

# Langzeitwirkung von Eisenreaktionswänden am Beispiel der Reaktionswand am Standort Rheine

Dechema Symposium  
Frankfurt a. M., 23./24.11.2009

---

Markus Ebert, Ralf Köber, Anika Parbs, Andreas Dahmke



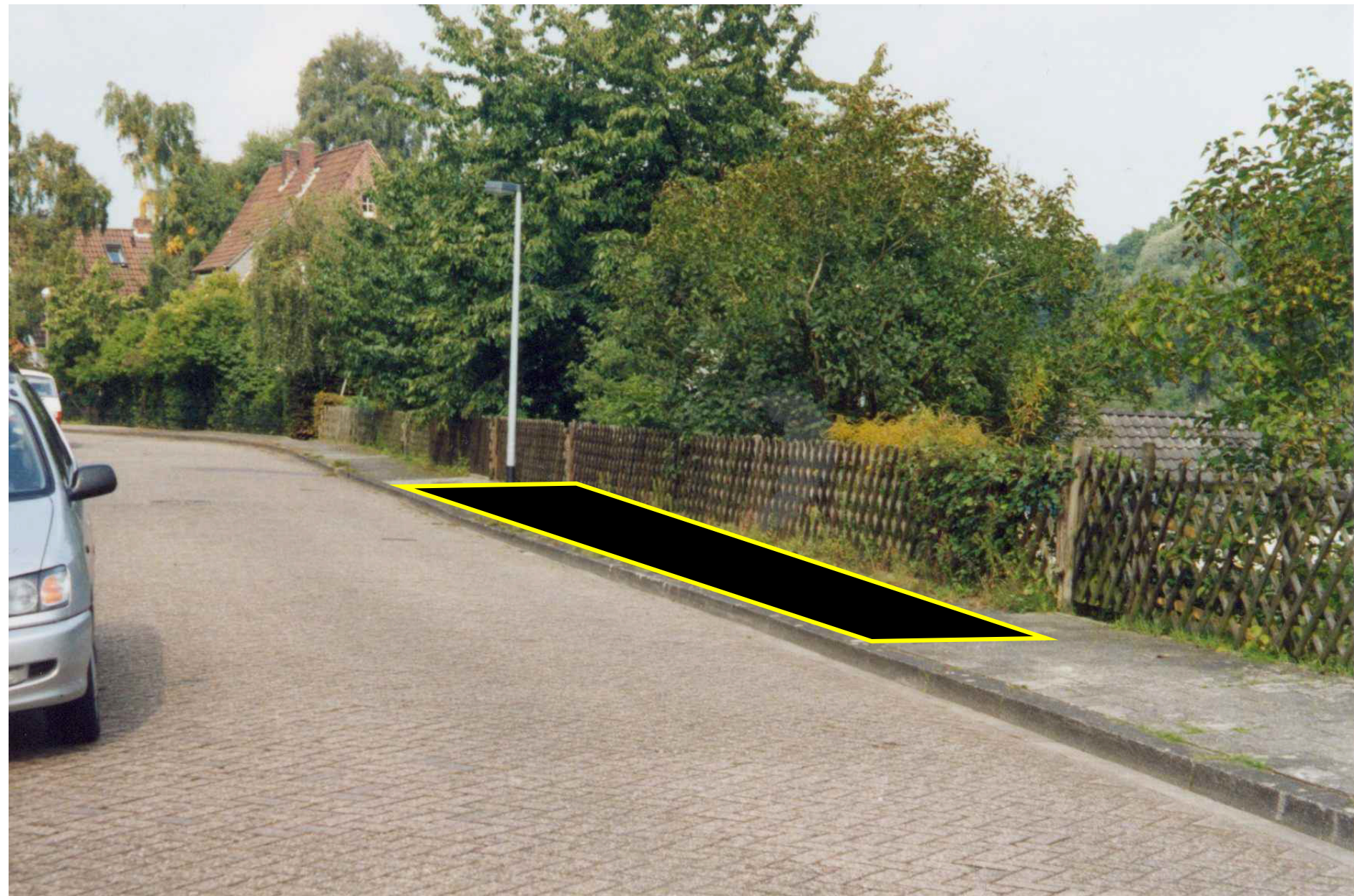
- Standortbeschreibung
- CKW-Abreinigung
- Änderungen des geochemischen Milieus
- Gasbildung in der Reaktionswand
- Einfluss von Mikroorganismen

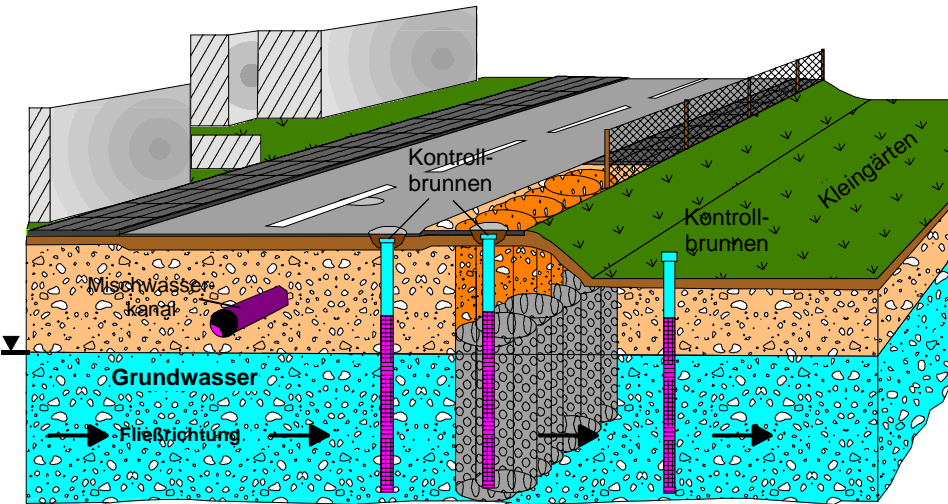
- älteste Reaktionswände rund 14 Jahre
- Sunnyvale, Kalifornien, 02/95
  - wird von allen Beteiligten als Erfolg angesehen
  - seit rund vier Jahren wirtschaftlicher Erfolg
- Borden, Kanada
  - Fe<sup>0</sup>-Kies-Mischung, TCE (>100 mg/l)
  - seit 12 Jahren effektive Reinigung, keine abnehmende Leistung zu erkennen
- Elizabeth City
  - Fe<sup>0</sup>, TCE und Chromat
  - seit ~9 Jahren effektive Reinigung
  - geschätzte Standzeit > 15 Jahre
  - limitiert durch eine Permeabilitätsabnahme



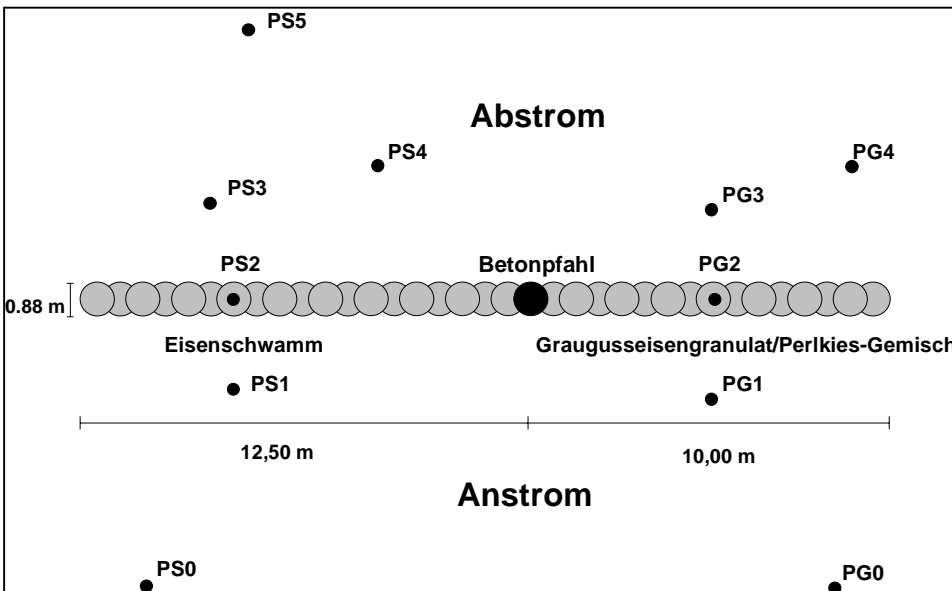
- Reaktionswände in Deutschland
  - erste Überlegungen Mitte der 90er
  - erste Anwendungen 1998 (Edenkoben, Tübingen, Rheine)
  - weitere Standorte: Karlsruhe, Denkendorf, Reichenbach
  - Bitterfeld (SAFIRA)
    - Kombireaktoren (Eisen-Aktivkohle, Eisen-ORC)
    - Einfluss auf den abstromigen Aquifer (Reaktive Zonen)
  - RUBIN-Standorte
  - weitere

# Pilotstandort Rheine

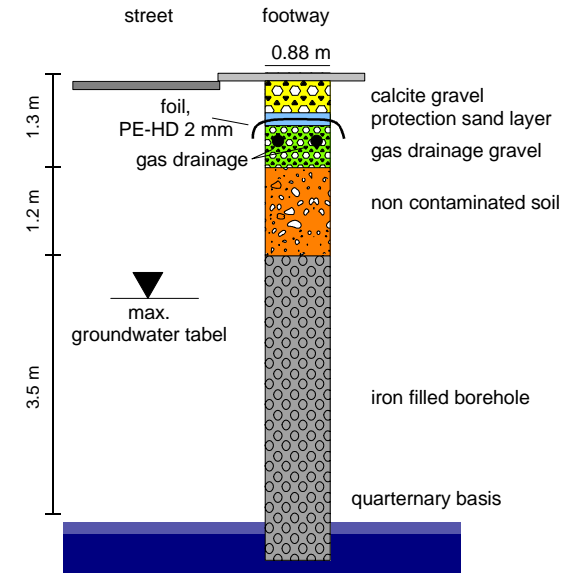
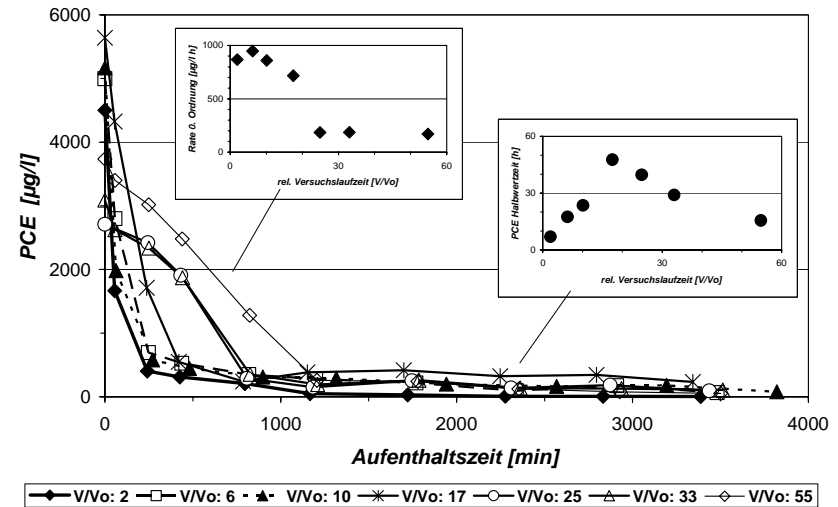




