

Verbundvorhaben

**Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zum Abbau von  
aromatischen Kohlenwasserstoffen (BTEX) in der Stripperabluft  
von Grundwasserreinigungsanlagen durch  
Elektronenbestrahlung**

Teilprojekt I: 02 WT 9655

Produktbildung und Produktabscheidung bei der Elektronenbestrahlung von BTEX-belasteter Stripperabluft

Dr. H.-R. Paur

Forschungszentrum Karlsruhe, ITC/BTA, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Teilprojekt II: 02 WT 9656

Abbau von Einzelsubstanzen, BTEX und BTEX-CKW-Gemischen, Pilotversuche

Prof. Dr. R. Mehnert

Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. Leipzig, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

Teilprojekt III: 02 WT 9657

Grundlagenuntersuchungen zu Reaktionen in der flüssigen Phase und in der Gasphase

Prof. Dr. C. von Sonntag

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Stiftstraße 34 – 36, 45413 Mülheim/Ruhr

Teilprojekt IV: 02 WT 9658

Verfahrenserprobung im Pilotmaßstab

Dipl.-Ing. J. Schubert

Stadtwerke Düsseldorf AG, Postfach 101136, 40002 Düsseldorf

**Abschlußbericht**

Leipzig, den 17.09.2001

Prof. Dr. R. Mehnert (Leiter des Verbundvorhabens)

Dr. L. Prager, (Bearbeiter)

## Inhalt

1	Einleitung .....	2
2	Aufgabenstellung.....	4
3	Gegenwärtiger Stand der Forschungen .....	4
4	Kurzdarstellung der Ergebnisse der Teilprojekte .....	9
4.1	Teilprojekt III: Grundlagenuntersuchungen zu Reaktionen in der flüssigen Phase und in der Gasphase .....	9
4.2	Teilprojekt II: Abbau von Einzelsubstanzen, BTEX- und CKW/BTEX-Gemischen.....	10
4.3	Teilprojekt I: Produktbildung und Produktabscheidung bei der Elektronen-bestrahlung von BTEX-belasteter Stripperabluft .....	12
4.4	Teilprojekt IV: Erprobung im Pilotmaßstab .....	12
5	Zusammenfassung der Ergebnisse des Verbundprojektes.....	13
6	Publikationstätigkeit.....	16
7	Literatur.....	16

Die diesem Bericht zu Grunde liegenden Vorhaben wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter den Förderkennzeichen 02WT 9655/56/57/58 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Teilberichte liegt bei den jeweiligen Autoren, für den Gesamtbericht bei den Autoren gemeinsam.

## 1 Einleitung

Anlaß für die Bearbeitung des hier abzurechnenden Verbundprojektes ist eine Boden- und Grundwasserverunreinigung auf dem Gelände eines ehemaligen Gaswerksstandortes in Düsseldorf. Im BTEX- und PAK-belasteten Grundwasserleiter stellte sich unter den gegebenen hydrogeologischen Bedingungen ein natürlicher mikrobieller Abbau ein, der Sanierungskonzepte auf der Basis des Abbaupotential nutzender stimulierter *in-situ*-Prozesse sowie mikrobiologischer *on-site*-Verfahren nach dem Prinzip *pump & treat* aussichtsreich erschienen ließ. Nach der Durchführung von Pilotversuchen wurde eine auf einem Bioreaktor-System (BIOPUR/MARABU) basierende Sanierungsanlage errichtet und im September 1995 in Betrieb genommen. Seit April 1996 läuft die Anlage ohne nennenswerte Störungen im kontinuierlichen Betrieb, wobei die Reinigungsleistungen für BTEX, PAK und Phenole sowie bezüglich DOC beeindruckend sind (s. Anhang, Teilbericht der Stadtwerke Düsseldorf).

Der erfolgreiche Betrieb dieser Anlage weckte das Interesse der Fachwelt. Die von den

Stadtwerken Düsseldorf von Beginn an betriebene umfassende wissenschaftliche Begleitung, die Vergabe von Forschungsthemen sowie die Veranstaltung eigener Workshops zum Thema /1 - 10/ beflügelten die tiefgründige Beschäftigung mit der spezifischen Problematik von ehemaligen Gaswerksstandorten unter verschiedensten standortspezifischen Bedingungen im nationalen und internationalen Maßstab. Dem erfolgreichen Fall der mikrobiologischen Sanierung in Düsseldorf sind andernorts nicht erfolgreich oder mit Abstrichen verlaufene Sanierungsvorhaben gegenüberzustellen. Die Analyse derartiger Fälle ergab letztlich, daß nicht unter beliebigen hydrogeologischen Bedingungen mikrobiologische Verfahren erfolg-versprechend installiert werden können, sondern es müssen die durch die Sanierungseingriffe ausgelösten möglichen Veränderungen von Redoxzonen bei der Auswahl des Sanierungskonzeptes beachtet werden. Hohe Sulfatkonzentrationen im Grundwasserleiter zum Beispiel können zwar dort als Sauerstoffquelle für den mikrobiellen Abbau dienen, entstandenes Sulfid kann aber als Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) ausfallen und die Durchlässigkeit des Grundwasserleiters herabsetzen. Außerdem wird es bei einem *pump & treat*-Verfahren mit an die Oberfläche gepumpt, in der Behandlungsanlage wieder zu Sulfat oxidiert und kann dann Probleme bei der Wiedereinleitung durch Ausfallen als unlösliche Sulfate und Blockieren des Infiltrationsbrunnens verursachen oder wegen Überschreitens der durch die Trinkwasser-verordnung vorgegebenen Grenzwerte die Wiedereinleitung überhaupt verhindern. Schließlich kann ein Sauerstoffeintrag durch Reinfiltration auch im Grundwasserleiter selbst Sulfid in unzulässigem Maße zu Sulfat oxidieren.

Durch das häufige gleichzeitige Auftreten von CKW als Kontaminanten, was im Verantwortungsbereich der Stadtwerke Düsseldorf mehrfach der Fall ist, werden mikrobiologische Verfahren in Betrieb und Überwachung gleichfalls problematischer.

Dies sind wesentliche Gründe dafür, daß alternativ zur mikrobiologischen Sanierung von BTEX-Schäden weitere Techniken verfügbar sein sollten, die eine ökologisch günstige Sanierung bei niedrigen Kosten ermöglichen.

Erfahrungen mit strahlenchemischen Verfahren im Technikums- und Pilotmaßstab an CKW-Schadensfällen, über die in den letzten Jahren in der Fachwelt berichtet wurde /z. B. 11 – 18/, die eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet /z. B. 19 – 22/ sowie die personelle und instrumentelle Ausstattung der Partner des hier abzurechnenden Verbundprojektes ließen die Entwicklung dieser Technik bei der entsprechenden und zu erarbeitenden Anpassung an die Spezifika von BTEX als Luftkontaminanten in gerätetechnischer und betriebswirtschaftlicher Hinsicht im Hinblick auf ihre Anwendung aussichtsreich erscheinen.

