

MINISTERIUM  
FÜR EIN  
LEBENSWEERTES  
ÖSTERREICH

[bmlfuwgv.at](http://bmlfuwgv.at)

# B120005 HALOCRETE ABSCHLUSSBERICHT



## IMPRESSUM



Medieninhaber und Herausgeber:  
BUNDESMINISTERIUM  
FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT,  
UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT  
Stubenring 1, 1010 Wien

Text und Redaktion: DI Peter Freitag, Keller Grundbau Ges.mBH  
Bildnachweis: Rechte liegen bei Projektpartnern  
Konzept und Gestaltung:  
Lektorat: Michelle Bayer

Druck: Zentrale Kopierstelle des BMLFUW, UW-Nr. 907.  
Gedruckt nach der Richtlinie „Druckerzeugnisse“ des Österreichischen Umweltzeichens.

?. Auflage

Alle Rechte vorbehalten.

Wien, xx 2014



# ABSTRACT

Die Sanierung von Altlasten, die mit chlorierten Kohlenwasserstoffen kontaminiert sind und deren Schadstoffherde unter dem Grundwasserspiegel liegen, stellte eine große Herausforderung dar. Die große Anzahl an solchen Standorten begründet die Notwendigkeit für die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur in situ Sanierung, das nicht nur neben sondern auch unter Bestandsgebäuden zur Anwendung kommen kann. Im Zuge des Halocrete-Forschungsprojektes wurde dazu die Technik des Düsenstrahlverfahrens so modifiziert, dass kontaminierte Böden durch den Einsatz von nullwertigem Eisen als Reduktionsmittel vollwertig saniert werden können, sowohl über als auch unter dem Grundwasserspiegel. Ein wesentlicher Teil des Projektes war dabei die Entwicklung einer physikalisch und chemisch optimalen Suspension, die mittels Hochdruck mit dem kontaminierten Boden vermischt wird und so eine homogene Durchmischung von Schadstoff und Reduktionsmittel unter Einhaltung der erforderlichen Festigkeitsansprüche gewährleistet.

Der dreistufige Projektablauf reichte von grundlegenden chemischen Eignungstests über kleinmaßstäbliche Nachbildungen von Düsenstrahlsäulen im Labor bis hin zu Großversuchen unter Einsatz der tatsächlichen Düsenstrahlausrüstung. Die Eignung und Wirksamkeit der entwickelten Reduktions suspension konnte dabei sowohl über die Abnahme der Schadstoffkonzentration im aufgebrauchten Grundwasserstrom als auch mittels Isotopen-Messungen erfolgreich nachgewiesen werden.

The remediation of brownfield sites , which are contaminated with chlorinated hydrocarbons and which contains contamination source zones below ground water level, posed a great challenge. The high number of such sites has necessitated the development of a new technique for in-situ remediation, which cannot only be used next to existing buildings, but also underneath existing buildings. In the course of the Halocrete research project, the jet grouting technique was modified in order to be able to thoroughly remediate contaminated soil, both above and below the ground water level, by using zerovalent iron as a reductive. An important part of the project was the development of physically as well as chemically perfect suspension, which can be mixed with the contaminated soil via high pressure, thus ensuring the homogenous mixing of the contaminants and the reductive while also achieving the required strength.

The project was split into three different stages: First, basic chemical suitability tests were carried out. Next, small-scale models of jet-grouted columns were replicated in the laboratory, and in the final project stage, large-scale experiments were carried out using actual jet grouting equipment. In these experiments, the suitability and effectiveness of the developed reduction suspension were verified through the reduction of the concentration of contaminants in the ground water flow as well as through isotope analysis

## INHALTSVERZEICHNIS

Veranlassung .....	3
Phase 1 - Batchversuche .....	5
Phase 2 - Säulenversuche .....	15
Phase 3 - Großversuch .....	22
Zusammenfassung .....	30
Anhang A .....	31
Anhang B .....	36
Anhang C .....	39

# VERANLASSUNG

Rund ein Drittel der Altlasten in Österreich sind mit chlorierten Kohlenwasserstoffen kontaminiert

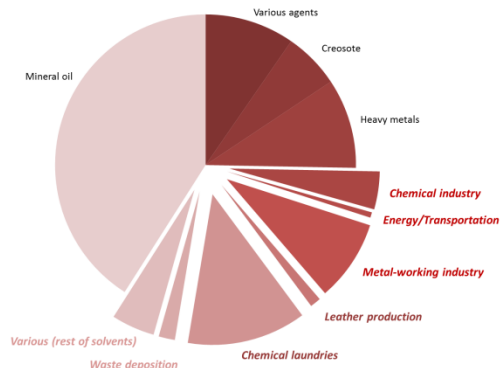


Abb. 1 Schadstoffe in österreichischen Altlasten (Daten nach UBA, 2007)

Wenngleich für die in-situ Sanierung in der ungesättigten Zone bereits Verfahren zur Verfügung stehen, so stellen Schadstoffherde, die im Grundwasser liegen, eine große Herausforderung für eine in-situ Sanierung dar.

Ein zentrales Problem bei einer Herdbehandlung ist die Erreichung eines möglichst quantitativen Kontaktes zwischen dem Schadstoff im Untergrund und einem eingebrachten Reaktionspartner. Bei Altstandorten hatten die Schadstoffe oft mehrere Jahrzehnte Zeit um in feinporige Lagen des Grundwasserleiters („Schluff- und Tonlinsen“) einzudiffundieren. Ein eingebrachter Reaktionspartner wird daher kurzfristig nur mit gelösten Schadstoffen reagieren und kann die feinporigen Bereiche nicht erreichen. Dadurch kommt es bei einer passiven Einbringung zwar zu einer Schadstoffminderung, die aber danach von einer Erhöhung der Schadstoffkonzentration im Grundwasser durch ein „Ausbluten“ der feinporigen mit Schadstoffen beladenen Bereiche hervorgerufen wird. Durch eine aktive Vermischung von Schadstoff und Reaktionspartner im Untergrund kann dieser Effekt vermieden werden, da es zu einer raschen Reaktion und somit zu einer nachhaltigen Schadstoffminderung kommt. Eine Möglichkeit der Einbringung und in-situ Vermischung stellt das Düsenstrahlverfahren dar. Im Projekt HaloCrete wurde die Möglichkeit der Einbringung einer Eisensuspension zum reduktiven Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen untersucht.

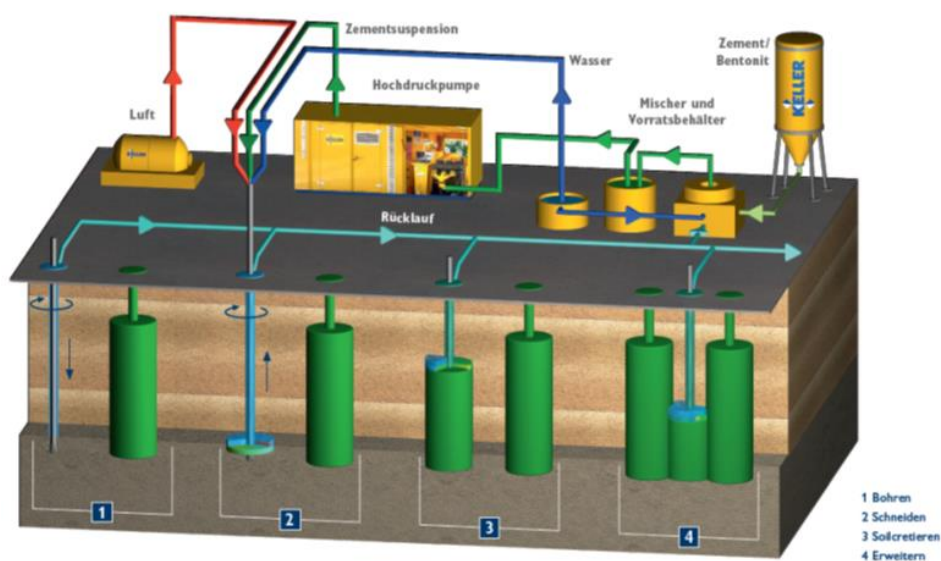


Abb. 2 DSV-Herstellungsschritte

Beim Düsenstrahlverfahren wird im Wesentlichen, während ein vorher abgeteuftes Bohrgestänge drehend gezogen wird, oberhalb der Bohrkronen unter hohem Druck eine Suspension eingedüst („gejettet“), sodass im Boden zylindrische Körper („Säulen“) entstehen, die üblicherweise zu Gründungszwecken oder zur Sicherung von Baugruben herangezogen werden (Abb. 2). Während dieses Vorgangs wird das Bodengefüge umgelagert und mit Suspension durchmischt. Der Boden verliert dabei jedoch kurzfristig an Festigkeit.

Im HaloCrete-Forschungsprojekt wurde daran gearbeitet, dieses Verfahren derart zu adaptieren, sodass damit Altlasten – hier im speziellen Trichlorethylen-Herde im Grundwasser – in-situ saniert werden können.

Zu diesem 3-phasigen Forschungsprojekt<sup>1</sup> liegt mit diesem Dokument nun der Abschlussbericht vor.

- Phase 1 - Batchversuche:  
Es sollte der grundsätzliche Nachweis erbracht werden, dass geotechnische Bindemittel, notwendig aufgrund der Setzungsproblematik in Nähe von Gebäuden, keinen negativen Einfluss auf die chemischen Reaktionen haben.
- Phase 2 - Säulenversuche:  
Anwendung der Erkenntnisse aus Phase 1 in einer Bodenmatrix.
- Phase 3 - Großversuche:  
In dieser Phase sollte die tatsächliche Anwendung des Düsenstrahlverfahrens zur Sanierung einer simulierten Altlast erfolgen.

---

<sup>1</sup> Siehe dazu den Forschungsförderungsantrag „Halocrete V1.3“

# PHASE 1 - BATCHVERSUCHE

Wie bereits erwähnt kommt es während des Jettens zur Umlagerung der Bodenbestandteile und zu einem bleibenden Festigkeitsverlust, wenn nicht Bindemittel der Suspension zugegeben werden. Für das Projekt HaloCrete ergab sich daraus die Frage, ob die zugegebenen Bindemittel die Reaktion zwischen Eisen und CKW beeinträchtigen. Daher wurden im Labor unter kontrollierten Bedingungen unterschiedliche Suspensions-Rezepturen zu testen. Im Vordergrund stand dabei vor allem die Untersuchung des Schadstoffabbaus durch das Reduktionsmittel und die Beeinflussung durch verschiedene Zuschlagsstoffe.

Ausgewählte Komponenten wurden dazu im Hinblick auf die Abbaukinetik (zeitlicher Verlauf) von chlorierten Kohlenwasserstoffen und der Bildung von entsprechenden Abbauprodukten untersucht und miteinander verglichen. Besonderes Augenmerk war in diesem Zusammenhang auf die Frage des Auftretens von toxischen Zwischenprodukten zu legen. Für den von uns gewählten Ansatz einer Reduktion von chlorierten Kohlenwasserstoffen im Boden wurde als Reduktionsmittel nullwertiges-Fe ausgewählt.

Zur Durchführung der Batchversuche stand am AIT eine umfangreiche Laboreinrichtung zur Verfügung. Der zeitliche Verlauf des Schadstoffabbaus wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC) aus dem Headspace der Probenfläschchen gemessen, mit dessen Hilfe auch die Bildung von Abbauprodukten (z.B.: cDCE und VC), sowie im Falle der Verwendung von partikulärem Eisen auch die Bildung von Wasserstoffgas aus Nebenreaktionen detektiert werden konnte.

Vom Einsatz der ursprünglich geplanten, vollautomatischen Versuchsanordnung musste jedoch Abstand genommen werden, da sich diese als nicht ausreichend dicht erwies. Generell ist die Problematik der Dichtigkeit bei Versuchen mit TCE nicht zu unterschätzen. Bei einem Besuch am UFZ Leipzig konnte dies ausführlich mit Prof. Kopinke diskutiert und die Versuchsanordnung entsprechend adaptiert werden. Im Besonderen sind hier die speziellen Versuchsgefäße und die Berücksichtigung von Überdrücken während des Versuchs zu nennen.

Die Versuche wurden so durchgeführt, dass die vorbereitete Suspension (Zuschlagstoff, Wasser und  $\text{Fe}^0$ ) mit dem kontaminierten Grundwasser (TCE und  $\text{H}_2\text{O}$ ) in Kontakt gebracht wurde. Die Komponenten wurden gründlich geschüttelt und danach stehengelassen.

Mit dieser Methode sollten die Abläufe in einer Düsenstrahlsäule so gut wie möglich in Batchversuchen simuliert werden.

Um ein besseres Verständnis für das Verhalten des Bindemittels zu bekommen, wurden parallel dazu auch Kontrollexperimente durchgeführt, die zum Ziel hatten, adsorptive Vorgänge oder reaktive Vorgänge zwischen  $\text{Fe}^0$  und Zuschlagstoff aufzuzeigen.

Im ersten Fall wurde dazu im Versuchsansatz das  $\text{Fe}^0$  weggelassen, im zweiten wurde dazu kein TCE ins System eingebracht.

Die genaue Arbeitsanweisung und Einzelergebnisse können dem Anhang A entnommen werden.