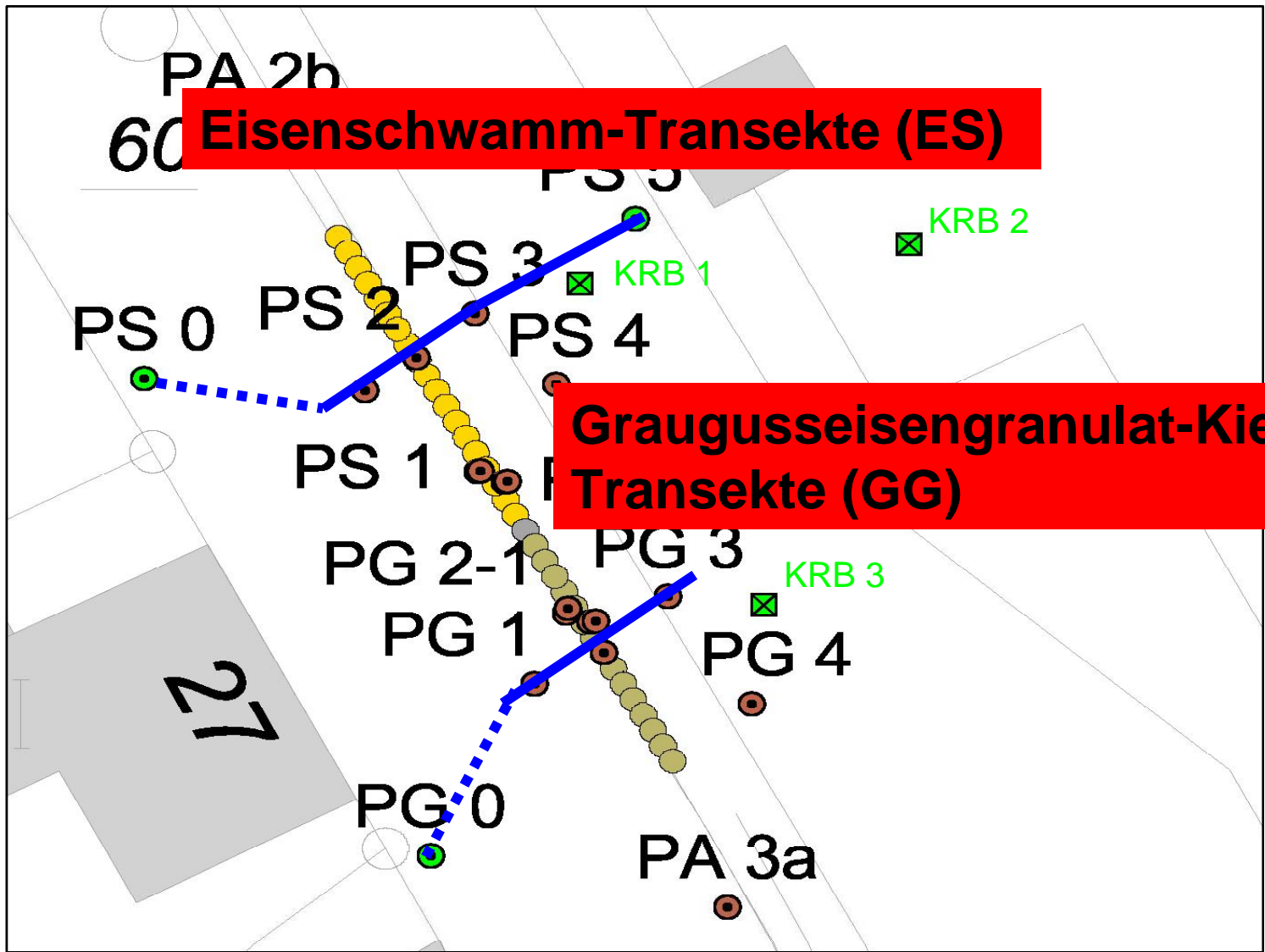
- **Bau Juni 1998**
  - Förderung DBU, Antragsteller M&P Ing. mbH
  - Planung M&P, Unterstützung Uni Stuttgart / Uni Kiel
  - Bauausführung: Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH & Co
- **Überschnittene Bohrpfahlwand im Kernbereich der Fahne**
- **Zwei Materialien in getrennten Segmenten**
- **Niederterrasse-Aquifer**
- **Aquifer  $v_a$ : 6-8 cm d<sup>-1</sup>**
- **Teufenlage Stauer: 6 m u. GOK**
- **Aquifermächtigkeit: 2-3 m**
- **Postoxisches Grundwasser, moderate Mineralisierung (700  $\mu$ S/cm)**
- **Hauptkontaminant: PCE**
- **Quelle: Wäscherei ~800 m oberstromig**



- Vorversuche in Säulen nur mit Eisenschwamm der Fa. ISPAT
- Dimensionierung mit Zielwert 100 µg/L CKW
- Prognostizierte Standzeit mehr als 6 Jahre
- Kurzfristige Entscheidung: Vergleichsuntersuchung mit Graugusseisengranulat
- Mischung aus 30% Graugusseisengranulat (Gotthart Meyer) und Kies als kostenäquivalentes reaktives Material
- Eisenschwamm
  - Stahlhütte ist jetzt Mital Steel Hamburg
  - Markenzeichen ReSponge, Inhaber M&P GmbH



- Monitoring
  - GW-Probennahmen (auch als Low-Flow-Sampling und Multilevelprobennahme)
  - Pumpversuche
  - Tracerversuche
  - Dosimeteruntersuchungen
  - Isotopenfraktionierung
  - Mikrobiologische Charakterisierung
  - Kernbohrungen
    - Festphasencharakterisierung
    - Laborversuche mit gealtertem Material
  - Ausbau des Monitoringnetzwerkes
- Verschiedene Bearbeiter
  - Uni Stuttgart, Uni Kiel, Dr. Weßling GmbH, TU Berlin, Institut Fresenius, NLÖ, TZW
- Anfängliche Förderung DBU, später BMBF im Rahmen von RUBIN und GaFeR



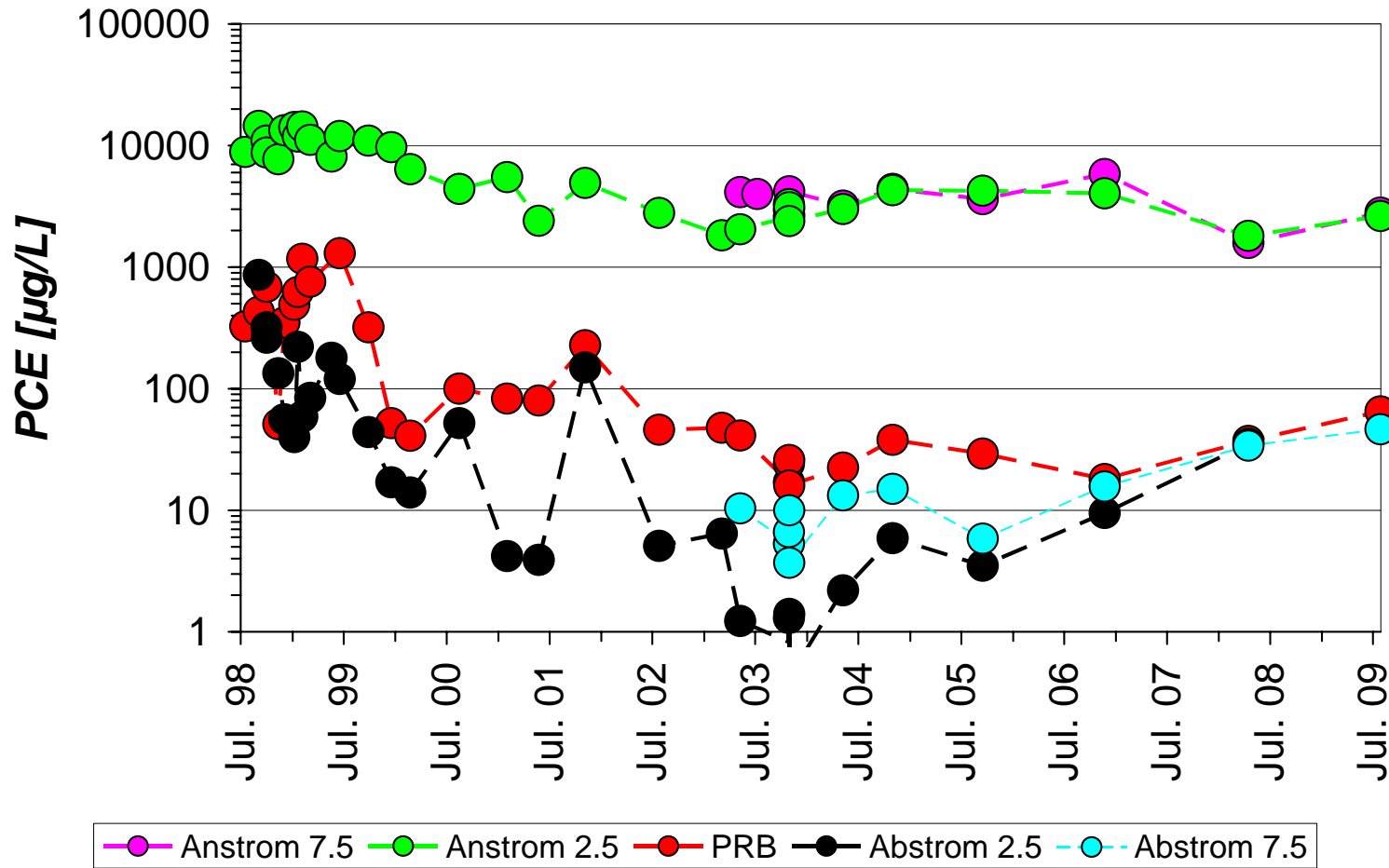
Statusseminar RUBIN, Kiel, 28/29.06.2004



