

Masterarbeit

Reaktionskinetik zu Schadstoffentfernung aus aquatischen Systemen an nullwertigem Eisen

erstellt für

**Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und
Entsorgungstechnik**

Vorgelegt von:

Dipl.-Ing.(FH) Daniel Siegfried Mosinzer
m0835386

Betreuer/Gutachter:

Dipl.-Ing. Peter Müller
O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Karl E. Lorber

Leoben, 30.05.2010

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese vorliegende Masterarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer am Institut für Ver- und Entsorgungstechnik, Herrn Dipl.-Ing. Müller, der durch seine Betreuungstätigkeit maßgeblich am Gelingen dieser Masterarbeit beteiligt war.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Karl E. Lorber sowie den Mitarbeitern im umwelttechnischen Labor des Institutes für Ver- und Entsorgungstechnik für die Unterstützung bedanken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank aber meinen Eltern, die mir das Studium an der Montanuniversität Leoben ermöglicht haben.

Kurzfassung

Reaktionskinetik zu Schadstoffentfernung aus aquatischen Systemen an nullwertigem Eisen

In dieser Arbeit wird überblicksmäßig die Schadstoffentfernung aus aquatischen Systemen an nullwertigem Eisen mit den dazugehörigen physikalisch-chemischen Grundlagen betrachtet. Dabei wurde aus entsprechender Literatur das mit Fe^0 behandelbare Schadstoffspektrum zusammengefasst und ausgewählte Parameter im Labor genauer untersucht. Die Laborversuche gliederten sich in Batch- und Wirbelbettversuche, wobei die Auswertung der Versuchsergebnisse in Hinblick auf die Reaktionskinetik durchgeführt wurde. Das beinhaltete unter anderem die Reaktionsordnung sowie die Halbwertszeit. Ein weiterer Teil der Auswertung bestand darin, auf die vorhandenen Entfernungsmechanismen wie etwa Reduktion oder Adsorption zu schließen. Die Eliminationsraten der einzelnen Schadstoffe wurden miteinander verglichen und schlussendlich auf die Ergebnisse der gesammelten Literatur Bezug genommen.

Abstract

Reaction kinetics of pollutant elimination in aquatic systems with zero valent iron

This Master's thesis presents an overview of pollutant elimination in aquatic systems with zero valent iron based on chemical and physical aspects. As a result of extensive literature research a spectrum of harmful substances treatable with zero valent iron is summarized and selected substances were tested with zero valent iron in a laboratory. The laboratory work was structured in batch- and fluid bed experiments, whereby the results were utilized with respect to reaction kinetics. This contains the kinetic order and half-life. Another part of the practical work was to suggest the existing elimination mechanism like reduction or adsorption. The decrease rates of all tested harmful substances are compared with each other and to the published results in the summarized literature.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	4
1.1	Problemstellung und Zielsetzung	4
2	GEOCHEMISCHE BARRIEREN ZUR GRUNDWASSERSANIERUNG	5
2.1	Reaktive Wände.....	5
2.2	Elementares Eisen – Herkunft	7
2.2.1	Weitere Branchen	8
3	FE⁰-REAKTIONSWÄNDE – CHEMISCHE GRUNDLAGEN	9
3.1	Allgemeines	9
3.2	Elektrochemisches Potential (Redoxpotential).....	9
3.3	Reaktionskinetik.....	15
3.3.1	Geschwindigkeitsgesetze und Geschwindigkeitskonstanten	15
3.3.2	Reaktionsordnung	16
3.3.3	Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes.....	16
3.3.4	Zusammenfassung	17
3.3.4.1	Reaktion nullter Ordnung	17
3.3.4.2	Reaktion erster Ordnung.....	18
3.3.4.3	Reaktion zweiter Ordnung.....	18
3.3.4.4	Reaktion pseudo-erster Ordnung	19
3.3.5	Halbwertszeit	19
3.3.6	Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten	19
4	SCHADSTOFFSPEKTRUM.....	21
4.1	Anorganische Schadstoffe behandelbar mit Fe ⁰	21
4.1.1	Allgemein.....	21
4.1.2	Chromat.....	21
4.1.2.1	Reaktionskinetik und Einflussfaktoren.....	23
4.1.3	Arsen	26
4.1.3.1	Reaktionskinetik und Einflussfaktoren.....	27
4.1.4	Selen	28
4.1.4.1	Reaktionskinetik und Einflussfaktoren.....	28

4.1.5	Uran.....	28
4.1.5.1	Reaktionskinetik und Einflussfaktoren.....	29
4.1.6	Quecksilber.....	30
4.1.6.1	Reaktionskinetik und Einflussfaktoren.....	30
4.1.7	Kupfer, Zink	31
4.1.7.1	Reaktionskinetik und Einflussfaktoren.....	31
4.1.8	Aluminium, Blei, Cadmium, Mangan, Nickel.....	32
4.1.8.1	Reaktionskinetik und Einflussfaktoren.....	33
4.1.9	Molybdän, Vanadium	33
4.1.10	Kobalt	36
4.1.11	Nitrat, Bromat, Chlorat	37
4.1.11.1	Reaktionskinetik und Einflussfaktoren.....	38
4.1.12	Phosphat	39
4.1.12.1	Reaktionskinetik und Einflussfaktoren.....	40
4.2	Organische Schadstoffe behandelbar mit Fe ⁰	42
4.2.1	Allgemein.....	42
4.2.2	CKW	42
4.2.2.1	Reaktionskinetik und Einflussfaktoren.....	48
4.2.3	Nitroaromate	58
4.2.3.1	Reaktionskinetik und Einflussfaktoren.....	59
4.2.4	Azoverbindungen.....	61
4.2.4.1	Reaktionskinetik und Einflussfaktoren.....	61
4.2.5	Trinitrotoluen.....	61
4.2.5.1	Reaktionskinetik und Einflussfaktoren.....	61
4.2.6	Chlorierte Pestizide (Dichlordiphenyltrichlorethan).....	62
4.2.6.1	Grenzwerte und Wirkung ausgewählter Parameter	63
4.3	Stabilitätsdiagramme ausgewählter Parameter	64
5	VERSUCHSAUFBAU UND BESCHREIBUNG	66
5.1	Batchversuche	66
5.1.1	Chromat.....	67
5.1.2	Aluminium.....	68
5.1.3	Kupfer, Nickel, Zink.....	68
5.2	Wirbelbettversuche	69

6	ERGEBNISSE / DISKUSSION	72
6.1	Ergebnisse Batchversuch	72
6.1.1	Chromat.....	72
6.1.2	Aluminium.....	75
6.1.3	Kupfer, Zink	79
6.1.4	Nickel.....	82
6.1.5	Vergleich Batchversuche	83
6.2	Ergebnisse Wirbelbettversuch	86
6.2.1	Aluminium.....	86
6.2.2	Kupfer.....	92
6.2.3	Nickel.....	95
6.2.4	Vergleich Wirbelbettversuche	96
7	ZUSAMMENFASSUNG	104
8	VERZEICHNISSE	I
8.1	Literatur.....	I
8.2	Abkürzungsverzeichnis	VI
8.3	Abbildungen.....	X
8.4	Tabellen.....	XII

1 Einleitung

Im Grundwasser finden sich häufig gelöste anorganische (Schwermetalle) oder organische Schadstoffe (Halogen-KW, Nitroverbindungen uvm.). Sie stammen z.B. aus dem Bergbau, industriellen Altlasten, Landwirtschaft, Unfällen beim Chemikalientransport oder geochemischen Prozessen (Fräzle et al. 2009, S.168; Umweltbundesamt 2010). Durch die starke Industrialisierung und die damit verbundenen Einflüsse auf die Umwelt und den wichtigsten natürlichen Ressourcen wie Trink- und Brauchwasser, wurde das Interesse an innovativen effizienten nachhaltigen Methoden zur Grundwassersanierung geweckt (Ebert 2004, S.2). Die große Bandbreite an Kontaminationen erfordert eine große Anzahl unterschiedlicher Sanierungskonzepte. Zu den am weitesten verbreiteten Schadstoffen bei Altlasten gehören chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) wie zum Beispiel Trichlorethen (Umweltbundesamt 2010; Ebert 2004, S.13; Bockermann 2005, S.1). Bisherige Erfahrungen mit herkömmlichen Sanierungstechniken bei LCKW-Kontaminationen der gesättigten Bodenzone waren weniger erfolgreich. Das führte dazu, dass intensiv an kostengünstigen in-situ-Sanierungsmaßnahmen gearbeitet wurde, wie z.B. reaktive Wände mit nullwertigem Eisen (Bockermann 2005, S.1). Elementares Eisen lässt sich neben LHKW-Kontaminationen bei einer Reihe von Schadstoffen als Reduktionsmittel einsetzen, organisch sowie anorganisch.

1.1 Problemstellung und Zielsetzung

In dieser Arbeit wird überblicksmäßig die Schadstoffentfernung von organischen sowie anorganischen Parametern aus aquatischen Systemen an nullwertigem Eisen (Fe^0) betrachtet einschließlich der dazugehörigen physikalisch-chemischen Grundlagen wie der Redoxreaktion und der Reaktionskinetik. Es wird das mit Fe^0 behandelbare Stoffspektrum beleuchtet und daraus ausgewählte Parameter im Labor genauer untersucht, um Aussagen über die Effektivität bzw. Anwendbarkeit in einem Feldversuch gewinnen zu können. Neben der Reaktionskinetik werden Einflussfaktoren beleuchtet, die die Schadstoffentfernung hemmen oder auch fördern können. Die Arbeit ist dabei so gestaltet, dass Ergebnisse aus einer Literaturrecherche, wie wissenschaftlichen Publikationen sowie Ergebnisse aus Laboruntersuchungen zusammengetragen werden. Ziel ist es dabei, eine Übersicht über die mit elementarem Eisen behandelbaren Schadstoffe, deren Entfernungsmechanismus sowie Reaktionskinetik zu gewinnen. Schließlich werden Eliminationsraten ausgewählter Schadstoffe (org. und anorg.) gegenübergestellt und mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen.

2 Geochemische Barrieren zur Grundwassersanierung

2.1 Reaktive Wände

„Eine sehr oft praktizierte Reinigungsmethode für kontaminierte Grundwässer besteht darin, das kontaminierte Grundwasser in einem Brunnen hochzupumpen, zu reinigen (z.B. durch Adsorption an Aktivkohle) und dann dem Grundwasser wieder zuzuführen (pump and treat). Eine Alternative zu diesen klassischen Verfahren der ex-situ-Reinigung stellen reaktive Wände dar, die als durchlässige Barrieren in den Grundwasserstrom eingebracht werden (s. Abb. 2.1). Dabei handelt es sich um quer zur Grundwasserfließrichtung orientierte Gräben, die bis zur Unterkante des Aquifers reichen und mit einem Material gefüllt sind, das Wasser hindurch lässt, aber mit den Fremd- oder Schadstoffen darin chemisch reagiert oder um Drainagenrinnen, in denen sich der Reaktand als Füllmaterial befindet.“ (Fränzle et al. 2009, S.168)

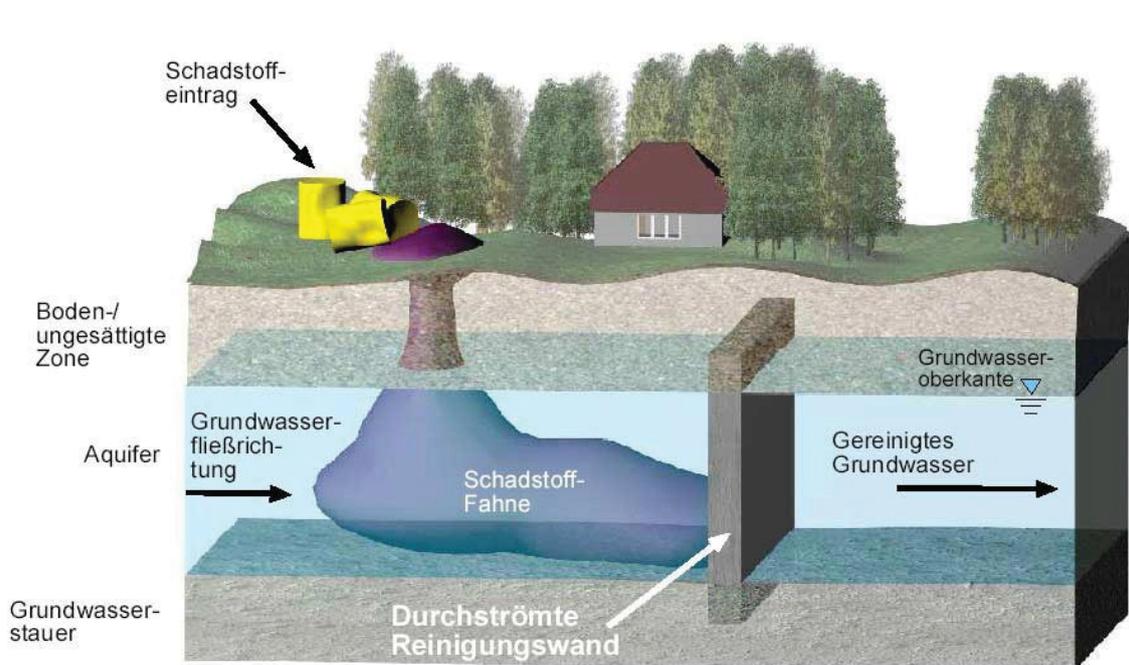


Abbildung 2.1: Schema zur passiven in-situ Grundwassersanierung mit reaktiven Wänden (rubin-online.de)

Es werden zwei Typen von Reaktionswänden unterschieden, durchgehende Reaktionswände (sog. Continuous Walls) und sogenannte Funnel-and-Gate Bauwerke, bei denen Dichtwände (Funnels) den Grundwasserstrom dem in einen Bereich konzentrierten reaktiven Medium (Gate) zuleiten (Ebert 2004, S.9). Reaktionswände können auch nach ihrer Wirkungsweise unterschieden werden (Ebert 2004, S.12):

- pH-Redox-Reaktive Wände
 - „Durch Redoxreaktionen wird der Schadstoff in ungiftige oder immobile Formen überführt. Das reaktive Medium ist dabei Reaktionspartner oder der Katalysator.“
- Sorptionsreaktive Wände
 - „Der Schadstoff wird am reaktiven Medium sorbiert.“
- Fällungsreaktive Wände
 - „Die Reaktion des Grundwassers mit dem eingebrachten Medium führt zur Änderung der geochemischen Milieubedingungen, sodass der Schadstoff gefällt wird.“
- Emissions-Wände
 - „Setzen Substrate oder Reaktionspartner frei, die in der Reaktionswand oder auch im Abstrom der Reaktionswand zur Umwandlung bzw. Festlegung der Schadstoffe führen.“
- Kombi-Wände
 - „Kombination verschiedener Materialien zur Reinigung komplexerer Schadstoffgemische.“

Bei redoxreaktiven Wänden wird z.B. elementares Eisen, alleine oder in Kombination mit anderen Materialien, als reaktives Medium eingesetzt. Die Bedeutung von elementarem Eisen als reaktives Medium kommt von der Anwendbarkeit bei den am häufigsten auftretenden Grundwasserkontaminationen (halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe) sowie vielen weniger häufig auftretenden Grundwasserschäden. Elementares Eisen wird als umwelttoxisch unbedenkliches Massengut kostengünstig hergestellt, sodass es auch in großen Mengen verfügbar ist. (Ebert 2004, S.15)

2.2 Elementares Eisen – Herkunft

Die reduktive Wirkung von elementarem Eisen auf gewisse Grundwasserkontaminationen ist schon des Längeren bekannt. Dabei kann von einer großen Produktpalette eisenhaltiger industriell hergestellter Materialien ausgewählt werden. Es gibt eine Fülle von wissenschaftlichen Publikationen, in denen unterschiedliche Eisenprodukte als reaktives Material im Labormaßstab untersucht wurden (Köhler 2004, S.53). Köhler untersuchte beispielsweise unterschiedliche reaktive Materialien für die Chromatreduktion. Dabei kamen sowohl natürliche eisenhaltige Mineralien als auch industriell hergestellte Eisenprodukte zur Anwendung. Neben den reduktiven Eigenschaften von Eisen wurde zusätzlich auch das adsorptive Verhalten aufgrund großer spezifischer Oberflächen bei der Auswahl der Materialien für die Laborversuche miteinbezogen, weil diese einen zusätzlichen Stoffrückhalt bewirken und die für die Redoxreaktion erforderliche Kontaktzeit zwischen den Reaktanden erhöht. In der folgenden Tabelle sind einige eisenhaltige Füllmaterialien, die im Labormaßstab für die Chromatreduktion untersucht wurden, aufgelistet (Köhler 2004, S.52).

Tabelle 2.1: Eisenhaltige Materialien und diverse Lieferanten (Köhler 2004, S.53)

Bezeichnung	Beschreibung	Herkunft / Lieferant
Eisen-Pellets	Industrielle Eisen-Pellets (Fe ⁰)	Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH (D)
Eisenschwamm	Industrielle Eisen-Pellets (Fe ⁰)	Hamburger Stahlwerke GmbH (D)
Fe-Bentonit	Modifizierter Bentonit (eisenhaltig)	IKO Erbslöh GmbH (D)
Fe-Clinoptilolit	Modifizierter Zeolith (eisenhaltig)	IKO Erbslöh GmbH (D)
Fe-Pulver	Elementares Eisen (Fe ⁰)	Fluka AG
Grauguss (Fe ⁰)	Aufbereitete Grauguss-Späne	Gotthart Maier Metallpulver GmbH (D)
Hämatit	Rohstoff für die Eisenverhüttung	Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH (D)
Hammerschlag	Industrielles Eisen-Mischoxid	Gotthart Maier Metallpulver GmbH (D)

Dem Raum Obersteiermark kommt eine besondere Rolle in der metallverarbeitenden Industrie zu. Durch die jahrhundertlange Tradition der Erzgewinnung (z.B. am Erzberg) bzw. der Hüttenindustrie sind in der Region eine Fülle von Unternehmen im Bereich Metallurgie entstanden. Unternehmen wie die Voest Alpine in Donauwitz oder Böhler in Kapfenberg sowie zahlreiche kleinere Firmen, die im Bereich der Metallverarbeitenden Industrie, sowie Vertrieb und Recycling tätig sind, prägen die wirtschaftliche Struktur dieser Region.

2.2.1 Weitere Branchen

Neben der Grundwassersanierung wird Eisen auch als Reduktionsmittel für Chromat in der Zementindustrie eingesetzt. Durch Oxidation des natürlich vorkommenden Chrom(III) kann beim Brennen von Zementrohstoffen in sauerstoffreicher Atmosphäre Chrom(VI) entstehen. Damit die Chrom(VI)-Konzentration im Zement vermindert wird, werden Reduktionsmittel bei der Zementherstellung wie Eisen(II)- und Zinn(II)sulfat eingesetzt (Pircher & Sonderegger 2007, S.37).

Weiters erfolgt in CP-Anlagen für anorganisch belastete Sonderabfälle, bei flüssigen chromathaltigen Abfällen oder in Abwasserbehandlungsanlagen bei chromhaltigen Abwässern die Chromatreduktion ebenfalls mit zweiwertigem Eisen (www.abfall-nrw.de, Stand 2007). Ein Gebrauch von Eisen in elementarer Form ist bei diesen Beispielen nicht bekannt, wobei die Ergebnisse vieler Untersuchungen zeigen, dass es definitiv ein breites Spektrum für die Anwendung von Eisen in seiner elementaren Form gibt.

3 Fe⁰-Reaktionswände – chemische Grundlagen

3.1 Allgemeines

Um die Schadstoffentfernung aus aquatischen Medien an nullwertigem Eisen genauer beleuchten zu können, muss der dahinter steckende Chemismus verstanden werden. Bevor die einzelnen mit nullwertigem Eisen behandelbaren Schadstoffe aufgeführt werden, folgt die Erläuterung der chemischen Grundlagen, die zum Verständnis der Reaktionsprozesse zwischen den im Grundwasser gelösten Schadstoffen und den eisenhaltigen reaktiven Materialien beitragen.

3.2 Elektrochemisches Potential (Redoxpotential)

Oxidations- bzw. Reduktionsmittel sind keine universell anwendbaren Reagenzien, weil ein bestimmter Stoff nicht von jedem anderen Stoff Elektronen aufnehmen oder an ihn abgeben kann. Die Oxidations- oder Reduktionswirkung eines Stoffes hängt von der Art des zu oxidierenden oder reduzierenden Reaktionspartners ab. Wenn man die unterschiedliche Oxidations- und Reduktionswirkungen von Stoffen quantitativ erfassen will, muss die treibende Kraft des Elektronenübergangs ermittelt werden. (Köhler 2004, S.18)

Durch das Lösungsbestreben der Metalle wird an der Grenzfläche Metall-Lösung eine elektrische Doppelschicht ausgebildet, die aus gelösten Metall-Ionen (Kationen) und im Metall zurückgebliebenen Elektronen besteht. Dadurch entsteht an der Metalloberfläche ein Potential. In einem Modell eines räumlich getrennten, isolierten galvanischen Halbelements ergibt sich dadurch im Metall ein „Elektronendruck“, der je nach Menge der in Lösung gehenden Ionen unterschiedlich hoch ist. Fügt man zwei Halbelemente, welche jeweils unterschiedlichen Elektronendruck besitzen, zu einem galvanischen Element zusammen, erfolgt aufgrund des Potentialunterschiedes ein Elektronenübergang. Dieses Wandern der Elektronen ist in Form eines elektrischen Stromes messbar. Die Potentialdifferenz zwischen Metalloberfläche und Elektrolytlösung bestimmt die Richtung des Elektronenübergangs. Dabei geht das Metall, welches die höhere Potentialdifferenz gegen die Lösung besitzt, in Lösung und bildet die Anode des galvanischen Elements. Die Vorgänge der Metallauflösung werden mittels einer schematisierten elektrochemischen Zelle aus Kupfer und Silber veranschaulicht. Die Kupferelektrode taucht in eine Kupfernitratlösung, die Silberelektrode in eine Silbernitratlösung. Die Halbzellen sind verbunden durch einen Elektronenleiter und einen Ionenleiter (Salzbrücke). Das Reduktionspotential von Kupfer (Reduktionsmittel) ist niedriger als das von Silber (Oxidationsmittel) und deshalb gehen mehr Ionen bei der Kupferelektrode in Lösung als an der Silberelektrode. An der Kupferelektrode ist die negative Ladung höher als an der Silberelektrode und es entsteht eine Spannung, bei der Elektronen zur Silberelektrode gedrückt werden.

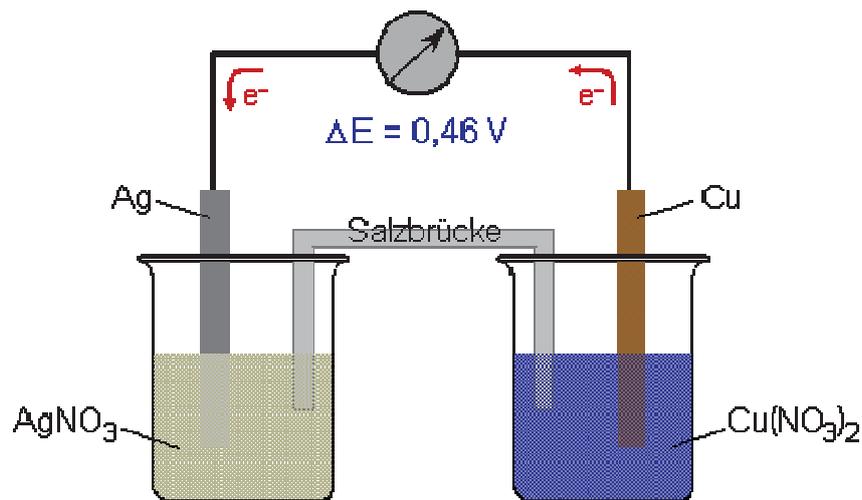


Abbildung 3.1: Elektrochemische Zelle (chemie-uni-erlangen.de)

Das elektrochemische Potential einer Halbzelle ist demnach ein Maß für die Triebkraft der Metallauflösung und wird durch die Nernst'sche Gleichung beschrieben:

Gl. 3.1

$$E_h = E_{h_0} + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

E_h : Redox- bzw. Elektroden-Potentialspannung, bezogen auf die Potentialspannung der Wasserstoffelektrode

E_{h_0} : Normalpotentialspannung bei Standardbedingungen

R : Universelle Gaskonstante: 8,314 [J/K*mol]

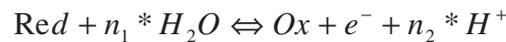
z_e : Zahl der abgegebenen Elektronen je Formelumsatz

F : Faraday-Konstante: 96.485 [C/mol]

$\frac{[Ox]}{[Red]}$: Quotient der Aktivitäten von oxidiertem und reduziertem Spezies

Anstelle der Aktivität kann näherungsweise die Konzentration in [mol/l] verwendet werden. Setzt man die entsprechenden Werte in die Nernst'sche Gleichung ein, so folgt bei 25°C für die allgemeine Redoxreaktion die Form:

Gl. 3.2



Gl. 3.3

$$Eh = Eh_0 + \frac{0,059}{z_e} * \lg \left[\frac{[\text{Ox}] * [\text{H}^+]^{n_2}}{[\text{Red}]} \right]$$

Die Aktivität (Konzentration) des Wassers wird gleich eins gesetzt und fällt somit im Massenwirkungsprodukt der Reduktionsseite nicht ins Gewicht. Man erkennt, dass die oxidierende bzw. reduzierende Wirkung eines Redoxpaares von den Konzentrationen aller beteiligten Reaktionspartner abhängt. Dieser Einfluss ist besonders gut ausgeprägt, wenn die Konzentrationen im Massenwirkungsprodukt in derselben Größenordnung vorkommen. Insbesondere gilt das bei vielen Redoxsystemen für die H⁺-Ionen, sodass die Oxidations- und Reduktionsstärke des entsprechenden Redoxpaares vom pH-Wert der Lösung abhängt. (Köhler 2004, S.20,21; Atkins 2006)

Ein unmittelbares Maß dafür, wie edel oder unedel ein Metall im Vergleich zu einem anderen Metall ist, ist das Standardnormpotential Eh_0 . Für Eisen gilt:

Gl. 3.4

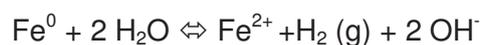


Gl. 3.5



Aufgrund seines niedrigen Redoxpotentials ($Eh_0 = -0,44 \text{ V}$) ist elementares Eisen unter neutralen pH-Bedingungen nicht stabil, sodass sich Fe⁰ bei Kontakt mit Wasser unter Bildung von elementarem Wasserstoff zersetzt. (Ebert 2004, S.16)

Gl. 3.6



Diese Reaktion wird als anaerobe Korrosion bezeichnet und führt zur Bildung von zweiwertigem Eisen (Fe(II)) und zu einem Anstieg des pH-Wertes. Das entstandene zweiwertige Eisen wird zum Teil als Ion (Fe²⁺) in die Lösung abgegeben und zum Teil in oxidischen und hydroxidischen Präzipitaten festgelegt (Abbildung 3.2). (Ebert 2004, S.16)

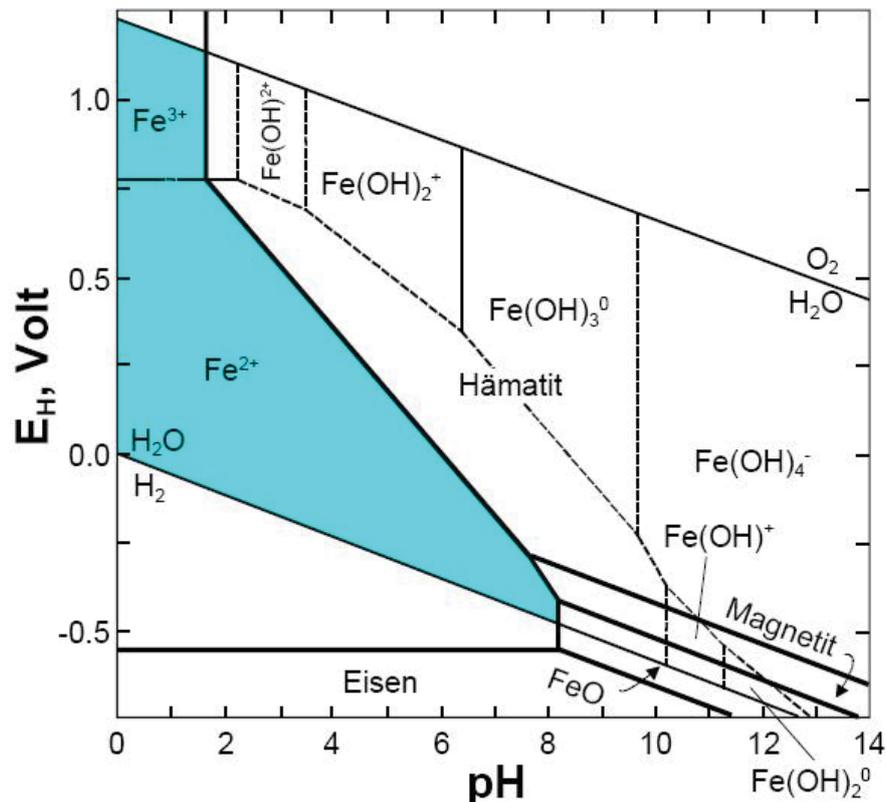
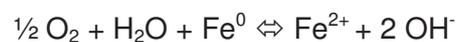


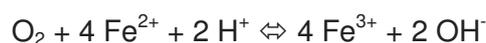
Abbildung 3.2: Eh-pH-Diagramm für das Eisen-Wasser System bei 25°C (Ebert 2004, S.17)

In einigen Laborversuchen wurden die Reaktionen von Eisen mit Wasser untersucht und es konnten einige Mineralphasen, wie z.B. Magnetit oder FeO, als Fe(II)-Senke entdeckt werden. Beim Nachweis von Fe(III)-haltigen Mineralphasen wurde festgestellt, dass zumindest ein Teil des Eisens auch unter anoxischen Bedingungen höher oxidiert wird. Bei stärkeren Oxidationsmittel wie Sauerstoff oder Nitrat reagieren diese mit nullwertigem oder auch zweiwertigem Eisen, wobei verstärkt Fe(III) gebildet wird, welches aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Form von Oxiden und Hydroxiden der Lösung entzogen wird. Dies wird als aerobe Korrosion bezeichnet und sieht wie folgt aus (Ebert 2004, S.16):

Gl. 3.7



Gl. 3.8



Gl. 3.9



Bei einer Redoxreaktion erfolgt ständig eine Reduktion und eine Oxidation und deshalb herrscht an der Anode sowie an der Katode ein stoffeigenes Potential. Die Differenz der Potentiale ergibt die resultierende elektrochemische Kraft ($E_{h_{\text{Korr}}}$) der Gesamtreaktion:

Gl. 3.10

$$E_h = E_{h_{\text{O}_2}} - E_{h_{\text{Fe}}} \rightarrow E_{h_{\text{Korr}}}$$

$E_{h_{\text{Korr}}}$ ist für die Korrosionsreaktion die treibende Kraft. Solange diese Kraft größer ist als E_h der entsprechenden Halbreaktion, können Korrosionsprozesse ablaufen. (Ebert 2004, S.22)

Folgende Tabelle zeigt einen Auszug der elektrochemischen Spannungsreihe einiger ausgewählter Reaktionen, die für ein weiteres Kapitel in dieser Arbeit (mit Fe⁰ behandelbare Schadstoffe) von Bedeutung sind.

Tabelle 3.1: Standardreaktionspotential von verschiedenen Grundwasserschadstoffen (Hsing-Lung et al. 2007, S.26)

Spezies	Reaktion	Standardreaktionspotential
Fe ²⁺	$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,447 V
Cu ²⁺	$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}^0$	+0,337 V
Pb ²⁺	$\text{Pb}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Pb}^0$	-0,1262 V
As ⁵⁺	$\text{AsO}_4^{3-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 5 e^- \rightarrow \text{As}^0 + 8 \text{OH}^-$	-1,39 V
Cr ⁶⁺	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 e^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,232 V
Cr ³⁺	$\text{CrO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 e^- \rightarrow \text{Cr}^0 + 4 \text{OH}^-$	-1,2 V
BrO ₃ ⁻	$\text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 3 \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Fe}^{2+}$	+1,88 V
ClO ₃ ⁻	$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 3 \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Fe}^{2+}$	+1,89 V
NO ₃ ⁻	$\text{NO}_3^- + 10 \text{H}^+ + 4 \text{Fe}^0 \rightarrow \text{NH}_4^0 + 3 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{Fe}^{2+}$	+1,32 V

In Fe⁰-Reaktionswänden stehen als Reaktionspartner nicht nur das nullwertige Eisen sondern auch gelöstes und mineralgebundenes zweiwertiges oder dreiwertiges Eisen zur Verfügung, wobei das elementare Eisen jedoch immer als finaler Elektronendonator wirkt. Außerdem können auch Wasserstoff oder oberflächengebundenes und aktiveres Fe²⁺ als Reaktionspartner auftreten. Weiters können die verschiedenen Oberflächen als Sorptionspartner oder Katalysator wirksam sein. Der bei der Korrosionsreaktion auftretende pH-Anstieg bewirkt die Fällung von Metallhydroxiden. Fe⁰ kann als Füllmaterial in pH-redoxreaktive, sorptionsreaktive und fällungsreaktive geochemische Barrieren eingesetzt

werden. Daraus resultiert ein breites Anwendungsspektrum für organische und anorganische Belastungen im Grundwasser. (Ebert 2004, S.16,17)

Tabelle 3.2 zeigt einen Ausschnitt aus dem Stoffspektrum von mit Fe⁰ behandelbaren Grundwasserbelastungen. Einzelne Parameter werden in späteren Kapiteln genauer behandelt.

Tabelle 3.2: Stoffspektrum von mit Eisen behandelbaren Grundwasserbelastungen (Ebert 2004, S.18)

Organische Substanzen	Anorganische Stoffe
<u>Halogenierte Methane</u> Tetrachlormethan (CT) Trichlormethan (TCM) Tribrommethan (TBM) Dibromchlormethan (DBCM) Bromdichlormethan (BDCM) Dibrommethan (DBM) Brommethan (MBM)	<u>Schwer- und Halbmetalle</u> Chrom Nickel Blei Uran Technetium Eisen Mangan Selen Arsen Kupfer Kobalt Cadmium Zink Vanadium
<u>Halogenierte Ethane</u> Hexachlorethan (HCA) 1,1,2,2-Tetrachlorethan (1122TeCA) 1,1,1,2-Tetrachlorethan (1112TeCA) 1,1,1-Trichlorethan (111TCA) 1,1-Dichlorethan (11DCA) 1,2-Dibromethan (12DBA) 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (Freon113)	
<u>Halogenierte Ethene</u> Perchlorethen (PCE) Trichlorethen (TCE) cis-1,2-Dichlorethen (cis-DCE) trans-1,2-Dichlorethen (trans-DCE) 1,1-Dichlorethen (1,1-DCE) Monochlorethen (VC)	<u>Andere</u> Nitrat Phosphat Sulfat
<u>Halogenierte Propane</u> 1,2,3-Trichlorpropan (123TCP) 1,2-Dichlorpropan (12DCP) 1,3-Dichlorpropan (13DCP) 1,2-Dibrom-3-chlorpropan (12DB3CP)	
<u>Andere</u> 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) Cyclotrimethylentrinitramin (RDX) N-nitrosodimethylamin (NDMA) 2-Nitrotoluol (2NT) Azo-Farbstoffe	

3.3 Reaktionskinetik

Die Reaktionsgeschwindigkeit beschäftigt sich mit der Geschwindigkeit und dem Mechanismus des Ablaufes einer Reaktion. Bei der Betrachtung von Reaktionsgeschwindigkeiten werden wesentlich zwei Ziele verfolgt: Erstens ist es aus praktischen Gründen wichtig zu wissen, wie schnell eine Reaktion zu einer Gleichgewichtsmischung führt. Dabei hängt die Geschwindigkeit dieses Vorgangs unter Umständen von Variablen ab, die beeinflusst werden können, etwa vom Druck, von der Temperatur oder der Anwesenheit eines Katalysators. Gegebenenfalls können die Reaktionen optimiert werden, indem geeignete Parameter vorgegeben werden. Zweitens führt die Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten zu Erkenntnissen über die Mechanismen chemischer Reaktionen, also darüber, wie sich chemische Reaktionen in eine Folge elementarer Schritte auflösen lassen. (Atkins 2006)

3.3.1 Geschwindigkeitsgesetze und Geschwindigkeitskonstanten

In den meisten Fällen sind Reaktionsgeschwindigkeiten proportional zu irgendeiner Potenz der Konzentrationen der Reaktanten. Beispielsweise kann eine Reaktion proportional zu den Konzentrationen zweier Reaktanten A und B sein. Es kann daher

Gl. 3.11

$$v = k[A][B]$$

gelten. Bei diesem Beispiel erscheinen beide Konzentrationen in der ersten Potenz. Die Konstante k wird als Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bezeichnet. Sie hängt nicht von den Konzentrationen der Reaktionspartner, aber von der Temperatur ab. Eine solche experimentell bestimmte Gleichung für die Geschwindigkeit einer Reaktion wird als Geschwindigkeitsgesetz (auch Zeitgesetz) der Reaktion bezeichnet. Genauer gesagt ist ein Geschwindigkeitsgesetz eine Gleichung, die die Geschwindigkeit einer Reaktion zu einem bestimmten Zeitpunkt als Funktion der Konzentration aller an der Reaktion beteiligten Spezies ausdrückt:

Gl. 3.12

$$v = f([A],[B]..)$$

Gelegentlich spiegelt das Geschwindigkeitsgesetz tatsächlich die Stöchiometrie der Reaktion wider. Wenn es sich dabei nicht um Zufall handelt, lassen sich daraus Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen. In der Praxis sind Geschwindigkeitsgesetze von Vorteil, da sie es ermöglichen, aus der Zusammensetzung einer Reaktionsmischung jederzeit die aktuelle Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen, wenn die Geschwindigkeitskonstante

einmal bestimmt wurde. Außerdem muss jeder Mechanismus, der für die Reaktion vorgeschlagen wird, sich zuerst daran messen lassen, ob er mit dem experimentell bestimmten Geschwindigkeitsgesetz im Einklang steht. (Atkins 2006, S.875-880)

3.3.2 Reaktionsordnung

Die Geschwindigkeitsgesetze haben die allgemeine Form

Gl. 3.13

$$v = k[A]^a[B]^b \dots$$

Die Potenz, in der die Konzentration eines bestimmten Teilchens im Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion erscheint, ist die Ordnung der Reaktion in Bezug auf dieses Teilchen. Eine Reaktion mit dem in Gl. 3.11 angegebenen Geschwindigkeitsgesetz ist in den beiden Stoffen A und B jeweils erster Ordnung. Die Gesamtordnung einer Reaktion mit einem Geschwindigkeitsgesetz wie in Gl. 3.13 ist die Summe der Ordnungen bezüglich aller beteiligten Substanzen (a+b+...). Das Geschwindigkeitsgesetz aus Gl.3.11 ist daher insgesamt zweiter Ordnung. Manche Reaktionen haben ein Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung: Ihre Geschwindigkeit hängt nicht von der Konzentration des Ausgangsstoffs ab. (Atkins 2006, S.880, 881)

3.3.3 Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes

Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes ist die Isoliermethode, bei der alle Reaktanten bis auf einen in großem Überschuss eingesetzt werden. Wenn beispielsweise ein Reaktant B in großem Überschuss vorliegt, kann die Konzentration in guter Näherung während des gesamten Reaktionsverlaufes als konstant betrachtet werden. Das tatsächliche Geschwindigkeitsgesetz könnte beispielsweise lauten $v = k[A][B]$; wenn nun [B] näherungsweise durch seinen Anfangswert $[B]_0$ ersetzt wird, kann dafür geschrieben werden

Gl. 3.14

$$v = k'[A] \quad \text{mit}$$

Gl. 3.15

$$k' = k[B]_0$$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz ist nur noch erster Ordnung. Da dies jedoch nur unter besonderen Bedingungen (konstante Konzentration von B) gilt, spricht man auch von einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. Um letzten Endes das vollständige Gesetz

zu bestimmen, muss die Isoliermethode der Reihe nach auf alle Reaktanten angewendet werden, indem jeweils alle anderen Reaktanten im Überschuss eingesetzt werden. Auf diese Weise werden die Teilaspekte des vollständigen Geschwindigkeitsgesetzes betrachtet, das dann aus den Einzeluntersuchungen rekonstruiert werden kann. (Atkins 2006, S.881,882)

3.3.4 Zusammenfassung

3.3.4.1 Reaktion nullter Ordnung

Reaktionen sind in ihrer Geschwindigkeit unabhängig von der Substratkonzentration. Wird die Konzentration gegen die Zeit numerisch aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade, bei halblogarithmischem Auftragen entsteht eine konvex gekrümmte Kurve.

