



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 10 272 T2 2007.07.19

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 603 690 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 10 272.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/GB03/04181

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 750 979.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2004/028717

(86) PCT-Anmeldetag: 26.09.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 08.04.2004

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 14.12.2005

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 06.12.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 19.07.2007

(51) Int Cl.⁸: B09C 1/08 (2006.01)
C09K 17/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0222393 26.09.2002 GB

(73) Patentinhaber:

University of Brighton, Brighton, Sussex, GB;
University of Sussex, Brighton, Sussex, GB

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR

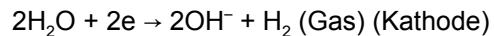
(72) Erfinder:

CUNDY, Brian, Andrew, Worthing, Sussex BN11
2JB, GB; Hopkinson, Laurence James,
Stubbington, Fareham PO14 2JD, GB

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BODENSANIERUNG UND BAUWERK

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

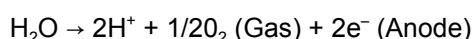
Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein elektrokinetisches Verfahren zum Grundwasserschutz, zur Bodensanierung und Bodeningenieurbau und insbesondere ein solches Verfahren, das das strategische elektrokinetische Anlegen einer ionenreichen Sperre in Böden, Sedimenten und Aufschlämmungen beinhaltet.

[0002] Verunreinigte Böden und Grundwasser an Industriell-Abfallbeseitigungs- und Abflussstellen sind ernste Umweltprobleme. Obwohl Tone und Schlicke in der Regel große Mengen Schwermetalle, Radionuklide und ausgewählte organische Verunreinigungen maskieren (Kovalick 1995), sind sie aufgrund ihrer niedrigen hydraulischen Leitfähigkeiten gegen herkömmliche Technologien (z.B. Pumpen und Behandlung, Bodenwaschen) zur Sanierung relativ beständig. Dies hat intensive Forschung nach kosteneffektiven in-situ-Techniken angeregt, die verwendet werden können, um tonreiche Böden mit niedriger Permeabilität zu sanieren. Eine aufkommende Technologie, die viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, ist elektrokinetische Sanierung. Elektrokinetik ist ein Verfahren, das Schwermetalle, Radionuklide und organische, anorganische, BTEX und radioaktive Verunreinigungen von gesättigten oder ungesättigten tonreichen Böden, Schlämmen und Sedimenten unter dem Einfluss eines angelegten elektrischen Feldes trennt und extrahiert. Versuche haben ihre Anwendbarkeit auf eine Vielzahl von organischen, anorganischen und radioaktiven Abfällen gezeigt (Acar et al., 1993; Kovalick 1995; Virkutyte et al., 2002).

[0003] Das elektrokinetische Verfahren beinhaltet die Anlegung von einem Gleichstrom (DC) mit niedriger Intensität über Elektrodenpaare, die in den Boden an jeder Seite der verunreinigten Bodenmasse eingesetzt wurden. Wenn elektrische Gleichspannungsfelder auf verunreinigten Boden über Elektroden, die in dem Boden angeordnet sind, angelegt werden, findet die Wanderung von geladenen Ionen statt. Positive Ionen bewegen sich zur negativ geladenen Kathode, während negative Ionen von der positiv geladenen Anode angezogen werden. Es wurde gezeigt, dass nichtionische Spezies entlang dem elektro-osmotisch-induzierten Wasserstrom transportiert werden. Elektrokinetische Sanierung ist sowohl bei gesättigten als auch ungesättigten Böden möglich.

[0004] Die vorherrschende und wichtigste Elektronenübertragungsreaktion, die an den Elektroden während des elektrokinetischen Vorgangs stattfindet, ist die Elektrolyse von Wasser. Grundwasser wird an den Elektroden über die Reaktionen dissoziiert:



[0005] Dies erzeugt eine Säurefront (aufgrund des Überschusses an H⁺ Ionen) um die Anode und eine alkalische Front (aufgrund des Überschusses an OH⁻ Ionen) an der Kathode.

[0006] Der elektrische Strom verursacht Elektro-Osmose und Ionenwanderung, was sowohl Wasser als auch die Verunreinigungen der wässrigen Phase in der Unterseite von einer Elektrode zu der anderen bewegt. Er veranlasst auch Elektrophorese, was die Wanderung von kolloidalen Fraktionen ergibt. Sorption, Ausfällung und Auflösung sind begleitende Reaktionen. Verunreinigungen in der wässrigen Phase und Verunreinigungen, die aus Bodenteilchen desorbiert wurden, werden in Abhängigkeit von ihrer Ladung zur Anode oder Kathode transportiert. In vorliegenden, kommerziellen elektrokinetischen Systemen werden Verunreinigungen üblicherweise durch ein sekundäres Gewinnungssystem extrahiert und an der Elektrode abgeschieden. Die Gewinnungsverfahren für Verunreinigungen, die zu den Elektroden gewandert sind, schließen Elektroplattieren, Ausfällung/Co-Ausfällung, Pumpen nahe der Elektrode oder Komplexieren mit Ionenaustauschharzen ein. Tenside, komplexierende Mittel und andere Reagenzien werden häufig verwendet, um die Verunreinigungsbewegung zu unterstützen (Acar et al., 1993; Virkutyte et al., 2002). Jedoch enthalten die meisten verunreinigten Stellen Gemische von Abfällen anstatt einzelne Verunreinigungen und was ihre Sanierung komplizierter macht.

[0007] Gegenwärtig gibt es keinen standardisierten universellen Ansatz zur Boden/Sedimentsanierung. Anstatt dessen gibt es eine Vielzahl von Technologien (z.B. Lasagna™, Electro-Klean™, elektrochemische Geooxidation), wobei jeder davon seine eigenen Durchführungs- und Gestaltungserfordernisse und Begrenzungen aufweist (Virkutyte et al., 2002). Viele von diesen Technologien sind technisch komplex und energieintensiv und sind eingerichtet zur Entfernung von 90 % oder mehr der speziellen Verunreinigungen auf sehr speziellem Gebiet oder auf Labor basierenden Bedingungen. Jedoch in der realen Umwelt kann eine technisch einfache, energiearme Verunreinigungsverminderung/Eindämmungs-technik geeigneter und realistisch sein.

[0008] Elektroden, die gegen anodische Auflösung inert sind, werden herkömmlicherweise in der elektrokinetischen Bodensanierung angewendet. Diese schließen Graphit-, Platin-, Gold- und Silberelektroden ein, obwohl weniger teure Elektroden, die aus Titan, Edelstahl und Kunststoff hergestellt wurden, auch angewendet werden. Metalle, wie Blei, Chrom, Cadmium, Kupfer, Uran, Quecksilber und Zink, sowie polychlorierte Biphenyle, Phenole, Chlorphenole, Toluol, Trichlorethan und Essigsäure sind zur elektroki-

netischen Sanierung und Wiederherstellung geeignet.