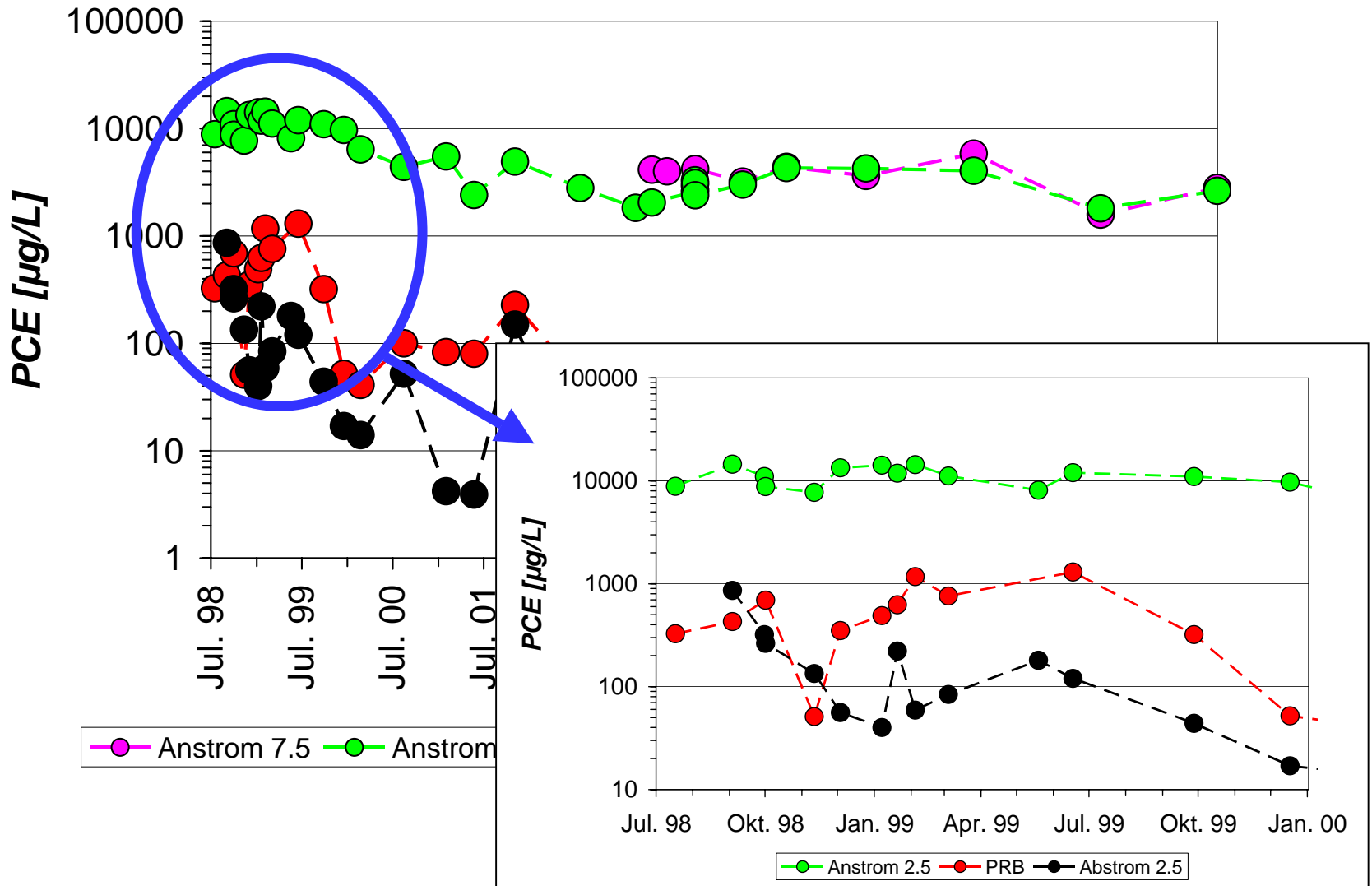
Universität Kiel



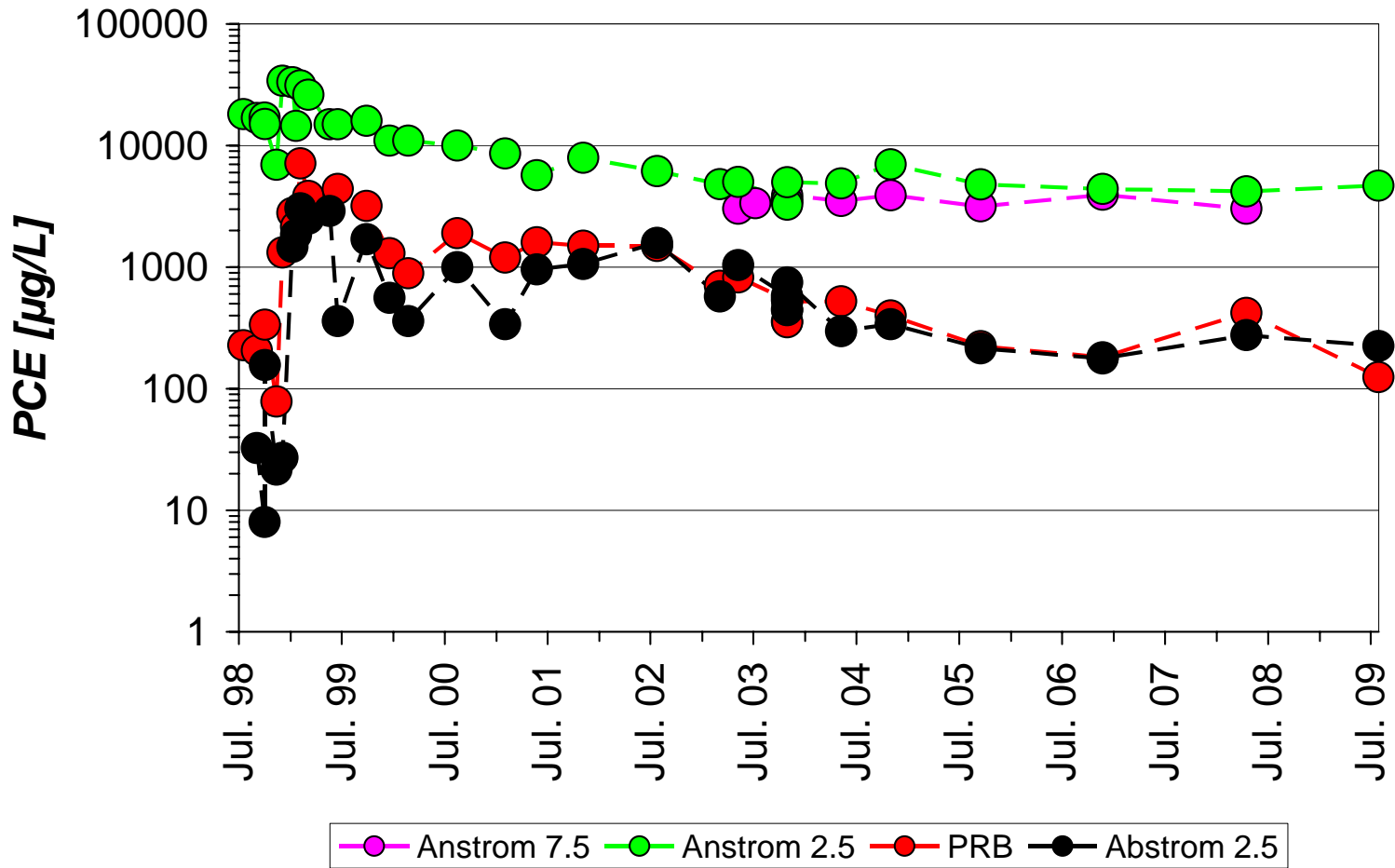
# Rheine – PCE Eisenschwamm



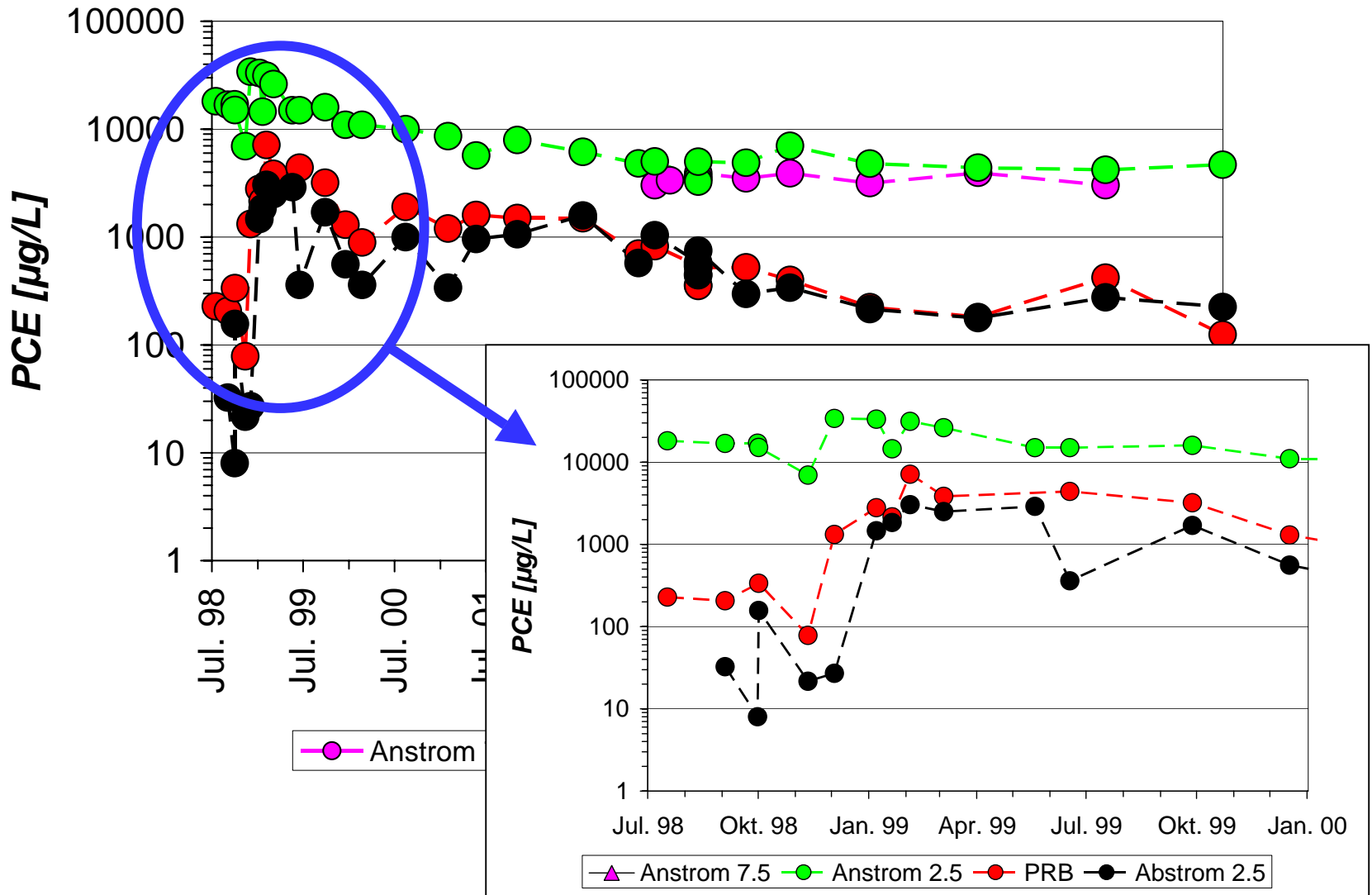
# Rheine – PCE Eisenschwamm



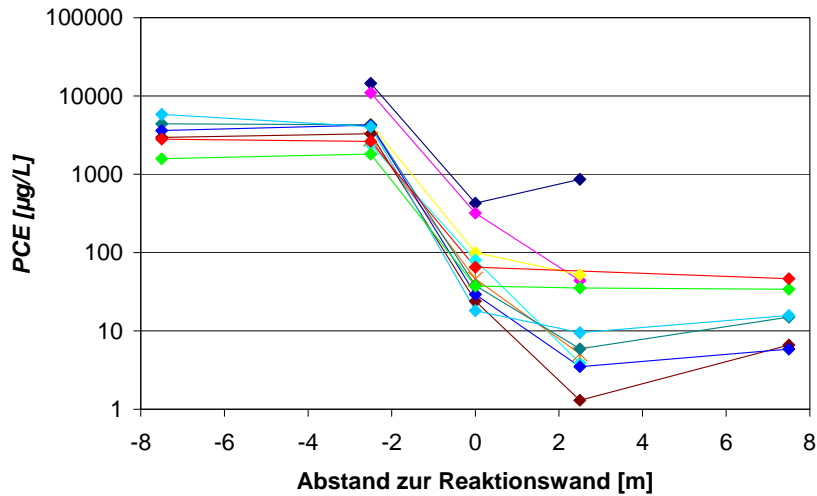