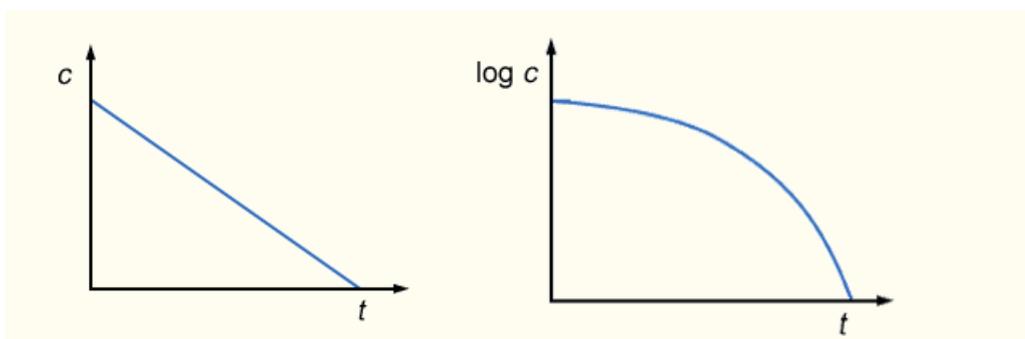


Abbildung 3.3: Reaktionskinetik nullter Ordnung; numerisch und halblogarithmisch aufgetragen (www.chemgapedia.de)

Gl. 3.16

$$\frac{d[A]}{dt} = -k$$

3.3.4.2 Reaktion erster Ordnung

Hier hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration ab.

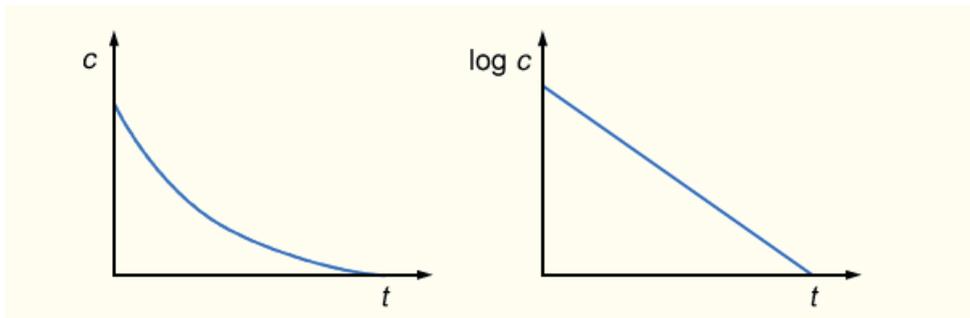


Abbildung 3.4: Reaktionskinetik erster Ordnung; numerisch und halblogarithmisch aufgetragen (www.chemgapedia.de)

Gl. 3.17

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

3.3.4.3 Reaktion zweiter Ordnung

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Konzentration zweier Reaktionspartner ab.

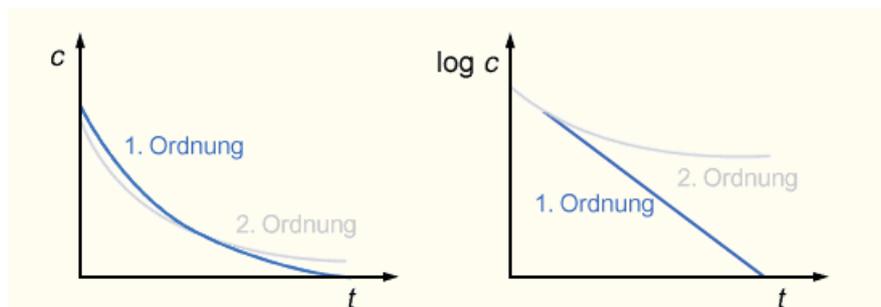


Abbildung 3.5: Vergleich Reaktionskinetik erster und zweiter Ordnung (www.chemgapedia.de)

Gl. 3.18

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$$

3.3.4.4 Reaktion pseudo-erster Ordnung

Liegt einer der Reaktionspartner im Überschuss vor, so ändert sich seine Konzentration während der Reaktion nur unmerklich (bleibt konstant) (Atkins 2006, S.880-882). Bei der Betrachtung von Chromat werden die Ordnungsmodelle genauer vorgestellt. Außerdem werden im Laufe dieser Arbeit weitere Kinetikmodelle vorgestellt (siehe beispielsweise Chromat Kap. 4.1.2 oder CKW Kap. 4.2.2).

3.3.5 Halbwertszeit

Eine nützliche Größe im Zusammenhang mit der Geschwindigkeit einer Reaktion erster Ordnung ist die Halbwertszeit $t_{1/2}$ einer Substanz. Darunter wird die Zeit verstanden, in der die Konzentration der Substanz auf die Hälfte ihres Anfangswertes abnimmt. Die Zeit, in der $[A]$ von $[A]_0$ auf $\frac{1}{2}[A]_0$ fällt, ist für eine Reaktion erster Ordnung folgend gegeben:

Gl. 3.19

$$kt_{1/2} = -\ln\left(\frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0}\right) = -\ln\frac{1}{2} = \ln 2$$

und damit

Gl. 3.20

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Das Entscheidende daran ist, dass für eine Reaktion erster Ordnung die Halbwertszeit eines Reaktanten nicht von seiner Anfangskonzentrationen abhängt. (Atkins 2006, S.886)

3.3.6 Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Geschwindigkeit der meisten Reaktionen nimmt zu, wenn die Temperatur erhöht wird. Beim Auftragen experimentell bestimmter Werte $\ln k$ als Funktion der inversen Temperatur ergibt sich für viele Reaktionen eine Gerade. Mathematisch wird dieses Verhalten durch eine Gleichung mit zwei Konstanten, der Steigung und dem Achsenabschnitt erfasst, was zur Arrhenius-Gleichung führt:

Gl. 3.21

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Der Parameter A heißt präexponentieller Faktor. E_a ist die Aktivierungsenergie und ergibt sich aus der Steigung ($-E_a/R$). R ist die universelle Gaskonstante und T die Temperatur.

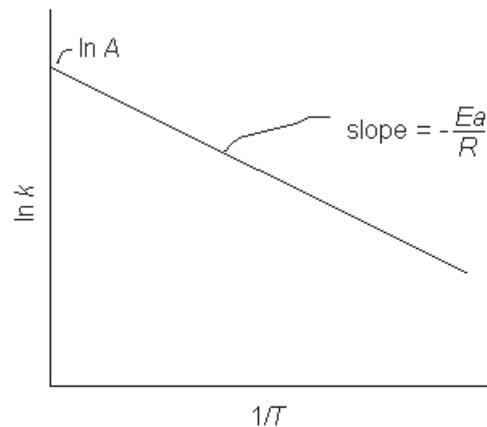


Abbildung 3.6: Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ ergibt eine Gerade, wenn das Verhalten der Reaktion durch die Arrheniusgleichung beschrieben werden kann

Je höher die Aktivierungsenergie ist, desto ausgeprägter hängt die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion von der Temperatur ab (desto steiler steigt die Gerade an). Das heißt, eine hohe Aktivierungsenergie ist gleichbedeutend mit einer starken Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Ist die Aktivierungsenergie gleich null, so lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt nicht durch die Temperaturänderung beeinflussen. Bei einer negativen Aktivierungsenergie nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur ab, was auf einen komplexen Mechanismus hinweist. (Atkins 2006, S.893,894)

4 Schadstoffspektrum

4.1 Anorganische Schadstoffe behandelbar mit Fe⁰

4.1.1 Allgemein

Eine Kombination aus einem chemischen Umsetzungs- mit nachfolgenden Immobilisierungsschritt ist die Fällung von Metallen nach einer Reduktion (Aufnahme von Elektronen, dadurch erfolgt ein Übergang von einer höheren Oxidationsstufe in eine niedrigere). Dazu gehört z.B. die reduktive Behandlung von Chromat (Cr(VI)) oder Uranyl-Verbindungen (U(VI)). Dagegen werden andere anorganische Kontaminationen in Fe⁰-Reaktionsräumen reduziert, ohne dass es zu einer Festlegung der Reaktionsprodukte kommt (z.B. Nitrat), sorptiv gebunden (z.B. Arsenat) oder gefällt werden (z.B. Phosphat). (Handbuch Rubin 2006, S.201)

4.1.2 Chromat

Aufgrund seiner kanzerogenen und mutagenen Wirkung für den Menschen sowie seiner akuten und chronisch toxischen Wirkung auf Bakterien, Pflanzen und Tiere gilt Chromat als Schadstoff (Ebert 2004, S.130). In wässriger Lösung kann das Schwermetall Chrom in seiner dreiwertigen, kationischen Form (Cr(III)) als gut lösliches CrCl₃ oder weniger gut lösliches Cr(OH)₃ vorliegen. In der toxischen, sechswertigen Form (Cr(VI)) kann es als gut lösliches Chromat-Anion (CrO₄²⁻ bzw. HCrO₄⁻) vorhanden sein, in hohen Konzentrationen oder bei niedrigem pH-Wert auch als Dichromat (Cr₂O₇²⁻). Die dreiwertige Form des Chroms ist normalerweise unter natürlichen Bedingungen thermodynamisch am günstigsten. (Köhler 2004, S.22)

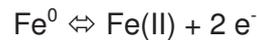
Der Fixierung von Chrom in einer reaktiven Wand mit nullwertigem Eisen geht die abiotische Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) voraus. Am einfachsten kann es folgendermaßen geschrieben werden:

Gl. 4.1



Die für die Reduktion von Chromat benötigten Elektronen werden bei der Oxidation von metallischem Eisen abgegeben. Dabei findet die Oxidation von Fe⁰ zu Fe(III) in zwei Schritten über die Oxidationsstufe Fe(II) statt, welches unter sauren bis leicht alkalischen pH-Bedingungen in der Regel zunächst in gelöster Form vorliegt. (Köhler 2004, S.42,43)

Gl. 4.2



Gl. 4.3



Es kann sowohl das elementare Eisen (Gl.4.4) als auch zweiwertiges Eisen (Gl.4.5) als Reaktionspartner dienen. Gelöstes zweiwertiges Eisen wird rasch durch Chromat zu Fe(III) oxidiert. Weiters kann auch mineralgebundenes Fe(II) wie z.B. Magnetit oder FeS oxidiert werden, sodass die Endprodukte der Redoxreaktion neben Hydroxidionen dreiwertiges Chrom und Eisen sind (Gl.4.6). Unter den gegebenen geochemischen Bedingungen ist das entstehende dreiwertige Chrom stark immobil und wird in Form von Oxiden bzw. Hydroxiden ausgefällt (Gl.4.7, Gl.4.8), wobei die Löslichkeit von Cr^{3+} durch die Bildung von Cr(III)-Fe(III)-Mischhydroxiden weiter vermindert werden kann (Gl.4.9). (Ebert 2004, S.130,131; Handbuch Rubin 2006, S.202; Blowes et al. 2000a, S.125,126)

Gl. 4.4



Gl. 4.5



Gl. 4.6



Gl. 4.7



Gl. 4.8



Gl. 4.9



4.1.2.1 Reaktionskinetik und Einflussfaktoren

Je nach Versuchsbedingungen lassen sich zur Beschreibung der Chrom(VI)-Reduktion neben der Kinetik erster Ordnung die nullte, zweite und partielle Ordnung sowie zwei gekoppelte Funktionen erster Ordnung benutzen. (Rog-Young 2008, S.53)

4.1.2.1.1 Kinetik nullter Ordnung

Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch die sich mit der Zeit veränderbaren Cr(VI)-Gehalte beeinflusst wird, sondern mit einer konstanten Geschwindigkeit abläuft, weist die Cr(VI)-Reduktion eine Kinetik nullter Ordnung auf (Gl. 4.10). Die Reaktionsgleichung ergibt sich durch die Integration der differentiellen Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. 4.11). Die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) der Kinetik nullter Ordnung lässt sich durch $[Cr(VI)_0]/(2*k)$ berechnen. (Rog-Young 2008, S.53)

Gl. 4.10

$$-\frac{dCr(VI)}{dt} = k$$

Gl. 4.11

$$Cr(VI)_t = [Cr(VI)]_0 - k * t$$

Für alle Kinetikmodelle zur Cr(VI)-Reduktion gilt:

$Cr(VI)_t$ Cr(VI)-Gehalt zum Zeitpunkt t (in mg kg⁻¹)

$[Cr(VI)]_0$ Cr(VI)-Anfangsgehalt zum Zeitpunkt t = 0 (in mg kg⁻¹)

t Zeit in h

k Geschwindigkeitskonstante (in mg kg⁻¹ h⁻¹ für nullte Ordnung, in h⁻¹ für erste Ordnung, in kg mg⁻¹ h⁻¹ für zweite Ordnung)

4.1.2.1.2 Kinetik erster Ordnung

Kinetik erster Ordnung liegt vor, wenn die Reaktion mit einer Geschwindigkeit verläuft, die proportional zu dem sich mit der Zeit veränderbaren Cr(VI)-Gehalt ist. Mit der Gleichung 4.12 kann die Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben werden und die Reaktionsgleichung ist eine exponentielle Gleichung (Gl. 4.13). In logarithmischer Form ergibt sich eine lineare Beziehung mit der Steigung von $-k$ (Gl. 4.14). Ändern sich die k-Werte bei verschiedenen Cr(VI)-Anfangsgehalten nicht signifikant, deutet das darauf hin, dass die Cr(VI)-Reduktion

unter den gewählten Versuchsbedingungen einer Kinetik erster Ordnung folgt. Neben der einfachen Funktion erster Ordnung werden auch mehrere Funktionen erster Ordnung zur Beschreibung der Cr(VI)-Reduktion miteinander verbunden wie z.B. zwei gekoppelte Funktionen erster Ordnung. Der $t_{1/2}$ -Wert der Kinetik erster Ordnung lässt sich durch $(\ln 2)/k$ berechnen und hängt dabei vom Cr(VI)-Anfangsgehalt ab. (Rog-Young 2008, S.54)

Gl. 4.12

$$-\frac{dCr(VI)}{dt} = k * [Cr(VI)]_0$$

Gl. 4.13

$$Cr(VI)_t = [Cr(VI)]_0 * e^{(-k*t)}$$

Gl. 4.14

$$\ln Cr(VI)_t = \ln [Cr(VI)]_0 - k * t$$

4.1.2.1.3 Kinetik zweiter Ordnung

Kinetik zweiter Ordnung liegt vor, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu den sich mit der Zeit verändernden Gehalten von zwei miteinander reagierenden Substanzen ist. Dabei hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von den Gehalten an Cr(VI) und der reduzierenden Substanz (RS) ab (Gl.4.15). Kinetik zweiter Ordnung kann bedeuten, dass die Reaktionskinetik in Bezug auf Cr(VI) und der RS jeweils erster Ordnung ist. Sind die Anfangsgehalte der beiden Reaktionspartner gleich ($[Cr(VI)]_0 = [RS]_0$ im Mol-Verhältnis) oder steht die Reaktion zweiter Ordnung allein in Bezug auf Cr(VI), kann die Reaktionsgleichung mit (Gl.4.16) beschrieben werden. Die Gleichung ergibt eine lineare Beziehung mit der Steigung von k. Der $t_{1/2}$ -Wert der Kinetik zweiter Ordnung lässt sich durch $1/([Cr(VI)]_0 * k)$ berechnen. (Rog-Young 2008, S.54)

Gl. 4.15

$$-\frac{Cr(VI)}{dt} = k * [Cr(VI)]_0 * [RS]_0$$

Gl. 4.16

$$\frac{1}{Cr(VI)_t} = \frac{1}{[Cr(VI)]_0} + k * t$$

4.1.2.1.4 Kinetik pseudo-erster Ordnung

Ist ein Reaktionspartner, z.B. die reduzierende Substanz im Überfluss vorhanden, wird die Kinetik zweiter Ordnung zur Kinetik pseudo-erster Ordnung zerfallen. Das bedeutet, die Gehalte der reduzierenden Substanz ändern sich mit der Zeit kaum und bleiben daher konstant. Deshalb ist die Reaktionsgeschwindigkeit, wie bei der Kinetik erster Ordnung, allein von dem sich mit der Zeit verändernden Cr(VI)-Gehalt abhängig. Der Großteil der Ergebnisse von Kinetikuntersuchungen zur Cr(VI)-Reduktion wurden durch eine Kinetik pseudo-erster Ordnung in Bezug auf Cr(VI) beschrieben. (Rog-Young 2008, S.55)

4.1.2.1.5 Zwei gekoppelte Funktionen erster Ordnung

Wenn die Cr(VI)-Reduktion nicht durch eine Kinetik der einfachen ersten bzw. zweiten Ordnung beschreibbar ist, können zwei gekoppelte Funktionen erster Ordnung eingesetzt werden (Gl.4.17). Dabei weist die Reaktionskinetik zwei unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten auf, wobei eine für eine schnelle Anfangsreaktion und die andere für eine gleichzeitig ablaufende langsame Reaktion steht. Beide Reaktionen verlaufen nach einer Kinetik erster Ordnung. Anfangs laufen die schnelle und die langsame Reaktion gleichzeitig ab, dann erfolgt die Cr(VI)-Reduktion nur noch durch die langsame Reaktion. Die Halbwertszeit lässt sich iterativ bestimmen, indem das Abweichungsquadrat zwischen dem sich für $0,5 * ([Cr(VI)]_{01} + [Cr(VI)]_{02})$ ergebenden Wert und dem anhand in der Gl.4.17 berechneten Werts minimiert wird. (Rog-Young 2008, S.55)

Gl. 4.17

$$Cr(VI)_t = [Cr(VI)]_{01} * e^{(-k_1 * t)} + [Cr(VI)]_{02} * e^{(-k_2 * t)}$$

$[Cr(VI)]_{01}$ Cr(VI)-Anfangsgehalt, der der anfangs schnellen Reaktion unterliegt, zum Zeitpunkt $t = 0$ (in $mg\ kg^{-1}$)

$[Cr(VI)]_{02}$ Cr(VI)-Anfangsgehalt, der der langsamen Reaktion unterliegt, zum Zeitpunkt $t = 0$ (in $mg\ kg^{-1}$)

k_1 Geschwindigkeitskonstante für die anfangs schnelle Reaktion (in h^{-1})

k_2 Geschwindigkeitskonstante für die langsame Reaktion (in h^{-1})

4.1.2.1.6 Einflussfaktoren

Der pH-Wert sowie die Zusammensetzung des Elektrolyten (z.B. Grundwasser) haben einen bedeutenden Einfluss auf die Reaktionsprozesse. Weiters ist die Wahl des eingesetzten Eisenmaterials für die reduktive Entfernung von Chromat wichtig. Beispielsweise wurde bei

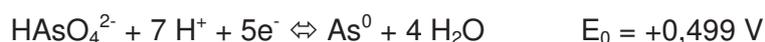
einigen Versuchen festgestellt, dass reinstes Fe⁰-Pulver extrem langsame Kinetiken bei der Cr(VI)-Reduktion aufweist. In mancher Literatur wird auch die BET-Oberfläche als wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Reaktivität herangezogen. (Köhler 2004, S.43,46)

So wurde auch von mehreren Autoren darauf hingewiesen, dass es zur einer Passivierung durch gebildete Präzipitate der Eisenoberflächen kommt und deshalb nicht die gesamte Reduktionskapazität der Masse des nullwertigen Eisens innerhalb einer Reaktionswand zur Verfügung steht. Dieser korrosionsinhibierende Effekt der Chrompräzipitate kann auf die schlechte elektrische Leitfähigkeit der gebildeten Präzipitate zurückgeführt werden. Auch der Abbau organischer Substanzen an elementarem Eisen wird in Gegenwart von Chromat stark inhibiert und kann bei höheren Cr(VI)-Konzentrationen zum Erliegen kommen. (Ebert 2004, S.131; Rubin 2006, S.202)

4.1.3 Arsen

Relevant für das Vorkommen in Altlasten sind Verbindungen in drei- und fünfwertigen Oxidationsstufen. Beide Oxidationsstufen stehen unter Umweltbedingungen in einem pH-abhängigen Redoxgleichgewicht, sodass eine Exposition gegenüber beiden Oxidationsstufen erfolgen kann. Im Oberboden liegt das Arsen vor allem als Arsenat(V) vor. Auch im Wasser wird das Verhältnis von Arsenit(III) und Arsenat(V) durch die Redoxbedingungen bestimmt. Bei hohem Sauerstoffgehalt dominiert Arsenat, bei niedrigem (z.B. Grundwasser) Arsenit. Arsen besitzt eine erwiesene kanzerogene Wirkung beim Menschen. Häufig wird davon ausgegangen, dass Arsen(III)-Verbindungen toxischer sind als Arsen(V)-Verbindungen. In anderen Untersuchungen jedoch wurden Unterschiede in der Toxizität in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe weder aus Daten der akuten Toxizität noch aus experimentellen Untersuchungen mit Tieren nachgewiesen (Eikmann et al. 1998). Der Grenzwert für Arsen in der EU für Trinkwasser liegt bei 10 µg/l. In Fe⁰-Reaktionswänden wird Arsen in Form von Arsenat (AsO₄³⁻) oder Arsenit (AsO₃³⁻) vorwiegend sorptiv festgelegt, wobei (hydr)oxidische Oberflächen als Sorbens wirken (Ebert 2004, S.19; Rubin 2006, S.203). Ursprünglich wurde die Reduktion von Arsenationen zum elementaren Arsen angenommen, da dies thermodynamisch möglich erscheint. Das bestätigte sich in Experimenten nicht, da sich das Potential an der Eisenoberfläche durch die Freisetzung von Hydroxidionen deutlich zu Ungunsten der Reduktionsreaktion verändert (Karschunke 2005, S.34).

Gl. 4.18



In diversen Versuchen wurde die Reduktion von As(V) zu As(III) sowie die Oxidation von As(III) zu As(V) beobachtet. Dabei wird die Reduktion mit einer Reaktion mit Fe⁰ in Zusammenhang gebracht, während die Oxidation auf Verunreinigungen im Eisen (MnO₂), mit

Fe(III)-Oxiden oder auf eine Autooxidation von As(III) zurückgeführt wird, wobei die Reduktion von As(V) zu As(III) vergleichsweise langsam ist. Die Sorptionsneigung vom toxisch gefährlicheren Arsenit ist unter gegebenen Bedingungen in einer Fe⁰-Reaktionswand größer als von Arsenat, sodass die Reduktion keine Erhöhung des Gefahrenpotentials bringt. In Arbeiten von Manning et al. (2002) wird auf die verhältnismäßig stabile Bindung von As(V) und As(III) an den Oberflächen in Form zweizähliger innersphärischer Komplexe an Eisen(hydr)oxiden hingewiesen, wobei bei längere Kontaktzeit die Bindungsstabilität erhöht wird. Die Erklärung könnte auf ein Überwachen sorbierter Arsenkomplexe durch neu gebildete Präzipitate zurückgeführt werden oder auf eine Wanderung der zunächst oberflächlich sorbierten Spezies in die Präzipitatphase hinein. (Ebert 2004, S.19; Rubin 2006, S.203)

4.1.3.1 Reaktionskinetik und Einflussfaktoren

Wie bei der Chrom(VI)-Reduktion lassen sich mehrere kinetische Modelle je nach Versuchsbedingungen zuordnen. In Batch- und Säulenversuchen unter anoxischen Bedingungen wurde von Farrell (2001) und Melitas (2002) die Entfernung von Arsen(V) mit Fe⁰ untersucht. Dabei diente zur kinetischen Beschreibung der Arsenentfernung im Batch-Versuch ein kinetischer Mischansatz, der für hohe Arsenkonzentration einem Ansatz nullter Ordnung entspricht, und bei geringen Arsenkonzentrationen in eine Reaktionskinetik erster Ordnung übergeht. Die Begründung für das Verhalten bei hohen Konzentrationen findet sich in der Limitierung der Arsenadsorption durch die Produktionsrate frischer Adsorptionsplätze, also durch die Korrosionsrate des Eisens (Karschunke 2005, S.34). Dagegen gibt es bei niedrigen Konzentrationen genug Adsorptionsplätze für die Arsenationen und der konzentrationsabhängige Massentransport des Arsens zur bzw. in der Deckschicht wird bestimmend. Weiters stellten Farrell (2001) und Melitas (2002) fest, dass die Korrosionsrate in Versuchen mit Sauerstoffanwesenheit um den Faktor 40 höher liegt, sodass für hohe Arsenkonzentrationen eine Anreicherung des Wassers mit Sauerstoff empfohlen wird (Karschunke 2005, S.35). Su (2001) erreichte mit Batchversuchen eine nahezu vollständige Entfernung von As(III) und As(V). Bei dieser Versuchsreihe wurden vollständig gefüllte und verschlossene Gefäße mit feinen Eisenspänen verwendet, wobei die Entfernung der Spezies sich mit einem empirischen Ansatz erster Ordnung gut beschreiben ließ. Es wurde auch festgestellt, dass Phosphat, Molybdät und Silikat auf die Arsenadsorption störend wirkten, dagegen zeigte Sulfat und Chlorid keine Auswirkungen. In Rührversuchen von Ramaswami (2001) wurde festgestellt, dass Sulfat sowie die Abwesenheit von Sauerstoff sich günstig auf Arsenadsorption auswirkte, Phosphat wirkte dagegen störend (Kaschunke 2005, S.33). Es konnte bei einigen Labor- und Feldversuchen beobachtet werden, dass es durch Sulfatreduktion zur Bildung von Eisensulfiden kommt, wobei Arsen mitgefällt oder als Arsensulfid festgelegt wird, sodass es möglicherweise unter sulfatreduzierenden Bedingungen langfristig zur Erhöhung der Kapazität einer Fe⁰-Reaktionswand zur Arsenentfernung kommt. (Ebert 2004, S.20)

4.1.4 Selen

Selen kommt im Grundwasser wie Arsen am häufigsten in den Oxidationsstufen Se(VI) und Se(IV) vor. Se(VI) kann mittels elementarem Eisen reduziert und als elementares Se⁰ gefällt werden (Blowes et al. 2000, S.128). Unter oxidierenden Bedingungen kommt Selen normalerweise in der Form als Selenat SeO₄²⁻ vor (Lalvani 2004, S.2). Folgende Gleichung zeigt die möglichen Reaktionen für die Reduktion und Abscheidung von Selen mit elementarem Eisen (Qiu et al 1999, S.2235):

Gl. 4.19



Gl. 4.20



Selen wird zuerst auf der Oberfläche adsorbiert und danach von den freigesetzten Elektronen des Eisens reduziert (Qiu et al. 1999, S.2235).

4.1.4.1 Reaktionskinetik und Einflussfaktoren

Gelöster Sauerstoff vergrößert die Schichtdicke des abgelagerten Eisenoxides bis zu einem Punkt, an dem die Reduktion von Selen zum Erliegen kommt (Qiu et al. 1999, S.2236). Zuerst wird Sauerstoff selbst reduziert und das freigesetzte Fe(II) wird weiteroxidiert zu Fe(III), was zur Bildung von Eisen(hydr)oxiden an der Oberfläche führt (Qiu et al. 1999, S.2235). Weiters wurde der Einfluss vom pH-Wert auf die Entfernung von Selen in einigen Versuchen beobachtet. Beispielsweise zeigte Baldwin (1983), dass es in wässriger Lösung mit einem pH-Wert über 2,3 zur Reduktion von Selen und zur Ablagerung des gebildeten Eisenoxides kommt. Wenn der pH-Wert der wässrigen Lösung unter 2,3 lag, hydrolysierte das gelöste Eisen nicht. Auch zur Beschreibung der Entfernungskinetik gibt es eine Reihe von Versuchen. Roberson (1999) zeigte, dass die Eliminierung von Selen mit elementarem Eisen bei einem pH-Wert von 5 eine Kinetik erster Ordnung war (Qiu et al. 1999, S.2230). Mondal et al. (2004) zeigten in Versuchen mit Eisenpartikeln, dass bei niedriger Selenatkonzentration der Entfernung der ersten Ordnung folgt und bei höheren Konzentrationen die Kinetikbeschreibung mit nullter Ordnung möglich ist.

4.1.5 Uran

In wässrigen Medien tritt Uran in seinen chemischen Verbindungen in den Wertigkeitsstufen 3, 4, 5 und 6 auf. Am beständigsten sind die 4- und 6-wertigen Verbindungen, währenddessen die 3- und 5-wertigen Verbindungen relativ instabil sind. Sie werden leicht

durch Sauerstoff oxidiert und es kommt zur Bildung von 4- und 6-wertigem Uran (Römer 2003, S.30).

Gl. 4.21

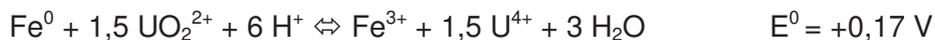


Gl. 4.22



In einigen Batchversuchen konnte man die Entfernung von UO_2^{2+} aus Lösungen in Kontakt mit elementarem Eisen feststellen (Blowes et al. 2000, S.131).

Gl. 4.23



4.1.5.1 Reaktionskinetik und Einflussfaktoren

Da es im Verhältnis zu anderen Grundwasserkontaminationen relativ wenige wissenschaftliche Veröffentlichungen bzw. Untersuchungen zur Reaktionskinetik sowie dem Entfernungsmechanismus mit elementarem Eisen gibt, ist es noch nicht eindeutig erwiesen, welcher konkrete Entfernungsmechanismus vorherrscht. Es wird zwischen reduktiver Ausfällung oder Adsorption auf den Korrosionsprodukten von Fe^0 unterschieden. Es ist wichtig zu verstehen, welcher Mechanismus vorherrscht, weil er die Mobilität bzw. den Verbleib von Uran unter gegebenen geochemischen Bedingungen in der Umwelt bestimmt. Wenn beispielsweise UO_2^{2+} hauptsächlich auf den Korrosionsprodukten von Fe^0 adsorbiert wird, besteht die Gefahr der Desorption durch die Anwesenheit von konkurrierenden Ionen, Karbonaten oder organischen Stoffen im Grundwasser. Auch der pH-Wert hat einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften von Uran an beispielsweise oxidischen Eisenoberflächen. Morrison et al. (1995) haben die Adsorption von Uran(VI) an Eisenoxidhydroxid bei Anwesenheit von gelöstem organischen Kohlenstoff und Schwefel untersucht. Dabei wurde bei den Versuchen mit pH-Werten von 4–9 gearbeitet. Bei pH 6 konnte der größte Eliminationseffekt beobachtet werden, im sauren Bereich dagegen wurde keine Uranadsorption beobachtet. Bei pH-Werten größer 9 zeigte sich, dass sich das gefällte Uran in lösliche Hydroxo-Komplexe umwandelt (Römer 2003, S.8; Morrison et al. 1995). Zhengji et al. (2010) haben in Batchversuchen dagegen festgestellt, dass bei niedrigen bzw. sauren pH-Werten die Entfernung von UO_2^{2+} die besten Resultate erzielt. Dabei folgte bei geringem Zusatz von Eisen die Eliminierung von UO_2^{2+} der Kinetik erster Ordnung und änderte sich bei höherem Eisenzusatz zur Kinetik nullter Ordnung. Wurde Uran durch reduktive Fällung entfernt, bestand die Gefahr bei sich ändernden Redoxbedingungen im Grundwasser der Reoxidation des reduzierten U(IV) zum besser löslichen U(VI).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Entfernung von Uranylverbindung durch Reduktion mit Fe^0 zu U(IV) , Adsorption von UO_2^{2+} auf der Oberfläche des Korrosionsproduktes des Eisens oder auf Kombination beider Mechanismen zurückzuführen ist (Gu et al. 1998). Im folgenden Modell wird die Uranentfernung auf einer Baustahloberfläche dargestellt, wo zuerst die reduktive Fällung direkt an der Oberfläche des Baustahls (a), danach die reduktive Fällung durch gelöstes Fe(II) (b), und schließlich die Ablagerung nach Mitfällung von Uranoxid auf Eisen(hydr)oxid (c) dargestellt ist.

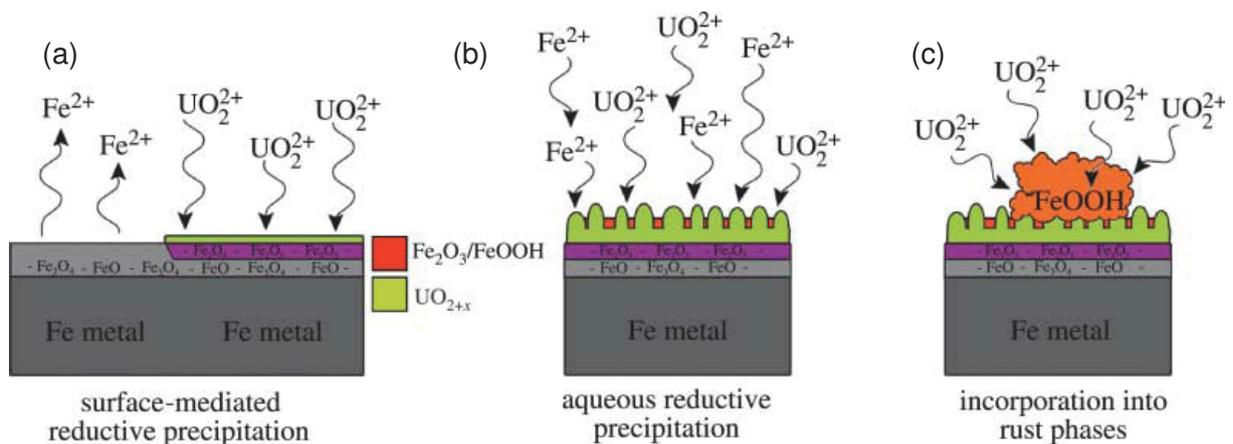


Abbildung 4.1: Modell der Uranentfernung auf einer Baustahloberfläche (Scott et al. 2004, S.1255)

4.1.6 Quecksilber

Elementares Quecksilber ist bei Raumtemperatur eine silber-weiße, schwere Flüssigkeit. Wegen seiner hohen Oberflächenspannung bildet es kleine kompakte kugelförmige Tröpfchen, wenn es in der Umwelt freigesetzt wird. Obwohl die Tröpfchen selbst beständig sind, verdunstet Quecksilber leicht aufgrund des vergleichsweise, mit anderen Metallen, hohen Dampfdruckes. Dadurch entsteht bei Freisetzung von Quecksilber die Gefahr, dass es über die Atemwege aufgenommen werden kann. Am häufigsten kommt Quecksilber in den Oxidationsstufen Hg(I) und Hg(II) vor (EPA 2007). Es gibt eine Reihe von Untersuchungen der Quecksilberentfernung aus wässrigen Lösungen oder Grundwasser mit elementarem Eisen. In Säulenversuchen von Weisener et al. wurde die Entfernung von Quecksilber aus Grundwasser auf die reduktive Ablagerung oder Mitfällung auf der Kornoberfläche von Eisen zurückgeführt. In Batchversuchen zur Entfernung von Schwermetallen (auch Hg) aus Grubenabwässern, konnte elementares Eisen erfolgreich angewendet werden (Wilkin & McNeil 2003).

4.1.6.1 Reaktionskinetik und Einflussfaktoren

Die Entfernung von Schwermetallen in den Batchversuchen von Wilkin und McNeil (2003) ließen sich mit der Reaktionsordnung pseudo-erster Ordnung beschreiben. Weiters konnte

der Anstieg des pH-Wertes bei den Batchversuchen auf die Entfernung der Schwermetalle zurückgeführt werden, da elementares Eisen durch anaerobe Korrosion (siehe Kap. 3.2) in Lösung ging. Des Weiteren wurden in den Versuchen zwei Eisengranulattypen mit unterschiedlichen Korngrößen und folgend daraus mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche verwendet, wobei der kleinere Korntyp eine größere Reaktivität zeigte (Wilkin & McNeil 2003). Weisener et al. konnten in ihren Säulenversuchen eine Abhängigkeit der Entfernung von Quecksilber aus Wasser von der Strömungsgeschwindigkeit nachweisen. Bei niedriger Anströmgeschwindigkeit wurde beim Abstrom der Säule nach 42 Tagen eine Konzentration von weniger als 0,1 µg/l Quecksilber gemessen, während bei höherer Anströmgeschwindigkeit eine Restkonzentration von ungefähr 0,5 µg/l in den ersten drei Testwochen messbar war und es schließlich zum Anstieg der Konzentration auf 4 µg/l kam. Bei der Betrachtung des Säulenprofils konnte festgestellt werden, dass die Quecksilberentfernung in den ersten 50 % des Eisenmaterials in der Säule erfolgte.

4.1.7 Kupfer, Zink

Rangsivek (2010) hat zur Aufbereitung von schwermetallbelasteten Oberflächenabflüssen Säulen- und Batchversuche zur Schwermetallentfernung mit nullwertigem Eisen durchgeführt. Dabei wurde die Entfernung von Kupfer und Zink genauer unter die Lupe genommen. In diesen Versuchen wurde festgestellt, dass gelöstes Kupfer direkt oder indirekt durch Fe^0 reduziert wird und als Reaktionsprodukte Cu^0 und Cu_2O entstehen. Dagegen ist die Zinkentfernung hauptsächlich auf Adsorption und Mitfällung zurückzuführen.