[0009] Die Hauptparameter, die das Gesamtverfahren beeinflussen, sind Bodeneigenschaften, Tiefe und Verunreinigungstyp, Kosten zum Versorgen von Elektroden und Anordnen von Behandlungszenen, Reinigungszeit und Kosten für die Arbeit (Virkutyte et al., 2002). Faktoren, die die Kosten für das elektrokinetische Sanierungsverfahren beeinflussen, sind Bodeneigenschaften und Feuchtigkeit, Verunreinigungskonzentrationen, Konzentration an Nichtzielionen und Leitfähigkeit von reinem Wasser, Tiefe des in Ordnung zu bringenden Bodens, Ortsvorbereitungserfordernisse und Elektrizitätsskosten (van Cauwenberghe 1997). Der kostenoptimierte Abstand zwischen Elektroden für kommerzielle Systeme ist für die meisten Böden (Lberman 1993; Ho et al., 1999) 3 bis 6 m. Vorausgesetzt, dass die Wanderungsrate der Verunreinigungen ungefähr 2 bis 3 cm/Tag ist, liegt der Zeitrahmen zur erfolgreichen Sanierung zwischen bei 2 bis 3 m beabstandeten Elektroden in der Größenordnung von 100 Tagen, obwohl Kationenselektive Membranen und andere Technologien üblicherweise angewendet werden, um Sanierungsperioden auf 10 bis 20 Tage zu vermindern (van Cauwenberghe 1997). Die Kostenaufschlüsselung, die mit einem elektrokinetischen Sanierungsprogramm verbunden ist, sind ungefähr 40 % für Elektrodenaufbau, 10 bis 15 % zur Elektrizität, 17 % für die Arbeit, 17 % für Materialien und bis zu 16 % für Lizenzen und andere fixe Kosten (Ho et al., 1997).

[0010] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes elektrokinetisches Verfahren für den Grundwasserschutz, Bodensanierung und Bodeningenieurbau bereitzustellen, das in seiner Anwendung kostengünstig, effizient und flexibel ist. Das Verfahren beinhaltet:

- die strategische und entfernte elektrokinetische Anordnung von einer ionenreichen Sperre zu einer erforderlichen Geometrie, die eine physikalische und/oder chemische Sperre für Verunreinigungen bereitstellt und die technischen Eigenschaften von Böden und Sedimenten verbessert (verunreinigt oder anderweitig);
- die Erzeugung eines pH/Eh-Gradienten, um Verunreinigungen in Böden, Sedimenten und Aufschlämmungen zu remobilisieren und/oder einzufangen; und
- die Stabilisierung und strategische Entwässerung/Bewässerung von Böden/Sedimenten/Aufschlämmungen, die gezwungene und gerichtete Migration von verunreinigten Sickerwasserverschmutzern und das elektroosmotische Spülen von unpolaren Verunreinigungen.

[0011] Im Gegensatz zu vorliegenden elektrokineti-

schen Techniken stellt das erfindungsgemäße Verfahren bei geringem Energieaufwand einen robusten, nichtselektiven Ansatz zur Verunreinigungsverminde rung und Eindämmung bereit und basiert auf natürlichen Eisenmineralisierungsverfahren, die in der nahen Oberflächenumgebung stattfinden. Da das System zusätzlich die Natur nachahmt (z.B. die Bildung von Eisenpfannen) und Eisen ein übliches Hauptelement in Gesteins- und Bodensystemen ist und relativ nichttoxisch ist, sind Umweltbeeinträchtigungen minimal. Darüber hinaus hat Eisen selbst gut dokumentierte verunreinigungseinfangende Eigen schaften.

[0012] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein elektrokinetisches Verfahren zum Grundwasserschutz, zur Bodensanierung und/oder für den Bodeningenieurbau bereitgestellt, das Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen Eisen reichen Opferelektroden umfasst, die in eine Fläche von Wasser tragendem Boden, Sediment oder Aufschlammung eingesetzt sind, sodass ein abrupter pH- oder Eh-Gradient von sauren zu alkalischen Bedingungen erzeugt wird, wobei die spontane in situ-Ausfällung eines Eisen reichen Bandes an der Grenze zwischen den sauren und alkalischen Zonen auftritt.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren ist durch das Erhöhen der Mobilität und Löslichkeit von Verunreinigungen durch die Anlegung einer elektrischen Ladung und gleichzeitiges Aufhalten ihrer Migration, entweder durch Fixierung an ein elektrochemisch erzeugtes Eisenband, das innerhalb des behandelten Gebiets ausgefällt wird oder über erzwungene Ausfällung innerhalb des angelegten Eh/pH-Feldes ausgefällt wird, gekennzeichnet. Dieser Ansatz unterscheidet sich von anderen Sanierungstechniken, weil er absichtlich ein Eisenband in-situ zwischen der Kathode und der Anode wirken lässt, welches gleichzeitig eine physikalische sowie eine chemische Sperre bereitstellt, niedrige Spannung, typischerweise weniger als 0,5 Volt pro cm Abstand zwischen den Elektroden (mit niedrigen Energiefordernissen) anwendet, um einen starken Eh/pH-Gradienten bei Böden und Sedimenten zu erzeugen; kostengünstige Opferkathode und Anodenmaterialien anwendet; durch differenziertes Entwässern gesteuerten differenzierten Absenken und dauerhafte Verminderung erzeugen kann; und der in natürlichen und industriellen Materialien über Laborzeitmaßstäbe hinaus erzeugt werden kann. Im Gegensatz dazu haben kommerzielle Techniken ein um Größenordnungen höheres Energiefordernis, vermeiden aktiv die Erzeugung eines pH-Gradienten und Ausfällung von Eisen oder Verunreinigungen innerhalb von Boden oder Sediment (z.B. stromelektrokinetische Techniken); oder verwenden ex-situ Reinigung/Entsorgung; oder schwere Ingenieurbautechnologien (z.B. permeabel reaktiven Sperren).