# Rheine – PCE GG/Kies-Mischung



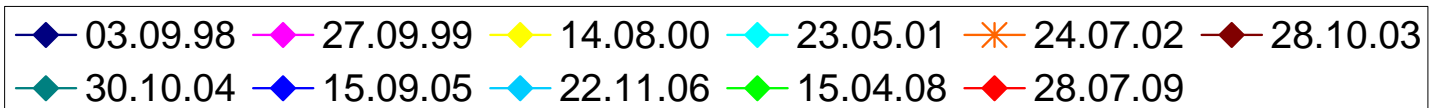
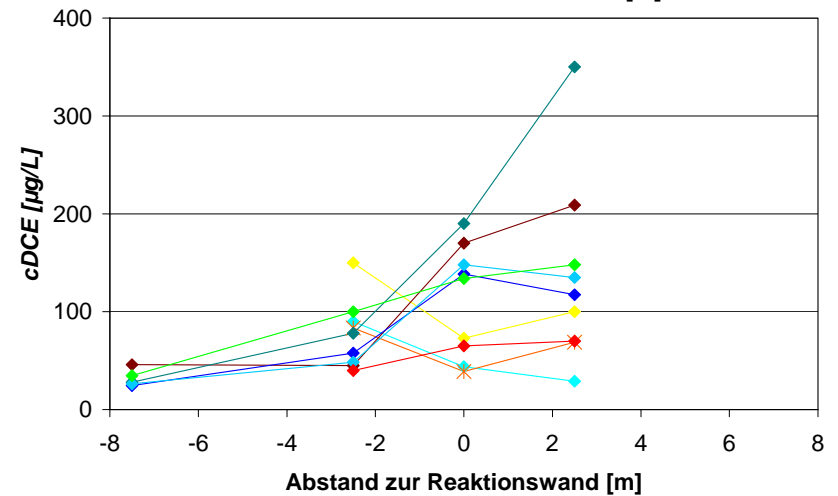
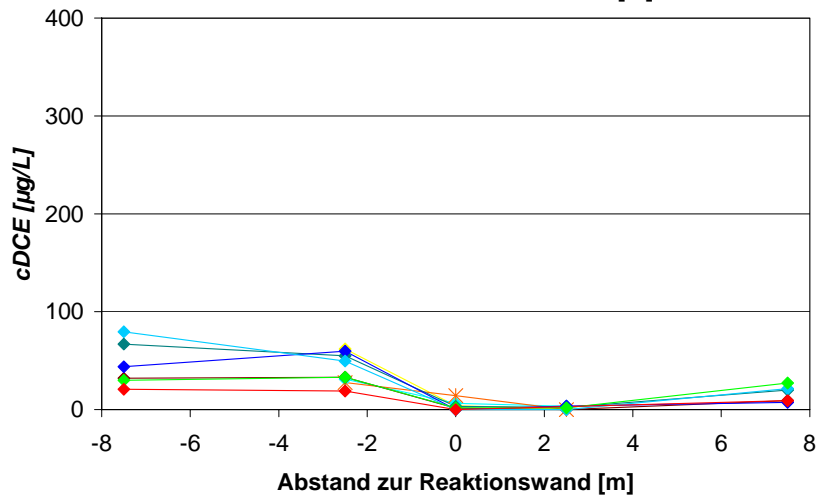
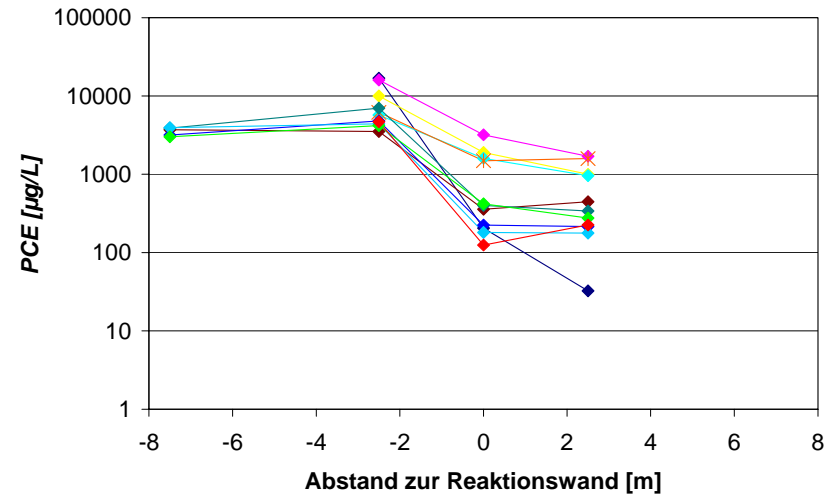
# Rheine – PCE GG/Kies-Mischung



