. 34

## 7 Bodenerwärmung

Die Temperatur eines Bodenkörpers zeigt einen jahres- und tageszeitlich abhängigen Verlauf. Bei gegebenen meteorologischen Randbedingungen ist die konkrete Bodentemperatur von der Wärmekapazität, vom Hohlraumvolumen etc. des Bodens abhängig und damit eine Funktion des Stoffbestandes [89].

Die Stoffwechselaktivität von Mikroorganismen wird von der Temperaturabhängigkeit enzymatischer Reaktionen bestimmt. Enzymatische Vorgänge nehmen dabei bis zu einem gewissen Punkt mit steigender Temperatur exponentiell zu, wobei die einzelnen Mikroorganismen ein Temperaturoptimum für Stoffwechselforgänge besitzen.

Beispielsweise wurden für den Abbau von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen Steigerungsraten von 1 - 3 bei einer Temperaturerhöhung um 10 K beobachtet. Zu berücksichtigen ist weiterhin, dass eine Temperaturerhöhung die Löslichkeit der Schadstoffe im Bodenwasser erhöht und diese somit für die Mikroorganismen leichter verfügbar macht [90].

Die Bewegung geladener Teilchen in einem Bodenkörper unter Einfluss eines elektrischen Feldes führt in einem Bodenkörper zu einer Erwärmung (Joule'sche Wärme). Die dabei entstehende Temperaturerhöhung ist dabei umso größer, je höher der Stromfluss ist. In den Laborversuchsanlagen erwärmte sich der elektrokinetisch behandelte Bodenkörper bei einer Stromstärke von 500 A üblicherweise um 3 bis 6 K. Bodenbereiche mit sehr hohem elektrischen Widerstand, wie sie sich bei der ersten Versuchsreihe mit dem Versuchsboden 1 ausbildeten (s. Kap.6.3), erwärmten sich um bis zu 37 K.

## 8 Anlagenentwicklung

In ersten orientierenden Voruntersuchungen zum Einfluss eines elektrischen Feldes auf einen Bodenkörper wurde versucht, die elektrische Energie über Graphitstabelektroden, die direkt in den Boden gesteckt wurden, in den Boden einzubringen. Bei einer angelegten Spannung von 30 V brach bereits nach wenigen Minuten das elektrische Feld zusammen, da durch die Gasentwicklung an den Elektroden der Kontaktschluss zum Boden unterbrochen wurde. Durch eine manuelle Befeuchtung der Umgebung der Elektroden konnte der Kontaktschluss zum Boden wieder hergestellt und das elektrische Feld über mehrere Stunden aufrecht erhalten werden.

Die an der Kathode sich bildende Base führte zum Ausfällen von Hydroxiden und zur Verstopfung der Bodenporen; der Bodenbereich verklumpte steinartig und der elektrische Widerstand wurde so hoch, dass die Übertragung des elektrischen Feldes auf den Boden unmöglich wurde. Daraufhin wurden die Elektroden in das in Kap. 4 beschriebene Brunnensystem eingebaut, so dass sowohl das Entweichen der Reaktionsgase als auch die Übertragung des elektrischen Feldes auf den Boden sichergestellt waren.

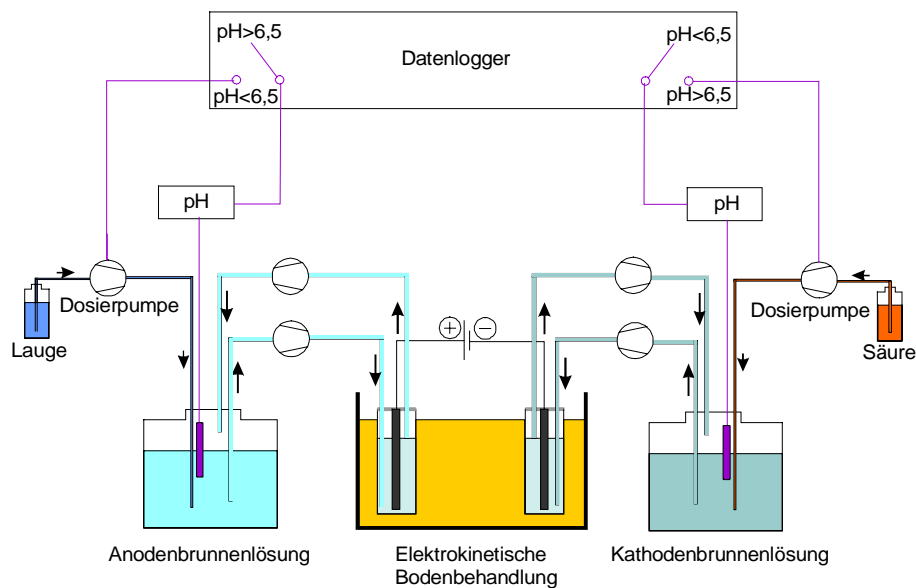
### 8.1 Kompensierung der Wasserelektrolyse

#### 8.1.1 Nasschemische Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen

Die einfachste Möglichkeit der Neutralisierung von Säuren und Laugen in den Elektrodenbrunnen erfolgt durch die Zugabe entsprechender Mengen an wässrigen Lösungen aus Lauge bzw. Säure. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Bestimmung des pH-Wertes in den Elektrodenbrunnen mit den üblichen pH-Glaselektroden nicht möglich ist, da die als Messprinzip zugrunde liegende Einstellung einer Potentialdifferenz an einer Glasmembran durch das anliegende elektrische Feld gestört wird. Da sich in der Versuchsbox auch nach Abschalten des elektrischen Feldes ein Potentialgefälle von etwa 1,5 V einstellte, das von Kathode zur Anode entgegen der üblichen Feldrichtung gerichtet war, war eine direkte Messung des pH-Wertes in den Elektrodenbrunnen unmöglich. Dieses ohne äußere Stromquelle auftretende Potential kommt dadurch zu Stande, dass aufgrund der unterschiedlichen Ionenkonzentrationen und pH-Werte der Lösungen in dem Anoden- und dem Kathodenbrunnen elektrochemische Reaktionen an den Elektrodenoberflächen ablaufen, die bei einem geschlossenen Stromkreis zur Ausbildung einer Potentialdifferenz und einem geringen Stromfluss führen. Die Elektroden-

brunnenlösungen mussten deshalb zur Bestimmung des pH-Wertes und anschließender Neut-  
 ralisation in externe Behälter gepumpt werden.

Darüber hinaus musste die Laboranlage auf weniger stör anfällige galvanisch entkoppelte  
 Messverstärker umgerüstet werden. Diese Messwertverstärker gleichen das Eingangssignal  
 nicht wie übliche Messwertverstärker gegen eine externe Bezugsmasse ab, sondern erzeugen  
 ein eigenes konstantes Bezugspotenzial. Dadurch können Schwankungen in der Bezugsmasse,  
 die durch andere Anlagenteile (Sensoren, Spannungsversorgungen, An- und Abschalten von  
 Pumpen etc.), die ebenfalls mit der Bezugsmasse verbunden sind, zu keinen Messwertstörun-  
 gen führen. Für den Einbau in die Laborversuchsanlage war dabei eine spezielle Modifikation  
 dieser Messwertverstärker erforderlich, da diese in metallene 19“-Eurogehäuse eingebaut  
 werden mussten, was die Aufrechterhaltung des Bezugspotenzials erschwert. Nach mehrwö-  
 chiger Entwicklungsarbeit konnte das Problem zusammen mit der Firma UMS-  
 Umweltanalytische Mess-Systeme GmbH, München, gelöst werden. Die Funktionsweise der  
 Elektrodenbrunnenwasserneutralisierung ist in Abb. 37 dargestellt.



**Abb. 37: Schematische Darstellung der Elektrodenbrunnenwasserneutralisierung**

Die fertiggestellte Laborversuchsanlage zeigt Abb. 38. Auf der rechten Bildseite erkennt man  
 auf den Tischen zwei Laborversuchsstände mit den Versuchsboxen und der beschriebenen  
 Instrumentierung. Über den Versuchsboxen sind die Bodenwasser-pH-Messzellen mit den  
 dazugehörigen Sammelflaschen angebracht. Links neben der Versuchsbox stehen zwei Zwei-  
 kanalschlauchpumpen, die die Elektrodenbrunnenlösungen zu den Neutralisationsbehältern  
 und wieder zurück in die Elektrodenbrunnen fördern. Die Neutralisationsbehälter befinden

sich unter dem Tisch in einer Box aus Polymethylmethacrylat (Plexiglas<sup>®</sup>), die aufgrund etwaiger entweichender Gase an das Laborabzugssystem angeschlossen sind. Links neben dem Tisch befindet sich der 19“-Mess- und Steuerschrank, in den 12 pH-Messwertverstärker, 3 Spannungsversorgungen, 6 Datenlogger und 3 Zeitschaltuhren eingebaut sind.



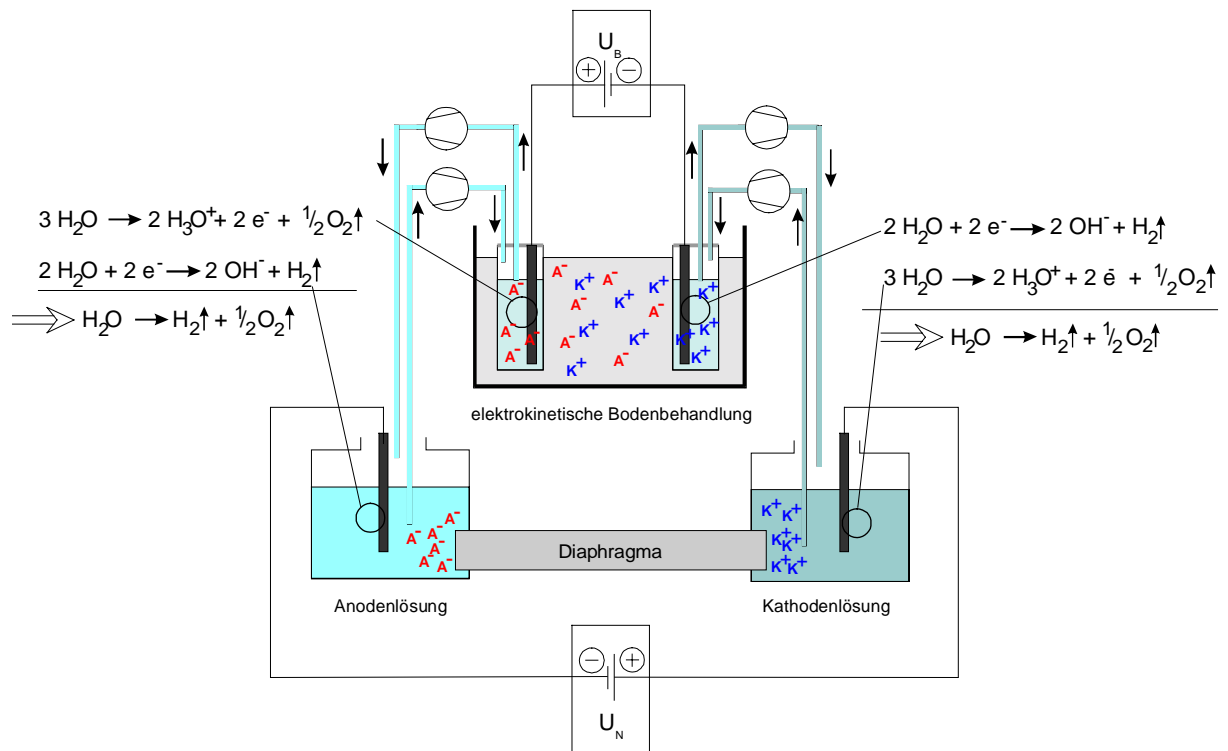
**Abb. 38: Laborversuchsanlage zur elektrokinetischen Bodensanierung**

### 8.1.2 Elektrochemische Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen

Neben der bisher geschilderten Praxis der Zugabe von Lauge bzw. Säure in den Anoden- bzw. Kathodenbrunnen wurde die Möglichkeit untersucht, die Elektrodenlösungen auf elektrochemischem Weg zu neutralisieren, indem die Elektrolyseprozesse bewusst zur Produktion von Lauge bzw. Säure genutzt werden.

