

Technische Grundlagen

In-situ-Anwendung chemischer Oxidationsmittel und Oxidationsverfahren

erstellt im Forschungsprojekt
INTERLAND

April 2006

Technische Grundlagen

In-situ-Anwendung chemischer Oxidationsmittel und Oxidationsverfahren

Autor: Gerhard Soja¹



¹ Abteilung Umweltforschung, ARC Seibersdorf research GmbH,
2444-Seibersdorf, Österreich

Gefördert aus Mitteln des
Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft
Förderungsmanagement by Kommunalkredit Public Consulting GmbH



lebensministerium.at



Vorwort

Der hier vorliegende Leitfaden wurde neben weiteren Leitfäden im Zuge des Projektes INTERLAND (INnovative TEchnologies for Remediation of LANDfills and Contaminated Soils; <http://interland.arcs.ac.at>) erstellt. Ziel dieses Projektes war es, in situ Methoden für die Sanierung von Altlasten und kontaminierten Standorten weiterzuentwickeln und die wissenschaftlichen Grundlagen zu erarbeiten, die eine fundierte Anwendung der Methoden in der Praxis ermöglichen. Die nach derzeitigem Kenntnisstand mögliche praktische Anwendung der Ergebnisse des Forschungsprojektes wird in den vorliegenden Leitfäden dargestellt. Damit soll ein Beitrag zur Etablierung der Methoden als „Stand der Technik“ geleistet werden. Die Leitfäden richten sich daher vor allem als Entscheidungshilfe an Amtssachverständige und Planer, ob eine bestimmte Methode für einen aktuellen Sanierungsfall prinzipiell geeignet ist und inwieweit sie dem Stand der Technik entspricht. Diese Information wird vor allem in den Kapiteln „Einsatzbereiche und Einsatzrandbedingungen (ERB)“ sowie „Vorversuche“ gegeben. Darüber hinaus gibt der Leitfaden Informationen zu den Qualitätsanforderungen an die jeweilige Methode in den Kapiteln „Qualitätssicherung des Verfahrens“ und „Monitoring“. Schlussendlich werden als Entscheidungshilfe Informationen zur „Erreichbaren Restkontamination“, zu den „Kosten“ und zu „Nutzung/Nachnutzung“ gegeben.

Der Inhalt gibt ausschließlich die fachliche Meinung der Autoren wieder. Eine allgemeine technische oder rechtliche Gültigkeit oder ein diesbezüglicher Meinungsstand des Förderungsgebers kann daraus nicht abgeleitet werden.

Inhaltsverzeichnis

1	IN-SITU-ANWENDUNG CHEMISCHER OXIDATIONSMITTEL – EIN ÜBERBLICK	5
2	EINFLUSSFAKTOREN AUF DIE WIRKSAMKEIT CHEMISCHER OXIDATIONSMITTEL – EINSATZBEREICHE UND EINSATZRANDBEDINGUNGEN	5
3	VERFÜGBARE OXIDATIONSMITTEL – VOR- UND NACHTEILE	6
3.1	Wasserstoffperoxid (H ₂ O ₂) und Fenton's Reagenz.....	6
3.2	Permanganat (MnO ₄ ⁻)	7
3.3	Persulfat (S ₂ O ₈ ²⁻)	7
3.4	Ozon (O ₃)	8
3.5	Peroxide als milde Oxidationsmittel und Sauerstoffspender.....	8
4	AUSWAHLKRITERIEN FÜR CHEMISCHE OXIDATIONSMITTEL – ERFORDERLICHE VORKENNTNISSE	9
4.1	Auswahl nach der Art des zu behandelnden Schadstoffs.....	9
4.2	Verteilungsbedingungen des Schadstoffs.....	10
4.3	Geologische Rahmenbedingungen.....	10
4.4	Hydrogeologische Rahmenbedingungen	11
4.5	Geochemische Rahmenbedingungen.....	11
4.6	Sicherheitsaspekte, Monitoring und erreichbare Restkontamination.....	12
4.7	Technologiereife und Entwicklungsstand.....	13
5	ANWENDUNGSASPEKTE CHEMISCHER OXIDATIONSMITTEL – EMPFOHLENE VORVERSUCHE	14
5.1	Vorversuche im Labormaßstab	14
5.2	Pilotversuche im Freiland	15
5.3	Full-scale-Sanierung eines Schadensfalls	16
6	LITERATUR	17
6.1	Fachartikel / Reports	17
6.2	Internet-Links.....	20

1 IN-SITU-ANWENDUNG CHEMISCHER OXIDATIONSMITTEL – EIN ÜBERBLICK

In-situ-chemische Oxidation (ISCO) ist eine Sanierungstechnologie für organisch kontaminierte Böden und Grundwasser. Dabei werden chemische Oxidationsmittel in den Untergrund eingebracht, um dort vorhandene Schadstoffe zu unschädlichen Produkten wie Kohlendioxid und Wasser abzubauen. Es ist daher keine Notwendigkeit des Auskofferns und Behandeln bzw. Entsorgens großer Boden- bzw. Grundwasservolumina gegeben. Ein Vorteil der ISCO gegenüber anderen Methoden ist der Zeitgewinn bei der Behandlung von Schadensherden, da eine erfolgreiche Anwendung bereits im Zeithorizont von Monaten möglich ist.

Das Charakteristikum von Oxidationsverfahren ist die Verfügbarmachung von Oxidationsmitteln als Elektronenakzeptoren, sodass der zu behandelnde Schadstoff zum Elektronenspender wird. Die Abgabe von Elektronen ist gleichbedeutend mit Oxidation und einer Erhöhung des Oxidationsstatus, die Aufnahme von Elektronen bedeutet Reduktion. Wenn ein Stoff oxidiert wird und Valenzelektronen transferiert werden, muss ein anderer reduziert werden. Diese Rolle übernehmen die Oxidationsmittel – werden sie einem Medium mit oxidierbaren Substanzen zugefügt, geben diese Elektronen ab und werden (im Idealfall) vollständig mineralisiert, z.B. zu CO₂ und H₂O, während das Oxidationsmittel reduziert wird.

Einen Sonderfall stellen jene Oxidationsmittel dar, welche die Fähigkeit zur Bildung freier Radikale haben. Diese zeichnen sich durch den Besitz einer oder mehrerer ungepaarter Elektronen aus und sind dadurch hoch reaktiv. Radikalbildende Oxidationsmittel sind daher besonders starke, jedoch weniger spezifische Oxidationsmittel.

Die Ex-situ-Anwendung von Oxidationsmitteln ist ein bereits lange etabliertes Verfahren – der seit Jahrzehnten standardmäßige Einsatz zum Bleichen, Behandlung von Abwasser und die Aufbereitung von Schwimmbad- und Trinkwasser zeugen davon. Bei der In-situ-Anwendung geht es hingegen um die direkte Behandlung von Schadstoffen in der gesättigten oder ungesättigten Zone des Bodens vor Ort – ohne die Notwendigkeit der Auskoffnung und delokalisierten Behandlung. Das Hauptanwendungsgebiet ist die Behandlung von Schadensherden, während die Verfahren für die Behandlung großflächiger, gering kontaminierter Gebiete weniger geeignet sind.

Die wichtigsten Vorteile der In-situ-Anwendung chemischer Oxidationsmittel sind in der relativ schnellen Wirkung (Wochen bis Monate) und der Wirksamkeit auch bei schwer abbaubaren Verbindung zu sehen. Chemische Oxidationsverfahren können durch Teilabbau die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen erhöhen, um so dem biologischen Abbau den Weg zu ebnet. Generell erfordert die Handlung mit starken Oxidationsmitteln die Beachtung der entsprechenden Sicherheitsmaßnahmen.

Kurz zusammengefasst ist die In-situ-Anwendung chemischer Oxidationsmittel ein Sanierungsverfahren, dessen Stärken in der raschen Effektivität auch bei hohen Konzentrationen problematischer Schadstoffe sowie in der Kombinierbarkeit und Unterstützungsmöglichkeit biologischer Verfahren liegt.