4.1.7.1 Reaktionskinetik und Einflussfaktoren

Die Ergebnisse der Batchversuche ließen sich mit der Reaktionsordnung pseudo-erster Ordnung beschreiben. Die kinetischen Batchversuche haben gezeigt, dass die Zinkentfernung durch geringere Sauerstoffgehalte, niedrige pH-Werte und niedrige Temperaturen sowie hohe DOC- und Metallgehalte verringert wird. Die Säulenversuche zeigten, dass das gelöste Kupfer besser zurückgehalten wird als das gelöste Zink. Dabei wurde eine mittlere Beladung des Fe^0 in Höhe von 76 mg/g für Kupfer und von 55 mg/g für Zink ermittelt. Weiters zeigte sich ein besserer Rückhalt bei erhöhten pH-Werten sowie erhöhter Wassertemperatur. Demgegenüber verringerte sich der Zink- und Kupferrückhalt bei Zunahme des gelösten Sauerstoffes bzw. der Leitfähigkeit. Der NOM-Gehalt hatte den größten Einfluss auf den Metallrückhalt. Er führte zu einer drastischen Verringerung des Metallrückhaltes. Dies wird auf die konkurrierende Adsorption, auf die Bildung von metallorganischen Komplexen sowie auf die Hemmung der Eisenkorrosion zurückgeführt. (Rangsivek 2010; Wilkin & McNeil 2003)

4.1.8 Aluminium, Blei, Cadmium, Mangan, Nickel

Die Bandbreite zur Schwermetallentfernung mit elementarem Eisen ist sehr groß. Neben den schon behandelten Schwermetallen wie Kupfer oder Zink lassen sich auch andere Schwermetalle mit elementarem Eisen zu ihrer elementaren Form reduzieren. Jin et al. (2006) untersuchten die Entfernung von Ni²⁺-Ionen aus Wasser mit Eisenpulver und Stahlnebenprodukten. Durch die Reduktion von Ni²⁺ mit elementarem Eisen zu seiner neuen Form ergaben sich alternative Möglichkeiten zur Nickelentfernung aus kontaminierten Wässern.

Gl. 4.24



Refait et al. (1994) zeigten, dass Ni²⁺ teilweise oder komplett Fe²⁺ in einer Grünspanstruktur ersetzen kann (Wilkin & McNeil 2003). In den Batchversuchen zur Entfernung von Schwermetallen mit elementarem Eisen von Wilkins und McNeil (2003) wurden neben Cu, Zn und Hg auch die Möglichkeit der Entfernung von Cd, Mn, Al und Ni untersucht. Der Entfernungsmechanismus ist noch nicht exakt erforscht, es wird aber davon ausgegangen, dass er die Adsorption und reduktive Ausfällung beinhaltet. Weiters wurden die Entfernungsraten der einzelnen Schwermetalle miteinander verglichen und mit der besten Eliminierungsrate beginnend aufgelistet: Al > Cu > As > Cd > Ni > Zn.

Ponder et al. (2000) zeigten in ihrer Studie, dass sich Pb²⁺ neben Cr(VI) aus einer wässrigen Lösung mit diversen Formen von elementarem Eisen entfernen lassen. Dabei erzielten Eisennanopartikel, welche durch Reduktion von gelösten Eisensalzen durch Natriumborhydrid hergestellt wurden, die besten Reduktionsraten. Dabei entfernten diese Eisennanopartikel Pb²⁺ durch Reduktion zu seiner elementaren Form, während Eisen zu Goethit oxidiert wurde.

Gl. 4.25



Dieser komplexe Immobilisierungsmechanismus von Pb beinhaltet neben der Reduktion ein oder mehrere andere Prozesse wie z.B. eine Adsorptionsphase und resultiert in der Bildung einer oxidierten Oberflächenspezies. Wie komplex dieser Mechanismus ist, zeigt die Tatsache, dass an der Oberfläche des Eisens Pb in seiner zweiwertigen Form gefunden wurde. Es ist unklar, ob das Vorhandensein von Pb²⁺ an der Oberfläche durch Sorption von Pb²⁺ aus der Lösung, Passivierung der Oberfläche durch die ursprüngliche Lösung oder Oxidation von elementarem Pb herrührt. Die große spezifische Oberfläche der Ablagerung am Eisenmaterial könnten die Adsorption von Pb²⁺ oder die Oxidation von elementarem Pb begünstigen (Ponder et al. 2000).

4.1.8.1 Reaktionskinetik und Einflussfaktoren

Wie bei den anderen Schwermetallen (Hg, Cu, Zn) konnte man in den Batchversuchen von Wilkin und McNeil (2003) sowie bei der Studie zur Entfernung von Pb aus wässrigen Lösungen von Ponder et al. (2002) die Entfernungsraten mit der Kinetik pseudo-erster Ordnung beschreiben, sowie einen Anstieg des pH-Wertes nachweisen. Auch die Größe der verfügbaren Oberfläche des Eisens hängt mit der Entfernungsrates zusammen. Interessant ist, dass die Mangankonzentration nicht wie die Konzentrationen der anderen Metalle mit der Zeit abnahmen. Das zeigt, dass der pH-Anstieg die Bildung von Manganhydroxid nicht antreiben konnte. (Wilkin & McNeil 2003, S.718)

Nicht außer Acht zu lassen ist, dass es zu einer gegenseitigen Beeinflussung der Schwermetalle kommen kann. Es liegt sehr nahe, dass bei einzelner Betrachtung der Schwermetallionen die Entfernungsraten höher sind, da es keine Konkurrenzionen gibt bzw. die reaktiven Plätze an der Metalloberfläche leichter zugänglich sind.

Auch bei der Entfernung von Pb spielt die Größe der spezifischen Oberfläche insofern eine Rolle, dass bei steigender Oberfläche die Entfernungsraten ansteigen. Die Eliminationsraten hingen in der Studie von Ponder et al. (2002) stark mit Art der eingesetzten Eisenmaterialien zusammen.

4.1.9 Molybdän, Vanadium

Reinigungszellen mit elementarem Eisen in Granulatform, Stahlwolle und Eisenschaum wurden zur passiven Reinigung von kontaminiertem Grundwasser in der Nähe einer Uranabraumhalde eingesetzt. Diese Reinigungszellen reduzierten Konzentrationen von As, Mn, Mo, Se, U, V und Zn wesentlich. Die Änderung der Konzentrationen können auf die Ausfällung reduzierter Oxide (UO_2 , V_2O_3), Sulfide (As_2S_3 , ZnS), Eisenminerale (FeSe_2 , FeMoO_4) und Karbonate (MnCO_3) rückgeführt werden. Mineralphasen mit eingebundenen Kontaminationen dürften während der Wechselwirkung von Grundwasser mit elementarem Eisen ausfallen. (Morrison et al. 2002)

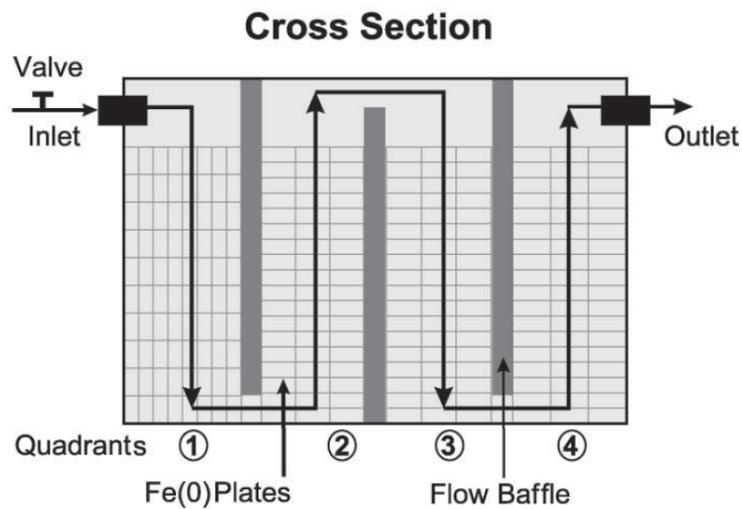


Abbildung 4.2: Reinigungszelle (Morrison et al. 2002)

Die Ablaufkonzentration von As, Se, U, V und Zn verminderte sich im Vergleich zur Zulaufkonzentration um mehr als 97 %, die Konzentrationen von Mn und Mo verringerte sich nur um 85 % bzw. 67 %. Wie schon erwähnt wird die Abnahme der Konzentrationen der Kontaminationen durch die Ausfällung von reduzierten Oxiden, Sulfiden und Karbonatmineralien erklärt. Im Falle von Mo, Mn und V wird FeMoO_4 (Ferromolybdän) und MnCO_3 (Rhodochrosite) oder V_2O_3 (Vanadiumoxid) ausgefällt. (Morrison et al. 2002)

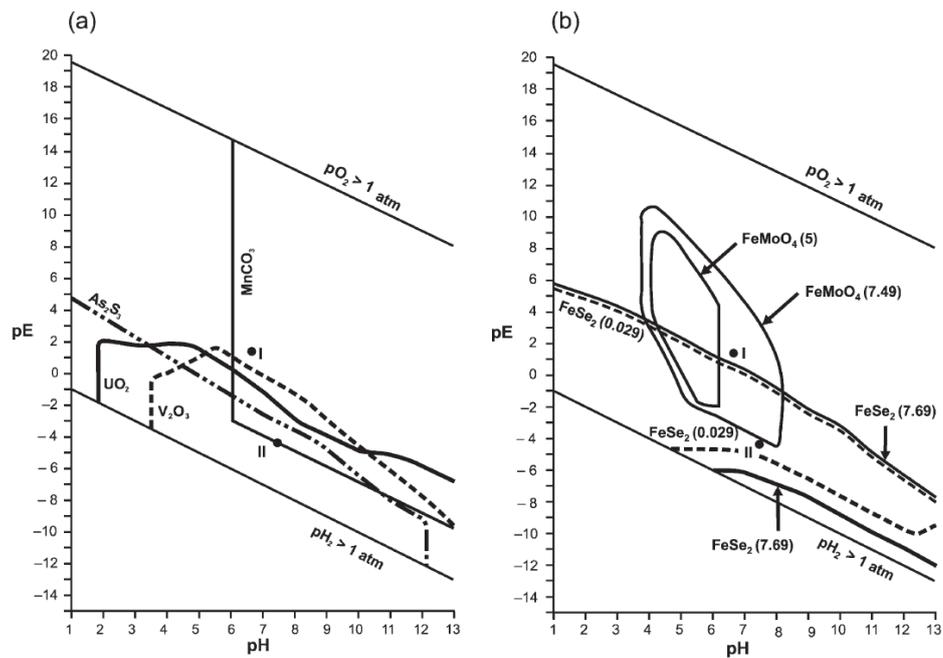


Abbildung 4.3: pE-pH-Diagramm der kontaminierten Minerale; Punkt I und II sind die pE-pH-Werte des Zu- und Ablaufes (Morrison et al. 2002)

Die pE-pH-Diagramme helfen den Schadstoffentfernungsmechanismus zu veranschaulichen. V besitzt beim Zulauf die Oxidationsstufe 5+ und wird durch $HV_2O_7^{3-}$ und $H_2VO_4^-$ dominiert, U besitzt beim Zulauf die Oxidationsstufe 6+ und ist dominiert durch Carbonatkomplexe. Die Zulauflösung (Punkt I, a) wird reduziert durch schrittweises Auflösen von elementarem Eisen. Bei den pE und pH-Werten der Ablauflösung, formen U(IV) und V(III) niedrig-lösliche Oxide (Punkt II, a). Die Manganentfernung wird durch Einbau von Mn in Karbonate begründet ($MnCO_3$). Die Konzentration von gelöstem Eisen im Ablauf ist hoch genug um Eisenmolybdän zu stabilisieren (b). Dabei hängt das Stabilitätsfeld sensibel von der Eisenkonzentration ab, wobei bei niedriger Eisenkonzentration beim Zulauf kein Stabilitätsfeld existiert (0,029 mg/l) und beim Anstieg der Eisenkonzentration Eisenmolybdän stabilisiert wird. Mo beginnt sich bei niedrigen Eh-Werten zu lösen, dagegen wird As, U und V bei niedrigen Eh-Werten stabiler. (Morrison et al. 2002)

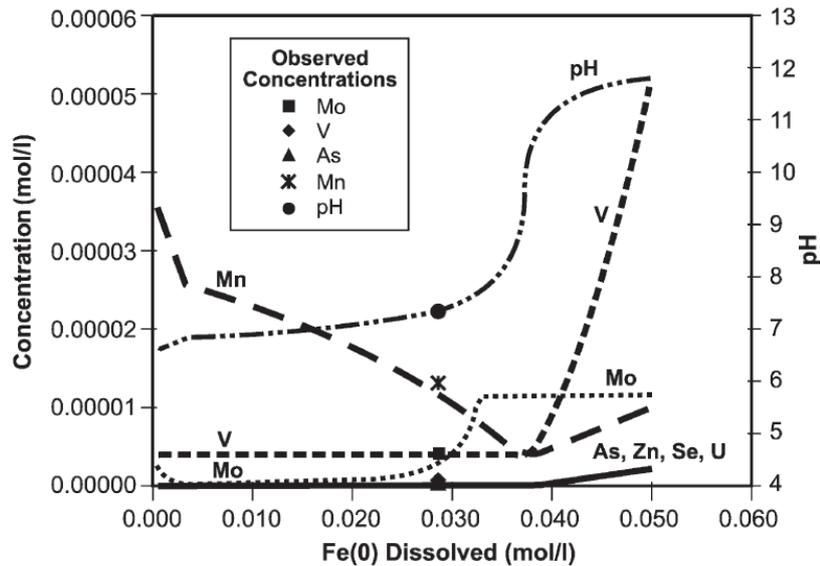


Abbildung 4.4: Auflösen der Minerale (Morrison et al. 2002)

Während des starken pH-Anstieges nach der Reaktion mit ungefähr 0,038 mol/l Fe^0 , beginnen vorher ausgefällte Mineralien, die As und V beinhalten, sich zu lösen (Abbildung 4.4). Der steigende pH-Wert stabilisiert Arsen- und Vanadiumkomplexe, wie AsO_4^{3-} und HVO_4^{2-} und verursacht Minerallösung. Nach der Reaktion mit 0,034 mol/l Eisen beginnt die Molybdänkonzentration, verglichen mit dem Zulauf, zu steigen, weil die gelöste Eisenkonzentration abnimmt (Abbildung 4.4). Auch die Selenkonzentration nach Reaktion von 0,04 mol/l Eisen steigt wegen niedriger Konzentration von gelöstem Eisen. Der Anstieg der Mn-Konzentration hängt zusammen mit der Verringerung der gelösten Karbonationen. (Morrison et al. 2002)

4.1.10 Kobalt

In den Versuchen von Üzümlü et al. (2008) wurde untersucht, inwieweit sich Co^{2+} mit Eisennanopartikel aus wässrigen Lösungen entfernen lassen. Dabei zeigten die elementaren Eisennanopartikel eine schnelle Aufnahmerate sowie eine große Kapazität für die Entfernung von Co^{2+} aus wässrigen Lösungen. Beim Entfernungsmechanismus von Co^{2+} mit elementaren Eisennanopartikeln handelt es sich um die Bindung von Co^{2+} -Ionen an Oxhydroxyl-Gruppen auf der Oberfläche von Eisennanopartikeln und nicht wie in früheren Untersuchungen angenommen um eine Reduktion der Co^{2+} zu seiner elementaren unlöslichen Form (Co^0). Das bedeutet, Co^{2+} wurde nicht reduziert, obwohl das Standardreaktionspotential größer ist als das von Eisen ($E^\circ_{\text{Co}} = -0,28 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$), sondern wurde durch Hydroxylgruppen an der Oberfläche des Eisennanopartikel fixiert oder an der Oberfläche in der Form von $\text{Co}(\text{OH})_2$ ausgefällt. Dabei stieg die Co^{2+} -Aufnahme mit steigendem pH-Wert. Bei einem pH-Anstieg von 4 auf 6 wurde ein leichter Anstieg der Co^{2+} -Aufnahme verzeichnet, bei einem pH-Anstieg von 6 auf 10 konnte eine beinahe vollständige

Entfernung erreicht werden. Weiters wurden der Einfluss unterschiedlicher Volumen/Massen-Verhältnisse (Lösungsvolumen zu Masse an Eisen), unterschiedlicher Anfangskonzentrationen von Co^{2+} sowie das Alter des verwendeten Materials untersucht. Frisches Material zeigte die höchste Reaktivität durch die größte Aufnahmerate von Co^{2+} (97 %). Die Aufnahmerate nahm bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen (1, 5, 50, 1.000 [mg/l]) und Volumen/Masse-Verhältnisse nur wesentlich bei einer Konzentration von 1.000 mg/l und V/m von 800 ab (22 % Aufnahmerate). (Üzüüm et al. 2008)

4.1.11 Nitrat, Bromat, Chlorat

Nitrat oder auch andere Oxoanionen wie Bromat und Chlorat werden durch nullwertiges Eisen reduziert, ohne dass eine mikrobielle Katalyse der Reaktion erforderlich ist. In einigen Studien wurde festgestellt, dass die abiotische Reduktion von Nitrat an metallischem Eisen bis zum Ammonium rasch verläuft, ohne dass es zur signifikanten Freisetzung von Nitrit, N_2O oder N_2 kommt. (Ebert 2004, S.71)

Westerhoff (2003) untersuchte in Batch- und Säulenversuch die Reduktion von NO_3^- , BrO_3^- und ClO_3^- mit elementarem Eisen und stellte fest, dass Ammonium das primäre Abbauprodukt von Nitrat, Bromid von Bromat und Chlorid von Chlorat ist.

Gl. 4.26



Gl. 4.27



Gl. 4.28



Weiters konnte eine abnehmende Tendenz der Reaktionsraten in der Reihenfolge $\text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{NO}_3^-$ nachgewiesen werden. Nicht ganz geklärt ist die Frage des exakten Abbaumechanismus von Oxoanionen, ob es sich dabei beispielsweise um einen direkten Elektronentransfer an der Metalloberfläche oder einer indirekten Reduktion durch Korrosionsprodukte (z.B. Wasserstoff, Eisenhydroxid) handelt. Für die thermodynamische Betrachtung ging man ohne konkreten Beweis davon aus, dass die Reduktion von Oxoanionen durch den direkten Elektronentransfer bestimmt wird. (Westerhoff 2003)

4.1.11.1 Reaktionskinetik und Einflussfaktoren

Es wurde in einigen Versuchen gezeigt, dass die abiotische Reduktion von Nitrat einer Kinetik pseudo-erster Ordnung folgt. Die Geschwindigkeit dabei ist vom pH-Wert, dem Eisentyp sowie vom Verhältnis Eisenoberfläche zu Lösungsvolumen abhängig und es kann neben Ammonium auch Nitrit oder N_2 als Reaktionsprodukt auftreten und die Reduktion wird von einem pH-Anstieg begleitet. (Ebert 2004, S.71)

Choe et al. (2002) haben die Nitratreduktion unter anaeroben Bedingungen bei einem pH-Wert von 2 bis größer 10 in einer ungepufferten Lösung untersucht und festgestellt, dass die Nitratreduktion durch die Bildung von Grünspan in zwei Phasen stattfindet. Grünspan bildete sich bei einem pH-Wert von 6,5 und trug wesentlich zur Stabilisierung des pH-Wertes bei. Bei niedrigem pH-Wert kommt es an der Eisenoberfläche zur Ansammlung von H_2 , was die Verfügbarkeit von Fe^0 verringert und somit den Reduktionsprozess bremst.

Huang und Zhang (2004) haben die Nitratreduktion mit Eisenpulver bei niedrigen pH-Werten untersucht und festgestellt, dass im Bereich von 2 bis 4,5 Nitrat am stärksten reduziert wird.

Die Umwandlung von Nitrat zu Ammonium macht aber den Einsatz von Fe^0 -Reaktionswänden zur Behandlung von Nitratbelastungen im Grundwasser problematisch, da erhöhte Ammoniumgehalte nicht erwünscht sind (Ebert 2004, S.71,72).

In den Säulenversuchen von Westerhoff (2003) ließ sich der Abbau von Nitrat, Chlorat und Bromat mit einer Kinetik erster Ordnung beschreiben. Dabei war die Nitratreduktion sechsmal langsamer als die Chloratreduktion und 28-mal langsamer als die Bromatreduktion. Verglichen mit den Eliminierungsraten der Batchversuche waren die Eliminierungsraten in den Säulenversuchen für Bromat, Nitrat und Chlorat um das 65-, 111- und 164-fache schneller bei gleicher Ausgangskonzentration. Der Grund liegt in dem größeren fest-flüssig Konzentrationsverhältnis. Der Grund für die Unterschiede bei den Entfernungsraten der einzelnen Oxoanionen liegt in der unterschiedlichen Atomstruktur. Das p-Orbital des Stickstoffatoms bei Nitrat ist genau halbgefüllt und aufgrund seiner stabilen Struktur bevorzugt es nicht die Aufnahme eines Elektrons. Außerdem hat Nitrat verglichen zu den anderen Oxoanionen den kleinsten Atomradius, was die Aufnahme eines Elektrons ebenfalls erschwert. Weiters sind die Bindungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff stärker als die Bindungen zwischen Brom oder Chlor mit Sauerstoff. Deshalb ist es schwieriger, ein Sauerstoffatom von Nitrat abzuspalten. Nitrat besitzt unter anderem Resonanzstrukturen mit Doppelbindungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff, welche stärker sind als Einfachbindungen. Diese Informationen der Atomstruktur zeigen, dass Nitrat die stabilste Verbindung der drei Oxoanionen ist und erklärt die geringere Umwandlungsrate. Aufgrund der Betrachtung der Atomstruktur, müsste sich Jodat einfacher mit Fe^0 reduzieren lassen als beispielsweise Bromat. Bei höherer Temperatur (28 °C zu 8 °C) wurde bei allen drei untersuchten Oxoanionen eine schnellere Abbaurate beobachtet. Westerhoff (2003)

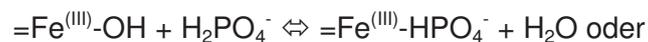
untersuchte unterschiedliche Eisentypen und konnte keinen Zusammenhang zwischen der Eisenoberfläche und den Umwandlungsraten von Nitraten feststellen.

4.1.12 Phosphat

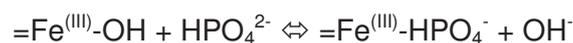
Anorganische Anionen wie Phosphate (PO_4^{3-}) können nicht reduktiv bzw. oxidativ aus Wasser entfernt werden. Baker et al. (1997 & 1998) untersuchten eine Mischung von Eisenoxid, Calciumoxid und Kalkstein für die Möglichkeit der Adsorption und Mitfällung von Phosphor. In Batchversuchen wurde Phosphat sehr rasch entfernt. Weiters wurde das Potential der Phosphatentfernung unter Durchflussbedingungen untersucht und es zeigte sich, dass die Abflusskonzentrationen ausreichend niedrig waren um die Eutrophierung zu verhindern (Blowes et al. 2000, S.129). Grundsätzlich erfolgt die Adsorption von Phosphaten als ein- oder zweizähliger Ligandenaustausch mit randständigen OH-Gruppen. Daher ist eine große Anzahl zugänglicher OH-Gruppen für eine hohe Adsorptionskapazität erforderlich. Die Anzahl der für die Adsorption zur Verfügung stehenden OH-Gruppen variiert mit der spezifischen Oberfläche sowie der Modifikation der Eisenhydroxid- und Eisenoxidverbindung (Rolf 2002, S.74,75).

Adsorption als einzähliger Ligand (Rolf 2002, S.75):

Gl. 4.29



Gl. 4.30

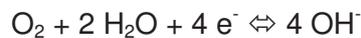


Sperlich (2010) untersuchte die Phosphatadsorption an kommerziell verfügbaren Adsorbentien auf Eisenbasis hinsichtlich der Eignung für die Abwasserreinigung und verwendete granuliertes Eisenhydroxid. Rolf (2002) untersuchte Verfahren, die eisenhaltige Reststoffe zur Phosphatadsorption nutzen. Dabei wurde die Phosphatadsorption an rostenden Eisenspänen beleuchtet. Wie schon in Kap.3.2 erwähnt, korrodiert Eisen in Wasser in Form der Sauerstoffkorrosion. Eisen geht in Form von Fe^{2+} in Lösung und durch die Aufnahme von Elektronen bildet Sauerstoff mit Wasser Hydroxidionen. Die gelösten Eisen²⁺-Ionen bilden mit Hydroxidionen Eisenhydroxid und dieses setzt sich wiederum mit gelöstem Sauerstoff zu Eisen(III)hydroxid um, welches in kürzester Zeit ausfällt und den typischen Rostbelag bildet. Diese Rostschicht behindert weiteres Rosten nicht. Nach einer gewissen Zeit entsteht aus Eisen(III)hydroxid unter Wasserabspaltung Eisenoxidhydrat.

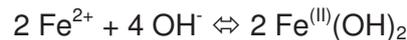
Gl. 4.31



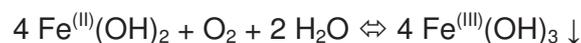
Gl. 4.32



Gl. 4.33



Gl. 4.34



Gl. 4.35



Da keine freien Fe^{3+} -Ionen entstehen, ist bei der Adsorption eine direkte Bildung von $\text{Fe}^{(III)}\text{PO}_4$, wie es bei der Fällung angestrebt wird, nicht anzunehmen. Eher wird die Festlegung von Phosphaten als spezifische Adsorption am frisch gefällten, amorphen Eisenhydroxid verstanden. Diese erfolgt entweder als ein- bzw. zweizähliger Ligandenaustausch oder als vollständige (dreizählige) chemische Reaktion. Danach folgen langsamer ablaufende Reaktionen wie Diffusion (in ältere, tiefere Rostschichten) und Umkristallisation. (Rolf 2002, S.76,77)

4.1.12.1 Reaktionskinetik und Einflussfaktoren

Wie oben erwähnt, hängt die Adsorptionskapazität von der Anzahl der zugänglichen OH-Gruppen ab und diese variiert mit der spezifischen Oberfläche. Daher ist die Wahl der eisenhaltigen Adsorptionsmittel von Bedeutung, da es Unterschiede in der Größe der spezifischen Oberfläche gibt. Es zeigt sich, dass nicht kristalline Eisenverbindungen größere spezifische Oberflächen besitzen und demnach sollte frischer Eisenrost Phosphat am besten eliminieren (Rolf 2002, S.75). Sperlich (2010) hat sich der zentralen Fragestellung der Quantifizierung der konkurrierenden Adsorption von Abwasserinhaltsstoffen und der damit verbundenen Kapazitätsverluste gewidmet. Weiters wurde in Laborversuchen mit Abwasser, natürlichen Wässern und Modelllösungen eine starke pH-Abhängigkeit der Adsorption von Phosphat an granuliertem Eisenhydroxid nachgewiesen. Hohe Beladungen wurden bei einem pH-Wert von 6 erreicht. Bei Kleinfilterversuchen wurde nachgewiesen, dass die Kinetik der Adsorption von Phosphat an granuliertem Eisenhydroxid sehr langsam ist und zu asymptotisch geformten Durchbruchkurven führt (Sperlich 2010). Crosby et al. (1983)

untersuchten die Kinetik der Adsorption von Phosphat auf Eisen(hydr)oxid in wässrigen Systemen. Es wurden signifikante Unterschiede bei Adsorptionsraten festgestellt, abhängig vom Alter der Ausfällung, der ursprünglichen Eisenoxidationsstufe, dem pH-Wert und der Temperatur. Die meisten Adsorptionsprofile ließen sich mit einer Kinetik zweiter Ordnung beschreiben, aber für frisch gebildete ausgefällte Eisen(II)-Derivate in Meerwasser bei einem pH-Wert von $< 7,4$ konnte man eine Reaktion erster Ordnung erkennen. Im Meerwasser spielen für die Adsorption der pH-Wert und das Vorhandensein von Konkurrenzionen eine wesentliche Rolle ((Crosby et al. 1983)).

4.2 Organische Schadstoffe behandelbar mit Fe⁰

4.2.1 Allgemein

Neben anorganischen Parametern sind auch eine Reihe gängiger organischer Grundwasserkontaminationen in Fe⁰-Reaktionswänden abbaubar. Dabei liegt das bisherige Hauptanwendungsgebiet von Fe⁰ deutlich bei Grundwasserschäden mit chlorierten Ethenen (PCE, TCE und cDCE) (Ebert 2004, S.17). Der Abbaumechanismus bei halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird im folgenden Kapitel genauer beleuchtet.

4.2.2 CKW

Aus thermodynamischer Sicht zeigt sich, dass nullwertiges Eisen, Fe²⁺ und Wasserstoff als Reaktionspartner für die reduktive Dechlorierung auftreten können. Der größte Potentialunterschied zeigt sich zwischen den Halbreaktionen von Fe⁰/Fe²⁺ (-0,44 V) und denen der chlorierten Ethene (0,5 V bis 1,5 V). Dies entspricht einer freien Energie zwischen 150 kJ bis 50 kJ pro Mol Elektronenübergänge. Der verhältnismäßig hohe Energiegewinn gibt einen Hinweis darauf, dass die reduktive Dechlorierung via Fe⁰-Oxidation auch ohne Katalyse durch z.B. Mikroorganismen verlaufen kann. Der Dechlorierungsprozess eines chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffes (X-Cl) lässt sich mit der Redox-Summengleichung Gl.4.38 beschreiben, wobei neben den Halbreaktionen Fe⁰/Fe²⁺ (Gl.4.31), H₂O/H₂ (Gl.4.36) und X-Cl/X-H (Gl.4.37) auch die Dissoziation von Wasser berücksichtigt wird (Ebert 2004, S.22):

Gl. 4.36



Gl. 4.37



Gl. 4.38



Wenn die Reaktionen von Wasser mit elementarem Eisen sowie der Eigendissoziationen von Wasser vernachlässigt wird, lässt sich die vereinfachte Gleichung für die reduktive Dechlorierung via Fe⁰-Oxidation, die sogenannte Hydrogenolysereaktion anschreiben:

Gl. 4.39



Theoretisch sind drei Dechlorierungsreaktionen möglich, der direkte Elektronentransfer an der Oberfläche von elementarem Eisen und die Reduktion in Lösung durch Fe^{2+} oder durch molekularen Wasserstoff (H_2) (Abbildung 4.5).

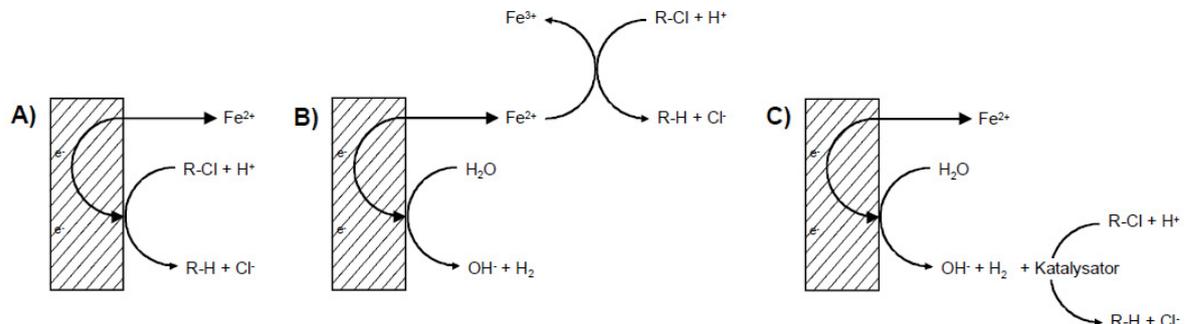


Abbildung 4.5: Abbaumechanismen von CKW in Fe^0 Reaktionswänden A) direkter Elektronentransfer, B) Reduktion durch Fe^{2+} , C) Reduktion durch H_2 (Ebert 2004, S.23)

Jedoch wurde in Batchexperimenten gezeigt, dass die einfache Zugabe von H_2 oder Fe^{2+} keinen signifikanten LHKW-Abbau bewirkt. Deshalb wird der direkte Elektronentransfer als relevante Reaktion angesehen. Weiters kann auch an der Oberfläche gebundenes $x\text{-Fe}^{2+}$ als Reaktionspartner auftreten, das aus der Oxidation von Fe^0 mit Wasser ständig nachgebildet werden kann. Als Bindungspartner für zweiwertiges Eisen kommen auch metastabile Mineralphasen in Betracht wie z.B. Magnetit, Fe(III) -(hydr)oxide oder sogenannte „green-rust“ Phasen. Strukturell gebundenes Fe^{2+} wird in alleiniger Gegenwart dieser Mineralphasen für die Reduktion von LHKW verantwortlich gemacht. Bei der Reaktion mit Wasserstoff ist ein Katalysator erforderlich. Das kann aber dann sogar zum Abbau von Verbindungen führen, die in einfachen Fe^0 -Systemen nicht abgebaut werden können. (Ebert 2004, S.22,23)

Es sind neben der Hydrogenolyse als Hauptabbauweg für halogenierte Methane weitere Abbaumechanismen bzw. Dehalogenierungsreaktionen möglich. Als erster Schritt bei der Reaktion eines einfach ungesättigten chlorierten Kohlenwasserstoffes (z.B. PCE oder TCE) wird zunächst ein Elektron auf das energetisch günstige unbesetzte π -Orbital übertragen. Dabei bildet sich ein carbonisches Radikal und nach Abspaltung eines Chloridions ein Vinylradikal (Abbildung 4.6). Es kann zur Dimerisierung zweier Radikale kommen, wobei sich länger-kettige aliphatische Verbindungen bilden. Wenn ein weiteres Elektron aufgenommen wird, kann ein Proton addiert und somit gegen ein Chloridion substituiert werden (Hydrogenolyse, nukleophile Substitution) oder es kommt zur Bildung einer dreifach ungesättigten Verbindung (Dichloro-Eliminierung, β -Eliminierung) durch Abspaltung eines weiteren Chloridions. (Ebert 2004, S.24)

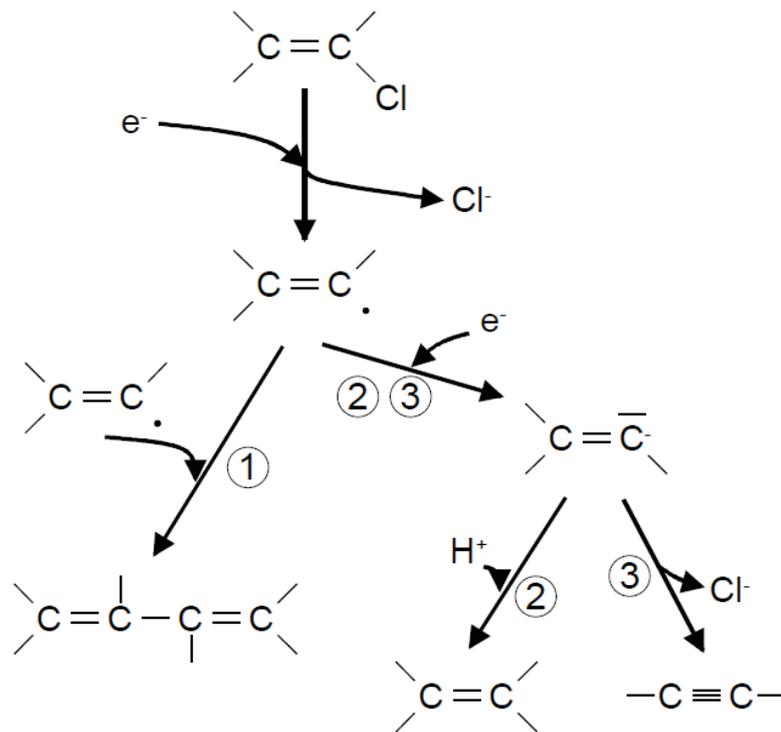


Abbildung 4.6: Reaktionsmechanismen bei der Dechlorierung einfach ungesättigter aliphatischer chlorierter Kohlenwasserstoffe: 1) Dimerisierung, 2) Hydrogenolyse, 3) Dichloro-Eliminierung oder β-Eliminierung (Ebert 2004, S.24)

In Abbildung 4.7 wird für PCE exemplarisch dargestellt, wie sich daraus ein komplexeres Muster möglicher Abbau- und Zwischenabbauprodukte bei der Reduktion chlorierter Aliphate ergibt. Von großer Bedeutung für die Bildung möglicher toxischer oder schwerabbaubarer Metabolite (z.B. Vinylchlorid) ist der Anteil der unterschiedlichen Abbauewege am Gesamtabbau einer halogenierten Verbindung. (Ebert 2004, S.24)

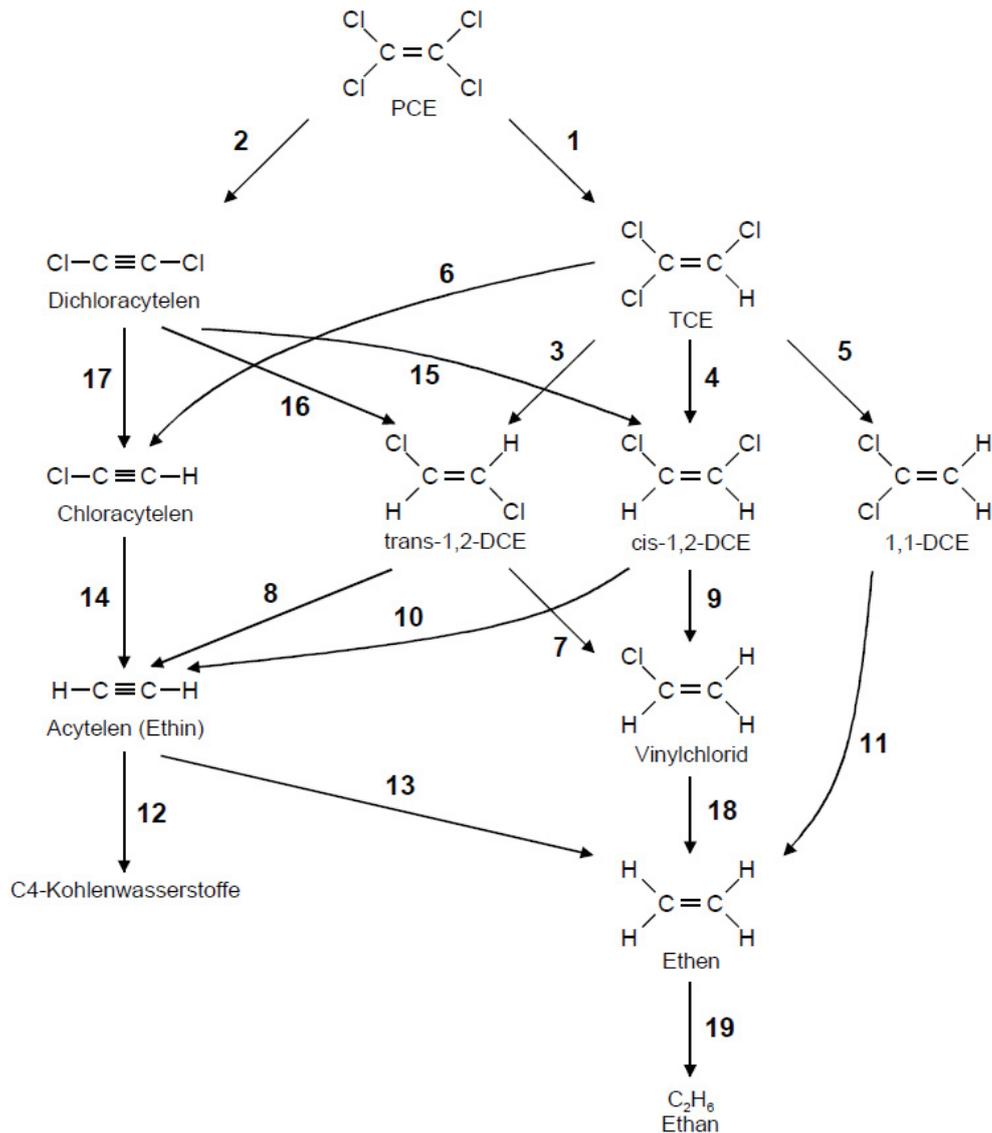


Abbildung 4.7: Unterschiedliche Abbaupfade von PCE an Fe⁰. Die Pfade 1, 3, 4, 5, 7, 9, 14, 17, 18 zeigen Hydrogenolysereaktionen. Die Pfade 2, 6, 8, 10 zeigen β-Eliminierungen. Reaktion 11 ist eine α-Eliminierung und die Pfade 13, 15, 16, 19 zeigen die Hydrogenierung (Ebert 2004, S.25)