[0014] Die vorliegende Erfindung ist eine Niederspannungs- (< 0,5 V/cm, in den meisten Fällen weniger als 0,2 V/cm) Technik auf elektrochemischer Basis, die Elektrokinetik anwendet, um einen intensiven pH-Gradienten (typischerweise pH 2 bis pH 13) und Eh-Gradienten in Böden, Sedimenten und Aufschlammungen anwendet, Mineralien destabilisiert/auflöst und die in-situ Ausfällung eines stabilen eisenreichen Bandes erzwingt. Innere elektrische Felder des in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Maßstabs kommen üblicherweise natürlich in Felsen und Bodenkörpern vor und können aus einer Vielzahl von Bedingungen erwachsen. Ein übliches Ergebnis von diesem Phänomen ist die elektrische Erzeugung von Bändern von Eisenstein in unzementierten Sedimenten (z.B. Jacob et al., 1996). Solche Bänder, die in vielen geologischen Systemen gefunden werden, können sich ergeben, wenn die elektrolytische Dissoziation von Wasser stattfindet, wobei der Bildung einer Anodenzone durch saure Ionen charakterisiert ist (pH 2,0–2,5) und einer Kathodenzone durch alkalische Ionen charakterisiert ist (pH 10,5–11,5). Als eine Folge des Potenzialunterschiedes wird eine scharfe Grenzzone entwickelt, innerhalb der eine abrupte pH-Wertänderung von 2,5 bis 8 stattfindet. Wenn ausreichend Eisen in dem System vorliegt, findet spontane Ausfällung von unlöslichem Metall (hauptsächlich Eisen), Hydroxiden und Oxiden an dem Punkt von diesem pH-"Sprung" statt (Jacob et al., 1996). Kleine Mengen an natürlichem (d.h. nullwertigem) Eisen können auch vorliegen. In natürlichen Ablagerungen sind solche an Eisen(III)-ionen reichen Banden üblicherweise schlecht kristallin oder amorph (z.B. Hopkinson et al., 1998).

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren emuliert somit diese natürlichen Eisen^{III}-Mineralisierungsprozesse, jedoch eher über experimentelle als geologische Zeitskalen, durch Anlegen eines elektrischen Gleichstrompotenzials an Elektroden, um Bänder von Eisen^{III}-Mineralphasen in Sediment und Bodensäulen wachsen zu lassen und um deren adsorptive Eigenschaften zu nutzen, Verunreinigungen aus der wässrigen Phase einzufangen oder zerfallen zu lassen, oder aus Bodenpartikeln extrahiert, während deren Migration in dem angelegten elektrokinetischen Feld. Frisch ausgefällte amorphe oder schlecht kristalline Fe-reiche Feststoffe des durch dieses Verfahren erzeugten Typs sind sehr wirksame Fänger von einer Vielzahl von Schwermetallen, Radionukliden und organischen Schadstoffen in einer Vielzahl von Umgebungen (Bendell-Young und Harvey 1992, Cundy und Croudace 1995). Nullwertiges Eisen ist selbst ein wichtiger Katalysator für die Dechlorierung von toxisch chlorierten aliphatischen Verbindungen (Haran et al., 1996). Darüber hinaus werden, weil dieses Verfahren stark saure Bedingungen an der Anode und stark alkalische Bedingungen an der Kathode erzeugt, Verunreinigungen, die an den Boden oder Sedimentteilchen gebunden sind (wie Radionuklide

und Schwermetalle), die entweder unter sauren oder basischen Bedingungen löslich sind, solubilisiert und zum Wandern zur geeigneten Elektrode gezwungen, von wo sie ausfallen oder mit dem Eisenband gemeinsam ausgefällt werden. Im Wesentlichen liefert die vorliegende Erfindung die Gelegenheit, Verunreinigungen aus Paketen von verunreinigten Sedimenten zu „Flushen“ [„Spülen“] und anschließend erneut einzufangen und dieselben in dem Eisenband oder benachbart dazu zu konzentrieren. Dies eröffnet das Potenzial von in-situ Reinigung von verunreinigten Böden, Sedimenten und Aufschlammungen. Die Reinigung des gesamten Bodenvolumens zwischen den Elektroden kann erreicht werden und Verunreinigungen auf der Kathode durch einfaches Umkehren der Polarität der Elektroden in regelmäßigen Intervallen unter Plattieren vermieden werden.

[0016] Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgeführte Ansatz unterscheidet sich von vorliegenden in-situ Sanierungstechnologien, wie permeable reaktive Sperren, indem statt nur Verunreinigungen aus der Lösung zu maskieren, das System tatsächlich Verunreinigungen in die Lösung mobilisiert vor deren anschließendem Einfangen durch das reaktive Band/angelegten Eh/pH-Gradienten, wodurch somit verunreinigte Böden sowie Grundwasser gereinigt werden. Es unterscheidet sich von den vorliegenden elektrokinetischen Techniken in seiner Anwendung von kostengünstigen Elektroden (z.B. Elektroden, hergestellt aus Gusseisen, Eisenschrott, rostfreiem Stahl oder anderem innenreichen Material), seinen Niederenergieerfordernissen und am signifikantesten in seiner absichtlichen Erzeugung eines sorptiven Eisenbandes in dem zu behandelnden Material. Folglich ist die hier beschriebene elektrokinetische Technik innovativ und unterscheidet sich deutlich von anderen elektrokinetischen Behandlungssystemen. Das ausgefällte Eisenband stellt jedoch viel mehr als nur eine chemische Bodensenke für toxische Verunreinigungen, die aus der Sedimentsäule über Oxidation-Reduktion und pH-Wertreaktionen freigesetzt werden, dar. Das elektrokinetische Verfahren, das Eisenbandbildung auslöst, kann auch verwendet werden, um die technischen Eigenschaften zu verbessern und die Permeabilität von Böden und Sedimenten durch differenzielles Entwässern von Tonen und Eisenbanderzeugung massiv zu vermindern. Folglich gibt elektrokinetische Eisen^{III}-Fällung ein Mittel zum physikalischen Begrenzen von Abwasserspülungen wieder unter Bereitstellen einer reaktiven Sperre für flüssige Abwasserspülungen, die wieder verwendet und durch periodisches Anlegen von elektrischem Strom (z.B. durch physikalisches Einfangen und Sorbieren von Sickerwasserverschmutzungen, die durch basische Auskleidung von einem Erdreich perfiltriert wurden) verfestigt werden kann. Zusätzlich eröffnet das Verfahren das Potenzial durch strategisches Entwässern oder erneutes Bewässern von Böden und Sedimenten und Eisenbanderzeugung, Böden für

bautechnische Anwendungen (z.B. Bauwerk) zu bewässern und zu stabilisieren. Vorliegende Entwässerungstechniken beinhalten das vollständige Entwässern von großvolumigen Aufschlämmungen (z.B. Lamont-Black 2001), wohingegen die vorliegende Technik in-situ auf strategisches Bewässern oder Entwässern und Verfestigen oder im Allgemeinen Verbessern der ingenieurtechnischen Eigenschaften von Schmutzpaketen angewendet wird und so einen Bereich von potenziellen bautechnischen Anwendungen (wie das Handhaben mit eingesunkenem Boden) aufweist.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren kann direkte Anwendbarkeit in Beziehung zu der Integrität von Deponieauskleidungen, permeablen reaktiven Sperrtechnologien und Trichter- und Torsystemen, gesteuerten differenziellen Bodensenken, Verbessern der technischen Eigenschaften von Böden und Sedimenten, Sanierung von verunreinigtem Land (Böden und Sedimente) und Reinigen von verunreinigten Industrieschlamm und Aufschlämmungen aufweisen bzw. ausüben. Folglich wird es für einen breiten Bereich von Organisationen, z.B. Umweltagenturen, Wasserwerken, Erdreichbearbeiter, bau-technische und Umweltberater und Kernbrennstoffgesellschaften von wesentlichem Interesse und potenziellem Vorteil sein.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren hat deshalb eine Vielzahl von überraschenden und wesentlichen Vorteilen, verglichen mit anderen kommerziellen Techniken. Im Vergleich mit permeablen reaktiven Sperrtechnologien stellt es eine wiederver verschließbare eisenreiche Sperre bereit, die entfernt (ohne Bautechnik) an Arbeitsorten und Orten mit Infrastruktur angeordnet werden kann, um physikalisch und chemisch Unteroberflächenverunreinigungsmigration zu hemmen und kann Oberflächenverunreinigungsstrom umlenken. Im Vergleich mit kommerziellen elektrokinetischen Sanierungstechniken hat es um Größenordnung geringere Energiefordernisse und Elektrodenkosten, beinhaltet nicht die Verwendung von potenziell toxischen Konditionierungslösungen, kann Verunreinigungen aus der festen Phase erneut mobilisieren und gleichzeitig einfangen und Verunreinigungen in der flüssigen Phase enthalten und kann an Arbeitsorten und Orten, die Infrastruktur enthalten, angewendet werden.