So wurde das hier abzurechnende Verbundprojekt konzipiert und im Juni 1997 in Angriff genommen.

Im Verlaufe der Projektarbeit entwickelten sich sowohl das Wissen über die chemischen Grundlagen der strahlenchemischen Degradation von BTEX in Luft, besonders durch Arbeiten auf

dem Gebiet der Atmosphärenchemie, als auch der Stand der Technik von Sanierungstechnologien stürmisch weiter, weshalb im vorgelegten Bericht bzw. den im Anhang beigefügten Teilberichten der Projektpartner auf diese Entwicklungen mit den entsprechenden Referenzen eingegangen wird.

## **2 Aufgabenstellung**

Sanierungsverfahren nach dem Stand der Technik führen in vielen Fällen nur zu Teillösungen; die aus dem Grundwasser zu entfernenden Schadstoffe werden überwiegend in andere Medien übertragen (Atmosphäre, Aktivkohle, Schlamm, konzentrierte wäßrige Lösungen) und führen zu neuen Entsorgungsproblemen. Ein wesentliches Ziel moderner Sanierungsverfahren ist deshalb die möglichst weitgehende Mineralisierung der Schadstoffe in der Sanierungsanlage selbst.

Mikrobiologische Sanierungsverfahren, mit denen wie bereits erwähnt eigene positive Erfahrungen gesammelt wurden, erfüllten diese Anforderungen bei Arbeitsaufnahme des Verbundprojektes bereits. Sie führen jedoch unter bestimmten hydrogeologischen Bedingungen (Sulfat-Sulfid-Problematik s. Einleitung) zu Komplikationen.

Anlagen zur katalytischen Nachverbrennung sind für reine BTEX-Verunreinigungen gleichfalls gut geeignet, werden aber beim gleichzeitigen Auftreten von Schwefelwasserstoff (Sulfid-Sulfat-Problematik) und CKW problematisch.

Deshalb ist die Bereitstellung alternativer Verfahren erforderlich.

Ziel des Vorhabens war es, ein Verfahren zur Sanierung aromatenbelasteten Grundwassers auf der Grundlage einer vorhandenen, den spezifischen Verfahrensbedingungen anzupassenden Pilotanlage zur Elektronenbestrahlung von Stripperabluft zu entwickeln.

## **3 Gegenwärtiger Stand der Forschungen**

Im Zeitraum, der zwischen der Vorbereitung und Einreichung des Verbundprojektes Anfang 1996 und dem Projektabschluß einschließlich Erstellung des Abschlußberichtes Mitte 2001 vergangen ist, hat sich das bearbeitete Fachgebiet international bedeutend weiterentwickelt. Wesentliche Erkenntnisse auf dem Gebiet der chemischen Grundlagen und Fortschritte bei der Entwicklung von Sanierungstechnologien wurden erzielt. Es erscheint deshalb erforderlich, den Erkenntnisstand an dieser Stelle noch einmal kurz darzustellen und vor allem auf die sich abzeichnenden gegenwärtigen Forschungsschwerpunkte einzugehen.

Die aktuellen Ergebnisse bezüglich der chemischen Grundlagen sind im wesentlichen in den Bericht des Teilprojektes III (s. Anhang) eingeflossen. Die zugehörige Literaturliste dokumentiert den großen Anteil von berücksichtigten Publikationen aus diesem Zeitraum. Die betreffenden Arbeiten sind größtenteils durch Fragestellungen motiviert, die in der Atmosphärenchemie entstehen, wenn die komplexen Vorgänge des Abbaus der unterschiedlichen Schadstoffklassen in verschiedenen Atmosphärenschichten verstanden werden sollen. Hat die Frage des „Ozonloches“ die Kinetik der Reaktionen des Chloratoms und die Abbaumechanismen von organischen Halogenverbindungen in den Vordergrund des Interesses gerückt, so führte das Problem des photochemischen Smogs zur tiefgründigen Beschäftigung mit den Wechselwirkungen zwischen leichtflüchtigen Aromaten und Stick-oxiden. Charakteristische Randbedingungen, unter denen diese Prozesse in der Troposphäre und der Stratosphäre stattfinden, sind niedrige Konzentrationen der organischen Komponente, hoher Sauerstoffgehalt, hohe Wasserdampfkonzentration, niedrige Lichtintensität im UV-Bereich mit spezifischen Spektren und moderate Temperaturen. Daraus resultieren niedrige Konzentrationen der primär generierten reaktiven Spezies wie  $\cdot\text{OH}$ - und  $\cdot\text{Cl}$ -Radikale und der in Folgeschritten entstehenden Radikale anorganischer Gase und flüchtiger organischer Substanzen sowie von Ozon.

Im technisch zu skalierenden Prozeß, einem sogenannten „*Advanced Oxidation Process*“, der durch UV-,  $\gamma$ - oder Elektronenstrahlung initiiert werden kann, laufen nun im Prinzip die gleichen chemischen Prozesse mit den gleichen Reaktionspartnern ab. Die unterschiedlichen Randbedingungen, vor allem hohe Schadstoffkonzentration und hohe Licht- bzw. Sekundär-elektronenintensität, schaffen aber viel höhere Konzentrationen der reaktiven Spezies, so daß sich für die verschiedenen chemischen Reaktionsabläufe andere Gewichtungen einstellen, die von der Atmosphärenchemie verschiedene Resultate zur Folge haben.

Im Rahmen des Abschlußberichtes des Teilprojektes III wurden die eigenen Ergebnisse zu denen der Atmosphärenchemie in Beziehung gesetzt, wodurch wesentliche Reaktionsabläufe und nachgewiesene Reaktionsprodukte aufgeklärt wurden.

Die Weite des mehrdimensionalen Parameterfeldes, das eigentlich im Einzelnen Punkt für Punkt zu untersuchen wäre, um die Abläufe im technischen Maßstab für möglichst viele Einsatzbedingungen vorauszusagen, ließ dabei auch viele Fragen im Rahmen des Projektes ungeklärt: Es erfolgte weitgehend eine Beschränkung auf Benzol als Ausgangssubstanz, die Wechselwirkungen zwischen CKW und BTEX wurden nur angerissen, die Produktvielfalt ließ bei den höhermolekularen Substanzen nur eine Diskussion von Verbindungsklassen zu.

Die Gültigkeit der formulierten Ergebnisse wird durch diese Einschränkungen aber nicht in Frage gestellt.

Eine ähnlich lebhaft entwickelte Entwicklung erfolgte auch auf dem Gebiet der Sanierungs-technologien für

Grundwasser und Boden, die mit BTEX-Aromaten kontaminiert sind.

