



Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Institut für Geowissenschaften

Lehrstuhl für Angewandte Geologie

02-WT9546/2

Konstruktion und Optimierung  
passiver geochemischer Barrieren  
zur in-situ-Sanierung und Sicherung  
CKW-kontaminierter Aquifere

# **Konstruktion und Optimierung passiver geochemischer Barrieren zur in-situ-Sanierung und Sicherung CKW- kontaminierter Aquifere**

Mai 2000

Projektleiter:

**Prof. Dr. Andreas Dahmke**

Projektbearbeiter:

**Dr. Markus Ebert**

**Dipl.-Geol. Ralf Köber**

**Dr. Dirk Schäfer**

**Dr. Oliver Schlicker**

**Dipl.-Geoökol. Wolfgang Wüst**

Projektförderung:

**Bundesministerium für Bildung und Forschung**

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Institut für Geowissenschaften  
Lehrstuhl für Angewandte Geologie

Ohlshausenstr. 40  
24118 Kiel

# Inhaltsverzeichnis

INHALSVERZEICHNIS	1
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	4
TABELLENVERZEICHNIS	11
<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>13</b>
<b>2. REAKTIONSWÄNDE</b>	<b>17</b>
2.1 STAND DER ENTWICKLUNG BEI REAKTIONSWÄNDE	17
2.2 ALLGEMEINE METHODIK	20
2.2.1 BATCHVERSUCHE	20
2.2.2 SÄULENVERSUCHE	21
2.3 EINFÜHRUNG IN DIE THERMODYNAMIK, KINETIK UND DIE REAKTIONSMCHANISMEN DER REDOX-PROZESSE IN $Fe^0$ -REAKTIONSWÄNDE	24
2.3.1 THERMODYNAMISCHE GRUNDLAGEN VON REDOXREAKTIONEN	24
2.3.2 DIE KINETIK DER REDUKTIVEN DECHLORIERUNG VON CKW IM $H_2O-Fe^0-X$ -SYSTEM	28
2.3.2.1 Reaktionsordnungen	28
2.3.2.2 Kombination einer Abbaukinetik nullter und erster Ordnung	30
2.3.3 REAKTIONSMCHANISMEN	36
2.3.3.1 Abiotische reduktive Dehalogenierung organischer Verbindungen	36
2.3.3.2 Reduktion und Fixierung anorganischer Spezies	40
2.3.4 TEILPROZESSE UND EINFLUßFAKTOREN AUF HETEROGENE ELEKTROCHEMISCHE REAKTIONEN AN EISEN	42
2.3.4.1 Transportlimitierung	42
2.3.4.2 Sorption und Bedeckungsgrad	47
2.3.4.3 Durchtrittsreaktion	48
2.3.4.4 Wirkung von Fremdelementen und Katalysatoren	50
2.3.4.5 Bildung und Eigenschaften von Deckschichten in schwach mineralisierten Lösungen	52
2.4 EINFLUßFAKTOREN AUF DIE REDUKTION VON SCHADSTOFFEN	55
2.4.1 METALLSPEZIFISCHE FAKTOREN	55
2.4.2 PHYSIKALISCHE FAKTOREN	61
2.4.2.1 Einfluß der Spezifischen Oberfläche	61
2.4.2.2 Temperatur	63
2.4.2.3 Durchflußgeschwindigkeit	64
2.4.2.4 Konzentration der Kontaminanten	67
2.4.3 HYDROCHEMISCHE FAKTOREN	69
2.4.3.1 pH-Wert	69
2.4.3.2 Sauerstoff-Konzentration	71

2.4.3.3	Karbonat-Konzentration	73
2.4.3.4	Sulfat-Konzentration	78
2.4.3.5	Nitrat-Konzentration	86
2.4.3.6	Cr(VI)-Konzentration	90
2.4.3.7	Phosphat-Konzentration	94
2.4.3.8	Chlorid-Konzentration	98
2.4.3.9	Silicium-Konzentration	100
2.4.2.10	Natürliche gelöste organische Substanz	104
2.4.4	KONKURRIERENDE REDOXREAKTIONEN	107
2.4.4.1	Mischkontamination TCE/cis-DCE	107
2.4.4.2	Mischkontamination $\text{CrO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	112
2.4.5	EINFLUß VON MIKROORGANISMEN	116
<b>2.5</b>	<b>EINFLUßFAKTOREN AUF DIE HYDRAULISCHE PERMEABILITÄT</b>	<b>121</b>
2.5.1	GASENTWICKLUNG	121
2.5.2	PRÄZIPITATBILDUNGEN	128
<b>3.</b>	<b>KONSEQUENZEN FÜR DIE SANIERUNGSPRAXIS</b>	<b>130</b>
<b>3.1</b>	<b>THERMODYNAMISCHE MODELLRECHNUNGEN ZUR PROGNOSE DER GRUNDWASSERBESCHAFFENHEIT IM ABSTROM</b>	<b>130</b>
<b>3.2</b>	<b>DIMENSIONIERUNG EINER REAKTIONSWAND</b>	<b>137</b>
3.2.1	MATHEMATISCH - KONZEPTIONELLES MODELL	137
3.2.1.1	Anforderungen an ein numerisches Modell zur Dimensionierung reaktiver Wände	137
3.2.1.2	Bisherige Modellansätze	138
3.2.1.3	Neuer Modellansatz in TBC	139
3.2.1.4	Numerische Modellierung von Transport und Reaktionen	141
<b>3.3</b>	<b>BEISPIELE FÜR FELDANWENDUNGEN</b>	<b>145</b>
3.3.1	PROJEKT RHEINE	145
3.3.1.1	Laborversuche	146
3.3.1.2	Felduntersuchungen	151
3.3.2	PROJEKT BACKNANG	172
3.3.2.1	Abbau der chlorierten Ethene	173
3.3.2.2	Karbonat- und Sulfatkonzentrationen	175
3.3.2.3	Beurteilung der Langzeitreaktivität	177
<b>3.4</b>	<b>ANSÄTZE ZUR OPTIMIERUNG DER REAKTIVITÄT VON <math>\text{Fe}^0</math>-REAKTIONSWÄNDEN</b>	<b>179</b>
3.4.1	MATERIALAUSWAHL UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	181
3.4.1.1	Auswahl der Trägermetalle und Schadstoffe	181
3.4.1.2	Beschichtung mit Palladium	181
3.4.1.3	Batchversuche	183
3.4.1.4	Abbau von CKW an palladisierem Eisen im Säulenversuch	185
3.4.2	CKW-ABBAU IN BATCHVERSUCHEN	185
3.4.2.1	Abbau von 1,4-Dichlorbenzol durch Eisen und Aluminium	185

---

3.4.2.2	Abbau von 1,4-Dichlorbenzol durch palladiertes Eisen und Aluminium	186
3.4.2.3	Abbau von Trichlorethen durch palladiertes Eisen und Aluminium	189
3.4.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Batchversuche	191
3.4.3	ABBAU VON CKW AN PALLADISIERTEM EISEN IM SÄULENVERSUCH	193
3.4.3.1	Abbau von 1,4-Dichlorbenzol	193
3.4.3.2	Abbau von Trichlorethen	193
3.4.3.3	TCE-Abbau unter variierenden Bedingungen	194
3.4.4	PALLADIUMELUTION	196
3.4.5	DIMENSIONIERUNGSVERGLEICH: FE BZW. FEPd FÜR EINEN TCE-SCHADENSFALL	196
3.4.6	EINSATZMÖGLICHKEITEN VON BIMETALLEN IN REAKTIONSWÄNDEN	198
<b>4.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND FAZIT</b>	<b>199</b>
<b>4.1</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>199</b>
<b>4.2</b>	<b>FAZIT</b>	<b>205</b>
<b>5.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>206</b>
<b>6.</b>	<b>ANHANG</b>	<b>221</b>
	<b>ANHANG A - PUBLIKATIONSVERZEICHNIS</b>	<b>221</b>
	<b>ANHANG B - VORTRAGSVERZEICHNIS</b>	<b>224</b>
	<b>ANHANG C - LISTE DER DURCHFÜHRTEN UNTERSUCHUNGEN</b>	<b>230</b>

**Abbildungsverzeichnis**

Abb. 1: Schema zum Ablauf der Batchversuche.....	20
Abb. 2: Schematische Darstellung einer Versuchssäule.....	22
Abb. 3: $E_H$ -pH-Diagramm des Systems ( $Fe^0/TCE/H_2O$ ) bei Standardbedingungen (25 °C, 1bar) mit $[Fe^{2+}] = [Cl] = 10^{-3}$ M. ....	24
Abb. 4: Reduktionspotentiale ausgewählter CKW [6] und anorganischer Grundwasserinhaltsstoffe (verändert nach DAHMKE et al., 1996) sowie elementarer Metalle (verändert nach KAESCHE, 1990) für $a_{H^+} = 10^{-7}$ M, $a_{Cl^-} = 10^{-3}$ M, $a_{Me^{z+}} = 10^{-6}$ M.....	27
Abb. 5: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung von der eingesetzten Eisenoberflächenkonzentration. ....	29
Abb. 6: Normierte Abbaukonstanten pseudo-erster Ordnung von chlorierten Aliphaten an verschiedenen Eisensorten (aus TRATNYEK et al., 1997, $k_{SA} \equiv k_{1,obsn}$ ) .....	29
Abb. 7: Gemessene TCE-Konzentrationen (Marker) und Fits des kombinierten Modells (Linien) und des Modells pseudo-erster Ordnung (unterbrochene Linien) für den Abbau von TCE in 2 Schüttelversuchen (I,II).....	34
Abb. 8: Gemessene TCE-Konzentrationen (Marker) und Anpassungen des kombinierten Modells (Linien) und des Modells pseudo-nullter Ordnung (unterbrochene Linien) für den Abbau von TCE in 2 Schüttelversuchen (I,II) .....	35
Abb. 9: Schematische Darstellung der Reaktionsmechanismen der Dechlorierung einfach ungesättigter chlorierter Kohlenwasserstoffe (verändert nach RIFI & COVITZ, 1974).....	36
Abb. 10: Muster der chlorierten Zwischenprodukte und der vollständig dechlorierten Endprodukte (Zusammenfassung der Literaturbefunde, s. Text) .....	37
Abb. 11: Gemessene Konzentrationen (Marker) und Modellanpassung (Linien) der Muttersubstanz TCE und der chlorierten Zwischenprodukte cis-DCE und 1,1-DCE .....	39
Abb. 12 : Einflußfaktoren und Teilprozesse heterogener Phasengrenzreaktionen (INSTITUT FÜR KORROSIONSSCHUTZ DRESDEN, 1996).....	43
Abb. 13: Erwartete diffusive Schichtdicken von TCE und $H^+$ in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit für unterschiedliche charakteristische Längen .....	45
Abb. 14: Diffusive Grenzstromdichte für eine gelöste Konzentration von $10^{-4}$ Mol für $H^+$ bzw. TCE in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit für verschiedene Korndurchmesser (nach [22]) .....	46
Abb. 15: Strom-Spannungsdiagramm zur Wirkung zweier konkurrierender Oxidationsmittel an einer Eisenelektrode (Daten aus SCHERER et al., 1997) .....	50
Abb. 16: Modellvorstellungen zur reduktiven Dechlorierung in $Fe^0$ -permeablen Wänden (verändert nach SCHERER et al., in press).....	54
Abb. 17: Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE (normiert auf die Oberflächenkonzentration) im Batchversuch mit verschiedenen Eisensorten. ....	56

Abb. 18: Abbaukonstanten für die Quantifizierung des TCE-Abbaus als erste bzw. als nullte Ordnung mit verschiedenen Eisensorten (a Hartgußstrahlmittel, b Granulat, c Schwammeisen).....	58
Abb. 19: Abbaukonstanten für die Quantifizierung des TCE-Abbaus als erste bzw. als nullte Ordnung mit verschiedenen Eisensorten (a Hartgußstrahlmittel, b Granulat, c Schwammeisen) nach Normierung auf die Eisenoberflächenkonzentration.....	59
Abb. 20: Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für den TCE-Abbau in Abhängigkeit der Konzentration der Eisenoberfläche zur TCE-Konzentration (S): SIVAVEC & HORNEY (1995), (G): GOTPAGAR et al. (1997).....	62
Abb. 21: Abbaukinetik von TCE in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit.....	64
Abb. 22: Abbau von PCE an Graugußgranulat für Abstandsgeschwindigkeiten von 1.5 (—) und 0.5 cm/h (-----) bei Verwendung eines kontaminierten Grundwassers.....	65
Abb. 23: Abbau von PCE an Schwammeisen für Abstandsgeschwindigkeiten von 1.5 (—) und 0.5 cm/h (-----) bei Verwendung eines kontaminierten Grundwassers.....	66
Abb. 24: Abbaukinetik von TCE in Abhängigkeit der Zustromkonzentration .....	68
Abb. 25: Instationäres Verhalten eines Fe <sup>0</sup> -Reaktors bei Variation der TCE-Zustromkonzentration.....	68
Abb. 26: Beziehung zwischen pH-Wert und der Pseudo-1.Ordnung-Ratenkonstanten bei der Dechlorierung von CT durch Fe <sup>0</sup> (aus MATHESON & TRATNYEK, 1994).....	69
Abb. 27: Zeitliche Entwicklung der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE und des intermediär freigesetzten 1,2 DCE (cis) im Referenzsystem bei einer O <sub>2</sub> -Zulaufkonzentration von ca. 9.5 mg/l.....	72
Abb. 28: Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE nach Zugabe der 2 mM Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lösung (TCE-Zulaufkonzentration ca. 20 mg/l). .....	74
Abb. 29: Entwicklung der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE nach Zugabe der 2 mM und 5 mM Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lösung (TCE-Zulaufkonzentration ca. 20 mg/l). .....	75
Abb. 30: Typische Konzentrationsverläufe von Fe <sub>ges</sub> , Mn <sub>ges</sub> , Ca <sup>2+</sup> und TIC (total inorganic carbon) im Fe <sup>0</sup> -Säulenversuch mit TCE (0.15 mmol/l) und Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (2 mmol/l). .....	75
Abb. 31: Entwicklung der Freisetzung von Fe <sup>2+</sup> aus der Reduktion von H <sub>2</sub> O (berechnet aus den Stöchiometrien der beteiligten Redox- und Präzipitationsreaktionen). .....	76
Abb. 32: Zeitliche Entwicklung der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE bei verschiedenen Sulfatkonzentrationen [mg/l] und einer TCE-Zulaufkonzentration von ca. 17 mg/l (V/V <sub>0</sub> : Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).....	80
Abb. 33: Spezifische elektrische Leitfähigkeit [µS/cm], Sulfatgehalt [mg/l] und Summenkurve des Sulfataustrages [mg] am Ablauf der Fe <sup>0</sup> -Versuchssäule nach einem ausgetauschten Porenvolumen mit sulfatfreier TCE-Lösung (ca. 17 mg/l).....	81
Abb. 34: Typische Verläufe der Sulfat- und Sulfidkonzentrationen im Fe <sup>0</sup> -Säulenversuch (beimpft mit sulfatreduzierenden Mikroorganismen) nach Zugabe von 1300 mg/l SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> und ca. 17 mg/l TCE. ....	82

Abb. 35: Zeitliche Entwicklung der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE im Fe <sup>0</sup> -Säulenversuch (beimpft mit sulfatreduzierenden Mikroorganismen) bei einer TCE-Zulaufkonzentration von ca. 17 mg/l (V/V <sub>0</sub> : Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).....	83
Abb. 36: Vergleich der Entwicklung der Sulfatkonzentrationen (% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Zulauf) am Ablauf der Säulen mit "Fe <sup>0</sup> -Granulat" und "Fe <sup>0</sup> -Hartgußstrahlmittel" beim Betrieb mit CKW-kontaminierten Standortwasser (V/V <sub>0</sub> : Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).....	84
Abb. 37: Röntgendiffraktogramm der Deckschichten von Fe <sup>0</sup> -Granulat im Säulenversuch mit CKW-kontaminierten Grundwasser und Nachweis der Phasen Magnetit, Calcit, Dolomit, Pyrrhotin und Marcasit. ....	85
Abb. 38: Röntgendiffraktogramm der Deckschichten von Fe <sup>0</sup> -Hartgußstrahlmittel im Säulenversuch mit CKW-kontaminierten Grundwasser und Nachweis der Phasen Magnetit, Calcit und Dolomit.....	85
Abb. 39: Entwicklung des Abbaus von TCE und der Freisetzung von 1,2-DCE (cis) im Fe <sup>0</sup> -Säulenversuch nach Zugabe von 47 mg/l Nitrat (in Klammern: Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).....	87
Abb. 40: Entwicklung der Nitratreduktion und Freisetzung von Ammonium im Fe <sup>0</sup> -Säulenversuch nach Zugabe von 47 mg/l Nitrat (in Klammern: Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).....	88
Abb. 41: Entwicklung des Abbaus von TCE und der Freisetzung von 1,2-DCE (cis) im Fe <sup>0</sup> -Säulenversuch nach Zugabe von 156 mg/l Cr(VI) (in Klammern: Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).....	91
Abb. 42: Entwicklung der Reduktion von Cr(VI) im Fe <sup>0</sup> -Säulenversuch nach Zugabe von 156 mg/l Cr(VI) (in Klammern: Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen). ....	91
Abb. 43: REM-Aufnahme der Oberfläche metallbedeckender (hydr)oxidischer Deckschichten des Systems Fe <sup>0</sup> /TCE/Cr <sup>VI</sup> (5000-fache Vergrößerung). ....	93
Abb. 44: Zeitliche Entwicklung der Ratenkoeffizienten 0. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE bei verschiedenen Phosphatkonzentrationen [mg/l] und einer TCE-Zulaufkonzentration von ca. 17 mg/l (V/V <sub>0</sub> : Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).....	95
Abb. 45: Zeitliche Entwicklung der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE bei verschiedenen Phosphatkonzentrationen [mg/l] und einer TCE-Zulaufkonzentration von ca. 17 mg/l (V/V <sub>0</sub> : Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).....	95
Abb. 46: Röntgendiffraktogramm der Deckschicht des Systems Fe <sup>0</sup> /TCE/Phosphat mit dem Nachweis der Phasen Magnetit und Vivianit.....	96
Abb. 47: Verlauf des pH-Wertes und der PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -Konzentration im Fe <sup>0</sup> -Säulenversuch über einen Versuchszeitraum von 45 ausgetauschten Porenvolumen nach Zugabe von 100 mg/l PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> und ca. 15 mg/l TCE. ....	97
Abb. 48: Zeitliche Entwicklung der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE bei verschiedenen Chloridkonzentrationen [mg/l]. Mit	



Ausnahme des Systems mit 1000 mg/l Chlorid (35 mg/l TCE) betrug die TCE-Zulaufkonzentration ca. 20 mg/l. ( $V/V_0$ : Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).....	99
Abb. 49: Vergleich des TCE-Abbaus ohne Zugabe von Silicium mit dem Abbauverhalten bei Zugabe von 5 und 12 mg/l Silicium. ....	102
Abb. 50: Verlauf der Si-Konzentrationen Im $Fe^0$ -Säulenexperiment bei verschiedenen Zulaufkonzentrationen.....	102
Abb. 51: Verlauf der Si-Konzentrationen im $Fe^0$ -Säulenexperiment mit kontaminiertem Grundwasser.....	103
Abb. 52: Entwicklung des Abbaus von TCE im Referenzzustand und bei einer Zugabe von 1 bzw. 10 mg/l Huminsäure. ....	106
Abb. 53: Verlauf der Huminsäurekonzentration nach einer Zugabe von ca. 10 mg/l Huminsäure.....	106
Abb. 54: Vergleich der Abbaukinetik der Muttersubstanz TCE und des Tochterproduktes 1,1-DCE zwischen Referenzversuch (TCE) und dem Konkurrenzexperiment ( $TCE(K):cis-DCE(K) = 1:1$ ).....	108
Abb. 55: Vergleich der Abbaukinetik der Muttersubstanz cis-DCE und des Tochterproduktes VC zwischen Referenzversuch (cis-DCE) und dem Konkurrenzexperiment ( $TCE(K):cis-DCE(K) = 1:1$ ).....	109
Abb. 56: Vergleich der mittleren Verweilzeiten im $Fe^0$ -Reaktor zum Erreichen einer Abstromkonzentration von 10 $\mu\text{g/L}$ (Einzelsubstanz) (nach Gleichung [15] für die Parameter aus den Säulenversuchen mit einer Substanz (S) und einem 1:1-Gemisch am Zulauf (1:1)).....	110
Abb. 57: Entwicklung der $NO_3^-$ -Reduktion im $Fe^0$ -Säulenexperiment mit zunehmender Versuchsdauer (Passivierungsgeschwindigkeit: 2.06 cm/d). ....	112
Abb. 58: Entwicklung der $CrO_4^{2-}$ -Reduktion im $Fe^0$ -Säulenexperiment mit zunehmender Versuchsdauer (Passivierungsgeschwindigkeit: 0.52 cm/d). ....	113
Abb. 59: Migration der Konzentrationsfronten für Nitrat (12.5 mg/l) und Chromat (80 mg/l) im $Fe^0$ -Säulenexperiment mit zunehmender Versuchslaufzeit. ....	113
Abb. 60: Beobachtete Migrationsraten für $NO_3^-$ und $CrO_4^{2-}$ -Fronten im $Fe^0$ -Säulenexperiment bezogen auf die eingegebene Elektronenäquivalentkonzentration. Die eingetragene Gerade prognostiziert die Migrationsrate aufgrund des beschriebenen Konzeptmodells.....	114
Abb. 61: Zusammenhang zwischen TCE-Abbauraten erster Ordnung ( $k_1$ (TCE)) und der einer nullten Ordnung folgenden mikrobiellen Sulfatreduktion ( $k_0$ ( $SO_4^{2-}$ )). ....	118
Abb. 62: Verlauf der Ammoniumkonzentrationen eines Säulenversuchs mit CKW-kontaminiertem Grundwasser, bei Nitratkonzentrationen von 0.65 bis 0.80 mmol/l des Ausgangswassers. ....	119
Abb. 63: Entwicklung der Ammoniumkonzentration nach einer Fließstrecke von 47 cm im Säulenversuch mit CKW-kontaminiertem Grundwasser, bei Nitratkonzentrationen von 0.65 bis 0.80 mmol/l des Ausgangswassers.....	119
Abb. 64: Abnahme des $k_f$ -Wertes innerhalb der ersten 20 cm einer mit Eisen (GH-R 1-1.6 mm) gefüllten Versuchssäule (Länge: 1m, d: 10 cm, Filtergeschwindigkeit 2.5 m/d).....	129

Abb. 65: Berechnete Sättigungszustände von Mineralphasen für verschiedene Wässer nach Gleich-gewichtseinstellung zu $\text{Fe}^0$ .....	132
Abb. 66: Änderung des pH-Wertes (gemessen, modelliert) verschiedener Versuchslösungen nach Passage durch einen $\text{Fe}^0$ -Reaktor.....	132
Abb. 67: Vergleich zwischen den am Ablauf der $\text{Fe}^0$ -Reaktoren gemessenen und den modellierten (nach Gleichgewichtseinstellung zu $\text{Fe}^0$ /Magnetit bzw. $\text{Fe}^0$ /Vivianit) $\text{Fe}_{(\text{ges})}$ -Konzentrationen.....	133
Abb. 68: Vergleich zwischen den am Ablauf der $\text{Fe}^0$ -Reaktoren (Betrieb mit demineralisiertem $\text{H}_2\text{O}$ , bzw. 100 mg/l $\text{PO}_4^{3-}$ ) gemessenen und den modellierten (nach Gleichgewichtseinstellung, $\text{Fe}^0$ /Magnetit bzw. $\text{Fe}^0$ /Vivianit) pH-Werten in Abhängigkeit der TCE- Zulaufkonzentration.....	134
Abb. 69: Abhängigkeit der $\text{Fe}_{(\text{ges})}$ -Konzentration am Ablauf der $\text{Fe}^0$ -Reaktoren (Betrieb mit de-mineralisiertem $\text{H}_2\text{O}$ ) von der Zulaufkonzentration von TCE. Die modellierten $\text{Fe}_{(\text{ges})}$ -Konzentrationen entsprechen dem Gleichgewichtszustand zu $\text{Fe}^0$ /Magnetit.....	134
Abb. 70: Änderung der chemischen Zusammensetzung (gemessen, modelliert) eines Grund-wassers nach Passage durch einen $\text{Fe}^0$ -Reaktor. Für die Modellberechnung wurde das Grundwasser mit $\text{Fe}^0$ und zusätzlich mit den Phasen Magnetit, Siderit, Calcit, FeS und Rhodochrosit ins Gleichgewicht gesetzt.....	135
Abb. 71: Konzentrationen von TCE, DCE und VC entlang der Säulenachse bei Zugabe von 360 $\mu\text{mol/l}$ DCE (Versuch a).....	142
Abb. 72: Konzentrationen von TCE, DCE und VC entlang der Säulenachse bei Zugabe von 300 $\mu\text{mol/l}$ TCE (Versuch b).....	142
Abb. 73: Konzentrationen von TCE, DCE und VC entlang der Säulenachse bei Zugabe von 300 $\mu\text{mol/l}$ TCE und 30 $\mu\text{mol/l}$ DCE (Versuch c).....	143
Abb. 74: Konzentrationen von TCE, DCE und VC entlang der Säulenachse bei Zugabe von 300 $\mu\text{mol/l}$ TCE und 280 $\mu\text{mol/l}$ DCE (Versuch d).....	143
Abb. 75: A) LCKW-Konzentrationsprofile nach 2 ausgetauschten Porenvolumen, aufgetragen ist die Konzentration gegen die Aufenthaltszeit in der Säule. B) Abbaukinetik 1. Ordnung für PCE und TCE am Beginn der Säulenversuches.....	147
Abb. 76: A) LCKW-Konzentrationsprofile nach 40 ausgetauschten Porenvolumen, aufgetragen ist die Konzentration gegen die Aufenthaltszeit in der Säule. B) Kinetik 1. Ordnung im hinteren Abschnitt des Konzentrationsprofils und C) Kinetik 0. Ordnung im vorderen Abschnitt der Fließstrecke.....	148
Abb. 77: pH-Werte und die Konzentration von gelöstem anorganischen Kohlenstoff (IC) entlang der Fließstrecke zu verschiedenen Versuchsstadien. Die Front des pH-Wertes wandert in Richtung des Durchflusses aufgrund der Inhibierung der Eisenoberflächen, mit dem pH-Anstieg kommt es zur Fällung von Karbonaten und somit zur weiteren Passivierung der reaktiven Oberfläche.....	149
Abb. 78: Gasentwicklung in verschiedenen Versuchsstadien.....	150
Abb. 79: Ermittelte $k_f$ -Werte.....	151
Abb. 80: Lageskizze der betrachteten Pegel im Umfeld der Reaktionswand in Rheine/Westfalen.....	153

Abb. 81: PCE-Konzentration in den Pegeln PS1 bis PS3 über den Zeitraum Juni 1998 bis Mai 1999.....	157
Abb. 82: TCE-Konzentration in den Pegeln PS1 bis PS3 über den Zeitraum Juni 1998 bis Mai 1999.....	158
Abb. 83: cis-1,2-DCE-Konzentration in den Pegeln PS1 bis PS3 über den Zeitraum Juni 1998 bis Mai 1999. ....	158
Abb. 84: VC-Konzentration in den Pegeln PS1 bis PS3 über den Zeitraum Juni 1998 bis Mai 1999.....	159
Abb. 85: Stickstoffsystem, Verhältnis und Differenz zwischen Ammonium und Nitrat in Pegel PS2 und PS1 (Wand und Anstrom) sowie der potentielle H <sub>2</sub> -Bedarf bei Annahme einer mikrobiellen Nitratreduktion zu N <sub>2</sub> und stationären Bedingungen (Vergl. der Wasseranalysen der selben Feldcampgne). ....	162
Abb. 86: Verhältnis und Differenz zwischen Sulfat in Pegel PS2 und PS1 (Wand und Anstrom) sowie der potentielle H <sub>2</sub> -Bedarf bei Annahme einer mikrobiellen Sulfatreduktion und stationärer Bedingungen.....	163
Abb. 87: PCE-Konzentration in den Pegeln PG1 bis PG3 über den Zeitraum Juni 1998 bis Mai 1999.....	166
Abb. 88: TCE-Konzentration in den Pegeln PG1 bis PG3 über den Zeitraum Juni 1998 bis Mai 1999.....	168
Abb. 89: cis-1,2-DCE-Konzentration in den Pegeln PG1 bis PG3 über den Zeitraum Juni 1998 bis Mai 1999. ....	168
Abb. 90: Schematische Anordnung der Grundwassersanierungseinrichtung. Versuchs-Fe <sup>0</sup> -Säulen-Reaktor (1a) mit einem Längsschnitt und einer Aufsicht der Probenahmestellen (1b). (2) Sanierungs-Fe <sup>0</sup> -Reaktor. (3) Aktivkohle-Reaktor.....	172
Abb. 91: Auf die Zulaufkonzentrationen normierter initialer Abbau der chlorierten Ethene, der für TCE und VC einer Kinetik erster Ordnung und für PCE, cis-DCE und 1,1-DCE einer Kinetik nullter Ordnung folgt.....	173
Abb. 92: Verlauf der Ratenkoeffizienten erster Ordnung für TCE und VC.....	174
Abb. 93: Verlauf der Ratenkoeffizienten nullter Ordnung für PCE, cis-DCE und 1,1-DCE. ....	174
Abb. 94: Verlagerung der Karbonatpräzipitation in Abhängigkeit der Versuchsdauer (ausgedrückt durch Anzahl ausgetauschter Porenvolumen (PV)).....	175
Abb. 95: Verlagerung der Calcitpräzipitation in Abhängigkeit der Versuchsdauer (ausgedrückt durch Anzahl ausgetauschter Porenvolumen (PV)).....	176
Abb. 96: Charakteristische Sulfatkonzentrationsprofile, welche den einsetzenden Rückgang der Sulfatkonzentration nach 70 durchgesetzten PV anzeigen.....	176
Abb. 97: Schematische Darstellung der Beschichtung der Trägermetalle Eisen (Sorte a) und Aluminium mit Palladium.....	182
Abb. 98: Abbau von 1,4-Dichlorbenzol an Eisen (a).....	185
Abb. 99: Abbau von von 1,4-Dichlorbenzol an Aluminium.....	186
Abb. 100: Abbau von 1,4-Dichlorbenzol an Eisen unterschiedlicher Palladisierung.....	187
Abb. 101: Abbau von 1,4-Dichlorbenzol an Aluminium unterschiedlicher Palladisierung ....	188

Abb. 102: Abbau von Trichlorethen an Eisen unterschiedlicher Palladisierung (oben) und die Entwicklung des chlorierten Zwischenproduktes cis-DCE (unten).....	190
Abb. 103: Abbau von Trichlorethen an Aluminium unterschiedlicher Palladisierung .....	191
Abb. 104: Abbau von 1,4-Dichlorbenzol an palladisiertem Eisen (0.01 % Gew. Pd) im Säulenversuch .....	193
Abb. 105: Abbau von Trichlorethen an palladisiertem Eisen im Säulenversuch.....	194
Abb. 106: Einfluß der Fließgeschwindigkeit und Zustromkonzentration auf die Abbaukinetik von Trichlorethen an palladisiertem Eisen im Säulenversuch (0.01 Gew. % Pd).....	195
Abb. 107: Vergleich der mittleren Verweilzeiten und der Materialkosten für Fe bzw. FePd (0.01 Gew. % Pd) in einer reaktiven Wand zur Reduzierung der TCE-Zustromkonzentration auf 10 µg/L am Reaktorablauf .....	197

**Tabellenverzeichnis**

Tab. 1: Stoffe und ihre Reinigungsmöglichkeiten mit Reaktionswänden (POWELL et al., 1998).....	19
Tab. 2: Kinetische Parameter des erweiterten Modells im Vergleich mit den Parametern pseudo-erster und pseudo-nullter Ordnung.....	33
Tab. 3: Diffusionskoeffizienten ausgewählter CKW und anorganischer Stoffe in Wasser .....	45
Tab. 4: Elementzusammensetzung der verwendeten Eisensorten (n.g.: nicht gemessen; n.n.: nicht nachgewiesen; k.A.: keine Angabe des Herstellers). .....	57
Tab. 5: Kenndaten und Kosten der ausgewählten Eisensorten. ....	60
Tab. 6: Abbau von CT, cDCE und tDCE in deionisiertem H <sub>2</sub> O bei 25° und 55°C; Anfangsratenkonstante k, berechnete Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) und Zeit, die für den Abbau der ersten 50% der Anfangskonzentration benötigt wird ( $t_{50}$ ) (aus MILBURN et al., 1995).....	63
Tab. 7: Reaktionskinetiken der Nitratreduktion und des TCE-Abbaus im Schüttelversuch bei variablen Nitratkonzentrationen und einer TCE-Initialkonzentration von ca. 20 mg/l. ....	87
Tab. 8: Zusammenfassung der Verlagerungsgeschwindigkeiten (cm/d) der Konzentrationsfronten von TCE und Nitrat im Fe <sup>0</sup> -Säulenversuch bei verschiedenen Zulaufkonzentrationen (n.n.: nicht nachweisbar,---: System ohne TCE). ....	88
Tab. 9: Zusammenfassung der Verlagerungsgeschwindigkeiten (cm/d) der Konzentrationsfronten von TCE und Cr(VI) im Fe <sup>0</sup> -Säulenversuch bei verschiedenen Zulaufkonzentrationen (n.n.: nicht nachweisbar,---: System ohne TCE). ....	92
Tab. 10: Vergleich der Passivierungsgeschwindigkeit und der maximalen Reaktionsrate des Validierungsversuches (Versuch 3) mit den Versuchen, die zur Entwicklung der Modellvorstellung verwendet wurden (Versuche1+2). ....	115
Tab. 11: Durchschnittliche Wasserstoffentwicklungsraten für die Säulenversuche mit verschiedenen synthetischen Zulaufösungen. ....	123
Tab. 12: Durchschnittliche Wasserstoffentwicklungsraten für die Säulenversuche mit CKW-kontaminiertem Standortwasser.....	123
Tab. 13: Vergleich der Wasserstoffentwicklungsraten unter verschiedenen Versuchsbedingungen nach (a) Normierung auf die Eisenmasse und nach (b) Normierung auf die Oberfläche für die Eisensorten Hartgußstrahlmittel (HS), Betonzuschlag (BZ) und Schwammeisen (SE). ....	126
Tab. 14: Assoziationsreaktionen einiger wichtiger Präzipitate und deren Gleichgewichtskonstanten (logK) (Daten aus <sup>(1)</sup> : BOHNSACK (1984), <sup>(2)</sup> : BALL & NORDSTROM (1991), <sup>(3)</sup> : REFAIT & GÉNIN (1992), <sup>(4)</sup> : GÉNIN et al. (1996), <sup>(5)</sup> : PARKHURST (1995), <sup>(6)</sup> : EBERT (1997)). ....	128
Tab. 15: Mittlere Zusammensetzung des verwendeten Versuchswassers vom Standort Rheine (angaben in mg/l). ....	146
Tab. 16: Untersuchungsverfahren und Parameterumfang. ....	146

---

Tab. 17: Kenndaten der Säulenversuche I und II.....	146
Tab. 18: Grundwassermeßstellen und Proberhythmus.....	152
Tab. 19: Mittlere Wasserzusammensetzung im Anstrom der Wandhälften Eisenschwamm (Pegel PS1) und Graugußeisengranulat (Pegel PG1).....	154
Tab. 20: Prozentualer PCE-Abbau im Schwammeisen mit a) Betrachtung als stationäres System und b) Berechnung im monatl. Versatz. ....	156
Tab. 21: Mittlerer prozentualer Abbau der Metabolite TCE, cis-1,2-DCE und VC .....	157
Tab. 22: Prozentualer PCE-Abbau im Graugußeisengranulat mit a) Betrachtung als stationäres System und b) Berechnung im monatl. Versatz. ....	167
Tab. 23: Übersicht über die durchgeführten Batchversuche zum Abbau von 1,4- Dichlorbenzol und TCE an Eisen (Sorte a), Aluminium und den palladierten Metallen .....	184

# 1. Einleitung

## **Aufgabenstellung**

Am Ende der Projektlaufzeit wurde nicht nur international, sondern vor allem auch national die Thematik der Reaktiven Wände (v.a. Fe<sup>0</sup>-Barrieren), im breiteren Kreis diskutiert. Zu Beginn des Projektes waren die Anwendungen dieser innovativen Grundwassersanierungstechnologie zur Reinigung CKW-kontaminierter Aquifere erst an wenigen Standorten in Nordamerika in der Erprobungsphase. In diesem Kontext wurden die Ziele des Forschungsvorhabens definiert und die Fragestellung formuliert:

- wie hoch ist die Langzeitstabilität der verwendeten Reaktormaterialien
- wie groß ist die Inhibierungstoleranz der Reaktormaterialien gegenüber hydraulischen und hydrochemischen Veränderungen
- welcher Austrag grundwassergefährdender Abbau- und Umsatzprodukte ist aus den Reaktoren langfristig zu erwarten

Zur Bearbeitung dieser Fragen galt es,

- ein generelles Prozeßverständnis der reduktiven Dehalogenierung von CKW in einem in-situ-Reaktor aus elementarem Eisen zu erlangen
- die hydraulischen und geochemischen Randbedingungen, die die Effizienz der reduktiven Dehalogenierung von CKW via Fe<sup>0</sup>-Oxidation kontrollieren, zu erfassen
- Optimierungsstrategien zu entwickeln und zu testen
- und technisches Know-how beim großskaligen Bau und Betrieb von in-situ-Reaktoren zu schaffen.

Um also die Anwendung des Verfahrens in der Praxis kalkulierbar zu machen, sollte in der wissenschaftlichen Bearbeitung eine Überprüfung der Sicherheitsanforderungen an ein prinzipiell vielversprechendes und kosteneffizientes Sanierungskonzept erfolgen. Hierzu sollte der Einfluß bzw. die Inhibitorwirkung gängiger anorganischer und organischer Komponenten im Grundwasser auf die langfristige Reaktivität der Fe<sup>0</sup>-Granulate in Batch-, Säulen- und 3D-Experimenten untersucht werden und soweit möglich ein Modellkonzept entwickelt, geeicht und validiert werden, um die Möglichkeiten und Grenzen des Verfahrens auf der Basis wissenschaftlicher Untersuchungen zu beurteilen.

## **Voraussetzungen**

Die Projektbearbeitung erfolgte zunächst am Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart in enger Zusammenarbeit mit VEGAS (Versuchseinrichtung zur Grundwasser und Altlastenuntersuchung). Im Zuge der Wegberufung des Antragstellers im letzten Drittel der Projektlaufzeit wurde die Projektbearbeitung verlagert und am Geowissenschaftlichen Institut, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, der Universität Kiel weitergeführt. Am Institut für

Wasserbau der Uni Stuttgart waren gute Voraussetzungen für die Durchführung des Projektes gegeben:

- Einbindung in VEGAS
- Nutzung des VEGAS-Laboratoriums zur Analytik
- Erfahrungen und Vorarbeiten im Bereich der Altlastensanierung am Institut
- Bereitstellung eines Großbehälters in VEGAS für den zunächst geplanten großskaligen 3D-Versuch
- Räumliche Nähe zu Bearbeitern ähnlicher Thematik (z.B. Universität Tübingen)
- Grundsätzlich positive Einstellung der entsprechenden Landesbehörden gegenüber innovativer Grundwassersanierung

Auch wenn das VEGAS-Laboratorium gut ausgerüstet war, mußten für die Bearbeitung der anfallenden Proben zusätzliche Geräte beschafft werden (z.B. Ionenchromatograf, HPLC). Im Zuge der Verlagerung der Projektbearbeitung nach Kiel konnten die Großgeräte zunächst ausgeliehen werden und darüber hinaus in einer Übergangsphase die analytische Kompetenz des VEGAS Labors weiter genutzt werden, so daß auch am neuen Bearbeitungsstandort ähnlich gute Voraussetzungen für die Projektbearbeitung gegeben waren. Am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Kiel, dem ein eigenes Analytiklabor zugeordnet ist, wurden über Jahre Fragestellungen der Grundwasserchemie bzw. der Transportprozesse im Grundwasser bearbeitet. Da zum Zeitpunkt der Projektverlagerung auf den 3D-Versuch zugunsten von Felduntersuchungen an realen Anwendungen verzichtet worden war, konnte die Restbearbeitung am neuen Standort problemlos erfolgen, außer daß es zu einer zeitlichen Verzögerung bedingt durch die Umsiedlung der Arbeitsgruppe kam.

### **Planung und Ablauf**

Entsprechend der Projektplanung wurden zunächst Materialien ausgewählt, die potentiell geeignet für die in-situ-Sanierung von CKW-belasteten Grundwassern waren. Mit Hilfe von Batchversuchen konnte dann eine Entscheidung für die Materialien herbeigeführt werden, mit denen die Projektbearbeitung fortgesetzt werden sollte. In den folgenden Batch- und Säulenversuchen wurde der Einfluß gängiger Grundwasserinhaltsstoffe auf das Abbauverhalten untersucht, ein Prozeßverständnis entwickelt, sowie Optimierungsansätze erprobt. Entgegen der ursprünglichen Projektplanung wurde das Untersuchungsprogramm erweitert, um auch den Einfluß von Chlorid und  $H_4SiO_4$  auf den Abbauprozess zu charakterisieren. Die stärkste Divergenz zwischen Projektplanung und -durchführung ist der Verzicht auf das großskalige Gerinneexperiment. Während der Projektlaufzeit bot sich die Gelegenheit, sich an der Planung, Installation und Überwachung von  $Fe^0$ -Reaktoren zur Sanierung realer Grundwasserschäden zu beteiligen, so daß in Absprache mit dem BMBF auf das Großgerinneexperiment verzichtet werden konnte. In den Felduntersuchungen konnten kostengünstiger und für die Einführung der Sanierungstechnologie am nationalen



Markt mit größerer Signalwirkung die gleichen Fragestellungen wissenschaftlich bearbeitet werden.

### **Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Projektes**

Die Anwendung von  $\text{Fe}^0$  zur in-situ-Sanierung CKW-kontaminierter Aquifere war zu Beginn des Projektes auf wenige Pilotstandorte in Nordamerika beschränkt, wobei allen Anwendungen ein niedriger Mineralisierungsgrad des Grundwassers gemeinsam war. Die größte Erfahrungsdauer lag bei etwa 1.5 Jahren.

Auch wenn die prinzipielle Eignung unedler Metalle zur reduktiven Dehalogenierung chlorierter Pestiziden seit Anfang der 70er bekannt ist, wurde erst etwa 10 Jahre vor Beginn des Projektes die Bedeutung von nullwertigen Eisen für die Grundwassersanierung erkannt, in den folgenden Jahren die Anwendung in geochemischen Barrieren konzeptioniert und durch die kanadische Firma EnviroMetal Inc. (EMI) patentiert. In Deutschland ist der Lizenzgeber des Verfahrens die Firma I.M.E.S. GmbH, Wangen.

Neben den zum Zeitpunkt der Projektbeantragung kaum geklärten Präzipitatbildungen und deren Einfluß auf die Langzeitreaktivität waren aber selbst, trotz der bereits erfolgten Anwendung in der Praxis, die genauen Prozeßabläufe der reduktiven Dechlorierung von CKW via  $\text{Fe}^0$  sowie die die Kinetik kontrollierenden Parameter noch relativ ungeklärt und standen im Interesse der wissenschaftlichen Forschung (z.B. Chlorierungsgrad, pH-Wert, Oberflächengröße). Auch wenn unbestritten war, daß die reduktive Dehalogenierung ein abiotischer und elektrochemischer Prozeß ist, war die Summengleichung des Prozesses ungeklärt. So war nicht bekannt, ob molekularer Wasserstoff oder auch  $\text{Fe}^{2+}$  für die Dechlorierung notwendig waren oder ob die Reduktion höherchlorierter Kohlenwasserstoffe über mehrere Stufen verläuft (was als wahrscheinlich galt) oder das Endabbauprodukt direkt gebildet wird.

Die existierenden alternativen Verfahren zur Sanierung bzw. Sicherung von CKW-Schadensfällen, wiesen in der Praxis meist eine Reihe von Problemen auf und waren in der Regel auch recht kostenintensiv. Die wichtigsten Verfahren waren: "pump & treat"-Verfahren, Mikrobieller Abbau oder Kapselung.

Die folgenden Literaturstellen und Konferenzbeiträge geben den Stand der Wissenschaft zum Projektbeginn wieder: BORONINA & KLABUNDE (1995), CIRPKA & HELMIG (1994), DAMKE (1995), DVWK (1991), GILLHAM (1995), GILLHAM & BURRIS (1992), GILLHAM ET AL. (1993), GILLHAM & O'HANNESIN (1993), GROPPER & HÖGG (1994), METHESON & TRATNYEK (1994), STARR & CHERRY (1994) UND WEATHERS ET AL. (1995)

**Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Im Rahmen der Projektbearbeitung gab es Zusammenarbeiten auf verschiedenen Teilgebieten mit folgenden Institutionen und Firmen:

- VEGAS
- Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Tübingen
- Umweltforschungszentrum Halle/Leipzig
- Institut für Umweltschutz, Fachgebiet Umweltmikrobiologie und Technische Hygiene, TU Berlin
- Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel (Spurenanalytik)
- I.M.E.S. GmbH, Wangen
- Mull & Partner Ingenieurgesellschaft mbH
- Institut Fresenius, Taunusstein
- Institut für Luft- und Raumfahrt der Universität Stuttgart (Gasanalytik)

**Berichte und Publikationen:**

Eine Liste der mit diesem Projekt im Zusammenhang stehenden Publikationen, Tagungsbeiträgen, Berichten, Promotionsschriften und Diplomarbeiten findet sich im Anhang. Im Rahmen der Projektbearbeitung konnten zwei Promotionen angefertigt und eine dritte teilweise bearbeitet werden, insgesamt 8 Diplomarbeiten zum Abschluß gebracht, bisher 18 Publikationen in Fachzeitschriften veröffentlicht und auf insgesamt 57 Konferenzbeiträgen die Ergebnisse dem Fachpublikum vorgestellt werden. Darüber hinaus konnte in einzelnen Beratungsgesprächen die Thematik in Behörden und Ämtern sowie bei Altlasteneignern und -sanierern erläutert werden und damit nicht unwesentlich zur heutigen Akzeptanz der Sanierungsmethode in Deutschland beigetragen werden.

## 2. Reaktionswände

### 2.1 Stand der Entwicklung bei Reaktionswänden

Wahrscheinlich hat keine neu entwickelte Grundwassersanierungstechnologie soviel Interesse hervorgerufen, wie die reaktiven geochemischen Barrieren. Dies liegt zum einen an dem guten Verhältnis zwischen Kosten und Effizienz und zum anderen an der Möglichkeit, mit reaktiven Wänden Grundwasserkontaminationen zu sanieren, die mit anderen Methoden nur kostenintensiv und schwierig zu bearbeiten sind. In der Mehrzahl der heute installierten Reaktionswände (full scale oder pilot scale) wird metallisches Eisen eingesetzt, um eine Kontamination in ungiftige Stoffe umzuwandeln oder zu fixieren.

Mit  $\text{Fe}^0$  können organische Verbindungen dehalogeniert werden und anorganische Grundwasserkontaminanten wie Cr(VI) reduziert oder gefällt werden. Daneben wird, in "funnel & gate"-Systemen, Aktivkohle eingesetzt und auch organische Materialien wurden erfolgreich in in-situ Anwendungen verwendet um Nitrat oder Sulfat aus dem Grundwasser zu entfernen. In den letzten Jahren wurden eine Reihe von Materialien untersucht, um eine Reaktivitätssteigerung sowohl in  $\text{Fe}^0$ -Systemem als auch in Bioabbau-Systemen zu erreichen. Eine umfangreiche Zusammenstellung findet sich z.B. in POWELL et al., (1998), die bestuntersuchten Feldanwendungen in Nordamerika sind ebenfalls in einem Bericht der EPA zusammenfassend dargestellt (EPA, 1999). In der Tabelle 1 sind die Stoffe aufgelistet, über deren Status der Reinigungsmöglichkeit in Reaktionswänden Informationen der Literatur entnommen werden können.

In der Bundesrepublik wurde erst 1998 mit den ersten Installationen an drei öffentlich geförderten Modellstandorten in Rheine (LCKW), Karlsruhe (PAK) und Tübingen (LCKW) sowie an einigen ausschließlich privat finanzierten Standorten (z.B. Denkendorf, Edenkoben) begonnen (TEUTSCH et al., 1999). Im Großforschungsvorhaben SAFIRA werden in 5 in-situ-Reaktoren die Kombinationsmöglichkeit von reaktiven Materialien zur Abreinigung komplexer Grundwasserkontaminationen untersucht und neue Materialien entwickelt (WEIß et al., 1997).

Es gibt derzeit zwei unterschiedliche Bauformen für Reaktionswände, "funnel & gate"-Systeme und vollflächig durchströmte Wände. Für beide Installationsarten sind Tiefbauarbeiten in gewissen Umfang notwendig, so daß die Anwendung der Technologie bisher auf Teufen von weniger als 25 m beschränkt bleibt. Modernere Techniken, das reaktive Material in den Untergrund einzubringen, wie z.B. überschnittene Bohrpfahlwände, Injektionsverfahren, "hydrofracturing" oder Kryo-Verfahren können dazu beitragen, diese Teufenbeschränkung zu überwinden.

Die meisten Probleme, die im Zusammenhang mit der Anwendung von Reaktionswänden auftraten, konnten auf einen zu kleinen Erkundungsumfang oder einer der Fragestellung

nicht angepaßten Erkundung des jeweiligen Schadensfalls zurück geführt werden. Partielle Höherbelastungen im Anstrom der Reaktionswand oder eine Unter- bzw. Umströmen von reaktiven Barrieren konnte als Ursache identifiziert werden (frdl. mündl. Mitt., Prof. Dr. Puls). Auch die eigenen Erfahrungen am Standort Rheine zeigten, daß im wesentlichen hydraulische Unwägbarkeiten und starke Schwankungen der Zustrombelastung zu einer nachlassenden Reinigungsleistung führten, wenn Zustrom- und Abstromkonzentration als Leistungsindex gewertet werden.

Das stetig anwachsende Interesse an dieser Technologie zeigt sich allein in der Anzahl der themenbezogenen Veröffentlichungen, so listet die "Eisen-Referenz"-Datenbank des Grundwasserforschungszentrums des Oregon Graduate Institute of Science and Technology, Portland (<http://cgr.ese.ogi.edu/ironrefs>) über 100 Literaturstellen zum Thema Eisen in Reaktionswänden allein für den Zeitraum 1998 bis 2000 auf. Auf den Internetseiten der EPA finden sich zahlreiche Beispiele für erfolgreiche Anwendungen von Reaktionswänden und darüber hinaus Richtlinien zur Installation von Reaktionswänden oder auch Wirtschaftlichkeitsstudien (<http://www.epa.gov/ada/eliz.html>). Insgesamt zeigt sich das Internet derzeitig neben Fachtagungen als die aktuellste und ausführlichste Informationsquelle, so ist auch das Remedial Technologies Development Forum (<http://www.rtdf.org>) und das Permeable Reactive Barrier Action Team (<http://www.rtdf.org/public/permbarr/default.htm>) im Netz erreichbar.

Tab. 1: Stoffe und ihre Reinigungsmöglichkeiten mit Reaktionswänden (POWELL et al., 1998)

<b><u>Kontaminanten behandelbar mit Reaktiven Wänden</u></b>			
Organische Kontaminanten		Anorganische Kontaminanten	
Methane	Tetrachlormethan Trichlormethan Dichlormethan	Spuremetalle	Chrom Nickel Blei Uran Technecium Eisen Mangan Selen Kupfer Kobalt Cadmium Zinc
Ethane	Hexachlorethan 1,1,1-Trichlorethan 1,1,2-Trichlorethan 1,1-Dichlorethan	Anionen	Sulfat Nitrat Phosphat Arsen
Ethene	Tetrachlorethen Trichlorethen cis-1,2-Dichlorethen trans-1,2-Dichlorethen 1,1-Dichlorethen Vinylchlorid		
Propane	1,2,3-Trichlorpropan 1,2-Dichlorpropan		
Aromate	Benzol Toluol Ethylbenzol		
Andere	Hexachlorbutadien 1,2-Dibromoethan Freon 113 N-Nitrosodimethyldiamin		
<b><u>Stoffe die derzeit nicht mit Fe<sup>0</sup> behandelt werden können</u></b>			
organische Komponenten		anorganische Komponenten	
Dichlormethan 1,2-Dichlorethan Monochlorethan Monochlormethan		Chlorid Perchlorat	
<b><u>Komponenten mit unbekanntem Potential</u></b>			
organische Komponenten		anorganische Komponenten	
Chlorbenzole Chlorphenole eine Reihe von Pestiziden PCBs		Quecksilber	

## 2.2 Allgemeine Methodik

An dieser Stelle soll die grundsätzliche Methodik der im Mittelpunkt dieses Projektes stehenden Laborversuche dargestellt werden. Abweichungen von der allgemeinen Form sind in den einzelnen Kapiteln kurz beschrieben und in ausführlicher Form in den entsprechenden Dissertationen, Diplomarbeiten, Veröffentlichungen und Zwischenberichten dokumentiert.

### 2.2.1 Batchversuche

Zur Durchführung der dynamischen Batchversuche wurden 20 ml Reaktionsgefäße (GC-Vials) verwendet. Nach Einfüllung des Reaktormaterials werden die Vials mit den Lösungen (CKW und ionischem Zusatz) ohne überstehende Gasphase vollständig befüllt und anschließend durch Aluminiumkappen mit teflonbeschichteten Butylgummidichtungen verschlossen (Abb. 1).

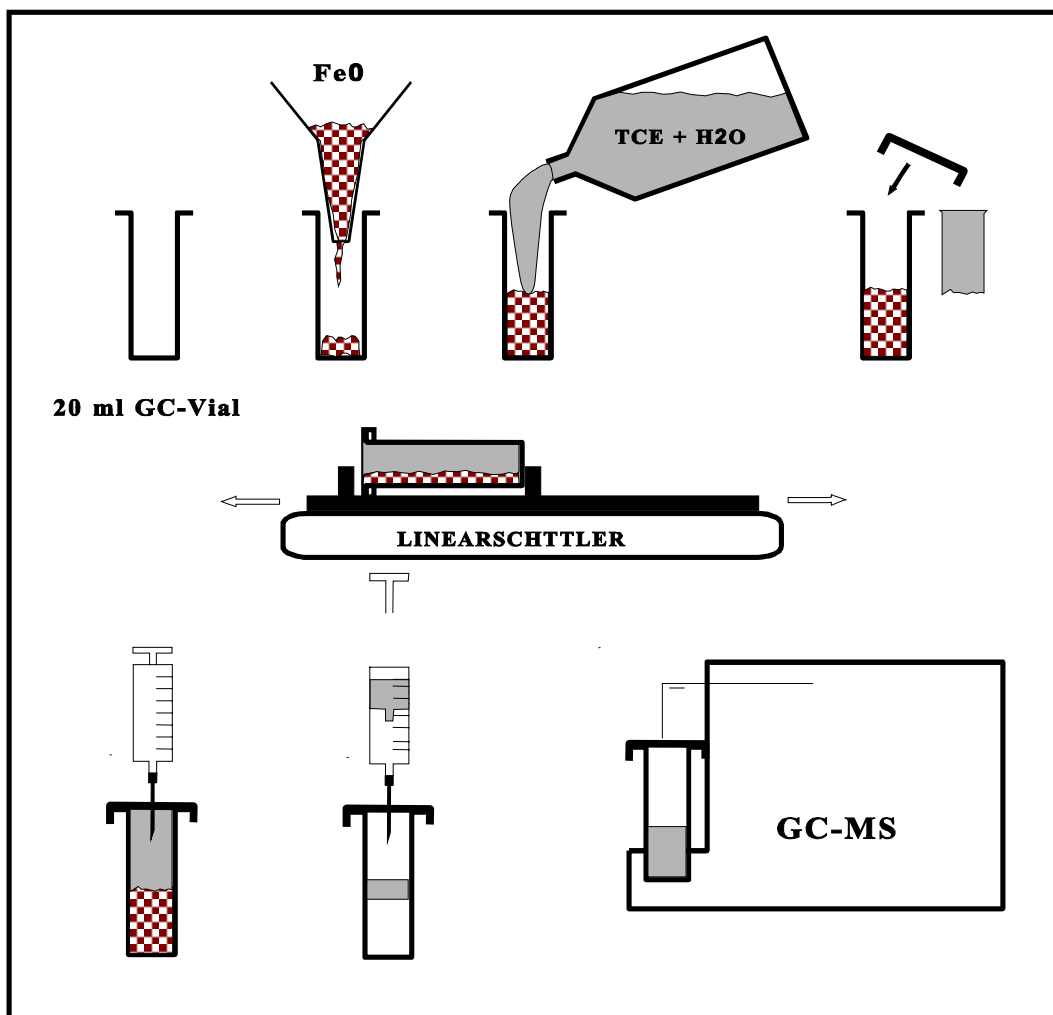


Abb. 1: Schema zum Ablauf der Batchversuche.

Die Einwaage des Reaktormaterials richtete sich nach der Größe der reaktiven spezifischen Oberfläche, so daß aus Gründen der Vergleichbarkeit der Quotient aus Festphasenoberfläche und Lösungsvolumen annähernd konstant blieb. In der überwiegenden Zahl der Versuche wurde kommerziell erhältlich Fe<sup>0</sup> (Hartguß-Strahlmittel DIAMANT rund, GH-R 1-1.6 mm, Fa. Würth) verwendet. Mit einer spezifischen Oberfläche (Bestimmung nach Methode von BRUNAUER, EMMETT + TELLER) von 0.043 m<sup>2</sup>/g und einer Einwaage von 30 g/Vial wurde das angestrebte Verhältnis aus Metalloberfläche/Lösungsvolumen auf etwa 0.071 m<sup>2</sup>/ml eingestellt. Um Beeinflussungen der Reaktionsrate durch diffusive Transportlimitierungen zu minimieren wurden die Reaktanden mit Hilfe eines Linearschüttlers (LABOSHAKE LS 5 RO 5, Fa. Gerhardt) mit einer Schüttelfrequenz von 200 Hz durchmischt. Insgesamt mindestens 11 Probenahmezeitpunkte ermöglichten eine der Reaktionskinetik angepaßte Datendichte. Drei Parallelproben pro Zeitpunkt erhöhten die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Proben der Stammlösungen (ohne Metall) ermöglichten die Erfassung evtl. auftretender Entgasungsprozesse während des Befüllens, des Schüttelns und der Probenahme. Alle Proben wurden mit einem 0.2 µm Membranfilter (regenerierte Cellulose-Acetat, Fa. Scheicher & Schüll) filtriert, um Sorptionsprozesse der CKW (auch anderer Inhaltsstoffe) an feinkörnigen und kolloidalen Festphasen nach der Probenahme zu verhindern.

### 2.2.2

**S**

#### äulenversuche

Um mögliche Beeinflussungen des CKW-Abbaus durch Grundwasserkonstituenten, Transportlimitierungen des Abbaus und Permeabilitätsverringerungen infolge von Präzipitatbildungen und Wasserstoffentwicklung, sowie den Austrag grundwassergefährdender Abbau- und Umsatzprodukte zu erfassen, wurden eine Reihe von Säulenversuchen in Betrieb genommen.

Die Säulen bestanden aus Plexiglas<sup>®</sup> oder HDPE (Hochdichtes Polyethylen), waren 100 cm lang mit einem Durchmesser von 10 cm (Abb. 2). Neben Zu- und Ablauf erlauben insgesamt 9 Beprobungsöffnungen (Probeports) die Aufnahme repräsentativer Konzentrationsprofile entlang der Fließstrecke. Die Beprobung erfolgte mittels permanent installierter 10 cm langer korrosionsbeständiger Kanülen (ID: 1mm) mit Luer-Lock-Anschluß und PE-Einwegspritzen. Vorversuche zeigten, daß diese Versuchsrandbedingungen (ohne Fe<sup>0</sup>-Füllung) zu keinen signifikanten TCE-Verlusten infolge von Sorptions- und Entgasungsprozessen führten. Aus der Einwaage der naß eingebauten (Proctor-Verdichtung), chemisch unvorbehandelten kugelförmigen Eisenpartikel (GH-R 1-1.6 mm), das Säulenvolumens und der Materialdichte von 7.4 g/cm<sup>3</sup> (Fa. Würth) ergab sich eine Gesamtporosität von 37 %. Das Verhältnis von Metalloberfläche zu Porenwasservolumen lag demnach bei 0.45 m<sup>2</sup>/ml. Unter Verwendung des hydraulischen Modellprogrammes ASM konnte mit ca. 5 cm die Mächtigkeit einer Kiesfilterlage (DOROSILIT Kristallquarz, 3-5 mm) am Beginn der Fließstrecke so dimensioniert werden, daß über den gesamten Fließquerschnitt eine 1-dimensionale Strömung in dem Fe<sup>0</sup>-Reaktionsraum gewährleistet wurde. Eine zweite Kiesfilterlage über

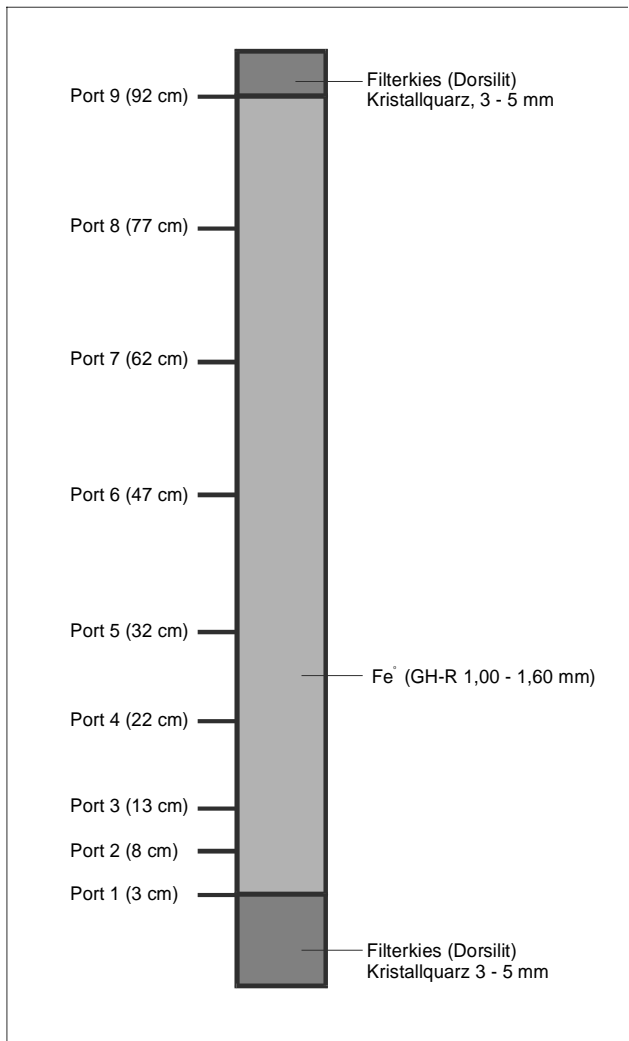


Abb. 2: Schematische Darstellung einer Versuchssäule.

dem  $Fe^0$ -Reaktionsraum verhinderte den Zutritt von Luftsauerstoff an das Eisen und damit unerwünschte Korrosionsprozesse. Nicht zuletzt aus Kostengründen wurde teilweise auf die vorgesehene Vorratshaltung der CKW-Lösungen in elastischen Tedlar®-Beuteln verzichtet und statt dessen ein leistungsfähigeres System aus Misch- und CKW-Lösungskammern konzipiert und in Betrieb genommen. Eine mehrkanalige Präzisions-Peristaltikpumpe (IPC-12, Fa. Ismatec) förderte dabei demineralisiertes Wasser in ein 400 ml Lösungsgefäß, dem die zu lösende CKW-Phase (TCE) im Überschuß zugegeben wurde. Eine Förderrate von ca. 0.06 ml/min ergab bei einem Volumen von 400 ml eine durchschnittliche Aufenthaltszeit von etwa 111 Stunden (ein Volumenaustausch in der Lösungskammer) und gewährleistete damit die Herstellung einer kontinuierlich gesättigten TCE-Lösung (ca. 1100 mg/l). Mit dem Einsatz einer zweiten mehrkanaligen

Peristaltikpumpe (MC-MS/CA 8, Fa. Ismatec) und einem Mischgefäß konnten mit variablen Pumpraten verschiedene Verdünnungen und damit für die Säulenexperimente stets unterschiedliche TCE-Zulaufkonzentrationen erreicht werden. Sämtliche Lösungen der Misch- und Lösungskammern wurden mit einem Multimagnetrühr-System (VARIOMAG HP 15, Fa. H+P) mit 15 Rührstellen durchmischt. Sorptionsinerte Teflonschläuche (PTFE, ID 4 mm, AD 6 mm) ermöglichten einen verlustfreien Transfer des gelösten TCE zwischen Mischkammern und Versuchssäulen.

Zur Erfassung von Permeabilitätsverringierungen infolge Präzipitatbildungen wurde anstelle der vorgesehenen induktiven Druckaufnehmer mittels Piezometerharfen ebenfalls eine kostengünstigere Alternative gefunden. Das Anbringen von Schläuchen an den Niveaus der Beprobungsöffnungen ermöglichte Messungen von Druckdifferenzen an einer Piezometerharfe und damit die Berechnung von Permeabilitätsverringierungen.

Im Vergleich zu Säulenversuchen, wie sie bisher im allgemeinen praktiziert wurden und bei denen nur eine Beprobung der Zu- und Abläufe erfolgte, stellen die für dieses Projekt



konzipierten Versuchssäulen eine wesentliche Weiterentwicklung mit entscheidenden Vorteilen dar. Anhand der zehn Meßpunkte ist es möglich, die Ordnung der Reaktionskinetik direkt zu bestimmen, somit müssen hierzu keine Annahmen getroffen werden, wie dies bei einem System mit nur zwei Meßpunkten der Fall ist. Auch mit Systemen, die entlang der Fließstrecke 2-3 Probenahmestellen besitzen läßt sich ein Übergang zwischen unterschiedlichen Reaktionskinetiken kaum nachvollziehen. Um bei Änderungen des Abbauverhaltens der organischen Kontaminanten eine Korrelation zu parallelen Reaktionen geogener oder anthropogener Grundwasserkonstituenten ableiten und diese gegebenenfalls quantifizieren zu können, ist ebenfalls eine möglichst hohe Auflösung der Konzentrationsverläufe innerhalb der Reaktionsräume erforderlich. Die in diesem Bericht beschriebenen Ergebnisse belegen, daß die gewählte Versuchsanordnung zur Dimensionierung reaktiver Fe<sup>0</sup>-Wände geeignet und erforderlich ist.

## 2.3 Einführung in die Thermodynamik, Kinetik und die Reaktionsmechanismen der Redox-Prozesse in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden

### 2.3.1 Thermodynamische Grundlagen von Redoxreaktionen

Die Reduktion von LHKW via Fe<sup>0</sup> ist ein - aufgrund seines großen Potentialunterschiedes - relativ schneller Prozeß, der deshalb häufig mit der chemischen Gleichgewichtsthermodynamik beschrieben werden kann (vgl. Abb. 3). Entsprechend der Grundlagen der Thermodynamik kann eine chemische Reaktion unter den herrschenden Bedingungen (Druck, Temperatur, Aktivitäten der Spezies) nur dann erfolgen, wenn die Änderung der GIBBS'schen freien Energie ( $\Delta G$ ) einen negativen Wert aufweist (WEDLER 1985, KAESCHE 1990). Im chemischen Gleichgewicht ( $\Delta G = 0$ ) ist die Geschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion gleich und die Aktivitäten der Produkte und Edukte stellen sich entsprechend der für jede chemische Reaktion charakteristischen

Gleichgewichtskonstanten  $K$  nach Gleichung [1] ein. Hierbei ist mit  $\Delta G_r^0$  der Standard- oder Referenzzustand ( $p = 1 \text{ atm}$  und  $T = 298 \text{ K}$ ) bezeichnet, wofür die Aktivitäten aller Reaktionsteilnehmer ( $a_k$ ) gleich 1 sein müssen.  $R$  bezeichnet die universelle Gaskonstante ( $R = 8.314 \text{ kJ / K mol}$ ) und  $T$  die absolute Temperatur [K].

$$[1] \quad \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \\ = \Delta G^0 + \ln \Pi (a_k^{i_k})$$

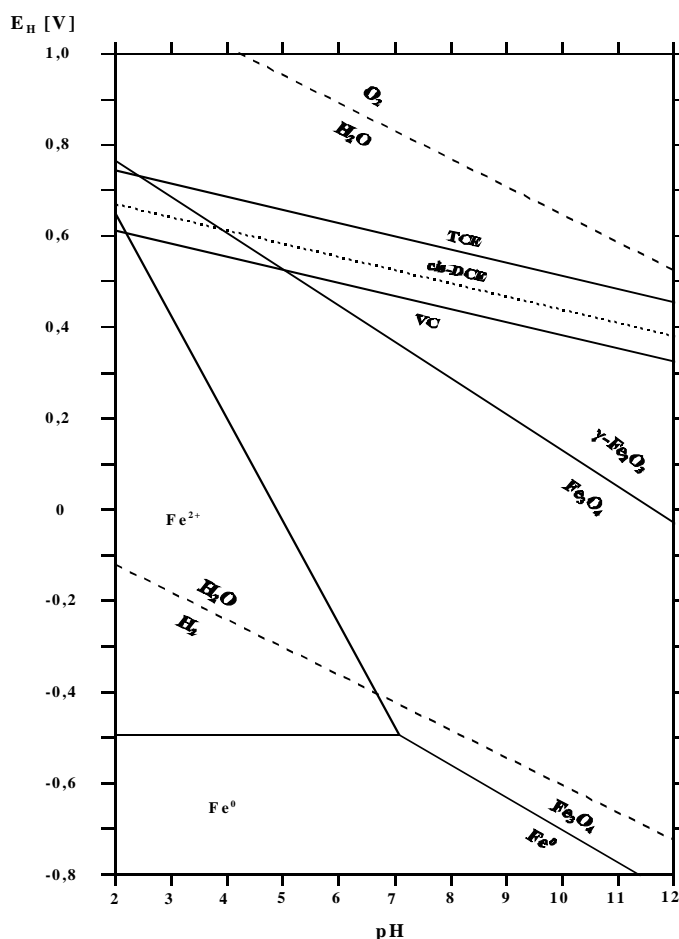


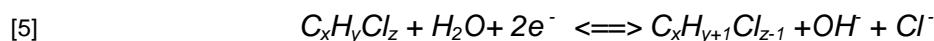
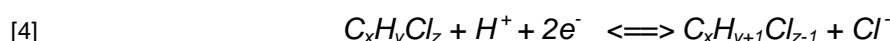
Abb. 3: E<sub>H</sub>-pH-Diagramm des Systems (Fe<sup>0</sup>/TCE/H<sub>2</sub>O) bei Standardbedingungen (25 °C, 1bar) mit [Fe<sup>2+</sup>] = [Cl] = 10<sup>-3</sup> M.

Bei elektrochemischen Reaktionen heterogener Natur muß jedoch weiter berücksichtigt werden, daß an der Phasengrenzfläche Metall - Elektrolyt ein Potentialabfall erfolgt. Es wird davon ausgegangen, daß im Inneren des Metalls ebenso wie im Elektrolyt selbst kein weiterer Potentialabfall erfolgt. Im Gleichgewicht ( $\Delta G_g = 0$ ) ergibt sich aus Gleichung [2] und der ersten NERNST'schen Gleichung die zweite NERNST'sche Gleichung mit dem Gleichgewichtselektrodenpotential  $E$  [3]. Hierin wird mit  $z$  die Anzahl der übergehenden Elektronen und mit  $F$  als dem Produkt aus Elementarladung und LOSCHMIDT-Konstante die FARADAY-Konstante ( $F = 96500$  Coulomb/mol) bezeichnet.

$$[2] \quad \Delta G_g = \Delta G + zFE$$

$$[3] \quad E = E^0 + RT/zF \ln II (a_k^{ik})$$

Die Reduktion von  $H^+$  unter genormten Bedingungen (Standardwasserstoffelektrode:  $E^0 = 0$  bei  $p(H_2) = 1$  atm,  $a_{H^+} = 1$  Mol) dient als Bezugspunkt für alle übrigen Halbreaktionen, die somit als Oxidationsreaktionen formuliert werden. Bei der Berechnung der Standardreduktionspotentiale  $E_H^0(W)$  in Abb. 4 wurden Bedingungen zu Grunde gelegt, die für CKW-kontaminierte Grundwasserleiter repräsentativer sind, als der Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode (pH 7 bzw.  $a_{H^+} = 10^{-7}$  M,  $a_{Cl^-} = 10^{-3}$  M,  $a_{Me^{z+}} = 10^{-6}$  M). Das chemische Potential von  $H^+$  und  $e^-$  kann in Lösung definitionsgemäß gleich Null gesetzt werden (z.B. UHLIG 1975). Unter diesen Randbedingungen ergeben sich für die Reduktionspotentiale der Hydrogenolyse chlorierter Verbindungen ([4] bzw. [5]), die als nukleophile Substitutionsreaktion den Hauptabbaupfad der Dechlorierung darstellt, bei Gleichheit der Aktivitäten von chloriertem Edukt und Produkt in Lösung folgende Zusammenhänge:



$$[6] \quad E_H^0(W) = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{C_xH_yCl_z} a_{H^+}}{a_{C_xH_{y+1}Cl_{z-1}} a_{Cl^-}}$$

$$= \left( \frac{G_g^0 + RT \ln H}{zF} \right)_{C_xH_yCl_z} - \left( \frac{G_g^0 + RT \ln H}{zF} \right)_{C_xH_{y+1}Cl_{z-1}} - G_{Cl^-}^0 - 0.118$$

Unter Verwendung der kalorischen Daten und der Henry-Konstanten wurde  $E^0_H (W)$  für die wichtigsten chlorierten Ethene und chlorierten Aromaten berechnet. Der bestimmende Anteil für das Redoxpotential ist dabei in allen Fällen das mit -0.68 V stark negative chemische Potential des Chloridions in Lösung. Dies führt dazu, daß die chlorierten Aliphaten und Aromaten ein hohes Redoxpotential aufweisen und die Differenzen zwischen den Einzelstoffen nicht allzu groß sind. Im allgemeinen sinkt das Standardreduktionspotential mit abnehmendem Chlorierungsgrad (Ausnahme DCE - VC - Ethen). Entsprechend der thermodynamischen Daten ist also zu erwarten, daß chlorierte Ethene und Aromaten mit einer Reihe natürlicher Redoxpartner ebenso wie elementarer Metalle vollständig dechloriert werden können. Der Abbauprozess von CKW an elementarem Eisen ist jedoch kinetisch limitiert, wie im nachfolgenden Kapitel dargestellt wird.

Ebenso wie alle aufgelisteten CKW sind eine Reihe anorganischer Grundwasserinhaltsstoffe und Wasser thermodynamisch instabil gegenüber  $Fe^0$ . Selbst in ionenarmen Wässern sind Konkurrenzreaktionen wie die aerobe und anerobe Korrosion zu erwarten. Jedoch auch anorganische Grundwasserinhaltsstoffe unterliegen einem kinetisch stark limitierten Umsatz, so daß die erste Feldanwendung einer  $Fe^0$ -Reaktionswand seit nunmehr 5 Jahren als langzeitstabil bezeichnet werden kann (O'HANNESIN & GILLHAM 1998).

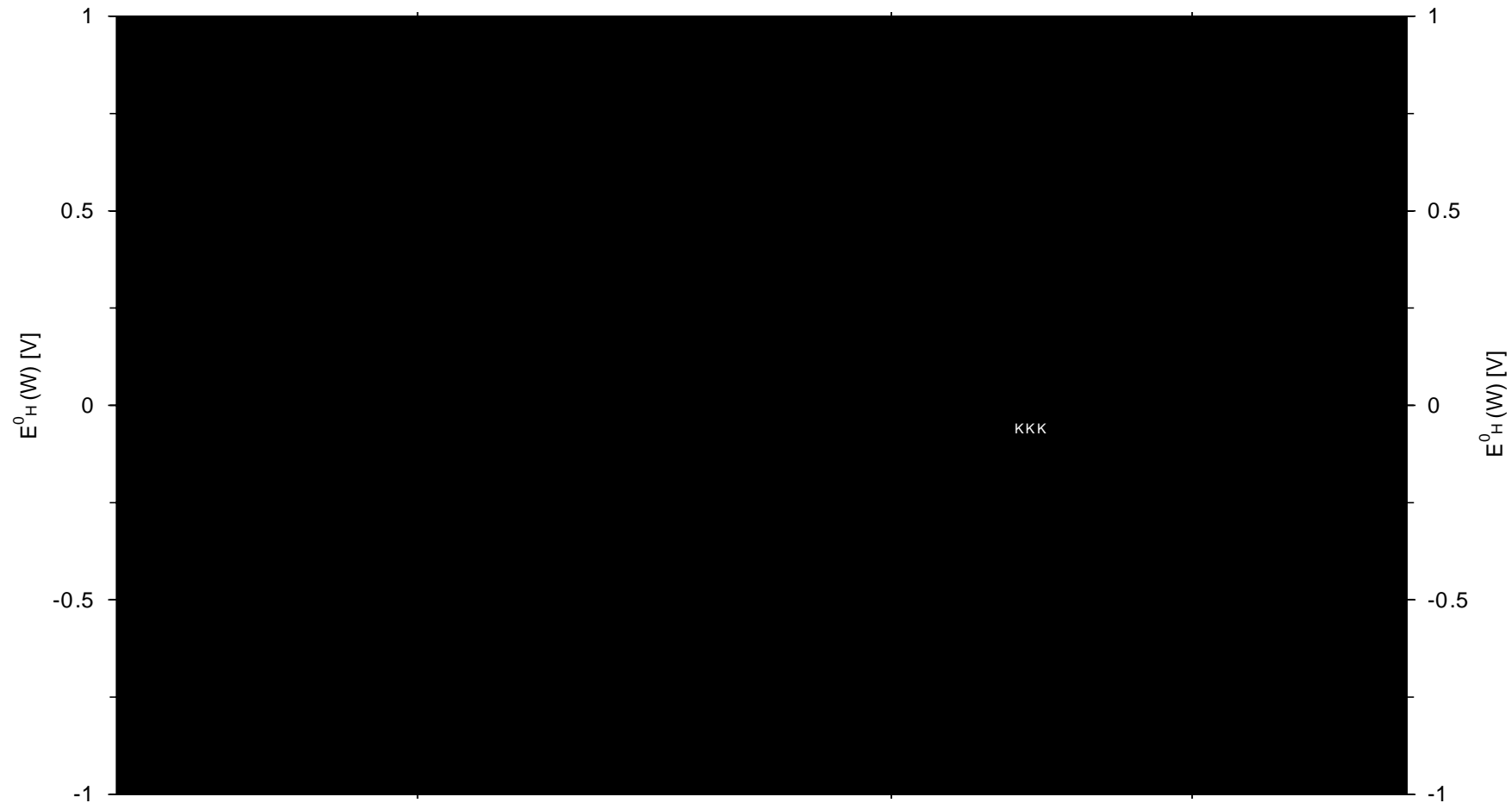


Abb. 4: Reduktionspotentiale ausgewählter CKW [6] und anorganischer Grundwasserinhaltsstoffe (verändert nach DAHMKE et al., 1996) sowie elementarer Metalle (verändert nach KAESCHE, 1990) für  $a_{H^+} = 10^{-7}$  M,  $a_{Cl^-} = 10^{-3}$  M,  $a_{Me^{z+}} = 10^{-6}$  M

### 2.3.2 Die Kinetik der reduktiven Dechlorierung von CKW im H<sub>2</sub>O-Fe<sup>0</sup>-X-System

Für die Berechnung der Aufenthaltszeit eines kontaminierten Grundwassers innerhalb einer Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand, die benötigt wird, um die Konzentration der Schadstoffe auf ein erforderliches Maß zu verringern, ist die Kenntnis der Reaktionskinetik von zwingender Notwendigkeit. Hierfür wurden von (LIEDL et al., 1999) Mindestverweilzeiten in in situ-Reaktoren für die in natürlichen Prozessen am häufigsten auftretenden ganzzahligen Reaktionsordnungen sowie die teilweise bei heterogenen Reaktionen auftretenden gebrochenen Ordnungen vergleichend prognostiziert. In Fällen, für die sich der Abbauprozess nicht über den gesamten relevanten Konzentrationsbereich mit einer einheitlichen Ordnung der Reaktionskinetik beschreiben läßt, sind für die Dimensionierung weiterhin die Grenzkonzentrationen zu bestimmen, bei denen sich ein Wechsel der Reaktionsordnung vollzieht.

#### 2.3.2.1 Reaktionsordnungen

Die beobachtete Konzentrationsabnahme von CKW in Lösung in Gegenwart von elementarem Eisen wird von einer Reihe von Autoren sowohl für Batch- als auch für Säulenversuche mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung beschrieben [7] (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994; HELLAND et al., 1995; SIVAVEC & HORNEY, 1995; GOTPAGAR et al., 1997).

$$[7] \quad \frac{dc}{dt} = -k_{1,obs}c$$

$k_{1,obs}$  beobachtete Ratenkonstante pseudo-erster Ordnung [1/s]

Der Begriff "pseudo" wird verwendet, da dieser kinetische Parameter von einer Reihe von Einflußfaktoren abhängen kann, was in den folgenden Abschnitten näher dargestellt wird. Wichtigster Einflußfaktor ist die Eisenoberflächenkonzentration in Lösung, die sich über weite Bereiche proportional zur Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung verhält (Abb. 5).

Dies erklärt sich dadurch, daß die Dechlorierung an elementarem Eisen eine heterogene Reaktion ist. JOHNSON et al. (1996) normierten deshalb in ihrer Literaturzusammenstellung die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung auf die jeweilige Eisenoberflächenkonzentration, um Aussagen hinsichtlich einer Substanz- und Materialspezifität der Abbaukinetik treffen zu können. Die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten für jeweils einen CKW weisen trotz Normierung eine Variabilität von bis zu zwei Zehnerpotenzen auf. Ein Vergleich hinsichtlich einer Abhängigkeit von der jeweiligen Eisensorte zeigt, daß sich selbst für ein und dieselbe Eisensorte beträchtliche Differenzen in der Abbaugeschwindigkeit ergeben können (vgl. Abb. 6). Dies ist darauf zurückzuführen, daß die für die Praxis relevanten Eisenmaterialien im allgemeinen aus

recyclierten Grundstoffen hergestellt werden und sich somit im Rahmen einer gewissen Schwankungsbreite Abweichungen in der Zusammensetzung zwischen unterschiedlichen Lieferungen ergeben.

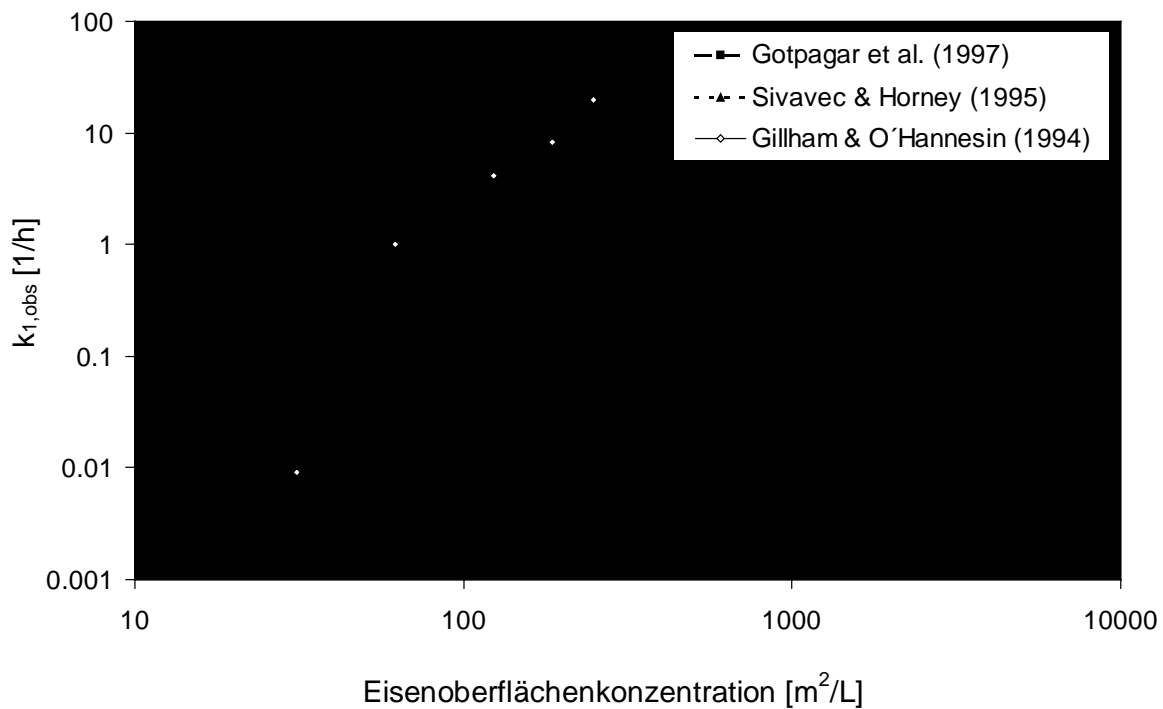


Abb. 5: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung von der eingesetzten Eisenoberflächenkonzentration.

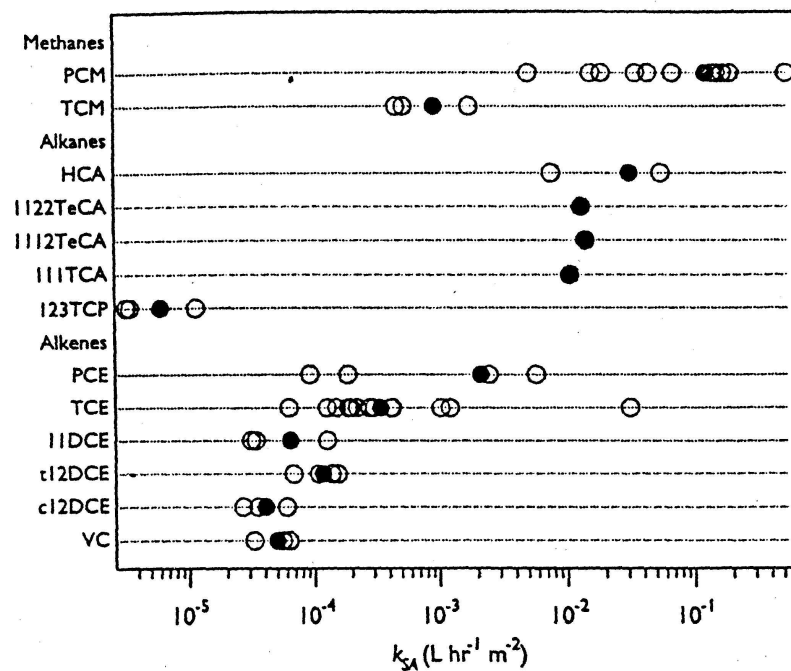


Abb. 6: Normierte Abbaukonstanten pseudo-erster Ordnung von chlorierten Aliphaten an verschiedenen Eisensorten (aus TRATNYEK et al., 1997,  $k_{SA} \equiv k_{1,obsn}$ )

Generell läßt sich festhalten, daß die gesättigten chlorierten Aliphate im allgemeinen schneller abgebaut werden als die korrespondierenden ungesättigten Substanzen und daß die Abbaugeschwindigkeit mit sinkendem Chlorierungsgrad abnimmt. Ein sinkender Chlorierungsgrad bedeutet im allgemeinen aber auch eine Abnahme des Redoxpotentials (vgl. Abb. 4) und somit konnten gute Korrelationen zwischen dem Halbstufenpotential einer Reihe von CKW und deren Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung erzielt werden (GILLHAM & O'HANNSIN, 1994; JOHNSON et al., 1996; ROBERTS et al., 1996). Neuere Ansätze, die Struktur einer Substanz mit ihrer Reaktivität an elementarem Eisen zu koppeln (sog. QSAR-Modelle: Quantitative Structure Activity Relationship), korrelieren die Energie des niedrigsten unbesetzten Orbitals mit der Geschwindigkeitskonstanten (TRATNYEK & SCHERER, 1998). Beide Ansätze implizieren, daß nur die Reaktion entscheidend ist für die Umsatzrate und berücksichtigen nicht einen möglichen limitierenden Einfluß von Transport und Sorption. Nicht erklärt werden kann durch diese Korrelationen, warum beispielsweise chlorierte Benzole im Gegensatz zu chlorierten Ethenen trotz annähernd gleichen Redoxpotentials (vgl. Abb. 4) ebenso wie Chlorethan und Dichlormethan nicht abgebaut werden.

Ebenfalls keine Berücksichtigung findet in diesen rein reaktionsorientierten statistischen Modellen, daß in letzter Zeit zunehmend Ergebnisse publiziert werden, die auf eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung mit steigender CKW-Konzentration hinweisen (SCHERER & TRATNYEK, 1995; JOHNSON et al., 1996; BURRIS et al., 1997; JOHNSON et al., 1998). Insbesondere die Ergebnisse von JOHNSON et al. (1998) bezüglich des Abbaues von Tetrachlormethan in gut durchmischten Batchversuchen deuten an, daß die Abbaurate sich einem Maximum annähert und bei hohen Konzentrationen sich der Abbau entsprechend einer Kinetik pseudo-nullter Ordnung vollzieht [8].

$$[8] \quad \frac{dc}{dt} = -k_{0,obs}$$

$k_{0,obs}$  beobachtete Ratenkonstante pseudo-nullter Ordnung

$[mol/m^3s]$

### 2.3.2.2 Kombination einer Abbaukinetik nullter und erster Ordnung

Da sich der Abbau von LCKW häufig nicht durchgehend mit einer Kinetik konstanter Ordnung (z.B. nullte, erste oder gebrochene Ordnung) beschreiben läßt, entwickelten JOHNSON et al. (1998) ein Modell für ihre Daten, das eine Kinetik nullter und erster Ordnung kombiniert und die maximale Umsatzrate  $k_0$  sowie den Parameter  $K_{1/2}$  an die Daten anpaßt, welcher der gelösten Konzentration bei halbmaximaler Reaktionsgeschwindigkeit entspricht [10]. Das Modell basiert auf einem allgemeinen Ansatz für heterogene Reaktionen von ZEPP & WOLFE (1987) und geht von einer Kinetik erster Ordnung für Sorption, Desorption und



Reaktion der sorbierten Spezies aus [9]. Die Autoren treffen folgende idealisierende Annahmen, um Gleichung [10] ableiten zu können:

1. Homogenität der reaktiven Oberflächenplätze;
2. näherungsweise stationäre Bedingungen:  $dc_s/dt \approx 0$ ;
3. schnelle Desorption der Reaktionsprodukte, so daß  $\theta = c_s/(A_{Fe}R_{Fe})$ ;
4. quantitative Dominanz der gelösten Spezies:  $c \gg c_s$ .

$$[9] \quad \frac{dc_s}{dt} = k_s(1-\theta)A_{Fe}R_{Fe}c - k_{ds}c_s - k_{rs}c_s$$

$$[10] \quad \frac{dc}{dt} = -\frac{cA_{Fe}R_{Fe}\rho_m k_{rs}}{c + (k_{ds} + k_{rs})/k_s} = -\frac{ck_0}{c + K_{1/2}}$$

$c$	gelöste Konzentration des CKW	[mol/m <sup>3</sup> ]
$c_s$	Konzentration des CKW am Eisen	[mol/kg]
$k_s$	Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für Sorption an Fe	[m <sup>3</sup> /mols]
$k_{ds}$	Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für Desorption	[1/s]
$k_{rs}$	Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für Reaktion der sorbierten Spezies an Fe	[1/s]
$\theta$	Anteil der belegten Oberflächenplätze	[1]
$A_{Fe}$	spezifische Oberfläche	[m <sup>2</sup> /kg]
$R_{Fe}$	Reaktionsplatzdichte auf der Eisenoberfläche	[mol/m <sup>2</sup> ]
$\rho_m$	Massenkonzentration des Eisens	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_A$	Oberflächenkonzentration des Eisens	[m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]
$k_0$	Ratenkonstante nullter Ordnung gefittet nach Gleichung 2.9	[mol/m <sup>3</sup> s]
$K_{1/2}$	Konzentrationskonstante für halbmaximale Reaktionsgeschwindigkeit berechnet nach Gleichung 2.9	[mol/m <sup>3</sup> ]
$k_1$	Ratenkonstante erster Ordnung berechnet nach Gleichung 2.9	[1/s]

Man erkennt, daß für hohe gelöste Konzentrationen ( $c \gg (k_{ds} + k_{rs})/k_s$ ) Gleichung [10] gegen eine Kinetik nullter Ordnung konvergiert und daß die Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  sich aus dem Produkt der Volumenkonzentration der reaktiven Plätze ( $R_{Fe}\rho_A$ ) und der Reaktivität des Eisens ( $k_{rs}$ ) ergibt [11]. Für sehr kleine gelöste Konzentrationen ( $c \ll (k_{ds} + k_{rs})/k_s$ ) ergibt sich eine Kinetik erster Ordnung und die Geschwindigkeitskonstante für diesen Bereich läßt sich mit Gleichung [12] berechnen. Für Gleichgewichtssorption ( $k_{ds} \gg k_{rs} \implies K_{1/2} = k_{ds}/k_s$ ) entspricht  $K_{1/2}$  der gelösten Konzentration bei halb-maximaler Sättigung der Reaktionsplätze und damit der reziproken Steilheit der Sorptionsisothermen.

$$[11] \quad k_0 = A_{Fe} R_{Fe} \rho_m k_{rs} = R_{Fe} \rho_A k_{rs}$$

$$[12] \quad k_1 = \frac{k_0}{K_{1/2}}$$

Aus den ersten Versuchen, die im Rahmen des Forschungsprojektes durchgeführt wurden, konnte abgeleitet werden, daß die unter Kapitel 2.3.2 beschriebenen Modelle, die zu diesem Zeitpunkt bereits entwickelt waren und von einem Abbau erster Ordnung ausgehen, den Abbauprozess teilweise nur unzureichend wiedergeben. Somit stellte sich die Aufgabe, einen neuen Modellansatz zu entwickeln, mit dessen Hilfe sich der Abbau von TCE an  $Fe^0$  für alle in der Praxis auftretenden Konzentrationsbereiche prognostizieren läßt. Speziell hierzu erfolgte eine Reihe von Schüttel- und Säulenversuchen, die zum Aufbau und zur Validierung dieses Modells dienten. Zeitgleich zu diesem Vorgehen publizierten JOHNSON et al. (1998) eine Modelldarstellung (vgl. Kapitel 2.3.2.2), die auf den gleichen Ansätzen basierte, die Kombination einer Abbaukinetik nullter und erster Ordnung beinhaltet und somit die im Rahmen des vorliegenden Projektes erhaltenen Ergebnisse bestätigte. Diese Ergebnisse werden im folgenden zusammenfassend aufgeführt und erläutert, eine umfassendere Darstellung erfolgte bereits innerhalb der Veröffentlichung "Combined Zero- and First-Order Kinetic Model of the Degradation of TCE and *cis*-DCE with Commercial Iron" (WÜST et al., 1999).

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Batchversuche zeigen, daß für den Abbau von TCE an dem untersuchten Eisengranulat nur bei Konzentrationen  $< 20 \mu\text{Mol}$  eine Kinetik erster Ordnung vorliegt (entsprechend  $\ln(\text{TCE}/\text{TCE}_{\text{sg}}) < -6$ ) in Abb. 7). Mit zunehmender TCE-Konzentration nimmt die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung ( $k_{1,obs}$ ) ab und somit dominiert zu Versuchsbeginn eine Kinetik pseudo-nullter ( $k_{0,obs}$ ) Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden nach Gleichung [13] bzw. [14] für die in Abb. 7 und Abb. 8 als unterbrochene Linien dargestellten Bereiche berechnet und sind in Tab. Tab. 2 zu finden.

$$[13] \quad \frac{d[\text{TCE}]}{dt} = -k_{1,obs} [\text{TCE}]$$

$$[14] \quad \frac{d[\text{TCE}]}{dt} = -k_{0,obs}$$

Tab. 2: Kinetische Parameter des erweiterten Modells im Vergleich mit den Parametern pseudo-erster und pseudo-nullter Ordnung

CKW	Reaktives Eisen	$k_{0,n}$ [nmol/hm <sup>2</sup> ]	$K_{1/2}$ [μMol]	$k_{1,n}$ [mL/hm <sup>2</sup> ]	$k_{0,obsn}$ [nmol/hm <sup>2</sup> ]	$k_{1,obsn}$ [mL/hm <sup>2</sup> ]
PCE <sup>(B)</sup>	HCl-vorbeh. Fe <sup>0</sup> + 2% m. Pyrit	1.5	12.5	0.12		
TCE <sup>(B)</sup>	HCl-vorbeh. Fe <sup>0</sup> + 2% m. Pyrit	9.0	64	0.14		
TCE (I)	poliertes Fe <sup>0</sup>	21.0±1.3	13.1±3.0	1.60	20.7	1.43
TCE (II)	poliertes Fe <sup>0</sup>	17.2±2.8	25.5±6.3	0.68	15.5	0.55
TCE (Mittel)		19.1	19.3	1.14	18.1	0.99
cis-DCE (I)	poliertes Fe <sup>0</sup>	34.9 ±2.4	171±4.8	0.20	21.9	0.26
cis-DCE (II)	poliertes Fe <sup>0</sup>	38.7±4.2	104 ±13	0.37	30.1	0.19
DCE (Mittel)		36.4	138	0.29	26.0	0.23

Normierung der kinetischen Parameter erster und nullter Ordnung auf die Eisenoberflächenkonzentration von 0.2 m<sup>2</sup>/mL (TCE (I), TCE(II)) bzw. 0.53 m<sup>2</sup>/mL (cis-DCE(I)) und 0.77 m<sup>2</sup>/mL (cis-DCE (II))

<sup>(B)</sup> Parameter berechnet durch Transformation der erweiterten LANGMUIR Isothermen in die (gewöhnliche) LANGMUIR Isotherme für die Daten von BURRIS et al. (1995)

Um die Abbaukinetik von TCE über den gesamten Konzentrationsbereich der durchgeführten Versuche zu beschreiben, muß ein Modellansatz gewählt werden, der eine Kinetik erster mit einer Kinetik nullter Ordnung kombiniert. Solch ein Modellansatz wurde für heterogene chemische Reaktionen entwickelt und geht von einer Kinetik erster Ordnung für die Sorption der gelösten Spezies wie auch für die Desorption und Reaktion der sorbierten Spezies aus. Unter den oben formulierten Voraussetzungen können die sorbierten Konzentrationen, die in reaktiven Fe<sup>0</sup>-Wänden nicht zu messen sind, eliminiert werden, so daß eine Modellgleichung resultiert, in der nur gelöste Konzentrationen als Meßdaten eingehen [15]. Ein entsprechender mathematischer Modellansatz hat sich auch für mikrobielle Transformationsreaktionen bewährt (Monod-Kinetik). Die Modellparameter für die gelösten TCE-Konzentrationen können entsprechend Gleichung [15] berechnet werden.

$$[15] \quad \frac{d[TCE]}{dt} = - \frac{[TCE]R_{Fe}k_{RS}\rho_a}{[TCE] + (k_{DS} + k_{RS})/k_S} = - \frac{[TCE]k_0}{[TCE] + K_{1/2}}$$

Die Geschwindigkeitskonstante ( $k_0$ ) nullter Ordnung ergibt sich aus dem Produkt der Anzahl der reaktiven Plätze  $\rho_a R_{Fe}$  (bezogen auf die Oberfläche) und der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Reaktion von sorbiertem TCE ( $k_{RS}$ ). Der Parameter  $K_{1/2}$  entspricht der gelösten TCE-Konzentration bei halb-maximaler Umsatzrate

und ist definiert als die Summe der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für Desorption (bzw. Dissoziation) ( $k_{DS}$ ) und Reaktion von sorbiertem TCE bezogen auf die Sorptionskonstante (Assoziationskonstante) erster Ordnung von gelöstem TCE ( $k_S$ ).

Beide Parameter wurden simultan mit AQUASIM (REICHERT, 1994) unter Minimierung der gewichteten Residuen geschätzt. Für hohe gelöste Konzentrationen ( $TCE > K_{1/2}$ ) ergibt sich aus Gleichung [15] eine Kinetik nullter Ordnung, während für geringe gelöste Konzentrationen ( $TCE < K_{1/2}$ ) eine Kinetik erster Ordnung resultiert. In diesem Konzentrationsbereich kann die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung ( $k_1$ ) mittels Gleichung [16] berechnet werden.

$$[16] \quad k_1 = k_0 / K_{1/2}$$

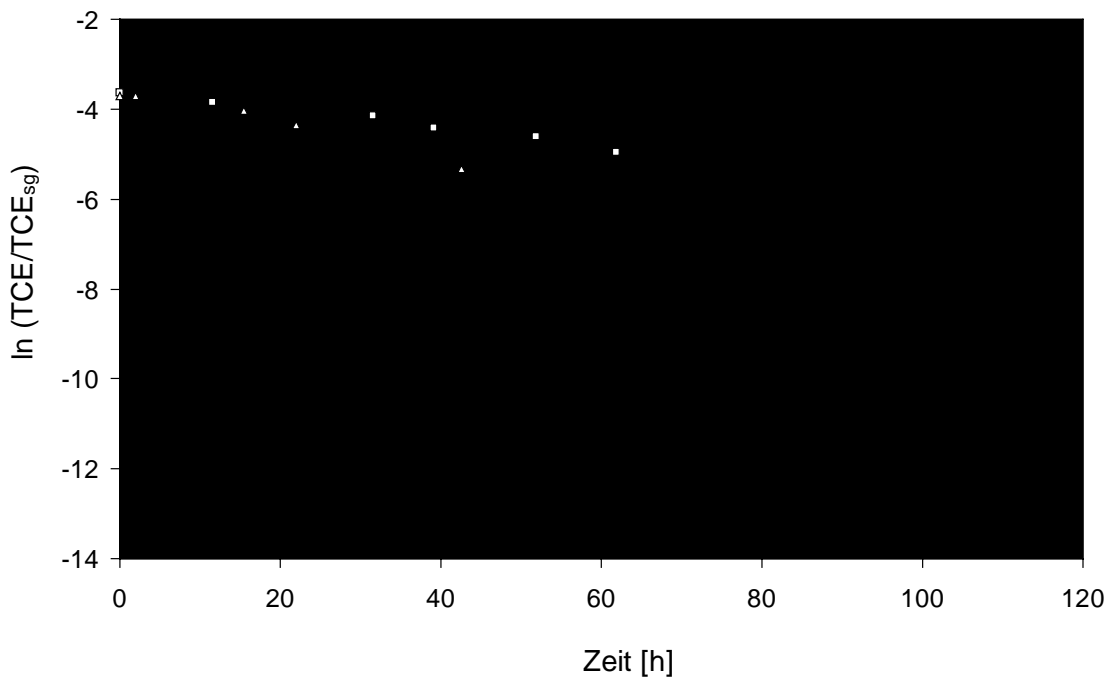


Abb. 7: Gemessene TCE-Konzentrationen (Marker) und Fits des kombinierten Modells (Linien) und des Modells pseudo-erster Ordnung (unterbrochene Linien) für den Abbau von TCE in 2 Schüttelversuchen (I,II)

Das erweiterte Modell ist in der Lage, die Änderung der gelösten TCE-Konzentrationen über den gesamten Bereich abzubilden (Abb. 7, Abb. 8). Die Geschwindigkeitskonstanten nullter und erster Ordnung des kombinierten Modells sind in der gleichen Größenordnung wie die Parameter, die durch Anpassung einer pseudo-nullten bzw. pseudo-ersten Ordnung über einen bestimmten Konzentrationsbereich erhalten wurden (Tab. 2). Sie sind im Durchschnitt aber etwas höher, weil die Anpassung entsprechend der reinen Kinetik bis in den Bereich der gemischten Kinetik reicht und diese somit zum Teil mit berücksichtigt wird.