2 EINFLUSSFAKTOREN AUF DIE WIRKSAMKEIT CHEMISCHER OXIDATIONSMITTEL – EINSATZBEREICHE UND EINSATZRANDBEDINGUNGEN

Als grundlegendes Prinzip muss beachtet werden, dass nur bei gutem Kontakt zwischen Oxidationsmittel und Schadstoff die erwünschte Wirkung eintritt. Dies erfordert die Einbringung ausreichend hoher Mengen der Additive sowie eine gute Verteilung im Untergrund. Limitierungen des Kontakts zwischen verfügbar gemachten Schadstoffen und Reaktionsmittel können die Effektivität der Oxidation beeinträchtigen.

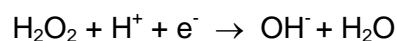
Weitere Einflussfaktoren, welche bei der Abschätzung des Behandlungserfolges und bei der Auswahl der Oxidationsmittel zu beachten sind, sind im Folgenden zusammengefasst.

- Temperatur – nicht nur die generelle Reaktionsgeschwindigkeit ist temperaturabhängig, sondern spezifische Oxidationsverfahren profitieren z.B. durch vermehrte Radikalbildung speziell von der katalytischen Wirkung erhöhter Temperaturen.
- pH – während manche Oxidationsverfahren auf saure Bedingungen angewiesen sind, können andere für neutrale pH-Bedingungen adaptiert werden oder sind weniger pH-empfindlich.
- Gegenwart von Metallen – besonders leicht oxidierbare Übergangsmetalle können einen signifikanten Anteil der Oxidationskraft in Anspruch nehmen.
- Anteil organischer Bodenbestandteile – die bodenorganische Substanz wird ebenfalls von den Oxidationsmitteln angegriffen und kann die Verfügbarkeit der Oxidantien für die Zielsubstanzen vermindern.
- Konzentration der Oxidationsmittel – je nach verwendeter Substanz können unterschiedlich hoch konzentrierte Oxidantien eingesetzt werden.
- Schadstoffverfügbarkeit – die Bindungscharakteristik an Tonminerale oder das Vorliegen von Teerklumpen bestimmen ebenfalls die Kontaktmöglichkeiten zwischen Schadstoff und Oxidationsmittel.
- Bodencharakteristik – Durchlässigkeiten, Heterogenitäten, Textur, Porenverteilungen und hydrologische Verhältnisse bestimmen die erforderliche Einbringungs- und Verteilungstechnik der Oxidationsmittel und deren Erfolg.

3 VERFÜGBARE OXIDATIONSMITTEL – VOR- UND NACHTEILE

3.1 Wasserstoffperoxid (H₂O₂) und Fenton's Reagenz

Als ältestes Oxidationsmittel für In-situ-Anwendungen wird H₂O₂ schon seit den 80er-Jahren des vergangenen Jahrhunderts für Bodensanierungen eingesetzt. Sein Reaktionsmechanismus beruht auf der Gleichung



Fenton's Reagenz entsteht durch die Aktivierung von H₂O₂ mit Übergangsmetallen wie Fe²⁺. Dadurch bilden sich freie Radikale und ein wesentlich höhere Oxidationspotential (2,8 gegenüber 1,78 V) als bei alleiniger Verwendung von H₂O₂:

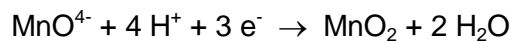


Bei der Radikalbildung sind mehrere sich konkurrierende Reaktionen beteiligt; die Formel gibt nur eine von mehreren möglichen Reaktionen wieder. Beim Einsatz ist zu beachten, dass Karbonate in der Bodenlösung als Radikalfänger wirken. Der optimale pH-Einsatzbereich liegt bei 3-5; über pH 6 kann das Eisenion H₂O₂ katalytisch zu Sauerstoff und Wasser abbauen. Um die Fenton-Reaktion auch bei neutralen Bodenverhältnissen einsetzen zu können, empfehlen sich daher statt des Einsatzes von im Boden leicht festlegbarem FeSO₄ chelierte Eisenkatalysatoren, welche eine verbesserte Peroxid-Stabilität zur Folge haben. Fallweise wird auch festes Peroxid (Ca-, Mg-Peroxid) angewendet, um eine langsamere exotherme Reaktion als mit H₂O₂ zu erzielen. Dennoch müssen ähnliche Vorsichtsmaßnahmen zur Eingrenzung und zum Monitoring der Hitze- und Gasproduktion beachtet werden.

Beim Einsatz von Wasserstoffperoxid und Fenton ist die Hitze- und Gasentwicklung zu beachten und erfordert besondere Vorsicht. Die exotherme Reaktion kann Dampf- und flüchtige Kohlenwasserstoffdämpfe produzieren, sodass eine langsame Injektion mit wenig Druck bei der Applikation zu empfehlen ist. Die Installation eines Bodenluft-Extraktionssystems kann die Gefahr von unkontrollierten Gasausbrüchen verringern. Eine on-line Temperaturkontrolle beim Injektionssystem ist ebenso vorteilhaft wie das Monitoring von Sauerstoff- und Kohlendioxid-Konzentrationen.

3.2 Permanganat (MnO_4^-)

Permanganat ist ein mäßig starkes Oxidationsmittel (Potential 1,68 V), bei dem Gas- oder Hitzeproduktion kein Problem darstellen und das daher in der Handhabung sicherer als H_2O_2 ist. Es wirkt über einen weiten pH-Bereich und bleibt nach Einbringung im Boden relativ stabil. Seine deutliche Färbung (<50 mg/l sind mit freiem Auge deutlich zu erkennen) lässt die Verteilung im Boden bzw. mit dem Grundwasserstrom leicht verfolgen. Sein Reaktionsmechanismus ist wie folgt zu beschreiben:

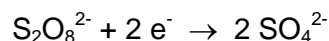


Bei Permanganat ist zu beachten, dass es als bergbaumäßig abgebautes Produkt Verunreinigungen enthalten kann, welche vor dem Einsatz zu erfassen und in die Eignungsabschätzung einzubeziehen sind. Die Bildung von MnO_2 als Reaktionsprodukt kann bei bestimmten Böden die Poren-Durchlässigkeit vermindern und muss daher ebenfalls auf seine Relevanz für die Einsatzeignung getestet werden.

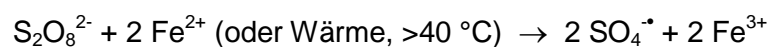
Permanganat ist kommerziell als Kalium- und Natriumverbindung erhältlich. NaMnO_4 -Lösungen sind höher konzentrierbar als Lösungen des Kaliumsalzes, was die Verringerung des Injektionsvolumens erlaubt; allerdings ist NaMnO_4 meist teurer als KMnO_4 . Da der Transport höher konzentrierter Lösungen von NaMnO_4 sicherheitstechnisch nicht unproblematisch ist, wird meist die Herstellung der Lösung vor Ort aus festem Permanganat bevorzugt.

3.3 Persulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)

Persulfat zeichnet sich durch die Möglichkeit der Aktivierung, bei der es Sulfatradikale bildet, aus. Es besitzt dadurch ein hohes Oxidationspotential (2,0 V; aktiviert: 2,6 V) und ist auf einen weiten Bereich organischer Schadstoffe anwendbar. Am häufigsten kommt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zum Einsatz, das eine hohe Wasserlöslichkeit aufweist. Der Bodenoxidationsmittelverbrauch ist gering, dennoch bleibt es –wenn auch nicht so lange wie Permanganat – in einem Zeitraum von ca. 1-2 Wochen im Boden stabil. Die chemischen Reaktionen entsprechen der Gleichung



bzw. im Fall der Aktivierung mit Bildung von Sulfatradikalen

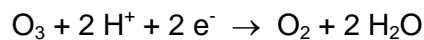


Persulfat wird am vorteilhaftesten in einem pH-Bereich von 3-7 eingesetzt. Die Aktivierung kann wie bei Fenton's Reagenz über Fe^{2+} oder mittels Wärmezufuhr erfolgen.

