



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
1. EINLEITUNG	13
2. REAKTIONSWÄNDE	17
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
2.5	EINFLUßFAKTOREN AUF DIE HYDRAULISCHE PERMEABILITÄT	121
2.5.1	GASENTWICKLUNG	121
2.5.2	PRÄZIPITATBILDUNGEN	128
3.	KONSEQUENZEN FÜR DIE SANIERUNGSPRAXIS	130
3.1	THERMODYNAMISCHE MODELLRECHNUNGEN ZUR PROGNOSE DER GRUNDWASSERBESCHAFFENHEIT IM ABSTROM	130
3.2	DIMENSIONIERUNG EINER REAKTIONSWAND	137
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
3.3	BEISPIELE FÜR FELDANWENDUNGEN	145
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
3.4	ANSÄTZE ZUR OPTIMIERUNG DER REAKTIVITÄT VON Fe^0-REAKTIONSWÄNDEN	179
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
4.	ZUSAMMENFASSUNG UND FAZIT	199
4.1	ZUSAMMENFASSUNG	199
4.2	FAZIT	205
5.	LITERATURVERZEICHNIS	206
6.	ANHANG	221
	ANHANG A - PUBLIKATIONSVERZEICHNIS	221
	ANHANG B - VORTRAGSVERZEICHNIS	224
	ANHANG C - LISTE DER DURCHFÜHRTEN UNTERSUCHUNGEN	230

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^0 -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^0 (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_2 -Zulaufkonzentration von ca. 9.5 mg/l.....	72
Abb. 28: Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE nach Zugabe der 2 mM $Ca(HCO_3)_2$ -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 $Ca(HCO_3)_2$ -Lösung (TCE-Zulaufkonzentration ca. 20 mg/l).	75
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).	75
Abb. 31: Entwicklung der Freisetzung von Fe^{2+} aus der Reduktion von H_2O (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_0 : Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).....	80
Abb. 33: Spezifische elektrische Leitfähigkeit [$\mu S/cm$], Sulfatgehalt [mg/l] und Summenkurve des Sulfataustrages [mg] am Ablauf der Fe^0 -Versuchssäule nach einem ausgetauschten Porenvolumen mit sulfatfreier TCE-Lösung (ca. 17 mg/l).....	81
Abb. 34: Typische Verläufe der Sulfat- und Sulfidkonzentrationen im Fe^0 -Säulenversuch (beimpft mit sulfatreduzierenden Mikroorganismen) nach Zugabe von 1300 mg/l SO_4^{2-} und ca. 17 mg/l TCE.	82

Abb. 35: Zeitliche Entwicklung der Ratenkoeffizienten 1. Ordnung der reduktiven Dechlorierung von TCE im Fe ⁰ -Säulenversuch (beimpft mit sulfatreduzierenden Mikroorganismen) bei einer TCE-Zulaufkonzentration von ca. 17 mg/l (V/V ₀ : Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).....	83
Abb. 36: Vergleich der Entwicklung der Sulfatkonzentrationen (% SO ₄ ²⁻ -Zulauf) am Ablauf der Säulen mit "Fe ⁰ -Granulat" und "Fe ⁰ -Hartgußstrahlmittel" beim Betrieb mit CKW-kontaminierten Standortwasser (V/V ₀ : Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).....	84
Abb. 37: Röntgendiffraktogramm der Deckschichten von Fe ⁰ -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 ⁰ -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 ⁰ -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 ⁰ -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 ⁰ -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 ⁰ -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 ⁰ /TCE/Cr ^{VI} (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 ₀ : 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 ₀ : Anzahl der durchgesetzten Porenvolumen).....	95
Abb. 46: Röntgendiffraktogramm der Deckschicht des Systems Fe ⁰ /TCE/Phosphat mit dem Nachweis der Phasen Magnetit und Vivianit.....	96
Abb. 47: Verlauf des pH-Wertes und der PO ₄ ³⁻ -Konzentration im Fe ⁰ -Säulenversuch über einen Versuchszeitraum von 45 ausgetauschten Porenvolumen nach Zugabe von 100 mg/l PO ₄ ³⁻ 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 $\mu g/L$ (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 Fe ⁰	132
Abb. 66: Änderung des pH-Wertes (gemessen, modelliert) verschiedener Versuchslösungen nach Passage durch einen Fe ⁰ -Reaktor.....	132
Abb. 67: Vergleich zwischen den am Ablauf der Fe ⁰ -Reaktoren gemessenen und den modellierten (nach Gleichgewichtseinstellung zu Fe ⁰ /Magnetit bzw. Fe ⁰ /Vivianit) Fe _(ges) -Konzentrationen.....	133
Abb. 68: Vergleich zwischen den am Ablauf der Fe ⁰ -Reaktoren (Betrieb mit demineralisiertem H ₂ O, bzw. 100 mg/l PO ₄ ³⁻) gemessenen und den modellierten (nach Gleichgewichtseinstellung, Fe ⁰ /Magnetit bzw. Fe ⁰ /Vivianit) pH-Werten in Abhängigkeit der TCE- Zulaufkonzentration.....	134
Abb. 69: Abhängigkeit der Fe _(ges) -Konzentration am Ablauf der Fe ⁰ -Reaktoren (Betrieb mit de-mineralisiertem H ₂ O) von der Zulaufkonzentration von TCE. Die modellierten Fe _(ges) -Konzentrationen entsprechen dem Gleichgewichtszustand zu Fe ⁰ /Magnetit.....	134
Abb. 70: Änderung der chemischen Zusammensetzung (gemessen, modelliert) eines Grund-wassers nach Passage durch einen Fe ⁰ -Reaktor. Für die Modellberechnung wurde das Grundwasser mit 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 µmol/l DCE (Versuch a).....	142
Abb. 72: Konzentrationen von TCE, DCE und VC entlang der Säulenachse bei Zugabe von 300 µmol/l TCE (Versuch b).....	142
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).....	143
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).....	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 ₂ -Bedarf bei Annahme einer mikrobiellen Nitratreduktion zu N ₂ 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 ₂ -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 ⁰ -Säulen-Reaktor (1a) mit einem Längsschnitt und einer Aufsicht der Probenahmestellen (1b). (2) Sanierungs-Fe ⁰ -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 ₂ 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 ⁰ -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 ⁰ -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 ⁽¹⁾ : BOHNSACK (1984), ⁽²⁾ : BALL & NORDSTROM (1991), ⁽³⁾ : REFAIT & GÉNIN (1992), ⁽⁴⁾ : GÉNIN et al. (1996), ⁽⁵⁾ : PARKHURST (1995), ⁽⁶⁾ : 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. Fe⁰-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 Fe⁰-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 Fe⁰-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 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 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 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.