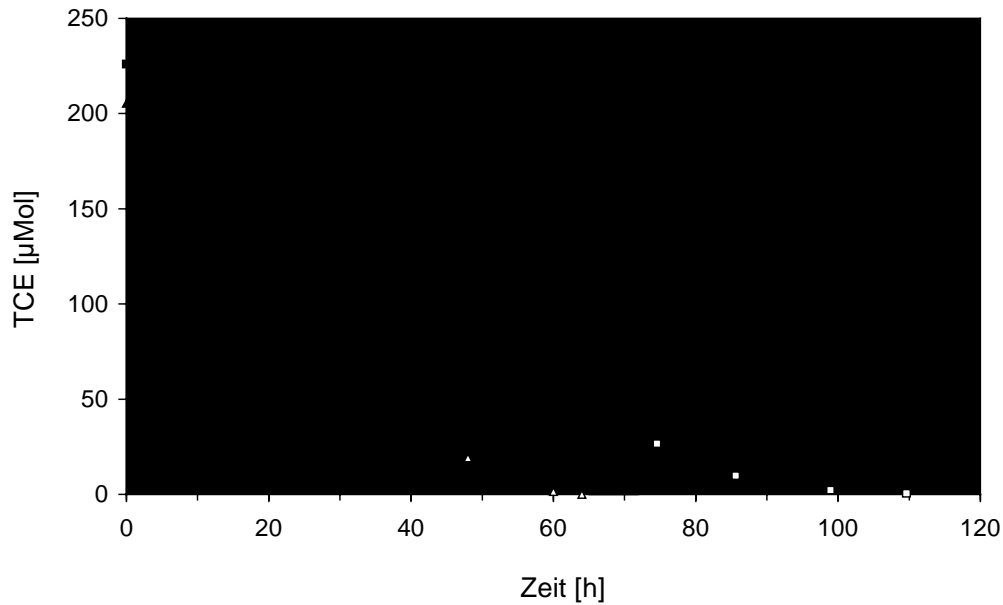


Abb. 8: Gemessene TCE-Konzentrationen (Marker) und Anpassungen des kombinierten Modells (Linien) und des Modells pseudo-nullter Ordnung (unterbrochene Linien) für den Abbau von TCE in 2 Schüttelversuchen (I,II)

Für die Berechnung der Mächtigkeit einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand kann somit festgehalten werden, daß bei hohen Konzentrationen der Kontaminanten eine Kalkulation, die nur eine Reaktionskinetik erster Ordnung berücksichtigt, zu einer Überdimensionierung führt. Erfolgt die Auslegung jedoch entsprechend dem dargestellten Modell, das den Übergang einer Abbaukinetik von erster zu nullter Ordnung bei hohen Konzentrationen berücksichtigt, so lassen sich durch die damit verbundenen Einsparungen an  $\text{Fe}^0$ -Granulat die Kosten für eine Sanierungsanlage deutlich senken.

### 2.3.3 Reaktionsmechanismen

Die Kenntnis über die Reaktionsmechanismen und den dadurch vorgezeichneten Abbaupfad ist für die Dimensionierung einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand als auch für die Beurteilung des Sanierungserfolges von besonderer Wichtigkeit. Für die Dimensionierung ist entscheidend, welche der Ausgangssubstanzen und der toxischen Zwischenprodukte am langsamsten abgebaut wird, da sich die Auslegung für die benötigte Aufenthaltszeit hieran ausrichtet. Weiterhin kann eine Sanierungsmaßnahme nur dann als erfolgreich bezeichnet werden, wenn im Falle einer organischen Kontamination die gebildeten Endprodukte als unkritisch zu bezeichnen sind oder sicher gestellt ist, daß diese, sofern sie selbst noch ein Gefährdungspotential aufweisen, im Abstrom rasch abbaubar sind. Im Falle einer Grundwasserbelastung mit anorganischen Substanzen, die innerhalb einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand fixiert werden können, ist der Grad ihrer Remobilisierbarkeit von Bedeutung, der wiederum von der Bindungsform und den dafür verantwortlichen Reaktionsmechanismen abhängig ist.

#### 2.3.3.1 Abiotische reduktive Dehalogenierung organischer Verbindungen

Eine Zusammenstellung langjähriger Grundlagenuntersuchungen der organischen Elektrochemie (z.B. RIFI & COVITZ, 1974) und der organischen Umweltchemie (VOGEL et al., 1987) ergibt, daß als erster Reaktionsschritt bei der Reduktion einfach ungesättigter

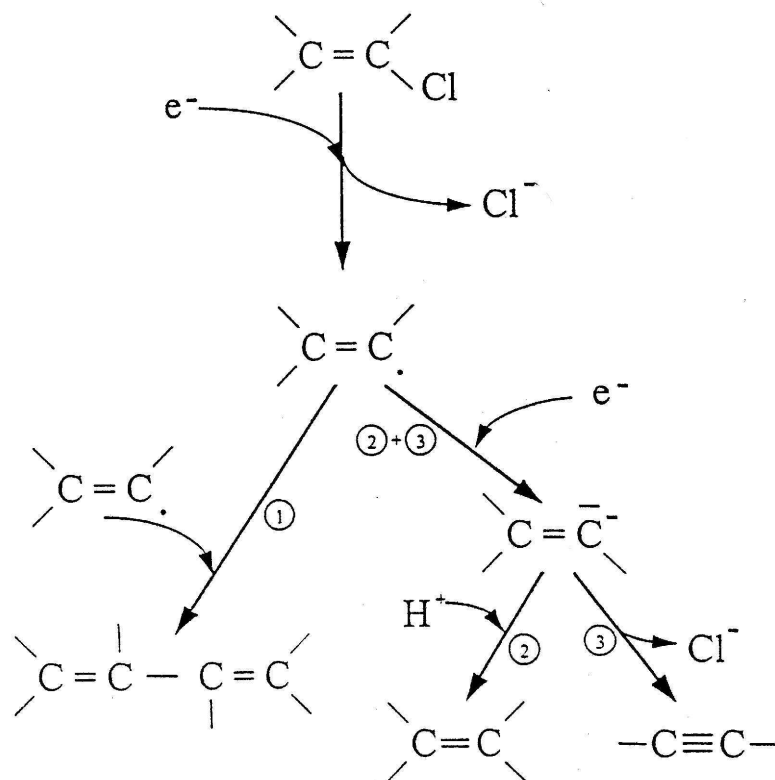


Abb. 9: Schematische Darstellung der Reaktionsmechanismen der Dechlorierung einfach ungesättigter chlorierter Kohlenwasserstoffe (verändert nach RIFI & COVITZ, 1974)

chlorierter Kohlenwasserstoffe ein Elektron auf das energetisch günstigste, unbesetzte  $\pi$ -Orbital unter Bildung eines carbanionischen Radikales übertragen wird. Nach Elimination eines Chlorides bildet sich ein Vinyl-Radikal (Abb. 9). Der weitere Reaktionsweg bietet grundsätzlich drei Möglichkeiten: (1) Es kommt zur Dimerisierung zweier Radikale. (2) + (3) beinhalten die Aufnahme eines weiteren Elektrons. (2) Anschließend Addition eines Protons resultiert in der Substitution von Chlor durch Wasserstoff und ergibt die entsprechende einfach chlorierte Verbindung, was auch als Hydrogenolyse bezeichnet wird. (3) Unter Elimination eines weiteren Chlorides kann alternativ eine dreifach ungesättigte Verbindung entstehen (Dichloro-Eliminierung).

In Abb. 10 sind die Ergebnisse bisheriger Untersuchungen zum Muster der chlorierten Zwischenprodukte und der vollständig dechlorierten Kohlenwasserstoffe als Endprodukte beim Abbau von TCE an Eisen zusammenfassend dargestellt. Nachgewiesen werden konnte von ORTH & GILLHAM (1996) und SIVAVEC & HORNEY (1995) die Bildung aller drei Isomere von Dichlorethen (1,1-DCE, cis-DCE, trans-DCE) und in Spuren auch Vinylchlorid (VC). Diese Untersuchungen stützen somit die Hydrogenolyse als dominierenden Abbauweg. Die Tatsache, daß 1,1-DCE nur in Spuren entsteht, deutet darauf hin, daß der nukleophile Angriff offensichtlich bevorzugt am zweifach chlorierten Kohlenstoff erfolgt. In Untersuchungen von

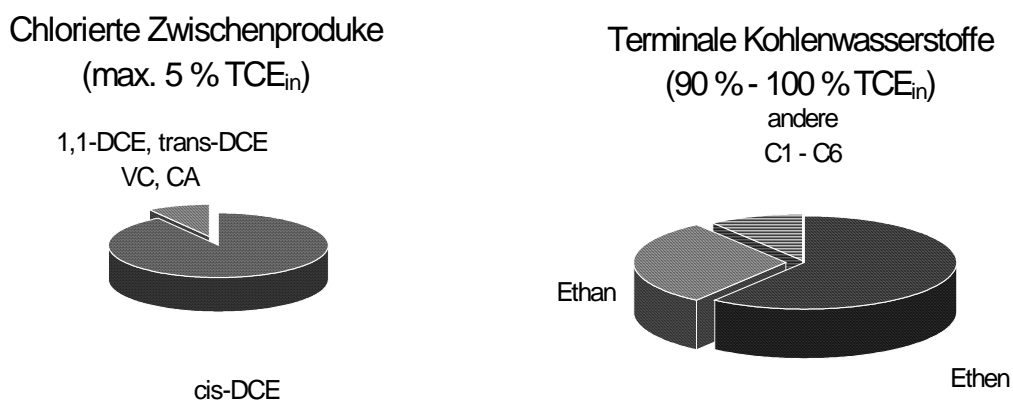


Abb. 10: Muster der chlorierten Zwischenprodukte und der vollständig dechlorierten Endprodukte (Zusammenfassung der Literaturbefunde, s. Text)

SIVAVEC et al. (1995) und CAMPPELL et al. (1997) konnte auch Chloracetylen (CA) nachgewiesen werden, so daß auch Dichloroeliminierung stattfindet. ROBERTS et al. (1996) favorisieren sogar diese als  $\beta$ -Eliminierung zweier Chloratome von benachbarten C-Atomen gegenüber der nukleophilen Substitution, da sich ihrer Meinung nach dadurch der langsamere Abbau von 1,1-DCE und cis-DCE gegenüber trans-DCE erklären läßt. Allen Untersuchungen ist gemeinsam, daß die Summe an freigesetzten chlorierten Zwischenprodukten nie höher ist als 5 % des in Batchversuchen eingesetzten oder in durchströmten Systemen zufließenden TCE (TCE<sub>in</sub>) (GILLHAM, 1996). Trotz dieser geringen

%-Anteile muß wegen der gegenüber TCE deutlich schlechteren Abbaubarkeit und der hohen Toxizität der chlorierten Zwischenprodukte ihrer Bildungs- und Abbaukinetik besondere Aufmerksamkeit, gerade bei der Dimensionierung einer  $Fe^0$ -Reaktionswand, gewidmet werden (vgl. Kapitel 3.2).

Unter den Endprodukten der vollständigen Dechlorierung von TCE dominieren C2-Verbindungen (SIVAVEC & HORNEY, 1995; ORTH & GILLHAM, 1996; LIANG et al., 1997). Eine weitere Aufschlüsselung ergab, daß Ethen in doppelter Menge wie Ethan gebildet wird (ORTH & GILLHAM, 1996). Weiterhin wurden andere kurzkettige Kohlenwasserstoffe (C1 bis C6) mit einem Anteil von bis zu maximal 10 % der gebildeten Kohlenwasserstoffe nachgewiesen (SIVAVEC & HORNEY, 1995; ORTH & GILLHAM, 1996). Für diese Komponenten ergab sich ein für die Rekombination von Kohlenwasserstoffradikalen bekanntes Verteilungsmuster (SIVAVEC et al., 1995; ORTH & GILLHAM, 1996). SIVAVEC & HORNEY (1995) konnten weiter feststellen, daß das Verhältnis von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen zu der Summe von C2-Kohlenwasserstoffen für die Eisensorten höher war, welche einen höheren Kohlenstoffgehalt aufwiesen. ORTH & GILLHAM (1996) stellten die Vermutung an, daß anorganischer Kohlenstoff an kommerziellem Eisen zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen reduziert werden könnte. SIVAVEC & HORNEY (1995) und LIANG et al. (1997) konnten Kohlenstoffbilanzen von 90 % - 100 % erzielen. Geringere Kohlenstoffbilanzen, wie sie mit 70 % von ORTH & GILLHAM (1996) gefunden wurden, sind daher wahrscheinlich eher auf Verluste der leichtflüchtigen Verbindungen durch Ausgasen als durch Sorption zurückzuführen.

Für das primär gebildete Endprodukt Ethen ist zu vermerken, daß auch für diese Substanz ein gesundheitsgefährdendes Potential besteht, das geringer als das von TCE, jedoch äquivalent zu dem von PCE bewertet wird. Unter den reduzierenden Bedingungen im Abstrom einer  $Fe^0$ -Reaktionswand wird Ethen jedoch mikrobiell zu Ethan weiter reduziert, das wiederum von Mikroorganismen unter Reduktion von Oxidationsmitteln wie Sulfat, Nitrat oder Fe(III) rasch zu  $CO_2$  oxidiert wird.

Bisherige Untersuchungen zum Muster der chlorierten Zwischenprodukte des TCE-Abbaues deuten darauf hin, daß unter den möglichen Abbauwegen die  $\beta$ -Eliminierung bei der Dechlorierung von TCE von untergeordneter Bedeutung ist, weil als chloriertes Zwischenprodukt hauptsächlich cis-DCE nachgewiesen wurde (CAMPELL et al., 1997; LIANG et al., 1997). Deshalb wurden bei allen innerhalb des Projektes durchgeführten Versuchen der überwiegende Anteil der Proben auf TCE und cis-DCE, trans-DCE, 1,1-DCE und VC analysiert. Hierbei bestätigte sich, daß grundsätzlich der Anteil von cis-DCE und 1,1-DCE an den gebildeten Metaboliten deutlich überwog und in den meisten Fällen ausschließlich diese Substanzen analysiert werden konnten. Innerhalb des exemplarisch in Abb. 11 dargestellten charakteristischen Batchversuches konnten einzig cis-DCE und 1,1-DCE mit Maximalkonzentrationen nachgewiesen werden, die mit 1 % für cis-DCE und 0.1 % für 1,1-DCE (bez. auf  $TCE_{in}$ ) im unteren Bereich von Literaturvergleichswerten liegen. Aufgrund der geringen Freisetzung an Tochterprodukten konnten diese im gleichen Zeitraum (ca. 120 h)



wieder vollständig dechloriert werden, in dem auch der Abbau von TCE abgeschlossen war. Das kinetische Modell für die chlorierten Tochterprodukte geht davon aus, daß deren Aufbau proportional der Abnahme der TCE-Konzentration in Lösung ist und ein Fraktionierungsfaktor  $f_{TDC}$  den Anteil an abgebautem TCE widerspiegelt, der zum DCE-Aufbau beiträgt [17]. Weiter wird davon ausgegangen, daß ein Abbau der chlorierten Zwischenprodukte mit einer Kinetik erster Ordnung ausreichend beschrieben ist, da ihre absoluten Konzentrationen vergleichsweise gering sind.

$$[17] \quad \frac{d[DCE]}{dt} = f_{TDC} \frac{d[TCE]}{dt} - k_{DCE}[DCE]$$

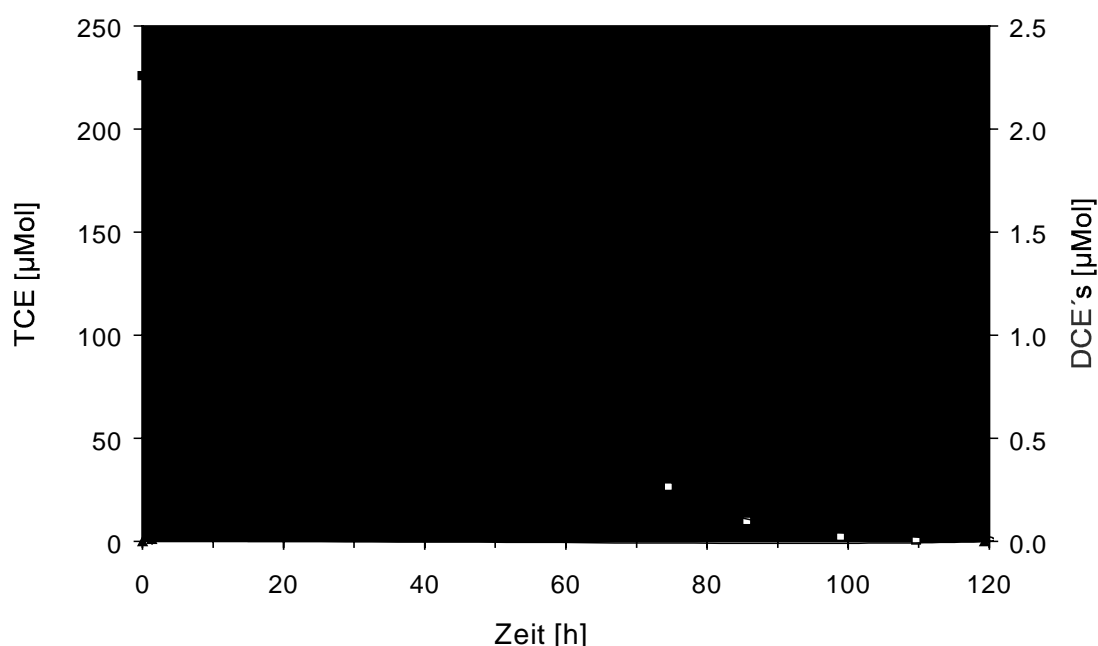


Abb. 11: Gemessene Konzentrationen (Marker) und Modellanpassung (Linien) der Muttersubstanz TCE und der chlorierten Zwischenprodukte cis-DCE und 1,1-DCE

Mit den durchgeführten Untersuchungen (Säulenversuche) konnte für das Hartgußstrahlmittel gezeigt werden, daß sowohl im Bereich einer Abbaukinetik nullter als auch erster Ordnung die reduktive Dehalogenierung des dominanten Metaboliten cis-DCE schneller ist, als die der Muttersubstanz TCE. Hieraus ergibt sich, daß sich die benötigte Verweilzeit der kontaminierten Lösung im Eisengranulat durch die zwischenzeitliche Bildung der Tochterprodukte nicht verlängert (vgl. Kapitel 2.4.4.1). Obwohl es zwischen TCE und cis-DCE am Eisen auch zu einem konkurrierenden Abbauverhalten kommt, kann eine deutliche größere Auslegung einer  $Fe^0$ -Reaktionswand infolge dieses Prozesses ausgeschlossen werden, da sich das Konkurrenzverhalten vor allem auf den Abbau des schneller reagierenden cis-DCE auswirkt (vgl. Kapitel 2.4.4.1). Eine direkte Übertragung dieses Abbauverhaltens auf andere Eisenlegierungen ist zwar nur eingeschränkt möglich, die

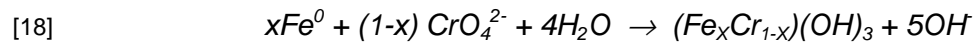
entwickelten Untersuchungsmethoden und Modellansätze erlauben jedoch, für jedes in der Sanierungspraxis einzusetzende Eisenmaterial, eine Abbaucharakteristik aufzustellen.

### 2.3.3.2 Reduktion und Fixierung anorganischer Spezies

Während der Projektlaufzeit zeichnete sich ab, daß neben dem Einsatz von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswände zur abiotischen reduktiven Dehalogenierung von LHKW auch zunehmend die Untersuchung und Anwendung dieser Technologie zur Behandlung von mit anorganischen Kontaminanten belasteter Grundwässer voranschreitet. Aus diesem Grund wurde zusätzlich zum veranschlagten Projektumfang die Untersuchung der reduktiven Fixierung von Cr-Spezies ins das Leistungsspektrum aufgenommen. Schwerpunkte dieser Untersuchungen lagen hierbei auf der Fragestellung des Verhaltens von  $\text{CrO}_4/\text{TCE}$ - und  $\text{CrO}_4/\text{NO}_3$ -Mischkontaminationen, einer bei Grundwasserschäden nicht selten anzutreffenden Schadstoffkombination. Die Ergebnisse hierzu sind ausführlich in den Kapiteln 2.4.3.6 und 2.4.4.2 beschrieben.

Wie u.a. von (SHOKES & MÖLLER, 1999) beschrieben, zeigt sich der Einsatz von  $\text{Fe}^0$  auch zur Behandlung der mit sauren Grubenwässern verbundenen anorganischer Grundwasserkontaminanten als vielversprechend. Saure Grubenwässer zeichnen sich durch extrem niedrige pH-Werte ( $< 3$ ), hohe Sulfatkonzentrationen und hohen Konzentrationen von Schwermetallen aus. Die Reaktion dieser Wässer mit  $\text{Fe}^0$  führt zu einer Erhöhung des pH-Wertes bis in den neutralen Bereich und die Konzentrationen gelöster Metalle können durch verschiedene Prozesse drastisch verringert werden. Cadmium und Kupfer werden durch Reduktion zum elementaren Metall an der  $\text{Fe}^0$ -Oberfläche gebunden. Aluminium fällt als  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oder Aluminium-Hydroxid/Sulfat-Komplex durch den mit der Reduktion des Wassers verbundenen pH-Anstieg (bei  $\text{pH} > 5.5$ ) aus der Lösung aus. Nickel und Zink bilden durch steigenden pH Komplexe mit Hydroxid- und Sulfationen, bei gleichzeitiger mikrobieller Sulfatreduktion werden Nickel und Zink als schwerlösliche Sulfide gefällt. Dies gilt auch für Blei, das bei pH 7 ansonsten gut lösliches  $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$  und  $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$  sowie  $\text{PbCO}_3$  bildet. Arsen und Antimon copräzipitieren mit Eisen, wogegen Chromat durch Reduktion schlecht lösliche Cr(III)-Präzipitate bildet (vgl. Kapitel 2.4.3.6; SHOKES & MÖLLER, 1999)

Zur Sanierung einer Mischkontamination aus Chromat und chlorierten Ethenen wurde 1996 auf dem Gelände des U. S. Coast Guard Support Center bei Elizabeth City (North Carolina) eine  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand installiert (PULS et al., 1999). Die Cr(VI)-Konzentrationen des Anstromes (5.1 mg/l) gingen bereits innerhalb der ersten Zentimeter auf Werte unter 0.01 mg/l zurück und im abstromigen Aquifer konnte Cr(VI) nicht mehr nachgewiesen werden. Oberflächenuntersuchungen an Bohrkernproben bestätigen durch den Nachweis von Cr(III)-Überzügen auf den Eisenpartikeln die Reduktion von Chromat. Die geochemischen Modellierungen der gewonnenen Meßergebnisse deuten an, daß sich nach Gleichung [18]  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3$  als Cr(III)-Phase bildet.



Innerhalb der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Kapazität von  $\text{Fe}^0$  zur reduktiven Fixierung von Cr erschöpfbar ist und sich die Lebenserwartung eines  $\text{Fe}^0$ -Reaktors in Abhängigkeit der eingetragenen Fracht kalkulieren läßt (vgl. Kapitel 2.4.3.6, 2.4.4.2 sowie (SCHLICKER et al., 2000)).

### 2.3.4 Teilprozesse und Einflußfaktoren auf heterogene elektrochemische Reaktionen an Eisen

Während die Produktmuster und Mechanismen der eigentlichen Redoxreaktion gut untersucht sind, tragen bisher nur wenige Untersuchungen der Tatsache Rechnung, daß die Kinetik heterogener elektrochemischer Reaktionen einer Reihe von Teilprozessen und Einflußfaktoren unterliegt (Abb. 12). Ein möglichst genaues Prozeßverständnis ist jedoch erforderlich, um zum einen die Art und Auslegung von Experimenten zur Beantwortung konkreter Fragen optimieren zu können. Zum anderen kann nur unter Kenntnis der Teilprozesse eine korrekte Interpretation der gewonnenen Ergebnisse erfolgen, die dann im weiteren zu Maßnahmen führen kann, mit denen sich z.B. eine Reaktivitätssteigerung erzielen läßt oder die zur Verhinderung von Inhibierungserscheinungen eingesetzt werden können. Am Beispiel der H<sub>2</sub>-Gasentwicklung läßt sich verdeutlichen, daß dieser Prozeß Einfluß auf unterschiedliche Teilschritte der Abbaureaktion nehmen könnte. Grundsätzlich wäre eine Limitierung des Transports von CKW an die Fe<sup>0</sup>-Oberfläche durch Verringerung der Porosität sowie eine erschwerte Sorption der Kontaminanten durch oberflächenblockierenden Wasserstoff möglich. Weiterhin könnte es zu einer Verlangsamung der Durchtrittsreaktion durch Polarisierung kathodischer Bereiche kommen. Aus diesen Gründen sollen im folgenden kurz die aus der Literatur bekannten theoretischen Grundlagen der Teilprozesse, die für die Gesamtreaktion limitierend wirken können, zusammengestellt, durch eigene Kalkulationen ergänzt und im Zusammenhang mit der Zielsetzung des Projektes diskutiert werden.

#### 2.3.4.1 Transportlimitierung

Der erste Teilschritt einer heterogenen Reaktion ist der Transport der gelösten Edukte zum Reaktionsort an der Festphase, in diesem Fall elementares Eisen. Zur Quantifizierung wird in der Literatur das Nernst'sche Modell zugrunde gelegt, welches von einer linearen Abnahme der gelösten Konzentration in der diffusiven Grenzschicht der Dicke  $\delta$  zwischen Hintergrundlösung ( $c$ ) und Grenzfläche ( $c^*$ ) ausgeht (KAESCHE, 1990; INSTITUT FÜR KORROSIONSSCHUTZ DRESDEN, 1996).

Proportionalitätsfaktoren in Gleichung [19] zur Berechnung der Stromdichte sind die FARADAY-Konstante  $F$ , die Anzahl der übertragenen Elektronen  $z$  und der stoffspezifische, aber auch temperaturabhängige molekulare Diffusionskoeffizient  $D_M$ . Bei einer im Vergleich zum Transport sehr schnellen Reaktion kann die gelöste Konzentration an der Phasengrenzfläche als verschwindend angesehen werden ( $c^* \Rightarrow 0$ ). Dann stellt sich die allein durch Diffusion beschränkte maximale Diffusionsgrenzstromdichte  $i_D$  entsprechend Gleichung [20] ein.

$$[19] \quad i = -zFD_M \frac{c - c^*}{\delta}$$

[20]

$$i_D = -zFD_M \frac{c}{\delta}$$

$i$	Stromdichte an der Metalloberfläche	$[A/m^2]$
$i_D$	Diffusive Grenzstromdichte	$[A/m^2]$
$c$	gelöste Konzentration im Massenstrom	$[mol/m^3]$
$c^*$	gelöste Konzentration an der Phasengrenzfläche	$[mol/m^3]$
$\delta$	Dicke der diffusiven Grenzschicht	$[m]$
$D_M$	Molekularer Diffusionskoeffizient	$[m^2/s]$

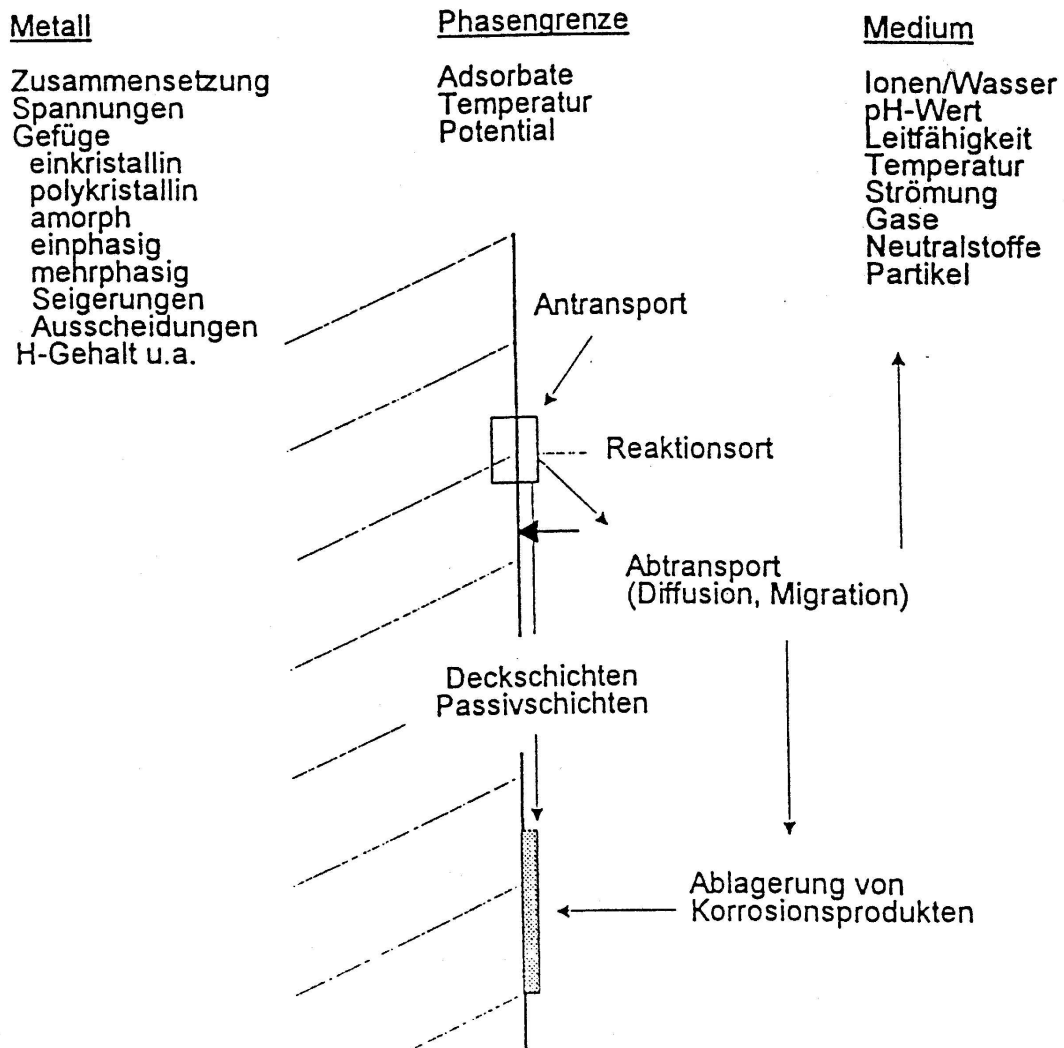


Abb. 12 : Einflussfaktoren und Teilprozesse heterogener Phasengrenzreaktionen (INSTITUT FÜR KORROSIONSSCHUTZ DRESDEN, 1996)

Bei laminarer Strömung ergeben sich folgende Zusammenhänge (LEVICH, 1962; FORKER, 1966; BARD & FAULKNER, 1980; KAESCHE, 1990) für die Diffusionsgrenzschichtdicke:

$$[21] \quad \delta = \text{Const.} \cdot l^{1/2} \nu^{-1/2} \nu^{1/6} D_M^{1/2}$$

Const.	geometrieabhängiger Proportionalitätsfaktor	[m]
$l$	Anströmlänge	[m]
$\nu$	Fließgeschwindigkeit	[m/s]
$\nu$	kinematische Viskosität	[m <sup>2</sup> /s]
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit	[1/s]

Damit resultiert nach Einsetzen von  $\delta$  in Gleichung [20] für die diffusive Grenzstromdichte eine Proportionalität zur Wurzel der Strömungsgeschwindigkeit des Fluides [22]. Unter Verwendung der beiden FARADAYSchen Gesetze läßt sich ein analoger Zusammenhang für die Konzentrationsänderung der entsprechenden elektro-chemisch umgesetzten Spezies ableiten [23]. Zur Charakterisierung der Bedeutung des Transportschrittes an der Gesamtreaktion wird deshalb die Umsatzrate unter Variation der Fließgeschwindigkeit oder Schüttelintensität beobachtet.

$$[22] \quad i_D = - \frac{zF\nu^{1/2} D^{2/3}}{\text{Const.} \cdot l^{1/2} \nu^{1/6}} c$$

$$[23] \quad \frac{dc}{dt} = - \frac{\rho_A \nu^{1/2} D^{2/3}}{\text{Const.} \cdot l^{1/2} \nu^{1/6}} c$$

Eine analoge, in der Verfahrenstechnik übliche Formulierung erhält man mittels dimensionsloser Zahlen (KAESCHE, 1990; LOTZ & HEITZ, 1983; LEVICH, 1962):

$$[24] \quad Sh = \text{Const.} \cdot \sqrt[3]{Sc} \sqrt{Re}$$

Sherwood $Sh = kl / D_M$	(Verhältnis von Gesamter zu diffusivem Massentransport)
Reynolds $Re = \nu l / \nu$	(Verhältnis von Trägheit zu Reibung)
Schmidt $Sc = \nu / D_M$	(Verhältnis von Impuls- zu diffusivem Massentransport)

Um Stoff- und Temperaturabhängigkeit der molekularen Diffusion abschätzen zu können, gibt Tab. 3 eine Übersicht über die Diffusionskoeffizienten ausgewählter CKW und anorganischer Stoffe in Wasser. Die molekularen Diffusionskoeffizienten der CKW wurden nach dem von HAYDUK UND LAUDIE entwickelten halbempirischen Zusammenhang berechnet [25], der von verschiedenen Autoren empfohlen wird (LYMAN et al., 1990; REID et al., 1988).

$$[25] \quad D_M = 1.3 \cdot 10^{-4} \eta^{-1.14} V_{LB}^{-0.59}$$

$\eta$  dynamische Viskosität von Wasser [Pas]

$V_{LB}$  Molvolumen nach LeBas [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]

Tab. 3: Diffusionskoeffizienten ausgewählter CKW und anorganischer Stoffe in Wasser

	$D_M(10^\circ\text{C})$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	$D_M(20^\circ\text{C})$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	$D_M(25^\circ\text{C})$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
$\text{C}_2\text{Cl}_4$	5.6 E-06	7.6 E-06	8.7 E-06
$\text{C}_2\text{HCl}_3$	6.2 E-06	8.4 E-06	9.6 E-06
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	7.1 E-06	9.6 E-06	1.1 E-05
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	8.3 E-06	1.1 E-05	1.3 E-05
$\text{C}_2\text{H}_4$	1.0 E-05	1.4 E-05	1.6 E-05
$\text{C}_6\text{Cl}_6$	3.9 E-06	5.3 E-06	6.1 E-06
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	5.1 E-06	6.8 E-06	7.8 E-06
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	5.5 E-06	7.5 E-06	8.5 E-06
$\text{C}_6\text{H}_6$	6.1 E-06	8.3 E-06	9.4 E-06
$\text{H}^+$	6.5 E-05	8.7 E-05	1.0 E-04 <sup>W</sup>
$\text{Cl}^-$	1.1 E-05	1.6 E-05	1.8 E-05 <sup>W</sup>
$\text{Na}^+$	8.1 E-06	1.1 E-05	1.3 E-05 <sup>W</sup>
$\text{O}_2$	6.5 E-06	8.7 E-06	1.0 E-05 <sup>W</sup>

<sup>W</sup> Diffusionskoeffizienten aus WEDLER (1985), Temperaturkorrektur nach [25].

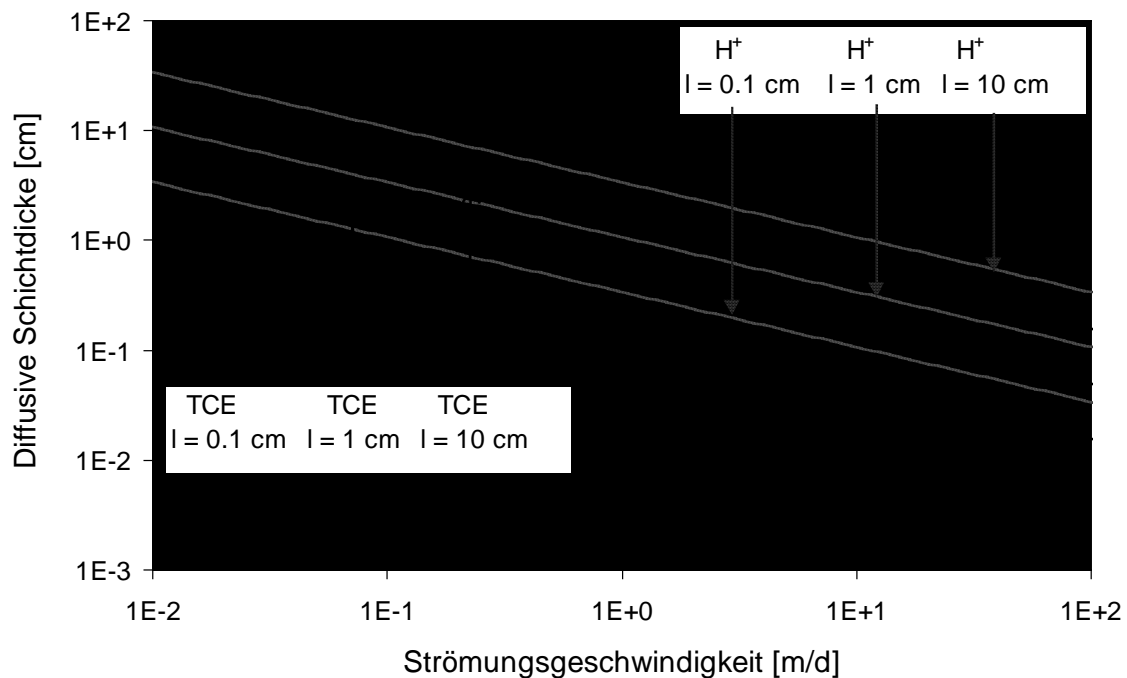


Abb. 13: Erwartete diffusive Schichtdicken von TCE und  $\text{H}^+$  in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit für unterschiedliche charakteristische Längen

Im Zuge der Projektbearbeitung wurden mittels Gleichung [21] diffusive Schichtdicken von TCE und  $H^+$  in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit für unterschiedliche charakteristische Längen berechnet. In einem  $Fe^0$ -Reaktor realisierbare Strömungsgeschwindigkeiten liegen im Bereich von 0.1 - 10 m/d und die mittleren Korndurchmesser bewegen sich im Bereich der in Abb. 13 dargestellten charakteristischen Längen. Somit ergeben sich für  $H^+$  mit 0.1 bis 10 cm und für TCE (bzw.  $O_2$ ) mit 0.05 - 5 cm Schichtdicken, die im Bereich der mittleren Korndurchmesser liegen. In der Korrosionsliteratur werden für  $H^+$  Schichtdicken mit  $10^{-2}$  cm -  $10^{-3}$  cm (KAESCHE, 1990) bis zu 0.1 cm - 0.3 cm (TÖDT, 1961) berichtet. Die hohe Variabilität beruht auf den stark unterschiedlichen Versuchsparametern (Geometrie, Fließgeschwindigkeit), was hinsichtlich einer Übertragbarkeit der Ergebnisse auf  $Fe^0$ -reaktive Wände zu beachten ist.

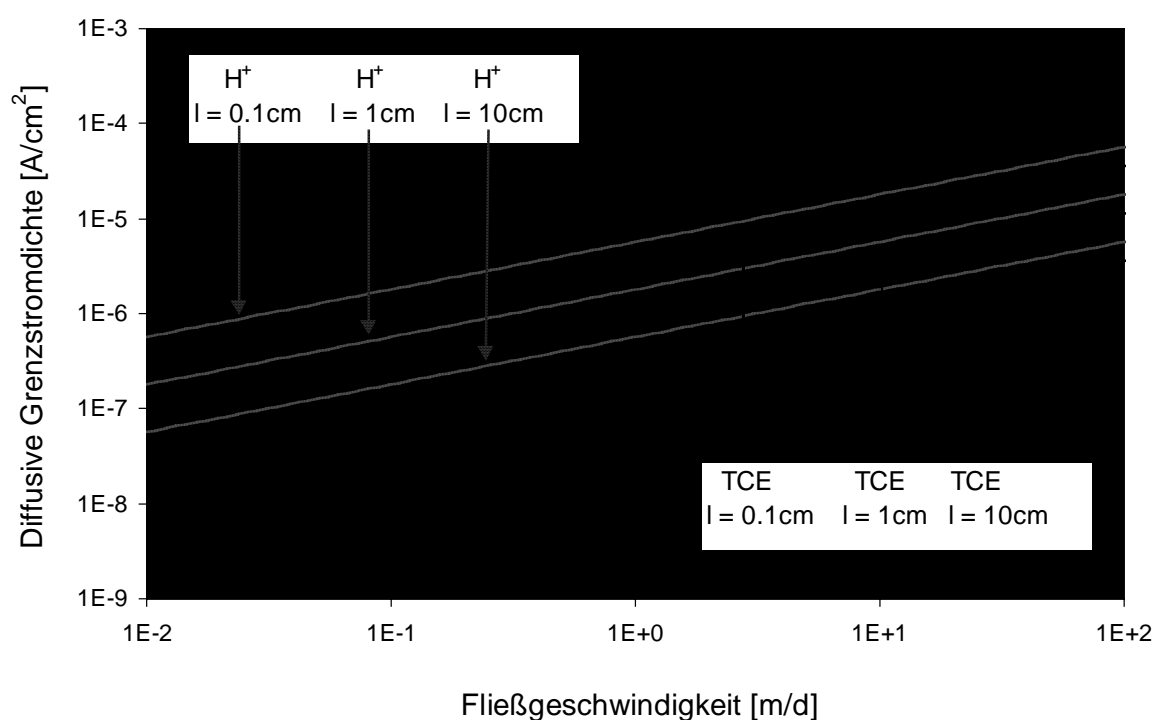


Abb. 14: Diffusive Grenzstromdichte für eine gelöste Konzentration von  $10^{-4}$  Mol für  $H^+$  bzw. TCE in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit für verschiedene Korndurchmesser (nach [22])

Grundlagenuntersuchungen zur kathodischen Sauerstoffreduktion an rotierenden Scheibenelektroden ergaben eine starke Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der Winkelgeschwindigkeit. Die aerobe Korrosion ist somit überwiegend diffusionslimitiert, während die Durchtrittsreaktion (charge-transfer) schnell abläuft (KAESCHE, 1990; KATZ 1961). Diffusive Grenzstromdichten an oxidfreien Metalloberflächen bewegen sich im Bereich von  $20 \mu A/cm^2$  (KATZ, 1961) bis zu  $150 \mu A/cm^2$  (KAESCHE, 1990). In  $Fe^0$ -Reaktionswänden realisierbare Grenzstromdichten unter der stark idealisierenden Annahme einer oxidfreien Metalloberfläche für gelöste Konzentrationen von  $H^+$  bzw. TCE sind in Abb. 14 dargestellt. Für TCE wurde dabei vorausgesetzt, daß sechs Elektronen übertragen werden, daß also die Dechlorierung vollständig bis zum Ethen verläuft (vgl. Abb. 9) Unter der



Annahme von Sauerstoffsättigung ist eine der TCE-Reduktion vergleichbare diffusive Grenzstromdichte zu erwarten, die somit maximal im Bereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> liegen dürfte (Abb. 14). Auch die anaerobe Korrosion unterliegt für verdünnte Säurelösungen (pH > 4) einer Diffusionslimitierung (KAESCHE, 1990; FORKER, 1966). Für diesen pH-Bereich konnte ein linearer Zusammenhang zwischen Diffusionsgrenzstromdichte und pH-Wert nachgewiesen werden (KAESCHE, 1990).

Vergleichbare Grundlagenuntersuchungen zur Frage, ob die reduktive Dechlorierung einer Diffusionslimitierung unterliegt fehlen bisher weitgehend. Ergebnisse von SCHERER et al. (1997) zur Reduktion von CCl<sub>4</sub> an einer rotierenden Eisenelektrode deuten auf einen Einfluß der Diffusion auf die Stromdichte bei vergleichsweise niedrigen Rotationsgeschwindigkeiten von < 40 min<sup>-1</sup> hin. Dieselben Autoren ermittelten in Schüttelversuchen für den Abbau von CCl<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> auch hohe Aktivierungsenergien und kommen deshalb zu der Folgerung, daß die Diffusion für den CKW-Abbau von untergeordneter Bedeutung ist. Unter Berücksichtigung der Elektrodengeometrie ergeben sich für den Einflußbereich der Diffusion (<40 min<sup>-1</sup>) jedoch an der Elektrodenoberfläche Fließgeschwindigkeiten von <8.64 m/d. Da solche Fließgeschwindigkeiten durchaus realistisch für permeable Eisenwände sind, kann Diffusion als möglicherweise ratenlimitierender Prozeß nicht ausgeschlossen werden. Die Folgerung der Autoren berücksichtigt nicht die starken Differenzen zwischen ihren Grundlagenuntersuchungen und den in Fe<sup>0</sup>-reaktiven Wänden realisierbaren Parametern. Für TCE werden von SIVAVEC & HORNEY (1995) vergleichsweise geringe Aktivierungsenergien berichtet, so daß für den Abbau von TCE in Batchversuchen der Transportlimitierung durchaus Bedeutung beigemessen wird (SIVAVEC & HORNEY, 1995; BURRIS et al., 1995). In Säulenversuchen beobachteten GILLHAM & O'HANNESIN (1994) keinen Einfluß der Fließgeschwindigkeit auf den TCE-Abbau, während THOMAS et al. (1995) von einer Verdreifachung der Abbaurate bei einer Verdoppelung der Fließgeschwindigkeit berichten.

#### 2.3.4.2 Sorption und Bedeckungsgrad

Die Kinetik von Phasengrenzreaktionen wird weiterhin durch die Adsorption der gelösten Reaktanten in der Phasengrenzfläche beeinflusst, da die Reaktionsgeschwindigkeit unmittelbar von der sorbierten Flächenkonzentration  $c_s$  abhängt. Die Beziehung zwischen gelöster Grenzflächenkonzentration  $c^*$  und  $c_s$  erfolgt über Sorptionsisothermen, welche die Gleichgewichtsverteilung zwischen beiden Phasen unter konstanten Versuchsbedingungen beschreiben. Die theoretische Ableitung der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme [26] setzt eine homogene Oberfläche und eine von der Belegung unabhängige Adsorptionswärme voraus. Solche monomolekulare Adsorptionsschichten findet man meist bei Chemosorption.

[26]

$$c_s = \frac{c_s \max c^*}{K_{La} + c^*}$$

$c_s$	Konzentration am Adsorber	[mol/kg]
$c_{smax}$	Sättigungskonzentration der sorbierten Spezies	[mol/kg]
$K_{La}$	Parameter für die Steilheit der Sorptionsisotherme	[mol/m <sup>3</sup> ]
$c^*$	Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenze im Fluid	[mol/m <sup>3</sup> ]

Für den Fall einer logarithmischen Abnahme der Adsorptionswärme mit zunehmender Belegung wurde die FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme abgeleitet. Sie setzt eine mehrmolekulare Adsorption voraus, was auf eine Physisorption deutet. Im Gegensatz zur LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme liefert sie kein Maximum für die sorbierte Konzentration.

$$[27] \quad c_s = n \cdot c^{*1/m}$$

$m, n$  empirische Parameter der FREUNDLICH-Isothermen

Liegt bei der Reduktion von H<sup>+</sup> keine Transportlimitierung vor, dann kann der Zusammenhang zwischen der Rekombination zweier adsorbierter H-Atome an der Metalloberfläche (TAFEL-Reaktion) und dem H<sub>2</sub>-Partialdruck in Lösung durch eine LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme formuliert werden. Mit zunehmendem H<sub>2</sub>-Partialdruck ist ein langsames Ansteigen der Belegung durch adsorbierte Wasserstoffatome festzustellen (FORKER, 1966).

Sorption von CKW an Eisen konnte von BURRIS et al. (1995) nachgewiesen werden. Bei ihren Batchversuchen zeigte sich, daß PCE sorptionsfreudiger als TCE ist, während sich die Anzahl der Sorptionsplätze für beide Stoffe in der gleichen Größenordnung bewegen. BURRIS ET AL. konnten eine sogenannte erweiterte LANGMUIRSche Sorptionsisotherme an ihre Daten anpassen, die eine Mischform aus einer LANGMUIR- und FREUNDLICH-Isothermen darstellt [28].

$$[28] \quad c_s = \frac{c_{smax} c^{*1/m}}{K_{La} + c^{*1/m}}$$

Somit decken sich die Ergebnisse von BURRIS et al. (1995) mit den theoretischen Erwartungen zur Sorptionsfreudigkeit von CKW. Nach WEDLER (1985) sollte diese mit zunehmendem Dipolmoment ansteigen, welches sich aus einem permanenten (Dielektrizitätskonstante) und einem induzierten (Polarisierbarkeit des Moleküls) Anteil zusammensetzt.

### 2.3.4.3 Durchtrittsreaktion

Prinzipiell setzt sich die Transformation verschiedener in Abb. 4 dargestellter organischer und anorganischer Stoffe an elementarem Eisen aus einer kathodischen Reduktionsreaktion und der anodischen Metallauflösung zusammen. Für jede der beiden Teilgleichungen kann

der eigentliche Ladungsübergang (charge transfer) durch die sogenannte TAFEL-Gleichung beschrieben werden (Gleichungen [29] bzw. [30]). Üblicherweise gilt, daß hierbei der Stromfluß  $I$  und damit auch die Stromdichte  $i$  positives Vorzeichen annehmen, wenn der Transport positiver Ladungsträger vom Metall in die Lösung erfolgt. Bei einem Redoxpaar stellt sich am Gleichgewichtspotential  $E^0$  die für Hin- und Rückreaktion gleiche Austauschstromdichte  $i^0$  ein und somit erfolgt kein weiterer Nettoumsatz. Als Überspannung wird die Auslenkung einer Reaktion vom Gleichgewichtspotential bezeichnet. Sie ist die treibende Kraft für weiteren Nettoumsatz. Kann ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Stromdichte  $i$  und dem Elektrodenpotential nachgewiesen werden, so kann man davon ausgehen, daß der eigentliche Ladungsdurchtritt die Reaktionskinetik limitiert.

$$[29] \quad E_{\ddot{u}} = E - E^0 = \beta \log(i/i^0)$$

$$[30] \quad i = i^0 \cdot 10^{E_{\ddot{u}}/\beta}$$

$E_{\ddot{u}}$	Überspannung	[V]
$\beta$	Tafelkonstante	[V]
$i$	Stromdichte	[A/m <sup>2</sup> ]
$i^0$	Austauschstromdichte	[A/m <sup>2</sup> ]

Generell ist für die anaerobe Korrosion in sehr sauren Lösungen Reaktionslimitierung durch Rekombination zweier adsorbierter H-Atome (TAFEL-Teilschritt) beobachtet worden. Für pH-Werte > 4 konnte eine lineare Abnahme der Grenzstromdichte mit fallender H<sup>+</sup>-Konzentration festgestellt werden. Neben der Reduktion von H<sup>+</sup> existiert für die anaerobe Korrosion als thermodynamisch gleichwertiger Reaktionspfad die Reduktion von Wasser. Diese unterliegt keiner Diffusionslimitierung, sondern Reaktionslimitierung und wird erst bei höheren Überspannungen (d.h. bei sehr negativem Potential) relevant (KAESCHE, 1990).

Basierend auf den von SCHERER et al. (1997) experimentell ermittelten Tafelparametern und Austauschstromdichten wurden mit Gleichung [30] die Strom-Spannungskurven der anodischen Eisenauflösung (I), der kathodischen Wasserstoffentwicklung (II) und der Dechlorierung von Tetrachlormethan (III) berechnet (Abb. 15). Unter Abwesenheit von CCl<sub>4</sub> ergibt sich die resultierende Strom-Spannungskurve für die anaerobe Korrosion von Eisen durch Superposition der Gleichung [30] für die entsprechenden Teilreaktionen (I+II). Unter Ausschluß einer äußeren Spannung stellt sich ein Ruhe- oder auch Mischpotential von -0.51 V an der Elektrode ein, so daß die Teilströme der anodischen und der kathodischen Reaktionen gleich sind (Elektroneutralitätsbedingung).

Läuft gleichzeitig zur anaeroben Korrosion die reduktive Dechlorierung von CCl<sub>4</sub> an der Eisenelektrode ab, so verschiebt sich aufgrund des hohen Redoxpotentials dieser

Halbreaktion das Ruhepotential am Eisen stark zu einem positiveren Wert. Die anodische Eisenauflösung wird nun hauptsächlich durch die kathodische Reduktion von  $\text{CCl}_4$  dominiert, während sich die Raten für die Wasserstoffentwicklung drastisch reduzieren. Eine logische Konsequenz dieser Ergebnisse ist, daß bei Reduktion mehrerer chlorierter Kohlenwasserstoffe an elementarem Eisen das jeweils stärkere Oxidationsmittel die Abbauraten des schwächeren reduziert und das Ruhepotential am Eisen zu positiveren Werten verschiebt.

Redoxpaar	$E^0$ [V]	$i^0$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$\beta$ [V]
(I) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0$	-0.62	$1.5 \times 10^{-6}$	0.077
(II) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	-0.50	$5.5 \times 10^{-6}$	0.061
(III) $\text{CCl}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CHCl}_3 + \text{Cl}^-$	+0.72	$2.2 \times 10^{-9}$	0.127

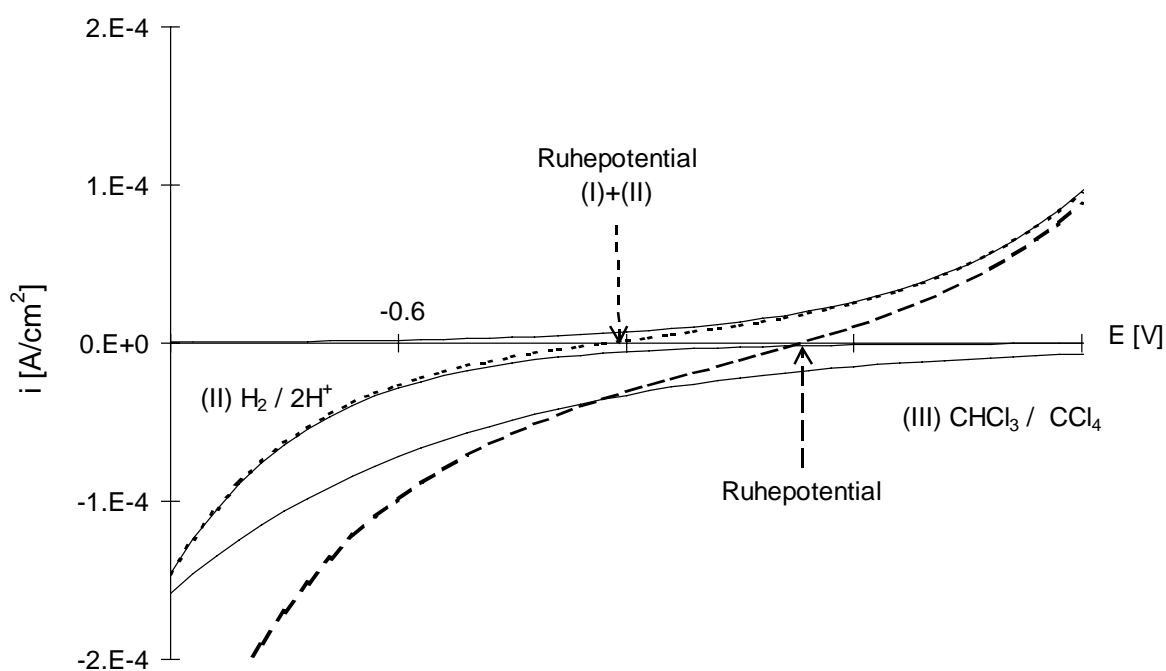


Abb. 15: Strom-Spannungsdiagramm zur Wirkung zweier konkurrierender Oxidationsmittel an einer Eisenelektrode (Daten aus SCHERER et al., 1997)

#### 2.3.4.4 Wirkung von Fremdelementen und Katalysatoren

Heterogenitäten an der Metalloberfläche können zu einer räumlichen Trennung von Anoden- und Kathodenfläche führen, was auch als heterogene Mischelektrode bezeichnet wird. Ursachen hierfür sind neben Unterschieden im strömenden Medium

(Fließgeschwindigkeiten, Konzentrationen) vor allem in Inhomogenitäten des Metalles zu suchen. Der stark korrosionssteigernde Einfluß von kathodisch wirkenden, edleren Verunreinigungen wie beispielsweise Kupfer oder Carbide läßt sich dadurch erklären, daß sich durch einen partiellen Kurzschluß das Ruhepotential am Eisen erhöht, was zu einer erhöhten Eisenauflösung führt. Von dort fließen überzählige Elektronen zu benachbarten edleren Oberflächen, wo dann vorwiegend die kathodische Reduktion erfolgt. Tatsächlich wird eine stark beschleunigte Korrosion von kohlenstoffreichen Stählen berichtet. Zementit und Graphit bilden Lokalkathoden mit geringerer Wasserstoffüberspannung als Eisen (Ferrit). Dies führt zum einen zur Anreicherung von Kohlenstoff (Spongiose), zum anderen kann Kohlenstoff auch zu Kohlenwasserstoffen durch Eisen reduziert werden. So beobachteten DENG et al. (1997) stärkere Bildung von C1 - C6 Kohlenwasserstoffen in Lösung für Eisensorten, die höhere Kohlenstoffgehalte aufwiesen. Steigende Korrosion durch Wärmebehandlung kann wegen veränderter Gefügeausbildung ähnlich interpretiert werden (KAESCHE, 1990; TÖDT, 1961). Auch strukturelle Unterschiede im Metall infolge von Deformationen können zur Ausbildung von heterogenen Mischelektroden führen.

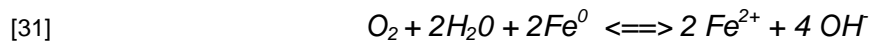
Schwefel und Phosphor wirken ebenfalls korrosionsbeschleunigend, wobei die Tendenz mit zunehmenden Kohlenstoffgehalt abnimmt. Die stark korrosionshemmende Wirkung von Silicium ist möglicherweise auf die Deckschichtbildung zurückzuführen (TÖDT, 1961).

Auch hinsichtlich der Reaktivität einer Reihe von chlorierten Aliphaten hat sich gezeigt, daß in Abhängigkeit der kommerziellen Eisenquellen eine starke Variabilität zu beobachten ist (vgl. Abb. 6). Selbst kommerzielles Eisen eines Herstellers zeigte unterschiedliche Abbauraten. Eine Korrelation mit materialspezifischen Faktoren konnte bisher allerdings noch nicht erfolgen.

Weitere wichtige Fremdelemente sind hydridbildende Metalle wie beispielsweise Nickel oder Palladium. Sie sind als Wasserstoffüberträger und Dechlorierungsreagenzien in der organischen Synthesechemie schon seit langem bekannt (COLLMAN & HEGEDUS, 1980). Die meisten Anwendungen und Patente zur Dechlorierung toxischer Substanzen beinhalten allerdings ihre Verwendung auf nicht-reaktiven Trägermaterialien hoher spezifischer Oberfläche unter Verwendung einer zusätzlichen Wasserstoffquelle (z.B. BALKO et al., 1993; KOVENKLIOGLU et al., 1993). Die Möglichkeit des Einsatzes von elementarem Eisen als Trägermaterial für hydridbildende Metalle wurde erst kürzlich erkannt. Die bisherigen Ergebnisse von Batchversuchen sind sehr vielversprechend, wurde doch ein vollständiger Abbau chlorierter Aliphaten in weniger als einer Stunde beobachtet (MUFTIKIAN et al., 1995; SIVAVEC et al., 1997). Auch die gegenüber kommerziellem Eisen persistenten chlorierten Phenole und polychlorierten Biphenyle konnten erfolgreich dechloriert werden (GRITTINI et al., 1995; NEURATH et al., 1997). Keine Untersuchungen liegen bisher zu den Reaktionsmechanismen solcher Dechlorierungsreaktionen an katalytischem Eisen vor, wie beispielsweise zur Frage der Beteiligung von Wasserstoff als Reduktionsmittel für CKW.

### 2.3.4.5 Bildung und Eigenschaften von Deckschichten in schwach mineralisierten Lösungen

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich weitgehend auf heterogene Reaktionen an der Oberfläche von elementarem Eisen (Abb. 16 a), die sich in natürlichen Systemen schnell verändern. In wäßriger Lösung werden durch aerobe [31] und anaerobe Korrosion [32] ladungsäquivalente Mengen an Eisen- und Hydroxidionen produziert.



In der durch die Summengleichungen [31] und [32] gewählten Darstellung wird vereinfachend angenommen, daß sich vorwiegend zweiwertiges Eisen bildet. Weiterhin wird nicht berücksichtigt, daß die gebildeten Ionen nicht vollständig in Lösung gehen, sondern zum Teil ein Aufwachsen von Deckschichten auf dem elementaren Eisen verursachen. Bei Zustrom schwach mineralisierter Wässer sind unter den in  $Fe^0$ -Reaktionswänden vorherrschenden  $E_H$ - und pH-Werten  $Fe(OH)_{2(s)}$  und  $Fe_3O_{4(s)}$  thermodynamisch stabil (POURBAIX, 1966). Mittels spektroskopischer Untersuchungen konnten nur Fe-oxidische Phasen, jedoch keine Fe-hydroxidischen Phasen nachgewiesen werden, was sich möglicherweise durch unterschiedliche Bildungsmechanismen erklären läßt: Fe-hydroxidische Phasen wie  $Fe(OH)_2$  bilden sich als primäre Fällungsprodukte vorwiegend dann, wenn Präzipitatbildung aus der Lösung infolge Übersättigung auftritt. Sie können sich unter Entwässerung in oxidische Phasen umbilden (SCHIKKORR-Reaktion, Gleichung [33]), was jedoch aufgrund der im Grundwasserleiter vorherrschenden p,T-Bedingungen nur mit sehr langsamen Raten erfolgen sollte (REARDON, 1995). Somit kann die sogenannte SCHIKKORR-Reaktion nicht das ausschließliche Vorfinden von Fe-oxidischen Phasen erklären.

Die Fe-oxidischen Phasen auf elementarem Eisen wachsen nach Ausbildung einer initialen Schicht von  $FeOH_{ads}$  bzw.  $FeO$  infolge von Sorption von Hydroxidionen oder Sauerstoff nicht an der Phasengrenze Oxid/Wasser, wie es bei Ausfällung aus der Lösung zu erwarten wäre. Die anodische Eisenoxidation findet an der Phasengrenze Metall/Metalloxid statt. Spektroskopische Transekte von der Phasengrenze Lösung - Oxid ins Korn haben ergeben, daß das Verhältnis Eisen/Sauerstoff kontinuierlich zunimmt (MEISEL & GÜTLICH, 1981, SIVAVEC et al., 1995). Entsprechend einer Stöchiometrie  $Fe_{3-x}O_4$  steigt der Faktor x von 0 bis auf 0.3 von der Phasengrenze Metall/Oxid zur Phasengrenze Oxid/Lösung.

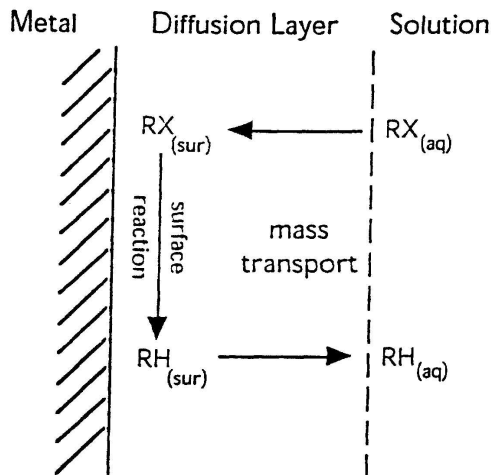
An der lösungsseitigen Phasengrenzfläche dominiert also  $Fe_2O_3$ . Da Magnetit spinell-kubisch aufgebaut ist, kann ein kontinuierlicher Übergang zu der dem Magnetit isomorphen  $\chi$ -Form

des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Maghämīt) erfolgen (z.B. KAESCHE, 1990). Die Elektronenübertragung zum Ort der kathodischen Reaktion kann man sich dadurch erklären, daß Magnetit in der Präzipitatschicht dominiert und aufgrund seiner Fe(II,III)-Mischoxideigenschaften ein guter Halbleiter ist (SCHERER et al. in press) (vgl. Halbleitermodell Abb. 16 c). Alle anderen Eisenoxide einschließlich Maghämīt weisen im Gegensatz zu Magnetit dagegen deutlich schlechtere Leitereigenschaften auf (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996; SCHERER et al., in press). Der relativ scharfe Übergang von Aktivität zu Passivität mit zunehmendem Potential an Eisenelektroden läßt sich dadurch erklären, daß Magnetit durch Maghämīt als dominierende Mineralphase abgelöst wird (KAESCHE, 1990). Die Passivierung ist immer dann besonders stark ausgeprägt, wenn sich dünne, kohärente und porenfreie Deckschichten ausbilden.

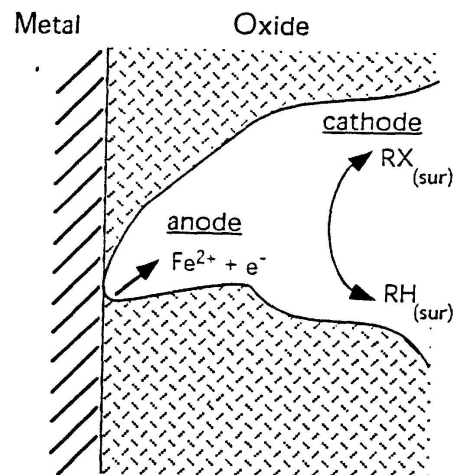
Untersuchungen an Eisenelektroden haben gezeigt, daß mit fortschreitender Porenbildung innerhalb der Deckschicht die Passivierung weitgehend aufgehoben wird. Mit zunehmender Mächtigkeit der Fe-oxidischen Deckschichten ist auch beobachtet worden, daß sie infolge Riß- und Porenbildung ihre passivierende Eigenschaft verlieren. Dies kann zu einer räumlichen Trennung der anodischen und kathodischen Teilreaktion und somit zur Ausbildung einer heterogenen Mischelektrode zwischen Porengrund und Porenschlund führen (vgl. Abb. 16 b). Das Oxidationsmittel wird in weiter oben liegenden Bereichen reduziert, so daß sich dort alkalischeres Milieu bildet und Fe-oxidische Präzipitate bevorzugt in diesen Bereichen aufwachsen (JONES 1992). Dabei kann es zur Bildung von Mischelektroden infolge Konzentrationsgradienten kommen, wie es für die Reduktion von Sauerstoff ("Belüftungszellen") beobachtet wurde (z.B. TÖDT, 1961; KAESCHE, 1990). Die Ausbildung inkohärenter poröser Deckschichten basiert oft auf Materialinhomogenitäten im Gefüge und in der Elementzusammensetzung. Edlere Metalle wie beispielsweise Kupfer können sich während der selektiven anodischen Eisenauflösung akkumulieren und zur Ausbildung heterogener Mischelektroden führen. Gerade bei der reduktiven Dechlorierung an Eisen kann man davon ausgehen, daß Porenbildung erfolgt, da mit Chlorid ein Anion freigesetzt wird, welches die Auflösung Fe-oxidischer Passivschichten fördert (z.B. POU, 1984; BOHNSACK, 1989; KAESCHE, 1990).

Eine Passivierung von elementarem Eisen ist nicht nur ein Korrosionsschutz, vielmehr wird die reduktive Dehalogenierung von LHKW inhibiert, diese ist ja als Korrosionsprozeß aufzufassen. Der CKW-Abbau an Eisengranulaten und auch eine Inhibierung der Abbaureaktionen in schwach mineralisierten Lösungen können nach den vorangestellten Überlegungen auf zwei Modelle zurückgeführt werden, wobei der grundsätzliche Unterschied zwischen dem Porendiffusionsmodell und Halbleitermodell darin besteht, daß beim reinen Halbleitermodell sowohl die Elektronen- als auch die Ionenleitfähigkeit der aufwachsenden Fe-oxidischen Deckschicht die Reaktionsraten steuern, während beim Porendiffusionsmodell zusätzlich die Diffusion innerhalb der Poren in Abhängigkeit der Lage der Reaktionsplätze steuernd wirken kann. Beiden Modellen gemeinsam ist die Tatsache, daß der eigentlichen Redox-Reaktion eine Sorption des Oxidationsmittels an definierten Oberflächenplätzen des Fe-oxides vorausgeht.

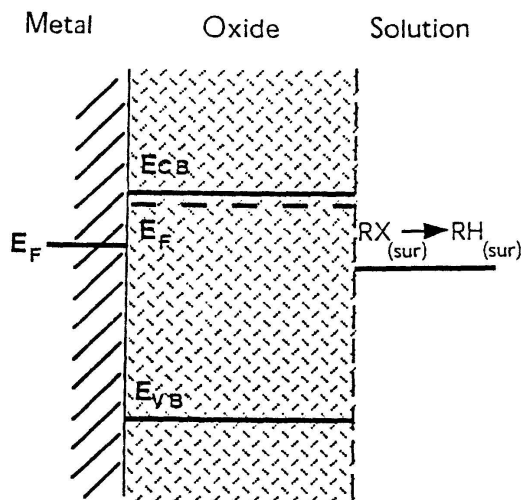
a) No oxide



b) Oxide as physical barrier



c) Oxide as semiconductor



d) Oxide as coordinating surface

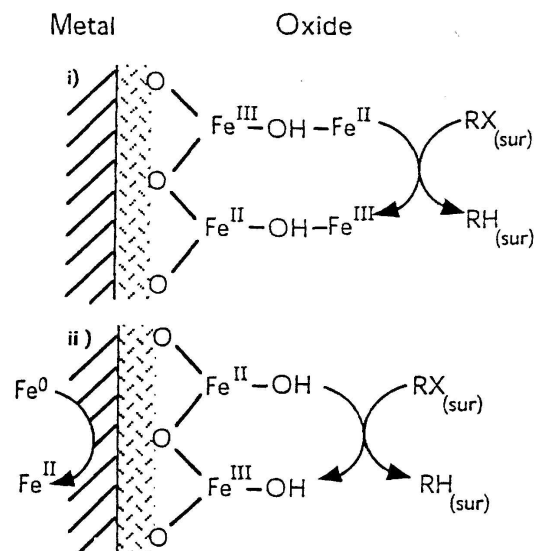


Abb. 16: Modellvorstellungen zur reduktiven Dechlorierung in  $Fe^0$ -permeablen Wänden (verändert nach SCHERER et al., in press)

In Systemen, die kein elementares Eisen enthielten, konnte gezeigt werden, daß die Reduktionsrate von Nitroaromaten (KLAUSEN et al., 1995) und halogenierten Kohlenwasserstoffen (PECHER et al., 1997) eng mit der auf unterschiedlichen Eisenmineralen sorbierten  $Fe^{2+}$  Menge korreliert. Dies deutet darauf hin, daß bei der reduktiven Dehalogenierung mit  $Fe^0$  als terminalem Elektronendonator die Bildung von Oberflächenkomplexen zwischen dem chlorierten Kohlenwasserstoff und  $Fe(II)$  auf der Deckschicht vorausgeht. Nach erfolgter Transformation von  $Fe(II)$  zu  $Fe(III)$  regeneriert der Elektronentransfer vom elementaren Eisen die reaktiven Plätze an der Oxidoberfläche (Abb. 16 d).



## 2.4 Einflußfaktoren auf die Reduktion von Schadstoffen

### 2.4.1 Metallspezifische Faktoren

Prinzipiell setzen sich Korrosionsreaktionen an elementarem Eisen aus einer kathodischen Reduktionsreaktion und der anodischen Metallauflösung zusammen. Wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, können Reaktionslimitierungen (Ladungsdurchtritt) an Metalloberflächen und Überspannungen zu Abweichungen vom Gleichgewichtspotential führen. Diese veränderten Gleichgewichtspotentiale technischer kommerzieller Metalle werden deshalb auch in Form "praktischer Spannungsreihen" aufgelistet (z.B. TÖDT, 1961), d.h. deren reale Korrosionseigenschaften werden durch sogenannte Arbeitspotentiale beschrieben. Ursache sind häufig Heterogenitäten an der Metalloberfläche, die zu einer räumlichen Trennung von Anoden- und Kathodenfläche führen können. Ebenfalls kann sich die Zusammensetzung der Metalle auf deren Reaktivität auswirken, so ist z. B. bekannt daß sich Silicium als Legierungsbestandteil inhibierend auf die Korrosion von  $\text{Fe}^0$  auswirkt (TÖDT, 1961).

Inwieweit sich die Gesamtheit der metallspezifischen Faktoren ausgewählter Metall-Chargen auf deren Potential bezüglich des Abbaus von TCE auswirkt, sollte anhand von drei kommerziell erhältlichen Eisensorten untersucht werden. Hierdurch sollte ein grundsätzlicher Eignungstest dieser  $\text{Fe}^0$ -Chargen erfolgen, mit dem sich ein Kosten-Nutzen-Vergleich erstellen läßt.

#### **Ergebnisse:**

Voruntersuchungen zur Reaktivität verschiedener kommerziell erhältlicher Eisensorten gegenüber TCE beschränkten sich zunächst auf dynamische Batchversuche, wobei sich erhebliche Differenzen zwischen den ausgewählten Eisensorten ergaben (Abb. 17). Die Ratenkoeffizienten 1. Ordnung des TCE Abbaus sind bereits auf die  $\text{Fe}^0$ -Oberflächenkonzentration normiert und weisen auf Reaktivitätsdifferenzen hin, die auf Inhomogenitäten/Heterogenitäten zurückzuführen sind.

Für die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten weiteren Untersuchungen wurden drei Eisensorten so ausgewählt, daß sie ein breites Spektrum an physikalischen und chemischen Eigenschaften abdecken (vgl. Tab. 5). Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Auswahl war, daß sie als Zwischen- oder Endprodukte in verschiedenen Wirtschaftszweigen Verwendung finden, was zum einen eine gewisse Heterogenität ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften impliziert, zum anderen aber auch garantiert, daß sie als Massengüter günstig zu erhalten sind. Das Hartgußstrahlmittel GH-R wird durch Aufschmelzen von Altmetall hergestellt und üblicherweise zum Polieren von Oberflächen eingesetzt (Bezug: Eisenwerke WÜRTH, Bad Friedrichshall). Bei dem  $\text{Fe}^0$ -Granulat handelt es sich um Eisenspäne (Bezug über Fa. IMES, Wangen). Eisenschwamm oder auch Schwammeisen hingegen fällt als Zwischenprodukt bei der Stahlerzeugung nach dem MIDREX-Verfahren an. Bei der Reduktion

durch ein Gasgemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff bildet sich eine hohe innere Porosität (MULL & PARTNER INGENIEURGESELLSCHAFT, 1997).

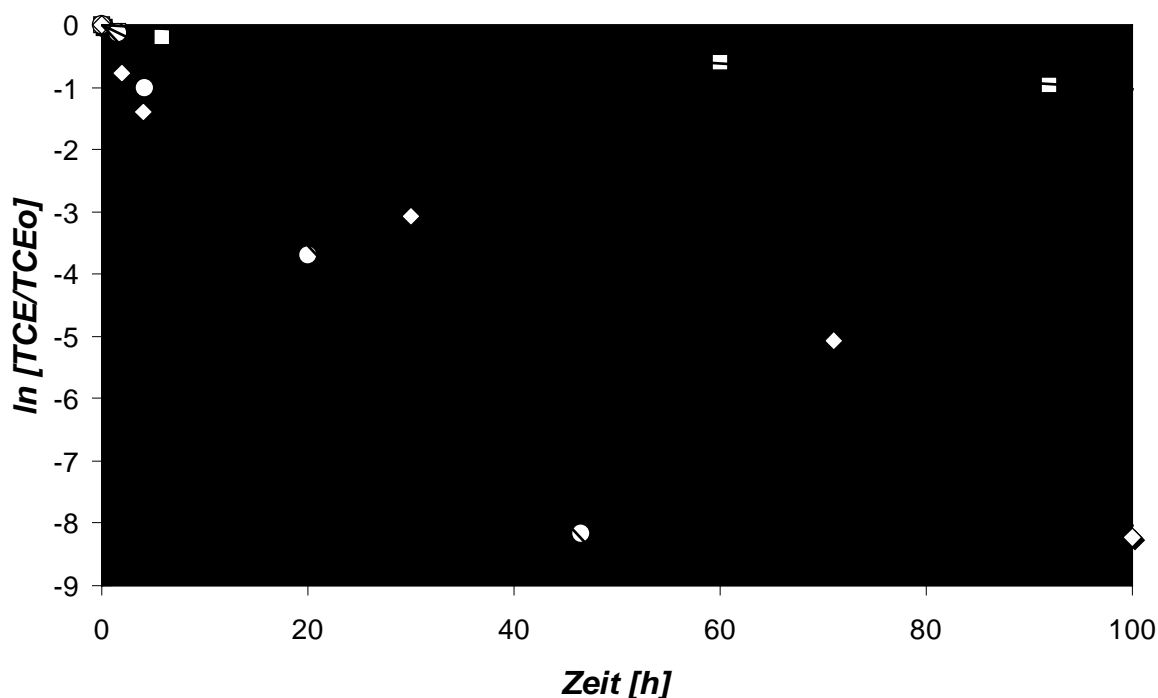


Abb. 17: Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE (normiert auf die Oberflächenkonzentration) im Batchversuch mit verschiedenen Eisensorten.

Hinsichtlich der Elementzusammensetzungen der drei verwendeten Eisensorten konnten deutliche Unterschiede festgestellt werden: Elektronenstrahlmikroanalytische Untersuchungen (REM-EDAX) ergaben, daß das Fe<sup>0</sup>-Granulat mit Abstand das reinste der untersuchten kommerziellen Eisensorten ist, wobei Silicium, Aluminium und Mangan die dominierenden Fremdelemente sind. Auffallend hoch ist beim Schwammeisen der Gehalt an den Erdalkalimetallen Kalzium und Magnesium. Zu den eigenen Messungen muß einschränkend ergänzt werden, daß das Verfahren nur punktuell bis zu einer Eindringtiefe von 5 µm mißt. Ferner konnte nicht auf Kohlenstoff analysiert werden, der somit in der Bilanz in Tab. 4 nicht berücksichtigt werden konnte.

Zur Untersuchung von Reaktivitätsdifferenzen der Eisensorten Hartgußstrahlmittel, Granulat und Schwammeisen in Bezug auf den Abbau von TCE und den Prozeß der anaeroben Korrosion wurden Säulenversuche mit demineralisiertem Wasser und TCE Gehalten von 0.07 mmol/l und 0.13 mmol/l durchgeführt. Aus weitergehenden Säulenversuchen zeigte sich, daß in Bezug auf die Abbaukinetik der in der Literatur häufig beschriebene Ansatz pseudo-erster Ordnung nicht ausreichend ist und die Kinetik durch eine Differentialgleichung entsprechend der Monod-Kinetik beschrieben werden kann (vgl. Kapitel 2.3.2.2). Wie dort gezeigt, kann die Abbaukinetik vereinfachend für hohe TCE-Konzentrationen durch eine Kinetik nullter Ordnung, für geringe dagegen durch eine Kinetik erster Ordnung quantifiziert

werden. Für die Eisensorten Betonzuschlag und Schwammeisen liegen aus anderen Experimenten keine hochaufgelösten TCE-Konzentrationsprofile vor, die eine genauere kinetische Analyse erlauben. Deshalb wurde die Konzentrationsdifferenz zwischen Einlauf (TCE<sub>Ein</sub>) und Auslauf (TCE<sub>Eaus</sub>) sowohl als nullte [34] als auch als erste Ordnung [35] ausgewertet. Die berechneten kinetischen Parameter beinhalten die effektive Porosität, da diese durch Tracerversuche nur für das Hartgußstrahlmittel verlässlich bestimmt werden konnte, für Betonzuschlag und Schwammeisen sicherlich etwas zu hoch ist. Mit diesen effektiven Abbauparametern läßt sich die erforderliche Reaktorlänge auch abschätzen ohne die effektive Porosität zu kennen.

$$[34] \quad k_{0eff} = k_0 \cdot n_e = Q/V \cdot (TCE_{Ein} - TCE_{Eaus})$$

$$[35] \quad k_{1eff} = k_1 \cdot n_e = Q/V \cdot \ln(TCE_{Ein}/TCE_{Eaus})$$

Tab. 4: Elementzusammensetzung der verwendeten Eisensorten (n.g.: nicht gemessen; n.n.: nicht nachgewiesen; k.A.: keine Angabe des Herstellers).

Element- anteil [%]	Hartgußstrahlmittel		Betonzuschlag		Schwammeisen	
	Hersteller- angaben	eigene Messung	Hersteller- angaben	eigene Messung	Hersteller- angaben	eigene Messung
Fe	k. A.	89.3	k. A.	96.6	85-88	86.3
Al	k. A.	0.8	k. A.	0.2	0.5-3.0 als Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0
Si	0.8-1.4	5.4	k. A.	2.6	0.5-3.0 als SiO <sub>2</sub>	3.9
C	2.8-3.4	n. g.	k. A.	n. g.	1.0-2.5	n. g.
Mn	0.6-1.2	3.4	k. A.	0.4	k. A.	0.6
S	max. 0.15	0.5	k. A.	0.07	k. A.	0.03
Ca	k. A.	0.1	k. A.	0.04	0.5-3.0 als CaO	4.4
Mg	k. A.	n. g.	k. A.	n. g.	0.5-3.0 als MgO	n. g.
Cd	k. A.	0.04	k. A.	0.06	k. A.	0.05
Cr	k. A.	0.3	k. A.	0.09	k. A.	0.2
Cu	k. A.	n. n.	k. A.	n.n.	k. A.	0.07
Sn	k. A.	0.2	k. A.	0.09	k. A.	0.4
Zn	k. A.	n. n.	k. A.	0.3	k. A.	n. n.

Wertet man die Meßdaten unter der Annahme einer Kinetik nullter Ordnung nach Gleichung [34] aus, so unterscheiden sich die drei Eisensorten nicht sehr stark. Die mit Betonzuschlag erzielte Raumzeitausbeute ( $k_{0eff}$ ) ist etwas höher als mit Schwammeisen oder Hartgußstrahlmittel. Der Betonzuschlag weist auch die höchste Abhängigkeit von der TCE-Zulaufkonzentration ( $TCE_{in}$ ) auf, wogegen  $k_{0eff}$  für das Hartgußstrahlmittel fast unabhängig von der TCE-Zulaufkonzentration ist. Das bedeutet, daß sich die Abbaukinetik für das Hartgußstrahlmittel überwiegend im Bereich nullter Ordnung bewegt, was durch die starke Abhängigkeit von  $k_{1eff}$  von der TCE-Zulaufkonzentration bestätigt wird. Auch nach Auswertung als Kinetik erster Ordnung weist der Betonzuschlag die höchste Abbaukonstante auf und sie zeigt kaum Abhängigkeit von  $TCE_{in}$  weshalb man davon ausgehen kann, daß eine Quantifizierung mittels erster Ordnung angebracht ist. Schwammeisen baut insbesondere bei höheren TCE-Zulaufkonzentrationen nach Auswertung erster Ordnung etwas schneller ab als das Hartgußstrahlmittel.

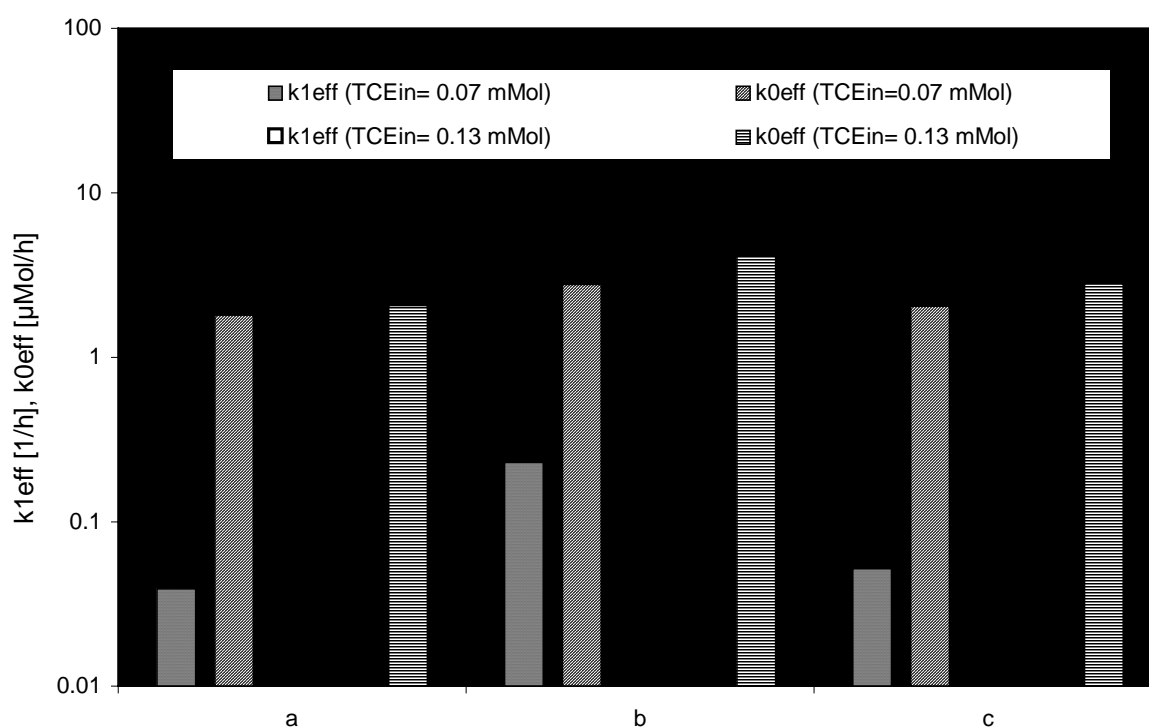


Abb. 18: Abbaukonstanten für die Quantifizierung des TCE-Abbaus als erste bzw. als nullte Ordnung mit verschiedenen Eisensorten (a Hartgußstrahlmittel, b Granulat, c Schwammeisen).

Berücksichtigt man bei der Beurteilung der Reaktivität gegenüber TCE die unterschiedlich hohe BET-Oberfläche in den drei Versuchssäulen bei annähernd gleicher Füllhöhe, so ergibt sich ein völlig neues Bild (Abb. 19). Nun weist das Hartgußstrahlmittel eine deutlich höhere normierte Raumzeitausbeute auf als die anderen beiden Eisensorten, die sich im gleichen Bereich bewegen. Nach Auswertung mittels erster Ordnung bauen das Hartgußstrahlmittel und der Betonzuschlag TCE deutlich schneller ab als das Schwammeisen. Die Ursache hierfür ist möglicherweise die vergleichsweise hohe sekundäre Porosität des Schwammeisens, was lange Diffusionswege der TCE-Moleküle zu den reaktiven Plätzen

verursachen kann. Die Abbaugeschwindigkeit für TCE nach Normierung auf die BET-Oberfläche ergibt also die Reihenfolge: Hartgußstrahlmittel > Betonzuschlag > Schwammeisen.

Aus diesem Ergebnis wird zunächst deutlich, daß zwar starke Variabilitäten der Reaktivitäten der getesteten Eisensorten in Bezug auf den TCE-Abbau beobachtet werden konnten, wohingegen eine Korrelation mit materialspezifischen Faktoren (Fremdelementanteile) nicht erfolgen konnte. Für die Interpretation der beobachteten Reaktivitätsdifferenzen ist somit insbesondere auch die Betrachtung des Ausmaßes der anaeroben Korrosion (vgl. Kapitel 2.5.1) von Bedeutung: Die Durchführung der Säulenversuche zeigte deutlich, daß die Eisensorten Granulat und Schwammeisen beim Betrieb mit TCE (0.07 mmol/l bzw. 0.13 mmol/l, pH 7, demineralisiertes Wasser) zu Wasserstoffgasentwicklung neigten, während bei Hartgußstrahlmittel keine Gasentwicklungsraten gemessen werden konnten. Unter diesen Voraussetzungen müssen deshalb die Normierungen der Abbaugeschwindigkeiten des TCE-Abbaus auf die Oberflächenkonzentration relativiert werden, da das Ausmaß der Belegung reaktionswirksamer  $\text{Fe}^0$ -Oberflächen aufgrund der Wasserstoffgasentwicklung nicht zu quantifizieren ist.

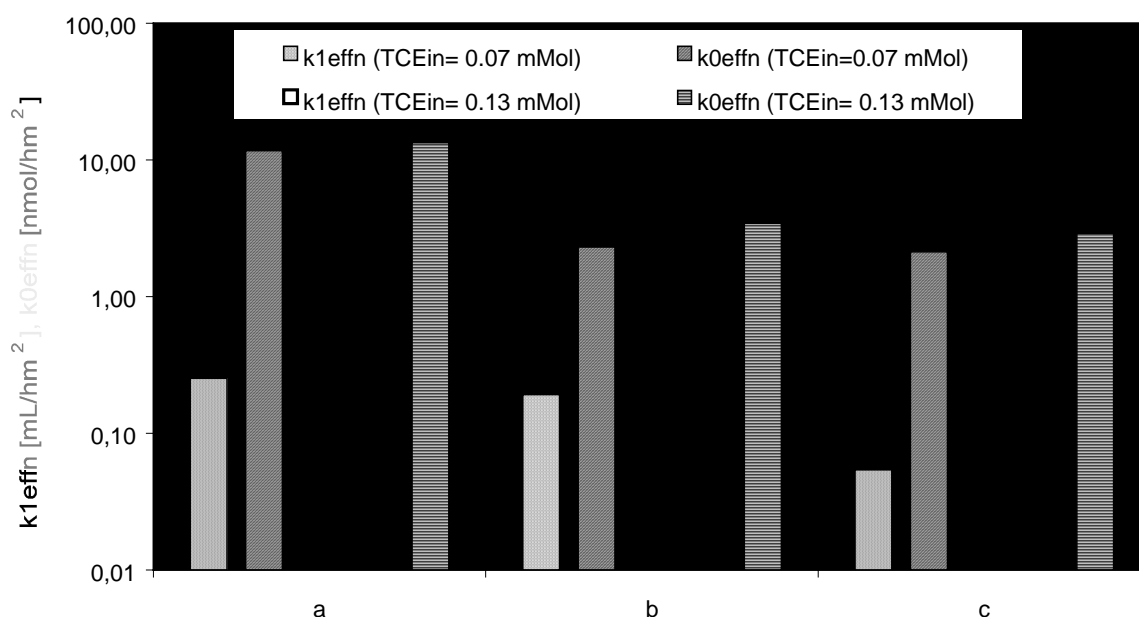


Abb. 19: Abbaukonstanten für die Quantifizierung des TCE-Abbaus als erste bzw. als nullte Ordnung mit verschiedenen Eisensorten (a Hartgußstrahlmittel, b Granulat, c Schwammeisen) nach Normierung auf die Eisenoberflächenkonzentration.

Der oben genannten Abfolge für die auf die BET-Oberflächen normierten Abbaugeschwindigkeiten der einzelnen  $\text{Fe}^0$ -Sorten stehen deren gewichts- bzw. volumenbezogenen Kosten dieser  $\text{Fe}^0$ -Chargen gegenüber (vgl. Tab. 5). Besonders beim volumenbezogenen Preis wird der gegenläufige Trend von Kosten und normierten Abbaugeschwindigkeiten des jeweiligen Eisens deutlich. Berücksichtigt man weiterhin die von den Porositäten abhängigen Aufenthaltszeiten, so zeigt sich, daß eine bestimmte

benötigte Aufenthaltszeit für das Hartgußstrahlmittel ein größeres Gesamtvolumen erfordert. Ob sich dieser fordergründige Nachteil des Hartgußstrahlmittels durch gegenüber den beiden anderen Fe<sup>0</sup>-Chargen differenzierte Reaktionen mit einem kontaminiertem Grundwasser im Langzeitbetrieb ausgleichen läßt, konnte bisher noch nicht nachgewiesen werden. Dies liegt v.a. daran, daß für Feldanwendungen sowie Laborversuche mit kontaminiertem Standortwasser überwiegend das Schwammeisen und der Betonzuschlag zum Einsatz gekommen sind. Vorteilhaft für das Hartgußstrahlmittel können sich besonders die niedrige H<sub>2</sub>-Gasentwicklung (vgl. Kapitel 2.5.1) und der geringere pH-Anstieg auswirken. Somit muß also für jede Fe<sup>0</sup>-Sanierungsanlage eine Abwägung bezüglich des einzusetzenden Eisens und der Kosten getroffen werden, die sich aus der verwendeten Installationstechnologie und der nötigen Dimensionierung ergeben.

Tab. 5: Kenndaten und Kosten der ausgewählten Eisensorten.

	<i>Hartgußstrahlmittel</i>		<i>Betonzuschlag</i>		<i>Schwammeisen</i>	
	Hersteller- angaben	eigene Messung	Hersteller- angaben	eigene Messung	Hersteller- -angaben	eigene Messung
Korndurchm. [mm]	1-1.6	1.2 (Ø)	k. A.	1.5		9
d60/d10		1.2		2		2.2
Kornform	rund	sehr gut gerundet		plattig		gerundet
kf (HAZEN) [m/s]		0.014		0.012		0.29
kf (Beyer) [m/s]		0.013		0.010		0.25
Porosität [%]	42 <sup>a</sup>	38	k. A.	55	ca. 74	66
Dichte [to/m <sup>3</sup> ]	7.4	7.4	k. A.	6.9	ca. 7.7 <sup>b</sup>	5.5
Schüttdichte [to/m <sup>3</sup> ]	4.3	4.6	k. A.	2.9	ca 2	1.9
BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	k. A.	0.043 <sup>c</sup> 0.12 <sup>d</sup>	0.5 <sup>e</sup>	n. b.	0.63	n. b.
BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]						
Kosten [DM/to]	800		450		300	
Kosten [DM/m <sup>3</sup> ]	3400		1400		600	

<sup>a</sup> berechnet aus Dichte und Schüttdichte

<sup>b</sup> berechnet aus Porosität und Schüttdichte

<sup>c</sup> Rohmaterial

<sup>d</sup> vorbehandelter Hartguß

<sup>e</sup> freundl. Mitteilung IMES GmbH

## 2.4.2 Physikalische Faktoren

### 2.4.2.1 Einfluß der Spezifischen Oberfläche

Der wichtigste Parameter für die Höhe der Abbauraten ist die spezifische Oberfläche der  $\text{Fe}^0$ -Partikel, wobei eine direkte Proportionalität zwischen diesen beiden Größen besteht (MATHESON & TRATNYEK, 1994; SIVAVEC & HORNEY, 1995). Diese Beziehung gilt für die meisten, der von den Autoren getesteten, 25 kommerziell erhältlichen  $\text{Fe}^0$ -Formen, die insgesamt eine Variabilität der spez. Oberfläche um den Faktor 10000 aufwiesen. Ebenso existiert eine einfache lineare Beziehung zwischen der Oberflächenkonzentration, d.h.  $\text{Fe}^0$ -Oberfläche pro Volumen ( $\text{m}^2/\text{L}$ ), und der Abbauratenkonstante (SIVAVEC & HORNEY, 1995) [36]:

$$[36] \quad k_{\text{beob.}} = 0.000127 (\text{Fe}^0\text{-Oberfläche}) + 0.00845$$

Eine Steigerung der Abbauraten insbesondere bei elektrolytisch hergestellten  $\text{Fe}^0$  konnte weiterhin durch Anlösung der  $\text{Fe}^0$ -Oberfläche mit Hilfe von Säuren oder Komplexbildnern erreicht werden. Diese Lösungsprozesse führen wahrscheinlich zu einer Auflösung von  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Oxidhydraten auf der Oberfläche der  $\text{Fe}^0$ -Partikel und Schaffung einer erhöhten Anzahl reaktiver Plätze. Ein entsprechender Effekt wird auch bei den reaktiven Eisenpartikeln, die einen hohen Anteil von Fremdionen im Kristallgitter aufweisen, vermutet.

#### **Ergebnisse:**

Bisherige Untersuchungen zur Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung von der Eisenoberflächenkonzentration ( $\rho_a$ ) hatten den Ansatz, für vergleichbare initiale TCE-Konzentrationen ( $TCE_{in}$ ) die Eisenoberflächenkonzentration zu variieren und die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung über den gesamten Konzentrationsbereich anzupassen (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994; SIVAVEC & HORNEY, 1995; GOTPAGAR et al., 1997). Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Batchversuche (vgl. Kapitel 2.3.2.2, Abb. 7 u. Abb. 8) wurde hingegen die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für verschiedene Konzentrationsbereiche berechnet, wobei gleichzeitig die reaktive Oberfläche während des Experimentes als konstant vorausgesetzt wird. Nach Kombination der Gleichungen [13] und [15] läßt sich die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung nach Gleichung [37] berechnen.

$$[37] \quad k_{1,obs} = \frac{R_{Fe} \rho_a k_{RS}}{[TCE] + (k_{DS} + k_{RS})/k_s} = \frac{k_0}{[TCE] + K_{1/2}}$$

Um beide Ansätze vergleichen zu können, wurde deshalb die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung von dem Quotienten aus Eisenoberflächen- und initialer TCE-Konzentration ( $\rho_a TCE_{in}^{-1}$ ) untersucht. Wie in Abb. 20 zu sehen ist, wurden die anderen Studien bei sehr geringen Werten von ( $\rho_a TCE_{in}^{-1}$ ) durchgeführt, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen  $k_{1,obs}$  und  $\rho_a TCE_{in}^{-1}$  nachgewiesen werden konnte. Die Ergebnisse dieser Batchversuche ergeben ebenfalls Proportionalität für ähnliche Werte von  $\rho_a TCE_{in}^{-1}$  entsprechend dem Bereich, für den eine Kinetik nullter Ordnung für den TCE-Abbau etabliert werden konnte (vgl. Abb. 8). Bei Zunahme von  $\rho_a TCE_{in}^{-1}$  ist jedoch eine Abnahme der Steigung zu erkennen und  $k_{1,obs}$  nähert sich einem Plateau für die Daten dieser Experimente (Abb. 20). Ein ähnliches asymptotisches Verhalten ist auch für die Daten von GOTPAGAR et al. (1997) zu beobachten. Bei einem sehr hohen Überschuß an reaktiver Oberfläche kann folglich davon ausgegangen werden, daß die Abbaukinetik durch ein Modell (pseudo-) erster Ordnung beschrieben werden kann, während sich für ein Defizit an reaktiven Plätzen ein Abbau nullter Ordnung einstellt (linearer Bereich in Abb. 20; s. auch WÜST et al., 1999).

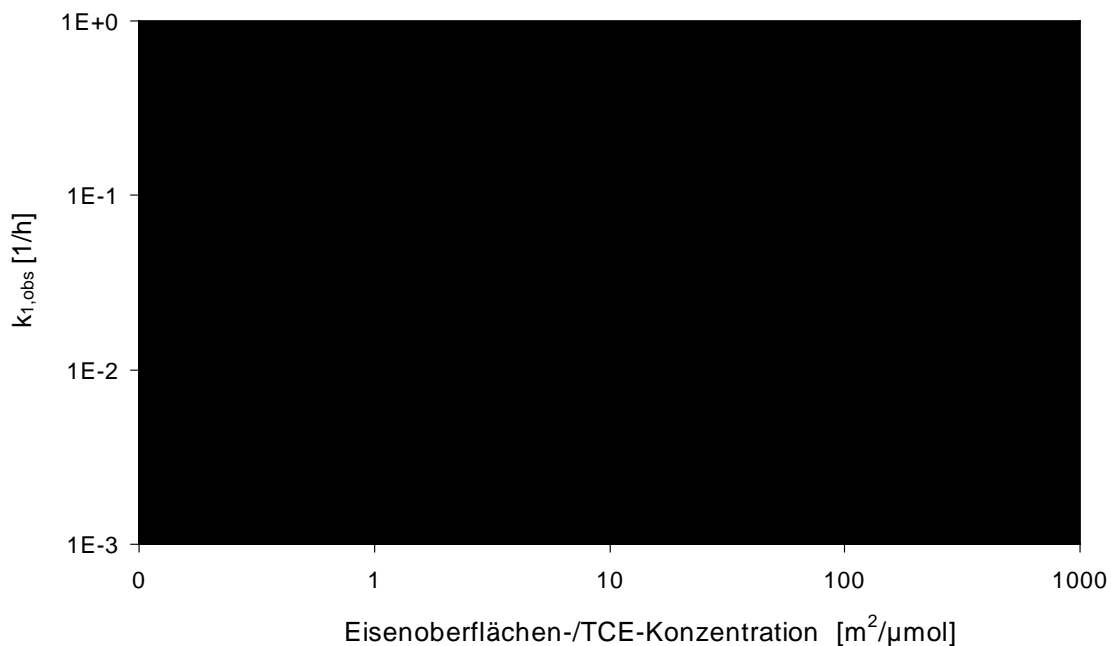


Abb. 20: Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für den TCE-Abbau in Abhängigkeit der Konzentration der Eisenoberfläche zur TCE-Konzentration (S): SIVAVEC & HORNEY (1995), (G): GOTPAGAR et al. (1997)



### 2.4.2.2 Temperatur

Zur Bestimmung des Temperatureinflusses auf die Reaktionen der Kontaminanten mit  $\text{Fe}^0$  wurden von den Bearbeitern keine Untersuchungen durchgeführt, aus der Literatur sind hierzu jedoch eine Reihe von Studien bekannt. Bereits 1995 zeigten MILBURN et al. mit dem Vergleich der kinetischen Parameter für CT, cDCE und tDCE, daß der Einfluß der Temperatur zwar signifikant, aber nicht so sensitiv ist, um auch bei relativ konstanten Temperaturbedingungen im Grundwasser große Abbauratenveränderungen erwarten zu lassen (vgl. Tab. 6). Für TCE ergab sich in temperaturkontrollierten Säulenversuchen der ETI (1997, zitiert in (GAVASKAR et al., 1997)), daß ein linearer Zusammenhang zwischen der Temperatur und den beobachteten Ratenkonstanten besteht. So müssen die bei 23°C unter Laborbedingungen bestimmten Halbwertszeiten mit einem Faktor 1.4 multipliziert werden, um diese auf den Feldeinsatz (15°C) zu übertragen. Auch für den Abbau von VC wurde von (DENG et al., 1999) eine lineare Temperaturabhängigkeit für den Bereich von 4-45°C nachgewiesen. Nach (SU & PULS, 1999) variiert jedoch die Zunahme der normierten Halbwertszeiten, die sich durch die Änderung der Temperatur von 25 auf 10°C ergibt, in Abhängigkeit der verwendeten Eisensorte, in einem Bereich von Faktor 2 bis Faktor 5. Hieraus ergibt sich, daß zur Dimensionierung von Feldanwendungen ein entsprechender Korrekturfaktor für das zum Einsatz kommende Eisen bekannt sein muß, um die Auslegung der  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand den Temperaturverhältnissen vor Ort anzupassen.

