

MSc
Supervisor

Christoph Wanner
PD Dr. Urs Mäder
Dr. Urs Engenberger

Reduktion von Chromat mit Eisenpulvern: Geologische Untersuchungen am Sanierungsfall Rivera, Laborversuche und geochemische Modellierung

In der Schweiz gibt es ungefähr 50'000 mit Abfällen belastete Standorte (HAMMER & WENGER, 2001). Davon gelten etwa 3'000 als sanierungsbedürftig und somit als Alllast. Man schätzt, dass ungefähr 30 dieser Alllasten hauptsächlich mit Chromat belastet sind (BUWAL, 2005). Chromat wird in der Stahlindustrie und in der chemischen Industrie, wie beispielsweise in Gerbereien, in Galvanikbetrieben oder in Pigmenten von Farbstoffen verwendet. Chromat ist deshalb ein problematischer Stoff, weil er für Menschen, Tiere und Pflanzen toxisch wirkt und eine hohe Löslichkeit in natürlichen Wässern aufweist (KOTAS, 2003). Für die Sanierung von Chromatalllasten braucht es Kenntnisse über die geochemischen Eigenschaften von Chrom und seinen wässrigen Spezies. Aufgrund der Tatsache, dass Chrom nur im sechswertigen Zustand (=Chromat) toxisch wirkt, kann eine Reduktion zum dreiwertigen Problem ein Chromproblem lösen. Für die Sanierung von Alllasten gilt die allgemeine Regel, dass die grösste Nachhaltigkeit bei in situ Sanierungen gewährleistet ist. In der Schweiz gibt es in Willisau eine Chromatalllast, welche mit einer solchen in situ Sanierungsmethode saniert wird (KÖHLER, 2003). Hier erfolgt die Dekontamination des Untergrundes mit einer so genannten permeablen reaktiven Barriere. Diese Barriere besteht aus einer Reihe von Pfählen, welche in den Untergrund gerammt wurden und mit reaktiven Eisenspänen gefüllt sind. Das im Grundwasser gelöste Chromat wird durch die Oxidation dieser Eisenspäne zu dreiwertigem Chrom reduziert, wenn das Grundwasser durch die Barriere fliesst. Diese Technik ist allerdings in der ungesättigten Zone oder unterhalb eines bestehenden Gebäudes nicht direkt anwendbar. Aus diesem Grund ist die direkte Injektion von feinkörnigem nullwertigem Eisenpulver ein anderer möglicher Ansatz.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde der mit Chromat belastete Standort Rivera, welcher sich im Kanton Tessin befindet, geologisch und geochemisch untersucht. Die Chromatbelastung in Rivera stammt aus der Produktion von Chemikalien für die Galvanikindustrie, wobei die Produktion in den 1950er Jahren stattgefunden hat. Im Zentrum des Interesses standen die Charakterisierung des unbelasteten Untergrundes sowie die Bestimmung seines natürlichen Chromgehaltes. Durch die Untersuchung des Untergrundes mittels XRD-Analyse, XRF-Analyse und der Mikrosonde konnte gezeigt werden, dass die natürlichen Chromquellen im Vergleich zu denanthropogenen vernachlässigt werden können.

Das Ziel des zweiten Teils dieser Arbeit bestand darin, ein geeignetes Eisenpulver für eine spätere Injektion bei der Sanierung einer Chromatalllast zu finden. Zu diesem Zweck wurde die Chromatreduktionsfähigkeit von fünf verschiedenen Carbonyleisenpulvern sowie eines so genannten Eisenschwamms im Labor quantitativ untersucht. Die Carbonyleisenpulver werden durch die Firma BASF hergestellt und werden beispielsweise in der Pulvermetallurgie verwendet. Im Gegensatz dazu erfolgt die Herstellung des Eisenschwamms durch die Firma Hoogenes Corporation speziell für den Einsatz bei Sanierungen von belasteten Standorten. Der mittlere Partikeldurchmesser der Carbonyleisenpulver beträgt zwischen 1 und 7 µm, während dem derjenige des Eisenschwamms bei