Im einfachsten Fall einer elektrochemischen Neutralisierung der Brunnenlösungen werden die Elektrodenbrunnenlösungen in zwei externe Behälter (Neutralisationsbehälter) gepumpt, die von den Elektrodenbrunnen elektrisch entkoppelt und über eine Strombrücke bzw. ein Diaphragma miteinander verbunden sind [s. Abb. 39].



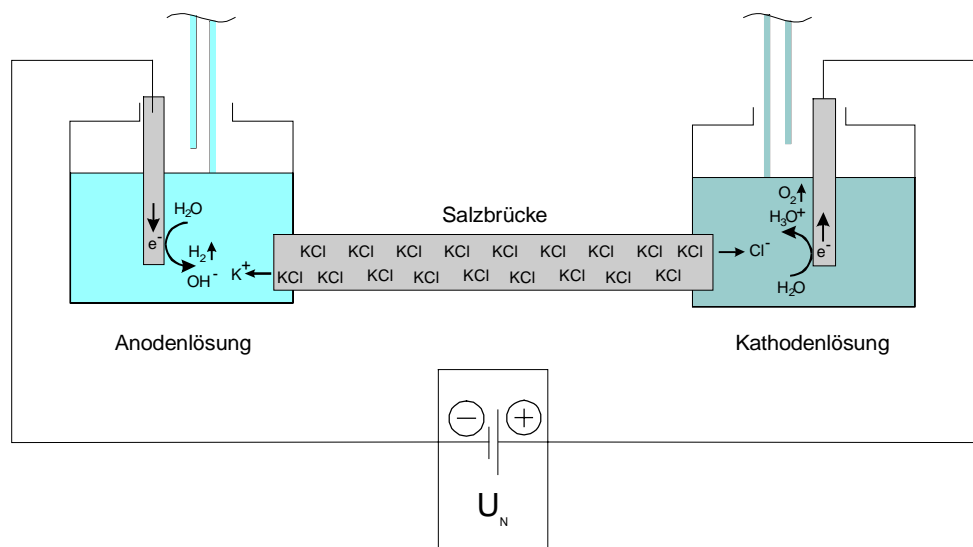


**Abb. 39: Schematische Darstellung einer Apparatur zur elektrochemischen Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen;**  $U_B$ : elektrokinetische Betriebsspannung,  $U_N$ : elektrochemische Neutralisierungsspannung,  $A^-$ : Schadstoffanion,  $K^+$ : Schadstoffkation

Werden in den Neutralisationsbehälter für die Anodenlösung eine Kathode und in den Neutralisationsbehälter für die Kathodenlösung eine Anode eingebaut, die von einer weiteren externen Spannungsquelle mit Strom versorgt werden, entstehen Elektrolysezellen, die durch die Strombrücke miteinander verbunden sind. Da der Strom zwischen den Neutralisationsbehältern in umgekehrter Richtung fließt als in der elektrokinetischen Bodenbehandlungsanlage, werden die Elektrodenlösungen in den Neutralisationsbehältern in umgekehrter Weise elektrolytisch gespalten. Die in den Elektrodenbrunnen produzierte Säure bzw. Lauge wird somit durch die mittels externer Stromquelle erzeugter Lauge bzw. Säure neutralisiert. Die Strombrücke muss hierbei zum einen gewährleisten, dass die Elektroneutralität (keine Ausbildung von Überschussladungen) in dem jeweiligen Neutralisationsbehälter trotz der räumlich getrennt entstehenden  $H_3O^+$ - und  $OH^-$ -Ionen durch die Einwanderung von entgegengesetzt geladenen Ionen gewahrt ist. Zum anderen muss sie aber auch die Wanderung der Schadstoffionen ( $A^-$  und/oder  $K^+$  in Abb. 39), die in der elektrokinetischen Anlage entsprechend ihrer Ladung aus dem kontaminierten Bodenkörper in den jeweiligen Elektrodenbrunnen fließen und aus diesen dann in den jeweiligen Neutralisationsbehälter abgepumpt werden, von einem Neutralisationsbehälter in den anderen verhindern. Die Schadstoffionen würden ansonsten aufgrund

des (im Vergleich zu dem im Boden) entgegengesetzt gerichteten elektrischen Feldes zwischen den Neutralisationsbehältern in entgegengesetzter Richtung migrieren und aus dem anderen Neutralisationsbehälter über Pumpe und Elektrodenbrunnen wieder in den Bodenkörper eingetragen werden (Schadstoffkreislauf geschlossen).

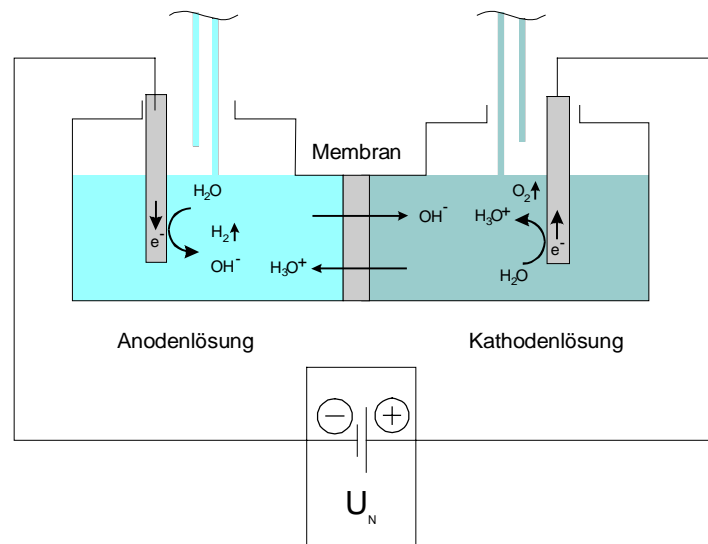
Werden als Diaphragma Salzbrücken aus beispielsweise KCl benutzt, so wird zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität in den Neutralisationsbehältern für jedes Elektron  $e^-$ , das zur Elektrolyse des Wassers führt, ein  $K^+$ -Ion in die Anodenlösung und ein  $Cl^-$ -Ion in die Kathodenlösung abgegeben (s. Abb. 40).



**Abb. 40: Schematische Darstellung des Stromtransports zwischen den Neutralisationsbehältern mit KCl-Salzbrücke als Stromschlüssel**

Durch die Ionenabgabe aus der Salzbrücke werden ebensoviele neue Ionen in das elektrokinetische System eingetragen wie durch eine nasschemische Neutralisierung der Elektrodenlösungen durch eine direkte Zugabe von KOH in den Anodenbrunnen und HCl in den Kathodenbrunnen.

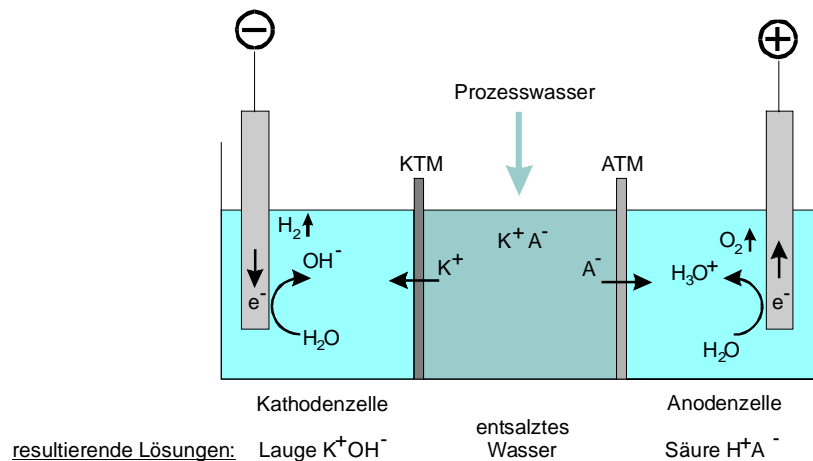
Der Eintrag von Salzen und ihren Ionen in das elektrokinetische System kann mit Diaphragmen verhindert werden, die einen Stromtransport nur durch den Durchtritt von Hydroxid( $OH^-$ )- und Hydronium( $H_3O^+$ )-Ionen erlauben. Solche Diaphragmen bestehen meist aus Membranen, die aufgrund einer Oberflächenmodifizierung mit bestimmten Ionenaustauschgruppen und einer geringen Porenweite nur für  $OH^-$ - und  $H_3O^+$ -Ionen permeabel sind. Zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität in den Neutralisationsbehältern wandert je an den Elektrodenoberflächen umgesetztes Elektron ein  $OH^-$ -Ion vom Anoden- in den Kathoden- und ein  $H_3O^+$ -Ion vom Kathoden- in den Anodenneutralisationsbehälter [s. Abb. 41].



**Abb. 41: Schematische Darstellung des Stromtransports zwischen den durch ein Membrandiaphragma getrennten Neutralisationsbehältern**

Die elektrolytisch erzeugten Hydroxid/Hydroniumionen werden somit direkt durch die Hydroxidion/Hydroniumionen, die durch die Membran in den jeweiligen Neutralisationsbehälter diffundieren, neutralisiert. Die Säure- bzw. Laugemengen, die von den Elektrodenbrunnen zusätzlich in die jeweiligen Neutralisationsbehälter eingebracht werden, können in dieser einfachen Weise demnach nicht neutralisiert werden.

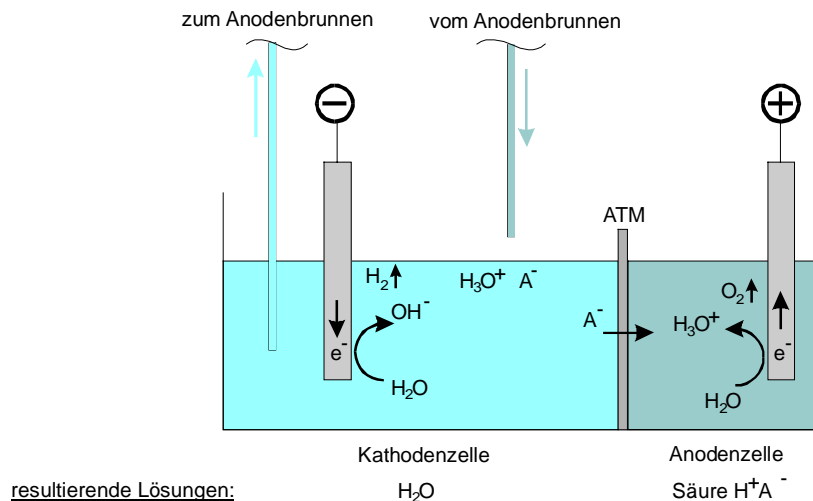
Eine Möglichkeit der elektrochemischen Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen bietet jedoch die Verwendung von Diaphragmen, die nur für eine Ionenart permeabel sind. So erlauben Kationentauschermembranen nur den Durchtritt von Kationen, Anionentauschermembranen dagegen nur den Durchtritt von Anionen. Der Stromfluss zwischen den Elektrolysezellen kommt somit nur durch die Wanderung einer Ionenart zustande. Dieses Prinzip wird bei den Elektrodialyseverfahren beispielsweise zur Entsalzung von wässrigen Lösungen, der Aufkonzentrierung von Prozesswässern und der Rückgewinnung von Säuren und Laugen aus Salzlösungen genutzt [91]. Das Grundprinzip der Elektrodialyse ist schematisch in Abb. 42 dargestellt.