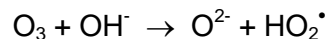
Die Kombinationseignung der oxidativen Verfahren lässt sich insbesondere an der Verquickung des Einsatzes von Permanganat und Persulfat anschaulich darstellen. Bei dieser patentierten Technologie werden $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und Na- oder KMnO_4 hintereinander oder gleichzeitig in den Boden eingebracht und die Vorteile beider Oxidationsmittel ausgenutzt. Während bei Persulfat die schnelle Abpufferung des Boden-Oxidationsbedarfs und die Produktion der Sulfatradikale den Sanierungserfolg unterstützt, dient Permanganat der gezielten KW-Oxidation. Bei gemeinsamem Einsatz wurde in weiterer Folge eine Unterstützung der "Natural Attenuation" beobachtet, die offenbar durch die Erhöhung der Bioverfügbarkeit der KW und von natürlichem organischem Kohlenstoff vermittelt wird. Eine Unterstützung biologischer Sanierungsverfahren ist jedoch ebenso mit den anderen in diesem Kapitel vorgestellten Oxidationsmethoden zu erzielen.

3.4 Ozon (O_3)

Das gasförmige Oxidationsmittel Ozon ist durch ein hohes Oxidationspotential (2,07 V), hohe Reaktivität und eine dadurch bedingte kurze Stabilität gekennzeichnet. Dies erfordert eine kontinuierliche on-site-Produktion mit Ozon-Generatoren, welche mit reinem Sauerstoff oder aufbereiteter (getrockneter) Umgebungsluft betrieben werden. Bei hohem Ozonbedarf wird meist die luftgespeiste Variante wirtschaftlicher sein. Eine karbonatreiche Bodenumgebung ist für den Einsatz von Ozon ungünstiger als eine saure Umgebung. Die Wirkung von Ozon beruht sowohl auf direkter Oxidation:



als auch auf der Bildung freier Radikale:



Besonders in der ungesättigten Zone ist Ozon wesentlich einfacher verteilbar als flüssige Oxidationsmittel. In der gesättigten Zone ist eine effektive Verteilung hingegen schwieriger und erfordert Injektionspunkte in engen Abständen. Sauerstoff als kontinuierlich anfallendes Abbauprodukt hat den Vorteil, den aeroben biologischen Abbau zu unterstützen.

Bei gekoppelten Verfahren werden in einer H_2O_2 -Umgebung mit Ozon Mikrobäschen (10-50 μm) durch die semipermeable Membran eines Microbubblers abgegeben, welche durch die Kombinationswirkung bei schwer abbaubaren Kontaminanten in der gesättigten Zone besonders wirksam sein können.

3.5 Peroxide als milde Oxidationsmittel und Sauerstoffspender

Bei diesen Verfahren gewinnt der Aspekt der Unterstützung von biologischen Sanierungsverfahren und "Natural Attenuation" immer größere Bedeutung, da beim langsamen Abbau des Oxidationsmittels Sauerstoff freigesetzt wird. Dies wird insbesondere bei gleichzeitiger Zugabe von Nährstoffen für die Mikroorganismen wirksam, da der biologische Abbau nicht immer nur sauerstoff-limitiert ist. Verbindungen, die als "milde Oxidationsmittel" wirken, sind z.B. Calciumperoxid (CaO_2) und Magnesiumperoxid (MgO_2). Diese Verfahren sind im Gegensatz zu den klassischen chemischen Oxidationen insbesondere bei der Behandlung von Schadstofffahnen und mäßigen Kontaminationsniveaus geeignet, nachdem der Großteil der Quell-Kontaminationen entfernt worden ist.

4 AUSWAHLKRITERIEN FÜR CHEMISCHE OXIDATIONSMITTEL – ERFORDERLICHE VORKENNTNISSE

Für die Auswahl, welche der in Kapitel 1.3 angeführten Verfahren am jeweiligen Standort am zielführendsten sein werden, können zwar einige allgemeine Überlegungen die Auswahl einengen, ersparen jedoch nicht die Stufe der Labortests zur Prüfung der tatsächlichen Abbaubarkeit und Reaktionsgeschwindigkeit. Anfangstests im Labormaßstab sind zur Prüfung der prinzipiellen oxidativen Angreifbarkeit des Schadstoffs in seiner jeweiligen Bodenumgebung, zur Bestimmung des Oxidationsmittelverbrauchs (auch für nichtspezifische Oxidation von bodenorganischer Substanz), der Abbaugeschwindigkeit und der fallweisen Bildung unerwünschter Nebenprodukte unerlässlich. Erst wenn nach Klärung dieser Parameter das einzusetzende Verfahren definiert ist, können in einer Freiland-Pilotanlage vor Ort die Erfordernisse der geologisch-hydrologischen Situation bezüglich der Einbringungstechnologie geklärt und die Ergebnisse der Laborversuche verifiziert werden. Nach erfolgreicher Testung der Injektionsmethodik und Abklärung fallweiser Nebenreaktionen kann bei Vorliegen der erforderlichen behördlichen Bewilligungen und Berücksichtigung der logistischen Erfordernisse die Standortsanierung im full-scale geplant werden.

Zusammengefasst sind somit bezüglich der technischen Durchführbarkeit folgende Stufen zu durchlaufen:

- a) Labormaßstab – Batch- bzw. Säulenversuche, fallweise Lysimeter
- b) Pilotversuch im Freiland
- c) Full-scale-Sanierung des Schadensfalls

Parallel zur ingenieurtechnischen Entwicklungsarbeit sind neben der Beachtung behördlicher Bewilligungen und Auflagen auch die technisch-wissenschaftlichen Grundlagen in der ÖNORM S 2088 zu berücksichtigen, welche sich in drei Teilen mit den Schutzgütern Grundwasser (S 2088-1), Boden (S 2088-2) und Luft (S 2088-3) beschäftigt. Bezüglich der Normen für die KW-Analytik sei auf den Leitfaden "Bioventing" verwiesen.

4.1 Auswahl nach der Art des zu behandelnden Schadstoffs

Wie unter 2.1 erwähnt, muss die grundsätzliche Behandelbarkeit des jeweiligen Schadensfalles im Laborversuch vorgetestet werden. Dennoch können bisher vorliegende Informationen (publizierte Literatur, Ergebnisse von Teilprojekten in INTERLAND und ähnlichen Projekten) als Anhaltspunkte verwendet werden, um die Anzahl der zu vergleichenden Varianten zu reduzieren. Tabelle 1 fasst den derzeitigen Wissensstand zur Einsetzbarkeit chemischer Oxidationsmittel überblicksmäßig zusammen.

Tabelle 1: Behandelbarkeit verschiedener Schadstoffe mit chemischen Oxidationsmitteln (nach: siehe Literaturverzeichnis). ++ = sehr gut behandelbar; + = gut behandelbar; +/- unsicherer Erfolg; - = schlechte Erfolgsprognose.

Schadstoff / Oxidationsmittel	MnO ₄	S ₂ O ₈	SO ₄ ^o	Fenton's	Ozone
Alkane	-	-	+	+	+
Alkene	++	++	++	++	++
Benzol	-	+	++	++	++
Chlor-Phenole	+	-	++	++	++
Nitro-Phenole	-	-	-	?	?
Chlorierte Ethene (PCE, TCE)	++	+	++	++	++
Kohlenstoff-Tetrachlorid	-	-	+/- ?	+/- ?	+/- ?
Chlorierte Ethane	-	-	- ?	- ?	+
Toluol	++	++	++	++	++
Ethylbenzol	++	++	++	++	++
PAK	+	+	++	++	++
PCB	-	-	-	-	+ (Perozone)
MTBE	+	+/-	++	+	+

Diese Angaben entheben den Anwender jedenfalls nicht der fallspezifischen Prüfung mit Laborversuchen, da die Wechselwirkungen der Oxidantien mit den standortcharakteristischen Bodenbedingungen nur durch Versuche mit Material vom jeweiligen Standort zu erfassen sind.