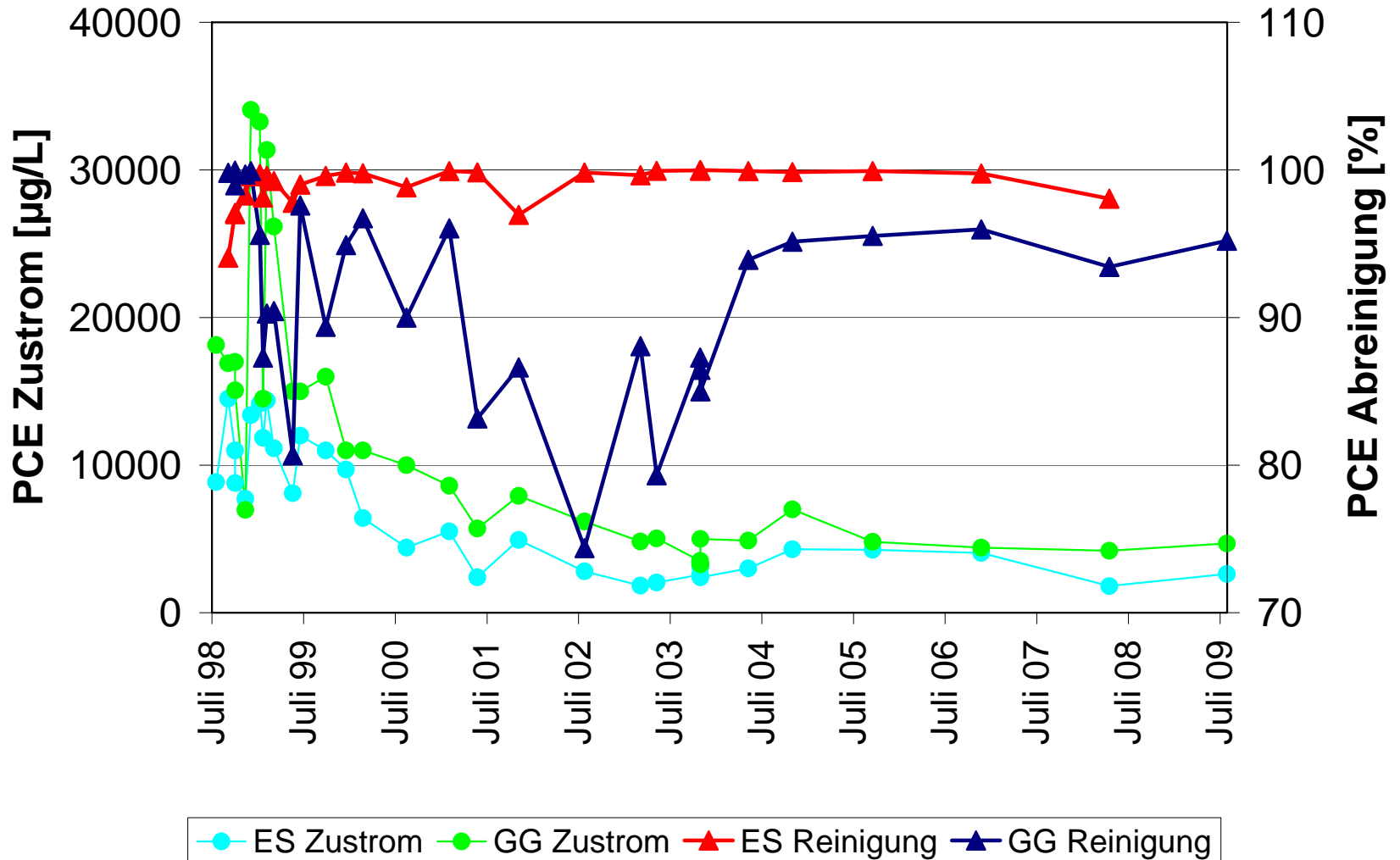
## Eisenschwamm

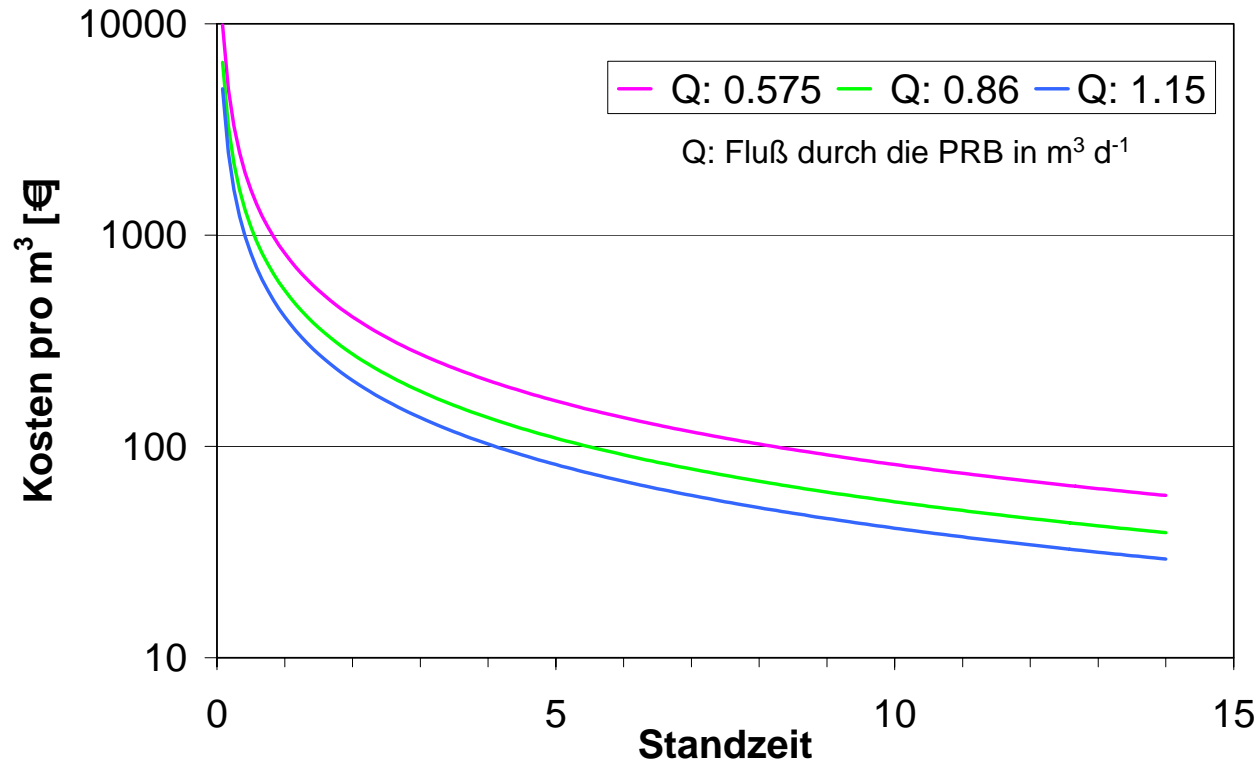


## Graugusseisen/Kies-Mischung



# Leistungsvergleich





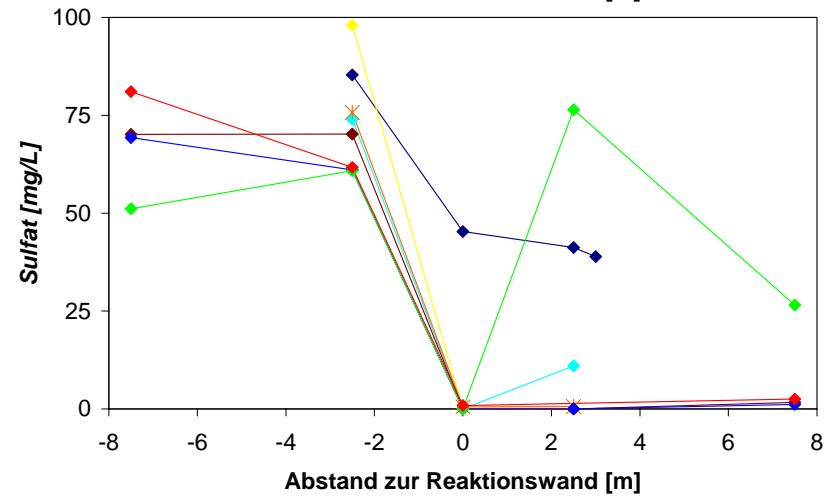
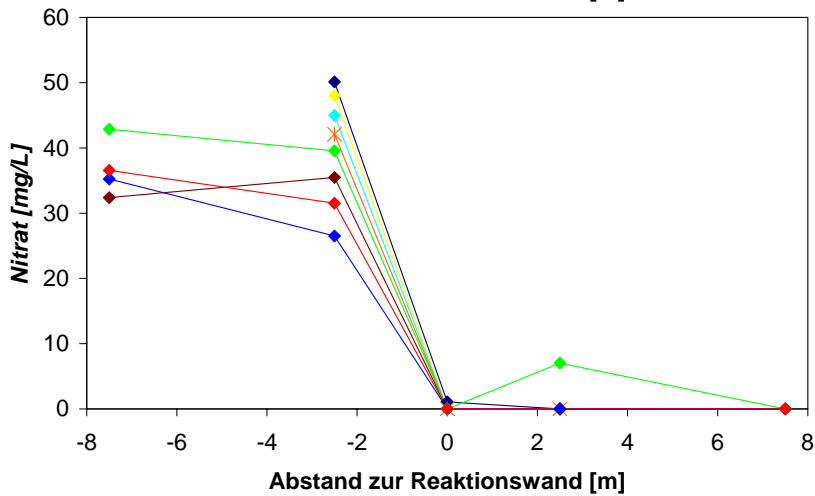
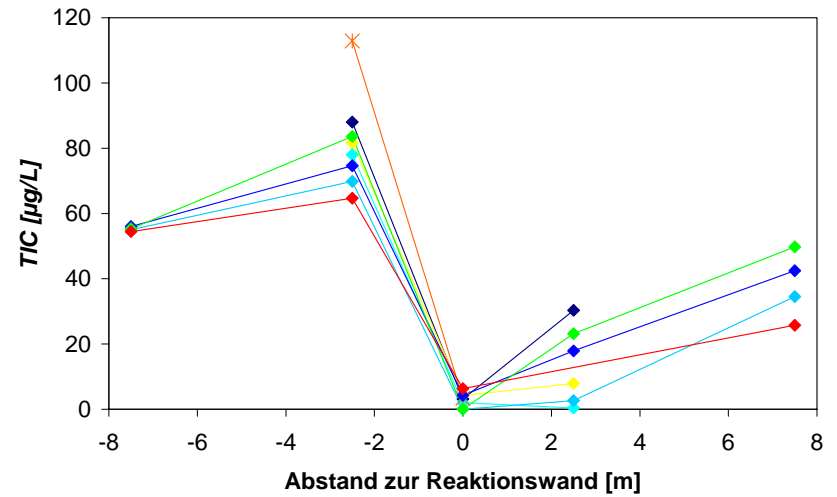
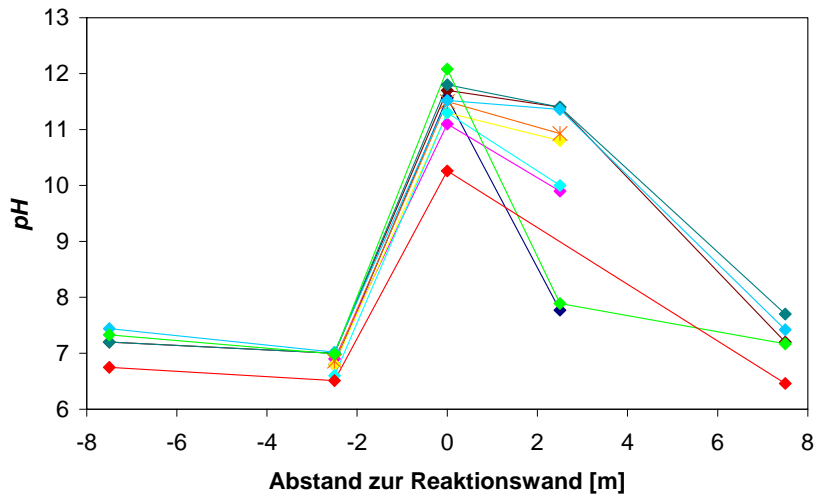
- Bezogen auf 170.000 € Einrichtungskosten
  - Nach 11 Jahren
    - 2.300 bis 4.600  $\text{m}^3$  Grundwasser gereinigt
    - "Fahnenlänge" 160 bis 320 m
    - Aktuell 37 bis 74 €/pro  $\text{m}^3$

- Eisenschwamm
  - Anfänglich kleinere Reinigungsleistung
    - Ablösung von Oberflächenfilmen
    - Desorptionsprozesse im Abstrom (Nachweis mit Hilfe von Isotopenfraktionierung)
  - In den letzten 3 Jahren tendenziell verkleinerter Abbau
- Graugusseisengranulat/Kies-Mischung
  - Anfänglich sehr gute Reinigungsleistung
  - Nach ca. 6 Monaten Rückgang auf 90% bis minimal 75%
  - Seit 5 Jahren ca. 95% Abbauleistung
  - Verminderte Leistung ist wahrscheinlich auf eine teilweise Entmischung von Eisen und Kies zurückzuführen
    - Nachweis mit reaktiven Tracern, Kernbohrung

- Welche anderen Veränderungen treten im Grundwasser auf?
- Gibt es Cloggingphänomene und mögliche Umströmungen?
- Was sind limitierende Faktoren für die Standzeit?