**Abb. 42: Schematische Darstellung einer Elektrodialyseeinheit;**  $K^+$ : Kation;  $A^-$ : Anion; KTM: Kationentauschermembran; ATM: Anionentauschermembran

Eine der Kathode zugewandte Kationentauschermembran trennt die Kathodenzelle vom Prozesswasser. Sie lässt die Wanderung der Kationen aus dem Prozesswasser zur Kathode zu, verhindert jedoch den Durchtritt der elektrolytisch erzeugten  $OH^-$ -Ionen. Eine Anionentauschermembran, die die Anodenzelle vom Prozesswasser trennt, erlaubt dagegen die Wanderung von im Prozesswasser enthaltenen Anionen in den Anodenraum, verhindert jedoch den Austritt der dort elektrolytisch erzeugten  $H_3O^+$ -Ionen. Demnach resultieren bei vollständiger Elektrodialyse des Prozesswassers die Produkte entsalztes Wasser, eine mit Kationen angereicherte Lauge und eine mit Anionen angereicherte Säure.

Wird in eine solche Elektrodialyseeinheit Anodenbrunnenlösung (mit Anionen angereicherte Säure) von der elektrokinetischen Bodenbehandlung als Prozesswasser zugegeben, wandern die darin enthaltenen anionischen Schadstoffe aufgrund des vorherrschenden elektrischen Feldes durch die Anionentauschermembran in die Anodenzelle. Da eine Erzeugung von entsalztem Wasser bei dieser Anwendung nicht erforderlich ist, kann auf die Abtrennung der Kathodenzelle vom Prozesswasser durch eine Kationentauschermembran verzichtet werden - siehe [Abb. 43]. Die Anodenbrunnenlösung befindet sich somit in der Kathodenzelle einer Elektrodialyseeinheit, so dass die eingetragenen  $H_3O^+$ -Ionen direkt durch die kathodisch erzeugten  $OH^-$ -Ionen neutralisiert werden. Die neutralisierte Lösung kann dann in den Anodenbrunnen zurückgepumpt werden.



**Abb. 43: Schematische Darstellung einer elektrodialytischen Einheit zur elektrochemischen Neutralisierung der Anodenbrunnenlösung**

Ist die elektrolytische Spaltung des Wassers auch an den Elektroden der Elektrodialyseeinheit der bestimmende Elektrodenprozess, wird in der Anodenzelle die gleiche Menge an Säure produziert wie im Anodenbrunnen der elektrokinetischen Boden-sanierungsanlage. Da die als Diaphragma verwendeten Ionenaustermembranen nur in einem pH-Bereich von 3 bis 11 ionenselektiv wirken, muss die Anodenzellenlösung wiederum neutralisiert werden. Eine Zugabe von Lauge in die Anodenzelle der Elektrodialyseeinheit führt aber im Gegensatz zur direkten nasschemischen Neutralisierung nicht zur Aufsatzung der Anodenbrunnenlösung, da der Eintrag des Laugekations in den Brunnenwasserkreislauf durch die Anionenaustermembran verhindert wird.

Analog zur elektrochemischen Neutralisierung der Anodenbrunnenlösung kann die Kathodenbrunnenlösung einer elektrokinetischen Bodenbehandlungsanlage in einer Elektrodialyse neutralisiert werden. Dabei wird das Kathodenbrunnenwasser (mit Kationen angereicherte Lauge) in eine Anodenzelle, die durch eine Kationenaustermembran von einer Kathodenzelle getrennt ist, geleitet, dort neutralisiert und in den Kathodenbrunnen zurückgepumpt. Die kationischen Schadstoffe werden in der Kathodenzelle der Elektrodialyseeinheit angereichert.

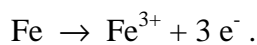
Entscheidend für die Anwendbarkeit dieser Neutralisierungstechnik ist die Stabilität der verwendeten Diaphragmamembranen gegen chemische, mikrobiologische und mechanische Einflüsse wie das Verstopfen durch Begleitstoffe wie Huminsäuren oder kolloidale Tonpartikel. Aufgrund dieser Problematik, der aufwendigen Prozessführung sowie der erforderlichen umfangreichen Anlagenkomponenten wurde auf die praktische Umsetzung eines elektrochemischen Neutralisierungsverfahrens verzichtet.

## 8.2 Verwendung von Opferanoden

Die elektrolytische Spaltung von Wasser war bei allen Sanierungsexperimenten der bestimmende Elektrodenprozess. Da die Neutralisierung der Anodenbrunnenlösungen große Lauge-mengen erfordert, wurde untersucht, inwieweit die Wasserelektrolyse durch die Verwendung anderer Elektrodenmaterialien unterdrückt werden kann. Als Alternative zu edlen Anodenma-terialien, die mit elektrischem Strom zur Oxidation des Wassers führen, werden unedle Mate-rialien selbst oxidiert. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass die Oxidationsprodukte solcher Materialien zu keinem Eintrag schädlicher Stoffe in den behandelten Bodenkörper führen dür-fen, wie dies z.B. durch die Freisetzung von toxischen  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen bei der Verwendung von Aluminiumanoden der Fall wäre.

Eisen ist mit durchschnittlichen Gehalten von 4,2 % das häufigste Metall in der kontinentalen Kruste [77]. Eine toxische Wirkung ist nur unter anaeroben Verhältnissen bei hohen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionenkonzentration zu erwarten. Die Verwendung einer Mischung von Eisenspänen und Gra- phitpulver als Anodenmaterial bei der Sanierung von trichlorethylenkontaminierten Böden zur Unterdrückung der oxidativen Spaltung von Wasser ist in der Literatur beschrieben [46].

Eisen wird in wässrigen Lösungen anodisch unter Abgabe von drei Elektronen je Eisenatom zu  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen oxidiert:



Diese  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen streben die Bildung von sechsfach-koordinierten Komplexen an, was in wässriger Lösung zur Anlagerung von Hydroxidionen führt:



Wieviele der Koordinationsstellen des Eisenions durch Hydroxidionen besetzt werden, hängt neben dem pH-Wert von der Konzentration und der Gegenwart anderer als Liganden reagie- renden Ionen und Komplexbildnern (z.B.  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , Citrat etc.) ab. Die Hydroxokomplexbil- dung hat jedoch immer eine Versauerung der Lösung zur Folge.

In eigenen Experimenten in der Laborversuchsanlage wurde mit Eisenstabanoden der Verbrauch an Eisen und Neutralisierungslauge unter Konstanthaltung des Anodenbrunnen- pH-Wertes (pH 7,0) untersucht. Die Menge der umgesetzten Elektronen, der Verbrauch an Neutralisierungslauge und an Eisen sind in Tab. 16 zusammengefasst.

**Tab. 16: Menge der umgesetzten Elektronen (s. Kap. 2.4, Gleichung 5), NaOH- und Eisenverbrauch mit Eisenopferanoden, pH 7,0**

Umgesetzte Elektronen [mol]	NaOH-Verbrauch [mol]	Eisenverbrauch [mol]
1,22	0,91	0,38

Bei der Oxidation von 0,38 mol Eisen zu  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen werden 1,14 mol Elektronen frei, was annähernd der theoretisch berechneten Menge an umgesetzten Elektronen entspricht. Die große Laugemenge, die zur Aufrechterhaltung der Neutralität (pH 7,0) der Anodenbrunnenlösung erforderlich ist, wurde demnach bei der Komplexierung der Eisenionen und der Fällung von amorphem Eisenhydroxid, das bei diesem pH-Wert die stabilste Eisen-Hydroxo-Verbindung darstellt, umgesetzt.

Die Neutralisierung der Anodenbrunnenlösung erforderte bei Verwendung von Eisenopferanoden nahezu die gleiche Menge an Lauge wie beim Einsatz edler Elektrodenmaterialien. Ob die dabei auftretende Eisenhydroxidfällung zu Problemen bei der Prozessführung (Verstopfen der Elektrodenbrunnen und der Bodenporen) führt oder zur Mitfällung von Schwermetallen aus der Anodenbrunnenlösung genutzt werden kann, ist im Einzelfall zu prüfen.

### **8.3 Verwendung von Ionentauscherrohren als Elektrodenbrunnen**

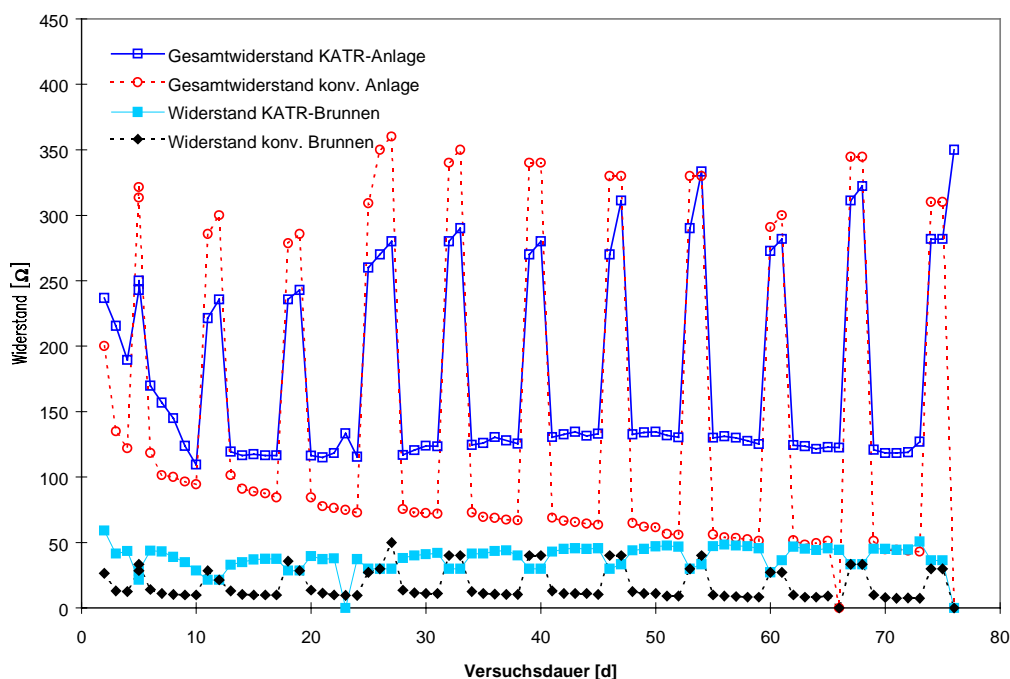
Die ionenselektive Permeabilität von Ionenaustauschmembranen kann genutzt werden, um den Eintrag von Säure bzw. Lauge aus den Elektrodenkompartimenten in den Bodenkörper zu verhindern. Durch einen Kationenaustauscher, der die Kathode vollständig umgibt, kann vermieden werden, dass Hydroxidionen von der Kathodenoberfläche in den Boden gelangen. Anionentauschermaterialien dagegen können verhindern, dass Protonen (Säure) von der Anodenoberfläche in den Boden wandern [17, 21, 36 - 37, 38, 92]. Dieses Prinzips wird mit flächig ausgebildeten Ionenaustauschmembranen von dem Arbeitskreis der TU Dänemark, der das 'Electrokinetic Soil Remediation Network' verwaltet, angewandt und ist in einer speziellen bautechnischen Ausführung patentiert [17].

Die Verwendung von Ionenaustauschmembranen als Trennwand zwischen Elektrodenraum und Bodenkörper birgt die gleichen Probleme der Membranbeständigkeit gegen chemische, mikrobiologische und mechanische Beanspruchung wie deren Verwendung als Diaphragmen in der Prozesswasserbehandlung (s.o.). Darüber hinaus muss der Abschluss des Elektrodenraums gegen den Bodenkörper konstruktiv so gelöst sein, dass auch bei quellender Membran keinerlei Undichtigkeiten auftreten.