Grundsätzlich ist zunächst ein Trend deutlich: Aus Kostengründen wird natürlich angestrebt, die Verfahren zu vereinfachen. Die erste Möglichkeit besteht darin, zu versuchen, den Umweg über das Ausstrippen der flüchtigen Verbindungen und ihre Überführung in die Gasphase zu vermeiden. Bei Aufnahme der Arbeiten bestand Konsens unter den Projektpartnern, daß die Bestrahlung der komplizierten Matrix in der flüssigen Phase zu einer unübersehbaren Vielfalt von Produkten führt, was ein hohes Gefährdungspotential in sich birgt und außerdem einen Großteil der eingebrachten Energie durch fruchtlose Nebenreaktionen mit Wasserinhaltsstoffen wie anorganischen Salzen verloren gehen läßt, was die Kosten in die Höhe treibt. Daraus wurde hier das Entwicklungsziel abgeleitet, ein kostengünstiges Elektronenstrahlverfahren zur Behandlung von Stripperabluft zu entwickeln, wobei die Entsorgung eventueller Reststoffe als Hauptpunkt mitzubehandeln ist.

Führt man sich die Gesamtheit belasteter Wässer/Abwässer vor Augen, rückt das Problem der Reinigung von Industrieabwässern ins Blickfeld. Derartige Wässer fallen als beladene Prozeßwässer in der chemischen Industrie, in der Textil- und der Papierindustrie an, um drei große Schwerpunkte zu nennen. Durch umweltrechtliche Vorgaben, Einleite-Richtwerte und vor allem das Abwasserabgabengesetz /23/ wird belastetes Wasser zum Kostenfaktor und zwingt die Industrie zu Problemlösungen, um entweder weitgehend gereinigtes Wasser direkt in Oberflächengewässer einleiten zu können, oder aber das eigene Prozeßwasser soweit aufzubereiten, daß es im Kreislauf geführt wiederholt verwendet werden kann. Diese Ansätze führten zu Lösungen für höchstbelastete Industrieabwässer, die bei den anfallenden Kosten die Balance zwischen Abwasserabgabe und Frischwasserkosten einerseits und Kosten des Reinigungsprozesses andererseits - beides einfach zu beziehen auf die Volumeneinheit benötigten Prozeßwassers - zu finden zwang. Es resultierten daraus Ansätze, die - wie der im hier darzustellenden Verbundprojekt erarbeitete - ein physikalisch-chemisches Oxidations-verfahren zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit und ein mikrobiologisches Verfahren zur hinreichenden Reinigung und Detoxifizierung für die Wiederverwendung oder die Einleitung kombinieren. Umgangen wird dabei natürlich die Überführung in die Gasphase, weil das als zusätzlicher Verfahrensschritt teuer und im Einzelfall wegen geringer Flüchtigkeit oder hoher Wasserlöslichkeit auch gar nicht möglich ist.

Derartige Verfahren wurden auf einer im Rahmen des Projektes besuchten internationalen Tagung in Clausthal-Zellerfeld, 2000, „Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment“ vorgestellt und reichten im Entwicklungsstand von Grundlagenarbeiten zu den einzelnen Verfahrensschritten an Universitäten bis zu integrierten Praxisbeispielen von innovativen Entsorgungsfirmen mit ihren industriellen Anwendern. Diskutiert wurde dabei die gesamte Palette der Oxidationsverfahren: UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verfahren, Photokatalyse, Photo-Fenton-Reaktionen mit Fe<sup>3+</sup>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, strahlenchemische Verfahren und Ultraschall, wobei im Einzelfall sich jeweils

verschiedene Verfahren als am günstigsten erwiesen, gewisse Schwerpunkte aber durch UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- und Fe<sup>3+</sup>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,-Verfahren, zumindest bei den Praxisbeispielen, gesetzt wurden. Die nachgeschalteten biologischen Endreinigungen waren meist als Festbettreaktoren ausgelegt. Für Details sei an dieser Stelle auf den entsprechenden Tagungsband /24/ und die dort in den Einzelbeiträgen angegebenen weiteren Referenzen verwiesen.

Bei der Grundwassersanierung sind in den letzten Jahren im Falle von BTEX-Schäden biologische Behandlungsmethoden in der flüssigen Phase erfolgreich erprobt worden.

Eigene Arbeiten (s. Teilprojekt IV) am ehemaligen Gaswerksstandort der Stadtwerke Düsseldorf einschließlich der zur Zeit noch andauernden Sanierung im großen Maßstab verliefen und verlaufen sehr erfolgreich.

Zu Grunde liegt ein *on-site* Verfahren nach dem Prinzip *pump & treat*. Das geförderte Wasser (35 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) wird in belüftete Festbettreaktoren (Bioreaktorsystem BIOPUR/ MARABU) gepumpt, in denen der aerobe mikrobiologische Abbau bei einer Verweilzeit von 45 min erfolgt. In einem Zwischenbehälter wird das Wasser gesammelt, anschließend durch ein Mehrschicht-Sandfilter geleitet, in dem Eisen und Mangan entfernt werden sowie der mikrobiologische Abbau fortgesetzt wird, was sich in weiterer DOC- und Toxizitäts-minderung manifestiert. Ein Aktivkohlefilter mit hoher Standzeit erfaßt restliche PAK und schlecht abbaubare Metaboliten. Nach Belüftung in einem Belüftungsbehälter kann das gereinigte Wasser in den Kanal oder oberhalb des Schadenszentrums in den verunreinigten Grundwasserleiter abgegeben werden, wo es wegen der Sauerstoffanreicherung den aeroben natürlichen Abbau *in-situ* anregt. Bewertungskriterien sind Einzelkonzentrationen, Toxizität mittels Leuchtbakterientest und DOC. Voraussetzung für den Sanierungsfortschritt war allerdings die Beseitigung der Quellen durch Bodenaushub. Durch die begleitende Analytik wird ständig nachgewiesen, daß neben den eigentlichen BTEX auch die geochemischen und mikrobiologischen Metaboliten sowie PAK durch die direkte Behandlung des Grundwassers erfaßt werden, was bei einem Strippverfahren grundsätzlich nicht der Fall ist, da diese Stoffe kaum in die Gasphase übertreten.

Die Geschichte dieses Sanierungsfalles mit seiner auf Grund von oxidativen Abbauprozessen durch die Sauerstoff, Nitrat und Sulfat zehrende autochthone Mikroflora örtlich stabilen Schadstoffahne, sowie die weitere aktuelle Planung zur Fortführung und Vollendung der Sanierungsarbeiten im Grundwasserleiter /25, 26/ leitet an dieser Stelle zu einer weiteren Methode der Sanierung vor allem großflächiger Schadensfälle über: der Sanierung durch biologische *in-situ* Verfahren, bei der natürliche Abbauprozesse genutzt und gegebenenfalls z. B. durch Nährstoff- und Sauerstoffzugabe stimuliert werden.

Im Teilbericht IV wird auf den konkreten Fall eingegangen und auf die von der Arbeitsgruppe der Stadtwerke Düsseldorf veröffentlichten Publikationen (s. oben) verwiesen, woraus die

außerordentliche Komplexität derartiger Fragestellungen hervorgeht.