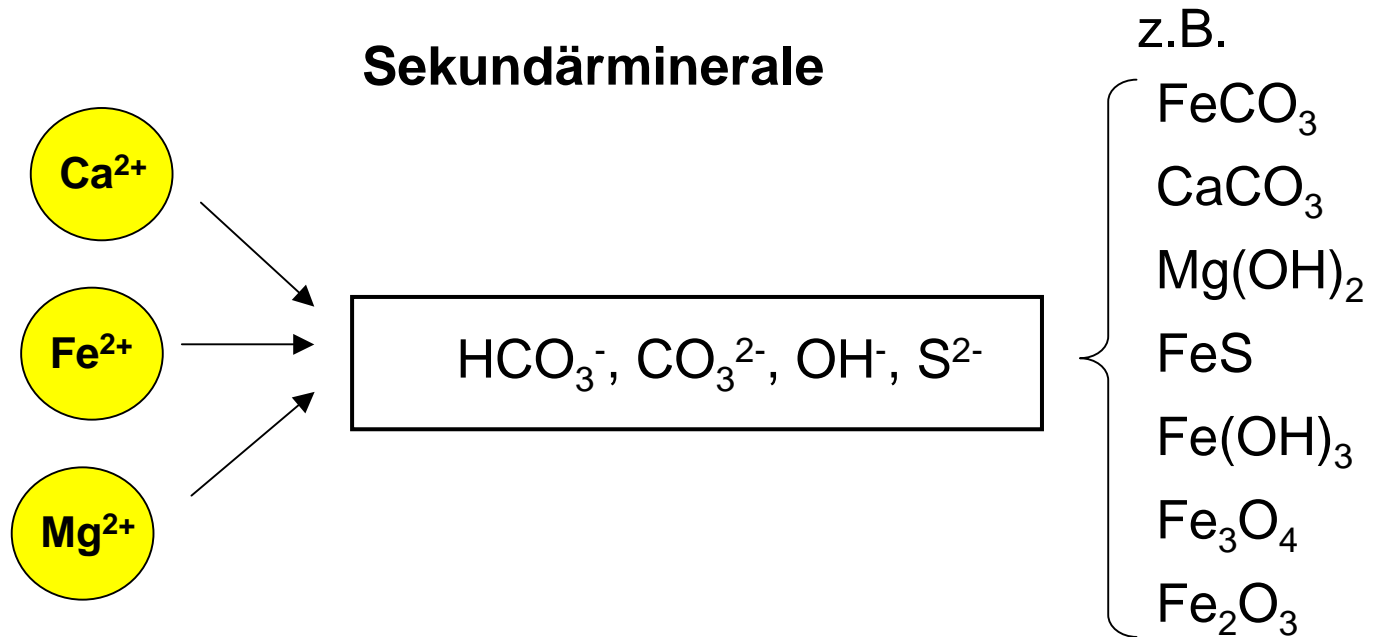
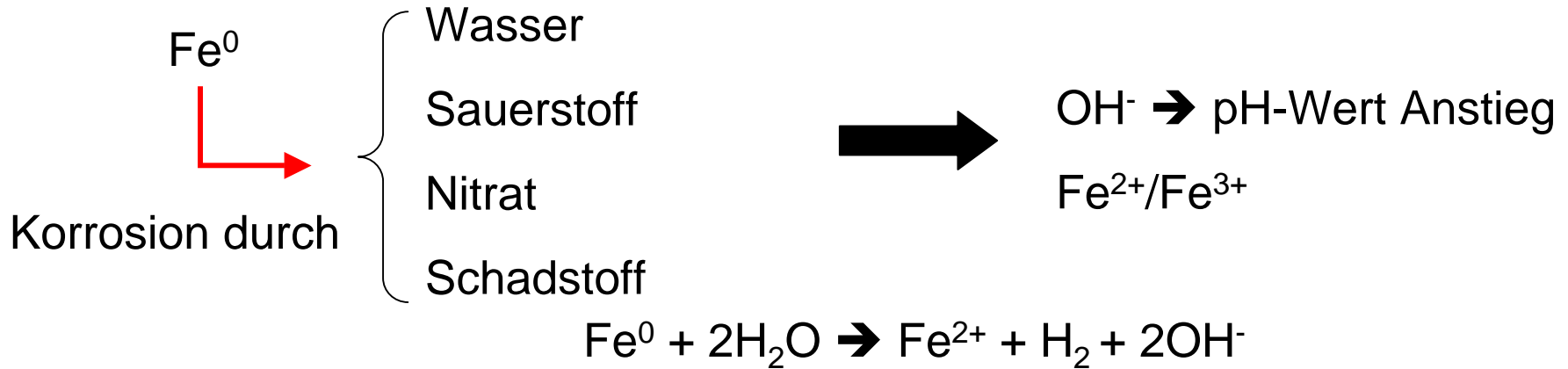


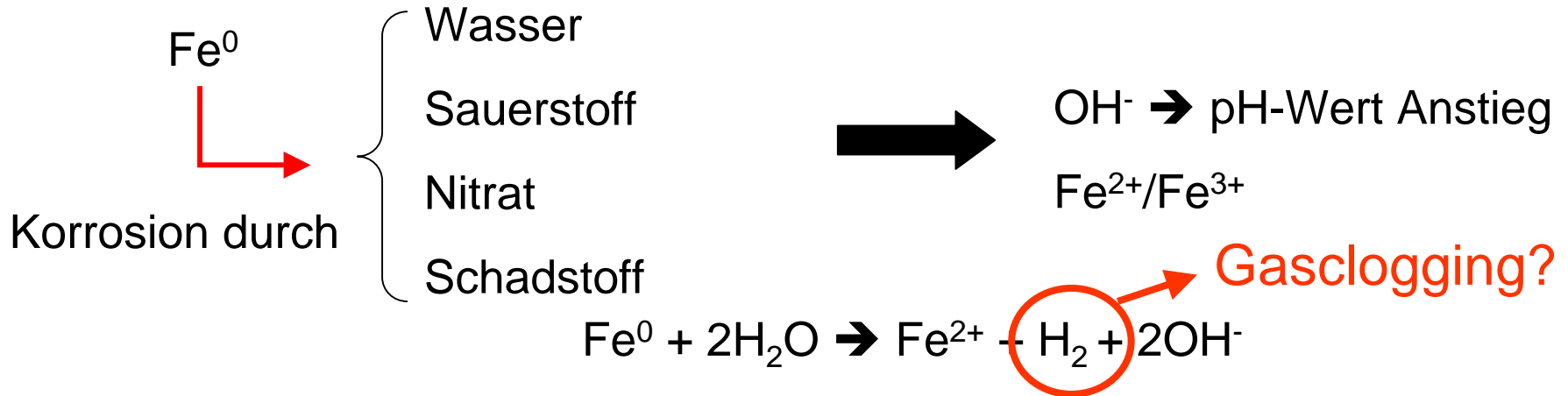
# Eisenschwamm - Anorganik



- 03.09.98
- 15.09.05
- 27.09.99
- 14.08.00
- 23.05.01
- 24.07.02
- 28.10.03
- 30.10.04
- 15.04.08
- 28.07.09

# Bildung von Sekundärmineralen



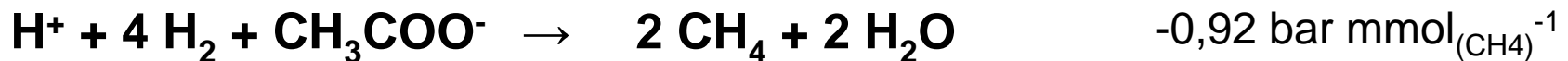
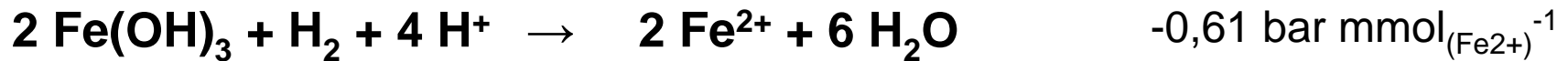
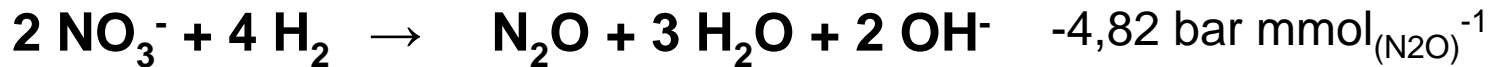
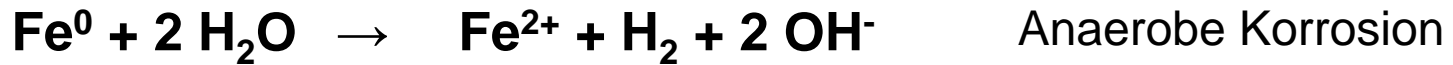


## Sekundärminerale

- Mineralbildungen führen zur Volumenvergrößerung
- Präzipitatschichten können die Reaktivität vermindern
- Am Standort keine Hinweise auf sog. Mineralclogging
- (Kernbohrungen, Pump & Tracerversuche, Volumenbilanzierungen, Parbs 2006)

z.B.

$FeCO_3$   
 $CaCO_3$   
 $Mg(OH)_2$   
 $FeS$   
 $Fe(OH)_3$   
 $Fe_3O_4$   
 $Fe_2O_3$



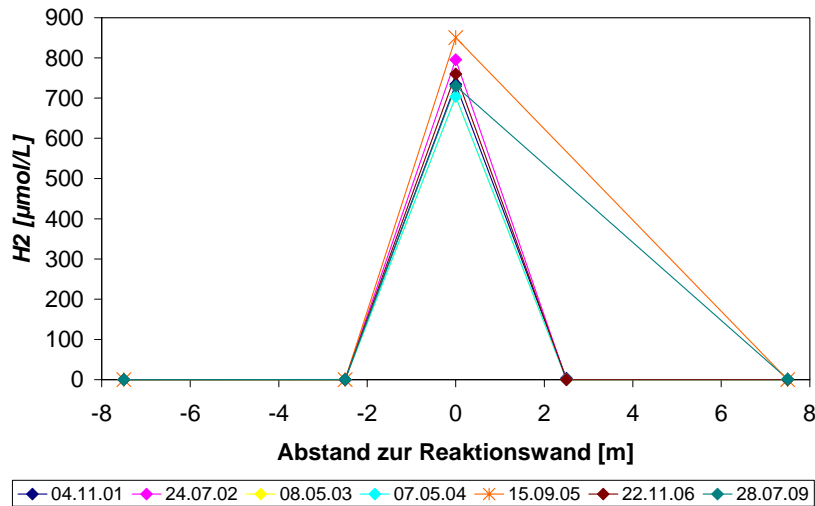
**Stoffwechselaktivität führt zur Gasdruckverminderung**

