

**AUSWAHL UND EINSATZ VON  
EISENHALTIGEN FÜLLMATERIALIEN FÜR  
PERMEABLE REAKTIVE BARRIEREN (PRB)  
ZUR IN SITU GRUNDWASSERSANIERUNG  
AM BEISPIEL EINES CHROMATSCHADENFALLS**

ABHANDLUNG  
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

SVEN CHRISTIAN KÖHLER

Dipl.-Ing. TU Braunschweig

geboren am  
14. Januar 1972  
in Siegen (Deutschland)

Angenommen auf Antrag von

Referentin: Dr. Rita Hermanns Stengele  
Korreferenten: Prof. Dr. Peter Baccini  
Prof. Dipl.-Ing. Harald Burmeier  
Dr. Günter Kahr

2004

## Kurzfassung

Thema der vorliegenden Abhandlung ist die Planung und Herstellung einer Permeablen Reaktiven Barriere (PRB) als Demonstrationsobjekt an einem konkreten, mit Chromat belasteten Industriestandort, einem Holzimprägnierwerk in Willisau (Kanton Luzern). Dieses Projekt wurde vom Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) im Rahmen der Förderung von Umwelttechnologie massgeblich unterstützt. Im Vordergrund der steht die wissenschaftliche Untersuchung möglicher Füllmaterialien für die PRB. Zu diesem Zweck wurde ein umfangreiches Versuchsprogramm ausgearbeitet, das in einen geotechnischen und einen geochemischen Teil zu untergliedern ist.

Aus geotechnischer Sicht sind die Zusammenhänge zwischen Korngrössenbereich, Kompressionsverhalten, Porosität und hydraulischer Durchlässigkeit im Hinblick auf eine langfristig stabile Hydraulik der Sanierungsmassnahme relevant. Es wird gezeigt, dass die Abnahme der Porosität und der hydraulischen Durchlässigkeit infolge Kompression durch Überlagerungsdruck bei nicht bindigen Materialien in der Regel nicht signifikant ist. Tonhaltige Materialien hingegen sollten aufgrund ihres ausgeprägten Zeit-Setzungsverhaltens nur oberflächennah eingesetzt werden.

Im geochemischen Teil werden vor allem eisenhaltige Materialien untersucht, da bestimmte Wechselwirkungen zwischen Eisen und Chromat aus früheren Untersuchungen anderer Autoren aus der Literatur bekannt sind. Zunächst wird anhand von Batchversuchen eine Vorauswahl an reaktiven Materialien getroffen, die für die Entfernung von Chromat aus wässriger Lösung geeignet sind. Anschliessend werden Säulenversuche und mineralogische Untersuchungen durchgeführt, um den Chromatrückhalt und begleitende Prozesse unter realitätsnahen Strömungsbedingungen zu untersuchen.

Die zu beobachtenden Prozesse sind in adsorptive und reduktive Mechanismen zur Entfernung von Chromat aus wässriger Lösung zu unterteilen. Unter den verwendeten reaktiven Materialien weist elementares (nullwertiges) Graugusseisen besonders gute Ergebnisse auf. Chromat wird in den Säulenversuchen mit Grauguss-Eisenspänen über eine lange Versuchsdauer und nach stets kurzer Reaktionszeit vollständig reduziert. Es wird gezeigt, dass ein deutlicher Zusammenhang zwischen einer hohen Korrosionsrate des verwendeten Eisenmaterials, verbunden mit der Präsenz von Eisen(II)-Ionen in Lösung und einer schnellen Reaktionskinetik mit Chromat besteht. Korrosionsrate und Reaktionskinetik sind in hohem Masse pH-abhängig. Ein sinkender pH-Wert ruft eine erhöhte Korrosionsrate, verbunden mit einer gesteigerten Reaktionskinetik zwischen Eisen und Chromat hervor. Daraus lässt sich schlies-

sen, dass Prozesse, die zur Entfernung von Chromat aus wässriger Lösung führen, in erster Linie als Redoxreaktionen zwischen Eisen(II)-Ionen und Chromat-Ionen in der Lösung stattfinden. Oberflächenreaktionen zwischen elementarem Eisen und Chromat finden nicht in bedeutendem Umfang statt.

Infolge von Ausfällungsprozessen lagern sich Korrosionsprodukte auf der Oberfläche des reaktiven Materials ab, die zu einer Einschränkung des durchströmbareren Porenraums und letztendlich zu einer erheblichen Reduzierung der hydraulischen Durchlässigkeit führen können. Als Ursache werden unter Laborbedingungen besonders Reaktionen zwischen gelösten Eisen(II)-Ionen und gelöstem Sauerstoff festgestellt. In mikroskopischen Untersuchungen wird gezeigt, dass diese Reaktionen zur Ausfällung von weitgehend amorphen, schwammartigen Eisenoxidhydraten auf der Anstromseite des reaktiven Materials führen. Die Konzentration gelösten Sauerstoffs im Grundwasser ist demnach als wichtiger Einflussparameter bei der Planung einer PRB anzusehen.