Am Abbau von TCE an Fe⁰ konnte die Bildung aller drei Isomere von Dichlorethen (cDCE, tDCE, 1,1DCE) und auch Spuren von Vinylchlorid nachgewiesen werden. Deshalb wurde zunächst davon ausgegangen, dass die Hydrogenolyse der dominierende Abbaumechanismus von chlorierten Alkenen an Fe⁰-Oberflächen ist. Dagegen zeigten andere Untersuchungen wiederum, dass es sich beim Hauptabbaupfad um eine Dichloro-Eliminierung (Sivavec & Horney 1995; Campell et al. 1997) oder bei manchen Versuchen sogar um eine β-Eliminierung handelt (Arnold & Roberts 2000a; Roberts et al. 1996). Dabei wurde ein vergleichsweise langsamer Abbau von tDCE gegenüber 1,1DCE oder cDCE

beobachtet. Weiters wurde bei der Betrachtung von möglichen Zwischenprodukten beim Abbau auf die Instabilität und den schnellen Abbau von chlorierten Acetylenen oder Acetylen hingewiesen, sodass es bei der Dechlorierung von PCE oder TCE zu keiner signifikanten Anreicherung dieser Verbindung kommt. Zu den beiden Hauptabbaupfaden, der Hydrogenolyse und der β -Eliminierung, wurden zusätzlich zwei weitere Abbaureaktionen festgestellt. Dabei handelt es sich um die Hydrogenierung, bei der zwei H-Atome aus molekularem Wasserstoff bei der Lösung einer Kohlenstoff-Doppel- bzw. Dreifachbindung aufgenommen werden (sogenannte katalysierte Reaktion) und die Dehydrohalogenierung bei der ein Proton und ein Halogenid-Ion unter Bildung einer Doppelbindung freigesetzt werden. Für die Bildung von chlorierten Alkanen beim Abbau chlorierter Alkene wird die Hydrogenierung verantwortlich gemacht und spielt in Systemen in denen Edelmetalle (z.B. Pd) als Katalysatoren vorhanden sind eine Hauptrolle. In Batch- und Säulenversuchen zum Abbau von TCE an Fe^0 wurde festgestellt, dass die Freisetzung chlorierter Zwischenprodukte bezogen auf die zugegebene Menge TCE unterhalb von 5 % bis 10 % blieb. Dabei gilt für die Verteilung generell: $\text{cDCE} > \text{11DCE} > \text{tDCE} > \text{VC}$. Obwohl es zu einer vergleichsweise kleinen Freisetzung kommt, können die niederchlorierten Metabolite (v.a. cDCE) limitierend für Fe^0 -Reinigungswände sein, weil sie langsamer abgebaut werden als die höherchlorierten Muttersubstanzen und zumindest VC eine höhere Toxizität besitzt. Auch beim Abbau von PCE oder cis-DEC zeigte sich, dass auch hier die Bildung der chlorierten Metaboliten unterhalb von 10 % der jeweiligen Ausgangssubstanzen blieb. (Ebert 2004, S.25,26; Rubin 2006, S.183,184)

Bei der vollständigen Dechlorierung dominieren C2-Verbindungen als Endprodukte, wobei mehr Ethen als Ethan gefunden werden kann. Dazu kommen noch bis zu 10 % kurzkettige Kohlenwasserstoffe (C1 bis C5), die ein Verteilungsmuster zeigten, wie es für die Rekombination von Kohlenwasserstoffradikalen bekannt ist. Es gibt Hinweise darauf, dass eine positive Korrelation zwischen Produktion kurzkettiger Kohlenwasserstoffe einerseits und Ethan/Ethen andererseits mit dem Kohlenstoffgehalt des Eisengranulates besteht. Neben den chlorierten Ethenen sind eine Reihe anderer halogener aliphatischer Kohlenwasserstoffe an Fe^0 abbaubar. Tabelle 4.1 zeigt die nicht oder nur sehr langsam abbaubaren Substanzen an elementarem Eisen. Dabei sind vor allem die interessant, die sich als Metabolit bilden können. Beispielsweise kann TCM im Zuge der Hydrogenolyse zu DCM umgewandelt werden, welches sich nicht signifikant mit elementarem Eisen abbauen lässt. Die Ursachen für die Hemmung sind bis heute nicht genau geklärt, wobei vermutet wird, dass es auf die stabilen Molekülstrukturen zurückzuführen ist. (Ebert 2004, S.27; Rubin 2006, S.184)

Tabelle 4.1: Mit elementarem Eisen nicht oder nur langsam abbaubare Substanzen (Ebert 2004, S.27)

Organische Substanzen	Anorganische Substanzen
Dichlormethan (DCM)	Perchlorat
1,2-Dichlorethan (1,2DCA)	
Chlorethan (CA)	
Chlormethan (CM)	

Tabelle 4.2: Standard-Potentiale von halogenierten Methanen bei Reduktion mit elementarem Eisen (Helland et al. 1995)

Spezies	Reaktion	Standardreaktionspotential
CCl ₄ Tetrachlormethan	$\text{Fe}^0 + \text{CCl}_4 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CHCl}_3 + \text{Cl}^-$	1,11 V
CHCl ₃ Trichlormethan/Chloroform	$\text{Fe}^0 + \text{CHCl}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	1,00 V
CH ₂ Cl ₂ Methylenchlorid/Dichlormethan	$\text{Fe}^0 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^-$	0,93 V
CH ₃ Cl Methylenchlorid/Chlormethan	$\text{Fe}^0 + \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CH}_4 + \text{Cl}^-$	0,91 V

Helland et al. (1995) untersuchten die abiotische Dechlorierung von Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) mit elementarem Eisen. Dabei wurde Tetrachlorkohlenstoff zu Chloroform (CHCl₃) und Methylenchlorid/Dichlormethan (CH₂Cl₂) dechloriert. Auch hier spielt die Hydrogenolyse eine entscheidende Rolle. Die sequentielle Dechlorierung von CCl₄ zu CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃Cl und CH₄ mit elementarem Eisen als Elektronendonator wird thermodynamisch bevorzugt und ist in Tabelle 4.2 ersichtlich. In den durchgeführten Batchversuchen konnten aber außer CH₂Cl₂ keine weiteren Abbauprodukte der Dechlorierung wie z.B. CH₃Cl oder CH₄ nachgewiesen werden. Neben der chemischen Reaktion an der Eisenoberfläche sind auch andere Prozesse wie der Massentransport zur Oberfläche, Adsorption der Reaktanden sowie Desorption und Massentransport von der Oberfläche zu berücksichtigen. (Helland et al. 1995)

4.2.2.1 Reaktionskinetik und Einflussfaktoren

Obwohl es noch Unsicherheiten bezüglich der vorherrschenden Reaktionswege gibt, steht es fest, dass der Abbau organischer Schadstoffe eine Oberflächenreaktion ist, die einen engen Kontakt zwischen dem reaktiven Material und den Schadstoffteilchen erfordert. Diese Art der Reaktion wird als heterogene Redoxreaktion bezeichnet, die aus verschiedenen Teilschritten besteht. Zuerst muss der Kontaminant zur Oberfläche transportiert werden und an Reaktionsplätzen sorbieren, sodass es zu einer Übertragung von Elektronen kommen kann. Schließlich müssen die entstandenen Zwischen- und Endprodukte wieder von der Oberfläche abtransportiert werden, um in die Lösung zu gelangen. Dabei erfolgt der Transport zur Oberfläche und wieder in die Lösung innerhalb der diffusiven Grenzschicht nur aufgrund von Konzentrationsgradienten (diffusiver Transport). Innerhalb der freien Porenlösung dagegen erfolgt der Transport hauptsächlich durch Strömung (advektiver Transport). (Ebert 2004, S.28,29)

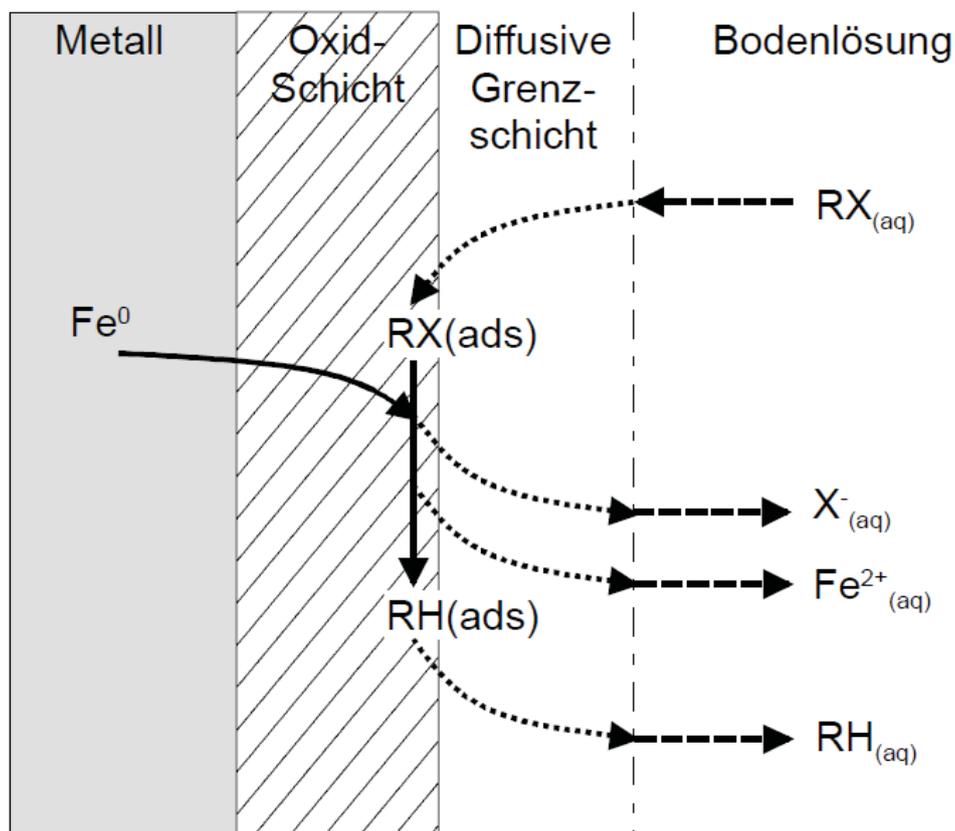


Abbildung 4.8: Reaktionsteilschritte bei der reduktiven Dehalogenierung eines halogenierten Kohlenwasserstoffes (RX) an der Fe^0 -Oxid-Grenze (Ebert 2004, S.29; Rubin 2006, S.186)

Abbildung 4.8 zeigt die einzelnen Reaktionsteilschritte bei der reduktiven Dehalogenierung, wobei die strichlierten Linien den Massentransfer in der Bodenlösung, die gepunkteten Linien den diffusiven Transport und Kontakt zur Oberfläche, die durchgezogenen Linien den

Elektronentransfer und Bindungsänderung an der Oberfläche darstellen. Theoretisch können alle, die einzelnen Teilschritte beeinflussenden, Prozesse auch die Kinetik der Gesamtreaktion limitieren. Dazu gehören hier substanzspezifische Größen wie Diffusionskoeffizienten oder die Neigung, Elektronen aufzunehmen. Weiters kommen materialspezifische Größen wie Korrosionsneigung, Oberflächenzustand und –größe oder das Verhältnis von Substanzkonzentration zu Oberflächenkonzentration dazu. Die Ionenstärke der Lösung und die Strömungsgeschwindigkeit beeinflussen die Dicke der diffusiven Grenzschicht. Die Temperatur hat auf die Diffusionsgeschwindigkeit, wie auch die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit einen wesentlichen Einfluss. Außerdem kann die Zusammensetzung der Lösung langfristig die Abbaugeschwindigkeit indirekt beeinflussen, indem durch die Bildung von Präzipitaten oder die Einbettung von Fremdionen in Präzipitate der Oberflächenzustand verändert wird. Durch niedrige pH-Werte kann es zur Ablösung von Präzipitaten kommen sowie zur Steigerung der Korrosion, und schließlich können sich verschiedene Inhaltsstoffe gegenseitig beeinflussen. Es gibt eine Reihe von Untersuchungen über den Einfluss einiger dieser Größen und verschiedener Korrelationen mit der Abbaugeschwindigkeit, ohne dass bis heute eine allgemein gültige Beschreibung der Abbaukinetik bzw. deren Änderung in Abhängigkeit der genannten Parameter entwickelt werden konnte. (Ebert 2004, S.29; Rubin 2006, S.186)

Bevor Fe⁰-Reinigungswände errichtet werden, muss bei der Planung das Abbauverhalten der auftretenden Grundwasserverunreinigung bekannt sein, um eine Dimensionierung der Reinigungswand zu ermöglichen. Die erforderliche durchströmte Mächtigkeit der reaktiven Barrieren kann bei bekannter Strömungsgeschwindigkeit unter in-situ-Bedingungen aus der Zustromkonzentration, der Abbaugeschwindigkeit und der angestrebten Abstromkonzentration (Zielwert) errechnet werden. Lässt sich der Abbau mit Kinetik pseudo-erster Ordnung beschreiben, ergibt sich die Gl. 4.40 zur Berechnung der benötigten Aufenthaltszeit und die Gl. 4.41 zur Bestimmung der erforderlichen durchströmten Mächtigkeit. Wenn Mischkontaminationen vorliegen, der Abbau zu einem schlechter abbaubaren Metaboliten führt oder der Abbau sich mit einem anderen kinetischen Geschwindigkeitsgesetz beschreiben lässt, können entsprechende andere Gleichungen zur Berechnung der benötigten Mächtigkeit entwickelt werden. Die erforderliche Mächtigkeit richtet sich normalerweise danach, welche Substanz, die möglicherweise auch erst beim Abbau entsteht, die längste Aufenthaltszeit benötigt, um die angestrebte Zielkonzentration zu erreichen. (Rubin 2006, S.192)

Gl. 4.40

$$t_{soll} = \left[\frac{\ln\left(\frac{C_A}{C_Z}\right)}{-k} \right]$$

Gl. 4.41

$$M_{soll} = v_a * t_{soll} * SF$$

mit:

 t_{soll} : Benötigte Aufenthaltszeit [d] M_{soll} : Benötigte durchströmte Mächtigkeit [m] C_A : Konzentration im Abstrom (Ziel) [mM] C_Z : Konzentration im Zustrom (Start) [mM] k : Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung [d^{-1}] v_a : Abstandsgeschwindigkeit [$m d^{-1}$]

SF: Sicherheitsfaktor

Mit dem Sicherheitsfaktor sollen variierende Strömungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Unsicherheiten bezüglich der Durchlässigkeitsverteilung im Aquifer, von schwankenden Grundwassergradienten im Jahresgang und von veränderlichen hydraulischen Bedingungen innerhalb der Reinigungswand, verursacht durch Mineralneubildungen, sowie Unsicherheiten bezüglich Abbaugeschwindigkeit bzw. die längerfristige Stabilität der Abbaugeschwindigkeit kompensiert werden. Der Sicherheitsfaktor geht in Gl. 4.41 linear in die benötigte durchströmte Mächtigkeit ein und somit auch linear in die Kosten der Sanierungsmaßnahmen. (Rubin 2006, S.192)

Tabelle 4.3 zeigt die Halbwertszeiten für den Abbau verschiedener organischer Verbindungen an hochreinem und technischem Eisen. Beim Vergleich der Abbaugeschwindigkeiten verschiedener Stoffgruppen ergibt sich folgende Reihenfolge: halogenierte Methane > Alkane > Alkene. Obwohl es weniger Studien zum Abbau bromierter oder fluorierter Verbindungen gibt, kann doch eine negative Korrelation zwischen Abbaugeschwindigkeit und Elektronegativität des Halogenid-Ions gesehen werden. Die angegebenen Halbwertszeiten beziehen sich auf den ersten Abbauschritt, der sogenannten Monodehalogenierung (Abnahme der Lösungskonzentration der betrachteten Substanz). Bei mehrfach dehalogenierten Verbindungen ist zusätzlich die Abbaubarkeit für mögliche auftretende teildehalogenierte Metabolite zu vollständig halogenfreien Abbauprodukten zu prüfen. Daher müssen auch deren Halbwertszeiten für die Auslegung der Reinigungswand berücksichtigt werden. Die Abbaugeschwindigkeit der Metabolite kann entscheidend für die Dimensionierung der Reinigungswand sein, weil niederchlorierte Metabolite normalerweise langsamer abgebaut werden als ihre höherchlorierten Ausgangsverbindungen. Das zeigt sich z.B. bei den Halbwertszeiten von PCE und TCE im Vergleich zu ihren Metaboliten cis-

DCE und VC (Tabelle 4.3). Die Halbwertszeiten in Tabelle 4.3 können aber nur zur Orientierung dienen, für einen konkreten Anwendungsfall sollten aber noch in Vorversuchen spezifische Abbauraten bestimmt werden. (Rubin 2006, S.193)

Die Geschwindigkeit der Reduktion an Fe^0 ist wie bei vielen anderen Oberflächenreaktionen von der Metalloberflächenkonzentration abhängig. Um Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung, die in verschiedenen Versuchen bestimmt wurden (Wasser-Feststoffverhältnis, Eisentyp etc.) zu vergleichen, wird eine Normierung auf die Oberflächenkonzentration von Fe^0 durchgeführt (Gl.4.42). Dabei wird gewöhnlich der Zusammenhang zwischen Oberflächenkonzentration und Abbauraten in einer linearen Beziehung dargestellt:

Gl. 4.42

$$k_{obs} = k_{SA} * \rho_a = k_{SA} * a_s * \rho_m$$

mit: k_{SA} : spezifische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [$\text{l h}^{-1} \text{m}^{-2}$]

ρ_a : Oberfläche pro Lösungsvolumen [$\text{m}^2 \text{l}^{-1}$]

a_s : Spezifische Oberfläche [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]

ρ_m : Masse pro Lösungsvolumen [$\text{g}_{\text{Fe}} \text{l}^{-1}$]

Diverse Versuchsergebnisse können mit Hilfe der Porosität, der Lagerungsdichte, dem Volumenanteil Wasser, der Masse von Eisen sowie der Korndichte normiert werden. Dabei ist die spezifische Oberfläche (bestimmbar nach BET-Methode) als eine der kritischen Größen bei der Korrelation zu betrachten, da sie sich während der Versuche durch Abrieb oder Präzipitatbildung ändern kann. In einigen Studien zeigen sich unterschiedliche Korrelationen zwischen Oberflächengröße und der Abbaugeschwindigkeit von z.B. TCE an Fe^0 -Granulaten sowie nicht-lineare Zusammenhänge zwischen k_{obs} und Oberflächenkonzentration. Diese nicht-linearen Zusammenhänge sind dann zu erwarten, wenn es bei steigendem Verhältnis von LHKW-Ausgangskonzentration zu Oberflächengröße es zunehmend zu einer Absättigung der reaktiven Plätze kommt und Anteile einer Kinetik pseudo-nullter Ordnung die Konzentrationsabnahme beeinflussen. (Ebert 2004, S.37; Rubin 2006, S.193, 194)

Die Tatsache, dass in einigen Studien für einzelne Substanzen auch oberflächennormierte Abbaukonstanten mit größeren Unterschieden gefunden wurden, deutet darauf hin, dass die Reaktivität einzelner Eisengranulate offensichtlich nicht nur durch die Oberflächengröße bedingt werden. Neben dem Einfluss verschiedener Lösungsinhaltsstoffe auf die Abbaugeschwindigkeit, ist auch die Korrosionsneigung der verwendeten Fe^0 -Granulate oder auch die Präzipitatbedeckung zu berücksichtigen. Beispielsweise kann durch die

Vorbehandlung von Eisengranulaten durch Säurespülung oder Polieren eine Steigerung der Abbaugeschwindigkeit bewirkt werden. Diese Steigerung der Abbaugeschwindigkeit kann auf die Ablösung von Fe(II)/Fe(III)-haltigen Präzipitaten und die Schaffung neuer reaktiver Plätze an der Oberfläche zurückgeführt werden. Die Korrosionsneigung von Eisengranulaten hängt unter vergleichbaren Bedingungen u.a. von der Legierungszusammensetzung, der Gefügestruktur, dem Bearbeitungszustand, der Oberflächenstruktur und der Verarbeitung ab. Beispielsweise sind kalt deformierte Eisenpartikel reaktiver als warm deformierte. Bis heute konnte kein Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung von Fe⁰-Granulaten und der Abbaugeschwindigkeit von CKW bestätigt werden. Dagegen ist der Einfluss verschiedener Grundwasserinhaltsstoffe und Sekundärreaktionen auf die Abbaugeschwindigkeit und Stabilität der Abbaugeschwindigkeit von wesentlicher Bedeutung. Aufgrund des heutigen Kenntnisstandes lässt sich der Einfluss verschiedener Prozesse auf die (langfristige) Reaktivität einer Fe⁰-Reinigungswand zumindest qualitativ abschätzen. Außerdem ist eine relative Reihung der Abbaugeschwindigkeiten verschiedener mit elementarem Eisen behandelbarer Substanzen tendenziell möglich, obwohl man teilweise widersprüchliche Zusammenhänge findet. Dagegen ist eine quantitative Angabe zur Entwicklung der Abbaugeschwindigkeiten an einem beliebigen Eisengranulat nach derzeitigem Forschungsstand nicht möglich und deshalb sind für die Planung eines Grundwassersanierungsprojektes mit einer Reinigungswand Voruntersuchungen zum Abbauverhalten notwendig. (Ebert 2004, S.40; Rubin 2006, S.198)

Tabelle 4.3: Halbwertszeiten $t_{1/2}$ von mit elementarem Eisen behandelbare halogenierte und stickstoffhaltige Grundwasserschadstoffe (Rubin 2006, S.194)

Organische Verbindungen	Reines Eisen $t_{1/2}$ [h]	Kommerzielles Eisen $t_{1/2}$ [h]
<u>Methan</u>		
Tetrachlormethan	0,02; 0,003; 0,023	0,31 – 0,85
Chloroform	1,49; 0,73	4,8
Bromoform	0,041	
<u>Ethan</u>		
Hexachlorethan	0,013	NV
1,1,2,2 – Tetrachlorethan	0,053	NV
1,1,1,2 – Tetrachlorethan	0,049	NV
1,1,1 – Trichlorethan	0,065; 1,4	1,7 – 4,1
1,1 – Dichlorethan	NA	NV

<u>Ethen</u>		
Tetrachlorethen	0,28; 5,2	2,1 – 10,8; 3,2
Trichlorethen	0,67; 7,3 – 9,7; 0,68	1,1 – 4,6; 2,4; 2,8
1,1 – Dichlorethen	5,5; 2,8	37,4; 15,2
trans – 1,2 – Dichlorethen	6,4	4,9; 6,9; 7,6
cis – 1,2 – Dichlorethen	19,7	10,8 – 33,9; 47,6
Vinylchlorid	12,6	10,8 – 12,3; 4,7
<u>Andere organische Stoffe</u>		
1,1,2 – Trichlortrifluorethan (Freon 113)	1,02	NV
1,2,3 – Trichlorpropan	NV	24
1,2 – Dichlorpropan	NV	4,5
1,3 – Dichlorpropan	NV	2,2
1,2–Dibrom–3–chlorpropan	NV	0,72
1,2 – Dibromethan	NV	1,5 – 6,5
n – Nitrosodimethylamin	1,83	NV
Nitrobenzol	0,008	NV
<u>Kein sichtlicher Abbau</u>		
Dichlormethan	NV	NV
1,4 – Dichlorbenzol	NV	NV
1,2 – Dichlorethan	NV	NV
Chlormethan	NV	NV

NV...nicht verfügbar

NA...nicht abbaubar

Tabelle 4.4: Einflussfaktoren; Prozesse und ihre Wirkung auf die Funktion von Fe⁰-Reinigungswänden zum Abbau von CKW (Ebert 2004; Rubin 2006, S.198-200)

Einfluss durch	Prozesse	Wirkung
Temperatur	Mit fallender Temperatur Verlangsamung der Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit	<ul style="list-style-type: none"> - Höherer Einfluss bei der Limitierung der Abbaugeschwindigkeit durch die Reaktion an der Oberfläche - Im Temperaturschwankungsbereich im Grundwasser kaum ein Einfluss
Durchfluss	Bei steigendem Durchfluss Verkleinerung der diffusiven Grenzschicht und Erhöhung des Massenflusses	<ul style="list-style-type: none"> - Bei erhöhter Abstandsgeschwindigkeit Beschleunigung von transportlimitierten Abbaureaktionen - Ein höherer Massenfluss kann zur verstärkten H₂-Gasbildung und Mineralfällung führen mit möglichen negativen Auswirkungen auf die Permeabilität.
pH, pH-Pufferkapazität	Kleinere pH-Werte destabilisieren Oberflächenpräzipitate und können die H ₂ -Entwicklung forcieren (pH < 4)	<ul style="list-style-type: none"> - Mit steigendem pH-Wert werden kleinere Abbauraten für einige CKW nachgewiesen, für andere dagegen ist kein eindeutiger Zusammenhang erkennbar - Erhöhung der H₂-Produktionen bei kleinen pH-Werten => Gaslogging
Cl ⁻	Destabilisierung von Oberflächenpräzipitaten	<ul style="list-style-type: none"> - Beschleunigend bis kein Effekt

PO_4^{3-}	Oberflächenkomplexierung und Mineralfällung	- Deutlich inhibierend
H_4SiO_4	Oberflächenkomplexierung und Sorption	- Deutlich inhibierend
NOM	Oberflächenkomplexierung und Sorption	- Abhängig von der Art der organischen Substanzen inhibierend, beschleunigend oder ohne Wirkung
O_2	<p>Aerobe Korrosion</p> <p>Fällung von Fe(III)hydroxid</p> <p>Erhöhung des Fe(III)-Anteils in Misch(hydro)oxiden</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Inhibierend - Verkleinerung der Permeabilität - In Gegenwart von O_2 Erhöhung des Oberflächenpotentials und Behinderung des Ladungstransfers zu weniger starken Oxidationsmitteln bzw. Verkleinerung der Elektronenleitfähigkeit von Mischoxiden: inhibierend - Bei massiver Ausbildung wirken die Präzipitate inhibierend (Verlängerung der Diffusionswege) - Keine dauerhafte Passivierung durch die Bildung von Fe(III)hydroxiden, da diese nicht fest an den Fe^0-Oberflächen angelagert werden

NO_3^-	<p>Erhöhung des Fe(III)-Anteils in Misch(hydr)oxiden bei abiotischer Reduktion zu NH_4^+</p> <p>Unterdrückung der Autoreduktion oxischer Präzipate</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Abiotische Reduktion: <ul style="list-style-type: none"> • Stark inhibierend - Biotische Reduktion zu N_2: <ul style="list-style-type: none"> • Korrosionssteigernd durch H_2-Zehrung • Kein Einfluss auf den CKW-Abbau bzw. nicht untersucht
SO_4^{2-}	<p>Oberflächenkomplexierung</p> <p>Mikrobiell katalysierte Reduktion</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Oberflächenkomplexierung: inhibierend - mikrobielle Reduktion durch Sulfidbildung <ul style="list-style-type: none"> • Korrosionssteigerung durch H_2-Zehrung und Lokalelementbildung: abbaubeschleunigende Wirkung • Selektive Inhibierung möglich, in Abhängigkeit von Substanz und Fe^0-Granulat: mögliche Inhibierung des cis-DCE und VC Abbaus • In Abhängigkeit von der Korrosionsrate des Fe^0-Granulates und dem Ca-Gehalt der Lösung kann die Sulfatreduktion indirekt zur Erhöhung des Carbonatgehaltes im hinteren Bereich der Fließstrecke führen → Sideritbildung möglich, inhibierend

CO ₂ -Spezies	<p>Verstärkung der Säurekorrosion</p> <p>Komplexbildung mit Fe(II/III)</p> <p>Bildung von Carbonatmineralen</p> <p>Kohlenstoffquelle für Acetat- oder Methanbildung</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Kurzfristige Steigerung der Abbaugeschwindigkeit - Langfristige Inhibierung durch die Bildung von Oberflächenpräzipiten - Acetat- oder Methanbildung: <ul style="list-style-type: none"> • Verminderung von Gascloggingpotentialen • Erhöhung der Korrosion durch H₂-Zehrung möglich • Möglicher co-metabolischer Abbau: kann zur Konzentrationserhöhung niederchlorierter Metabolite führen oder den Gesamtabbau forcieren
Chromat	<p>Bildung von Oberflächenpräzipiten</p> <p>Erhöhung des Fe(III)-Anteils in den Oberflächenpräzipiten</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Stark inhibierend, dauerhafte Passivierung
Organische Nebenkontaminationen	<p>Abbaubare höher oxidierte Substanzen:</p> <p>Reaktionsplatzkonkurrenz und Erhöhung der Oberflächenpotentials</p> <p>Aromatische Verbindungen: Sorption am Eisen, Co-Solvenz</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Abbaubare höher oxidierte Substanzen: Verlangsamung des Abbaus möglich - Aromatische Verbindungen: kein Effekt bis abbaubeschleunigende Wirkung - In sehr hoher Konzentration mit Co-Solvens-Effekten: Verringerung der Abbaugeschwindigkeit

Mikroorganismen	Fe(III)-, Nitrat-, Sulfat-, CO ₂ -Reduktion	<ul style="list-style-type: none"> - Überwiegend positiv: <ul style="list-style-type: none"> • Erhöhung der Reaktivität • Verminderung von Gasclogging-Potentialen • Co-metabolischer Abbau - Potentiell negativ: <ul style="list-style-type: none"> • Sulfidbildung kann selektiv inhibierend wirken • Unvollständiger Abbau von höherchlorierten Verbindungen zu langsamer abbaubaren niederchlorierten Verbindungen
-----------------	--	---

Neben den halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen können auch andere organische funktionelle Gruppen, auch von aromatischen Verbindungen, unter natürlichen Bedingungen durch nullwertiges Eisen reduziert werden. Beispielsweise zählen dazu aufgrund ihrer Umweltrelevanz aromatische Nitro- und Azogruppen, deren Reduktion durch nullwertiges Eisen schon mehrmals untersucht wurde und in den folgenden Kapiteln behandelt wird. (Rubin 2006, S.184)

4.2.3 Nitroaromate

Die Dekontamination von Nitroaromaten ist deshalb von großer Bedeutung, da sie neben chlorierten organischen Verbindungen zu den häufigsten vorkommenden Umweltschadstoffen gehören. Dazu kommt die vielseitige Verwendung beispielsweise als Insektizide, Herbizide oder Ausgangsmaterial für die chemische Industrie für Farbstoffe oder Plastik. In der Arbeit von Agrawal & Tratnyek (1996) wurde untersucht, inwieweit sich Nitrobenzenen mit elementarem Eisen reduzieren lässt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Nitroreduktion wesentlich schneller von statten läuft als beispielsweise die Dechlorierung. Die dabei entstehenden primären Abbauprodukte sind dabei Nitroamine. Abbildung 4.9 zeigt schematisch die unterschiedlichen Abbauewege für Nitrobenzol in einer reduzierenden Umwelt. Der Hauptabbaueweg ist die Reduktion der funktionellen Gruppen der Nitroverbindungen zu Aminen (Pfad I-III) über Nitrosoverbindungen und Hydroxylamine als

Zwischenprodukte. Die nach rechts zeigenden Pfade stellen die Kondensation der bei der Reduktion entstandenen Zwischenprodukten zu Azo- und Azoxyverbindungen dar (Pfad IV-V). Die Produktverteilung wird späterhin bei der Reduktion der Kondensationsprodukte (Pfad VI-VIII) entsprechend komplizierter. Es kann auch zur Bildung von Benzidin kommen, was aber im Schema nicht dargestellt ist. (Agrawal & Tratnyek 1996)

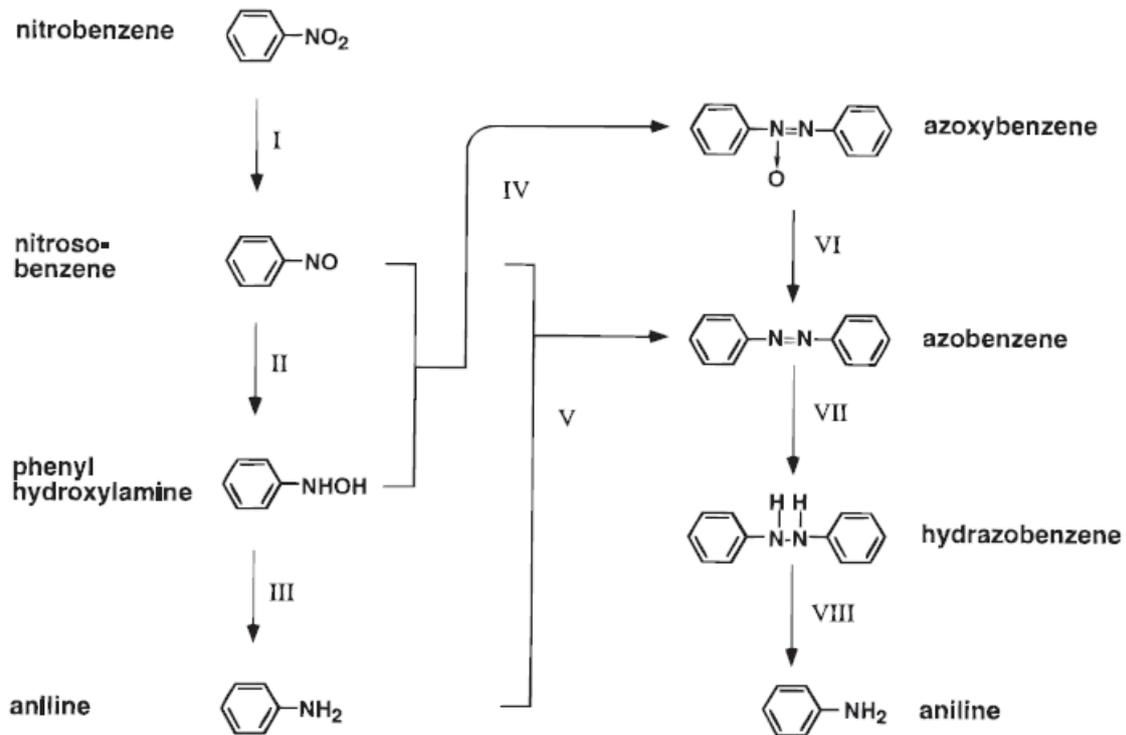


Abbildung 4.9: Abbaupfade von Nitrobenzol bei reduzierenden Bedingungen (I-III, VI-VIII Reduktion; IV-V Kondensation) (Agrawal & Tratnyek 1996)

Konkret wurde in den Versuchen von Agrawal und Tratnyek (1996) Nitrobenzol mit elementarem Eisen über das Zwischenprodukt Nitrosobenzol zu Anilin reduziert.