Tab. 6: Abbau von CT, cDCE und tDCE in deionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  bei 25° und 55°C; Anfangsratenkonstante k, berechnete Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) und Zeit, die für den Abbau der ersten 50% der Anfangskonzentration benötigt wird ( $t_{50}$ ) (aus MILBURN et al., 1995)

Verbindung	Temperatur 25°C			Temperatur 55°C		
	k ( $\text{h}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)	$t_{50}$ (h)	k ( $\text{h}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)	$t_{50}$ (h)
Tetrachlorkohlenstoff (CT)	1.73	0.4	5	2.57	0.27	0.3
cis-1,2-Dichlorethen (cDCE)	0.12	6	85	0.35	2	7.5
trans-1,2-Dichlorethen (tDCE)	0.28	2.5	25	0.55	1.25	3

### 2.4.2.3 Durchflußgeschwindigkeit

Der Einfluß der Durchflußgeschwindigkeit auf die Abbauraten wird intensiv diskutiert. Während in einer Reihe von Untersuchungen zur reduktiven Dechlorierung von LHKW mit  $\text{Fe}^0$  zunächst kein signifikanter Einfluß der gewählten Durchflußraten (0.38 m pro Tag bis zu 2.42 m pro Tag) auf die Abbauraten festgestellt wurde (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994; LIANG et al., 1995; MACKENZIE et al., 1995a), werden zunehmend davon abweichende Ergebnisse veröffentlicht (MATHESON & TRATNYEK, 1994; SCHERER & TRATNYEK, 1995; MACKENZIE et al., 1995b; THOMAS et al., 1995). So ist nach Untersuchungen von MACKENZIE et al. (1995b) die Abbaurate bei einer Fließgeschwindigkeit von 7 m pro Tag nur halb so groß wie bei hohen Transportraten um 13 m pro Tag. Bei noch höheren Fließgeschwindigkeiten bleibt die Abbaurate jedoch konstant, was auf einen Übergang von transportlimitierten zu oberflächenreaktionsraten-limitierten Prozessen deutet.

#### Ergebnisse:

Eigene Säulenversuche zeigten, daß eine Zunahme der Fließgeschwindigkeit um Faktor 5 - wie erwartet - zu keiner signifikanten Änderung der Geschwindigkeitskonstanten nullter Ordnung führt (Abb. 21). Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung nimmt für TCE jedoch leicht zu. Der Anteil an abgebautem TCE, der zum Anstieg der cis-DCE-Konzentration in Lösung führt, ändert sich ebenfalls nicht. Wie für die Muttersubstanz ist für das Tochterprodukt ein etwas schnellerer Abbau im Bereich erster Ordnung zu beobachten.

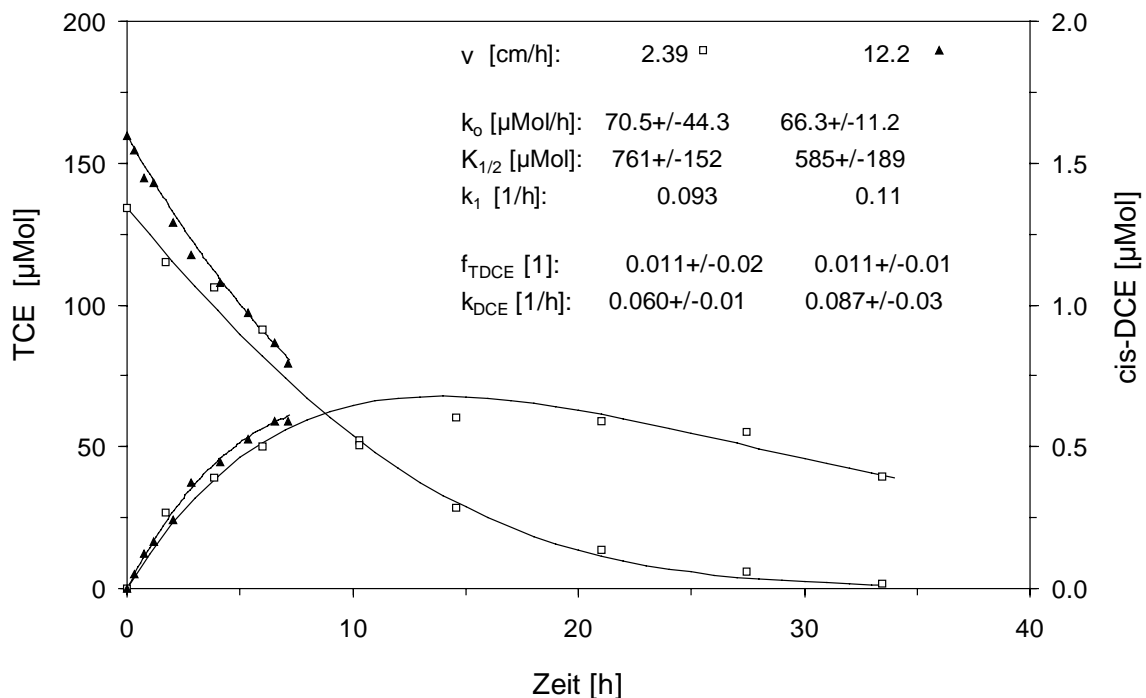


Abb. 21: Abbaukinetik von TCE in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit

Der Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung ist jedoch deutlich geringer als er bei reiner Diffusionslimitierung theoretisch zu erwarten wäre (vgl. Kapitel 2.3.4.1). Die

schwache Abhängigkeit der Abbaukinetik von TCE im Bereich erster Ordnung deckt sich gut mit anderen Untersuchungen (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994; MACKENZIE ET AL., 1995; LIANG & GOODLAXSON, 1995). Für chlorierte Zwischenprodukte liegen bisher keine vergleichbaren Untersuchungen vor.

Wie sich bei neueren Versuchen mit kontaminiertem Grundwasser, die nicht im Rahmen dieses Projektes durchgeführt wurden, zeigte, ergeben sich für verschiedene Eisensorten bei Verwendung des gleichen Grundwassers unterschiedliche Resultate bezüglich des Einflusses der Fließgeschwindigkeit (vgl. Abb. 22 u. Abb. 23). Für das Graugußgranulat erfolgte durch die Verringerung der Abstandsgeschwindigkeit von 1.5 auf 0.5 cm/h eine deutliche Verlangsamung des PCE-Abbaus wohingegen beim Schwammeisen kein Einfluß zu verzeichnen war. In wieweit diese Unterschiede aus der Kornform der Eisenpartikel resultieren (z.B. durch unterschiedliche Diffusionslängen) oder ob eher die mit der Fließgeschwindigkeitsreduzierung einhergehenden Veränderungen anorganischer Prozesse (z. B. Karbonatfällung, pH-Wertanstieg) hierfür verantwortlich sind, ist bisher nicht bekannt.

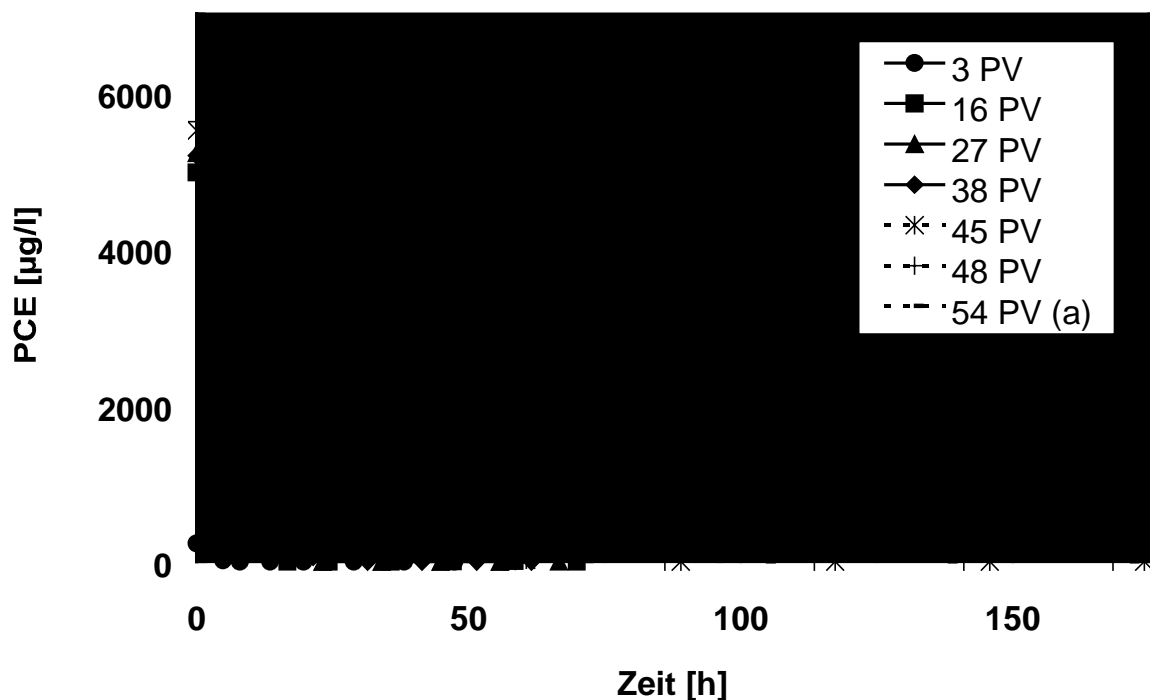


Abb. 22: Abbau von PCE an Graugußgranulat für Abstandsgeschwindigkeiten von 1.5 (—) und 0.5 cm/h (-----) bei Verwendung eines kontaminierten Grundwassers.

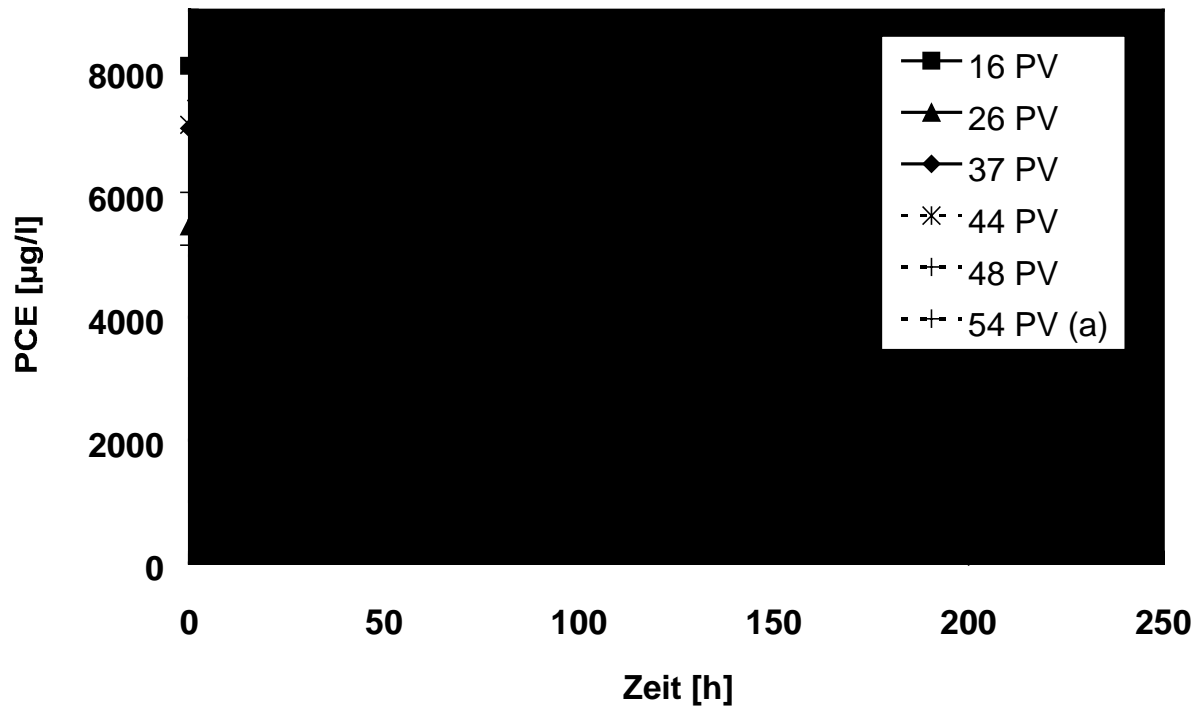


Abb. 23: Abbau von PCE an Schwämmeisen für Abstandsgeschwindigkeiten von 1.5 (—) und 0.5 cm/h (-----) bei Verwendung eines kontaminierten Grundwassers.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Säulenversuche zur Dimensionierung von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden wurden im allgemeinen mit höheren Abstandsgeschwindigkeiten betrieben, als sie bei den zu prognostizierenden Verhältnissen vorliegen. Durch dieses Vorgehen kann unter der Annahme der Unabhängigkeit der Abbauraten von der Fließgeschwindigkeit eine Vorraussage über mögliche Alterungserscheinungen getroffen werden, die ein Vielfaches der Dauer des beobachteten Laborversuches prognostiziert. Da für einzelne Systeme auch eine starke Abhängigkeit des Abbaus von der Fließgeschwindigkeit nachgewiesen werden konnte (vgl. Abb. 22), wird deutlich, daß diese Fragestellung weiterhin intensiver Untersuchung bedarf. Erste Anzeichen sprechen jedoch dafür, daß nur bei bestimmten Eisensorten solche Fließgeschwindigkeitseinflüsse auftreten. Der im allgemeinen nur geringe Unterschied der Abbauraten bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten bekräftigt dagegen die allgemeine Übertragbarkeit von Säulenversuchen in den hier verwendeten Dimensionen auf die Verhältnisse in einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand.

#### 2.4.2.4 Konzentration der Kontaminanten

Eine Einflußnahme der Konzentration der Kontaminanten auf den Abbau kann zum einen über die Steuerung der Kinetik (s. Kapitel 2.3.2) und zum anderen durch Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften des Eisens erfolgen. Bei sehr hohen Konzentrationen der CKW, die gegenüber  $\text{Fe}^0$  Oxidationsmittel darstellen, könnte es zu einer Erhöhung des Fe(III)/Fe(II)-Verhältnisses innerhalb der Oberflächen(hydr-)oxide kommen, was sich inhibierend auf die Dehalogenierung ausüben würde.

Bei Untersuchungen von ORTH & GILLHAM (1996) wurden die TCE-Zulaufkonzentrationen im Bereich von 9.7 bis 460  $\mu\text{Mol}$  variiert, eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung von der TCE-Zulaufkonzentration konnte von den Autoren nicht beobachtet werden. CKW-Kontaminationsfahnen können jedoch deutlich höhere TCE-Konzentrationen aufweisen (THOMAS et al., 1995), wofür ein kombiniertes kinetisches Modell [15] eine präzisere Dimensionierung eines Reaktors ermöglicht als ein Modell pseudo-erster Ordnung.

#### **Ergebnisse:**

Um den Einfluß der Zulaufkonzentration des Kontaminanten untersuchen zu können, wurde in einem Säulenversuch die TCE-Zulaufkonzentration von 134  $\mu\text{mol/l}$  auf 1450  $\mu\text{mol/l}$  erhöht. Zwischen diesen beiden Versuchen beträgt das Verhältnis der Zulaufkonzentrationen am Säulenzulauf somit 10.8 und steigt innerhalb einer Verweilzeit von 30 h im  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraum auf 244 an (Abb. 24). Dieser Anstieg um Faktor 22.6 ist sowohl durch eine Verschiebung der Kinetik von der ersten in die nullte Ordnung als auch durch eine Änderung der Modellparameter bedingt. Bei höherer TCE-Zulaufkonzentration ist eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten nullter Ordnung um 10 % zu verzeichnen, während gleichzeitig  $K_{1/2}$  um 15 % zunimmt. Daraus resultiert eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung um 30 %.

Nachdem die TCE-Zulaufkonzentration wieder auf Referenzbedingungen eingestellt wurde, waren die Raten für den TCE-Abbau für weitere 20 Porenvolumina reduziert (vgl. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung  $k_1$  in Abb. 25). Während dieses Versuchszeitraumes konnten auch erhöhte Eisen- und Chloridkonzentrationen in Lösung gemessen werden. Es findet also eine Rücklösung von den unter oxidischeren Bedingungen gebildeten Fe-Festphasen statt. Die erhöhten Chloridkonzentrationen bestätigen die Hypothese, daß Chloridionen in die Gitter Fe-(hydr)oxidischer Festphasen eingebaut werden (vgl. Kapitel 2.4.3.8).

Eine Zunahme des Verhältnisses von Fe(III)/Fe(II) bei erhöhter TCE-Konzentration bedeutet aber auch, daß die Leitfähigkeit der Präzipitatschicht infolge geringerer Anteile des relativ gut leitenden Magnetits abnimmt. Dies hat eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung von sorbiertem TCE zur Folge, wodurch sich folglich auch die beobachtete

Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten nullter Ordnung für gelöstes TCE ergibt (Abb. 24). Da  $K_{1/2}$  gleichzeitig um 15 % ansteigt, muß die Sorptionskonstante  $k_S$  für TCE abnehmen (vgl. [15]). Eine Erklärungsmöglichkeit ist, daß das unter sehr hohen Raten ausgefällte Eisen zu einer Zunahme der Diffusionslängen für TCE durch die aufwachsenden Präzipitatschichten hindurch zu den reaktiven Plätzen am Eisen führt.

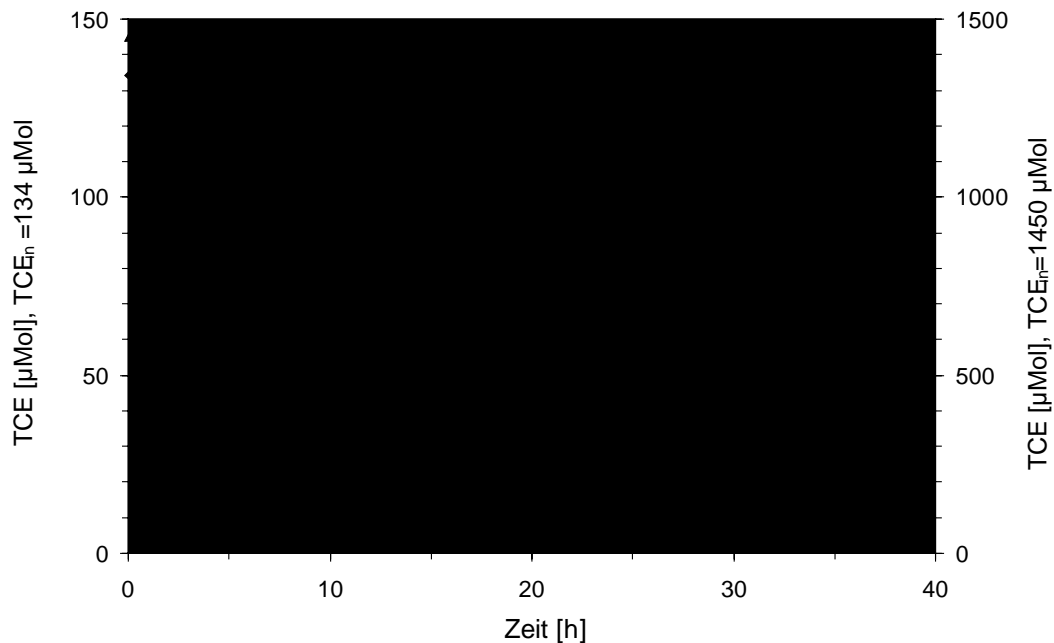


Abb. 24: Abbaukinetik von TCE in Abhängigkeit der Zustromkonzentration

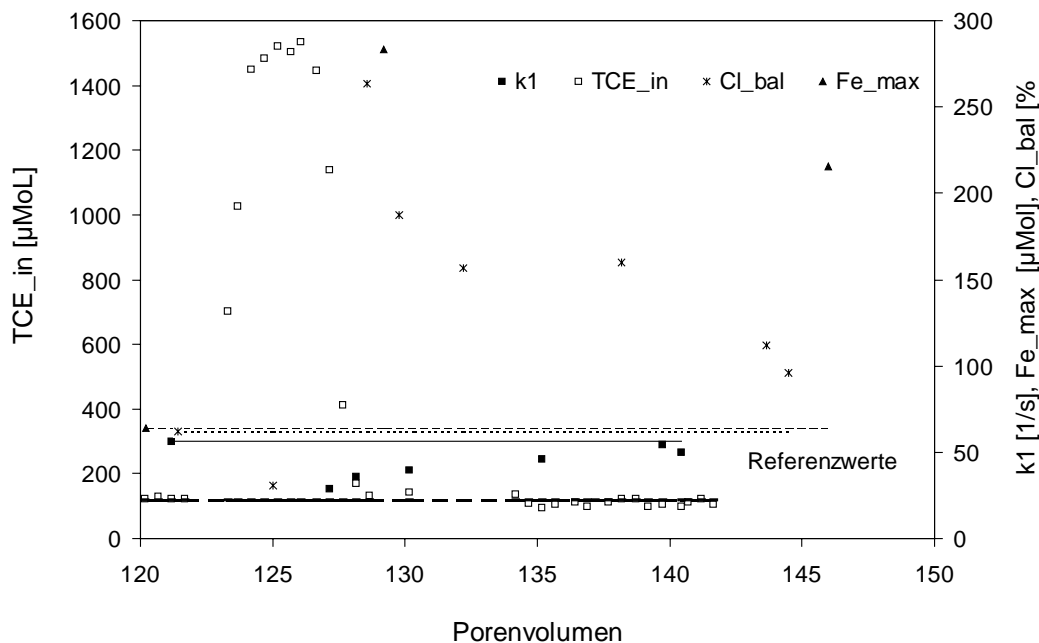


Abb. 25: Instationäres Verhalten eines  $\text{Fe}^0$ -Reaktors bei Variation der TCE-Zustromkonzentration

## 2.4.3 Hydrochemische Faktoren

### 2.4.3.1 pH-Wert

Ob zwischen dem pH-Wert einer kontaminierten Lösung und dem Abbau der darin gelösten Schadstoffe einen Zusammenhang besteht, wurde durch eigene Experimente nicht untersucht. In der Literatur sind solche Untersuchungen jedoch beschrieben und auch aus einigen von den Bearbeitern durchgeführten Versuchen lassen sich diesbezüglich Aussagen treffen.

Der Zusammenhang zwischen pH-Wert und den Abbauraten läßt sich zwar für manche  $\text{Fe}^0$ -Chargen nach MATHESON & TRATNYEK (1994) als lineare Gleichung beschreiben (Abb. 26, [38]), kann jedoch nach den neueren Untersuchungsergebnissen nicht auf alle Systeme übertragen werden, da verschiedene, z.T. gegenläufig wirkende Prozesse auftreten können. So zeigten Untersuchungen von (DENG et al., 1999), daß sich der Abbau von VC bei der Zunahme des pH von 6 auf 10 zwar maximal um einen Faktor 10 verringern kann, eine direkte Abhängigkeit wie sie für CT von (MATHESON & TRATNYEK, 1994) beschrieben wurde, besteht jedoch nicht.

[38]

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

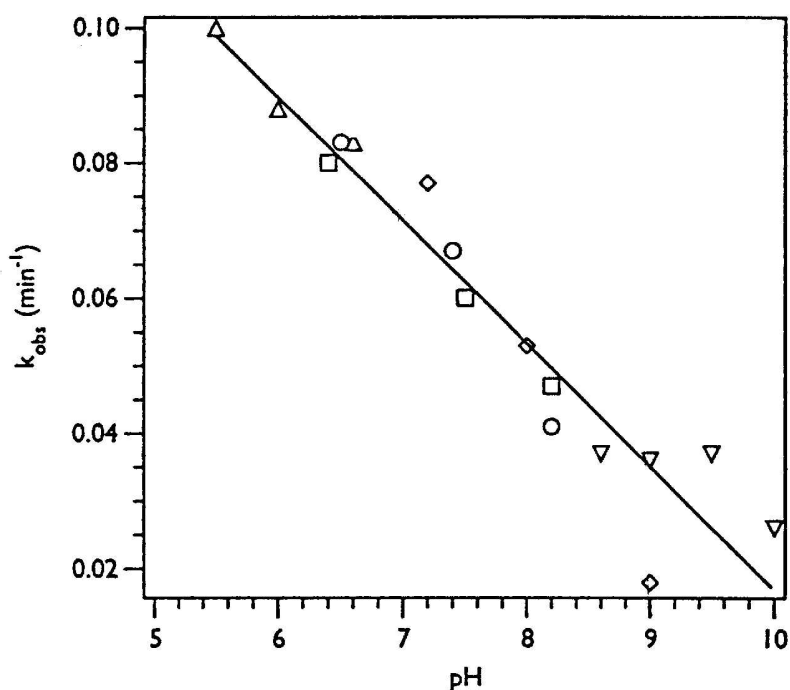
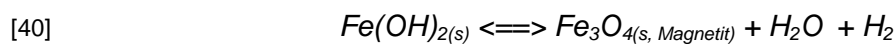
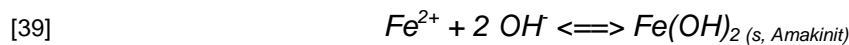


Abb. 26: Beziehung zwischen pH-Wert und der Pseudo-1.Ordnung-Ratenkonstanten bei der Dechlorierung von CT durch  $\text{Fe}^0$  (aus MATHESON & TRATNYEK, 1994)

Hohe  $H^+$ -Konzentrationen bewirken zunächst eine erhöhte Reaktivität der  $Fe^0$ -Oberfläche, da passivierende Ausfällungen von Fe(II/III)-Oxidhydraten (Gl. [39] u. [40]) bzw. Fe(II)-Karbonaten (wie Siderit) auf der  $Fe^0$ -Oberfläche weniger stabil sind. Ein typischer, derartiger pH-Effekt in  $Fe^0$ -reaktiven Wänden sind die mit dem Fließweg abnehmenden LHKW-Abbauraten, die gut mit dem Anstieg des pH-Wertes von 8 bis auf Werte von 10 korrelieren (GILLHAM & O'HANNESIN, 1994). Insbesondere die Magnetitbildung soll nach Untersuchungen von SCHUHMACHER (1995) bei höheren pH-Werten sehr kohärente und wenig poröse Präzipitatschichten abscheiden, die die Korrosionsraten und damit auch die LHKW-Reduktionsraten signifikant minimieren können, was ja als sog. Brünierungsverfahren, wenn auch unter anderen Prozeßbedingungen, großtechnisch zur Passivierung von  $Fe^0$  genutzt wird. Ungeklärt ist in diesem Zusammenhang die Bedeutung von Magnetit als selbständiges Reduktionsmittel bezüglich LHKW, wie es von SIVAVEC et al. (1997) gezeigt wurde. Wahrscheinlich ist für eine starke Passivierung der  $Fe^0$ -Oberfläche durch Magnetit aber eine relativ mächtige Präzipitatschicht notwendig, was wiederum die Bedeutung des pH-Wertes in der Lösung unterstreicht.

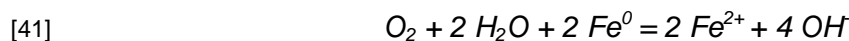


Eigene Untersuchungen die zur Quantifizierung der  $H_2$ -Entwicklung unter verschiedenen pH-Bedingungen durchgeführt wurden, zeigten sowohl für  $Fe^0$  als auch für  $Al^0$  eine Steigerung der  $H_2$ -Entwicklung bei Zunahme der  $H^+$ -Konzentration (vgl. Kap. 2.5.1). Diese Ergebnisse entsprechen den Erwartungen, da aus der Korrosionsforschung bekannt ist, daß bei niedrigeren pH-Werte allgemein höhere Korrosionsraten zu beobachten sind. Mit dem hierdurch gesteigerten Ladungstransfer lassen sich auch die von (MATHESON & TRATNYEK, 1994) und (DENG et al., 1999) beschriebenen höheren Abbauraten erklären.



### 2.4.3.2 Sauerstoff-Konzentration

Aufgrund seines recht hohen Redoxpotentials vermag gelöster  $O_2$  neben metallischem Eisen auch  $Fe^{2+}$  bzw. metallbedeckende Fe(II)-(Hydr)oxide zu oxidieren. Die resultierende Bildung elektrisch nichtleitender Fe(III)-Oxide auf den  $Fe^0$ -Oberflächen führt zur Verlängerung von Diffusionswegen und kann damit die Geschwindigkeit von Redoxreaktionen an  $Fe^0$  beeinflussen (STRATMANN & MÜLLER, 1994). So beobachteten LIANG et al. (1995) und HELLAND et al. (1995) bei höheren  $O_2$ -Konzentrationen aufgrund von Oberflächenpassivierungseffekten geringere Abbauraten von TCE und Tetrachlorkohlenstoff (CT). Die auch als aerobe Korrosion bezeichnete Reduktion von gelöstem Sauerstoff verläuft nach [41] und wurde von MACKENZIE et al. (1997) unmittelbar nach Eintritt in die  $Fe^0$ -Reaktionszone beobachtet.



Angesichts begrenzt niedriger  $O_2$ -Konzentrationen im Grundwasser (z.B. maximal 12.8 mg/l bei 5°C und atmosphärischem Gleichgewicht nahe der Grundwasseroberfläche (APPELO & POSTMA, 1994) ist der korrosionschemische Umsatz jedoch als geringfügig einzuschätzen.

#### **Ergebnisse:**

Alle im Rahmen dieses Projektes durchgeführten  $Fe^0$ -Säulenversuche zur Untersuchung der reduktiven Dechlorierung von TCE wurden mit sauerstoffhaltigem Wasser durchgeführt. Der  $O_2$ -Gehalt betrug entsprechend der Gleichgewichtskonzentration zur Atmosphäre bei 20 °C etwa 9.5 mg/l. Es bestätigten sich die Beobachtungen von MACKENZIE et al. (1997) wonach gelöster  $O_2$  nach nur 1 cm Reaktionsstrecke im  $Fe^0$ -Reaktionsraum reduziert wurde. In Bezug auf den Prozeß der reduktiven Dechlorierung von TCE konnte im Langzeit-Säulenversuch gezeigt werden, daß die konkurrierende Reduktion von  $O_2$  zu keinen Reaktivitätseinbußen führte, die Ratenkoeffizienten der Reduktion von TCE und des intermediär freigesetzten cis-DCE blieben über einen Zeitraum von 95 durchgesetzten Porenvolumen auf konstantem Niveau (Abb. 27). Die langzeitstabile Reaktivität ist konsistent mit den Ergebnissen von ORTH & GILLHAM (1996) und läßt sich auf die recht hohe elektrische Leitfähigkeit, bzw. auf eine hohe diffusive Permeabilität der metallbedeckenden (hydr)oxidischen Präzipitate zurückführen.

Die verstärkte Bildung von Eisen(III)(hydr)oxiden im Zulaufbereich durch eingetragenen gelösten Sauerstoff kann zur Verringerung der Porosität führen. Dies resultierte in Versuchen von (MACKENZIE et al., 1999) in einem Druckanstieg innerhalb der ersten Zentimeter des Eisengranulates (Korndurchmesser 0.42-1 mm), bei Verwendung einer sauerstoffgeättigten Lösung, wohingegen eine sauerstofffreie Lösung zu keinem Druckanstieg führte. Solche Plugging-Effekte können erst dann den Betrieb einer  $Fe^0$ -Reaktionswand beeinträchtigen, wenn die die Permeabilität des umgebenden Aquifers unterschritten wird, und es zu einem Umströmen der Sanierungsanlage kommt. Durch die Wahl von Eisengranulaten mit größerem

Korndurchmesser (1-4.8 mm) läßt sich diese Beeinträchtigung, die sich nur für oxische Grundwässer ergeben würde, ausschließen (MACKENZIE et al., 1999).

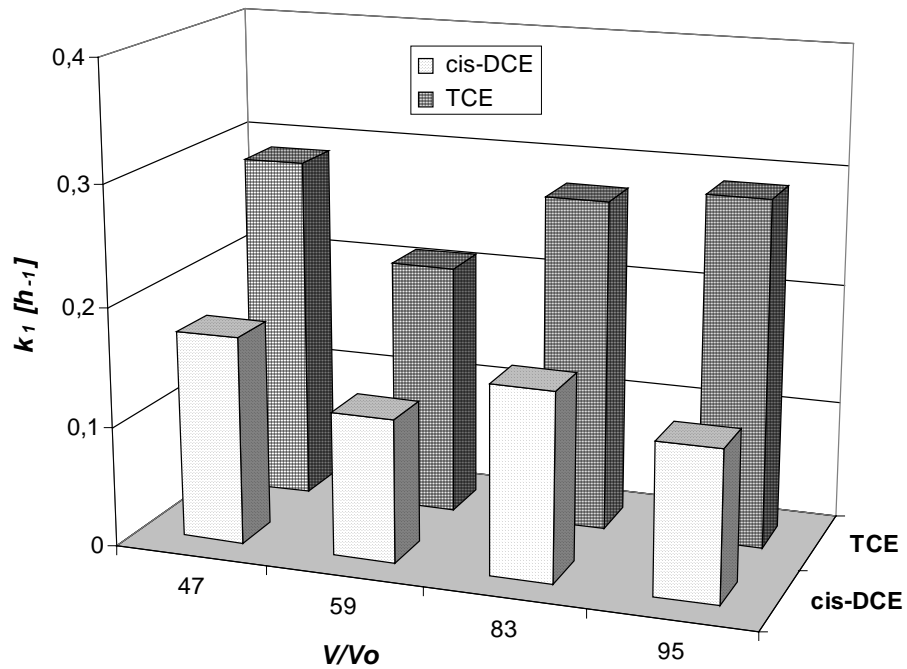


Abb. 27: Zeitliche Entwicklung der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE und des intermediär freigesetzten 1,2 DCE (cis) im Referenzsystem bei einer O<sub>2</sub>-Zulaufkonzentration von ca. 9.5 mg/l.

### 2.4.3.3 Karbonat-Konzentration

Das korrosionschemische Verhalten von Karbonat ist in  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsräumen eng verknüpft mit dem System des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts. So vermögen die Spezies  $\text{H}_2\text{CO}_3$  und  $\text{HCO}_3^-$  den pH-Wert zu puffern und damit Hydroxidionen-freisetzende Reaktionen wie die reduktive Dechlorierung von LHKW bzw. die Reduktion von  $\text{H}_2\text{O}$  (anaerobe Korrosion) zu beschleunigen. Dieser Effekt konnte insbesondere in geschlossenen Systemen (statische und dynamische Batchversuche) nachgewiesen werden (MILBURN et al., 1995; REARDON, 1995). In Bezug auf die anaerobe Korrosion konnte sogar gezeigt werden, daß resultierende  $\text{H}_2$ -Gasevolutionsraten positiv linear mit den molaren Ausgangskonzentrationen der protolysierenden Spezies  $\text{H}_2\text{CO}_3$  und  $\text{HCO}_3^-$  korrelieren. Betrachtet man jedoch permeable durchströmte Systeme wie  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswände, so muß man den Effekt der Präzipitation karbonatischer Phasen (z.B. Siderit, Calcit, Dolomit, Rhodochrosit) auf den metallischen Oberflächen für den Langzeitbetrieb berücksichtigen. Dieser Prozeß resultiert aus der Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts hin zu  $\text{CO}_3^{2-}$ , wobei das Ausmaß der Bildung dieser Phasen insbesondere auch von der anodischen Freisetzung von  $\text{Fe}^{2+}$  und den Konzentrationen geogener Grundwasserinhaltsstoffe von  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Mn}^{2+}$  abhängt. So konnten sowohl in gußeisernen Trinkwasserrohren als in  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden z.T. massive Karbonatpräzipitationen nachgewiesen werden (z.B. KÖLLE & RÖSCH, 1980; SONTHEIMER, 1980; MACKENZIE et al., 1997; O'HANNESIN & GILLHAM, 1998). Die metallbedeckenden Präzipitate neigen aufgrund isomorpher Strukturen auch zu Mischkristallbildungen ( $\text{FeCa}(\text{CO}_3)_2$ ) (z.B. MORRISON, 1998). Aufgrund ihrer hohen Stabilität (BÖSCH, 1981), ihrer elektrisch isolierenden Eigenschaft und ihrer massiv-porenfreien Ausbildung gelten karbonatische Deckschichten im allgemeinen als korrosionsinhibierend (z.B. SONTHEIMER, 1980). Den Rückgang der LHKW-Abbauraten in einer Pilot- $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand führen MACKENZIE et al. (1995) deshalb auf die massive Ausbildung karbonatischer Deckschichten zurück.

Aus thermodynamischer Sicht ist auch die Reduktion von gelöstem anorganischen Kohlenstoff (IC) durch  $\text{Fe}^0$  möglich. Dieser Prozeß und die resultierende Bildung von Kohlenwasserstoffen (z.B. Methan  $\text{CH}_4$ ) ist jedoch kinetisch gehemmt und läuft ohne biotische oder abiotische Katalysatoren extrem langsam ab (HARDY & GILLHAM, 1996). So konnten Umsatzsteigerungen um Faktor 2 mit  $\text{H}_2$ -dotiertem Eisen erreicht werden, was darauf schließen läßt, daß adsorbierter Wasserstoff (der anaeroben Korrosion) als Elektronendonator der Reduktion von gelöstem anorganischen Kohlenstoff fungiert (HARDY & GILLHAM, 1996).

#### **Ergebnisse:**

Zur Untersuchung des Einflusses von karbonatischen Spezies auf die Reaktivität und Langzeitstabilität von durchströmten Reaktionsräumen und zur Klärung der Frage, ob und inwiefern sich die obengenannten Prozesse (pH-Wert-Pufferung,  $\text{H}_2$ -Gasentwicklung, Karbonat-Präzipitation, reduktive Dechlorierung von TCE) gegenseitig beeinflussen, wurde

ein Säulenexperiment mit einer TCE-haltigen 2 mM und anschließend mit einer 5 mM  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung durchgeführt. Die Lösungen wurden mit  $\text{NaHCO}_3$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Salzen angesetzt und in Tedlar®-Ballons gelagert um die Entgasung von TCE und  $\text{CO}_2$  auszuschließen. Mit einem durchschnittlichen Fluß von 1 ml/min und einer Porosität von 37 % ergibt sich damit eine Residenzzeit der Lösung im  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraum von etwa 35 h. Nachdem das Referenzsystem  $\text{Fe}^0/\text{TCE}/\text{H}_2\text{O}$  in diesem Säulenversuch über einen Zeitraum von 50 Tagen (35 durchgesetzte Porenvolumen) mit einem Ratenkoeffizient 1. Ordnung von ca.  $0.06 \text{ h}^{-1}$  eine quasi-stationäre Kinetik des TCE-Abbaus zeigte, wurde zunächst die 2 mM  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung zugegeben. Aus Abb. 28 ist zu ersehen, daß der TCE-Abbau sehr gut mit einer Kinetik erster Ordnung beschreiben läßt und daß sich die Ratenkoeffizienten mit zunehmender Versuchslaufzeit kontinuierlich steigern.

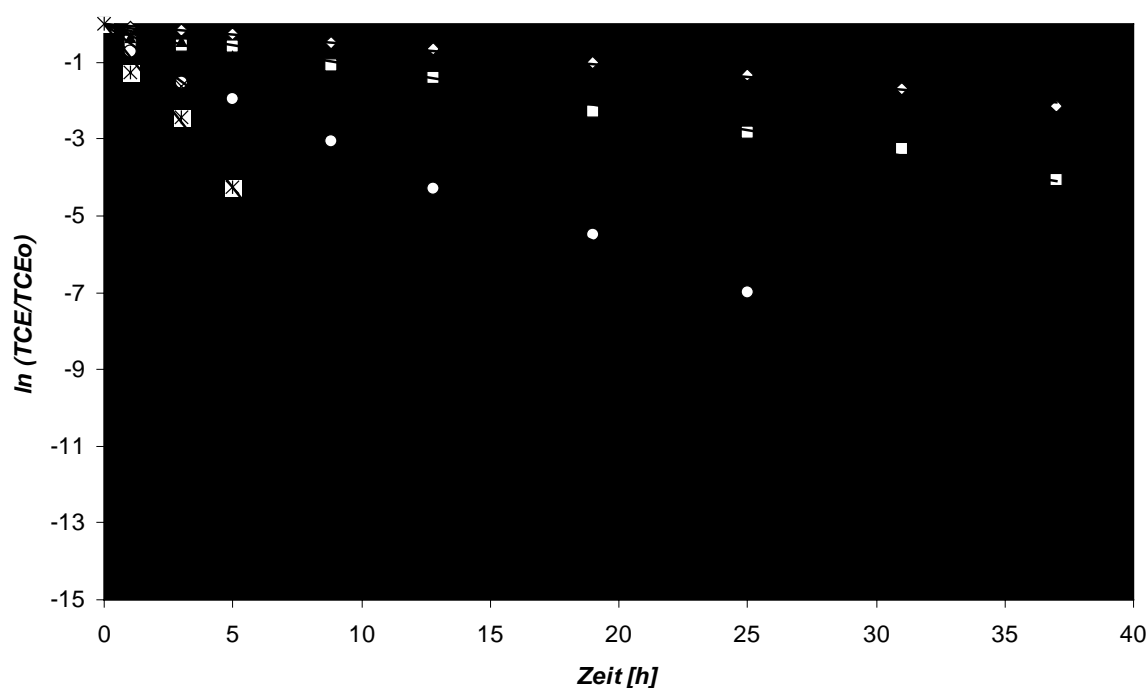


Abb. 28: Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE nach Zugabe der 2 mM  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung (TCE-Zulaufkonzentration ca. 20 mg/l).

Die zeitlich kontinuierliche Zunahme der Ratenkoeffizienten  $k_{1,\text{TCE}}$  von  $0.06 \text{ h}^{-1}$  auf  $1.31 \text{ h}^{-1}$  nach Einleitung der 2mM  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung (Abb. 29) kann als Folge der Protolyse von  $\text{HCO}_3^-$  und der folgenden Auflösung der röntgendiffraktometrisch nachgewiesenen, primär oxidisch existenten Phase Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) aufgrund der verfügbar gewordenen  $\text{H}^+$  gesehen werden (Gl. [45] u. [46]). Die aus der simultanen Verschiebung des  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Speziesgleichgewichts resultierende Präzipitation von  $\text{CO}_3^{2-}$  wird aus dem Konzentrationsprofil an TIC (total inorganic carbon) in Abb. 30 erkennbar.

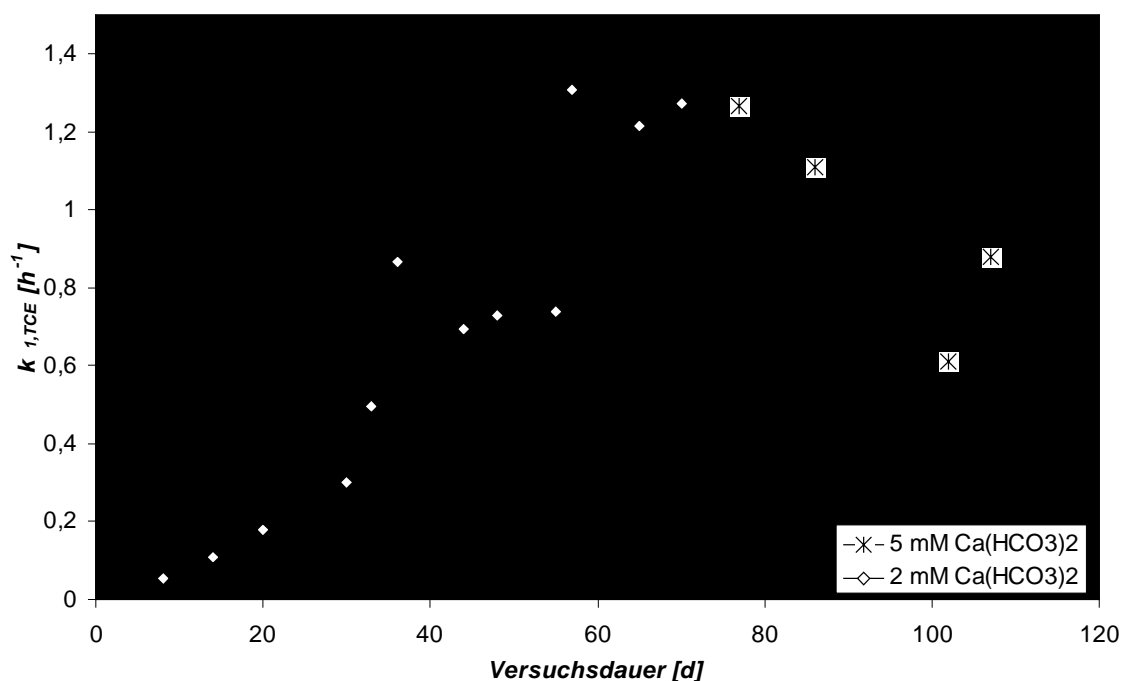


Abb. 29: Entwicklung der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE nach Zugabe der 2 mM und 5 mM  $Ca(HCO_3)_2$ -Lösung (TCE-Zulaufkonzentration ca. 20 mg/l).

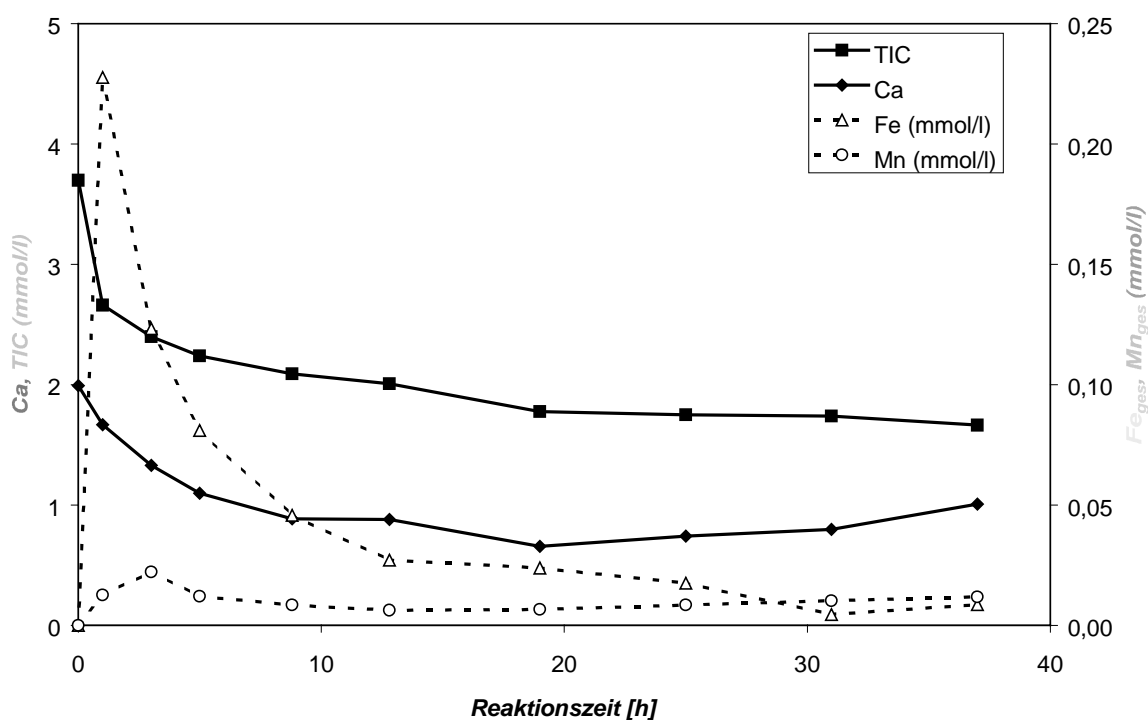


Abb. 30: Typische Konzentrationsverläufe von  $Fe_{ges}$ ,  $Mn_{ges}$ ,  $Ca^{2+}$  und TIC (total inorganic carbon) im  $Fe^0$ -Säulenversuch mit TCE (0,15 mmol/l) und  $Ca(HCO_3)_2$  (2 mmol/l).

Betrachtet man die Konzentrationsverläufe von  $Fe_{ges}$  und  $Ca^{2+}$  so ist davon auszugehen, daß neben Siderit ( $FeCO_3$ ) auch Calcit ( $CaCO_3$ ), möglicherweise sogar eine Mischphase wie Ankerit ( $FeCa(CO_3)_2$ ) zur Fällung kam. Mangan geht im Zuge der anodischen Auflösung der

metallisch gebundenen Mangan-Anteile (ca. 3 Gew.%) in Lösung und wird anschließend wahrscheinlich als Rhodochrosit ( $\text{MnCO}_3$ ) fixiert. Die nahe des Säuleneinlaufs gemessenen Maximalkonzentrationen an  $\text{Mn}_{\text{ges}}$  (0.02 mmol/l) und  $\text{Fe}_{\text{ges}}$  (0.23 mmol/l) sind Ergebnis der sofort beginnenden kathodischen  $\text{O}_{2(\text{aq})}$ - und TCE-Reduktion. Der gleichzeitig stattfindende Anstieg des pH-Wertes auf 9.5 ergibt sich durch die Dominanz der Karbonatfällung (gegenüber der ph-puffernden Bildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), die durch die simultane Verschiebung des  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Speziesgleichgewichts ergibt.

Auf den ersten Blick scheinen diese Ergebnisse (dominierende Fällung von üblicherweise korrosionsinhibierenden Karbonaten) keinen Anhaltspunkt oder Begründung für den stark beschleunigten TCE-Abbau zu liefern. Die Bilanzierung der im  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraum fixierten Mengen an  $\text{Fe}_{\text{ges}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{ges}}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und TIC über die Versuchslaufzeit von 32 Tagen zeigte jedoch, daß die Menge an gefälltem  $\text{Fe}_{\text{ges}}$  (als  $\text{FeCO}_3$ , unter Berücksichtigung des Umsatzes aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MnCO}_3$  Fällung) bei weitem die der aus der anodischen  $\text{Fe}(0)$ -Auflösung (berechnet aus der Stöchiometrie der kathodischen  $\text{O}_{2(\text{aq})}$ - und TCE-Reduktion (Gl. [43] u. [44]) übersteigt. Dieser Anteil ist damit auf den Prozeß der anaeroben Korrosion zurückzuführen und in Abhängigkeit der Versuchslaufzeit in Abb. 31 aufgetragen.

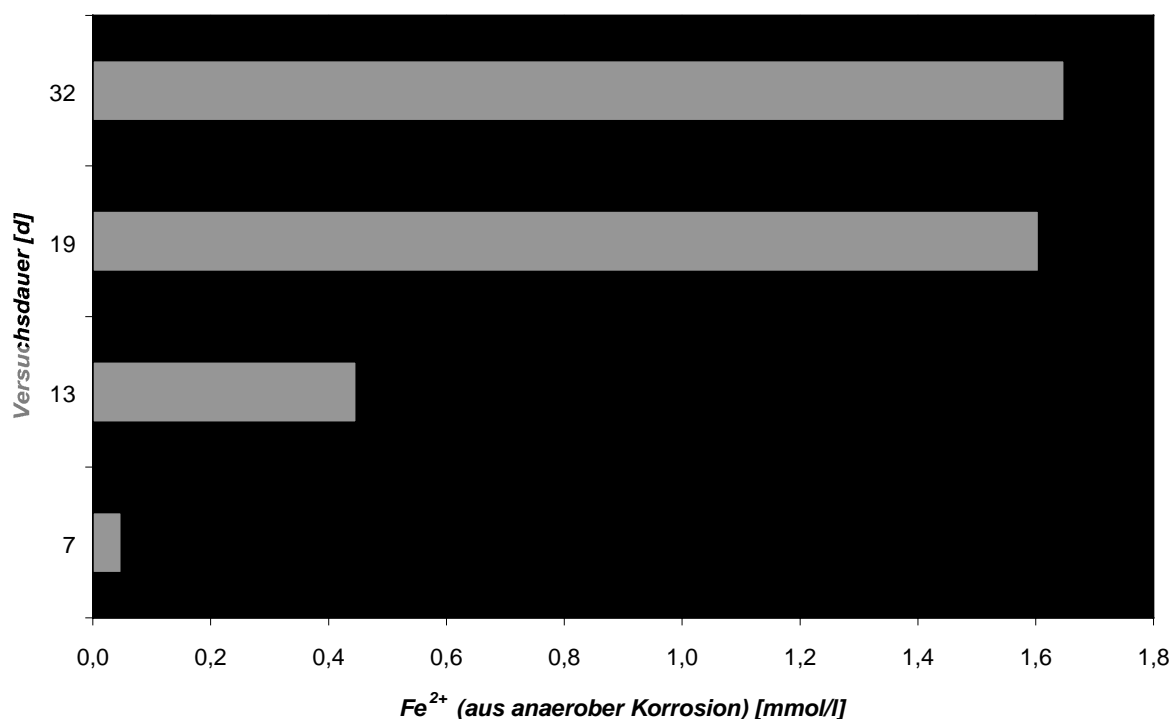
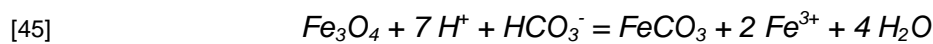
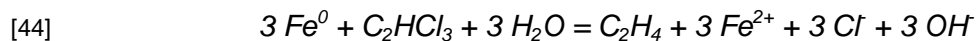
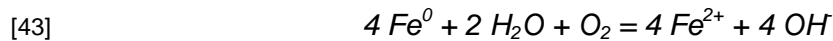


Abb. 31: Entwicklung der Freisetzung von  $\text{Fe}^{2+}$  aus der Reduktion von  $\text{H}_2\text{O}$  (berechnet aus den Stöchiometrien der beteiligten Redox- und Präzipitationsreaktionen).

Aus dieser Abschätzung wird deutlich, daß der Prozeß der  $\text{H}_2\text{O}$ -Reduktion ( $\text{H}_2$ -Gasentwicklung) ebenfalls mit zunehmender Versuchslaufzeit an Intensität gewinnt. Die im Versuch auch visuell beobachtete zunehmende  $\text{H}_2$ -Gasentwicklung läßt sich in Verbindung mit der nachgewiesenen Beschleunigung der reduktiven Dechlorierung (Abb. 28 und Abb.

31) mit einer kontinuierlichen Freilegung reaktiver (metallischer) Oberflächen erklären. Die anfänglich inhibierte  $Fe_{ges}$ -Freisetzung aus anaerober Korrosion ( $H_2$ -Gasentwicklung) läßt sich auf den "Verbrauch" von Protonen  $H^+$  aufgrund der Auflösung der prä-existenten  $Fe_3O_4$ -Schichten zurückzuführen. Nach Auflösung dieser Oxidschichten konnten Protonen  $H^+$  an den freigelegten metallischen Oberflächen im Zuge einer weiteren Freisetzung von gelöstem Fe und molekularem  $H_2$  [42] reduziert werden.



Ähnliche Reaktivitätssteigerungen konnten schon THOMAS & DAVIES (1977) bei der Durchführung von Polarisationsexperimenten beobachten.  $HCO_3^-$ -haltige Lösungen zeigten hier bezüglich des Korrosionsverhaltens von  $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$  bedeckten  $Fe^0$ -Elektroden bis zu einer Schwellenkonzentration von 10 mmol/l eine außerordentlich stimulierende Wirkung. Auch THOMAS & DAVIES (1977) vermuteten die Auflösung des prä-existenten Oxidfilmes. Bei  $HCO_3^-$ -Konzentrationen  $> 10$  mmol/l zeigte sich jedoch ein zunehmend inhibierender Effekt, der auf die Ausbildung von Karbonatphasen zurückzuführen ist. Im Falle der reduktiven Dechlorierung von TCE konnte nach Zugabe von 2 mmol/l  $HCO_3^-$  die Präzipitation elektrisch nichtleitender Karbonatphasen ( $FeCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MnCO_3$ ) der Erschließung neuer reaktionswirksamer Oberflächen (infolge der Oxid-Auflösung) über einen Versuchszeitraum von 57 offensichtlich nicht entgegenwirken. Die Konzentrationserhöhung auf 5 mmol/l  $Ca(HCO_3)_2$  führte dann in Übereinstimmung zu den Ergebnissen von THOMAS & DAVIES (1977) zu leichten Reaktivitätseinbußen, die möglicherweise auf die Ausbildung zunehmend porenfreier karbonatischer Deckschichten zurückzuführen sind (Abb. 29). Im Hinblick auf den zeitlich zunehmend beschleunigten TCE-Abbau bei der 2 mM  $Ca(HCO_3)_2$ -Lösung und die geringfügige Verlangsamung bei einer 5 mM  $Ca(HCO_3)_2$ -Lösung ist der von MILBURN et al. (1995) postulierte abbau-beschleunigende pH-Pufferungseffekt des Karbonatsystems als eher unwahrscheinlich anzusehen.

#### 2.4.3.4 Sulfat-Konzentration

Sulfat tritt im Normalbereich deutscher Grundwässer in Konzentrationen zwischen 10 bis 125 mg/l auf, wobei es in Kontakt mit Gips- bzw. Anhydrit-führendem Gestein zu Maximalkonzentrationen bis zu 1600 mg/l kommen kann (SCHLEYER & KERNDORFF, 1992). Sulfat kann in  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsräumen reduziert werden, jedoch nur bei Etablierung sulfatreduzierender Bakterien (KÖLLE & RÖSCH, 1980). Diese obligat anaeroben Mikroorganismen werden in die Gattungen *Desulfovibrio* und *Desulfotomaculum* gegliedert (DVWK, 1988; SCHLEGEL, 1992). Von den Bakterien wird  $\text{SO}_4^{2-}$  als terminaler Elektronenakzeptor unter Oxidation von organischer Substanz oder von molekularem bzw. elementarem Wasserstoff reduziert (DVWK, 1988). In Verbindung mit der  $\text{H}_2$ -Entwicklung aus der anaeroben Korrosion wird die biotische  $\text{SO}_4^{2-}$ -Reduktion deshalb als korrosionssteigernd eingestuft (HAMILTON, 1985; SOMLEV & TISHKOV, 1994). Dieser Effekt liegt zum einen in der Entfernung des korrosionsinhibierenden  $\text{H}_2$ -Films begründet (DVWK, 1988), zum anderen stimuliert im Sinne des Prinzips von *Le-Chatelier* die Zehrung des Produktes aus anaerober Korrosion ( $\text{H}$  bzw.  $\text{H}_2$ ) durch mikrobielle Aktivität den Prozeß der  $\text{H}_2\text{O}$ -Reduktion.

Im Zuge mikrobieller Sulfatreduktion kommt es zur Bildung von Fe-sulfidischen Deckschichten (KÖLLE & SONTHEIMER, 1977; KÖLLE & RÖSCH, 1980), da die Präzipitation dieser Phasen aufgrund ihrer geringen Löslichkeit gegenüber anderen Präzipitationen thermodynamisch begünstigt ist. Nach HAMILTON (1985) bildet sich primär zuerst Mackinawit ( $\text{FeS}$ ), während in über Jahrzehnten korrodierten Wasserrohren aus Gußeisen auch die Bildung von Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) nachgewiesen wurde. Fe-Sulfide bilden korrosionsbegünstigende Deckschichten aus (KÖLLE & RÖSCH, 1980; HAMILTON, 1985) und vermögen aufgrund ihrer gestörten Kristallstrukturen Elektronen sehr gut zu leiten. Nach SHUEY (1975) beträgt der spezifische elektrische Widerstand z.B. von Pyrrhotin ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) nur etwa  $10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$ . Weist die Phase zudem eine poröse Struktur auf, können große kathodisch reaktive Oberflächen den Oxidationsmitteln zur Verfügung stehen. So kann die von BOOTH et al. (1968) und KING & MILLER (1971) postulierte Senkung der Wasserstoffüberspannung durch Präzipitation von Fe-Sulfiden als Folge erhöhter diffusiver Permeabilitäten und Schaffung neuer Reaktionsflächen gesehen werden

Ist jedoch die Sulfatreduktion inhibiert, kann Sulfat einerseits in Form von Oberflächenkomplexen gebunden werden, die den Zugang von Oxidationsmitteln (wie z.B. TCE oder  $\text{O}_2$ ) an reaktionswirksame  $\text{Fe}^0$ - bzw. Fe-Oxidoberflächen unterbinden (KLAS & STEINRATH, 1974; STUMM et al., 1990). Sulfat wird in der Korrosionskunde daher auch als Grenzflächeninhibitor bezeichnet (Hömig, 1991). Andererseits kann Sulfat auch unter Bildung hydroxidischer Fe(II)-Fe(III)-Mischphasen (Green-Rust II) festgelegt werden. Diese grünlichen Phasen wurden bereits in den 70er Jahren bei der Oxidation von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in sulfathaltigen Lösungen beobachtet (MISAWA et al., 1972). Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen von OLOWE & GÉNIN (1991) konnten dabei in Abhängigkeit des Oxidationsgrades variierende chemische Zusammensetzungen bestimmen. Die allgemeine



Formel des hexagonalen Green-Rust II beschreiben GÉNIN et al. (1996) mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ . Nach ODZIEMKOWSKI & GILLHAM (1997) und SCHERER et al. (in Druck) soll Green-Rust II aufgrund der Koexistenz von Fe(II) und Fe(III) ähnlich hohe elektrische Leitfähigkeiten wie Magnetit aufweisen und damit reduktive Abbaureaktionen an  $\text{Fe}^0$  nicht inhibieren.

### **Ergebnisse:**

Zur Klärung der Frage welche Reaktionsmuster des Grundwasserinhaltsstoffs Sulfat in  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsräumen dominieren und welchen Einfluß sie auf die reduktive Dechlorierung von TCE haben wurden zunächst zwei Säulenversuche durchgeführt: So wurde nach Beendigung eines "abiotisch" betriebenen Säulenversuch ( $\text{SO}_4^{2-}$ : 100, 500, 1000 mg/l) zusätzlich ein weiterer, mit sulfatreduzierenden Mikroorganismen beimpfter Säulenversuch ( $\text{SO}_4^{2-}$ : 1300 mg/l) durchgeführt. Die Beimpfung des  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraumes erfolgte mit einer Lage passivierter  $\text{Fe}^0$ -Partikel, die aus einer Feldanwendung (on site Reaktor) stammte, in der mikrobielle Sulfatreduktion stattgefunden hatte (vgl. KÖBER et al., in Vorb.) und von der somit auszugehen war, daß sie Sulfatreduzierer enthielt. Zur Stimulation der mikrobiellen Aktivität wurde die Lösung zusätzlich mit Ammonium (50 mg/l) und Hydrogenkarbonat (600 mg/l) versetzt.

Bei der Durchführung des "abiotischen" Säulenversuchs fanden sich bezüglich einer Präzipitation von  $\text{SO}_4^{2-}$  bzw. einer abiotischen Reduktion von  $\text{SO}_4^{2-}$  keine Anhaltspunkte. Bei Residenzzeiten von etwa 45 Stunden konnte im  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraum grundsätzlich weder eine Abnahme der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration noch eine Freisetzung von Sulfid detektiert werden. Der Abbau von TCE wurde hingegen mit zunehmender Versuchslaufzeit deutlich inhibiert. Die Inhibierung äußerte sich 1) in signifikanten Abnahmen der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung (Abb. 32), 2) in einer zeitlich zunehmenden Dominanz der Kinetik 0. Ordnung und 3) auch in deutlich verringerten Abbauleistungen des  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraumes. So wurden z.B. nach Zugabe von 1000 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$  am Ablauf der Versuchssäule bis zu 15 % des zugegebenen Kontaminanten TCE nachgewiesen, während in Abwesenheit von Sulfat die TCE-Konzentrationen am Ablauf grundsätzlich unterhalb der Nachweisgrenze von 3 µg/l lagen.

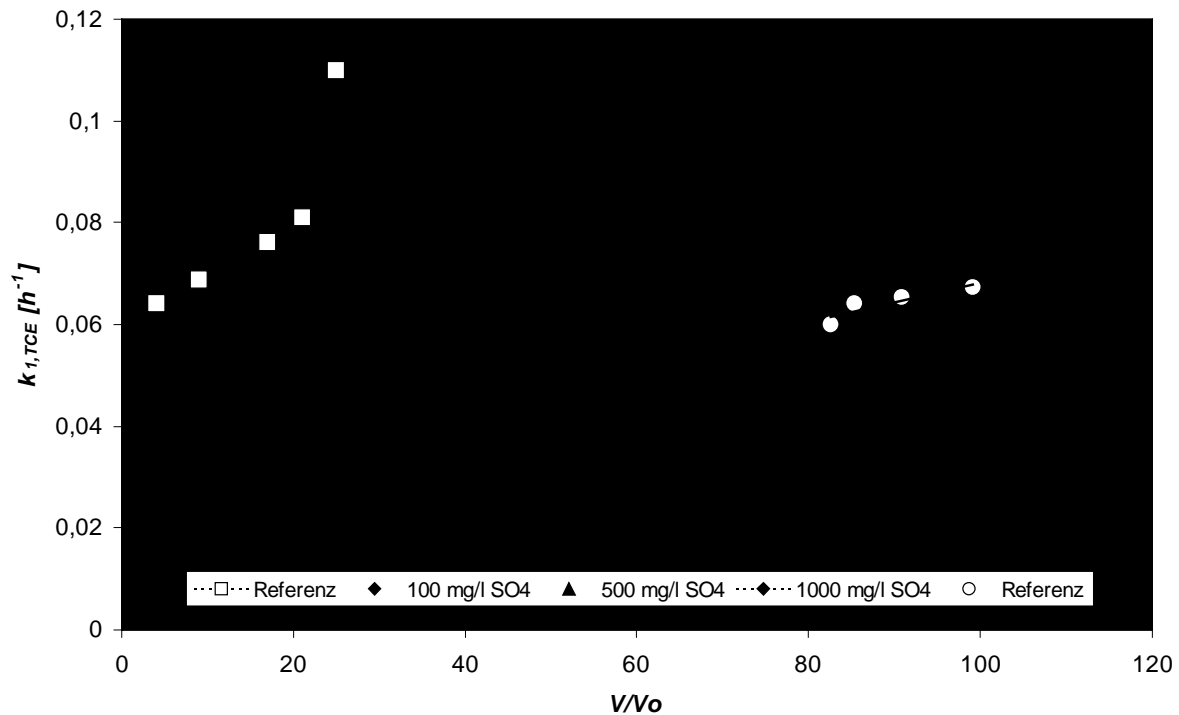


Abb. 32: Zeitliche Entwicklung der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven De-chlorierung von TCE bei verschiedenen Sulfatkonzentrationen [mg/l] und einer TCE-Zulaufkonzentration von ca. 17 mg/l ( $V/V_0$ : Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).

Der abschließende Betrieb mit demineralisiertem Wasser führte wieder zu einer Erhöhung der Abbaugeschwindigkeiten. Die Werte von  $k_{1,TCE}$  nahmen während dieser Phase in linearer Weise zu und lagen nach 100 durchgesetzten Porenvolumen bei etwa  $0,07 h^{-1}$  (Abb. 32). Die Reversibilität der Inhibierung durch  $SO_4^{2-}$  läßt den Schluß zu, daß es in Anlehnung an die Argumentation von GUI & DEVINE (1994) zu einer sorptiven Belegung reaktionswirksamer Oberflächen durch  $SO_4^{2-}$  kam. Während der abschließenden Betriebsphase mit demineralisiertem Wasser konnte mit der Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit [ $\mu S/cm$ ] und der Analytik der  $SO_4^{2-}$  Gehalte am Ablauf der Versuchssäule die kontinuierliche Desorption von  $SO_4^{2-}$  nachgewiesen werden. Aus Abb. 33 ist zu entnehmen, daß im Laufe der 412-stündigen Elution die  $SO_4^{2-}$ -Gehalte kontinuierlich von 950 mg/l auf 24,2 mg/l abnahmen. Die Integration über die gemessenen Konzentrationen ergab eine Summe des eluierten  $SO_4^{2-}$  von 2274 mg. Die Steigung der Summenkurve nach 412 Stunden deutet jedoch darauf hin, daß während dieser Elutionsphase nicht die gesamte im System sorbierte Menge an  $SO_4^{2-}$  erfaßt wurde. Entgegen den oben beschriebenen Messungen wird also doch  $SO_4^{2-}$  sorbiert, jedoch kann dieser Anteil im Bezug auf die jeweiligen Zulaufkonzentrationen nur im Bereich der Meßgenauigkeit liegen.

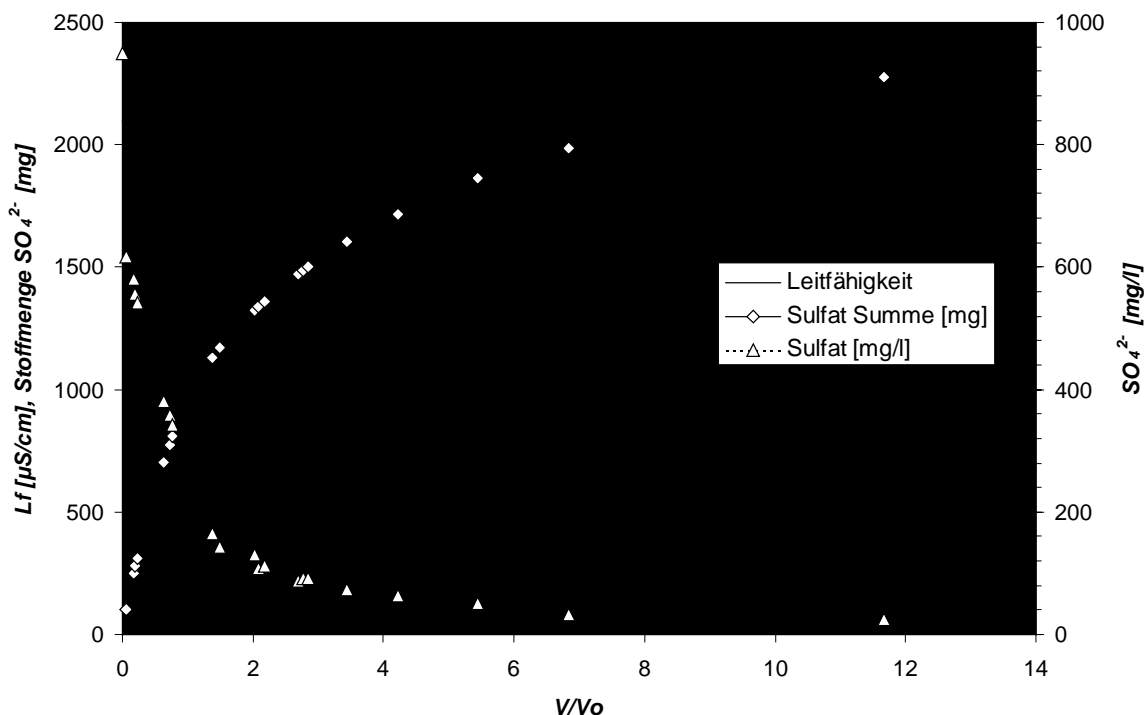


Abb. 33: Spezifische elektrische Leitfähigkeit [ $\mu\text{S/cm}$ ], Sulfatgehalt [ $\text{mg/l}$ ] und Summenkurve des Sulfataustrages [ $\text{mg}$ ] am Ablauf der  $\text{Fe}^0$ -Versuchssäule nach einem ausgetauschten Porenvolumen mit sulfatfreier TCE-Lösung (ca. 17  $\text{mg/l}$ ).

In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von GUI & DEVINE (1994) konnte damit in Abwesenheit einer Sulfatreduktion die Adsorption von  $\text{SO}_4^{2-}$  bzw. Oberflächenkomplexbildung an den (hydr)oxidschen Grenzflächen belegt werden. Sulfat ist deshalb in Anlehnung an die Klassifikation von HÖMIG (1991) als Grenzflächeninhibitor einzuordnen, welcher mit der Ausbildung zweidimensionaler Belegungsschichten die Durchtrittsreaktion von Oxidationsmitteln (wie z.B. TCE) hemmt.

Der Betrieb des mit sulfatreduzierenden Mikroorganismen beimpften Säulenversuchs zeigte erst nach etwa 20 durchgesetzten Porenvolumen das Einsetzen einer Sulfatreduktion. Der Prozeß der mikrobiellen Sulfatreduktion war über einen langen Versuchszeitraum (43 ausgetauschte Porenvolumen) als stationär zu beschreiben und beschränkte sich auf die ersten 50 cm der Reaktionsstrecke (Abb. 34). Mit ca. 100  $\text{mg/l}$  wurden nur etwa 8 % der zugegebenen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration umgesetzt. Gelöstes Sulfid konnte mit nur maximal 0.25  $\text{mg/l}$  nachgewiesen werden, was bedeutet, daß Sulfid mit 99.3 % nahezu vollständig in Form von schwerlöslichen Fe-Sulfiden festgelegt wurde. Die Fällung von Sulfiden beeinflusste dabei das Ausmaß der Karbonatpräzipitation. Vor dem Einsetzen der Sulfatreduktion wurden 30 % des zugegebenen Karbonats gefällt, während der Reduktion von  $\text{SO}_4^{2-}$  belief sich der Anteil des festgelegten Karbonats aufgrund der Kopräzipitation der Fe-Sulfide auf nur noch 14 %. Die gemessenen  $\text{Fe}_{\text{ges}}$ -Gehalte lagen generell unter der Nachweisgrenze von 20  $\mu\text{g/l}$  und sind Resultat der Fällung von schwerlöslichen,  $\text{Fe}_{\text{ges}}$ -limitierenden Fe-Sulfiden.

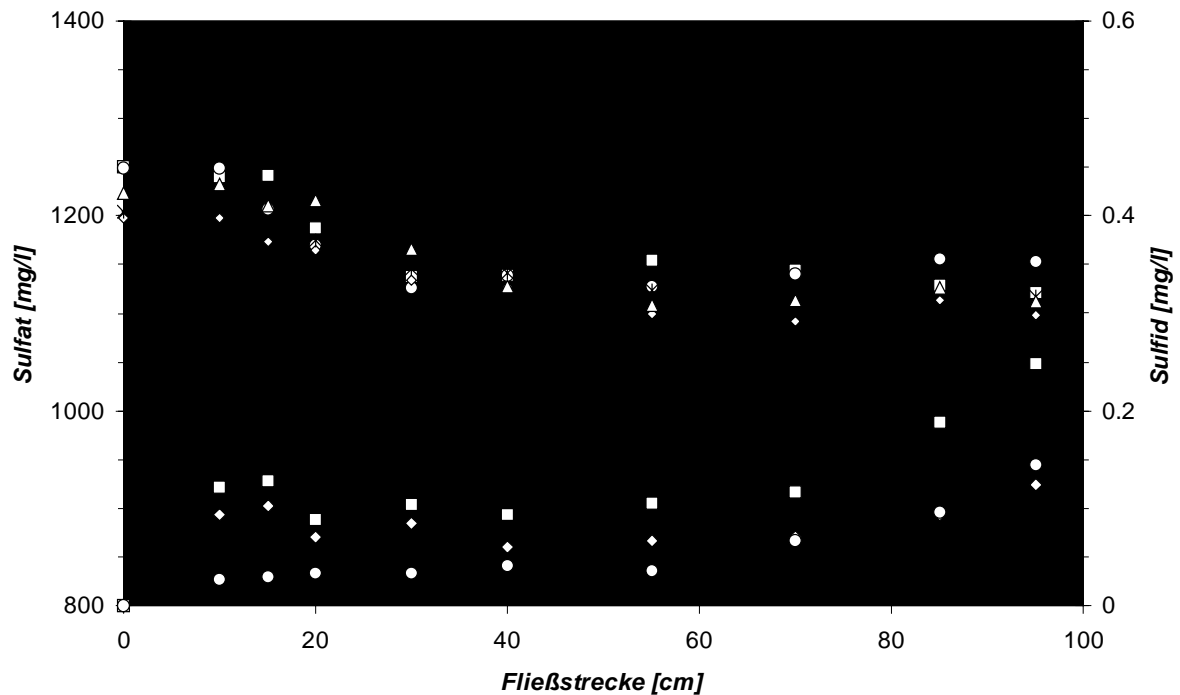


Abb. 34: Typische Verläufe der Sulfat- und Sulfidkonzentrationen im  $\text{Fe}^0$ -Säulenversuch (beimpft mit sulfatreduzierenden Mikroorganismen) nach Zugabe von  $1300 \text{ mg/l SO}_4^{2-}$  und ca.  $17 \text{ mg/l TCE}$ .

Mit dem Einsetzen der Sulfatreduktion konnte simultan ein signifikant beschleunigter TCE-Abbau beobachtet werden. Die Reaktivitätssteigerung äußerte sich dabei in den um Faktor 4 erhöhten Ratenkoeffizienten 1. Ordnung und ließ sich jedoch nicht konstant aufrechterhalten (Abb. 36). Im weiteren Versuchsverlauf näherten sie sich  $k_{1,\text{TCE}}$  mit Werten von  $0.13 \text{ h}^{-1}$  und  $0.07 \text{ h}^{-1}$  wieder denen des Referenzsystems an, während die Reduktion von  $\text{SO}_4^{2-}$  weiterhin mit konstanten Umsätzen erfolgte. Die intermediäre Beschleunigung des TCE-Abbaus läßt sich möglicherweise mit erhöhten reaktiven Oberflächen infolge der Präzipitation Fe-sulfidischer Phasen erklären, die zudem sehr geringe spezifische elektrische Widerstände besitzen (nach SHUEY (1975) z.B.  $10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$  für  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) und damit einen nahezu uneingeschränkten Elektronentransfer zu dem adsorbierten Oxidationsmittel erlauben. Möglich ist auch eine Abbaubeschleunigung durch die Koppelung abiotischer und mikrobieller Prozesse (WHEATHERS et al., 1995). Ob die anschließende Verlangsamung der reduktiven Dechlorierung auf die Belegung reaktiver Oberflächen infolge fortschreitender Ausbildung von Biofilmen (FLEMMING, 1991) oder auf die Alterung (und die Verringerung diffusiver Permeabilitäten) Fe-sulfidischer bzw. Fe-karbonatischer Deckschichten zurückzuführen ist, bleibt jedoch unklar.

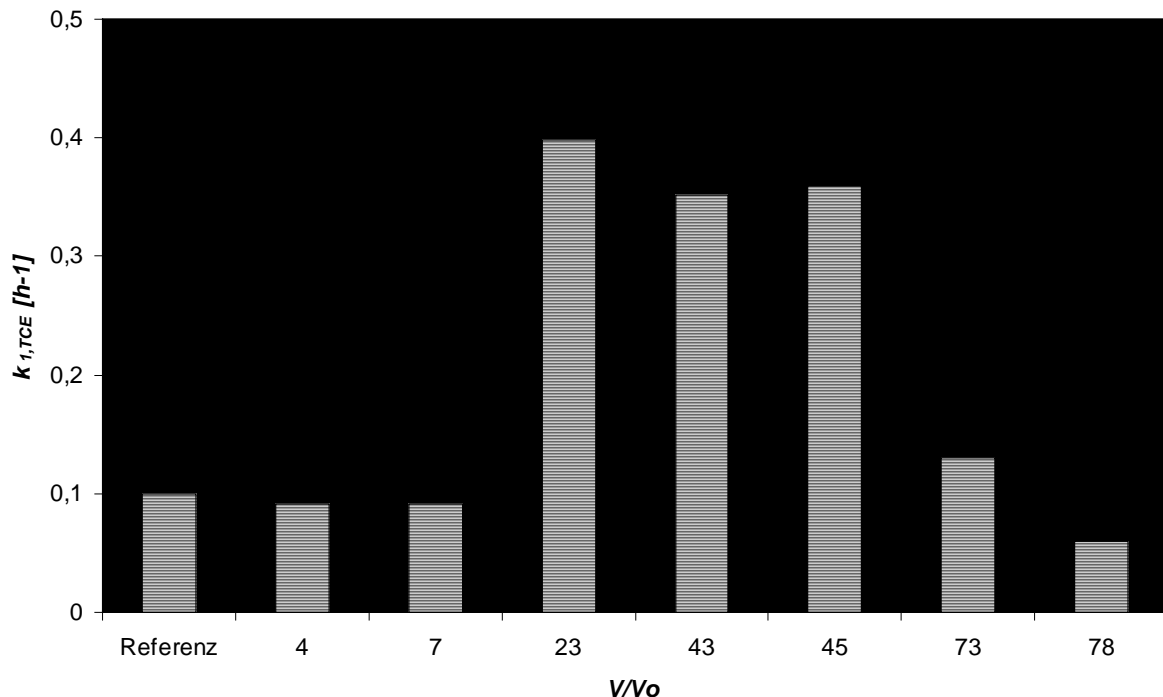


Abb. 35: Zeitliche Entwicklung der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven De-chlorierung von TCE im Fe<sup>0</sup>-Säulenversuch (beimpft mit sulfatreduzierenden Mikroorganismen) bei einer TCE-Zulaufkonzentration von ca. 17 mg/l (V/V<sub>0</sub>: Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).

Wie aus den vorgestellten Ergebnissen der beiden Säulenversuche zu ersehen ist, muß man die Wirkung von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> auf den Prozeß der reduktiven Dechlorierung differenziert bewerten. Im Mittelpunkt der Frage scheint daher der Mechanismus der mikrobiellen Sulfatreduktion zu stehen. Es ist dabei hinlänglich bekannt, daß lithotrophe sulfatreduzierende Bakterien auf nullwertigen molekularen Wasserstoff als Elektronendonator angewiesen sind (z.B. SCHLEGEL, 1992) und dieser in Fe<sup>0</sup>-korrosiven Systemen in Abhängigkeit von der metallspezifischen Größe der Wasserstoffüberspannung (z.B. TÖDT, 1961; KAESCHE, 1990) entsteht (vgl. Kapitel 2.3.4.3).

Um den Einfluß der anaeroben Korrosion und der damit verbundenen Wasserstoffentwicklung auf den Prozeß der mikrobiellen Sulfatreduktion zu untersuchen, wurden zwei weitere Säulenversuche mit verschiedenen kommerziell erhältlichen Fe<sup>0</sup>-Sorten und einem sulfathaltigen (165 mg/l), CKW-kontaminierten Grundwasser betrieben. Die beiden Fe<sup>0</sup>-Sorten ("Hartgußstrahlmittel" und "Granulat") unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Fremdelementgehalte (vgl. Kapitel 2.4.1) und ihrer Bereitschaft, Wasserstoff zu produzieren. So konnte in vorangegangenen Säulenversuchen festgestellt werden, daß die Sorte "Fe<sup>0</sup>-Granulat" mit H<sub>2</sub>-Gasentwicklungsraten von 0.6 bis 1.4 mmol·d<sup>-1</sup>·kg<sup>-1</sup> stark der anaeroben Korrosion unterworfen war, während im Parallelversuch mit "Fe<sup>0</sup>-Hartgußstrahlmittel" keine H<sub>2</sub>-Gasphasenentwicklung nachgewiesen werden konnte (vgl. WÜST et al., 1998).

Aus Abb. 36 ist zu entnehmen, daß die Durchströmung der beiden Fe<sup>0</sup>-Reaktionsräume mit dem Standortwasser zu deutlich unterschiedlichen Sulfatumsätzen führte. So zeigte sich, daß nach 65 durchgesetzten Porenvolumen im Säulenversuch mit "Fe<sup>0</sup>-Granulat" etwa 45 %

der Zulaufkonzentration an Sulfat reduziert wurden, während der Versuch mit "Fe<sup>0</sup>-Hartgußstrahlmittel zu keinen signifikanten Sulfatumsätzen führte.

Die röntgendiffraktometrischen Analysen der Präzipitatschichten korrelieren mit den Reaktivitätsdifferenzen beider Systeme, denn die Präzipitation Fe-sulfidischer Phasen konnte *nur* im Säulenversuch mit dem Fe<sup>0</sup>-Granulat nachgewiesen werden (Abb. 37 und Abb. 38).

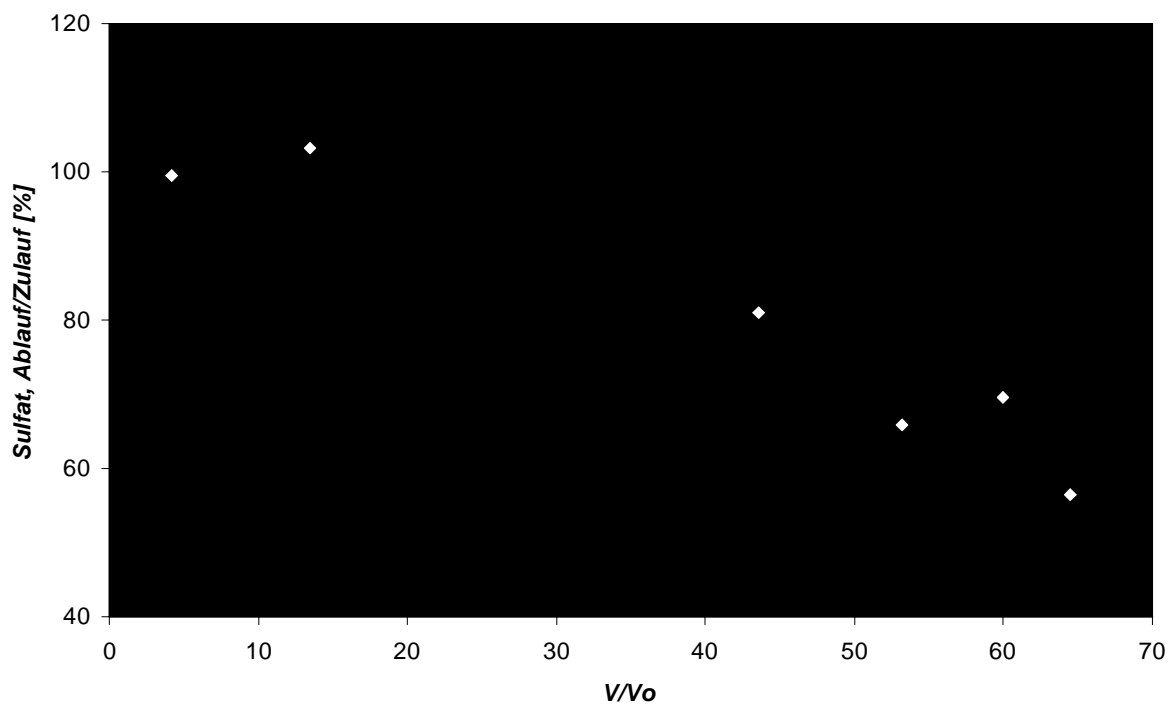


Abb. 36: Vergleich der Entwicklung der Sulfatkonzentrationen (% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>Zulauf) am Ablauf der Säulen mit "Fe<sup>0</sup>-Granulat" und "Fe<sup>0</sup>-Hartgußstrahlmittel" beim Betrieb mit CKW-kontaminierten Standortwasser (V/V<sub>0</sub>: Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).

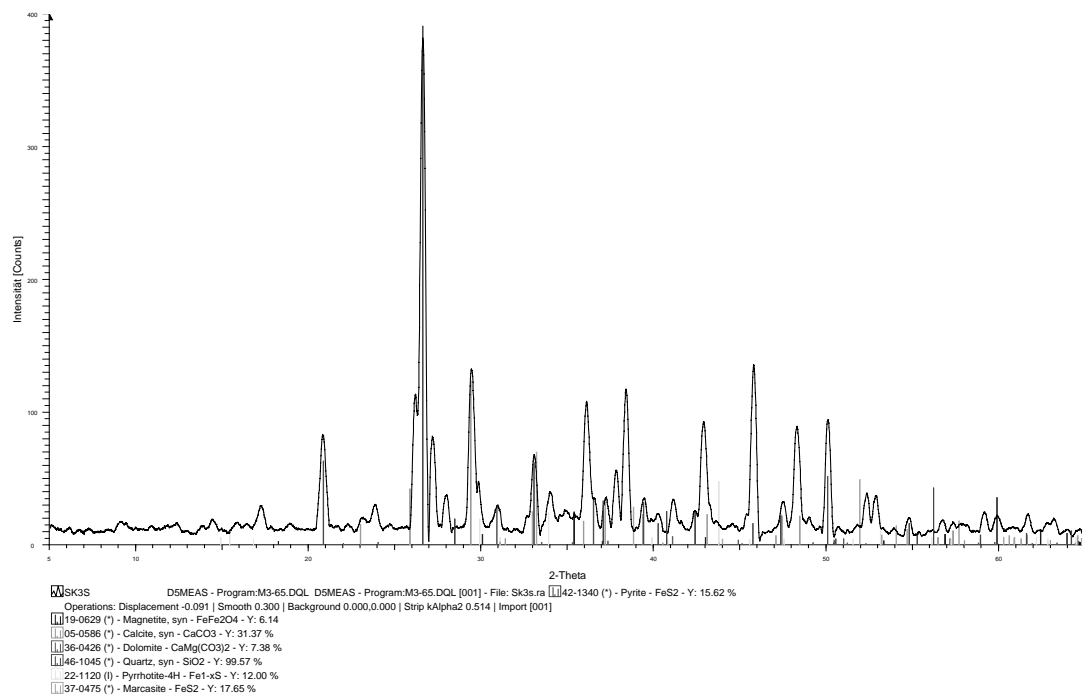


Abb. 37: Röntgendiffraktogramm der Deckschichten von Fe<sup>0</sup>-Granulat im Säulenversuch mit CKW-kontaminierten Grundwasser und Nachweis der Phasen Magnetit, Calcit, Dolomit, Pyrrhotin und Marcasit.

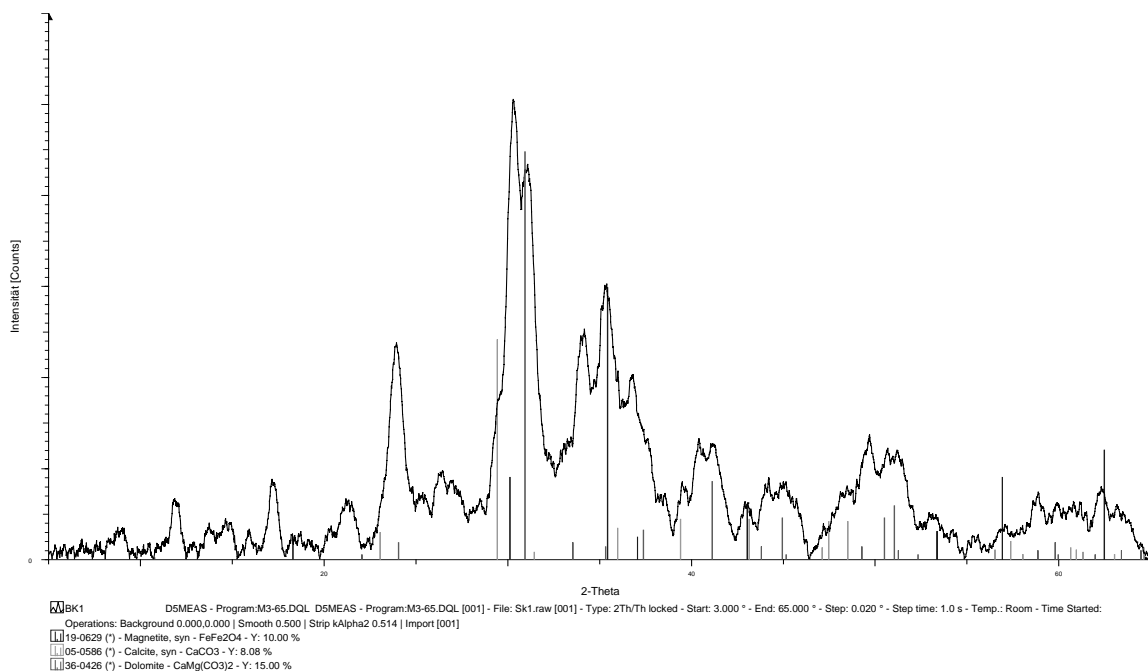


Abb. 38: Röntgendiffraktogramm der Deckschichten von Fe<sup>0</sup>-Hartgußstrahlmittel im Säulenversuch mit CKW-kontaminierten Grundwasser und Nachweis der Phasen Magnetit, Calcit und Dolomit.

### 2.4.3.5 Nitrat-Konzentration

Nitrat ist aufgrund des intensiven Einsatzes von Düngemitteln in der Landwirtschaft und der limitierten natürlichen Reduktionskapazität des Grundwassers und des Aquifers (FeS, org. Kohlenstoff) ein in Europa und Nordamerika weitverbreiteter Grundwasserkontaminant (APPELO & POSTMA, 1994). Zur Sanierung Nitrat-kontaminierter Grundwässer wurden Fe<sup>0</sup>-Reaktionswände ebenfalls schon in Erwägung gezogen (z.B. CHENG et al., 1997; RAHMAN & AGRAWAL, 1997). So kann Nitrat NO<sub>3</sub><sup>-</sup> aufgrund seines hohen Redoxpotentials in Anwesenheit von Fe<sup>0</sup> stufenweise abiotisch ohne wesentliche Freisetzung des Metaboliten Nitrit (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) bis hin zum Endprodukt Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) reduziert werden (CHENG et al., 1997). Neuere Laboruntersuchungen von SCHAD (I.M.E.S. GmbH, mündliche Mitteilung) mit kontaminiertem Grundwasser und Ergebnisse einer Pilotanlage (EBERT et al., 1999) weisen darauf hin, daß mit der Etablierung denitrifizierender Bakterien die mikrobiell katalysierte Transformation von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Denitrifikation) einsetzt und damit die Bildung von Ammonium unterbunden werden kann. Die finale Produkte der Denitrifikation sind N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O (DVWK, 1988; SCHLEGEL, 1992), sie verhalten sich gegenüber Fe<sup>0</sup> inert, d.h. sie werden nicht weiter reduziert.

In Bezug auf das Anwendungspotential von Fe<sup>0</sup> als Reaktorfüllstoff muß erwähnt werden, daß Nitrat schon lange als korrosionsinhibierend bekannt ist (z.B. KLAS & STEINRATH, 1974), d.h. daß Redoxreaktionen mit Fe<sup>0</sup> unterbunden werden. Es ist deshalb davon auszugehen, daß Nitrat die Reaktivität von Fe<sup>0</sup> auch in Bezug auf den Prozeß der reduktiven Dechlorierung von TCE herabsetzt. So konnten SIANTAR et al. (1995) in Schüttelversuchen beim Abbau von Pestiziden (1,2-Dibromo-3-Chloropropan) mit Fe<sup>0</sup> zeigen, daß höhere NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentrationen zu einer Verzögerung des Einsetzens der Dehalogenierungsreaktion um bis zu 20 Minuten führte.

#### **Ergebnisse:**

Zur Untersuchung des Einflusses von Nitrat auf den Abbau von TCE an Fe<sup>0</sup> wurden zunächst ebenfalls Schüttelversuche mit verschiedenen Nitrat-Initialkonzentrationen (C<sub>0</sub>: 0, 10, 50, 100 mg/l) durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß Nitrat vollständig ohne die Freisetzung der Zwischenprodukte NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und N<sub>2</sub> zu Ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> reduziert wurde und den TCE-Abbau deutlich inhibierte. Die Reduktion von TCE konnte überwiegend mit einer Kinetik 0. Ordnung beschrieben werden, wobei sich die Ratenkoeffizienten k<sub>0,TCE</sub> mit zunehmender Nitrat-Initialkonzentration verringerten (Tab. 7). Weiterhin wurde deutlich, daß sich die Nitratreduktion mit zunehmender Initialkonzentration selbst inhibierte: Dieser Effekt der Autoinhibierung äußerte sich in einer kontinuierlichen Abnahme der Raten-koeffizienten 1. Ordnung k<sub>1,NO3</sub>.



Tab. 7: Reaktionskinetiken der Nitratreduktion und des TCE-Abbaus im Schüttelversuch bei variablen Nitratkonzentrationen und einer TCE-Initialkonzentration von ca. 20 mg/l.

$C_0$ Nitrat [mg/l]	0	10	50	100
$k_{0,TCE}$ [ $mg\ l^{-1}\ h^{-1}$ ]	0.34	0.24	0.22	0.14
$k_{1,NO_3}$ [ $h^{-1}$ ]	---	0.31	0.03	0.02

Die Durchführung der Säulenversuche mit kontinuierlich gesteigerten Nitrat-Zulaufkonzentrationen (0, 10, 47, 240 mg/l) führte ebenfalls zu einer deutlichen Inhibierung des TCE-Abbaus. Der Inhibierungseffekt äußerte sich jedoch weniger in abnehmenden Ratenkoeffizienten als vielmehr in einer zunehmenden Verzögerung des Abbaubeginns. So wird aus Abb. 40 ersichtlich, daß der Beginn der TCE-Reduktion nach Zugabe von 47 mg/l Nitrat erst nach einer Fließstrecke von ca. 25 cm beginnt, während der Abbau im Referenzsystem (ohne Nitrat) unmittelbar nach Eintreten der Lösung in den Fe(0)-Reaktionsraum einsetzt. Entsprechend verzögerte sich auch die Freisetzung des Metaboliten 1,2-DCE (cis). Die Ursache für diese Verzögerung liegt in der konkurrierenden Reduktion von Nitrat begründet: Die Reduktion von TCE beginnt erst nach Vollendung der Nitratreduktion, bzw. abgeschlossener Ammoniumfreisetzung (Abb. 39). Aus Abb. 39 und Abb. 40 wird auch weiterhin deutlich, daß sich die Reaktionsfronten mit zunehmender Versuchsdauer (durchgesetzten Porenvolumen) zum Ablauf des durchströmten Reaktionsraumes verlagern.

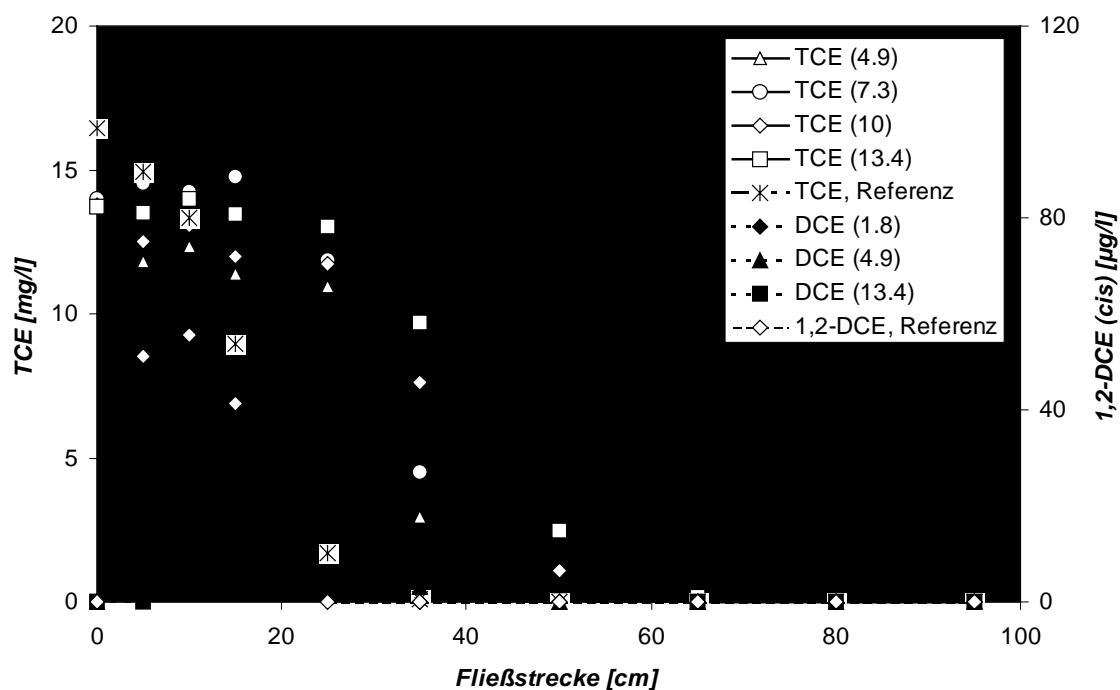


Abb. 39: Entwicklung des Abbaus von TCE und der Freisetzung von 1,2-DCE (cis) im Fe<sup>0</sup>-Säulenversuch nach Zugabe von 47 mg/l Nitrat (in Klammern: Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).

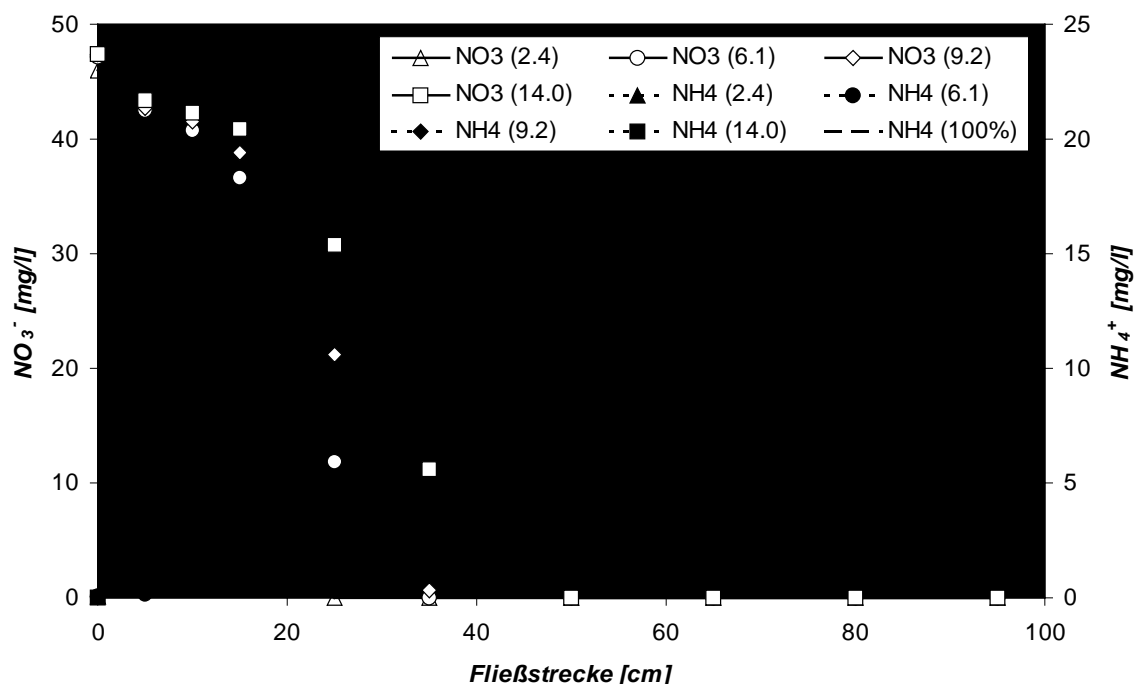


Abb. 40: Entwicklung der Nitratreduktion und Freisetzung von Ammonium im  $\text{Fe}^0$ -Säulen-versuch nach Zugabe von 47 mg/l Nitrat (in Klammern: Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).

Tab. 8: Zusammenfassung der Verlagerungsgeschwindigkeiten (cm/d) der Konzentrationsfronten von TCE und Nitrat im  $\text{Fe}^0$ -Säulenversuch bei verschiedenen Zulaufkonzentrationen (n.n.: nicht nachweisbar, ---: System ohne TCE).

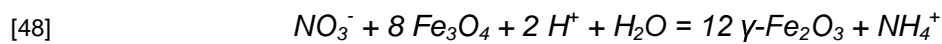
System $\text{Fe}^0$ – TCE – $\text{NO}_3^-$					
Initial-Gehalt (mg/l)		$\text{NO}_3^-$ (mmol/l)	Übertragene $e^-$ (mmol/l)	Verlagerung, $\text{NO}_3^-$ (cm/d)	Verlagerung, TCE (cm/d)
$\text{NO}_3^-$	TCE				
10	16	0.16	1.29	0.28	n.n.
47	14	0.76	6.07	0.77	0.75
240	16	3.87	30.97	5.86	5.00
10	---	0.16	1.29	0.19	---

Das Voranschreiten der Nitrat- und TCE-Reaktionsfronten ist dabei linear von der Versuchslaufzeit (d) bzw. mit den damit verbundenen Frachten abhängig und kann deshalb auch als Verlagerungsgeschwindigkeit ( $V_{\text{inhib}}$ ) bezeichnet werden (Tab. 8). Dabei zeigte sich im weiteren Versuchsverlauf, daß die kontinuierliche Erhöhung der Nitrat-

Zulaufkonzentrationen zu einer linearen Steigerung der Verlagerungsgeschwindigkeit führte [47].

$$[47] \quad V_{inhib} \text{ (cm/d)} = 0.001 \text{ cm l h}^{-1} \text{ mg}^{-1} \cdot \text{NO}_3^- \text{ (Zulauf) (mg/l)}$$

Die Ursache dieser Inhibierungsprozesse liegt in der Veränderung der elektrisch (evtl. auch ionisch) leitenden Eigenschaften der metallbedeckenden Eisenoxide begründet. Es ist bekannt, daß starke Oxidationsmittel wie z.B. Nitrat (oder Chromat, vgl. Kap. 2.4.3.6) den Oxidationszustand von metallbedeckenden elektrisch leitenden Fe(II)/Fe(III)-Mischoxiden (z.B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  des Referenzsystems  $\text{Fe}^0/\text{TCE}/\text{H}_2\text{O}$ ) gemäß Gleichung [48] hin zu elektrisch nichtleitenden Fe(III)-Oxiden (z.B.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) verschieben (z.B. LONG et al., 1983; KAESCHE, 1990).