Der Einsatz von stabförmigen Elektroden ist idealerweise mit röhrenförmigen Membranen, die mit einer quelldichten Verschlusskappe versehen sind und die Funktion des Elektrodenbrun-

nens übernehmen können, möglich. Solche einseitig verschlossenen Ionenaustauschmembranrohre werden weltweit nur von der Firma TOKUYAMA SODA, Tokuyama Japan, hergestellt und vertrieben. Die Verwendung eines Kationenaustauschermembranrohres (KATR) als Kathodenbrunnen wurde in der Laborversuchsanlage untersucht. Als Boden wurde der in Kap. 5 beschriebene Auelehm (Versuchsboden 2) eingesetzt, die Versuchsbedingungen sind in Kap. 6.5 beschrieben. Die Neutralisierung der an der Kathodenoberfläche elektrolytisch erzeugten Lauge erfolgte wie in der Anlage mit konventionellen porösem Polyethylenbrunnen manuell durch stündliche Zugabe von 3,2 molarer Salzsäure direkt in den Kathodenbrunnen.

Die Verwendung des KATR führt zu einer Veränderung des Anlagenwiderstandes gegenüber den Anlagen mit konventionellem Kathodenbrunnen aus porösem Polyethylen. In Abb. 44 sind der elektrische Widerstand der Kathodenbrunnen und der Gesamtanlagenwiderstand einer Laborversuchsbox mit konventionellem Kathodenbrunnen und einer Box mit KATR-Kathodenbrunnen (KATR-Anlage) über die Versuchsdauer dargestellt.



**Abb. 44: Elektrische Widerstände der Laborversuchsanlagen mit Kathodenbrunnen aus konventionellen porösem Polyethylen und Kationenaustauschermembranrohr (KATR)**

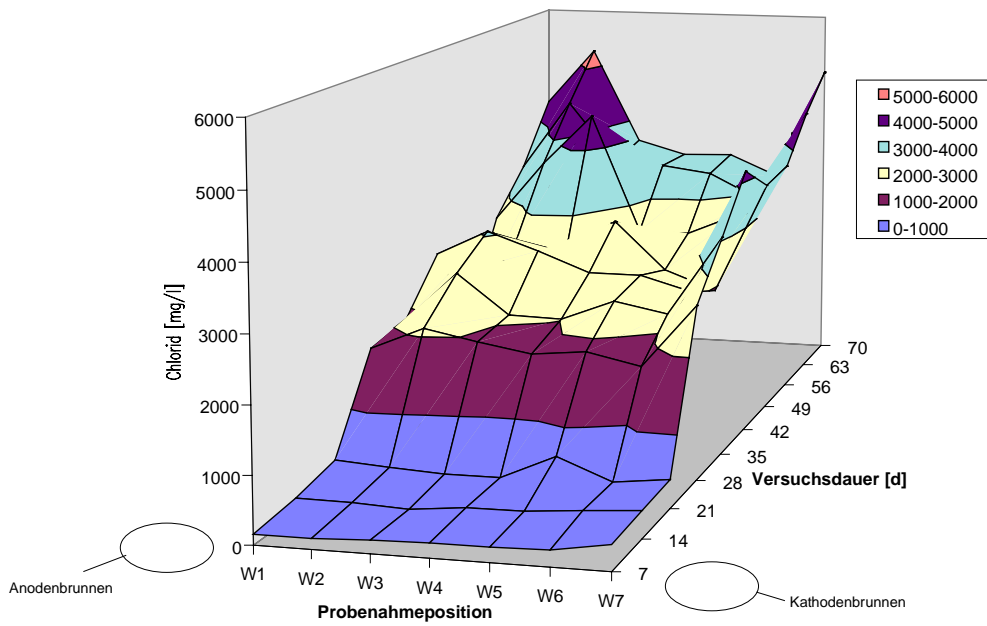
Man erkennt zunächst, dass sich die Gesamtwiderstände beider Anlagen mit der Absenkung des Stromflusses an den Wochenenden von 200 mA auf 15 mA vergrößern. Dies kann durch die Erniedrigung der Mobilität der Ionen im Bodenwasser aufgrund der verminderten Erwärmung bei niedrigerem Stromfluss erklärt werden. Die Stromabsenkung an den Wochenenden



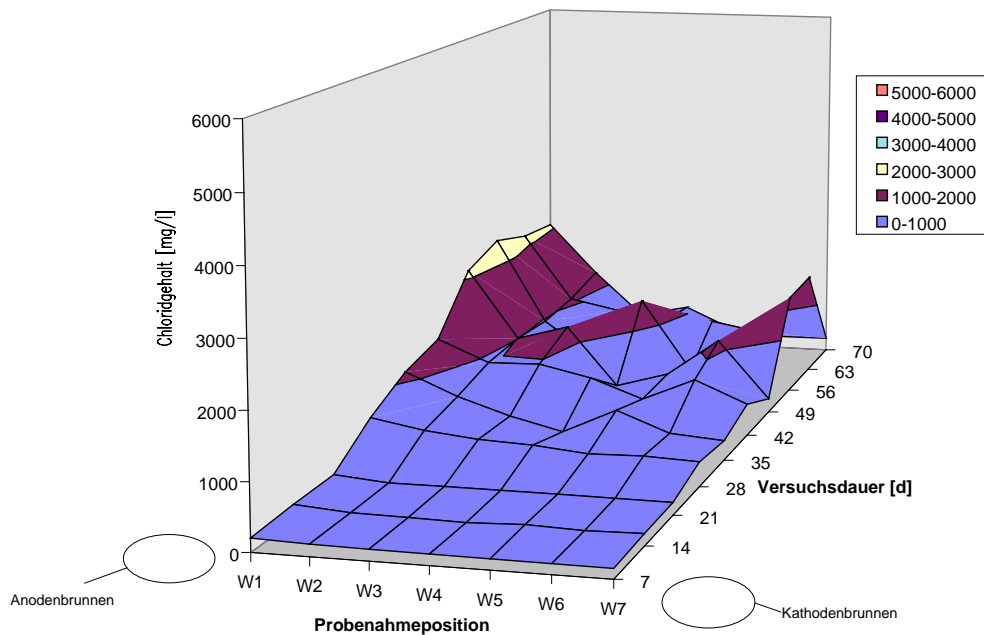
wirkt sich jedoch unterschiedlich auf den elektrischen Widerstand der Kathodenbrunnen aus. So steigt der elektrische Widerstand des konventionellen Brunnenrohrs an den Wochenenden wie der Gesamtanlagenwiderstand an, während der Widerstand des KATR jedoch deutlich abnimmt.

Der Gesamtwiderstand der KATR-Anlage ist zu Versuchsbeginn aufgrund des höheren elektrischen Widerstandes des KATR um  $30 \Omega$  höher als der Widerstand der konventionellen Anlage und beträgt unter Sanierungsbedingungen (200 mA) nach etwa 10 Versuchstagen bis zum Versuchsende annähernd konstant  $125 \Omega$ , während der Widerstand der konventionellen Anlage kontinuierlich abnimmt und zuletzt nur noch etwa  $45 \Omega$  beträgt. Die Ursache hierfür ist die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch den kontinuierlichen Eintrag großer Mengen Chloridionen in die konventionelle Anlage durch Zugabe von neutralisierender Salzsäure (HCl) in den Kathodenbrunnen. Dieser Eintrag wird durch das KATR stark reduziert, so dass der elektrische Widerstand der gesamten Anlage konstant bleibt (Abb. 45).

a)



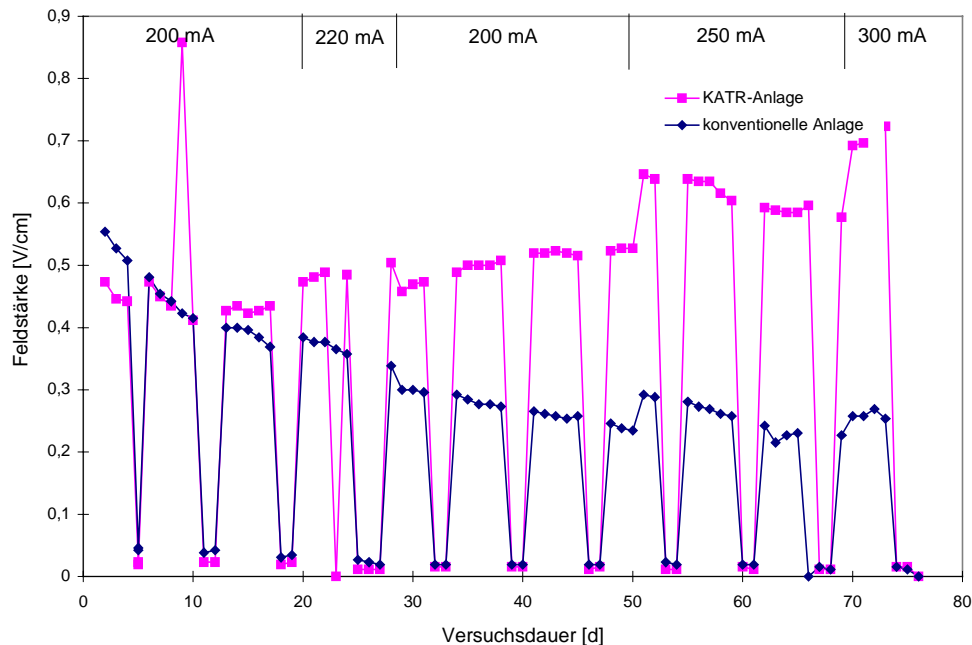
b)



**Abb. 45: Chloridioneneintrag durch Neutralisierung des Kathodenbrunnenmilieus mittels Salzsäure (HCl); a) konventioneller Kathodenbrunnen, b) KATR-Kathodenbrunnen**

Die Abnahme des elektrischen Widerstands durch Ioneneintrag führte in der konventionellen Anlage zu einer Verringerung der anliegenden Spannung (Ohm'sches Gesetz) und damit der im Boden wirkenden elektrischen Feldstärke von ca. 0,5 V/cm zu Versuchsbeginn auf ca. 0,2 V/cm zu Versuchsende (Abb. 46). Dabei verringerte sich die Feldstärke in der KATR-

Anlage nicht. Der Anstieg der Feldstärke beider Anlagen am 51. und 70. Versuchstag ist auf eine Erhöhung des Stromflusses von 200 auf 250 mA bzw. von 250 auf 300 mA zurückzuführen.



**Abb. 46: Veränderung der effektiven Feldstärken mit der Versuchsdauer,**

KATR-Anlage: Kathodenbrunnen aus Kationenaustauschermembranrohr, konventionelle Anlage: Elektrodenbrunnen aus porösem Polyethylen; Anodenbrunnen aus porösem Polyethylen; Versuchsboden 2

Von besonderer Bedeutung ist die geringe Wasserdurchlässigkeit der in diesem Experiment verwendeten KATR-Rohre von TOKUYAMA SODA. Nach der Spezifikation des Herstellers sind diese Membranrohre bis zu einem Wasserdruck von 0,8 MPa wasserundurchlässig. Es hat sich im elektrokinetischen Experiment weiterhin gezeigt, dass diese Membranrohre trotz ihrer funktionsbedingten hohen negativen Oberflächenladung keinen elektroosmotischen Fluss ausbilden und dadurch zu einem Wasserstau im elektrokinetisch behandelten Bodenkörper führen. Diese Eigenschaft reduziert den Einsatz dieser KATR-Rohre auf elektrokinetische Anwendungen, deren Sanierungsmechanismus auf dem Effekt der Elektromigration basieren. Sie eröffnet aber auch die Möglichkeit der Anwendung der Elektromigration in ungesättigten Böden, wenn als Anodenbrunnen wasserundurchlässige Anionenaustauschermembranen verwendet werden. Da die Elektrode in einem solchen Membranbrunnen vollständig mit Wasser benetzt sein kann, ohne dass der wassergefüllte Brunnen zu einer Wassersättigung im umgebenden Bodenkörper führt.