4.2.3.1 Reaktionskinetik und Einflussfaktoren

Die beobachteten Reaktionen sind bestimmt durch Massentransfer der Nitroaromate zur Metalloberfläche, währenddessen der pH-Wert die Reaktionen nur geringfügig beeinflusst. Weiters zeigt sich, dass die Oberfläche des Metalls sowie dessen Behandlung mit HCl oder mit Ultraschall einen wesentlichen Einfluss auf die Abbaukinetik nimmt. Dabei wird die Oberfläche gereinigt, passivierte Oxide werden heruntergelöst oder die spezifische Oberfläche wird vergrößert. Die Reduktion von Nitrobenzol und Nitrosobenzol als Ausgangssubstanz lassen sich mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung beschreiben. Dagegen folgt die Reduktion von Nitrosobenzol als Zwischenprodukt der

Nitrobenzolreduktion einer Kinetik erster Ordnung. Die Reduktion von Hydroxylamin zu Anilin folgt ebenfalls einer Kinetik erster Ordnung. Eine Abnahme der Reduktion von Nitrobenzol wurde bei steigender Konzentration von Karbonaten beobachtet. Auch die Bildung von Siderit auf der Metalloberfläche hindert die Reduktion von Nitroaromaten. Anilin kann mit elementarem Eisen nicht weiter reduziert werden, da es die Korrosion hemmt. Der Grund wird in einer kleinen Störung des Massentransportes des Oxidanten zur Metalloberfläche vermutet, der wiederum durch die Orientierung der Adsorption von Anilin beeinflusst ist. Der ganze Abbaumechanismus wird, wie schon erwähnt, durch den Massentransport der Substanz zur Oberfläche beeinflusst und es spielt neben dem Transport zur Oberfläche und der Adsorption auch die Desorption eine wesentliche Rolle, welche in Konkurrenz zur weiteren Reduktion steht. (Agrawal & Tratnyek 1996)

Abbildung 4.10 zeigt die konkurrierende Abfolge der Adsorption und Reduktion von Nitroaromaten an einer Metalloberfläche. Dabei stellen die gepunkteten Pfeile die Umwandlung in der Lösung dar, wobei die Reaktion sich hauptsächlich an der Metalloberfläche durch Adsorption und Reduktion abspielt. (Agrawal & Tratnyek 1996)

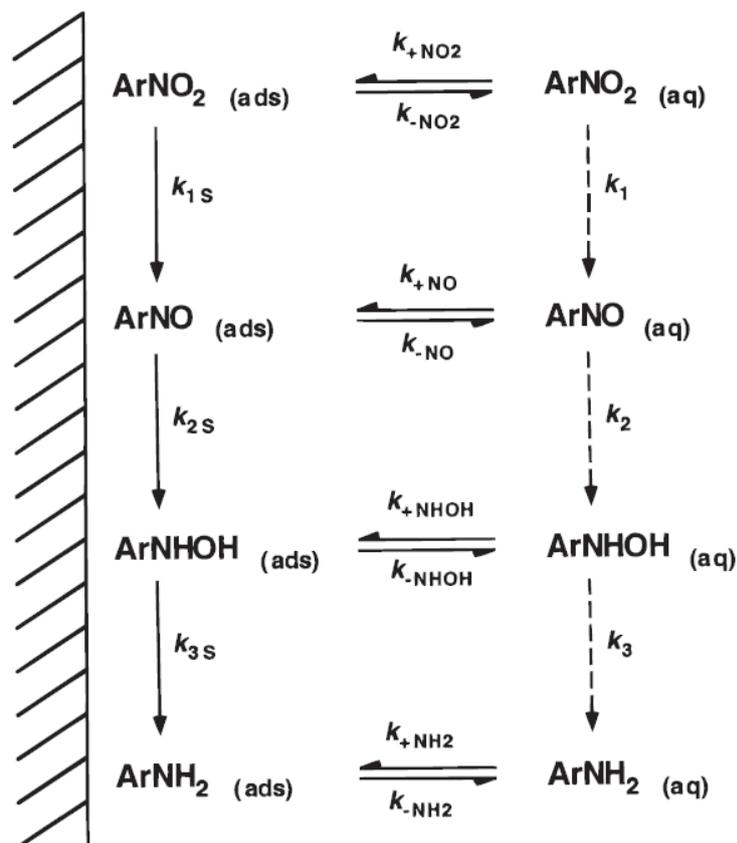


Abbildung 4.10: Adsorption und Reduktion an der Metalloberfläche (Agrawal & Tratnyek 1996)

4.2.4 Azoverbindungen

Azofarbstoffe lassen sich ebenfalls mit elementarem Eisen reduzieren. Beispielsweise lässt sich Orange II über die Spaltung der Azoverbindung reduzieren, was zur Bildung von Sulfanilsäure führt. (Nam & Tratnyek 2000)

Zusätzlich gibt es den Beweis aus früheren Studien, dass sich aromatische Azoverbindungen durch elementares Eisen zu Aminen reduzieren lassen. Nam & Tratnyek (2000) testeten in ihren Versuchen neun Azofarbstoffe auf die Möglichkeit, diese mit Fe^0 zu reduzieren. Dabei wurden alle neun getesteten Farbstoffe schnell mit elementarem Eisen entfärbt und als Produkte entstanden aromatische Amine. Ein geringer Teil (4 %) des Farbstoffes wurde bei den Versuchen nicht reduziert sondern auf der Oberfläche adsorbiert. Obwohl die Decolorisierung der Azofarbstoffe schnell vonstatten ging, wird von den Autoren darauf hingewiesen, dass die dabei entstehenden aromatischen Amine in Hinblick auf die Wasserreinigung einer weiteren Behandlung unterzogen werden müssen. (Nam & Tratnyek 2000)

4.2.4.1 Reaktionskinetik und Einflussfaktoren

Die Reduktion der neun getesteten Azofarbstoffe ließ sich mit Kinetik erster Ordnung beschreiben und variierte mit der Struktur der Farbstoffe, der Ausgangskonzentration sowie der Durchmischung (die Rate der Entfärbung stieg mit der Rate der Durchmischung). Das bedeutet, dass die Reaktionsrate durch den Massentransport kontrolliert wird. Wie schon bei Nitrobenzol spielt auch hier die spezifische Oberfläche des Metalls eine wesentliche Rolle, sowie die Absättigung der reaktiven Plätze. (Nam & Tratnyek 2000)

4.2.5 Trinitrotoluen

In Batchversuchen mit Eisengranulat wurde die Reduktion von Trinitrotoluen untersucht. TNT wurde dabei vollständig in 2,4,6-Triaminotoluen (TAT) umgewandelt bzw. reduziert, wenn die Anfangskonzentration von TNT klein und die Anfangskonzentration von Eisen dagegen groß war. (Bandstra et al. 2005)

4.2.5.1 Reaktionskinetik und Einflussfaktoren

Die Reduktion von TNT und das Auftreten von TAT folgten einer Kinetik erster Ordnung. Bei hoher Anfangskonzentration von Fe^0 und niedriger Anfangskonzentration von TNT wurde die Ausgangssubstanz fast vollständig in TAT umgewandelt, was bei umgekehrten Bedingungen nicht der Fall war. Gründe für die unvollständige Umwandlung von TNT zu TAT bei hohen Anfangskonzentrationen von TNT zu niedrigen Anfangskonzentrationen von Eisen könnten wahrscheinlich diverse Zwischenreaktionen und Polymerisationsreaktionen unter den Zwischenprodukten und/oder TAT sein. Weiters kann es zur Passivierung der Oberfläche und somit zur Hemmung der Reduktion kommen. (Bandstra et al. 2005)

4.2.6 Chlorierte Pestizide (Dichlordiphenyltrichlorethan)

In Versuchen von Pirnie et al. (2006) wurde untersucht, inwieweit sich ein chloriertes Pestizid (DDT, Dichlordiphenyltrichlorethan) mit elementarem Eisen abbauen lässt. Dabei sind die beiden Hauptabbauprodukte Dichlordiphenyldichlorethan (DDD) und Dichlordiphenyldichlorethen (DDE). Neben elementarem Eisen wurde auch FeS getestet. Die Abbauraten bzw. Umwandlungsraten von DDT mit elementarem Eisen betragen nach 150 Stunden 88 %. Die Versuche zeigten weiters, dass es bei Kombination von Fe⁰ und FeS unter Zugabe von H₂O₂ eine schnellere und effektivere Abbaurrate aus wässrigen Lösungen gibt. Die Entstehung von DDE war in allen Versuchen geringfügig. Es wurde auch festgestellt, dass die Abbaurrate von DDD mit elementarem Eisen wesentlich langsamer war als die von DDT. Beim Abbaumechanismus von DDT zu DDE handelt es sich um eine reduktive Dechlorierung. Weiters wurde gezeigt, dass die Umwandlung von DDT zu DDE über die Dehalogenierung und nicht über die Dechlorierung erfolgt.

4.2.6.1 Grenzwerte und Wirkung ausgewählter Parameter

In Tabelle 4.5 wurden ausgewählte Parameter mit Grenzwerten aus der Trinkwasserverordnung (Stand 2011) und deren vordergründige beim Menschen erwiesene toxische Wirkung aufgelistet (Eikmann et al. 1999).

Tabelle 4.5: Grenzwerte aus Trinkwasserverordnung einiger ausgewählter Parameter sowie deren vordergründige beim Menschen erwiesene toxische Wirkung (Trinkwasserverordnung, Stand 2011; Eikmann et al. 1999)

Parameter	Grenzwert [mg/l]	Toxizität
Chrom	0,05	6-wertiges Chrom / sehr giftig (kanzerogen)
Arsen	0,01	3-wertiges Arsen / sehr giftig (kanzerogen)
Selen	0,01	in größeren Mengen toxisch
Quecksilber	0,001	sehr giftig
Kupfer	2	geringe Mengen nicht giftig
Aluminium	0,2	geringe Mengen nicht giftig
Blei	0,01	toxisch / Störung der Hämoglobinsynthese
Cadmium	0,005	sehr giftig
Mangan	0,05	geringe Mengen nicht giftig
Nickel	0,02	geringe Mengen nicht giftig
Nitrat	50	geringe Mengen nicht giftig
Bromat	0,01	kanzerogen
Sulfat	250	geringe Mengen nicht giftig
Phosphat	5	geringe Mengen nicht giftig
1,2-Dichlorethan	0,003	toxisch / narkotisierend
Tetrachlorethen	0,01	kanzerogen / leber- und nierenschädigend
Trichlorethen	0,01	kanzerogen / gehirnschädigend / narkotisierend
Vinylchlorid	0,0005	kanzerogen / leber-, milz-, speiseröhrenschädigend
Pestizide	0,001	hoch toxisch / große Bandbreite von Wirkungen

4.3 Stabilitätsdiagramme ausgewählter Parameter

„Eh-pH Diagramme (siehe Abbildung 3.2) visualisieren auf einfache Weise den Einfluss von Eh-Wert (bzw. pE-Wert) und pH-Wert auf die Stabilität von Mineralien, gelösten Spezies und Gasen in komplexen Reaktionsgemischen, wie z.B. natürliche Gewässer. Die Grenzen der Stabilitätsfelder werden meist innerhalb des Stabilitätsbereiches von Wasser unter der Annahme gleicher Aktivitäten der Reaktionspartner berechnet und sind entweder nur vom pH-Wert (Linien parallel zur pH-Abszisse) oder nur vom Eh-Wert abhängig (Linien parallel zur Eh-Ordinate) oder von beiden Linien beeinflusst (schräge Grenzlinien). Die Grenzlinien können auch Übergänge von Aggregatzuständen sein. Die Berechnung erfolgt unter Annahme thermodynamischen Gleichgewichtes. Der Eh-Wert bezeichnet das gegen eine Normalwasserstoffelektrode gemessene Redoxpotential. Dabei kennzeichnet der Index h das Unterdrücken der Wasserstoff-Halbreaktion in der dann vereinfachten Nernstschen Gleichung, da sowohl der Wasserstoffpartialdruck als auch die Wasserstoffprotonenaktivität in diesem Fall eins betragen. Der bei Normalbedingungen ($T = 298,15 \text{ K}$, $p = 1013 \text{ mbar}$, Aktivität aller gelösten Stoffe = 1) gemessene Eh-Wert wird als Normalpotential bezeichnet. Neben der Angabe eines Eh-Wertes wird zunehmend auch der pE-Wert berechnet, der ein Maß der nicht messbaren Elektronenaktivität ist. Eh- und pE-Wert stehen in folgender Beziehung:“ (www.geodz.com, siehe auch Kapitel 3.2)

Gl. 4.43

$$Eh = \frac{2,303RT}{F} pE$$

R: universelle Gaskonstante: $8,314 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$

T: absolute Temperatur [K]

F: Faraday-Konstante: $96.485 \text{ [C mol}^{-1}]$

pE negativer dekadischer Logarithmus der Elektronenaktivität

Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen Stabilitätsdiagramme ausgewählter Parameter (siehe Atlas of Eh-pH-diagrams).

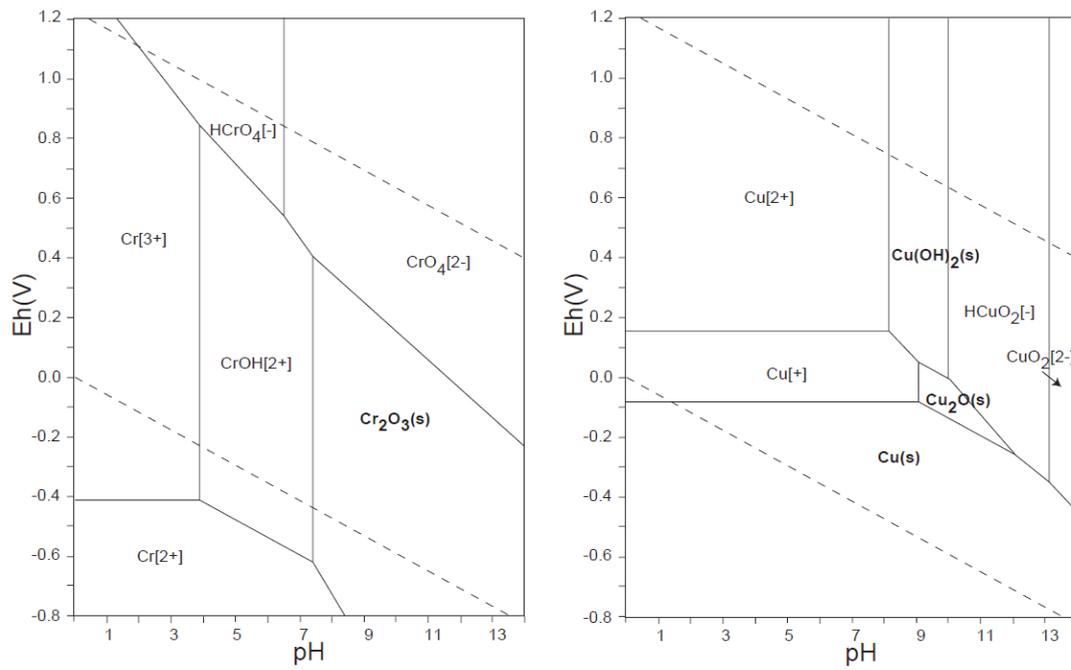


Abbildung 4.11: Stabilitätsdiagramme Chrom und Kupfer (Atlas of Eh-pH-diagrams 2005)

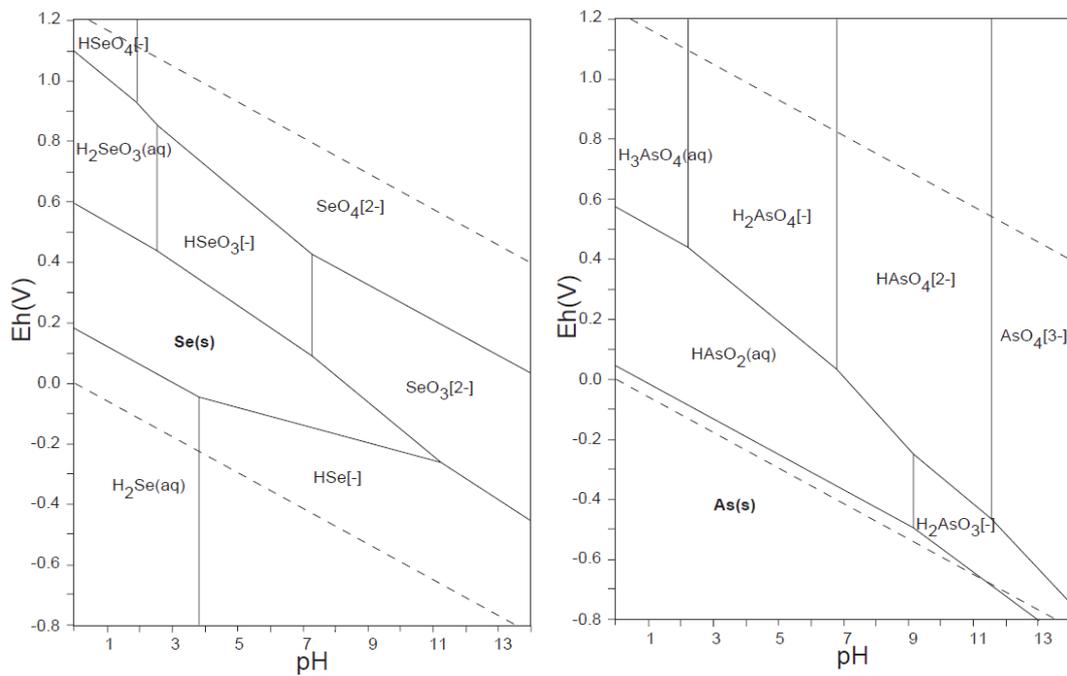


Abbildung 4.12: Stabilitätsdiagramme Selen und Arsen (Atlas of Eh-pH diagrams 2005)

5 Versuchsaufbau und Beschreibung

5.1 Batchversuche

Die Versuchsreihen wurden in Glasgefäßen mit Kunststoffdeckel und Magnetrührer durchgeführt. Dabei wurden 100 g kugelförmiges Eisengranulat im Korngrößenbereich von 2 bis 4 mm, 297 ml deionisiertes Wasser und 3 ml der untersuchten Stammlösung in das Versuchsgefäß eingewogen. Der Rührer wurde 5 min nach Einfüllen der Stammlösung gestartet, wobei nach 15, 45 und 165 min Kontaktzeit gemessen wurde. Die Messung erfolgte mit einem Spectrometer des Typs Merck Spectroquant NOVA 60. Die Probennahme erfolgte mittels 5 ml Pipette und Peleusball. Die entnommene Probe wurde mit Hilfe einer 50 ml Spritze und eines Spritzenfilters mit einer Maschenweite von 45 µm filtriert. Da sich trotz des Magnetrührers nach einer gewissen Zeit die durch Korrosion entstandene Trübe der Eisenkörner absetzte, wurden in regelmäßigen Abständen (1 h) die Gefäße händisch geschüttelt, um eine bessere Durchmischung zu gewährleisten. Neben der Konzentration wurden der pH-Wert, die Leitfähigkeit und die Temperatur gemessen. Die Versuche wurden mit Chromat, Aluminium, Kupfer, Nickel und Zink durchgeführt, wobei mit den entfernten Schadstoffraten aus der Lösung die kinetische Ordnung bestimmt wurde.

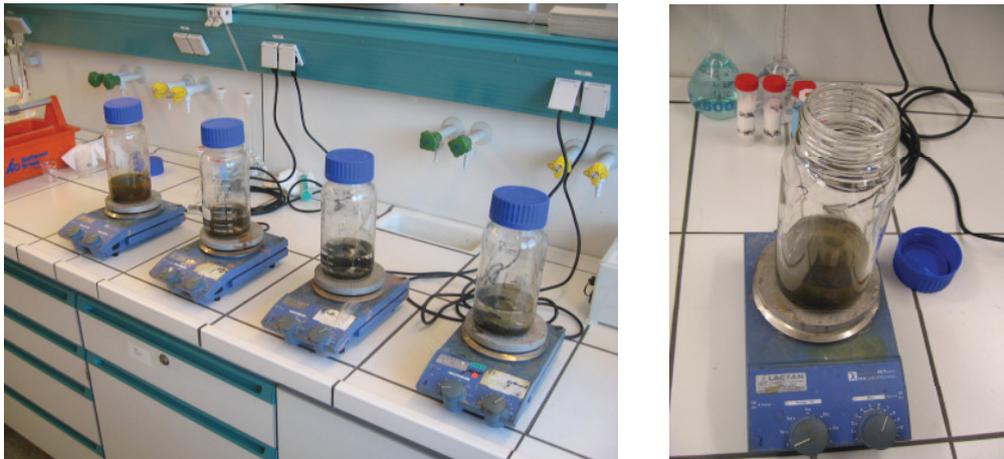


Abbildung 5.1: Versuchsaufbau des Batchversuches



Abbildung 5.2: Absetzende Trübe (Korrosionsprodukte, Präzipitate)

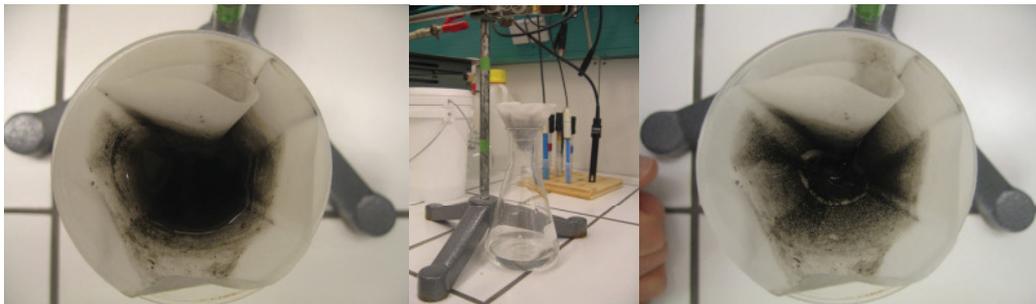


Abbildung 5.3: Filtration der Trübe mittels Papierfilter nach Beendigung des Versuches

Abbildung 5.2 zeigt das Absetzverhalten der beim Korrosionsprozess entstandenen Trübe. In Abbildung 5.3 wurde zur besseren Veranschaulichung Versuchswasser nach Beendigung des Chromatexperimentes mittels eines Papierfilters abfiltriert.

Für alle Batchversuche wurde eine Ausgangskonzentration von 30 mg/l festgelegt. Die Konzentration der Stammlösung (1.000 mg/l) wurde im Vorhinein festgelegt und im Altlastenlabor des Institutes für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik hergestellt.

5.1.1 Chromat

Ausgangsmaterial für die Chromatstammlösung war Natriumdichromat. Mit der chemischen Formel des Salzes, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und der molaren Masse (298 g/mol) der Substanz konnte auf den Massenanteil des Chroms in der Verbindung geschlossen und somit die erforderliche Chrommenge des Salzes über Einwiegen bestimmt werden. Der Lösungsvorgang verlief relativ schnell, da Natriumdichromat eine hohe Löslichkeit (2.355 g/l, bei 20 °C) aufweist. Bei der Analyse war es wichtig das richtige Verdünnungsverhältnis zu finden, damit sich der Wert im Analysebereich des Spektrometers befindet. Je nach Stärke der Konzentration wurde mit deionisiertem Wasser verdünnt, wobei beim Chromatversuch mit den Ausgangskonzentrationen von 30 mg/l und 10 mg/l das Verdünnungsverhältnis bei 1:10 lag. Bei der Analyse mittels Chromatschnelltest (Merck 1.14758.0001) wurde der

verdünnten Chromatlösung Diphenylcarbazid beigemischt, welches vorhandenes Chromat reduziert und dabei einen Farbkomplex bildet, welcher über Extinktion gemessen wird. Die Extinktion ist dabei proportional der Chromatkonzentration in der Lösung

5.1.2 Aluminium

Auf die gleiche Weise wurden die Stammlösungen der anderen untersuchten Parameter (Al, Cu, Ni, Zn) hergestellt. Ausgangsmaterial für die Aluminiumstammlösung war Aluminiumsulfat-16-Hydrat mit der chemischen Formel $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ und der molaren Masse 630,39 g/mol. Wie bei der Chromatstammlösungen konnte damit auf den Massenanteil des Aluminiums in der Verbindung geschlossen und die erforderliche Aluminiummenge über Einwiegen des Salzes bestimmt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Messbereiche der Schnelltests der untersuchten Metalle, war es auch hier wichtig, das richtige Verdünnungsverhältnis zu finden. Bei der Messung der Aluminiumkonzentration lag das Verdünnungsverhältnis der einzelnen Messungen im Bereich 1 zu 100 bis 1 zu 5. Die Messung der Extinktion im Spektrometer erfolgte mit einem Aluminiumschnelltest (Merck 1.14825.0001).

5.1.3 Kupfer, Nickel, Zink

Bei den Versuchen mit Kupfer, Zink und Nickel wurden für die jeweiligen Stammlösungen die Salze mit den chemischen Formeln $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verwendet. Die molaren Massen betragen für Kupfersulfat-Pentahydrat 249,69 g/mol, für Zinksulfat-Heptahydrat 287,55 g/mol und für Nickelnitrat-Hexahydrat 290,83 g/mol. Das Verdünnungsverhältnis betrug bei Nickel 1 zu 5, Zink 1 zu 10 und Kupfer 1 zu 1. Bei der Messung der Extinktion wurde ein Kupfer- (Merck 14553) bzw. Nickelküvettest (Merck 14554) sowie ein Zinkschnelltest (Merck 1.14832.0001) verwendet.

5.2 Wirbelbettversuche

Mittels eines Wirbel- bzw. Fließbettreaktors wurde untersucht, inwieweit sich gelöste Aluminium-, Kupfer- und Nickelionen aus Wasser entfernen lassen. Wie bei den Batchversuchen wurde auch hier Augenmerk auf die Kinetik gelegt. Das Fließbettssystem besteht aus einem Füll- und einem Entleerungsbottich mit je einer Tauchpumpe, zwei Kunststoffröhren mit einer Schüttung aus nullwertigem Eisengranulat sowie diverser Schläuche und Ventile.

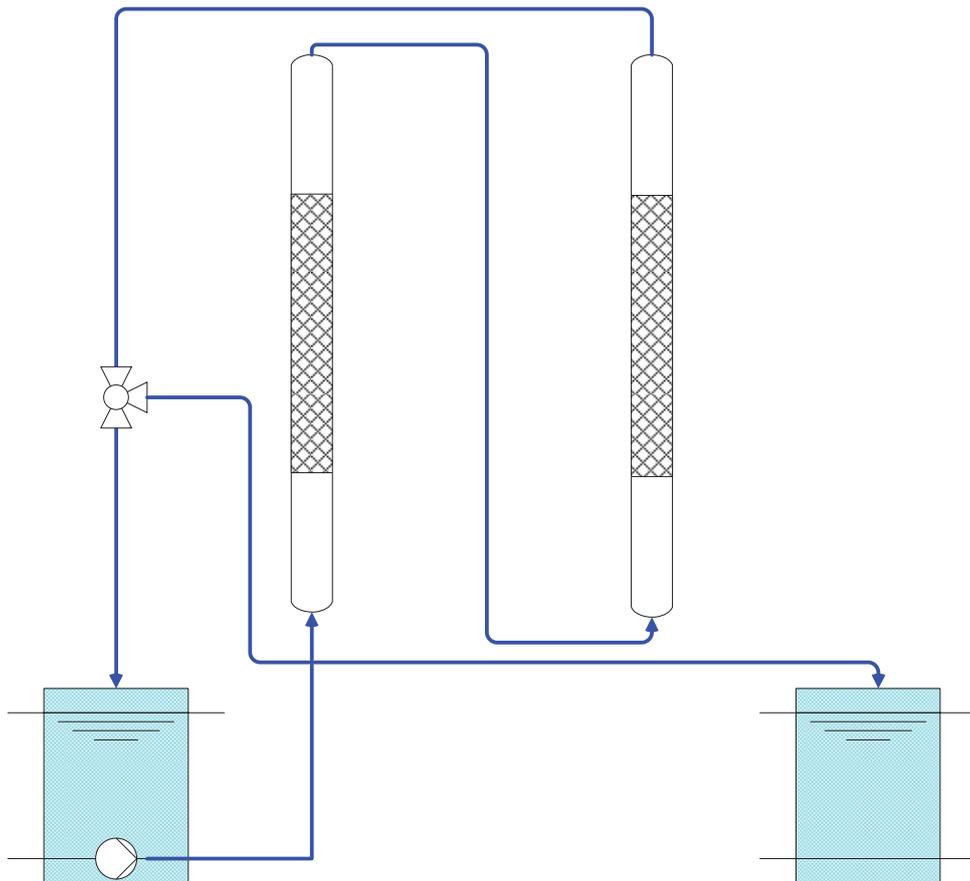


Abbildung 5.4: Schema Wirbelbettreaktor bestehend aus Füll- und Entleerungsbottich, Säulen gefüllt mit Eisengranulat, Schläuchen und Ventilen

Über einen Vorversuch wurde der Volumenstrom durch die Reaktoren bestimmt. Mit dem Volumenstrom und dem Säuleninnendurchmesser wurde die Strömungsgeschwindigkeit berechnet. Mit der Strömungsgeschwindigkeit wurde die Verweilzeit in den Säulen und mit dieser wiederum die effektive Kontaktzeit mit der Eisenschüttung bestimmt.

Tabelle 5.1: Reaktoreinstellung/Eisengranulat

Reaktoreinstellung/Eisengranulat		
	Säule 1	Säule 2
Säulenhöhe [mm]	1.960	1.960
Säuleninnendurchmesser [mm]	44	44
Strömungsgeschwindigkeit [m/s]	0,28	
Volumenstrom [l/s]	0,33	
Volumen der Lösung [l]	50	
Zeit eines gesamten Durchsatzes [s]	150	
Verweilzeit in Säulen [s]	13,93	
Expansion der Schüttung [%]	70	
Effektive Kontaktzeit [s] *	9,75	
Reaktorvolumen expandiert [l]	2,1	2,1
Effektive Kontaktzeit [s] **	5,71	
Installierte Masse [g]	5.000	4.970
Installiertes Volumen [cm ³]	1.224,0	1.216,4
Einbauhöhe [cm]	80,5	80,0
Schüttdichte [g/cm ³]	4,08	4,09
Volumen Granulat netto [cm ³]	657,89	653,95
Volumen Säule leer [cm ³]	2.980,2	2.980,2
Porenvolumen d. befüllten Säule [cm ³]	2.322,3	2.326,3
Porosität [-]	0,779	0,781

*) Zeit, die die Lösung benötigt, um Wirbelschicht zu durchströmen

**) theoretische Zeit, die die Lösung mit der Schüttung (Festbett) in Kontakt ist (pro Durchlauf)

Nach Bestimmung diverser Versuchsparameter wie Volumenstrom, Strömungsgeschwindigkeit und effektiver Kontaktzeit, wurde in den Füllbottich eine Lösung aus 50 l Leitungswasser und 500 ml einer Stammlösung des zu untersuchenden Parameters (Al, Cu, Ni) gefüllt. Die Herstellung der Stammlösungen erfolgte analog wie in den Batchversuchen. Metallisches Aluminium löst sich in Säuren als auch in Basen, weil $\text{Al}(\text{OH})_3$ sich amphoter verhält (Jander & Blasius 1989, S.281). Außerdem passiviert es in neutralen Lösungen und oxidierenden Säuren (HNO_3) (Mori 2011, S.31). Während der erste Aluminiumversuch im neutralen Zustand betrieben wurde, wurden weitere Versuchsreihen durch Ansäuern mit 32 %iger Salz- und mit 65 %iger Salpetersäure durchgeführt. Dabei wurde der Stammlösung 2,5 ml und dem Bottich (50 l Wasser) 20 ml Salzsäure bzw. Salpetersäure hinzugegeben. Nach Bestimmung der Konzentration mittels Spektrometer wie bei den Batchversuchen, wurde über den ganzen Verlauf des Versuches der pH-Wert, das Redoxpotential, die Leitfähigkeit und die Temperatur gemessen. Durch Einschalten der Tauchpumpe wurde der Versuch gestartet, wobei die Lösung die Schüttung in den Rohren von unten anströmt und aufwirbelt. Die Probenahme erfolgte nach unterschiedlicher Anzahl von Durchläufen (siehe Tabelle 6.10, 6.12, 6.14, 6.16, 6.18). Wie aus Tabelle 5.1 ersichtlich ist, betrug die Zeit eines gesamten Durchsatzes (50 l) 150 s (1 Durchlauf = 150 s). Wenn

keine Schadstoffkonzentration mehr nachgewiesen werden konnte, wurde der Versuch beendet.



Abbildung 5.5: Säulen mit durchströmter Schüttung

6 Ergebnisse / Diskussion

6.1 Ergebnisse Batchversuch

6.1.1 Chromat

In dieser Versuchsreihe wurde untersucht, wie schnell sich Ausgangskonzentrationen von 10 bzw. 30 mg/l Chromat mit 100 g nullwertigem Eisengranulat reduzieren lassen. Dabei wurden drei Messungen nach 15, 45 und 165 min Kontaktzeit durchgeführt. Am Ende des Versuches erfolgte die Messung des pH-Wertes, der Leitfähigkeit und der Temperatur. Diese Vorgehensweise wurde auch bei den anderen Versuchen angewandt.

Tabelle 6.1: Ergebnis Chromat [10 mg/l]

Chromat_10 [mg/l]			
Kontaktzeit [min]	Versuch 1 [mg/l]	Versuch 2 [mg/l]	Mittelwert [mg/l]
0	10,00	10,00	10,00
15	5,10	5,70	5,40
45	2,50	2,90	2,70
165	0,35	0,35	0,35
pH	9,55	9,63	9,59
Leitfähigkeit [μS/cm]	37,0	35,0	36,0
Temperatur [°C]	24,2	23,8	24,0

Tabelle 6.2: Ergebnis Chromat [30 mg/l]

Chromat_30 [mg/l]			
Kontaktzeit [min]	Versuch 1 [mg/l]	Versuch 2 [mg/l]	Mittelwert [mg/l]
0	30,00	30,00	30,00
15	15,05	16,57	15,81
45	8,83	12,33	10,58
165	2,87	6,30	4,58
pH	10,00	9,84	9,92
Leitfähigkeit [μS/cm]	126,0	132,0	129,0
Temperatur [°C]	23,5	24,7	24,1

Da es sich um eine Redoxreaktion handelt, hängen die Voraussetzungen für einen erfolgreichen Elektronenaustausch zwischen dem nullwertigen Eisen und dem sechswertigen Chrom von der Masse und Verfügbarkeit des Reduktionsmittels ab. In dieser Versuchsreihe konnte eine Chromatreduktion bei zunehmender Kontaktzeit mit dem

Eisengranulat beobachtet werden. Der erhöhte pH-Wert am Ende der Versuche ist ein Indiz dafür, dass sechswertiges Chrom zu dreiwertigem reduziert wurde (siehe dazu z.B. Gl.4.4).

Zur Untersuchung der Kinetik wurde die Konzentration gegen die Kontaktzeit aufgetragen. Ausgehend von einer Kinetik erster Ordnung wurde über die Abnahme der Konzentration mit der Zeit eine exponentielle Trendlinie gelegt sowie der k-Wert bestimmt, mit dem wiederum die Halbwertszeit $t_{1/2}$ [min] berechnet wurde. Die Abweichung des Verlaufes der Konzentrationsabnahme vom angenommenen exponentiellen Verlauf wird über das Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben. Desto näher das Bestimmtheitsmaß R^2 dem Wert eins kommt, desto genauer entspricht der angenommene exponentielle Verlauf dem tatsächlichen Verlauf der gemessenen Konzentration.

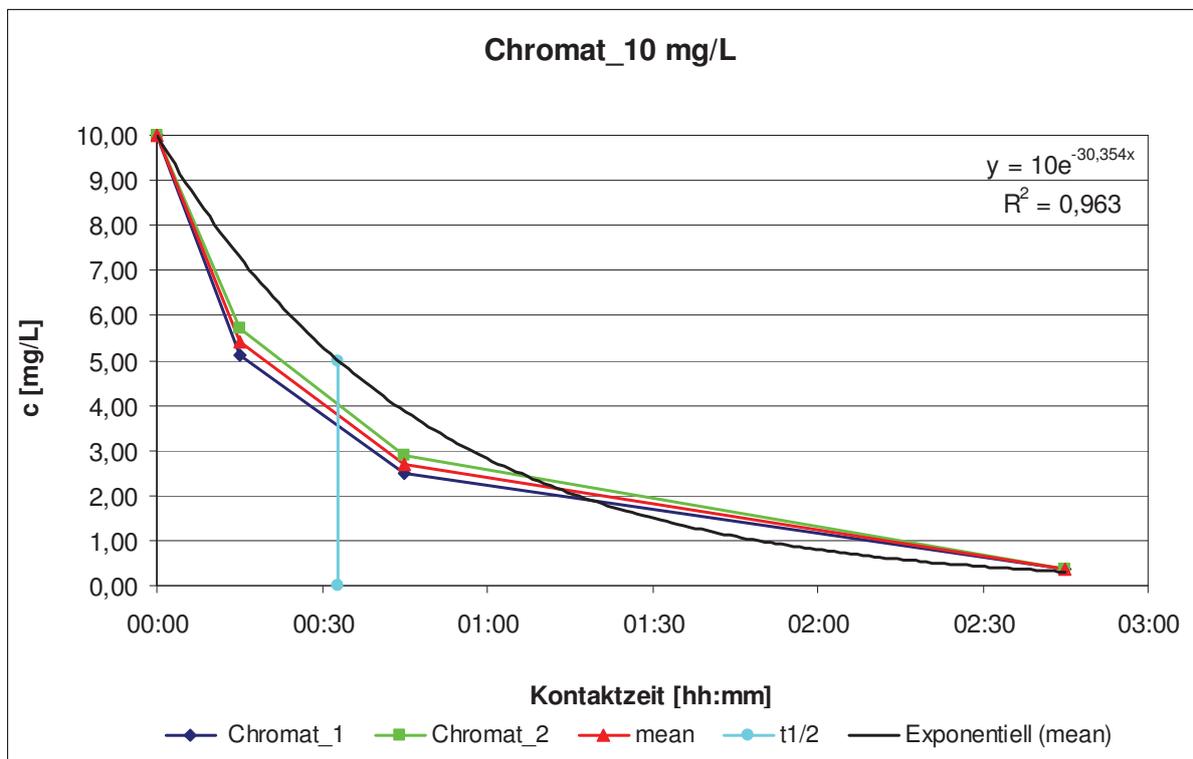


Abbildung 6.1: Chromatentfernung [$c_0 = 10 \text{ mg/l}$]

Die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) zu diesem Versuch beträgt 32,9 min und die Geschwindigkeitskonstante k_{10} $30,35 \text{ min}^{-1}$.

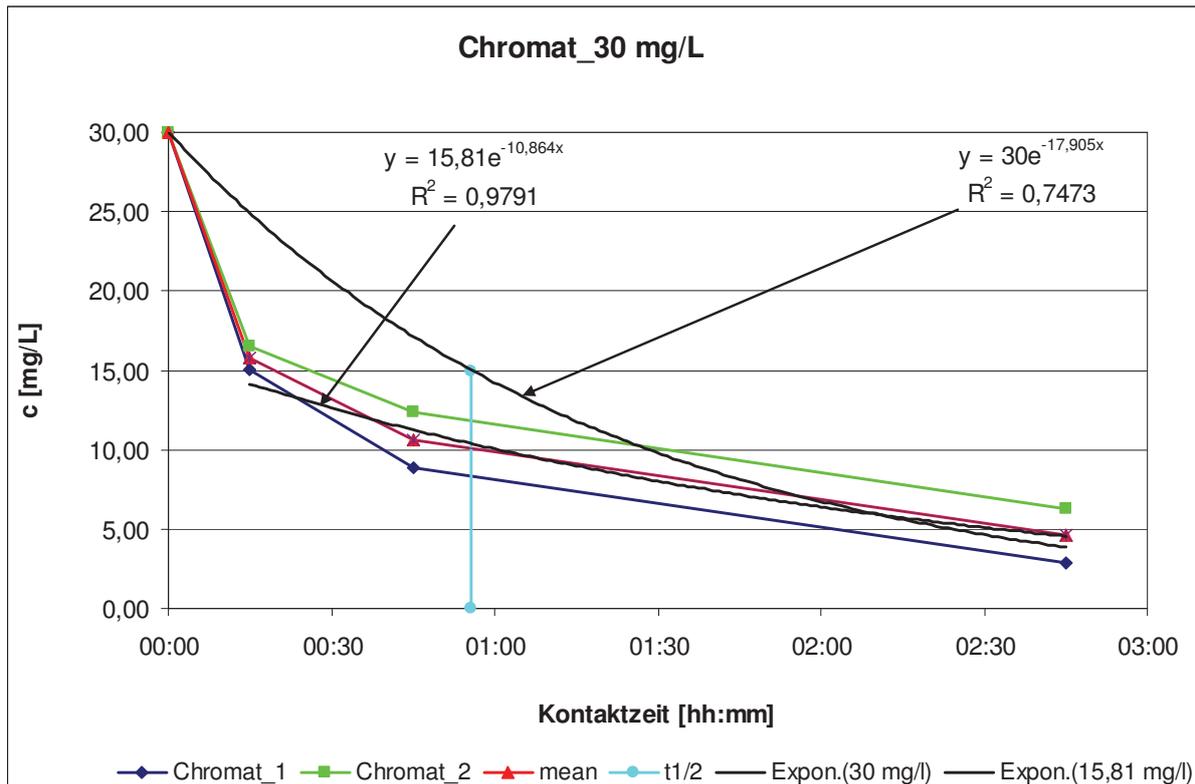


Abbildung 6.2: Chromatentfernung [$c_0 = 30 \text{ mg/l}$]

Bei einer Ausgangskonzentration von 30 mg/l beträgt die Halbwertszeit $55,75 \text{ min}$ und die Geschwindigkeitskonstante $k_{30} 17,91 \text{ min}^{-1}$. Somit ist der Chromatversuch mit einer Ausgangskonzentration von 30 mg/l langsamer als die Versuchsreihe mit 10 mg/l . Die unterschiedlich hohen Chromatkonzentrationen zu Beginn sind ein wesentlicher Hinweis darauf, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter anderem (vgl. $k_{10} = 30,35 \text{ min}^{-1}$ mit $k_{30} = 17,91 \text{ min}^{-1}$) von der Anfangskonzentration abhängt.

Die Chromatentfernung in den Batchversuchen lässt sich mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung beschreiben, da die reduzierende Substanz Eisen im Überschuss vorliegt und sich seine Konzentration während der Reaktion nur unmerklich ändert (bleibt konstant). Das Bestimmtheitsmaß R^2 beträgt beim Chromatversuch mit einer Anfangskonzentration von 10 mg/l $0,963$. Bei dieser Versuchsreihe kommt der Verlauf der gemessenen Konzentrationen dem angenommenen exponentiellen Verlauf sehr nahe. Die Versuchsreihe der Chromatentfernung mit der Ausgangskonzentration von 30 mg/l zeigt eine größere Abweichung ($R^2 = 0,7473$) vom exponentiellen Verlauf. Legt man eine weitere Trendlinie ab dem Konzentrationsmittelwert der ersten Messung ($15,81 \text{ mg/l}$), ergibt sich ein Bestimmtheitsmaß R^2 von $0,9791$ und somit eine wesentlich geringere Abweichung vom angenommenen exponentiellen Verlauf. Neben der Reduktion von sechswertigem Chrom zu seiner dreiwertigen Form werden gelöste Chromationen an der Oberfläche des Eisens

adsorbiert. Bei einer Ausgangskonzentration von 10 mg/l stehen mehr Sorptionsplätze zur Verfügung, als bei einer Ausgangskonzentration von 30 mg/l.