Diese Fe(III)-Oxide entstehen insbesondere elektrolytseitig (ODZIEMKOWSKI & GILLHAM, 1997) oberhalb einem Schwellen-Korrosionspotential von  $-0.3 \text{ V}$  (STRATMANN & HOFFMANN, 1989) und unterbinden damit den Elektronentransfer von dem metallischen Eisen zu dem an der Oxidoberfläche adsorbierten Oxidationsmittel (TCE, Nitrat). Diese Verschiebung des Oxidationszustandes und damit der "Verbrauch" ehemals reaktiver Oberflächen ist abhängig von der Nitrat-Fracht und ist letztlich die Ursache der beobachteten Verlagerungsgeschwindigkeiten. Ähnliche Zusammenhänge gelten auch für das System  $\text{Fe}^0/\text{TCE}/\text{Cr(VI)}$  (vgl. Kapitel 2.4.3.6), so daß es für den Fall von TCE/Nitrat- bzw. TCE/Chromat-Mischkontaminationen möglich ist, in Abhängigkeit der Größen Porosität, Abstandsgeschwindigkeit, spezifischer Oberfläche der Partikel und Zulaufkonzentrationen der Kontaminanten die Langzeitreaktivität von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsräumen zu prognostizieren (vgl. Kapitel 2.4.3.6).

### 2.4.3.6 Cr(VI)-Konzentration

Der anorganische Grundwasserkontaminant Chromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) wird in  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsräumen abiotisch reduziert (POWELL et al., 1995; PULS et al., 1997; BLOWES et al., 1997; BLOWES et al., 1998) und endet mit der Bildung von dreiwertigem Chrom, das aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit (HEM, 1977; RAI et al., 1987) z.B. als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Eskolait) gefällt werden kann (KAESCHE, 1990). Aufgrund des hohen Redoxpotentials von  $\text{CrO}_4^{2-}$  kann bei der Oxidation von  $\text{Fe}^0$ , analog zur Nitratreduktion,  $\text{Fe(III)}$  entstehen, das zusammen mit dem dreiwertigen Chrom als (hydr)oxidische Mischphase Mischphasen ( $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ , mit  $x = 0.25$ ) festgelegt werden kann (RAI et al., 1987; POWELL et al., 1995). Diese elektrisch nichtleitenden Mischphasen bilden sich überwiegend auf der metallischen Oberfläche und hemmen damit weitere Korrosionsreaktionen (KLAS & STEINRATH, 1974; LONG et al., 1983; KAESCHE, 1990). Chromat wird deswegen gezielt zum Korrosionsschutz eingesetzt (z.B. KLAS & STEINRATH, 1974). Der korrosionsinhibierende Effekt liegt sicherlich in den elektrisch isolierenden Eigenschaften der  $\text{Cr(III)}$ -Phasen begründet. So hat SCHMIDBAUER (1971) gezeigt, daß die elektrischen Widerstände von  $\text{Fe(II)}$ - $\text{Cr(III)}$ -Mischphasen (wie z.B. Chromit  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) mit steigendem  $\text{Cr(III)}$ -Anteil bis auf einen Wert von  $10^4 \Omega\cdot\text{cm}$  zunehmen. Trotz dieser inhibierenden Eigenschaft konnten auch nach dreijähriger Betriebszeit einer Pilot- $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand zum Abbau von  $\text{CrO}_4^{2-}$  keine signifikanten Reaktivitätseinbußen beobachtet werden (PULS, 1998).

#### **Ergebnisse:**

Da bei existenten Mischkontaminationen aus TCE und Chromat (PULS et al., 1997) die Frage des Einflusses der konkurrierenden Reduktion von Chromat auf den Prozeß der reduktiven Dechlorierung von TCE noch nicht geklärt war, wurde ein  $\text{Fe}^0$ -Säulenversuch mit kontinuierlich erhöhten  $\text{Cr(VI)}$ -Konzentrationen ( $C_0$ : 0, 10, 52, 156 mg/l) durchgeführt.

Es zeigte sich in Analogie zu dem System  $\text{Fe}^0$ -TCE- $\text{NO}_3^-$  ein inhibierender Effekt der Chromatreduktion in Bezug auf den Abbau von TCE. Die in Abb. 41 und Abb. 42 gezeigten Konzentrationsprofile an TCE und  $\text{Cr(VI)}$  zeigen deutlich, daß 1) die Chromatreduktion vor dem TCE-Abbau beginnt (z.B. nach 6 durchgesetzten Porenvolumen) und 2) die Konzentrationsprofile mit zunehmender Versuchsdauer in den abstromigen Reaktionsraum verlagern. Wie auch im System  $\text{Fe}^0$ -TCE- $\text{NO}_3^-$  verlagerten sich die Konzentrationsprofile bei höheren  $\text{Cr(VI)}$ -Zulaufkonzentrationen deutlich schneller als bei vergleichsweise niedrigen (Tab. 9). Für diese Geschwindigkeit mit der sich die Konzentrationsprofile verlagern, zeigt sich eine lineare Abhängigkeit von der  $\text{Cr(VI)}$ -Zulaufkonzentration, die sich mit Gleichung [49] beschreiben läßt:

$$[49] \quad V_{\text{inhib}} \text{ (cm/d)} = 0.001 \text{ cm l h}^{-1} \text{ mg}^{-1} \cdot \text{Cr(VI)}_{\text{(Zulauf)}} \text{ (mg/l)}$$

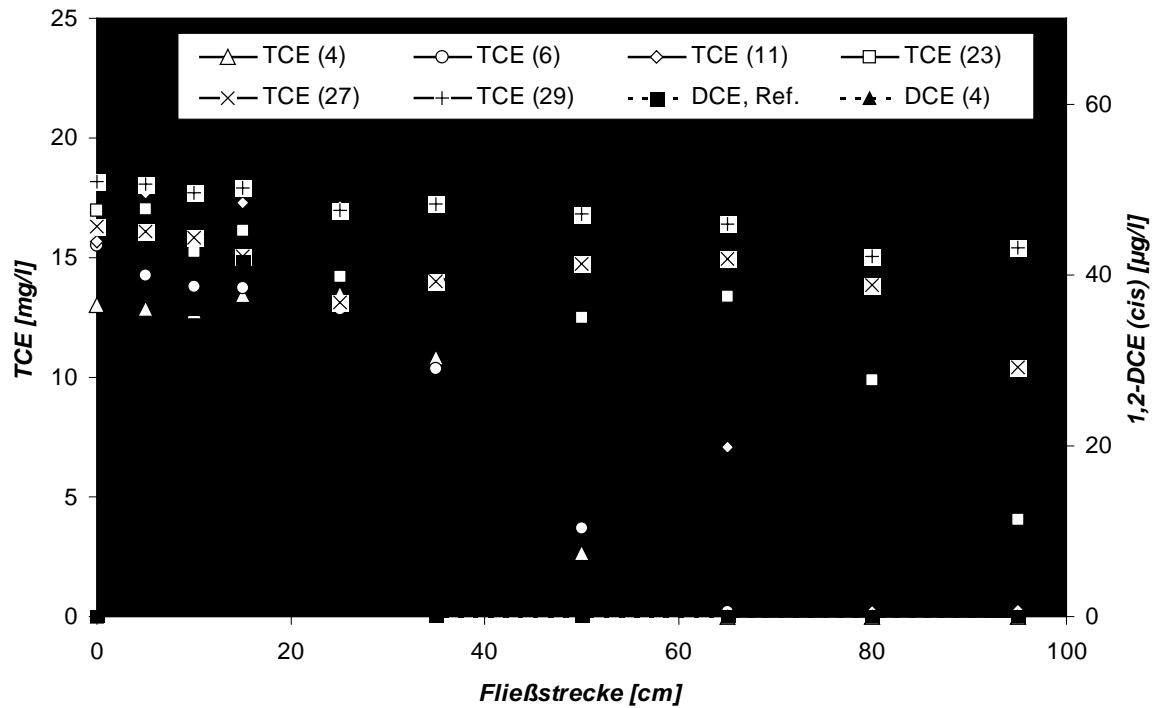


Abb. 41: Entwicklung des Abbaus von TCE und der Freisetzung von 1,2-DCE (cis) im Fe<sup>0</sup>-Säulenversuch nach Zugabe von 156 mg/l Cr(VI) (in Klammern: Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).

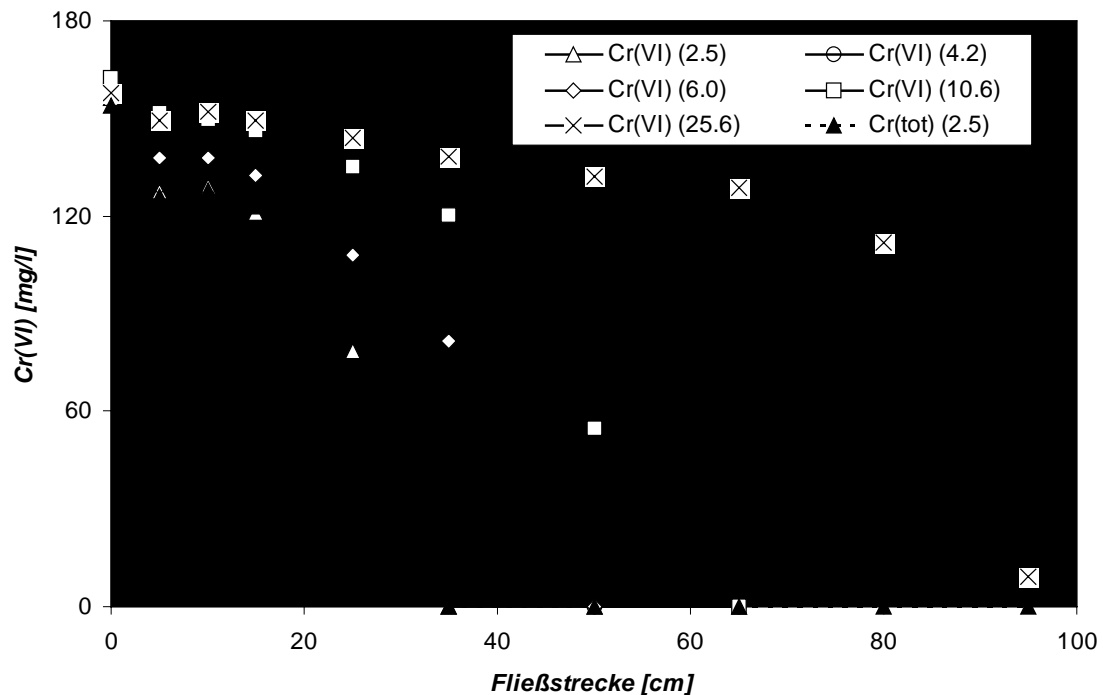
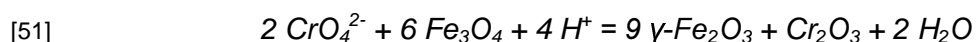


Abb. 42: Entwicklung der Reduktion von Cr(VI) im Fe<sup>0</sup>-Säulenversuch nach Zugabe von 156 mg/l Cr(VI) (in Klammern: Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).

Tab. 9: Zusammenfassung der Verlagerungsgeschwindigkeiten (cm/d) der Konzentrationsfronten von TCE und Cr(VI) im Fe<sup>0</sup>-Säulenversuch bei verschiedenen Zulaufkonzentrationen (n.n.: nicht nachweisbar,---: System ohne TCE).

System Fe <sup>0</sup> – TCE – Cr(VI)					
Initial-Gehalt (mg/l)		Cr(VI) (mmol/l)	Übertragene e <sup>-</sup> (mmol/l)	Verlagerung Cr(VI) (cm/d)	Verlagerung, TCE (cm/d)
Cr(VI)	TCE				
10	17	0.19	0.58	n.n.	0.10
52	13	1.00	3.00	0.42	0.19
156	17	3.00	9.00	1.35	1.90
80	---	1.54	4.62	0.80	---

Die hierfür verantwortliche Passivierung der ehemals aktiven metallischen Oberflächen geht hier nicht nur wie im Falle der Nitratreduktion auf die Bildung von Fe(III)-Oxiden zurück, es ist zudem sehr wahrscheinlich, daß auch die gebildeten Cr(III)-Phasen zu einer Passivierung beitragen. Die der Cr(VI)-Reduktion unmittelbar folgende Cr(III)-Fixierung wird deutlich, indem man die zeitgleich aufgenommenen Konzentrationsverläufe an Cr(VI) und Cr<sub>gesamt</sub> vergleicht (Abb. 42). Beide Profile zeigen nahezu identische Verläufe, Konzentrationen an Cr(III) (Differenz Cr<sub>gesamt</sub> und Cr(VI)) liegen damit in nur unwesentlichem Maße vor. Nach LONG et al. (1983) und KAESCHE (1990) werden als Produkte der Cr(VI)-Reduktion die Phasen Maghämit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Eskolait (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) diskutiert (Gl. [50] und [51]). Inwiefern anstelle des metallischen Eisens (Fe<sup>0</sup>) auch Anteile des primär vorliegenden Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxidiert wurden bleibt jedoch unklar.



Mit Hilfe der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen konnte die Ausbildung der metallbedeckenden Präzipitatschichten des Systems Fe<sup>0</sup>/TCE/Cr<sup>VI</sup> dokumentiert werden. In Abb. 43 ist die Ausbildung der entstandenen Deckschichten zu erkennen. Es zeigt sich, daß die Präzipitate bezüglich ihres Habitus neben xenomorphen (kohlartigen) auch idiomorphe (prismatische und tafelige) Kristallformen ausbildeten. Diese Kristallformen sind offensichtlich nicht der kubisch kristallisierenden Cr(III)-Phase Chromit (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) oder Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) zuzuordnen, sondern eher dem trigonalen pseudo-hexagonal kristallisierenden Eskolait (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bzw. einem Fe(III)-Oxid (wie z.B. Lepidokrokit) (vgl. RÖSLER, 1988). Geht man davon aus, daß die in Abb. 43 sichtbaren Mineraloberflächen aufgrund elektrisch isolierender Eigenschaften der Fe(III)- bzw. Cr(III)-oxidischen Matrix (vgl. Kapitel 3.4) keine redox-relevanten Reaktionsplätze besitzen so werden die beobachteten signifikanten Inhibierungseffekte verständlich.

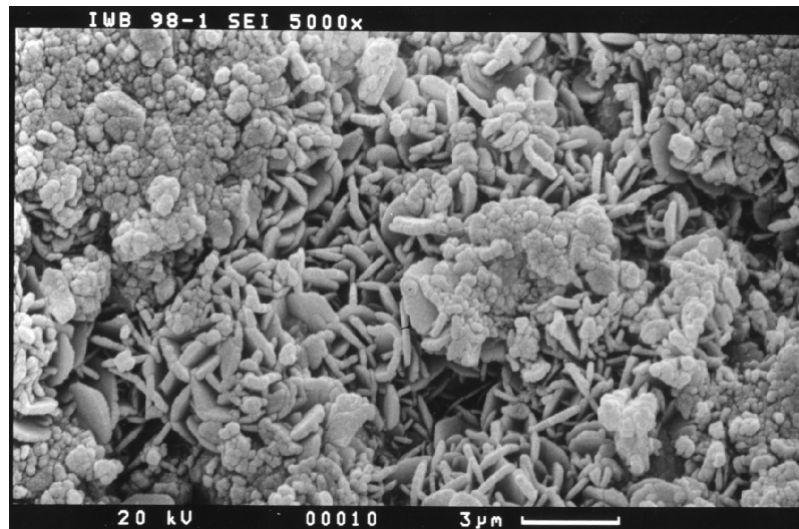
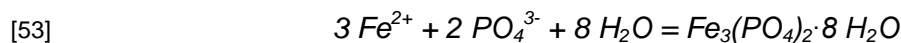


Abb. 43: REM-Aufnahme der Oberfläche metallbedeckender (hydr)oxidischer Deckschichten des Systems  $\text{Fe}^0/\text{TCE}/\text{CR}^{\text{VI}}$  (5000-fache Vergrößerung).

### 2.4.3.7 Phosphat-Konzentration

Wie auch Sulfat vermag Phosphat stabile Oberflächenkomplexe an Fe-(hydr)oxidischen Grenzflächen auszubilden und damit heterogene (Korrosions)reaktionen zu inhibieren. Weiterhin kann auch insbesondere bei hohen Phosphatkonzentrationen die Bildung von Fe-phosphatischen Deckschichten auf Fe<sup>0</sup>-Oberflächen zu deutlichen Korrosionsinhibierungen führen (z.B. PYROR & COHEN, 1951). Häufigster Vertreter ist dabei das schwerlösliche Fe(II)-Phosphat Vivianit [52].



Röntgenografische Untersuchungen von NEUHAUS & GEBHARDT (1966) konnten ein an der Metallstruktur orientiertes (epitaktisches) Aufwachsen von Vivianit nachweisen. Die Schichtdicke dieser Präzipitate liegt nach HELLMOND & USAKOV (1992) zwischen 0.1 und 0.3 µm. NEUHAUS & GEBHARDT (1966) sahen die Ursache der Beendigung des Schichtwachstums in der Hemmung des diffusiven Fe<sup>2+</sup>-Transportes durch die sich zunehmend verdichtende Vivianitschicht.

#### **Ergebnisse:**

Die Zugabe von Phosphat zeigte schon in Voruntersuchungen Inhibierungseffekte hinsichtlich der Dechlorierung von TCE. Insbesondere bei hohen Phosphatkonzentrationen (100 mg/l) verringerte sich die Geschwindigkeit des TCE-Abbaus in den Schüttelversuchen deutlich. Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf durchströmte Systeme wurde anschließend ein Säulenversuch mit Phosphatkonzentrationen (1 mg/l, 10 mg/l, 100 mg/l) durchgeführt. Es zeigte sich, daß während der Betriebsphasen mit geringen Phosphatzulaufkonzentrationen (1 und 10 mg/l) das PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> schon nach etwa 4 Zentimetern Fließstrecke (2 Stunden Residenzzeit) der Lösung entzogen wurde und somit an der ersten Meßstelle der Säule nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Während die Zugabe von 1 mg/l Phosphat zu keiner Veränderung des TCE-Abbaus führte, verringerten sich nach Zugabe von 10 mg/l die Ratenkoeffizienten 0. Ordnung von 1.23 mg·l<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> auf durchschnittlich 0.98 mg·l<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, sowie die Ratenkoeffizienten 1. Ordnung von 0.12 h<sup>-1</sup> auf 0.04 h<sup>-1</sup> (Abb. 44 und Abb. 45).



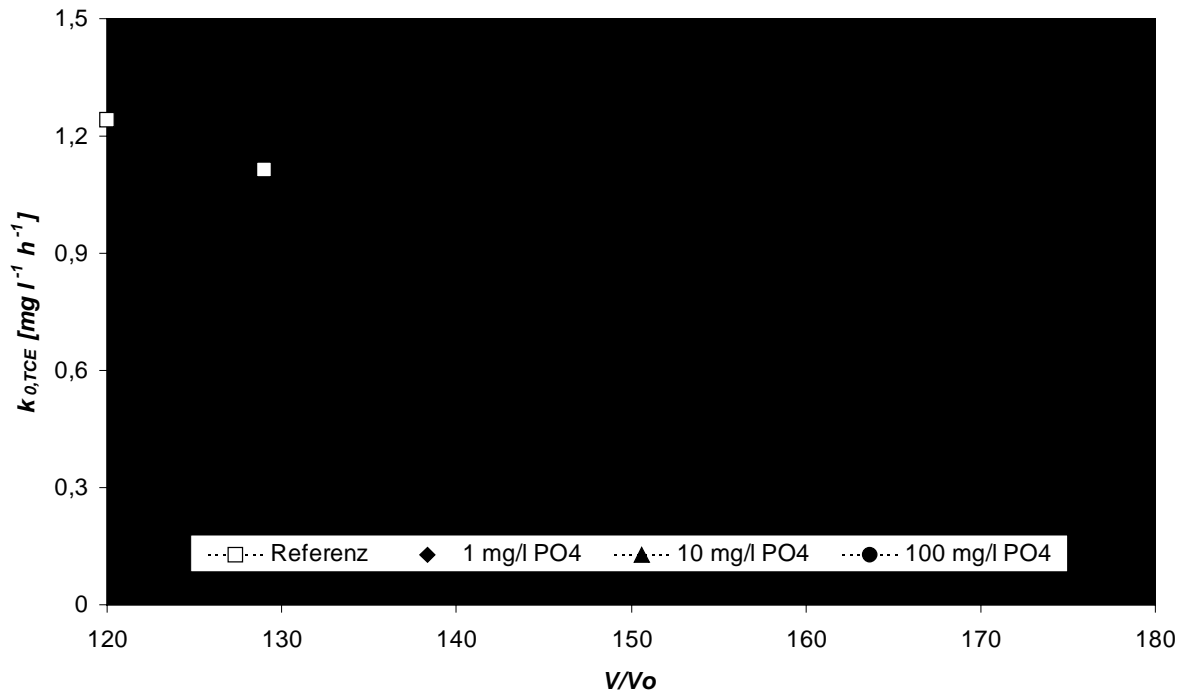


Abb. 44: Zeitliche Entwicklung der Ratenkoeffizienten 0. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE bei verschiedenen Phosphatkonzentrationen [mg/l] und einer TCE-Zulaufkonzentration von ca. 17 mg/l ( $V/V_0$ : Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).

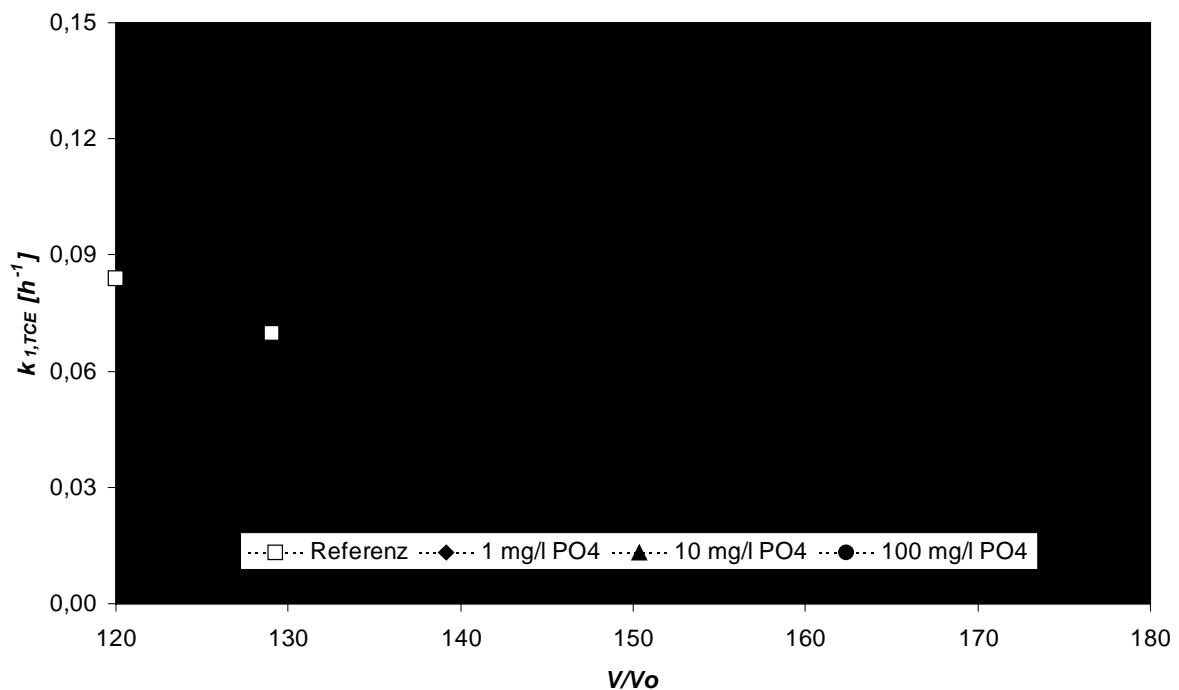


Abb. 45: Zeitliche Entwicklung der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven De-chlorierung von TCE bei verschiedenen Phosphatkonzentrationen [mg/l] und einer TCE-Zulaufkonzentration von ca. 17 mg/l ( $V/V_0$ : Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).

Nach Erhöhung der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Zulaufkonzentration auf 100 mg/l setzte sich der Rückgang von  $k_{0,\text{TCE}}$  um 45 % auf durchschnittlich  $0.53 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  weiterhin fort. Im Gegensatz dazu erhöhten sich die Werte von  $k_{1,\text{TCE}}$  geringfügig auf  $0.06 \text{ h}^{-1}$ , was möglicherweise auf eine Verlagerung der TCE-Reduktionszone in die abstromigen "hinteren", noch weniger passivierten Reaktionsräume der Säule zurückzuführen ist. Die Inhibierung der Dechlorierung von TCE im durchströmten  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraum ist konsistent mit der korrosionsinhibierenden Wirkung von Phosphat (z.B. KAESCHE, 1990) und entsprach qualitativ den Erwartungen, da ähnliche Effekte schon in den vorangegangenen Schüttelversuchen zu verzeichnen waren. Diese Wirkung ist offensichtlich die Folge der Bildung stabiler binuklearer Oberflächenkomplexe des Phosphats an den Fe-(hydr)oxidischen Grenzflächen und der daraus resultierenden Unzugänglichkeit redox-reaktiver Oberflächenplätze. Insbesondere bei hohen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationen (100 mg/l) ist die Inhibierung sicherlich auch Resultat der Präzipitation des schwerlöslichen  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Vivianit). Der Nachweis der Phase Vivianit konnte röntgendifraktometrisch erbracht werden (Abb. 46) und erklärt die über einen Versuchszeitraum von 45 ausgetauschten Porenvolumen quasi-stationären abnehmenden Konzentrationsverläufe von  $\text{PO}_4^{3-}$  in Abb. 47.

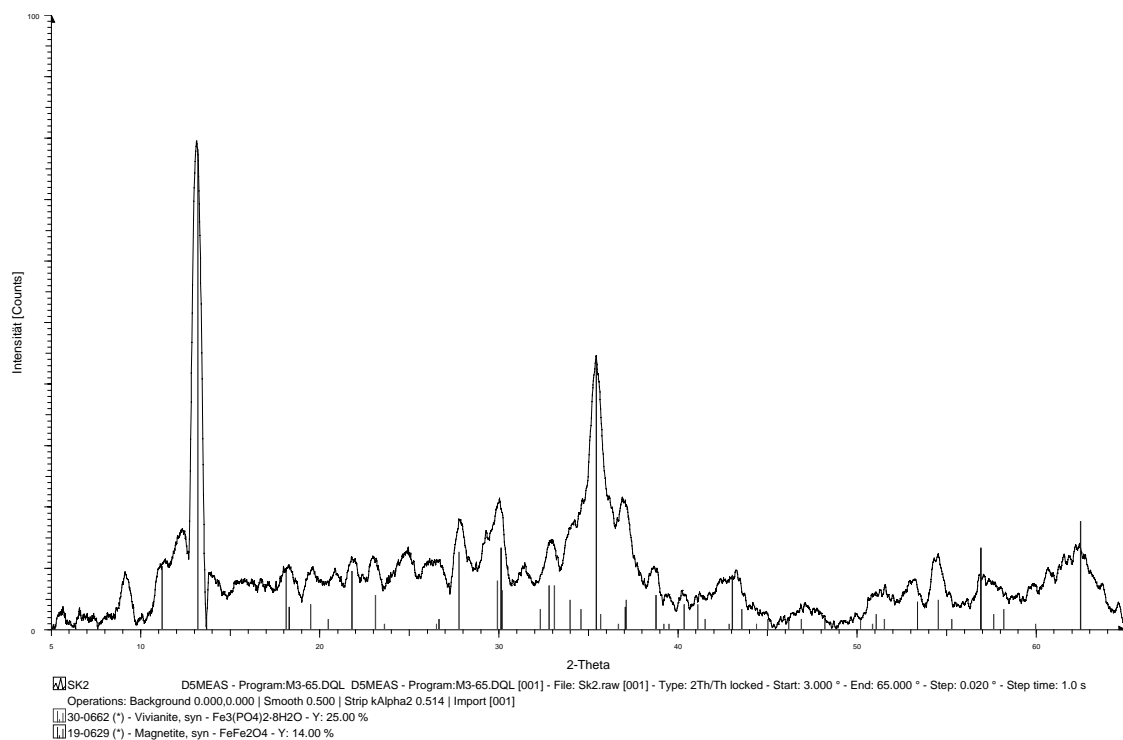


Abb. 46: Röntgendifraktogramm der Deckschicht des Systems  $\text{Fe}^0/\text{TCE}/\text{Phosphat}$  mit dem Nachweis der Phasen Magnetit und Vivianit.

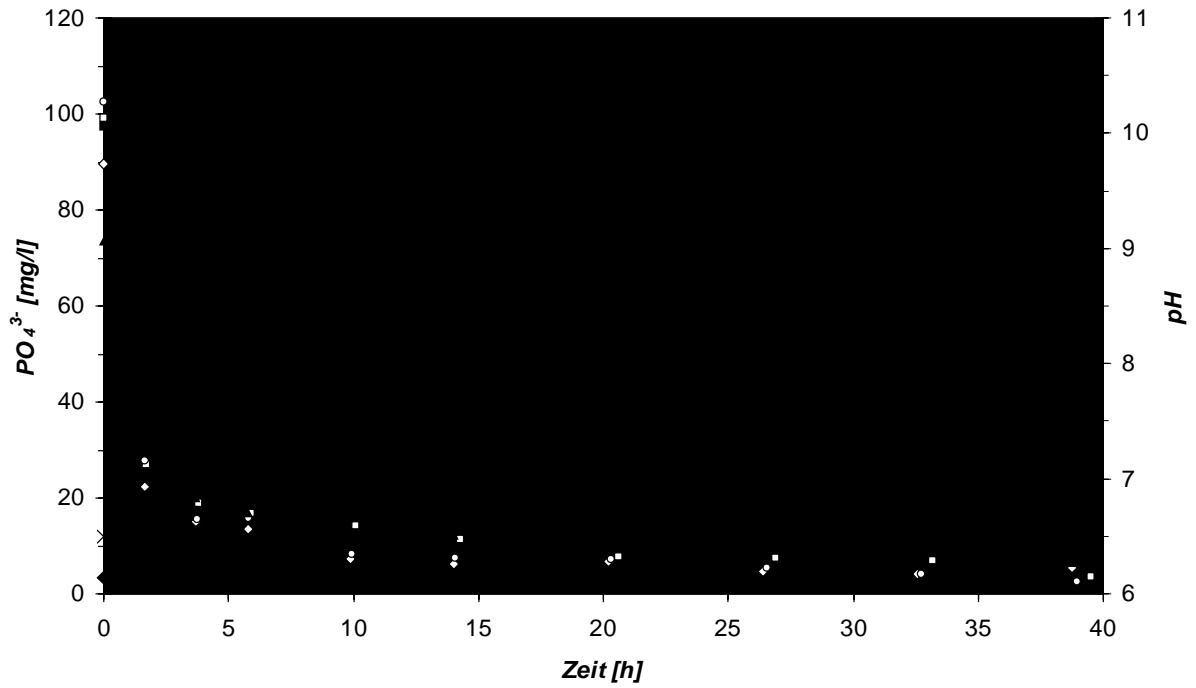


Abb. 47: Verlauf des pH-Wertes und der PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Konzentration im Fe<sup>0</sup>-Säulenversuch über einen Versuchszeitraum von 45 ausgetauschten Porenvolumen nach Zugabe von 100 mg/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> und ca. 15 mg/l TCE.

### 2.4.3.8 Chlorid-Konzentration

Für die Reaktivität von  $\text{Fe}^0$  ist die allgemeine Stabilität der metallbedeckenden (hydr)oxidischen Phasen von Bedeutung. Ihre Kristalle können durch die Einlagerung relativ großer Chloridionen in ihrer Struktur destabilisiert werden (z.B. POU et al., 1984; BOHNSACK, 1989; SCHERER et al., in Druck), was erhöhte diffusive Permeabilitäten und damit einen korrosionsfördernden Effekt zur Folge haben kann (WRANGLER, 1985; KAESCHE, 1990). In guter Übereinstimmung dazu zeigten JOHNSON et al. (1998) eine Beschleunigung der Dechlorierung von Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ) um den Faktor 4 nach Zugabe von  $\text{Cl}^-$  (maximal 60 mmol/l). Vor dem Hintergrund der reduktiven Dechlorierung und der damit verbundenen Freisetzung von  $\text{Cl}^-$  wird im Moment auch zunehmend die Möglichkeit einer autokatalytischen Reaktivitätssteigerung diskutiert (ODZIEMKOWSKI & GILLHAM 1997, SCHERER et al., in Druck). So beobachteten HELLAND et al. (1995) (zitiert in SCHERER et al., in Druck) im geschlossenen System mit erhöhter Kontaktzeit eine 60 %-ige Steigerung der  $\text{CCl}_4$ -Reduktionsraten.

#### **Ergebnisse:**

Mit diesem Säulenversuch sollte untersucht werden, ob der bereits bekannte korrosionssteigernde Effekt chloridhaltiger Lösungen ( $\text{Cl}^-$ : 25, 100, 1000, 5000 mg/l) sich auch reaktionssteigernd auf den Prozeß der reduktiven Dechlorierung von TCE auswirkt. Generell führte bei TCE-Zulaufkonzentrationen von etwa 20 mg/l die Anwesenheit von  $\text{Cl}^-$  zu Beschleunigungen des TCE-Abbaus. Sie machten sich in zunehmenden Ratenkoeffizienten sowohl 0. Ordnung als auch 1. Ordnung bemerkbar. In Abb. 48 ist deutlich zu erkennen, daß der Anstieg der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung mit linearen Regressionen beschrieben werden kann und dieser offensichtlich von der Chloridkonzentration unabhängig ist.

Hier bestätigt sich die in der Korrosionsforschung bekannte korrosionssteigernde Wirkung von Chlorid. Über den Mechanismus existieren jedoch mehrere Modellvorstellungen (z.B. BOHNSACK, 1989; SCHERER et al., in Druck). Aufgrund der hier ebenfalls beobachteten beschleunigten Kinetik 0. Ordnung ist die Entstehung zusätzlicher reaktiver Oberflächenplätze infolge der Destabilisation bestehender (Hydr)oxid-Kristallgitter (bzw. Dispergierung amorph vorliegender Deckschichten) als wahrscheinlich anzusehen. Bemerkenswert ist die zwischenzeitliche Abnahme der Abbaugeschwindigkeit 1. Ordnung nach Zugabe von 1000 mg/l Chlorid und gleichzeitig erhöhter TCE-Zulaufkonzentration. Dieser Inhibierungseffekt läßt sich in Analogie zu dem Modell von STRATMANN & MÜLLER (1994) mit einer partiellen elektrolytseitigen Oxidation eines primär elektronenleitenden Fe(II)-Fe(III)-Mischoxides (wie z.B. Magnetit) erklären. Die Erhöhung des Oxidationsgrades dieser Phasen wird dabei offensichtlich durch die auf 35 mg/l erhöhte TCE-Zulaufkonzentration (bzw. erhöhten Oxidationspotential in Lösung) und der kinetisch dominierenden reduktiven Dechlorierung hervorgerufen. Das bedeutet, daß TCE das (hydr)oxidisch gebundene Fe(II) zu Fe(III) oxidiert, ohne daß Fe(II) im Zuge der Autoreduktion von Fe(III) (ODZIEMKOWSKI & GILLHAM, 1997) durch das metallische Eisen

"erneuert" werden kann. Die verringerten Ratenkoeffizienten 1. Ordnung des diffusiv-transportlimitierten TCE-Abbaus könnten somit aus der Bildung nichtreaktiver elektrolytseitiger Fe(III)-Oxide und damit verlängerter Diffusionspfade resultieren. Der anschließend beobachtete Wiederanstieg von  $k_{1,TCE}$  (Abb. 48) bei 5000 mg/l  $Cl^-$  und 20 mg/l TCE kann sowohl auf die Wirkung des Chlorids (Destabilisierung der (Hydr)oxidschichten) als auch auf die Wiedereinstellung des primär elektronenleitenden Zustandes des (Hydr)oxides zurückzuführen sein.

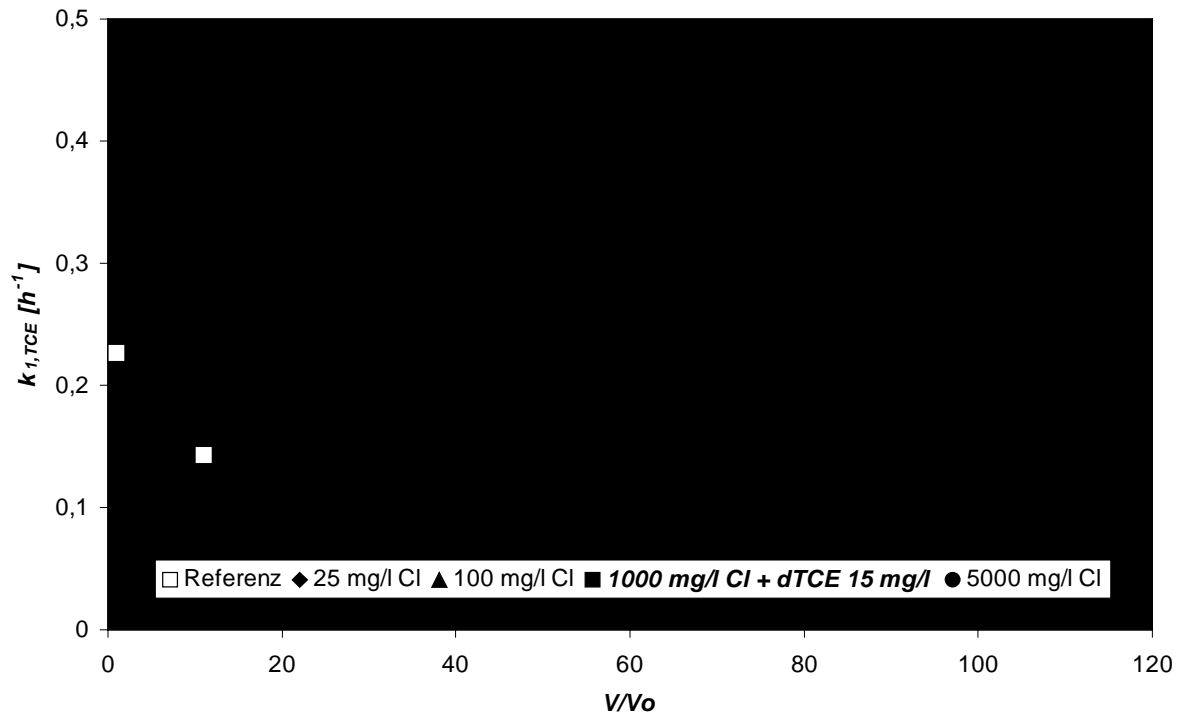


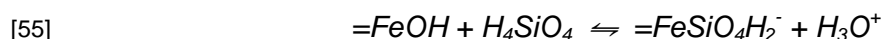
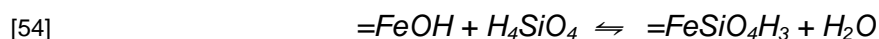
Abb. 48: Zeitliche Entwicklung der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE bei verschiedenen Chloridkonzentrationen [mg/l]. Mit Ausnahme des Systems mit 1000 mg/l Chlorid (35 mg/l TCE) betrug die TCE-Zulaufkonzentration ca. 20 mg/l. ( $V/V_0$ : Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).

### 2.4.3.9 Silicium-Konzentration

Silicate stellen mit 80% den weitaus größten Anteil der in der Erdkruste vorkommenden gesteinsbildenden Minerale. Die durch hydrolytische Zersetzung ablaufende Silicatverwitterung führt dazu, daß Silicium im Grundwasser ubiquitär ist, wobei die Konzentrationen in einem Bereich von 5-20 mg/l (Si) liegen (MATTHEß, 1990). Gelöstes Silicium liegt im Grundwasser primär als monomere Kieselsäure ( $H_4SiO_4$ ) vor, in thermalen und alkalinen Wässern existieren jedoch auch polymere Kieselsäuren (DIETZEL & BÖHME, 1997).

Ob Silicium auf den Sanierungserfolg einer  $Fe^0$ -Reaktionswand einen Einfluß haben kann ist bisher unbekannt, und es wurden diesbezüglich noch keine expliziten Versuche durchgeführt. Der Einfluß von Silicium auf die Korrosion von Eisen ist jedoch weit untersucht.

Auf die Korrosionsprozesse von Metallen sollen nach (GRAUER & STUMM, 1982) bereits geringe Mengen an gelöstem Silikat deutlich inhibierende Wirkung haben. Zum Schutze von Fe-Wasserleitungen können sie als Korrosionsinhibitoren dem Wasser zugesetzt werden (KAESCHE, 1990; SCHUMACHER et al., 1993). Dieser Korrosionsschutz ist nach (HÜTTER, 1992) als Folge der Bildung schwerlöslicher Eisensilikate zu sehen, ohne diese jedoch näher zu beschreiben. Röntgendiffraktometrische und Mössbauer spektroskopische Untersuchungen von (GLASAUER, 1995) zeigten jedoch, daß in Goethitkristallen kein Fe(III) durch Si(IV) substituiert wird, sondern daß sich ein kleiner Anteil von Si(IV) unterhalb der Oberfläche clusterartig anlagert, während der Großteil an der Goethitoberfläche adsorbiert wird. Als mehrprotonige Säure kann Silikat über einen sehr breiten pH-Bereich an Fe-Oxiden adsorbieren (GRAUER & STUMM, 1982). Im neutralen pH-Bereich bildet sich dabei primär der ladungsneutrale Oberflächenkomplex  $=FeSiO_4H_3$ , wogegen in basischen Lösungen vorwiegend der  $=FeSiO_4H_2^-$ -Komplex auftritt (Gl. [54] u. [55]).



Gelöste negativ geladene polymere Kieselsäuren werden an den positiv geladenen Oberflächen der Fe-O-OH-Festphasen stärker gebunden als das ungeladene Monomer. Beide Kieselsäuren führen nach (DIETZEL et al., 1999) durch Adsorption an den Oberflächen der Korrosionsprodukte besonders in den äußeren Bereichen der Deckschichten zu erhöhten  $SiO_2$ -Gehalten (bis zu 8 Gew. %). Desweiteren kann durch Kieselsäure die Bildung von Lepidokrokit ( $\gamma$ - $FeOOH$ ), der sich destabilisierend auf die Deckschichten auswirkt, deutlich vermindert werden, was zu geringeren Korrosionsraten führt. Auch die Ablösung von Eisenoxiden wird durch die Zugabe von Kieselsäure um bis zu 30% verlangsamt. Die über den Massenverlust von Eisencoupons in Trinkwasserrohren bestimmten Korrosionsraten zeigen, daß sich in einer initialen Phase von vier Wochen die Korrosionsrate durch

Kieselsäure-Zugabe um bis zu 95% reduzieren läßt, im Langzeitbetrieb wurden nur ca. 75% erzielt. Die Abnahme der Korrosionsraten ist im Zusammenhang mit der hohen Affinität der gelösten Kieselsäure zu den Eisenoxidoberflächen zu sehen (DIETZEL et al., 1999). Es wird davon ausgegangen, daß die an den neu gebildeten Eisenoxidphasen gebundenen Kieselsäuren den Aufbau neugebildeter Kristallstrukturen beeinflussen. Die einzelnen Mechanismen sind dabei jedoch noch ungeklärt.

Wenn sich somit die im Korrosionsschutz ausgenutzten inhibierenden Eigenschaften gelöster Kieselsäuren auch auf den beim Abbau von TCE an  $\text{Fe}^0$  erforderlichen Ladungstransfer negativ auswirken sollten, müßte dies für die Auslegung einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand berücksichtigt werden.

### **Ergebnisse:**

Zur Beantwortung der Frage, ob und in wie weit sich Silicium auf die reduktive Dehalogenierung von TCE durch  $\text{Fe}^0$  auswirken kann und für welche Grundwasserzusammensetzungen sich Beeinträchtigungen ergeben könnten, wurde ein Säulenversuch mit Siliciumkonzentrationen von 5 und 12 mg/l durchgeführt. Die Herstellung der verwendeten Kieselsäurelösung, erfolgte durch Perkolation von Säulen (L: 30 cm;  $\varnothing$ : 4 cm), die mit Kieselgur gefüllt waren.

Nach einer relativ langen Konditionierungsphase von 70 ausgetauschten Porenvolumen zeigte der Abbau von TCE im betrachteten Referenzzustand Ratenkoeffizienten erster Ordnung im Bereich von 1.04 bis 2.03  $\text{h}^{-1}$ . In der ersten Stufe, während der die Zugabe von 5 mg/l Si erfolgte, entwickelte sich vom Zulauf bis zum zweiten Probenahmeport eine Abbaukinetik nullter Ordnung (vgl. Abb. 49). Dieses Abbauverhalten konnte nur bis zu einer Konzentration von 200 - 1600  $\mu\text{g/l}$  beobachtet werden. Für den weiteren Verlauf bis zum dritten Probenahmeport wird eine Kinetik erster Ordnung angenommen, da die TCE-Konzentrationen bis hierher noch deutlich über der Bestimmungsgrenze von 1  $\mu\text{g/l}$  lagen. Die bestimmten Werte für  $k_0$  lagen während dieser Versuchsphase zwischen 1.9 und 2.7  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ . Durch die Erhöhung der Silicium-Konzentration auf 12 mg/l zeigte sich auf den ersten Zentimetern des Reaktionsraumes nur noch ein sehr viel langsamerer Abbau als zuvor, wobei sich die Reichweite dieses Bereiches mit zunehmender Versuchslaufzeit weiter ausdehnte. Der anschließende Abbau zeigte mit Ratenkoeffizienten nullter Ordnung von 1.5 bis 1.9  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  ein ähnliches Abbauverhalten wie in der vorausgegangenen Versuchsphase mit 5 mg/l Si.

Bei der Zugabe von 5 mg/l Si konnte nach einer Strecke von 10 cm (entspricht einer Aufenthaltszeit von ca. 5 h) kein Silicium mehr gemessen werden (Abb. 50). Während der Konzentrationsstufe mit 12 mg/l dehnte sich diese Strecke bis auf 15 cm (7 h) aus. Eine kontinuierliche Verlagerung dieses Rückgangs in den  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraum trat jedoch für keine der beiden Konzentrationsstufen auf. Die Bereiche der Si-Konzentrationsabnahme entsprechen jeweils dem Teil des Reaktionsraumes, in dem während der Zugabe von 5 mg/l Si die Änderung der Abbaukinetik und bei 12 mg/l Si eine fortschreitende Passivierung

eintrat. Somit läßt sich die Verschlechterung des TCE-Abbaus auf die Fixierung der

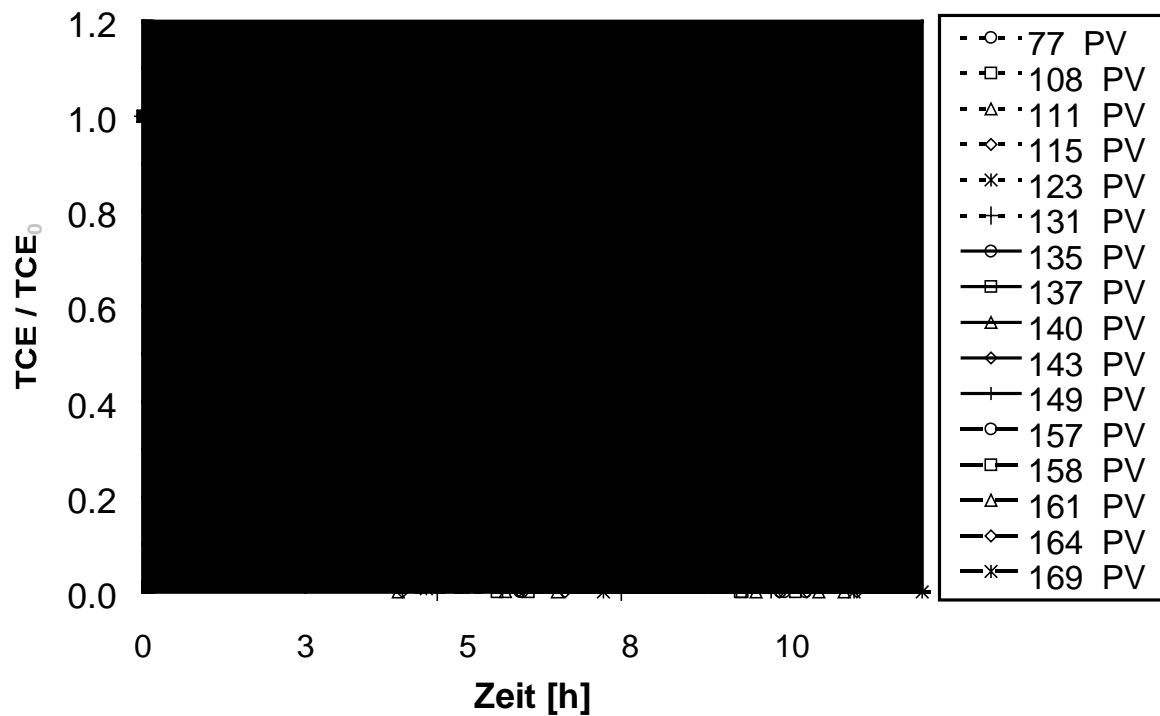


Abb. 49: Vergleich des TCE-Abbaus ohne Zugabe von Silicium mit dem Abbauverhalten bei Zugabe von 5 und 12 mg/l Silicium.

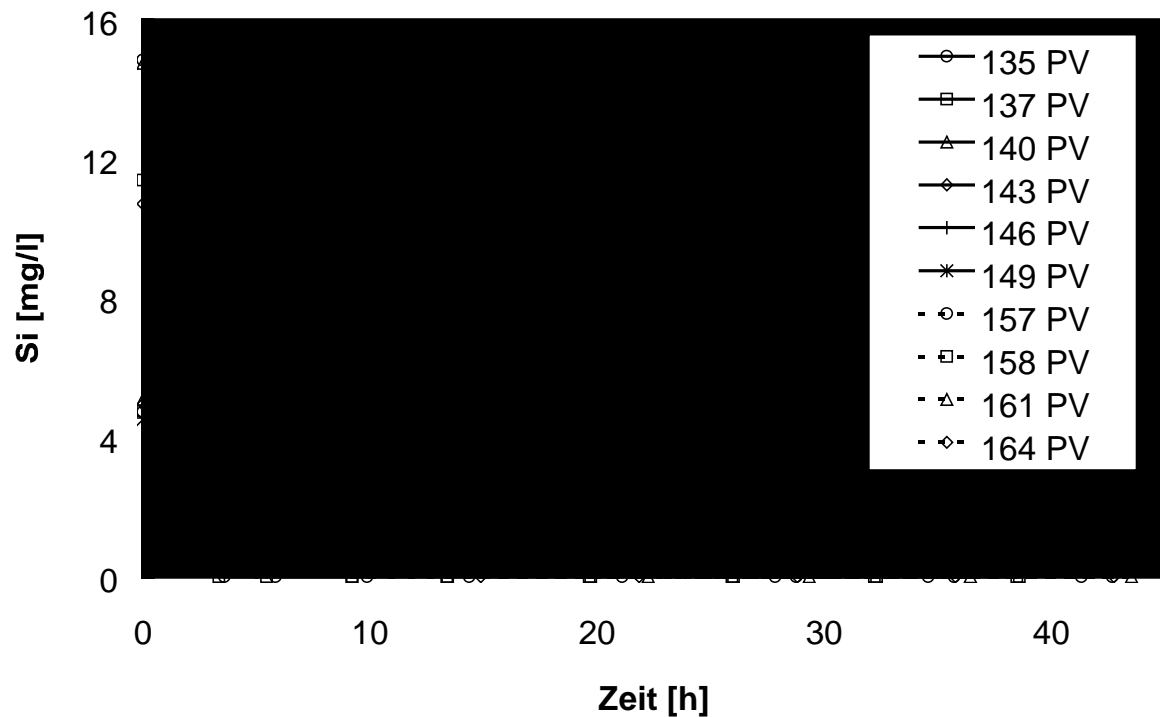


Abb. 50: Verlauf der Si-Konzentrationen Im  $\text{Fe}^0$ -Säulenexperiment bei verschiedenen Zulaufkonzentrationen.



Kieselsäure an der Eisenoberfläche zurückführen. Ob auch hier kein Silicium in die Eisen-(hydr)oxidischen Oberflächen eingebaut wurde, wie dies GLASAUER (1995) für Goethitkristalle beobachtete, und die Inhibierung folglich auf adsorbiertes Silicium zurückzuführen ist, soll sich durch Oberflächenuntersuchungen (noch) zeigen.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß gelöstes Silicium eine stark inhibierende Wirkung auf den TCE-Abbau an  $\text{Fe}^0$  hat. Da sich jedoch die Abnahme der Si-Konzentrationen bei beiden Konzentrationsstufen auf den vordersten Säulenbereich beschränkt und keine Verlagerung dieses Rückgangs eintritt, ist davon auszugehen, daß auch die Inhibierung des TCE-Abbaus auf diesen Raum beschränkt bleibt. Anders als für die TCE-Passivierungsfronten die durch Nitrat und Chromat verursacht werden (vgl. Kapitel 2.4.3.5 u. 2.4.3.6) kann hier keine direkte Abhängigkeit der Passivierungsgeschwindigkeit für den TCE-Abbau von der Si-Fracht abgeleitet werden. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der Effekt im beobachteten Zeitraum zu gering ist um sich qualifizieren zu lassen. Im Langzeitbetrieb und besonders mit komplexen, stärker mineralisierten

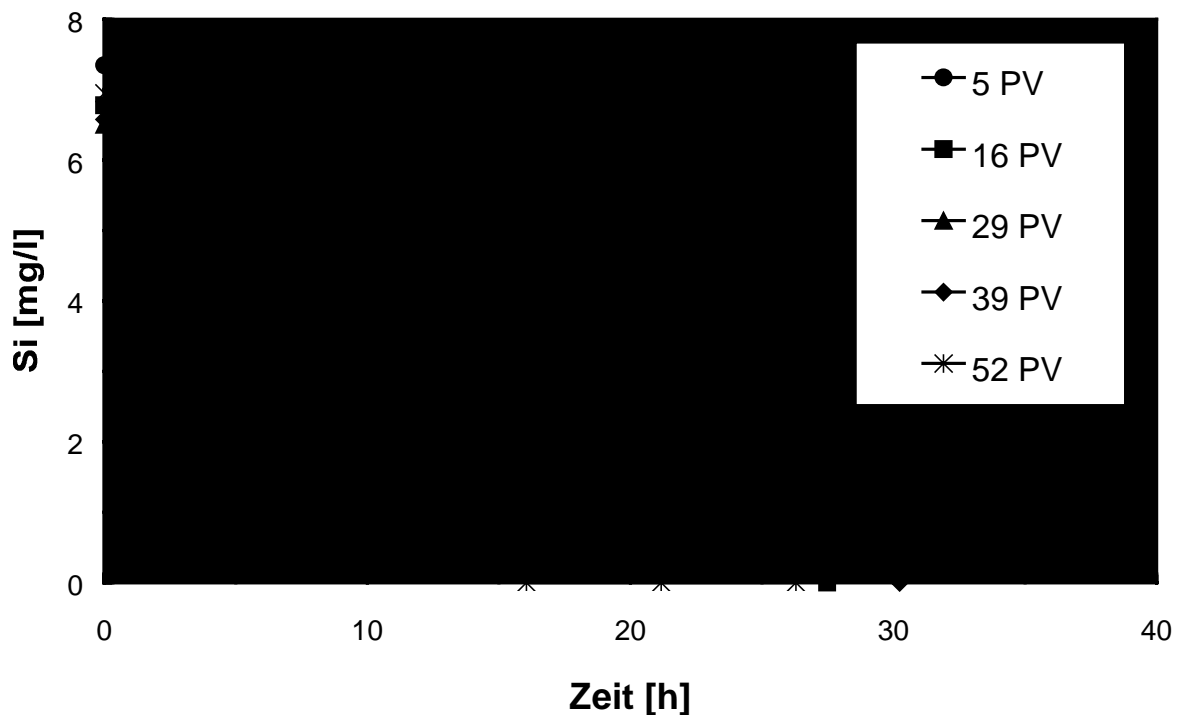


Abb. 51: Verlauf der Si-Konzentrationen im  $\text{Fe}^0$ -Säulenexperiment mit kontaminiertem Grundwasser.

Lösungen wie sie in der Praxis anzutreffen sind, ist jedoch mit einer Verlagerung der Si-Fixierungsfront zu rechnen. Ein solches Verhalten konnte auch in einem Säulenversuch mit kontaminiertem Grundwasser beobachtet werden, der außerhalb dieses Projektes durchgeführt wurde (Abb. 53). Es ist anzunehmen, daß diese schnellere Verlagerung im Zusammenhang mit der Fällung weiterer Grundwasserinhaltsstoffe (z. B. Karbonate) steht, die die zugängliche  $\text{Fe}^0$ -Oberfläche verringern.

#### 2.4.2.10 Natürliche gelöste organische Substanz

Für natürliche gelöste organische Substanz (DOM = dissolved organic matter) besteht durch die Beteiligung an verschiedenen Teilprozessen eine vielfältige Möglichkeit, Einfluß auf den Abbau von CKW an  $\text{Fe}^0$  zu nehmen. Insbesondere sind hier die Beeinflussung der Schadstoffmobilität, der Diffusion gelöster Spezies an die Metalloberfläche sowie des Ladungstransfers zwischen Reduktionsmittel und Kontaminant zu nennen.

Für mehrfach chlorierte PCB zeigte sich, daß bereits geringe Konzentrationen (1.4 mg/l) von Aldridge-Huminsäure zu einer Abnahme der Sorptionskoeffizienten innerhalb eines natürlichen Kieselstein führen und sich somit die Mobilität erhöht (GARNER & FIEDLER, 1995). Dies steht im Zusammenhang mit der hohen Affinität unpolarer CKW zu gelöster organischer Substanz, was auch zur gesteigerten Löslichkeit von CKW in DOM-reichen Wässern führt. Die Komplexbildung von CKW durch DOM könnte jedoch auch zu einem erschweren Kontakt der Schadstoffe mit der reaktiven  $\text{Fe}^0$ -Oberfläche führen.

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

Neue Untersuchungen zum Einfluß von Huminsäure auf die natürliche abiotische nur langsam ablaufende Dechlorierung von TCE in anoxischen Aquiferen, zeigen eine Beschleunigung des Elektronentransfers durch Komplexe aus Huminsäuren und einigen Übergangsmetallen. Die Reduktion von TCE (mit Ti(III)-Citrat als finale Reduktionsmittel) ließ sich jedoch nur mit Ni(II)- und in geringerem Maße mit Cu(II)-Huminsäure-Komplexen deutlich beschleunigen. Komplezierungen der Huminsäuren mit Fe(II), Mn(II), Mo(II), Co(II), Cr(II), V(II) und Zn(II) ergaben keinen beschleunigenden Effekt (O'LOUGHLIN et al., 1999).

### **Ergebnisse:**

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

Während des Referenzzustandes folgte die Abnahme von TCE einer Kinetik erster Ordnung, wobei sich für die zugehörigen Ratenkonstanten ( $k_1$ ) Werte zwischen 0.95 und 1.71  $\text{h}^{-1}$  ergaben (Abb. 52). Bereits bei einer Konzentration von 1 mg/l Huminsäure verlangsamte sich der TCE-Abbau und die ohne Huminsäurezugabe beobachtete Kinetik erster Ordnung ging zunehmend in einen linear verlaufenden Abbau über. Auf den ersten 8 cm des Reaktionsraumes lag der durchschnittliche Ratenkoeffizient nullter Ordnung ( $k_0$ ) bei 2.1  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Die TCE-Konzentrationen am dritten Probenahmeport lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1  $\mu\text{g/l}$ .

Die Erhöhung der Huminsäurezugabe auf 10 mg/l führte zu einer weiteren Verlangsamung des TCE-Abbaus, die Ratenkoeffizienten nullter Ordnung gingen bis auf 1.9  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  zurück. Die TCE-Konzentrationen am dritten Probenahmeport stiegen über die Bestimmungsgrenze, folgten jedoch nicht dem durch die ersten Probestellen angezeigten linearem Trend, was auf eine Änderung der Abbaukinetik hin zum Abbau pseudo erster Ordnung unterhalb einer Konzentration von 1-3 mg/l TCE hindeutet.

Die spektralfluorometrische Messung der Huminsäurekonzentrationen konnte nur bei der Zugabe von 10 mg/l Huminsäure erfolgen (Bestimmungsgrenze > 1 mg/l). Es zeigte sich, daß bereits an der ersten Probenahmestelle nach 3 cm die Huminsäurekonzentration unter 1 mg/l gefallen war (Abb. 53).

Der beobachtete Übergang von einer Abbaukinetik erster Ordnung zu einem Abbau nullter Ordnung läßt sich durch die Verringerung der Reaktionsplätze, wie sie bei der Bildung von Oberflächenkomplexen oder der Bildung einer organischen Passivierungsschicht zu erwarten ist, erklären. Da sich dieser Effekt auch in dem Bereich auswirkt, in welchem die

Huminsäurekonzentrationen bereits unter 1 mg/l gefallen sind, ist davon auszugehen, daß bereits geringe Konzentrationen einen Einfluß auf die Dechlorierung von TCE mit  $\text{Fe}^0$  haben.

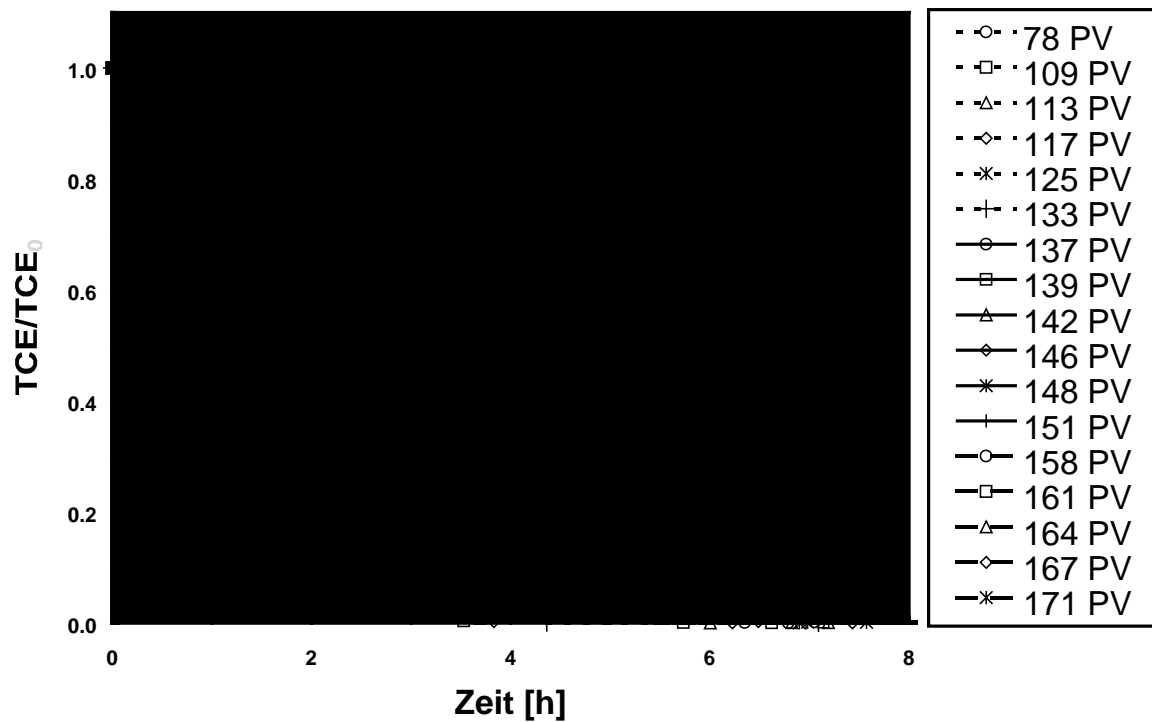


Abb. 52: Entwicklung des Abbaus von TCE im Referenzzustand und bei einer Zugabe von 1 bzw. 10 mg/l Huminsäure.

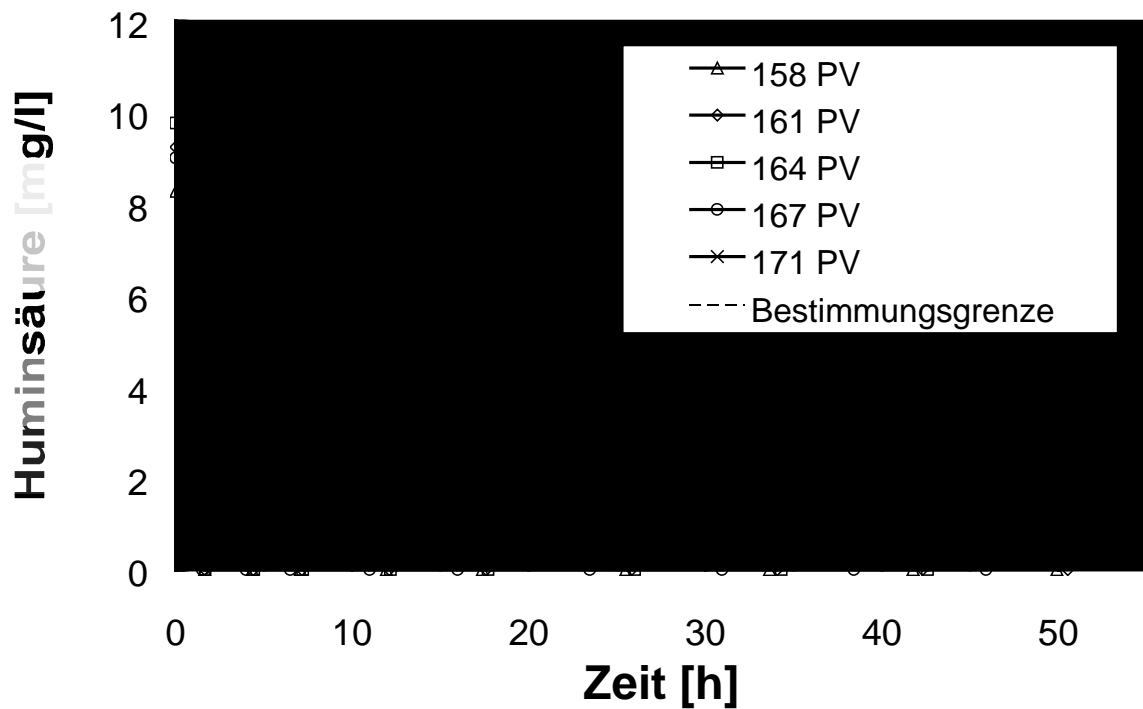


Abb. 53: Verlauf der Huminsäurekonzentration nach einer Zugabe von ca. 10 mg/l Huminsäure.

## 2.4.4 Konkurrierende Redoxreaktionen

### 2.4.4.1 Mischkontamination TCE/cis-DCE

Bei vielen der bekannten belasteten Standorte besteht die Verunreinigung nicht aus einem einzelnen Kontaminanten, sondern aus einer Mischung verschiedener Schadstoffe. Entweder sind diese Mischkontaminationen bereits primär eingetragen oder eine Umwandlung der Primärkontamination durch mikrobielle Aktivität führte zur Bildung von Tochtersubstanzen. So ist bei PCE- und TCE-Schadensfällen häufig auch eine cis-DCE-Belastung zu verzeichnen. Bei der reduktiven Dehalogenierung von CKW durch  $\text{Fe}^0$  entstehen ebenfalls niedriger chlorierte Metaboliten, die jedoch selbst weiter zu nichtchlorierten Kohlenwasserstoffen reduziert werden (vgl. Kapitel 2.3.3.1).

Sollte zwischen den Einzelsubstanzen einer CKW-Mischkontamination ein konkurrierender Abbau auftreten, so wäre dies für die Dimensionierung einer reaktiven  $\text{Fe}^0$ -Wand zu berücksichtigen, wobei die Kinetik des Abbaus des Kontaminanten ausschlaggebend ist, der im Zusammenwirken am langsamsten abgebaut wird. (BURRIS et al., 1995) zeigten, daß für die Sorption von PCE und TCE in  $\text{Fe}^0$ -Batchversuchen ein konkurrierendes Verhalten auftritt, für die Abbaureaktion konnte jedoch keine Konkurrenz beobachtet werden.

#### **Ergebnisse:**

Nach dem Vergleich der Abbaukinetik von jeweils nur einem CKW pro Experiment wurde die wechselseitige Beeinflussung der Abbaukinetik zwischen TCE und cis-DCE bei vergleichbarer molarer Zulaufkonzentration in Säulenversuchen untersucht.

Es zeigte sich, daß beim Konkurrenzexperiment der Abbau von TCE (TCE (K) in Abb. 54) im Vergleich zum Referenzversuch (TCE) sowohl im Bereich nullter wie auch erster Ordnung nur schwach verlangsamt erfolgte. Ein signifikanter Einfluß auf die Auf- und Abbaukinetik von 1,1-DCE als chloriertem Zwischenprodukt des TCE-Abbaus konnte nicht nachgewiesen werden.

Zur Beurteilung der Wirkung von TCE auf den cis-DCE-Abbau im Konkurrenzexperiment kann die Bildung und Freisetzung von cis-DCE als Tochterprodukt des TCE-Abbaus vernachlässigt werden, da die in den bisherigen Untersuchungen gefundene Freisetzung viel kleiner war, als die im Konkurrenzexperiment eingesetzte cis-1,2-DCE Zulaufkonzentration ( $\text{DCE}_{\text{Metabolit}} \ll \text{DCE}_{\text{Zulauf}}$ ). Die maximale Umsatzrate von cis-DCE im Bereich der Kinetik nullter Ordnung nahm infolge des TCE-Abbaus um ungefähr 60  $\mu\text{Mol/h}$  auf fast die Hälfte ab (Abb. 55). Da die Konzentration bei halbmaximaler Umsatzrate ( $K_{1/2}$ ) im Konkurrenzexperiment nahezu unverändert blieb, liegt die Abnahme der Abbaugeschwindigkeit im Bereich einer Kinetik erster Ordnung bei ebenfalls fast 100 %.

Trotz dieser starken Abnahme erfolgt der Abbau von cis-DCE im Konkurrenzexperiment schneller als der von TCE, so daß bei vergleichbarer Zulaufkonzentration der TCE-Abbau die mittlere Verweilzeit im Reaktor und damit die Reaktorlänge bestimmt. Ebenso wie beim cis-DCE-Abbau wird auch die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung beim Abbau von Vinylchlorid halbiert. Aufgrund der verhältnismäßig kleinen freigesetzten Vinylchloridmenge erfolgt der Gesamtabbau aber nach wie vor deutlich schneller als der Abbau von TCE und cis-DCE und ist damit für die Dimensionierung von  $\text{Fe}^0$ -Reaktoren mit Hartgußstrahlmittel, zur Behandlung einer Grundwasserkontamination in der primär kein Vinylchlorid enthalten ist, nicht limitierend.

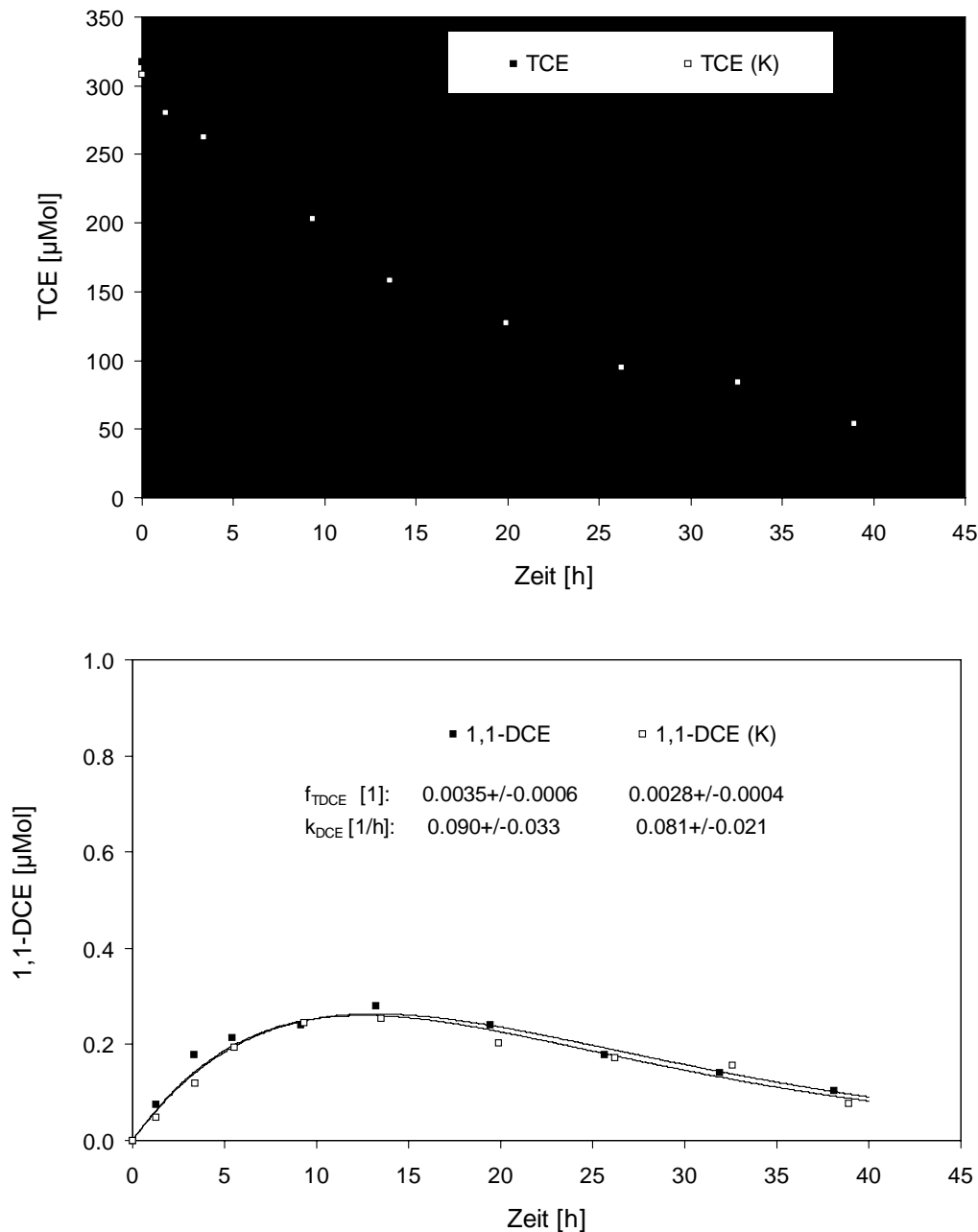


Abb. 54: Vergleich der Abbaukinetik der Muttersubstanz TCE und des Tochterproduktes 1,1-DCE zwischen Referenzversuch (TCE) und dem Konkurrenzexperiment (TCE(K):cis-DCE(K) = 1:1)

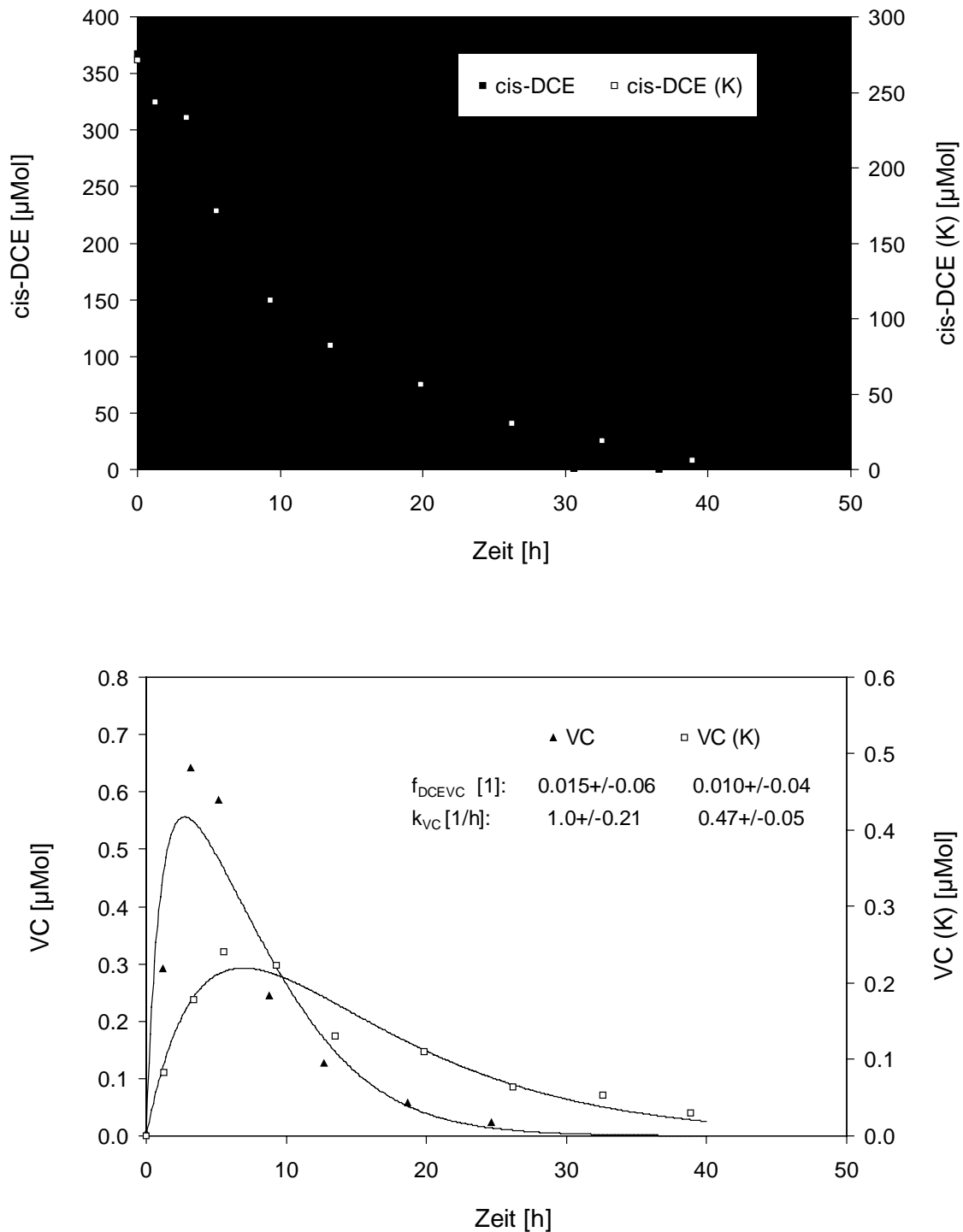


Abb. 55: Vergleich der Abbaukinetik der Muttersubstanz cis-DCE und des Tochterproduktes VC zwischen Referenzversuch (cis-DCE) und dem Konkurrenzexperiment (TCE(K):cis-DCE(K) = 1:1)

Für mögliche Erklärungsmodelle der Abnahme der Reaktionsraten in Konkurrenzexperimenten liefern insbesondere die Ergebnisse des Abbaues von cis-DCE wichtige Hinweise. Die Abnahme der Reaktionsraten beruht auf einer Abnahme der maximalen Umsatzrate und nicht auf verlangsamten Transportprozessen des CKW und

dessen Abbauprodukten zur oder von der reaktiven Oberfläche. Die Ursache ist in einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit von an reaktiven Oberflächenplätzen sorbiertem cis-DCE oder an einer Abnahme der Anzahl der reaktiven Plätze zu suchen.

Zum einen kann gegenüber dem Referenzsystem (nur cis-DCE) durch ein zweites Oxidationsmittel mit höherem Redoxpotential (TCE) eine Verschiebung des Ruhepotentials am Eisen zu höheren Werten hin erfolgen. Als Konsequenz ist eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit des weniger starken Oxidationsmittels cis-DCE zu erwarten, während keine starke Änderung für das stärkere Oxidationsmittel zu erwarten ist (vgl. Theorie der homogene Mischelektrode in Kap. 2.3.4.4).

Andererseits kann man von einer definierten Anzahl an reaktiven Oberflächenplätzen am Eisen ausgehen (vgl. Abb. 16 d). Weiterhin liefern die Ergebnisse von BURRIS et al. (1995) sowie eigene Batchversuche, die mit jeweils nur einem CKW durchgeführt wurden, Hinweise, daß die Sorptivität von chlorierten Ethenen mit abnehmendem Chlorierungsgrad sinkt. In einer Mischkontamination kann deshalb durchaus erwartet werden, daß das stärker sorbierende CKW schwächer sorbierende zumindest teilweise von den reaktiven Plätzen verdrängt, falls diese für beide CKW identisch sind. Dieses Modell wird durch die Ergebnisse vorliegender Untersuchungen stark gestützt, da die Abbaurate nullter Ordnung von TCE vergleichbar ist mit der Änderung der Abbauraten von cis-DCE zwischen Referenz- und Konkurrenzexperiment.

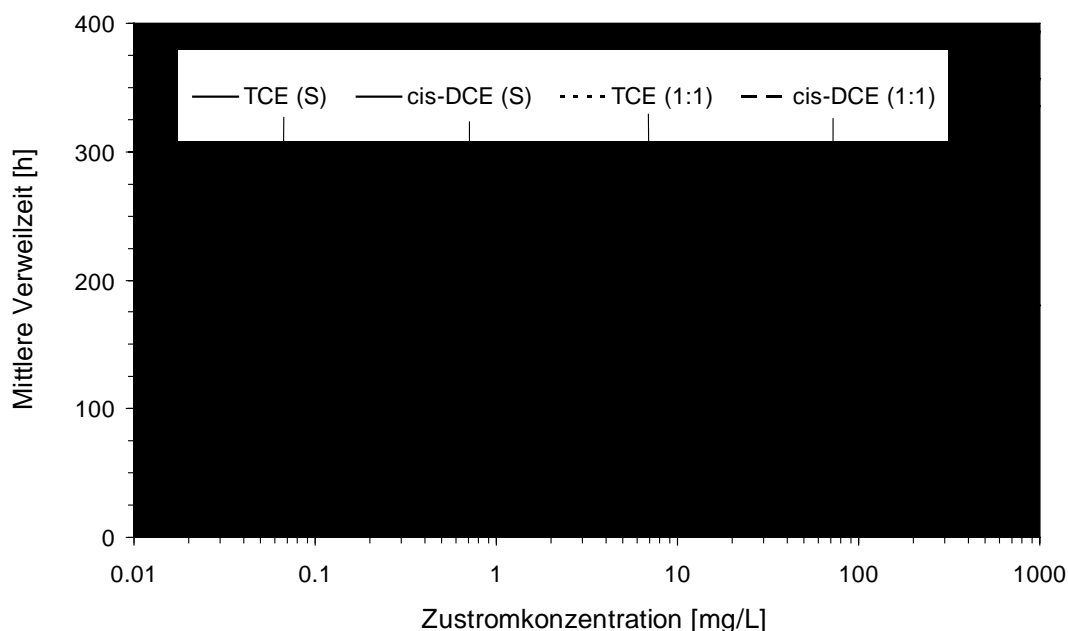


Abb. 56: Vergleich der mittleren Verweilzeiten im  $\text{Fe}^0$ -Reaktor zum Erreichen einer Abstromkonzentration von  $10 \mu\text{g/L}$  (Einzelsubstanz) (nach Gleichung [15] für die Parameter aus den Säulenversuchen mit einer Substanz (S) und einem 1:1-Gemisch am Zulauf (1:1))

Um den Einfluß des beobachteten Konkurrenzverhaltens von TCE und cis-DCE auf die Dimensionierung einer Reaktionswand zu beurteilen, wurden die mittleren Verweilzeiten der



Kontaminanten in Abhängigkeit der Zustromkonzentration berechnet, die zum Erreichen einer Abstromkonzentration von 10 µg/l nötig sind (Abb. 56). Liegen beide Schadstoffe in einem Konzentrationsverhältnis von 1:1 am Reaktorzulauf vor, verändert dies die Auslegung der Reaktionswand kaum, da die Abbaukinetik des längenbestimmenden Schadstoffes TCE durch cis-DCE kaum beeinträchtigt wird (Abb. 56). Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß dieser Spezialfall (TCE und cis-1,2-DCE an Hartgußstrahlmittel, ionenarme Lösung) generell auf andere Mischkontaminationen und Mineralisierungsgrade übertragen werden kann, daher sollten gerade zu dieser Thematik weiterführende experimentell Untersuchungen kombiniert mit Standortuntersuchungen angestrebt werden.

#### 2.4.4.2 Mischkontamination $\text{CrO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$

In den bisherigen Untersuchungen zeigte sich, daß die Eisenpassivierung durch die Nitrat- und Chromatreduktion normiert auf den Elektronenfluß pro Eisenoberfläche gleich schnell verläuft. Mit "Passivierungsgeschwindigkeit [ $\text{cm/d}$ ] =  $0.18 \times$  Übertragene Elektronen [ $\text{mmol/l}$ ]" läßt sich eine Funktion aufstellen, mit der beide Passivierungsprozesse in den Versuchsreaktoren mit gleicher Füllung getrennt beschrieben werden können (SCHLICKER et al., 2000). Hieraus ließ sich ableiten, daß sowohl Chromat als auch Nitrat an den gleichen "Reaktiven Plätzen" des Eisengranulates reagieren und diese dadurch zu "Nichtreaktiven Plätzen" werden. Zur Validierung der entwickelten Modellvorstellung wurde ein Säulenversuch mit gleichzeitiger Chromat- und Nitratzugabe durchgeführt. Für dieses Säulenexperiment wurde eine Zulauflösung mit von  $127 \text{ mg/l CrO}_4^{2-}$  und  $25 \text{ mg/l NO}_3^-$  verwendet, das entspricht einer Elektronenäquivalentkonzentration von jeweils  $3.2 \text{ mmol/l}$ , wenn eine Nitratreduktion zu Ammonium und eine Chromatreduktion zu  $\text{Cr(III)}$  angenommen wird.

Wie auch in den untersuchten Systemen mit TCE, wurde Nitrat stöchiometrisch zu Ammonium umgewandelt, wobei sich jedoch kleinere Nitratreduktionsraten zeigten. Die Reduktion von Chromat zu  $\text{Cr(III)}$  führte durch Präzipitation von  $\text{Cr(III)}$ -(Hydr)oxiden zu einem sofortigen Entzug der  $\text{Cr}$ -Spezies aus der Lösung. Wie erwartet passivierten die Redoxreaktionen zunehmend den  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraum und es konnte ein Fortschreiten der Konzentrationsfronten beobachtet werden (Abb. 57 und Abb. 58).

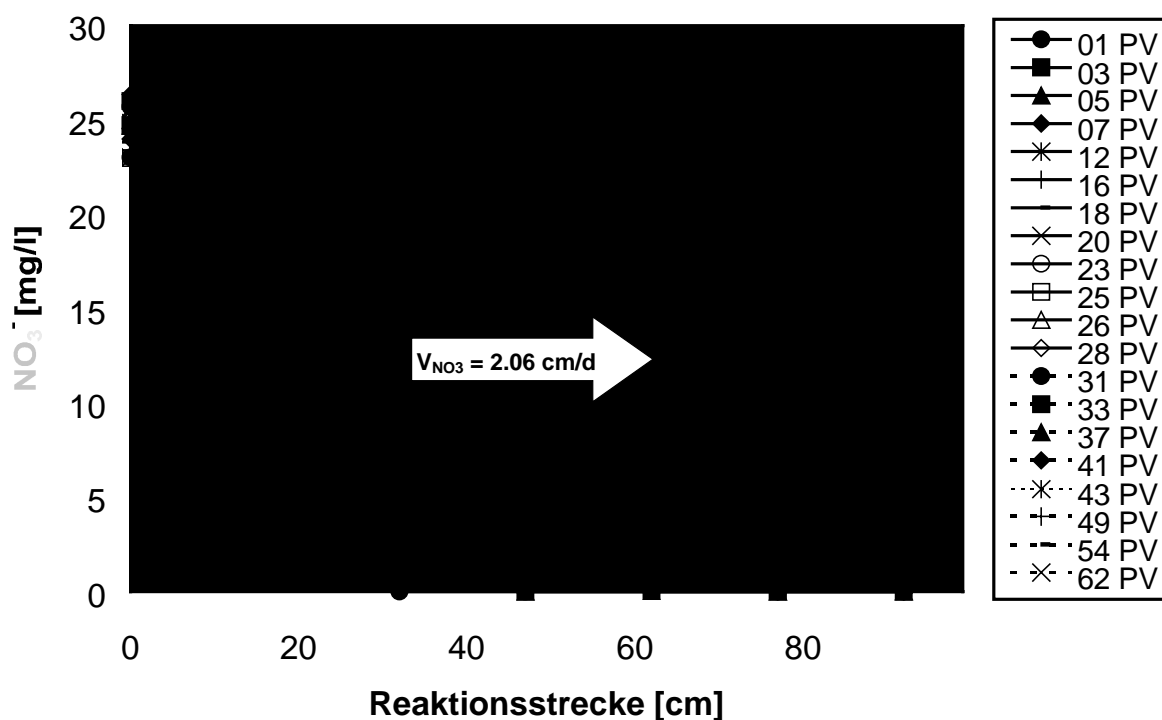


Abb. 57: Entwicklung der  $\text{NO}_3^-$ -Reduktion im  $\text{Fe}^0$ -Säulenexperiment mit zunehmender Versuchsdauer (Passivierungsgeschwindigkeit:  $2.06 \text{ cm/d}$ ).

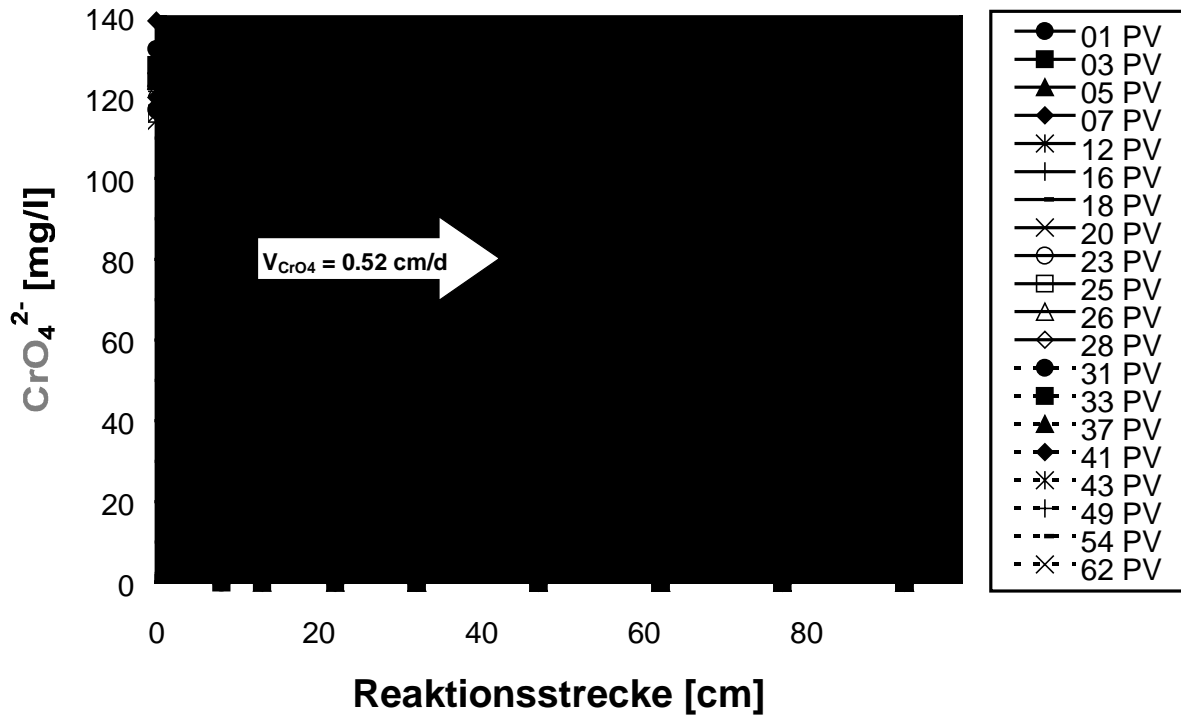


Abb. 58: Entwicklung der  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Reduktion im  $\text{Fe}^0$ -Säulenexperiment mit zunehmender Versuchsdauer (Passivierungsgeschwindigkeit: 0.52 cm/d).

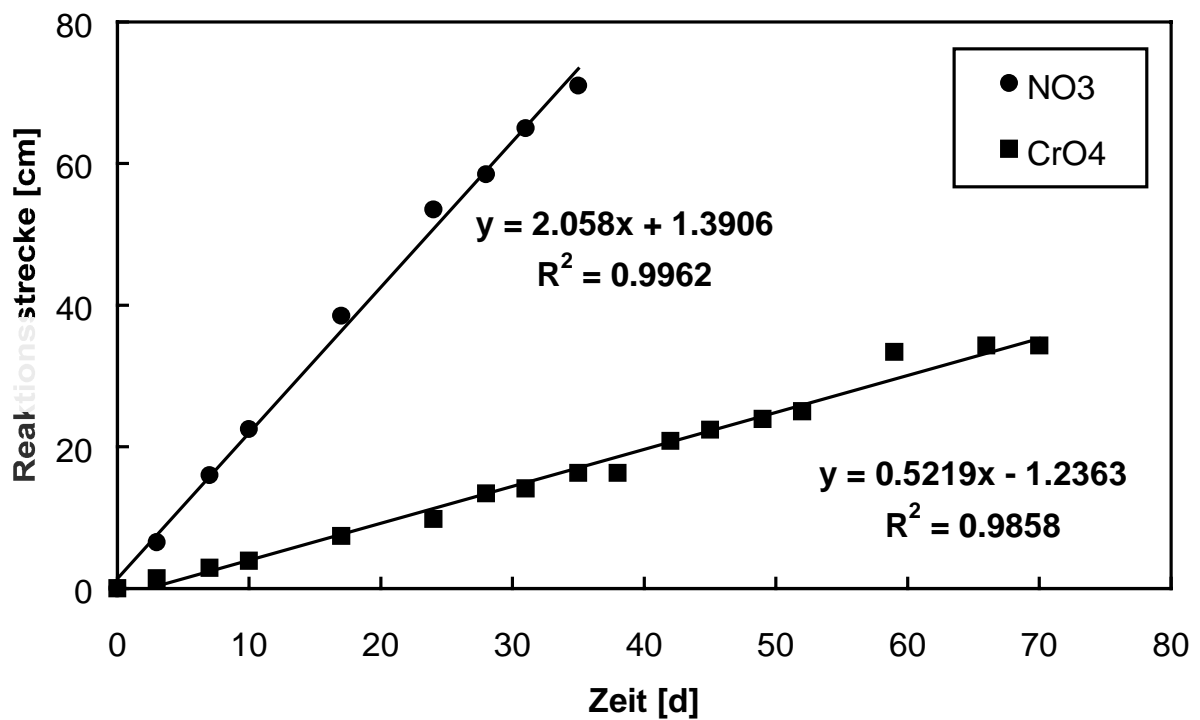


Abb. 59: Migration der Konzentrationsfronten für Nitrat (12.5 mg/l) und Chromat (80 mg/l) im  $\text{Fe}^0$ -Säulenexperiment mit zunehmender Versuchslaufzeit.

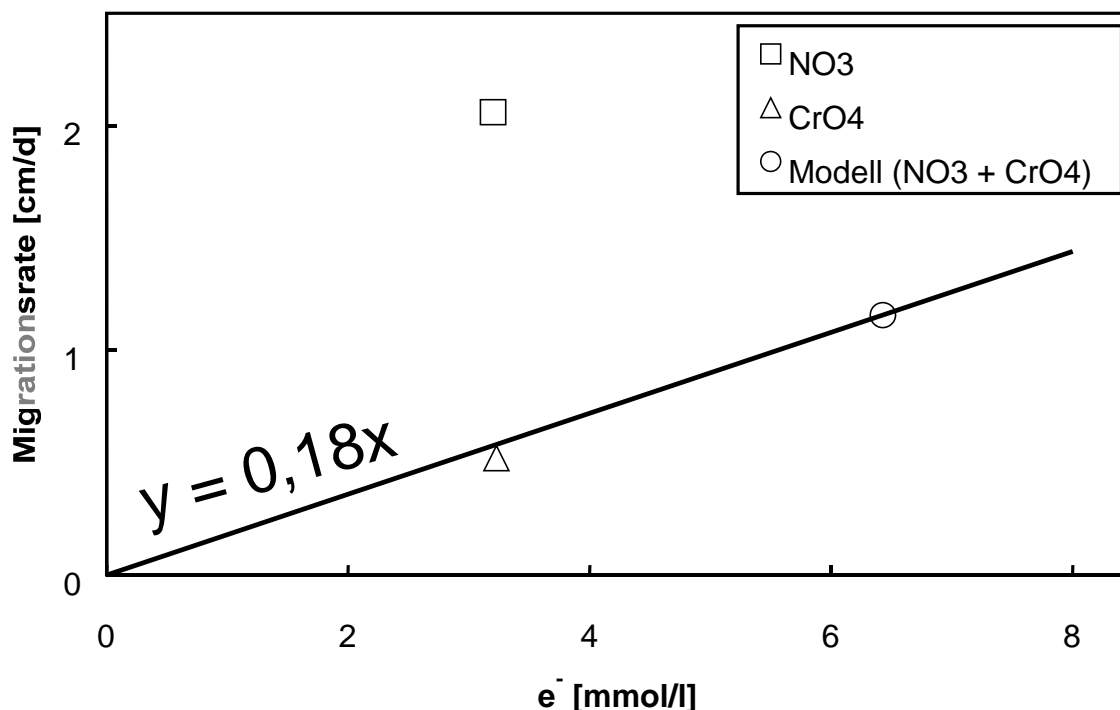


Abb. 60: Beobachtete Migrationsraten für  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Fronten im  $\text{Fe}^0$ -Säulenexperiment bezogen auf die eingegebene Elektronenäquivalentkonzentration. Die eingetragene Gerade prognostiziert die Migrationsrate aufgrund des beschriebenen Konzeptmodells.

Die Migration der Konzentrationsfronten der beiden Oxoanionen kann in linearer Abhängigkeit von der Versuchsdauer beschrieben werden (Abb. 59) und zeigt damit eine Proportionalität zur Elektronenäquivalentfracht.

Die maximale Reaktionsrate, die von der Anzahl der Reaktionsplätze und der Reaktionsgeschwindigkeit der jeweiligen Substanz abhängt, wird durch die Ratenkoeffizienten nullter Ordnung ( $k_0$ ) beschrieben. Vergleicht man die  $k_0$ -Werte (Tab. 10), die sich bei den Säulenversuchen zur Modellentwicklung (Versuche 1+2) ergaben, mit denen des Validierungsversuches (Versuch 3;  $\text{NO}_3^- + \text{CrO}_4^{2-}$ ), so zeigt sich für den Validierungsversuch bei  $\text{NO}_3^-$  eine geringere Reaktivität, wogegen  $k_0$  für  $\text{CrO}_4^{2-}$  größer ist. Dieses entgegengesetzte Verhalten läßt sich nicht mit dem Prinzip der gleichen reaktiven Plätze für  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{CrO}_4^{2-}$  erklären. Vielmehr muß angenommen werden, daß sich zumindest ein Anteil der Reaktionsplätze selektiv verhält und daß beim Validierungsversuch die Anzahl  $\text{NO}_3^-$ -reaktiver Plätze geringer als bei Versuch 1 und die Anzahl der  $\text{CrO}_4^{2-}$ -reaktiven Plätze größer als bei Versuch 2 ist.

Das stärkere Oxidationsmittel  $\text{CrO}_4^{2-}$  wird beim initialen Eintritt der Versuchslösung als erstes reduziert. In diesem Bereich, der durch die Chromatreduktion passiviert wird, kann  $\text{NO}_3^-$  nicht mehr reagieren und dessen Reduktion erfolgt erst bei Erreichen des nicht passivierten  $\text{Fe}^0$ , wodurch es hier ebenfalls zur Passivierung des  $\text{Fe}^0$  kommt.

Um die Passivierungsgeschwindigkeiten für  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{CrO}_4^{2-}$  zwischen den einzelnen Versuchen zu vergleichen, werden diese auf die Menge der jeweils übertragenen Elektronen normiert. Hiernach zeigt sich, daß aufgrund der geringeren Anzahl an  $\text{NO}_3^-$ -reaktiven Plätzen

die normierte Geschwindigkeit mit der sich die Nitrat-Passivierung in den Reaktionsraum hinein bewegt ( $0.64 \text{ cm} \cdot \text{l} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{mmol}(\text{e}^{-})^{-1}$ ), schneller ist als bei Versuch 1 ( $0.13 \text{ cm} \cdot \text{l} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{mmol}(\text{e}^{-})^{-1}$ ). Die Passivierungsgeschwindigkeit für Chromat, d.h. die Geschwindigkeit mit der sich die Chromatfront durch den Versuchsreaktor bewegt, war normiert auf die Anzahl der bei der Chromatreduktion übertragenen Elektronen in beiden Versuchen nahezu gleich (Abb. 58 und Tab. 10). Die initialen Ratenkonstanten erster Ordnung für die Chromatreduktion und Fällung im Versuch 3 lagen jedoch über denen des Referenzversuches (Tab. 10). Bei einer zunächst höheren Reaktionsgeschwindigkeit und dennoch nahezu gleicher Frontenwanderung läßt sich schließen, daß ein Teil der zunächst "chromat-reaktiven" Plätze am Eisengranulat durch die voranlaufende Nitratreduktion aufgebraucht wurde.

Abgesehen von der höheren Reaktionsgeschwindigkeit des Chromates zu Beginn des Versuches mit der Mischkontamination, ist eine Parallele zum System  $\text{Fe}^0/\text{TCE}/\text{cis-1,2-DCE}$  auffällig. Bei einer Kontamination mit unterschiedlich starken Oxidationsmitteln bleibt das Verhalten des stärkeren Oxidationsmittels mit dem Verhalten bei einer Einstoffkontamination vergleichbar, während der Umsatz bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit für das schwächere Oxidationsmittel drastisch kleiner wird. Darüber hinaus ist auch die Sorptivität von Chromat größer als die von Nitrat. Wenn die Parallelität betrachtet wird, kann also neben der Reaktivitätsdifferenz der eingesetzten Eisengranulate in den unterschiedlichen Säulenversuchen bzw. des Teilverbrauches der reaktiven Plätze durch die voranlaufende Nitratreduktion auch eine Sorptionskonkurrenz bzw. das Verhalten an einer homogenen Mischelektrode zur Interpretation der Beobachtungen herangezogen werden.

Tab. 10: Vergleich der Passivierungsgeschwindigkeit und der maximalen Reaktionsrate des Validierungsversuches (Versuch 3) mit den Versuchen, die zur Entwicklung der Modellvorstellung verwendet wurden (Versuche 1+2).