[0019] Die angewendete Niederspannung, gekoppelt mit der durch die Anwendung Mehrfachelektroden mit niederen Kosten bereitgestellten Flexibilität bedeutet, das verunreinigtes Land nacheinander mit einer Reihe von Elektrodenanordnungen behandelt werden kann, wobei der Abstand zwischen den einzelnen Elektroden einige Meter nicht überschritten wird. Zusätzlich ist der Strom ausreichend niedrig, um Bodenerhitzen und Gaserzeugung an den Elektroden im großen Maßstab zu vermeiden. Einstellba-

re Elektrodengeometrie bedeutet, dass die Technik auf geeignete seitenspezifische Bedingungen eingestellt werden kann und große Flächen von Land können nacheinander behandelt werden. Es wird eingeschätzt, dass das Eisen ausgefällt werden kann, um ein undurchlässiges kohärentes Band oder eine Beschichtung, die Boden/Sedimentteilchen zementiert oder eine disperse Beschichtung auf Mineralkörnern zwischen zwei oder mehreren Elektroden zu bilden. Nach Behandlung kann das Eisenband einfach als eine kohärente Masse ausgehoben werden oder in-situ belassen werden, um über einen langen Zeitraum Inertheit und über erneute Anwendung von Strom eine wiederverschließbare Sperre bereitzustellen.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine in-situ hinhaltende kosteneffektive elektrokinetische Technologie für Grundwasserschutz und Bodensanierung bereit, welche in Kombination mit oder als eine Alternative zu vorliegenden Landsanierungstechniken eingesetzt werden kann. Die Technik ist auf kleine Stellen sowie größere Flächen von verunreinigtem Land anwendbar und kann in den Boden einbezogen werden, wo von Menschen hergestellte Strukturen vorliegen oder wo es Erschließungsarbeiten gibt.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nun durch die nachstehenden Beispiele und die beigefügten Zeichnungen erläutert:

[0022] [Fig. 1](#) zeigt ein subvertikales 1 cm dickes Fe-reiches Band, das in mit Wasser gesättigten Sanden nach 30 Stunden Anlegen eines Potenzialunterschieds von 1,5 V zwischen Gusseiselektroden erzeugt wurde.

[0023] [Fig. 2a](#) zeigt die Erzeugung eines Fe-Bandes in Tonbodenmedium unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0024] [Fig. 2b](#) zeigt ein Diatom (Meeresmikroorganismen), das zusammen mit dem darunter liegenden Treibsandteilchen beschichtet und durch Eisen unter Anwendung der in dieser Anmeldung ausgewiesenen Technologie zementiert wurde.

[0025] [Fig. 3a-d](#) betreffen Daten aus einem Kohlenwasserstoffspülversuch unter Verwendung von mit einem Schuss Southampton-Wasser versehenem Schlamm. [Fig. 3a](#) zeigt ein Spektrum im mittleren IR von originalem Motorenöl, das zum mit Nägeln versehenem Sediment verwendet wurde. [Fig. 3b](#), c und d zeigen FT-IR-Spektren für Abstrom, der aus der Kathodenkammer an Tagen 5, 12, bzw. 13 von dem Versuch abgezogen wurde. Anmerkung, die Kohlenwasserstoff- und Seewasserabsorptionslinien sind markiert. Weitere Anmerkung, die Anzahl an FT-IR aktiven Diesellinien und deren Gesamtintensität erhöht

die Versuchszeit (z.B. Tag 13 CH_3 erscheint bei $1376,66 \text{ cm}^{-1}$). Dies zeigt an, dass der Diesel innerhalb des Kathodenzenenabstroms mit der Versuchszeit ansteigend konzentriert wurde.

[0026] [Fig. 4a](#) und b zeigen ^{60}Co und As Daten von behandeltem Ravenglass-Gezeitenschlamm. Das Fe-Band ist 5 cm von der Anode angeordnet. Anmerkung, in y-Achseneinheiten mit ^{60}Co in Bq/g (oder atomare Unterscheidungen pro Sekunde pro Gramm) und As in ppm. Fehlerbalken auf As Daten sind kleiner als das verwendete Diamantmarkersymbol. Anmerkung, ca. ~40 % Verminderung von As in kathodischer Kammer und 100 % Anreicherung im schmalen Eisenband. Verminderung in ^{60}Co ist weniger bemerkenswert, überschreitet jedoch noch 30 % in der Anodenzone (verglichen mit dem unbehandelten Material). Eine ~50 %ige Anreicherung in dem Eisenband, verglichen mit dem unbehandelten Material (das einer 110 %igen Anreicherung in ^{60}Co über der Anodenzone entspricht) wird auch beobachtet.

Beispiele

[0027] Pilotstudien wurden im Labormaßstab in $25 \times 2 \times 15 \text{ cm}$ und $30 \times 50 \times 40 \text{ cm}$ oben offenen Perspexzellen (d. h. effektiv im zweidimensionalen und dreidimensionalen Raum) angewendet. Alle Versuche wurden bei $< 5 \text{ Volt}$ unter Verwendung von Opfersiegenselektroden ausgeführt. Die Elektroden wurden aus Gusseisenstäben von 25 mm Durchmesser (Qualität 250), Zusammensetzung: C 3,48 %, Si 2,87 %, Mn 0,812 %, S 0,099 %, P 0,364 %, Fe REM, erzeugt. Die Versuche wurden über eine Vielzahl von verunreinigten Schlämmen mit Grundwasser und Seewasser zwischen Porenwassern unter ungesättigten und gesättigten Bedingungen durchgeführt. Die Zeit lag im Bereich von 3 bis 400 Stunden.