6.1.2 Aluminium

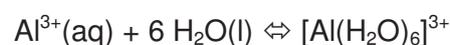
Für diese Versuchsreihe ist anzumerken, dass Al aufgrund seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe (Al ist unedler als Fe) das Eisen reduziert. In den Studien von Wilkin & McNeil (2002) zur Entfernung von Metallen mit elementarem Eisen wird erwähnt, dass der exakte Entfernungsmechanismus noch nicht bekannt ist, aber davon ausgegangen wird, dass es sich um Adsorption an der Eisenoberfläche handelt.

Tabelle 6.3: Ergebnis Aluminium [30 mg/l]

Aluminium			
Kontaktzeit [min]	Versuch 1 [mg/l]	Versuch 2 [mg/l]	Mittelwert [mg/l]
0	30,00	30,00	30,00
15	6,00	5,70	5,85
45	0,40	0,70	0,55
165	0,06	0,12	0,09
pH	6,85	6,85	6,85
Leitfähigkeit [µS/cm]	229,0	231,2	230,1
Temperatur [°C]	23,9	23,8	23,9

Im Vergleich zu den anderen untersuchten Parametern zeigte Aluminium bei den Batchversuchen die beste Eliminierungsrate. Da Al aufgrund der Stellung in der Spannungsreihe von Eisen nicht reduziert werden kann und es sich amphoter verhält (siehe Abb.6.5: geringste Löslichkeit bei ca. pH 6) wird davon ausgegangen, dass die gelösten Aluminiumionen an der Oberfläche des Eisengranulates adsorbieren. Obwohl Aluminiumsulfat eine gute Löslichkeit in Wasser besitzt, spielt hier auch die Ausfällung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ eine wesentliche Rolle, da diese Aluminiumhydroxide im sauren und basischen Bereich löslich sind, jedoch in diesem Batchversuch beinahe neutrale Bedingungen (pH = 6,85) herrschen. Um die Ausfällungen nachweisen zu können, wurde in einem späteren Experiment das amphotere Verhalten von Aluminium mit Hilfe eines Filters, auf dem ausgefallene Aluminiumhydroxidpartikel im neutralen Bereich zurückgehalten wurden, untersucht. Aluminiumionen gehen eine Hydrolyse ein, die fortschreiten kann, bis sich unlösliches Hydroxid bildet. Der Beginn einer Hydrolyse sieht aus wie folgt:

Gl. 6.1



Durch Lösen von Aluminiumsulfat in Wasser können sich Aluminiumaquakomplexe wie $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ bilden, die sich durch Zugabe von Alkali bis zum stark basischem Hexahydroxoaluminat $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ deprotonieren lassen, oder als $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausfallen (Sposito 1996).

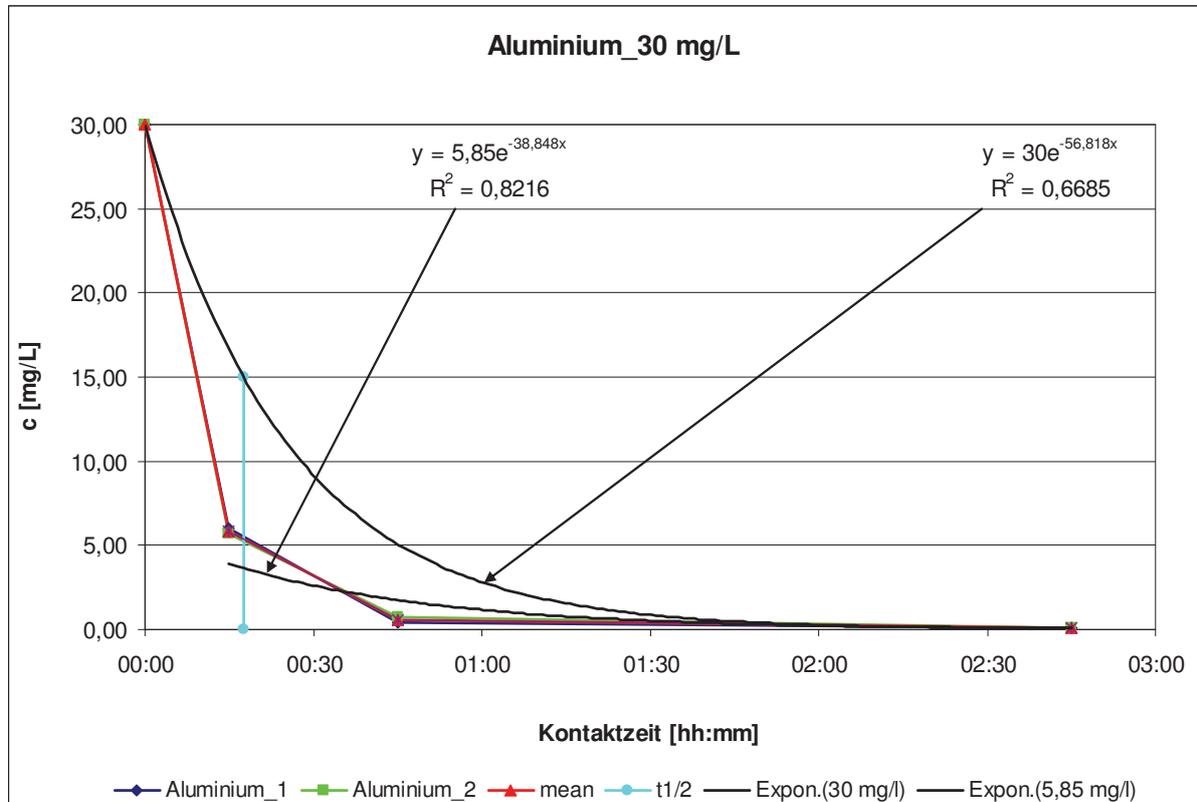


Abbildung 6.3: Aluminiumentfernung [$c_0 = 30 \text{ mg/l}$]

Die Aluminiumentfernung wurden ebenfalls mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung gefittet, wobei Aluminium die geringste Halbwertszeit (17,57 min) und die größte Geschwindigkeitskonstante k mit $56,818 \text{ min}^{-1}$ aller untersuchten Metalle aufweist. Daraus folgt der steilste Konzentrationsabfall aller untersuchten Metalle und weist auf eine rasche Entfernung gelöster Aluminiumionen mittels Adsorption auf der Eisenoberfläche hin. Das Bestimmtheitsmaß R^2 beträgt allerdings nur 0,6685 und wird durch den steilen Konzentrationsabfall zu Beginn des Versuches hervorgerufen. Im Vergleich zu Chromat zeigen die gemessenen Aluminiumkonzentrationen zum angenommenen exponentiellen Verlauf damit eine größere Abweichung. Eine weitere Trendlinie wurde beim Schnittpunkt von 5,85 mg/l gelegt. Der Kurvenverlauf der gemessenen Konzentration kommt mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,8216 dem exponentiellen Verlauf näher. $\text{Al}(\text{OH})_3$ besitzt im neutralen Bereich die geringste Löslichkeit. Um das amphotere Verhalten von Aluminiumhydroxid nachzuweisen, wurde ein Nebenversuch durchgeführt. Dabei wurde eine Aluminiumstammlösung (Ausgangskonzentration 11,4 mg/l) unter ständigem Rühren ohne Eisengranulat zuerst mit HCl angesäuert und danach mit Natronlauge stufenweise der pH-

Wert erhöht. Dabei wurde neben pH-Wert und Redoxpotential die Konzentration gemessen (Tab.6.4).



Abbildung 6.4: Versuchsaufbau

Bei diesem Batchversuch kam ein pH-Meter des Typs WTW, ein Magnetrührer, ein Glasgefäß (500 ml), ein Redoxpotentialmessgerät, eine 10 ml Spritze und ein CME Rotilabo Spritzenfilter mit der Maschenweite von 45 μm zum Einsatz. Die Stammlösung wurde wie bei den übrigen Batchversuchen hergestellt und die Messung der Konzentration erfolgte mit dem Spectrometer Spectroquant NOVA 60 Merck.

Tabelle 6.4: Ergebnis Löslichkeitsversuch von Aluminium

Amphoterer Verhalten von Aluminium		
pH	Konzentration [mg/l]	Redoxpotential Eh [mV]
1,89	11,40	733
2,26	11,00	764
2,58	9,80	757
3,47	10,40	731
4,32	8,60	659
5,58	1,00	592
6,12	0,05	576
7,21	0,80	547
8,90	2,00	497
10,00	4,25	423
11,40	9,80	365

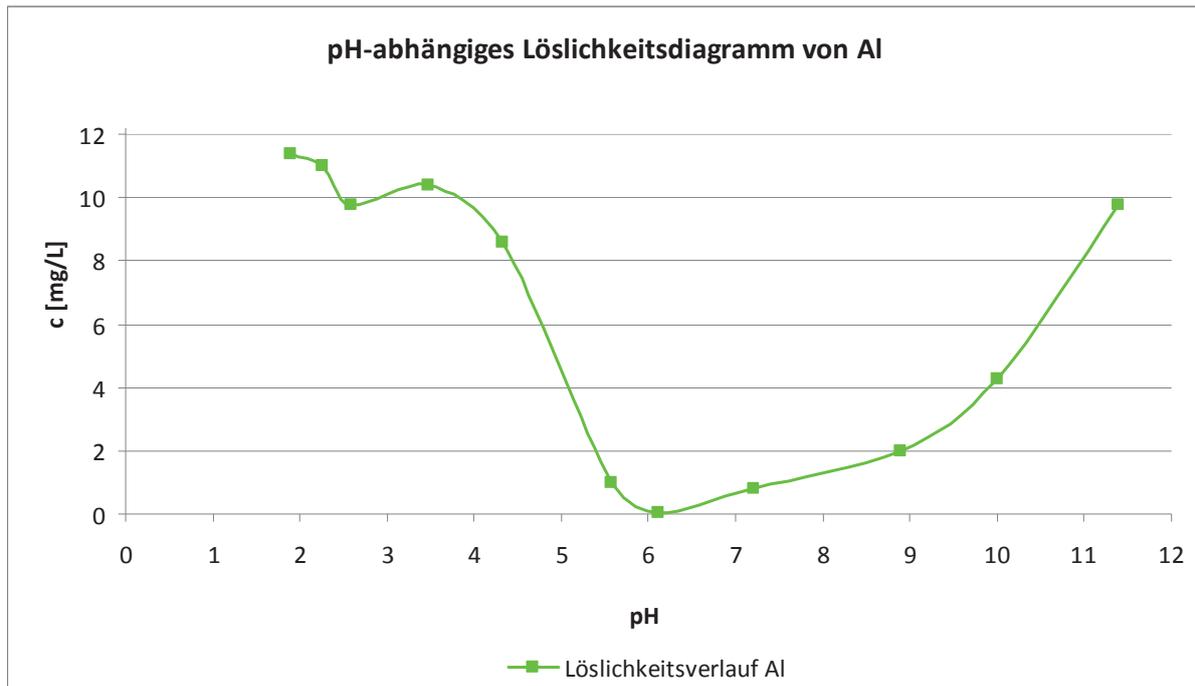
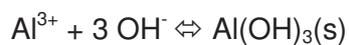


Abbildung 6.5: pH-abhängiges Löslichkeitsdiagramm von Al

Der Kurvenverlauf zeigt, dass die größten Konzentrationen im sauren (pH = 1,89) bzw. im basischen (pH = 11,4) Bereich gemessen werden können. Dagegen sinkt im neutralen Bereich die Konzentration gegen null. Das ist darauf zurückzuführen, dass bei tropfenweiser Zugabe von Natriumhydroxid ein Niederschlag von $\text{Al}(\text{OH})_3$ entsteht, der im sauren als auch im alkalischen Bereich löslich ist (Jander & Blasius, 1989). Im neutralen Bereich wird eine geringere Konzentration gemessen, da die Aluminiumionen ausgefallen als $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf dem Spritzenfilter zurückgehalten werden.

Gl. 6.2



6.1.3 Kupfer, Zink

Die Versuche mit Kupfer zeigten nach Aluminium die besten Entfernraten, wobei gelöstes Kupfer durch Eisen reduziert werden kann und sich diverse Reduktionsprodukte (Cu^0 ; Cu_2O) bilden können. Die Entfernung von Zink dagegen beruht wie Aluminium wegen seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe (unedler als Eisen) auf Adsorption und Mitfällung.

Tabelle 6.5: Ergebnis Kupfer [30 mg/l]

Kupfer			
Kontaktzeit [min]	Versuch 1 [mg/l]	Versuch 2 [mg/l]	Mittelwert [mg/l]
0	30,00	30,00	30,00
15	11,21	7,56	9,39
45	2,63	3,29	2,96
165	0,55	0,91	0,37
pH	7,10	6,90	7,00
Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	132,0	129,0	130,5
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	24,2	24,2	24,2

Tabelle 6.6: Ergebnis Zink [30 mg/l]

Zink				
Kontaktzeit [min]	Versuch 1 [mg/l]	Versuch 2 [mg/l]	Versuch 3 [mg/l]	Mittelwert [mg/l]
0	30,00	30,00	30,00	30,00
15	12,90	16,40	14,90	14,73
45	9,60	10,20	10,90	10,23
165	1,80	2,90	2,60	2,43
pH	6,88	6,62	6,75	6,75
Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	79,0	95,0	81,0	85,0
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	22,3	24,1	25,3	23,9

Da es sich bei der Entfernung von gelösten Kupferionen teilweise um Reduktion zu seiner elementaren Form handelt, treffen dieselben Voraussetzungen für einen erfolgreichen Elektronenaustausch wie beim Chromatversuch zu. Masse und Verfügbarkeit des Reduktionsmittels sowie eine lange Verweilzeit verbessern die Entfernraten gelöster Kupferionen.

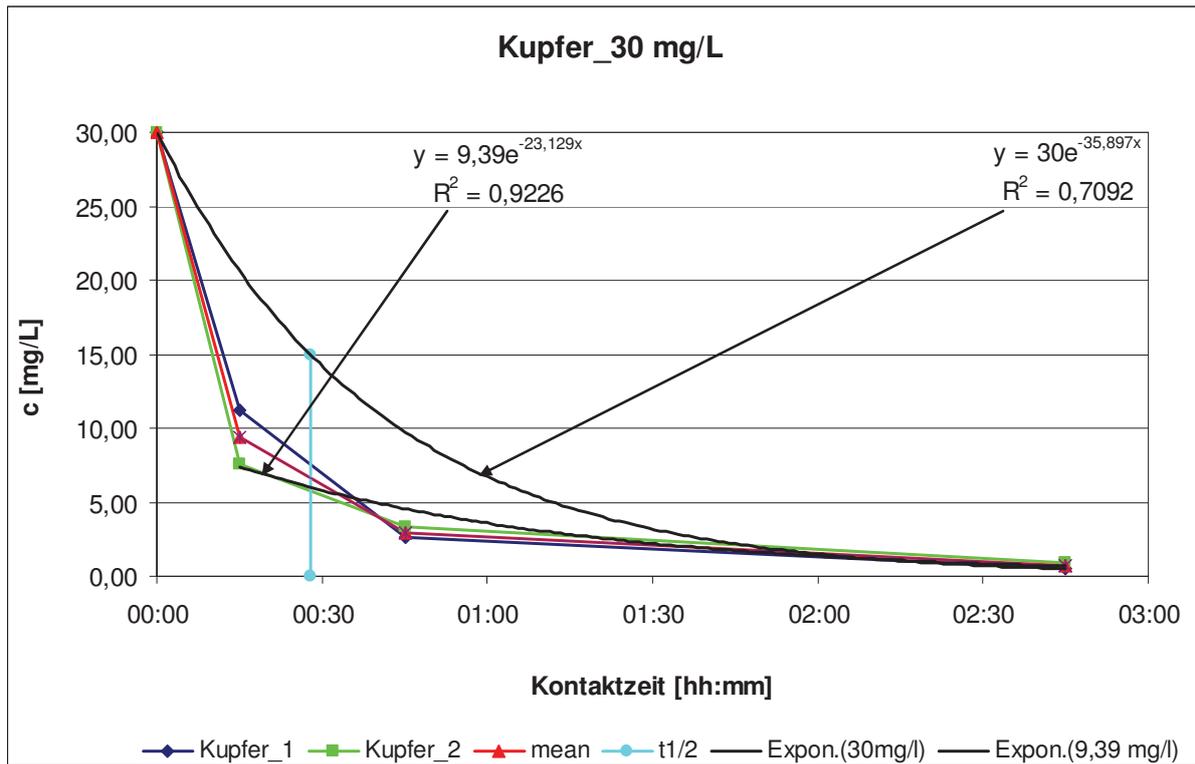


Abbildung 6.6: Kupferentfernung [$c_0 = 30$ mg/l]

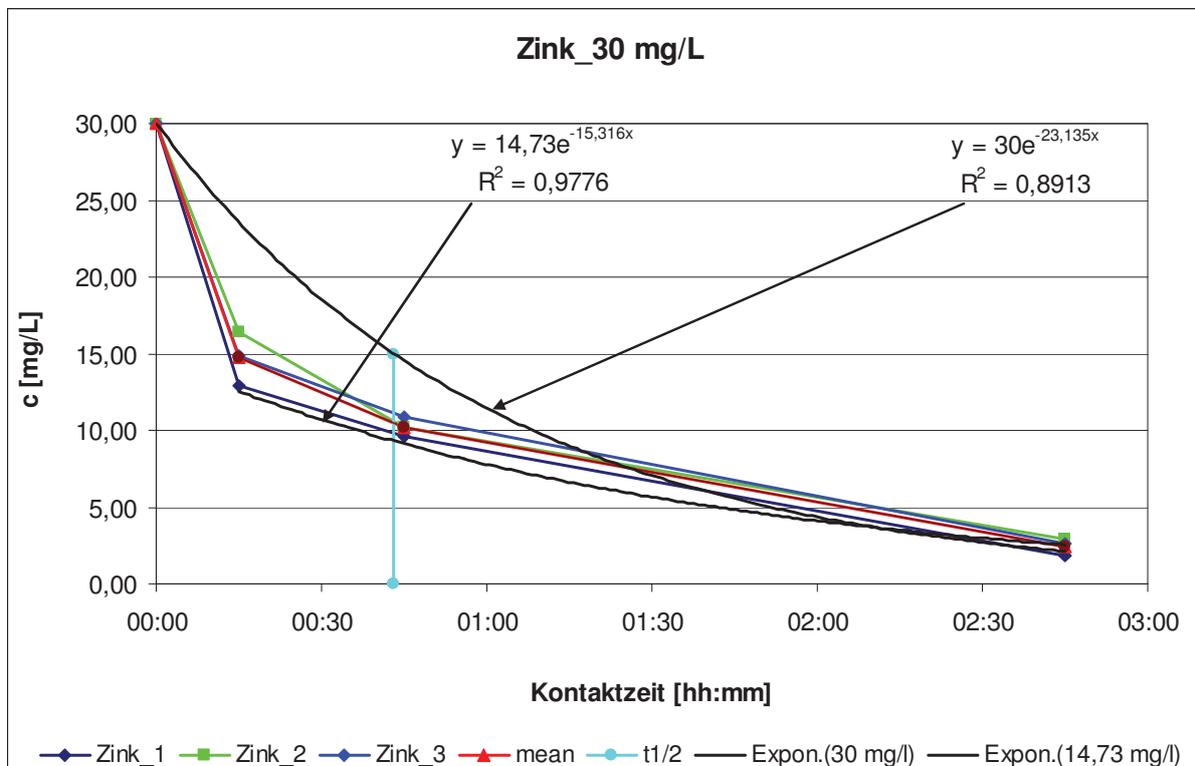


Abbildung 6.7: Zinkentfernung [$c_0 = 30$ mg/l]

Auch hier lässt sich die Entfernung beider Metalle mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung annähernd beschreiben. Mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,8913 kommt der Verlauf der gemessenen Zinkkonzentrationen der exponentiellen Kurve näher, als der Kurvenverlauf von Kupfer mit $R^2 = 0,7092$. Kupfer zeigte nach Aluminium die geringste Halbwertszeit (27,81 min). Aufgrund der Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe (edler als Eisen) können gelöste Kupferionen im Gegensatz zu Aluminium reduziert werden. Wie bei Aluminium gibt es beim Kupferversuch anfangs einen steilen Kurvenverlauf, der vermutlich auf Adsorptionseffekte zurückzuführen ist. Die Entfernung beruht hauptsächlich auf Reduktion von Kupferionen zu seiner elementaren Form. Inwieweit die genaue Adsorptionskinetik gelöster Kupferionen für den Entfernungsmechanismus aus der Lösung eine Rolle spielt, konnte in den Versuchen nicht ermittelt werden. Bei der Betrachtung der Kurvenverläufe des Aluminium- (anfangs steil, keine Reduktion möglich) und Nickelversuchs (relativ flacher Verlauf, Reduktion möglich) liegt es nahe, dass anfangs neben Reduktion die Adsorption dominiert. Die Zinkentfernung (Halbwertszeit 43,14 Minuten) dagegen beruht wie zu Beginn erwähnt auf Adsorption und Mitfällung. Auch hier ist das Verhalten von Zink in Wasser entscheidend. Elementares Zink reagiert nicht direkt mit Wassermolekülen. Das Ion bildet mit den im Wasser enthaltenen Hydroxidionen eine schützende, schwerlösliche Schicht von Zinkhydroxid ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Hierbei gilt folgende Reaktionsgleichung:

Gl. 6.3



Dabei verhält sich Zinkhydroxid amphoter, löst sich im sauren Bereich und bildet im basischen Hydroxoverbindungen (Jander & Blasius 1989, S.272). Da die Batchversuche mit mittleren pH-Werten von 6,75 annähernd im neutralen Bereich durchgeführt wurden, spielt der amphotere Charakter von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ eine untergeordnete Rolle. Im Vergleich zu gelöstem Kupfer wurde gelöstes Zink langsamer mit nullwertigem Eisen entfernt. Diese Erkenntnisse bestätigen sich in den in der Literaturrecherche erwähnten Untersuchungen von Rangiviek (2010).

6.1.4 Nickel

Die Versuche mit Nickel zeigten im Vergleich zu den anderen untersuchten Parametern die geringste Entfernungsrates. Dabei wird von einer Reduktion von Ni^{2+} zu seiner elementaren Form ausgegangen, was sich in den Untersuchungen von Jin et al. (2006) bestätigte.

Tabelle 6.7: Ergebnis Nickel [30 mg/l]

Nickel			
Kontaktzeit [min]	Versuch 1 [mg/l]	Versuch 2 [mg/l]	Mittelwert [mg/l]
0	30,00	30,00	30,00
15	24,25	25,20	23,43
45	23,35	17,10	18,35
165	6,55	5,15	6,60
pH	6,85	7,10	6,98
Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	113,1	108,0	110,6
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	24,7	23,0	23,9

Wie bei den Versuchen mit Kupfer und Chromat gelten hier dieselben Voraussetzungen für eine erfolgreiche Reduktion, nämlich Masse und Verfügbarkeit des Reduktionsmittels sowie eine lange Verweilzeit.

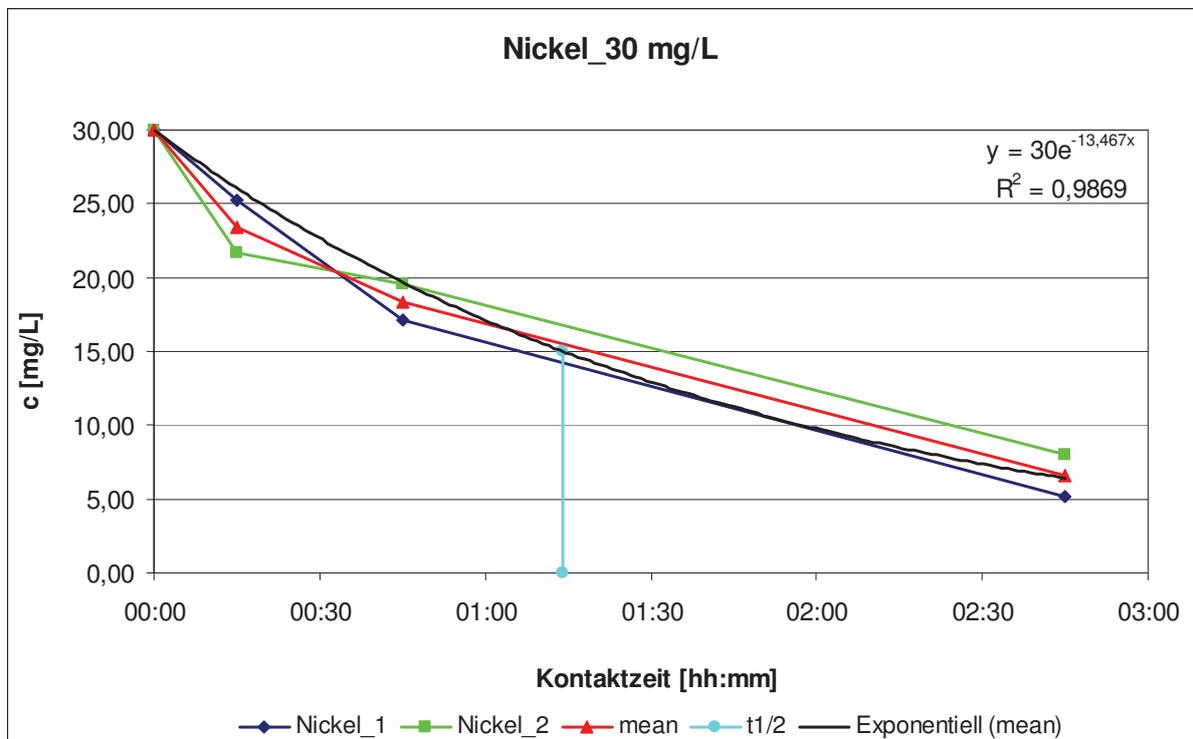


Abbildung 6.8: Nickelentfernung [$c_0 = 30 \text{ mg/l}$]

Die Entfernung von Nickel besitzt die größte Halbwertszeit (74,12 min) aller untersuchten Metalle bei einer Ausgangskonzentration von 30 mg/l. Außerdem besitzt die Nickelentfernung den flachsten Kurvenverlauf, der zeigt, dass die Adsorption gelöster Nickelionen im Vergleich zu den anderen Metallen eine untergeordnete Rolle spielen dürfte. Der geringe Standardpotentialunterschied zwischen Nickel (-0,23 V) und Eisen (-0,44 V) für die Reduktion gelöster Nickelionen wirkt sich aus, was wesentlich zum flachen Kurvenverlauf beiträgt. Wie bei den vorigen Versuchen wird hier die Entfernung gelöster Nickelionen aus der wässrigen Lösung mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung beschrieben, der R^2 -Wert von 0,9869 bestätigt diese Annahme deutlich.

6.1.5 Vergleich Batchversuche

Abbildung 6.9 zeigt den Vergleich der Mittelwerte der Entfernungsraten der einzelnen Batchversuche. Aluminium besitzt die beste Entfernungsrates mit geringster Halbwertszeit, Nickel dagegen die schlechteste. Es ist zu berücksichtigen, dass nicht nur ein Eliminierungsmechanismus vorherrscht. Ein steiler Abfall der Konzentration beim Aluminiumversuch kann dahingehend gedeutet werden, dass ein Großteil der gelösten Ionen adsorbiert wird. Inwieweit die Adsorption bei Cu, Ni und Cr einen Einfluss auf die Eliminierungsraten aus der Lösung nimmt, konnte in diesen Versuchsreihen nicht exakt quantifiziert werden. Ein anfangs stark erhöhter Konzentrationsrückgang lässt auf einen dominierenden Adsorptionseffekt schließen. Aluminium und Zink kann aufgrund seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe nicht von Eisen reduziert werden. Außerdem liegt bei Al und Zn die geringste Löslichkeit ausfallender Hydroxide im neutralen Bereich vor. Das heißt, es kommt hier Adsorption und Ausfällung zum Tragen. Alle Versuchsreihen werden mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung beschrieben. Der Verlauf der Nickelkonzentrationen besitzt mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,9869 die geringste Abweichung aller untersuchten Metalle mit 30 mg/l Ausgangskonzentration vom angenommenen exponentiellen Verlauf. Der Aluminiumversuch dagegen ergab die größte Abweichung mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,6685 aufgrund des bereits diskutierten Adsorptionseffekts.

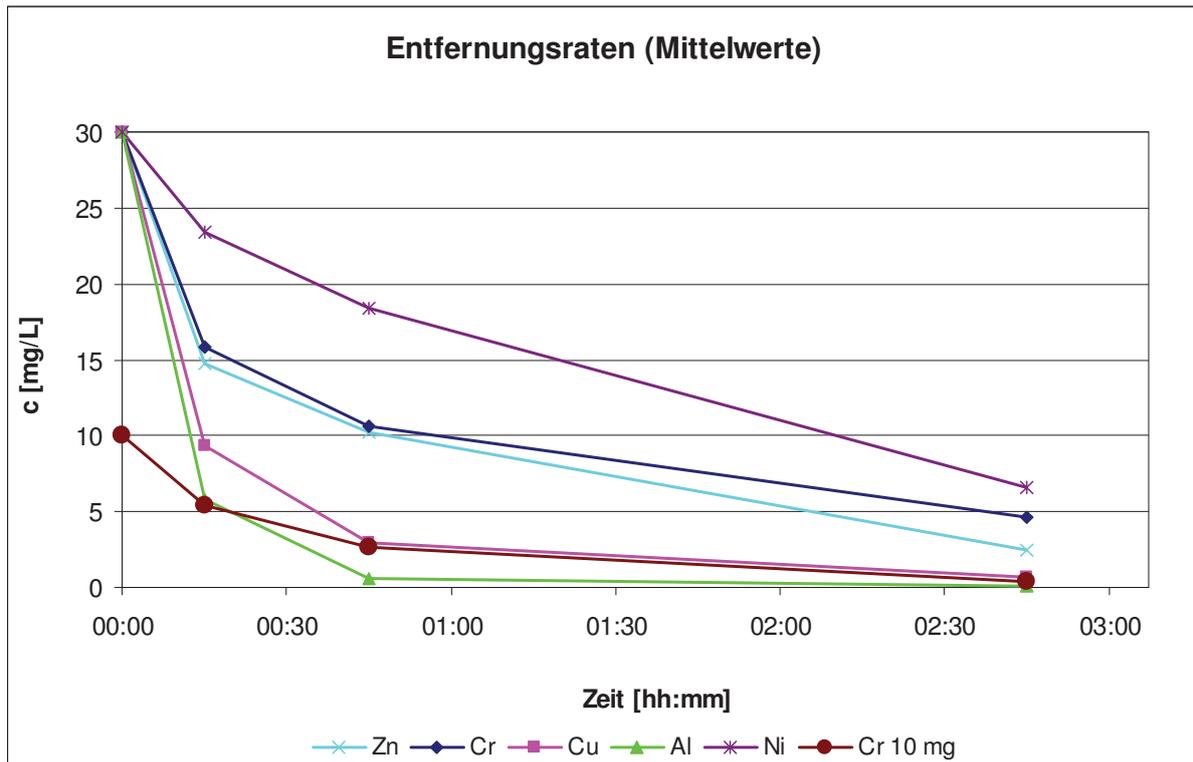


Abbildung 6.9: Vergleich der Entfernungsraten im Batchversuch

Tabelle 6.8: Ergebnisse Halbwertszeit und Geschwindigkeitskonstante

Kinetische Parameter		
Versuch	Halbwertszeit $t_{1/2}$ [min]	Geschwindigkeitskonstante k [1/min]
Al($c_0 = 30$ mg/l)	17,57	56,82
Cu($c_0 = 30$ mg/l)	27,81	35,90
Cr($c_0 = 10$ mg/l)	32,88	30,35
Zn($c_0 = 30$ mg/l)	43,14	23,13
Cr($c_0 = 30$ mg/l)	55,75	17,91
Ni($c_0 = 30$ mg/l)	74,12	13,47

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse kann die Stellung in der Spannungsreihe für die Reduktion bzw. das Ladungs-Ionenradiusverhältnis für die Adsorption herangezogen (Adriano 2001, S.39). Je höher das Ladungs-Ionenradiusverhältnis ist, umso besser wird das Ion adsorbiert. Beispielsweise beträgt das Ladungs-Ionenradiusverhältnis des Al^{3+} -Iones (IR = 51 pm) 0,059 gefolgt vom Cr^{3+} -Ion mit (IR = 63 pm) mit 0,048. Bei Zink (IR = 74 pm) beträgt das Verhältnis 0,027, was zeigt, dass gelöste Al^{3+} -Ionen sorptiv an der Oberfläche des Eisens stärker gebunden werden, als gelöste Zn^{2+} -Ionen. Das bestätigte sich auch in den Batchversuchen durch die bessere Entfernungsrates von Aluminium gegenüber Zink. Weiters zeigt sich, dass das Standardpotential der Ni(II)-Reduktion mit -0,25 V geringer ist

als die Cu(II)-Reduktion mit +0,337 V und Cr(VI)-Reduktion mit +1,33 V. In den Untersuchungen von Wilkin & McNeil (2002) wurden die Entfernungsraten ihrer Versuche beginnend mit der höchsten verglichen (Al > Cu > As > Cd > Ni > Zn). Die Versuchsergebnisse stimmen mit der Reihenfolge von Wilkin & McNeil gut überein, nur die Stellungen von Nickel und Zink sind aus den Ergebnissen der gegenständlichen Batchversuchsreihen vertauscht.

Tabelle 6.9: Übersicht Standardpotential, Ionenradius und Ladungs-Ionenradiusverhältnis (L/IR-Verhältnis) der untersuchten Elemente

Übersicht			
Elemente	Standardpotential [V]	Ionenradius [pm]	L/IR-Verhältnis
Cr	+1,330	63	0,048
Cu	+0,337	72	0,028
Ni	-0,250	69	0,029
Zn	-0,763	74	0,027
Al	-1,660	51	0,059

6.2 Ergebnisse Wirbelbettversuch

6.2.1 Aluminium

Die Ausgangskonzentration dieser Versuchsreihe lag bei 12,4 mg/l. Die Probenahme erfolgte solange, bis keine Konzentration in der Lösung mehr nachgewiesen werden konnte. Danach wurde der Versuch beendet. Wie in den Batchversuchen wurde das Hauptaugenmerk auf die Kinetik gelegt und die Halbwertszeit bestimmt.

Tabelle 6.10: Teilergebnis 1 - Aluminium (mit HCl angesäuert)

Aluminium (angesäuert mit HCl)					
Zeit nach Start [min:ss]	Anzahl der Durchläufe	Effektive Kontaktzeit [s]	Konzentration [mg/l]	Reduktion (Basis Stammlösung) [%]	Reduktion (Basis vorige Probe) [%]
00:00	0	0,0	12,40	0,0	-
02:30	1	5,7	7,20	41,9	41,9
05:00	2	11,4	5,70	54,0	20,8
07:30	3	17,1	3,70	70,2	35,1
12:30	5	28,5	1,50	87,9	59,5
25:00	10	57,1	0,12	99,1	92,3
37:30	15	85,6	0,07	99,5	43,5
50:00	20	114,11	0,00	100,0	100,0

Tabelle 6.11: Teilergebnis 2 - Aluminium (mit HCl angesäuert)

Aluminium (angesäuert mit HCl)					
Zeit nach Start [min:ss]	pH-Wert	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Redoxpotential Eh [mV]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Eh7-Wert [mV]
00:00	2,45	445	693	13,9	425
02:30	4,06	213	537	14,9	364
05:00	4,40	204	499	15,4	346
07:30	4,57	204	475	15,8	332
12:30	4,82	209	436	16,7	307
25:00	5,30	246	355	18,7	255
37:30	5,61	307	283	20,6	201
50:00	5,80	374	232	22,3	161
75:00	6,03	477	167	25,4	110

Wie in den Batchversuchen wurde ausgehend von einer Kinetik erster Ordnung über die Abnahme der Konzentration mit der Zeit eine exponentielle Trendlinie gelegt sowie der k-Wert bestimmt. Mit dieser wurde wiederum die Halbwertszeit $t_{1/2}$ [s] berechnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit v [$\text{mg}/\text{l}\cdot\text{s}$] wird mit Gleichung 3.11 berechnet, wobei Eisen als

Reaktionspartner eins gesetzt werden kann, da es im Überfluss vorhanden ist und sich nur unmerklich ändert (bleibt konstant). Im Bereich des steilen Kurvenabschnittes dominiert die Adsorption gelöster Aluminiumionen, da aufgrund der zu Versuchsbeginn sauren Bedingungen die Ionen für die Adsorption zur Verfügung stehen. Mit Fortschritt des Versuches flacht die Kurve ab. Aufgrund des steigenden pH-Wertes (von 2,34 auf 5,86) vermindert sich auch die Löslichkeit der amphoteren Aluminiumhydroxide.

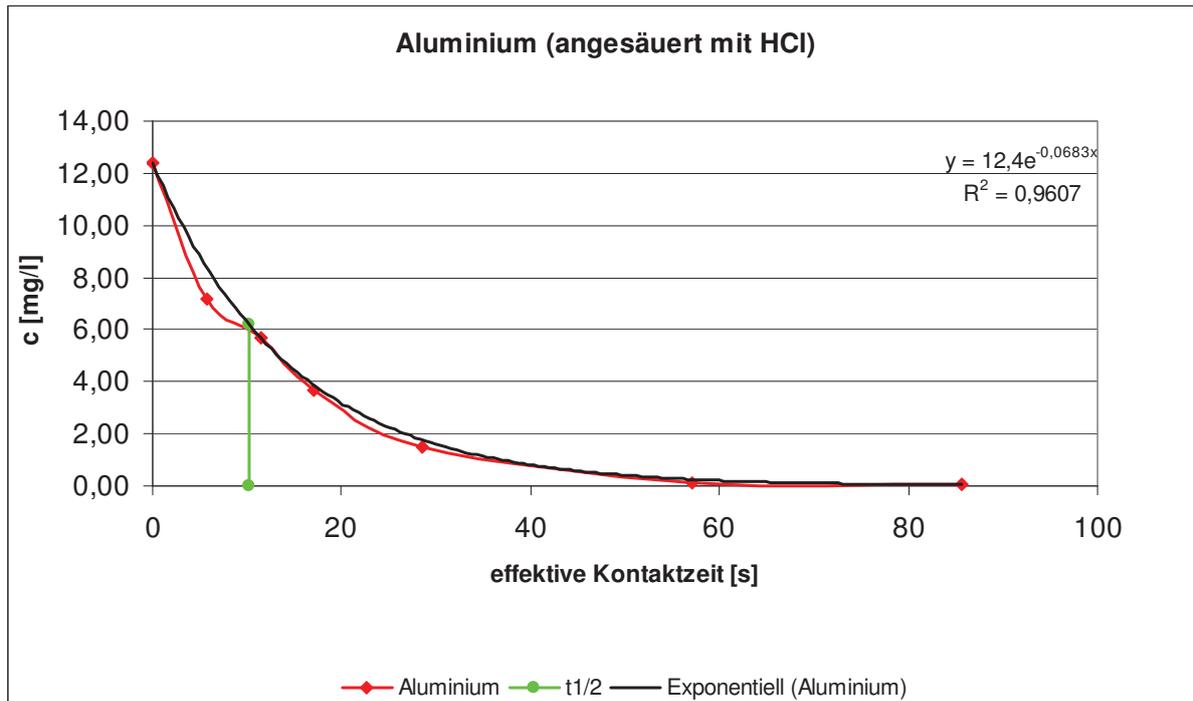


Abbildung 6.10: Aluminiumentfernung (angesäuert mit HCl)

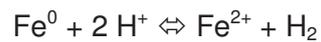
Die Halbwertszeit in diesem Versuch entspricht einer Kontaktzeit von 10,15 s. Die Entfernung lässt sich folgend aus den Versuchsbedingungen mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung (wie alle anderen Versuche) beschreiben, da Eisen als Reaktionspartner im Überschuss vorliegt und seine Konzentration sich nur unmerklich ändert.