	$\text{NO}_3^- \quad \text{CrO}_4^{2-}$		Übertragene $\text{e}^-$ [mmol·l <sup>-1</sup> ]	Initiale Reaktion nullter Ordnung ( $k_0$ )		Passivierungs- geschwindigkeit		Passivierungsge- schw./Übertr. $\text{e}^-$	
	[mg·l <sup>-1</sup> ]			[μmol·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]		[cm·d <sup>-1</sup> ]		[cm·l·d <sup>-1</sup> ·mmol(e <sup>-</sup> ) <sup>-1</sup> ]	
Versuch 1	47		6.06	147		0.77		0.13	
Versuch 2		118	3.00		372		0.42		0.14
Versuch 3	25	127	3.2* 6.4**	36	549	2.06	0.52	0.64*	0.16* 0.08**

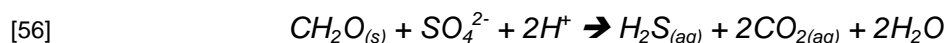
\* Dieser Wert bezieht sich nur auf die Elektronen, die durch Nitrat- oder Chromatreduktion übertragen werden.

\*\* Dieser Wert bezieht sich auf die Elektronen, die durch Nitrat- und Chromatreduktion übertragen werden.

### 2.4.5 Einfluß von Mikroorganismen

Die Untersuchung des Einflusses von Mikroorganismen auf den Betrieb eines Fe<sup>0</sup>-Reaktors war nicht Bestandteil des bearbeiteten Gesamtprojektes und es wurden hierzu auch keine speziellen Experimente durchgeführt. Für die Anwendung dieser Technologie kann jedoch die Aktivität von Mikroorganismen nicht außer Acht gelassen werden, da im Zusammenwirken mit einer reaktiven Fe<sup>0</sup>-Wand grundsätzlich sowohl ein reaktivitätssteigernder als auch ein hemmender Einfluß hinsichtlich des Abbaus und der Fixierung verschiedener Kontaminanten möglich ist. Einerseits wäre eine Verringerung der Porosität infolge aufwachsender Biofilme denkbar, andererseits besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß Bakterien zum verstärkten Abbau von CKW oder zur Reduktion und Fixierung anorganischer Verunreinigungen beitragen oder letztere erst ermöglichen. Im Rahmen einiger unserer Labor- und Feldexperimente konnten hierzu interessante Ergebnisse gewonnen werden, die im Zusammenhang mit in der Literatur beschriebenen Arbeiten hier dargestellt werden sollen. Zwei der wichtigsten mikrobiellen Prozesse, die in einer Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand auftreten können, sind die Reduktion von Sulfat zu Sulfid und die Reduktion von Nitrat zu N<sub>2</sub>.

Die mittels einer reaktiven Fe<sup>0</sup>-Wand geschaffenen reduzierenden Bedingungen können zum verstärkten Wachstum von Populationen sulfatreduzierender Bakterien führen, wodurch die Möglichkeit zur Sanierung hoher Sulfatkonzentrationen, wie sie z. B. innerhalb von sauren Grubenwässern auftreten, besteht. Diese mikrobiell katalysierte Reduktion von Sulfat zu Sulfid, die abiotisch gehemmt ist, läßt sich durch Gleichung [56], worin CH<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub> organische Substanz repräsentiert, oder Gleichung [57] (dissimilatorische Sulfatreduktion) beschreiben.



Weiterhin werden durch die Reduktion von Sulfat gelöste Metallionen mittels Fällung schwerlöslicher Metallsulfide fixiert (BENNER et al., 1999), die ohne den mikrobiellen Prozeß besser lösliche Hydroxidkomplexe bilden würden (SHOKES & MÖLLER, 1999). (GU et al., 1999) konnten in Fe<sup>0</sup>-Säulenversuchen zeigen, daß sich die Lebensbedingungen für sulfatreduzierende Bakterien wie *Desulfovibro desulfuricans* und *Desulvofibro gigas*, die molekularen Wasserstoff als Elektronendonator nutzen können, durch Zugabe von HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> verbessern, da HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> zu einer Steigerung der H<sub>2</sub>-Produktion führt (REARDON, 1995). Als Folge des Einsetzens der mikrobiellen Sulfatreduktion gingen auch die H<sub>2</sub>-Konzentrationen zurück.

Unter abiotischen Bedingungen wird Nitrat durch elementares Eisen zu Ammonium reduziert ohne signifikante Mengen der Zwischenprodukte NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und N<sub>2</sub> freizusetzen (CHENG et al., 1997). In Gegenwart von organischem Kohlenstoff und denitrifizierender Bakterien ist jedoch

die Bildung von  $N_{2(g)}$  (thermodynamisch) favorisiert. Die Kombination von  $Fe^0$  mit den denitrifizierenden Bakterien *Paracoccus denitrificans* zeigte eine Steigerung der Nitratreduktion gegenüber dem reinen  $Fe^0$ -System, wobei größere Anteile des zugegebenen Nitrats zu  $N_{2(g)}$  als zu  $NH_4^+$  umgesetzt wurden (TILL et al., 1998). Durch anaerobe Korrosion von  $Fe^0$  entwickeltes  $H_2$  kann die mikrobielle Nitratreduktion verstärken, was zur Bildung der unbedenklischeren Reaktionsprodukte  $N_2O$  und  $N_2$  führt. Der Anteil des mikrobiell reduzierten Nitrats läßt sich durch die Verwendung von weniger reaktivem  $Fe^0$  verstärken, da dieses zu einem geringeren pH-Anstieg führt und sich somit für die Bakterien ein geeigneteres Milieu ergibt. Bei Einsatz eines  $Fe^0$ -Pulvers, das aufgrund seiner hohen spezifischen Oberfläche reaktiver ist und sich pH-Werte über 10 ergeben, wird die Toleranzgrenze der Bakterien überschritten, wodurch erhöhte Ammoniumkonzentrationen als Folge abiotischer Nitratreduktion auftreten. (TILL et al., 1998; KIELEMOES et al., 2000) Sowohl für Nitrat als auch für Nitrit zeigte sich, daß für geringe Konzentrationen (bis zu 50 mg/l  $NO_2^-$ ) der Einfluß von Denitrifizierern die Freisetzung von Eisen deutlich steigert und somit zu einem erhöhten Ladungstransfer führt. Bei hohen  $NO_2^-$ - und  $Fe^{2+}$ -Konzentrationen wird entsprechend Gleichung [58] durch die Oxidation von  $Fe^{2+}$   $NO_2^-$  in geringen Mengen zu NO reduziert, das toxisch auf die Mikroorganismen wirkt und zu deren Absterben führt (KIELEMOES et al., 2000).



Für die erste kommerzielle reaktive  $Fe^0$ -Wand in Sunnyvale (Kalifornien) wurden drei Jahre nach deren Fertigstellung und Inbetriebnahme Untersuchungen zur biologischen Aktivität innerhalb des  $Fe^0$ -Reaktionsraumes durchgeführt. Anhand von Zellzählungen der entnommenen Grundwasserproben zeigte sich, daß die Biomasse innerhalb des Eisens im Vergleich zum Aquifer im An- und Abstrom nur gering war (WARNER et al., 1998). Entsprechende Ergebnisse ergaben sich bei Bohrkernuntersuchungen von zwei als Pilotprojekte ausgebauten  $Fe^0$ -Barrieren in New York und Colorado (U.S. Air Force) (VOGAN et al., 1998). Mikroskopische Untersuchungen lassen darauf schließen, daß sich keine mikrobiellen Filme gebildet hatten und daß die Beeinträchtigung der Langzeitreaktivität durch Biofouling ausgeschlossen werden kann (VOGAN et al., 1999). Auch GAVSKAR et al. (1997) gehen aufgrund von Labor- und Felduntersuchungen davon aus, daß mikrobielle Aktivität keine signifikanten Auswirkungen auf die erfolgreiche Anwendung dieser Technologie hat.

### **Ergebnisse:**

Für die Untersuchung des Einflusses mikrobieller Sulfatreduktion auf den TCE-Abbau unter Laborbedingungen wurde in einem Säulenversuch (100 x 10 cm) am Säulenanfang eine ca. 5 cm mächtige Schicht passivierten Eisens eingebaut. Dieses passivierte Eisengranulat stammte aus einem on-site-Reaktor (vgl. Kapitel 3.3.2) zur Sanierung eines mit chlorierten Ethenen kontaminierten Grundwassers, bei dem sich bereits sulfatreduzierende Bakterien etabliert hatten. Im Vergleich zum Referenzsystem ohne mikrobiellen Einfluß erfolgte eine zeitweilige Beschleunigung des TCE-Abbaus, die sich in einer Abnahme der Halbwertszeiten von 7.6 auf 1.9 Stunden widerspiegelte. Diese Steigerung des Abbaus ließ sich jedoch im

weiteren Betrieb nicht aufrecht erhalten und die Halbwertszeiten gingen wieder auf die Werte des Referenzsystems zurück.

Innerhalb des unter 3.3.2. ausführlich beschriebenen on-site-Säulenversuchs konnte ebenfalls ein positiver Einfluß mikrobieller Sulfatreduktion festgestellt werden. Hierbei führte das Einsetzen der Aktivität sulfatreduzierender Bakterien nach einer Betriebszeit von 70 ausgetauschten Porenvolumen (3 Wochen) zu einer Steigerung des TCE-Abbaus (vgl. Abb. 61) sowie zu einer langsamer voranschreitenden Inhibierung weiterer Kontaminanten (PCE, 1,2-cis-DCE, 1,1-DCE und VC).

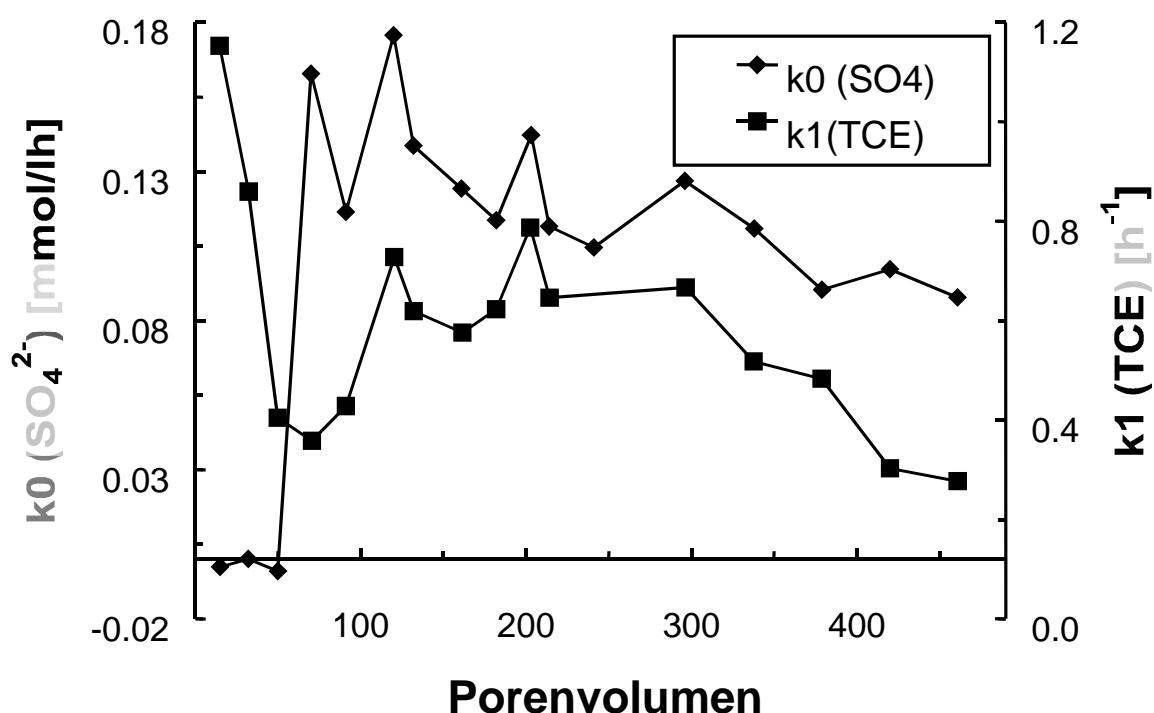


Abb. 61: Zusammenhang zwischen TCE-Abbauraten erster Ordnung ( $k_1$  (TCE)) und der einer nullten Ordnung folgenden mikrobiellen Sulfatreduktion ( $k_0$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ )).

Auch in der als F&E-Vorhaben konzipierten Reaktiven Wand in Rheine (Westfalen) konnte die Abnahme der Sulfatkonzentration als Folge mikrobieller Sulfatreduktion im Rahmen von Felduntersuchungen bestimmt werden (EBERT ET AL., 1999; Kapitel 3.3.1). Ein Einfluß auf den Abbau der chlorierten Ethene oder die Permeabilität ließ sich hier jedoch nicht ableiten.

Die aus den selben Untersuchungen am Standort Rheine gewonnenen Ergebnisse bezüglich der  $\text{NO}_3^-$ - und  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen weisen ebenfalls auf die Etablierung denitrifizierender Bakterien hin. Anders als bei der Nitratreduktion unter abiotischen Bedingungen, wobei  $\text{NO}_3^-$  komplett zu  $\text{NH}_4^+$  umgesetzt wird (SCHLICKER et al., 2000; Kapitel 2.4.3.5) zeigt sich unter Feldbedingungen ein Rückgang der Ammoniumbildung bei stetiger kompletter Reduktion von Nitrat als Folge einsetzender mikrobieller Aktivität, was in Einklang mit den Ergebnissen von (TILL et al., 1998) und (KIELEMOES et al., 2000) steht.



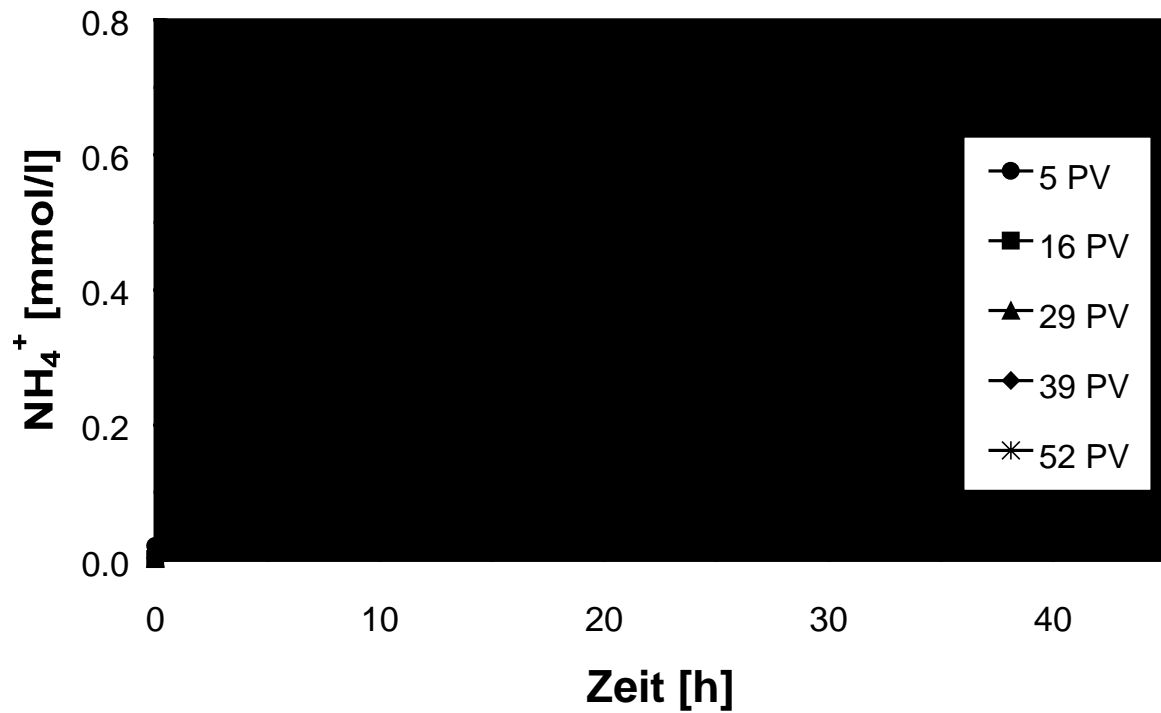


Abb. 62: Verlauf der Ammoniumkonzentrationen eines Säulenversuchs mit CKW-kontaminiertem Grundwasser, bei Nitratkonzentrationen von 0.65 bis 0.80 mmol/l des Ausgangswassers.

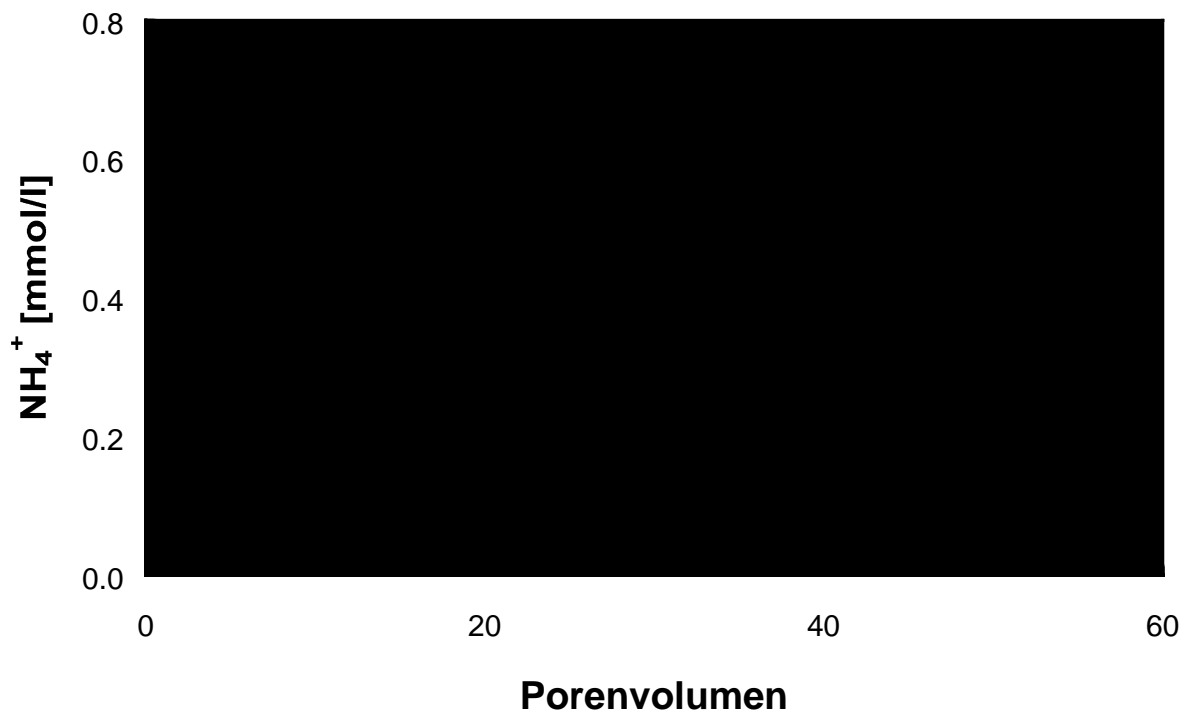


Abb. 63: Entwicklung der Ammoniumkonzentration nach einer Fließstrecke von 47 cm im Säulenversuch mit CKW-kontaminiertem Grundwasser, bei Nitratkonzentrationen von 0.65 bis 0.80 mmol/l des Ausgangswassers.

Dieser vom Rückgang der Ammoniumkonzentration bei gleichbleibender Nitratzulaufkonzentration abgeleitete Prozeß des Übergangs von abiotisch zu mikrobiell gesteuerter Nitratreduktion zeigte sich auch innerhalb eines Säulenversuchs mit CKW-kontaminiertem Grundwasser. Hierbei ergibt sich der Rückgang der Ammoniumbildung als lineare Funktion der ausgetauschten Porenvolumen (vgl. Abb. 62 u. Abb. 63).

Alle bisherigen Labor- und Feldergebnisse sprechen dafür, daß durch die Aktivität von Mikroorganismen keine Beeinträchtigungen für den erfolgreichen Betrieb einer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand auftreten. Lediglich bei anderen Reaktortypen, die  $\text{H}_2$  als Reduktionsmittel und Palladium als Katalysator nützen, zeigten sich erhebliche Probleme durch die mikrobielle Bildung von Sulfid, das als Katalysatorgift wirkt (SCHÜTH et al., 1999). Die "positiven" Auswirkungen mikrobieller Prozesse lassen sich besonders bei der Fixierung von Schwermetallen als schwerlösliche Sulfide erkennen. Auch der Verbrauch von  $\text{H}_2$  für die Reduktion von Sulfat und Nitrat kann sich reaktivitätssteigernd auswirken, da Wasserstoff die Porosität verringern sowie den Zugang zu Reaktionsplätzen und den Ladungstransfer zwischen  $\text{Fe}^0$  und dem Kontaminanten erschweren kann. Es bestehen auch Optimierungsansätze, die von der Stimulierung biologischer Abbauvorgänge durch die  $\text{H}_2$ -Entwicklung an  $\text{Fe}^0$  ausgehen. So konnten WEATHERS et al. (1995) eine Steigerung des TCM-Abbau um einen Faktor 37 durch das Mitwirken von Mikroorganismen gegenüber dem rein abiotischen System erzielen.

## 2.5 Einflußfaktoren auf die hydraulische Permeabilität

Für die Gewährleistung einer kontinuierlichen Passage von kontaminiertem Grundwasser durch eine  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand oder das Gate eines Funnel-and-gate-Systems, ist es zwingend erforderlich, daß das reaktive  $\text{Fe}^0$ -Granulat eine höhere Permeabilität als der umgebende Aquifer aufweist. Hiervon abweichende Bedingungen würden zum Umströmen der Grundwassersanierungsanlage führen. Mit der Bildung von Präzipitaten auf den Eisenoberflächen und der Entwicklung einer Gasphase sind grundsätzlich zwei Prozesse gegeben, die zu einer Verringerung der Porosität innerhalb des Reaktionsmaterials führen können.

### 2.5.1 Gasentwicklung

Die Beeinflussung der hydraulischen Permeabilität eines  $\text{Fe}^0$ -Reaktorssystems durch die Bildung einer Gasphase hängt grundsätzlich von der Quantität der Gasphase ab, und diese wiederum vom Umfang der anaeroben Korrosion. Die Löslichkeit von  $\text{H}_2$  liegt bei rund 0.75 mmol/l (100 kPa  $\text{H}_2$  und 25°C; (DEAN, 1992)) und bei überschreiten der Sättigungskonzentration bildet sich eine Gasphase. Andere im Grundwasser gelösten Gase können für die Entwicklung einer Gasphase innerhalb des  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraumes aufgrund der vorherrschenden geochemischen Bedingungen (niedriger Eh, hoher pH) ausgeschlossen werden.

Das Ausmaß der anaeroben Korrosion wird sowohl durch den Wasserchemismus als auch durch materialspezifische Eigenschaften des Eisens gesteuert. Unter letzteren wirkt sich vor allem die Elementzusammensetzung der Eisenmaterialien auf dessen Neigung zur Korrosion aus (TÖDT, 1961; KAESCHE, 1990). In größeren Mengen hergestelltes und kommerziell erhältliches Eisen ist nie völlig rein, vielmehr handelt es sich um Legierungen mit Reinheitsgraden bis um 95 %. Die Wirkung der verschiedenen Nebenelemente kann korrosionshemmend oder auch -fördernd sein, eine exakte Ableitung zur Wirkung der Nebengemengteile ist bisher nur teilweise bekannt. Auch die Herstellungsmethoden des Eisens können dessen Reaktivität beeinflussen, so zeigt sich z.B. durch die kalte Deformation von  $\text{Fe}^0$  eine korrosionssteigernde Wirkung. Insgesamt läßt sich die Neigung einer  $\text{Fe}^0$ -Sorte zur  $\text{H}_2$ -Bildung durch den Betrag der Überspannung beschreiben, der die Auslenkung der Reaktion vom Gleichgewichtspotential bezeichnet.

#### **Ergebnisse:**

Innerhalb einer Reihe von Säulenversuchen mit unterschiedlichen Materialien und Wässern, bei denen der Austrag der  $\text{H}_2$ -Gasphase aus den Säulen bestimmt wurde, sollte der Einfluß der  $\text{H}_2$ -Gasbildung auf die Permeabilität untersucht werden. Ziel dieser Untersuchungen war die Quantifizierung der  $\text{H}_2$ -Entwicklung an den verwendeten Eisensorten unter praxisnahen komplexen Bedingungen (typischer Elektrolythintergrund, mikrobielle Besiedelung), bei Verwendung eines willkürlich gewählten CKW-kontaminierten Standortwassers. Weiterhin

sollte sich zeigen, welchen Einfluß die Parameter pH-Wert, Abstandsgeschwindigkeit und organische gelöste Komponenten wie TCE und PCE auf die H<sub>2</sub>-Entwicklung haben.

Anhand der Ergebnisse der Säulenversuche lassen sich eindeutige Aussagen zur Wasserstoffentwicklung an den jeweiligen Eisensorten treffen. Unter allen durchgeführten Versuchsbedingungen zeigte das Schwammeisen die höchste Wasserstoffentwicklung in bezug auf die eingesetzte Eisenmasse. Wie für das Schwammeisen, konnte in geringerem Ausmaß auch für das Graugußgranulat und den Betonzuschlag, bis auf den Versuchsbeginn, kontinuierlich eine so hohe Wasserstoffentwicklung nachgewiesen werden, daß eine permanente Übersättigung der Lösung und somit die Bildung einer Gasphase erfolgte. Die Reaktionsfähigkeit des Hartgußstrahlmittels hingegen lag in einem wesentlich niedrigerem Bereich, so daß nur zeitweise eine H<sub>2</sub>-Gasfreisetzung stattfand.

Der Austrag des Wasserstoffs aus der Säule fand nicht kontinuierlich statt, da daß H<sub>2</sub>-Gas vor der Entgasung aus dem Reaktor zeitweise im Porenraum der Eisenmaterialien zurückgehalten wurde. Ein solches Gasclogging im Porenraum konnte aufgrund der Versuchsanordnung nicht langfristig erhalten bleiben, da die Entgasung in Strömungsrichtung durch die Förderhöhe der eingesetzten Schlauchpumpen von 5 bis 6 bar gewährleistet wurde. Bei einer potentiellen Anwendung von Eisen als Wasserstoffgenerator sollte daher eine entsprechende Entgasung bzw. die erschwerte Entgasung berücksichtigt werden.

Innerhalb der Säulenversuche mit synthetischen Zulaufösungen, die zur Untersuchung des Einflusses der Parameter pH-Wert, CKW-Konzentration und Abstandsgeschwindigkeit auf die Wasserstoffentwicklung durchgeführt wurden, ließ sich eine reaktivitätssteigernde Wirkung von H<sup>+</sup> zeigen. Durch eine Änderung des pH-Wertes von 7 auf 4 ließ sich beim Schwammeisen die Wasserstoffentwicklung von 1.9 auf 2.3 mmol·d<sup>-1</sup>·kg(Fe)<sup>-1</sup> und beim Betonzuschlag von 1.1 auf 1.6 mmol·d<sup>-1</sup>·kg(Fe)<sup>-1</sup> erhöhen (Tab. 11). Für das Hartgußstrahlmittel konnte die Wasserstoffentwicklung nur bei pH 4 mit 0.16 mmol·d<sup>-1</sup>·kg(Fe)<sup>-1</sup> bestimmt werden, im neutralen pH-Bereich erfolgte keine Freisetzung einer H<sub>2</sub>-Gasphase. Somit steht einer Steigerung der H<sup>+</sup>-Konzentration um den Faktor 1000 lediglich eine Zunahme der Wasserstoffentwicklung um einen Faktor von 1.2 bzw. 1.5 gegenüber, so daß über den gesamten beobachteten pH-Bereich kein stöchiometrischer Umsatz erfolgen kann. Dies steht im Einklang mit bisherigen Untersuchungen, die eine Reaktionssteigerung der anaeroben Korrosion durch höhere H<sup>+</sup>-Konzentrationen nur im sauren Milieu (ab pH 4) zeigten, während im neutralen und alkalischen Bereich kein direkter Einfluß besteht (z. B. TÖDT, 1961; REARDON, 1995).

Durch die Zugabe von TCE in Konzentrationen von 0.07 und 0.13 mmol/l ergab sich keine erkennbare Änderung der Gasentwicklung, wogegen sie sich durch Steigerung des Durchflusses erhöhte. Dieses Verhalten konnte sowohl beim Betonzuschlag als auch beim Schwammeisen beobachtet werden.

Tab. 11: Durchschnittliche Wasserstoffentwicklungsraten für die Säulenversuche mit verschiedenen synthetischen Zulaufösungen.

			<b>Wasserstoffentwicklung [mmol·d<sup>-1</sup>·kg(Fe)<sup>-1</sup>]</b>		
pH	TCE [mmol/l]	v <sub>a</sub> [cm/d]	Hartgußstrahlmittel	Betonzuschlag	Schwammeisen
4	0	60	0.16	1.6	2.3
7	0.13	20	n. bestimmbar (max. 0.035)	0.8	1.2
7	0.07	30	n. bestimmbar (max. 0.053)	1.0	1.3
7	0	15	n. bestimmbar (max. 0.026)	0.7	1.4
7	0	30	n. bestimmbar (max. 0.053)	0.8	1.6
7	0	70	n. bestimmbar (max. 0.123)	1.1	1.9

Der Vergleich zwischen den verschiedenen Versuchsreihen mit Eisen als Reaktionsmaterial, zeigt für das Schwammeisen und das Hartgußstrahlmittel höhere Wasserstoffentwicklungsraten bei Verwendung eines CKW-kontaminierten Standortwassers als für vergleichbare Versuchsbedingungen einer synthetischen Zulauflösung (pH 7, TCE: 0.07 mmol/l, v<sub>a</sub>: 30 cm/d) (vgl. Tab. 11 und Tab. 12). Für das Schwammeisen beträgt die Wasserstoffentwicklung mit Standortwasser 2.8 mmol·d<sup>-1</sup>·kg(Fe)<sup>-1</sup>, wohingegen die synthetische Zulauflösung einen Wert von 1.3 mmol·d<sup>-1</sup>·kg(Fe)<sup>-1</sup> liefert. Beim Hartgußstrahlmittel erfolgt die entsprechende Abnahme von 0.005 mmol·d<sup>-1</sup>·kg(Fe)<sup>-1</sup> zu 'nicht bestimmbar'.

Tab. 12: Durchschnittliche Wasserstoffentwicklungsraten für die Säulenversuche mit CKW-kontaminiertem Standortwasser.

<b>Wasserstoffentwicklung [mmol·d<sup>-1</sup>·kg(Fe)<sup>-1</sup>]</b>		
Hartgußstrahlmittel	Graugußgranulat	Schwammeisen
0.0050	0.2	2.8

In allen mit Standortwasser betriebenen Säulenversuchen kommt es durch den pH-Anstieg zur Bildung von Siderit- und Calcit-Präzipitaten (vgl. SCHLICKER, eingereicht), die eine Dissoziation von  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (vgl. [59] und [60]) erfordert.



Das hierbei freigesetzte  $\text{H}^+$  kann durch das elementare Eisen reduziert werden und Wasserstoffgas bilden [61].



Diese kathodische Reduktion von  $\text{H}^+$  sowie die durch die Protolyse von  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{H}_2\text{CO}_3$  begünstigte Auflösung von passivierenden Oxidschichten sind für die korrosionssteigernde Wirkung von karbonatreichen Wässern verantwortlich. Der Karbonatgehalt einer Lösung kann daher zu einer erhöhten Wasserstoffbildung führen, wie sie in unseren Versuchen beobachtet wurde. Infolge der fortschreitenden Bildung von Karbonatphasen ist längerfristig jedoch mit einer Umkehrung dieses Effektes zu rechnen.

Ebenfalls passivierend und damit inhibierend auf die Wasserstoffentwicklung wirkt sich die Bildung von Fe(III) im Reaktionsraum aus, die besonders durch stärkere Oxidationsmittel wie Nitrat und Sauerstoff erfolgt.

Ein eindeutiger Einfluß mikrobieller Aktivität auf die Wasserstoffentwicklung konnte bei den Säulenversuchen mit CKW-kontaminiertem Standortwasser innerhalb des Beobachtungszeitraumes nicht beobachtet werden. Dies ist zum einen auf die ausgebliebene Etablierung sulfatreduzierender Bakterien zurückzuführen sowie auf unterschiedliches Verhalten der Wasserstoffentwicklungsraten für die verschiedenen Eisensorten während des Zeitraumes, für den das Einsetzen denitrifizierender Bakterien anzunehmen ist.

Es ist jedoch bekannt, daß die Sulfatreduktion, die abiotisch gehemmt und ausschließlich mikrobiell erfolgt (SCHLEGEL, 1992), korrosionsbeschleunigend wirkt. Dies ist auf die Verstärkung der kathodischen Reaktion durch Verwendung polarisierenden Wasserstoffs von sulfatreduzierenden Bakterien (VON WOLZOGEN KÜHR & VAN DER VLUGST, 1934; BOOTH et al., 1968) und den beschleunigten Ladungstransfer infolge von Lokalelementbildungen durch den Kontakt von  $\text{Fe}^0$  und präzipitierenden Eisensulfiden (SARDISCO & PITTS, 1965; BOOTH et al., 1968) zurückzuführen.

Das Ausmaß der anaeroben Korrosion hängt neben den dargestellten Einflüssen, die sich aus der Zusammensetzung des zu sanierenden Grundwassers und möglicher mikrobieller

Prozesse ergeben können, grundsätzlich vom Standard-Redoxpotential des korrodierenden Metalls ab (Fe:  $E^\circ = -0.44 \text{ V}$ ). Hierbei wird die  $\text{H}_2$ -Freisetzung durch die Überspannung der Wasserstoffentwicklung gehemmt, die entweder in einer erschwerten Entladung der Wasserstoffionen oder in einer Reaktionsverzögerung beim Zusammentritt der entladenen Wasserstoffatome zum Wasserstoffmolekül ihre Ursache hat (TÖDT, 1961). Hierdurch verschiebt sich für kommerzielle Eisensorten das Standardpotential des reinen Metalls um den Betrag der Überspannung hin zu einem realen Arbeitspotential (HÖMIG, 1991).

Anhand der innerhalb dieser Studie erhaltenen experimentellen Ergebnisse für die Wasserstoffentwicklung wurde versucht mit Hilfe geochemischer thermodynamischer Modellrechnungen die metallspezifische Größe der Wasserstoffüberspannung für die einzelnen Eisensorten abzuschätzen. Mit dem Einsatz des modifizierten thermodynamischen Modellprogramms PHREEQC (PARKHURST, 1995) können für unterschiedliche Überspannungen aus den resultierenden Arbeitspotentialen mittels der Nernstschen Gleichung für Gleichgewichtsbedingungen des Systems  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$  die zugehörigen Wasserstoffkonzentrationen berechnet werden. Hierbei wurde die Bildung von Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) auf der Eisenoberfläche als thermodynamisch stabile und experimentell nachgewiesene Phase (ODZIEMKOWSKI & GILLHAM, 1997; SCHLICKEK et al., 1998) berücksichtigt. Der sich ergebende Zusammenhang zwischen Wasserstoffgleichgewichtskonzentration und der einer Eisensorte zugehörigen Überspannung ( $\bar{U}$ ) läßt sich durch Gleichung [62] beschreiben:

$$[62] \quad H_2 [\text{mmol}] = 519 e^{-58.6 \bar{U} [\text{V}]}$$

Die Daten der Säulenversuche mit synthetischen Zulaufösungen (pH 7, kein TCE,  $v_a = 30 \text{ cm/d}$ ) ergaben für das Gleichgewicht dieses Systems ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$ ) Überspannungen von 0.079 V für den Betonzuschlag und 0.076 V für das Schwammeisen. Da für das Hartgußstrahlmittel unter identischen Bedingungen keine Wasserstoffentwicklung gemessen werden konnte, erfolgte hierfür auch keine Berechnung der Überspannung. Anhand der resultierenden Arbeitspotentiale von 0.361 V (Betonzuschlag) und 0.364 V (Schwammeisen), die sich aus den berechneten Überspannungen ergeben, läßt sich das System genauer beschreiben als mit dem Standardpotential von 0.44 V. Die Arbeitspotentiale können in Gleichgewichtskonstanten umgerechnet und in thermodynamischen Modellprogrammen verwendet werden, und erlauben somit eine bessere Prognose der Massenumsätze, Reaktionspfade und Veränderung der Wasserzusammensetzung bei der Passage eines komplex zusammengesetzten Wassers durch einen  $\text{Fe}^0$ -Reaktor.

Um zu überprüfen inwieweit die Reaktivität der Eisensorten von der vorhandenen Oberfläche abhängt, wurden die Wasserstoffentwicklungsraten auf das Verhältnis von Oberfläche/Masse normiert (Tab. 13). Hierbei zeigt sich, daß unter pH-neutralen Bedingungen das Verhältnis zwischen Schwammeisen und Betonzuschlag zwar geringer wird als durch Normierung auf die Eisenmasse, der qualitative Unterschied bleibt jedoch bestehen. Unter sauren

Bedingungen (pH 4) liegen dagegen die auf die Oberfläche bezogene Wasserstoffentwicklung für alle drei untersuchten Eisensorten in der gleichen Größenordnung.

Tab. 13: Vergleich der Wasserstoffentwicklungsraten unter verschiedenen Versuchsbedingungen nach (a) Normierung auf die Eisenmasse und nach (b) Normierung auf die Oberfläche für die Eisensorten Hartgußstrahlmittel (HS), Betonzuschlag (BZ) und Schwammeisen (SE).

	HS	BZ	SE
(a)	Wasserstoffentwicklung [ $\text{mmol}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kg}(\text{Fe})^{-1}$ ]		
(bei pH 7, o. TCE, 30cm/d)	n. bestimmbar	0.82	1.6
(bei pH 4, o. TCE, 60cm/d)	0.16	1.6	2.3
(b)	Wasserstoffentwicklung [ $\mu\text{mol}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ]		
(bei pH 7, o. TCE, 30cm/d)	n. bestimmbar	1.64	2.52
(bei pH 4, o. TCE, 60cm/d)	3.72	3.20	3.65

Die Differenz zwischen dem pH-unabhängigen Redoxpotential des  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ -Gleichgewichts und dem pH-abhängigen Redoxpotential der unteren Stabilitätsgrenze von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ) steigt mit zunehmender  $\text{H}^+$ -Konzentration an, d.h. mit fallendem pH entfernt sich das System  $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^0$  weiter vom Gleichgewicht. Die Hemmung der  $\text{H}_2$ -Bildung durch die verhältnismäßig kleine Überspannung kommt daher bei kleineren pH-Werten nicht mehr zum tragen, so daß bei niedrigeren pH-Werten das Ausmaß der Reaktion im wesentlichen von der Größe der reaktiven Eisenoberfläche abhängig ist.

### **Bewertung der Wasserstoffentwicklung**

Der in dieser Arbeit gewählte Versuchsaufbau (senkrechte Durchströmung der 1-D Säulen von unten nach oben) favorisiert den Austrag der Gasphase und ist im Vergleich zu einer Feldanwendung sicherlich als eine "best case" Abschätzung bezüglich möglicher Permeabilitätsverluste durch die sich bildende Gasphase zu bewerten. Aber auch ein Abstrom des Wasserstoffgases aus dem Reaktor in den Aquifer ist nicht völlig problemlos, stellt er doch einen Eintrag an Reduktionspotential in den Aquifer dar, was eine starke Ausbreitung einer Reduktionsfahne befürchten läßt. Dies würde in eisenreichen Aquiferen zu einer weiteren Auflösung von Eisen(III)festphasen und somit zu einer weiteren Mobilisierung von Eisen (als  $\text{Fe}^{2+}$ ) im Aquifer führen. Ebenso wie ein Entweichen in den Aquifer stellt ein Ausgasen des Wasserstoffes in die Atmosphäre ein hohes Risiko aus



Explosionsschutzgründen dar. Ferner ist damit zu rechnen daß die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe aus dem Reaktor in die darüberliegende Atmosphäre gestrippt werden können.

Eine logische Konsequenz dieser Argumente wäre, daß Eisensorten mit starker Entwicklung von Wasserstoffgas für eine Feldanwendung nicht in Betracht gezogen werden sollten. Aufgrund der geringen Materialkosten des Schwammeisens oder und der guten TCE-Abbauleistung des Betonzuschlages fanden diese Eisensorten dennoch innerhalb der  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand am Standort Rheine Verwendung (vgl. Kapitel 3.3.1). Aus Explosionsschutzgründen wurde hier, als direkte Folge der durchgeführten Laborversuche, eine Gasdrainage oberhalb des  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraumes installiert. Die so aufgefangenen Wasserstoffmengen bestätigten während des anfänglichen Betriebs die aus den Laborversuchen gewonnen Erkenntnisse. Nach einem Beobachtungszeitraum von zwei Monaten zeigten die Analysen des aufgefangenen Gases jedoch einen rückläufigen Trend bis nach einem halben Jahr kein Wasserstoff mehr detektiert werden konnte. Dieser Rückgang ist auf die Etablierung von sulfat- und nitratreduzierenden Mikroorganismen zurückzuführen, was zwar bisher nicht direkt bewiesen werden konnte (hierfür fehlen die notwendigen mikrobiologischen Untersuchungen) die während des gleichen Zeitraumes erfolgte, wie sich anhand der anorganischen Grundwasseranalysen ableiten ließ.

Da auch für den Betrieb weiterer  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswände, die teilweise eine bisherige Laufzeit von bis zu sieben Jahren aufweisen, keine Permeabilitätsverringerungen infolge von Gasphasenentwicklung bekannt sind, kann also davon ausgegangen werden, daß in dieser Hinsicht keine hydraulischen Beeinträchtigungen zu erwarten sind. Bezüglich des Schadstoffabbaus sind sogar durchaus Vorteile durch die  $\text{H}_2$ -Entwicklung zu erwarten. So berichten WHEATERS et al. (1995) von einer starken Beschleunigung der abiotischen Reaktionsraten durch Koppelung von abiotischen und mikrobiellen Prozessen. Methanogene Kulturen nutzen den durch Korrosion erzeugten Wasserstoff zur Reduktion von Kohlendioxid und können so Trichlormethan co-metabolisch zu Dichlormethan reduzieren. Auch in durchströmten Reaktoren konnte eine Zunahme der Abbauraten von TCE nach Einsetzen einer mikrobieller Sulfatreduktion beobachtet werden (WÜST et al., 1998). Ob der durch Korrosion von Eisen erzeugte Wasserstoff auch Reduktionsäquivalente zur Dechlorierung an katalytischem Eisen liefert und somit zu einer erheblichen Steigerung der Reaktionsraten führen kann, ist derzeit noch nicht geklärt.

Neue Ansätze zur Sicherung und Sanierung CKW-kontaminierter Aquifere – wie mikrobielle in-situ Verfahren oder aber abiotische katalytische Abbauprozesse- basieren auf der Dotierung des Grundwasserleiters mit  $\text{H}_2$ . Für diese Technologien besteht also die Möglichkeit, die auch bereits wahrgenommen wird,  $\text{Fe}^0$  als  $\text{H}_2$ -Generator zu nutzen.

## 2.5.2 Präzipitatbildungen

Die Redoxreaktionen in Fe<sup>0</sup>-Reaktionsräumen (z.B. Reduktion von TCE, Nitrat, Chromat, Sulfat und Chromat) führen in allen Fällen zur Bildung von Fe(II)- und Hydroxidionen. Dabei kann es in Abhängigkeit von der chemischen Grundwasserbeschaffenheit zur Übersättigung und Fällung von (hydr)oxidischen, sulfidischen, phosphatischen oder karbonatischen Eisenmineralen kommen (Tab. 14). Der Grad der Übersättigung ist an den metallischen Oberflächen generell am größten (BOHNSACK, 1989), so daß diese Präzipitate als überwiegend metallbedeckende Schichten ausfallen. Insbesondere im Langzeitbetrieb ist dabei zu erwarten, daß diese Festphasen neben der Entwicklung von Gasphasen (H<sub>2</sub>-Gas) zu Porositäts- bzw. Permeabilitätsverringerungen in den Fe<sup>0</sup>-Reaktionsräumen führen können.

Tab. 14: Assoziationsreaktionen einiger wichtiger Präzipitate und deren Gleichgewichtskonstanten (logK) (Daten aus <sup>(1)</sup>: BOHNSACK (1984), <sup>(2)</sup>: BALL & NORDSTROM (1991), <sup>(3)</sup>: REFAIT & GÉNIN (1992), <sup>(4)</sup>: GÉNIN et al. (1996), <sup>(5)</sup>: PARKHURST (1995), <sup>(6)</sup>: EBERT (1997)).

Reaktion	Mineral	logK
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$	Fe(OH) <sub>2</sub>	- 15.00 <sup>(1)</sup>
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+$	Magnetit	- 3.74 <sup>(2)</sup>
$2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+$	Maghämit	- 6.39 <sup>(2)</sup>
$4 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- = \text{Fe}_4(\text{OH})_8\text{Cl} + 8 \text{H}^+ + \text{e}^-$	Green-Rust I	- 41.66 <sup>(3)</sup>
$6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 12 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	Green-Rust II	- 58.04 <sup>(4)</sup>
$\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- = \text{FeS} + \text{H}^+$	Mackinawit	+ 4.65 <sup>(5)</sup>
$3 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-} + 8 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	Vivianit	+ 36.00 <sup>(5)</sup>
$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3$	Siderit	+ 10.89 <sup>(5)</sup>
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$	Calcit	+ 8.48 <sup>(5)</sup>
$\text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{MnCO}_3$	Rhodochrosit	+ 11.13 <sup>(5)</sup>
$2 \text{Cr}(\text{OH})_2^+ = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	Eskolait	+ 3.39 <sup>(6)</sup>
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$	Cr(OH) <sub>3</sub>	+ 1.75 <sup>(6)</sup>

So deuteten schon einfache Mineral-Sättigungsberechnungen mit dem Modellprogramm PHREEQE an, daß bei der Durchströmung eines Fe<sup>0</sup>-Reaktionsraumes (Abmessung: 1m x 1m x 1m; Porosität: 0.4; Durchströmung mit 1 Porenvolumen/Tag) mit sauerstoffgesättigtem Wasser die Ausfällung von Hämatit zu einer Verringerung des Porenraum um 1% nach 10 Jahren führen würde. Dieser Wert wäre nicht kritisch, wenn sich die Präzipitate homogen im

gesamten Porenraum verteilen würden. Die in Kapitel 2.4.3.2 dargestellten Untersuchungsergebnisse zeigen jedoch, daß die größten Massenumsätze (und damit die Bildung neuer Festphasen) nahe des Säulenzulaufs stattfinden.

Im Zuge der Projektbearbeitung wurden zur Erfassung der potentiellen Permeabilitätsverringerungen die durchgeführten Säulenversuche mit einer Piezometerharfe überwacht. Auf den Niveaus der Probeports wurden entlang der Säule Schläuche angebracht und mit den Piezometerharfen verbunden, so daß die Messung der Druckdifferenzen entlang der Fließstrecke ermöglicht wurde. Aus Abb. 64 ist zu ersehen, wie trotz der Verwendung der homogenen kugelförmigen  $\text{Fe}^0$ -Partikel (Hartgußstrahlmittel GH-R 1 – 1.6 mm) und den geringst bis wenig mineralisierten Wässern (aerobes  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{demin})}$ , weiches aerobes Leitungswasser, Bodenseewasserversorgung) in einem relativ kurzen Zeitraum eine Verminderung der Permeabilität um eine Zehnerpotenz nahe am Säuleneinlauf auftrat.

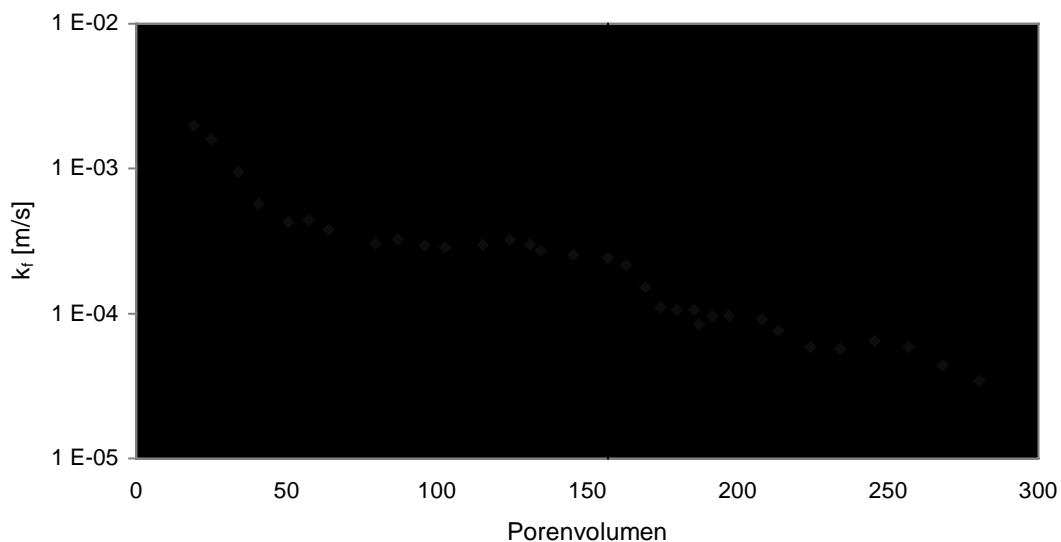


Abb. 64: Abnahme des  $k_f$ -Wertes innerhalb der ersten 20 cm einer mit Eisen (GH-R 1-1.6 mm) gefüllten Versuchssäule (Länge: 1m, d: 10 cm, Filtergeschwindigkeit 2.5 m/d).

Nachdem sich nach 50 durchgesetzten Porenvolumen (ca. 20 Tage) mit demineralisiertem Wasser keine wesentliche Änderungen der Permeabilität mehr ergab, wurde in die Säule Leitungswasser eingeleitet, und es kam zu einer erneuten Verringerung der hydraulischen Leitfähigkeit. Diese weitere Abnahme der Permeabilität ist auf die zusätzliche Präzipitation von calciumkarbonatischen und eisenkarbonatischen Phasen zurückzuführen, so wurde während der Reaktorpassage kontinuierlich ca. 50 % der Karbonatzulaufkonzentration des Bodenseewassers aus der Lösung entzogen. Eine Gasphasenentwicklung konnte während dieses Experimentes nicht beobachtet werden. Andere Säulenversuche mit dem eingesetzten  $\text{Fe}^0$ -Hartgußstrahlmittel bestätigten, daß beim Betrieb mit in pH-neutralen Wässern keine Gasfreisetzung auftritt, so daß davon auszugehen ist, daß die in Abb. 64 dargestellte Permeabilitätsverringerung überwiegend auf Präzipitatbildungen zurückzuführen ist.

### 3. Konsequenzen für die Sanierungspraxis

#### 3.1 Thermodynamische Modellrechnungen zur Prognose der Grundwasserbeschaffenheit im Abstrom

*Der folgende Abschnitt ist eine gekürzte Wiedergabe der Veröffentlichung:*

*Schlicker, O., Ebert, M., Schad, H., Wüst, W. & Dahmke, A. (1998): Geochemische Modellierung zur Abschätzung der Grundwassergüte im Abstrom von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden. – TerraTech, 1/98, 43-46*

Der Einsatz von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden zur reduktiven in-situ-Dekontamination von LHKW-belasteten Grundwässern wird zur Zeit aus ökonomischen Gründen immer häufiger in Erwägung gezogen. Das Einbringen von elementarem Eisen in den Grundwasserleiter kann dabei zu Redox- und Fällungsreaktionen führen, die die Beschaffenheit des Grundwassers deutlich verändern können. Aus wasser-rechtlicher Sicht ist damit ein Benutzungstatbestand gegeben, bei dem schon im voraus geprüft werden sollte, ob eine Schädigung des Grundwassers zu erwarten ist. In diesem Beitrag soll auf Grundlage thermodynamischer Modellrechnungen ein Ansatz zur Prognose der Grundwasser-beschaffenheit im Abstrom von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden vorgestellt werden, der zunächst teure und langwierige Laborversuche ersetzen kann.

Für die Berechnungen wurde das Modellprogramm PHREEQC (PARKHURST, 1995) verwendet. Das Modell basiert auf Grundlage der chemischen Gleichgewichtsthermodynamik und liefert generell ohne Berücksichtigung von Reaktionskinetiken die Gleichgewichtszustände für definierte Prozesse (Redox-, Säure-Base-, Mineralgleichgewichte). Zur Modellierung des TCE-Abbaus wurde der bestehende Datensatz hinsichtlich der thermodynamischen Daten für die Festphasen Fe<sup>0</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub> und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sowie der beteiligten organischen Spezies TCE, 1,2-Dichlorethen (cis), Vinylchlorid und Ethen ergänzt. Sämtliche Berechnungen wurden für Standardbedingungen (25 °C, 1 bar) durchgeführt, prinzipiell können jedoch auch die Temperaturabhängigkeiten der Thermodynamik aquatischer Systeme bei PHREEQC-Modellierungen berücksichtigt werden. Die Gleichgewichtskonstanten werden dabei auf Grundlage der VAN'T HOFF-Gleichung variabel für die angegebenen Temperaturen berechnet. Die Modellierung der Metall/Wasser-Wechselwirkungen erfolgte in zwei Teilschritten: Zunächst wurde auf Grundlage der experimentell bestimmten Gehalte an Oxidationsmitteln (O<sub>2</sub>, TCE, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) die Oxidation von elementarem Eisen simuliert und daraus die Sättigungszustände der im Gleichgewicht zu Fe<sup>0</sup> stehenden Abstromlösungen berechnet. Die Sättigungszustände werden mit dem Sättigungsindex beschrieben, der sich nach Gl. [63] aus dem Ionenaktivitätsprodukt und dem Löslichkeitsprodukt der jeweiligen Festphase berechnet.

[63]

$$SI = \log (IAP/LP)$$

IAP: Ionenaktivitätsprodukt

LP: Löslichkeitsprodukt

Positive Sättigungsindizes bedeuten, daß das Löslichkeitsprodukt der entsprechenden Festphase überschritten ist und diese im thermodynamischen Gleichgewicht zur Fällung kommen kann.

In einem zweiten Schritt wurden die Wässer, entsprechend der vorhandenen Analysen, mit  $Fe^0$  und zusätzlich mit den übersättigten Mineralphasen ins Gleichgewicht gesetzt. Die Plausibilität der Modellierungen wurde auf Basis der experimentellen Ergebnisse überprüft.

### **Ergebnisse:**

Die Simulation der  $Fe^0$ -Oxidation, d.h. die Berechnung der Sättigungszustände nach Gleichgewichtseinstellung zu  $Fe^0$  zeigt für alle eingegebenen Wasserchemismen deutliche Übersättigungen der (hydr)oxidischen Mineralphasen Magnetit und Amakinit an (Abb. 65). Es wird auch deutlich, daß der Grad der Übersättigung reiner Fe(III)-Phasen wie z.B. Hämatit durch die Reduktion oxidativer Kontaminanten wie TCE (ca. 20 mg/l) oder  $NO_3^-$  (10 mg/l) deutlich ansteigt. Die Zugabe von Fällungspartnern wie  $PO_4^{3-}$  (10 mg/l, 100 mg/l) führt zu deutlichen Übersättigungen des Fe(II)-Phosphates Vivianit. Die röntgendiffraktometrischen Analysen der in den Experimenten auf den Eisenoberflächen gebildeten Präzipitate bestätigen im wesentlichen diese Ergebnisse, insbesondere Magnetit konnte in nahezu allen Proben nachgewiesen werden. Vergleicht man die aus den Magnetit- bzw. Vivianit-Gleichgewichtsberechnungen resultierenden pH-Werte mit den am Ablauf der  $Fe^0$ -Reaktoren gemessenen, so wird ersichtlich, daß sich diese nur unwesentlich unterscheiden (Abb. 66).

Daraus läßt sich schließen, daß sich nach einer Residenzzeit von etwa 2 Tagen im  $Fe^0$ -Reaktionsraum zwischen gefällter Festphase und der resultierenden Lösung ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat.

Die Differenzen um bis zu drei pH-Einheiten am Ablauf der verschiedenen Experimente erklären sich aus der Existenz bzw. dem Fehlen einer pH-begrenzenden Festphase (Magnetit), dem Ausmaß der Dechlorierung von TCE sowie der Reduktion von  $NO_3^-$ . Bei eventuell auftretenden  $NO_3^-$ -Belastungen im Grundwasser ist aus thermodynamischer Sicht bei der Passage durch eine  $Fe^0$ -Reaktionswand von einer vollständigen Reduktion zu Ammonium-Stickstoff ( $NH_4^+$  bzw.  $NH_3$ ) auszugehen. Läuft jedoch die  $NO_3^-$ -Reduktion unter Mitwirkung von Mikroorganismen ab, so ist wie in Vorversuchen bestätigt werden konnte, die Bildung von Ammonium-Stickstoff gehemmt.

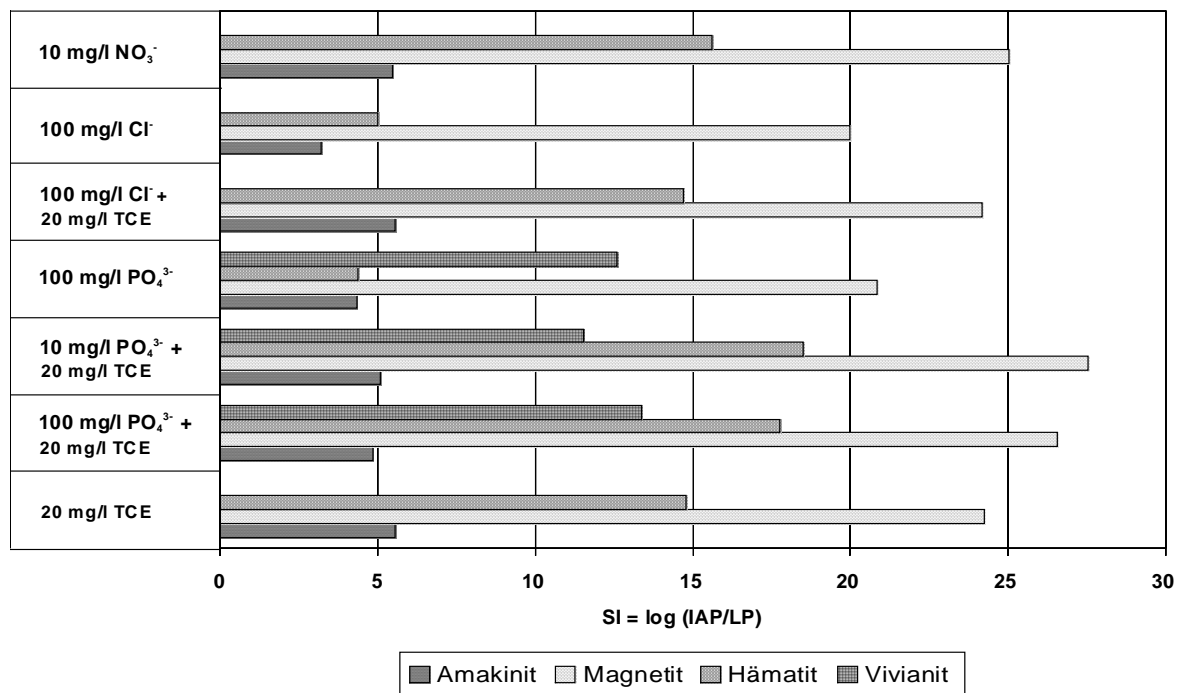


Abb. 65: Berechnete Sättigungszustände von Mineralphasen für verschiedene Wässer nach Gleichgewichtseinstellung zu Fe<sup>0</sup>.

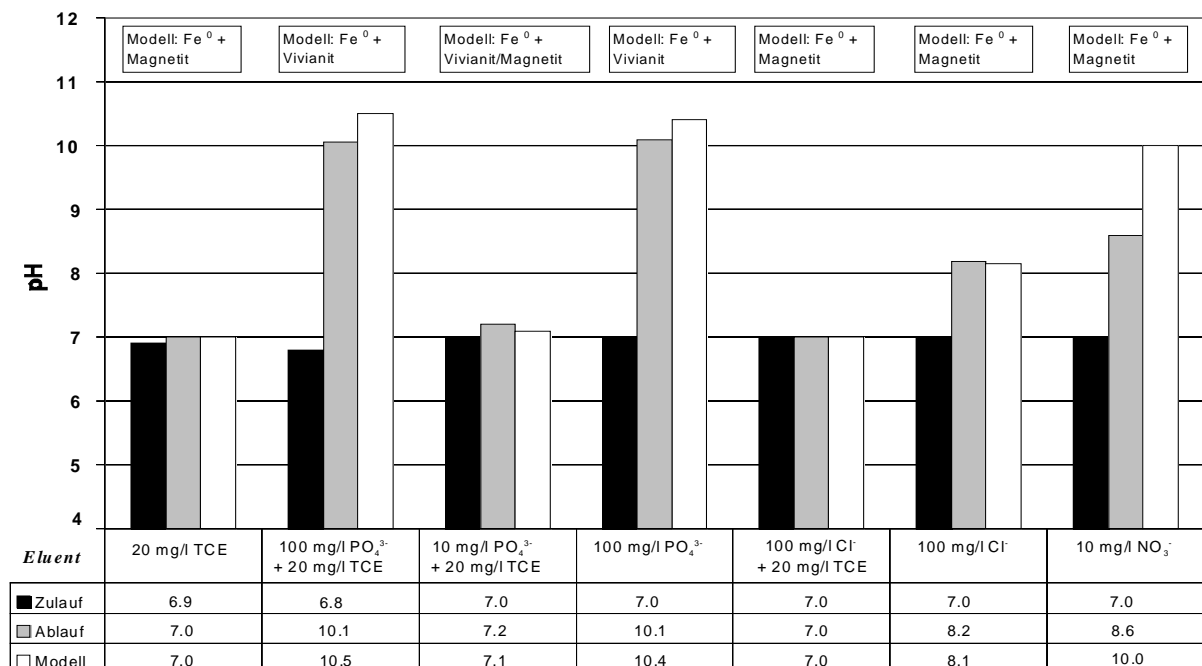


Abb. 66: Änderung des pH-Wertes (gemessen, modelliert) verschiedener Versuchslösungen nach Passage durch einen Fe<sup>0</sup>-Reaktor.

Im Hinblick auf die abstromigen  $\text{Fe}_{(\text{ges})}$ -Konzentrationen wird deutlich, daß die Anwesenheit potentieller Fällungspartner wie z.B.  $\text{PO}_4^{3-}$  (100 mg/l) und die daraus resultierende Präzipitation von Vivianit zu  $\text{Fe}_{(\text{ges})}$ -Konzentrationen ( $< 7 \mu\text{g/l}$ ) führt, die um bis zu Faktor 1000 unterhalb der Gleichgewichts-konzentrationen von Magnetit liegen und deshalb mit der Methode der Spektralphotometrie nicht mehr bestimmt werden konnten (Abb. 67). Vivianit fungiert in diesem Falle als  $\text{Fe}_{(\text{ges})}$ -begrenzende Phase.

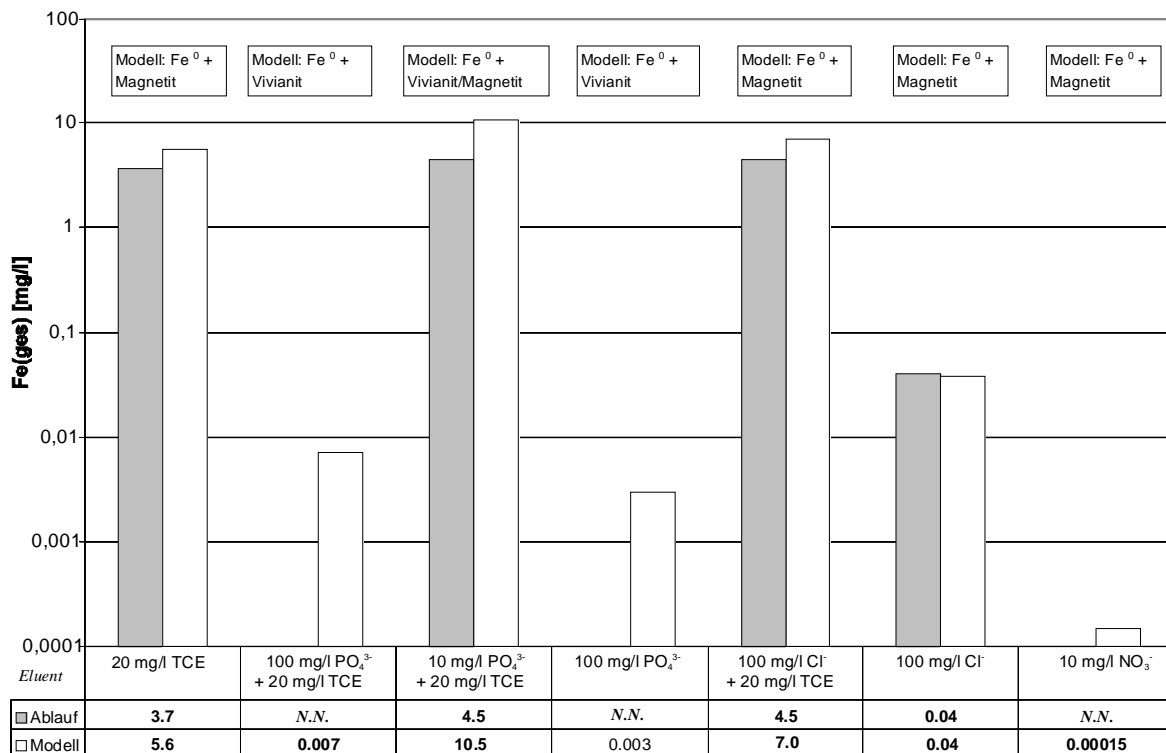


Abb. 67: Vergleich zwischen den am Ablauf der  $\text{Fe}^0$ -Reaktoren gemessenen und den modellierten (nach Gleichgewichtseinstellung zu  $\text{Fe}^0/\text{Magnetit}$  bzw.  $\text{Fe}^0/\text{Vivianit}$ )  $\text{Fe}_{(\text{ges})}$ -Konzentrationen.

In Abb. 68 sind die am Ablauf eines  $\text{Fe}^0$ -Reaktors gemessenen, sowie die modellierten pH-Werte in Abhängigkeit der Zulaufkonzentrationen des Kontaminanten TCE aufgetragen. Auch hier wird deutlich, daß der pH-Wert des Referenzsystemes ( $\text{Fe}^0/\text{TCE}/\text{H}_2\text{O}$ ) durch die oxidische Phase Magnetit gepuffert wird. Die Zugabe von  $\text{PO}_4^{3-}$  führt hingegen wieder zur Präzipitation der  $\text{Fe}_{(\text{ges})}$ -begrenzenden Phase Vivianit und damit zu höheren pH-Werten ( $>10$ ). Bleibt nun in einem  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraum das System oxidisch kontrolliert, so ist generell mit einer engen linearen Beziehung zwischen der TCE-Zulaufkonzentration und der  $\text{Fe}_{(\text{ges})}$ -Konzentrationen im Abstrom zu rechnen (Abb. 69). Die Diskrepanz zwischen den berechneten und gemessenen  $\text{Fe}_{(\text{ges})}$ -Gehalten zeigt, daß das (röntgen-diffraktometrisch nachgewiesene) Mineral Magnetit nicht als Reinphase vorliegt. So wurde insbesondere bei erhöhten Oxidationskapazitäten (wie hier z.B. durch hohe TCE-Konzentrationen) häufig die Substitution von oxidisch gebundenen  $\text{Fe}(\text{II})$  durch  $\text{Fe}(\text{III})$  beobachtet (WHITE, 1990).

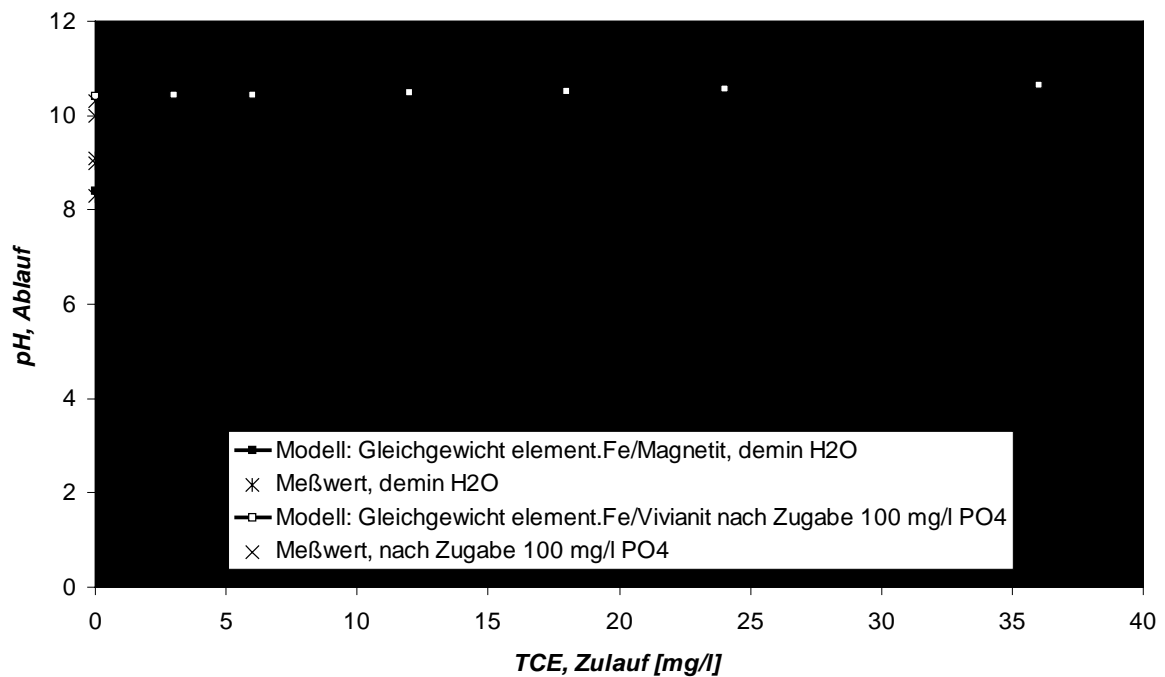


Abb. 68: Vergleich zwischen den am Ablauf der Fe<sup>0</sup>-Reaktoren (Betrieb mit demineralisiertem H<sub>2</sub>O, bzw. 100 mg/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) gemessenen und den modellierten (nach Gleichgewichtseinstellung, Fe<sup>0</sup>/Magnetit bzw. Fe<sup>0</sup>/Vivianit) pH-Werten in Abhängigkeit der TCE- Zulaufkonzentration.

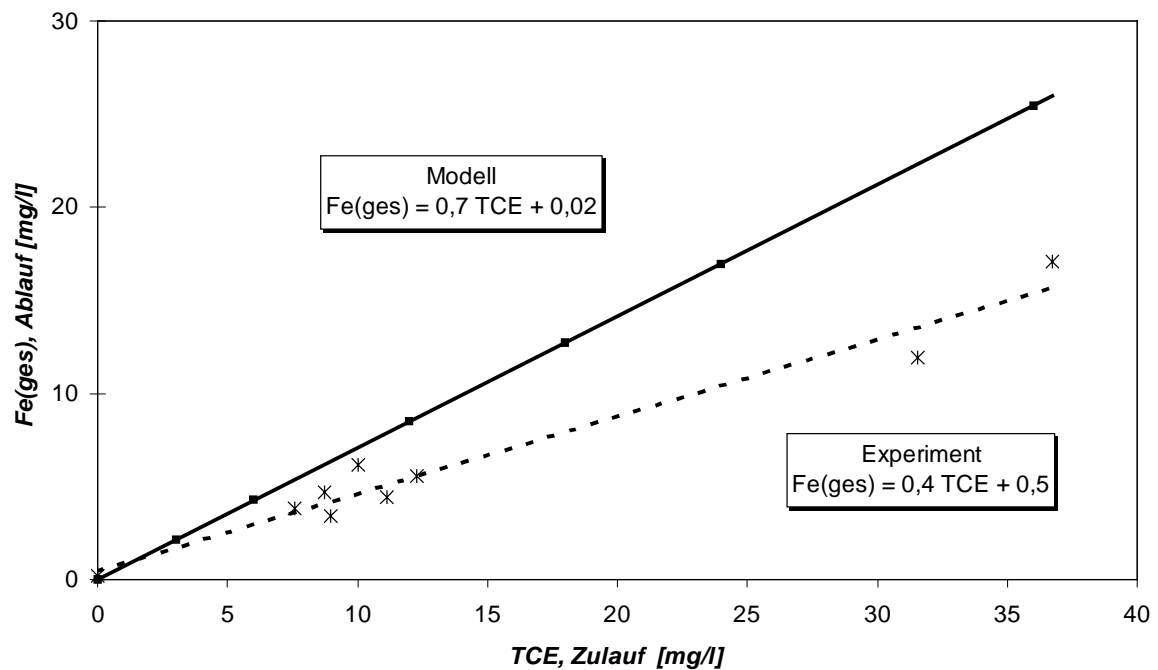


Abb. 69: Abhängigkeit der Fe<sub>(ges)</sub>-Konzentration am Ablauf der Fe<sup>0</sup>-Reaktoren (Betrieb mit de-mineralisiertem H<sub>2</sub>O) von der Zulaufkonzentration von TCE. Die modellierten Fe<sub>(ges)</sub>-Konzentrationen entsprechen dem Gleichgewichtszustand zu Fe<sup>0</sup>/Magnetit.



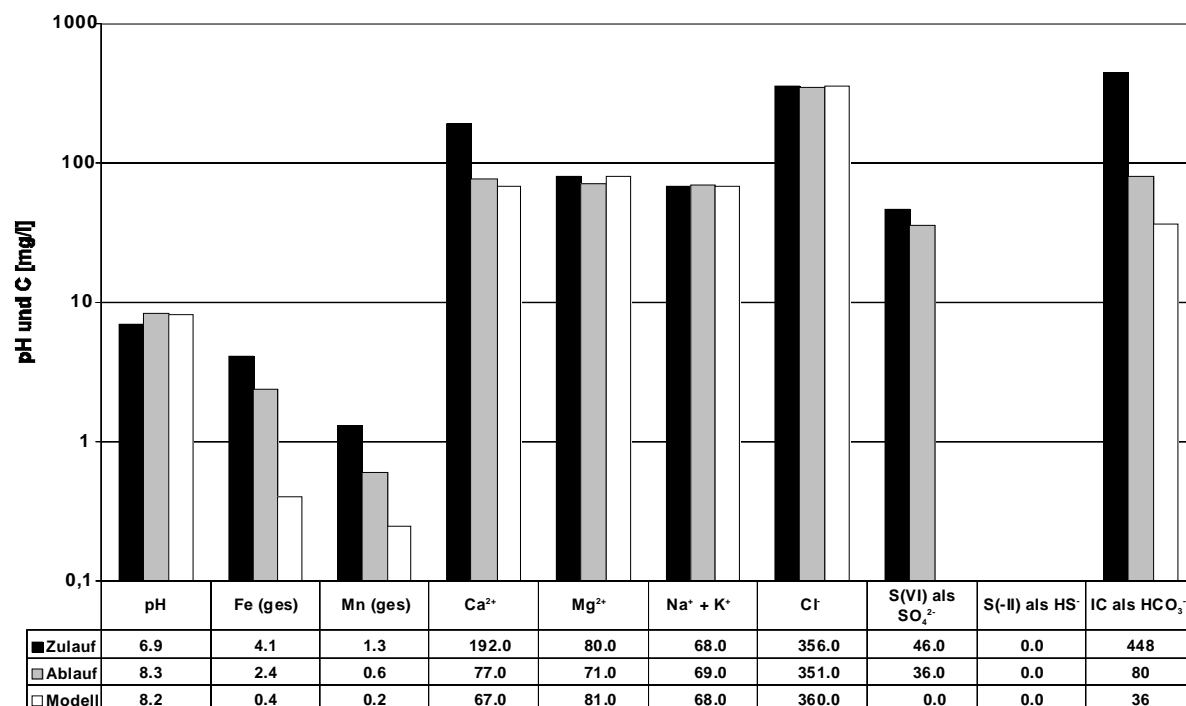


Abb. 70: Änderung der chemischen Zusammensetzung (gemessen, modelliert) eines Grundwassers nach Passage durch einen Fe<sup>0</sup>-Reaktor. Für die Modellberechnung wurde das Grundwasser mit Fe<sup>0</sup> und zusätzlich mit den Phasen Magnetit, Siderit, Calcit, FeS und Rhodochrosit ins Gleichgewicht gesetzt.

In Abb. 70 sind die Ergebnisse einer Gleichgewichtsmodellierung und die experimentell bestimmte Änderung der Grundwasserzusammensetzung nach Passage durch einen Fe<sup>0</sup>-Reaktor gegenübergestellt. In dieser Darstellung wird deutlich, daß die gemessenen Konzentrationen sich nur unwesentlich von modellierten unterscheiden. Die Berechnung erfolgte auf Basis der von der I.M.E.S. GmbH (Wangen) zur Verfügung gestellten Grundwasseranalysen. Deutlich zu erkennen sind die geringeren Ca<sup>2+</sup>- und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gehalte im Ablauf des Fe<sup>0</sup>-Reaktors, was auf eine Fällung von Calcit schließen läßt. Die Gleichgewichtsberechnung erfolgte deshalb u.a. mit der Ca<sup>2+</sup>-begrenzenden Phase Calcit und führte zu einer recht guten Übereinstimmung mit den gemessenen Konzentrationen im Ablauf des Fe<sup>0</sup>-Reaktionsraumes. Betrachtet man das Ausmaß der stets biotischen SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Reduktion, so ist zu erkennen, daß nur etwa 22 % des eingegebenen SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reduziert und damit kein Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Die HS<sup>-</sup>-Konzentrationen am Ablauf lagen unter der Nachweisgrenze und können mit der Fällung eines Eisensulfides (z.B. FeS) begründet werden. Desweiteren konnte die Pufferung des pH-Wertes (8.2) mit der pH-begrenzenden Phase Magnetit und die Abnahme der Mn-Gehalte mit der Fällung von Rhodochrosit (MnCO<sub>3</sub>) simuliert werden. Mit Ausnahme von Rhodochrosit wurde die Bildung der Mineralphasen Magnetit, Calcit und FeS durch röntgendiffraktometrische Analysen belegt.

#### Fazit:

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß mit dem Einsatz des modifizierten geochemischen Modellprogramms PHREEQC die chemische Beschaffenheit des Grundwassers am Ablauf

von Fe<sup>0</sup>-Reaktionsräumen prognostiziert werden kann. Der Ansatz der thermodynamischen Modellberechnungen repräsentiert generell geochemische Gleichgewichtszustände für die angenommenen Prozesse, d.h. kinetische Aspekte, wie z.B. die Hemmung der abiotischen SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Reduktion können nicht berücksichtigt werden. Des Weiteren sind gewisse Abweichungen zwischen gemessenen und modellierten Abstromkonzentrationen auch auf die Bildung von Mischphasen zurückzuführen, deren Gleichgewichtskonstanten meist jedoch nicht bekannt sind. Dennoch können im Hinblick auf die wasserrechtliche Genehmigungsfähigkeit von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden durchaus belastbare Aussagen gemacht werden.

Weiterhin sind mit Hilfe von PHREEQC die Berechnungen von Massenumsätzen und damit auch Abschätzungen von Porositätsverlusten in Fe<sup>0</sup>-Reaktionsräumen möglich (DAHMEKE et al., 1997). In Bezug auf die Langzeitstabilität bzw. Reaktivität können mit der Berechnung von Sättigungszuständen die Fällung potentieller Inhibitoren prognostiziert werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet eröffnet sich geochemischen Modellprogrammen auch in der Beantwortung der Frage von geochemischen Folge-reaktionen im Abstrom von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden.

Die Vielfalt dieser Fragestellungen zeigt, daß die (kostengünstige) Anwendung geochemischer Modellprogramme wie PHREEQC für die zukünftige Planung und Bewertung von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden unverzichtbar scheint.

## 3.2 Dimensionierung einer Reaktionswand

### 3.2.1 Mathematisch - konzeptionelles Modell

#### 3.2.1.1 Anforderungen an ein numerisches Modell zur Dimensionierung reaktiver Wände

Bei der Dimensionierung einer reaktiven Wand sind die Dicke der Wand und ihr Langzeitverhalten die maßgeblichen Parameter. Die erforderliche Dicke der reaktiven Füllung wird üblicherweise experimentell durch Säulenversuche bestimmt, wobei numerische Modelle unterstützend eingesetzt werden. Durch den Einsatz geeigneter Modelle können die gemessenen Konzentrationsprofile interpretiert und parametrisiert werden, wodurch z.B. eine Extrapolation der Konzentrationen über die im Säulenversuch verwendete Füllungsstärke hinaus möglich wird. Die Frage nach dem Langzeitverhalten einer reaktiven Wand ist zur Zeit noch schwer zu beantworten, da diese neue Technologie erst seit wenigen Jahren in situ eingesetzt wird und daher Messungen über lange Standzeiten fehlen. Gleichzeitig ist jedoch klar, daß die Standzeit einer reaktiven Wand ausreichend lang muß (in einer Größenordnung von 10 Jahren), damit sich die Technik finanziell gegenüber einer herkömmlichen pump-and-treat Maßnahme behaupten kann. Da auch im Labor Vorabversuche über mehrere Jahre vor Beginn einer Sanierungsmaßnahme nicht machbar sind, muß diese Wissenslücke durch numerische Modelle geschlossen werden. Die Idee dabei ist, das Verhalten einer reaktiven Füllung im Labor über einen relativ kurzen Zeitraum (Monate) zu beobachten und die gemessenen Konzentrationen mit einem Modell nachzubilden. Mit dem Modell läßt sich der Versuch zeitlich extrapolieren, um so zu Aussagen über lange Zeiträume zu kommen. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß die im kurzen Versuch beobachteten Veränderungen und Prozesse auch wirklich repräsentativ für lange Zeiten sind und die Prozesse vom Modell hinreichend genau abgebildet werden können.

Zu den bisher bekannten Prozessen, die einen Einfluß auf das Langzeitverhalten einer reaktiven Wand haben, gehören die Veränderung der reaktiven Oberfläche (insbesondere Passivierung) durch die Bildung von Präzipitaten und Verstopfen des Porenraumes ebenfalls durch Präzipitate, aber auch durch Bakterien oder Gasclogging. Während eine Veränderung der reaktiven Oberfläche eine Beschleunigung, aber auch eine vollständige Verhinderung der gewünschten Abbaureaktion verursachen kann, bewirkt ein Verstopfen des Porenraumes das Umströmen der reaktiven Wand, so daß der Kontaminant nicht mehr in Kontakt mit der reaktiven Füllung kommt. Ein weiterer wichtiger Prozeß ist die Konkurrenz der im Wasser enthaltenen unterschiedlichen Stoffe um die vorhandenen reaktiven Plätze, wobei Kontaminanten durch andere Stoffe von der reaktiven Oberfläche verdrängt werden können, so daß ihr Abbau verhindert wird. Um realistische Aussagen über lange Zeiträume machen

zu können, müßte ein numerisches Modell neben den stattfindenden Abbaureaktionen alle diese Prozesse nachbilden können.

### 3.2.1.2 Bisherige Modellansätze

Um den Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe an nullwertigem Eisen numerisch nachzubilden, wurden bisher unterschiedliche Ansätze verfolgt. Ein älterer Ansatz ist die Annahme eines instantanen chemischen Gleichgewichtes zwischen dem chlorierten Kohlenwasserstoff und dem Eisen, wie es z.B. mit Gleichgewichtsmodellen wie Phreeqc, Wateq, Minteq u.ä. berechnet wird. Die Annahme von Gleichgewicht führt zum sofortigen Abbau des Kohlenwasserstoffes, ohne die beobachtete relativ langsame Abbaukinetik nachzuvollziehen. Mit diesem Ansatz kann man also die Endkonzentrationen der Abbaureaktion bestimmen, aber eine Reaktionskinetik und komplexere Prozesse wie Oberflächenveränderungen oder Konkurrenzreaktionen nur ungenügend nachvollziehen.

Der derzeitig übliche Ansatz ist die Interpretation der Reaktion als Abbau erster Ordnung bezüglich der gelösten Konzentration (z.B. SCHERER et al., 1998)

$$[64] \quad \frac{d C_{mob}}{d t} = -k \cdot C_{mob}$$

$C_{mob}$  Konzentration in der Lösung

In Bereichen geringer Konzentrationen gibt diese Funktion die Abbaukinetik eines chlorierten Kohlenwasserstoffs auf Eisen gut wieder, doch fehlen Ansätze, welche Auswirkungen Oberflächenveränderungen und Konkurrenzreaktionen auf die Abbaukonstante  $k$  haben.

WÜST (1999) stellte fest, daß bei hohen Konzentrationen des Kontaminanten keine Abbaukinetik erster Ordnung vorliegt, sondern eine Abbaukinetik nullter Ordnung, was auf die weiter unten beschriebenen Sorptionsprozesse zurückzuführen ist. Er verwendet zur Interpretation der gemessenen gelösten Konzentrationen eine Funktion der Form

$$[65] \quad \frac{d C_{mob}}{d t} = \frac{K_1}{K_2 + C_{mob}} C_{mob} \frac{n_{mat}}{n_{mob}},$$

$n_{mat}$  Volumenanteil Matrix

$n_{mob}$  Volumenanteil mobile Phase (Lösung)

die von der Struktur einer Monod-Kinetik ähnlich ist, wie sie zur Beschreibung mikrobieller Abbauprozesse verwendet wird. Diese Funktion beschreibt gut die Kinetiken nullter und erster Ordnung in den Bereichen hoher und geringer Konzentrationen, sie ist also auch zur Dimensionierung der Wandstärke einer reaktiven Wand geeignet. Doch fehlen auch hier

geeignete Ansätze, um die Auswirkungen von Oberflächenveränderungen und Konkurrenzreaktionen zu berücksichtigen.

### 3.2.1.3 Neuer Modellansatz in TBC

Der Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe wird hier mit dem numerischen Modell TBC (Transport, Biochemie und Chemie) nachgebildet. TBC ist ein dreidimensionales Strömungs- und Transportmodell für gesättigte poröse Grundwasserleiter, das an den Transport mikrobielle Abbaureaktionen, Gleichgewichtschemie und kinetische Chemie koppelt. Da Stoffe im Modell frei definiert und durch Reaktionen miteinander verknüpft werden können, ist TBC flexibel einsetzbar. Es wurde bisher zur Modellierung dreidimensionaler Transportprozesse, mikrobiellen Abbaus in situ und der damit verbundenen Veränderungen der Geochemie eingesetzt (JUNGE & SCHÄFER, 1997; SCHÄFER et al., 1998b; SCHÄFER et al., 1998c; SCHÄFER, 1999). Eine genaue Beschreibung des Modells findet sich in SCHÄFER et al. (1998a).

Das Modell wurde um Gleichungen zur Beschreibung von Sorptionsprozessen erweitert, um auch die Abbauprozesse, die in reaktiven Eisenwänden stattfinden, nachzubilden. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 beschrieben, muß ein reduzierbarer Stoff zunächst auf der reaktiven Oberfläche des Eisens sorbieren, bevor er abgebaut werden kann. Die Sorption bzw. Desorption der chlorierten Kohlenwasserstoffe an der Eisenoberfläche wird in TBC durch eine Langmuir-Kinetik beschrieben:

$$[66] \quad \frac{d C_{mob}}{d t} = (-k_{sorb} (1 - \Theta) R_t C_{mob} + k_{desorb} C_{mat}) \rho_{Fe} \frac{n_{mat}}{n_{mob}}$$

$R_t$     gesamte Sorptionsplätze

$\theta$      belegte Sorptionsplätze

$k_{sorb}$     Sorptionsratenkoeffizient

$k_{desorb}$     Desorptionratenkoeffizient

$\rho_{Fe}$     Rheindichte, Materialdichte

$C_{mat}$     Stoffkonzentration an der Matrix, sorbierte Konzentration

Die Sorptionsrate ist abhängig von einer Geschwindigkeitskonstante  $k_{sorb}$ , dem Anteil der bereits belegten Sorptionsplätze  $\Theta$ , der insgesamt vorhandenen Sorptionsplätze  $R_t$  und der Konzentration des betrachteten Stoffes in der mobilen Phase  $C_{mob}$ . Die Desorptionsrate hängt nur von einer Geschwindigkeitskonstante  $k_{desorb}$  und der auf der Eisenoberfläche sorbierten Konzentration  $C_{mat}$  ab. Die Dichte des Eisens  $\rho_{Fe}$  und die Volumenanteile der Matrix  $n_{mat}$  und der mobilen Phase  $n_{mob}$  sind zur Umrechnung zwischen den Konzentrationen auf der  $Fe^0$ -Matrix und Konzentrationen im mobilen Porenraum erforderlich. Aufgrund der Massenerhaltung treten die Sorptions- und Desorptionsterme in der kinetischen Gleichung für die auf der  $Fe^0$ -Oberfläche sorbierten Stoffe mit umgekehrtem Vorzeichen auf,

der eigentliche Abbau ist durch einen Abbauterm 1. Ordnung bezüglich der sorbierten Konzentration mit einer Abbaurrate  $k_R$  realisiert.

$$[67] \quad \frac{d C_{mat}}{d t} = (k_{sorb} (1 - \Theta) R_t C_{mob} - k_{desorb} C_{mat}) - k_R C_{mat}$$

$k_r$  Abbauratenkoeffizient

Wird ein Stoff abgebaut, unterliegen die Reaktionsprodukte ebenfalls einer Sorptions- / Desorptionskinetik. Das aus der TCE-Reduktion entstehende DCE befindet sich z.B. zunächst auf der Eisenoberfläche und kann dort desorbieren oder weiter reduziert werden. Vom entstehenden Chlorid wird allgemein angenommen, daß es schnell desorbiert und in die wässrige Phase über geht.

ZEPP & WOLFE (1983) zeigten, daß sich die Gleichungen [66] und [67] zu

$$[68] \quad \frac{d C_{mob}}{d t} = \frac{K_1}{K_2 + C_{mob}} C_{mob} \frac{n_{mat}}{n_{mob}} \quad \text{mit} \quad K_1 = -\rho_{Fe} k_R R_t, \quad K_2 = \frac{k_{desorb} + k_R}{k_{desorb}}$$

vereinfachen lassen. Diese Gleichung entspricht der von Wüst (1999) eingesetzten Kinetik (s.o.). Sowohl die ursprünglichen Gleichungen [66] und [67], als auch die vereinfachte Gleichung führen bei hohen Konzentrationen  $C_{mob}$  zu einem Abbau nullter Ordnung und bei geringeren Konzentrationen  $C_{mob}$  zu einem Abbau erster Ordnung. Eine wesentliche Voraussetzung für von Zepp und Wolfe beschriebene Vereinfachung ist jedoch die Annahme, daß die Abbauprodukte instantan desorbieren, was z.B. beim schrittweisen Abbau von TCE nicht der Fall ist. Da durch die Vereinfachung auch die Konkurrenz mehrerer Stoffe um die Sorptionsplätze nicht nachvollzogen werden kann, werden im Modell TBC die ursprünglichen Gleichungen [66] und [67] verwendet.

Durch diese sehr mechanistische Beschreibung der in einer reaktiven Wand ablaufenden Prozesse lassen sich mit TBC nicht nur die Abbaukinetiken nullter und erster Ordnung nachbilden, sondern auch die Konkurrenz mehrerer Stoffe um Sorptionsplätze, was beim Abbau der üblicherweise vorliegenden Stoffgemische zu berücksichtigen ist. Die Präzipitatbildung wird durch Annahme von Gleichgewichtsschemie modelliert. Durch die im Modell verwendete mathematische Formulierung der Abbauprozesse besteht bei zukünftigen Versuchen die Möglichkeit, die Veränderung der Abbaukinetik durch Bildung von Präzipitaten nachzubilden. Verringert sich durch die Fällung von Mineralen z.B. die Anzahl der reaktiven Oberflächenplätze, kann dies mit dem Modell nachgebildet werden. Verändert sich aufgrund der Präzipitate die Sorptions- oder Abbaukinetik der Stoffe, ist auch dieser Mechanismus mit Hilfe des Modells nachvollziehbar. Wird durch Präzipitate oder Bakterien die Durchlässigkeit

des reaktiven Materials verringert, weil die Poren verstopfen, kann auch dieser Prozeß in späteren TBC-Versionen beschrieben werden.

Zusammenfassend kann TBC bereits jetzt alle Prozesse nachbilden, die nötig sind, um die erforderliche Dicke einer reaktiven Wand zu bemessen, sogar dann, wenn eine Mischkontamination mit Konkurrenz um die Sorptionsplätze vorliegt. Zur Prognose des Langzeitverhaltens einer reaktiven Wand sind Ansätze vorhanden, wie die zu berücksichtigenden Prozesse im Modell eingebaut werden können - dies leistet bisher kein anderes Modell. Problematisch wird jedoch die Validierung des Modells an Vergleichsmessungen sein, denn dazu müssen Messungen über lange Zeiträume zunächst vorliegen.

#### 3.2.1.4 Numerische Modellierung von Transport und Reaktionen

Die Möglichkeiten, die das Modell TBC zur Zeit bietet, sollen anhand eines Säulenversuches demonstriert werden. Eine Säule von 10 cm Durchmesser und einer Länge von 1 m wurde mit Fe<sup>0</sup> der Firma G. Maier Metallpulver GmbH (Hartgußstrahlmittel) befüllt und mit TCE und DCE haltigem VE-Wasser bei einer mittleren Abstandsgeschwindigkeit von ca. 0.5 m/d durchströmt. Wie in Kapitel 2.4.4.1 beschrieben wurden 4 Versuche durchgeführt, bei denen der Säule

nur DCE (ca. 360 µmol/l cis-DCE),

nur TCE (ca. 300 µmol/l),

TCE und DCE im Verhältnis 10 : 1 (ca. 300 µmol/l TCE : 30 µmol/l cis-DCE),

TCE und DCE im Verhältnis 1 : 1 (ca. 300 µmol/l TCE : 280 µmol/l cis-DCE)

zugegeben wurden. Der vollständige Abbau von TCE zu Ethen erfolgt schrittweise über die Zwischenprodukte DCE und VC, 1,1-DCE trat dabei nur in Spuren auf, der überwiegende Anteil des DCE war cis-DCE. Im Modell werden daher die Stoffe TCE, cis-DCE (1,1-DCE wurde vereinfachend zum cis-DCE addiert) und VC berücksichtigt, wobei jeder der drei Stoffe sowohl in Lösung, als auch sorbiert auf der Eisenoberfläche vorliegen kann. Die Sorption / Desorption und der Abbau wird für jeden der Stoffe nach den Gleichungen [66] und [67] berechnet, jeder Stoff hat eigene Sorptions-/Desorptions- und Abbaukonstanten. Das zugegebene TCE muß nach diesem Reaktionsschema zunächst auf der Eisenoberfläche sorbieren und kann dort abgebaut werden. Das dabei entstehende DCE ist bereits auf der reaktiven Eisenoberfläche sorbiert und kann zu VC abgebaut werden oder desorbieren. Das entstehende VC ist ebenfalls zunächst auf der reaktiven Oberfläche sorbiert, kann desorbieren, sorbieren oder zu Ethen reagieren. Vom Ethen wird angenommen, daß es schnell desorbiert und in die mobile Phase über geht. Da die Sorption / Desorption der chlorierten Kohlenwasserstoffe auf der gleichen reaktiven Oberfläche statt findet, ergibt sich automatisch eine Konkurrenz um die vorhandenen Sorptionsplätze, die im Modell durch die Sorptions- / Desorptionsparameter der Stoffe nachgebildet wird.

Durch die Nachbildung der Versuche im Modell wurden aus Versuch "a) nur DCE" die kinetischen Parameter für die Sorption und den Abbau von DCE ermittelt (Abb. 71). Die beiden Parameter wurden so lange verändert, bis sich die Steigung und Krümmung der Konzentrationen im gemessenen Profil ergab. Die Desorption des DCE lässt sich anhand dieses Versuches nicht beobachten. In allen weiteren Versuchen, bei denen DCE entweder zugegeben wurde oder als Tochterprodukt entstand, wurden die so bestimmten Parameter beibehalten. Die geringen TCE-Konzentrationen in Versuch a) stammen aus einem vorherigen Experiment, bei dem der Säule TCE zugegeben wurde.

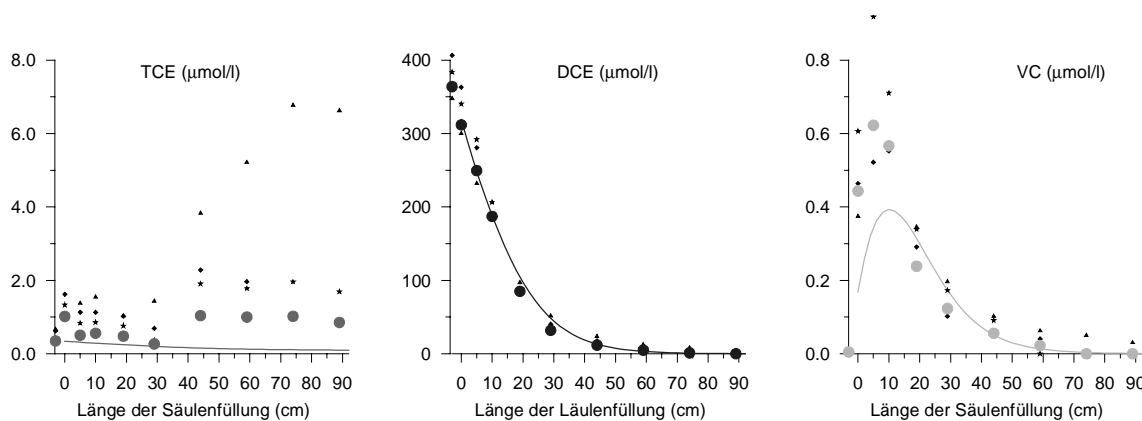


Abb. 71: Konzentrationen von TCE, DCE und VC entlang der Säulenachse bei Zugabe von 360  $\mu\text{mol/l}$  DCE (Versuch a))

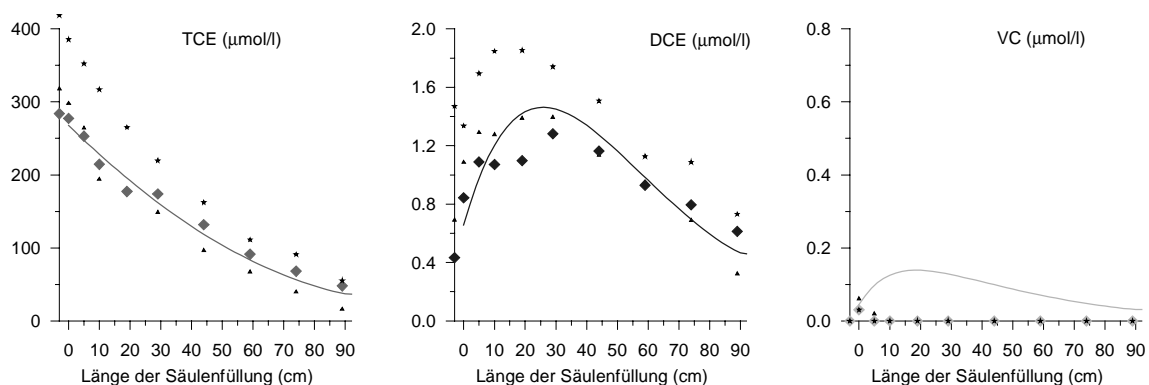


Abb. 72: Konzentrationen von TCE, DCE und VC entlang der Säulenachse bei Zugabe von 300  $\mu\text{mol/l}$  TCE (Versuch b))

Anhand des Versuches "b) nur TCE" wurden nach analogem Schema die Sorptions- und Abbauparameter des TCE ermittelt (Abb. 72), die ebenfalls für die anderen Versuche nicht mehr verändert wurden. Da DCE bei diesem Versuch nur in sorbierter Form als Tochterprodukt entstand, konnte anhand der Konzentrationen in der mobilen Phase die Desorption des DCE beobachtet und parametrisiert werden.



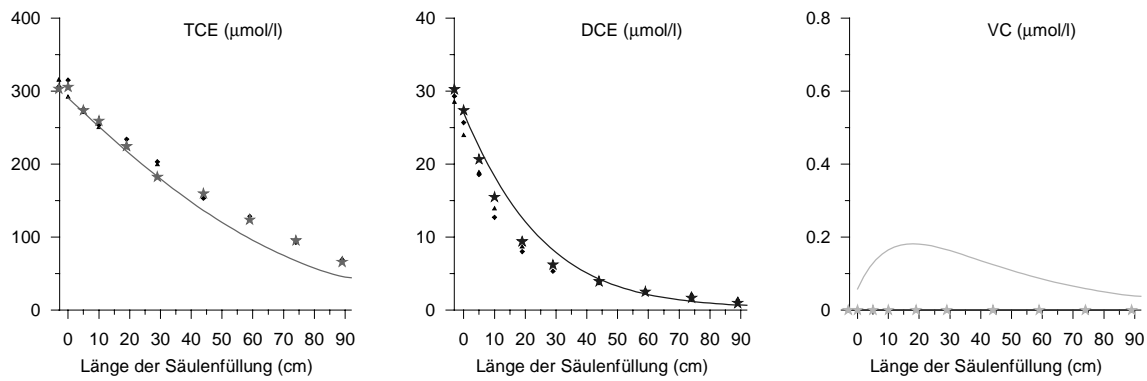


Abb. 73: Konzentrationen von TCE, DCE und VC entlang der Säulenachse bei Zugabe von 300 µmol/l TCE und 30 µmol/l DCE (Versuch c)

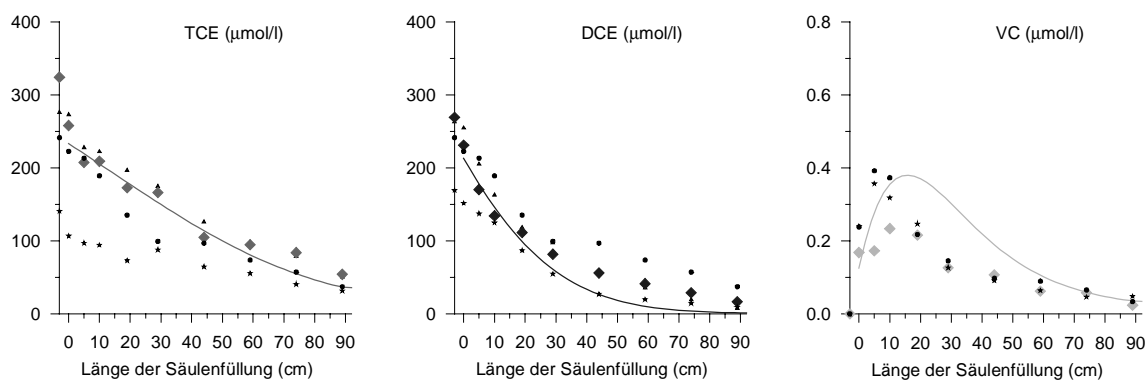


Abb. 74: Konzentrationen von TCE, DCE und VC entlang der Säulenachse bei Zugabe von 300 µmol/l TCE und 280 µmol/l DCE (Versuch d)

Für die beiden Versuche, bei denen gleichzeitig TCE und DCE zugegeben wurden (Abb. 73 u. Abb. 74), konnten nur noch die Parameter der VC-Sorption und des VC-Abbaus und die Anzahl der Sorptionsplätze verändert werden. Durch geeignete Wahl der entsprechenden Konstanten wurde ein einziger Parametersatz gefunden, mit dem sich alle vier durchgeführten Versuche nachvollziehen lassen. Als günstiger Wert für die reaktive Oberfläche des Eisens wurde im Modell ein Wert von  $2E-3 \text{ mol/l}_{\text{Eisen}}$  ermittelt, was bei einer Dichte des Eisens von ca. 7 kg/l ungefähr  $2.9E-4 \text{ mol/kg}$  entspricht.