4.2 Verteilungsbedingungen des Schadstoffs

Hier ist der grundlegende Unterschied zwischen dem Schadensherd ("hot spot") von Schadstoffen, die eng lokalisiert in hohen Konzentrationen vorliegen, und dem großflächigen Ausbreitungsgebiet mit niederen Konzentrationen (Schadstoff-Fahne) zu beachten. Wengleich die Behandlung hoch belasteter Bereiche die Domäne der chemischen Oxidationsverfahren ist, können bei günstigen Ausbreitungsbedingungen teilweise auch Schadstoff-Fahnen erfolgreich oxidativ behandelt werden (Tabelle 2). Eine Wirtschaftlichkeitsberechnung wird als Hauptentscheidungskriterium für den Einsatz in den Ausbreitungszone heranzuziehen sein.

Tabelle 2: Einsetzeignung chemischer Oxidationsmittel bei Schadstoffherden (Quellzonen) und Ausbreitungszone (nach: siehe Literaturverzeichnis).

Lokalisierung	MnO ₄	S ₂ O ₈	SO ₄ ^o	Fenton's	Ozon
Quellzone der Schadstoffe	++	++	++	++	++
Ausbreitungszone	+/-	+/-	-	-	+/-

4.3 Geologische Rahmenbedingungen

Die Bodentextur übt einen dominierenden Einfluss auf die Ausbreitung der Oxidationsmittel aus. Je sandiger der Boden, desto bessere und homogenere Verbreitungsmöglichkeiten finden sowohl flüssige als auch gasförmige Oxidantien vor. Je geringer die Durchlässigkeit, desto mehr dominiert die Diffusionsverbreitung und ist eine dauerhafte Stabilität der Oxidantien wichtig (Tabelle 3). Bei festen Materialien (Gesteinsuntergrund und Blöcke) bestimmt das Vorhandensein von Sprüngen und Rissen die Verteilungsmöglichkeit. Zwar könnten fallweise mittels Sprengkraft sekundäre Porositäten geschaffen werden, um die Kontaktmöglichkeit zwischen Oxidans und Schadstoff zu verbessern; die dadurch gesteigerte Heterogenität des Untergrundes wird jedoch in der Regel die Anwendbarkeit des Verfahrens *in-situ* erschweren und war bisher nur in Einzelfällen erfolgreich.

Als grundsätzlicher Unterschied sind die Verhältnisse in Lockergesteinen, in denen das Porenvolumen von der Zusammensetzung des Korngemisches, der Lagerungsdichte und der Kornform abhängt, von den Kluff-Hohlräumen in Festgestein zu berücksichtigen. Einen Sonderfall stellen verkarstete Gesteine dar, bei denen das Kluffvolumen abhängig von der Klufföffnung, -anzahl und -länge ist.

Tabelle 3: Einsetzeignung chemischer Oxidationsmittel in Abhängigkeit von der Bodendurchlässigkeit und geologischen Bedingungen (nach: siehe Literaturverzeichnis).

Material	MnO ₄	S ₂ O ₈	SO ₄ [•]	Fenton's	Ozon
Sand, Kies	++	++	++	++	++
Schluff, Lehm	+	+	-	-	-
Kombination höherer und niedrigerer Permeabilitätszonen	+ / ++	+ / ++	-	-	-
Sekundäre Porositäten (Sprünge, Risse etc.); advektions-dominiert	++	++	+ / -	+ / -	+ / -
Primäre Porositäten; diffusions-dominiert	+	+	-	-	-

4.4 Hydrogeologische Rahmenbedingungen

In der gesättigten Zone haben flüssige Oxidationsmittel den Vorteil der besseren Verteilungsmöglichkeit, in der ungesättigten ist hingegen das gasförmige Ozon im Vorteil (Tabelle 4). Eine schnellere Grundwasserströmung lässt auch den Einsatz der instabileren Radikalbildner sinnvoll erscheinen, welche bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit zu früh abgebaut werden, um ausreichend mit den Schadstoffen in Kontakt zu kommen.

Tabelle 4: Einsetzeignung chemischer Oxidationsmittel in Abhängigkeit von den hydrogeologischen Bedingungen (nach: siehe Literaturverzeichnis).

Faktoren	MnO ₄	S ₂ O ₈	SO ₄ [•]	Fenton's	Ozon
Gesättigte Zone	++	++	+	+	-
Ungesättigte Zone	+ / -	+ / -	+ / -	+ / -	+
Langsame Fließgeschwindigkeit des Grundwassers	+	+	-	-	-
Hohe Fließgeschwindigkeit des Grundwassers	+	+	+	+	+ / -

4.5 Geochemische Rahmenbedingungen

Die bodenchemischen Verhältnisse sind ein wichtiges Kriterium für die Einsetzbarkeit der einzelnen Verfahren. Bei Karbonatsystemen ist die hohe Radikal-Einfangkapazität zu beachten, welche besonders probate Radikalbildner wie Fenton's Reagenz und aktiviertes Persulfat in ihrer Wirkung schwächt (Tabelle 5). Weiters ist

zu beachten, dass die hohe Ionenstärke der eingebrachten Oxidationsmittel Gleichgewichte der natürlichen Systeme beeinflussen kann und auch mit Monitoring-Einrichtungen und Analyseergebnisse interferieren kann. Bei hohen Metallkonzentrationen ist die Möglichkeit der Bildung von Ausfällungsprodukten zu beachten, welche Boden-Durchlässigkeiten verändern können.

Tabelle 5: Einsatzzeignung chemischer Oxidationsmittel in Abhängigkeit von den geochemischen Bedingungen (nach: siehe Literaturverzeichnis).

Boden- bzw. Grundwassercharakteristik	MnO ₄	S ₂ O ₈	SO ₄ [*]	Fenton's	Ozon
Karbonatsystem	++	++	-	- *	+/-
Hohe Konzentration gelöster Metalle	-	++	++	++	+/-
Hoher Prozentsatz organischer Anteile (DOC etc.)	-	+	+	+	+

* modifiziertes Fenton's: gut (+)

4.6 Sicherheitsaspekte, Monitoring und erreichbare Restkontamination

Wie bereits unter 5.1 erwähnt, ist die teilweise beachtliche Wärme- und Gasproduktion beim Einsatz von Wasserstoffperoxid bzw. Fenton's Reagenz zu beachten. Beim Einsatz von Ozon ist zwar nicht mit Wärme-, doch mit Gasemissionen zu rechnen, welche beim Vorliegen flüchtiger Schadstoffe entsprechende Gasfiltertechnologien erfordern. Die hohe Sauerstoffanreicherung beim Umgang mit Ozon kann die Explosionsgefahr erhöhen. Beim Einsatz von Permanganat und Persulfat ist die Beeinflussung der Grundwasserqualitäten zu beachten. Auch eventuelle Patentrechte, die insbesondere bei der Anwendung von Persulfat und Fenton's Reagenz bestehen können, sind zu berücksichtigen. Weitere Berücksichtigung erfordert die mögliche Mobilisierung von Schadstoffen bzw. Abbauprodukten der Schadstoffe vor der endgültigen Mineralisierung. Das Monitoring sollte daher nicht nur die Abnahmen der Haupt-Problemstoffe verfolgen, sondern auch die eventuelle Zwischenprodukt-Bildung beachten, indem der Analysenumfang ausreichend groß angesetzt wird oder ergänzende Verfahren einbezogen werden. Welche Produkte hier speziell zu beachten sind, ist fallweise zu entscheiden und hängt von den Ausgangs-Schadstoffen ab. Zur Sicherstellung, dass eine Mobilisierung von Schadstoffen nicht die Ausbreitung der Schadstoff-Fahne vergrößert, ist die Überwachung mit ausreichenden Brunnen rund um das Sanierungsgebiet sicher zu stellen. Für den Fall der Mobilisierung sind rechtzeitig hydraulische Sicherungsmaßnahmen (pump & treat) zu etablieren, wobei eine direkte Rezyklierung in die oxidative Behandlungszone möglich ist. Ökotoxikologische Tests können das Monitoring ergänzen, um sicherzustellen, dass Abbau- bzw. Zwischenprodukte nicht negativere Nebenwirkungen als die Ursprungs-Schadstoffe haben. Es ist auch darauf zu achten, dass vorhandene Metalle nicht durch Oxidation in eine löslichere Form gebracht werden und dadurch ihr Migrationspotential erhöht wird. Es ist daher zu empfehlen, bei der Standorterkundung jedenfalls auch die Gehalte von As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb and Se zu erheben. Das Monitoring sollte zumindest für 1 Jahr ab Beginn der Oxidantien-Injektion fortgesetzt werden. Abgesehen von eventuellen Schadstoff-Verlagerungen ist auch auf die Minimierung von Salzfrachten durch das Oxidationsmittel zu achten. Nach ÖNORM S 2088-1 ist im Grundwasser der Prüf- bzw. Maßnahmen-Schwellenwert von 12 bzw. 20 mg/l Kaliumpermanganat sowie 150 mg/l Sulfat zu beachten. Diese Norm ist auch bei der Gefahr von Schadstoff-Mobilisierungen zu beachten und gibt für einige organische Verbindungen Orientierungswerte vor (Tabelle 6).