[0028] Bei den Versuchen, die Sand anwendeten, war die anfängliche Permeabilität der Sande $0,48 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, Nachbehandlungspermeabilität (in dem Eisenband) wurde bei $0,19 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ aufgezeichnet. Für die Schlammversuche war anfängliche Permeabilität typischerweise $0,29 \times 10^{-7}$, wohingegen behandeltes Material Permeabilität (in dem Eisenband) bei 10^{-9} oder weniger aufgezeichnet wurde, d.h. praktisch unempfindlich. Zusätzlich wurde klares Entwässern konsistent in dem Sediment um die Anode und das Wiederbewässern rund um die Kathode beobachtet.

[0029] In jedem Fall wurde eine stark saure Zone um die Anode (ungefähr pH 2) und eine alkalische Zone rund um die Kathode (ungefähr pH 13) erzeugt. An dem Punkt von abrupter pH-Wertänderung, ungefähr gleicher Abstand zwischen Kathode und Anode, wurde ein 1–4 cm dicker kohärenter Eisenstein mit einer ungefähr uniaxialen Verdichtungsfestigkeit, vergleichbar mit einem mäßig versteinerten Sandstein

(oder den stärksten Kreiden in Südgland) ausgefällt ([Fig. 1](#)). Der erzeugte Eisenstein besteht aus einem amorphen Eisenband (siehe [Fig. 2a](#)) oder in sandigen Sedimenten einer Beschichtung aus nullwertigem Eisen und Eisenoxiden, die Mineralkörper zementieren. Das Vorliegen von nullwertigem Eisen in dem eisenreichen Band ist bemerkenswert, da ein großer Anteil von permeabel reaktiven Sperren, die an verunreinigten Stellen angewendet wurden, auf der Anwendung von nullwertigem Eisen basieren, um als ein starkes chemisches Reduktionsmittel für chlorierte aliphatische Verbindungen, die im Grundwasser gelöst sind, zu wirken (Younger, 2002). Es ist ebenfalls möglich, schnell eine dispergierte sorptive Beschichtung von Eisen auf einer vordefinierten Fläche von Boden ohne wesentlichen Verlust an Porosität, einfach durch Abstellen des Stroms bevor sich das Eisenband vollständig entwickelt, zu erzeugen ([Fig. 2b](#)). Ein solcher Ansatz kann in Situationen erwünscht sein, wenn die sorptiven Eigenschaften von Eisen gehemmt sein können, um die Konzentration von speziellen Verunreinigungen, wie Arsen (As), im Grundwasser zu vermindern.

[0030] Zwei spezielle Studien werden nun wiedergegeben, die die Anwendbarkeit und die Stärke des erfundungsgemäßen Verfahrens zum Eindämmen von Sickerwassern und Verunreinigungen in gelöster Phase und Sanierung von verunreinigtem Land erläutert.

1. Kohlenwasserstoff und Schwermetall verunreinigte Sedimente, Southampton-Wasser

A) Eine geteilte Schlammprobe, verunreinigt mit Kupfer (Cu) und Erdölkohlenwasserstoffen von der nahe gelegenen Fawley Ölraffinerie und von Abfällen von örtlichen Schiffen, wurde unter Anlegung einer Spannung von 2 V in einer dreidimensionalen Zelle unter Verwendung einer rechtwinkligen Elektrodenanordnung behandelt. Ein kontinuierliches Eisenband von bis zu 3 cm Dicke wurde von den Elektrodenpunktquellen erzeugt. Daten von der Vor- und Nachbehandlungs-Cu-Konzentration zeigen an, dass die elektrokinetische Behandlung, die sich aus einer geeigneten Verminderung von 61 % in der Cu-Verunreinigung in der Anodenzone in 16,3 Tagen ergab (Anmerkung, ein kleiner Anteil von Cu ist natürliches Hintergrund-Cu, gehalten innerhalb des Kristallgitters von stabilen Mineralien. Dieses natürlich vorkommende Cu wird durch das elektrokinetische Verfahren nicht beeinflusst). Insbesondere wurde flüssiger kohlenwasserstoffreicher Abstrom von dem Sediment (über elektroosmotisches Spülen) ausgetrieben und bei ungefähr 10 ml pro Tag von der Oberfläche der Kathodenkammer gesammelt und entwässert. Das Energieerfordernis für den Versuch war $10,9 \text{ kW/m}^3$. Diese Werte sind vergleichsweise günstig gegenüber üblich angeführ-

ten Energieerfordernissen für andere elektrokinetische Sanierungssysteme, z.B. 500 kW/m³ für 100 %ige Entfernung von Metallverunreinigungen (Virkutte et al., 2002). Der Zeitumfang für die Kupferdekontamination und Kohlenwasserstoff-spülen aus dem Sediment ist in der Dauer zu vorliegenden Technologien vergleichbar, die vergleichsweise teure Kationen-selektive Membranen anwenden (Van Cauwenberghe, 1997). Die Anwendung von Gusseisenelektroden (entgegen gesetzt zu Gold-beschichtetem Platin oder Graphitelektroden) bedeutet, dass das Versuchssystem bezüglich Energie, Materialien und Elektrodenaufbau kostengünstig ist, was typischerweise ~70 % der Kosten, die mit jedem elektrokinetischen Sanierungssystem verbunden sind, ausmacht (Ho et al., 1997).

B) Um die Kohlenwasserstoffdekontamination durch das erfindungsgemäße Verfahren zu prüfen, wurde eine Probe von Seewasser gesättigtem Lösungsmittelschlamm mit 0,4 Liter frischem 15W/40 (Halfords) Motorenöl versetzt und bei 2 V für 13 Tage behandelt. Kleine Volumina sauberes Seewasser wurden um die Anodenelektroden zugegeben, um Austrocknen des Sediments zu verhindern. Abstrom wurde periodisch mit einer Pipette aus einer 1 cm tiefen Furchenausnehmung in der Kathodenkammer entfernt. Die Abstromproben wurden über Fourier-Transformation-Spektroskopie im mittleren Infrarot (FT-IR) analysiert. Die erhaltenen FT-IR-Spektren zeigen deutlich die kohlenwasserstofffreie Beschaffenheit des Abstroms (d.h. die Ausstoßlösung), verglichen mit dem sauberen zugesetzten Seewasser (d.h. die Eingabelösung). Im Wesentlichen werden die Kohlenwasserstoffe (in diesem Fall Motorenöl), das in dem tonreichen Sediment enthalten ist, über einen elektroosmotischen Fluss von Wasser von der Anode zu der Kathode extrudiert oder gespült und durch sauberes Seewasser ersetzt ([Fig. 3a-d](#)).