Das in diesem Experiment als Kathodenbrunnen verwendete KATR weist nach etwa dreimonatigem Einsatz an seiner Oberfläche keinerlei Beschädigungen auf und unterscheidet sich von unbenutzten Membranenrohren nur durch geringfügige Verfärbungen an der Oberfläche (Abb. 47).



**Abb. 47: Vergleich eines unbenutzten und eines als Kathodenbrunnen verwendeten KATR-Rohres (EDCORE®) von TOKUYAMA SODA nach dreimonatigem Einsatz**

Nach den in den Laborexperimenten gemachten Erfahrungen erscheint eine praktische Verwendung solcher Membranrohre als Elektrodenbrunnen bei elektrokinetischen Bodensanierungstechniken demnach als möglich und zweckmäßig.

## 9 Sanierungskosten

Elektrokinetische Techniken zur Reinigung kontaminierter Böden können grundsätzlich Off-Site, On-Site und In-Situ angewandt werden. Die lange Sanierungsdauer und die komplexe Anlagentechnik lassen nur eine In-situ-Anwendung als ökonomische Alternative zu herkömmlichen Bodenreinigungsverfahren erscheinen.

Die Kosten elektrokinetischer Sanierungsmaßnahmen setzen sich aus den Kosten für die

- Voruntersuchungen,
- Beschaffung und Installation der Sanierungsanlage (Spannungsquelle, Elektroden, Brunnen, Bewässerung, Prozesswasseraufbereitung, Mess- und Regeltechnik etc.) einschließlich der notwendigen Baumaßnahmen,
- sanierungsbegleitende Analytik,
- Entsorgung der Reststoffe (Abwasser, Filter, Schlämme etc.),
- Betreuung und Wartung der Sanierungsanlage sowie den
- Stromkosten

zusammen. Die Höhe des Gesamtgehalts einzelner Schwermetalle im Bodenkörper sind für die Sanierungskosten von untergeordneter Bedeutung, kann aber die Entsorgungskosten der kontaminierten Prozessabfälle stark erhöhen.

Erfahrungen aus Pilotsanierungen und Modellrechnungen zeigen, dass die Kosten ganz entscheidend vom Aufbau und der Anzahl der Elektrodenkompartimente bestimmt werden. Die zu erzielende Feldstärke und damit die Sanierungsgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional zum Elektrodenabstand, d.h. bei einer großflächigen Sanierung muss ein Kompromiss zwischen tolerierbarer Sanierungsdauer und der Elektrodenanzahl gefunden werden. Da brunnenartige Elektrodenkompartimente mit zunehmender Einbautiefe nur unwesentlich teurer werden, nehmen die spezifischen Kosten (je Kubikmeter) für die elektrokinetische In-Situ-De-kontamination eines Bodenkörpers mit zunehmender Höhe der zu sanierenden Bodenschicht ab.

In der Literatur werden Kosten von DM 90,-- bis 350,-- DM [73, 91, 92, 93] je Kubikmeter zu sanierenden Boden angegeben, die meist auf Modellrechnungen basieren. Die Ergebnisse der

im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Untersuchungen lassen Gesamtsanierungskosten von mindestens DM 200,-- / m<sup>3</sup> erwarten.

## 10 Zusammenfassung

Im Zeitraum vom 01.10.1997 bis 30.09.2000 wurde am LfU-Abfalltechnikum ein vom Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen gefördertes Forschungsvorhaben zur 'Elektrokinetischen Reinigung kontaminierter Böden' durchgeführt. Es wurden hierzu Versuchsanlagen in Labor- und Technikumsmaßstab entwickelt und aufgebaut. In praktischen Untersuchungen wurden die technischen Anforderungen an eine elektrokinetische Sanierungsanlage ermittelt und das Verhalten von realen Altlasten im elektrischen Feld untersucht.

Um das elektrische Feld in einen Bodenkörper einzubringen, wurde für die Versuchsanlagen ein Brunnensystem mit stabförmigen Elektroden realisiert, wie es auch großtechnisch eingesetzt werden kann. Aufgrund der an den Elektrodenoberflächen ablaufenden elektrochemischen Redoxprozesse wird das Brunnenwasser elektrolytisch gespalten; an der Anode entsteht Säure und an der Kathode Lauge, die neutralisiert werden müssen.

Neben der Möglichkeit der Elektrodenbrunnenwasserneutralisierung erfordert eine großtechnische Anwendung schadstoffspezifische Systeme, die die Entfernung (Sorption, Fällung etc.) der in den Elektrodenbrunnen angereicherten Kontaminanten aus dem Prozesswasser und eine Kreislaufführung ermöglichen.

Der Einfluss des elektrischen Feldes auf einen Bodenkörper wurde an Altlasten untersucht, die mit den Schwermetallen Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink kontaminiert waren. Dabei zeigte sich, dass der Eintrag der kathodisch erzeugten Lauge in den Bodenkörper verhindert werden muss, da eine Basifizierung des Bodenkörpers zur Ausfällung schwerlöslicher Hydroxide führt. In Verbindung mit ausgefälltem Kalk werden dadurch die Bodendporen verstopft und der Sanierungsprozess kommt zum Erliegen.

Der anodenseitige Eintrag von elektrolytisch erzeugter Säure führt einerseits zur Mobilisierung der im Boden enthaltenen Schwermetalle und damit zu einer höheren Sanierungsrate. Andererseits erhöht sich aber auch der im Bodenwasser befindliche Schwermetallanteil; die Toxizität des Bodens steigt und in Verbindung mit einer starken Absenkung des Boden-pH-Wertes kann dies zum völligen Erliegen des Bodenlebens führen. Abgesehen von Böden mit

sehr hoher Pufferkapazität, die mit sehr mobilen Schadstoffen belastet sind, müssen die Elektrodenbrunnenlösungen neutralisiert werden, um eine Veränderung des Bodenmilieus zu unterbinden.

Die Versuchsergebnisse belegen, dass Schwermetalle mit elektrokinetischen Verfahren aus Böden entfernt werden können. Die im Boden ablaufenden Sanierungsprozesse hängen grundsätzlich dabei direkt von der angelegten Feldstärke ab. Die Ergebnisse der Laborexperimente weisen darauf hin, dass mit Feldstärken von weniger als 20 V/m keine zufriedenstellende Dekontamination schwermetallbelasteter Böden zu erzielen ist. Die Sanierungsrate wird vor allem dadurch bestimmt, in welcher Form die einzelne Schadstoffspezies vorliegt. Die Entfernung fester Prozessrückstände oder mineralisierter Schwermetallspezies ist nur unter massiver Veränderung des Bodenmilieus möglich. Weiterhin wird die Entfernung von zur Komplexbildung neigenden Schwermetallen, insbesondere Kupfer, Nickel und Blei, durch die Gegenwart von Huminstoffen (angezeigt durch einen hohen TOC-Wert) erschwert. Liegen ungünstige pH-Bedingungen vor, können sich im Bodenwasser gelöste Schwermetallkomplexe bilden, die unter Einfluss eines elektrischen Feldes nicht aus dem Bodenkörper entfernt werden können.

Ein hoher Tonanteil in dem zu reinigenden Boden wirkt sich günstig auf die Anwendung der elektrokinetischen Sanierungsverfahren aus. Zum einen bildet sich in solchen Böden der elektroosmotische Fluss besonders stark aus. Zum anderen ermöglicht das hohe Wasserrückhaltevermögen einen gesicherten Abtransport der Schadstoffe zu den Elektrodenbrunnen und eine stabile Prozessführung ohne die Gefahr des vertikalen Schadstoffaustrags. Eine stabile Prozessführung wird auch durch Böden begünstigt, die eine hohe Säureneutralisationskapazität besitzen; die anodisch erzeugte Säure kann dadurch ohne gravierende Änderung des Bodenmilieus abgepuffert werden. Im Boden enthaltene lösliche Salze erhöhen die Bodenleitfähigkeit, so dass eine hohe Feldstärke nur mit hohem Stromverbrauch, der wiederum einen hohen Verbrauch an Neutralisierungskemikalien zur Folge hat, erzielt werden kann.

Die anhand der eigenen Untersuchungen ermittelten Orientierungswerte zur Anwendung elektrokinetischer Techniken bei der Schwermetallentfernung aus kontaminierten Böden sind in Tab. 17 zusammengefasst. Eine Sanierung schwermetallbelasteter Böden mit elektrokinetischen Techniken erscheint nicht sinnvoll, wenn eine Altlast mindestens zwei als ungünstig eingestufte Faktoren aufweist.

**Tab. 17: Orientierungswerte für die Anwendung elektrokinetischer Techniken zur Reinigung schwermetallkontaminierter Böden**

	Einsatz elektrokinetischer Techniken		Hemmprozess
	günstig	ungünstig	
<b>Schwermetall</b>	Cd, Zn,	As, Pb, Cu, Ni	geringe Mobilisierbarkeit
<b>Schadstoffspezies</b>	ionisch, löslich	mineralisiert, fest	geringe Mobilisierbarkeit
<b>TOC-Wert</b>	< 1 %	> 5 %	hohe Huminstoffadsorption
<b>Tonanteil</b>	> 30 %	< 20 %	geringer elektroosmotischer Fluss, geringes Wasserrückhaltevermögen
<b>Säureneutralisationskapazität SNK (pH 5)</b>	> 500 mmol/kg	< 100 mmol/kg	Veränderung des Boden-pH-Wertes
<b>Bodeneluatleitfähigkeit</b>	< 0,5 mS/cm	> 2,0 mS/cm	hoher Stromverbrauch, geringe Feldstärke

Die elektrokinetischen Techniken ermöglichen vor allem die Sanierung von Altlasten, die wegen ihrer Bodentextur (Feinkörnigkeit, geologische Wechsellagerung) oder schlechten Zugänglichkeit (Bebauung) mit herkömmlichen Sanierungsverfahren nur schwer sanierbar sind. Dabei sollte im einzelnen Sanierungsfall anhand von Laborexperimenten geprüft werden, ob die Anwendung elektrokinetischer Sanierungstechniken erfolgversprechend und ökonomisch sinnvoll ist.