BURRIS et al. (1995) ermittelten experimentell eine reaktive Oberfläche von  $7 - 9 E-4 \text{ mol/kg}$ . Obwohl diese Werte für verschiedene Eisensorten mit völlig unterschiedlichen Methoden ermittelt wurden, liegen sie in der gleichen Größenordnung, was die Möglichkeit aufzeigt, die im Modell verwendeten Parameter durch andere Experimente als Säulenversuche zu ermitteln oder zu überprüfen.

Trotz der nur ungenau bestimmbar, aber auch nur indirekt auf den TCE- und DCE-Abbau wirkenden Konstanten für VC ließen sich die gemessenen TCE- und DCE Konzentrationen in allen vier Experimenten gut nachvollziehen. Mit den aus den Versuchen a) und b)

gewonnenen Parametern für die Sorption und den Abbau von TCE und DCE ergaben sich die Versuche c) und d), in denen Mischungen von TCE und DCE zugegeben wurden, fast automatisch. Das Modell ist also in der Lage, die Konkurrenz der chlorierten Kohlenwasserstoffe um die Sorptionsplätze nachzubilden. Das Modellkonzept soll durch weitere Versuche bestätigt werden, die mit nicht durch Eisen reduzierbaren Stoffen, wie z.B. MCB, durchgeführt werden.

Mit Hilfe der aus den Experimenten bestimmten Parameter wäre die Bemessung einer reaktiven Wand problemlos möglich. Ist z.B. ein Grenzwert für TCE vorgegeben, läßt sich anhand der modellierten Kurven feststellen, ab welcher Dicke der Säulenfüllung dieser Grenzwert erreicht wird. Dabei ermöglicht das Modell auch eine Extrapolation der Kurven über die Säulenfüllung von 92 cm hinaus. Der Einfluß veränderter Zuflußkonzentrationen und vom Experiment abweichender Fließgeschwindigkeiten kann aufgrund des bestehenden Modells abgeschätzt werden, da die verwendeten Parameter Materialkonstanten sind, die auch für andere Randbedingungen gültig sind.

Die Prognose des Langzeitverhaltens steckt noch in den Kinderschuhen. Bisher wurde versucht, die Fällung von Mineralen im Modell durch einen Gleichgewichtschemie-Ansatz zu realisieren. Mit Hilfe des Modells Phreeqc (Parkhurst, 1980) wurden unterschiedliche Szenarien mit Fällung verschiedener Mineralphasen untersucht. Das vorläufige Ergebnis ist, das sich unter Annahme reiner Gleichgewichtschemie nicht gleichzeitig die gemessenen  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen und der pH-Wert nachbilden lassen. Mössbauer- und Raman-spektroskopische Untersuchungen zeigen Maghämite auf der elektrolytseitigen Oberfläche des Eisengranulates, während mit zunehmender Nähe zum metallischen Eisen Magnetit überwiegt (SCHLICKER, 1999). Dreiwertige Eisenminerale können aus thermodynamischer Sicht jedoch nur bei extremen Eh/pH Bedingungen (zum Großteil außerhalb des Existenzfeldes von Wasser) mit  $\text{Fe}^0$  koexistieren, so daß sich ein Widerspruch zwischen Beobachtung und Thermodynamik ergibt. Eine mögliche Ursache hierfür kann die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktionen sein. Zumindest von der Bildung von Magnetit ist bekannt, daß es sich um einen sehr langsamen Prozeß handelt. In der Zeitskala der Säulenversuche kann diese Reaktion nicht als schnelle Gleichgewichtsreaktion angesehen werden, sie muß als kinetische chemische Reaktion beschrieben werden. Kinetische chemische Reaktionen können zwar mit TBC modelliert werden, doch ist diese Arbeit aufgrund fehlender kinetischer Parameter sehr aufwendig und noch nicht abgeschlossen. Sobald diese Probleme gelöst sind, kann eine Verkleinerung der Porenkanäle aufgrund Präzipitatbildung modelliert werden, entsprechende Ansätze hierfür lassen sich aus HOLM (1999) entwickeln. Zu den bei Passivierungsprozessen auftretenden Prozessen bestehen bereits erste Vorstellungen (SCHLICKER, 1999), die jedoch noch nicht in numerischen Modellen erprobt wurden. Für die Modellierung dieser Effekte werden weitere Experimente erforderlich sein, bei denen eine entsprechende Veränderung der reaktiven Oberfläche beobachtet wurde.

### 3.3 Beispiele für Feldanwendungen

Im ursprünglichen Antrag war die Durchführung eines Versuches im technischen Maßstab in einem Großcontainer innerhalb der Einrichtungen von VEGAS vorgesehen. Während der Projektbearbeitung zeigte sich, daß die Steuer- und Kontrollmöglichkeiten in einem dreidimensionalen Großgerinne nicht wesentlich besser sind, als in einem tatsächlichen Anwendungsfall. Darüber hinaus kann in Feldanwendungen ein komplexeres System beobachtet werden, dessen Simulation nur schwerlich gelingt. Neben beinahe willkürlichen Schwankungen, innerhalb bestimmter Grenzen, der Grundwasserfließrichtung und der Wasserzusammensetzung ist vor allem der Einfluß einer sich etablierenden natürlichen Mikrofauna auf die Reaktionen in einem Fe<sup>0</sup>-in-situ-Reaktor kaum nachzubilden.

Während der Projektlaufzeit setzte eine sehr dynamische Entwicklung auf dem Sektor der Altlastensanierung in Deutschland ein und es bot sich die Gelegenheit an zwei Standorten die Felduntersuchungen wissenschaftlich zu begleiten. Der Nachteil der schlechteren Systembeschreibung, v.a. am Standort Rheine, wurde durch die Vorteile auf Seiten der Realitätsnähe kompensiert. Da auch die Signalwirkung von Feldanwendungen als erheblich größer einzuschätzen ist, als die von noch so großen Laborversuchen, konnte gehofft werden, durch die Beteiligung an diesen Projekten die Anwendung der Technologie auf dem nationalen Markt voranzutreiben. Da überdies die Feldanwendungen eine kostengünstigere Bearbeitung der angestrebten Forschungsziele erlaubte, wurde in Absprache mit dem BMBF auf den Großversuch zugunsten der Felduntersuchungen verzichtet.

#### 3.3.1 Projekt Rheine

Teilergebnisse des Projektes sind publiziert:

*Möller, W. & Ebert, M. (1998): Erfahrungen im Rahmen eines Forschungsvorhabens zur Planung einer Reaktiven Wand in Rheine/Westfalen – Vortrag und Publikation (IWS-Schriftenreihe), UTECH 1998, Berlin*

*Möller, W. (1998): Bau einer Reaktiven Wand als F+E-Vorhaben in Rheine. – TerraTech, 4/98*

*Ebert, M., Möller, W. & Wegner, W (1999): F+E-Vorhaben Reaktive Wand in Rheine – aktuelle Ergebniss-. – Altlastenspectrum, 2/99*

Der Schlußbericht zum Gesamtvorhaben:

*Ebert, M., Möller, W. & Wegner, M. (1999): Abiotischer Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Eisengranulaten. Abschlußbericht über das F+E Fördervorhaben AZ 07837 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt*

Unsere Arbeiten zum Standort Rheine umfaßten Säulenversuche zur Erarbeitung einer Dimensionierungsgrundlage der Reaktionswand am Standort sowie der Ermittlung der

potentiellen Wasserstoffemission und die Bewertung der Auswirkungen der Reaktionswand auf den Aquifer innerhalb eines Beobachtungszeitraumes von zunächst fünf später neun Monaten. Die Arbeiten wurden als Subauftrag mit einer 50%igen Kostenerstattung von der Mull&Partner Ingenieurgesellschaft mbH, Garbsen, an uns vergeben. Im Laufe der Bearbeitung ergaben sich zeitweilige Kooperationen mit Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH, Institut Freesenius, ArGe FaconProbiotec sowie Dr. Wessling Beratende Ingenieure GmbH.

### 3.3.1.1 Laborversuche

Der Aufbau der Säulenversuche entsprach im wesentlichen dem im Kapitel 2.2.2 dargestellten, mit dem Unterschied, daß die Säulen mit dem kontaminierten Standortwasser durchströmt wurden (Tab. 15). Im Versuch I, in dem das Abbauverhalten untersucht werden sollte, wurden nach etwa je 5 ausgetauschten Porenvolumen Konzentrationsprofile für PCE und TCE bestimmt und etwa alle 10 ausgetauschten Porenvolumen wurden Vollanalysen nach

Tab. 16 durchgeführt, um die Änderung des geochemischen Milieus entlang der Fließstrecke zu dokumentieren. Der Versuch II diente zur Bestimmung der Gasbildung und Freisetzung am Eisenschwamm (Materialbeschreibung in Kapitel 2.4.1) sowie deren Einfluß auf die Permeabilität. In der

Tab. 17 sind die Kenndaten der Säulenversuche zusammengestellt.

Tab. 15: Mittlere Zusammensetzung des verwendeten Versuchswassers vom Standort Rheine (angaben in mg/l).

pH	PCE	TCE	Na	K	Ca	Mg	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	IC
7.7	3 - 5.5	0.045-0.1	51.2	10.3	51.1	6.0	42.6	75.6	31.8

Tab. 16: Untersuchungsverfahren und Parameterumfang.

Methode	Parameter
Sondenmessung	pH, spez. elek. Leitfähigkeit
TOC-Analyser	IC, TC
Ionenchromatographie	Na, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K, Mg, Ca, Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
GC-ECD, GC-MS	PCE, TCE, 1,1-DCE, 1,2-DCE(cis-1,2-DCE), 1,2-DCE(trans), VC
HPLC	PCE, TCE
Photometrie	Fe, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

Tab. 17: Kenndaten der Säulenversuche I und II.

	Versuch I	Versuch II
reaktive Länge [cm]	91.5	28
Durchmesser [cm]	10	6
Lagerungsdichte [g/cm]	2.06	1.93
Porosität	0.67	0.65
effek. Porosität	0.44	0.44
mittlerer Fluß [ml/h]	54.6	
mittlere v <sub>f</sub> [cm/h]	0.696	

mittlere $v_a$ [cm/h]	1.58
1 $V/V_0$ [h]	57.6

### LHKW-Abbau

In Abb. 75 sind die LCKW-Konzentrationsprofile im Versuch I entlang der Fließstrecke nach zwei ausgetauschten Porenvolumen dargestellt. In dieser und den folgenden Abbildungen ist der Konzentrationsverlauf gegen die Aufenthaltszeit in der Säule aufgetragen, die sich aus Abstandsgeschwindigkeit und der durchflossenen Strecke berechnet. Im Ausgangszustand nach zwei ausgetauschten Porenvolumen erfolgt der Abbau von PCE scheinbar schneller als der von TCE. Dies lässt sich jedoch nicht eindeutig belegen, da der Verlauf des TCE-Konzentrationsprofils durch eine Freisetzung von TCE überlagert wird. Neben TCE kann nur 1,2-DCE (cis) als Metabolit des Abbaus in Lösung beobachtet werden, es erfolgt keine meßbare Freisetzung von Vinylchlorid oder anderer DCE-Isomere. Der Abbau von PCE lässt sich im Initialzustand mit einer Kinetik pseudo 1. Ordnung in Hinblick auf die PCE Konzentration hinreichend genau beschreiben (Abb. 75b), mit dem Ratenkoeffizienten  $k_{(obs)}$  von  $0.1 \text{ h}^{-1}$  ergibt sich eine Halbwertszeit von rund 7 h für den initialen PCE Abbau.

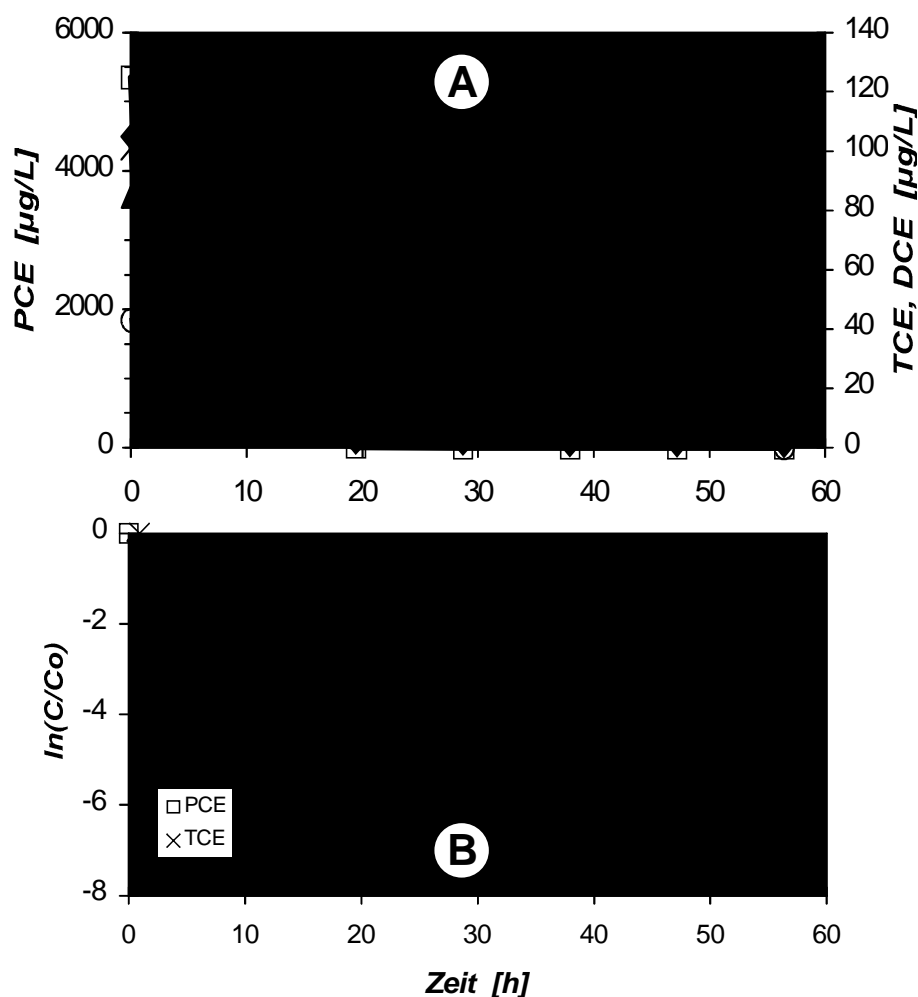


Abb. 75: A) LCKW-Konzentrationsprofile nach 2 ausgetauschten Porenvolumen, aufgetragen ist die Konzentration gegen die Aufenthaltszeit in der Säule. B) Abbaukinetik 1. Ordnung für PCE und TCE am Beginn der Säulenversuches.

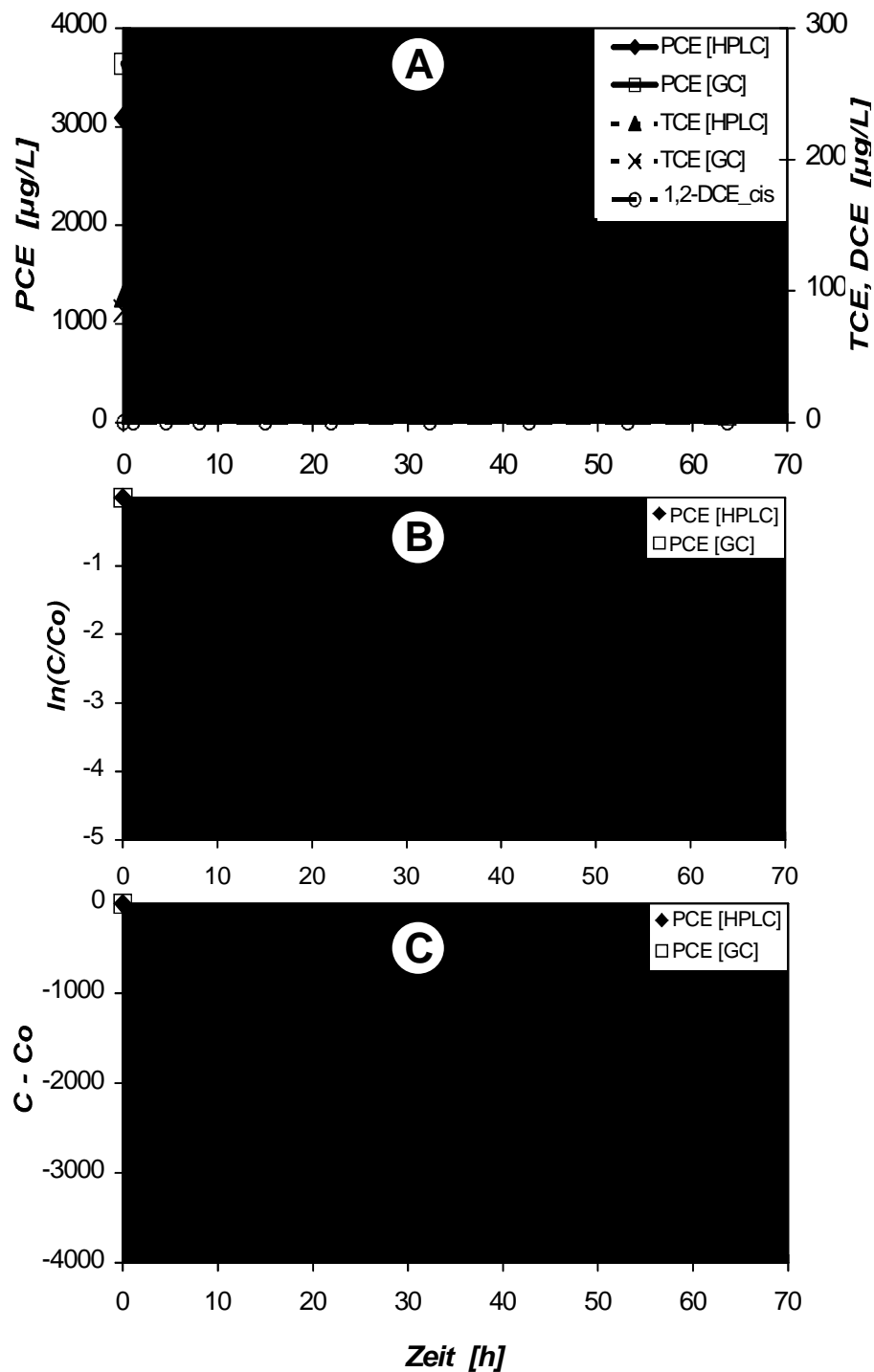


Abb. 76: A) LCKW-Konzentrationsprofile nach 40 ausgetauschten Porenvolumen, aufgetragen ist die Konzentration gegen die Aufenthaltszeit in der Säule. B) Kinetik 1. Ordnung im hinteren Abschnitt des Konzentrationsprofils und C) Kinetik 0. Ordnung im vorderen Abschnitt der Fließstrecke.

In Abb. 76a sind die LHKW-Konzentrationsprofile nach 40 ausgetauschten Porenvolumen dargestellt. Neben der Verschiebung der PCE-Front in die Säule hinein ist vor allem der stark geminderte TCE-Abbau auffällig, wie zu Beginn der Versuche lassen sich aber keine weiteren Metabolite in Lösung beobachten. Die Bestimmung der gelöste LHKW-Konzentration erfolgte sowohl mit der HPLC als auch der GC-MS. Bei der Betrachtung der absoluten Konzentration zeigen sich nur vernachlässigbare Unterschiede in beiden Analyseverfahren, die berechneten Abbaukinetiken (Abb. 76b,c) differieren jedoch erheblich.

In jedem Fall verringert sich aber die Abbaugeschwindigkeit gegenüber dem Initialzustand und mit den Ratenkoeffizienten  $k_{(obs)}$  von  $0.022 \text{ h}^{-1}$  bzw.  $0.009 \text{ h}^{-1}$  errechnen sich Halbwertszeiten zwischen 32 und 77 Stunden. Diese Entwicklung ist schon nach 20 ausgetauschten Porenvolumen zu beobachten (Daten nicht dargestellt), ebenso wie die Änderung der Abbaukinetik am Anfang der Fließstrecke von einer 1. Ordnung hin zu einem Abbau 0. Ordnung. In Abb. 76b ist zu erkennen, daß nur der spätere Teil des PCE-Abbaus mit einer Kinetik pseudo 1. Ordnung beschrieben werden kann und der Abbau am Beginn der Fließstrecke mit einer Kinetik 0. Ordnung beschrieben werden muß (Abb. 76c). Die Abbaurate ( $k_{(obs)}$ ) liegt in einer Größenordnung von  $200 \mu\text{g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  und ist damit um etwa 50% geringer als nach 20 durchgesetzten Porenvolumen.

Die Entwicklung der Abbaukinetik von PCE im Säulenversuch zeigt, daß im geplanten Reaktor im Laufe der Zeit ein Abbau 0. Ordnung immer mehr an Gewicht gewinnt und schließlich auf der gesamten reaktiven Strecke dominiert. Die Verringerung der reaktiven Oberflächenplätze am Eisen und damit schließlich eine Inhibierung des PCE Abbaus kann durch die Sorption von Konkurrenzanionen oder durch die Bildung von Präzipitaten verursacht werden. Die Konzentrationsprofile der Anionen und Kationen (Daten nicht dargestellt) entlang der Fließstrecke im Säulenversuch weisen darauf hin, daß eine Konkurrenzsorption von untergeordneter Bedeutung ist, vielmehr kommt es zur Ausfällung von Karbonaten. Die IC Konzentration (anorganischer Kohlenstoff) sinkt von  $32 \text{ mg/L}$  auf rund  $3 \text{ mg/L}$  während der Passage des Reaktors, wobei sich die Reaktionsstrecke im Laufe des Versuches verlängert (Abb. 77). Eine Bilanz zeigt auf, das nur eine Teil von 30% bis 40% des Karbonates als  $\text{Ca/MgCO}_3$  festgelegt wird, demnach wird der überwiegende Anteil als  $\text{FeCO}_3$  im Reaktor fixiert. Diese Präzipitatbildung führt zur beobachteten Veränderung des PCE Abbaus.

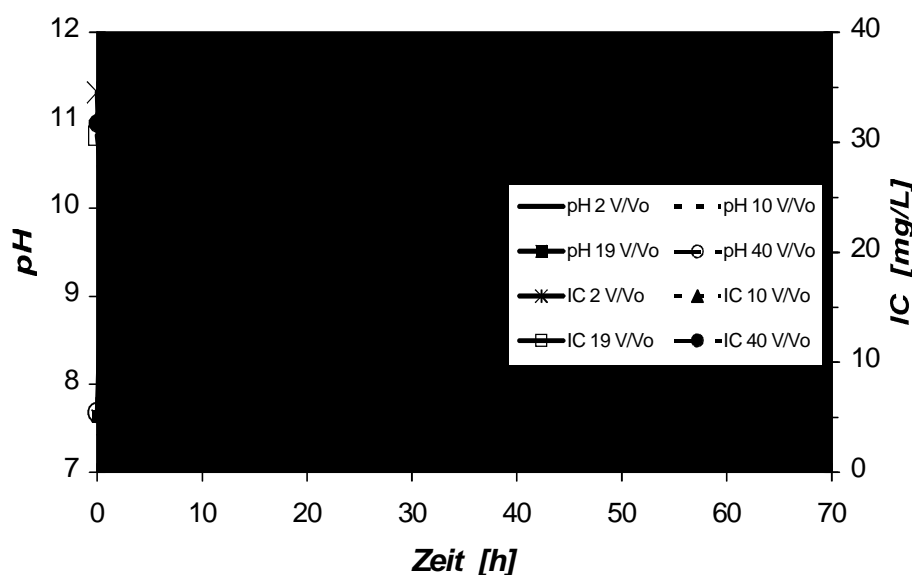


Abb. 77: pH-Werte und die Konzentration von gelöstem anorganischen Kohlenstoff (IC) entlang der Fließstrecke zu verschiedenen Versuchsstadien. Die Front des pH-Wertes wandert in Richtung des Durchflusses aufgrund der Inhibierung der Eisenoberflächen, mit dem pH-Anstieg kommt es zur Fällung von Karbonaten und somit zur weiteren Passivierung der reaktiven Oberfläche.

### Gasbildung und -freisetzung

In der Abb. 78 ist die Gasfreisetzung aus dem Reaktor unter verschiedenen Versuchsbedingungen dargestellt. Die Variation der Durchflußgeschwindigkeit zeigte keinen signifikanten Einfluß auf die entstehende Gasmenge, selbst bei einer Flußunterbrechung ändert sich diese kaum. Die Wasserzusammensetzung hat hingegen einen deutlichen Einfluß, so entsteht erwartungsgemäß bei niedrigen pH-Werten mehr Gas als bei einer pH-neutralen Zulauflösung. Die höchsten Freisetzungsraten wurden beim Betrieb der Säule mit sauerstofffreiem Wasser und Standortwasser beobachtet, hier lag die mittlere Rate bei  $2.7 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg(Fe)}^{-1}$ . Die Steigerung der Gasproduktion ist auf die Verstärkung der anaeroben Korrosion und damit Wasserstoffbildung durch fehlenden Sauerstoff und vor allem durch das Hydrogencarbonat zurückzuführen. Die Entgasung erfolgt äußerst unregelmäßig, so daß die aufgefangenen Gasmengen einer größeren Schwankung unterliegen.

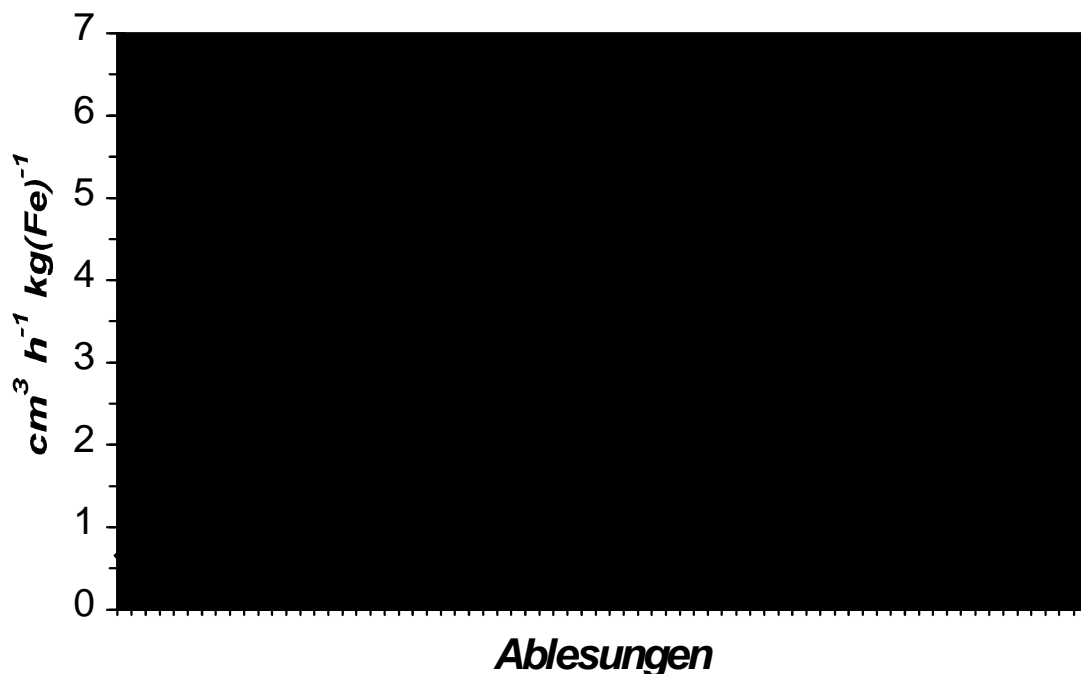


Abb. 78: Gasentwicklung in verschiedenen Versuchsstadien

In der Abb. 79 sind die über den Potentialunterschied zwischen Zulauf und Ablauf ermittelten  $k_f$ -Werte dargestellt, sie schwanken in einem typischen Bereich zwischen  $2.5 \cdot 10^{-4}$  und  $1.3 \cdot 10^{-3}$  und liegen damit in jedem Fall niedriger als der aus der Körnungskurve des Eisenschwammes bestimmte  $k_f$ -Wert. Die kurzfristigen Ausschläge der ermittelten Werte zeigen Entgasungsereignisse im Reaktor an. Über den Versuchsverlauf ließ sich die Bildung von Gasblasen in den Poren beobachten, die eine Verringerung der Permeabilität verursachten. In unregelmäßigen Abständen stiegen die Blasen in dem groben Korngerüst auf und damit erhöhte sich schlagartig die Permeabilität. Bedingt durch den Versuchsaufbau erfolgte die Entgasung in Strömungsrichtung, daher kann nicht unbedingt davon ausgegangen werden, daß die beobachteten Entgasungserscheinungen auch in einem horizontal durchströmten Reaktor gewährleistet bleiben. Unter der Annahme einer kontinuierlichen Entgasung im geplanten in-situ-Reaktor errechnet sich aus der mittleren



Freisetzungsrates und einer Lagerungsdichte des Eisengranulates von  $2 \text{ t m}^{-3}$  eine Gasmenge von  $130 \text{ l m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ .

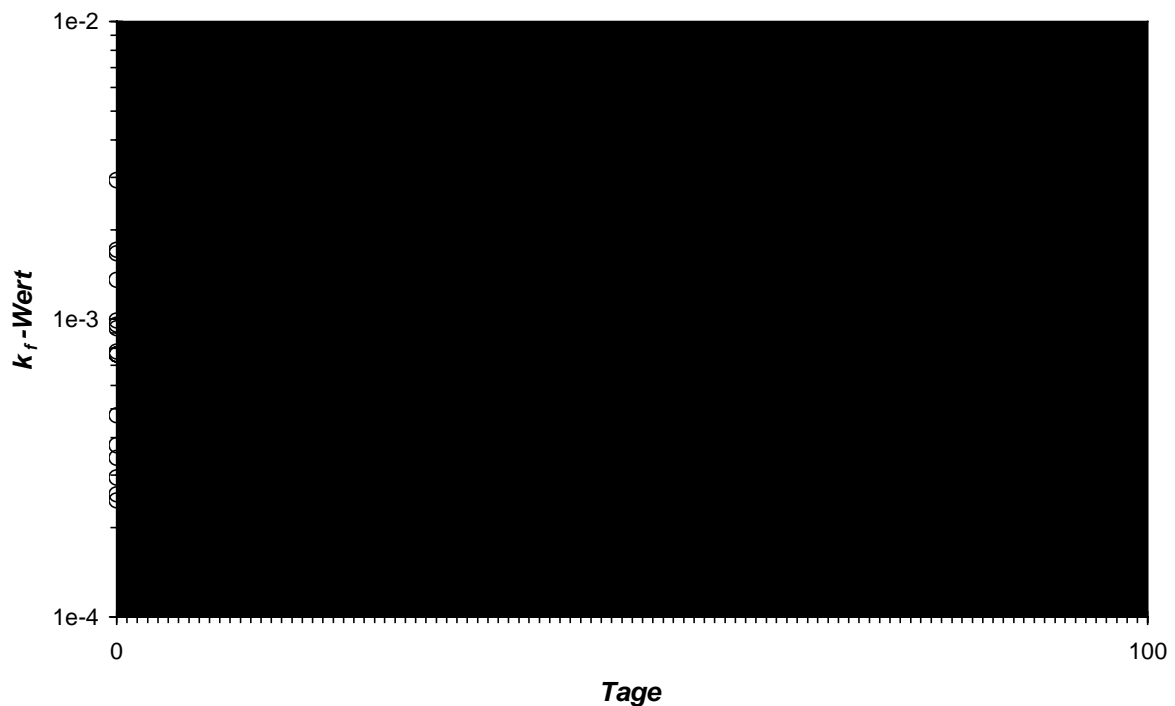


Abb. 79: Ermittelte  $k_f$ -Werte

Die Bestimmung der Gaszusammensetzung zeigte, daß der Hauptbestandteil molekularer Wasserstoff war, der Anteil lag bei 99 % bei LCKW-freiem Versuchswasser und rund 96 % bis 98 % beim Betrieb des Reaktors mit LCKW-haltigem Wasser. Die NebenkompONENTEN sind gesättigte Kohlenwasserstoffe (C1 bis C5), deren Anteil mit zunehmender Anzahl an C-Atomen abnimmt, sowie während des Betriebs mit TCE- und Standortwasser geringe Anteile der entsprechenden LHKW. Die Verringerung des prozentualen Wasserstoffanteils bei Zugabe von LHKW ist auf die vermehrte Bildung von Ethen und Ethan als Endprodukte der reduktiven Dehalogenierung zurückzuführen. Die Bildung der Kohlenwasserstoffe aus der Reduktion von anorganischem Kohlenstoff aus der Lösung oder der Festphase ist nur von untergeordneter Bedeutung.

### 3.3.1.2 Felduntersuchungen

#### **Standortbedingungen, Probenahme und -aufbereitung**

Die Reaktionswand Rheine wurde als vollflächig durchströmte  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand mit einer Gesamtlänge von ca. 23 m und einem Durchmesser von max. 0.88 m installiert und ist in zwei Abschnitte unterteilt. Im nördlichen Abschnitt wurde ein Eisenschwamm der Firma ISPAT (Hamburg) als reaktives Material eingebracht und im südlichen Abschnitt der Wand wurde eine Mischung aus Graugußeisengranulat (Gotthart Meier, Rheinfelden,

Materialbeschreibung in Kapitel 2.4.1) und Perlkies verwendet. In Tab. 18 sind die Daten zur Lage und Beprobungssequenz der installierten Pegel zusammengestellt und in Abb. 80 ist eine Lageskizze dargestellt.

Tab. 18: Grundwassermeßstellen und Proberhythmus

<b>Eisenschwamm</b>						
Pegel	Lage	m bis	Ausbaute ufe [m]	Filter- strecke [m u.ROK]	Schichten	Proben
PS1	Anstrom	2.13 bis	6.3	1.2 – 6.2	A/ fS, u/ H/ fS, u/ U,	1-11
PS2	Wand	2.57 bis	6.0	0.9-5.9	halbfest Eisen	1,2, 4-10
PS3	Abstrom	PS2 PS3	4.37	1.2-4.2	Mu/ A/ fS, ms, u, h/ mS, fs, u/ SMe	2-11
<b>Graugußeisengranulat/Perlkies</b>						
PG1	Anstrom	2.50 bis	6.7	1.1-6.6	A/ fS, ms, u/ SMe, fs- , ms-, gs/ mS, fs-, gs/ SMe/ U, halbfest	1-11
PG2	Wand	2.70 bis	6.1	1.1-6.1	Eisen	1,2,4-10
PG3	Abstrom	PG3	3.96	0.8-3.8	Mu/ A/ fS, mS, Mst, gs, u, y	2-11
Probe	Datum		Bearbeiter			
1	17.07.1998		AG Dahmke			
2	03.09.1998		AG Dahmke			
3	30.09.1998		Weßling			
4	01.10.1998		AG Dahmke			
5	11.11.1998		AG Dahmke			
6	03.12.1998		Institut Fresenius			
7	07.01.1999		Institut Fresenius			
8	20.01.1999		AG Dahmke			
9	04.02.1999		Institut Fresenius			
10	04.03.1999		Institut Fresenius			
11	21.05.1999		MuP, Weßling			

Aus den Ausbau- und Bohrprofilen der Pegel läßt sich entnehmen, daß der ungespannte Aquifer mit Mächtigkeiten zwischen rund 1.7 m und 2.6 m schon kleinräumig heterogen ausgeprägt ist. Diese Heterogenität spiegelt sich auch in den unterschiedlichen Wässern im Anstrom wider, die nicht nur aufgrund der kontinuierlich unterschiedlich hohen Schadstoffbelastung unterschieden werden können, sondern auch im Mineralisierungsgrad (Tab. 19). Der Anstrom zur Eisenschwamm-Seite weist mit einer mittleren PCE-Belastung von rund 11 mg/l eine geringere Kontamination aus und führt insgesamt eine höhere Mineralisierung als der Anstrom zur Graugußeisengranulat-Seite.

Die Probenahme im Feld erfolgte aus dem Durchstrom bei einer Pumprate von min. 0.4 l/min bis max. 1.5 l/min (je nach Ergiebigkeit der Pegel) und nach Erreichen einer Wertekonstanz der kontinuierlich gemessenen Parameter pH, EH, T, Lf und O<sub>2</sub> (bis zu 75 min). Während des Abpumpens und der Probenahme wurde die Pumpe (Grundfoss MP1) 0.2 m bis 0.5 m

über dem Pumpensumpf eingegangen und die Absenkung beobachtet, so daß bei einer Absenkung >15% der Aquifermächtigkeit die Pumpleistung herunter geregelt werden konnte. Dieses Verfahren konnte nicht an der Meßstelle PS3 angewendet werden, da die erforderlichen kleinen Pumpraten eine unverhältnismäßig lange Probenahmezeit erfordern hätten, so daß hier größere Absenkungen akzeptiert wurden.

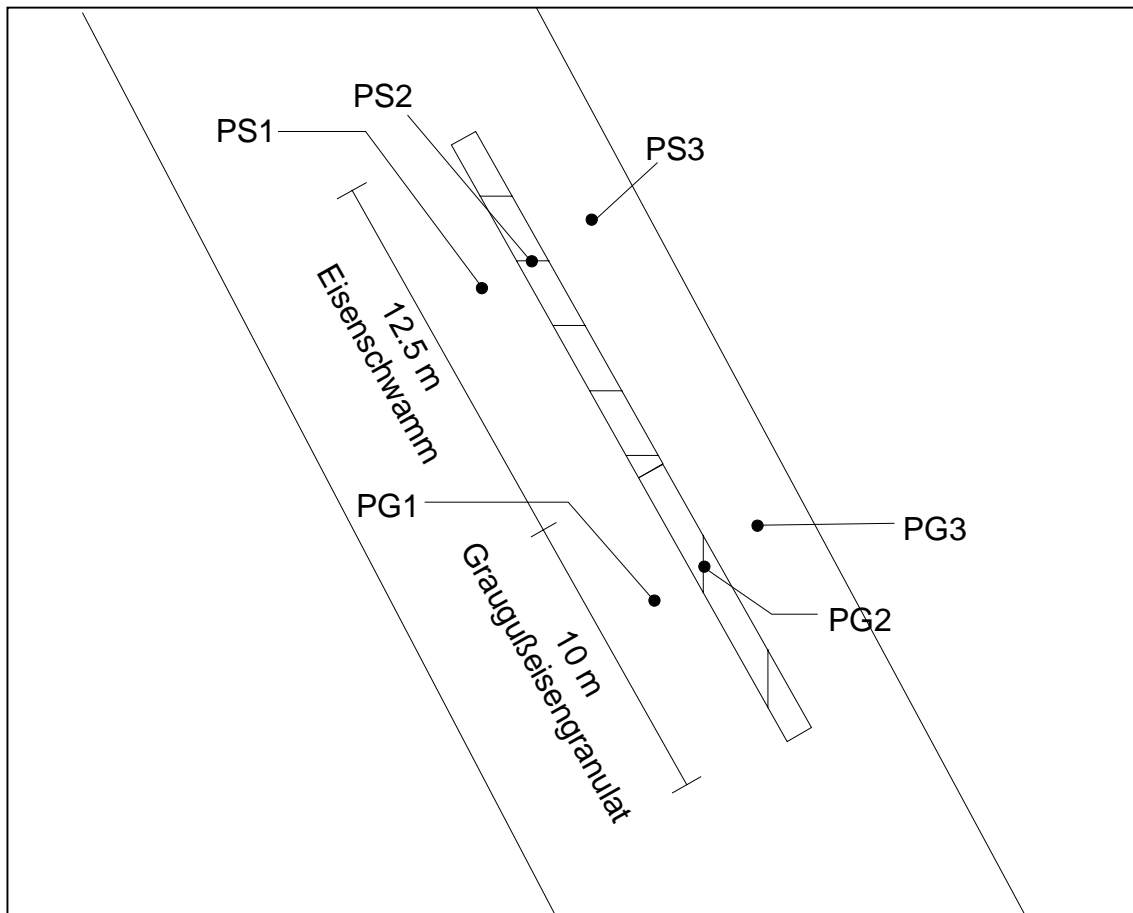


Abb. 80: Lageskizze der betrachteten Pegel im Umfeld der Reaktionswand in Rheine/Westfalen

Zur Messung der CKW-Konzentration wurden Dreifachproben in Headspace-Vials im Gelände abgefüllt, gasdicht verschlossen und zur Analyse zum VEGAS-Laboratorium (Stuttgart) versandt, hier erfolgte auch die Bestimmung der IC- und TC-Gehalte aus separat entnommenen Proben. Zur Kation- und Anionenanalyse wurden gefilterte ( $0.2\mu\text{m}$ ) Proben verwendet, die Kationenproben wurden zur Konservierung mit  $\text{HNO}_3$  sp. angesäuert. Die Messungen erfolgten an der ICP-AES, dem Ionenchromatographen, dem Flammenphotometer oder dem Photometer. Die Spurenelement-Gehalte wurden an der Graphitrohr-AAS bestimmt.

Der hydraulische Gradient im Bereich der Reaktionswand war während der Felduntersuchungen so klein, daß die Genauigkeit der Lichtlotmessung ( $1\text{ cm} \pm 0.5\text{ cm}$ ) nicht ausreichte, um eindeutige Grundwasserfließrichtungen zu ermitteln. Hieraus ergibt sich zwangsläufig, daß eine Transekte über die installierten Pegel nur tendenziell die Abfolge

Anstrom-Wand-Abstrom erfassen kann und daß keine Aufenthaltszeiten ermittelt werden können. Zur Interpretation der Ergebnisse wird daher zunächst vereinfachend angenommen, daß die Pegel PS1, PS2 und PS3 sowie PG1, PG2 und PG3 jeweils auf einer geschlossenen Transekte liegen, wobei einzelne Ergebnisse gesondert betrachtet werden müssen.

Tab. 19: Mittlere Wasserzusammensetzung im Anstrom der Wandhälften Eisenschwamm (Pegel PS1) und Graugußeisengranulat (Pegel PG1)

Parameter		Pegel PS1		Pegel PG1	
		Ø	±	Ø	±
PCE	[µg/l]	11300	2610	20800	8980
TCE	[µg/l]	86	22	147	34
cisDCE	[µg/l]	242	78	399	162
transDCE	[µg/l]	nn		nn	
1,1-DCE	[µg/l]	10.6	31.4	13.6	31.8
VC	[µg/l]	8	18	10	17
pH		6.91		7.25	
EH	[mV]	71	159	71	161
Lf	[µS/cm]	813	101	648	86
Na	[mg/l]	34	5	42	4
K	[mg/l]	14.6	1.5	10.8	1.0
Ca	[mg/l]	144	11	102	5
Mg	[mg/l]	10.1	1.4	5.8	0.6
Fe	[mg/l]	0.02	0.03	0.10	0.23
Mn	[mg/l]	0.210	0.068	0.025	0.021
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[mg/l]	0.0	0.0	0.0	0.0
TIC	[mg/l]	85	9	54	3
TC	[mg/l]	88	6	60	4
TOC	[mg/l]	5.50	2.55	5.20	3.34
Cl <sup>-</sup>	[mg/l]	48	8	44	3
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	[mg/l]	81	8	77	7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/l]	52	11	37	4

## **Ergebnisse und Bewertung**

### Eisenschwamm

Die Säulenversuche im ersten Projektabschnitt wurden mit diesem Material durchgeführt, so daß die Beobachtungen im Feld mit den Ergebnissen der Säulenversuche verglichen werden können. Das im Säulenversuch verwendete Standortwasser unterscheidet sich gegenüber dem mittleren Anstromwasser im Pegel PS1 sowohl in der Höhe der PCE- (Faktor 2 und höher) und cis-1,2-DCE-Kontamination (Faktor 5 bis 7 höher) als auch in der Lage des Kalkkohensäuregleichgewichtes. Am Standort lag die Calcium- und IC-Konzentration um rund den Faktor 3 höher und der pH-Wert um 0.8 pH-Einheiten niedriger. Darüber hinaus wurde im Feld 1.5x weniger Natrium im anströmenden Wasser gefunden und Nitrat war im Laborversuch nicht im Wasser vorhanden. Die Unterschiede lassen sich auf die längerfristige Lagerung des Versuchswassers in 200l Stahlblechgebinden zurückführen.

### PCE und Metabolite

In Abb. 81 ist die zeitliche Entwicklung der PCE-Konzentration in den Pegeln PS1 bis PS3 dargestellt. Die leichte Tendenz zur Konzentrationszunahme in der Reaktionswand (PS2) kann vor dem Hintergrund der stark schwankenden Anstromkonzentration nur schwer einem generellen Passivierungstrend zugeordnet werden, dieser ist aber möglich. Die Abnahme der PCE-Konzentration im Abstrom hielt bis zum Dezember 1998 an, also bis rund ein halbes Jahr nach der Installation der Reaktionswand im Grundwasserstrom. Die verzögerte Konzentrationsabnahme im Pegel PS3 kann auf die Heterogenität des Aquifers und damit verbunden auf den ungleichmäßigen Wasseraustausch im Abstrom der Wand oder auf eine Freisetzung aus der Matrix zurückgeführt werden. Mit einer Freisetzung von sorbierten Schadstoffen ist in jedem Fall zu rechnen, da durch den Abbau von PCE in der Reaktionswand sowie der Demineralisierung die Wasserzusammensetzung dahingehen verändert wird, daß eine Desorption von potentiell gebundenem PCE gefördert wird. Über die Größenordnung ist ohne Kenntnis der Festphaseneigenschaften des Aquifers (Ton,  $C_{org}$ -Gehalt) keine Abschätzung möglich. Der heterogene Aufbau des Aquifers macht einen ungleichmäßigen Wasseraustausch bzw. die Beprobung von unterschiedlich gut austauschenden Horizonten als Mischprobe im Pegel aber ebenso wahrscheinlich.

Die Effektivität des PCE-Abbaus kann unter vereinfachten Randbedingungen beurteilt werden. In Tab. 20 ist der prozentuale Abbau, wie er sich unter verschiedenen Randbedingungen berechnen läßt, zusammengestellt. Die Unterschiede zwischen einer Betrachtung als stationäres System und der Berücksichtigung der "Vormonats-Konzentration" bei der Berechnung der Abbauleistung sind nur marginal, in beiden Fällen ergibt sich eine mittlere Abbauleistung bis Pegel PS2 um 95% und bis Pegel PS3 um rund 99%. Die Abbauleistung im ersten Wandabschnitt (PS1 zu PS2) zeigt tendenziell eine Verschlechterung des Abbaus, wird aber durch den fortgesetzten Abbau im hinteren Wandabschnitt soweit kompensiert, daß anhand der abstromigen PCE-Konzentrationen keine Verschlechterung festgestellt werden kann. Die Änderungen reichen jedoch nicht aus, um eine generelle Passivierung zu prognostizieren.

Im Laborsäulenversuch konnte eine Abbaukinetik für PCE bestimmt werden, wobei sich zeigte, daß der Abbau nicht durchgehend einer Kinetik 1. Ordnung folgte sondern bei höheren Konzentrationen (>700 µg/l) ein Abbau 0. Ordnung dominierte. Bei einer Zulaufkonzentration von 11500 µg/l errechnet sich auf Grundlage der im Versuch ermittelten Raten eine benötigte Reaktionszeit von rund 4 bis 5 Tagen, um eine Endkonzentration von 550 µg/l (mittlere PCE-Konzentration in PS2) zu erzielen. Dieser Zeitraum entspricht der aus dem generellen Grundwassergefälle berechneten Aufenthaltszeit auf der halben Strecke der Reaktionswand, somit zeigt sich hier eine Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dem Laborversuch auf Feldbedingungen.

Tab. 20: Prozentualer PCE-Abbau im Schwammeisen mit a) Betrachtung als stationäres System und b) Berechnung im monatl. Versatz.

Datum	Abbau in %			
	a) stationär		b) Vormonat	
	PS1 zu PS2	PS1 zu PS3	PS1 zu PS2	PS1 zu PS3
17.07.98	96.3	--	--	--
03.09.98	97.0	94.1	95.2	--
30.09.98	--	97.1	--	97.8
01.10.98	92.1	97.0	95.2	98.2
11.11.98	99.3	98.3	99.4	98.5
03.12.98	97.4	99.6	95.5	99.3
07.01.99	96.5	99.7	96.3	99.7
20.01.99	94.7	98.1	95.3	98.3
04.02.99	91.8	99.6	91.7	99.6
04.03.99	93.2	99.2	94.7	99.4
21.05.99	--	97.8	--	98.4
Mittelwert	95.4	98.0	95.4	98.8

Der weitere Abbau von PCE unterhalb von Konzentration um 500 µg/l bis 700 µg/l muß im Gelände erheblich langsamer verlaufen als im Laborversuch, wenn eine homogene Transekte zwischen den Pegeln PS1 bis PS3 angenommen wird, da die Konzentrationsabnahme zwischen PS2 und PS3 für die im Versuch bestimmten Abbauraten zu klein ist. Die möglichen Erklärungen reichen von einer Divergenz zwischen Labor und Feld über eine heterogene Grundwasserbeprobung bis hin zur Pufferung der Konzentrationsabnahme im Abstrom durch eine Desorption von PCE, so daß hier keine eindeutige Phänomen-Ursache Beziehung aufgestellt werden kann. Darüber hinaus muß berücksichtigt werden, daß die Strömungsverhältnisse im Umfeld der Reaktionswand weitgehend unklar bleiben.

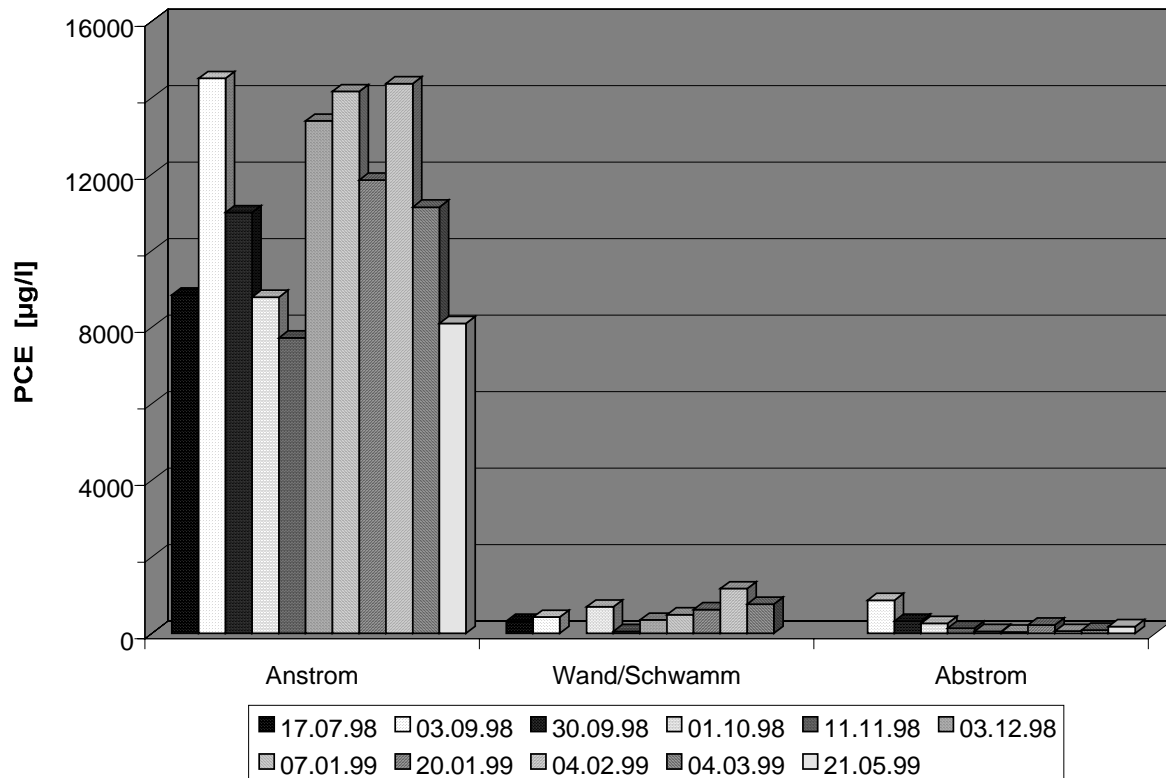


Abb. 81: PCE-Konzentration in den Pegeln PS1 bis PS3 über den Zeitraum Juni 1998 bis Mai 1999.

In Abb. 82 und Abb. 83 sind die zeitlichen Verläufe der TCE- und der cis-1,2-DCE-Konzentrationen in den betrachteten Pegeln dargestellt. In Analogie zu dem durchgeführten Säulenversuch kann für TCE zwischen den Pegeln PS1 und PS2 nur ein geringer Nettoabbau berechnet werden, was auf eine Überlagerung des Abbaus durch eine Metabolitenbildung hinweist oder auf eine Verdrängung von TCE an den reaktiven Oberflächen durch andere Kontaminanten. Ein zeitlicher Entwicklungstrend läßt sich weder für cis-1,2-DCE noch für TCE in den Pegeln PS2 oder PS3 eindeutig erkennen. Eine partielle Erhöhung der Metaboliten-Konzentrationen kann mit der höheren PCE-Belastung im Anstrom in der zweiten Hälfte des Beobachtungszeitraumes im Zusammenhang gebracht werden. In der Tab. 21 sind die mittleren Abbauleistungen für die Metaboliten zusammengestellt. Die Konzentrationen von trans-1,2-DCE lagen in allen Proben unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze und 1,1-DCE trat nur vereinzelt auf, so daß für diese Stoffe keine Abbauleistung berechnet werden kann.

Tab. 21: Mittlerer prozentualer Abbau der Metabolite TCE, cis-1,2-DCE und VC

	mittlerer Abbau in %		
	PS1 zu PS2	PS2 zu PS3	PS1 zu PS3
TCE	5.0	77.1	78.2
cisDCE	93.2	61.7	89.0
VC		26.3	

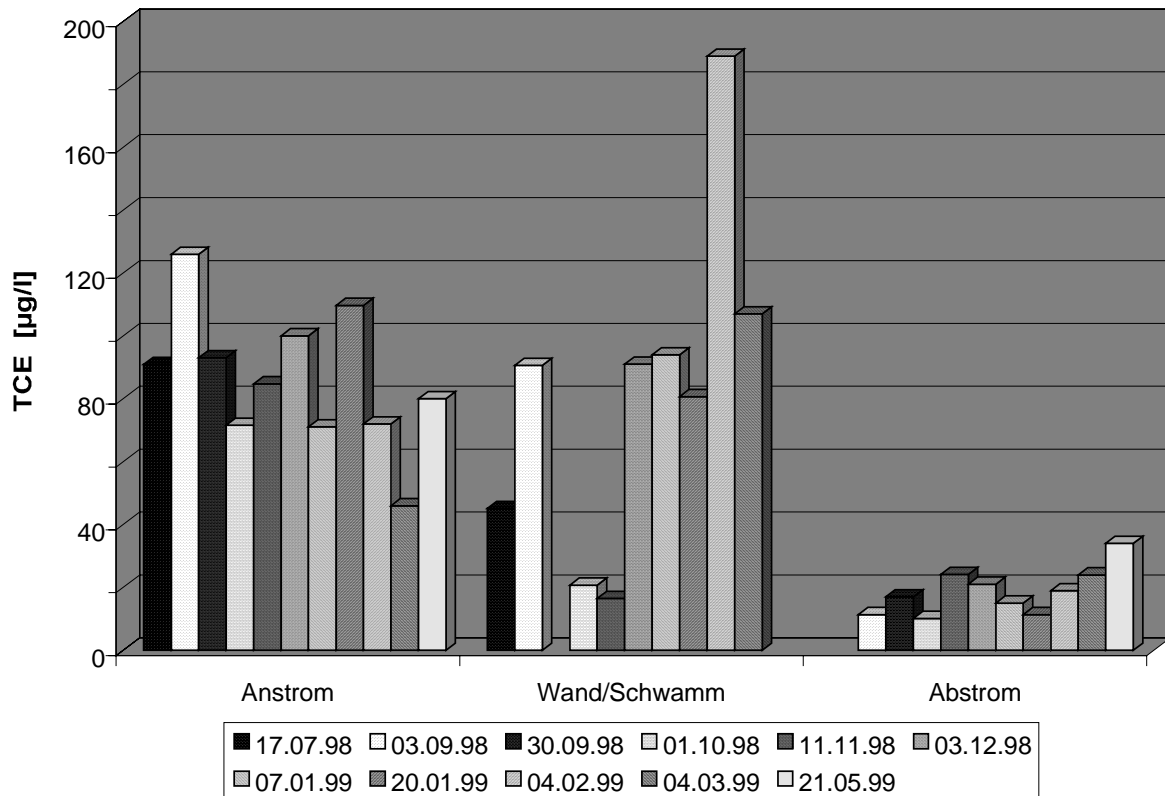


Abb. 82: TCE-Konzentration in den Pegeln PS1 bis PS3 über den Zeitraum Juni 1998 bis Mai 1999.

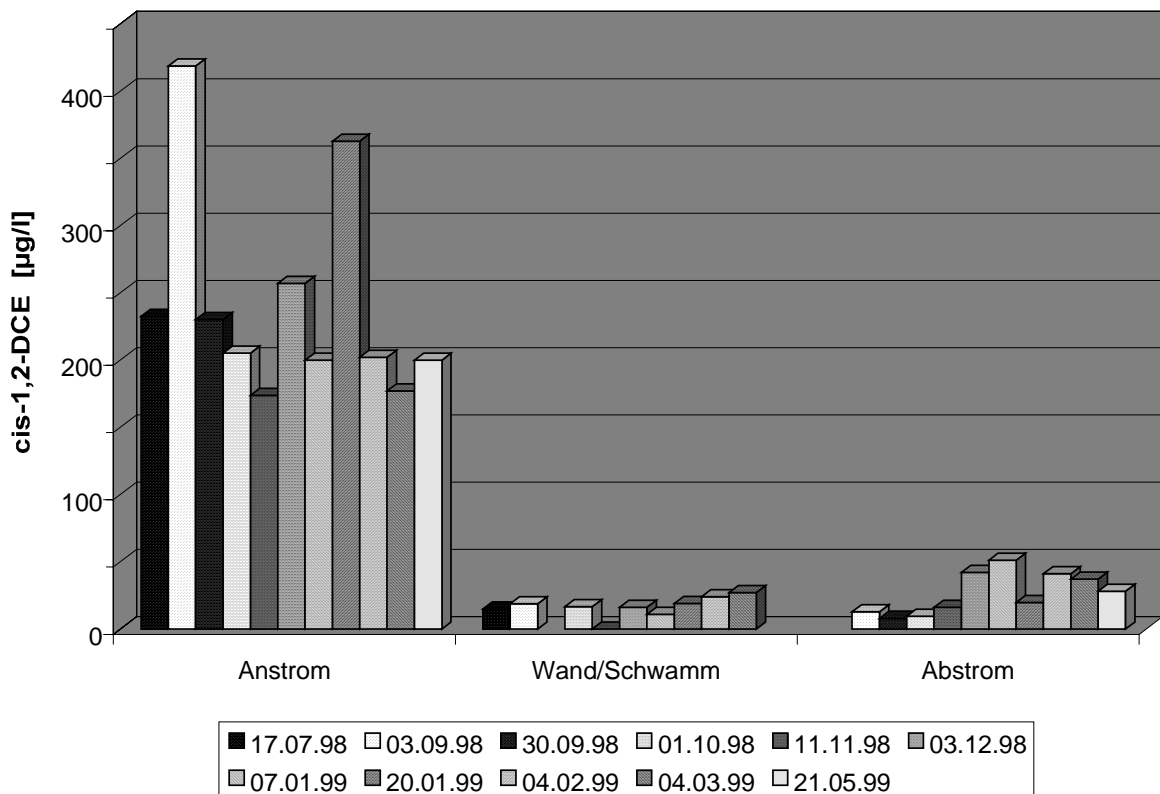


Abb. 83: cis-1,2-DCE-Konzentration in den Pegeln PS1 bis PS3 über den Zeitraum Juni 1998 bis Mai 1999.



Vinylchlorid wurde nur in Proben gefunden, die von der AG-Dahmke entnommen und im VEGAS-Labor gemessen wurden. Hier ergibt sich ein, in der CKW-Analytik häufiges, Problem, daß zunächst nicht bewertet werden kann. Die Analyseprozedur, die im Rahmen ihrer Untersuchungen durch des Institut Fresenius zur Anwendung kam, war nicht für die Detektion von VC geeignet (frdl. mündl. Mitt. Herr. Dr. Kurz). Zwei Referenzproben der Feldcampagne vom 01.10.1998 mit VC-Befund wurden zeitlich parallel zwei anderen unabhängigen Analyselaboren zur VC-Analyse überstellt und mit negativen VC-Befund vermessen. Je eine der Dreifachproben der Feldcampagne vom 20.01.1999, wurde vom VEGAS-Labor an ein unabhängiges Analyselabor vergeben. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung in der Konzentration der höherchlorierten Kontaminanten, das ausgewählte Labor konnte jedoch zu dem Zeitpunkt keine VC-Bestimmung durchführen. Die Unterschiede in den VC-Befunden können selbstredend auf unterschiedliche Bearbeitungs- und Meßverfahren zurück geführt werden, eine Bildung von VC im Headspace-Vial nach der Entnahme kann aber ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Der Transport der Proben von Kiel nach Stuttgart erfolgte über Nacht, ohne daß nähere Auskünfte über die Lagerung während des Express-Transportes vorliegen. Vor diesem Hintergrund ist eine Interpretation des zeitlichen Verlaufs der VC-Konzentrationen nur mit Vorbehalt möglich.

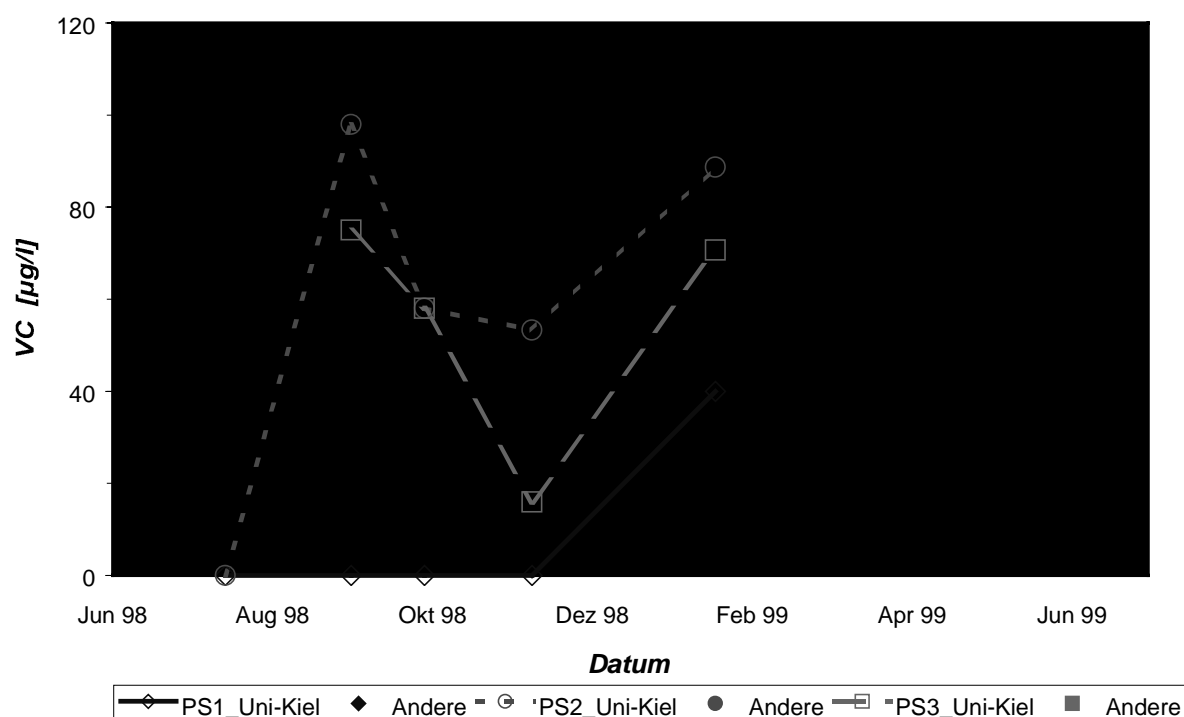


Abb. 84: VC-Konzentration in den Pegeln PS1 bis PS3 über den Zeitraum Juni 1998 bis Mai 1999.

In der Reaktionswand konnte erstmals nach rund einem ¼ Jahr VC nachgewiesen werden (Abb. 84), der anschließende Konzentrationsverlauf folgte mit Verzögerung dem PCE-Konzentrationsverlauf im Zustrom. Der Nettoabbau zwischen PS2 und PS3 ist nur gering (Tab. 21) und zeigt die vergleichsweise langsame Nettoabbaukinetik von VC, wie sie in anderen Laboruntersuchungen mit Mischkontaminationen gefunden wurde. In der letzten Feldbeprobung am 20.01.1999 wurden erstmals 40 µg/l VC im Anstrompegel PS1 gefunden,

was darauf hindeutet, daß eine "ältere" Kontaminationsfahne die Reaktionswand anströmt. Es ist zu vermuten, daß eine Erhöhung der VC-Konzentration im Anstrom ebenfalls zu einer Konzentrationssteigerung im Abstrom führt.

### Carbonatsystem

Die zeitlichen Konzentrationsverläufe von Calcium, Magnesium sowie der pH-Werte im Anstrom können als stationär betrachtet werden, während die IC-Konzentration einen leichten Anstieg über den Beobachtungszeitraum zeigt. Im Abstrom (PS3) kann das Konzentrationsniveau von Calcium, Magnesium und IC mit Ausnahme der Proben vom 11.11.1998 und 07.01.1999 ebenfalls als stationär betrachtet werden. Die höheren Konzentrationen, die an den genannten Beprobungen gefunden wurden, stehen im Zusammenhang mit einem verstärkten Sickerwassereinfluß und der Probenahmetechnik und werden im Abschnitt 2.1.4. erörtert. Der pH-Wert im Abstrom ist gegenüber dem Anstrom leicht erhöht, gleicht sich diesem aber fortschreitend an. Im Pegel PS2 zeigt sich eine Abnahme der Calcium und IC-Konzentration, bei nahezu konstanten pH-Werten um 11.7. Die Magnesiumkonzentrationen im Porenwasser des Reaktors liegen über den gesamten Beobachtungszeitraum im Bereich der Nachweisgrenze.

Die Festlegung von Calcium im ersten Abschnitt der Reaktorfließstrecke steigert sich beinahe kontinuierlich von anfänglich 75 mg/l (1.87 mM) auf 116 mg/l (2.9 mM) während die Abnahme der IC Konzentration zwischen 70 mg/l (5.83 mM) und 92 mg/l (7.67) schwankt. Im molaren Verhältnis wird um rund den Faktor 2 bis 2.5 mehr IC festgelegt als Carbonatbildner Calcium und Magnesium gefällt werden, auch wenn Magnesium quantitativ aus dem Grundwasser entfernt wird (rund 10 mg/l entsprechen 0.41 mM). Der einzige andere relevante Carbonatbildner im betrachteten System ist das Eisen, so daß abgeschätzt werden kann, daß zwischen 3.5 mM bis 5 mM Siderit ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}_3$ ) im ersten Abschnitt der Fließstrecke im Eisenschwamm gebildet werden. Bei der Reduktion der CKW entstehen im Mittel nur max. 0.53 mM Fe(II), der größere Anteil des benötigten zweiwertigen Eisens muß daher der anaeroben Korrosion bzw. teilweise der abiotischen Nitratreduktion (s.u.) entstammen.

Die Zunahme der Calcium-, Magnesium- und IC-Konzentration zwischen Reaktionswand (PS2) und Abstrom (PS3) sowie die Pufferung des hohen pH-Wertes ist auf eine Zufuhr von  $\text{CO}_2$  mit anschließender Carbonatlösung zurückzuführen.  $\text{CO}_2$  kann durch einen Austausch mit der Bodenluft ins Grundwasser eingetragen werden oder durch die Oxidation organischer Substanzen im Aquifer entstehen. Welche der potentiellen  $\text{CO}_2$ -Quellen den größeren Einfluß im betrachteten System hat, läßt sich nur schwer abschätzen. Der Eintrag über die Bodenluft dürfte auf der verhältnismäßig kurzen Fließstrecke kaum zu einer gleichmäßigen Verteilung über die Aquifermächtigkeit führen und für eine  $\text{CO}_2$ -Produktion durch einen mikrobiellen Abbau fehlen die typischen gelösten Oxidationsmittel (Sauerstoff, Nitrat) oder sie zeigen keine Abnahme (Sulfat). Die leichte Erhöhung von Eisen und Mangan im Abstrom weist zwar auf die Tätigkeit von Mikroorganismen hin, reicht aber in der Menge nicht aus, um den  $\text{CO}_2$ -Bedarf zu erklären und kann darüber hinaus auch ein Effekt einer Redoxpufferung sein. Der Einfluß des Sickerwasser bzw. der durch das Sickerwasser potentiell eingetragenen Oxidationsmittel kann ebensowenig quantifiziert werden.

Im Säulenversuch konnte ein Zusammenhang zwischen Carbonatfällung im Reaktor und einer zunehmenden Passivierung der Eisenoberflächen gefunden werden. Der CKW-Abbau in der Eisenschwamm-Wand zeigt im bisherigen Beobachtungszeitraum noch keine deutliche Tendenz zur Verschlechterung, so daß dieser Zusammenhang nicht validiert werden kann.

### **Stickstoff**

Die Nitratkonzentrationen im Anstrom steigen im Beobachtungszeitraum von anfänglich rund 30 mg/l auf bis zu 65 mg/l an. Nitrat gilt für den CKW-Abbau an  $\text{Fe}^0$  als inhibierend, da Nitrat am nullwertigen Eisen reduziert werden kann, wobei die Reduktion bis zum Ammonium verläuft, welches in die Porenlösung abgegeben wird. Die Passivierung der Oberflächen ist auf die vermehrte Bildung von Fe(III) als Produkt der Redoxreaktion zurückzuführen, da daß Fe(III) entweder in Form eines Fe(III)(hydr)oxids oder als erhöhter Fe(III)-Anteil in Magnetit an den Oberflächen im Reaktionsraum festgelegt wird. In beiden Fällen führt die Präzipitation zur Erhöhung des spezifischen Widerstandes der Deckschichten über dem nullwertigen Eisen, so daß der Elektronentransfer zur Oberfläche und damit die CKW-Reduktion erschwert und im Extrem vollständig inhibiert wird. Die sinkenden Ammoniumkonzentrationen im Porenraum der Reaktionswand bei gleichzeitig kontinuierlich anhaltendem Verlust der Nitratkonzentration deuteten auf die Etablierung einer Mikroorganismenvergesellschaftung im Reaktionsraum hin, die Nitrat mit Hilfe von molekularem Wasserstoff reduziert und als Endprodukt  $\text{N}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  bildet. Ein ähnliches Verhalten ließe sich ebenfalls bei einer stärkeren Sorption von Ammonium an den sich stetig verändernden Oberflächen im Reaktionsraum beobachten. Letztendlich ist somit kein Beweis für die Existenz einer Mikroorganismenvergesellschaftung gegeben, diese ist aber wahrscheinlich, da zum einen Mikroorganismen mit dem geforderten Metabolismus für das Grundwassermilieu hinlänglich beschrieben werden und durch die anaerobe Korrosion genügend Wasserstoff zur Verfügung steht sowie darüber hinaus in Laborversuchen eine zunehmende Ammonium-Sorption nicht gefunden wurde. Ein Beweis ließe sich durch eine Festphasenextraktion oder eine Untersuchung der mikrobiellen Besiedlung des Reaktormaterials erbringen.

Unter der Annahme eines mikrobiellen Umsatzes läßt sich der potentielle Wasserstoffbedarf der Nitratreduktion berechnen ( $\text{NO}_3^-:\text{H}_2 = 2:5$ ). In der Abb. 85 ist das molare Verhältnis und die Differenz zwischen Ammonium und Nitrat zwischen PS2 und PS1 unter Annahme stationärer Bedingungen sowie der berechnete potentielle Wasserstoffbedarf aufgetragen. Der potentielle Verbrauch von molekularem Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) steigt im Beobachtungszeitraum entsprechend der sinkenden Ammoniumkonzentration in der Porenlösung des Reaktors bei gleichzeitigem Anstieg der Nitratkonzentration im Anstrom auf Werte bis rund 2.3 mM an.

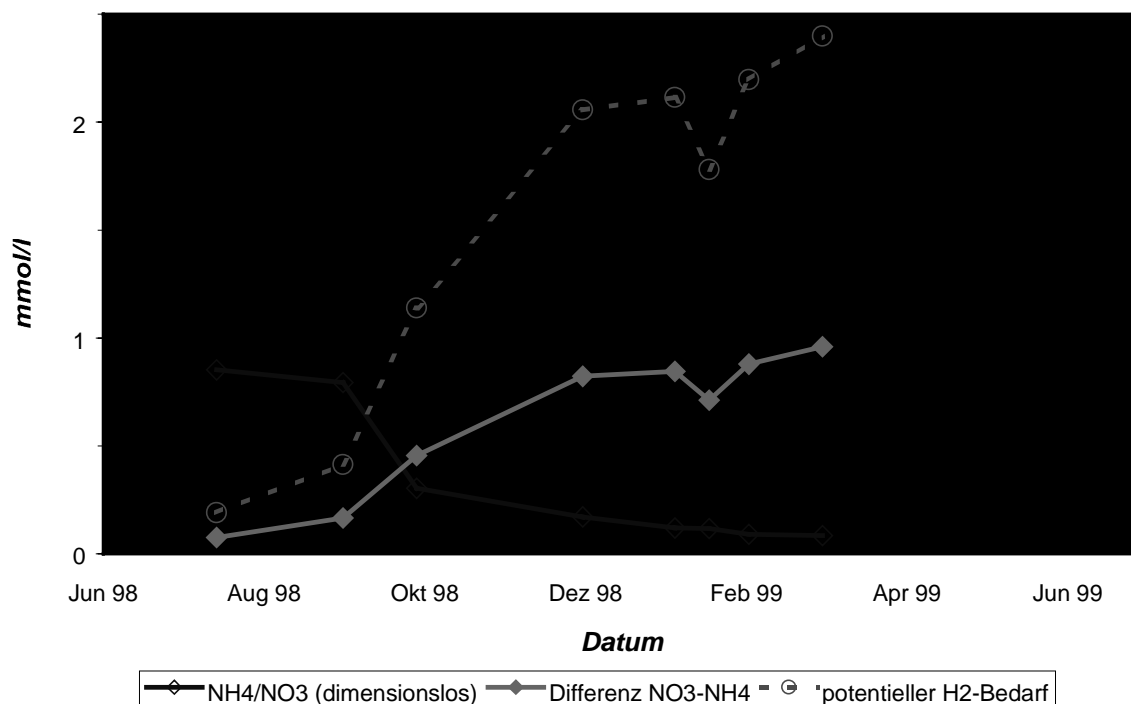


Abb. 85: Stickstoffsystem, Verhältnis und Differenz zwischen Ammonium und Nitrat in Pegel PS2 und PS1 (Wand und Anstrom) sowie der potentielle H<sub>2</sub>-Bedarf bei Annahme einer mikrobiellen Nitratreduktion zu N<sub>2</sub> und stationären Bedingungen (Vergl. der Wasseranalysen der selben Feldcampagne).

Die Ammoniumkonzentrationen im Abstrom (PS3) verringern sich ebenfalls kontinuierlich, die Abnahme zwischen der Reaktionswand (PS2) und dem Abstrom beträgt dabei anfänglich 7.5 mg/l und sinkt dann auf 0.2 mg/l bis 0.5 mg/l und bleibt bis auf Ausnahmen bei rund 30%. In der Feldcampagne am 04.03.1999 wurden im Abstrom noch 1.1 mg/l Ammonium gefunden und es ist damit zu rechnen, daß diese Konzentration nur langsam kleiner wird.

### Schwefel

Die Sulfatkonzentration im Anstrom variiert zwischen 80 mg/l und 90 mg/l (mit Ausnahme der ersten Beprobung: 60 mg/l) und kann somit als stationär im Beobachtungszeitraum betrachtet werden. Im Pegel PS2 zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme der Sulfatkonzentrationen von Juli 1998 bis Dezember 1998 auf Werte um 30 mg/l. Im betrachteten System sind zwei Sulfatsenken möglich, die Reduktion mit anschließender Fällung von Sulfid sowie ein Einbau von Sulfat in neu gebildete Oberflächenpräzipitate im Reaktor bzw. die Sorption von Sulfat an den sich ständig verändernden Oberflächen und wie auch bei der Nitratreduktion kann keine Senke eindeutig identifiziert werden. Die Sorption an den bzw. der Einbau von Sulfat in die Oberflächenpräzipitate ist in der beobachteten Kontinuität unwahrscheinlich und zumindest bei einer Feldcampagne (03.09.1998) wurde ein deutlicher H<sub>2</sub>S-Geruch bei der Beprobung von Pegel PS2 festgestellt. Chemolithoautotrophe Sulfatreduzierer sind ebenso für das Grundwasser beschrieben wie die Nitratreduzierer und in Säulenversuchen konnte bisher noch keine abiotische Sulfatreduktion an Fe<sup>0</sup> beobachtet werden, so daß der Argumentation für eine mikrobielle Nitratreduktion folgend, sich auch hier eine mikrobielle dissimilatorische Sulfatreduktion vermuten läßt.

Ausgehend von einem  $\text{SO}_4^{2-}:\text{H}_2$  –Verhältnis von 1:4 bei der Sulfatreduktion läßt sich der potentiell benötigte Wasserstoff für den Sulfatumsatz berechnen, wenn für jede Beprobung jeweils stationäre Verhältnisse angenommen werden (Abb. 86). Der maximale Sulfatverlust zwischen PS1 und PS2 tritt mit 64 mg/l (0.68 mM) bei der Probecampagne im November 1998 auf. Dieser Maximalwert kann aber ebenso wie der aus der folgenden Beprobung berechnete Sulfatverlust nicht zu stark belastet werden, da aufgrund der Witterungsbedingungen (starke Niederschläge Ende Okt. bis Mitte Nov. 1998 und Emshochwasser) ein erhöhter Sickerwassereinfluß auf den Stoffbestand des Grundwassers und auf die hydraulische Situation am Standort nicht ausgeschlossen werden kann (s.u.). Ohne die Spitzenwerte zeigt sich dennoch ein zunächst steigender potentieller Wasserstoffbedarf für die Sulfatreduktion von 1.6 mM auf 2.1 mM im Mittel der letzten vier Proben (Jan bis Mrz 1999).

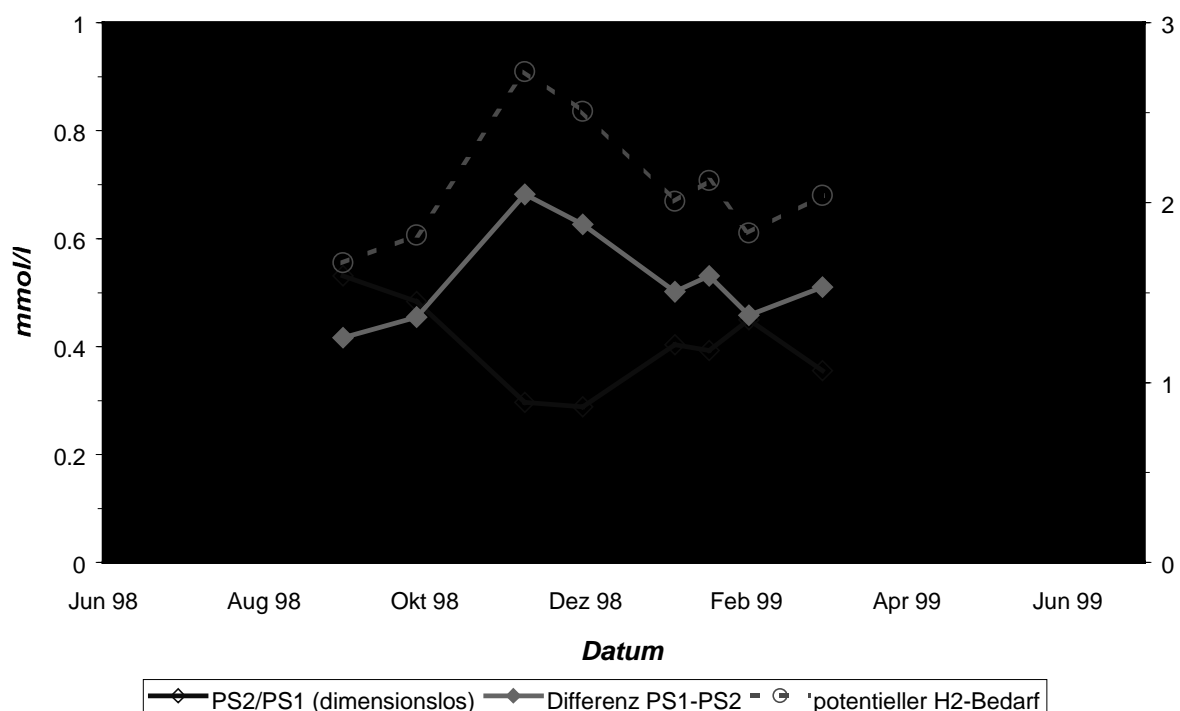


Abb. 86: Verhältnis und Differenz zwischen Sulfat in Pegel PS2 und PS1 (Wand und Anstrom) sowie der potentielle  $\text{H}_2$ -Bedarf bei Annahme einer mikrobiellen Sulfatreduktion und stationärer Bedingungen.

Sulfid als Produkt der Sulfatreduktion ist im betrachteten System nicht stabil in Lösung, da durch die Verfügbarkeit von Fe(II) im System die Löslichkeit von Eisensulfid überschritten wird. Unter der Annahme einer FeS-Fällung läßt sich die benötigte Fe(II)-Menge direkt aus dem Sulfatverlust abschätzen und liegt bei 0.53 mM im Mittel der letzten vier Proben.

Zwischen dem Pegel PS2 und dem Abstrom (PS3) ist bis Oktober 1998 ein weiterer leichter Rückgang der Sulfatkonzentration zu beobachten. Bei der Feldcampagne im November 1998 wurde gegenüber der Reaktionswand eine Anreicherung von Sulfat im Abstrompegel gefunden. Im weiteren Verlauf des Beobachtungszeitraumes setzt sich dieser Trend zwar weniger stark ausgeprägt aber kontinuierlich fort, mit einem weiteren "Ausreißer" in den

Proben vom 07.01.1999. Eine Anreicherung von Sulfat im Abstrom einer Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand ist im gegebenen System zunächst kaum erklärlich, da für eine Pyritoxidation der Sauerstoffeintrag fehlt, Sulfatminerale kaum zum Bestand des Aquifers gehören und die Auswirkung einer potentiell möglichen Desorption von Sulfat sich früher bemerkbar machen sollte.

Die stark erhöhten Sulfatgehalte im Abstrom nach dem November 1998 könnten nur mit einer Umströmung der Reaktionswand erklärt werden (da die Sulfatgehalte im Abstrom denen des Anstroms entsprechen) oder mit einem verstärkten Eintrag von sulfathaltigem Sickerwasser. Die völlige Umströmung der Reaktionswand oder auch eine "reaktionslose Passage" ist unwahrscheinlich, da sich in den Konzentrationsverläufen anderer Wasserinhaltsstoffe eine Einstellung der Anstromzustände nicht andeutet. Die Sulfaterhöhung im Abstrompegel steht, wie auch andere Phänomene am Standort, vor dem Hintergrund der Witterungsverhältnisse im Oktober und November 1998 und dem Ausbau der Meßpegel ursächlich mit dem Eintrag von sulfathaltigem Sickerwasser im Zusammenhang. Die Pegel sind im Boden versenkt, mit einem Betonsockel stabilisiert und mit Unterflurkappen (Hydrantenkappen) nach oben hin verschlossen. Eine Drainage im Betonsockel sorgt dafür, daß durch die Unterflurkappe eindringendes Wasser ablaufen kann, damit der Wasserstand die Pegelöffnung nicht übersteigt. Das abgeführte Wasser läuft wahrscheinlich direkt in die hydraulisch gut leitende Filterkiesschüttung der Pegel und aufgrund der Drainwirkung des Kieses direkt in den Aquifer.

Die Grundwasserproben aus PS3 und noch stärker aus PS4 vom 11.11.1998 zeigen gegenüber den früher entnommenen Proben eine Anreicherung von Calcium, Magnesium, IC (leicht ausgeprägt in PS3) und Sulfat und dieses Stoffspektrum läßt sich zwanglos dem Betonsockel der Pegel zuordnen. Ein Mischungsverhältnis von Grund- zu Sickerwasser kann nicht berechnet werden, da die Stoffkonzentrationen im Sickerwasser unbekannt ist. Durch die unterschiedliche Probenahmetechnik am Standort ist der Einfluß des Sickerwassers auf die gefundene Grundwasserzusammensetzung verschieden stark ausgeprägt, unabhängig von der Höhe der aktuellen Niederschläge bzw. der aktuellen Versickerung. So wurde durch das Institut Fresenius mit im Schnitt kleineren Pumpraten nahe der Grundwasseroberfläche gefördert und so wahrscheinlich der Drainagewassereinfluß überproportional erfaßt.

### **Andere**

Die Natrium- und Kaliumkonzentrationen steigen in der Reaktionswand zunächst an, im Laufe der Zeit verringert sich die Freisetzung und die im Pegel PS2 bestimmten Gehalte gleichen sich denen des Anstroms an. Im Abstrom können die erhöhten Natriumgehalte abgeschwächt wiedergefunden werden, wohingegen eine Erhöhung der Kaliumgehalte nicht beobachtet werden kann. Die unterschiedliche "Signalfortpflanzung" der Konzentrationssteigerung in der Reaktionswand kann auf die unterschiedliche Sorptionstneigung von Natrium und Kalium zurückgeführt werden; Kalium zeigt in der Regel die größere Affinität zu den Ionentauschern im Aquifer. Die spez. elek. Leitfähigkeit zeichnet

im Verlauf den Konzentrationsgang von Natrium und Kalium nach und zeigt in der Reaktionswand höhere Werte als im An- oder Abstrom.

Eine signifikante Freisetzung von Eisen ins Porenwasser kann weder in der Reaktionswand noch im Abstrom beobachtet werden. Die Unterschiede in den Proben, die durch die AG Kiel und dem Institut Fresenius gefunden werden, sind wohl auf die unterschiedliche Probenahmetechnik zurückzuführen. Mangan wird in der Reaktionswand quantitativ festgelegt und tritt im Abstrom mit höheren Gehalten als im Anstrom auf. Die Steigerung der Mangankonzentration im Abstrom der Reaktionswand weist auf einen mikrobiellen Umsatz von Mangan(III/IV)oxiden hin oder kann als Ergebnis eine Redoxpufferung angesehen werden. Der niedrige EH-Wert des Porenwassers in der Reaktionswand wird im Abstrom gepuffert und weist im Pegel PS3 etwa intermediäre Werte zwischen Anstrom und Reaktionswand auf.

### **Eisen, Carbonat, Nitrat, Sulfat und Wasserstoffentwicklung**

Im Laufe des Beobachtungszeitraumes wurde die in der Gasdrainage aufgefangenen Mengen an Wasserstoff immer geringer, bis schließlich kein qualitativer Nachweis mehr erbracht werden konnte (zum Aufbau der Reaktionswand in Rheine und der Installation der Gasdrainage sei hier nur auf andere Berichte und die genannten Publikationen verwiesen). Die Zusammenstellung der Grundwasserdaten und die Annahme stationärer Bedingungen am Ende der Beobachtungszeit ermöglicht eine Teilbilanzierung der wasserstofffreisetzenden Prozesse im Reaktor. Aus dem Sulfatverlust zusammen mit dem überschüssigen Carbonatverlust ( $\Delta IC - \Delta(Ca+Mg)$ ) zwischen den Pegeln PS1 und PS2 läßt sich ein Fe(II)-Bedarf von 3.5 mM bis 4.5 mM berechnen. Stöchiometrisch werden im Mittel 0.5 mM Fe(II) bei der CKW-Reduktion gebildet, so daß 3 mM bis 4 mM Fe(II) durch die anaerobe Korrosion entstehen müssen. Von der daraus resultierende Menge von ebenfalls 3 mM bis 4 mM H<sub>2</sub> werden bis zu rund 4 mM für die postulierte mikrobielle Reduktion von Sulfat und Nitrat benötigt. Bei einer H<sub>2</sub>-Löslichkeit von etwa 0.75 mM zeigt sich die Bilanz damit geschlossen.

Die Gegenüberstellung kann nicht alle wasserstofffreisetzenden Prozesse (eisenkorrodierenden Prozesse) erfassen, da Fe(II) auch in anderer Form im Reaktor festgelegt werden kann. So würde die Bildung von Magnetit oder Fe(OH)<sub>2</sub> zwar einen Umsatz von Fe<sup>0</sup> erfordern und damit eine weitere Produktion von H<sub>2</sub>, ein (Proxi)Signal in der Porenlösung würde aber kaum erkennbar sein. Darüber hinaus ist der Zusammenhang zwischen Wasserstoffverbrauch und -nachlieferung in Fe<sup>0</sup>-Reaktorsystemen noch kaum untersucht und dennoch läßt sich mit der Teilbilanzierung zeigen, daß mit der Entwicklung einer mikrobiellen Sulfat und Nitratreduktion die Wasserstoffmenge im Reaktor verringert werden kann. Der Verbrauch von Wasserstoff durch Mikroorganismen muß zudem nicht auf den Aquifer beschränkt sein. In der Bodenzone ist ein Verbrauch von Wasserstoff als Elektronendonator potentiell ebenso möglich, so daß der Rückgang der Wasserstoffmenge in der Gasdrainage nicht nur auf Umsätze im Aquifer zurückgeführt werden muß.

Graugußeisengranulat

Da im ursprünglichen Forschungsprogramm der Einsatz einer weiteren Eisencharge, diese noch gemischt mit einem Perlkies, nicht enthalten war, wurde hierzu kein Laborversuch durchgeführt. Ein Vergleich zwischen Laboruntersuchung und Feldergebnisse kann daher nicht gezogen werden.

Die Reaktionen in der Graugußeisengranulatwand lassen sich prinzipiell mit denen in der Eisenschwammwand vergleichen, daher wird im Folgenden nur auf die Unterschiede eingegangen.

**PCE und Metabolite**

Die PCE-Konzentration im Anstrom zur Graugußeisengranulat-Seite (PG1) liegen bei min. 15000 µg/l und max. 34000 µg/l (Abb. 87), wobei die stark erhöhten Konzentrationen in der zweiten Hälfte des Beobachtungszeitraumes auftraten. Mit der höheren Anstromkonzentration finden sich steigende PCE-Gehalte in der Reaktionswand (PG2) und mit einer Verzögerung auch im Abstrom (PG3) wieder, mit einem leicht gegenläufigen Trend am Ende des Beobachtungszeitraumes. Aus jüngeren Messungen (Sep. 1999) läßt sich ablesen, daß die Anstromkonzentrationen wieder im Bereich von 15000 µg/l liegen und die PCE-Konzentration im in-situ-Reaktor wie auch im Abstrom ebenfalls rückläufig ist.

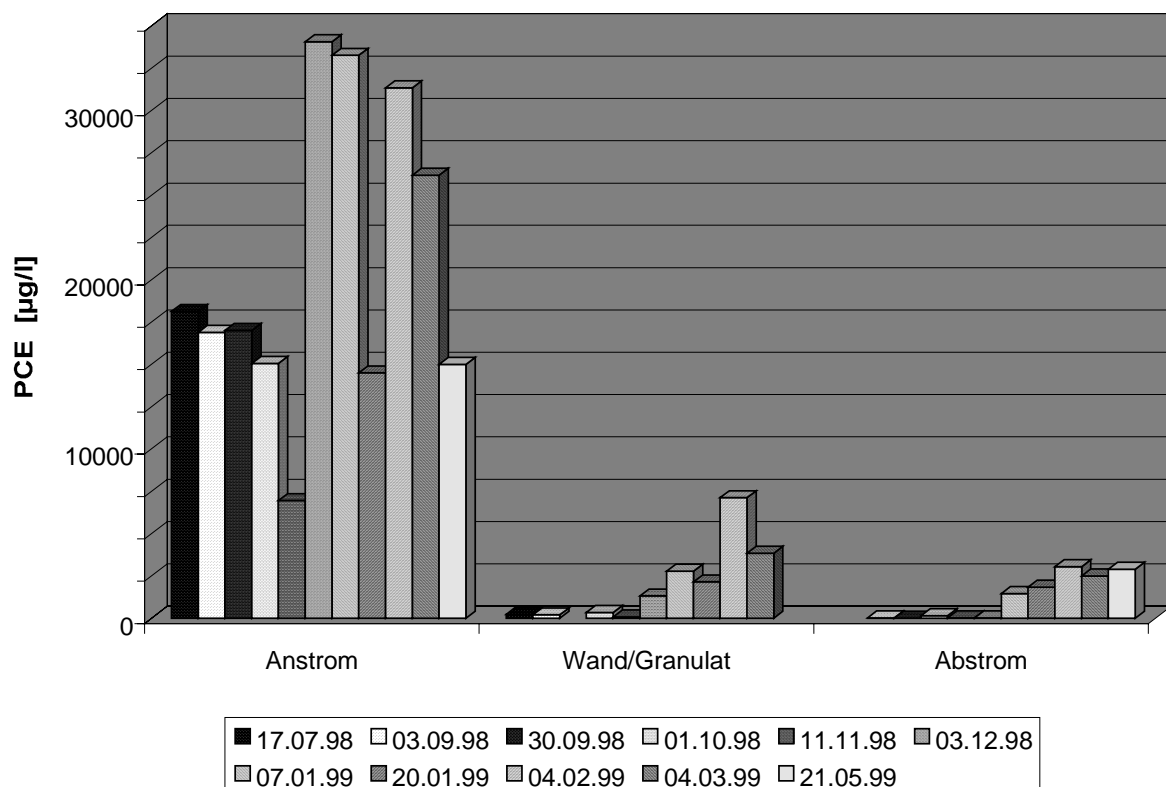


Abb. 87: PCE-Konzentration in den Pegeln PG1 bis PG3 über den Zeitraum Juni 1998 bis Mai 1999.



Wie für den Eisenschwamm lassen sich auch hier aufgrund der weitgehend ungeklärten Strömungsverhältnisse keine Abbauraten berechnen, so ist in der Tab. 22 die prozentuale Abbauleistung zusammengestellt. Durch die stark schwankenden Anstromkonzentrationen ergeben sich Unterschiede zwischen der Betrachtung des Systems als jeweils stationär und der Berücksichtigung der "Vormonatskonzentration" im Anstrom bei der Berechnung der Abbauleistung zwischen PG1 und PG2. Dennoch wird deutlich, daß die Abbauleistung von anfänglich nahezu 100% auf etwa 90% im Laufe des Beobachtungszeitraumes sinkt.

Tab. 22: Prozentualer PCE-Abbau im Graugußeisengranulat mit a) Betrachtung als stationäres System und b) Berechnung im monatl. Versatz.

Datum	Abbau in %			
	a) stationär		b) Vormonat	
	PS1 zu PS2	PS1 zu PS3	PS1 zu PS2	PS1 zu PS3
17.07.98	98.7	--	--	--
03.09.98	98.8	99.8	98.9	
30.09.98	--	100.0	--	100.0
01.10.98	97.8	99.0	98.0	99.1
11.11.98	98.9	99.7	99.5	99.9
03.12.98	96.1	99.9	81.0	99.6
07.01.99	91.6	95.6	91.8	95.7
20.01.99	85.1	87.3	93.7	94.6
04.02.99	77.3	90.3	78.6	90.8
04.03.99	85.3	90.4	87.7	92.0
21.05.99	--	80.7	--	88.9
Mittelwert	92.2	94.3	91.1	95.6

Der gleiche generelle Inhibierungstrend läßt sich auch bei dem TCE-Abbau (Abb. 88) und weniger stark ausgeprägt am cis-1,2-DCE-Abbau erkennen (Abb. 89). Die nachlassende Abbauleistung mag eine Folge der stark erhöhten PCE-Anstromkonzentrationen sein, die in dieser Höhe noch nicht am Standort gefunden wurden, oder kann auf eine Passivierung der Eisenoberflächen zurückgeführt werden. Aufgrund der Mischung mit Perlkies ist die Oberflächengröße in diesem Wandabschnitt erheblich kleiner als im Eisenschwammreaktor, so daß die Fällung von Carbonaten in etwa der gleichen Größenordnung (s.u.) zu einer vorzeitigen Passivierung führen kann. Gerade aufgrund der Mischung kann aber ein partielles Versagen des Reaktors nicht ausgeschlossen werden, da über die Homogenität der Mischung keine Informationen vorliegen. Der Konzentrationsanstieg der CKW in den Pegeln PG2 und PG3 macht eine Berechnung von mittleren Abbauleistungen sinnfrei. Im Vergleich zum Abbau im Eisenschwamm ist der TCE-Abbau im Graugußeisengranulat effektiver, während der cis-1,2-DCE-Abbau weniger effizient verläuft.

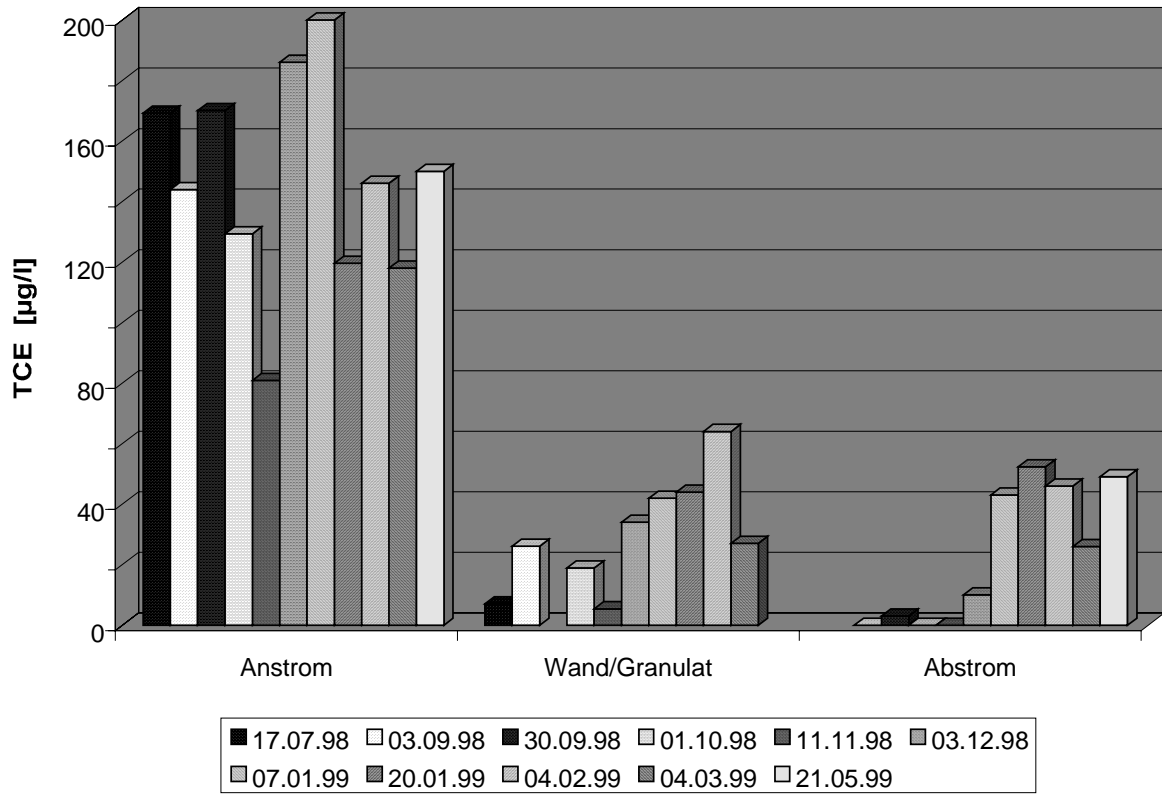


Abb. 88: TCE-Konzentration in den Pegeln PG1 bis PG3 über den Zeitraum Juni 1998 bis Mai 1999.

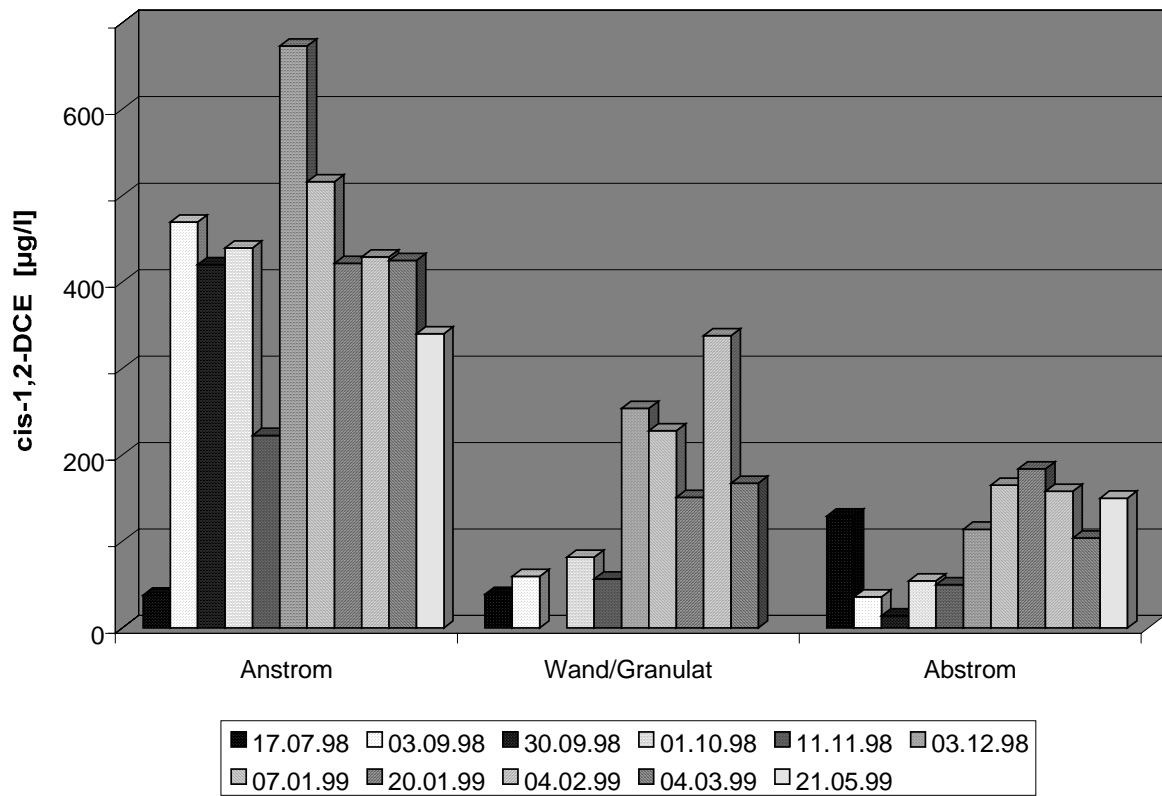


Abb. 89: cis-1,2-DCE-Konzentration in den Pegeln PG1 bis PG3 über den Zeitraum Juni 1998 bis Mai 1999.

Die Ausführungen zu den Metaboliten trans-1,2-DCE, 1,1-DCE und VC zum Eisenschwamm gelten analog zum Graugußeisengranulat, mit dem Unterschied, daß in der Porenlösung des Reaktors und des Abstroms nach Dezember 1998 1,1-DCE kontinuierlicher mit Konzentrationen zwischen 5 µg/l und 10 µg/l auftritt.