[0031] Der natürliche Feuchtigkeitsgehalt des unbehandelten Sediments war 97 %, verglichen mit 69 % und 88 % für die Anoden- bzw. Kathodenzenen, was mit der Extraktion von gespültem kohlenwasserstoffreichen Abstrom von der Kathodenzone und elektroosmotischem Wasserfluss von der Anoden- zu der Kathodenzone übereinstimmte. Die Bulk-Dichte der Kathodenzone wurde bei 1,47 mg/m³ (feucht), 0,78 mg/m³ (trocken), spezifisches Gewicht 2,59 aufgezeichnet. Die Anodenzone schüttichte wurde bei 1,49 mg/m³ (feucht) und 0,88 mg/m³ (trocken), spezifisches Gewicht 2,62 aufgezeichnet. Diese Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zwischen der anodischen und kathodischen Zone stimmen mit dem Zusatz von Eisen zu dem anodischen Zonensediment während des Versuchs überein. Die Hand-Vane Shear-Festigkeit der Anodensedimente ist 2,45 kPa, verglichen mit null für die Kathodenzone

und unbehandeltes Sediment. Dies weist eine signifikante Verbesserung in den ingenieurtechnischen Eigenschaften der Anodenzone sedimente als eine Folge von elektroosmotischem Entwässern, verglichen mit Ausfällung, aus.

2. Radioaktiv verunreinigtes Sediment, Ravenglass, Cumbria

[0032] Eine tonreiche Sedimentprobe, leicht verunreinigt mit künstlichen Radionukliden, wurde von der Ravenglass-Flussmündung, Cumbria, gesammelt und bei 1,5 V für 410 Stunden in einer zweidimensionalen Perspex-Zelle unter Anwendung einer Elektrodenseparation von 17 cm behandelt. Ein 17 mm dicker Eisenreiches Band wurde 5 cm von der Anode an dem Punkt, wo ein Hauptschritt im pH-Wert (von pH 2 bis pH 13) stattfand, erzeugt. Geochemische und radiometrische Analyse des behandelten Sediments (siehe [Fig. 4](#)) zeigt deutliche Entfernung von radioaktivem Kobalt (⁶⁰Co) von der Anodenzone der Zelle und Ausfällung des remobilisierten ⁶⁰Co an dem eisenreichen Band. Dies wurde in einem kurzen 17-tägigen Zeitraum, verglichen mit herkömmlichen Systemen, erreicht, die typischerweise über Zeiten von 20–100 Tagen arbeiten.

[0033] Mangan (Mn), Calcium (Ca) und Strontium (Sr) wurden auch von der Anodenzone remobilisiert und an oder um das Eisenband ausgefällt. Lösliche Ionen, wie Jod (I), Brom (Br) und Natrium (Na), wanderten gegen die geeignet geladene Elektrode. Insbesondere war As, das als eine Spurenverunreinigung in diesen Sedimenten vorliegt, der Behandlung unter Desorption, die bei hohen pH-Werten an der Kathodenzone stattfindet, zugänglich. Eine 100 %ige Anreicherung von As fand in dem eisenreichen Band statt (siehe [Fig. 4](#)), was die starke Affinität von As für das amorphe ausgefällte Fe reflektiert. Die stark teilchenreaktiven Radionuklide Plutonium (Pu) und Americium (Am), die bei erhöhten Aktivitäten in diesem Sediment vorliegen, wurden nicht signifikant über den angewendeten Zeitraum remobilisiert. Das erfindungsgemäße Verfahren kann jedoch noch verwendet werden, um Sickerwasser, das mit diesen Radionukliden verunreinigt ist, aufgrund der Wirkung des Fe-Bandes als eine Sperre für Grundwasser, der starken Verbindung von Pu und Am mit frisch ausgefällten Eisenoxidphasen und der Wirkung des angelegten elektrischen Feldes, das ionische und kolloidale Spezies zwingt, zur geeignet geladenen Elektrode zu wandern, einzudämmen.

[0034] Zusammenfassend wirkt, im Gegensatz zu vorliegenden elektrokinetischen Techniken, die die Ausfällung von Mineralien und Salzen in der Bodenmasse zwischen den zwei Elektroden aktiv vermeiden, das erfindungsgemäße Verfahren speziell zur Erzeugung eines eisenreichen Bandes in-situ zwischen Kathode und Anode. Dieses Eisenband stellt

gleichzeitig eine physikalische sowie eine chemische Sperre für die Sickerwassermigration bereit. Das Verfahren wendet auch eine niedere Spannung (mit niederen Energieerfordernissen) an, um einen starken pH-Gradienten innerhalb von Böden und Sedimenten zu erzeugen und kann einen Bereich von polaren und ionischen Verunreinigungen desorbieren. Es verwendet kostengünstige Opferkathoden-Anodenmaterialien und kann durch differenzielles Entwässern, Wasserbewegung und elektroosmotisches Spülen von nichtpolaren organischen Verunreinigungen wirken.

Literaturstellen

1. Acar Y. B., Alshawabkeh A. N. (1993) Environmental Science and Technology 27, (13) 2638–2647.
2. Bendell-Young L., Harvey H. H. (1992) Geochim, Cosmochim. Acta 56, 1175–1186.
3. Cundy A. B. und Croudace I. W. (1995) Journal of Environmental Radioactivity 29, 191–211.
4. Haran B. S., Popor B. N., Zheng G, White R. E., (1996), Environ Prog 15(3), 166–172.
5. Ho S. V., Athmer C. H., Sheridan P. W., Shapiro A. P. (1997) Journal of Hazardous Material 55, 39–60.
6. Ho S. V., Athmer C. H., Sheridan P. W., Hughes B. M., Orth R., McKenzie D., Brodsky P. H., Shapiro A. P., Thornton R., Salvo J., Schultz D., Landis R., Griffith R., Shoemaker S., (1999) Environmental Science and Technology, 33, 1086–1091.
7. Hopkinson L., Roberts S., Herrington R., Wilkinson J. (1998) Geology 26, 347–350.
8. Jacob K.-H., Dietrich S., Krug H.-J. (1996) Self organised mineral fabrics. In: Kruhl J. H., Fractals and dynamic systems in geoscience. Springer Verlag, Berlin, 259–268.
9. Kovalick W. W. (1995) In situ remediation technology: electro-kinetics. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office, Washington, EPA542-K-94-007.
10. Lageman R. (1993) Environmental Science and Technology, 27 (13) 2648–2650.
11. Lamont Black J. (2001) Ground Engineering 34, 22–23.
12. Van Cauwenbergh (1997) Electrokinetics: Technology overview report. Groundwater Remediation Technologies Analysis Centre, 1–17.
13. Virkutyte J., Sillanpaa M., Latostenmaa P. (2002) The Science of the Total Environment 289, 97–121.
14. Younger P. (2002), CL:AIRE view, Autumn 2002.