Eine vom Forschungszentrum Karlsruhe und dem niederländischen TNO Institut periodisch organisierte internationale Tagungsreihe, zuletzt die ConSoil 2000 in Leipzig /27/, über die durch Bodenverunreinigungen hervorgerufenen Probleme und die wissenschaftlichen, technischen, politischen und juristischen Lösungsansätze für den Fall von Projekten im Quadratmeter-Maßstab bis hin zu staatenübergreifenden Dimensionen stellt die Methoden der *in-situ Bioremediation* und der *Enhanced Natural Attenuation* in den Vordergrund. Die Beiträge dieser Tagung demonstrieren die Vielfalt der Schadstoffgruppen, für welche Lösungsvorschläge erarbeitet werden. Unter Berücksichtigung der in jedem Einzelfall vorliegenden Randbedingungen werden Sanierungskonzepte erarbeitet und in die Tat umgesetzt, die die vorgefundene Schadstoffpalette möglichst vollständig erfassen sollen. Diese Methoden bergen aber das Potential erheblicher Umweltrisiken durch unfreiwillige Mobilisierung adsorbierter Stoffe und eingangeseetzte geochemische Veränderungen des betreffenden Grundwasserleiters durch Einbringen bzw. Entzug von Sauerstoff, Nährstoffen und Mikroorganismen. Es versteht sich von selbst, daß der erforderliche beträchtliche Aufwand zur Vorbereitung und Überwachung der Maßnahmen erst ab einer bedeutenden wirtschaftlichen und umweltrelevanten Größenordnung aufgebracht werden kann, was alternativen Behandlungsmethoden wie der im Rahmen des Projektes erarbeiteten Raum läßt.

Neben biologischen existieren auch physikalisch-chemische sowie kombinierte *in-situ*-Verfahren, die durch Einbringen von reaktiven oder adsorbierenden Wänden oder Toren (*funnel & gate*-Verfahren) in den Grundwasserstrom Schadstoffe katalytisch oder mikrobiologisch nach Adsorption abbauen oder einfach adsorptiv entfernen. Verwiesen sei hier beispielhaft auf die durch das Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle koordinierten Einzelprojekte des SAFIRA-Standortes in Bitterfeld, wo Sanierungskonzepte in einem regional verunreinigten Aquifer erarbeitet und am Standort erprobt werden /28/.

Die Palette anderer, für BTEX-Fälle heute verfügbarer Methoden umfaßt vor allem (i) die oben skizzierten Bioreaktoren *on-site* in der wäßrigen Phase, (ii) die anlagentechnisch sehr einfachen und flexiblen Aktivkohleverfahren in der wäßrigen Phase und in der Gasphase mit anschließender Regenerierung oder Entsorgung der beladenen Kohle, die besonders für kleinere Schadensfälle trotz ihres grundsätzlichen Nachteils der Schadstoffverlagerung wegen ihrer niedrigen anlagentechnischen Anforderungen und Kosten nicht vom Markt zu drängen sind, und (iii) Strippverfahren mit nachfolgender katalytischer Nachverbrennung, die den Vorteil geringer Selektivität haben und wobei Risiken der Neubildung von Gefahrstoffen im Abgasstrom mit Polzeifiltern zum Teil scheinbar vorgebeugt wird. Zu beachten ist außerdem die Gefahr der Katalysatorvergiftung durch Sulfid und Chlorid. Für BTEX-belastete Abluft existieren am Markt außerdem Biofilter-Systeme, die bei niedrigen Investitionskosten und Anlagengrößen Stripperabluf mit Luftströmen bis  $500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  nach

einer gewissen Einlaufzeit zur biologischen Aktivierung der Filtermaterialien kostengünstig reinigen können /29/.

Ein neuentwickeltes Verfahren muß sich also im Umfeld all dieser Verfahren behaupten, wobei die entscheidenden Kriterien Investitionskosten, Betriebskosten (vor allem Personalkosten durch Wartungs- und Betreuungsaufwand), Parameterflexibilität (Konzentration, Durchsatz), Vielseitigkeit bezüglich Stoffpalette und Genehmigungsfähigkeit bei den Behörden sind.

## **4 Kurzdarstellung der Ergebnisse der Teilprojekte**

### **4.1 Teilprojekt III: Grundlagenuntersuchungen zu Reaktionen in der flüssigen Phase und in der Gasphase**

Der Bericht geht zunächst von eigenen Arbeiten aus, die sich mit der Radiolyse von BTEX in der wäßrigen Phase befassen. Die Untersuchungen werden dabei auf die Basiskomponente Benzol konzentriert, weil das Produktspektrum wegen fehlender Substituenten analytisch leichter zu erfassen ist.

In der wäßrigen Phase und in der Gasphase führt die Bestrahlung der Matrix – Wasser oder wasserdampfhaltige Luft – zur Bildung von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen, die als reaktive Spezies die Degradation der Aromaten einleiten. Nach der Betrachtung der Primärprozesse werden die weiteren Reaktionsabläufe unter Berücksichtigung von gelöstem molekularem Sauerstoff untersucht, wodurch die Analogie zur im Projekt interessierenden Luftbestrahlung hergestellt wird. Durch den anwesenden Sauerstoff werden die primär entstehenden Hydroxy-cyclohexadienylradikale in die entsprechenden Peroxylradikale überführt. Die weiteren Reaktionsabläufe sind parameterabhängig: Benzolkonzentration und Dosisleistung bestimmen die quantitative Wichtung weitere Reaktionsabläufe. Es entstehen aromatische sauerstoff-haltige Verbindungen (z. B. Phenol), Ringöffnungsprodukte (C1 bis C6) mit Carbonyl-, Carboxyl-, Epoxy- und Hydroxylgruppen (mono-, bi- und multifunktionell) bis zur vollständigen Mineralisierung zu  $\text{CO}_2$ , sowie unerwünschte Dimerisierungsprodukte.

Bei Bestrahlungsexperimenten mit  $\gamma$ -Strahlen, also bei niedrigen Bestrahlungsdosen, wurde eine Vielzahl derartiger Produkte nachgewiesen. Ihre G-Werte wurden bestimmt. Es ergab sich, daß phenolartige Produkte und Ringöffnungsprodukte etwa zu gleichen Anteilen entstanden.

Bei Anwesenheit von  $\cdot\text{NO}_2$ -Radikalen kommt es zur Bildung von Nitroaromaten, was durch zunehmende Sauerstoffkonzentration unterdrückt werden kann.