## VERSUCHSSERIEN

In einem ersten Schritt wurden die Zuschlagstoffe ausgewählt, die bei der Entwicklung des Spezialbindemittels zielführend erschienen. Die Auswahl erfolgte über die baustofftechnischen Eigenschaften der Zuschlagstoffe sowie über ihren Einsatz in wissenschaftlichen Studien. Folgende Zuschlagstoffe kamen in die engere Auswahl:

- Zement CEM I 52,5 R (CEM)
- Hüttensand (HS)
- Flugasche (FA)
- Bentonit (Ben)
- Concosol (Conc)
- Zeolith (Zeo)

## REFERENZVERSUCHE

Bei den Referenzversuchen handelt es sich um Versuchsreihen, die ohne Zuschlagsstoffe durchgeführt wurden. Der Zweck dieser Vorgangsweise bestand zum einen darin, eine Baseline für Vergleiche der folgenden Versuche zu haben und andererseits den Einfluss von Versuchs- und Wasserparametern beurteilen zu können. (Anmerkung: Die in den Grafiken verwendeten Trendlinien dienen nur der Erhöhung der Lesbarkeit)

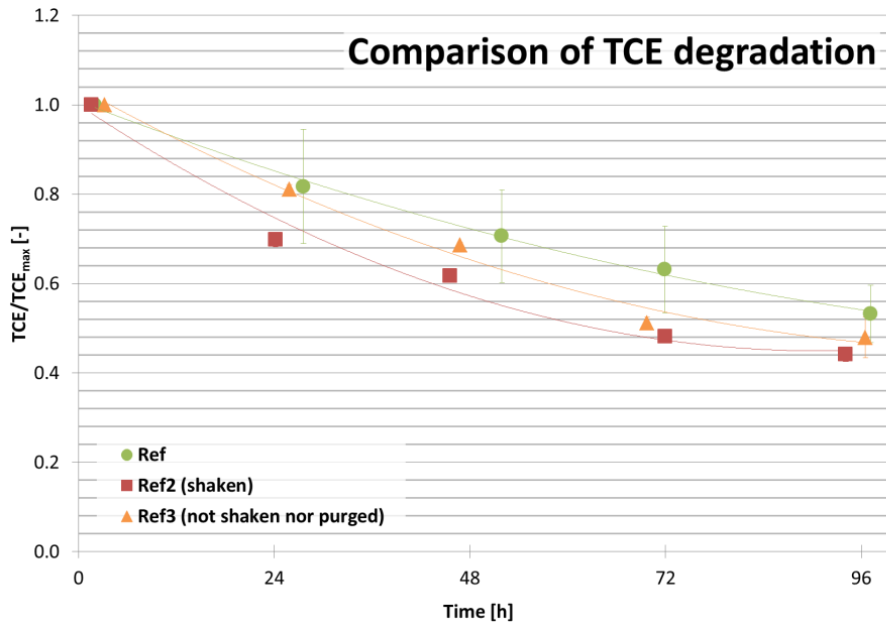


Abb. 3 TCE Konzentrationsverlauf Referenzversuche

Diese Referenzversuche lieferten auch wichtige Hinweise auf eine Feld-Anwendung. So stellt die Anwesenheit von O<sub>2</sub> im Wasser der Suspension bei Reaktionsbeginn kein Hindernis dar, was somit auch eine Anwendung in einem oxidierenden Aquifer möglich erscheinen lässt.

## HYDRAULISCHE BINDENMITTEL UND LATENT HYDRAULISCHE BINDMITTEL

Bindemittel sind die geotechnisch wichtigste Stoffgruppe. Zemente und deren Verwandte werden auf nahezu jeder Baustelle eingesetzt. Zement ist dabei der wichtigste Vertreter. Er ist ein hydraulisch erhärtender Baustoff, bestehend aus einem Gemisch fein aufgemahlener nichtmetallisch-anorganischer Bestandteile. Bei allen Bindemitteln dieser Gruppe entsteht nach Zugabe von Wasser eine Suspension, die aufgrund von Hydratationsreaktionen sowohl an der Luft als auch unter Wasser erstarrt und erhärtet sowie dauerhaft fest bleibt. Sie werden auch jetzt bereits zur Sicherung von Altlasten eingesetzt.

MATERIAL	EIGENSCHAFTEN
<p><b>PORTLANDZEMENT CEM I 52,5 R (CEM32,5)</b>  Beim verwendeten Zement handelt es sich um einen Portlandzement CEM I 52,5 R aus dem Zementwerk Gmunden. Der 52,5 er Zement ist aufgrund seiner Mahlfeinheit chemisch reaktiver als Zementarten niedrigerer Festigkeitsklassen und eignet sich daher für den Einsatzzweck besonders gut. Diesem Zement sind keine Zusatzstoffe zugegeben, die die Interpretation späterer Ergebnisse erschweren könnten.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• hohe Festigkeit</li> <li>• hohe Mahlfeinheit und damit einhergehende Reaktivität</li> <li>• Chemie gut bekannt</li> <li>• Verfügbarkeit</li> </ul>
<p><b>FLUGASCHE (FA)</b>  Flugaschen sind feinkörnige Verbrennungsrückstände, die in den Elektrofiltern zur Abgasreinigung von Kohlekraftwerken abgeschieden werden. Sie besitzen puzzolanische Eigenschaften und sind entweder alumo-silikatisch oder silikatisch-kalkhaltig zusammengesetzt.  Die in den Vorversuchen eingesetzte Flugasche zeichnet sich durch spezielle Oberflächeneigenschaften aus, die sie für Oberflächenreaktionen und somit für den angestrebten Zweck der Immobilisierung interessant erscheinen lässt.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• puzzolanisch</li> <li>• gefügenderdichtend</li> <li>• feinverteilter organischer Kohlenstoff</li> </ul>
<p><b>HÜTTENSAND (HS)</b>  Hüttensand ist granuliert Hochofenschlacke, die als Nebenprodukt der Roheisenherstellung entsteht. Der Hüttensand besteht aus glasig erstarrten Stücken der Hochofenschlacke und gilt als latent-hydraulischer Stoff, d.h. dass er mit einem sulfatischen oder alkalischen Anreger hydraulisch und zementähnlich erhärtet. Hüttensand besteht aus Mindestens zwei Dritteln aus CaO, MgO und SiO<sub>2</sub>.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• lange Nacherhärtung</li> <li>• unempfindlich bei chem. Angriff</li> <li>• Verfügbarkeit</li> <li>• latent-hydraulisch</li> </ul>

## TONMINERALIEN

Sind natürlich vorkommende Schichtsilikate, die sich durch große innere Oberflächen auszeichnen.

MATERIAL	EIGENSCHAFTEN
<p><b>BENTONIT (BEN)</b>  Bentonit besteht aus einer Mischung von verschiedenen Tonmineralen und der Tonfraktion, wobei als wichtigster Bestandteil Montmorillonit (60–80 %) enthalten ist. Weitere Begleitminerale sind Quarz, Glimmer, Feldspat, Pyrit und Calcit.  Bentonit wird aufgrund seiner hohen Oberfläche, seines Quellmaßes und seiner Oberflächenladungen seit Jahrzehnten bei der Immobilisierung von Altlasten eingesetzt.  Verwendet wurde ein kommerziell erhältliches Produkt der Firma IBECO SEAL 80</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Quellfähigkeit</li> <li>• Thixotropie</li> <li>• Verfügbarkeit</li> <li>• hohe Kationenaustauschkapazität (KAK)</li> <li>• bereits altlastenerprobt (Schwermetalle, KW)</li> </ul>
<p><b>CONGRESOL (CONC)</b>  Congresol ist ein Markenname für ein Gesteinsmehl mit überwiegend illitisch-kaolinitischer Zusammensetzung. Es wird bevorzugt zur Abdichtung von Deponien und zur Immobilisierung von Altlasten eingesetzt. Eine Besonderheit des Congresol ist seine kalkfreie Zusammensetzung.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• illitisch-kaolinitische Tonminerale</li> <li>• nicht quellfähig</li> <li>• gute Wasserrückhaltung</li> <li>• hohe Kationenaustauschkapazität (KAK)</li> <li>• bereits altlastenerprobt (Schwermetalle)</li> </ul>



## ZEOLITH (ZEO)

Zeolithe sind natürlich vorkommende Gerüstsilikate. Das untersuchte Material besteht aus verschiedenen Mineralen dieser Gruppe. Zeolithe werden seit langem zu Grundwasserfiltrationszwecken verwendet.

- bereits altlastenerprobt (v.a. Schwermetalle, Dioxine, Biozide, AOX)
- hohe Kationenaustauschkapazität (KAK)

## ANALYSEN DER ZUSCHLAGSTOFFE

Für die zuvor genannten Zuschlagstoffe wurden chemische Analysen (RFA, XRD) sowie die Kornverteilungen, die spezifische Oberfläche und der Wasseranspruch ermittelt. Die chemische Analytik hat zum Ziel die Grundlagen für eine spätere Interpretation der Ergebnisse zu erschaffen.

Tab. 1 Ergebnisse der Röntgenfluoreszenz-Analysen

Zuschlagstoff	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Cl (%)	GlV (%)
CEMI52,5R	62,26	20	3,93	4,14	3,31	1,84	0,71	0,53		0,23	0,13	0,027	1,55
Hüttensand	36,03	39,15	10,83	0,45	0	7,97	1,23	1,51	0,49	0,35			
Flugasche	5,68	49,5	25,11	9,28	0,26	2,47	2,25						?
Concresol	0,39	65,25	20,45	2,78	0,11	0,46	2,35	0,02	1,48	0,05	0,05		6,55
Bentonit	4,52	55,99	17,47	4,79	1,05	3,43	0,67	0,05	0,76	3,1	0,17		7,91
Zeolith	3,17	67,36	11,59	0,83	0,26	0,72	3,33						14,18

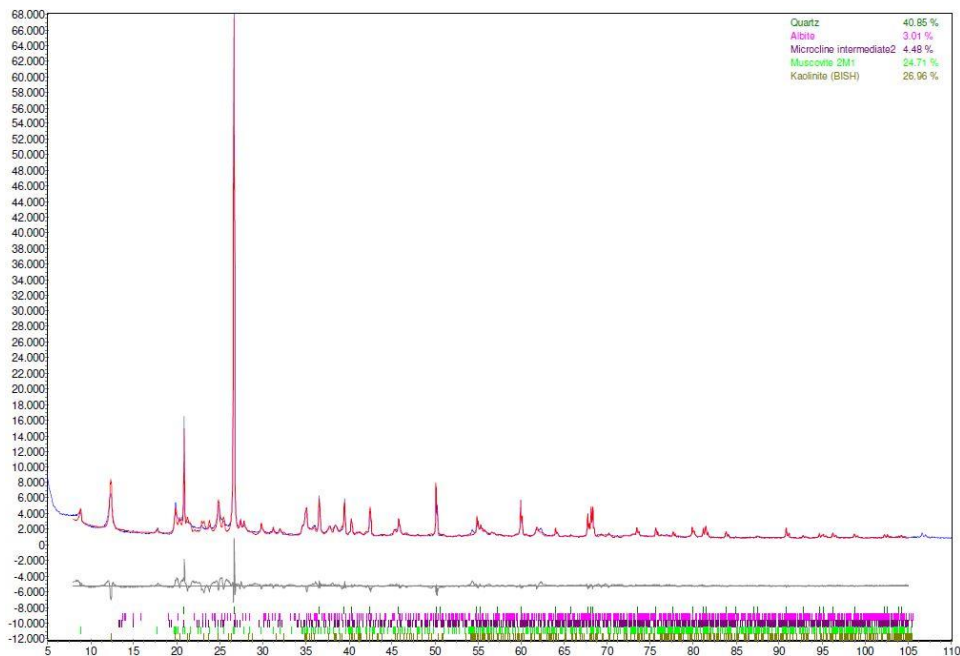


Abb. 4 Beispiel für eine Röntgendiffraktometrie-Analyse am Zuschlagstoff Concresol

# VERGLEICH DER ERGEBNISSE DER VERSUCHE / DISKUSSION

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Versuchsserien verglichen und diskutiert. Die wichtigsten Ergebnisse werden zusammenfassend dargestellt. Die Diagramme zu den Konzentrationsverläufen aller Analyten und die Massenbilanzen für alle Versuchsserien finden sich im Anhang A. Mögliche Zwischenprodukte wie Dichlorethen (DCE), oder Vinylchlorid (VC) konnten zu keinem Zeitpunkt nachgewiesen werden. Die Annahme, dass beim Abbau daher keine dieser Substanzen dauerhaft vorliegt, wurde auch mit Hilfe von massenspektrometrischen Messungen überprüft.

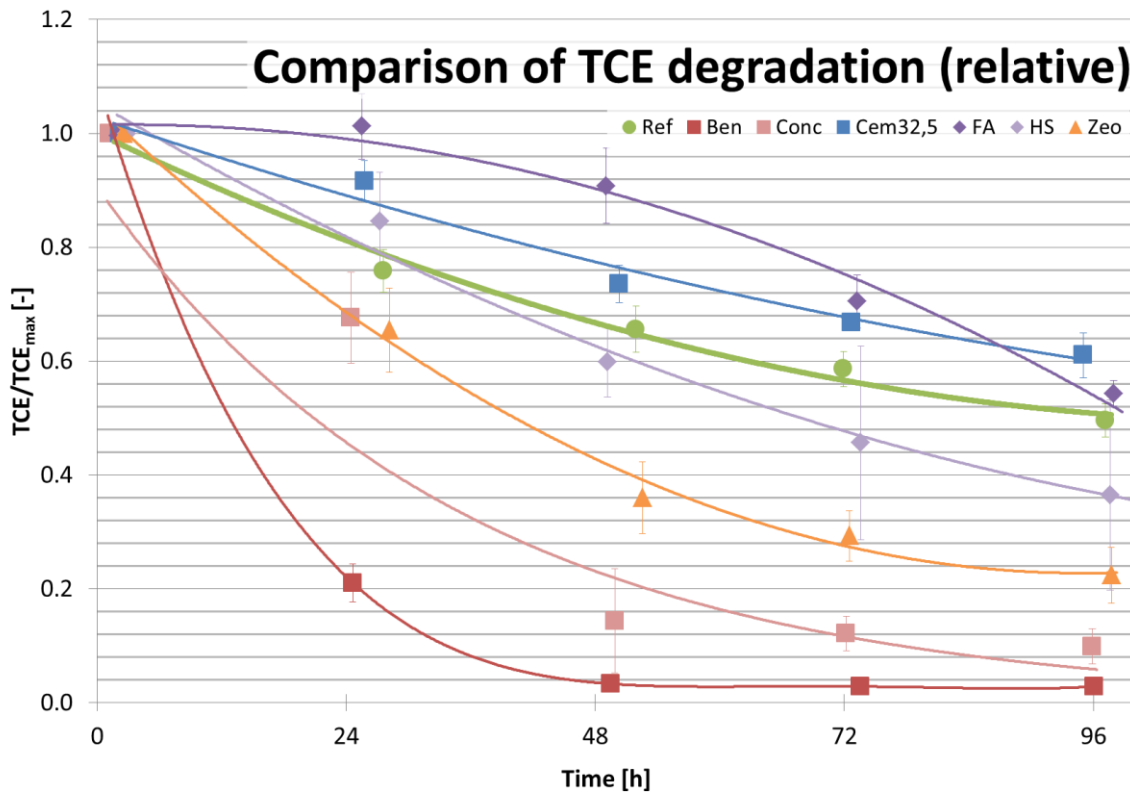


Abb. 5 Vergleich des TCE-Abbaus bei unterschiedlichen Zuschlagstoffen im Vergleich zur Referenz (grün) ohne Zuschlagstoffe. Ref.=Referenz, Ben=Bentonit, Conc=Concresol, Cem32,5=Zement, FA=Flugasche, HS=Hüttensand, Zeo=Zeolith

Abb. 5 zeigt die relative Abnahme der TCE-Konzentration (bezogen auf die Anfangskonzentration) in der Referenz sowie in bei Zugabe deutlich, dass auch bei Anwesenheit von Zuschlagstoffen die Reaktionen nicht zum Erliegen kamen.

