



Technische Universität Berlin
Fakultät III Prozesswissenschaften
Institut für Technischen Umweltschutz
Fachgebiet Wasserreinigung

GaFeR:

**Gasbildung in Eisen(0)-Reaktionswänden und ihr Einfluss auf die Langzeit-
effektivität von in-situ Sanierungssystemen**

Teilprojekt 2:

**Einfluss von Gasentwicklung und Präzipitatbildung auf die Dechlorierungs-
leistung und Hydraulik von Fe(0)-Systemen mit komplex zusammengesetzten
Standortwässern**

Abschlussbericht

BMBF-Projekt Förderkennzeichen: 02WR0752

Projektleitung:	Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel, Dr.-Ing. Martin Steiof
Projektbearbeitung:	Dipl.-Ing. Aki Sebastian Ruhl, Dipl.-Ing. Daniel Titze
Laufzeit:	01.11.2006 – 30.09.2010
Berichtszeitraum:	01.11.2009 – 31.03.2010



GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

I Kurze Darstellung

Inhaltsverzeichnis

1	AUFGABENSTELLUNG.....	1
2	VORAUSSETZUNGEN.....	2
3	PLANUNG UND ABLAUF DES VORHABENS	2
4	WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND	2
5	ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN	4

1 Aufgabenstellung

Obwohl in Nordamerika bereits zahlreiche Reaktionswände anscheinend erfolgreich installiert wurden, bestehen in Deutschland weiterhin Unsicherheiten im Hinblick auf den Langzeitbetrieb. Wegen hoher Investitionskosten müssen hohe Standzeiten erreicht werden, um einen ökonomischen Vorteil gegenüber konventionellen ex-situ Verfahren zu erzielen. Hydraulische Probleme und unzureichender Schadstoffabbau sind die schwerwiegenden Problemstellungen, die in installierten Anlagen beobachtet wurden. Die Untersuchung von Permeabilitätsverlusten durch Mineral- und Gasakkumulationen, Passivierung durch Korrosionsprodukte und veränderte Abbaumechanismen durch biologische Beteiligung stellen daher dringenden Forschungsbedarf dar.

Bisher identifizierte Probleme ergaben, dass die Gasentwicklung, langfristig auch die Präzipitatbildung in reaktiven Fe^0 -Systemen einen erheblichen Einfluss auf Permeabilität und Abbauleistung von Fe^0 -Schüttungen nehmen kann. Temporär oder beständig durch Gas verblockte Porenräume und die langfristige Entwicklung der Präzipitatbildung bergen vor allem folgende Risiken:

- Inhomogene Durchströmung, im Extremfall Umströmung
- Räumlich stark variierende Verweilzeiten
- Blockierung der reaktiven Oberfläche durch Gasphasen und Präzipitate
- Unter- bzw. Überschätzung der realen Abbauleistung
- Fehlprognosen der Reaktionskinetik als tragender Bestandteil der Dimensionierung von reaktiven Systemen
- Fehleinschätzung der langfristigen Reinigungsleistung aufgrund fortschreitender Passivierungsfronten.

Die Zielstellung des Verbundprojektes war eine möglichst umfassende quantifizierende Beschreibung des Mehrphasensystems Eisen-Gas-Wasser, um für zukünftige Reaktionswandanwendungen im Hinblick auf Planung, Monitoring, Steuerung und vorbeugender sowie nachsorgender Eingriffe Entscheidungshilfen zu entwickeln. Das Teilprojekt 2 diente zur Quantifizierung von Gasbildung, Gesamtkorrosion und Präzipitatbildung in Fe^0 -Schüttungen beim Einsatz komplexer Grundwässer. Weiterhin sollten die sich aus den Prozessen ergebenden Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit von Fe^0 -Schüttungen im kurz- und langfristigen Betrieb charakterisiert werden. Folgende Aspekte wurden insbesondere betrachtet:

- Eine langfristige zeitlich-örtliche Beschreibung der Entwicklung der Gasmengen im Hinblick auf eine mögliche Beeinflussung der Abbauleistung und Permeabilität. Der Fokus wurde dabei auf einfache Modelllösungen sowie auf mit Grundwasser durchströmte Systeme, unter Einbeziehung verschiedener Fließgeschwindigkeiten, gelegt.
- Charakterisierung der Abbauleistung und Bewertung der praktischen Einsatzmöglichkeiten von Eisen-Kies-Mischungen.