In der Gasphase führt die Luftbestrahlung mit ionisierender Strahlung zur Bildung von  $\cdot\text{OH}$ - und  $\cdot\text{NO}_2$ -Radikalen wodurch zunächst die gleichen Reaktionswege beschritten werden. Der Matrixeinfluß – z. B. Größenordnungsunterschiede in Sauerstoffkonzentration, Diffusionskoeffizienten und Stoßfrequenzen sowie die Anwesenheit des polaren Lösemittels Wasser – wirkt sich auf die Wahrscheinlichkeit des Beschreitens möglicher Reaktionswege aus und beeinflusst dadurch letztlich das Produktspektrum. Im Resultat ist mit verstärkter Bildung von Dimerisierungsprodukten aus den primär gebildeten Hydroxy-cyclohexadienylradikalen untereinander oder mit den durch die schnelle Reaktion mit Sauerstoff entstandenen Peroxylradikalen zu rechnen. Dafür sind aber hinreichend hohe BTEX-Konzentrationen und  $\cdot\text{OH}$ - Radikalkonzentrationen erforderlich, die den hier zu betrachtenden technischen Prozeß grundlegend von den in der Atmosphäre beim Schadstoffabbau ablaufenden und in der jüngsten Vergangenheit gründlich studierten Prozessen unterscheidet. Das bei der Lufradiolyse gebildete Ozon greift an verbliebenen Doppelbindungen an und befördert dadurch die weitere Oxidation.

Die Anwesenheit von Stickstoff führt zur Bildung von  $\cdot\text{NO}_2$ -Radikalen und damit wie in der flüssigen Phase zur Bildung von Nitroverbindungen.

Quantitative Analysen zur  $\gamma$ -Radiolyse von Benzol in wasserdampfgesättigter Luft ergaben als Hauptkomponenten Phenol nebst Nitrobenzol, Nitrophenol einerseits und aliphatische, teils multifunktionelle Säuren andererseits. Die bei der  $\gamma$ -Radiolyse auftretenden Radikalkonzentrationen beließen jedoch in der Gegenwart von gelöstem Sauerstoff die Menge der etwa gebildeten Dimerisierungsprodukte unterhalb der Nachweisgrenze.

Die bei der Elektronenstrahl-Degradation der BTEX-Aromaten auftretenden Aerosole lassen sich mit den dargelegten Untersuchungen in Einklang bringen. Die Produktanalysen entsprechender am FZK und am IOM gewonnener Aerosolproben ergaben einen hohen Anteil (um 90 %) höhermolekularer Bestandteile (nachgewiesen mittels Gelchromatographie) mit einer phänomenologischen Summenformel um  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_{22}$  (mittels Elementanalyse), womit einerseits ein hoher Nitrierungsgrad nachgewiesen, andererseits die ausgezeichnete Wasserlöslichkeit erklärt werden.

## **4.2 Teilprojekt II: Abbau von Einzelsubstanzen, BTEX- und CKW/BTEX-Gemischen**

Die Arbeiten konzentrierten sich auf drei Themenschwerpunkte:  
die Umrüstung der mobilen Bestrahlungsanlage AGATE-M,

die Untersuchung verschiedener Aspekte des elektronenstrahlinduzierten BTEX-Abbaus in Luft bzw. Sauerstoff und

die Bewertung der mikrobiologischen Abbaubarkeit entstehender abbauproduktbeladener Waschflüssigkeit.

Zu diesen Punkten wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Gemäß Punkt 1 wurde die Anlage AGATE-M umgerüstet und auf der Leipziger Innovationsmesse 1997 gezeigt.

Die Ergebnisse zu Punkt 2 lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die BTEX werden mit unterschiedlicher Effizienz durch Elektronenbestrahlung abgebaut, wobei entsprechend ihrer Geschwindigkeitskonstanten  $k_{OH}$  mit OH-Radikalen Benzol ausgesprochen wenig effizient, Toluol und Ethylbenzol mäßig und Xylole gut abgebaut werden. Der Parametereinfluß von Sauerstoffgehalt und Wasserdampfkonzentration ist nicht so groß, daß die Effizienz entscheidend gesteigert werden könnte.

Als Produkte entstehen neben den in den anderen Teilprojekten charakterisierten Aerosol-partikeln gasförmige Substanzen, die unter umweltrechtlichen Gesichtspunkten wenig problematisch sind ( $CO_2$ , CO, HCOOH), deren Masseanteil bezüglich C im Falle Benzol um 50 %, im Falle der substituierten Aromaten 20 - 30 % der umgesetzten Ausgangssubstanz beträgt.

BTEX-Gemische werden gemäß ihrer verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten mit OH-Radikalen  $k_{OH}$  seriell abgebaut, d. h. zuerst Xylole, am Ende Benzol.

Das Verhalten von CKW/BTEX-Gemischen läßt sich schwer voraussagen, weil je nach  $k_{OH}$  und  $k_{Cl}$  (Geschwindigkeitskonstante mit Chlorradikalen) sowie in Abhängigkeit von den Partialdrücken der zu degradierenden Substanzen unterschiedliche Reaktionsabläufe dominieren. Eine Chlorierung durch Addition von Chlorradikalen an Doppelbindungen nach Aufhebung des aromatischen Zustands läßt sich nicht ausschließen.

Die Untersuchung der produktbeladenen nach Auswaschen/Ausfiltrieren der Aerosole anfallenden Abwässer gemäß Punkt 3 ergab, daß sie je nach Gehalt an Nitroaromaten mehr oder weniger toxisch sind und vor dem Einleiten ins öffentliche Abwassernetz einer Behandlung unterworfen werden sollten. Spontan sich im Abwasser ansiedelnde Mikro-organismen wurden identifiziert, erwiesen sich aber auch nach einem längeren Adaptions-zeitraum als nicht ausreichend leistungsfähig. Es wurde gezeigt, daß durch Beimpfung mit Klärschlamm eine mikrobiologische Nachbehandlung möglich ist, durch die die Toxizität drastisch verringert werden kann. Dieser Prozeß kann nur in einer in das verfahrenstechnische Gesamtkonzept integrierten, an die spezielle Kontamination angepaßten Behandlungsanlage vor der Einleitung ins kommunale Abwassernetz wirkungsvoll realisiert werden.

### **4.3 Teilprojekt I: Produktbildung und Produktabscheidung bei der Elektronenbestrahlung von BTEX-belasteter Stripperabluft**

Im Rahmen des Teilprojektes wurden folgende Teilziele bearbeitet:

Aufstellung der Kohlenstoffbilanz des Verfahrens,

Probennahme sowie qualitative und quantitative Analytik der gasförmigen und partikelförmigen Reaktionsprodukte,

Physikalische Charakterisierung der partikelförmigen Reaktionsprodukte

Untersuchungen der Gaswasch- und Filtertechnik des Verfahrens zur Abscheidung der Reaktionsprodukte,

Kreislaufführung des Trägergases und Untersuchungen mit Luft und Argon-Sauerstoffgemischen.

Es wurde gefunden, daß das am geplanten Sanierungsstandort konkret vorliegende BTEX-Gemisch mit 1.0 Gew.-% Benzol, 68.4 Gew.-% Toluol und 30.6 Gew.-% Xylol bei einer Bestrahlungsdosis von 20 kGy und einer nachfolgenden Partikelfiltration zu 78 % abgeschieden werden kann, wobei ein komplex zusammengesetztes Produktgemisch in wäßriger Lösung anfällt.