Überraschend war die Tatsache, dass in Anwesenheit von Tonen statistisch signifikante katalytische Effekte auftraten (Tabelle 2). So konnte bei der Bentonit-Versuchsreihe nach rund 48 Stunden kein TCE mehr im Headspace nachgewiesen werden. Die im Diagramm scheinbar noch vorhandene Menge ist durch die erfolgten Druckausgleiche bei der Probenahme zu erklären. Dass es sich dabei nicht nur um Adsorptionsvorgänge handelte, konnte durch die Kohlenstoffbilanzierung gezeigt werden.

Tab. 2 Homogene Gruppen nach Duncan ( $\alpha=0,05$ ) zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Reaktionsstart, berechnet für absolute Konzentrationen. Unterschiedliche Buchstaben innerhalb einer Spalte (Zeitpunkt)+ zeigen statistisch signifikante Unterschiede zwischen den jeweiligen Behandlungsgruppen an.

	T1 (1h)	T2 (24h)	T3(48h)	T4 (72h)	T5 (96h)
Referenz	A,B	B	A	A,B	A,B
Bentonit	A,B	E	C	D	D
Concresol	A,B	D	C	D	D
Cem1 32,5 R	A,B	A	A	A	A
Flugasche	B	C	A	B,C	B,C
Hüttensand	A	A	A	B	B,C
Zeolith	A,B	B,C	B	C	C

Bei den Versuchen wurde auch die zu erwartende H<sub>2</sub>-Produktion untersucht. Die Produktion von Wasserstoff stellt eine unerwünschte Nebenreaktion dar, bei der Fe<sup>0</sup> statt mit dem Schadstoff mit dem anwesenden Wasser reagiert. Wie im NanoSan –Projekt gezeigt werden konnte, ist dieser Effekt stark vom eingesetzten Fe<sup>0</sup>-Produkt abhängig.

Die H<sub>2</sub>-Produktion stieg mit der durch Zuschlagstoffe erhöhten TCE-Reaktionsrate ebenfalls an. Hier konnte deutlich gemacht werden, dass Stoffgruppen die hohen Abbauleistungen erwarten lassen, gleichzeitig aber auch diese unerwünschte Nebenreaktionen begünstigen (Abb. 6).

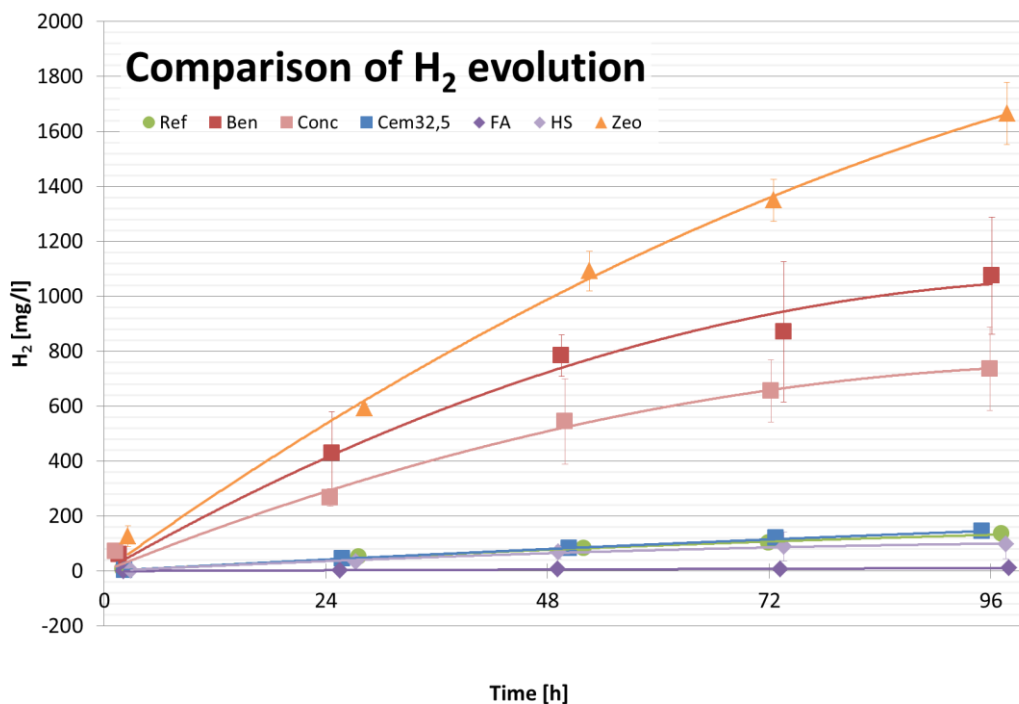


Abb. 6 H<sub>2</sub>-Evolution bei unterschiedlichen Zuschlagstoffen im Vergleich zur Referenz (grün) ohne Zuschlagstoffe. Ref.=Referenz, Ben=Bentonit, Conc=Concresol, Cem32,5=Zement, FA=Flugasche, HS=Hüttensand, Zeo=Zeolith

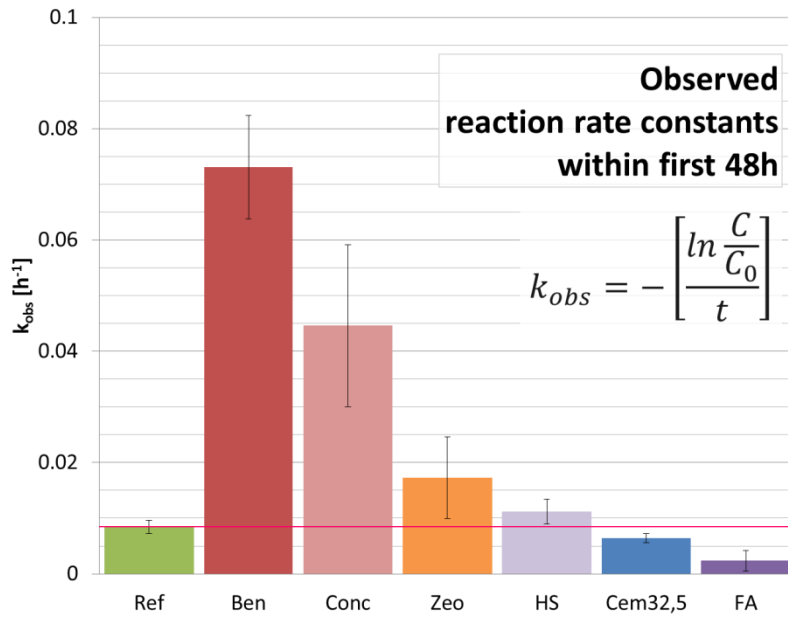


Abb. 7 Reaktionsraten bei unterschiedlichen Zuschlagstoffen im Vergleich zur Referenz (grün) ohne Zuschlagstoffe. Ref.=Referenz, Ben=Bentonit, Conc=Concresol, Cem32,5=Zement, FA=Flugasche, HS=Hüttensand, Zeo=Zeolith

Die beobachteten Reaktionsraten<sup>2</sup> (Abb. 7) belegen die Annahmen eines katalytischen Abbaus. An der TU Graz wurden dazu Untersuchungen vom Institut für angewandte Geowissenschaften durchgeführt, in denen mögliche Wirkungsmechanismen erforscht wurden (Details siehe Anhang A).

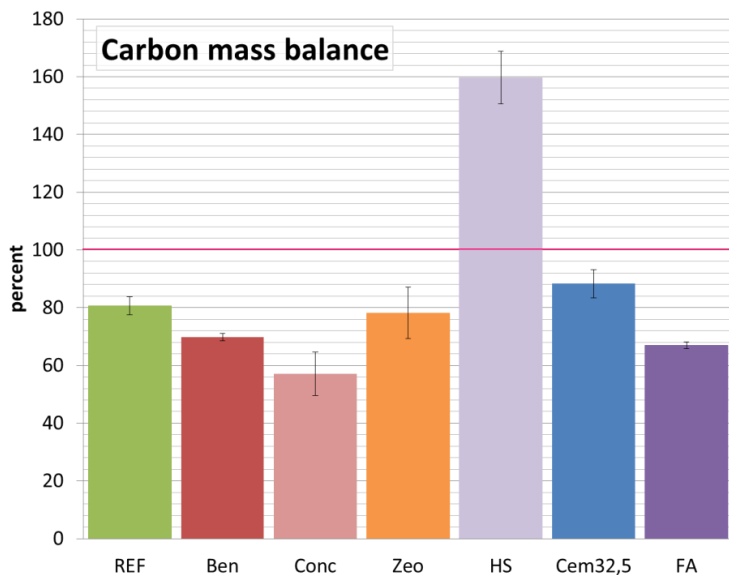


Abb. 8 Kohlenstoff Massebilanz bei unterschiedlichen Zuschlagstoffen im Vergleich zur Referenz (grün) ohne Zuschlagstoffe. Ref.=Referenz, Ben=Bentonit, Conc=Concresol, Cem32,5=Zement, FA=Flugasche, HS=Hüttensand, Zeo=Zeolith

<sup>2</sup> Keine Reaktionsraten im strengen chemischen Sinn, sondern beobachtete Reaktionsraten, die die Gesamtheit der Reaktionen beschreiben die im System (Reaktionsgefäß) ablaufen.

Abb. 8 zeigt die Kohlenstoffbilanzen nach Versuchsende (96h). Sie lagen zwischen 57% für Congresol und 159% für Hüttensand. Berechnet wurde die Bilanz nach:

$$\frac{n_{Ethan} + n_{Ethen} + n_{Ethin} + n_{TCE,Rest}}{n_{TCE,injiziert}} \times 100 = CMB [\%]$$

Bemerkenswert ist der Ausreißer beim Hüttensand, der auf unbekannte unerwünschte Nebenreaktionen<sup>3</sup> hinweist.

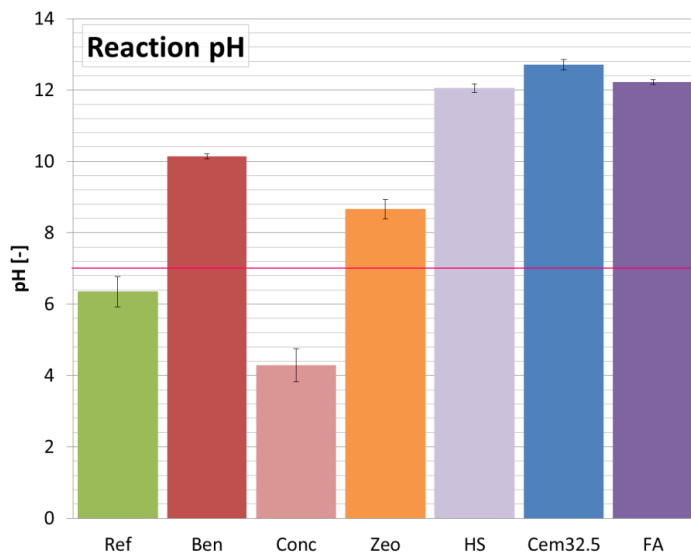


Abb. 9 pH-Werte bei unterschiedlichen Zuschlagstoffen im Vergleich zur Referenz (grün) ohne Zuschlagstoffe. Die rote Linie zeigt den pH-Wert 7 an. Ref.=Referenz, Ben=Bentonit, Conc=Congresol, Cem32,5=Zement, FA=Flugasche, HS=Hüttensand, Zeo=Zeolith

Der pH-Wert der Lösungen wurde offensichtlich hauptsächlich durch den zugesetzten Zuschlagstoff bestimmt und er blieb praktisch ab Reaktionsstart konstant. Eine Inaktivierung des Eisens konnte dabei nicht beobachtet werden.

Interessant ist diese pH-Wert Einstellung auch im Hinblick auf Mobilisierungsvorgänge von möglichen gleichzeitig vorliegenden Schwermetallenkontaminationen.

## KOMBINATIONEN VON BINDEMITTELN

Nach den erfolgten Untersuchungen einzelner Zuschlagstoffe wurde untersucht, ob sich über Kombinationen die Reaktions-Eigenschaften steuern lassen.

In einer Versuchsserie wurde eine Mischung aus Congresol und Zement im Verhältnis 30:70 getestet. Der Sinn bestand darin, eine grundsätzliche Aussage über die Verträglichkeit dieser beiden Stoffe treffen zu können.

Diese Versuchsserie wurde auch genutzt, um einerseits den Einfluss des stöchiometrischen Eisenüberschusses und andererseits den Reaktionsverlauf über einen längeren Zeitraum beobachten zu können. Abb. 10 beschreibt die relative Änderung der TCE-Konzentration in dieser Versuchsserie.

<sup>3</sup> Als Kohlenstoffquelle kommt für diese Nebenreaktion hierbei eigentlich nur der Lösungsvermittler Methanol in Frage, wobei der Reaktionsmechanismus unbekannt ist.