Patentansprüche

1. Elektrokinetisches Verfahren zum Grundwasserschutz, zur Bodensanierung und/oder für den Bodeningenieurbau, das Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen Eisen reichen Opferelektroden umfasst, die in eine Fläche von Wasser tragendem Boden, Sediment oder Aufschlammung eingesetzt sind, sodass ein abruper pH- oder Eh-Gradient von sau-

ren zu alkalischen Bedingungen erzeugt wird, wobei die spontane in situ-Ausfällung eines Eisen reichen Bandes an der Grenze zwischen den sauren und alkalischen Zonen auftritt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der pH-Gradient von pH 2 bis pH 13 ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der Strom zwischen einem oder mehreren in die Fläche aus Boden, Sediment oder Aufschlammung eingefügten Elektroden angelegt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Elektroden aus Gusseisen, Eisenschrott, rostfreiem Stahl oder anderem Ionen reichen Material hergestellt sind.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder Anspruch 4, wobei die angelegte Spannung weniger als 0, 5 Volt pro cm des Abstandes zwischen einem Elektrodenpaar ist.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Boden, das Sediment oder die Aufschlammung organische, anorganische und/oder radioaktive Verunreinigungen enthält.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Eisen reiche Band als eine physikalische und/oder chemische Sperre zu in dem Boden, dem Sediment oder der Aufschlammung vorliegenden Verunreinigungen wirkt.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei Eisen ausgefällt wird, um zwischen zwei oder mehreren Elektroden ein undurchlässiges kohärentes Band oder eine Beschichtung, die die Boden/Sediment-Teilchen zementiert, oder eine disperse Beschichtung auf Mineralkörnern zu bilden.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Erzeugung des pH/Eh-Gradien-ten die in dem Boden, dem Sediment oder der Aufschlammung vorliegenden Verunreinigungen mobiliisiert, remobilisiert und/oder einfängt.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, das für den Zweck der Stabilisierung und/oder strategischen Entwässerung/Wiederbe-wässerung von Böden, Sedimenten und/oder Auf-schlammungen, der Verbesserung der physikali-schen Eigenschaften von Böden und Sedimenten für Ingenieurtechnikzwecke, der erzwungenen und ge-richteten Migration von verunreinigten Sickerwasser-verschmutzern und/oder des elektro-osmotischen Spülens von unpolaren Verunreinigungen ausgeführt wird.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