**Verminderung der Carbonatfällung durch CO<sub>2</sub>-Zehrung**

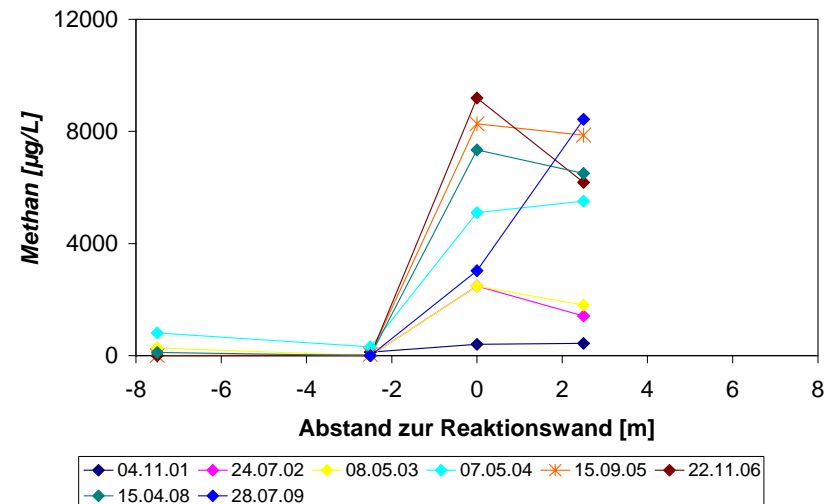
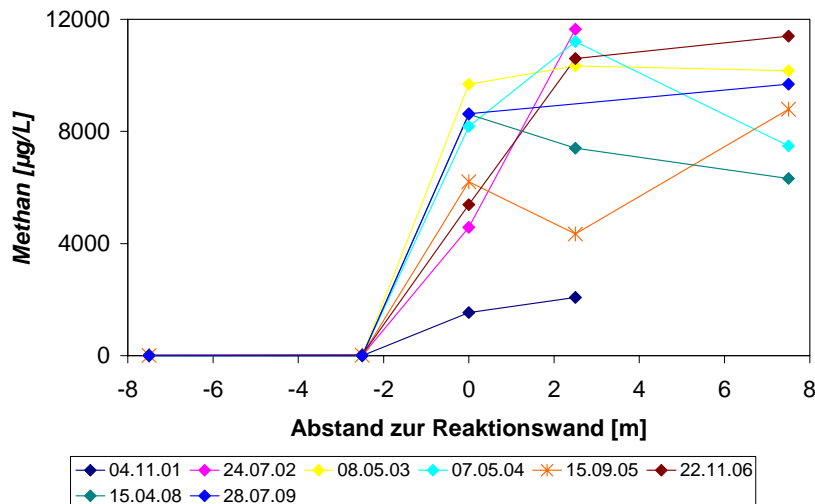
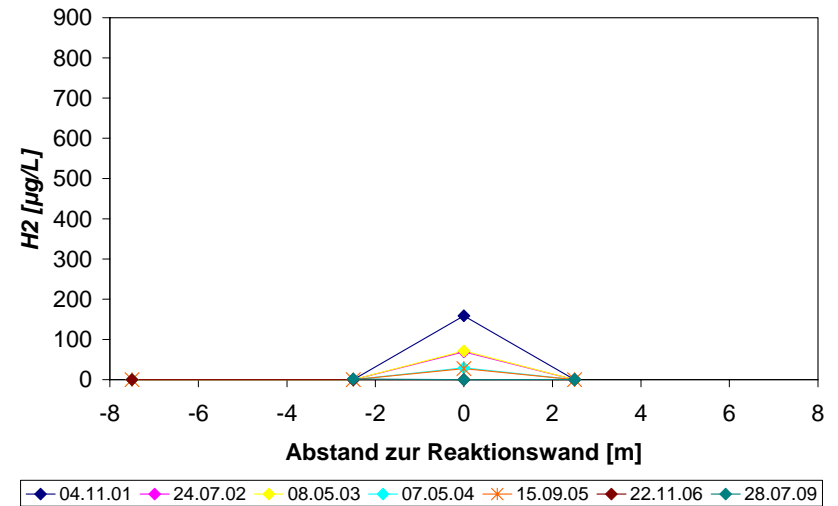
**Bildung flüchtiger Verbindungen möglich: N<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>**

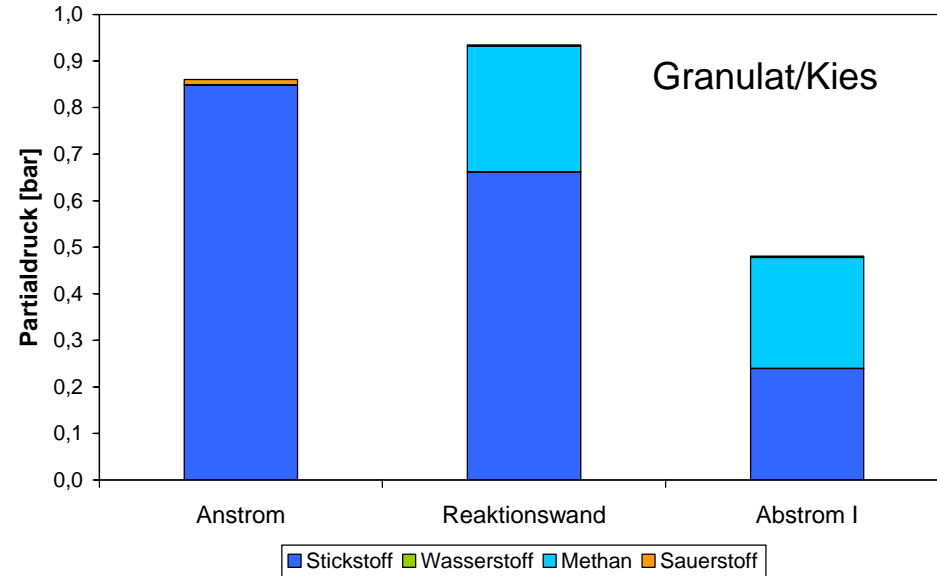
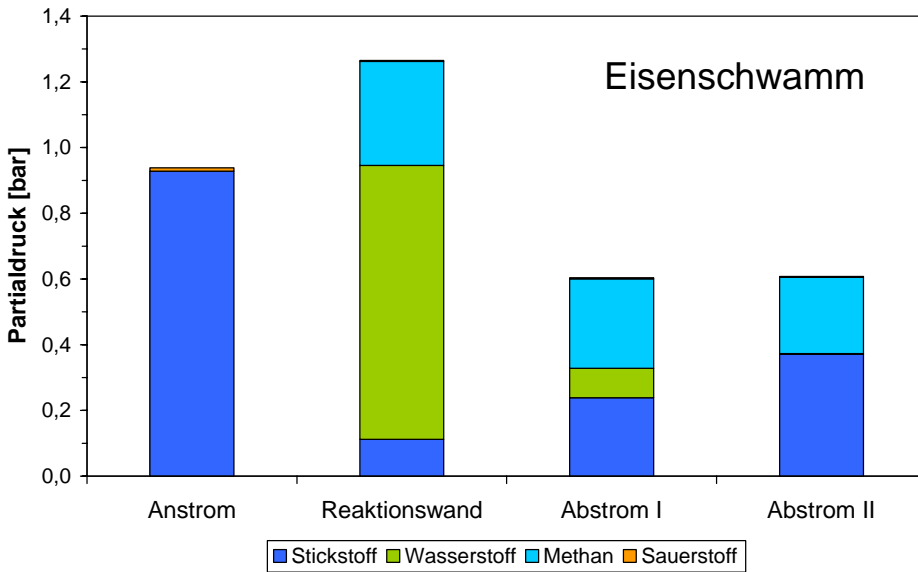


## Eisenschwamm



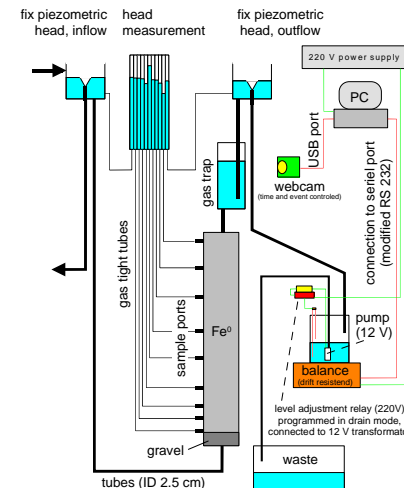
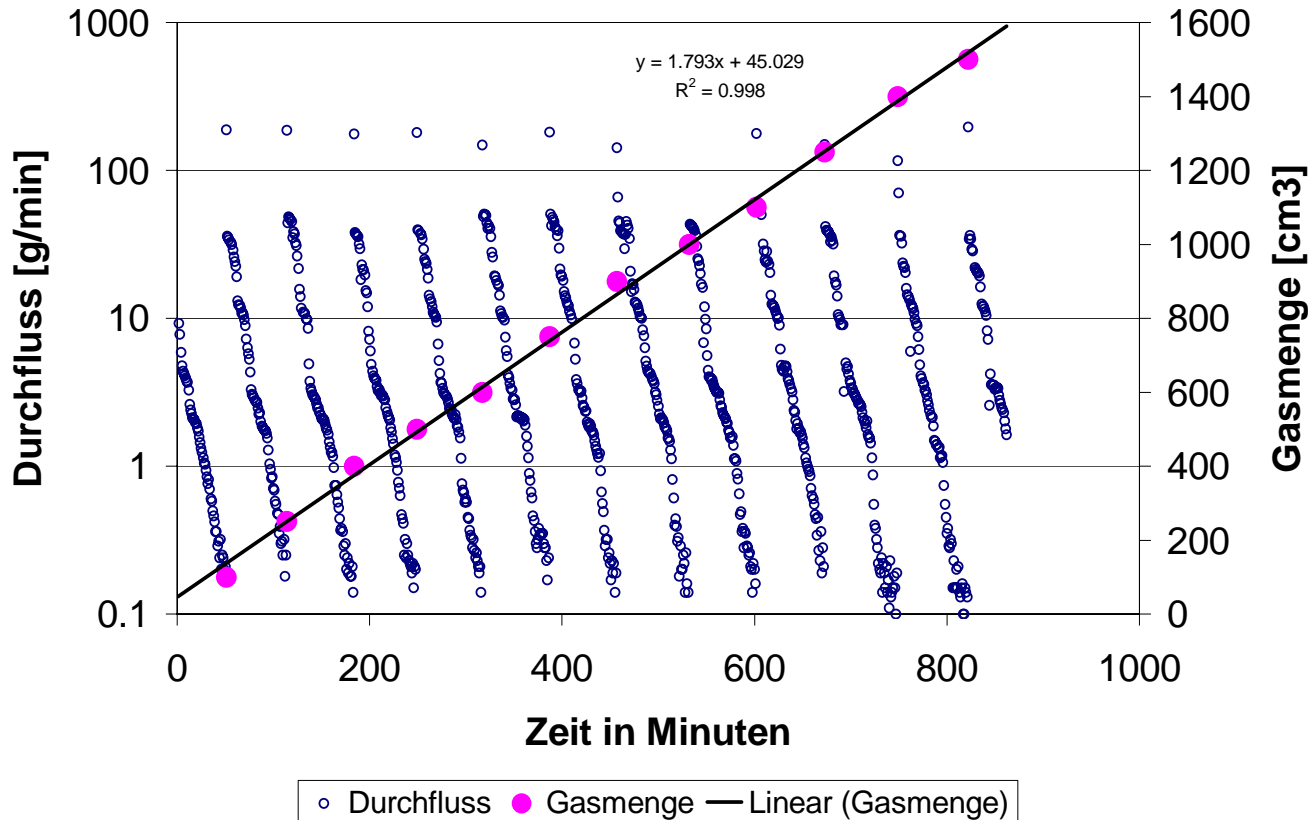
## Graugusseisen/Kies-Mischung