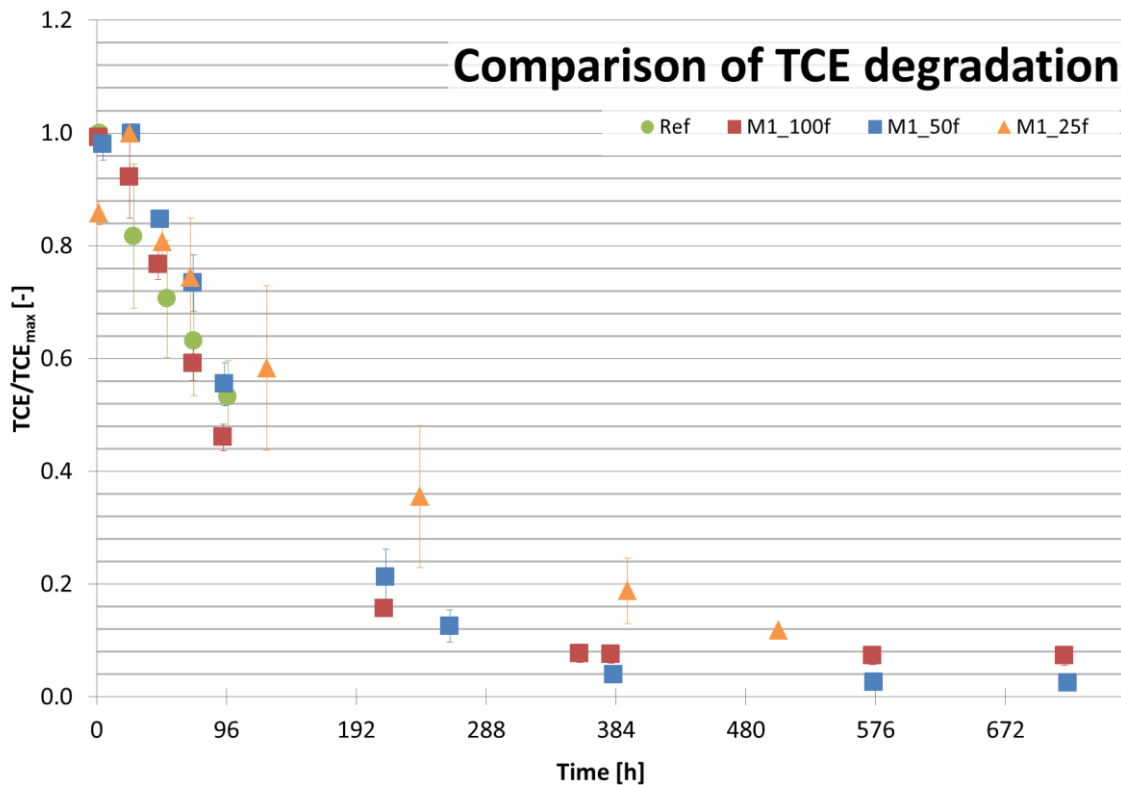


Abb. 10 Vergleich des TCE-Abbaus in Mischungen bei unterschiedlichen Fe<sup>0</sup>-Überschüssen. 25f = 25-facher stöchiometrischer Überschuss, 50f = 50-facher stöchiometrischer Überschuss, 100f = 100-facher stöchiometrischer Überschuss

Aus der Grafik lässt sich ablesen, dass die Mischung dieser beiden Bindemittel grundsätzlich keinen negativen Einfluss auf die Reaktion hatte. Vermutlich lässt sich durch weiterführende Experimente zeigen dass sich auch andere Mischungen ähnlich verhalten.

Weiters ist ersichtlich, dass die Reaktion deutlich länger als die ursprünglich angenommenen 96 Stunden („Ref“-Kurve) weiterlief. Der Einfluss von Undichtheiten nimmt dabei natürlich mit der Zeit zu. Untersuchungen der Massenbilanzen zeigten jedoch auch hier, dass der Stoffumsatz also die Bildung von Abbauprodukten weiterläuft, die Konzentrationsabnahme somit nicht nur auf Undichtheiten zurückzuführen ist.

Im Hinblick auf das eingesetzte Eisen lässt sich sagen, dass eine Erhöhung der Zugabemenge nicht unbedingt einen schnelleren oder besseren Abbauverlauf bedeutete. Zwischen 25-fachem und 50-fachem stöchiometrischem Überschuss kam es zu einem rascheren TCE-Abbau, während zwischen 50-fachem und 100-fachem Überschuss zu keiner erkennbaren Steigerung des Abbaus kam. Allenfalls scheint der Sanierungserfolg durch einen höheren Einsatz sicherer zu sein. Die notwendige Eisenzudosierung wird jedenfalls bei einer tatsächlichen Sanierung standortspezifisch durch entsprechende Voruntersuchungen im Labor zu bestimmen sein.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Batchversuche lieferten ermutigende Ergebnisse was die Weiterführung der Arbeit betraf. Abschließend kann gesagt werden, dass

- Tonmineralien und im speziellen Bentonit einen katalytischen Effekt haben.
- Bindemittel und deren Mischungen die Reaktionen zwar etwas verlangsamen, aber nicht zum Erliegen bringen.
- Kombinationen von Bindemitteln in der Behandlung am erfolgversprechendsten erscheinen.

# PHASE 2 – SÄULENVERSUCHE

In der zweiten Projektphase wurden die Rezepturen, die in der ersten Phase als geeignet ausgewählt wurden, in Säulenversuchen weiter untersucht. Der Aspekt einer erstarrenden Säule in einer Bodenmatrix schien dabei besonders interessant. Da aus chemischer Sicht grundsätzlich kein Bindemittel ausgeschlossen werden musste, konzentrierte sich die Auswahl der Bindemittel diesmal auf anwendungstechnische Aspekte.

## GEOTECHNISCHE LABORVERSUCHE ZUR ERMITTLUNG DES GEEIGNETSTEN BINDEMITTELS

### PHYSIKALISCHE STABILITÄT DER SUSPENSIONEN

Zu Beginn der baustofftechnischen Versuche lag der Fokus auf der Suspensionsstabilität der Mischungen. Vor allem beim zu Beginn eingesetzten Mikro-Eisen bestand aufgrund des hohen spezifischen Gewichts die Gefahr der Entmischung. Durch Anpassung des Wasser-Bindemittel-Wertes sowie geeigneter Zuschlagstoffe wurde erreicht, dass das Mikro-Eisen mit der Suspension eine stabile Mischung bildete. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde bei den Mischungen mit Nano-Eisen gewählt. Hier lag das Hauptaugenmerk jedoch auf einer homogenen Verteilung der Nanopartikel in der Suspension ohne Schlierenbildung sowie des Wasserabsetzverhaltens.



Abb. 11 Rheologie-Messungen

Des Weiteren wurden Eichmischungen mit Eisen angefertigt, um später einen korrekten Nachweis über die chemische Analyse führen zu können.



Abb. 12 Zylinder-Prüfkörper



Abb. 13 Prismen-Prüfkörper

## REZEPTURENTWICKLUNG

Nachdem die Zuschlagstoffe analysiert, geprüft und ausgewählt waren, wurde die eigentliche Rezepturenentwicklung in Angriff genommen. Der zukünftige Baustoff sollte neben seiner Eignung als Trägerstoff für das reaktive  $\text{Fe}^0$  auch verfahrenstechnische Eigenheiten des Düsenstrahlverfahrens berücksichtigen. Zentrale Punkte waren hierbei die gute Mischbarkeit, eine ausgezeichnete Pumpbarkeit sowie der geringe Verschleiß an Pumpen, Schläuchen und Düsen. Zusätzlich sollte das Bindemittel für eine ausreichende Festigkeit im späteren Bodenkörper sorgen. Weitere Anpassungen könnten je nach Einsatzzweck (dichtende oder statische Anforderungen) später erfolgen. Für die Rezepturenentwicklung wurden zunächst Suspensions- und Mörtelmischungen mit unterschiedlichen Konzentrationen der Komponenten angemischt. Neben der Ermittlung der rheologischen Eigenschaften dienen die Mischungen (auch nach der Erhärtung) zur Feststellung der baustoffphysikalischen Eigenschaften.



Abb. 14 Bestimmung der Abbindezeiten/ Ultraturrax-Mischgerät für Suspensionen

Um die Charakterisierung der einzelnen Rezepturen abzuschließen wurden anschließend chemische Analysen durchgeführt. Bei den Trockenmischungen wurden im Vorfeld der Frischversuche die



Kornverteilung und die spezifische Oberfläche ermittelt.



Abb. 15 Kf-Zelle zur Bestimmung der Durchlässigkeit des Baustoffs



Abb. 16 Kleine Prüfpresse zur Ermittlung der einaxialen Druckfestigkeit nach EN 196-1

## BODEN

In der Phase III wurde in Großversuchen das ausgewählte DSV-Bindemittel eingesetzt. Um eine Massenbilanzierung und eine chemische Charakterisierung des hergestellten DSV-Körpers durchzuführen, wurden neben den Düsparmetern und den Bindemittel auch die Bodenkennwerte des Versuchsbodens benötigt. Zu diesem Zweck wurden Siebungen des Versuchsbodens und chemische Analysen durchgeführt.

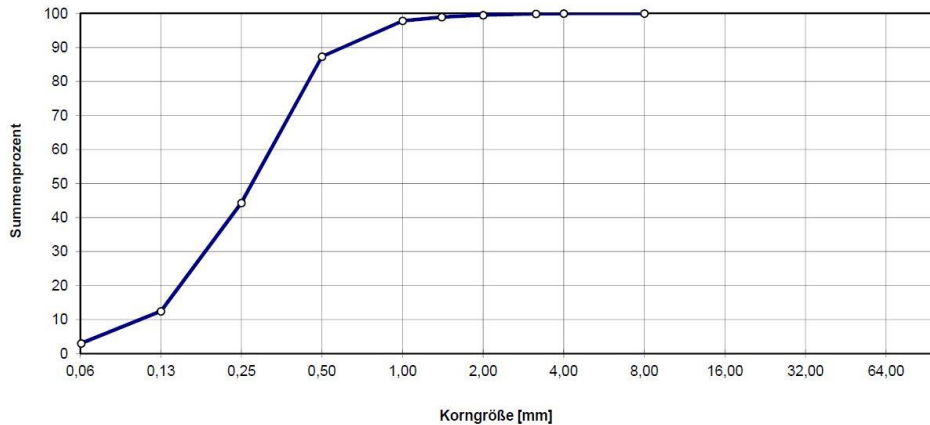


Abb. 17 Kornverteilungskurve des Sandes (Phase III)

## SÄULENVERSUCHE

Bei den Säulenversuchen stellten unberücksichtigte TCE-Verluste während des Einbaus der simulierten Soilcrete-Säule („Kern“) die größte Gefahr dar.

Von der ursprünglich angedachten Vorgangsweise, nämlich die Bindemittelsuspension („Suspension“) in Anlehnung an das Soilcrete-Verfahren unter Druck oder mechanisch einzumischen, musste Abstand genommen werden, da keine Methode gefunden werden konnte, die nicht zu undefinierbaren Zuständen in den Säulen geführt bzw. diese zerstört hätte.

So wurden die Kerne ex situ abgemischt und danach in die Säulen eingebaut. Dabei wurden zwei Methoden angewandt.

### SERIE 1 UND SERIE 2

Bei diesen Versuchsserien wurde versucht durch Einfrieren der Kerne vor dem Einbau die TCE Verdunstungsverluste gering zu halten. Dazu wurden spezielle Stahlzylinder angefertigt, die dem Gefrierdruck standhielten. Vorversuche zeigten, dass der Einbau problemlos möglich war bevor die Kerne auftauten.

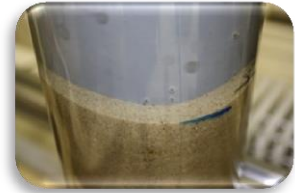
Im Nachhinein musste jedoch festgestellt werden, dass tiefe Temperaturen einen negativen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen hatten der vorab nicht abzusehen war. Vermutlich haben sehr tiefe Temperaturen im System (jedoch schon über dem Gefrierpunkt) während des Versuchs die Reaktionen derart verzögert, dass Auswaschungsvorgänge dominierten und zwischen den einzelnen Säulen kaum Unterschiede beobachtet werden konnten. Auch nach der Serie 1 durchgeführte Anpassungen brachten keine Verbesserung. Diese Art des Säuleneinbaus wurde daher nicht weiterverfolgt, sondern die Säulen wurden wie nachfolgend beschrieben hergestellt (Serie 3).

Die Ergebnisse der Serien 1 und 2 finden sich im Anhang B.

### SERIE 3

Bei dieser Serie wurde eine andere Herangehensweise gewählt. In Anlehnung an das Kontraktorverfahren wurden die Kerne wieder ex-situ vorbereitet und dann schnellstmöglich unter Wasser eingebaut. Der genaue Ablauf des Einbaus ist in Abb. 18 ersichtlich. Der Kern selbst bestand bei allen Versuchsreihen aus Suspension und Bodenmaterial, in das kurz vor Einbau TCE in Phase injiziert und gemischt wurde.

Die Probenahme geschah dabei direkt am Ablauf der Säule. Das TCE wurde mittels MTBE aus dem Wasser extrahiert und mittels GC-ECD analysiert.



Füllen des unteren  
Drittels der Säule



Einstellen der Form  
für die Kerne  
(graues Rohr)



Verfüllen des  
Ringraumes zwischen  
Säule und Kern



Sättigen mit Wasser, bis  
über den umgebenden  
Boden im Ringraum



Einstellen eines  
Fülltrichters in die  
Kernform



Einfüllen des  
Kernmaterials von  
unten nach oben, bei  
gleichzeitigem Ziehen  
des Fülltrichters



Ziehen der Kernform



Auffüllen mit Sand

Abb. 18 Ablauf des Säuleneinbaus



Abb. 19 Mischen des Kernes für den Säulenversuch

Die Ergebnisse dieser Serie sind in folgenden Grafiken veranschaulicht. Verglichen wurden dabei drei Säulen ohne Eisenzugabe (M3R1-3) mit Säulen, bei denen Fe-Suspension zugegeben wurde (M3A1-3). Deutlich erkennbar sind am Konzentrationsverlauf (Abb. 20) das Eintreffen der Schadstofffront am Säulenausgang und ein schnelleres Absinken der Konzentration in den behandelten Säulen bis auf ein 1/1000 der Maximalkonzentration. Dieses rasche Absinken kann nicht mit Auswaschungs- und Adsorptionsvorgänge erklärt werden und ist somit ein Indikator für die Wirksamkeit der Behandlung<sup>4</sup>. Auch bei den ausgetragenen Frachten (Abb. 21) zeigt sich ein ähnliches Bild. Während bei den behandelten Säulen nach ca. 4-6 umgesetzten Porenvolumina kaum mehr Austrag stattfindet lief er bei den beiden Säulen, in deren Kern kein Eisen eingemischt worden war weiter.