## 11 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Effekte beim Anlegen eines elektrischen Feldes an einen Boden.....	6
Abb. 2:	Elektromigration von Ionen im Bodenwasser (Schema).....	6
Abb. 3:	Elektrophorese kolloidaler Teilchen (Schema).....	7
Abb. 4:	Ladungsverteilung an der Oberflächen von Bodenpartikeln (Schema) .....	8
Abb. 5:	Schematische Darstellung der Ausbildung eines elektroosmotischen Flusses in einem Bodenkörper .....	8
Abb. 6:	Elektrolyse des Elektrodenbrunnenwassers durch Entladungsreaktionen an den Elektrodenoberflächen .....	9
Abb. 7:	Beziehung zwischen dem effektiven (hydraulisch wirksamen) Nutzporenraum und der Korngröße (qualitativ nach [19]) .....	13
Abb. 8:	Anwendungsbereiche für elektrokinetische Sanierungsverfahren (nach [19]) .....	14
Abb. 9:	Eigenschaften von Bodenkenngrößen im Hinblick auf die Anwendbarkeit elektrokinetischer Sanierungsverfahren;.....	15
Abb. 10:	Schematische Darstellung der vertikalen Ausrichtung des elektrischen Feldes zwischen zwei Elektroden (senkrechter Schnitt) in einem homogenen Körper nach [74], U: angelegte Spannung .....	21
Abb. 11:	Einbringen eines elektrischen Feldes in einen Bodenkörper mit a) flächiger Elektrode b) auf einem Brunnensystem basierenden Elektrodenkompartiment.....	22
Abb. 12:	Schematische Darstellung der radialen Ausbildung des elektrischen Feldes in horizontaler Richtung zwischen zwei stabförmigen Elektroden (Draufsicht) in einem homogenen Körper nach [74].....	23
Abb. 13:	Reihenförmige (a) und gestaffelte (b) Anordnung von stabförmigen Elektroden ...	23
Abb. 14:	Schematischer Aufbau der Basisanlage für elektrokinetische Laborversuche .....	25
Abb. 15:	Körnungslinien der verwendeten Versuchsböden.....	31
Abb. 16:	Neutralisationskurven der Versuchsböden 1 und 2; Titration von 10,0 g Boden in 100 ml Wasser mit Schwefelsäure 0,1 N (Versuchsboden 1) bzw. 1,0 N (Versuchsboden 2). Titrationsgeschwindigkeit: 0,25 ml/90 s.....	33
Abb. 17:	Strukturformel der Zitronensäure.....	36
Abb. 18:	Beprobungspunkte der Laborversuchsboxen .....	44
Abb. 19:	Verlauf des Bodenwasser-pH-Wertes während des Sanierungsexperiments (Anlage 2).....	46

Abb. 20: Mittlere Schadstoffkonzentration im Bodenwasser im Laufe des elektrokinetischen Laborversuchs: Mittelwert der Metallkonzentrationen der Bodenwasserproben aus den Probenahmepositionen W1 - W7 (s. Abb. 18), Anlage 2 .....	47
Abb. 21: Veränderung der Konzentration an mobilen Cadmiumionen im Bodenkörper der Laborversuchsbox 2 während der elektrokinetischen Behandlung (Gleichspannung: 5 - 30 V, Anodenlösung: 2 %ige Zitronensäure (pH 4,5), Stromstärke: 400 - 2000 mA) .....	49
Abb. 22: Änderung des Cadmiumgehalts im Bodenkörper durch Sanierung (Anlage 1, Versuchsboden 1) normiert auf den Ausgangsgehalt an Cadmium (0,06 mg/kg $\equiv$ 1) ...	51
Abb. 23: Änderung des Zinkgehalts im Bodenkörper durch Sanierung (Anlage 1, Versuchsboden 1) normiert auf den Ausgangsgehalt an Zink (4,5 mg/kg $\equiv$ 1) .....	51
Abb. 24: Änderung des Bleigehalts im Bodenkörper durch Sanierung (Anlage 1, Versuchsboden 1) normiert auf den Ausgangsgehalt an Blei (2,2 mg/kg $\equiv$ 1) .....	53
Abb. 25: Effizienz des Energieeintrags und Entwicklung des elektrischen Widerstandes im Laufe der elektrokinetischen Behandlung in Laboranlage 1: norm. Pot 1: normiertes Potenzial an der Messstelle 1, norm. Pot 4: normiertes Potenzial an der Messstelle 4, $R_{KB}$ : elektrischer Widerstand am Kathodenbrunnen, $R_{Gesamt}$ : elektrischer Widerstand der gesamten Laborversuchsbox.....	55
Abb. 26: Verlauf der elektrischen Feldstärke bei vorgegebener Stromstärke; Versuchsboden 1, Anoden- und Kathodenbrunnenwasserneutralisierung.....	59
Abb. 27: Verlauf des Bodenwasser-pH-Wert bei manueller Neutralisierung der Elektrodenbrunnenwässer bei elektrokinetischer Behandlung; Versuchsboden 1, Ausgangs-pH 6,7.....	61
Abb. 28: Summe der am Kathodenbrunnen abgepumpten Schadstoffmenge; Versuchsboden 1, manuelle Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen .....	62
Abb. 29: Verlauf des pH-Wertes des Bodenwassers: a) konventionelle Anlage, b) KATR-Anlage; Versuchsboden 2.....	65
Abb. 30: Feldunabhängige mittlere elektroosmotische Flussrate, Versuchsboden 2.....	66
Abb. 31: Veränderung der mobilen Konzentration an Blei- und Kupferionen im Bodenwasser des Versuchsboden 2 während der elektrokinetischen Behandlung.....	68
Abb. 32: Eh-pH-Diagramm von Arsen in Wasser; Normbedingungen, 1 mmol/l [87]; der unter Versuchsbedingungen erwartete $E_H$ -pH-Bereich ist farbig hinterlegt. ....	70
Abb. 33: Änderung des Arsengehalts im Bodenkörper durch das Sanierungsexperiment (Versuchsboden 2) normiert auf den Ausgangsgehalt an Arsen (201 mg/kg $\equiv$ 1) ...	72
Abb. 34: Instrumentierung des Technikumsversuchscontainers.....	74

Abb. 35: Steuer- und Datenerfassungssysteme der Technikumsanlage .....	75
Abb. 36: Potenzialabfall zwischen den Elektrodenpaaren im Technikumsversuch; Instrumentierung s. Abb. 34.....	76
Abb. 37: Schematische Darstellung der Elektrodenbrunnenwasserneutralisierung.....	79
Abb. 38: Laborversuchsanlage zur elektrokinetischen Bodensanierung.....	80
Abb. 39: Schematische Darstellung einer Apparatur zur elektrochemischen Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen; $U_B$ : elektrokinetische Betriebsspannung, $U_N$ : elektrochemische Neutralisierungsspannung, $A^-$ : Schadstoffanion, $K^+$ : Schadstoffkation.....	81
Abb. 40: Schematische Darstellung des Stromtransports zwischen den Neutralisations- behältern mit KCl-Salzbrücke als Stromschlüssel .....	82
Abb. 41: Schematische Darstellung des Stromtransports zwischen den Neutralisations- behältern, die durch ein Membrandiaphragma getrennt sind.....	83
Abb. 42: Schematische Darstellung einer Elektrodialyseeinheit; $K^+$ : Kation; $A^-$ : Anion; KTM: Kationentauschermembran; ATM: Anionentauschermembran .....	84
Abb. 43: Schematische Darstellung einer elektrodialytischen Einheit zur elektrochemischen Neutralisierung der Anodenbrunnenlösung .....	85
Abb. 44: Elektrische Widerstände der Laborversuchsanlagen mit Kathodenbrunnen aus konventionellen porösem Polyethylen und Kationenaustauschermembranrohr (KATR) .....	88
Abb. 45: Chloridioneneintrag durch Neutralisierung des Kathodenbrunnenmilieus mittels Salzsäure (HCl); a) konventioneller Kathodenbrunnen, b) KATR-Kathoden brunnen.....	90
Abb. 46: Veränderung der effektiven Feldstärken mit der Versuchsdauer, KATR-Anlage: Kathodenbrunnen aus Kationenaustauschermembranrohr, konventionelle Anlage: Elektrodenbrunnen aus porösem Polyethylen; Anodenbrunnen aus porösem Polyethylen; Versuchsboden 2 .....	91
Abb. 47: Vergleich eines unbenutzten und eines als Kathodenbrunnen verwendeten KATR-Rohres (EDCORE <sup>®</sup> ) von TOKUYAMA SODA nach dreimonatigem Einsatz.....	92

## 12 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Wirkmechanismen einer elektrokinetischen Bodensanierung in Abhängigkeit der Schadstoffspezies .....	16
Tab. 2:	Kenngrößen der untersuchten Böden .....	29
Tab. 3:	Schwermetallgehalte der Versuchsböden.....	35
Tab. 4:	Die auf den Gesamtgehalt bezogene Eluierbarkeit der Schwermetalle Blei, Cadmium und Zink aus dem Versuchsboden 1 mit verschiedenen Elutionsmitteln (nach DIN 38414-S4).....	37
Tab. 5:	Sequenzielle Extraktion zur Bestimmung unterschiedlich gebundener Schadstofffraktionen in Böden.....	39
Tab. 6:	Prozentuale Massenanteile der in den Fraktionen enthaltenen Schwermetalle (Versuchsboden 2) .....	40
Tab. 7:	Parameter der Sanierungsexperimente in den Laborversuchsanlagen .....	42
Tab. 8:	Schwermetallgehalte im Bodeneluat nach DIN38414-S4 vor und nach der elektrokinetischen Behandlung in den Laborversuchsanlagen.....	48
Tab. 9:	Entfernter Schwermetallanteil mit Versuchsboden 1; wassergesättigter Horizont, Mittelwert der Bodenproben auf der Elektrodenverbindungsline (Bereich a, Abb. 18) .....	52
Tab. 10:	Ergebnisse hygienischer und ökotoxikologischer Untersuchungen am Versuchsboden 1 vor und nach den elektrokinetischen Sanierungsexperimenten.....	57
Tab. 11:	Theoretisch berechnete {Gl. (5), Kap. 2.4} und tatsächlich erforderliche Mengen an Neutralisierungssäure und -lauge .....	60
Tab. 12:	Vergleich der aus dem Versuchsboden 1 (30 kg) entfernte Mengen an Schwermetallen und der nach DIN 38414-S4 mobil vorliegenden Schwermetallfracht; manuelle Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen .....	63
Tab. 13:	Mobiler Schadstoffanteil im Versuchsboden 1 vor und nach der elektrokinetischen Behandlung; DIN 38414-S4, manuelle Neutralisierung der Elektrodenbrunnenlösungen.....	63
Tab. 14:	Vergleich der aus dem Versuchsboden 2 entfernten Mengen an Schwermetallen und der nach DIN 38414-S4 mobil im Bodenkörper der Versuchsboxen (15 kg) vorliegenden Schwermetallfracht;.....	69
Tab. 15:	Mobiler Schadstoffanteil im Versuchsboden 2 vor und nach der elektrokinetischen Behandlung; nach DIN 38414-S4 .....	70

Tab. 16: Menge der umgesetzten Elektronen (s. Kap. 2.4, Gleichung 5), NaOH- und Eisenverbrauch mit Eisenopferanoden, pH 7,0.....	86
Tab. 17: Orientierungswerte für die Anwendung elektrokinetischer Techniken zur Reinigung schwermetallkontaminierter Böden.....	96

## 13 Literaturverzeichnis

- [1] Anonym:  
Altlastenkataster in Bayern, Stand 31.03.1999.  
Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München 1999
  
- [2] Anonym:  
13. Raumordnungsbericht, Bericht über die Verwirklichung des Landesentwicklungsprogramms und über räumliche Entwicklungstendenzen in Bayern 1993/94.  
Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, München 1996
  
- [3] Anonym:  
Revitalisierung von Altstandorten oder Flächenerschließung auf der grünen Wiese?  
Umwelt, 28 (1998) 4, S. 170 - 171
  
- [4] Doetsch, P.; Rüpke, A.:  
Revitalisierung von Altstandorten versus Inanspruchnahme von Naturflächen.  
Texte des Umweltbundesamtes (Hrsg.), 15/98, Berlin 1998
  
- [5] Troge, A:  
Umwelt und Gesundheit - die große Herausforderung. Jahresbericht 1999 des Umweltbundesamtes vorgestellt.  
Presse Info des Umweltbundesamts (Hrsg.), 27/2000, Berlin 2000
  
- [6] Hidalgo-Alvarez, R.:  
On the Conversion of Electrokinetic Data into Double Layer Characteristics in Solid-Liquid Interfaces.  
Advances in Colloid and Interface Science, 34 (1991), S. 217 - 314
  
- [7] Stumm, W.; Morgan, J. J.:  
Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. John Wiley, New York 1981
  