- Systematische Untersuchung des Einflusses von Hydrogencarbonat auf Gasentwicklung, Reaktivität, Mineralpräzipitation und Hydraulik.
- Betrachtung der Sulfatreduktion als potentielle H₂-Senke und ihr Einfluss auf die Hydraulik und Reaktivität von Reaktionswandanwendungen. Vor allem die Beschreibung des langfristigen Einflusses, speziell auch auf die Abbaucharakteristik von Primärkontaminanten und Abbauzwischenprodukten, sollte als Grundlage für eine Inkorporation der mikrobiologisch katalysierten Sulfatreduktion in die modellhafte Beschreibung dienen.

2 Voraussetzungen

Der Antragsteller arbeitet seit vielen Jahren im betrachteten Themengebiet. So wurde beispielsweise die in diesem Projekt benötigte Methodik in DFG-finanzierten Projekten entwickelt. Im Rahmen des RUBIN Forschungsverbundes zum Thema „Auswertungen zum Langzeitverhalten einer Fe⁰-Reaktiven Wand am Beispiel des Standortes Rheine“ wurden in dem BMBF-Projekt „Biologische Prozesse in einer reaktiven Wand mit Fe⁰“ Erfahrungen mit der biologischen Besiedlung von gealtertem Eisen und dem möglichen Einfluss verschiedener Bakteriengruppen gewonnen.

Daneben verfügt der Antragsteller über eine langjährige Erfahrung im Themenbereich der *in situ* Grundwasser- und Bodenreinigung, und hat sowohl Untersuchungen im Labor wie auch im Feld durchgeführt und geleitet. In der Arbeitsgruppe Umwelthygiene besteht eine lange Tradition von Untersuchungen auf diesem Gebiet.

Zum Zeitpunkt der Antragstellung war geplant, die Installation einer halb- bis großtechnischen Reaktionswand mit Voruntersuchungen und parallelen Säulenversuchen wissenschaftlich zu begleiten. Da das geplante Sanierungsvorhaben nicht realisiert werden konnten, rückten Untersuchungen grundlegender Prozesse und Probleme in den Vordergrund.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die geplanten horizontalen Säulenversuche, die im Projektantrag detailliert beschrieben sind, wurden umfangreich durchgeführt, obwohl deutlich wurde, dass der horizontale Aufbau mit unterschiedlichen immanenten Problemen verbunden ist. Ergänzend wurden daher weitere vertikale Langzeitversuche geplant und durchgeführt. Bei mehreren Säulenversuchen zeigte sich, dass gravierende Permeabilitätsverluste besonders in der Anströmschicht auftreten. Um dieses Problem zu untersuchen wurden klein skalierte Säulenversuche mit geringer Festbetttiefe geplant und durchgeführt. Die Analyse von Korrosionsprodukten erfolgte in enger Zusammenarbeit mit anderen Stellen (siehe unten).