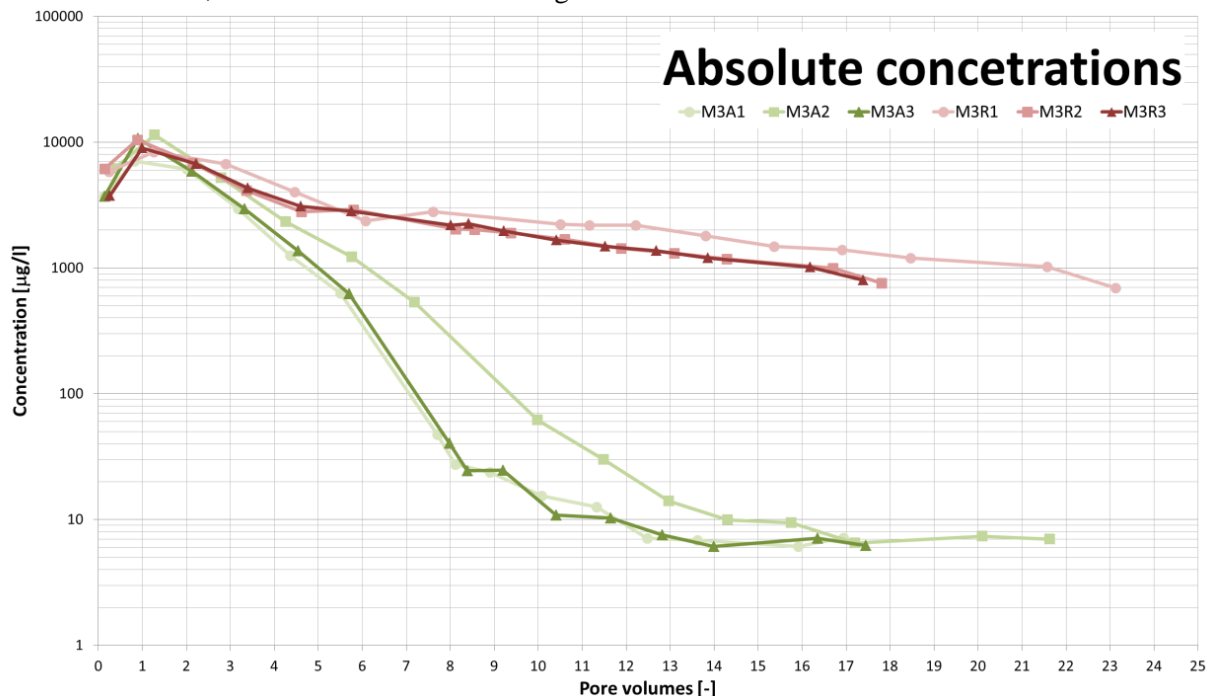


Abb. 20 TCE-Konzentrationsverlauf in den Säulenversuchen. grün: drei Säulenkerne mit Eisen, rot: drei Säulenkerne ohne Eisen

<sup>4</sup> Fe<sup>0</sup> wurde wieder im Überschuss zugesetzt

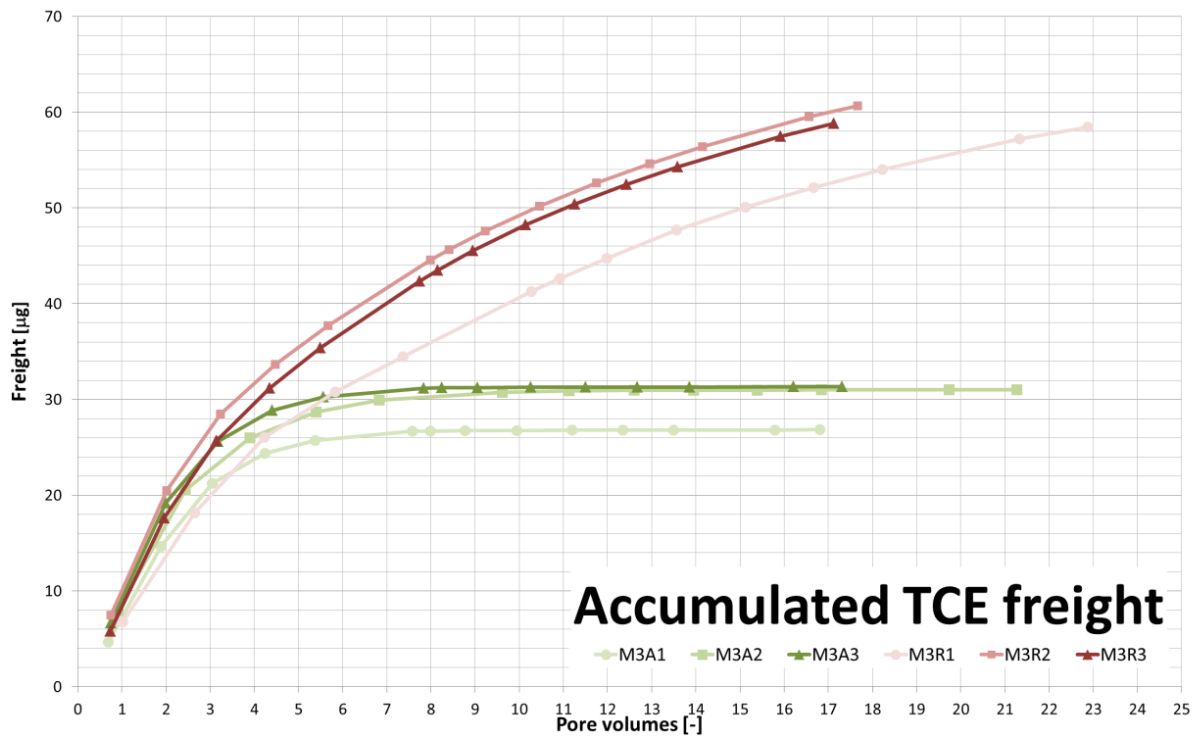


Abb. 21 Kummulierte Frachten im Säulenversuch

## ZUSAMMENFASSUNG

In Phase Zwei konnten drei Punkte gezeigt werden:

- Auch im Beisein einer Bodenmatrix kommen die Abbauvorgänge nicht zum Stillstand.
- Die Säulenversuche eignen sich gut, um Aussagen über Verlauf der Reaktion zu geben, auch wenn in einem Teil der Säule Reaktionen ablaufen, bei denen der eigentliche Reaktionskörper erstarrt und sich die Durchlässigkeit der Säule ändert.
- Wenn TCE vermischt mit dem Eisen und Zuschlagstoffen vorliegt, dann erfolgt eine kurzzeitige Auslaugung, die aber rasch (nach 5 Tagen) aufhört. Dagegen erfolgt ohne Eisen eine langfristige Auslaugung, die im Rahmen des Zeitraums dieses Versuches (17 Tage) nicht zu Ende war.

Generell ist zu sagen, dass beim Arbeiten mit TCE ein rasches Arbeiten mit möglichst wenig Kontakt zur Atmosphäre im Hinblick auf die Vermeidung von Verdunstungsverlusten wirksamer ist als andere technische Maßnahmen.

Diese Erkenntnisse sollten es ermöglichen vor einer potentiellen Sanierung die bestmögliche Abstimmung zwischen kontaminiertem Boden und einzusetzendem Reagenz zu finden.

# PHASE 3 – GROßVERSUCHE

## VERSUCHSSERIE GRAZ

Dieser Großversuch zeichnete sich durch den einfachsten möglichen Aufbau aus geotechnischer Sicht aus.

Der Bodenkörper bestand aus nur einem Material. Grundwasserströmung wurde keine erzeugt. Mittels Probesäule wurden die Düseparameter überprüft. Gleichzeitig diente diese Probesäule auch als Test der Probennahmeverrichtungen. Aus Sicht der Arbeitssicherheit wurde damit die Dichtigkeit der Box getestet.

Die Wirksamkeit der Maßnahme sollte beim tatsächlichen Versuch über TCE-Messungen in Bodenluft und zwei Messhorizonten im Grundwasser erfolgen. Eine Beurteilung hätte über Verschiebungen des Gleichgewichts möglich sein sollen. Vorversuche im Labor hatten eine schnelle Ausbreitung und einen relativ stabilen TCE-Phasen Pool erwarten lassen. In diesen Versuchen wurde bereits ein Anstieg der TCE-Konzentration in 35cm Abstand nach zwei Tagen nachgewiesen.

Nach Injektion des TCEs kam es jedoch zu einer deutlich verzögerten und vor allem extrem ungleichmäßigen Ausbreitung des Schadstoffs wie in der Abb. 22 anhand der Messungen im unteren Messhorizont deutlich wird. Ein grundsätzlicher Trend konnte zwar beobachtet werden, aber eine verlässliche Auswertung des Versuchs schien nicht möglich. (Vollständige Daten finden sich in Anhang C)

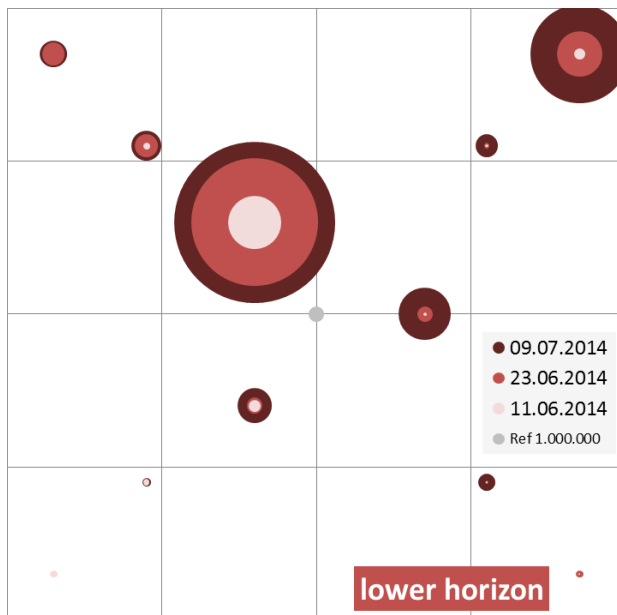


Abb. 22 TCE-Verteilung bei diffusivem Transport

Alle Unternehmungen um den Versuch doch noch retten zu können, indem nachträglich ein Grundwasserstrom angeregt werden sollte, scheiterten. Dazu wurden in geringem Abstand von der späteren Säule je 3 Lanzen zur Wasserentnahme und Versickerung eingeschlagen. Zwischen Ihnen sollte sich eine Grundwasserströmung einstellen. Die zu geringe Durchlässigkeit des Versuchssandes verhinderte aber, dass sich zwischen den Lanzen eine konstante Strömung einstellte.

Der Versuch wurde aufgrund der oben beschriebenen Einschränkungen nach reiflicher Überlegung abgebrochen und das Versuchskonzept wurde auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse überarbeitet.

## VERSUCH SEIBERSDORF

Da zu jenem Zeitpunkt die Lysimeteranlage am AIT Standort in Seibersdorf gerade zur Verfügung stand, wurde beschlossen, die weiteren Versuche dort und nicht mehr an der TU Graz durchzuführen. Der große Vorteil bestand darin, dass die Lysimeteranlage aus vier Boxen besteht und somit vier Versuche parallel mit entsprechend geringem Mehraufwand gegenüber einem Einzelversuch durchgeführt werden konnten. Auf Basis der Erfahrungen aus dem ersten Versuch wurde das Design dahingehend geändert, dass mit einem geschichteten Bodenaufbau und einer kontrollierten Grundwasserströmung gearbeitet wurde. Über Vorversuche wurde geeignetes filterstabiles Material ermittelt und Strömungsverhältnisse untersucht (Anhang C).

In Analogie zu den Säulenversuchen wurde wieder ein Vergleich zwischen behandelter und unbehandelter Säule (also ohne  $\text{Fe}^0$ -Zugabe) untersucht.

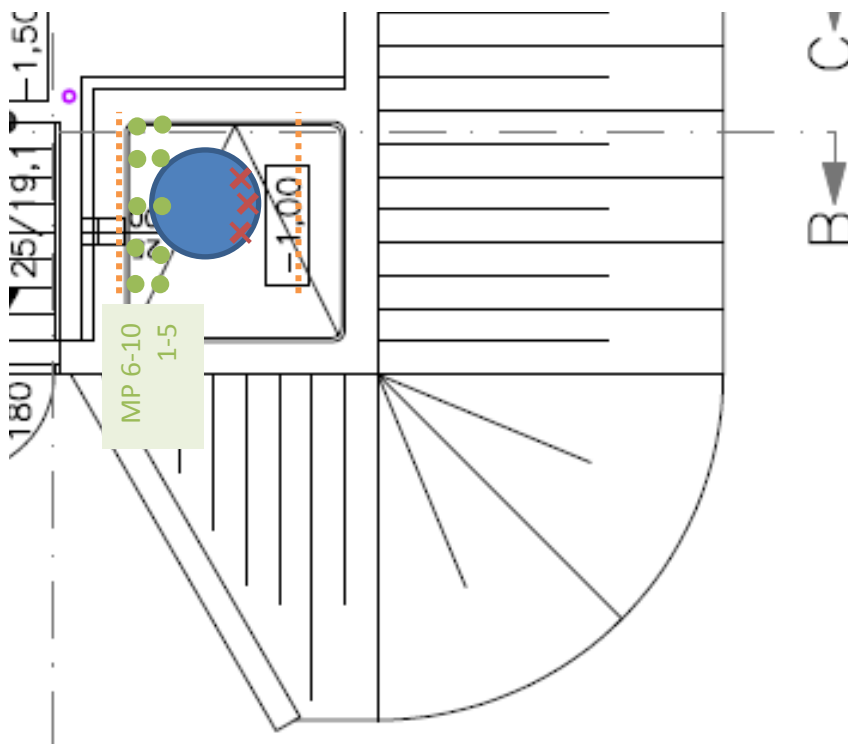


Abb. 23 Grundrisssskizze Versuch Seibersdorf  
Rot... TCE-Injektionsstellen | Grün... Messpunkte (MP) | Blau... Säule |  
Orange... Filterrohre

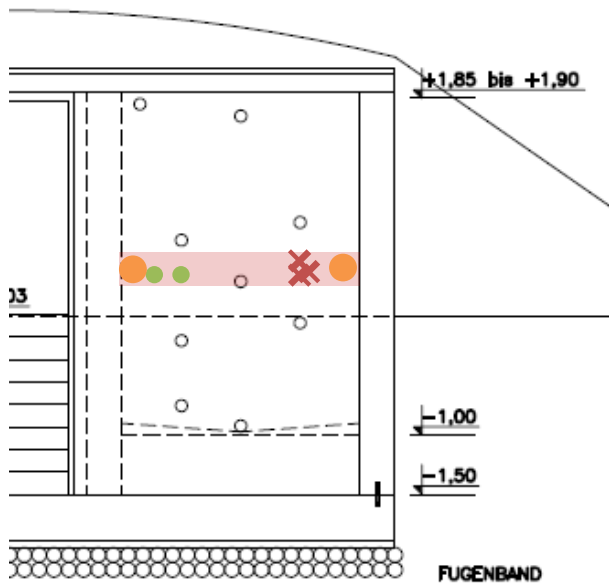


Abb. 24 Schnitt Versuch Seibersdorf  
 Rot... TCE-Injektionsstellen |  
 Grün... Messpunkte |  
 Orange... Filterrohre

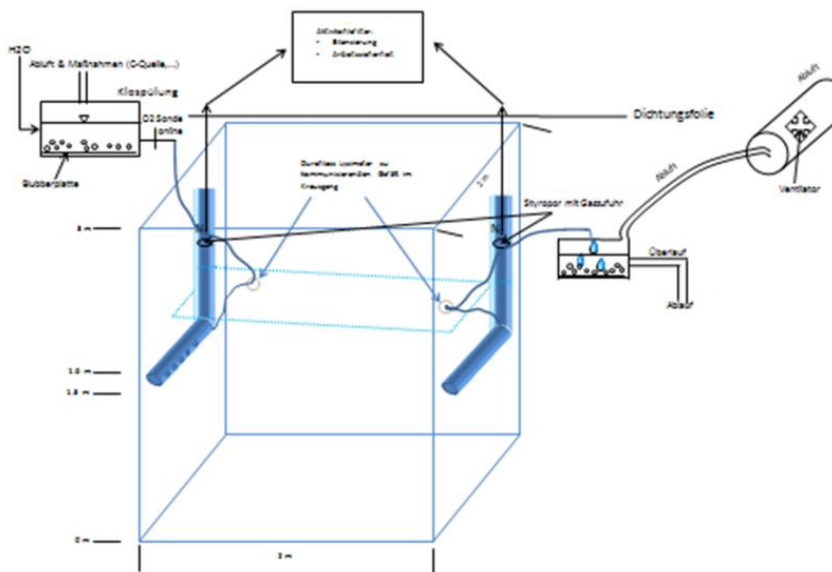


Abb. 25 Früher Entwurf des Systems zur GW-Spiegel-Steuerung





Abb. 26 Jeteinsatz

## MESSPROGRAMM

Die Auswertung der Versuche erfolgte über Messungen des TCE-Gehalts in zwei Messketten, die in unterschiedlichem Abstand in Höhe des Grundwassersleiters lagen. Des Weiteren wurden Umweltparameter wie Temperatur, pH und Sauerstoffgehalt gemessen, um Hinweise auf unerwartete Reaktionen in den Kammern zu erhalten. Die Durchströmung der Kammern wurde laufend kontrolliert und justiert, um über möglichst gleichmäßige Verhältnisse zu verfügen.