In der Versuchsanlage AGATE-2 wurden bei Luftdurchsätzen von  $500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  und BTEX-Konzentrationen um 60 ppm Komponenten der zu konzipierenden Gesamtanlage entwickelt und erprobt.

Als wesentliche Eckpunkte des Verfahrens wurden erarbeitet: (i) die Kreislaufführung der Stripperabluft mit Ersatz des Luftstickstoffes durch Argon, (ii) die Elektronenbestrahlung mit einer Dosis bis 20 kGy und (iii) eine Gaswäsche, die ein naßbetriebenes Kondensations-elektrofilter zur Filtration der in hohem Maße entstehenden Aerosolpartikel einschließt.

### **4.4 Teilprojekt IV: Erprobung im Pilotmaßstab**

Schwerpunkt der Aufgabenstellung dieses Teilprojektes war die genehmigungsrechtliche und technische Vorbereitung und Durchführung von Pilotversuchen.

Leider konnten im Verlauf der Arbeiten in den anderen Teilprojekten die erforderlichen Voraussetzungen nicht geschaffen werden, um Pilotversuche am Sanierungsstandort des ehemaligen Gaswerks Düsseldorf/Flingern in Angriff zu nehmen.

Erforderliche Anlagen wurden vorbereitet und dem Arbeitsplan entsprechend vorgehalten. Die Genehmigungsbehörden wurden über den jeweiligen Stand informiert. Der unzureichende

Mineralisierungsgrad bei moderaten Elektronenstrahldosen vor allem von Benzol und lange Zeit offen gebliebene verfahrenstechnische Probleme verhinderten den Übergang zu großtechnischen Versuchen.

Stattdessen wurden die verfahrenstechnischen Untersuchungen am FZK und am IOM im Technikums- und Labormaßstab fortgeführt.

Für die Umsetzung des zu Projektende doch vorliegenden Gesamtverfahrens blieb keine Zeit mehr. Der mangelhafte Mineralisierungsgrad von Benzol war im konkreten Fall kein Hindernis, da die entsprechenden Konzentrationen gering waren.

Die Stadtwerke Düsseldorf führten die vom Projekt unabhängigen Sanierungsarbeiten mit dem Bioreaktorsystem BIOPUR/MARABU am Standort weiter und publizierten die Ergebnisse, die auch im Rahmen des Projektes als Alternativtechnologie von Interesse sind. Eine klare Erkenntnis ist dabei vor allem festzuhalten: Das mikrobiologische *on-site* Verfahren erfaßt mit dem für eine innerstädtische potentielle Gewerbefläche der Landeshauptstadt Düsseldorf mit entsprechenden Grundstückspreisen vertretbaren finanziellen Aufwand die gesamte vorliegende Schadstoffpalette von BTEX, PAK und Metaboliten in Form von Phenolen und organischen Säuren mit aromatischen Kernen ohne Abstriche an das Sanierungsziel, was mit Strippverfahren nicht möglich wäre.

## **5 Zusammenfassung der Ergebnisse des Verbundprojektes**

Im Rahmen der vier Teilprojekte wurde ein Konzept für ein integriertes Verfahren zur Reinigung von BTEX-haltiger Stripperabluft erarbeitet. Es wurden die physikalisch-chemischen Grundlagen anhand des gegenwärtigen Wissensstandes und des Standes der Technik sowie eigener wissenschaftlicher und technischer Untersuchungen und Experimente zu einem Verfahrenskonzept zusammengefaßt. Dabei wurde gemäß Aufgabenstellung von der strahlenchemischen Degradation mittels Elektronenbestrahlung ausgegangen. Es wurde Wert darauf gelegt, ein Konzept unter Einschluß der Reststoffentsorgung vorzuschlagen.



ausgewaschener Bestrahlungsprodukte geleitet. Das Filter verhindert die durch die Kreislaufführung der Stripperluft mögliche kumulative Anreicherung dieser Stoffe im Gas und wird dabei im Normalfall kaum verbraucht. Außerdem dient es zur Erzeugung eines Staudruckes, um einen Teilstrom (bis 20 mbar) wiederum über ein Aktivkohlefilter als Ozon- und Polzeifilter ins Freie zu leiten.

Der Hauptstrom wird optional über einen Luftkühler (Rückkühler an Außenluft) geführt, um die durch den Energieeintrag bei der Bestrahlung erfolgte Lufterwärmung vollständig zu kompensieren, wobei jedoch eine effektive Kühlung auch im Stripper durch das geförderte Grundwasser erfolgen dürfte.

Um die Entstehung toxischer Nitroverbindungen bei der Bestrahlung zu minimieren, wird der Stickstoff der Stripperluft weitgehend durch Argon ersetzt, wobei gleichzeitig der Sauerstoffgehalt zu kontrollieren ist. Die zuzugebende Ar/O<sub>2</sub>-Menge richtet sich vor allem nach dem N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gehalt des geförderten Grundwassers, da dessen Gasgehalt (z.B. für N<sub>2</sub> bis zur Löslichkeitsgrenze von etwa 1 mol m<sup>-3</sup> - entspricht bis 0.5 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) mit der Stripperluft in der Strippkolonne im Gleichgewicht steht. Die eingebrachte Gasmenge entspricht der vor dem Aktivkohlefilter entnommenen. Bei einem Preis für technisches Argon aus einer mobilen Flüssigversorgungsanlage von etwa 3.50 DM m<sup>-3</sup> und einer kontinuierlichen Argonzugabe von 1 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> (entspricht 2 mbar bei einem Strippgasvolumen von 500 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) betragen die dadurch entstehenden laufenden Kosten etwa 3,50 DM h<sup>-1</sup>, zuzüglich Investitionskosten von 4 bis 5000 DM (0,60 bis 0,10 DM h<sup>-1</sup> bei einem Abschreibungszeitraum von 1 bis 5 Jahren) und einer Monatsmiete für den Flüssiggasbehälter von 200 DM (0,03 DM h<sup>-1</sup>)/30/.

Etwa in der gleichen Größenordnung muß Sauerstoff zugeführt werden, da durch mikrobielle Zehrung der im sauberen Grundwasser normalerweise enthaltene Sauerstoff im Grundwasserleiter vollständig verbraucht wurde (Löslichkeit bei 15 °C und Normaldruck um 1.5 mol m<sup>-3</sup>) und Sauerstoff durch die in der Anlage angestrebte Oxidation der Schadstoffe verloren geht. Der Preis für flüssigen Sauerstoff beträgt etwa 2,00 DM m<sup>-3</sup>, die Anlagenkosten entsprechen denen für Argon /30/.

Der Energieverbrauch der kompletten Anlage beträgt einschließlich aller Komponenten um 12 kW (3,00 DM h<sup>-1</sup>).