24 h nach Beendigung des Versuches wurde eine rostbraune Ausfällung (Verockerung) im Versuchswassers beobachtet. Das ist darauf zurückzuführen, dass durch Säurekorrosion zusätzliches Fe^0 zu Fe^{2+} oxidiert wurde. Durch die im Versuch verwendete Säure war diese Voraussetzung gegeben und Eisen wurde in seine zweiwertige Form überführt.

Gl. 6.4



Gl. 6.5



Die Protonen aus der Säure nehmen die Elektronen des Metalls auf und reagieren zu Wasserstoffgas. Durch den Kontakt des Wassers mit Sauerstoff ist rostbrauner Eisenocker ausgefallen.

Gl. 6.6

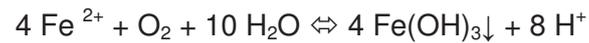


Abbildung 6.11: Verockerung

Aus der Korrosionskunde ist bekannt, dass sich bei metallischem Aluminium in neutralen Lösungen und stark oxidierenden Säuren wie HNO_3 eine Passivschicht aus Al_2O_3 und AlOOH ausbildet. Deshalb wurde die Lösung im folgenden Versuch mit Salpetersäure angesäuert und beobachtet, ob sich dabei etwas in der Eliminationsrate und in der Löslichkeit des Aluminiumsulfates ändert.

Tabelle 6.12: Teilergebnis 1 - Aluminium (mit HNO₃ angesäuert)

Aluminium (angesäuert mit HNO ₃)					
Zeit nach Start [min:ss]	Anzahl der Durchläufe	Effektive Kontaktzeit [s]	Konzentration [mg/l]	Reduktion (Basis Stammlösung) [%]	Reduktion (Basis vorige Probe) [%]
00:00	0	0,0	12,50	0,0	-
02:30	1	5,7	9,50	24,0	24,0
05:00	2	11,4	8,20	34,4	13,7
07:30	3	17,1	8,00	36,0	2,4
12:30	5	28,5	5,00	60,0	37,5
25:00	10	57,1	0,45	96,4	91,0
37:30	15	85,6	0,13	99,0	72,2
50:00	20	114,1	0,00	100,0	100,0

Tabelle 6.13: Teilergebnis 2 - Aluminium (mit HNO₃ angesäuert)

Aluminium (angesäuert mit HNO ₃)					
Zeit nach Start [min:ss]	pH-Wert	Leitfähigkeit [μS/cm]	Redoxpotential Eh [mV]	Temperatur [°C]	Eh7-Wert [mV]
00:00	2,34	1.580	721	13,1	446
02:30	3,17	680	604	14,6	378
05:00	3,70	590	577	15,1	382
07:30	4,23	565	533	15,5	370
12:30	4,64	558	470	16,4	331
25:00	5,08	578	388	18,4	275
37:30	5,40	604	317	20,3	223
50:00	5,60	626	261	22,0	178
75:00	5,86	660	189	25,0	122

Die Auswertung erfolgte wie zuvor und diese zeigt, dass die Entfernungsgeschwindigkeit anfangs etwas geringer ist als im Versuch mit HCl. Ab einem pH-Wert von ca. 4,2 sinkt die Aluminiumkonzentration jedoch schneller als im Versuch mit HCl.

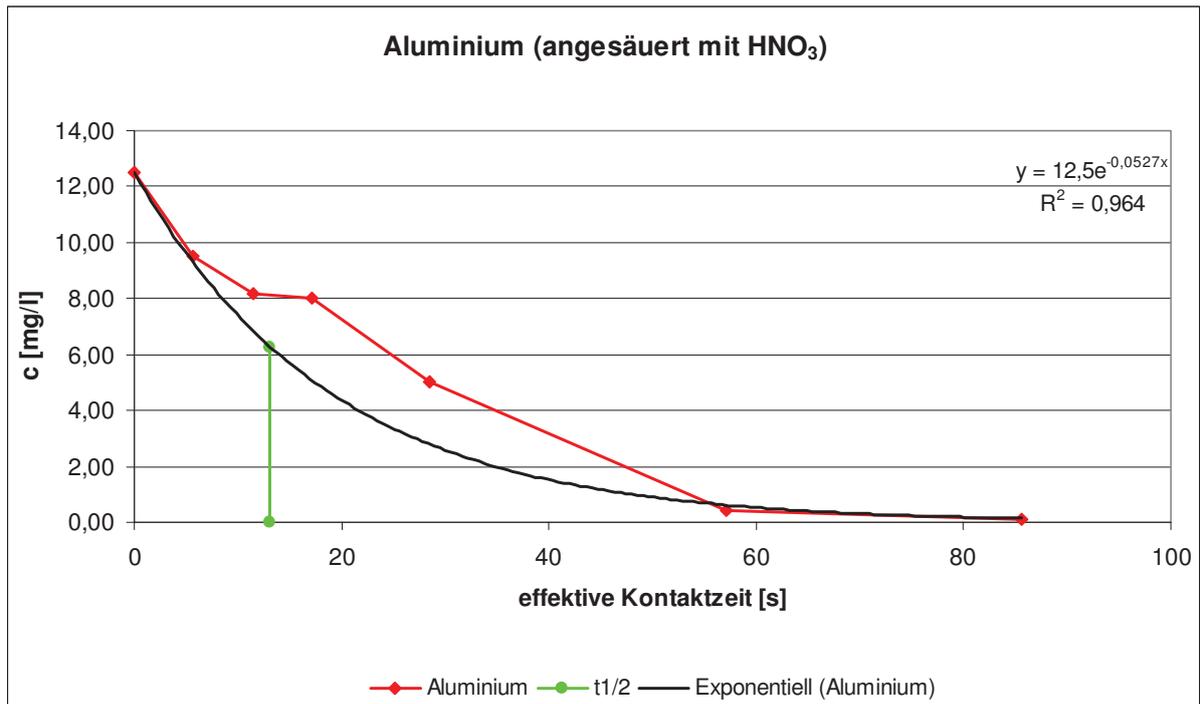


Abbildung 6.12: Aluminiumentfernung (angesäuert mit HNO₃)

Die Halbwertszeit von 13,15 s ist bei der Annahme eines exponentiellen Reaktionsverlaufes erster Ordnung allerdings etwas über der im vorhergehenden Versuch. Die dritte Aluminiumversuchsreihe wurde unangesäuert durchgeführt. Der pH-Wert erstreckte sich dabei über den neutralen Bereich. In dieser Versuchsreihe betrug die effektive Kontaktzeit bei einem Durchlauf 19,7 s (statt 5,7 s pro Durchlauf). Der Grund liegt in der geringeren Strömungsgeschwindigkeit. Während sich in den anderen Wirbelbettversuchen aufgrund der höheren Strömungsgeschwindigkeit die Schüttung auf ca. 70 % der Säulenhöhe ausdehnte, erfolgte im unangesäuerten Aluminiumversuch lediglich ein Durchfluss der Festbettschüttung mit einer Ausdehnung der Schüttung von ca. 41 % der Säulenhöhe. Durch eine längere Kontaktzeit in der Schüttung sollte die Adsorptionsrate von gelösten Aluminiumionen erhöht werden, jedoch konnte keine bessere Entfernrungsrate beobachtet werden.

Tabelle 6.14: Teilergebnis 1 - Aluminium (ohne Säurezugabe)

Aluminium					
Zeit nach Start [min:ss]	Anzahl der Durchläufe	Effektive Kontaktzeit [s]	Konzentration [mg/l]	Reduktion (Basis Stammlösung) [%]	Reduktion (Basis vorige Probe) [%]
00:00	0	0,0	10,90	0,0	-
08:37	1	19,7	6,70	38,5	38,5
17:13	2	39,3	6,70	37,6	0
25:50	3	59,0	5,30	51,4	22,1
43:03	5	98,3	4,90	55,0	7,5
86:07	10	196,5	3,20	70,6	34,7
129:10	15	294,8	2,10	80,7	34,4

Tabelle 6.15: Teilergebnis 2 - Aluminium (ohne Säurezugabe)

Aluminium					
Zeit nach Start [min:ss]	pH-Wert	Leitfähigkeit [μ S/cm]	Redoxpotential Eh [mV]	Temperatur [$^{\circ}$ C]	Eh7-Wert [mV]
00:00	6,70	134	409	13,6	391
08:37	6,91	304	234	16,1	229
17:13	6,97	339	196	17,6	194
25:50	7,01	349	168	18,9	169
43:03	7,04	354	130	21,3	132
86:07	7,07	357	78	26,4	82
129:10	7,07	355	62	30,1	66

Dieser Versuch zeigte die geringste Entfernungsgeschwindigkeit aller Wirbelbettversuche. Auffallend ist der Vergleich mit den anderen Aluminiumversuchen. Bis zur ersten Messung nach Versuchsstart gibt es eine wesentliche Konzentrationsabnahme (4,2 mg/l). Ab diesem Zeitpunkt beginnt die Kurve abzuflachen bzw. die Konzentrationsabnahme verlangsamt sich. In den anderen Versuchen gab es durch das saure Milieu mehr gelöste Al^{3+} -Ionen, die adsorbieren konnten, während im unangesäuerten Aluminiumversuch anzunehmen ist, dass das Aluminium teilweise als Hydroxid vorliegt und im neutralen Bereich ausfällt.

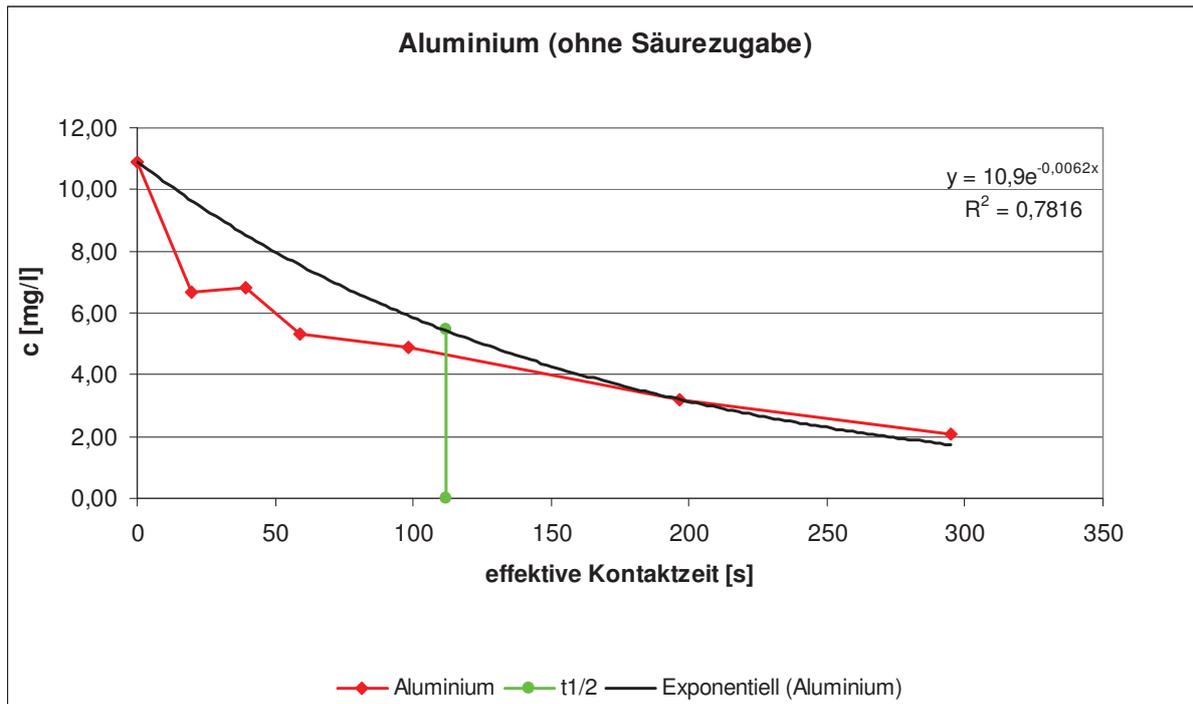


Abbildung 6.13: Aluminiumentfernung (ohne Säurezugabe)

Die Halbwertszeit beträgt hier 111,8 s und zeigte unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen den höchsten Wert aller Wirbelbettversuche. Außerdem ist die Abweichung vom angenommenen exponentiellen Reaktionsverlauf mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,782 größer als bei den angesäuerten Versuchen ($R^2_{\text{HCl}} = 0,961$ und $R^2_{\text{HNO}_3} = 0,964$).

6.2.2 Kupfer

Die Ausgangskonzentration lag hier bei 3,35 mg/l. Die schon in der Literatur und in den Batchversuchen erwähnten Untersuchungen von Rangšivek (2010) zeigten, dass Fe^0 gelöstes Kupfer direkt oder indirekt reduziert und Reaktionsprodukte wie Cu^0 und Cu_2O entstehen. Zum Unterschied zu den Aluminiumversuchen spielt hier die Reduktion aufgrund der Stellung von Kupfer gegenüber Eisen in der Spannungsreihe als Entfernungsmechanismus eine wesentliche Rolle.

Tabelle 6.16: Teilergebnis 1 - Kupfer

Kupfer					
Zeit nach Start [min:ss]	Anzahl der Durchläufe	Effektive Kontaktzeit [s]	Konzentration [mg/l]	Reduktion (Basis Stammlösung) [%]	Reduktion (Basis vorige Probe) [%]
00:00	0	0,0	3,35	0,0	-
02:30	1	5,7	1,22	63,6	63,6
05:00	2	11,4	1,04	69,0	14,8
07:30	3	17,1	0,66	80,3	36,5
12:30	5	28,5	0,04	98,8	93,9
20:00	8	45,6	0,01	99,7	75,0
25:00	10	57,1	0,00	100,0	100,0

Tabelle 6.17: Teilergebnis 2 - Kupfer

Kupfer					
Zeit nach Start [min:ss]	pH-Wert	Leitfähigkeit [µS/cm]	Redoxpotential Eh [mV]	Temperatur [°C]	Eh7-Wert [mV]
00:00	7,33	80	427	15,3	446
02:30	7,29	81	389	16,0	406
05:00	7,29	84	354	16,4	371
07:30	7,28	88	335	16,9	352
12:30	7,23	98	303	17,7	317
20:00	7,13	140	263	18,9	271
25:00*	7,09	164	231	19,6	236
30:00	7,19	183	210	19,6	221
40:00	7,27	223	195	19,7	211
50:00	7,28	254	187	19,7	204
60:00	7,29	301	179	19,7	196

*)....Pumpenstopp

Die größte Konzentrationsabnahme mit 2,13 mg/l erfolgte bis zur ersten Messung. Danach beginnt die Kurve etwas abzufachen. Ab dem zehnten Durchlauf konnte keine Konzentration von gelöstem Kupfer mehr nachgewiesen werden. Deshalb wurde die Pumpe abgeschaltet, jedoch der pH-Wert, Leitfähigkeit, Redoxpotential und Temperatur weitergemessen. Dabei stellte sich heraus, dass der pH-Wert während des Versuches leicht abnahm (7,33 auf 7,09) und ab Pumpenstopp wieder leicht anstieg (7,09 auf 7,29).

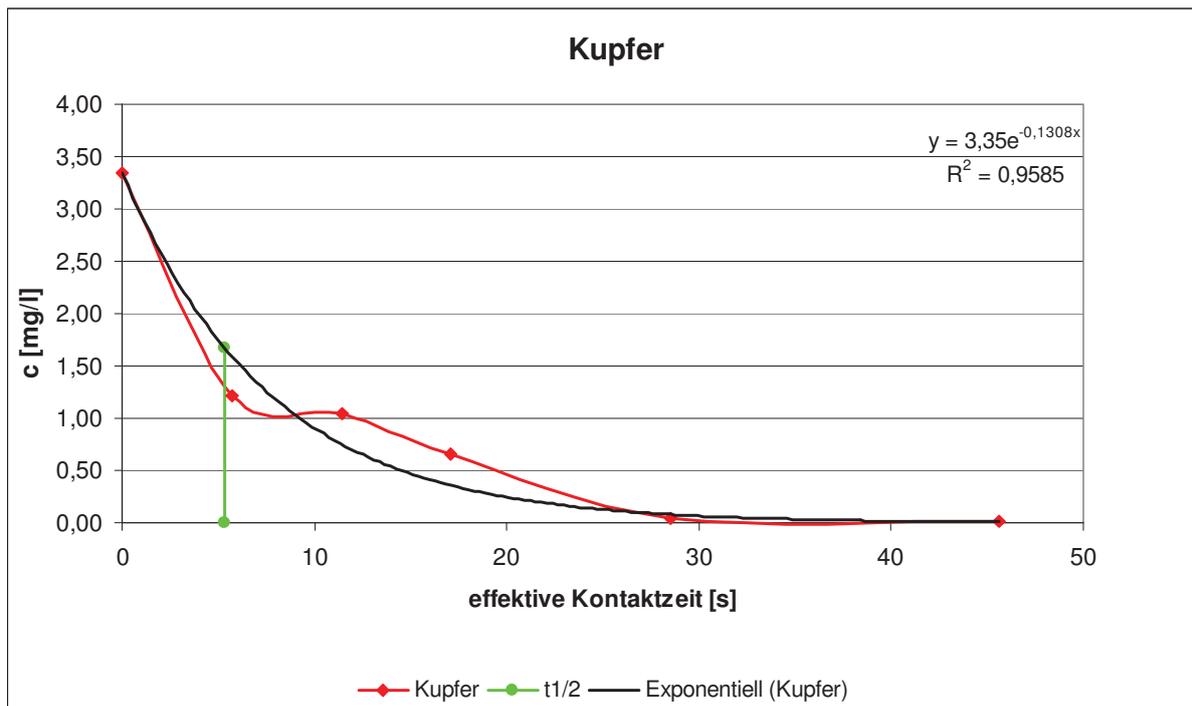


Abbildung 6.14: Kupferentfernung

Die Halbwertszeit beträgt hier 5,3 s. Mit einer Geschwindigkeitskonstante k von $0,131 \text{ min}^{-1}$ zeigt der Kupferversuch die schnellste Reaktionsgeschwindigkeit aller im Wirbelbettssystem untersuchten Metalle. Der Verlauf der gemessenen Konzentrationen kommt mit R^2 von 0,9585 dem exponentiellen Verlauf erster Ordnung sehr nahe.

6.2.3 Nickel

Wie bei Kupfer spielt auch hier die Reduktion gelöster Ni^{2+} -Ionen eine wesentliche Rolle. Auch die Untersuchungen von Jin et al. (2006) zeigten, dass sich gelöste Ni^{2+} -Ionen mit Eisenpulver reduktiv entfernen lassen.

Tabelle 6.18: Teilergebnis 1 - Nickel

Nickel					
Zeit nach Start [min:ss]	Anzahl der Durchläufe	Effektive Kontaktzeit [s]	Konzentration [mg/l]	Reduktion (Basis Stammlösung) [%]	Reduktion (Basis vorige Probe) [%]
00:00	0	0,0	7,55	0,0	-
02:30	1	5,7	6,28	16,8	16,8
05:00	2	11,4	5,78	23,4	8,0
07:30	3	17,1	5,78	23,4	0,0
12:30	5	28,5	5,03	33,4	13,0
25:00	10	57,1	3,91	48,2	22,3
50:00	20	114,1	2,10	72,2	46,3
75:00	30	171,2	1,32	82,5	37,1
150:00	60	342,3	0,12	98,4	90,9
162:30	65	370,8	0,00	100,0	100,0

Tabelle 6.19: Teilergebnis 2 - Nickel

Nickel					
Zeit nach Start [min:ss]	pH-Wert	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Redoxpotential Eh [mV]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Eh7-Wert [mV]
00:00	7,77	40	448	13,1	493
02:30	7,71	44	366	13,6	408
05:00	7,70	49	308	14,0	349
07:30	7,70	52	270	14,4	311
12:30	7,70	62	189	15,3	230
25:00	7,72	84	118	17,3	160
50:00	7,69	203	46	20,9	87
75:00	7,61	304	24	23,9	60
150:00	7,55	352	-18	30,6	14
162:30	7,56	355	-25	31,4	8

Abgesehen vom unangesäuerten Aluminiumversuch zeigte Nickel wie in den Batchversuchen die schlechteste Entfernrungsrate. Ein Grund dafür ist der geringe Standardpotentialunterschied zwischen Nickel (-0,23 V) und Eisen (-0,44 V) wie bereits in 6.1.4 diskutiert. Die Cu(II) -Reduktion dagegen besitzt ein Standardpotential von +0,35 V und somit

die größere Standardpotentialdifferenz, was sich in der besseren Entfernungsrates von Kupfer niederschlägt.

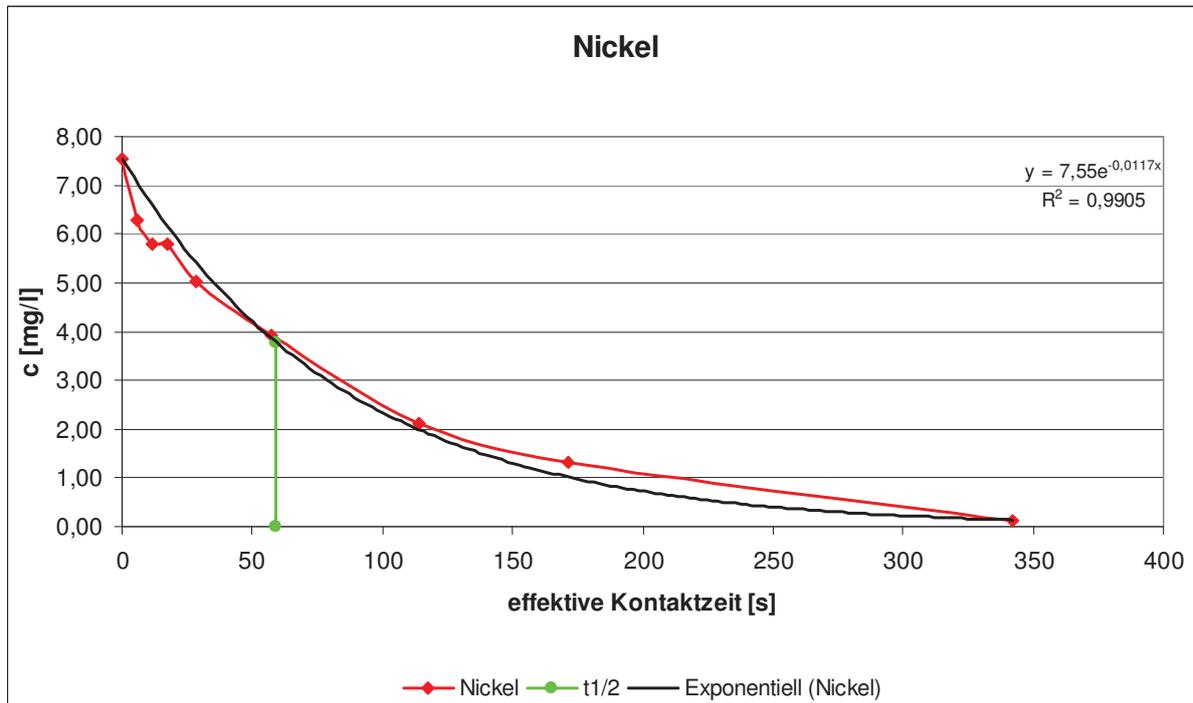


Abbildung 6.15: Nickelentfernung

Die Halbwertszeit beträgt bei einer Ausgangskonzentration von 7,55 mg/l 59,24 s. Wie in Abbildung 6.16 gut ersichtlich ist, zeigte Nickel neben Aluminium ohne Säurezugabe die langsamste Eliminierungsrate. Mit einem R^2 -Wert von 0,9905 lässt sich die Nickelentfernung wie in den Batchversuchen am besten mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung fiten.

6.2.4 Vergleich Wirbelbettversuche

Wie in den Batchversuchen wurden die Entfernungsrates der einzelnen Versuche miteinander verglichen. Die Entfernung von gelösten Kupferionen aus aquatischen Systemen zeigte mit einer Geschwindigkeitskonstante k von $0,131 \text{ min}^{-1}$ die schnellste Reaktionskinetik gefolgt von den Aluminiumversuchen angesäuert mit HCl ($k = 0,068 \text{ min}^{-1}$) und angesäuert mit HNO_3 ($k = 0,053 \text{ min}^{-1}$). Dagegen wurde beim unangesäuerten Aluminiumversuch die geringste Eliminierungsgeschwindigkeit ($k = 0,006 \text{ min}^{-1}$) festgestellt.

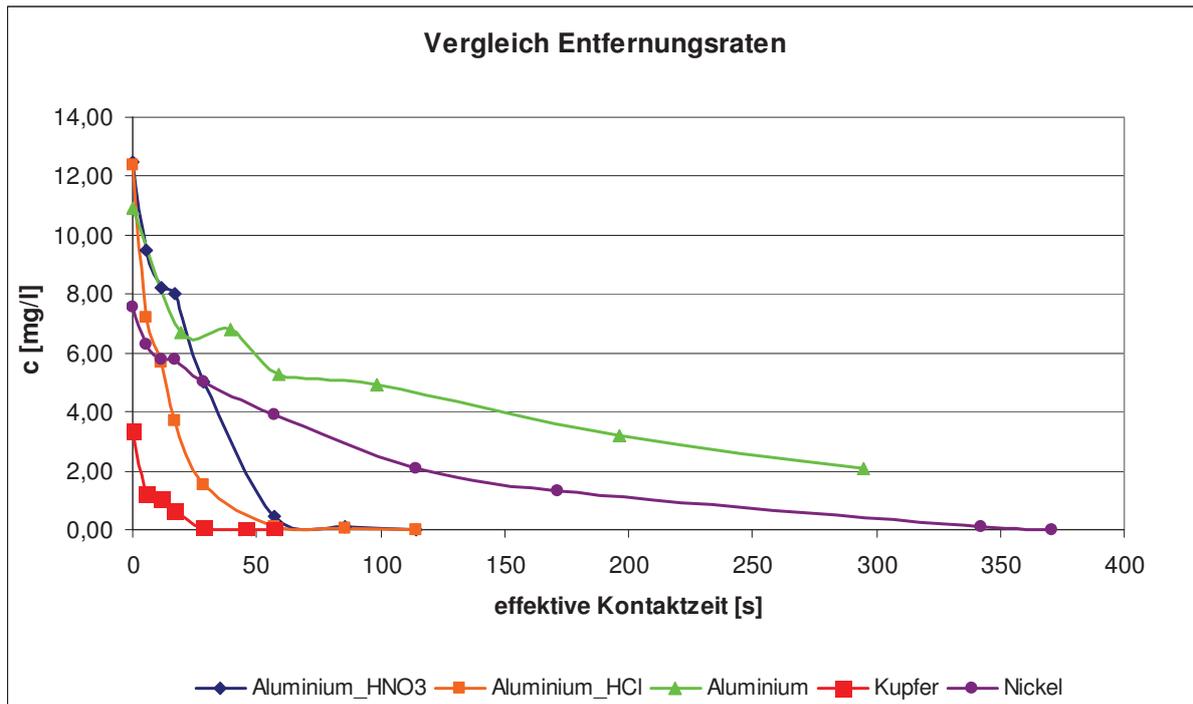


Abbildung 6.16: Vergleich der Entfernungsraten im Fließbettreaktor

Der größere Standardpotentialunterschied zwischen Kupfer (+0,337 V) und Eisen (-0,44 V) gegenüber der Ni^{2+} -Reduktion (-0,25 V) mit elementarem Eisen kann als eine Ursache für die schnellere Entfernungsrate von Kupfer interpretiert werden. Aus dem Vergleich der Aluminiumversuche wird die Erkenntnis gewonnen, dass durch das saure Milieu mehr Aluminiumionen gelöst sind, die an der Eisenoberfläche adsorbieren. Das bestätigt sich in den besseren Entfernungsraten der angesäuerten Aluminiumversuche gegenüber dem Aluminiumversuch in der neutralen Lösung. Es ist auch denkbar, dass verstärkt Mitfällung auftritt, da durch die Säure vermehrt Fe^{2+} -Ionen gebildet werden.

Tabelle 6.20: Ergebnisse Halbwertszeit und Geschwindigkeitskonstante

Kinetische Auswertung			
Versuch	Halbwertszeit $t_{1/2}$ [s]	Geschwindigkeitskonstante k [1/min]	Reaktionsgeschwindigkeit v [mg/l*s]
Cu	5,30	0,131	0,438
Al_HCl	10,15	0,068	0,843
Al_HNO ₃	13,15	0,053	0,659
Ni	59,24	0,012	0,091
Al	111,80	0,006	0,068

Der Vergleich der Entfernungsraten der einzelnen Wirbelbettversuche mit den Entfernungsraten der Batchversuche von Wilkin & McNeil (2002) bringt nur teilweise eine Übereinstimmung (Kupfer und Aluminium werden besser entfernt als Nickel) : $Cu > Al > Ni > Al_{H_2O}$.

Die Wirbelbettversuche, die unter turbulenten Strömungsverhältnissen ($Re \approx 950$; ohne Schwarmkorrekturfaktor) durchgeführt wurden, zeigten wesentlich bessere Entfernungsraten als die Batchversuche, in denen die Lösung mit einem Magnetrührer (Stufe 5) durchmischt wurde. Bei den Batchversuchen konnte beobachtet werden, dass sich die Eisengranulatkörner wie ein Ring um den Magnetrührer anordneten. Die Körner wurden durch den Magnetrührer nicht wesentlich bewegt und somit die Zugänglichkeit der Eisenpartikel für die Lösung in den Batchversuchen im Vergleich zu den Wirbelbettversuchen geringer ist. Beim von der Lösung umströmten Eisenpartikel bildet sich eine laminare Grenzschicht aus. Die Grenzschichtdicke ist eine Funktion der Reynoldszahl und wird durch die Strömungsgeschwindigkeit, Eigenschaften des fluiden Mediums und dem Charakter der Schüttung (Kornform, Durchmesser, Lückenvolumen) beeinflusst (Hertwig & Martens 2007, S.278-281). Das kann bei der Reduktion von sechswertigem Chrom, zweiwertigem Kupfer und Nickel eine Rolle spielen, da durch eine dünnere Grenzschichtdicke der diffusive Elektronenaustausch erleichtert wird.

Bei der grafischen Auswertung der Wirbelbettversuche wurde die Konzentrationsabnahme gegenüber der effektiven Kontaktzeit der Lösung in der Eisenschüttung aufgetragen, während in den Batchversuchen die gesamte Versuchszeit auf der x-Achse aufgetragen wurde. Aufgrund des Abriebes der Eisenkörner befinden sich kleinste Partikel im gesamten Kreislauf des Wirbelbettreaktors, die eine zusätzliche Reduktion bzw. Adsorption bewirken können. Da nicht eruiert werden konnte, wie stark diese Partikel außerhalb der Schüttung zur Elimination beitragen, wurde modellhaft die effektive Kontaktzeit in der Schüttung angenommen.

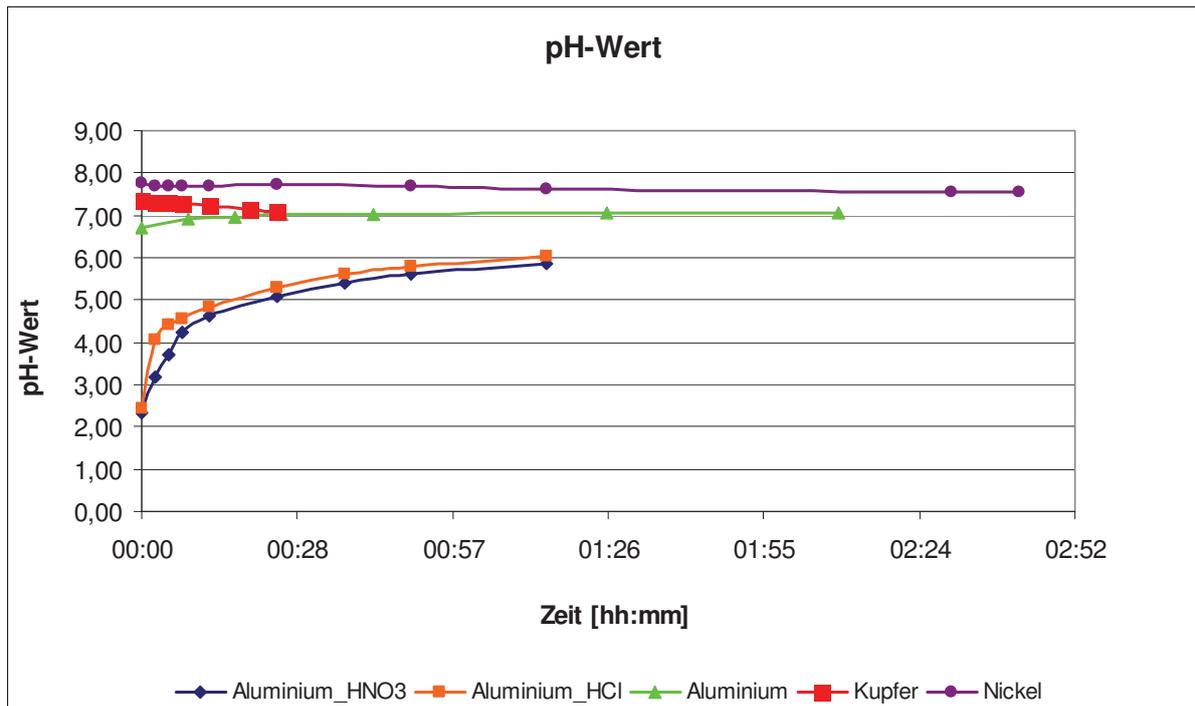


Abbildung 6.17: pH-Werte in den Fließbettversuchen

Der Verlauf der pH-Kennlinie des unangesäuerten Aluminium-, Kupfer- und Nickelversuches zeigen nur eine geringe pH-Wertänderung. Der pH-Wert verhält sich über die Dauer der Messungen annähernd konstant. Die mit Salpeter- und Salzsäure versetzten Aluminiumversuche zeigten dagegen einen deutlicheren pH-Wertanstieg über die Versuchsdauer und näherten sich dem neutralen Bereich an. Der rasche pH-Wertanstieg ist auf eine ungepufferte Lösung und den Reaktionsmechanismus zurückzuführen.

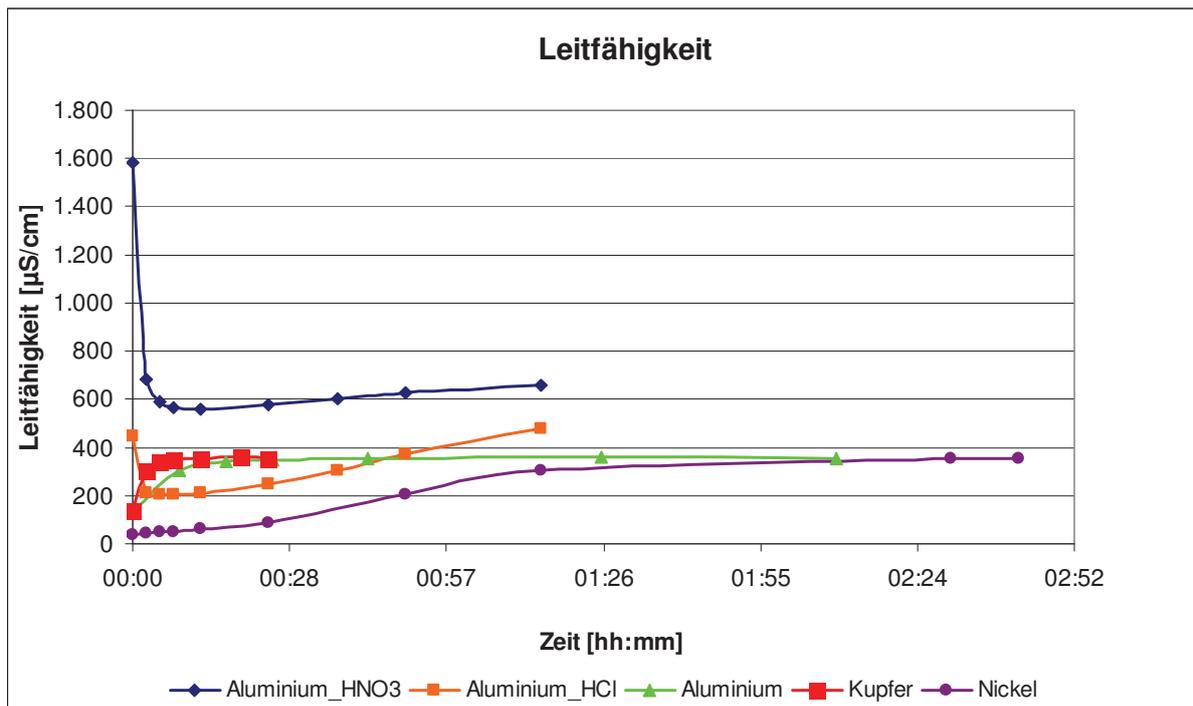


Abbildung 6.18: Leitfähigkeitswerte in den Fließbettversuchen

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen zeigten beim mit 65 %iger HNO_3 angesäuerten Aluminiumversuch den mit $1.580 \mu\text{S/cm}$ höchsten Ausgangswert aller Versuchsreihen, welcher aber nach einigen Minuten stark abnahm ($558 \mu\text{S/cm}$) bis er schlussendlich wieder leicht auf $660 \mu\text{S/cm}$ anstieg. Die Versuchsreihe, die mit 32 %iger HCl angesäuert war, zeigte zu Versuchsbeginn einen Abfall der Leitfähigkeit (von 445 auf $204 \mu\text{S/cm}$), wobei der Ausgangswert wesentlich geringer war als bei der HNO_3 -Reihe. Auch hier stieg gegen Versuchsende der Wert auf $477 \mu\text{S/cm}$ an. An den Messungen der angesäuerten Versuche ist zu erkennen, dass aufgrund der Säure mehr Ionen freigesetzt werden, was sich in der hohen Leitfähigkeit zu Versuchsbeginn widerspiegelt. Die stärker konzentrierte 65 %ige HNO_3 bewirkt eine größere Leitfähigkeit als die 32 %ige HCl . Die starke Abnahme der Leitfähigkeit ist ein Indiz dafür, dass die Anzahl der Ionen durch Adsorption an der Eisenoberfläche verringert wird. Der folgende leichte Anstieg kann durch das Freisetzen von Fe^{2+} -Ionen begründet werden. Die unangesäuerten Versuche zeigten von Anfang an einen Anstieg, wobei die Werte beim Aluminium- und Kupferversuch bei rund $360 \mu\text{S/cm}$ und beim Nickelversuch bei rund $300 \mu\text{S/cm}$ stagnierten. Da diese Versuchsreihen unter annähernd neutralen Bedingungen durchgeführt wurden, waren wesentlich weniger Ionen zu Versuchsbeginn in Lösung.