### **Carbonatsystem**

Die pH-Werte in An- und Abstrom sind nicht signifikant unterschiedlich und nur im Pegel PG2 werden erhöhte pH-Werte zwischen 9.6 und 10.3 gefunden. Der weniger stark ausgeprägte pH-Anstieg führt ebenfalls zu einer fast quantitativen Fällung von IC (ca. 50 mg/l ~4.5 mM) auf Werte um 3 mg/l bis 4 mg/l. Die Calciumkonzentration sinkt um rund 100 mg/l (2.5 mM) auf Gehalte um 10 mg/l zwischen PG1 und PG2 und die Magnesiumkonzentration sinkt um 3 mg/l bis 6 mg/l (50% bis 100%). Der molare Überschuß an Carbonat wird wahrscheinlich in Form von Siderit im Reaktor festgelegt.

Im Abstrom (PG3) finden sich Magnesiumgehalte von 2 mg/l bis 3 mg/l und IC-Gehalte von rund 20 mg/l. Die Calciumkonzentrationen schwanken mit Ausnahmen zwischen 45 mg/l und 60 mg/l. Die Überlegungen zum CO<sub>2</sub>-Eintrag in den Aquifer im Abschnitt 2.1.2. gelten hier analog.

In den Konzentrationsganglinien der Abstromproben (PG3) treten, ähnlich wie auf der Transekte PS1 bis PS3, witterungs- und probenahmebedingt extreme Ausreißer auf, die sich hier nicht nur auf das Stoffspektrum des Betonsockels der Pegel beschränken sondern vor allem in der Nitratkonzentration und auch Kaliumkonzentration sichtbar werden.

### **Stickstoff**

Die Nitratgehalte im Anstrom stiegen im Beobachtungszeitraum von anfänglich 30 mg/l auf 42 mg/l an, während in der Reaktionswand max. 1.7 mg/l gefunden wurden und in der Mehrzahl die Nitratkonzentration unter der Nachweisgrenze lagen, fanden sich im Abstrom stark schwankende Nitratgehalte zwischen 4 mg/l und 50 mg/l. Die Ammoniumkonzentrationsganglinien verlaufen analog zu denen, die auf der Transekte PS1 bis PS3 beschrieben wurden. Nach anfänglich hohen Konzentrationen in der Reaktionswand sinken diese auf Werte um 2 mg/l. Die fallenden Ammoniumkonzentrationen finden sich ebenfalls im Abstrom (PG3), wo zu Beginn der Beobachtungen 1.4 mg/l und am Ende noch 0.4 mg/l detektiert wurden.

Die Nitratkonzentrationen im Abstrom zeigen einen Sickerwassereinfluß an und können zusammen mit den erhöhten Kaliumgehalten auf die Bauweise und Lokation des Pegels PG3 zurückgeführt werden. Die Filterkiesschüttung ohne Tondichtung über dem Aquifer wirkt drainierend auf den umgebenen Boden, so daß bei höheren Niederschlägen nicht nur Wasser aus dem Kopf der Pegel in den Aquifer infiltrieren kann, sondern auch Porenlösung aus der umgebenden primär ungesättigten Zone. Der Pegel PG3 steht auf einem Kleingartengrundstück und an gleicher Stelle wurde vor Installation des Pegels vom Besitzer

des Kleingartens kompostiert. Vor diesem Hintergrund, sind die erhöhten Gehalte an düng- bzw. nährstofftypischen Substanzen plausibel zu deuten. Ein Mischungsfaktor zwischen Grund- und Sickerwasser kann nicht berechnet werden, da die Stoffkonzentrationen im Sickerwasser nicht bekannt sind. Die eingetragenen Stoffe sind alle gut löslich, so daß wahrscheinlich schon geringe Mengen Sickerwasser ausreichen um die Anomalien zu erklären.

Die Interpretation der Nitrat-Abnahme zwischen Pegel PG1 und PG2 in Verbindung mit den sinkenden Ammoniumkonzentrationen im Reaktor verläuft analog zu den Ausführungen zum Einfluß des Eisenschwammes.

### **Schwefel**

Die Sulfatkonzentration im Anstrom ist mit 75 mg/l als nahezu konstant anzusehen. Im Reaktor sinkt die Sulfatkonzentration im Beobachtungszeitraum von anfänglich 50 mg/l auf unter 5 mg/l. Im Abstrom bildet sich die sinkende Tendenz ab, hier liegen die Konzentrationen gegenüber der Reaktionswand erhöht vor und sinken von rund 50 mg/l auf Werte um 20 mg/l bis 35 mg/l. Der Argumentation des Kapitels 2.1.4. folgenden läßt sich damit eine Sulfatreduktion von rund 70 mg/l (0.7 mM) annehmen, bei der potentiell 2.8 mM H<sub>2</sub> benötigt werden. Die Steigerung der Sulfatreduktion von 0.3 mM auf 0.7 mM sowie die der mikrobiell katalysierten Nitratreduktion lassen sich analog zur Erklärung der Reduktion der in der Gasdrainage aufgefangenen Wasserstoffmenge heranziehen.

### **Andere**

Das Verhalten der anderen untersuchten Grundwasserinhaltsstoffen unterscheidet sich nicht signifikant von den Konzentrationsganglinien auf der Transekte PS1 bis PS3, auch wenn teilweise andere Konzentrationsniveaus auftreten. Unterschiede finden sich nur in der fehlenden Freisetzung von Kalium oder Natrium und in der spez. elek. Leitfähigkeit, die im Eisengranulat niedriger ist als im An- oder Abstrom und die Demineralisierung des Grundwassers signalisiert.

### ***Zusammenfassung der Felduntersuchungen in Rheine***

Am Standort Rheine/Westfalen wurden im Zeitraum von Juni 1998 bis Mai 1999 von drei verschiedenen Institutionen 11 Feldcampagnen zur Beprobung der Pegel im Umfeld der als Pilotanlage konzipierten vollflächig durchströmten Fe<sup>0</sup>-Reaktionswand durchgeführt, wobei der Probeumfang, die Probenahmetechnik sowie der Analyseumfang unterschiedlich waren. Am Standort liegt in einem mittel mineralisiertem Grundwasser eine Kontamination im wesentlichen von PCE mit max. Konzentrationen von bis zu 34000 µg/l vor. Beim Bau der Reaktionswand wurden zwei unterschiedliche Reaktorfüllungen gewählt, ein Teil der Reaktionswand besteht zu 100% aus Eisenschwamm und der andere Teil aus einer Mischung von Graugußeisengranulat (30 gew.%) und Perlkies. Das zu den Teilabschnitten anströmende Wasser unterscheidet sich kontinuierlich im Belastungsgrad und der Mineralisierung. Darüber hinaus ist die hydraulische Situation am Standort weitgehend

unklar, so daß zur Interpretation der Grundwasserdaten vereinfacht angenommen wird, daß die Pegel PS1, PS2 und PS3 eine geschlossene Transekte über den Eisenschwamm-Abschnitt bilden und die Pegel PG1, PG2 und PG3 einen Strompfaden durch den Graugußeisengranulat-Reaktor abbilden.

Im Beobachtungszeitraum zeigt sich im Eisenschwamm-Reaktor keine signifikante Abnahme der Reinigungsleistung. Die Effizienz der PCE-Reduktion liegt bei rund 99%, die der TCE-Reduktion bei rund 80% und cis-1,2-DCE wird um rund 90% reduziert. Die Metabolite 1,1-DCE und trans-1,2-DCE treten nur vereinzelt in den Grundwasserproben auf während sich VC nach einer Standzeit von etwa vier Monaten kontinuierlich im Reaktor und mit geringeren Konzentrationen im Abstrom nachweisen läßt. Die VC-Befunde können aber nur mit Vorbehalten betrachtet werden, da nicht alle am Standort arbeitenden Institutionen den Befund unterstützen.

Die Abbauleistung für PCE im Graugußeisengranulat/Perlkies-Gemisch sinkt nach etwa sechs Monaten Standzeit von anfänglich über 99% auf rund 80% ab, dieser Trend wird ebenfalls bei der Abbauleistung gegenüber den niederchlorierten Metaboliten angezeigt. Aufgrund einer fehlenden Datenbasis kann nicht entschieden werden, ob die Verschlechterung der prozentualen Abbauleistung auf eine Passivierung der Eisenoberflächen, auf die stark erhöhte Anstromkonzentration oder auf eine inhomogene Mischung der Reaktorfüllung und damit verbunden einem partiellen Durchbruch des Kontaminanten zurückzuführen ist.

In beiden Reaktorteilen etabliert sich wahrscheinlich nach einer Standzeit von zwei bis vier Monaten eine Mikroorganismenvergesellschaftung, die mit Hilfe von molekularem Wasserstoff Nitrat und Sulfat im Zuge des dissimilatorischen Stoffwechsels reduziert. In der Folge sinken die Ammoniumkonzentrationen im Reaktor und Abstrom, die anfänglich aufgrund einer abiotischen Nitratreduktion am nullwertigen Eisen verhältnismäßig hoch sind, und ebenso die Sulfatkonzentrationen. Am Ende der Beobachtungszeit deuten sich stationäre Zustände an. Der Verbrauch von molekularem Wasserstoff durch Mikroorganismen bietet zumindest eine Teilerklärung für die bis auf unter die Erfassungsgrenze sinkenden Wasserstoffgehalte in der am Standort präventiv installierten Gasfassung.

In allen Abstrompegeln macht sich witterungs-, probenahmetechnik- oder lokationsbedingt ein verschieden stark ausgeprägter Sickerwassereinfluß bemerkbar, der im wesentlichen auf den Ausbau der Pegel zurückgeführt werden kann. Der Einfluß von Sickerwasser ist in den Anstrom- und Wandpegeln nicht so signifikant ausgeprägt, da die nähere Umgebung der Pegel versiegelt ist. Der Einfluß des Sickerwasser macht sich in einer Erhöhung der betontypischen Substanzen Calcium, Magnesium, IC und Sulfat sowie in den düng- und nährstofftypischen Substanzen Kalium und Nitrat bemerkbar.

### 3.3.2 Projekt Backnang

Da bisher weder im Labor noch unter Feldbedingungen ein Versagen der  $\text{Fe}^0$ -Technologie beschrieben und publiziert wurde, bot sich durch die Kooperation mit der IMES GmbH (Wangen), die auf dem Firmengelände der Bosch-Telekom AG in Backnang (Baden-Württemberg), einen On-site- $\text{Fe}^0$ -Reaktor betreibt, bei dem sich nach einem einjährigen Betrieb ein drastischer Reaktivitätsverlust zeigte, die Chance, ein solches Versagen unter Feldbedingungen zu dokumentieren und zu untersuchen. Das abzureinigende hoch mineralisierte Grundwasser (500-600 mg/l  $\text{HCO}_3^-$ , 150-200 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$ , 150-200 mg/l Ca, 50-80 mg/l Cl, 50-60 mg/l Na, 15-20 mg/l K, 30 mg/l Mg) der Talauen-Sedimente, ist durch eine Mischkontamination aus 1,2-DCE(cis) (Hauptkontaminant), VC, TCE, PCE und 1,1-DCE belastet.

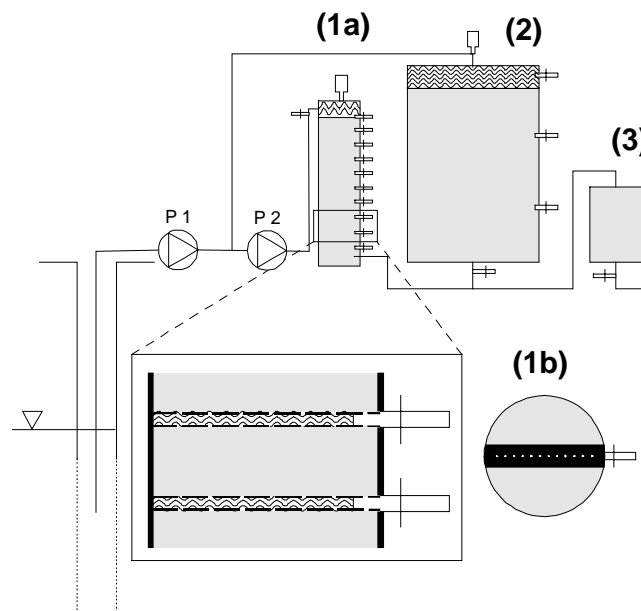


Abb. 90: Schematische Anordnung der Grundwassersanierungseinrichtung. Versuchs- $\text{Fe}^0$ -Säulen-Reaktor (1a) mit einem Längsschnitt und einer Aufsicht der Probenahmestellen (1b). (2) Sanierungs- $\text{Fe}^0$ -Reaktor. (3) Aktivkohle-Reaktor.

In Vorversuchen im Labormaßstab (Säulenversuche L: 30 cm,  $\varnothing$ : 4 cm) mit kontaminiertem Standortgrundwasser aus den Talau-Sedimenten konnten bereits die, neben der reduktiven Dechlorierung, vorherrschenden Prozesse der Karbonatfällung, mikrobiellen Sulfatreduktion und Freisetzung von molekularem Wasserstoff abgeleitet werden. Aus den Ergebnissen dieser klein dimensionierten Säulenversuche ließ sich jedoch nicht bestimmen, in wieweit die einzelnen Prozesse zur Passivierung im  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraum beitragen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei diesen Versuchssäulen lediglich die Beprobung der Zu- und Abläufe möglich war und somit das zeitliche Einsetzen und die räumliche Verlagerung der einzelnen Prozesse nicht beobachtet werden konnte. Zur detaillierten Untersuchung wurde daher in die Pilotanlage eine  $\text{Fe}^0$ -Versuchssäule (L:130 cm,  $\varnothing$ : 29 cm) integriert (Abb. 90(1)). Mit Hilfe einer hohen Beprobungsdichte (10 Probenahmeports entlang der Säule und wöchentliche

Beprobung) und einer umfassenden Wasseranalytik konnten die passivierenden Prozesse detektiert und quantifiziert werden. Zur genaueren Interpretation der genannten Reaktionen, die als Auslöser für die Passivierung der Sanierungsanlage in Betracht kamen, und um untersuchen zu können, ob andere Prozesse an dieser Passivierung beteiligt sein könnten, erfolgte die Analyse der gewonnenen Probenlösungen auf alle vorliegenden Kontaminanten (s.o.) sowie auf die Haupt-Kationen und -Anionen (Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Die Ergebnisse hierzu werden im Rahmen der sich in Vorbereitung befindenden Veröffentlichung "Degradation of chlorinated ethenes by Fe<sup>0</sup> pilot-scale demonstration - Inhibition behaviour in connection with mineral precipitations" ausführlich beschrieben und diskutiert. Im Folgenden werden hieraus wesentliche Auszüge dargestellt.

### 3.3.2.1 Abbau der chlorierten Ethene

Analog zu zahlreichen Veröffentlichungen (z. B. GILLHAM & O'HANNESIN, 1994) kann der Abbau von TCE und VC mit einer Reaktionskinetik erster Ordnung beschrieben werden (Abb. 91), der Konzentrationsrückgang von cis-DCE, PCE und 1,1-DCE lässt sich jedoch besser mit einer Abbaukinetik nullter Ordnung beschreiben. Um die Entwicklung des Abbauverhaltens für die genannten CKW über die beobachtete Versuchslaufzeit zu verfolgen und zu beurteilen, sind in Abb. 92 und Abb. 93 die berechneten Ratenkoeffizienten nullter ( $k_0$ ) und erster ( $k_1$ )

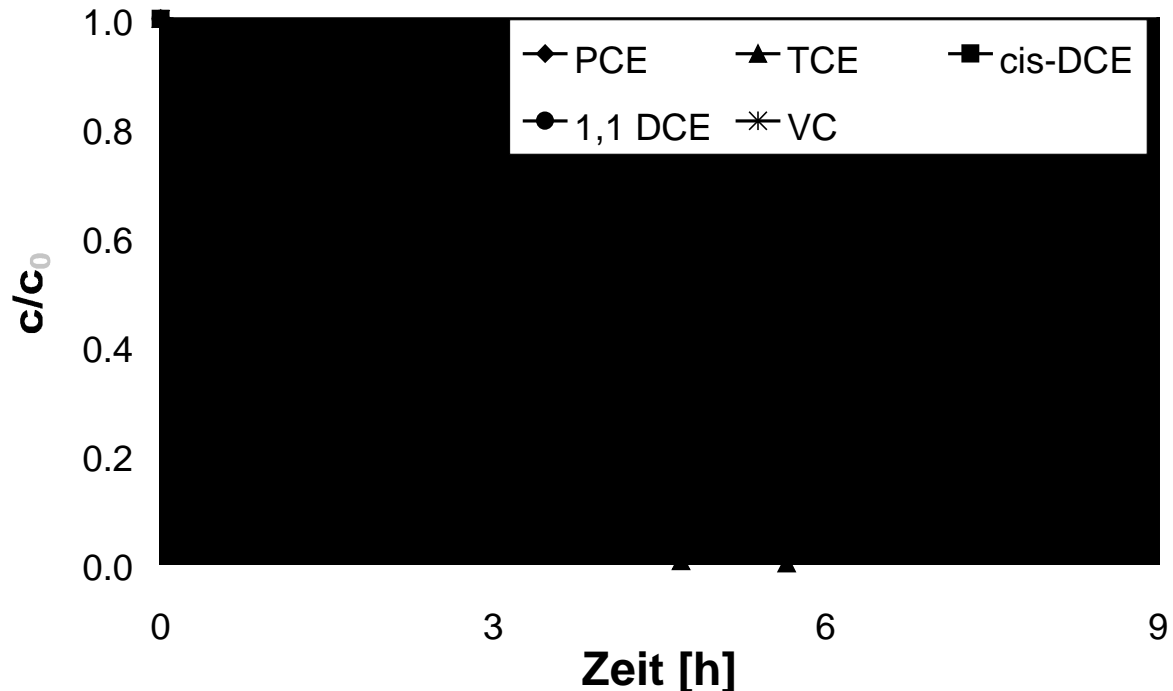


Abb. 91: Auf die Zulaufkonzentrationen normierter initialer Abbau der chlorierten Ethene, der für TCE und VC einer Kinetik erster Ordnung und für PCE, cis-DCE und 1,1-DCE einer Kinetik nullter Ordnung folgt.

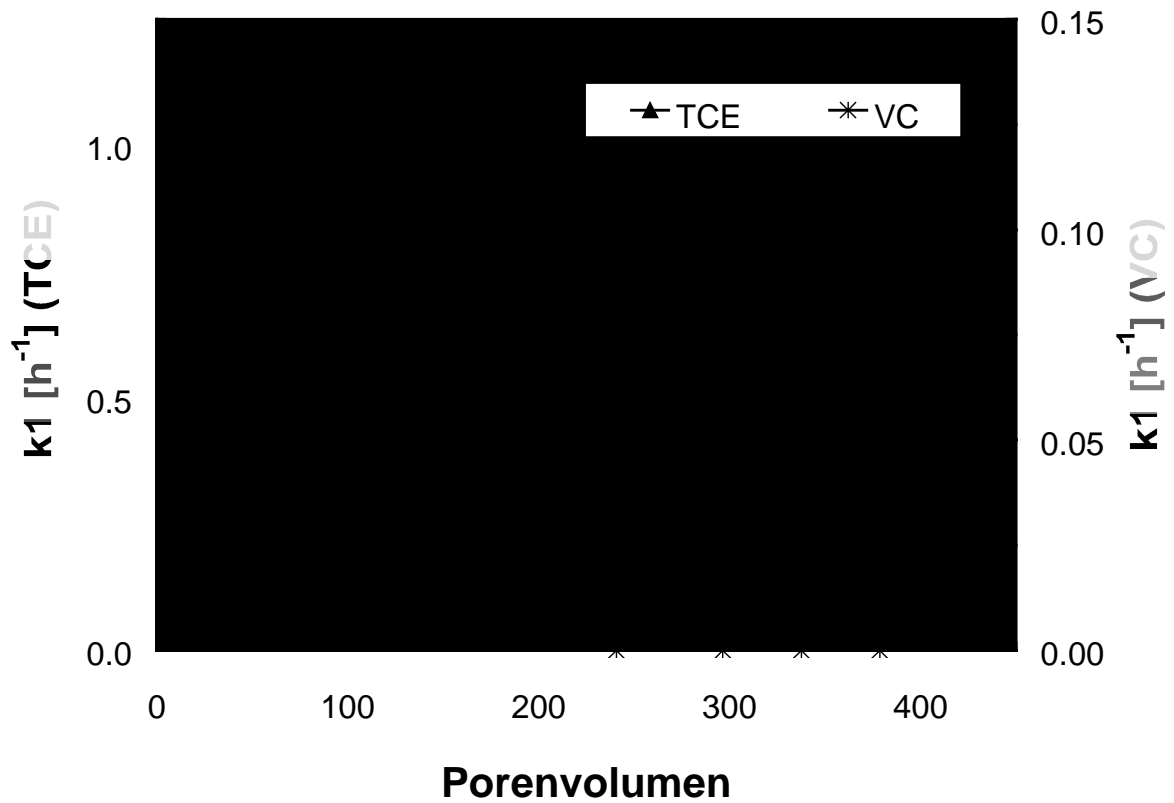


Abb. 92: Verlauf der Ratenkoeffizienten erster Ordnung für TCE und VC.

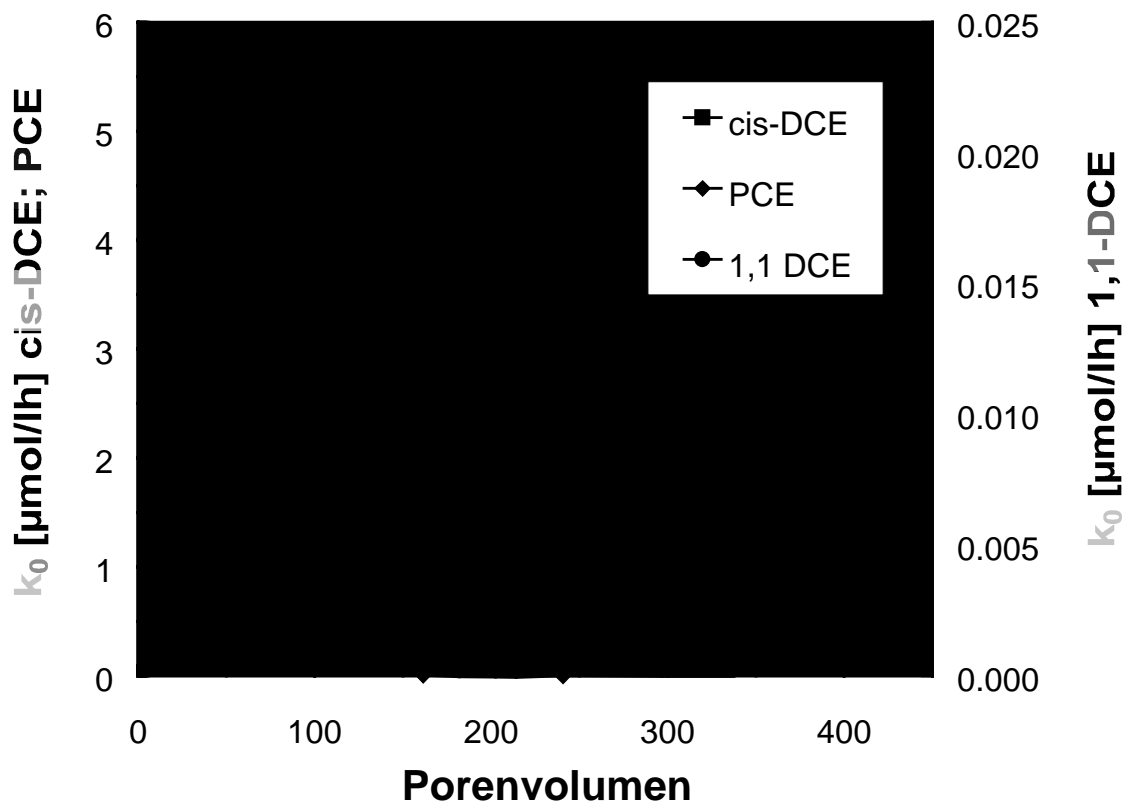


Abb. 93: Verlauf der Ratenkoeffizienten nullter Ordnung für PCE, cis-DCE und 1,1-DCE.



Ordnung gegen die Anzahl ausgetauschter Porenvolumen aufgetragen. Der kurzzeitige initiale Anstieg der Reaktionsraten, der sich außer für TCE bei allen vorliegenden Schadstoffen abzeichnete und auch von anderen Autoren beschrieben wurde (z. B. MORRISON, 1998), ist als Folge der Ablösung von passivierenden Oberflächenoxiden zu sehen. Im Folgenden zeigte sich bis zu einem Austausch von 70 Porenvolumen (PV), daß  $k_1$  für TCE und VC sowie  $k_0$  für PCE, cis-DCE und 1,1-DCE stark zurückgehen. Ab diesem Zeitpunkt erfolgt die Abnahme der Ratenkoeffizienten nullter Ordnung für PCE, cis-DCE und 1,1-DCE deutlich langsamer, wogegen der Abbau von TCE zunächst wieder ansteigt und eine Abbauleistung von mindestens 94% bis zum Ende des Beobachtungszeitraumes beibehalten wird.

### 3.3.2.2 Karbonat- und Sulfatkonzentrationen

In der ersten Phase des Versuches (bis 50 PV) gingen die Konzentrationen des gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoffs (TIC = total dissolved inorganic carbon) nur in der ersten Hälfte der Versuchssäule zurück, wobei die ursprünglichen Konzentrationen von 8.2 - 9.2 mmol/l auf Werte zwischen 1.1 - 1.5 mmol/l abnahmen (Abb. 94). Dieses Verhalten steht im Einklang mit den Ergebnissen, wie sie zum einen unter Kapitel 2.4.3.3 und zum anderen auch von (MACKENZIE et al., 1999).

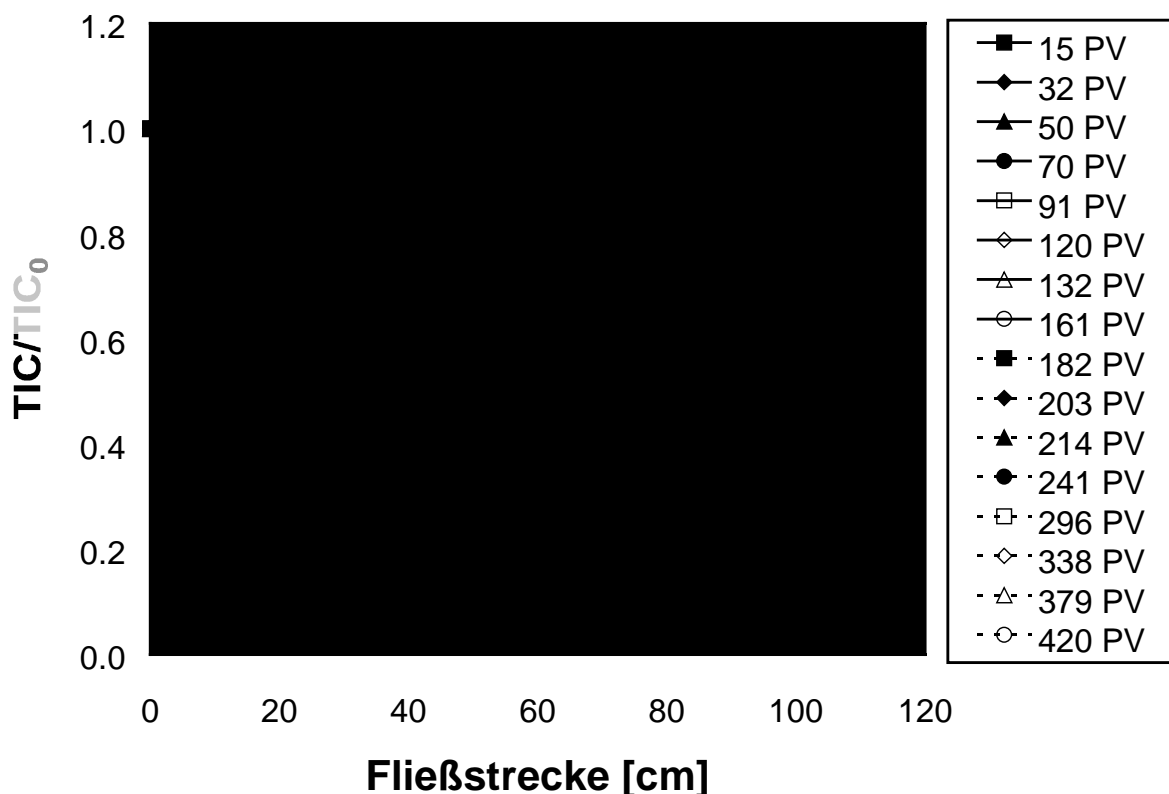


Abb. 94: Verlagerung der Karbonatpräzipitation in Abhängigkeit der Versuchsdauer (ausgedrückt durch Anzahl ausgetauschter Porenvolumen (PV)).

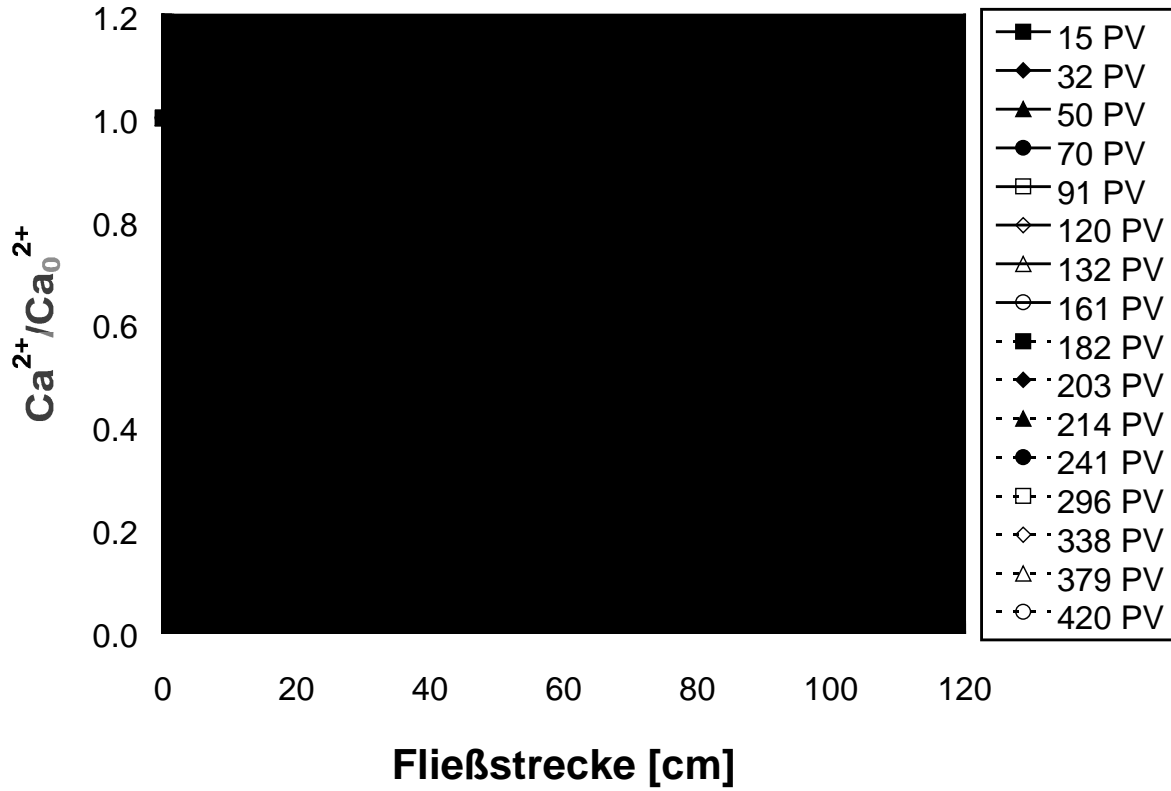


Abb. 95: Verlagerung der Calcitpräzipitation in Abhängigkeit der Versuchsdauer (ausgedrückt durch Anzahl ausgetauschter Porenvolumen (PV)).

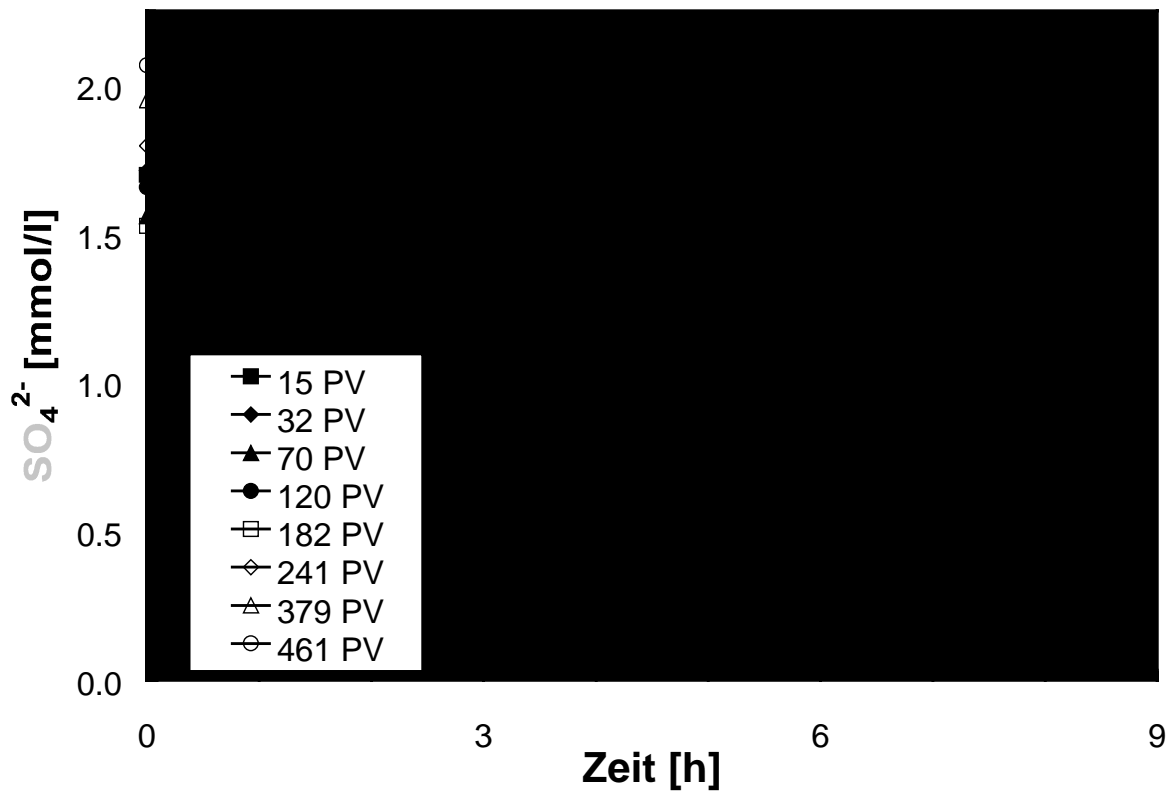


Abb. 96: Charakteristische Sulfatkonzentrationsprofile, welche den einsetzenden Rückgang der Sulfatkonzentration nach 70 durchgesetzten PV anzeigen.

Anschließend an diese initiale Phase verlagert sich der Rückgang der TIC-Konzentration zunehmend in den Reaktionsraum und zum Säulenauslauf hin, wobei sich die Konzentrationsabnahme verlangsamt. Dieser Trend läßt sich auch beim Rückgang der Calciumkonzentrationen beobachten (Abb. 95).

Die Sulfatkonzentrationen des verwendeten Grundwassers variieren in einem Bereich zwischen 1.5 und 2.1 mmol/l. Erst nach einem Durchsatz von 70 Porenvolumen (24 Tage) war eine Abnahme der Sulfatkonzentrationen festzustellen, die sich im weiteren Versuchsverlauf auf die ganze Säule ausdehnte (Abb. 96).

### 3.3.2.3 Beurteilung der Langzeitreaktivität

Da die beschriebenen Prozesse vorwiegend simultan ablaufen, kann nicht direkt darauf geschlossen werden, welcher Vorgang für die Passivierung verantwortlich ist.

Unter den reduzierenden Bedingungen eines  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ -Systems, führt die anaerobe Korrosion zur Bildung von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{OH}^-$ , welche durch Präzipitation von Eisen(hydr)oxiden fixiert werden. Im Falle dieses karbonatischen Grundwassers, wird gebildetes  $\text{Fe}^{2+}$  für die Fällung des schlechtlöslichen Siderits ( $\text{FeCO}_3$ ) verbraucht. Berechnungen von Sättigungsindizes mit dem Modellprogramm PHREEQC (PARKHURST, 1995), die für Siderit Werte zwischen 2.5 und -2.0 ergeben, sprechen aufgrund der abnehmenden TIC-Konzentrationen für dessen Fällung. So kann nicht mehr das gesamte, infolge anaerober Korrosion freigesetzte  $\text{OH}^-$  durch Präzipitation von Eisen(hydr)oxiden der Lösung entzogen werden, wodurch es zum Anstieg des pH und damit zu einer Verlagerung der Karbonat-Speziesverteilung kommt. Die somit erhöhten  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentrationen führen zur Präzipitation von Calcit und die berechneten Sättigungsindizes, die für die gesamte Versuchslaufzeit auf der ganzen Reaktionsstrecke zwischen 0.3 und 1.1 liegen, verdeutlichen, daß durch diese stetige Fällung das System gegenüber Calcit im Gleichgewicht gehalten wird.

Parallel zur Präzipitation von Siderit und Calcit zeigt sich ein schneller Rückgang für die Abbauraten der chlorierten Ethene, der in dieser Form bis 70 PV anhält. Es ist davon auszugehen, daß sich diese Reaktivitätsabnahme als Folge der Karbonatfällung ergibt, da aus der Korrosionsforschung bekannt ist, daß Siderit (KÖLLE & RÖSCH, 1980; SONTHEIMER et al., 1979) und Calcit (STUMM, 1956; MERRILL & SANKS, 1977) effektive Schutzschichten auf  $\text{Fe}^0$  bilden und somit den Ladungstransfer inhibieren können.

Weiter ist anzunehmen, daß aus der anaeroben Korrosion resultierender Wasserstoff durch Polarisation kathodischer Bereiche ebenfalls zur Passivierung der Oberflächen beiträgt. Ferner ist ein Zusetzen der internen Porosität gebildeter Präzipitate möglich, welche die Diffusion der Kontaminanten zu den Reaktionsplätzen erschwert.

Daß die Reduktion von Sulfat zu Sulfid erst mit einer Verzögerung von 70 PV einsetzt, ist auf deren mikrobielle Steuerung zurückzuführen. Diese 'Lag-Time' wird von den sulfatreduzierenden Bakterien benötigt um sich auf dem Eisengranulat zu etablieren. Zeitgleich mit dem Einsetzen der Sulfatreduktion verlangsamt sich der Rückgang der

Abbauraten für PCE, cis-DCE, 1,1-DCE sowie VC und für den TCE-Abbau zeigte sich sogar eine Zunahme. Diese Reaktivitätssteigerung kann die Folge von zwei Prozessen sein. Wie von (GU et al., 1999) gezeigt werden konnte, gehen die Konzentrationen von gelöstem  $H_2$  durch die Aktivität von sulfatreduzierenden Bakterien zurück, da Gattungen wie *Desulfovibro desulfuricans* und *Desulfovibro gigas*  $H_2$  zur Reduktion von Sulfat entsprechend Gleichung [69] nützen können.



Hierdurch verbessert sich der Zugang der Reaktanten zur reaktiven Oberfläche und der Ladungstransfer durch kathodische Depolarisation. Die Präzipitation von Eisensulfiden kann außerdem zu beschleunigtem Landungsaustausch durch die Bildung von Lokalelementen führen, wobei sich die anodischen Bereiche am  $Fe^0$  befinden und Eisensulfide als Kathode dienen (KING et al., 1973), (BOOTH et al., 1968), (SARDISCO & PITTS, 1965).

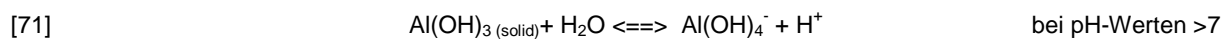
Abweichend von der bei diesem  $Fe^0$ -On-site-Reaktor aufgetretenen Passivierung gegenüber dem Abbau mehrerer chlorierter Ethene, weisen die publizierten Beobachtungen aller bisher verwirklichten reaktiven  $Fe^0$ -Wände einen erfolgreichen Betrieb aus (O'HANNESIN & GILLHAM, 1998, PULS et al., 1999, VOGAN et al., 1999, WARNER et al., 1998). Diese Diskrepanz könnte auf Unterschiede in der Masse abgelagerter Karbonatpräzipitate pro  $Fe^0$ -Oberfläche zurückzuführen sein, die sich aufgrund der hohen TIC-Konzentrationen und des hohen Durchsatzes dieses On-site-Reaktors ergibt. Hierfür sprechen auch Bohrkernuntersuchungen der genannten  $Fe^0$ -Barrieren, die nur innerhalb der ersten Zentimeter des Eisengranulats die Bildung von Karbonatpräzipitaten und keine Beeinflussung des übrigen Reaktionsraums zeigten. Weiterhin findet die Reduktion von Sulfat in der von O'HANNESIN & GILLAHM (1998) beschriebenen  $Fe^0$ -Barriere in einem deutlich größerem Ausmaß statt, so daß hierdurch negative Effekte der Wasserstoffentwicklung stärker vermindert werden können.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß durch die Beteiligung an dieser Pilot-Anlage erstmals ein Versagen eines  $Fe^0$ -Reaktors unter Feldbedingungen untersucht und dokumentiert werden konnte. Dieses Versagen hätte durch eine frühere Durchführung eines Säulenversuches, mit einer Auslegung wie sie hier beschrieben wurde, vorhergesagt werden können. Die Ursachen für den ausbleibenden Langzeiterfolg dieser Sanierungsanlage sind infolge der durchgeführten Untersuchungen auf die starke Karbonatfällung und die damit verbundene  $H_2$ -Entwicklung zurückzuführen. Somit zeigte sich erstmals, daß bestimmte Grundwasserchemismen die Anwendung von  $Fe^0$ -Reaktionswänden stark einschränken können.

### 3.4 Ansätze zur Optimierung der Reaktivität von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden

Die Ansätze zur Optimierung der Dechlorierungsprozesse von LHKW via Fe<sup>0</sup>-Oxidation konzentrieren sich zur Zeit auf die Erhöhung der Reaktionsratenkonstanten, um erstens eine geringere Dimensionierung der reaktiven Wand zu erreichen und zweitens auch bisher nicht dechlorierbare Stoffe wie DCM, DCA behandeln zu können.

Eine Strategie ist es, den pH-Wert im neutralen Bereich durch Zugabe von FeS<sub>2</sub> (HARMS et al., 1995; HOLSER et al., 1995; HASSAN et al., 1995; SIVAVEC et al., 1995b) bzw. Zugabe von Al<sup>0</sup> ([70] und [71]) (DAHMKKE & WÜST, 1995) zu puffern.



Leider wurden noch keine auf die Oberflächen normierten Abbauratenkonstanten von Pyrit - Fe<sup>0</sup>-Mischungen publiziert, so daß der Vergleich zu den Abbauratenkonstanten in reinen Fe<sup>0</sup>-Systemen nicht gezogen werden kann. Jedoch geben die nicht normierten Ergebnisse von HARMS et al. (1995) zumindestens eine Tendenz an. Der t<sub>50</sub>-Wert, der die Zeit des Abbaus der ersten 50% der Anfangskonzentration repräsentiert, ist in den FeS<sub>2</sub>-Fe<sup>0</sup> System um den Faktor 2-3 kleiner als in den reinen Fe<sup>0</sup>-System. Die Pseudo 1.-Ordnung- Ratenkonstanten für den CT-Abbau variieren zwischen 1.89-3.2 (h<sup>-1</sup>) in den verschiedenen FeS<sub>2</sub>-Fe<sup>0</sup> - Gemischen und sind damit z.T. auch wesentlich größer als die Ratenkonstante für Fe<sup>0</sup> (1.77 h<sup>-1</sup>). Untersuchungen von MACKENZIE et al. (1997) zeigten, daß in Säulenversuchen durch die Zumischung von Fe-S-Mineralen weder eine Steigerung der LHKW-Abbauraten noch eine Verringerung der Karbonatbildung in den Säulen erreicht werden kann.

Bimetall- Mischungen bilden elektrochemische Lokalelemente, die die Reaktivität der Oberflächen steigern sollten (KORTE et al., 1995a), wenn auch eine räumlich homogene Korrosion vom Standpunkt der beobachtete Mikrokinetik möglicherweise für die Dechlorierungsreaktionen besser geeignet ist (SCHLIMM, 1995). Ein Problem bei diesen hochreaktiven Lokalelementen ist wahrscheinlich auch hier wieder die H<sub>2</sub>-Entwicklung, die die Permeabilität der reaktiven Wand deutlich verringern kann.

Die bisher beeindruckendsten Steigerungen der Abbauratenkonstante um den Faktor 10-100 wurden bisher mit Bimetallgemischen aus Pd<sup>0</sup> und Fe<sup>0</sup>, sogenanntem palladierten Eisen, erzielt (KORTE et al., 1995 a,b; SCHREIER & REINHARD, 1995; LIANG & GOODLAXON, 1995). Zudem können damit auch relativ stabile Verbindungen wie DCM, PCB, chlorierte Phenole wie auch Pentachlorophenol abgebaut werden (z.B. GRITINI et al., 1995). Soweit bekannt, wurde dieses Verfahren bereits patentiert und ist insbesondere für on-site-Reaktoren geeignet.

Auch für Fe<sup>0</sup>-Gemische mit Ni<sup>0</sup> als Katalysator sind aus Laborversuchen deutliche Reaktivitätssteigerungen zu verzeichnen. Eine erste on-site Feldanwendung der nickelbeschichteten Fe<sup>0</sup>-Partikel erbrachte jedoch wesentlich geringere Abbauraten als in den Laborstudien, nach denen eine Verringerung der Halbwertszeiten um den Faktor 10 zu erwarten gewesen wäre (GILLHAM et al., 1997).

Andere Metalle wie Mg<sup>0</sup>, Zn<sup>0</sup> oder Sn<sup>0</sup> bieten gegenüber aliphatischen LHKW und chlorierten Aromaten von den Abbauratenkonstanten her keine Alternative zu den bisher vorgestellten Reduktionsmitteln (BORONINA & KLABUNDE, 1995). Lediglich für den Abbau von  $\gamma$ -HCH zu Benzol bzw. Monochlorbenzol erwies sich Zink als sehr reaktiv (SCHLIMM, 1995).

Weitere potentielle Ansätze zur Optimierung, die sich zur Zeit in der Planung befinden bzw. zur Zeit untersucht werden, sind:

Erstens das Anlegen einer elektrischen Spannung, wobei die Fe<sup>0</sup>-reaktive Wand als Kathode benutzt wird und so eine 35-fache Steigerung der Abbaurate von CT möglich sein soll (FESTA et al., 1995). Durch das Anlegen einer Spannung von 13 V ließ sich in Laborversuchen, die zum kompletten Abbau von 14  $\mu$ M CT benötigte Zeit, auf 4 Minuten, gegenüber 3 Stunden ohne externe Spannungsquelle verkürzen (CHENG & WU, 1998).

Zweitens die Kombination von abiotischen und biotischen Abbauvorgängen in der Fe<sup>0</sup>-reaktiven Wand (WEATHERS et al., 1995), wodurch eine Steigerung der Abbaurate von TCM um den Faktor 37 erreicht wurde. Die wesentliche Idee ist dabei, H<sub>2</sub> als Elektronendonator in der reaktiven Wand zu generieren und so die biologischen Abbauvorgänge zu unterstützen.

Drittens die Beschichtung der Fe<sup>0</sup>-Partikel in der reaktiven Wand mit Speiseöl CARY & CANTRELL (1995), das sowohl als Falle für die LHKW wie auch als Schutzschicht gegenüber anderen Oxidationsmitteln wie O<sub>2</sub> wirken soll. Abbauraten für ein derartiges System sind derzeit noch nicht bekannt. Generell erscheint es zweifelhaft, ob eine Ölschicht auf der Fe<sup>0</sup>-Oberfläche tatsächlich die reduktive Dehalogenierung von LHKW zu steigern vermag, da die dazu notwendige Sorption von LHKW an der Fe<sup>0</sup>-Oberfläche durch eine Belegung mit einer stark sorbierenden Phase wie Öl eher behindert wird.

Viertens die Kombination von Fe<sup>0</sup> mit weiteren Materialien, wie z. B. Aktivkohle und ORCs (Oxygen releasing Compounds), um auch komplexe Mischkontaminationen, die Kontaminanten enthalten, die nicht mit Fe<sup>0</sup> abbaubar sind, abzureinigen. Hierbei sollen nicht-Fe<sup>0</sup>-abbaubare Stoffe an Aktivkohle sorbiert oder deren oxidativer Abbau von Mikroorganismen durch die Freisetzung von Sauerstoff ermöglicht werden. Diese Strategie wird von der Arbeitsgruppe "Angewandte Geologie" des Instituts für Geowissenschaften an der Universität Kiel im Rahmen des laufenden SAFIRA-Projektes (Sanierungs-Forschung in Regional kontaminierten Aquiferen) eingehend untersucht.

Innerhalb der vorliegenden Arbeiten sollte der Ansatz der Palladisierung von Fe<sup>0</sup> aufgrund seines vielversprechenden Potentials weiterentwickelt werden. Ausgangspunkt für die Untersuchungen zum Abbau von CKW in Bimetallsystemen waren Grundwasserschadensfälle in der Region Bitterfeld mit chlorierten Benzolen (Dichlorbenzole, Monochlorenzol), für deren Sanierung schon eine Reihe von Alternativen zu einem möglichen Einsatz von Reaktionswänden in Erwägung gezogen bzw. getestet wurden. Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen sollten die Frage beantworten, inwieweit durch einen höheren Palladisierungsgrad eine Zunahme der Abbauraten erreicht werden kann und welcher Beschichtungsgrad unter Kostengesichtspunkten noch zu vertreten ist. Noch nicht untersucht ist weiterhin die Frage, ob die bisher beobachtete Steigerung der Abbauraten, die durchweg in vollständig durchmischten Reaktoren erzielt wurden, auch in durchströmten Systemen reproduziert werden können.

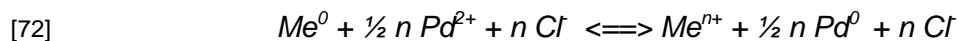
### **3.4.1 Materialauswahl und Versuchsdurchführung**

#### **3.4.1.1 Auswahl der Trägermetalle und Schadstoffe**

Unter den kommerziell als Massengüter erhältlichen Eisensorten, die bereits hinsichtlich des TCE-Abbaues getestet wurden, wurde das Hartgußstrahlmittel DIAMANT (GH-R 1 - 1.6 mm, EISENWERKE WÜRTH) als Trägermaterial für Palladium ausgewählt. Es hatte die höchsten normierten TCE-Abbauraten geliefert und in ersten Voruntersuchungen nach Beschichtung mit Palladium konnte eine starke Reaktionsbeschleunigung erzielt werden (WÜST & DAHMKE, 1996). Da Aluminium schon in vorherigen Untersuchungen heftige Wasserstoffentwicklung zeigte, wurde in Batchversuchen als Reduktionsmittel neben Eisen auch Aluminium (ECKART-WERKE) der gleichen Korngröße verwendet.

#### **3.4.1.2 Beschichtung mit Palladium**

Die Beschichtung der Trägermaterialien Eisen und Aluminium ist schematisch in Abb. 97 dargestellt. Sie erfolgte weitgehend in Anlehnung an die Vorgehensweise von MUFTIKIAN et al. (1995) bei der Palladisierung von Eisen und SCHLIMM (1995) bei der Verkupferung von Aluminium. Zusätzlich zur chemischen Vorbehandlung mit Säure wurden im Rahmen dieser Untersuchungen vorher die Metalloberflächen poliert, um eine vollständige Entfernung der atmosphärischen (Hydr-)Oxidschichten zu gewährleisten. Denn nur an den blanken Oberflächen der Trägermetalle kann die Reduktion des edleren Palladiums nach Gleichung 5.1 erfolgen. Während der gesamten Palladisierung wurde ein saurer pH-Wert (pH 3±1) eingestellt, um eine Ausfällung von Aluminium- bzw. Eisenhydroxid zu minimieren. Dies hätte zur Konsequenz, daß sich das elementare Palladium nicht direkt auf der Metalloberfläche abscheiden kann oder durch sich bildende Metallhydroxide bedeckt wird, wodurch Reaktivitätsverluste zu erwarten sind.



Messungen der gelösten Rückstandsproben auf Palladium wurden von Herrn Dr. Garbe-Schönberg am Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel durchgeführt und ergaben, daß die Abscheidung von Palladium auf den Trägermetallen für alle drei Palladisierungsgrade mit einer Ausbeute von > 95 % erfolgte.

Die Zunahme der BET-Oberfläche durch die Palladisierung lag für das Eisengranulat bei Faktor 2 bezogen auf das Rohmaterial (vgl. Tab. 23). Ein vergleichbarer Anstieg wurde auch nach rein mechanischer Vorbehandlung beobachtet (vgl. 2.3.2.2) und ist daher nicht durch den eigentlichen Palladisierungsschritt bedingt. Beim Einsatz von Aluminium zeigte sich eine deutlichere Zunahme der BET-Oberfläche durch die Palladisierung als bei Eisen (GH-R). Dieser Anstieg war bei höherem Palladisierungsgrad ausgeprägter (Faktor 56 (0.001 % Gew. Pd) bis Faktor 66 (0.1 % Gew. Pd)).

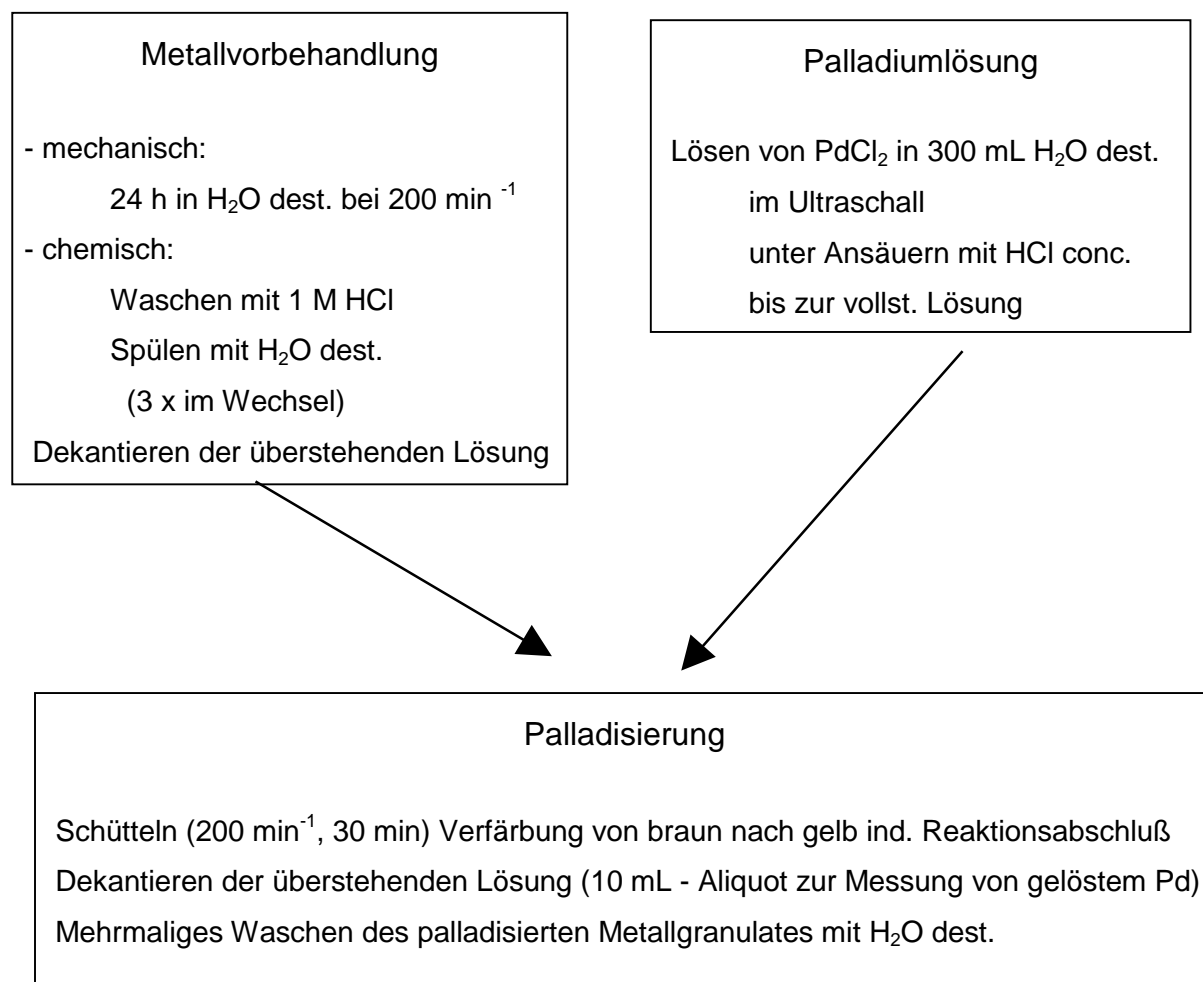


Abb. 97: Schematische Darstellung der Beschichtung der Trägermetalle Eisen (Sorte a) und Aluminium mit Palladium



### **3.4.1.3 Batchversuche**

In Batchversuchen wurden für jedes der beiden Trägermetalle drei Palladisierungsgrade hinsichtlich des Abbaues von TCE und 1,4-DCB getestet, wobei sich die %-Angaben in Tab. 23 auf das Verhältnis der Masse an eingesetztem Palladium zu Aluminium bzw. Eisen beziehen. Das feuchte Granulat wurde sofort in die Reaktionsgefäße (20 mL, FA. ANALYT) eingewogen und nach vollständigem Befüllen mit der CKW-Lösung (ohne Gasphase) gasdicht verschlossen. 3 Blindproben pro Batchversuch ohne Metall dienten zur Kontrolle der möglichen Verluste durch Verflüchtigung. Für jeden Versuchsansatz wurde ein Aliquot des feuchten Granulates unter Stickstoffatmosphäre bei 50 mbar getrocknet, um die Einwaage auf den Haftwasseranteil zu korrigieren. Danach wurde an diesen Proben die spezifische Oberfläche (BET) an der Universität Tübingen bestimmt.

Tab. 23: Übersicht über die durchgeführten Batchversuche zum Abbau von 1,4-Dichlorbenzol und TCE an Eisen (Sorte a), Aluminium und den palladierten Metallen

Metallgranulat (Trägermaterial)		Eisen (a)	Eisen (a)	Eisen (a)	Eisen (a)
BET-Oberfläche vor Pall.	[m <sup>2</sup> /g]	0.043	0.043	0.043	0.043
Eingesetztes Pd	[% Gew.]	0	0.001	0.01	0.1
BET-Oberfläche nach Pall.	[m <sup>2</sup> /g]	0.043	0.1	0.11	0.12
Granulateinwaage / Vial	[g]	30	30	30	30
Einwaage H <sub>2</sub> O (als Haftwasser)	[% Gew.]	0	5	7.3	6
Eff. Granulateinwaage / Vial	[g]	30	28.5	27.81	28.20
BET-Oberfläche / Lösungsvolumen	[m <sup>2</sup> /mL]	0.071	0.157	0.168	0.20
(Material-) Kosten / Tonne (Bi-) Metall	[TDM/to]	0.8	0.84	1.23	5.13
Metallgranulat (Trägermaterial)		Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium
BET-Oberfläche vor Pall.	[m <sup>2</sup> /g]	0.0737	0.0737	0.0737	0.0737
Eingesetztes Pd	[% Gew.]	0	0.001	0.01	0.1
BET-Oberfläche nach Pall.	[m <sup>2</sup> /g]	0.0737	4.98	5.58	5.81
Granulateinwaage / Vial	[g]	6	6	6	6
Einwaage H <sub>2</sub> O (als Haftwasser)	[% Gew.]	0	17.5	13.4	16.5
Eff. Granulateinwaage / Vial	[g]	6	4.95	5.196	5.01
BET-Oberfläche / Lösungsvolumen	[m <sup>2</sup> /mL]	0.021	1.171	1.377	1.382
(Material-) Kosten / Tonne (Bi-) Metall	[TDM/to]	6	6.04	6.43	10.67

### 3.4.1.4 Abbau von CKW an palladiertem Eisen im Säulenversuch

Entsprechend dem Ergebnis der Batchversuche (vgl. 5.4) wurde die verwendete Eisensorte (Hartgußstrahlmittel GH-R) mit einem Palladisierungsgrad von 0.01 % Gew. Palladium für die Untersuchungen im durchströmten Reaktor ausgewählt. Das palladierte Eisengranulat wurde naß in die Versuchssäule eingebaut.

## 3.4.2 CKW-Abbau in Batchversuchen

### 3.4.2.1 Abbau von 1,4-Dichlorbenzol durch Eisen und Aluminium

Die Ergebnisse der Referenzversuche mit nicht palladiertem Eisen und Aluminium sind wegen der direkten Vergleichbarkeit mit den Abbauversuchen an den palladierten Metallgranulaten in Abb. 98 und Abb. 99 für den Zeitraum bis 30 h dargestellt. Nach 30 h wurde durch das Hartgußstrahlmittel GH-R gelöstes Monochlorbenzol (MCB) und Benzol nur in Spuren produziert (22 µg/L MCB bzw. 16 µg/L Benzol). Die Konzentrationen von MCB (71 µg/L) und Benzol (35 µg/L) in Lösung lagen auch nach 500 h noch im Spurenbereich. Da die Massenbilanz über die Aromaten 1,4-DCB, MCB und Benzol nach 500 h bei 90 % lag, kann man davon ausgehen, daß die restlichen 10 % am Eisen und der gebildeten Suspension sorbiert sind.

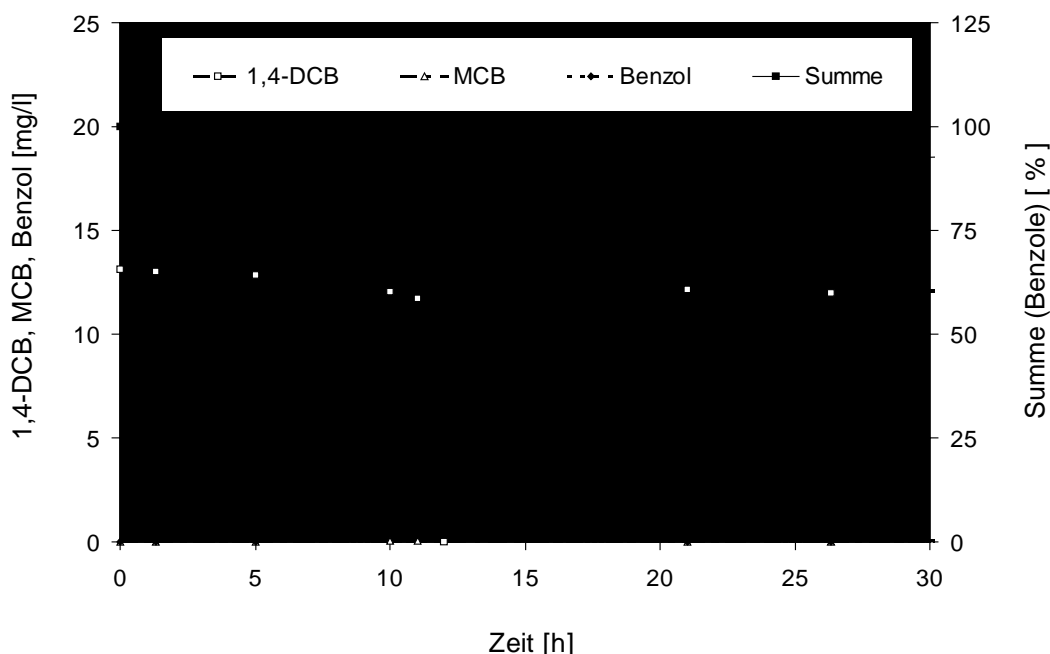


Abb. 98: Abbau von 1,4-Dichlorbenzol an Eisen (a)

Beim Abbauversuch mit reinem Aluminium war heftige Wasserstoffentwicklung zu beobachten, was zum Platzen der Reaktionsgefäße für Versuchslaufzeiten > 23.8 h führte.

Keines der Abbauprodukte konnte nachgewiesen werden. Die Verluste von ca. 15 % in der Massenbilanz (vgl. Summe in Abb. 99) können sowohl durch Sorption als auch durch Ausgasen aus den Vials infolge des hohen Überdrucks durch die Wasserstoffentwicklung erklärt werden.

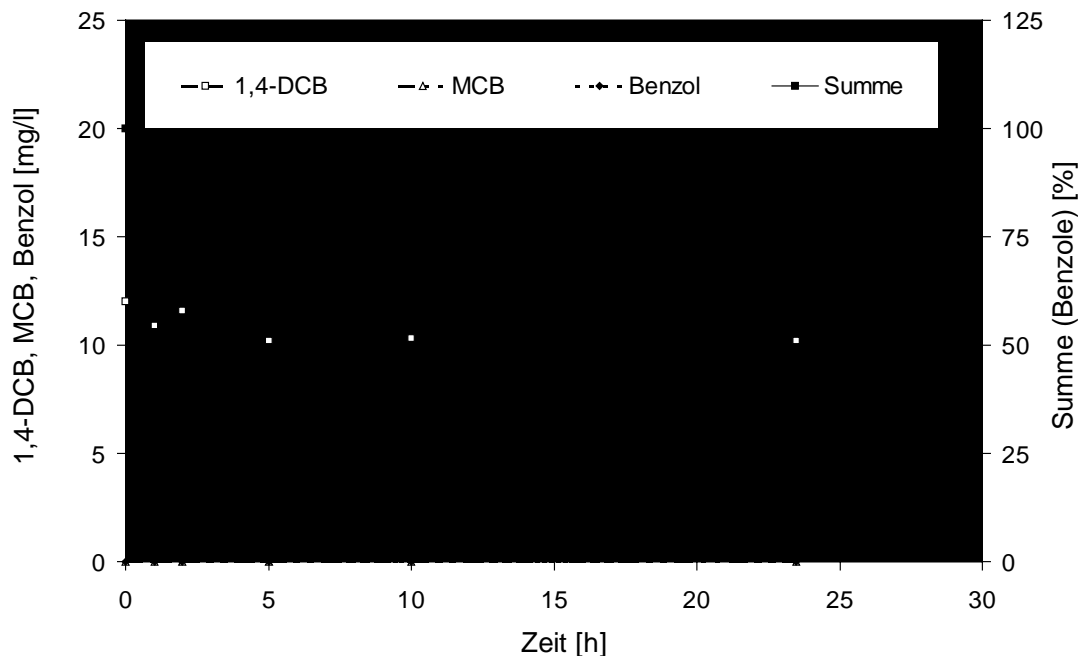


Abb. 99: Abbau von von 1,4-Dichlorbenzol an Aluminium

### 3.4.2.2 Abbau von 1,4-Dichlorbenzol durch palladiertes Eisen und Aluminium

Für die Kinetik der reduktiven Dechlorierung konnte eine deutliche Abhängigkeit vom Palladisierungsgrad des Hartgußstrahlmittels beobachtet werden. Für die geringste Palladisierung (0.001 % Gew. Pd) nahm die Konzentration von 1,4-DCB innerhalb von 30 h von 18 auf 15.2 mg/L ab, während die Abbauprodukte MCB mit 0.86 mg/L und Benzol mit 0.3 mg/L in der Lösung nachgewiesen werden konnten (Abb. 101). Ein Maximum der Geschwindigkeit der reduktiven Dechlorierung war für den mittleren Palladisierungsgrad (0.01 % Gew. Pd) zu verzeichnen. Nach 15 h konnten weder 1,4-DCB noch das intermediär gebildete MCB nachgewiesen werden. Die reduktive Dechlorierung mit Benzol als stabilem Endprodukt war bereits abgeschlossen. Beim Einsatz von 0.1 % Gew. Palladium konnte das Zwischenabbauprodukt MCB nach 30 h noch mit 20 µg/L nachgewiesen werden. Bei den beiden höheren Palladisierungsgraden nahm innerhalb der ersten Stunden die Summe an Aromaten in Lösung auf 73 % bzw 80 % ab und stieg bis zum Versuchsende wieder auf 99 % bzw 94 % an. Dieses Defizit in der Massenbilanz ist darauf zurückzuführen, daß ein Teil der chlorierten Aromaten zunächst an Plätzen sorbiert wird, an denen kein sofortiger Umsatz erfolgt.

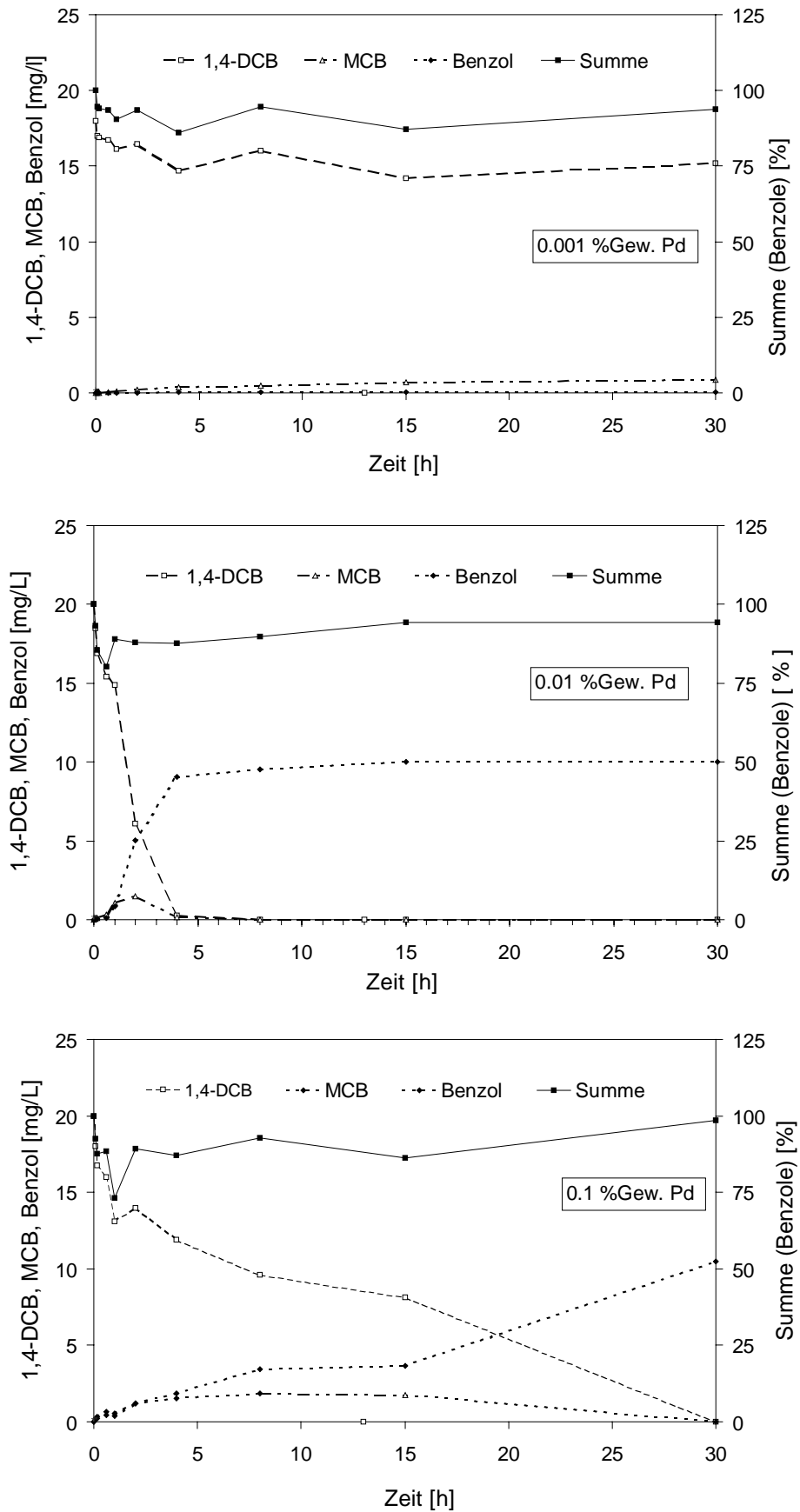


Abb. 100: Abbau von 1,4-Dichlorbenzol an Eisen unterschiedlicher Palladisierung

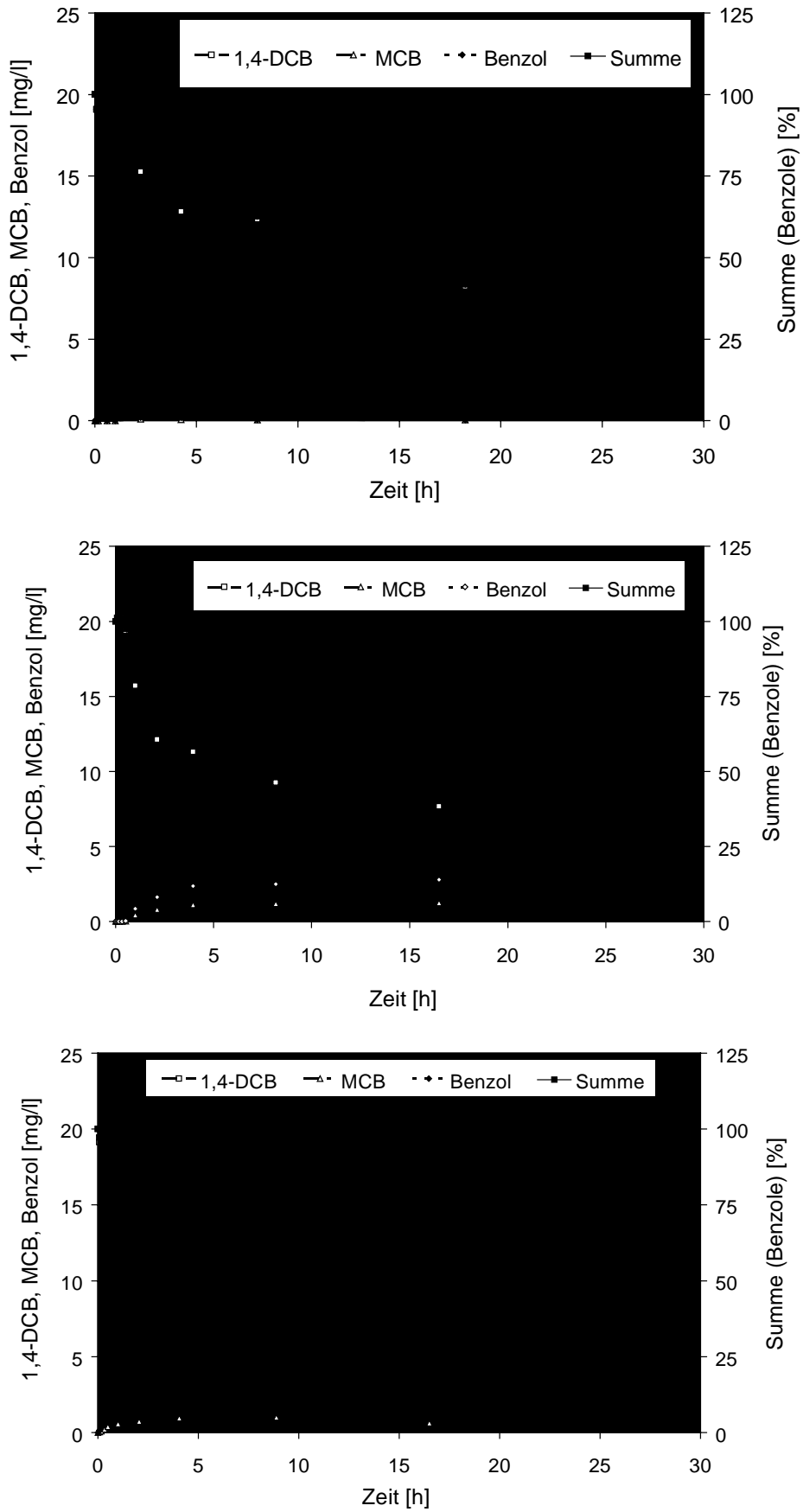


Abb. 101: Abbau von 1,4-Dichlorbenzol an Aluminium unterschiedlicher Palladisierung

Bei der kleinsten Palladisierung (0.001% Gew. Pd) von Aluminium konnte nur eine sehr geringe reduktive Dechlorierung nachgewiesen werden, wobei das Maximum beider Abbauprodukte nach einer Versuchslaufzeit von 2 Stunden gemessen wurde (MCB: 62 µg/L; Benzol: 130 µg/L, vgl. Abb. 101). Danach ist der Verlust durch Ausgasen infolge der Wasserstoffentwicklung am Aluminium offensichtlich höher als die Produktion durch die Dechlorierung. Deshalb sinkt auch die Massenbilanz (Summe der Aromaten) in Abb. 101 auf unter 50 % ab. Die Verluste durch Ausgasen der Aromaten lagen für die beiden höheren Palladisierungsgrade bei 24 bzw. 27 %, weil die Korrosion des Aluminiums und damit die Wasserstoffentwicklung deutlich schwächer war.

Der Hauptabbauweg der Chloraromaten an palladisierem Metall ist also die nukleophile Substitution (vgl. 2.3.3.1). Wegen der Stabilität des aromatischen Systems spielen weder die  $\beta$ -Eliminierung noch die Dimerisierung eine entscheidende Rolle. Somit führt die Reduktion chlorierter Aromaten an palladierten Metallen zu Benzol als stabilem Endprodukt. Die höchsten Abbauraten ergaben sich für das Hartgußstrahlmittel bei einem Palladisierungsgrad von 0.01 % Gew. Palladium.

### 3.4.2.3 Abbau von Trichlorethen durch palladiertes Eisen und Aluminium

Auch für den Abbau von Trichlorethen an palladisierem Eisen ergaben sich die höchsten Raten bei der mittleren Palladisierung von 0.01 % Gew. Palladium. Im Gegensatz zum Abbau an Hartgußstrahlmittel, war auch bei höheren TCE-Konzentrationen keine ausgeprägte Kinetik nullter Ordnung zu erkennen. Ein Vergleich zu den Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für den TCE-Abbau an nicht palladisierem Eisen zeigt (vgl. Tab. 2), daß bei der mittleren Palladisierung von 0.01 % Gew. Palladium ein 20fach schnellerer Abbau erfolgte. Dieser Faktor nimmt oberhalb von TCE-Konzentrationen von 20 µMol noch zu, da dann die Umsatzrate an dem Hartgußstrahlmittel nicht weiter ansteigt (vgl. Abb. 7 und Abb. 8).

Wie bei den Abbauversuchen an Hartgußstrahlmittel wurde als einziger Metabolit cis-DCE nachgewiesen (Abb. 102). Für den mittleren Palladisierungsgrad war auch die Entwicklung von cis-DCE am geringsten und das Konzentrationsmaximum lag mit ca. 0.1 % des eingesetzten TCE um Faktor 10 kleiner, als im Referenzsystem (vgl. Abb. 11). Für eine Versuchslaufzeit > 1.5 h konnte weder TCE noch cis-DCE nachgewiesen werden.

Aluminium zeigte bei der geringsten Palladisierung nur sehr geringe Abbauraten für Trichlorethen (Abb. 103). Die höchsten Abbauraten konnten, wie schon beim Abbau von 1,4-Dichlorbenzol, bei dem höchsten Palladisierungsgrad erzielt werden. Bei 0.1 % Gew. Palladium konnten sogar die Abbauraten von palladisierem Eisen übertroffen werden und auch chlorierte Zwischenprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.

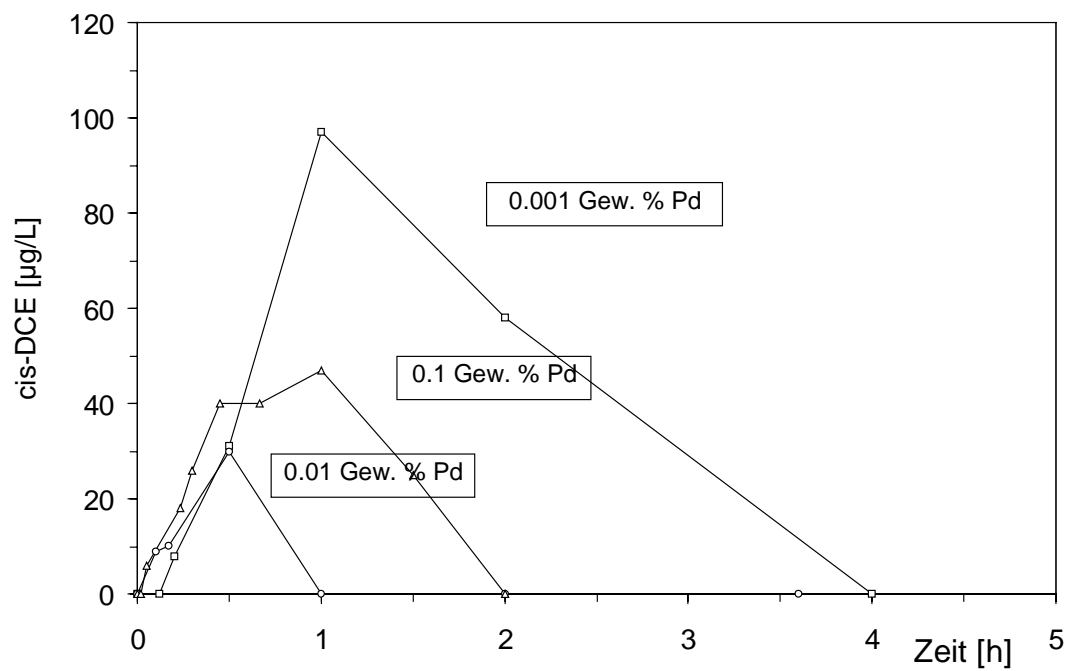
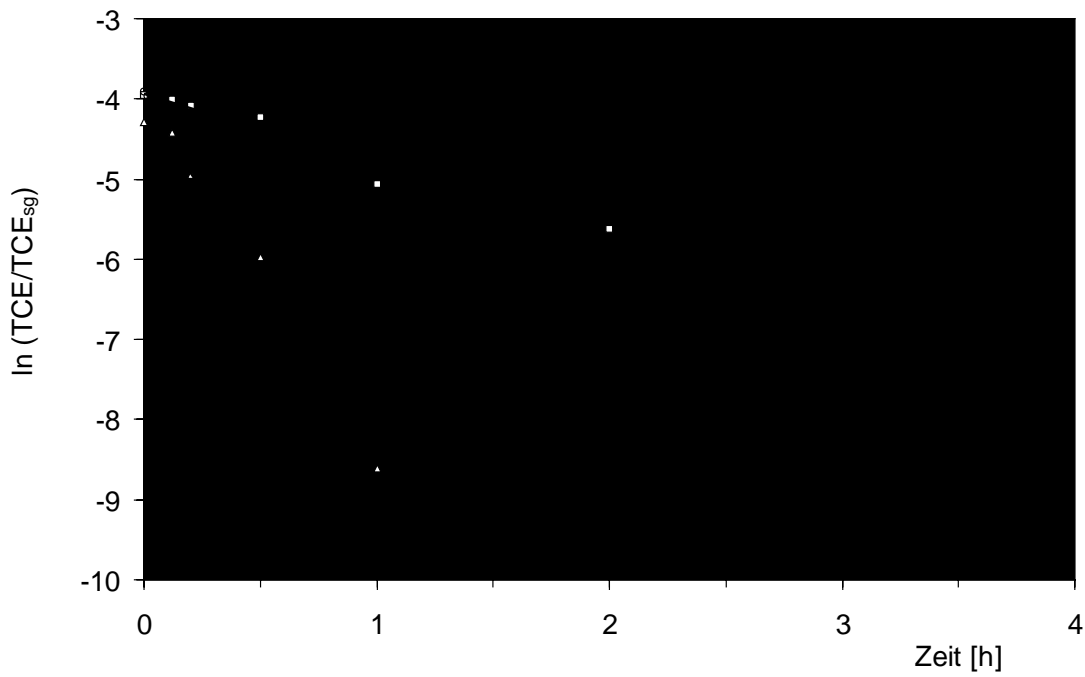


Abb. 102: Abbau von Trichlorethen an Eisen unterschiedlicher Palladisierung (oben) und die Entwicklung des chlorierten Zwischenproduktes cis-DCE (unten)



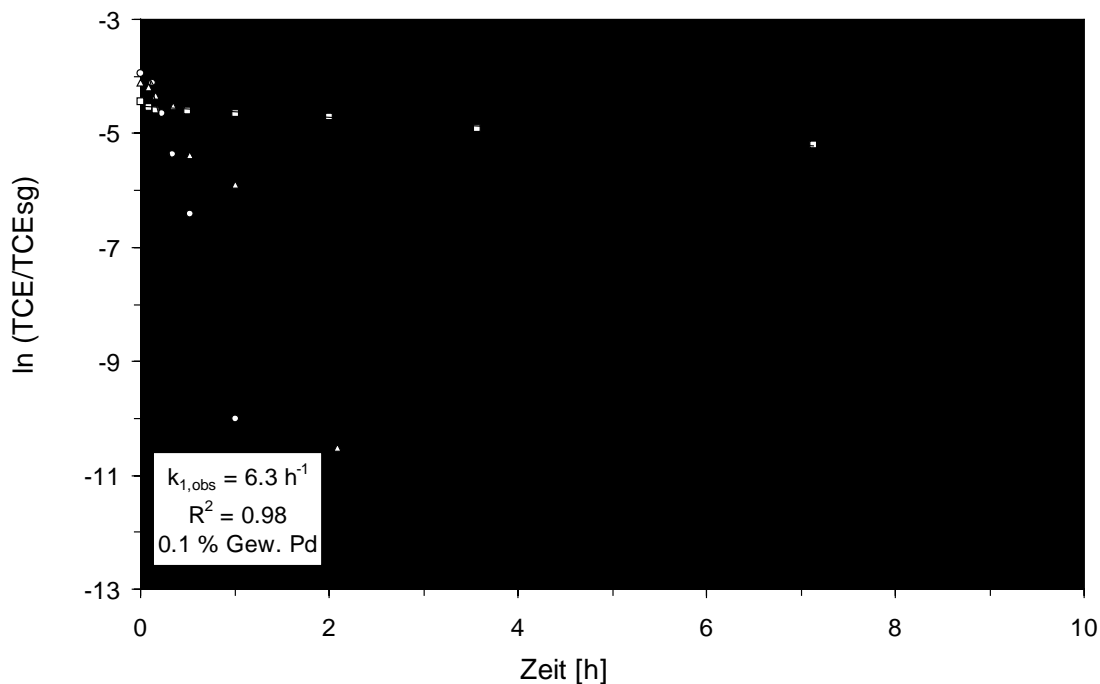


Abb. 103: Abbau von Trichlorethen an Aluminium unterschiedlicher Palladisierung

#### 3.4.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Batchversuche

Die erfolgversprechenden Ergebnisse von verschiedenen Autoren (MUFTIKIAN et al., 1995; SIVAVEC et al., 1997; LIANG et al., 1997; GRITTINI et al., 1995; NEURATH et al., 1997) zum Abbau von CKW an katalytischen Bimetallen konnten in vorliegenden Untersuchungen bestätigt werden. Im Vergleich zum Abbau von TCE an Hartgußstrahlmittel konnten um mehr als Faktor 20 höhere Abbauraten erzielt werden. Sie liegen damit etwas über den Steigerungsraten, die von LIANG et al. (1997) erzielt werden konnten. Das gegenüber Aluminium und Eisen persistente 1,4-Dichlorbenzol konnte nach Palladisierung an beiden Bimetallen vollständig dechloriert und somit zum Benzol reduziert werden.

Für Eisen als Trägermetall konnten die höchsten Abbauraten für beide CKW bei der mittleren Palladisierung (0.01 % Gew. Pd) erzielt werden. Daß die Dechlorierung bei dem höchsten Palladisierungsgrad nicht am schnellsten abläuft, kann nur dadurch erklärt werden, daß die anodische Halbreaktion (Eisenoxidation) für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend wird. Eine sehr kohärente Belegung der Eisenoberfläche durch Palladium bei 0.1 % Gew. Pd kann die anodische Auflösung des Eisens stark einschränken. Bei der Verwendung von Aluminium als Trägermaterial war im Gegensatz zum Hartguß keine Limitierung der Dechlorierung durch die anodische Auflösung des Aluminiums zu verzeichnen. Der schnellste Abbau konnte jeweils mit der höchsten Palladisierung (0.1 % Gew. Pd) erzielt werden.

Beim Abbau von TCE an palladisierten Trägermetallen wurde auch eine geringere Entwicklung chlorierter Tochterprodukte beobachtet. Mit zunehmender Steigerung der TCE-

Abbauraten an Eisen in Abhängigkeit des Palladisierungsgrades ist eine Abnahme der Entwicklung von cis-DCE zu verzeichnen. Durch den schnelleren Umsatz nimmt die mittlere Desorptionswahrscheinlichkeit der chlorierten Zwischenprodukte ab. Bei Verwendung von Aluminium als Trägermaterial konnte kein chloriertes Zwischenprodukt nachgewiesen werden.

Ebenfalls keine chlorierten Zwischenprodukte konnten MUFTIKIAN et al. (1995) für den Abbau von TCE an palladisierendem Eisen nachweisen, während LIANG et al. (1997) eine geringere Entwicklung von Vinylchlorid beobachteten.

Beim Vergleich der beiden palladierten Trägermaterialien ist ferner eine Substanzspezifität zu erkennen. Während Dichlorbenzol an palladisierendem Eisen deutlich schneller abgebaut wird, konnten die höchsten Abbauraten für TCE mit palladisierendem Aluminium erzielt werden. Es konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, daß mit Aluminium generell höhere Abbauraten erzielt werden, auch wenn die Wasserstoffentwicklung am Aluminium deutlich höher war als am Eisen, und somit scheint die Wasserstoffmenge nicht entscheidend für den Abbauprozess zu sein.

Für die weitere Verwendung von Eisen bei einer Palladisierung von 0.01 % Gew. als Trägermaterial sprechen folgende Gründe: Es ist mit 840 DM / Tonne Bimetall deutlich günstiger als Aluminium bei einer Palladisierung von 0.1 % Gew. Pd (10 670 DM). Nachteilig ist ferner die deutlich ausgeprägtere Wasserstoffentwicklung durch Aluminium zu bewerten, die zu einer Reduzierung der Permeabilität im Reaktor führen kann. Die Umweltverträglichkeit der durch die kathodische Halbreaktion produzierten Metallionen (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> vs. Al<sup>3+</sup>) spricht ebenfalls für die Verwendung von FePd. Für den Säulenversuch wurde deshalb Eisen (GH-R) mit einem Palladisierungsgrad von 0.01 % Pd ausgewählt.

### 3.4.3 Abbau von CKW an palladiertem Eisen im Säulenversuch

#### 3.4.3.1 Abbau von 1,4-Dichlorbenzol

Im Säulenversuch konnten die Abbauraten, wie sie im Batchversuch gefunden wurden, nicht erzielt werden (Abb. 104). Es war zwar ein Verlust von 5.5 mg/L Dichlorbenzol nach einer Verweilzeit von 95 Stunden im FePd-Reaktionsraum zu beobachten aber die Reaktionsprodukte Monochlorbenzol und Benzol konnten jeweils mit nur 0.2 mg/L in Lösung nachgewiesen werden. Das Defizit von 58 % in der Massenbilanz der Benzole ist dadurch zu erklären, daß Dichlorbenzol überwiegend an nicht oder schwach reaktiven Plätzen sorbiert und dort nicht dechloriert wird. Spektroskopische Untersuchungen von MUFTIKIAN et al. (1996) zeigen, daß bei der Dechlorierung von CKW auf der Oberfläche von palladiertem Eisen ein Fe-(hydr)oxidischer Film aufwachsen kann, der die Reaktivität von FePd stark herabsetzt.

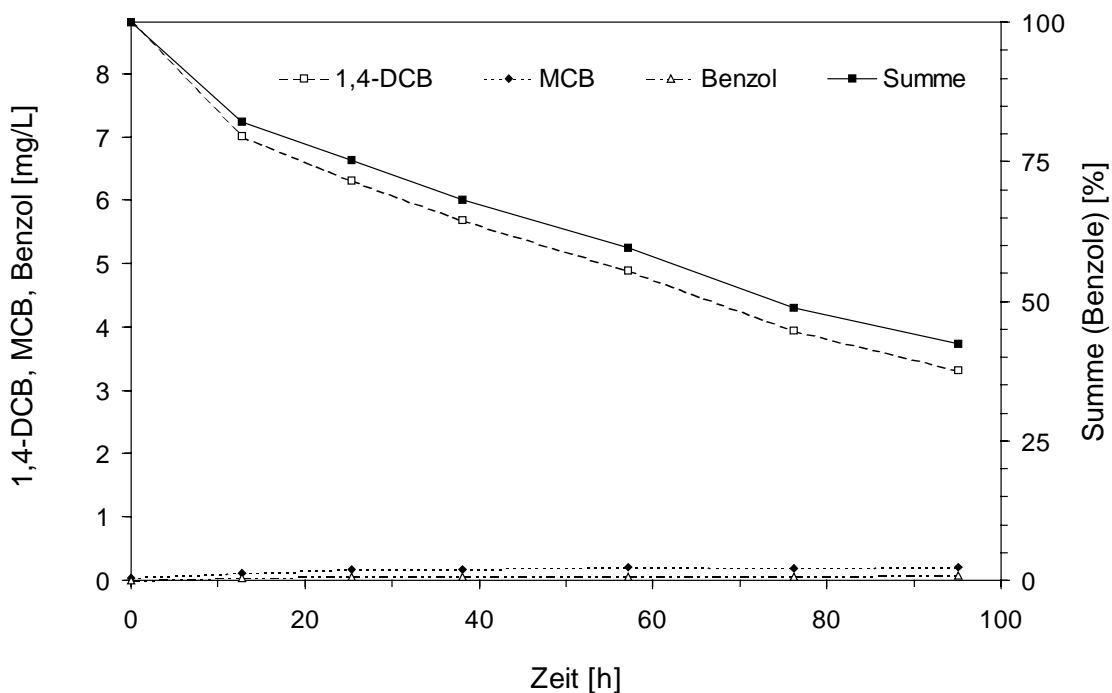


Abb. 104: Abbau von 1,4-Dichlorbenzol an palladiertem Eisen (0.01 % Gew. Pd) im Säulenversuch

#### 3.4.3.2 Abbau von Trichlorethen

Beim Abbau von Trichlorethen an palladiertem Eisen im durchströmten Reaktor konnte ebenso wie im Batchversuch keine Kinetik nullter Ordnung identifiziert werden. Die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung von TCE war um etwa Faktor 10 höher als die Geschwindigkeitskonstante beim Abbau am unpalladierten Eisen in den Vergleichssäulenversuchen. (vgl. Abb. 105 mit Abb. 21).

Als einziges chloriertes Zwischenprodukt konnte cis-DCE nachgewiesen werden. Der Fraktionierungsfaktor  $f_{TDC E}$  für den Aufbau von cis-DCE war etwas höher als an den vergleichbaren Eisensäulen. Der Abbau vollzog sich ebenso wie für die Muttersubstanz TCE deutlich schneller, so daß die maximal in Lösung nachgewiesene Konzentration mit 0.7% der TCE-Zustromkonzentration nur gering unter den Werten der Vergleichssysteme lag. Die in den Batchversuchen mit zunehmenden TCE-Abbauraten deutlich geringere Entwicklung von cis-DCE konnte im durchströmten Reaktor nicht bestätigt werden.

Während der Abbau von 1,4-Dichlorbenzol über die Summe der Aromaten bilanziert werden kann, ist dies für den TCE-Abbau nicht möglich, weil sich eine Vielzahl von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen aus anderen Quellen als dem TCE-Abbau selbst bilden kann. Ein Vergleich der gemessenen mit der aus dem TCE-Abbau erwarteten Chloridkonzentration zeigt ein Defizit in der Bilanz. Dies läßt eher auf den Einbau von Chlorid in die Eisen(hydr)oxide als auf einen unvollständigen TCE-Abbau schließen (vgl. 2.4.3.8).

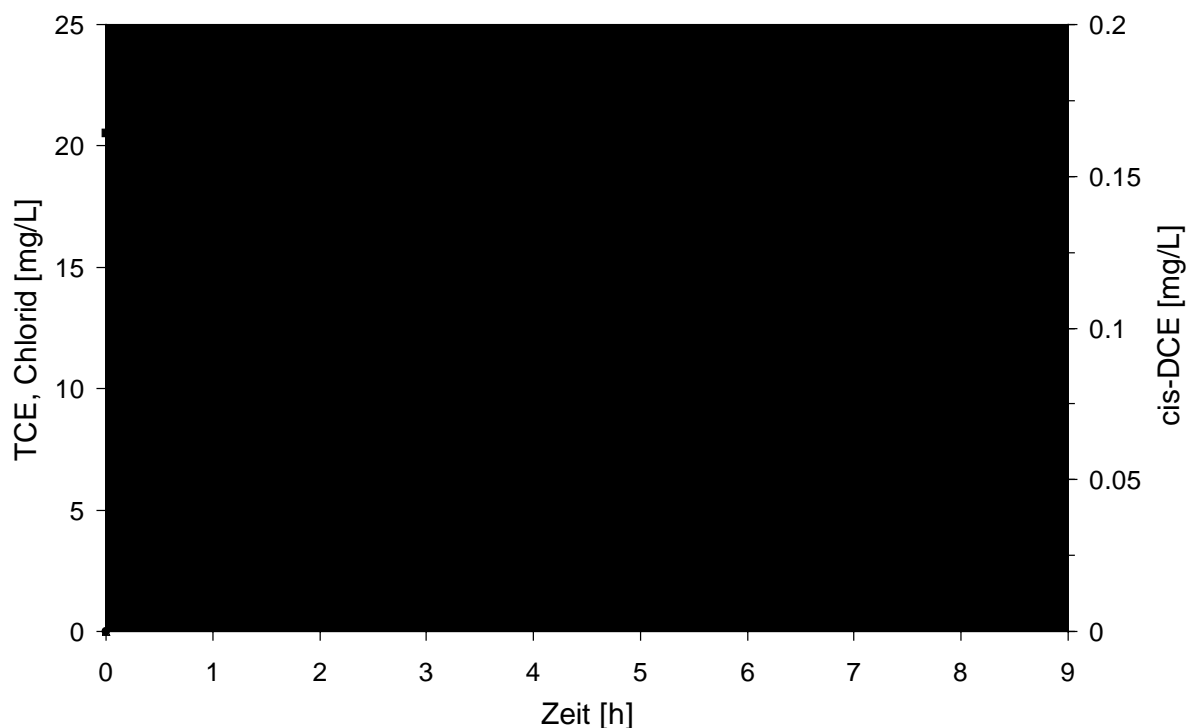


Abb. 105: Abbau von Trichlorethen an palladisierem Eisen im Säulenversuch

### 3.4.3.3 TCE-Abbau unter variierenden Bedingungen

Die Abbaukinetik von TCE im Säulenversuch mit palladisierem Eisen erwies sich als außerordentlich robust und langzeitstabil. Variationen der Fließgeschwindigkeit in einem Bereich von 1.9 cm/h - 57 cm/h ergaben keine signifikante Änderung der Abbaugeschwindigkeit. Auch deutlich höhere Zulaufkonzentrationen um 200 mg/L führten zu keiner Änderung der Abbaukinetik im überwiegenden Teil des FePd-Reaktionsraumes, nur

am Säulenzulauf war eine Abnahme der Abbauraten zu verzeichnen (vgl. Abb. 106 offene Marker). Aufgrund der geringen Anzahl an Datenpunkten wurde nicht versucht, ein kombiniertes kinetisches Modell nach Gleichung [15] anzupassen. Es ist unwahrscheinlich, daß die beobachtete Passivierung des ersten Teiles des Reaktionsraumes einen Langzeitbetrieb gefährden kann, da die Durchsätze dieser Untersuchungen um Faktor 10 - 100 über den in  $Fe^0$ -Reaktoren realisierbaren Fließgeschwindigkeiten lagen.

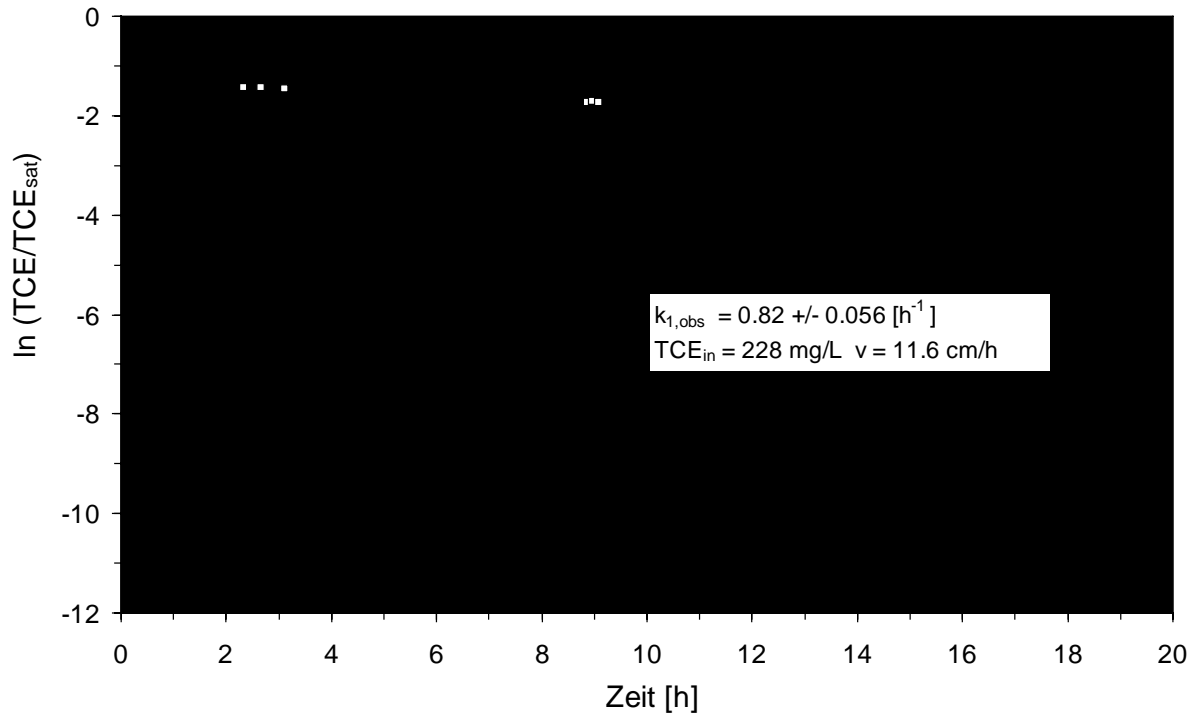


Abb. 106: Einfluß der Fließgeschwindigkeit und Zustromkonzentration auf die Abbaukinetik von Trichlorethen an palladiertem Eisen im Säulenversuch (0.01 Gew. % Pd)

### 3.4.4 Palladiumelution

Die Konzentration an Palladium in den Säulenablaufproben lag während des vierwöchigen Versuchszeitraumes im Mittel bei 2.64 µg/L und kann somit als unbedenklich eingestuft werden.