- Berechnung der Partialdrücke aus der Lösungskonzentration
- Summe Partialdrücke > Umgebungsdruck → Potential zur Bildung einer freien Gasphase
- Eisenschwamm
  - Vermutlich Gasblasen aus Methan & H<sub>2</sub> & N<sub>2</sub>
- Graugusseisengranulat-Kies-Mischung
  - Kein (oder nur sehr kleines) Potential zur Gasblasenbildung
- Am Standort kein Hinweis auf Gasclogging

# Gasbildung im Eisenschwamm



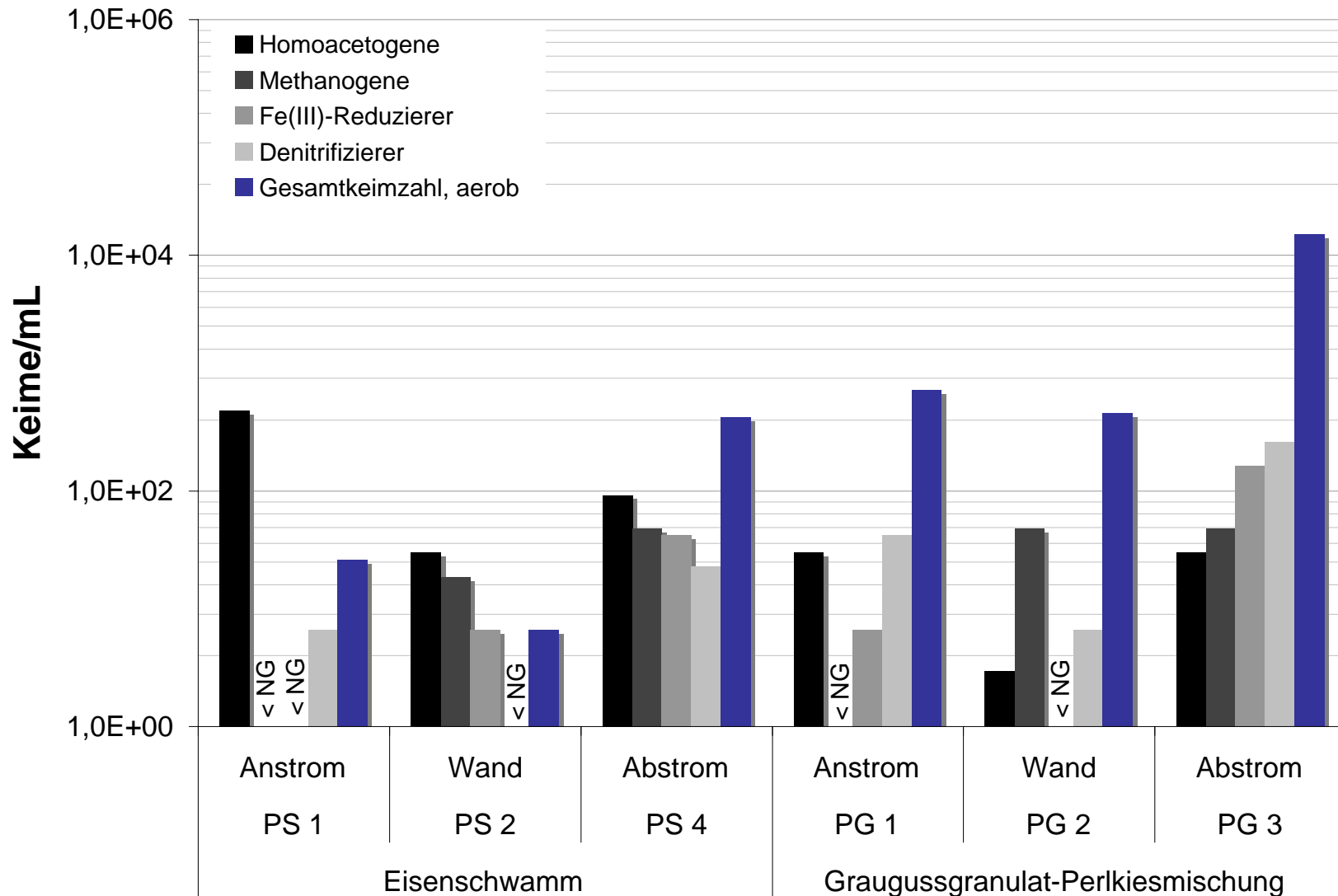
Durchfluss und Gasfreisetzung im Säulenversuch mit konstanten Gradienten (0.00045) und Eisenschwamm (~16 kg) bei Verwendung von Kieler Leitungswasser als Grundwassersurrogat

Aktuelle Untersuchungen: ~5% des Porenraumes können mit Gas gefüllt werden

Kf bleibt größer  $10^{-1}$  ( $10^{-2}$ ) m/s

- Am Standort keine Cloggingphänomene erkennbar
  - Mineralclogging
    - Keine hohen Frachten
    - Bohrungen & Bilanzrechnungen zeigen negative Befunde
  - Gasclogging
    - Graugusseisengranulat-Kies-Mischung: keine Gasblasen
    - Eisenschwamm: Gefüge ermöglicht Entgasung, sehr hoher kf
- Konzentrationsentwicklung verschiedener Inhaltstoffe deuten auf Aktivität von Mikroorganismen
  - Nitrat & Ammonium
  - Sulfat
  - Methan
  - Acetat
- Auswirkungen auf
  - Potential für Gasclogging
  - Mineralbildungen (Sulfide, Verminderung Carbonatfällung)
  - Geochemische Milieu im Abstrom
    - Fehlende Oxidationsmittel, Methan, Acetat, (H<sub>2</sub>)

# MPN - Ergebnisse Standort Rheine



# PCR-Ergebnisse Standort Rheine

	Eisenschwamm			Graugussgranulat-Perlkiesmischung		
	PS 1 Anstrom	PS 2 Wand	PS 4 Abstrom	PG 1 Anstrom	PG 2 Wand	PG 3 Abstrom
<b>PCR, Probennahme vom 22.11.2006:</b>						
Universell	+	+	+	+	+	+
<i>Dehalococcoides</i>	+	+	+	(+)	+	+
<i>Desulfomonile</i>	+	+	+	(+)	-	-
<i>Desulfitobacterium</i>	+	+	+	+	+	-
<i>Dehalobacter</i>	(+)	+	+	-	+	+
<i>Desulfuromonas</i>	(+)	+	+	-	+	-
Anmerkung	keine	keine	keine	keine	keine	hohe Huminstoffkonzentr.

- + Banden vorhanden und deutlich sichtbar
- (+) Banden nur schwach sichtbar, kein eindeutiges Ergebnis
- Banden sind nicht vorhanden

- ***Dehalococcoides sp.*** in allen GW-Proben vorhanden
- **gibt Hinweis auf mikrobiell vollständ. Abbau der LCKW**

- Auftreten spezialisierter Mikroorganismen durch MPN und PCR belegt
- Aufgrund effektiver pH-Wertpufferungen im Abstrom entsteht ein Milieu, in dem CKW-Reduktion bevorzugt ist
  - In Säulenversuchen mit Standortmaterial konnte ein mikrobieller Abbau belegt werden (Plagentz 2005)
- Am Standort besteht eindeutig die Möglichkeit für einen mikrobiellen CKW-Abbau in und v.a. im Abstrom der Reaktionswand
  - Könnte den Wideranstieg der Abbauleistung im Graugusseisensegment nach rund 5 Jahren erklären
- Besiedlung mit Mikroorganismen
  - Erhöhung der Lebensdauer und Reinigungskapazität einer Reaktionswand
  - Abstrom wird zusätzlicher Reaktionsraum
  - Verstärkt die Komplexität der Systeme

- Unterverbund im RUBIN-Verbund
  - Universität Kiel
    - Grundlegende Untersuchungen zur Gasbildung und Durchströmung in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden
  - TU Berlin
    - Einfluss von Mineralbildungen und Gasbildung auf die Funktionalität von Fe<sup>0</sup> in komplexen Systemen
  - TZW Karlsruhe
    - Optimierung mikrobiologischer Vorgänge in Fe<sup>0</sup>-Reaktionswänden
  - DGFZ Dresden
    - Entwicklung eines Reaktions-Transportmodells zur Planung, Steuerung und Optimierung von Fe<sup>0</sup>-Reinigungswänden
- Posterpräsentationen zu den Themenblöcken

- Seit 11 Jahren effektive Abreinigung mit einer passiven  $\text{Fe}^0$ -Reaktionswand
  - Abbauleistung bei >99% (ES) bis 95% (GG)
    - Verminderter Abbau auf Entmischung von Eisen und Kies zurückzuführen
  - Kein Mineral- oder Gasclogging
    - Tendenzieller Rückgang der Reinigungsleistung aufgrund von Oberflächenpassivierungen
  - Aktivität von Mikroorganismen führt zur Verlängerung der Lebensdauer
  - Abstrom muss als zusätzlicher Reaktionsraum betrachtet werden
- Vergleichbare Ergebnisse konnten an anderen Standorten gefunden werden
- Aktuelle Untersuchungen zur Gasbildung und deren Folgereaktionen