## KONZENTRATIONSGANG TCE

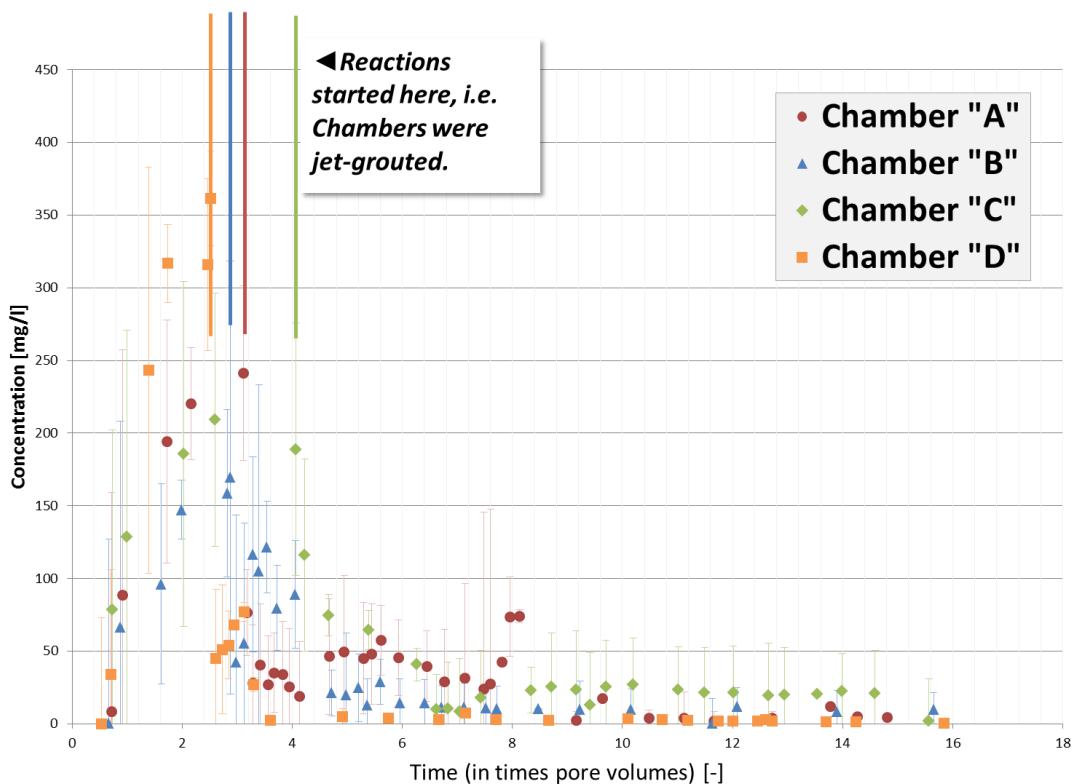


Abb. 27 TCE-Konzentrationsverlauf im Großversuch-Seibersdorf (Altlastensystemer). Die senkrechten bunten Linien zeigen den Zeitpunkt des Jettens in den jeweiligen Kammern. Kammer A und C ohne Eisen; Kammer B und D mit Eisen.

Die Abb. 27 zeigt deutlich einen Konzentrationsabfall in allen Boxen nach dem Jetten um den Faktor 100. Die Eisen-behandelten Boxen (B und D) zeigten danach jedoch im Vergleich zu den unbehandelten kontinuierlich fallende Konzentrationen in allen Messpunkten. Grafisch ist dieser Effekt in Abb. 28 - die die relativen Konzentrationen der einzelnen Messpunkte in den Kammern gegenüberstellt - verdeutlicht.

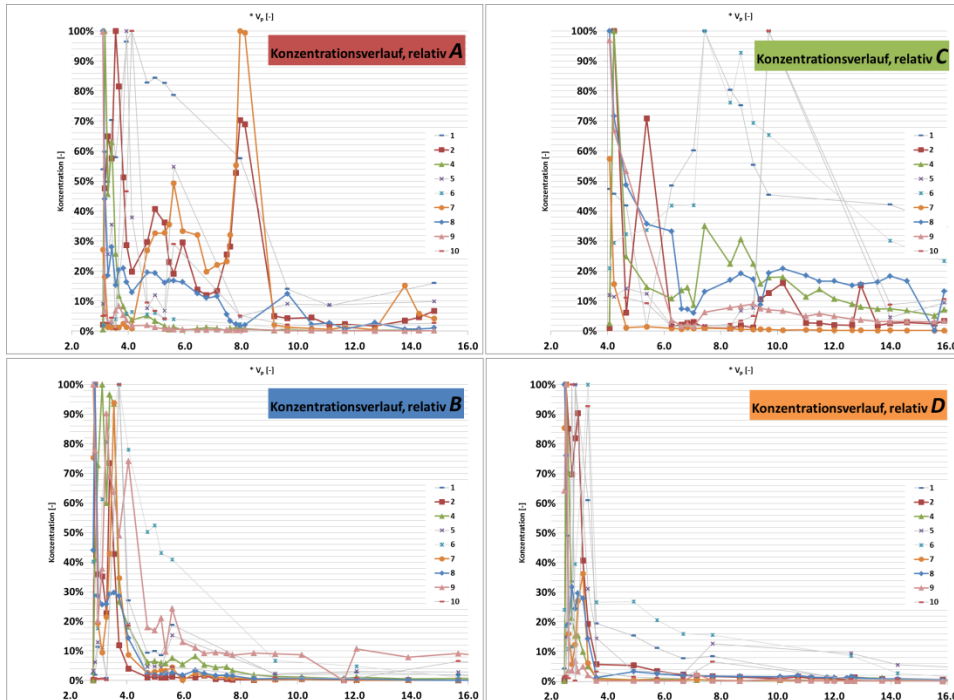


Abb. 28 Vergleich der relativen Konzentrationsverläufe in den Messpunkten aller Kammern. Y-Ordinate schneidet zum Zeitpunkt des Düsvorgangs.

## MASSENBILANZ

Die Massenbilanz zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den Kammern mit  $Fe^0$ -Zugabe (B, D) und ohne  $Fe^0$ -Zugabe (A,C).

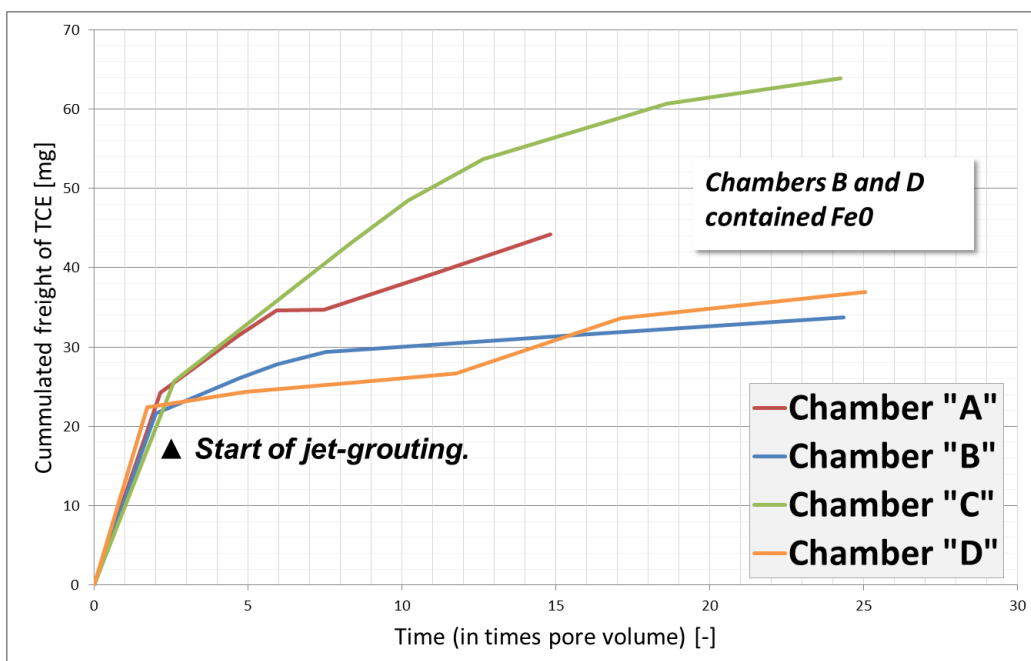


Abb. 29 TCE-Massenbilanz im Großversuch-Seibersdorf (Altlastenlysimeter)

## ISOTOPIE

$\delta^{13}\text{C}$  Messungen zeigten, dass nur in den behandelten Kammern im Ablauf eine Verschiebung zum leichteren Isotop hin stattfand. Die Verschiebung, die auf Grund der hohen Standardabweichungen nicht statistisch signifikant ausfiel, deutet dennoch auf einen TCE-Abbau hin. Die hohen Standardabweichungen lassen sich mit einer ungleichmäßigen Verteilung über die Messpunkte erklären.

Bei einem Einsatz zur Qualitätssicherung im Rahmen eines Freilandversuches ist somit mit einem dementsprechend hohem Probeaufwand zu rechnen, um gesicherte Ergebnisse zu erhalten.

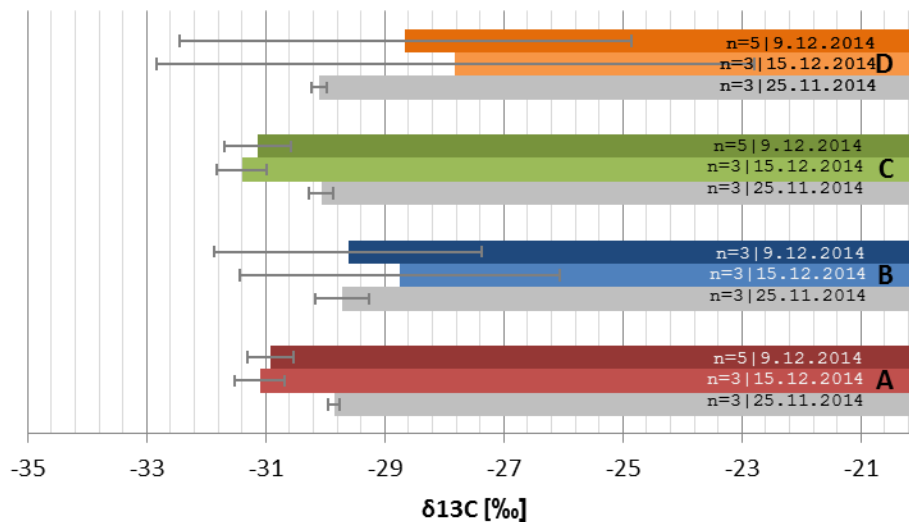


Abb. 30  $\text{d}^{13}\text{C}$  Isotopie. Dargestellt ist ein Referenzwert vor Behandlung (grau) und die Messungen über eine Messkette an zwei verschiedenen Tagen.

## RÜCKLAUFSUSPENSION

Verfahrensbedingt wird beim Düs-Vorgang Suspension an die Oberfläche gefördert. Eine visuelle Beurteilung dieses sogenannten Rücklaufs zeigte bereits während der Herstellung der Düsenstrahlkörper, dass die Säulen homogen mit dem beigemischten Eisen durchmischt sein werden (siehe Abb. 31)

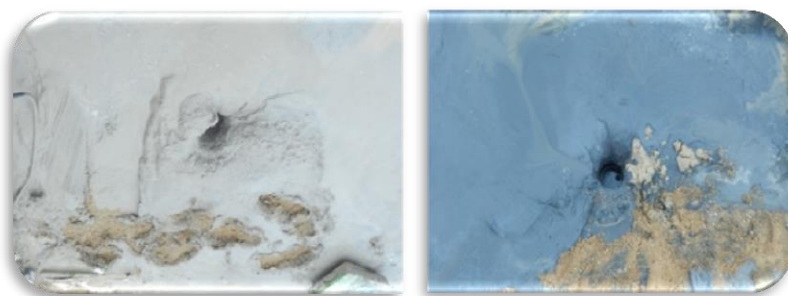


Abb. 31 Vergleich Rücklaufsuspension Fe-unbehandelt / -behandelt

Im Zuge der Untersuchungen an den Kammern wurde auch der Rücklauf chemisch untersucht. Es ließ sich zeigen, dass die Maximalkonzentrationen im Rücklaufschlamm unter denen des Grundwassers lagen und nicht über die gesamte Düs5- respektive Bohrtiefe konstant waren.

<sup>5</sup> Streng genommen die Zeit in der Suspension gepumpt wird.