Tabelle 6: Orientierungswerte für organische Parameter im Grundwasser – nach ÖNORM S 2088-1

Parameter	Prüfwert (in µg/l)	Maßnahmen-Schwellenwert (in µg/l)
AOX	10	-
Chlorbenzole	1	-
Pentachlorphenol	0,1	-
Summe leichtflüchtiger halogenerter C ₁ - und C ₂ -Kohlenwasserstoffe	18	30
Tetra- und Trichlorethen	6	10
Vinylchlorid	0,3	0,5
Σ PCB (Ballschmitter Nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180)	0,06	0,1
KW-Index (GC)	60	100
Σ KW (IR)	60	100
MTBE	5	-
Phenolindex	30	-
Σ BTEX	30	50
Benzol	0,6	1
Toluol	6	10
Σ PAK (16 EPA-PAK minus Naphtalin)	0,5	-
Naphtalin	1	-
Σ PAK (nach TVO)	0,1	0,2

Eine Abschätzung des erreichbaren Restkontaminations-Niveaus ist vor der Kenntnis der Standort-Rahmenbedingungen nicht möglich. Erst nach einer Vorstudie in Form eines Labor-Screenings (Kapitel 7.1) liegen in Zusammenschau mit den Ergebnissen der Standort-Erkundung (Kapitel 6.1 bis 6.5) ausreichende Informationen für die Entscheidung vor, ob ein chemisches Oxidationsverfahren für den jeweiligen Standort die Methode der Wahl sein kann. Es ist davon auszugehen, dass bei günstigen Randbedingungen und geeigneten Aufgabestellungen die Erreichung von Sanierungszielen mittels ISCO (*in-situ* chemical oxidation) in einem Zeitraum von <1 Jahr realistisch zu erwarten ist.

4.7 Technologiereife und Entwicklungsstand

Die ausgereiftesten der besprochenen Verfahren, mit denen auch die meisten Praxiserfahrungen bestehen, sind die Technologien mit Permanganat, Wasserstoffperoxid, Fenton's Reagenz und Ozon. Als neueste der erwähnten Technologien, mit der noch weniger praktische Erfahrung bei echten Sanierungsfällen besteht, kann die Persulfat-Anwendung gelten. Hier können zukünftige Entwicklungsarbeiten, insbesondere auch bezüglich Einsatzkombinationen, noch wichtige Fortschritte und Erkenntnisse liefern. Der Einsatz kombinierter Verfahren, z.B. mit biologischen Methoden, ist für alle chemischen In-situ-Oxidationstechnologien ein wichtiges Zukunftsfeld,

das zwar noch einigen Forschungsbedarf, aber auch enormes Einsparungspotential in Vergleich zu Standard-Sanierungsverfahren bereithält.

Das breite Feld der oxidativen Verfahren umfasst somit drei Gruppen von Technologien, welche in unterschiedlichem Maß als anwendungsreif gelten können oder noch Forschungsbedarf aufweisen:

- Anwendungsreif: Permanganat, Ozon, Fenton, H_2O_2
- Anwendungsreif, aber noch geringere praktische Erfahrung: Persulfat, modifiziertes Fenton, Kombinationsverfahren (z.B. Permanganat + Persulfat)
- Forschungsbedarf: Kombinationen von oxidativen mit biologischen Verfahren

5 ANWENDUNGSASPEKTE CHEMISCHER OXIDATIONSMITTEL – EMPFOHLENE VORVERSUCHE

Die Frage nach der Quantifizierbarkeit des Sanierungserfolges, der Kosten und der Zeitdauer kann ohne entsprechende Vorversuche nicht seriös beantwortet werden. Es ist daher unerlässlich, nicht nur auf Basis praktischer Erfahrung von anderen Standorten und theoretischen Überlegungen, fußend auf den Kap. 4 bis 6, die optimalen Verfahrensvarianten zu wählen, sondern die tatsächlichen Verfahrensparameter sorgfältig zu bestimmen, wie in Kap. 7.1 und 7.2 beschrieben, und darauf eine standortangepasste Kostenschätzung aufzubauen. Je nach Standortbedingungen, Größe des Altschadens, Invest-Bedarf, Monitoring-Aufwand und anderen Rahmenbedingungen können die Gesamtkosten einer Sanierung mit chemischen Oxidationsverfahren größenordnungsmäßig bei ca. 50-300 k€ liegen.

Bezüglich technischer Details der Applikationen sei exemplarisch auf den Review-Bericht von ITRC (2005) hingewiesen, der den aktuellen Stand der Technik ebenso wie zahlreiche Fallbeispiele und Hinweise bezüglich Qualitätssicherung, Monitoring und Nachnutzung enthält.

5.1 Vorversuche im Labormaßstab

Die erste Stufe einer Anwendung muss im Labormaßstab mit Originalboden des zu behandelnden Standortes erfolgen. Die einfachste Form ist ein Batch-Ansatz im Becherglas, der vorzugsweise durch Säulenversuche ergänzt werden sollte. Diese Ansätze untersuchen die prinzipielle Wirksamkeit und Reaktionsrate des Oxidationsmittels beim Abbau der Zielsubstanz. Diese Voruntersuchungen dienen auch der Bestimmung von fallweisen Nebenprodukten, freigesetzten Metallen und, je nach angewendetem Verfahren, der Ermittlung des Katalysator-Bedarfs.

Eine wichtige Verfahrensgröße ist der bodenspezifische Oxidationsmittelverbrauch ohne Berücksichtigung des Schadstoffs. Dieser kann durch Batch-Ansätze von nicht kontaminiertem Boden ermittelt werden, wobei Bodenmaterial bekannten Oxidans-Konzentrationen zugesetzt wird und der Verbrauch des Oxidationsmittels mit der Zeit aufgezeichnet wird. Weitere zu bestimmende Abhängigkeiten sind die Oxidantien-Konzentration und der erforderliche Katalysator-Anteil (falls für das Verfahren relevant). Eine besonders einfache Auswertung erlauben Batch-Ansätze mit Permanganat: solange der Boden Oxidationsmittel verbraucht, verliert der Überstand seine visuell gut verfolgbare Purpur-Farbe und wird klar; ist der Bodenbedarf gedeckt, bleibt der Überstand gefärbt. Gerade der Boden-Oxidationsmittelbedarf ist eine schwer vorhersagbare Größe, die zwischen verschiedenen Böden um deutlich mehr als den Faktor 10 variieren kann (<1 bis >10 g/kg) und daher standort- und bodentyp-spezifisch bestimmt werden muss. Oft ist der Oxidationsmittelbedarf des Bodens größer als der für den Schadstoffabbau. Wichtige Einflussgrößen sind der Gehalt an bodenorganischer Substanz, das Vorkommen von Metallen in reduzierter Form und die angewendeten Oxidantienkonzentrationen.