### 3.4.5 Dimensionierungsvergleich: Fe bzw. FePd für einen TCE-Schadensfall

Basierend auf der in Kapitel 2.3.2 und 3.4.3.3 ermittelten Abbaukinetik für TCE in durchströmten 1-D Reaktoren kann nun eine vergleichende Dimensionierung für eine reaktive Wand mit Eisen bzw. palladiertem Eisen als Reaktormaterial erfolgen. Bei Vorgabe der TCE-Zulaufkonzentration ( $TCE_{in}$ ) und der Zielkonzentration am Ablauf ( $TCE_{aus}$ ) als Randbedingungen kann die mittlere Verweilzeit  $t_r$  im Reaktor mit Gleichung [73] berechnet werden.

$$[73] \quad t_r = \frac{K_{1/2}}{k_o} \ln\left(\frac{TCE_{in}}{TCE_{aus}}\right) + \frac{TCE_{in} - TCE_{aus}}{k_o}$$

Da für den Abbau an palladiertem Eisen auch für hohe TCE-Konzentrationen eine maximale Abbaurrate nicht nachgewiesen wurde, kann die Berechnung der mittleren Verweilzeit unter gleichen Randbedingungen (s.o.) nach Integration von Gleichung [13] mittels Gleichung [74] erfolgen.

$$[74] \quad t_r = \frac{1}{k_{1,obs}} \ln\left(\frac{TCE_{in}}{TCE_{aus}}\right)$$

In Abb. 107 sind die mittleren Verweilzeiten ( $t_r$ ) in einem Fe bzw. FePd-Reaktor für eine Zielkonzentration von 10 µg/L TCE am Ablauf dargestellt, die für einen bestimmten Durchfluß und eine festgelegte Reaktorgeometrie proportional zur Reaktorlänge sind. Über einen weiten Konzentrationsbereich, für den auch im Fe-Reaktor der Abbau mit einer Kinetik erster Ordnung beschrieben werden kann, ist  $t_r$  im Eisenreaktor Faktor 15 höher als im FePd-Reaktor. Mit zunehmendem Einfluß der Kinetik nullter Ordnung für den TCE-Abbau an Fe ist ein Anstieg auf Faktor 24 zu verzeichnen. Selbst für TCE-Zustromkonzentrationen nahe der TCE-Sättigung ist für FePd eine mittlere Verweilzeit von 15.5 Stunden ausreichend, um das Sanierungsziel von 10 µg/L zu erreichen.

Wie aus Tab. 23 entnommen werden kann, sind die Kosten für das reaktive Material für palladiertes Eisen mit 0.01 % Gew. Pd um Faktor 1.54 höher als für die ausgewählte Eisensorte. Hierbei sind keine Kosten für das Personal und die Abschreibung der Geräte

enthalten, die zur Palladisierung verwendet wurden. In Abb. 107 ist das Verhältnis dieser Materialkosten für die Verwendung von Eisen zu palladiertem Eisen dargestellt, das sich direkt aus dem Verhältnis der mittleren Verweilzeiten für die beiden reaktiven Materialien nach Gleichung [75] berechnen läßt.

$$[75] \quad K_{(Fe/FePd)} = \frac{t_r(Fe)}{t_r(FePd)}$$

Obwohl in den Kostenfaktor nur Reagenzien für die Palladisierung, nicht aber der eigentliche Palladisierungsvorgang eingehen, spricht das *Verhältnis*  $K_{(Fe/FePd)}$  mit Werten  $> 10$  für einen Einsatz von FePd. Weiterhin muß noch berücksichtigt werden, daß aufgrund von Verweilzeiten, die für FePd bei maximal 15.5 h liegen, der Reaktor entsprechend kleiner dimensioniert werden kann, was zu einer weiteren Senkung der Investitionskosten führt. Dies ist aber gerade für die Technologie der permeablen reaktiven Wände ganz entscheidend, da sie im Vergleich zu den klassischen Technologien einen höheren Anteil an den Gesamtkosten (Investitions- und Betriebskosten) ausmachen (VOGAN 1995, TRISCHLER UND PARTNER 1996). Damit könnten möglicherweise auch die in Europa noch vorhandenen Vorbehalte gegen einen Einsatz dieser Technologie ausgeräumt werden, da die in der Altlastenbranche tätigen Unternehmen angesichts der ungewissen Randbedingungen einer langfristigen weitgehend passiven Sanierung vor hohen Investitionskosten zurückschrecken.

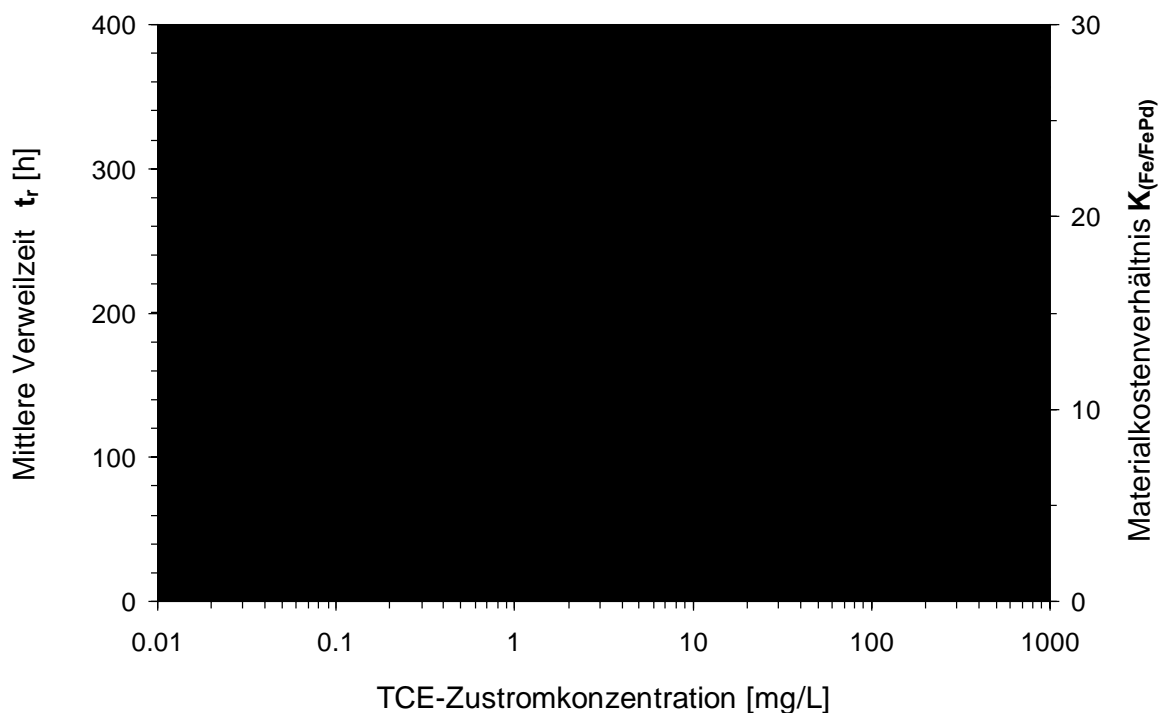


Abb. 107: Vergleich der mittleren Verweilzeiten und der Materialkosten für Fe bzw. FePd (0.01 Gew. % Pd) in einer reaktiven Wand zur Reduzierung der TCE-Zustromkonzentration auf 10 µg/L am Reaktorablauf

### 3.4.6 Einsatzmöglichkeiten von Bimetallen in Reaktionswänden

In den vollständig durchmischten Reaktoren konnte eine starke Beschleunigung des TCE-Abbaus für höhere Palladisierungsgrade (0.01 %, 0.1 % Gew. Pd) sowohl für Eisen als auch Aluminium als Trägermetall nachgewiesen werden. Chlorierte Zwischenprodukte entstehen dabei nur in Spuren oder konnten nicht nachgewiesen werden. Auch ein Abbau des an elementarem Metall persistenten 1,4-Dichlorbenzol über Monochlorbenzol zum Benzol als stabilem Endprodukt wurde beobachtet, wodurch allerdings eine Aufgiftung erfolgte. Wegen der starken Wasserstoffentwicklung und der hohen Materialkosten von Aluminium mit 0.1 % Gew. Pd fiel die Wahl für weitergehende Untersuchungen auf palladiertes Eisen. Die höchsten Abbauraten wurden bei einer Palladisierung mit 0.01 % Gew. Pd realisiert.

Für TCE konnte eine annähernd gleiche Steigerung der Abbauraten in einer Versuchssäule (Faktor 15 und mehr) wie im Batchexperiment (> Faktor 20) erzielt werden. Ein merklicher Abbau von 1,4-Dichlorbenzol konnte selbst nach Verweilzeiten um 100 Stunden im Reaktor nicht beobachtet werden. Dies läßt sich nur dadurch erklären, daß die aufwachsenden (Hydr)-Oxidschichten passivierend wirken. Da für das viel kleinere TCE eine ähnliche Passivierung nicht beobachtet wurde, ist möglicherweise Diffusionslimitierung in den Poren der aufwachsenden Eisen(hydr)oxide die Ursache.

Als sinnvoll wird jedoch der Einsatz von FePd als Reaktormaterial für LHKW-Schadensfälle angesehen, falls sich die Ergebnisse dieser Untersuchungen auch für andere LHKW bestätigen. Eine um Faktor 15 geringere Dimensionierung bringt erhebliche Einsparungen bei den Investitionskosten einer reaktiven Wand. Auch für Mischkontaminationen wie im Raum Bitterfeld sollte ein Einsatz von palladiertem Eisen als Reaktormaterial in Erwägung gezogen werden, um einen Abbau der LHKW zu erreichen und so die Standzeit einer dahinter geschalteten Aktivkohle-Sorptionswand zu erhöhen. Diese Technologie kann als weitgehend ausgereift angesehen werden und bietet schon heute einen brauchbaren Ansatz zur in-situ-Behandlung der Chlorbenzole im Grundwasser. Eine längere Erprobung einer derartigen Kombination mit Standortwasser steht jedoch noch aus.



## 4. Zusammenfassung und Fazit

### 4.1 Zusammenfassung

Die in-situ-Sanierung CKW-kontaminierter Grundwässer mit Hilfe von nullwertigem Eisen in reaktiven Wänden war zu Beginn der Projektlaufzeit ein im Wesentlichen in Nordamerika untersuchtes Prinzip und kam in Pilotanlagen zum Einsatz. Während der Projektlaufzeit setzte eine hochdynamische Entwicklung ein, an der die Projektarbeit einen Anteil hatte und die auch den deutschen Markt beeinflusste sowie zur Installation von  $\text{Fe}^0$ -basierten Reaktionswänden an verschiedenen Standorten, hier wieder zum Großteil in Nordamerika, führte. Am Ende der Projektlaufzeit konnte, z.T. als direkte Folge der durchgeführten Arbeiten, eine Beteiligung an mehreren nationalen Projekten erreicht werden, bei denen die Forschungsergebnisse in praxisnaher Umgebung genutzt werden.

Die Fragestellung des Projektes kann auf das Verständnis des Einflusses gängiger Grundwasserinhaltsstoffe auf die Reaktivität (Langzeitstabilität und Umsatzraten) von Eisengranulaten focussiert werden. Im Wesentlichen unter Verwendung von Trichlorethen (TCE) als Modellschadstoff, untergeordnet auch Perchlorethen sowie die zwei- und einfachchlorierten Ethene, wurde in Batch, Säulen und Feldversuchen der Einfluß von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Huminstoffen,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{CrO}_4^{2-}$  auf die reduktive Dehalogenierung von aliphatischen chlorierten Kohlenwasserstoffen an  $\text{Fe}^0$  untersucht. Darüber hinaus wurde die gegenseitige Beeinflussung von  $\text{NO}_3^-/\text{CrO}_4^{2-}$  und Trichlorethen/cis-1,2-Dichlorethen in  $\text{Fe}^0$ -Reaktorsystemen untersucht, Möglichkeiten der Reaktivitätssteigerung betrachtet, die Gasentwicklung aufgrund der anaeroben Korrosion an den potentiell einsatzfähigen Eisengranulaten charakterisiert und thermodynamische sowie kinetische Modellvorstellungen entwickelt und diese anhand der erhobenen Datensätze erprobt. In zwei Feldapplikationen konnten komplex zusammengesetzte Systeme untersucht werden und die Zusammenhänge aus den Einzeluntersuchungen partiell übertragen werden. Zur Bearbeitung der Fragestellung war es notwendig, ein angepaßtes System von Säulenversuchen zu erarbeiten, das sowohl der Reaktivität der betrachteten Schadstoffe als auch ihrer Leichtflüchtigkeit Rechnung trug.

#### **Abbaugeschwindigkeit**

Neben den metallspezifischen Eigenschaften wie Legierungsbestandteile und Herstellungsverfahren, die sich grundsätzlich auf die Korrosionsneigung auswirken, ist die Größe der verfügbaren reaktiven Oberfläche pro Volumeneinheit für die erzielbare Abbauleistung an einem Eisengranulat die entscheidende Größe. Im Zuge der durchgeführten Arbeiten konnte aufgezeigt werden, daß der CKW-Abbau nicht kontinuierlich mit einer Kinetik pseudo erster Ordnung (Halbierung der Ausgangskonzentration pro Zeiteinheit) beschrieben werden kann. Vielmehr bildet sich bei der Überschreitung eines systemcharakteristischen Verhältnisses von Schadstoff zu reaktiver Oberfläche ein quasistationärer Zustand aus, in dem die diffusiv kontrollierte Nachlieferung des

Schadstoffes zur Oberfläche schneller ist als die Geschwindigkeit der eigentlichen Dechlorierung an der Oberfläche und in dem das gesamte Abbauverhalten mit einer Kinetik pseudo nullter Ordnung (konstanter Umsatz pro Zeiteinheit) beschrieben werden muß.

### **Einfluß von Grundwasserinhaltsstoffen**

Entsprechend der entwickelten Modellvorstellungen kann eine (partielle) Inhibierung des CKW-Abbaus an Eisengranulaten immer dann auftreten, wenn die Größe der verfügbaren reaktiven Oberfläche verkleinert wird oder die Reaktivität des Eisens herabgesetzt wird. Im umgekehrten Fall kommt es zu einer Steigerung des Abbaus. Im Kontakt zu kontaminierten ionenarmen Lösungen bildet sich auf der Oberfläche von metallischem Eisen eine Präzipitatschicht aus, die sich aus Magnetit (röntgenografischer und elektronenmikroskopischer Nachweis) und untergeordnet aus  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (theoretische Phase, Existenznachweis noch nicht erbracht) zusammensetzt. Aufgrund der relativ guten Elektronenleitfähigkeit von Magnetit und der anscheinend ausreichend vorhandenen Ionenleitfähigkeit der inkohärenten Präzipitatschicht, wird der CKW-Abbau an derartig ummantelten Eisengranulaten nicht signifikant behindert und es bilden sich quasistationäre Zustände aus.

Der Einfluß oxidierender ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) präzipitierender ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{HS}^-$ ) und oberflächenkomplexbildender Grundwasserkonstituenten (z.B.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Huminstoffe) auf den Abbau von CKW kann auf die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit des Eisengranulates zurückgeführt werden. Beim Auftreten von Mischkontaminationen wird das Abbauverhalten zusätzlich durch eine Konkurrenz um die reaktiven Plätze an der Oberfläche bestimmt.

Es zeigte sich, daß mit steigenden Konzentrationen der Ionen  $\text{SO}_4^{2-}$  (100, 500, 1000 mg/l) und  $\text{PO}_4^{3-}$  (1, 10, 100 mg/l) der TCE-Abbau zunehmend inhibiert wird, was sich in einem Übergang der Reaktionskinetik erster zu nullter Ordnung äußerte. Die Verringerung der verfügbaren reaktiven Oberfläche kann auf die Fällung von Vivianit bzw. die Belegung von Sorptionsplätzen durch  $\text{SO}_4^{2-}$  oder dessen Einbau in die Oberflächenpräzipitate (Green Rust) zurückgeführt werden. Durch eine Animpfung der Versuchssäulen mit sulfatreduzierenden Mikroorganismen konnte eine Sulfatreduktion in einer Versuchssäule etabliert werden. Die Bildung von Sulfid führte zur Fällung eisensulfidischer Phasen und verbunden mit deren Elektronen- und Ionenleitfähigkeit zu einem Anstieg der Abbaugeschwindigkeit um den Faktor 5.

Zur Beurteilung des Einflusses karbonathaltiger Lösungen auf den Prozeß der reduktiven Dechlorierung von TCE wurde ein Säulenversuch mit TCE-haltigen  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen (2 mmol/l, 5 mmol/l) betrieben. Es zeigte sich, daß während der Betriebsphase mit 2 mmol/l  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  die Ratenkoeffizienten des TCE-Abbaus gegenüber dem Referenzsystem mit demin.  $\text{H}_2\text{O}$  anstiegen. Die Reaktivitätssteigerung des Systems war nur zwischenzeitlich zu beobachten und ist auf die Auflösung der prä-existenten metallbedeckenden Magnetitphase zurückzuführen. Nach Zugabe der 5 mM  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung nahmen die Ratenkoeffizienten

des TCE-Abbaus wieder ab, was durch die dann überwiegende Präzipitation von metallbedeckenden Karbonat-Phasen verursacht wird.

Die Zugabe von Chlorid (25, 100, 1000, 5000 mg/l) führte zu keinen signifikanten Änderungen der TCE-Abbauraten, lediglich bei hohen Chloridkonzentrationen konnte eine geringfügige Zunahme der Abbauraten beobachtet werden.

Huminstoffe und gelöstes Silikat führen zu einer Verlangsamung des CKW-Abbaus am Eisengranulat, wobei durch die Bildung schwerlöslicher Eisensilikatphasen oder die Sorption von Huminstoffen die reaktive Oberfläche verkleinert wird und es somit schon bei kleineren CKW-Konzentrationen zu einem Abbauverhalten pseudo nullter Ordnung kommt.

In aerobe Aquiferen kann in langen Zeiträumen, durch die Redoxreaktion von Sauerstoff mit nullwertigen Eisen und der Bildung von Fe(III)(hydr)oxiden unter Volumenzunahme, die Permeabilität auf den ersten Zentimetern eines Reaktorsystems abnehmen. Einen Einfluß auf die Abbaugeschwindigkeit von CKW konnte im Beobachtungszeitraum aber nicht erkannt werden.

Das oxidierend wirkende  $\text{NO}_3^-$  (10 mg/l, 50 mg/l, 250 mg/l) und auch  $\text{CrO}_4^{2-}$  (22, 116, 350 mg/l) führten zu einer Verzögerung des Einsetzens des TCE-Abbaus, nicht jedoch zu Änderungen der Abbauraten. Nach der abiotischen Reduktion von Cr(VI) und darauffolgender Fixierung in Form von schwerlöslichen Cr(III)(Hydr)oxiden konnten am Ablauf der  $\text{Fe}^0$ -Reaktoren keine  $\text{Cr}_{(\text{ges})}$ -Konzentrationen über 0.5 mg/l nachgewiesen werden, überwiegend waren die Konzentrationen kleiner als 50 µg/l. Bei andauernder Applikation kommt es zu einer vollständigen Passivierung der Eisenoberflächen und zum Durchbruch der Kontaminanten, wobei die Passivierung allein durch die abiotische Nitratreduktion reversibel ist. In beiden Fällen führt das höhere Oxidationspotential zur Änderung des Fe(II)/Fe(III)-Verhältnisses in den Magnetitpräzipitaten und dies aufgrund der dadurch stark zunehmenden isolierenden Eigenschaften der Präzipitatschicht zur Unterbindung des Elektronentransfers. Im Fall von Chromat isolieren die gebildeten Cr(III)(hydr)oxide zusätzlich und es kommt durch die zu erwartende vollständige Oxidation von Fe(II) zur Bildung von Fe(III)(hydr)oxiden.

### **Metabolitenbildung**

In allen durchgeführten Untersuchungen konnte aufgezeigt werden, das die Freisetzung von Metaboliten bei der reduktiven Dechlorierung in  $\text{Fe}^0$ -Reaktorsystem vernachlässigbar ist. Die Freisetzungsrates lag in jedem Fall bei wenigen Mol% der jeweiligen Muttersubstanz.

### **Konkurrenzsysteme**

Die Untersuchung der Konkurrenzsysteme TCE/cis-1,2-DCE und Chromat/Nitrat mit jeweils zwei unterschiedlich starken Oxidationsmitteln zeigte den generellen Trend, daß der Abbau bzw. die Reduktion der schwächeren Oxidationsmittel (cis-1,2-DCE oder Nitrat) im Vergleich

zur Reaktionsgeschwindigkeit in Einkontaminatensystemen verlangsamt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit der stärkeren Oxidationsmittel bleibt dagegen mit den Referenzsystemen vergleichbar. Die passivierende Wirkung von Chromat und Nitrat ist nicht additiv. Die Beobachtungen können mit einer Konkurrenz um die reaktiven Plätze an der Oberfläche des Eisengranulates erklärt werden.

### **Gasentwicklung**

Weitere Säulenversuche wurden durchgeführt, um Reaktivitätsdifferenzen kommerzieller Eisensorten bei der anaeroben Korrosion und damit der Wasserstoffgasentwicklung zu erfassen. Die Gasentwicklungsraten der getesteten Eisensorten variieren zwischen 0.0 und  $2.44 \text{ mmol} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{kg}(\text{Fe})^{-1}$ . Es wurde deutlich, daß das Ausmaß der Wasserstoffentwicklung neben den metallspezifischen Eigenschaften von der geochemischen Beschaffenheit der verwendeten Wässer (pH-Wert,  $\text{O}_2$ - und  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt) abhängt. Die durch die anaerobe Korrosion hervorgerufene Freisetzung gasförmigen Wasserstoffes ist für durchströmte  $\text{Fe}^0$ -Reaktionszonen als problematisch zu bewerten, da die Gasphase zur Verringerung der Permeabilität und auch der Reaktivität (Belegung reaktiver Oberflächen) führt. Andererseits fördert der erhöhte  $\text{H}_2$ -Partialdruck die Entwicklung von sulfat- und nitratreduzierenden Mikroorganismen, was zur Minimierung einer Ammoniumbildung, einer Reaktivitätssteigerung durch die Bildung von eisensulfidischen Phasen, der Unterbindung der nitratinitiierten Eisenpassivierung, der Festlegung einer Reihe von Schwermetallen in sulfidischer Form und zu einer Verkleinerung der Gasfreisetzung führt.

### **Modellentwicklung und -anwendung**

Für eine statische Auswertung der in den Eisenreaktorsystemen auftretenden Mischkinetik (0./1. Ordnung) konnte ein Modellansatz entwickelt werden, mit dem das Abbauverhalten approximiert werden kann und die für eine Dimensionierung einer in-situ-Reaktionswand notwendigen Kenngrößen extrahiert werden können. In komplexeren Systemen, in denen eine kontinuierliche Veränderung der Oberflächen berücksichtigt werden muß, kann mit einem numerischen Transport/Reaktions-Modell neben der Ermittlung der technischen Größen darüber hinaus eine partielle Prognose zur Langzeitreaktivität aufgestellt werden. Mit der Modifikation des Modellprogrammes TBC wurden hierzu die ersten Vorarbeiten geleistet, so wurden die Modellvorstellung der Mischkinetik beim CKW-Abbau, Konkurrenzsorptionsprozesse und erste Mineralumsatzreaktionen bereits implementiert.

Der mineralogische Bestand der Präzipitatschichten (z.B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ ) konnte röntgendiffraktometrisch oder elektronenmikroskopisch bestimmt werden und ermöglichte, im Verbund mit der Analytik der gelösten Wasserinhaltsstoffe, die Validierung geochemischer Gleichgewichtsmodelle. Es zeigte sich, daß mit dem Einsatz des modifizierten thermodynamischen Modellprogramms PHREEQC die chemische Beschaffenheit des Grundwassers nach Passage durch einen  $\text{Fe}^0$ -Reaktionsraum prognostiziert werden kann. So ist in  $\text{Fe}$ -oxidisch ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) kontrollierten Systemen mit einer engen linearen Beziehung zwischen der TCE-Zulaufkonzentration und dem  $\text{Fe}_{(\text{ges})}$ -Gehalt im

Ablauf zu rechnen ( $\text{Fe}_{(\text{ges})}$  [mg/l] = 0.7 • TCE [mg/l]). Die Anwesenheit potentieller Fällungspartner wie  $\text{PO}_4^{3-}$  führt hingegen zur Präzipitation von  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Vivianit) und damit zu  $\text{Fe}_{(\text{ges})}$ -Konzentrationen die um bis zu Faktor 1000 unterhalb der Gleichgewichtskonzentrationen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit) liegen. Generell konnte festgestellt werden, daß die gemessenen und modellierten Ablaufkonzentrationen der verschiedenen Systeme sich nur unwesentlich unterscheiden, so daß im Hinblick auf die wasserrechtliche Genehmigungsfähigkeit von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden belastbare Aussagen gemacht werden können.

### **Feldanwendungen**

Im Zuge von zwei Felduntersuchungen wurde in Zusammenarbeit mit der I.M.E.S. GmbH (Wangen) sowie der Mull & Partner Ing. GmbH (Grabsen) der Betrieb einer  $\text{Fe}^0$  on-site Pilotanlage auf dem Firmengelände der Bosch AG (Stuttgart/Bachnang) sowie der Bau und Betrieb einer  $\text{Fe}^0$  in-situ Reaktionswand in Rheine/NRW wissenschaftlich konzipiert, betreut und ausgewertet. Am Standort Bachnang lag der Untersuchungsschwerpunkt auf der Quantifizierung von inhibierenden (Carbonatfällung und Wasserstoffbildung) und beschleunigenden (Sulfatreduktion) Faktoren des CKW-Abbaus. Am Standort Rheine wurde die Langzeitstabilität des CKW-Abbaus (im wesentlichen PCE) sowie der Metabolitenbildung an unterschiedlichen Eisengranulaten unter Feldbedingungen untersucht. Darüber hinaus galten die Untersuchungen den Wechselwirkungen zwischen Grundwasser und Aquiferfestphase im Abstrom der Reaktionswand.

Beim Betrieb einer Pilotanlage (on-site- $\text{Fe}^0$ -Reaktor, 2 m<sup>3</sup> Reaktorvolumen) auf dem Firmengelände der Robert Bosch AG in Stuttgart/Bachnang ergaben sich Probleme hinsichtlich der geforderten Langzeitreaktivität. Die chlorierten Kontaminanten TCE, 1,2-DCE(cis) und VC wurden mit zunehmender Laufzeit immer langsamer abgebaut. Mit einem am Standort parallel zum Reaktor durchgeführten Säulenversuch (L: 1,3 m, D: 30 cm) konnten durch eine umfangreiche Analyse der natürlichen Grundwasserinhaltsstoffe sowie der Kontaminanten bestimmt werden, welche Prozesse für die zunehmende Inhibierung der reduktiven Dechlorierung verantwortlich sind, es handelt sich vor allem um eine Folge der massiven Carbonatfällung.

Am Standort Rheine konnte bis zum Ende der Projektlaufzeit die Funktionalität des installierten Reaktionswandensystems über einen Zeitraum von über 12 Monaten bestätigt werden. Neben der Bilanzierung des CKW-Abbaus konnte über eine Betrachtung der Carbonatfällung, der Nitrat- und Sulfatreduktion, des Elektronenbedarfs zum Abbau der Kontaminanten eine Erklärung für die Abnahme der Wasserstoffemission aus der Reaktionswand gefunden werden. Erstmals konnte auch aufgezeigt werden, daß die in speziell konzeptionierten Laborversuchen bestimmten Abbauparameter auf den Feldfall übertragen werden können und damit wurde eine notwendige Grundlage für die Anwendung der Reaktionswandtechnologie im nationalen Maßstab geschaffen.

**Systemoptimierungen**

Zur Untersuchung über Möglichkeiten die Abbauleistung zu optimieren, wurden Mischungen aus Aluminium und Eisen sowie palladierte Eisen- und Aluminiumgranulate eingesetzt. Die Abbaugeschwindigkeit an den palladierten Granulaten lag in Batchversuchen um ein vielfaches über der an einfachen Eisengranulate. In Säulenversuchen konnte die Steigerung der Abbauleistung nicht aufrecht erhalten werden, vielmehr kam es innerhalb kurzer Zeit zur Inhibierung der durch die Lokalelementbildung hervorgerufenen Reaktivitätssteigerung. Dennoch zeigte die Palladisierung, daß auch Verbindungen, die sich mit unbehandelten Metallgranulaten nicht abbauen lassen, durch die Dotierung der Metalloberflächen behandelt werden können. Für die Anwendung in statischen Systemen müssen aber Wege gefunden werden, eine Vergiftung der Katalysatoren an der Oberfläche zu verhindern.

## 4.2 Fazit

Der Einsatz von nullwertigem Eisen zur in-situ-Sanierung CKW-kontaminierter Aquifere stellt nach den Ergebnissen des Forschungsprojektes eine nicht nur gangbare, sondern zu präferierende Alternative zu "pump & treat"-Maßnahmen dar, auch wenn durch eine erhöhte Fracht inhibierend wirkender Grundwasserinhaltsstoffe die generelle Eignung eingeschränkt wird. Vor allem stark karbonatisierte Wässer führen zu einer verfrühten Systempassivierung, ebenso wie hohe Frachten stärkerer anorganische Oxidationsmittel einen längerfristigen CKW-Abbau an den Eisenoberflächen verhindern.

Alle Untersuchungen zeigen, daß sich die passivierend wirkenden geochemischen Reaktionen systematisch verhalten und auch korrosionsfördernde Reaktionen einer Ordnung unterliegen. Eine Hauptsteuergröße ist dabei die Oberflächengröße pro Volumeneinheit aber auch materialspezifische Eigenschaften sind zu berücksichtigen, so daß die Übertragung von einem System auf ein anderes mit gleicher Oberflächengröße pro Volumeneinheit nur mit Einschränkungen möglich ist. Das systematische Verhalten der Änderung der Abbaugeschwindigkeit, der anderen geochemischen Reaktionen und der Wasserstoffentwicklung zeigt deutlich, daß sich für die untersuchten Systeme komplexe Transport/Reaktionsmodelle weiterentwickeln lassen, die eine Prognose der Langzeitstabilität ebenso wie der Abbaugeschwindigkeit in Mischkontamination ermöglichen. Diese Weiterentwicklung sollte Ziel der nachfolgenden Forschung sein, da es bis heute nur möglich ist, mit Hilfe einer speziellen Laboruntersuchung diese Prognosen zu erstellen.

Durch das reduzierende Milieu und den erhöhten pH-Werten in Eisenreaktoren wird ein Grundwasser während der Passage stark verändert, bisher konnten aber keine Emissionen anorganischer Wasserinhaltsstoffe aus Versuchsreaktoren, im Labor oder Feld, in einer Größenordnung beobachtet werden, die umwelttoxikologische Relevanz hätten.

Insgesamt bestehen nach Erachten der Projektbeteiligten nur wenige Gründe, die gegen den Einsatz der Technologie sprechen.

## 5. Literaturverzeichnis

- APPELO, C.A.J. & POSTMA, D. (1994): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema, Rotterdam.
- BALKO, E.N., HOKE, J.B. & GRAMICIONI, G.A. (1993): Hydrodehalogenation of aromatic compounds. U.S. Patent No. 5,177,268.
- BORONINA, T. & KLABUNDE, K. (1995): Destruction of organohalides in water using metal particles: carbon tetrachloride/water reactions with magnesium, tin and zinc. – *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1511-1517
- BALL, J.W. & NORDSTROM, D.K. (1991): WATEQ4F – User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. – U.S. Geol. Surv. Open-File Rep.: 185 S.
- BARD, A.J. & FAULKNER, L.R. (1980): *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Wiley, New York.
- BENNER, S.G., BLOWES, D.W., GOULD, W.D., R. B. HERBERT, J. & PTACEK, C.T. (1999): Geochemistry of a Permeable Reactive Barrier for Metals and Acid Mine Drainage. *Environmental Science & Technology*, 33(16): 2793-2799.
- BLOWES, D.W., PTACEK, C.J., BENNER, S.G., MCRAE, C.W.T. & PULS, R.W. (1998): Treatment of Dissolved Metals Using Permeable Reactive Barriers, Proc. of the GQ '98 Tübingen. IAHS-Publication, S. 483-490.
- BLOWES, D.W., PULS, R.W., BENNETT, T.A., GILLHAM, R.W., HANTON-FONG, C.J. & PTACEK, C.J. (1997) In-Situ Porous Reactive Wall for Treatment of Cr(VI) and Trichloroethylen in Groundwater. *Int. Conf. on Containment Technology*, Abstract, p. 57, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.
- BOHNSACK (1989): Chlorid und die Korrosion von Eisen und Stahl in natürlichen Wässern. Vulkan, Essen, 166 S.
- BOOTH, G.H., ELFORD, L. & WAKERLY, D.S. (1968): Corrosion of Mild Steel by sulphate-Reducing Bacteria: An Alternative Mechanism. *British Corrosion Journal*, 3(242-245).
- BÖSCH, K. (1981): *Korrosionen in Wasserleitungen*. AT, Aarau, 126 S.
- BRUNAUER, S., EMMET, P.H. & TELLER, E. (1938): Adsorption of Gases in Multimolekuler Layers. *Journal of American Chemical Society*, 60: 309-319.



- BURRIS, D.R., CAMPBELL, T.J., & MANORANJAN, V.S. (1995): Sorption of Trichloroethene and Tetrachloroethene in a batch reactive metallic iron-water system. *Environmental Science & Technology*, 29: 2850-2855.
- BURRIS, D.R., ROBERTS, A.L. & HERING, J.G. (1997): Redox Reactions in Natural and Engineered Aqueous Systems, 213th Am. Chem. Soc. Nat. Meeting. Division of Environmental Chemistry, San Fransisco, CA, S. 177-180.
- CAMPELL, T.J., BURRIS, D.R., ROBERTS, A.L. & WELLS, J.R. (1997): Degradation of TCE and Formation of Chlorinated Intermediates in a Batch Reactive Metallic Iron-Water System. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 16(4): 625-630.
- CHENG, I.F., MUFTIKIAN, R. & FERNANDO, Q. (1997): Reduction of Nitrate to Ammonia by Zero-Valent Iron, 213th Am. Chem. Soc. Nat. Meeting. Preprints of Extended Abstracts, 37(1), S. 165-166.
- CIRPKA, O. & HELMIG, R. (1994): Numerical simulation of contaminant transport and biodegradation in porous and fractured-porous media. – Int. Conf. on Comp. Methods in Water Res., Heidelberg
- COLLMAN, J.P. & HEGEDUS, L.S. (1980): Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, Univ. Sci. Books, Mill Valley.
- CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. (1996): The Iron Oxides. VCH-Verlag, Weinheim.
- DAHMKE, A. (1995): Reaktive Wände. – Literaturstudie im Auftrag der LfU Baden Württemberg
- DAHMKE, A., LENSING, H.J., SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. & WÜST, W. (1996): Perspektiven der Nutzung geochemischer Barrieren. *Geowissenschaften*, 14(5): 186-195.
- DEAN, J.A. (1992): Lande's Handbook of Chemistry. McGraw-Hill, New York.
- DENG, B., BURRIS, D.R. & CAMPBELL, T.J. (1999): Reduction of Vinyl Chloride in Metallic Iron-Water Systems. *Environmental Science & Technology*, 33(15): 2651-2656.
- DENG, B., CAMPBELL, T.J. & BURRIS, D.R. (1997): Hydrocarbon Formation in Metallic Iron/Water Systems. *Environmental Science & Technology*, 31(4): 1185-1190.
- DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU E.V. (HRSG.) (1991): Sanierungsverfahren für Grundwasserschadensfälle und Altlasten – Anwendbarkeit und Beurteilung. – Bd. 98
- DIETZEL, M. & BÖHME, G. (1997): Adsorption und Stabilität von polymerer Kieselsäure. *Chemie der Erde*, 57: 189-203.

- DIETZEL, M., RÖHRING, A., HATER, W., WEHLE, V. AND USDOWSKI, E. (1999): Kieselsäure bei der Konditionierung von Trinkwasser. *Wasser-Abwasser-Praxis*, 4: 37-42.
- DVWK (1988): Bedeutung biologischer Vorgänge für die Beschaffenheit des Grundwassers. *Schriftenreihe des Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau*, 80, 332 S.
- EBERT, M. (1997): Der Einfluß des Redoxmilieus auf die Mobilität von Chrom im durchströmten Aquifer. – Diss., Ber. FB Geowiss., Univ. Bremen, 101: 135 S.
- EBERT, M., MÖLLER, W. & WEGENER, M. (1999): F+E-Vorhaben Reaktive Wand in Rheine - aktuelle Ergebnisse-. *Altlastenspektrum*, 2.
- EPA (1999): Field Application of In Situ Remediation technologies: Permeable Reactive Barriers. EPA 542-R-99-002, Washington.
- FLEMMING, H.-C. (1991): Biofilme und Wassertechnologie. Teil I: Entstehung. Aufbau, Zusammensetzung und Eigenschaften von Biofilmen. *gwf -Wasser-Abwasser*, 132(4): 197-207.
- FORKER, W. (1966): *Elektrochemische Kinetik*. Akademie-Verlag, Berlin.
- GABNER, G. & FIEDLER, H. (1995): Untersuchungen zur Mobilität von polychlorierten Biphenylen (PCB) im Grundwasser, Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie.
- GAVASKAR, A., GUPTA, N., SASS, B., FOX, T., JANZOY, R., CANTRELL, K. & OLFENBUTTEL, R. (1997): Design Guidance for Application of Permeable Barriers to Remediate Dissolved Chlorinated Solvents, Battelle, Columbus, OH.
- GÉNIN, J.M., OLOWE, A.A., REFAIT, P. & SIMON, L. (1996): On the Stoichiometry and Pourbaix Diagram of Fe(II)-Fe(III) Hydroxy-Sulfate or Sulfate-Containing Green Rust 2: An Electrochemical and Mössbauer Spectroscopy Study. *Corrosion Science*, 38: 1751-1762.
- GILLHAM, R.W. (1995): EnviroMatel remediation technology update. - *WCGR Newsl.*, Win 1995, p. 8
- GILLHAM, R.W. & BURRIS, D.R. (1992): Recent developments in permeable in situ treatment walls for remediation of contaminated groundwater. – 3<sup>rd</sup> Int. Conf. on Groundwater Quality Res., Dallas, Texas, June 21-24
- GILLHAM, R.W. & O'HANNESIN, S.F. (1992) Metal-catalysed abiotic degradation of halogenated organic compounds. *Modern Trends in Hydrogeology*, International Assoc. of Hydrogeologists, Hamilton, Ontario, May 10-13.

- GILLHAM, R.W., O'HANNESIN, S.F. & ORTH, W.S. (1993): Metal enhanced abiotic degradation of halogenated aliphatics: Laboratory tests and field trials. – HazMat Central Conf., Chicago, Illinois, March 9-11
- GILLHAM, R.W. & O'HANNESIN, S.F. (1994): Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. *Ground Water*, 32(6): 958-967.
- GILLHAM, R.W. (1996): In-Situ Treatment of Groundwater: Metal-Enhanced Degradation of Chlorinated Organic Contaminants. In: Aral, M.M. (ed.): *Advances in Groundwater Pollution Control and Remediation*. Kluwer, The Netherlands. 249-274.
- GLASAUER, S.M. (1995): Silicate associated with Fe(hydr)oxides. Dissertation Thesis, Techn. Univ. München, München, 133 S.
- GOTPAGAR, J., GRULKE, E., TSANG, T. & BHATTACHARYYA, D. (1997): Reductive Dehalogenation of Trichlorethylene Using Elemental Iron. *Environmental Progress*, 16(2): 137-143.
- GRAUER, R. & STUMM, W. (1982): Die Koordinationschemie oxidischer Grenzflächen und ihre Auswirkung auf die Auflösungskinetik oxidischer Festphasen in wäßrigen Lösungen. *Colloid & Polymer Science*, 260: 959-970.
- GRAY, L.G.S., DANYSH, B.G. & TREMAINE, M.J. (1990): Effect of pH and temperature on the mechanism of carbon steel corrosion by aqueous carbon dioxide, *Corrosion/90*, NACE Conf. Houston.
- GRITTINI, C., MALCOMSON, M., FERNANDO QU. & KORTE, N. (1995): Rapid Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls on the Surface of a Pd/Fe Bimetallic System. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2898 - 2900.
- GROPPER, H. & HÖGG, P. (1994): Wirtschaftliche und ingenieurtechnische Betrachtung zur Altlastensanierung durch Grundwasser- und Bodenluftreinigung. – *Bautechnik*, 71, Heft 10
- GU, B. ET AL. (1999): Biochemical Dynamics in Zero-Valent Iron Columns: Implications for Permeable Reactive Barriers. *Environmental Science & Technology*, 33(13): 2170-2177.
- GU, B., LIANG, L., DICKEY, M.J., YIN, X. & DAI, S. (1998): Reductive Precipitation of Uranium(VI) by Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, 32(21): 3366-3373.
- GUI, J. & DEVINE, T.M. (1994): The Influence of Sulfate Ions on the Surface Enhanced Raman Spectra of Passive Films Formed on Iron. *Corrosion Science*, 36(3): 441-462.

- HAMILTON, W.A. (1995): Sulfate-Reducing Bacteria and Anaerobic Corrosion. *Ann. Rev. Microbiol.*, 39: 195-217.
- HARDY, L.I. & GILLHAM, R.W. (1996): Formation of Hydrocarbons from the Reduction of Aqueous CO<sub>2</sub> by Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, 30(1): 57-65.
- HELLAND, B.R., ALVAREZ, P.J.J. & SCHNOOR, J.L. (1995): Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride with Elemental Iron. *Journal of Hazardous Materials*, 41: 205-216.
- HELLMOND, P. & USAKOV, D.F. (1992): Anorganische Korrosionsschutzschichten - Struktur und Eigenschaften. – 296 S.; Leipzig (Dt. Verlag für Grundstoffindustrie).
- HEM, J.D. (1977): Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41: 527-538.
- HOLM, J. (1999): Effect of biomass growth on the hydrodynamic properties of groundwater aquifers, Department of Hydrodynamics and Water Resources, Technical University of Denmark, Ph. D. - thesis
- HÖMIG, H.E. (1991): Metall und Wasser. Vulkan, Essen, 246 S.
- HÜTTER, L.A. (1992): Wasser und Wasseruntersuchung : Methodik, Theorie und Praxis chemischer, chemisch-physikalischer, biologischer und bakteriologischer Untersuchungsverfahren. Salle, Frankfurt/Main, 516 S.
- INSTITUT FÜR KORROSIONSSCHUTZ DRESDEN (1996): Vorlesungen über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen, Teil 1. TAW-Verlag, Wuppertal.
- JOHNSON, T.L., FISH, W., GORBY, Y.A. & TRATNYEK, P.G. (1998): Degradation of Carbon Tetrachloride by Iron Metal. *Journal of Contaminant Hydrology*, 29: 379-398.
- JOHNSON, T.L., SCHERER, M.M. & TRATNYEK, P.G. (1996): Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal. *Environmental Science & Technology*, 30(8): 2634-2640.
- JONES, D.A. (1992): Principles & Prevention of Corrosion. Macmillan, New York.
- JUNGE, I. & SCHÄFER, W. (1997): Feldversuch zum biologischen in situ Abbau chlorierter Aromaten im Grundwasser. *Wasser & Boden*, 49 (3), 11 - 16.
- KAESCHE, H. (1990): Korrosion der Metalle, 3. Aufl. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- KATZ, W. (1961): Korrosion der verschiedenen Metalle - Eisen. In: TÖDT, F. (HRSG.): Korrosion und Korrosionsschutz, S. 113 - 228.

- KIELEMOES, J., BOEVER, P.D. & VERSTRAETE, W. (2000): Influence of Denitrification on the Corrosion of Iron and Stainless Steel Powder. *Environmental Science & Technology*, 34(4): 663-671.
- KING, R.A. & MILLER, J.D.A. (1971): Corrosion by Sulfate-Reducing Bacteria. *Nature*, 233: 491-492.
- KING, R.A., MILLER, J.D. & WAKERLY, D.S. (1973): Corrosion of Mild Steel in Cultures of Sulphate-Reducing Bacteria: Effect of Changing the Soluble Iron Concentration During Growth. *British Corrosion Journal*, 8: 89-93.
- KLAS, H. & STEINRATH, H. (1974): Die Korrosion des Eisens und ihre Verhütung. *Stahleisen*, Düsseldorf, 632 S.
- KLAUSEN, J., TRÖBER, S., HADERLEIN, S.B. & SCHWARZENBACH, R.P. (1995): Reduction of Substituted Nitrobenzenes by Fe(II) in Aqueous Mineral Suspensions. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2396 - 2404.
- KÖBER, R., EBERT, M., O.SCHLICKER & DAHMKE, A. (in Vorb.): Degradation of Chlorinated Ethenes by Fe(0) Pilot-Scale Demonstration - Inhibition Behaviour in Connection with Mineral Precipitations. .
- KÖLLE, W. & RÖSCH, H. (1980): Untersuchungen an Rohrnetz-Inkrustierungen unter mineralogischen Gesichtspunkten. *Vom Wasser*, 55: 159-177.
- KÖLLE, W. & SONTHEIMER, H. (1977): Untersuchungen zur Schutzschichtbildung in Gußrohren. *Vom Wasser*, 49: 277-294.
- KOVENKLIOGLU, S., BALKO, E.N., HOKE, J.B., FARRAUTO, R.J. & GRAMICIONI, G.A. (1993): Method of hydrodehalogenating halogenated aromatic compounds in aqueous environmental sources. U.S. Patent No. 5,196,617.
- LEVICH, V.G. (1962): *Physico-chemical Hydrodynamics*. Englewood Cliffs, N.J., Prentice Hall.
- LIANG, L. & GOODLAXSON, J.D. (1995): Kinetics and byproducts of reductive dechlorination of ground water TCE with zero-valence iron. Special Symposium of the American Chemical Society, Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII, Atlanta Georgia, Extended Abstracts, 42 - 45.
- LIANG, L. ET AL. (1997): Byproduct Formation During the Reduction of TCE by Zero-Valence Iron and Palladized Iron. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 4: 122-127.
- LIANG, L., CLAUSEN, J., FERNANDO, QU. & MUFTIKIAN, R. (1997): Byproduct Formation During the Reduction of TCE by Zero-Valence Iron and Palladized Iron. *GWMR Winter 1997*, 122 - 127.

- LONG, G.G., KRUGER, J., BLACK, D.R. & KURIYAMA, M. (1983): EXAFS study of the passive film on iron. – J. Electrochem. Soc. 130 (1): 240-242.
- LOTZ, U. & HEITZ, E. (1983): Flow-dependent corrosion. I. Current understanding of the mechanisms involved. *Werkstoffe und Korrosion*, 34, 454 - 461.
- MACKENZIE, P.D., BAGHEL, S.S., EYKHOLT, G.R., SALVO, J.J., SIVAVEC, T.M. (1995): Pilot-scale demonstration of reductive dechlorination of chlorinated ethenes by iron metal. 209<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry. Preprints of Papers, 35 (1), 796 - 799.
- MACKENZIE, P.D., HORNEY, D.P. & SIVAVEC, T.M. (1999): Mineral Precipitation and Porosity Losses in Granular Iron Columns. *Journal of Hazardous Materials*, 68: 1-17.
- MACKENZIE, P.D., SIVAVEC, T.M. & HORNEY, D.P. (1997): Extending Hydraulic Lifetime of Iron Walls, Int. Containment Technol. Conf., St. Petersburg, FL, S. 781-787.
- MATHESON, L.J. & TRATNYEK, P.G. (1994): Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environmental Science & Technology*, 28: 2045-2053.
- MATTHEß, G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers. *Lehrbuch der Hydrogeologie*, 2. Gebr. Borntraeger, Stuttgart, 498 S.
- MEISEL, W. & GÜTLICH, P. (1981): Phasenumwandlungen in Korrosionsschichten auf Eisen. *Werkstoffe und Korrosion*, 32: 296-301.
- MERRILL, F.H. & SANKS, R.L. (1977): Corrosion Control by Deposition of CaCO<sub>3</sub> Films: Part 1, A Practical Approach for Plant Operators. *Journal AWWA*, Nov: 592-599.
- MILBURN, R., HARMS, S., LIPCZYNSKA-KOCHANY, E, RAVARY, C. & SPRAH, G. (1995): Induced Dehalogenation of Polychlorinated Aliphatic Compounds. 209<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, 35 (1), 822 - 824.
- MISAWA, T., HASHIMOTO, K. & SHIDOMAIRA, S. (1972): Formation of Fe(II)-Fe(III) Intermediate Green Complex on Oxidation of Ferrous Ion in Neutral and Slightly Alkaline Sulphate Solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35: 4167-4174.
- MORRISON, S. (1998): Field Treatability Studies: Permeable Reactive Treatment Wall Project - Monticell, Utah, RTDF Permeable reactive Barriers Action Team Meeting, Oak Ridge, TN, S. 69-82.
- MUFTIKIAN, R., FERNANDO, QU. & KORTE, N. (1995): A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water. *Water Research*, 29 (10), 2434 - 2439.

- MUFTIKIAN, R., FERNANDO, QU. & KORTE, N. (1995): A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water. *Water Research*, 29 (10), 2434 - 2439.
- MUFTIKIAN, R., NEBESNY, K, FERNANDO, QU. & KORTE, N. (1996): X-ray Photoelectron Spectra of the Palladium-Iron Bimetallic Surface Used for the Rapid Dechlorination of Chlorinated Environmental Contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3593 - 3596.
- MULL & PARTNER INGENIEURGESELLSCHAFT (1997): Genehmigungsantrag zum Bau und Betrieb einer Reaktiven Wand (unveröffentlicht). Garbsen, M&P Ingenieurgesellschaft.
- NEUHAUS, A. & GEBHARDT, M. (1966): Kristalline Korrosionsschichten und Korrosionsschutzschichten und ihre Beziehung zur Epitaxie. – *Werkstoffe und Korrosion*, 7: 567-585.
- NEURATH, S.A., FERGUSON, W.J., DEAN, S.B., FOOSE, D. & AGRAWAL A. (1997): Rapid and Complete Dehalogenation of Chlorinated Phenols by Fe-Pd Bimetallic Reductants in Bench-Scale Reactors: Implications for Soil and Ground Water Remediation. 213<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting. San Francisco, CA. Division of Environmental Chemistry. Preprints of Papers, 37 (1), 159-161.
- ODZIEMKOWSKI, M.S. & GILLHAM, R.W. (1997): Surface Redox Reactions on Commercial Grade Granular Iron (Steel) and Their Influence on the Reductive Dechlorination of Solvent. *Micro Raman Spectroscopic Studies*, 213th Am. Chem. Soc. Nat. Meeting. Division of Environ. Cem., San Fransisco, CA., S. 177-180.
- O'HANNESIN, S.F. & GILLHAM, R.W. (1998): Long-Term Performance of an In Situ "Iron Wall" for Remediation of VOCs. *Ground Water*, 36(1): 164-170.
- O'LOUGHLIN, E.J., BURRIS, D.R. & DELCOMYN, C.A. (1999): Reductive Dechlorination of Trichloroethene Mediated by Humic-Metal Complexes. *Environmental Science & Technology*, 33(7): 1145-1147.
- OWE, A.A. & GÉNIN, J.M.R. (1991): The Mechanism of Oxidation of Ferrous Hydroxide in Sulphated Aqueous Media: Importance of the Initial Ratio of the Reactants. *Corrosion Science*, 32: 965-985.
- ORTH, W.S. & GILLHAM, R.W. (1996): Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe<sup>0</sup>. *Environmental Science & Technology*, 30(1): 66-71.
- PARKHURST, D.L. (1995): PHREEQC, a Computer Programm for Speciation, Reaction Path, Advective Transport, and Inverse Geochemical Calculations. US Geological Survey, Dallas.

- PECHER, K., HADERLEIN, S.B. & SCHWARZENBACH R.P. (1997): Transformation of polyhalogenated alkanes in suspensions of ferrous iron and iron oxides. 213<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting. San Francisco, CA. Division of Environmental Chemistry. Preprints of Papers, 37 (1), 185 - 187.
- POU, T.E., MURPHY, O.J., YOUNG, V., BOCKRIS, J. & TONGSON, L.L. (1984): Passive films on iron: the mechanism of breakdown in chloride containing solutions. – J. Electrochem. Soc., 131 (6): 1243-1251.
- POU, T.E., MURPHY, O.J., YOUNG, V., BOKRIS, J.O'M. & TONGSON, L.L. (1984): Passive Films on Iron: The Mechanism of Breakdown in Chloride Containing Solutions. J. Electrochem. Soc., 131 (6), 1243-1251.
- POURBAIX, M. (1966): Thermodynamics and Corrosion. Corrosion Science, 30 (10), 963 - 988.
- POWELL, R.M., PULS, R.W., HIGHTOWER, S.K. & SABATINI, D.A. (1995) Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation. Environ. Sci. Technol., 29, 1913-1922.
- POWELL, R.M., PULS, R.W., BLOWES, D.W., VOGAN, J.L., GILLHAM, R.W., POWELL, P.D., SCHULTZ, D., LANDIS, R.&SIVAVEC, T. (1998): Permeable Reactive Barrier Technology for Contaminant Remediation. EPA/600/R-98/125, EPA, Washington.
- PULS, R.W. (1998): Elizabeth City, North Carolina permeable reactive barrier site update. RTDF Permeable Barriers Action Team Meeting, Nov. 17-19, Oak Ridge, TN.
- PULS, R.W., BLOWES, D.W. & GILLHAM, R.W. (1999): Long-term Performance Monitoring for a Permeable Reactive Barrier at the U.S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina. Journal of Hazardous Materials, 68: 109-124.
- PULS, R.W., PAUL, C.J. & CLARK, D.A. (1997): Remediation of chromate-contaminated groundwater using an in situ permeable reactive mixture: field pilot test. Elizabeth City, North Carolina. 213<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry. Preprints of Extended Abstracts, 37 (1), 241 - 243.
- PYROR, M.J. & COHEN, M. (1951): The mechanism of the inhibition of the corrosion of iron by solutions of sodium orthophosphate. – J. Electrochem. Soc., 98 (7): 263-272.
- Rahim, M.A.A., Hassan, H.B. & Khalil, M.W. (1997a): Naturally Occuring Organic Substances as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acid Medium. Materialwissenschaften und Werkstofftechnik, 28: 98-102.
- RAHIM, M.A.A., HASSAN, H.B. & KHALIL, M.W. (1997b): Naturally Occuring Organic Substances as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acid Medium: Concentration



- and Temperature Effects. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik*, 28: 198-204.
- RAHMAN, A. & AGRAWAL, A. (1997): Reduction of Nitrate and Nitrite by Iron Metal: Implications for Groundwater remediation, 213th Am. Chem. Soc. Nat. Meeting. Preprints of Extended Abstracts, 37(1), S. 157-159.
- RAI, D., EARY, L.E. & ZACHARA, J.M. (1989): Environmental chemistry of chromium. – *Sci. Tot. Environ.*, 86: 15-23.
- REARDON, E.J. (1995): Anaerobic corrosion of granular iron: Measurement and interpretation of hydrogen evolution rates. *Environmental Science & Technology*, 29(12): 2936-2945.
- REFAIT, P. & GÉNIN, J.-M. (1993): The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and Pourbaix-diagrams of Green Rust One. – *Corr. Sci.*, 33: 797-819.
- REICHERT, P. (1994): Concepts Underlying a Computer Programm for the Identification and Simulation of Aquatic Systems. EAWAG.
- REYNOLDS, G.W., HOFF, J.T. & GILLHAM, R.W. (1990) Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 24, No. 1, 135-142.
- RIFI, M.R. & COVITZ, F.H. (1974): *Introduction to Organic Chemistry*. Marcel Dekker, New York.
- ROBERTS, A.L., TOTTEN, L.A., ARNOLD, W.A., BURRIS, D.R. & CAMPBELL, T.J. (1996): Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals. *Environmental Science & Technology*, 30(8): 2654-2659.
- RÖSLER, H.J. (1988): *Lehrbuch der Mineralogie*. – 4. Aufl.: 844 S.; Leipzig (VEB).
- RUDEK, R. (1979): *Untersuchungen zum Einfluß von natürlichen organischen Wassersinhaltsstoffen auf die Vorgänge bei der Korrosion in Trinkwassersinstallationen*, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 131 S.
- SARDISCO, J.B. & PITTS, R.E. (1965): Corrosion of Iron in an H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System: Mechanism of Sulfide Film Formation and Kinetics of Corrosion Reaction. *Corrosion*, 21(8): 245-253.
- SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. & THULLNER, M. (1998c) TBC - A novel numerical model for simulation of Transport, Biochemistry and Chemistry in Aquifers, *Mathematische Geologie*

- SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. & KINZELBACH, W. (1998a) Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers 1. Structure of the three-dimensional reactive transport model, *Journ. of Cont. Hyd.*, 31, 167-186
- SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. & KINZELBACH, W. (1998b) Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers 2. Model application to a column study on organic carbon degradation, *Journ. of Cont. Hyd.*, 31, 187-209
- SCHERER, M.M. & TRATNYEK, P.G. (1995): Dechlorination of carbon tetrachloride by iron metal: Effect of reactant concentration, 209th American Chemical Society National Meeting. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Anaheim, C. A., S. 805-806.
- SCHERER, M.M., BALKO, B.B., TRATNYEK, P.G. (in press): The Role of Oxides in Reduction Reactions at the Metal-Water Interface. In: SPARKS, D.L. & GRUNDL, T., (Eds.): Kinetics and Mechanisms at the Mineral/Water Interface. ACS Symposium Series.
- SCHERER, M.M., WESTALL, J.C., ZIOMEK-MOROZ, M. & TRATNYEK, P.G. (1997): Kinetics of Carbon Tetrachloride Reduction at an Oxide-Free Iron Electrode. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2385 - 2391.
- SCHLEGEL, H.G. (1992): *Allgemeine Mikrobiologie*, 7. Thieme, Stuttgart, 634 S.
- SCHLICKER, O. (1999): Der Einfluß von Grundwasserinhaltsstoffen auf die Reaktivität und Langzeitstabilität von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 89 S.
- SCHLICKER, O., EBERT, M., FRUTH, M., WEIDNER, M. WÜST, W. & DAHMKE, A. (2000): Degradation of TCE with Iron: The Role of Competing Chromate and Nitrate Reduction. *Ground Water* (angenommen).
- SCHLICKER, O., EBERT, M., SCHAD, H., WÜST, W. & DAHMKE, A. (1998): Geochemische Modellierung zur Abschätzung der Grundwassergüte im Abstrom von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden. *TerraTech*, 1: 43-46.
- SCHMIDBAUER, E. (1971): Electrical resistivity of Fe-Cr spinels. – *Z. für Geophysik*, 37: 425-429.
- SCHUHMACHER, T.T. (1995): Identification of precipitates formed on zero-valent iron in anaerobic aqueous solution. Univ. of Waterloo, Master Thesis.
- SCHUMACHER, P.G., WAGNER, I. & WEHLE, V. (1993): Zentrale Dosierung von Inhibitoren zum Trinkwasser unter ökologischen und technischen Aspekten am Beispiel der Stadtwerke Göttingen AG. *Wasser-Abwasser (gwf)*, 134(10): 628-635.

- SCHÜTH, C. (1999): Zeolith-gestützte Katalysatoren - Ergebnisse aus der mobilen Testeinheit. SAFIRA - 2. Statusbericht: Modellstandort, Mobile Testeinheit, Pilotanlage, 17. UFZ - Halle-Leipzig GmbH, Leipzig, 176 S.
- SHOKES, T.E. & MÖLLER, G. (1999): Removal of Dissolved Heavy Metals from Acid Rock Drainage Using Iron Metal. *Environmental Science & Technology*, 33(2): 282-287.
- SHUEY, R.T. (1975): Semiconducting Ore Minerals. *Dev. Geol.*, 4: 371-388.
- SIANTAR, D.P., SCHREIER, C.G. & REINHARD, M. (1995) Transformation Of the Pesticide 1,2-Dibromo-3-Chloropropane (DBCP) And Nitrate By Iron Powder And By  $H_2/Pd/Al_2O_3$ . 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp 745-748.
- SIVAVEC, T.M. & HORNEY, D.P. (1995): Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes by Iron Metal, 209th American Chemical Society National Meeting, Anaheim, CA., S. 695-698.
- SIVAVEC, T.M., EYKHOLT, G.R., BAGHEL, S.S., MACKENZIE P.D., HAITKO, D. & HORNEY, D. (1995a): Conservative Flow Tracers for Iron Column Studies. - 209<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, 35 (1): 818-821.
- SIVAVEC, T.M., MACKENZIE, P.D. & HORNEY, D.P (1997): Effect of Site Groundwater on Reactivity of Nickel-Plated Granular Iron. 213<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting. San Francisco, CA. Division of Environmental Chemistry. Preprints of Papers, 37 (1), 83 - 85.
- SIVAVEC, T.M., MACKENZIE, P.D. & HORNEY, D.P (1997): Effect of Site Groundwater on Reactivity of Nickel-Plated Granular Iron. 213<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting. San Francisco, CA. Division of Environmental Chemistry. Preprints of Papers, 37 (1), 83 - 85.
- SOMLEV, V. & TISHKOV, A. (1994): Anaerobic Corrosion and Bacterial Sulfate Reduction: Application for the Purification of Industrial Wastewaters. *Geomicrobiological Journal*, 12: 53-60.
- SONTHEIMER, H., KÖLLE, W. & RUDEK, R. (1979): Aufgaben und Methoden der Wasserchemie - dargestellt an der Entwicklung der Erkenntnisse zur Bildung von Korrosionsschutzschichten auf Metallen. *Vom Wasser*, 52: 1-18.
- STARR, R. & CHERRY, J.A. (1994): In situ remediation of contaminated ground water: The funnel-and-gate system. – *Ground Water*, 32, No. 3, 465-476
- STRATMANN, M. & HOFFMANN, K. (1989): In Situ Mössbauer Spectroscopic Study of Reactions within Rust Layers. *Corrosion Science*, 36(11/12): 1329-1352.

- STRATMANN, M. & MÜLLER, J. (1994): The Mechanism of the Oxygen Reduction on Rust-Covered Metal Substrates. *Corrosion Science*, 36(2): 327-359.
- STUMM, W. (1956): Calcium Carbonate Deposition at Iron Surfaces. *Journal AWWA*, March: 300-310.
- STUMM, W., SALZBERGER, B. & SINNINGER, J. (1990): The Coordination Chemistry of the Oxide-Electrolyte Interface; The Dependence of Surface Reactivity (Dissolution, Redox Reaction) on Surface Structure. *Croatica Chemica Acta*, 63(3): 277-312.
- SU, C. & PULS, R. (1999): Kinetics of Trichloroethene Reduction by Zerovalent Iron and Tin: Pretreatment Effect, Apparent Activation Energy, and Intermediate Products. *Environmental Science & Technology*, 33(1): 163-168.
- SWEENEY, K.H. & FISCHER, J.R. (1972) Reductive degradation of halogenated pesticides. U.S. Patent No.3, 640, 821.
- SWEENEY, K.H. (1981) The Reductive Treatment Of Industrial Wastewaters. I. Process Description. *AIChE Symposium Series*. 67-71.
- TEUTSCH, G., SCHÜTH, C. & MELZER, R. (1999): *Reaktive Wände*, Arbeitskreis des Altlastenforums Baden-Württemberg: Innovative Erkundungs-, Sanierungs- und Überwachungsmethoden, Stuttgart.
- THOMAS, A.O., DRURY D.M., NORRIS, G., O'HANNESIN, S.F. & VOGAN, J.L. (1995): Considerations. In: VAN DEN BRINK, W.J.; BOSMAN, R. & ARENDT F. (EDS.): *Contaminated Soil '95*, Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, 1083 - 1091.
- THOMAS, A.O., DRURY D.M., NORRIS, G., O'HANNESIN, S.F. & VOGAN, J.L. (1995): Considerations. In: VAN DEN BRINK, W.J., BOSMAN, R. & ARENDT F. (EDS.): *Contaminated Soil '95*, Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, 1083 - 1091.
- THOMAS, J.G.N. & DAVIES, J.D. (1977): Influence of Hydrogen Carbonate and Chloride Ions on the Stability of Oxide Films on Mild Steel in Near Neutral Solutions. *British Corrosion Journal*, 12(2): 108-114.
- TILL, B.A., WEATHERS, L.J. & ALVAREZ, P.J. (1998): Fe(0)-Supported Autotrophic Denitrification. *Environmental Science & Technology*, 32(5): 634-639.
- TÖDT, F. (1961): *Korrosion und Korrosionsschutz*. de Gruyter, Berlin, 1427 S.
- TOSTMANN, K.-H. (1984): Korrosionsschutz von Solaranlagen durch Inhibitoren. In: C.L. Kruse (Editor), *Korrosion in Kalt- und Warmwassersystemen der Hausinstallation*. Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e. V., Oberursel, S. 109-126.

- TRATNYEK, P.G. & SCHERER, M.M. (1998): Kinetic Controls on the Performance of Remediation Technologies Based on Zero-Valent Iron. Natl. Conf. Am. Soc. Civ. Eng., Div. Environ. Eng. 110-115.
- TRATNYEK, P.G., JOHNSON, T.L., SCHERER, M.M. & EYKHOLT, G.R. (1997): Remediating Ground Water with Zero-Valent Metals: Chemical Considerations in Barrier Design. Ground Water Monitoring & Remediation(3): 108-114.
- TRISCHLER & PARTNER (1996): Sanierung ehemaliges Gaswerk-Ost in Karlsruhe - unpublished report. Zitiert in: SCHAD, H & GRATHWOHL, P. (1998): Funnel-and-Gate Systems for In Situ Treatment of Contaminated Groundwater at Former Manufactured Gas Plant Sites. NATO/CCMS Pilot Study Feb. 22-28, Vienna; Special Session: Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers, EPA 542-R-98-003, 56 - 65.
- UHLIG, H.H. (1975): Korrosion und Korrosionsschutz. Akademie, Berlin.
- VOGAN J.L., GILLHAM, R.W., O'HANNESIN, S.F. & MATULEWICZ, W.H. (1995): Site Specific Degradation of VOC's in Groundwater Using Zero Valent Iron. 209<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, 35 (1), 829 - 833.
- VOGAN, J.L., BUTLER, B.J., ODZIEMKOWSKI, M.S., FRIDAY, G. & GILLHAM, R.W. (1998): Inorganic and Biological Evaluation of Cores From Permeable Iron Reactive Barriers, The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, California, S. 163-168.
- VOGAN, J.L., FOCHT, R.M., CLARK, D.K. & GRAHAM, S.L. (1999): Performance Evaluation of a Permeable Reactive Barrier for Remediation of Dissolved Chlorinated Solvents in Groundwater. Journal of Hazardous Materials, 68: 97-108.
- VOGEL, T.M., CRIDDLE, C.S. & CARTY, P.L.M. (1987): Transformations of halogenated aliphatic compounds. Environmental Science & Technology, 21(8): 722-735.
- WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS B. (1997): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA). UFZ-Bericht 27/1997.
- WOLZEN KÜHR, VON DER C.A.H. & VAN DER VLUGST, L.S. (1934): De grafituring von Gietizer als Electrochemisch Process in Anaerobic Gronden. Water (DenHaag), 18(16): 147-165.
- WARNER, S.D. ET AL. (1998): Technical Update: The First Commercial Subsurface Permeable Reactive Treatment Zone Composed of Granular Zero-Valent Iron, The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, California, S. 145-150.

- WEATHERS, L.J., NOVAK, P.J. & PARKIN, G.F. (1995): Enhanced transformation of chlorinated methanes under methanogenic conditions using elemental iron as the ultimate electron donor. – In Situ and On-site Bioreclamation, Platform Abstracts.
- WEATHERS, L.J., PARKIN, G.F., NOVAK, P.J. & ALVAREZ, P.J.J. (1995) Methanogens Couple Anaerobic Fe<sup>0</sup> Oxidation and CHCl<sub>3</sub> Reduction. 209th American Chemical Society National Meeting. Anaheim, CA. Division of Environmental Chemistry Preprints of Papers, Vol. 35, No. 1, pp. 829-833.
- WEDELER, G. (1985): Physikalische Chemie. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- WHITE, A.F. (1990): Heterogeneous electrochemical reactions associated with oxidation of ferrous oxide and silicate surfaces. – In: HOCELLA, M.F. & WHITE, A.F. (1990): Reviews in mineralogy, 23: 603 S., Washington, D.C. (Min. Soc. Am.).
- WRANGLER, G. (1985): Korrosion und Korrosionsschutz : Grundlagen, Vorgänge, Schutzmaßnahmen, Prüfung. – 301 S.; Berlin (Springer).
- WÜST, W. & DAHMKE, A. (1996): Reductive Dehalogenation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons by Zero-Valent Metals and Bimetals in Groundwater Remediation. Goldschmidt Conf., Heidelberg, Germany; J. of Conf. Abstracts, 1(1), 688.
- WÜST, W., SCHLICHER, O. & DAHMKE, A. (1998): Degradation of TCE at Zero-Valent Iron: Chemical Processes Effecting the Designand Performance of Permeable, Reactive Fe(0) Walls, NATO/CCMS Pilot Study, Vienna, Special Session: Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers. US EPA 5422-R98-003: Washington DC, S. 30-35.
- WÜST, W.F., KÖBER, R., SCHLICHER, O. & DAHMKE, A. (1999): Combined Zero- and First-Order Kinetic Model of the Degradation of TCE and cis-DCE with Commercial Iron. Environmental Science & Technology, 33(23): 4304-4309.
- ZEPP, R.G. & WOLFE, N.L. (1983) in: Aquatic surface chemistry, chemical processes at the particle water interface, W. Stumm (Ed.) 1987, 423-454
- ZEPP, R.G. & WOLFE, N.L. (1987): Abiotic Transformation of Organic Chemicals at the Particle-Water Interface. In: W. Stumm (Editor), Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface. Wiley, New York, S. 423-455.

## 6. Anhang

### Anhang A - Publikationsverzeichnis

- DAHMKE, A. (1996): Literaturstudie "Reaktive Wände"- pH-Redox-reaktive Wände.- LFU-Berichte. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung, 29 S..
- DAHMKE, A. (1998): Grenzen und Möglichkeiten von Reaktionswänden. IWU-Workshop Magdeburg (Vortrag + Publikation).
- DAHMKE, A., BREMSTHALER, F., SCHLICKER, O. & WÜST, W. (1997): Grundwasserrelevante Inhibierungsprozesse der LHKW-Dehalogenierung in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden. ITVA-UTECH-Publikation.
- DAHMKE, A., LENSING, H.-J., SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. & WÜST, W. (1996): Perspektiven zur Nutzung künstlicher und natürlicher geochemischer Barrieren bei Grundwasserkontaminationen. Geowissenschaften, 5: 186-195.
- DAHMKE, A., SCHLICKER, O & WÜST, W. (1997): Aktualisierung der Literaturstudie "Reaktive Wände". LfU-Berichte, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung, 72 S.
- EBERT, M., DAHMKE, A., FRUTH, M., ISENBECK-SCHRÖTER, M. & KÖLLING, M. (1998): Retentionsmechanismen von Chromat im Grundwasser bei passiven Sanierungen. Terra Nostra 98, 3: V63-V64.
- EBERT, M., HÜMMER, O., MAYER, M., SCHLICKER, O. & DAHMKE, A. (2000): Degradation of Organic Groundwater Contaminants: Redox Processes and EH-Values.- In: Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J. & Duijnsveld, W.H.M. (Eds.): Redox Fundamentals, Processes and Applications, S. 217-226, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg.
- GRATHWOHL, P. UND DAHMKE, A. (1998): Direkte Sanierung verunreinigter Grundwässer. Spektrum der Wissenschaft, April: 89-94.
- MÖLLER, W. & EBERT, M. (Im Druck): Erfahrungen im Rahmen eines Forschungsvorhabens zur Planung einer Reaktiven Wand in Rheine/Westfalen. IWS-Schriftenreihe.
- SCHLICKER, O. (1999): Der Einfluß von Grundwasserinhaltsstoffen auf die Reaktivität und Langzeitstabilität von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden, Ber.-Rep., Inst. für Geowiss., Universität Kiel, 6, 89 S.
- SCHLICKER, O. (1998): Neue Wege bei der Sanierung von Grundwässern: Permeable in-situ-Reaktionswände. BDG-Mitteilungsblatt, 78: 56-57.

- SCHLICKER, O., EBERT, M., FRUTH, M., WEIDNER, M., WÜST, W. & DAHMKE, A. (2000): Degradation of TCE with iron: The role of competing chromate and nitrate reduction. *Ground Water*, 38(3): 403-409.
- SCHLICKER, O., EBERT, M., KÖBER, R., WÜST, W. & DAHMKE, A (eingereicht bei *Journal of Contaminant Hydrology*): Influence of a calcium bicarbonate solution on the degradation of TCE with granular iron metal
- SCHLICKER, O., EBERT, M., SCHAD, H., WÜST, W. & A. DAHMKE (1998): Geochemische Modellierung mit PHREEQC zur Abschätzung der Grundwassergüte im Abstrom von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden. *Terra Tech*, 1: 43-46.
- SCHLICKER, O., EBERT, M., WÜST, W. & DAHMKE, A. (1998): Einfluss der chemischen Grundwasserbeschaffenheit auf die Reaktivität und Langzeitstabilität von Fe(0)-Reaktionswänden. *Terra Nostra* 9(3): 302-303.
- SCHLICKER, O., WÜST, W. & DAHMKE, A. (1998): The effect of dissolved inorganic groundwater constituents on the reactivity of Fe(0)-reactive walls - Laboratory studies and thermodynamic calculations. *Annales Geophysicae, Suppl. II to Vol. 16*.
- WÜST, W.F., KÖBER, R., SCHLICKER, O. & DAHMKE, A. (1999): Combined Zero- and First-Order Kinetic Model of the Degradation of TCE and cis-DCE with Commercial Iron. *Environmental Science & Technology*, 33(23): 4304-4309.
- WÜST, W. (eingereichte Dissertation, Fakul. f. Bauing.- u. Vermess., Univ. Stuttgart): Verfahrensschemische Untersuchungen zur Sanierung CKW-kontaminierter Aquifere mit Fe(0)-Reaktionswänden.

### ***Unveröffentlichte Arbeiten***

- BREMSTALER, F. (1997): Untersuchungen von Inhibierungserscheinungen beim Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe in Reaktionswänden an Fe<sup>0</sup>. Diplomarbeit, Inst. für Wasserbau, Univ. Stuttgart: 88 S..
- FRUTH, M. (1998): Einfluß von Chromat auf den Abbau von TCE in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden. Diplomarbeit, Inst. für Wasserbau, Univ. Stuttgart: 126 S..
- GUTJAHR, M. (1998): Untersuchung der Gasentwicklung in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden; Einfluß auf Säulenhydraulik und TCE-Abbau. Diplomarbeit, Inst. für Wasserbau, Univ. Stuttgart: 68 S..
- HOLDER, U. (1997): Fe<sup>0</sup>-Reaktionswände: Inhibierungsprozesse durch Phosphat beim Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe. Diplomarbeit, Inst. für Wasserbau, Univ. Stuttgart: 84 S..



KÖBER, R. (1998): Fe<sup>0</sup>-Reaktionswände - Konkurrenzreaktionen von TCE und cis-DCE. Diplomarbeit, Inst. für Wasserbau, Univ. Stuttgart: 95 S..

MARMAETZSCHKE, A. (1998): Untersuchungen zum Einfluß von Chlrid auf den Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden. Diplomarbeit, Inst. für Wasserbau, Univ. Stuttgart: 79 S..

SCHÄFER, P. (1997): Untersuchungen des Einflusses von Sulfat auf den Abbau von LCKW in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden. Diplomarbeit, Inst. für Wasserbau, Univ. Stuttgart: 88 S..

WEIDNER, M. (1998): Untersuchungen des einflusses von Nitrat auf den Abbau von TCE in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden. Diplomarbeit, Inst. für Wasserbau, Univ. Stuttgart: 108 S..

## Anhang B - Vortragsverzeichnis

- BEDBUR, E. & DAHMKE, A. (1998): Natural and artificial barriers as a tool for remediation of contaminated groundwater.- GPoll Conference Göteborg, Schweden, 15-18. November 1998.
- DAHMKE, A. (1995): Reduktive Dehalogenierung von CKW mit elementaren Metallen. Einladungsvortrag Abteilung Mikrobiologie, Univ. Stuttgart
- DAHMKE, A. & SCHAD, H. (1998): "Funnel and gate", Reaktionswände und natürliche Reaktionszonen ("natural attenuation") - innovative, passive Verfahren bei der Altlastsanierung. Einwöchiger Kurs Sommer-Universität Bremen.
- DAHMKE, A. & WÜST, W. (1995): Development and improvement of permeable in-situ walls. VEGAS Symposium, Poster & Abstract
- DAHMKE, A. (1996): Die Nutzung von geochemischen Barrieren bei der in-situ Sanierung von Grundwasserkontaminationen. Einladungsvortrag am Geologisch-Paläontologischen Institut der Univ. Münster.
- DAHMKE, A. (1996): Die Nutzung von geochemischen Barrieren zur in-situ Sanierung von Grundwasserkontaminationen. Kolloquiumsvortrag am Geol. Paläont. Institut d. Univ. Darmstadt.
- DAHMKE, A. (1996): Die Nutzung von geochemischen Barrieren zur in-situ Sanierung von Grundwasserkontaminationen. Kolloquiumsvortrag an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Bergakademie Freiberg/SA.
- DAHMKE, A. (1996): Fragestellungen bei der reduktiven Dehalogenierung von chlorierten Aromaten mit anschließender Oxidation in mehrstufigen Reaktionswänden. Halbtägiger Workshop am UfZ Halle/Leipzig.
- DAHMKE, A. (1996): Geochemische Barrieren - eine neue Strategie zur Grundwassersanierung. Antrittsvorlesung in der Fakultät 2 Bauingenieur- und Vermessungswesen, Univ. Stuttgart.
- DAHMKE, A. (1996): Redox-Prozesse zur in-situ Behandlung bzw. Fixierung von CKW und Schwermetallen. Einladungsvortrag im Workshop: Passive Systeme zur in-situ Sanierung von Boden und Grundwasser der LfU und Univ. Tübingen. (Okt. 1996)
- DAHMKE, A. (1996): Strategien zur Optimierung von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden. Workshop: Passive Systeme zur in-situ Sanierung von Boden und Grundwasser. 2. + 3. Mai 1996, Rathaus Dresden.

- DAHMKKE, A. (1997): Nutzungspotentiale technischer und natürlicher geochemischer Barrieren bei der in-situ-Sanierung kontaminierter Grundwässer. Sonderkolloquium Geol.-Paläontologisches Institut der Univ. Kiel, Dezember, 1997.
- DAHMKKE, A. (1997): Passive Grundwassersanierungsverfahren - Grenzen, Möglichkeiten und Perspektiven. Einladungsvortrag beim Altlastensanierungs-Workshop, Landesamt für Natur und Umwelt Schleswig-Holstein (Vortrag und Abstract)
- DAHMKKE, A. (1997): Die Nutzung von geochemischen Barrieren zur in-situ Sanierung von Grundwasserkontaminationen. Kolloquiumsvortrag und Abstract am Geoökol. Institut d. Univ. Bayreuth.
- DAHMKKE, A. (1997): Erste Erfahrungen bei der Verwendung von  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden als Sanierungsalternative. *Altlasten*-Symposium, Okt. 8-9, Stuttgart. (Vortrag und Abstract)
- DAHMKKE, A. (1997): Experiences and perspectives of geochemical barriers as a passive groundwater remediation technology. Commission of the European Communities, Joint Research Center, Environment Institute. (Vortrag & Abstract)
- DAHMKKE, A. (1997): Grundlagen der "Zero-Valent-Iron" Technologie. Workshop: On-site Anwendungen der "Zero-Valent-Iron" Technologie zur reduktiven Dehalogenierung von LCKW im Grundwasser am Standort Bosch Telecom GmbH Backnang.
- DAHMKKE, A. (1997): Potentielle Materialien zum Einsatz in Reaktionswänden. Einladungsvortrag am Ingenieurbüro Mull & Partner (Hannover).
- DAHMKKE, A. (1997): Redox chemical barriers: a tool for groundwater remediation. Perspectives and limitations. Invited talk at the COST meeting (EU) in Oslo. Oral Presentation and Extended Abstract.
- DAHMKKE, A. (1997): Technologische Ansätze zur in-situ Sanierung mit Hilfe durchströmter Reaktionswände. UBA im Rahmen des Fachgespräches "Sanierung von Altlasten mittels durchströmter in-situ Reaktionswände". Vortrag & Paper.
- DAHMKKE, A. (1998): Grenzen und Möglichkeiten von Reaktionswänden. IWU-Workshop Magdeburg. (Vortrag und Publikation).
- DAHMKKE, A. (1998): Inhibierungsprozesse in  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswänden. VAAM Tagung, Sept. 1998, Stuttgart
- DAHMKKE, A. (1998): Innovative, passive Verfahren bei der Altlastensanierung - theoretische Grundlagen (und Stand der Anwendung in Deutschland). Einladungsvortrag bei der BEW Duisburg beim Seminar "Durchströmte Wände - eine kostengünstige

Alternative zu hydraulischen Grundwassersanierungsverfahren (pump-and-treat),  
17.11.98, Duisburg

DAHMKKE, A. (1998): Nichts zu tun - Eine Alternative bei der Grundwassersanierung?-  
Antrittsvorlesung im Institut für Geowissenschaften der CAU zu Kiel am 3.5.1999.

DAHMKKE, A. (1998): The effect of groundwater composition on the reactivity of  $Fe^0$ -reaction-  
walls Invited speaker at the Groundwater Quality Conference: Remediation and  
Protection. Tübingen, 21-25 September, 1998.

DAHMKKE, A. (1999): "Passive Grundwassersanierung - Perspektiven und Stand der  
Forschung".- Vortrag 10.09.1999 (??? Ort)

DAHMKKE, A. (1999): Dehalogenation of persistent organics in  $FeO$ -reaktion-walls.- Vortrag am  
28. Mai 1999, 9th Annual Meeting of SETAC-Europe 25-29 May 99 in Leipzig.

DAHMKKE, A. (1999): Möglichkeiten des Technologietransfers am Beispiel der "Angewandten  
Geologie", Einladungsvortrag an der CAU Kiel anlässlich eines Ministergespräches  
zum Technologietransfer

DAHMKKE, A. (1999): Nichts zu tun - eine Alternative bei der Grundwassersanierung?-  
Antrittsvorlesung in Institut für Geowissenschaften Kiel am 3.5.1999

DAHMKKE, A. (2000): Kriterien für Auswahl und Bewertung von Materialien bei der praktischen  
Anwendung in Adsorberwänden sowie in Reaktiven Wänden.- Referent bei BEW-  
Seminar "Das Konzept der durchströmten Wände" am 3.04.2000.

DAHMKKE, A. (2000): Langzeitstabilität von Reaktionswänden - Laborversuche und erste  
Felderfahrungen.- ITVA-Seminar am 14.06.2000 in Magdeburg.

DAHMKKE, A. (2000): Neue Grundwasser-Sanierungstechnologien: "Einführung in neue  
Grundwassersanierungs- und Erkundungsmethoden mit Fallbeispielen (Reaktive  
Wände, natural attenuation)".- Weiterbildungsangebot f. Ing.Büros u. Verwaltung,  
Kurs 1-2 Tg. Frühjahr/Herbst 2000.

Dahmke, A. (2000): Passive Grundwassersanierung mit Funnel & Gate-Systemen.- Seminar  
(Referat) am 17.02.2000 in Darmstadt.

DAHMKKE, A. , EBERT, M., KÖBER, R. & D. SCHÄFER (2000) (Einladung angenommen v. G.  
Poll): Laboratory and field results of  $Fe(0)$  reaction walls - a first resumé.- Paper f.  
Groundwater 2000, Kopenhagen 6.-8.06.2000 (Denmark).

DAHMKKE, A. ET AL. (1998): Einladungsvortrag bei den 6. Dresdner  
Grundwasserforschungstagen zum Thema: Prognosen zur Langzeitreaktivität  
praxisrelevanter Materialien für "funnel and gate"-Systeme. 24.3.98, Dresden.

- DAHMKE, A., BREMSTAHLER, F., SCHLICKER, O. & WÜST, W. (1997): Grundwasserrelevante Inhibitoren der CKW-Dehalogenierung in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden. Einladungsvortrag auf der UTECH BERLIN, Umwelttechnologieforum 1997. (Vortrag und Abstract)
- DAHMKE, A., EBERT, M., SCHLICKER, O. & WÜST, W. (1997): Erste Erfahrungen beim Einsatz von Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden.- Altlastensymposium, 8./9. Okt. 1997, Stuttgart.
- EBERT, M. (1997): Säulenversuche zur Untersuchung des Stofftransportes in reduzierten Aquifersystemen.- Wasserbau-Kolloquium Okt. 97, Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart.
- EBERT, M. (1998): Durchführung und Ergebnisse von Säulenversuchen als Grundlage zur Dimensionierung der Reaktionswand in Rheine/Westfalen.- Kurzvortrag beim Pressetermin zum Baubeginn der Pilotanlage Rheine, Mai 1998, Rheine.
- EBERT, M., DAHMKE, A., FRUTH, M., ISENBECK-SCHRÖTER, M., KÖLLING, M. (1998): Retentionsmechanismen von Chromat im Grundwasser bei passiven Sanierungen. FH-DGG-Tagung Berlin 6.-9.10.1998
- KLAAS, N., JAKOB, B., RADEMACHER, C. SIMMANKI, S. & DAHMKE, A. (1996): Bestimmung der Eisen(II)/Eisen(III)-Speziation mittels der Kapillarelektrophorese. Fachgruppe Wasserchemie, Jahrestagung Gesellschaft Deutscher Chemiker (Abstract und Poster).
- KOBUS, H., BARCZEWSKI, B., KOSCHITZKY, P. & DAHMKE, A. (1999): Entwicklung von Technologien zur Grundwasser- und Altlastsanierung: Ein Beitrag zum urbanen Flächenmanagement (Vortrag und Publikation) BW-Plus Workshop
- MÖLLER, W. & EBERT, M. (1998): Erfahrungen im Rahmen eines Forschungsvorhabens zur Planung einer Reaktiven Wand in Rheine/Westfalen.- 9. Kongreß Grundwassersanierung, 19. u. 20. Februar 1998, Berlin.
- SCHÄFER, D., DAHMKE, A. & KÖBER, R. (1999): Development of coupled in situ-reactors and optimisation of the geochemical processes downstream of different in situ-reactors systems.- SAFIRA-TNO-Meeting in Leipzig.
- SCHÄFER, D., KÖBER, R., EBERT, M. & DAHMKE, A. (1999): Numerische Modellierung von Abbauprozessen in Reaktionswänden.- VEGAS-Statuskolloquium'99 (Vortrag u. Publikation).
- SCHLICKER, O., EBERT, M. & A. DAHMKE (1998): Degradation of TCE by Iron Metal: The Role of Groundwater Constituents affecting the Performance of Fe(0)-Reactive Walls.- Einladungsvortrag, 16.06.1998, Universität Nancy, Frankreich.

- SCHLICKER, O., EBERT, M., HOLDER, U., MARMAETZSCHKE, M., SCHÄFER, P., WEIDNER, M., WÜST, W. & DAHMKE, A. (1998): Grundwasserrelevante Anwendungsgrenzen von Fe(0)-Reaktionswänden.- Grundwasserforschungstage, 24.3.1998, Dresden.
- SCHLICKER, O., EBERT, M., KÖBER, R., WÜST, W. & A. DAHMKE (1998): The effect of competing chromate and nitrate reduction on the degradation of TCE with granular iron.- Permeable Reactive Barriers Action Team Meeting, 17.11.-19.11.1998, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.
- SCHLICKER, O., EBERT, M., WÜST, W. & DAHMKE, A. (1998): Einfluss der chemischen Grundwasserbeschaffenheit auf die Reaktivität und Langzeitstabilität von Fe(0)-Reaktionswänden. FHDGG-Tagung (Tagung der Deutschen Geologischen Gesellschaft), 7.10.98 in Berlin.
- SCHLICKER, O., WÜST, W. & DAHMKE, A. (1998): The Effect of Dissolved Inorganic Groundwater Constituents on the Reactivity of Fe(0)-Reactive Walls – Laboratory Studies and Thermodynamic Calculations.- EGS-Conference 23.04.1998, Nizza, Frankreich.
- SCHLICKER, O., WÜST, W. & DAHMKE, A.(1997): Reaktive Fe<sup>0</sup>-Wände zur Dehalogenierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Schadstoffbahnen. VEGAS-Statusseminar Okt.10, Stuttgart.(Vortrag & Abstract)
- WÜST, W. & DAHMKE, A. (1995): Geochemical Redox- and pH-Processes in the Subsurface. VEGAS Symposium, Poster & Abstract
- WÜST, W. & DAHMKE, A. (1996): Reductive Dehalogenation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons (CAH) by Zero-Valent Metals and Bimetals in Groundwater Remediation. Vortrag und Abstract zur Goldschmidt-Konferenz, Heidelberg
- WÜST, W., SCHLICKER, O. & DAHMKE, A. (1996): Inhibierungsprozesse und Optimierungsansätze bei der Dehalogenierung von gelösten CKW in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden. DECHEMA, Fachgespräche Umweltschutz, 8.-10.10.96, Leipzig. (Poster)
- WÜST, W., SCHLICKER, O. & DAHMKE, A. (1997): Inhibierung und Optimierung des TCE-Abbaus an Fe<sup>0</sup> in Laborversuchssäulen im Langzeitverhalten VEGAS-Statusseminar Okt. 9, Stuttgart.
- WÜST, W., SCHLICKER, O. & DAHMKE, A. (1997): The Effect of Dissolved Inorganic Groundwater Constituents on the Degradation of TCE by Elemental Iron, EUG-Tagung IX, Straßburg (Vortrag und Abstract)

WÜST, W., SCHLICKER, O. DAHMKE, A. (1998): Degradation of TCE at zero-valent iron: chemical processes effecting the design and performance of permeable, reactive Fe(0)-walls. (NATO-Workshop, Wien)

## Anhang C - Liste der durchgeführten Untersuchungen

### Batchversuche mit Fe<sup>0</sup>

	Kontamination	Konzentration des Kontaminanten [mg/l]	Grundwasserkonstituent	Konzentration des Grundwasserkonstituenten [mg/l]	CKW-Analysen	Kationen-Analysen	Anionen-Analysen	Sondenmessungen
01.	TCE	24	Chlorid	0 (Referenzsystem)	21	7	7	7
02.	TCE	26	Chlorid	100	15	5	5	5
03.	TCE	28	Chlorid	500	30	10	10	10
04.	TCE	28	Chlorid	500	30	10	10	10
05.	TCE	26	Chlorid	1000	33	11	11	11
06.	TCE	26	Chlorid	1000	30	10	10	10
07.	TCE	22	Chlorid	5000	24	8	8	8
08.	TCE	21-30	Sulfat	0 (Referenzsystem)	33	11	22	11
09.	TCE	21-30	Sulfat	100	33	11	22	11



10.	TCE	21-30	Sulfat	1000	33	11	22	11
11.	TCE	21-30	Sulfat	1300	33	11	22	11
12.	TCE	30	Phosphat	0 (Referenzsystem)	144	48	96	48
13.	TCE	30	Phosphat	1	108	36	72	36
14.	TCE	30	Phosphat	10	108	36	72	36
15.	TCE	30	Phosphat	100	108	36	72	36
16.	TCE	13-20	Nitrat	0 (Referenzsystem)	36	12	12	12
17.	TCE	13-20	Nitrat	10	36	12	24	12
18.	TCE	13-20	Nitrat	50	36	12	24	12
19.	TCE	13-20	Nitrat	100	36	12	24	12
20.	TCE	40	-	-	96	-	32	-
21.	TCE	50-60	-	-	96	-	32	-
22.	cis-DCE	50	-	-	96	-	32	-
23.	cis-DCE	50	-	-	108	-	36	-
24.	PCE	1-2	-	-	96	-	32	-

25.	PCE	35-50	-	-	96	-	32	-	
26.	PCE	45-65	-	-	108	-	36	-	
27.	PCE	70-80	-	-	10	-	36	-	
28.	-	-	-	-	-	-	20	-	
					<b>Summe:</b>	<b>1731</b>	<b>309</b>	<b>833</b>	<b>309</b>

**Batchversuche mit palladisiertem Fe<sup>0</sup>**

	Kontamination	Konzentration des Kontaminanten [mg/l]	Palladisierungsgrad [Gew.-%]	CKW-Analysen	Kationen- Analysen	Anionen- Analysen	Sonden- messungen
01.	1,4-DCB	20	0 (Referenzsystem)	48	32	16	16
02.	1,4-DCB	20	0,001	48	32	16	16
03.	1,4-DCB	20	0,01	48	32	16	16
04.	1,4-DCB	20	0,1	48	32	16	16
05.	TCE	20	0 (Referenzsystem)	48	32	16	16
06.	TCE	20	0,001	48	32	16	16
07.	TCE	20	0,01	48	32	16	16
08.	TCE	20	0,1	48	32	16	16
			<b>Summe:</b>	<b>384</b>	<b>256</b>	<b>128</b>	<b>128</b>

**Batchversuche mit palladisiertem Al<sup>0</sup>**

	<i>Kontamination</i>	<i>Konzentration des Kontaminanten [mg/l]</i>	<i>Palladisierungsgrad [Gew.-%]</i>	<i>CKW-Analysen</i>	<i>Kationen- Analysen</i>	<i>Anionen- Analysen</i>	<i>Sonden- messungen</i>
01.	1,4-DCB	20	0 (Referenzsystem)	48	32	16	16
02.	1,4-DCB	20	0,001	48	32	16	16
03.	1,4-DCB	20	0,01	48	32	16	16
04.	1,4-DCB	20	0,1	48	32	16	16
05.	TCE	20	0 (Referenzsystem)	48	32	16	16
06.	TCE	20	0,001	48	32	16	16
07.	TCE	20	0,01	48	32	16	16
08.	TCE	20	0,1	48	32	16	16
			<b>Summe:</b>	<b>384</b>	<b>256</b>	<b>128</b>	<b>128</b>

**Säulenversuche mit Fe<sup>0</sup> (100 x 10 cm)**

	Kontamination	Konzentration des Kontaminanten [mg/l]	Grundwasserkonstituent	Konzentration des Grundwasserkonstituenten [mg/l]	CKW-Analysen	Kationen-Analysen	Anionen-Analysen	Sonden-messungen
01.	TCE	11	Chlorid	0 (Referenzsystem)	240	20	20	40
02.	TCE	9	Chlorid	25	210	50	50	100
03.	TCE	8-14	Chlorid	100	210	50	50	100
04.	TCE	14-37	Chlorid	1000	240	70	70	140
05.	TCE	37-10	Chlorid	5000	240	70	70	140
06.	TCE	10-20	Sulfat	0 (Referenzsystem)	210	50	100	100
07.	TCE	10-20	Sulfat	100	210	50	100	100
08.	TCE	10-20	Sulfat	500	180	50	100	50
09.	TCE	10-20	Sulfat	1000	210	60	120	60
10.	TCE	10-20	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1300 / 600 / 50	360	80	160	80
11.	TCE	200	-	-	150	10	10	10

12.	TCE	15-25	Phosphat	0 (Referenzsystem)	240	30	60	60
13.	TCE	15-25	Phosphat	1	150	30	60	60
14.	TCE	15-25	Phosphat	10	240	40	80	80
15.	TCE	15-25	Phosphat	100	210	50	100	50
16.	TCE	15-25	Chromat	0 (Referenzsystem)	210	60	60	60
17.	TCE	15-25	Chromat	10	270	60	120	60
18.	TCE	15-25	Chromat	52	240	60	120	60
19.	TCE	15-25	Chromat	156	210	60	120	60
20.	TCE	12-16	Nitrat	0 (Referenzsystem)	270	60	80	40
21.	TCE	12-16	Nitrat	10	180	80	90	40
22.	TCE	12-16	Nitrat	50	180	90	90	40
23.	TCE	12-16	Nitrat	240	180	50	50	30
24.	TCE	16	-	-	210	40	40	40
25.	TCE	40	-	-	240	30	30	30
26.	cisDCE / TCE	2-3 / 40	-	-	210	40	40	40

27.	cis-DCE / TCE	16-26 / 40	-	-	210	40	40	40
28.	cis-DCE	36	-	-	240	40	40	40
29.	-	-	Borat/Fluorid/Chlorid	(als Tracer)	0	0	60	20
30.	-	-	Borat/Fluorid/Chlorid	(als Tracer)	0	0	60	20
31.	TCE	10	Silicium	0 (Referenzsystem)	800	200	200	200
32.	TCE	10	Silicium	5	240	60	60	60
33.	TCE	10	Silicium	12	180	50	50	50
34.	TCE	10	Huminsäure	0 (Referenzsystem)	800	200	200	200
35.	TCE	10	Huminsäure	1	240	60	60	60
36.	TCE	10	Huminsäure	10	180	50	50	50
37.	Chromat	130	Nitrat	25	0	520	260	260
				<b>Summe:</b>	<b>8590</b>	<b>2560</b>	<b>3070</b>	<b>2670</b>

**Säulenversuche mit palladisierendem Fe<sup>0</sup> (100 x 10 cm)**

	<i>Kontamination</i>	<i>Konzentration des Kontaminanten [mg/l]</i>	<i>Palladisierungsgrad [Gew.-%]</i>	<i>CKW-Analysen</i>	<i>Kationen- Analysen</i>	<i>Anionen- Analysen</i>	<i>Sonden- messungen</i>
01.	1,4-DCB	10	0,01	240	120	60	60
02.	TCE	15	0,01	210	140	70	70
			<b>Summe:</b>	<b>450</b>	<b>260</b>	<b>130</b>	<b>130</b>



**Säulenversuche (30 x 4 cm)**

	<i>Kontamination</i>	<i>Konzentration des Kontaminanten [mg/l]</i>	<i>Grundwasserkonstituent</i>	<i>Konzentration des Grundwasserkonstituenten [mg/l]</i>	<i>CKW-Analysen</i>	<i>Kationen-Analysen</i>	<i>Anionen-Analysen</i>	<i>Sonden-messungen</i>
01.	-	-	Chlorid	0 (Referenzsystem)	-	15	15	30
02.	-	-	Chlorid	25	-	25	25	50
03.	-	-	Chlorid	100	-	25	25	50
04.	-	-	Chlorid	1000	-	20	20	40
05.	-	-	Chlorid	5000	-	25	25	50
06.	-	-	Phosphat	1	-	24	24	24
07.	-	-	Phosphat	10	-	20	20	20
08.	-	-	Phosphat	100	-	20	20	20
09.	TCE	20-25	Phosphat	10	48	16	32	16
10.	TCE	30-35	Phosphat	100	48	16	32	16
11.	-	-	Chromat	10	-	45	45	45
12.	-	-	Chromat	80	-	55	55	55

13.	-	-	Nitrat	0 (Referenzsystem)	-	15	-	15
14.	-	-	Nitrat	10	-	20	40	30
15.	-	-	Nitrat	50	-	60	20	40
16.	-	-	Fluorid/Borat	(als Tracer)	-	-	60	30
17.	-	-	Fluorid/Borat	(als Tracer)	-	-	60	30
18.	-	-	Fluorid/Borat	(als Tracer)	-	-	60	30
			<b>Summe:</b>		<b>96</b>	<b>401</b>	<b>240</b>	<b>591</b>

	Kontamination	Konzentration des Kontaminanten [mg/l]	Gasphasen-Analysen	CKW-Analysen	Kationen-Analysen	Anionen-Analysen	Sonden-messungen
19.	-	-	30	6	30	30	60
20.	-	-	30	6	30	30	60
21.	-	-	30	6	30	30	60
22.	TCE	10-20	30	6	30	30	60
23.	TCE	10-20	30	6	30	30	60

24.	TCE	10-20	30	6	30	30	60
		<b>Summe:</b>	<b>180</b>	<b>36</b>	<b>180</b>	<b>180</b>	<b>360</b>

**Oberflächenuntersuchungen**

	<i>Untersuchtes Material / Zugehöriger Versuch</i>	<i>Oberflächen-Untersuchung</i>	<i>Anzahl der Analysen</i>
01.	Unbehandeltes Eisen (GH-R)	REM-EDAX	3
02.	Unbehandeltes Eisen (GH-R)	REM-EDAX	5
03.	Unbehandeltes Eisen (Betonzuschlag)	REM-EDAX	2
04.	Beschichtetes Eisen (Betonzuschlag)	REM-EDAX	1
05.	Unbehandeltes Eisen (GH-R)	BET	1
06.	Suspension	BET	1
07.	Pulverpräparate aus Phosphat-Säulenversuch	XRD	2
08.	Pulverpräparate aus Chromat-Säulenversuch	XRD	2
09.	HCl-vorbehandeltes Eisen	BET	2

**On-site Säulenversuch (Projekt Backnang)**

Analysezahlen pro Parameter														
CKW (PCE, TCE, cDCE, tDCE, 1,1-DCE, VC)	Ca	Mg	Fe	Mn	K	Na	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Alkalität (Titration)	TIC	pH	
510	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	16	170	170	
<b>Summe Kationen-Analysen: 1190</b>					<b>Summe Anionen-Analysen: 696</b>					<b>Summe Sondenmessungen: 170</b>				

**Dimensionierungs-Säulenversuch (Projekt Rheine)**

Analysezahlen pro Parameter														
CKW (PCE, TCE, cDCE, tDCE, 1,1-DCE, VC)	Ca	Mg	Fe	Mn	K	Na	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Alkalität (Titration)	TIC	pH	
180	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	-	60	60	
<b>Summe Kationen-Analysen: 420</b>					<b>Summe Anionen-Analysen: 240</b>					<b>Summe Sondenmessungen: 60</b>				

**Felduntersuchungen (Projekt Rheine, Beprobung von 7 Grundwassermeßstellen)**

Analysezahlen pro Parameter																
CKW (PCE, TCE, cDCE, tDCE, 1,1-DCE, VC)	Ca	Mg	Fe	Mn	K	Na	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TIC	pH	Eh	O <sub>2</sub>	Lf	
105	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
<b>Summe Kationen-Analysen: 245</b>					<b>Summe Anionen-Analysen: 140</b>					<b>Summe Sondenmessungen: 105</b>						

**Säulenversuche zur Bestimmung der H<sub>2</sub>-Entwicklung bei Verwendung eines kontaminierten natürlichen Grundwassers**

Analysezahlen pro Parameter														
CKW (PCE, TCE, cDCE, tDCE, 1,1-DCE, VC)	Gasmessungen	Ca	Mg	Fe	Mn	K	Na	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Alkalität (Titration)	pH	
300	22	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
240	21	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
240	21	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
<b>Summe CKW-Analysen: 780</b>		<b>Summe Gasmessungen: 64</b>			<b>Summe Kationen-Analysen: 1400</b>				<b>Summe Anionen-Analysen: 800</b>			<b>Summe Sondenmessungen: 200</b>		

**Zusammenfassung der durchgeführten Versuche mit dem zugehörigen  
Analyseaufwand**

	CKW- Analysen	Kationen- Analysen	Anionen- Analysen	Sonden- messungen	Gas- messungen
Batchversuche mit Fe(0)	1731	309	833	309	0
Batchversuche mit palladiertem Fe(0)	384	256	128	128	0
Batchversuche mit palladiertem Al(0)	384	256	128	128	0
Säulenversuche mit Fe(0) (100 x 10cm)	8590	2560	3070	2670	0
Säulenversuche mit palladiertem Fe(0) (100 x 10cm)	450	260	130	130	0
Säulenversuche (30 x 4 cm)	132	581	420	951	180
On-site Säulenversuch (Projekt Backnang)	510	1190	696	170	0
Dimensionierungs- Säulenversuch (Projekt Rheine)	180	420	240	60	0
Felduntersuchungen (Projekt Rheine, Beprobung von 7 Grundwassermeßstellen)	105	245	140	105	0
Säulenversuche zur Bestimmung der H <sub>2</sub> -Entwicklung bei Verwendung eines kontaminierten natürlichen Grundwassers	780	1400	800	200	64
<b>Summe</b>	<b>13246</b>	<b>7477</b>	<b>6585</b>	<b>4851</b>	<b>244</b>