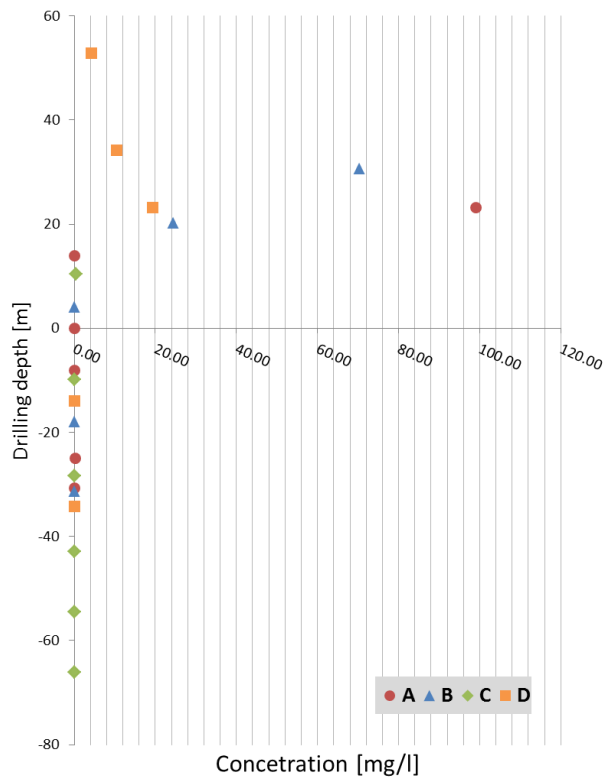


Abb. 32 TCE-Konzentration im Rücklaufschlamm über die Tiefe.

## FREILEGEN

Beim Freilegen der Säulen konnte die Abnahme einer homogenen Verteilung des Reduktionsmittels über den Querschnitt bestätigt werden.

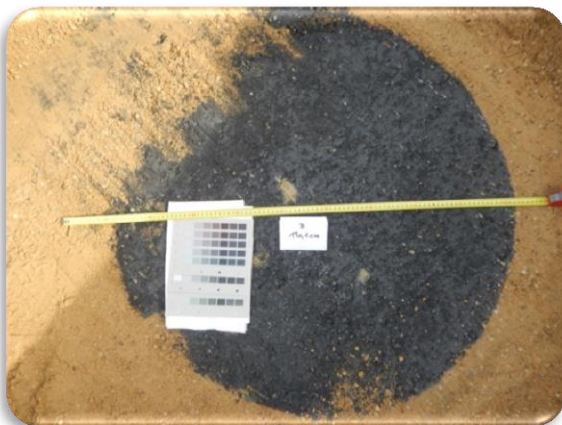


Abb. 33 Säulenquerschnitt in der Deckschicht



Abb. 34 Säulenquerschnitt im Leiter

Eine Analyse des Eisengehaltes an sieben Punkten eines Querschnittes konnte den ersten optischen Eindruck belegen.

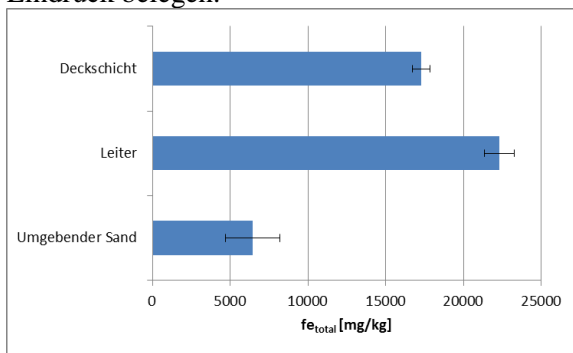


Abb. 35 Eisengehalt in den drei Horizonten des Altlastenlysimeter-Versuches

Die in Abb. 35 sichtbaren Unterschiede zwischen Deckschicht und Leiter lassen sich dadurch erklären, dass im Leiter ein größeres Porenvolumen zur Verfügung stand, das mit Suspension verfüllt wurde.



Abb. 36 Festigkeitsbestimmung des Säulenschnitts mit dem Schmidt Hammer

Beim Ausbau wurde auch in situ die Festigkeit mittels Schmidt-Hammer (Abb. 36) ermittelt, um sie mit den Annahmen aus der Phase 2 vergleichen zu können. Die Werte lagen dabei bei ca. 1.0 N/mm<sup>2</sup> in der Deckschicht und 1.5 N/mm<sup>2</sup> im Leiter, was eine gute Übereinstimmung mit den Erwartungswerten darstellte. Wiederum ließ sich der Unterschied durch den erhöhten Suspensionsgehalt im Leiter erklären.

# ZUSAMMENFASSUNG

Die Sanierung von Altlasten, die mit chlorierten Kohlenwasserstoffen kontaminiert sind und deren Schadstoffherde unter dem Grundwasserspiegel liegen, stellte eine große Herausforderung dar. Die große Anzahl an solchen Standorten begründet die Notwendigkeit für die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur in situ Sanierung, das nicht nur neben sondern auch unter Bestandsgebäuden zur Anwendung kommen kann. Im Zuge des HaloCrete-Forschungsprojektes wurde dazu die Technik des Düsenstrahlverfahrens so modifiziert, dass kontaminierte Böden durch den Einsatz von nullwertigem Eisen als Reduktionsmittel vollwertig saniert werden können, sowohl über als auch unter dem Grundwasserspiegel. Ein wesentlicher Teil des Projektes war dabei die Entwicklung einer physikalisch und chemisch optimalen Suspension, die mittels Hochdruck mit dem kontaminierten Boden vermischt wird und so eine homogene Durchmischung von Schadstoff und Reduktionsmittel unter Einhaltung der erforderlichen Festigkeitsansprüche gewährleistet.

In der ersten Phase des Projektes wurden dazu verschiedenste Komponenten auf deren gegenseitige chemische Beeinflussung getestet. Dabei zeigte sich, dass keiner der üblicherweise beim Düsenstrahlverfahren verwendeten Zuschlagstoffe die Abbaureaktionen negativ beeinflusste. Im Gegenteil, einige Bestandteile wirken sich sogar günstig auf die chemischen Reaktionen aus. Die zweite Projektphase bestand aus kleinmaßstäblichen Laborversuchen, die den tatsächlichen Ablauf bei der Säulenherstellung mittels Düsenstrahlverfahrens möglichst realitätsnah simulierten. Neben der Ermittlung von geeigneten Zusammensetzungen der Suspensionen, lag das Hauptaugenmerk dieser Versuchsreihen darin, erfolgreich nachzuweisen, dass das Vorhandensein von Boden in einer durch hydraulische Bindemittel verfestigten Matrix die Abbauprozesse nicht negativ beeinflusst.

In der letzten Phase des Projekts wurden auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse mehrere Großversuche durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass durch die unter hohem Druck stattfindende, hydraulische Durchmischung des Bodens im Bereich des Schadstoffherds sowohl die Kontamination als auch das Reduktionsmittel gleichmäßig im Säulenquerschnitt verteilt werden kann. Somit kann der chemische Abbauprozess homogen im ganzen Bodenkörper stattfinden. Der erfolgreiche Abbauprozess wurde dabei sowohl über die Abnahme der Schadstoffkonzentration im aufgebrauchten Grundwasserstrom als auch mittels Isotopie nachgewiesen.

Aufgrund des erfolgreichen Verlaufs aller drei Projektphasen steht einem Einsatz des im Zuge des HaloCrete-Projektes entwickelten Verfahrens an einem echten Altlastenstandort nichts mehr im Wege.

# ANHANG A - BATCHVERSUCHE

## SOP/GC-METHODE

- Einwägen des Zuschlagsstoffes in die Vials.
- Mischen mit O<sub>2</sub>- und ionenfreiem Wasser unter einer Schutzatmosphäre. Dabei wurde 10 ml Suspension mit einem festgelegten W/B-Wert hergestellt.
- Zudosieren der Fe<sup>0</sup> Suspension. Dabei wurde ein 100-facher stöchiometrischer Überschuss eingestellt.
- Zugabe des reduzierten Grundwassers unter Schutzatmosphäre.
- Reaktionsstart durch Zugabe der methanolischen TCE-Stammlösung.
- Injektion des Methan-Standards.
- Beginn der Messungen 1 Stunde nach Reaktionsstart, das heißt nach Gleichgewichtseinstellung des TCE's im Headspace
- Druckausgleich mittels Gasprober
- Aufgabe von 100ml in den FID und WLD Detektor
- Die Versuche wurden über mindestens 5 Tage beobachtet und gemessen.

Die Messungen wurden mittels eines Thermo Carlo Erba 8000 TOP Gaschromatographen durchgeführt. Zum Einsatz kamen dabei eine GS-Q und eine gepackte Molsiebsäule, die Flammenionisations- und die Wärmeleitfähigkeits-Detektoren beschickten. Ersterer diente zur Messung der Kohlenstoffverbindungen, mit dem WLD wurde der Wasserstoff gemessen.

Die angewandte Methode wurde gemeinsam mit dem NanoSan-Projekt entwickelt und ist an die von Professor Liu verwendete angelehnt (Liu et al, 2005). Im Zuge der Methodenentwicklung wurden die Retentionszeiten von:

- Wasserstoff
- TCE
- Ethan
- Ethen
- Ethin
- Wasserstoff
- Dichlorethylen (1,1- ; cis- und trans-Formen)
- Vinylchlorid

bestimmt.

Aufgezeichnet und integriert wurde mit dem Programm Chrom Card in der Version 2.8 der Firma Thermo.

Die Detektoren wurden auf Linearität im Messbereich untersucht.

Die Probenaufgabe erfolgte mit gasdichten Spritzen (Hamilton) händisch. Eine Adaptierung des Gerätes zur automatischen Beschickung von 2 Kanälen wäre nur mit großem technischem Aufwand und somit unwirtschaftlich möglich gewesen.

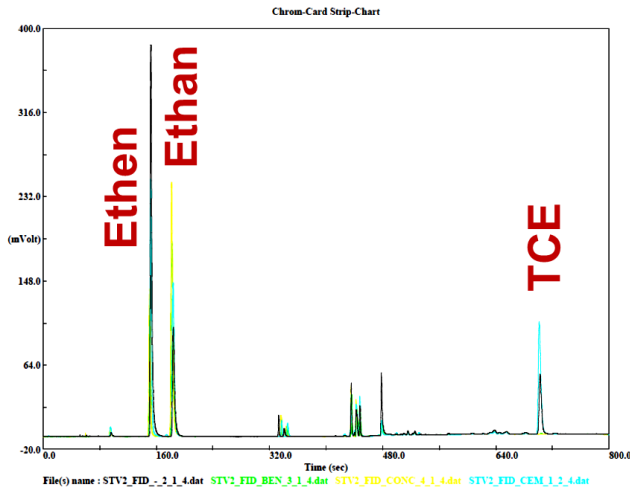


Abb. 37 Chromatogramm einer GC-Messung

## ERGEBNISSE DER EINZELNEN VERSUCHSSERIEN

Dargestellt werden die Verläufe der Konzentrationen, in mg/l, für alle gemessenen Analyten. Die gewonnenen Daten lassen Schlüsse über den Abbauvorgang und parallel ablaufende Reaktionen zu. Trendlinien sind willkürlich gewählt, um die Lesbarkeit zu erhöhen.

Der Zusatz „(korr)“ weist – bei vorhanden sein von 2 Graphen - auf den um den um Verluste korrigierten Wert hin.

Zur Erklärung der Diagramme findet sich folgend eine Tabelle, die die Abkürzungen erläutert.