Die Anlagenkosten betragen etwa 500.000 DM (11,00 DM h<sup>-1</sup> bei einem Abschreibungszeitraum von 5 Jahren. Die jährlichen Kapitalkosten betragen für diese Summe um 25.000 DM (2,90 DM h<sup>-1</sup>).

Bei einem Service- und Wartungsaufwand von 5 h pro Woche fallen Personalkosten von 3,00 DM h<sup>-1</sup> an.

Die Kosten summieren sich damit für den günstigen Fall kontinuierlichen Betriebs über einen längeren Zeitraum auf etwa 26,00 DM h<sup>-1</sup> oder 2,00 DM pro Kubikmeter gereinigten Grundwassers.

Damit fallen beim gegenwärtigen Entwicklungsstand Gesamtkosten in einer Höhe an, die in vielen

Fällen die gewerbliche Anwendung des Verfahrens behindern, weshalb hier eine Weiterentwicklung durch einen lizenznehmenden Anlagenbauer erfolgen müßte.

Von Nachteil ist, daß für Anwendungsfälle mit hoher Benzolkonzentration im Schadstoffcocktail ein technisch und betriebswirtschaftlich nicht vertretbar hoher Energieaufwand zur weitgehend vollständigen Oxidation erforderlich wird, wofür kein Ausweg aufgezeigt werden konnte.

Diesen Einschränkungen steht jedoch der Vorteil der vollständigen Mineralisierung der ausgestriipten Schadstoffe durch die strahlenchemische Oxidation und die mikrobiologische Nachbehandlung gegenüber.

## 6 Publikationstätigkeit

Im Bearbeitungszeitraum entstandene, das Thema betreffende Arbeiten wurden veröffentlicht /31 - 35/ bzw. auf nationalen und internationalen Fachtagungen vorgestellt /25, 26, 35 - 39/. Eine zusammenfassende Veröffentlichung über die Thematik in einer referierten internationalen Fachzeitschrift ist in Vorbereitung /40/.

## 7 Literatur

/1/ Schmitt, R.: Anaerober *in-situ*-Metabolismus aromatischer Kohlenwasserstoffe unter wechselnden Redox-Verhältnissen bei der Sanierung des Grundwasserleiters an einem ehemaligen Gaswerksstandort. Dissertation, RWTH-Aachen, **2000**.

/2/ Eckert, P.: Untersuchungen zur Wirksamkeit und Stimulation natürlicher Abbauprozesse in einem mit gaswerksspezifischen Schadstoffen kontaminierten Grundwasserleiter. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 122 S.; in: Bochumer geologische und geotechnische Arbeiten, 56; Bochum, **2001**.

/3/ Wisotzky, F. und Obermann, P.: Anorganische Redoxreaktionen infolge von BTEX-Belastungen des Grundwassers auf dem Gelände des ehemaligen Gaswerkes Flingern der Stadtwerke Düsseldorf. Interner Untersuchungsbericht, Ruhr-Universität Bochum, **1996**.

/4/ Eckert, P.; Gotthardt, J. und Schubert, J.: Einsatz eines 3-D Transportmodells bei der Planung einer hydraulischen Grundwassersanierung.- In: Merkel, B., Dietrich, P. G. & Struckmeier, W. (Hrsg.): Grundwasser und Rohstoffgewinnung: 73-78; Verlag Sven von Loga, Köln, **1996**.

/5/ Koch, M.: Untersuchungen von Kationenaustauschprozessen bei der *In-situ*-Sanierung eines BTEX-belasteten Grundwasserleiters. Unveröffentl. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum.

Bochum, [in Vorber. 2001].

/6/ Kracht, O.: Isotopengeochemische und mineralogische Untersuchungen zum mikrobiellen Schadstoffabbau in einem mit BTEX-Aromaten belasteten Grundwasserleiter am Gaswerksstandort der Stadtwerke Düsseldorf. Unveröffentl. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 101 S.; Bochum, **1999**.

/7/ Sasse, J.: Untersuchung der Grundluftzusammensetzung im Bereich einer BTEX-Grundwasserbelastung auf dem Gelände des ehemaligen Gaswerks Flingern der Stadtwerke Düsseldorf. Unveröffentl. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 95 S.; Bochum, **1997**.

/8/ Stubbe, H.: Geohydraulische Untersuchung und mathematische Modellierung der Strömungs- und Transportprozesse im Bereich einer *in-situ*-Grundwassersanierung. Unveröffentl. Diplomarbeit; Ruhr-Universität Bochum; 95 S.; Bochum, **1998**.

/9/ Stieber, M. und Müller, A.: Literaturrecherche: Mikrobieller Abbau mono-cyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe - Labor- und Felddaten. – unveröffentl. Bericht des TZW Karlsruhe an die Stadtwerke Düsseldorf; 59 S.; Karlsruhe, **2000**.

/10/ Wisotzky, F.; Eckert, P. und Obermann, P.: Hydrochemische Reaktionen im Bereich einer Grundwasserbelastung mit monoaromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Modellierung. N. Jb. Geol. Paläont., Abh. 208: 55-72, **1998**.

/11/ Prager, L.; Langguth, H.; Mehnert, R.; Rummel, S.: Electron beam degradation of chlorinated hydrocarbons in air. Radiat. Phys. Chem. **1995**, **46** (4-6), 1137-1142.

/12/ Prager, L.; Mehnert, M.; Sobottka, A.; Langguth, H.; Baumann, W.; Mätzing, H.; Paur, H.-R.; Schubert, J.; Rashid, R.; Taba, K. M.; Schuchmann, H.-P.; von Sonntag, C.: Electron beam degradation of chlorinated hydrocarbons air-stripped from polluted ground water: a laboratory and field study. J. Adv. Oxid. Technol. **1998**, **3** (1), 87-97.

/13/ Hirota, K.; Woletz, K.; Paur, H.-R.; Mätzing, H.: Removal of butylacetate and xylene from air by electron beam. A product study. Radiat. Phys. Chem. **1995**, **46** (4-6), 1093-97.

/14/ Gehringer, P.; Proksch, E.; Szinovatz, W.; Eschweiler, H.: Radiation-induced decomposition of aqueous trichloroethylene solutions. Appl. Radiat. Isot. **1988**, **39** (12), 1227-31.

/15/ Proksch, E.; Gehringer, P.; Szinovatz, W.; Eschweiler, H.: Radiation-induced decomposition of small amounts of trichloroethylene in drinking water. Appl. Radiat. Isot. **1989**, **40** (2), 133-138.

/16/ Gehringer; P.; Eschweiler, H.; Fiedler, H.: Ozone-electron beam treatment for groundwater remediation. Radiat. Phys. Chem. **1995**, **46** (4-6), 1075-78.

/17/ Matthews, S. M.; Boegel, A. J.; Loftis, J. A.; Caufield, R. A.; Mincher, B. J.; Meikrantz, D. H.; Murphy, R. J.: Decomposition of halogenated hydrocarbons using intense, penetrating Bremsstrahlung. Radiat. Phys. Chem. **1993**, **42** (4-6), 689-93.