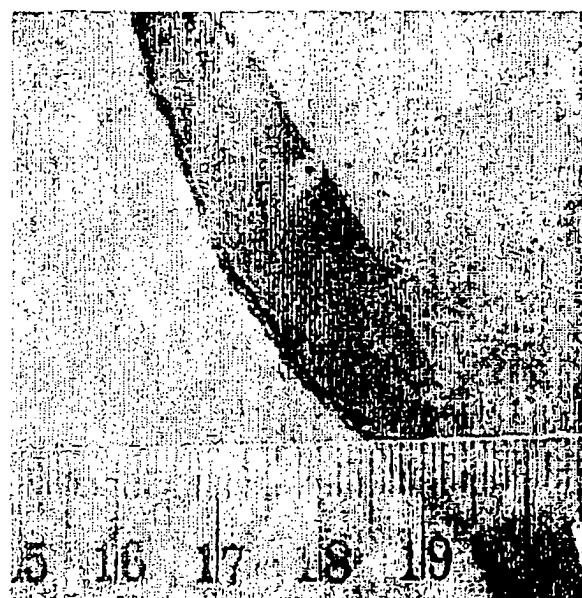


Fig. 1

DE 603 10 272 T2 2007.07.19

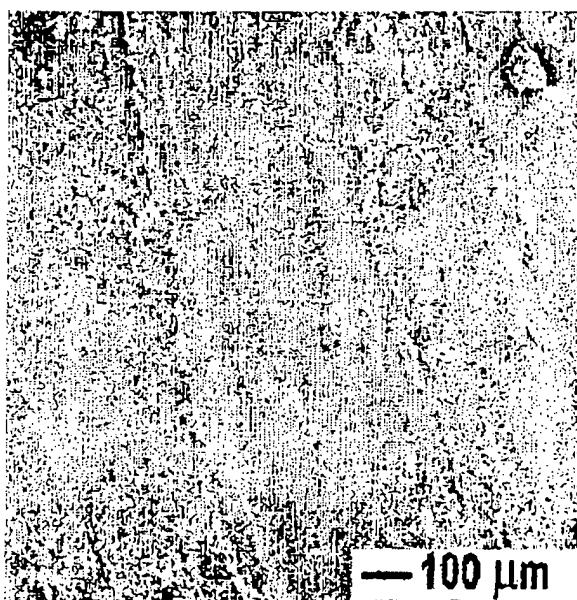


Fig. 2a



Fig. 2b

Fig. 3a

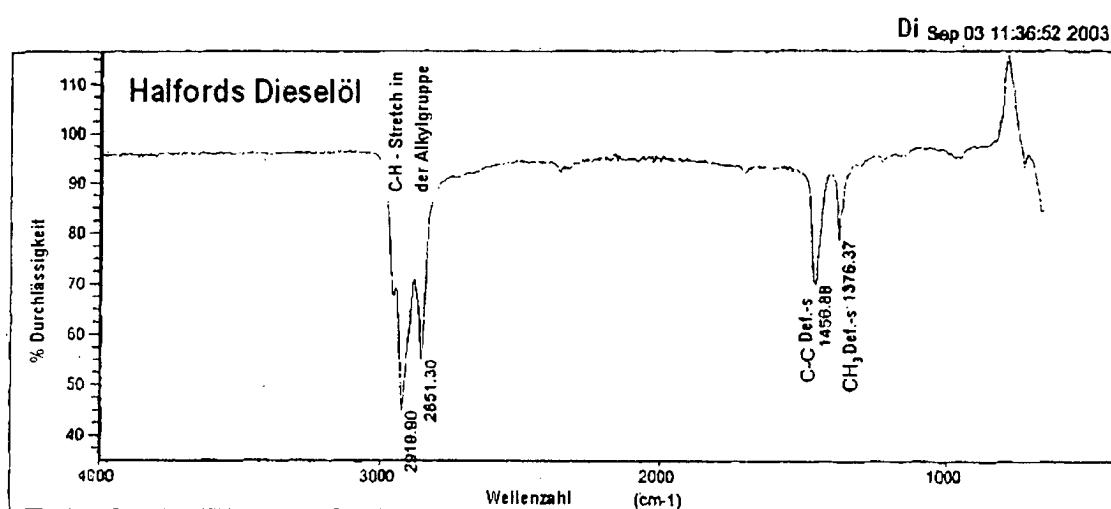


Figure 3(b): Tag 5 Kathodenzenenabstrom

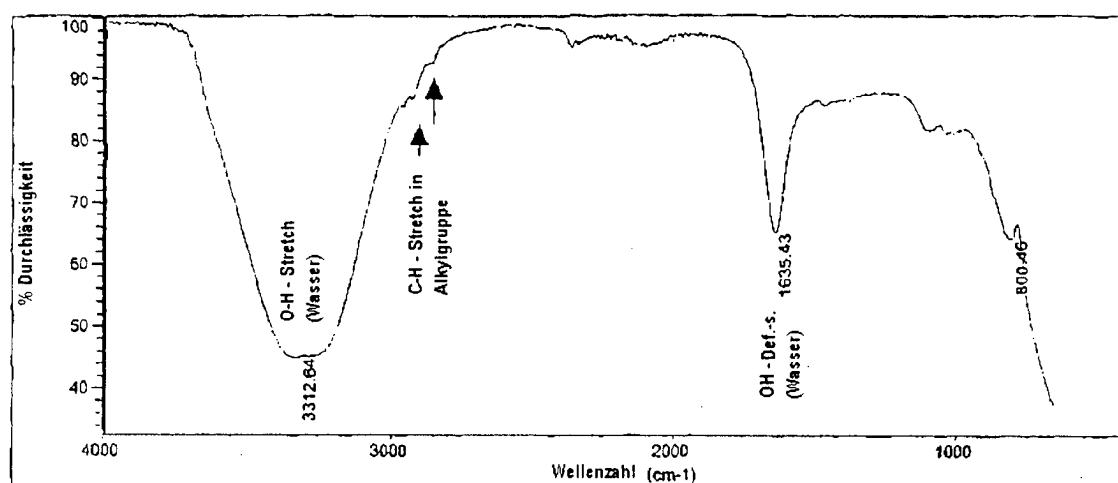


Figure 3(c) Tag 12 Kathodenzenenabstrom

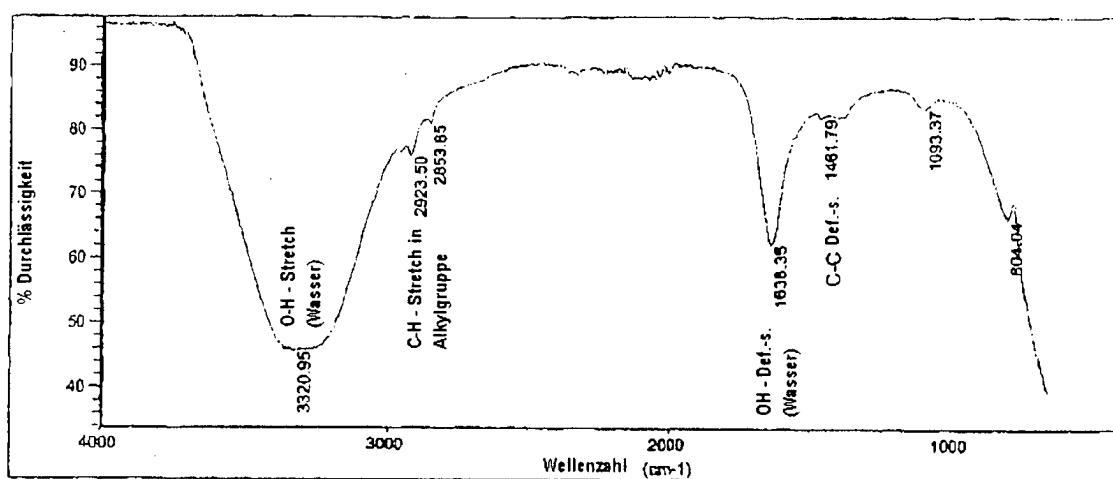
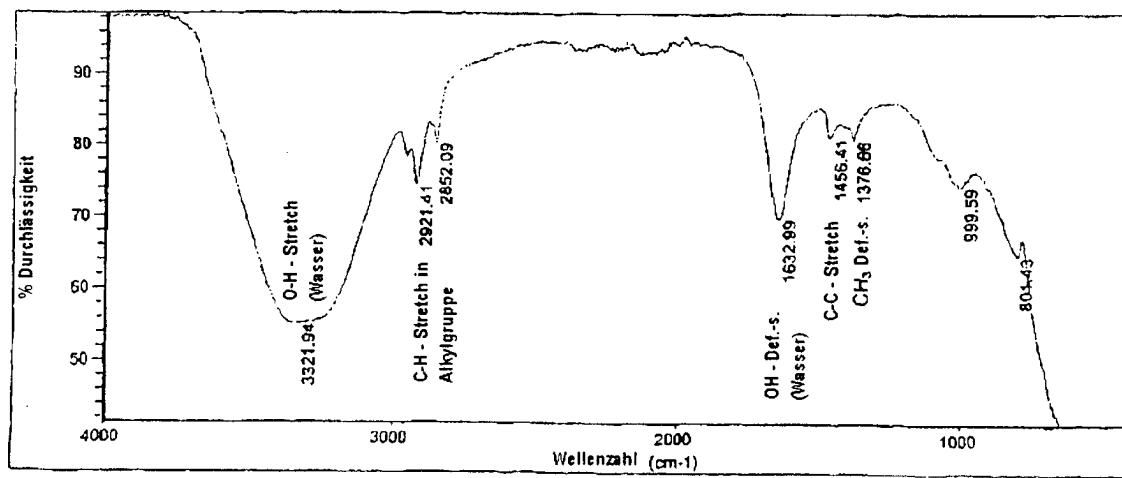


Figure 3(d) Tag 13 Kathodenzenenabstrom



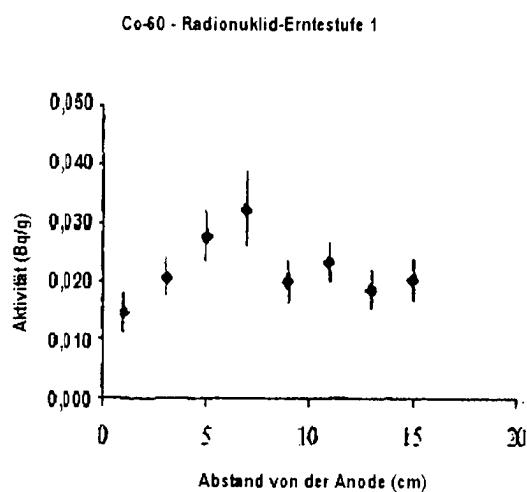


Fig. 4a

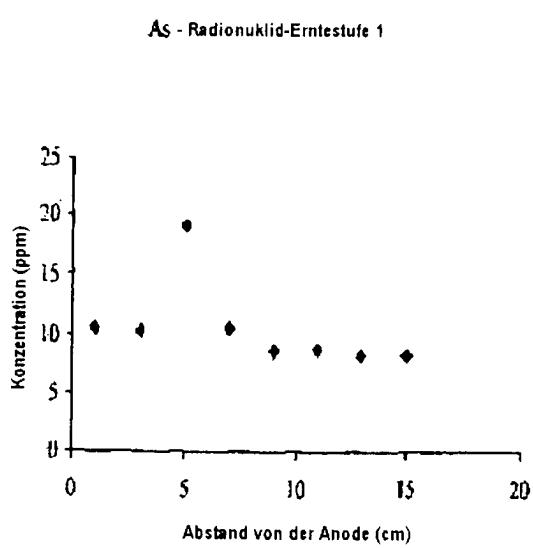


Fig. 4b