Als Konsequenz aus den Laboruntersuchungen wurde bei der Umsetzung am Standort Willisau ein 1 : 3 Gemisch aus grobkörnigen Grauguss-Eisenspänen (Korndurchmesser: 3 bis 6 mm) und Kiessplitt (2 bis 5 mm) ausgewählt. Durch den reduzierten Eisenanteil wird die lösliche Eisenmenge begrenzt. Die lokalen Ausfällungsprozesse kommen zum Erliegen, bevor der durchströmbarere Porenraum so weit verringert ist, dass die Gesamthydraulik beeinträchtigt wird.

Die in Willisau erstellte Permeable Reaktive Barriere wurde als Pilot-Massnahme in einer neuartigen Form konzipiert, die als „Permeable Reaktive Pfahlreihe“ (PRP) bezeichnet wird. Dabei sind insgesamt zehn Bohrpfähle mit einer Tiefe von 23 m und einem bestimmten Abstand zueinander angeordnet. Es wurde ein Teilbereich mit einer einfachen Pfahlreihe und ein Teilbereich mit einer doppelten Pfahlreihe hergestellt. Bei dem Konzept der einfachen Pfahlreihe wird die Freisetzung und dispersive Ausbreitung von Eisen(II)-Ionen im Abstrom der Pfähle gezielt zur Immobilisierung von Chromat eingesetzt.

Ein umfangreiches Monitoringsystem ermöglicht eine tiefendifferenzierte Probenahme von Wasserproben und Feststoffproben aus dem Bereich des reaktiven Materials. Darüber hinaus befinden sich je zwei Multilevel Grundwassermessstellen unmittelbar vor und hinter der PRP. Über das gesamte Areal und Nachbarbereiche sind insgesamt 20 weitere Grundwassermessstellen vorhanden. Durch dieses Monitoringsystem wurden die Voraussetzungen für weitergehende Untersuchungen geschaffen.

## Abstract

The topic of this thesis is the planning and realisation of a Permeable Reactive Barrier (PRB) as demonstration object at a chromate contaminated industrial site, which is a wood impregnation plant in Willisau (canton Lucerne). This project was supported by the Swiss Agency of Environment, Forest and Landscape (SAEFL). The major task was a scientific investigation of candidate filling materials for the PRB. For this purpose, an extensive experimental programme was carried out which can be divided into a geotechnical and a geochemical part.

From geotechnical point of view, the interactions between grain size distribution, compressibility, porosity and hydraulic conductivity are relevant issues in view of stable hydraulics of the PRB. It is shown that loss of porosity and permeability due to compression (e.g. by normal ground pressure) is a minor problem with non-cohesive reactive materials. However, clayey materials should only be used at small depth (i.e. close to the ground surface), because of their consolidation characteristics.

In the geochemical part, mainly iron-bearing materials are examined, since favourable interactions between iron and chromate are known from earlier studies (e.g. SASS & RAI, 1987; RAI et al., 1989, PALMER & WITTBRODT, 1991). In the first step, a preselection of reactive materials capable of removing chromate from aqueous solution is made by performing batch tests. Subsequently, column tests and mineralogical investigations are carried out to examine the retardation of chromate migration and concomitant processes under realistic flow conditions.

The observed processes for removal of chromium from aqueous solution comprise adsorptive and reductive mechanisms. Among the tested materials, especially zero-valent grey cast iron shows good results. In long-term column tests with grey cast iron filings, chromate is completely reduced after a short residence time within the column. A clear correlation between high corrosion rate of the used iron material, combined with the presence of iron(II)-ions in solution and a fast reaction rate of chromate is shown. Corrosion rate and reaction kinetics are highly pH-dependent. Decreasing pH causes increasing corrosion rate, resulting in enhanced reaction kinetics between iron and chromate. A conclusion is that chromate removal from aqueous solution is primarily a redox-reaction between iron(II)-ions and chromate-ions that happens in solution. Surface reactions between zero-valent iron and chromate do not take place in considerable amounts.

Due to precipitation processes, corrosion products settle on the grain surface of the reactive material. This can lead to a decline of the effective pore volume and finally to

a significant deterioration of the hydraulic conductivity. Under laboratory conditions, the main reason for pore volume loss due to precipitation is the reaction between dissolved iron(II)-ions and dissolved oxygen. Microscopic examinations show that these reactions lead to largely amorphous, spongy iron oxides/hydroxides on the up-gradient side of the reactive material. Hence, dissolved oxygen in groundwater has to be considered an important parameter planning a PRB.

For the implementation at the industrial site in Willisau, a 1 : 3 mixture of coarse grained grey cast iron filings (3 to 6 mm grain size) and gravel (2 to 5 mm) was chosen, as a consequence of the laboratory results. Due to the reduced iron content, the amount of dissolvable iron is diminished. Thus, local precipitation processes stop before the effective pore volume is reduced too much and before the entire hydraulics of the remediation system is affected.

The pilot-scale Willisau PRB is designed in a novel shape that is called a "Permeable Reactive Array of Piles" (PRAP). Ten drilled piles with a diameter of 1.3 m were bored to a depth of 23 m and filled with the reactive material. The piles are partly arranged in a single and a double array of piles. The concept of the single PRAP uses the release and transversal dispersive spread of iron(II)-ions downgradient of the piles for immobilisation of chromate.

An extensive monitoring system allows for multilevel sampling of water and of solid reactive material. Furthermore, two multilevel groundwater sampling wells are installed before and after the PRAP. Across the industrial plant and neighbouring areas, 20 additional monitoring wells are available for groundwater sampling. Hence, the preconditions for future investigations are set.