Kommen am zu behandelnden Standort Schadstoffe vor, über die es noch keine Erfahrungen mit der Oxidierbarkeit gibt, können zuerst bodenfreie Batch-Ansätze in einer reinen Lösungsumgebung getestet werden. Auch hier können bereits erste Erkenntnisse über die erforderliche Oxidationsmittel- und Katalysatorkonzentration sowie die Produktion von Nebenprodukten gewonnen werden.

Säulenuntersuchungen nähern sich den Bedingungen einer Untergrundanwendung des Verfahrens ein wenig besser an als die artifizielle Umgebung eines Becherglas-Ansatzes. In einer bodengefüllten Glassäule wird oben das zu testende Oxidationsmittel aufgebracht und vertikal diffundieren gelassen. Es können ebenfalls die wichtigsten Verfahrensparameter und Nebenreaktionen getestet und aufgezeichnet werden. Es darf jedoch nie vergessen werden, dass diese Untersuchungen mit homogen gemischtem Boden die tatsächlichen Untergrund-Verhältnisse des Standortes nicht getreu wiedergeben und Zusatzeffekte wie chemische Prozesse in Mischfronten, Oberflächenreaktionen, präferentielle Flusswege und Stauschichten noch nicht berücksichtigt sind.

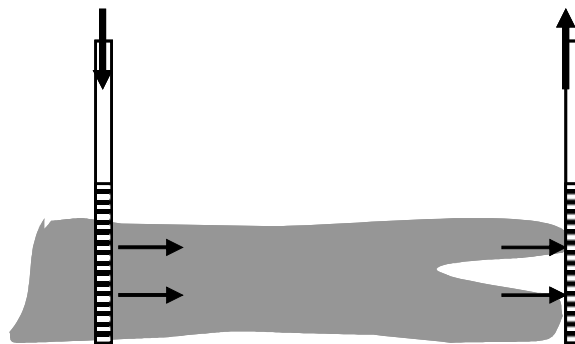


Abbildung 1: Dual-Well-Test: eine Lanze dient der Injektion des Oxidationsmittels, eine andere der Absaugung

5.2 Pilotversuche im Freiland

Mit den Ergebnissen der Laborversuche, welche optimierte Oxidationsmittel- und Katalysatorkonzentrationen ergeben haben sollten, kann auf einer begrenzten, vorzugsweise gesicherten oder umspundeten Versuchsfläche die Freilandapplikation im kleinen Maßstab (z.B. 5x5 bis 10x10 m) getestet werden. Die Wirksamkeit in-situ kann nun unter Einbeziehung der tatsächlichen Standort-Verhältnisse geprüft und fallweise, eventuell noch nicht beachtete Nebenwirkungen können rechtzeitig erfasst und im Anwendungsdesign berücksichtigt werden. Daher wird besonderes Augenmerk auf Auswirkungen auf das Grundwasser (Leitfähigkeit, pH und Redoxbedingungen, Mobilisierung von Schwermetallen oder Chrom) zu legen sein (siehe Kapitel 6.6). Außerdem werden die für die Vollanwendung erforderlichen Verfahrensparameter getestet bzw. die Ergebnisse der Vorversuche validiert (z.B. Injektionstechnik und Injektionsmenge, Drücke und Flussraten, erforderliche Abstände der Injektionspunkte, Zeitdauer zwischen Applikationswiederholungen etc.). Der Aufwand für diese Tests kann von einfachen Push-Pull-Tests (Abbildung 2) bis zu Verfahren mit Zwei- oder Mehrpunktinjektions- und Monitoringbrunnen (Abbildung 1) sowie Sparge-Tests (Injektion oxidativer Gase und Überwachung der Ausgasung flüchtiger Verbindungen) gehen.

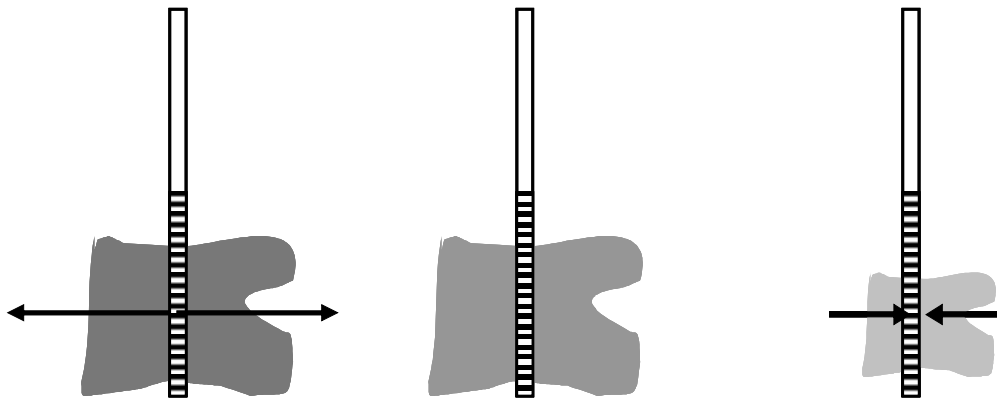


Abbildung 2: Push-Pull-Test – die gleiche Lanze wird für das Einbringen des Oxidationsmittels und das Gewinnen von Proben verwendet.

Bei diesen Vorversuchen können nun die Auswirkungen der tatsächlichen geologischen und hydrogeologischen Bedingungen überprüft werden. Es ist zu überlegen, ob der Standort für den Pilotversuch eher ein worst-case-Szenario darstellen oder eher für den gesamten Standort charakteristisch sein soll. Jedenfalls können auch die Einhaltung behördlicher Auflagen bezüglich Grundwassereffekte und Ausbreitungstendenzen geprüft werden, welche widrigenfalls Designänderungen für die Gesamtapplikation erfordern würden.

Der Versuchsansteller muss sich jedenfalls bewusst sein, dass auch ein gut durchdachter Pilotversuch immer nur eine relativ kleine Behandlungsfläche für eine sehr begrenzte Monitoring-Zeit überwachen kann. Dennoch ist dieser Schritt unerlässlich und hilft bei der realistischen Kosten- und Behandlungserfolgsabschätzung.

5.3 Full-scale-Sanierung eines Schadensfalls

Erst wenn die unter 7.1 und 7.2 geschilderten Vorversuche positive Ergebnisse hinsichtlich der Erreichbarkeit des Sanierungszieles, Kosten- und Zeitrahmen, Einhaltung behördlicher und gesetzlicher Auflagen sowie Minimierbarkeit von Nebenwirkungen ergeben haben, kann grünes Licht für die Gesamtsanierung des Standortes mit dem gewählten oxidativen Verfahren gegeben werden. Die Hauptfragen in diesem Stadium werden sich vor allem den großtechnischen Lösungen für die effektive Oxidationsmittelinjektion, -verteilung, Überwachung des Behandlungserfolges und Sicherung des Standortes widmen.