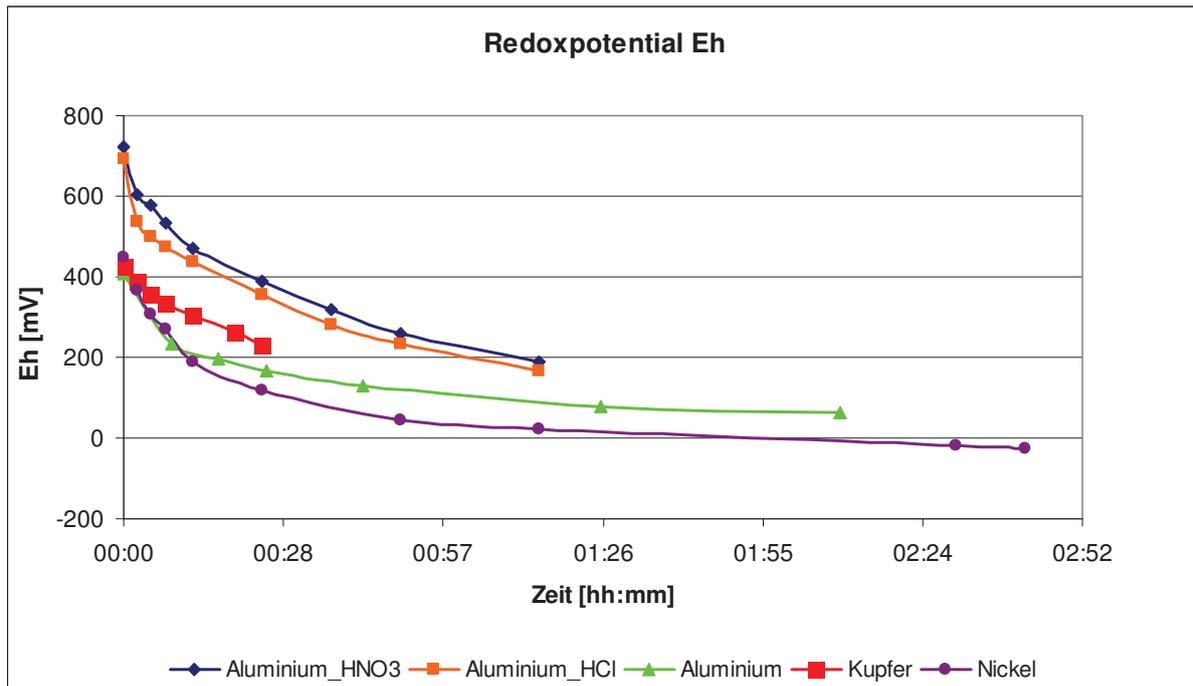


Abbildung 6.19: Redoxpotentialwerte in den Fließbettversuchen

Der Kurvenverlauf des Redoxpotentials nimmt bei allen Versuchsreihen kontinuierlich ab, wobei die angesäuerten Versuche mit 693 mV (Al_{HCl}) und 721 mV (Al_{HNO_3}) die höchsten Ausgangswerte besitzen. Über die Nernstgleichung (Gl 3.1) ist ersichtlich, dass das Redoxpotential über den Verlauf des Versuches abnimmt, da die Aktivität der oxidierenden Spezies abnimmt (u.a. auch durch die Erhöhung des pH-Wertes). Anfangs liegen die Metalle in ihrer gelösten Form als Ionen vor und werden im Falle von Kupfer und Nickel während des Versuches zu deren elementarer Form reduziert. Weiters können Metalle unterschiedlich in wässrigen Lösungen reagieren, indem sie entweder als Oxid oder Hydroxid ausfallen oder Hydroxokomplexe bilden. Beispielsweise bilden beständige Chrom(III)-Salze in wässriger Lösung Aquakomplexe verschiedener Zusammensetzung wie z.B. grüne Tetra- und Pentaquakomplexe (Jander & Blasius 1989, S.285).

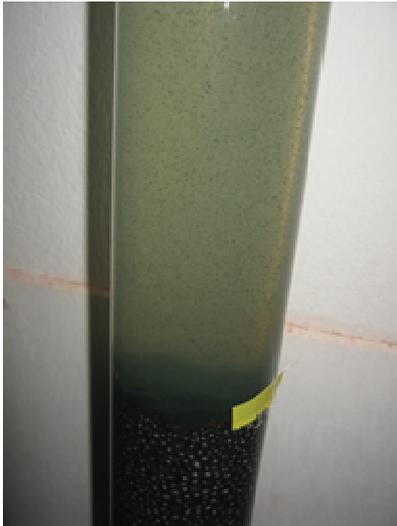


Abbildung 6.20: grüengefärbtes Wasser durch Aquakomplexe aus Chrom(III)-Salzen in der Wirbelbettsäule

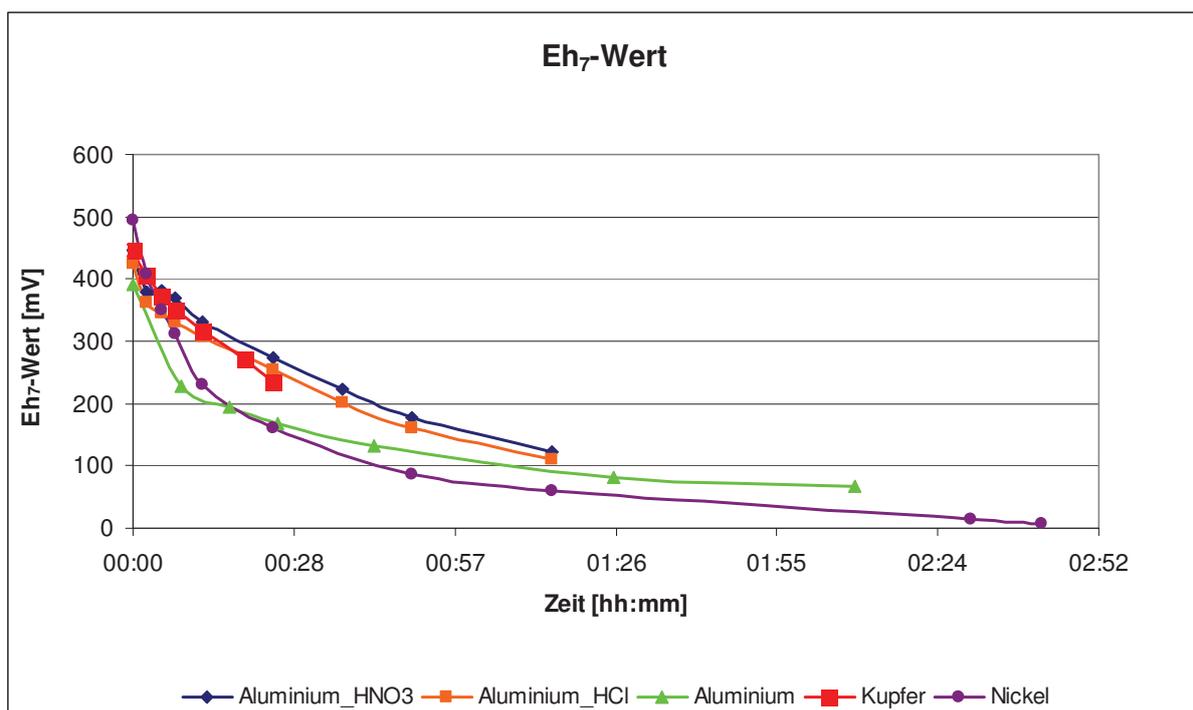


Abbildung 6.21: Eh₇-Wert

Zur weiteren Auswertung der Untersuchung dient der Eh_7 -Wert, um den pH-Einfluss zu normieren. Dabei handelt es sich um eine Umrechnung auf den Redoxwert bei $pH = 7$:

Gl. 6.7

$$Eh_7 = Eh_{gem} + ((pH_{gem} - 7) \times 59)$$

Eh_7 Redoxpotential bei $pH = 7$ [mV]

Eh_{gem} in den Versuchen gemessener Redoxwert [mV]

pH_{gem} in den Versuchen gemessener pH-Wert

Der Kurvenverlauf des Eh_7 -Wertes nimmt ebenfalls über die Versuchsdauer ab. Der Eh_7 -Wert sinkt aufgrund der reduktiven Wirkung freigesetzter Fe^{2+} -Ionen. Den höchsten Ausgangswert zeigte Nickel (höchster gemessener pH-Wert) mit einem Eh_7 -Wert von 493 mV gefolgt von Al angesäuert mit HNO_3 und Kupfer mit jeweils 446 mV.

7 Zusammenfassung

Elementares Eisen eignet sich für eine Reihe von Schadstoffen als Reduktionsmittel. In dieser Arbeit wird ein Überblick der mit elementarem Eisen behandelbaren Schadstoffe gegeben, wobei sich aus der gesammelten Literatur ein weites Anwendungsspektrum ergibt. Dabei wurden Erkenntnisse aus Versuchsergebnissen zusammengetragen, wobei der Fokus auf der Reaktionskinetik, dem Entfernungsmechanismus sowie diverser Einflussfaktoren wie z.B. dem pH-Wert liegt. Einige ausgesuchte Schadstoffe und deren Entfernraten wurden im Labor untersucht.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen gliedern sich in Batch- und Wirbelbettversuche. In den Batchversuchen wurde die Entfernung von Chromat, Aluminium, Kupfer, Nickel und Zink getestet, indem in ein Glasgefäß 100 g nullwertiges Eisengranulat mit dem Korngrößenbereich von $2 \leq d \leq 4$ mm, 297 ml deionisiertes Wasser und 3 ml der untersuchten Stammlösung unter ständigem Rühren gegeben wurde. Die Probenahme und Messung mit Hilfe eines Spectrometers erfolgte 15, 45 und 165 min nach Einfüllen der Lösung. Die gemessenen Konzentrationswerte wurden über die Kontaktzeit aufgetragen. Danach wurde eine Trendlinie (e-Funktion) über den Kurvenverlauf der Konzentrationsabnahme gelegt und die Geschwindigkeitskonstante bestimmt. Ausgehend von einer Ausgangskonzentration von 30 mg/l in den Batchversuchen wurden die Entfernraten der untersuchten Parameter mittels Halbwertszeit miteinander verglichen. Die folgende Tabelle zeigt die Mittelwerte der einzelnen Messungen.

Tabelle 7.1: Ergebnisse der Batchversuche (Mittelwerte)

Vergleich der Mittelwerte der gemessenen Konzentration					
Kontaktzeit [min]	Chromat [mg/l]	Aluminium [mg/l]	Kupfer [mg/l]	Nickel [mg/l]	Zink [mg/l]
0	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
15	15,81	5,85	9,39	23,23	14,73
45	10,58	0,55	2,96	18,35	10,23
165	4,58	0,09	0,37	6,60	2,43

Die Versuche haben gezeigt, dass gelöstes Aluminium im Vergleich zu den anderen untersuchten Parametern am schnellsten aus der Lösung entfernt wird. Durch Auflistung der einzelnen Entfernraten beginnend mit der höchsten, ergab sich folgende Reihung: Al > Cu > Zn > Cr > Ni. Die Untersuchungen von Wilkin & McNeil (2002) ergaben eine ähnliche Reihenfolge, in der lediglich die Stellung von Zink und Kupfer vertauscht ist. Die Entfernung aller Schadstoffe aus der aquatischen Lösung lässt sich in allen Versuchen mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung beschreiben, da Eisen als Reaktionspartner im Überschuss vorliegt und sich seine Konzentration während der Reaktion nur unmerklich ändert.

In einem Wirbelbettreaktor wurden Untersuchungen zur Entfernung von Aluminium-, Kupfer- und Nickelionen durchgeführt. In das System wurde eine Lösung mit den zu untersuchenden Schadstoffen gefüllt. Zuvor wurden Versuchsparameter wie Volumenstrom, Strömungsgeschwindigkeit und effektive Kontaktzeit bestimmt. Natürlich ist zu berücksichtigen, dass sich durch Abrieb des Eisengranulats Partikel im gesamten Kreislauf befinden, die je nach vorherrschendem Entfernungsmechanismus wie Adsorption oder Reduktion zur Elimination beitragen. Da dieser Einfluss in den vorliegenden Versuchsreihen nicht quantitativ erfasst werden konnte, wurde modellhaft als effektive Kontaktzeit die Durchströmungszeit der Lösung in der Schüttung angenommen. Nach Versuchsstart wurde die Lösung nach unterschiedlicher Anzahl von Durchläufen (1 Durchlauf = 150 Sekunden) beprobt. Die Messungen erfolgten solange, bis sich die jeweiligen Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze der jeweiligen Schnelltests befanden. Zusätzlich wurden pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit und Temperatur gemessen. Da metallisches Aluminium in neutralen Lösungen und oxidierenden Säuren passiviert und einen stark ausgeprägten amphoteren Charakter besitzt, wurden die Aluminiumversuche mit Salzsäure, Salpetersäure und einmal unangesäuert durchgeführt.

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Wirbelbettversuche

Vergleich der Konzentrationsabnahme					
Anzahl der Durchläufe	Nickel [mg/l]	Kupfer [mg/l]	Aluminium_HCl [mg/l]	Aluminium_HNO ₃ [mg/l]	Aluminium [mg/l] *
0	7,55	3,35	12,40	12,50	10,90
1	6,28	1,22	7,20	9,50	6,70
2	5,78	1,04	5,70	8,20	6,80
3	5,78	0,66	3,70	8,00	5,30
5	5,03	0,04	1,50	5,00	4,90
10	3,91	0,00	0,12	0,45	3,20
20	2,10		0,00	0,00	2,10 **
30	1,32				
60	0,12				
65	0,00				

*)...effektive Kontaktzeit bei einem Durchlauf 19,65 Sekunden aufgrund von geringerer Strömungsgeschwindigkeit (eff. Kontaktzeit bei anderen Versuchen 5,71 Sekunden)

**)... nach 15 Durchläufen gestoppt

Zur Auswertung wurde wie in den Batchversuchen die Konzentrationsabnahme über die effektive Kontaktzeit aufgetragen, eine Trendlinie (Annahme einer Reaktionskinetik pseudoerster Ordnung) über den Kurvenverlauf gelegt und die Geschwindigkeitskonstante bestimmt.

Bei der Reihung der Ergebnisse der Wirbelbettversuche beginnend mit der schnellsten Reaktionskinetik ergibt sich folgendes Ranking: Cu > Al_{HCl} > Al_{HNO₃} > Ni > Al_{H₂O}. Dabei ist zu beachten, dass Aluminium aufgrund seiner Stellung in der Elektrochemischen

Spannungsreihe (unedler als Eisen) von Eisen nicht reduziert werden kann. Aufgrund seines im Vergleich zu den anderen Schadstoffen größeren Ladungs-Ionenradiusverhältnisses werden Al^{3+} -Ionen adsorptiv stärker gebunden. Beispielsweise wird bei der Zinkentfernung auch von einem adsorptiven Entfernungsmechanismus (unedler als Eisen) ausgegangen, wobei hier das Ladungs-Ionenradiusverhältnis geringer ist als das der Aluminiumionen. Auch die Ausfällung von $\text{Al}(\text{OH})_3$, welches sich im basischen und sauren Bereich löst, beeinflusst die Eliminationsraten.

Bei Kupfer und Nickel wird hauptsächlich von einer reduktiven Entfernung ausgegangen. Die bessere Entfernrungsrate von Kupfer gegenüber Nickel beruht auf dem höheren Standardreaktionspotential von Kupfer. Inwieweit die Adsorption gelöster Ionen hier eine Rolle spielt, ist schwierig zu quantifizieren und erfordert eine Reihe weiterer Versuche. Auch die Versuche in der Literatur (z.B. Wilkin & McNeil (2002)) weisen darauf hin, dass der exakte Entfernungsmechanismus bei manchen Schadstoffen noch nicht genau bekannt ist.

Die Anwendung von elementarem Eisen eröffnet ein weites Spektrum der Schadstoffentfernung aus wässrigen Lösungen. Der günstige Rohstoff sowie die große Menge an mit Eisen behandelbaren Schadstoffen sprechen für dieses Material. Speziell bei der Verwendung im Wirbelbettreaktor lassen sich schnelle Entfernrungsraten erzielen. Weiterer Forschungsbedarf besteht bezüglich besserem Verständnis der Reduktionsraten im genaueren Reaktionschemismus, im Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Diffusionsgrenzschicht um das umströmte Korn sowie gegenüber variierenden Versuchsbedingungen (pH-Wert, Temperatur, spezifische Oberfläche und etwa der Wechselwirkung zwischen Eisenoberfläche und Präzipitat).

8 Verzeichnisse

8.1 Literatur

Adriano D. C.: Trace elements in the terrestrial environment; 2. Aufl., New York: Springer: 2001; S.39

Agrawal A. & Tratnyek P. G.: Reduction of nitro aromatic compounds by zero valent iron metal; Portland: 1996

Arnold W. A. & Roberts A. L.: Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe^0 particles; Environ. Sci. Technol. 34, 1794-1805: 2000a

Atkins P. W.: Physikalische Chemie: WILEY-VCH Verlag GmbH (Hrsg.): ISBN: 978-3-527-31546-8; 2006; S.875-894

Baker M. J., Blowes D. W. & Ptacek C. J.: Phosphorous adsorption and precipitation in a permeable reactive wall: Applications for wastewater disposal systems. Land Contam. Reclam. 5 (3); 189–193; 1997

Baker M. J., Blowes D. W. & Ptacek C. J.: Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorous from onsite wastewater disposal systems. Environ. Sci. Technol. (32), 2308–2316: 1998

Baldwin R. A., Stauter J. C. & Terrel D. L.: Process fort he removal from selenium from aqueous systems: united states patent 1983; S.1

Bandstra J. Z., Miehr R., Johnson R. L. & Tratnyek P. G.: Reduction of 2,4,6-Trinitrotoluene by iron metal; kinetic controls on product distributions in batch experiments; Environ. Sci. Technol. (39), 230-238; 2005

Blowes D. W., Ptacek C. J., Benner S. G., McRae Che W. T., Bennet T. A. & Puls R. W.: Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers: 2000; S.125-131

Bockermann C.: Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Langzeitreaktivität von Fe^0 für die Grundwassersanierung; Berlin: Dissertation 2005; S.1

Bundeskanzleramt Rechtsinformationssystem; Trinkwasserverordnung; online in <http://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20001483>; Stand 2011

Campbell T. J., Burris D. R., Roberts A. L. & Wells J. R.: Degradation of TCE and formation of chlorinated intermediates in a batch reactive metallic iron-water system; Environ. Tox. Chem. (16), 625-630: 1997

Choe S., Liljestrand H. M. & Khim J.: Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes; Seoul, Texas: 2002

Crosby S.A., Millward G.E., Butler E.I., Turner D.R. & Whitefield M.: Kinetics of phosphate adsorption by iron oxyhydroxides in aqueous systems; Plymouth: 1983

Ebert M.: Elementares Eisen in permeablen reaktiven Barrieren zu in-situ Grundwassersanierung – Kenntnisstand nach zehn Jahren Technologieentwicklung; Kiel: Dissertation 2004; S.2-131

Eikmann T., Heinrich U., Heinzow B. & Konietzka R.: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen; E. Schmidt Verlag: ISBN: 978-3-503-05083-3; 1999

Entsorgungsatlas Nordrhein-Westfalen; online in <http://www.abfall-nrw.de/aida/reports/snapshots/atlas/2007/cpb.htm>; Stand 2007

Farrell J., Wang J., O'Day P. & Conklin M.: Electrochemical and Spectroscopic Study of Arsenate Removal from Water Using Zero-Valent Iron Media. Environ. Sci. Technol. (35), 2026-2032: 2001

Fränze S., Markert B. & Wünschmann S.: Technische Umweltchemie: Innovative Verfahren der Reinigung verschiedener Umweltkompartimente; ecomed Verlagsgesellschaft: ISBN.: 3-609-16331-3: 2005; S.168

Grafische Darstellung Reaktions- und Zeitgesetze; online in www.chemgapedia.de

Gu B., Liang L., Dickey M. J., Yin X. & Dai S.: Reductive precipitation of uranium(VI) by zero-valent iron; Cardiff: 1998

Handbuch Rubin betreut durch Forschungszentrum Karlsruhe; Anwendung von durchströmten Reinigungswänden zur Sanierung von Altlasten: 2006; S.183-203

Helland B. R., Alvarez P. J.J. & Schnoor J. L.: Reductive dechlorination of carbon tetrachloride with elemental iron; Iowa city: 1994

Hertwig K. & Martens L.: Chemische Verfahrenstechnik: Oldenbourg Verlag: ISBN.: 978-3-486-57798-3: 2007; S.278-281

Hsing-Lung L., Yu-Sheng J. & Li-Hua C.: Effect of heavy metals on dechlorination of carbon tetrachloride by iron nanoparticles; Kaohsiung: 2007; S.26

- Huang Y. H. & Zhang T. C.: Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder; Water Research (38), 2631-2642; 2004
- Jander G. & Blasius E: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 13. neubearb. Aufl.; Stuttgart: Hirzel: 1989; S.271-281;S.285-286;S.292; S.336-339
- Jin J., Zhao W., Xu X., Hao Z., Liu Y., He P. & Zhou M.: Remediation of Ni²⁺-contaminated water using iron powder and steel manufacturing byproducts; Hangzhou: 2006
- Karschunke K.: Nutzung der Eisenkorrosion zur Entfernung von Arsen aus Trinkwasser; Berlin: Dissertation 2005; S.33-35
- Köhler S. C.: Auswahl und Einsatz von eisenhaltigen Füllmaterialien für permeable reaktive Barrieren (PRB) zur In-Situ Grundwasserreinigung am Beispiel eines Chromatschadenfalls; Zürich: Dissertation 2004; S.18-22; S.42-53
- Lalvani S. B.: Selenium removal from agriculture drainage water; Labscale studies; Sacramento: 2004; S.2
- Manning B. A., Hunt M. L, Amrhein C. & Yarmhoff J. A.: Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zero-valent iron corrosion products. Environ. Sci. Technol. 36, 5455-5461: 2002
- Melitas N., Wang J., Conklin M., O'Day P. & Farrell J.: Understanding Soluble Arsenate Removal Kinetics by Zerovalent Iron Media. Environ. Sci. Technol.(36), 2074-2081: 2002
- Mondal K., Jegadeesan G. & Lalvani S. B.: Removal of selenate by Fe & NiFe nanosized particle: 2004
- Morrison S. J., Metzler D. R. & Dwyer B. P.: Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: reaction process modeling. In: Journal of Contaminant Hydrology (59), 99-116; 2002
- Morrison S. J., Spangler R. R. & Tripathi V. S.: Adsorption of uranium(VI) on amorphous ferric oxyhydroxide at high concentrations of dissolved carbon (IV) and Sulfur(VI). In: Journal of Contaminant Hydrology (17), 333-346; 1995
- National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; Atlas of Eh-pH diagrams; Geological Survey of Japan Open File Report No. 419; 2005
- Onlinelexikon Geodz.com; Eh-pH-Diagramme; online in <http://www.geodz.com/deu/d/Eh-pH-Diagramme>; Stand 2011
- Pircher S. & Sonderegger C.: Chromatreduktion in Zementprodukten; Dornbirn: Diplomarbeit 2007; S.37

Pirnie E. F., Talley J. W. & Hundal L. S.: Abiotic transformation of DDT in aqueous solutions; Notre Dame, USA: 2006

Ponder S. M., Darab J. G. & Mallouk T. E.: Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron; Pennsylvania: 2000

Qiu S. R., Lai H.-F., Roberson M. J., Hunt M. L., Amrhein L. C. Giancarlo, Flynn G. W. & Yarmhoff J. A.: Removal of contaminants from aqueous solution by reaction with iron surfaces; New York: 1999; S.2230-2236

Ramaswami A., Tawachsupa S. & Isleyen M.: Batch-mixed iron treatment of high arsenic waters. Water Research (35), 4474-4479: 2001

Rangsivek R. & Jekel M. R.: Removal of dissolved metals by zero-valent iron: kinetics, equilibria, processes and implications for stormwater runoff treatment; Berlin: 2005

Rangsivek R.: Removal of dissolved metals from storm water runoff by zero-valent iron; Berlin: Dissertation 2010

Refait P., Drissi H., Marie Y. & Genin J.-M.R.: The substitution of Fe²⁺-ions by Ni²⁺-ions in green rust one compounds; Nancy: 1994

Roberts A. L., Totten L. A., Arnold W. A., Burriss D. R. & Campbell T. J. : Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals; Environ. Sci. Technol. (30), 2654-2659: 1996

Rog-Young K.: Chrom(VI)-Analyse, Chrom(VI)-Belastungen nordrhein-westfälischer Böden und Modellversuche zur Chrom(VI)-Reduktion und Chrom(III)-Oxidation in Böden; Bonn: Dissertation 2008; S.53-55

Rolf F.: Weitergehende Abwasserreinigung in kleinen Kläranlagen; Cottbus: Dissertation 2002, S.74-77

Römer D.: Grundlagenuntersuchungen zur elektrochemischen Remediation von schwermetallkontaminierten Boden- /Sediment- Wassersystemen am Beispiel von Uran, Chrom, Arsen und Chlorbenzen; Dresden: Dissertation 2003; S.8; S.30

RUBIN; Reaktionswände und -barrieren im Netzwerkverbund; online in <http://www.rubin-online.de/deutsch/einleitung/wasist/index.html>; Stand 2011

Scott T. B., Allen G. C., Heard P. J., Lewis A. C. & Lee D. F.: The extraction of uranium from groundwaters on iron surfaces; Bristol: 2004; S.1255

Sivavec T. M. & Horney D. P.: Reductive dechlorination of chlorinated ethenes by iron metal; 209th american chemical society national meeting; Anaheim: 1995

Sperlich A.: Phosphate adsorption onto granular ferric hydroxide for wastewater reuse; Berlin: Dissertation 2010

Sposito G.: The environmental chemistry of aluminium; second edition; CRC press LLC; Boca Raton Florida: ISBN 1-56670-030-2: 1996

Su C. & Puls R. W.: Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Kinetics, Redox Transformation, and Implications for in Situ Groundwater Remediation. Environ. Sci. Technol. (35), 1487-1492: 2001a

Su Chunming & Puls R. W.: Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Effects of Phosphate, Silicate, Carbonate, Borate, Sulfate, Chromate, Molybdate, and Nitrate, Relative to Chloride. Environ. Sci. Technol. (35), 4562-4568: 2001b

Tratnyek P. G. & Nam S.: Reduction of azo dyes with zero-valent iron; Portland: 1999

Umweltbundesamt; in www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/wasser/grundwasser/; Stand 2010

US EPA: Treatment technologies for mercury in soil, waste and water; Washington: 2007; section 1, S.5

Üzüm C., Shahwan T., Eroglu A. E., Lieberwirth I., Scott T. B. & Hallam K. R.: Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous Co^{2+} -ions under various experimental conditions; Chem. Eng. J. (144), 213-220; 2008

Weisener C. G., Smyth D. J. A. & Blowes D. W.: Remediation of Hg in groundwater using zero valent iron: field column tests; Waterloo Ontario

Westerhoff P.: Reduction of nitrate, bromate and chlorate by zero valent iron; Denver: 2003

Wilkin R. T. & McNeil M. S.: Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage; office of research and development; national risk management research laboratory; US EPA; Robert S. Kerr Environmental Research Lab: 2003

Yi Z., Lian B. & Yang Y.: Kinetics of uranyl removal by zero valent iron; Hengyang: 2010

8.2 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
(II)	zweiwertig
(III)	dreiwertig
(IV)	vierwertig
(V)	fünfwertig
(VI)	sechswertig
°C	Grad Celsius
µg	Mikrogramm
µm	Mikrometer
µS/cm	Mikrosiemens pro Zentimeter
11-DCT	1,1-Dichlorethen
AG	Aktiengesellschaft
Al	Aluminium
anorg.	anorganisch
As	Arsen
BET	Brunauer, Emmett, Teller
bzw.	beziehungsweise
C	Coulomb
Cd	Cadmium
cDCE	cis-1,2-Dichlorethen
CKW	chlorierte Kohlenwasserstoffe
Co	Kobalt
CP	chemisch physikalisch
Cr	Chrom
Cu	Kupfer

D	Deutschland
d	Durchmesser
DCM	Dichlormethan
DDD	Dichlordiphenyldichlorethan
DDE	Dichlordiphenyldichlorethen
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DOC	dissolved organic carbon
E_a	Aktivierungsenergie
E_h	Redoxpotential, bezogen auf die Wasserstoffelektrode
E_{h_0}	Normalpotentialspannung bei Standardbedingungen
F	Faradaykonstante
Fe^0	nullwertiges Eisen
g	Gramm
Gl.	Gleichung
h	Stunde
H_2	Wasserstoff
HCl	Salzsäure
Hg	Quecksilber
HNO_3	Salpetersäure
IR	Ionenradius
J	Joule
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Kelvin
kg	Kilogramm
kJ	Kilojoule

Korr	Korrosion
KW	Kohlenwasserstoffe
L	Ladung
l	Liter
LCKW	leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
LHKW	leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
ln	natürlicher Logarithmus
mg	Milligramm
min	Minute
mm	Millimeter
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
N ₂	Stickstoff
Ni	Nickel
NOM	natural organic matter
NV	nicht verfügbar
O ₂	Sauerstoff
org.	organisch
p	Druck
Pb	Blei
PCE	Perchlorethen
Pd	Palladium
pE	negativer dekadischer Logarithmus der Elektronenaktivität
pm	Picometer
R	Gaskonstante

R ²	Bestimmtheitsmaß
Re	Reynoldszahl
RS	reduzierende Substanz
RX	halogenierte Kohlenwasserstoffe
s	Sekunde
Se	Selen
sog.	sogenannte
T	Temperatur
t _{1/2}	Halbwertszeit
TAT	2,4,6-Triaminotoluen
TCE	Trichlorethen
TCM	Trichlormethan
tDCE	trans-1,2-Dichlorethen
TNT	Trinitrotoluen
U	Uran
uvm.	und vieles mehr
V	Vanadium
V	Volt
VC	Monochlorethen
z.B.	zum Beispiel
Zn	Zink

8.3 Abbildungen

Abbildung 2.1: Schema zur passiven in-situ Grundwassersanierung mit reaktiven Wänden (rubin-online.de)	5
Abbildung 3.1: Elektrochemische Zelle (chemie-uni-erlangen.de)	10
Abbildung 3.2: Eh-pH-Diagramm für das Eisen-Wasser System bei 25 °C (Ebert 2004, S.17)	12
Abbildung 3.3: Reaktionskinetik nullter Ordnung; numerisch und halblogarithmisch aufgetragen (www.chemgapedia.de)	17
Abbildung 3.4: Reaktionskinetik erster Ordnung; numerisch und halblogarithmisch aufgetragen (www.chemgapedia.de)	18
Abbildung 3.5: Vergleich Reaktionskinetik erster und zweiter Ordnung (www.chemgapedia.de)	18
Abbildung 3.6: Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ ergibt eine Gerade, wenn das Verhalten der Reaktion durch die Arrheniusgleichung beschrieben werden kann	20
Abbildung 4.1: Modell der Uranentfernung auf einer Baustahloberfläche (Scott et al. 2004, S.1255)	30
Abbildung 4.2: Reinigungszelle (Morrison et al. 2002)	34
Abbildung 4.3: pE-pH-Diagramm der kontaminierten Minerale; Punkt I und II sind die pE-pH-Werte des Zu- und Ablaufes (Morrison et al. 2002)	35
Abbildung 4.4: Auflösen der Minerale (Morrison et al. 2002)	36
Abbildung 4.5: Abbaumechanismen von CKW in Fe^0 Reaktionswänden A) direkter Elektronentransfer, B) Reduktion durch Fe^{2+} , C) Reduktion durch H_2 (Ebert 2004, S.23)	43
Abbildung 4.6: Reaktionsmechanismen bei der Dechlorierung einfach ungesättigter aliphatischer chlorierter Kohlenwasserstoffe: 1) Dimerisierung, 2) Hydrogenolyse, 3) Dichloro-Eliminierung oder β -Eliminierung (Ebert 2004, S.24)	44
Abbildung 4.7: Unterschiedliche Abbauewege von PCE an Fe^0 . Die Pfade 1, 3, 4, 5, 7, 9, 14, 17, 18 zeigen Hydrogenolysereaktionen. Die Pfade 2, 6, 8, 10 zeigen β -Eliminierungen. Reaktion 11 ist eine α -Eliminierung und die Pfade 13, 15, 16, 19 zeigen die Hydrogenierung (Ebert 2004, S.25)	45
Abbildung 4.8: Reaktionsteilschritte bei der reduktiven Dehalogenierung eines halogenierten Kohlenwasserstoffes (RX) an der Fe^0 -Oxid-Grenze (Ebert 2004, S.29; Rubin 2006, S.186)	48
Abbildung 4.9: Abbaupfade von Nitrobenzol bei reduzierenden Bedingungen (I-III, VI-VIII Reduktion; IV-V Kondensation) (Agrawal & Tratnyek 1996)	59

Abbildung 4.10: Adsorption und Reduktion an der Metalloberfläche (Agrawal & Tratnyek 1996).....	60
Abbildung 4.11: Stabilitätsdiagramme Chrom und Kupfer (Atlas of Eh-pH-diagrams 2005) ..	65
Abbildung 4.12: Stabilitätsdiagramme Selen und Arsen (Atlas of Eh-pH diagrams 2005)	65
Abbildung 5.1: Versuchsaufbau des Batchversuches	66
Abbildung 5.2: Absetzende Trübe (Korrosionsprodukte, Präzipitate)	67
Abbildung 5.3: Filtration der Trübe mittels Papierfilter nach Beendigung des Versuches.....	67
Abbildung 5.4: Schema Wirbelbettreaktor bestehend aus Füll- und Entleerungsbottich, Säulen gefüllt mit Eisengranulat, Schläuchen und Ventilen	69
Abbildung 5.5: Säulen mit durchströmter Schüttung	71
Abbildung 6.1: Chromatentfernung [$c_0 = 10 \text{ mg/l}$]	73
Abbildung 6.2: Chromatentfernung [$c_0 = 30 \text{ mg/l}$]	74
Abbildung 6.3: Aluminiumentfernung [$c_0 = 30 \text{ mg/l}$]	76
Abbildung 6.4: Versuchsaufbau	77
Abbildung 6.5: pH-abhängiges Löslichkeitsdiagramm von Al	78
Abbildung 6.6: Kupferentfernung [$c_0 = 30 \text{ mg/l}$]	80
Abbildung 6.7: Zinkentfernung [$c_0 = 30 \text{ mg/l}$]	80
Abbildung 6.8: Nickelentfernung [$c_0 = 30 \text{ mg/l}$]	82
Abbildung 6.9: Vergleich der Entfernungsraten im Batchversuch	84
Abbildung 6.10: Aluminiumentfernung (angesäuert mit HCl)	87
Abbildung 6.11: Verockerung	88
Abbildung 6.12: Aluminiumentfernung (angesäuert mit HNO_3)	90
Abbildung 6.13: Aluminiumentfernung (ohne Säurezugabe)	92
Abbildung 6.14: Kupferentfernung	94
Abbildung 6.15: Nickelentfernung	96
Abbildung 6.16: Vergleich der Entfernungsraten im Fließbettreaktor	97
Abbildung 6.17: pH-Werte in den Fließbettversuchen.....	99
Abbildung 6.18: Leitfähigkeitswerte in den Fließbettversuchen.....	100
Abbildung 6.19: Redoxpotentialwerte in den Fließbettversuchen.....	101
Abbildung 6.20: grünges Wasser durch Aquakomplexe aus Chrom(III)-Salzen in der Wirbelbettsäule	102
Abbildung 6.21: Eh_7 -Wert	102

8.4 Tabellen

Tabelle 2.1: Eisenhaltige Materialien und diverse Lieferanten (Köhler 2004, S.53).....	7
Tabelle 3.1: Standardreaktionspotential von verschiedenen Grundwasserschadstoffen (Hsing-Lung et al. 2007, S.26).....	13
Tabelle 3.2: Stoffspektrum von mit Eisen behandelbaren Grundwasserbelastungen (Ebert 2004, S.18).....	14
Tabelle 4.1: Mit elementarem Eisen nicht oder nur langsam abbaubare Substanzen (Ebert 2004, S.27).....	47
Tabelle 4.2: Standard-Potentiale von halogenierten Methanen bei Reduktion mit elementarem Eisen (Helland et al. 1995).....	47
Tabelle 4.3: Halbwertszeiten $t_{1/2}$ von mit elementarem Eisen behandelbare halogenierte und stickstoffhaltige Grundwasserschadstoffe (Rubin 2006, S.194)	52
Tabelle 4.4: Einflussfaktoren; Prozesse und ihre Wirkung auf die Funktion von Fe^0 - Reinigungswänden zum Abbau von CKW (Ebert 2004; Rubin 2006, S.198-200)	54
Tabelle 4.5: Grenzwerte aus Trinkwasserverordnung einiger ausgewählter Parameter sowie deren vordergründige beim Menschen erwiesene toxische Wirkung (Trinkwasserverordnung, Stand 2011; Eikmann et al. 1999)	63
Tabelle 5.1: Reaktoreinstellung/Eisengranulat.....	70
Tabelle 6.1: Ergebnis Chromat [10 mg/l]	72
Tabelle 6.2: Ergebnis Chromat [30 mg/l]	72
Tabelle 6.3: Ergebnis Aluminium [30 mg/l].....	75
Tabelle 6.4: Ergebnis Löslichkeitsversuch von Aluminium.....	77
Tabelle 6.5: Ergebnis Kupfer [30 mg/l].....	79
Tabelle 6.6: Ergebnis Zink [30 mg/l]	79
Tabelle 6.7: Ergebnis Nickel [30 mg/l]	82
Tabelle 6.8: Ergebnisse Halbwertszeit und Geschwindigkeitskonstante	84
Tabelle 6.9: Übersicht Standardpotential, Ionenradius und Ladungs-Ionenradiusverhältnis (L/IR-Verhältnis) der untersuchten Elemente.....	85
Tabelle 6.10: Teilergebnis 1 - Aluminium (mit HCl angesäuert)	86
Tabelle 6.11: Teilergebnis 2 - Aluminium (mit HCl angesäuert)	86
Tabelle 6.12: Teilergebnis 1 - Aluminium (mit HNO_3 angesäuert)	89
Tabelle 6.13: Teilergebnis 2 - Aluminium (mit HNO_3 angesäuert)	89
Tabelle 6.14: Teilergebnis 1 - Aluminium (ohne Säurezugabe).....	91
Tabelle 6.15: Teilergebnis 2 - Aluminium (ohne Säurezugabe).....	91
Tabelle 6.16: Teilergebnis 1 - Kupfer.....	93
Tabelle 6.17: Teilergebnis 2 - Kupfer.....	93

Tabelle 6.18: Teilergebnis 1 - Nickel.....	95
Tabelle 6.19: Teilergebnis 2 - Nickel.....	95
Tabelle 6.20: Ergebnisse Halbwertszeit und Geschwindigkeitskonstante	97
Tabelle 7.1: Ergebnisse der Batchversuche (Mittelwerte).....	104
Tabelle 7.2: Ergebnisse der Wirbelbettversuche	105