/18/ Patrick, M. R. and Hadidi, K.: An electron beam plasma system for halogenated hydrocarbon vapor destruction. presented at: 88th Annual Meeting & Exhibition, San Antonio, Texas, June 18 - 23, **1995**.

/19/ Patrick, R. M.; Hadidi, K.; Cohn, D. R.; Bromberg, L.; Vitale, S.; Falkos, P.; Koch, M.: Electron-beam generated plasma field unit for dilute waste gas treatment. presented at: World Environmental Congress, London, Ontario, Canada, Sept. 17 - 22, **1995**.

/20/ Alvarez, F.; Topudurti, K.; Keefe, M.; Petropoulou, C.; Schlichting, T.: Field demonstration of high voltage electron beam technology. presented at: World Environmental Congress London, Ontario, Canada, Sept. 17 - 22, **1995**.

/21/ Cooper, W. J.; Waite, T. D.; Kurucz, C. N.; Nickelsen, M. G.; Lin, K.: High energy electron beam irradiation for the destruction of toxic organic chemicals. In: RadTech Europe '93, Conference Proceedings; RadTech Europe, Ed.: Fribourg, **1993**, 384-391.

/22/ Schubert, J.; von Sonntag, C.; Prager, L.: Entwicklung von Verfahren zur Zerstörung von organischen Chlorverbindungen und Aromaten bei der Grundwassersanierung. In: Abschlußbericht BMBF-Verbundvorhaben 02-WT 9287/88/89; MPI Mülheim, IOM Leipzig, Stadtwerke Düsseldorf (Hrsg.), Düsseldorf, **1997**.

/23/ Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz - AbwAG), Bundesgesetzblatt Teil I vom 5.3.1987 S. 875 zuletzt geändert durch Gesetz v. 27.6.1994 BGBl. I S. 1440, in: Umweltrecht, DTV und Verlag C.H.Beck München, 11. Auflage, 15.7.**1998**, 231 - 39.

/24/ 2nd International Conference: Oxidation technologies for water and wastewater treatment, Abstracts in: CUTEC Serial Publication N° 46 (CUTEC-Institut, A. Vogelpohl und B Kragert, Hrsg.), CUTEC Institut GmbH, Clausthal-Zellerfeld 2000. Proceedings on CD-ROM, Technische Universität Clausthal und CUTEC Institut GmbH, **2001**.

/25/ Rohns, H. P.; Eckert, P.; Kamphausen, S.; Liebich, D. und Schubert, J.: Ein BTEX- und PAK-belasteter Grundwasserleiter im Spannungsfeld zwischen natürlichem und stimuliertem mikrobiellen Abbau, BMBF-Statusseminar Bremen, **1998**.

/26/ Eckert, P.; Rohns, H. P.; Schubert, J., Strauss, H., Wisotzky, F. und Obermann, P.: *In-situ* remediation of a BTEX contaminated aquifer by addition of nitrate, held on: 5. Batelle Symposium in San Diego, 15.06.99, In: In Situ Bioremediation of petroleum hydrocarbon and other organic compounds (B. Alleman & A., Leeson, Ed.), Batelle Press, Ohio **1999**, 470-479.

/27/ Conference Proceedings ConSoil 2000, 7th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Leipzig 18 - 22 Sept. 2000, 2 volumes, Thomas Telford, London **2000**. ISBN 0 7277 2954 3

/28/ SAFIRA - Abstracts of the workshop of Nov. 17 - 18, 1999 at Bitterfeld/Germany, Weiß,

H.; Rijnaarts, H.; Staps, S.; Merkel, P. (Hrsg.), UFZ-Bericht Nr. 23/2000, Leipzig **2000**. ISSN 0948-9452

/29/ priv. Mitteilung, Institut für biologische Sanierung GmbH ibs Rösrath, **2000**, (s. auch Internetpräsentation [www.ibs-umwelt.de](http://www.ibs-umwelt.de)).

/30/ telefon. Auskunft Linde AG, Niederlassung Wiedemar, **2001**.

/31/ Dowideit, P. und von Sonntag, C.: The reaction of ozone with ethene and its methyl- and chlorine-substituted derivatives in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* **32**, **1998**, 1112-1119.

/32/ Leitzke, A.; Reisz, E.; Flyunt, R. und von Sonntag, C.: The reaction of ozone with cinnamic acids - Formation and decay of 2-hydroperoxy-2-hydroxy-acetic acid. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 793-797.

/33/ Schuchmann, H.-P. und von Sonntag, C.: Peroxyl Radicals (Alfassi, Z.B., Ed.) Wiley, Chichester, **1997**, 439-455.

/34/ Prager, L.: Abbau chlorierter Ethene in Abluft aus Grundwasser- und Bodensanierungsanlagen: 222-nm-Bestrahlung, alkalische Wäsche und thermische Nachbehandlung der Waschlauge. Dissertation Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie, **2000**.

/35/ L. Prager und E. Hartmann: New degradation route of chlorinated ethylenes in exhaust gases from ground water remediation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **138**, **2001**, Nr. 2, 177-183.

/36/ Schubert, J.: Erfahrungen mit Oxidationsverfahren. 12. DECHEMA- Fachgespräch Umweltschutz, 8. - 10. Oktober 1996, Leipzig, Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer, DECHEMA, **1997**, 267-286.

/37/ Langguth, H.; Mark, G.; Mätzing, H.; Paur, H.-R.; Prager, L.; Schubert, J.; Schuchmann, M. N. und von Sonntag, C.: The degradation of BTEX aromatics by electron beam treatment of strip-air in ground water remediation. in: *Proceedings ConSoil 2000*, 7th Int. FZK/TNO Conf. on Contaminated Soil 18 - 22 Sept. 2000, Thomas Telford, London **2000**, **2**, 1323.

/38/ Prager, L. und Hartmann, E.: Decomposition of chlorinated ethylenes in exhaust gases from ground water remediation by direct 222 nm UV irradiation, alkaline scrubbing and subsequent thermal treatment of the charged scrubber solution, Poster presented on: /24/.

/39/ von Sonntag, C.: Abatement of polluted ground water by stripping and gas phase electron beam irradiation: volatile chlorinated hydrocarbons and aromatic compounds. report of the consultants' Meeting on "Removal of Volatile Organic Compounds from Exhaust Gases by Electron Beam Treatment". International Atomic Energy Agency, Vienna, 16. - 18. July 2001, Vienna **2001**, 1-17.

/40/ Prager, L.; Mark, G.; Mätzing, H.; Paur, H.-R.; Schubert, J.; Frimmel, H. F.; Schuchmann, H.-P.; Schuchmann M. N. und von Sonntag, C.: Electron-beam treatment of aromatic hydrocarbons air-stripped from contaminated groundwater. Free-radical chemistry of these compounds

in humid air and in aqueous solution, [in Vorbereitung, **2001**].