Die Injektionstechnik ist primär an den Untergrund und erst sekundär an die Art des Oxidationsmittels anzupassen – je nachdem, ob Sand, Lehm oder Gestein dominiert, werden andere Anwendungstechniken und Injektionspunktverteilungen zu wählen sein. Je sandiger der Boden ist, um besser ist die Diffusionsverteilungsmöglichkeit von durch Stoßlanzen bzw. Bohrstäbe eingebrachten Oxidationsmitteln. Statt konventioneller Injektionsbrunnen können auch Druckpulsverfahren (mit zeitlich auf den Puls abgestimmter Absaugung) zur Erhöhung der Reichweite eingesetzt werden. Bei höheren Lehmanteilen im Boden kann die Oxidationsmittel-Verteilung elektrokinetisch (mittels elektrischer Spannung zur Förderung von Ionenwanderungen) unterstützt werden. Bei Verfügbarkeit von in-situ arbeitenden Bohr-/Misch-/Rührgeräten mit großem Arbeits-Durchmesser (1,5-3 m, ausgerüstet mit Injektionsdüsen) ist die direkte Einarbeitung von Oxidationsmitteln in den Untergrund mit gleichzeitiger mechanischer Bodenmischung möglich. Je verfestigter bzw. heterogener der Untergrund ist, desto eher müssen Verteilungswege für die Oxidationsmittel erst geschaffen werden. Dazu dienen Hochdruckverfahren, welche hydraulisch oder pneumatisch ein Netz an Sprüngen in den Bereichen geringer Permeabilität erzeugen. In diesem Netzwerk können flüssige Oxidationsmittel direkt oder nach Ausfüllung der

Sprünge mit Sand verteilt werden; fallweise kann auch festes Permanganat direkt die neu geschaffenen Gängigkeiten ausfüllen.

Der Zeitaufwand für ein Sanierungsverfahren mittels ISCO wird in Abhängigkeit von den Randbedingungen stark variieren. Grob geschätzt sind für die Bearbeitung der ersten Stufe (Verfahrens-Screening, Kapitel 7.1) einige Wochen bis wenige Monate zu veranschlagen, für Durchführung und Interpretation der Ergebnisse der zweiten Stufe (Pilotversuch, Kapitel 7.2) wird etwa ein halbes Jahr benötigt werden, während für die eigentliche Sanierung (dritte Stufe, Kapitel 7.3) eine mehrmonatige Applikationsphase und eine parallel laufende Monitoringphase von ≥ 1 Jahr zu erwarten sein wird.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass bei Beachtung der entsprechenden Sicherheitsaspekte und begleitenden Monitoringmaßnahmen (siehe Kap. 6.6) der Einsatz chemischer Oxidationsmittel eine kosten-effiziente und zeitsparende Methode zum Abbau organischer Schadstoffe ist, welche zahlreiche Kombinationsmöglichkeiten auch mit biologischen Verfahren bietet.

6 LITERATUR

6.1 Fachartikel / Reports

- Amrhein, C., J.R.Alder, R.C.Graham, and V.K.Housel. 2004. Can chemical oxidation improve the permeability of infiltration basins? *Water Environment Research* 76:268-271.
- Beach, D.N.H., J.E.Mccray, K.S.Lowe, and R.L.Siegrist. 2005. Temporal changes in hydraulic conductivity of sand porous media biofilters during wastewater infiltration due to biomat formation. *Journal of Hydrology* 311:230-243.
- Bogan, B.W., and V.Trbovic. 2003. Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: roles of total organic carbon, humin, and soil porosity. *Journal of Hazardous Materials* 100:285-300.
- Chen, C.T., A.N.Tafari, M.Rahman, and M.B.Foerst. 1998. Chemical oxidation treatment of petroleum contaminated soil using Fenton's reagent. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 33:987-1008.
- Chen, G., G.E.Hoag, P.Chedda, F.Nadim, B.A.Woody, and G.M.Dobbs. 2001. The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials* 87:171-186.
- Choi, H., H.N.Lim, J.Kim, T.M.Hwang, and J.W.Kang. 2002. Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. *Journal of Contaminant Hydrology* 57:81-98.
- Chowdhary, P., B.R.Misra, J.J.Kilbane, V.J.Srivastava, and T.D.Hayes. 1998. Foam propagation through soils for enhanced in-situ remediation. *Journal of Hazardous Materials* 62:265-280.
- Crimi, M.L., and R.L.Siegrist. 2003. Geochemical effects on metals following permanganate oxidation of DNAPLs. *Ground Water* 41:458-469.
- Crimi, M.L., and R.L.Siegrist. 2004. Association of cadmium with MnO₂ particles generated during permanganate oxidation. *Water Research* 38:887-894.
- Crimi, M.L., and R.L.Siegrist. 2004. Impact of reaction conditions on MnO₂ genesis during permanganate oxidation. *Journal of Environmental Engineering* 130:562-572.
- Crimi, M.L., and R.L.Siegrist. 2005. Factors affecting effectiveness and efficiency of DNAPL destruction using potassium permanganate and catalyzed hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Engineering* 131:1724-1732.
- Di Palma, L., P.Ferrantelli, and E.Petrucci. 2003. Experimental study of the remediation of atrazine contaminated soils through soil extraction and subsequent peroxidation. *Journal of Hazardous Materials* 99:265-276.
- Ferguson, S.H., A.Z.Woinarski, I.Snape, C.E.Morris, and A.T.Revill. 2004. A field trial of in situ chemical oxidation to remediate long-term diesel contaminated Antarctic soil. *Cold Regions Science and Technology* 40:47-60.

- Gates-Anderson, D.D., R.L.Siegrist, and S.R.Cline. 2001. Comparison of potassium permanganate and hydrogen peroxide as chemical oxidants for organically contaminated soils. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 127:337-347.
- Goi, A., and M.Trapido. 2004. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: The fenton reagent versus ozonation. *Environmental Technology* 25:155-164.
- Hrapovic, L., B.E.Sleep, D.J.Major, and E.D.Hood. 2005. Laboratory study of treatment of trichloroethene by chemical oxidation followed by bioremediation. *Environmental Science & Technology* 39:2888-2897.
- Huling, S.G., R.G.Arnold, P.K.Jones, and R.A.Sierka. 2000. Predicting Fenton-driven degradation using contaminant analog. *Journal of Environmental Engineering* 126:348-353.
- ITRC. 2005. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater. Second Edition. Interstate Technology & Regulatory Council, In Situ Chemical Oxidation Team. Washington D.C.
- Jung, H., and H.Choi. 2003. Effects of in situ ozonation on structural change of soil organic matter. *Environmental Engineering Science* 20:289-299.
- Jung, H., Y.Ahn, H.Choi, and I.S.Kim. 2005. Effects of in-situ ozonation on indigenous microorganisms in diesel contaminated soil: Survival and regrowth. *Chemosphere* 61:923-932.
- Kanel, S.R., B.Neppolian, H.Choi, and J.W.Yang. 2003. Heterogeneous catalytic oxidation of phenanthrene by hydrogen peroxide in soil slurry: Kinetics, mechanism, and implication. *Soil & Sediment Contamination* 12:101-117.
- Kanel, S.R., B.Neppolian, H.Y.Jung, and H.Choi. 2004. Comparative removal of polycyclic aromatic hydrocarbons using iron oxide and hydrogen peroxide in soil slurries. *Environmental Engineering Science* 21:741-751.
- Kang, N., and I.Hua. 2005. Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. *Chemosphere* 61:909-922.
- Kayukova, G.P., K.V.Egorova, R.K.Gabitova, S.K.Zaripova, R.P.Naumova, and G.V.Romanov. 2000. Transformation of heavy petroleum during chemical and biological degradation in soil. *Petroleum Chemistry* 40:73-84.
- Korte, N., P.M.Kearl, R.L.Siegrist, M.T.Muck, and R.M.Schlosser. 2000. An evaluation of horizontal recirculation using single-well tests, pumping tests, tracer tests, and the colloidal borescope. *Ground Water Monitoring and Remediation* 20:78-85.
- Liang, C.J., C.J.Bruell, M.C.Marley, and K.L.Sperry. 2003. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. *Soil & Sediment Contamination* 12:207-228.
- Liang, C.J., C.J.Bruell, M.C.Marley, and K.L.Sperry. 2004. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. *Chemosphere* 55:1213-1223.
- Liang, C.J., C.J.Bruell, M.C.Marley, and K.L.Sperry. 2004. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. *Chemosphere* 55:1225-1233.
- Liou, R.M., S.H.Chen, M.Y.Hung, and C.S.Hsu. 2004. Catalytic oxidation of pentachlorophenol in contaminated soil suspensions by Fe⁺³-resin/H₂O₂. *Chemosphere* 55:1271-1280.
- Logan, A.J., R.L.Siegrist, and J.Munakata-Mars. 2002. Experimental evaluation of fouling processes in porous polyethylene well screens used for horizontal wells. *Ground Water Monitoring and Remediation* 22:98-105.
- Lowe, K.S., F.G.Gardner, and R.L.Siegrist. 2002. Field evaluation of in situ chemical oxidation through vertical well-to-well recirculation of NaMnO₄. *Ground Water Monitoring and Remediation* 22:106-115.
- MacKinnon, L.K., and N.R.Thomson. 2002. Laboratory-scale in situ chemical oxidation of a perchloroethylene pool using permanganate. *Journal of Contaminant Hydrology* 56:49-74.
- Manzano, M.A., J.A.Perales, D.Sales, and J.M.Quiroga. 2004. Catalyzed hydrogen peroxide treatment of polychlorinated biphenyl contaminated sandy soils. *Water Air and Soil Pollution* 154:57-69.
- Mccray, J.E., S.L.Kirkland, R.L.Siegrist, and G.D.Thyne. 2005. Model parameters for simulating fate and transport of on-site wastewater nutrients. *Ground Water* 43:628-639.
- Mumford, K.G., C.S.Lamarche, and N.R.Thomson. 2004. Natural oxidant demand of aquifer materials using the push-pull technique. *Journal of Environmental Engineering* 130:1139-1146.