- [8] Mitchell, J. K.:  
Fundamentals in Soil Behaviour, 2nd Edition.  
John Wiley, New York 1993, S. 269 - 276
  
- [9] Sunderland, J. G.:  
Electrokinetic Dewatering and Thickening. I. Introduction and Historical Review of Electrokinetic Applications.  
J. of Applied Electrochemistry, 17 (1987), S. 889 - 898
  
- [10] Vane, L. M.; Zang, G. M.:  
Effekt of Aqueous Phase Properties on Clay Particle Zeta Potential and Electro-osmotic Permeability: Implications for Electro-kinetic Soil Remediation Processes.  
J. of Hazardous Materials, 55 (1997), S. 1 - 22

- [11] Ottosen, L. M.:  
Electrochemical Soil Remediation Network. In: Tagungsband zum 2. Symposium - Heavy Metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation. TU-Dänemark, 07.07. - 09.07.1999, S. 35 - 40  
Environmental Electrochemistry, TU-Dänemark, Kopenhagen 1999
- [12] Pool, W.:  
A Process for Electroreclamation of Soil Material, an Electric Current System for Application of the Process, and an Electrode Housing for Use in the Electric Current System.  
European Patent 0312174 A1 und 031274 B1, April 1989
- [13] Pool, W.:  
Process for the Electroreclamation of Soil Material.  
US Patent 5.433.829, July 1995
- [14] Pool, W.:  
Process for the Electroreclamation of Soil Material.  
US Patent 5.589.056, Dezember 1996
- [15] Acar, Y. B.; Gale, R. J.:  
Electrochemical Decontamination of Soils or Slurries.  
US Patent 5.137.608, August 1992
- [16] Brodsky, P. H.; Sa, V. H.:  
In-Situ Remediation of Contaminated Soils.  
US Patent 5.398.756, März 1995
- [17] Jensen, J. B.:  
Apparatus for the Decontamination of Heavy Metals Containing Soil.  
European Patent 0760718 B1, März 1995
- [18] Probststein, R. F.; Renaud, P. C.; Shapiro, A. P.:  
Electroosmosis Techniques for Removing Hazardous Materials from Soil.  
US Patent 5.074.986, Dezember 1991
- [19] Haus, R.:  
Grundlagen der Elektrokinetischen Bodensanierung.  
In: Burkhardt, G.; Egloffstein, T.; Czurda, K. (Hrsg.): Altlasten 2000 - Neue Verfahren zur Sicherung und Sanierung,  
ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt, Karlsruhe (2000), S. 141 - 158
- [20] Stichnothe, H.; Czediwoda, A.; Schönbacher, A.:  
Fortschritte bei der elektrokinetischen Bodensanierung.  
TerraTech, 3 (1995) 5, S. 57 - 60

- [21] Ottosen, L. M.; Hansen, H. K.; Hansen, L.; Bech-Nielsen, G.; Pettersen, B; Villum-  
sen, A.:  
Electrodialytic Soil Remediation - Improved Conditions and Acceleration of the Pro-  
cess by Addition of Desorbing Agents in the Soil.  
In: Contaminated Soil '98,  
Thomas Telford, London (1998), S. 471 - 478
- [22] Pamukcu, S.; Wittle, J. W.:  
Electrokinetic Removal of Selected Heavy Metals from Soil.  
Environ. Prog., 11 (1992) 3, S. 241 - 250
- [23] Czediwoda, A.; Stichnothe, H.; Schönbucher, A.:  
Elektrokinetische Reinigung von feinkörnigen Schlämmen aus der Bodenwäsche.  
Chem.-Ing.-Tech., 69 (1997) 3, S. 366 - 369
- [24] Lagemann, R.; Pool, W.; Seffinga, G.:  
Electro-Reclamation: Theory and Practice.  
Chem. Ind., 9 (1989), S. 585 - 590
- [25] Tondorf, S.:  
Grundlagen der Elektrosanierung.  
TerraTech, 1 (1993) 4, S. 66 - 69
- [26] Alshawabkeh, A. N.; Acar, Y. B.:  
Removal of Contaminants from Soils by Electrokinetics: A Theoretical Treatise.  
J. Environ. Sci. Health, A27 (1992) 7, S. 1835 - 1861
- [27] Probstein, R. F.; Hicks, R. E.:  
Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields.  
Science, 260 (1993), S. 498 - 503
- [28] Hamed, J.; Acar, Y. B.; Gale, R. J.:  
Pb(II) Removal from Kaolinite by Electrokinetics.  
J. Geotech. Eng., 117 (1991) 2, S. 241 - 271
- [29] Acar, Y. B.; Alshawabkeh, A. N.:  
Electrokinetic Remediation Technology has Recently Made Significant Strides.  
Environ. Sci. Technol., 27 (1993) 13, S. 2638 - 2647
- [30] Hicks, R. E.; Tondorf, S.:  
Electrorerestoration of Metal Contaminated Soils.  
Environ. Sci. Technol., 28 (1994), S. 2203 - 2210
- [31] Li, Z.; Yu, J.-W.; Neretnieks, I.:  
Electroremediation: Removal of Heavy Metals from Soils by Using Cation Selective  
Membrane.  
Environ. Sci. Technol., 32 (1998), S. 394 - 397



- [32] Li, Z.; Yu, J.-W.; Neretnieks, I.:  
Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from Sand by Electromigration.  
J. of Hazardous Materials, 55 (1997), S. 295 - 304
- [33] Pamukcu, S.; Khan, L. I.; Fang, H.-Y.:  
Zinc Detoxification of Soils by Electroosmosis.  
Transportation Research Record, (1990) 1288, S. 41 - 46
- [34] Ricart Ricart, M. T.:  
Vortrag im Rahmen des Kurses - Electrodialytic Removal of Heavy Metals from Polluted Soil.  
TU-Dänemark, 29.07. - 10.07.1998
- [35] Goldmann, T.; Schlösinger, F.; Rauner, S.:  
Versuche zur elektrokinetischen Sanierung eines mit Kupfer und Arsen belasteten Bodens.  
TerraTech, 4 (1996) 2, S. 55 - 60
- [36] Hansen, H. K.; Ottosen, L. M.; Kliem, B. K.; Villumsen, A.:  
Electrodialytic Remediation of Soils Polluted with Cu, Cr, Hg, Pb and Zn.  
J. Chem. Tech. Biotechnol., 70 (1997), S. 67 - 73
- [37] Ottosen, L. M.; Hansen, H. K.; Laursen, S.; Villumsen, A.:  
Electrodialytic Remediation of Soils Polluted with Copper from Wood Preservation Industry.  
Environ. Sci. Technol., 31 (1997) 6, S. 1711 - 1715
- [38] Ribeiro, A. B.; Mexia, J. T.:  
A Dynamic Model for the Electrokinetic Removal of Copper from a Polluted Soil.  
J. of Hazardous Materials, 56 (1997), S. 257 - 271
- [39] Mattson E. D.; Lindgren, E. R.:  
Electrokinetic Extraction of Chromate from Unsaturated Soils.  
In: Tedder, D. W.; Pohland, F. G. (Hrsg.); ACS Symposium Series 607: Emerging Technologies in Hazardous Waste Management, Band 5, American Chemical Society, 1995, S. 10 - 20
- [40] Yeung, A. T.; Hsu, C.-n.; Menon, R. M.:  
EDTA-Enhanced Elektrokinetic Extraction of Lead.  
J. Geotech. Eng., 122 (1996) 1, S. 666 - 673
- [41] Jackman, S. A.; Knowles, C. J.; Maini, G.; Sharman, A. K.; Sunderland, G.:  
Electromigration and Biodegradation of 2,4-D in a Silt Soil.  
In: Tagungsband zum 2. Symposium - Heavy Metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation. TU-Dänemark, 07.07. - 09.07.1999, S. 59 - 64  
Environmental Electrochemistry, TU-Dänemark, Kopenhagen 1999

- [42] Shapiro, A. P.; Probststein, R. F.:  
Removal of Contaminants from Saturated Clay by Electroosmosis.  
Environ. Sci. Technol., 27 (1993) 13, S. 283 - 291
- [43] Shapiro, A. P.; Renaud, P. C.; Probststein, R. F.:  
Preliminary Studies on the Removal of Chemical Species from Saturated Porous Media  
by Electroosmosis.  
Physicochem. Hydrodyn., 11 (1989) 5/6, S. 785 - 805
- [44] Ho, S. V.; Sheridan, P. W.; Athmer, C. J.; Heitkamp, M. A.; Brackin, J. M.; Weber, D.;  
Brodsky, P.:  
Integrated In Situ Soil Remediation Technology: The Lasagna Process.  
Environ. Sci. Technol., 29 (1995) 10, S. 2528 - 2534
- [45] Haus, R.; Weiler, D.:  
Elektrokinetische Sanierungsverfahren im bindigen Untergrund - Tonmineralische Ein-  
flussgrößen. In: Wolf, D.; Starke, R.; Kleeberg, R. (Hrsg.); Ber. DTTG, 4 (1997),  
S. 170 - 181
- [46] Ho, S. V.; Athmer, C. J.; Sheridan, P. W.; Hughes, B. M.; Orth, R.; McKenzie, D.;  
Brodsky, P.; Shapiro, A. M.; Sivavec, T. M.; Salvo, J.; Schultz, D.; Landis, R.; Griffith,  
R.; Shoemaker, S.:  
The Lasagna Technology for In situ Soil Remediation. 2. Large Field Test.  
Environ. Sci. Technol., 33 (1999) 10, S. 1092 - 1099
- [47] Bruell, C. J.; Segall, B. A.; Walsh M. T.:  
Electroosmotic Removal of Gasoline Hydrocarbons and TCE from Clay.  
J. Geotech. Eng., 118 (1992) 1, S. 68 - 83
- [48] Czediwoda, A.; Stichnothe, H.; Schönbacher, A.:  
Mobilisierung von PAK bei der elektrokinetischen Bodensanierung.  
TerraTech, 4 (1996) 2, S. 61 - 63
- [49] Elektorowitz, M.; Hatem, G.:  
Design of the Elektrokinetic System to Supply Surfactants in Pilot Scale Conditions.  
In: Tagungsband zum 2. Symposium - Heavy Metals in the Environment and Electro-  
migration Applied to Soil Remediation. TU-Dänemark, 07.07. - 09.07. 1999, S. 177 -  
183  
Environmental Electrochemistry, TU-Dänemark, Kopenhagen 1999
- [50] Czediwoda, A.; Stichnothe, H.; Schönbacher, A.:  
Mobilisation of Hydrophobic Contaminants in Clay Matrices by Means of Electroos-  
mosis.  
In: van den Brink, W. J.; Bosman, R.; Arendt, F. (Hrsg.); Contaminated Soil '95,  
(1995) 2, S. 1181 - 1182
- [51] Lagemann, R.:  
Elektrosanierung: Neue Technik für in-situ- und on/off-site-Bodensanierung.  
WLB Wasser, Luft und Boden, 35 (1991) 7/8, S. 83 - 84