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Die Abreinigung von mit LCKW kontaminierten Grundwasserschadensfällen erfolgt seit Mitte der 1990er Jahre in zunehmenden Umfang mit Hilfe von durchströmten Fe⁰-

Reinigungswänden, im englischen auch als „Permeable Reactive Barriers“ (PRB) bezeichnet, die zur Technik der passiven In-Situ Sanierungsmaßnahmen zählen [PARBS et al. 2003, BIRKE et al. 2002]. Seit dem Bau der ersten Fe^0 -Reaktionswand in Nordamerika [GILLHAM & O'HANNESIN 1994] sind zahlreiche Labor- und Feldstudien durchgeführt und deren Ergebnisse publiziert worden [z.B. MATHESON & TRATNYEK 1994, BOKERMANN 2005]. Vorteil dieser Technologie ist der geringe Energiebedarf im laufenden Betrieb. Insbesondere bei einer Betrachtung ohne Kapitaldienst besitzen passive In-Situ Sanierungsmaßnahmen gegenüber Pump-and-Treat-Maßnahmen deutliche Kostenvorteile, bezogen auf eine Laufzeit von 10 Jahren [BURMEIER et al. 2002]. Von besonderem Interesse bei der Berechnung der Kosten ist somit die Langzeitstabilität bzw. Lebensdauer einer permeablen Fe^0 -Reaktionswand.

Als ein maßgeblicher, die Laufzeit einer reaktiven Wand beeinflussender Faktor ist die Mineralpräzipitation zu nennen. So wurde durch Bildung von Sekundärmineralen sowohl eine Verminderung des Porenraums als auch eine Abnahme der zur Verfügung stehenden reaktiven Oberfläche beobachtet [ROH et al. 2000, AGRAWAL et al. 2002, VIKESLAND et al. 2003, LI et al. 2005, GUI et al. 2009, O et al. 2009]. Der Einfluss auf die Permeabilität wird zumeist nur als gering eingeschätzt [ZHANG & GILLHAM 2005, JEEN et al. 2007b, GUI et al. 2009], während die Verminderung der Reaktivität des Fe^0 -Granulates durch eine Passivierung der Oberflächen viel deutlicher ins Gewicht fällt [z.B. VIKESLAND et al. 2003]. Ein weiterhin bislang nur unzureichend betrachtetes Problem stellt das sog. Gaslogging dar. In Kontakt zu carbonatischen Wässern bilden sich teilweise erhebliche Mengen an elementarem Wasserstoff [BOKERMANN 2005, TITZE 2005]. Bereits GILLHAM et al. [2001] vermuteten, dass die durch Hydrogencarbonat forcierte Bildung von elementarem Wasserstoff zu einem größeren Porositätsverlust in Fe^0 -Reaktionswänden führt, als der durch carbonatische Präzipitate verursachte. Studien von JEEN et al. [2006] und PARBS et al. [2007] konnten diese Vermutung bestätigen. In der Arbeit von ZHANG & GILLHAM [2005] konnte gezeigt werden, dass bis zu 80% des Porenraumes mit Gas erfüllt werden können, wodurch entsprechende Permeabilitätseinbußen zu erwarten sind, während die Präzipitation von Carbonatmineralen deutlich kleinere Effekte verursachte. Dies lässt erkennen, dass die Wasserstoff- bzw. Gasentwicklung einen merklichen Einfluss auf die Durchströmung einer Fe^0 -Reaktionswand haben kann, aber nicht zwingend davon ausgegangen werden muss, dass es in jedem Fall zum Gaslogging kommt. Neben Mineralpräzipitation und Gasakkumulation wurden zudem Befürchtungen geäußert, dass es durch die Besiedlung mit Mikroorganismen zu Permeabilitätseinbußen kommen kann [LIANG et al. 2000, SCHERER et al. 2000]. Insgesamt ist jedoch überwiegend von einer positiven Wirkung der mikrobiellen Aktivität auf die Langzeitreaktivität von Fe^0 -Reaktoren auszugehen. So führt die Verringerung der Wasserstoffkonzentration zur Verkleinerung des Gasdruckes und daraus folgend zu einem kleineren Potential für die Bildung von Gasblasen, wohingegen die Entwicklung von Methan und molekularem Stickstoff zu einer Herabsetzung der hydraulischen Leitfähigkeit führen kann. In Kombination mit den oben genannten Prozessen kann dies das Langzeitverhalten einer Reaktionswand negativ beeinflussen [TRATNYEK et al. 1997].