85 µm liegt. In einem ersten Schritt wurde die Chromatreduktionsfähigkeit in verschiedenen Batchexperimenten untersucht, wobei diese bei verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurden. Im ersten Experiment wurde nur die Reaktion zwischen sauerstoffgesättigtem Wasser und den Eisenpulvern untersucht. Im zweiten Experiment erfolgte die Reaktion der Eisenpulver mit sauerstofffreiem, chromathaltigem Wasser, und im dritten Experiment wurden die Eisenpulver mit sauerstoffgesättigtem und chromathaltigem Wasser zur Reaktion gebracht. Mit dieser Versuchsanordnung konnte die Chromatreduktionsrate der verschiedenen Eisenpulver in den verschiedenen Systemen bestimmt werden. Im Weiteren konnte damit die Konkurrenzsituation zwischen der Chromatreduktion und der O₂-Reduktion untersucht werden. Zwei Carbonyleisenpulver sowie der Eisenschwamm haben hohe Reduktionsraten gezeigt (0.04-0.4 ppm/h), während dem die restlichen drei Carbonyleisenpulver nicht oder nur teilweise zur Chromatreduktion fähig waren. Der Hauptgrund für das unterschiedliche Verhalten scheint der unterschiedliche Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Eisenpulver zu sein. Dabei gilt, dass die Reaktivität eines Eisenpulvers mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt zunimmt. Weiter haben die Batchexperimente gezeigt, dass die Kinetik der Chromatreduktion höher als die Kinetik der O₂-Reduktion ist. Ein hochreaktives Carbonyleisenpulver (Pulver OM) sowie der Eisenschwamm wurden anschliessend in Säulenversuchen eingesetzt. Dazu wurden die Eisenpulver mit unbelastetem oder belastetem Untergrundmaterial aus Rivera zusammengebracht und in Säulen gefüllt. Diese wurden dann mit Grundwasser aus Rivera, welchem für einige Experimente zusätzlich Chromat beigefügt wurde, durchströmt. Die Versuche haben gezeigt, dass die verwendeten Eisenpulver auch in einem naturnahen Setup zur Chromatreduktion fähig sind. Durch die Variation der Eisenkonzentration in den verschiedenen Säulenversuchen (0.1-10 Gewichts %) konnte eine für einen erfolgreichen Einsatz minimal nötige Eisenmenge von einigen Promillen bestimmt werden. Die Säulenversuche haben auch gezeigt, dass die Reaktivität der Eisenpulver während mehreren Monaten andauert. Zusätzlich zur Chromatasorption konnte die Adsorption von Chromat durch das Untergrundmaterial als zweiten Prozess identifiziert werden, welcher die Mobilität von Chromat im Untergrund reduziert. Dabei konnte für ein hypothetisches lineares Sorptionsverhalten von Chromat ein K_d-Wert von 2.9 kg/l für den unbelasteten Riverauntergrund bestimmt werden.

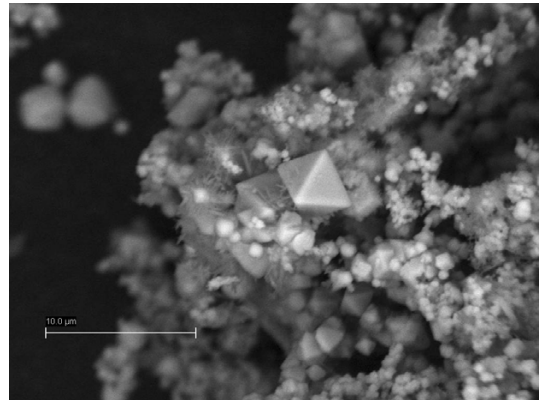
Um die Prozesse, welche während der Chromatreduktion in den verschiedenen Experimenten abgelaufen sind, zu identifizieren, wurden diese mit PHREEQC modelliert. Die durchgeführten geochemischen Modellierungen haben gezeigt, dass die Oxidation der Eisenpulver zu Fe³⁺ sowie die Ausfällung von Eisenoxiden und Eisenhydroxiden (vor allem Magnetit und amorphe Fe(OH)₃) die dominierenden Prozesse sind. Im Weiteren haben die Modellierungen gezeigt, dass solche Experimente mit dem Programm PHREEQC sehr gut modelliert werden können.

Nach dem erfolgreichen Einsatz der meisten untersuchten Eisenpulver in Batch- und Säulenversuchen ist der nächste logische Schritt die Durchführung von Feldversuchen, bei denen die Injektion eines dieser Eisenpulver in den Untergrund getestet wird. Einige Feldversuche zur Injektion von Eisenpulver für die Reduktion von chlorierten Kohlenwasserstoffen wurden in den USA bereits erfolgreich durchgeführt. Mit der Durchführung eines Feldversuchs, bei dem die Injektion von μ -Eisen unter kontrollierten Bedingungen getestet würde, könnte man das Know-how für diese neue in situ Sanierungsmethode hier in der Schweiz aufbauen. Da nullwertiges Eisen auch für

chlorierte Kohlenwasserstoffe ein hervorragendes Reduktionsmittel darstellt, könnte diese Sanierungsmethode an vielen Standorten in der Schweiz angewendet werden. In den Säulenversuchen konnte die Produktion von Ammonium und Wasserstoff unter bestimmten Bedingungen festgestellt werden. Aus diesem Grund verlangt die Realisierung eines Feldversuchs eine detaillierte Charakterisierung der Standortbedingungen und ein extensives Monitoring nach der Injektion der Eisenpulver.



Übersicht Standort Rivera: Der Bereich, welcher im Rahmen der Teilsanierung ausgehoben wurde, ist rot umrandet.



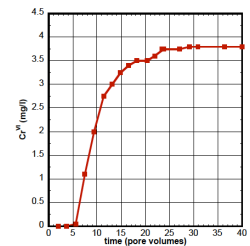
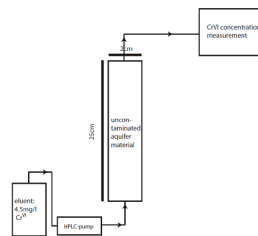
Rückstreuelektronenbild eines Eisenschwamms, welcher im Langzeitversuch reagiert hat. Auffällig ist die Bildung eines idiomorphen Magnetitoktaeders.



Fotos der Säule 13+1% OM am 13.12.06 (125 Porenvolumen) links, sowie am 1.3.07 (250 Porenvolumen) rechts. Deutlich zu sehen ist, dass der scharfe Übergang zwischen der grünen und rot-braunen Verfärbung deutlich nach oben gewandert ist.

Säulenversuch

Wasser mit Cr^{VI} -Konz. von 4.5mg/l wird durch unverschmutztes Aquifermaterial gepumpt:



Cr^{VI} -Konzentration nimmt innerhalb der Säule um ca. 15% ab.