- [52] Nekrasova, M. A.; Korolev, V. A.:  
Electrochemical Cleaning of Polluted Soil.  
In: Proceedings International Symposium on Engineering Geology and the Environment, organized by the Greek International Group of IAEG, Athen, 23. - 27. June 1997, Eds.: Marinos, P.G.; Koukis, G.C.; Tsiambaos, G.C.; Sournaras, G. C., A.A. Balkema. Rotterdam 1997, S. 2047 - 2052
- [53] Lageman, R.:  
Electroreclamation: Applications in the Netherland.  
Environ. Sci. Technol., 27 (1993) 13, S. 2648 - 2650
- [54] Clarke, R. L.; Lageman, R.; Smedley, S. I.:  
Some Practical Applications of Integrated Elektrochemical Techniques Used on Remediation, Recycling and Resource Recovery. 1. Electrokinetic Treatment of Soils and Sediments. Geokinetics International Inc., Präsentation auf der Electrochemical Processing 1997 Conference, gesponsert von ICI und EA Technology, Barcelona, 14. - 18. April 1997
- [55] Elektorowicz, M.; Boeva, V.:  
Electrokinetic Supply of Nutrients in Soil Bioremediation.  
Environ. Technol., 17 (1996), S. 1339 - 1349
- [56] Marks, R.; Acar, Y. B.; Gale, R. J.:  
In Situ Remediation of Contaminated Soils Containing Hazardous Mixed Wastes by Bio-Elektrokinetic Remediation and Other Competitive Technologies.  
In: Wise, D. L., Debra, J. T.; Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils, Band 51, Marcel Dekker Inc., (1994), S. 405 - 436
- [57] Rahner, D.; Grünzig, H.; Ludwig, G.; Neumann, V.; Nietsche, C.; Guderitz, I.:  
Electrochemically Induced Reactions in Soils - A New Approach to the In-Situ Remediation of Contaminated Soil.  
In: Tagungsband zum 2. Symposium - Heavy Metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation. TU-Dänemark, 07.07. - 09.07.1999, S. 71 - 80. Environmental Electrochemistry, TU-Dänemark, Kopenhagen 1999
- [58] Davis-Hoover, W. J.; Roulier, M.H.; Brynzia, L.T.; Murdoch, L. C.; Kemper, M.; Cluxton, P.; Al-Abed, S.; Slack, W.W.; Vesper, S. J.:  
Horizontal Lasagna™ to Bioremediate TCE.  
In: Tagungsband zum 2. Symposium - Heavy Metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation. TU-Dänemark, 07.07. - 09.07. 1999, S. 159 - 164. Environmental Electrochemistry, TU-Dänemark, Kopenhagen 1999
- [59] Yang, G. C. C.; Lin, S.-L.:  
Removal of Lead from a Silty Loam Soil by Electrokinetic Remediation.  
J. of Hazardous Materials, 58 (1998), S. 285 - 299

- [60] Pedersen, A. J.; Jensen, P.E.:  
Electrodialytic Remediation of Pb Contaminated Soil.  
In: Tagungsband zum 2. Symposium - Heavy Metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation. TU-Dänemark, 07.07. - 09.07.1999, S. 99 -106  
Environmental Electrochemistry, TU-Dänemark, Kopenhagen 1999
- [61] Ugaz, A.; Puppala, S.; Gale, R. J.; Acar, Y. B.:  
Complicating Features of Electrokinetic Remediation of Soils and Slurries: Saturation Effects and the Role of the Cathode Electrolysis.  
Chem. Eng. Comm., 129 (1994) 183 - 200
- [62] Ricart, M. T.; Camaselle, C.:  
Electrochemical Treatment of a Polluted Sludge. Different Methods and Conditions for Manganese Removal.  
In: Tagungsband zum 2. Symposium - Heavy Metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation. TU-Dänemark, 07.07. - 09.07.1999, S. 141 - 148  
Environmental Electrochemistry, TU-Dänemark, Kopenhagen 1999
- [63] Hansen, L.; Liem, B.:  
Electrodialytic Soil Remediation in a Small Pilot Plant (Part 1). Experiences from the first 2 ½ Years of Remediation.  
In: Tagungsband zum 2. Symposium - Heavy Metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation. TU-Dänemark, 07.07. - 09.07. 1999, S. 113 - 120  
Environmental Electrochemistry, TU-Dänemark, Kopenhagen 1999
- [64] Hansen, L.:  
Vortrag im Rahmen des Kurses - Electrodialytic Removal of Heavy Metals from Polluted Soil.  
TU-Dänemark, 29.07. - 10.07.1998
- [65] Anonym:  
Diskussion im Rahmen des 2. Symposiums - Heavy Metal in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation.  
TU-Dänemark, 07.07. - 09.07.1999
- [66] Ribeiro, A.:  
Vortrag im Rahmen des Kurses - Electrodialytic Removal of Heavy Metals from Polluted Soil.  
TU-Dänemark, 29.07. - 10.07.1998
- [67] Rahner, D.; Fischer, R.; Römer, D.:  
Electrochemically Initiated Immobilisation of Uranium (VI) in Soils.  
In: Tagungsband zum 2. Symposium - Heavy Metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation. TU-Dänemark, 07.07. - 09.07.1999, S.149 - 158  
Environmental Electrochemistry, TU-Dänemark, Kopenhagen 1999

- [68] Haus, R.; Zorn, R:  
Comparison of Lab- and Field Scale Tests in Electroremdiation.  
In: Tagungsband zum 2. Symposium - Heavy Metals in the Environment and Electro-  
migration Applied to Soil Remediation. TU-Dänemark, 07.07. - 09.07.1999, S.149 -  
158  
Environmental Electrochemistry, TU-Dänemark, Kopenhagen 1999
- [69] Pamucku, S.; Weeks, A.; Wittle, J. K.:  
Electrochemical Extraction and Stabilisation of Selected Inorganic Species in Porous  
Media.  
J. of Hazardous Materials, 55 (1997), S. 305 - 318
- [70] Byers, M. G.; FitzPatrick, V.F.; Holtz, R. D.:  
Site Remediation by In Situ Vitrification.  
Transport Research Record, (1991) 1312, S. 161 - 166
- [71] Segall, B. A.; O'Bannon, C. E.; Matthias, J. A.:  
Electro-Osmosis Chemistry and Water Quality.  
J. Geotech. Eng., 106 (1980) GT 10, S. 1148 - 1152
- [72] Renaud, P. C.; Probststein, R. F.:  
Electroosmotic Control of Hazardous Waste.  
Physicochem. Hydrodyn., 9 (1987) 1-2, S. 345 - 360
- [73] Thornton, R. F.; Shapiro, A. P.:  
Modeling and Economic Analysis of In Situ Remediation of Cr(VI)-Contaminated-Soil  
by Electromigration.  
In: ACS Symposium Series 607: Emerging Technologies in Hazardous Waste  
Management V. Tedder, D. W.; Pohland, F. G.(Hrsg.), S. 33 - 47,.  
American Chemical Society, 1995
- [74] Meyer de Stadelhofen, C.:  
Anwendung geophysikalischer Methoden in der Hydrogeologie.  
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong,  
Barcelona, Budapest 1994
- [75] UMS-Umwelt-Monitoring-Systeme:  
Produktinformation, UMS - Katalog, August `99, München 1999
- [76] Ottosen, L. M.; Hansen, H. K.; Hansen, L.; Bech-Nielsen, G.; Ribeiro, A.:  
Diskussion im Rahmen des Kurses - Electrodialytic Removal of Heavy Metals from  
Polluted Soil.  
TU-Dänemark, Lyngby, 29.07. - 10.07.1998
- [77] Schachtschabel, P.; Blume, H.-P.; Brümmer, G.; Hartge, K.-H.; Schwertmann,U.:  
Lehrbuch der Bodenkunde, 13. Auflage; Scheffer, F. und Schachtschabel, P. (Hrsg.).  
Ferdinand Ehnke Verlag, Stuttgart 1992

- [78] Kuntze, H.; Roeschmann, G.; Schwerdtfeger, G.:  
Bodenkunde, 5.Auflage.  
Eugen Ulmer Verlag; Stuttgart 1994
- [79] Acar, Y. B.; Li, H.; Gale, R. J.:  
Phenol Removal from Kaolinite by Electrokinetics.  
J. Geotech. Eng., 118 (1992) 11, S. 1837 - 1852
- [80] Köster, W.; Merkel, D.:  
Beziehung zwischen den Gehalten an Zink, Cadmium, Blei und Kupfer in Böden und Pflanzen bei Anwendung unterschiedlicher Bodenuntersuchungsmethoden.  
Vortrag, 93. VDLUFA Kongress 1981, Trier.  
Landw. Forsch. Sonderh. 39 (1983), S. 245 - 254
- [81] Bödeker, H.; Schlaak, M.; Siefert, E.; de Vries, J.:  
Elution von Schwermetallen aus Biomüll und Kompost durch schwache organische Säuren.  
Müll und Abfall, 26 (1994) 12, S. 816 - 827
- [82] Kubal, M.:  
Berechnung von Komplexbildungsgleichgewichten von Zwei- und Dreimetallsystemen in EDTA und Zitronensäure.  
Arbeitsbericht (in Czechisch), präsentiert im Rahmen des Kurses - Electrodialytic Removal of Heavy Metals from Polluted Soil.  
TU-Dänemark, 29.07. - 10.07.1998
- [83] Zeien, H.; Brümmer, G. W.:  
Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden.  
In: Berichte aus der ökologischen Forschung. Sauerbeck, D. (Hrsg.), Band 6; S. 62 - 91, Jülich 1991
- [84] Fischer, K.; Bipp, H. P.; Riemschneider, P.; Bieniek, D.; Kettrup, A.:  
Dekontamination schwermetallbelasteter Böden mit organischen Komplexbildnern biogenen Ursprungs (z.B. Aminosäuren, Hydroxycarbon- und Zuckersäuren).  
In: In-Situ-Sanierung von Böden, Resümee und Beiträge des 11. Dechema Fachgesprächs Umweltschutz. Kreysa, G. und Wiesner, J. (Hrsg.), Dechema, Frankfurt am Main 1996
- [85] Brümmer, G. W.; Zeien, H.; Hiller, D. A.; Hornburg, V.:  
Bindungsformen und Mobilität von Cadmium und Blei in Böden  
In: Kreysa, B.; Wiesner, J. (Hrsg.) Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium. Resümee und Beiträge des 11. Dechema Fachgesprächs Umweltschutz, Dechema, Frankfurt am Main (1995), S. 197 - 217
- [86] Hoppenheidt, K.:  
Bayerisches Institut für Abfallforschung GmbH, Abteilung Toxikologie/Mikrobiologie,  
Persönliche Mitteilung, April 1999

- [87] **Bowell, R. J.:**  
Sorption of Arsenic by Iron Oxides and Oxyhydroxides in Soils.  
Appl. Geochem., 9, Elsevier, Great Britain (1994), S. 279 - 286
- [88] **Zorn, R :**  
Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Universität Karlsruhe,  
Persönliche Mitteilung, Juni 2000
- [89] **Sophocleus, M.:**  
Analysis of Water and Heat Flow in Unsaturated-Saturated Porous Media.  
Water Resour. Res., 15 (1979) 5, S. 1195 - 1206
- [90] **Fiedler, H.; Mertens, C.; Morgenstern, M.; Scheidt, M.; Hutzinger, O.:**  
Stoffbericht Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Landesanstalt für  
Umweltschutz Baden-Württemberg, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung  
34/97, Karlsruhe, 1997
- [91] **Unruh, J.:**  
Elektrochemische Umweltschutzverfahren - Eine Übersicht.  
In: Zielonka, A. (Hrsg.) Jahrbuch Oberflächentechnik, Band 51, Metall Verlag, Heidelberg  
(1995), S. 331 - 364
- [92] **Alshawabkeh, A. N.; Yeung, A. T.; Bricka, M. R.:**  
Practical Aspects of In-Situ Electrokinetic Extraction.  
J. Environ. Eng., 125 (1999) 1, S. 27 - 35
- [93] **Lagemann, R.; Pool, W.; Seffinga, G. A.:**  
Elektrosanierung: Sachverhalt und zukünftige Entwicklungen.  
In: Erkundung und Sanierung von Altlasten, Jessberger (Hrsg.), Balkema, Rotterdam  
1991, S. 174 - 182