- Parbs,A., and V. Birke. 2005. State-of-the-art report and inventory on already demonstrated innovative remediation technologies. Deliverable D 6-1 of FP6-project EuroDemo (project no. GOCE 003985). Universität Lüneburg.
- Petrucci,G., L.Di Palma, and C.Merli. 2002. Experimental assessment of electrochemical processes in the remediation of atrazine contaminated soils. *Annali di Chimica* 92:1007-1013.
- Quan,H.N., A.L.Teel, and R.J.Watts. 2003. Effect of contaminant hydrophobicity on hydrogen peroxide dosage requirements in the Fenton-like treatment of soils. *Journal of Hazardous Materials* 102:277-289.
- Renneberg,A.J., and M.J.Dudas. 2002. Calcium hypochlorite removal of mercury and petroleum hydrocarbons from co-contaminated soils. *Waste Management & Research* 20:468-475.
- Ross,C., L.C.Murdoch, D.L.Freedman, and R.L.Siegrist. 2005. Characteristics of potassium permanganate encapsulated in polymer. *Journal of Environmental Engineering* 131:1203-1211.
- Saxe,J.K., H.E.Allen, and G.R.Nicol. 2000. Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons after surfactant-enhanced soil washing. *Environmental Engineering Science* 17:233-244.
- Shin,K.H., H.Y.Jung, P.C.Chang, H.C.Choi, and K.W.Kim. 2005. Earthworm toxicity during chemical oxidation of diesel-contaminated sand. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24:1924-1929.
- Shin,W.T., X.Garanzuay, S.Yiacoumi, C.Tsouris, B.H.Gu, and G.K.Mahinthakumar. 2004. Kinetics of soil ozonation: an experimental and numerical investigation. *Journal of Contaminant Hydrology* 72:227-243.
- Siegrist,R.L., K.S.Lowe, L.C.Murdoch, T.L.Case, and D.A.Pickering. 1999. In situ oxidation by fracture emplaced reactive solids. *Journal of Environmental Engineering* 125:429-440.
- Siegrist,R.L., M.A.Urynowicz, M.L.Crimi, and K.S.Lowe. 2002. Genesis and effects of particles produced during in situ chemical oxidation using permanganate. *Journal of Environmental Engineering* 128:1068-1079.
- Struse,A.M., R.L.Siegrist, H.E.Dawson, and M.A.Urynowicz. 2002. Diffusive transport of permanganate during in situ oxidation. *Journal of Environmental Engineering* 128:327-334.
- Urynowicz,M.A., and R.L.Siegrist. 2005. Interphase mass transfer during chemical oxidation of TCE DNAPL in an aqueous system. *Journal of Contaminant Hydrology* 80:93-106.
- Van Cuyk,S., R.L.Siegrist, K.Lowe, and R.W.Harvey. 2004. Evaluating microbial purification during soil treatment of wastewater with multicomponent tracer and surrogate tests. *Journal of Environmental Quality* 33:316-329.
- Vitolins,A.R., B.R.Nelson, S.A.Underhill, and L.M.H.Thomas. 2003. Fenton's reagent-based in situ chemical oxidation treatment of saturated and unsaturated soils at a historic railroad site. *Soil & Sediment Contamination* 12:139-150.
- Wang,Q.Q., and A.T.Lemley. 2003. Competitive degradation and detoxification of carbamate insecticides by membrane anodic Fenton treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51:5382-5390.
- Wang,Q.Q., and A.T.Lemley. 2003. Oxidative degradation and detoxification of aqueous carbofuran by membrane anodic Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials* 98:241-255.
- Watts,R.J., and A.L.Teel. 2005. Chemistry of modified Fenton's reagent (catalyzed H₂O₂ propagations-CHP) for in situ soil and groundwater remediation. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 131:612-622.
- Watts,R.J., and A.L.Teel. 2006. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO. *Pract. Periodical of Haz., Toxic, and Radioactive Waste Management* 10:2-9.
- Watts,R.J., and P.C.Stanton. 1999. Mineralization of sorbed and NAPL-phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research* 33:1405-1414.
- Watts,R.J., D.R.Haller, A.P.Jones, and A.L.Teel. 2000. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials* 76:73-89.
- Watts,R.J., M.D.Udell, S.H.Kong, and S.W.Leung. 1999. Fenton-like soil remediation catalyzed by naturally occurring iron minerals. *Environmental Engineering Science* 16:93-103.
- Watts,R.J., P.C.Stanton, J.Howsawkung, and A.L.Teel. 2002. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research* 36:4283-4292.
- Weeks,K.R., C.J.Bruell, and N.R.Mohanty. 2000. Use of Fenton's reagent for the degradation of TCE in aqueous systems and soil slurries. *Soil & Sediment Contamination* 9:331-345.
- Yang,G.C.C., and C.Y.Liu. 2001. Remediation of TCE contaminated soils by in situ EK-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* 85:317-331.

- Yeh,C.K.J., Y.A.Kao, and C.P.Cheng. 2002. Oxidation of chlorophenols in soil at natural pH by catalyzed hydrogen peroxide: the effect of soil organic matter. Chemosphere 46:67-73.
- Zeng,Y., P.K.A.Hong, and D.A.Wavrek. 2000. Chemical-biological treatment of pyrene. Water Research 34:1157-1172.
- Zeng,Y., P.K.A.Hong, and D.A.Wavrek. 2000. Integrated chemical-biological treatment of benzo[a]pyrene. Environmental Science & Technology 34:854-862.
- Zhang,H., L.Ji, F.Wu, and J.Tan. 2005. In situ ozonation of anthracene in unsaturated porous media. Journal of Hazardous Materials 120:143-148.

6.2 Internet-Links¹

- <http://www.caruschem.com/>
- <http://www.envirottools.org/factsheets.shtml>
- <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/pubs/540r05008/540r05008.pdf>
- <http://www.epa.gov/swertio1/download/remed/chemox.pdf>
- http://www.epa.gov/swerust1/pubs/tum_ch13.pdf
- http://www.in.gov/idem/land/geology/cal_hyd_per.html
- <http://www.insitu.nl/index.php>
- <http://www.itrcweb.org/Documents/ISCO-2.pdf>
- <http://www.kerfoottech.com/>
- <http://www.mecx.net/cleanox2.html>
- <http://www.regenesis.com/>
- <http://www.xdd-llc.com/>

¹ Status Abruf 29.12.2005