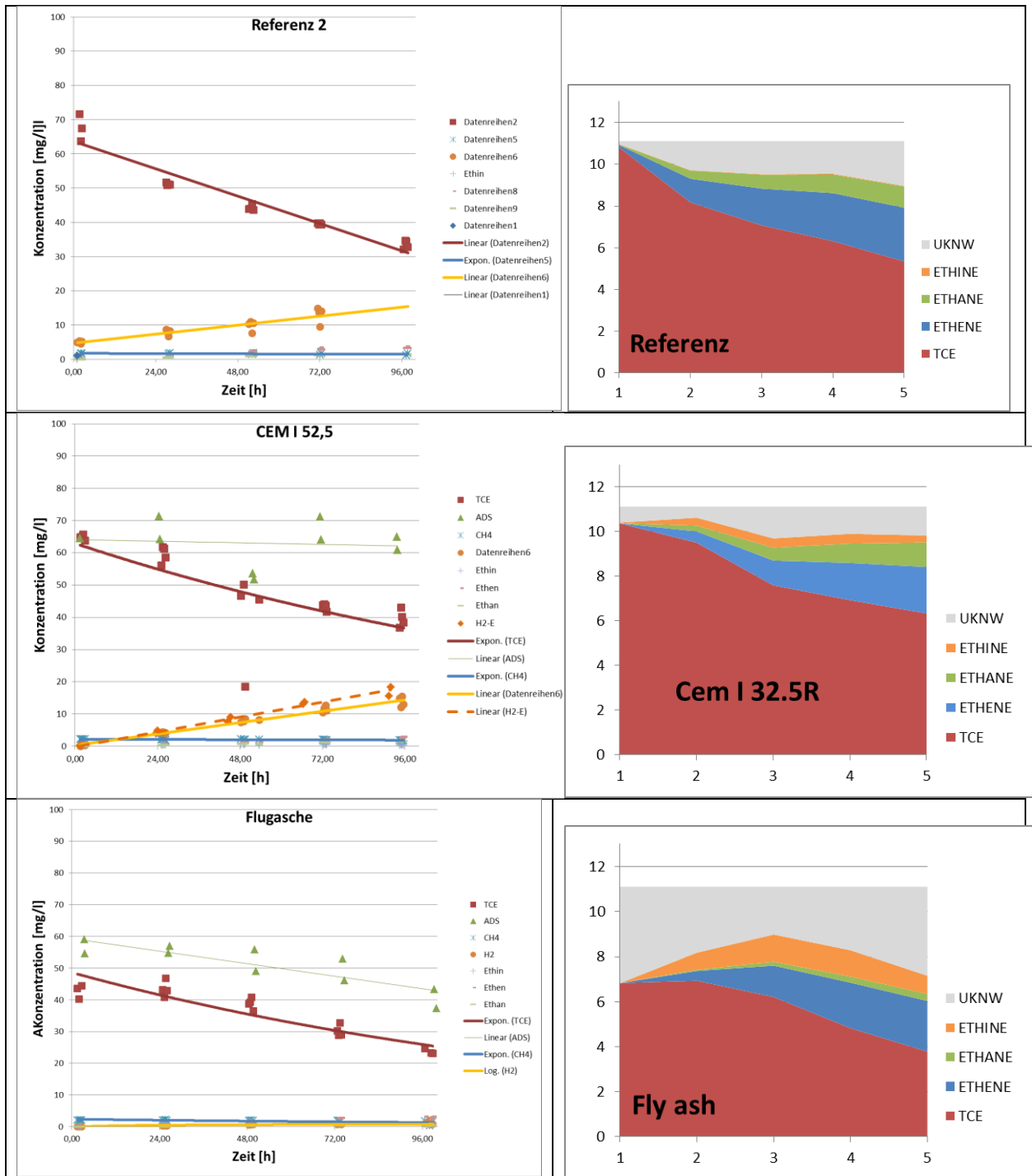
Tab. 3 Ausgewertete Stoffe

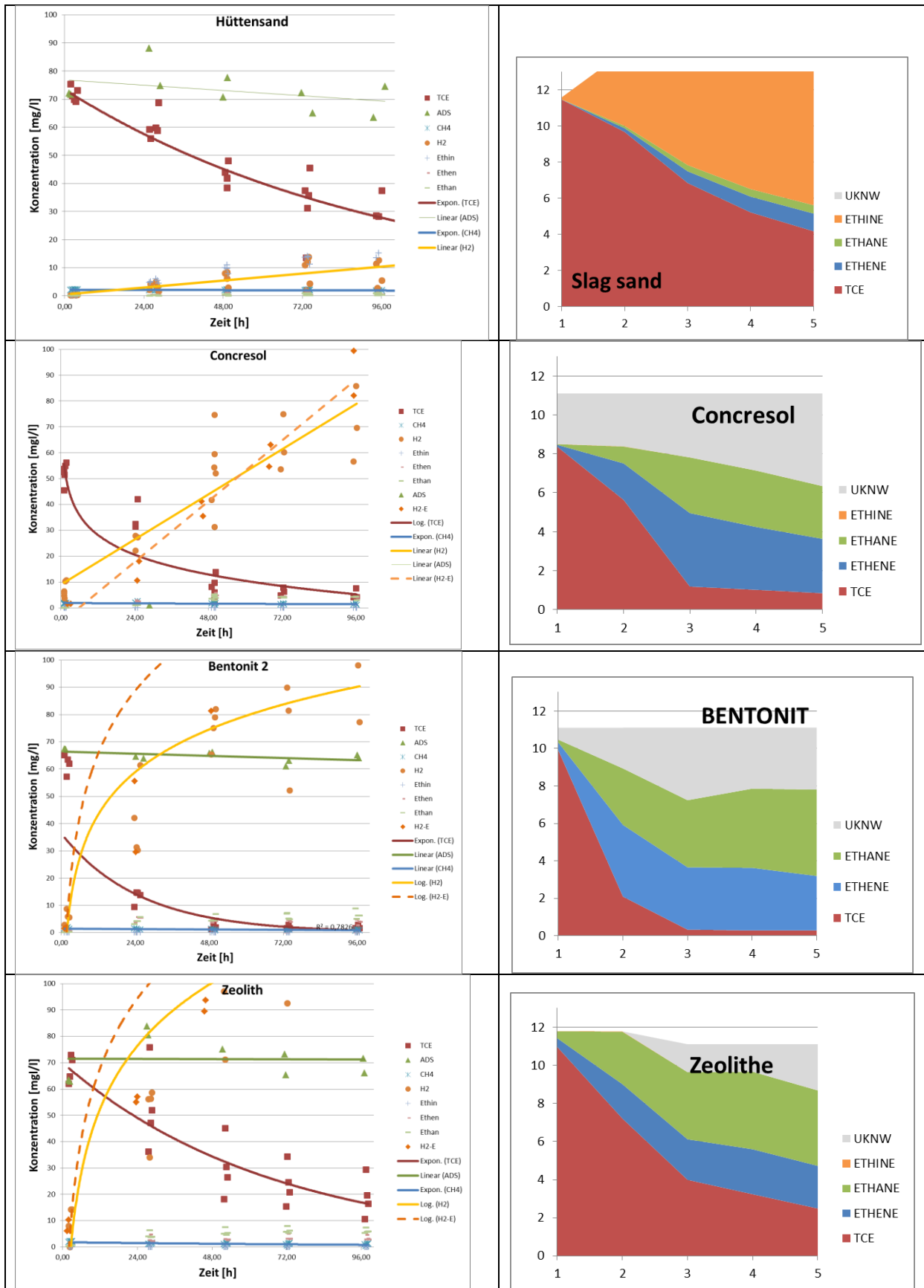
ADS	Verlauf der TCE-Konzentration unter rein adsorptiven Bedingungen, d.h. ohne Fe <sup>0</sup>
TCE	Trichlorethylen, Ausgangsprodukt
Ethin	
Ethen	Abbauprodukte
Ethan	
H2	Verlauf Wasserstoffkonzentration
H2-E	Verlauf der H2-Entwicklung bei Kontakt Suspension/Fe <sup>0</sup> -Suspension ohne TCE-Kontamination
CH4	Interner Standard



Tab. 4 Zusammenstellung der einzelnen Versuch.

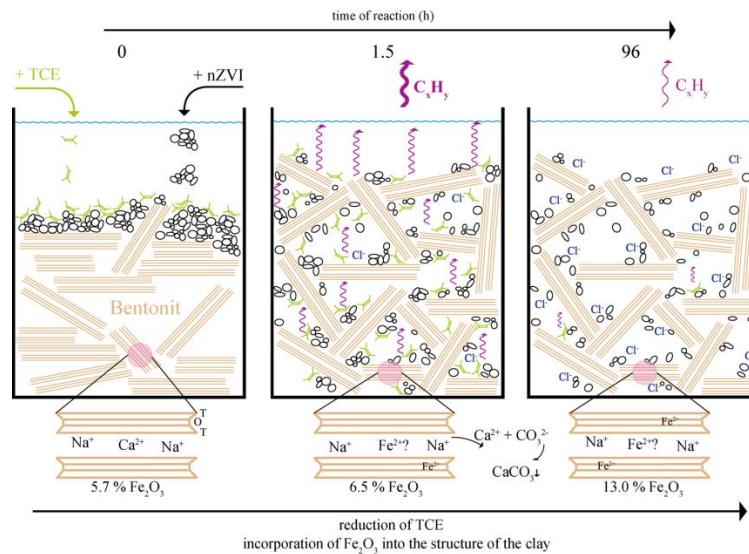
Dargestellt sind die Konzentrationsverläufe der in Tab. 3 genannten Stoffe, sowie die zugehörigen Massenbilanzen





## KATALYTISCHE WIRKUNG VON TONEN<sup>6</sup>

The presence of bentonite resulted in an enhanced degradation of TCE. Our results suggest that the bentonite particles built up small, partially isolated reaction chambers containing both, TCE and nZVI (see Abb. 38).

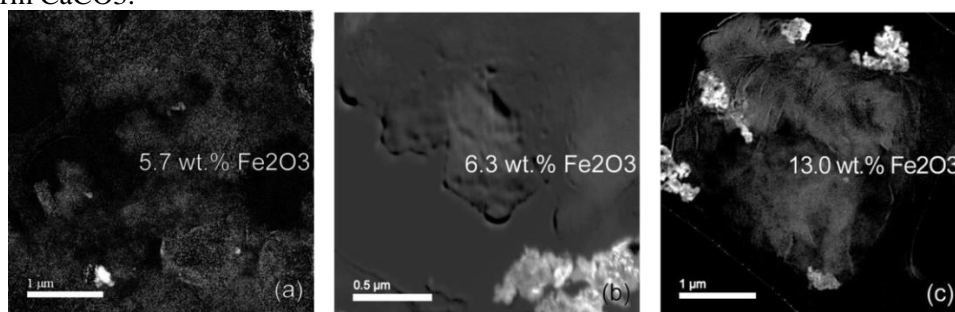


**Abb. 38 Summary of processes during TCE reduction shown as snapshots in time. See text for explanations.**

In these environments, the reduction of TCE is catalyzed due to the spatial closeness of the reactants and liberated hydrogen gas (a reaction product of dechlorination).

Abb. 39 shows TEM images of the bentonite containing solids at different times of reduction. The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content increased from initial 5.7 wt.% (unreacted) up to 13.0 wt.% after 96 hours of reaction. Iron ions liberated during the oxidation of nZVI are assumed to be incorporated in the bentonite structure.

Additionally the formation of cryptocrystalline calcium carbonate next to the clay particles was observed. Calcium ions are suggested to be replaced by iron ions. Subsequently the liberated calcium ions reacted with carbonate ions which were available in the solution due to the acid activation of the clay, to form CaCO<sub>3</sub>.



**Abb. 39 TEM images of batch samples show the increase of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content with time of reaction. (a) initial bentonite, (b) 1.5 h of batch reaction, (c) 96 h of batch reaction.**

<sup>6</sup>Auszug aus der Poster-Presentation „The influence of different geotechnically relevant additives on the reductive degradation of TCE by nZVI“; EGU 2014, die unter Mitarbeit von Claudia Nickel, Marcus Spitz und Prof. Martin Dietzel entstanden ist

# ANHANG B – SÄULENVERSUCHE

Durch das Einfrieren mit der Bombe sollten die Verdunstungsverluste während des Manipulierens beim Einbau des Kerns in die Säule verringert werden.

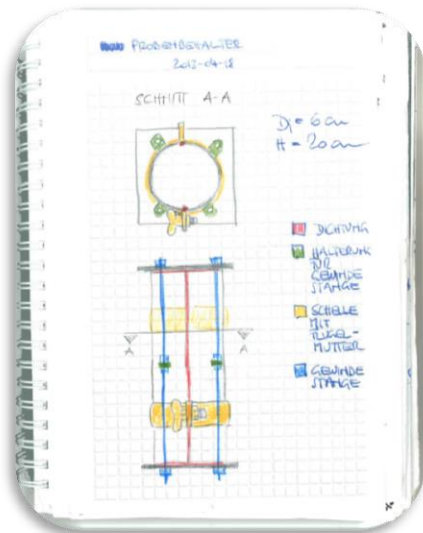


Abb. 40 Erste Entwürfe zur Bombe



Abb. 41 Gefrorenes Kernmaterial vor dem Einbau in die Säule



Abb. 42 Einbau des gefrorenen Kerns

Aus Abb. 43 ist zu erkennen, dass die Messungen keine Schlüsse auf das Verhalten der Suspension zulassen. So ist zum Beispiel die Konzentration bereits maximal beim Erreichen des Messpunkts am Säulenkopf. Zu erwarten wäre ein zumindest kurzfristiger Anstieg gewesen.

Auch ist zum Beispiel der in beiden Serien durchgeführte Versuch mit der Concretol/Cement-Mischung nicht reproduzierbar gewesen.

Allgemein konnten keine signifikanten Unterschiede herausgearbeitet werden

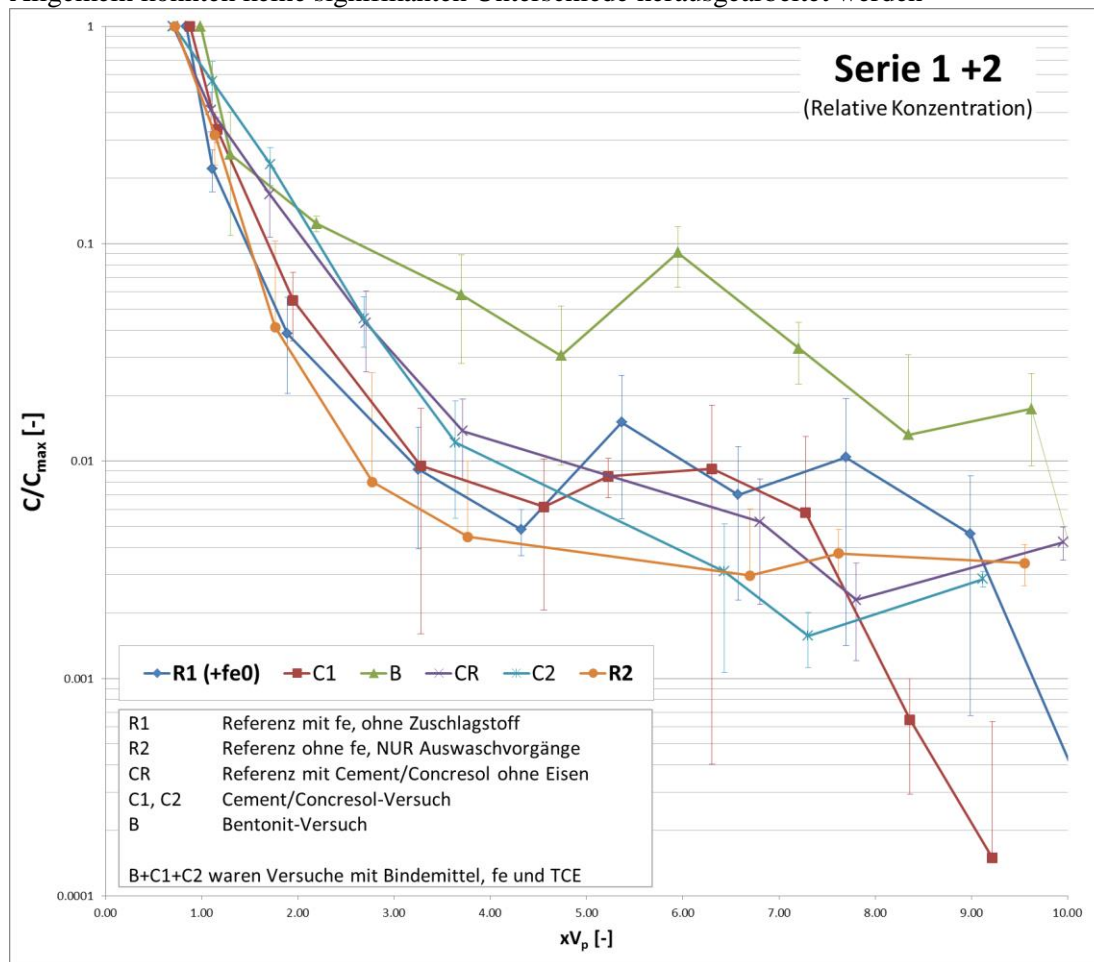


Abb. 43 Konzentrationsverläufe der Säulenversuche Serie 1 und 2

Die Messwerte der einzelnen Säulen finden sich in Abb. 44 und Abb. 45.

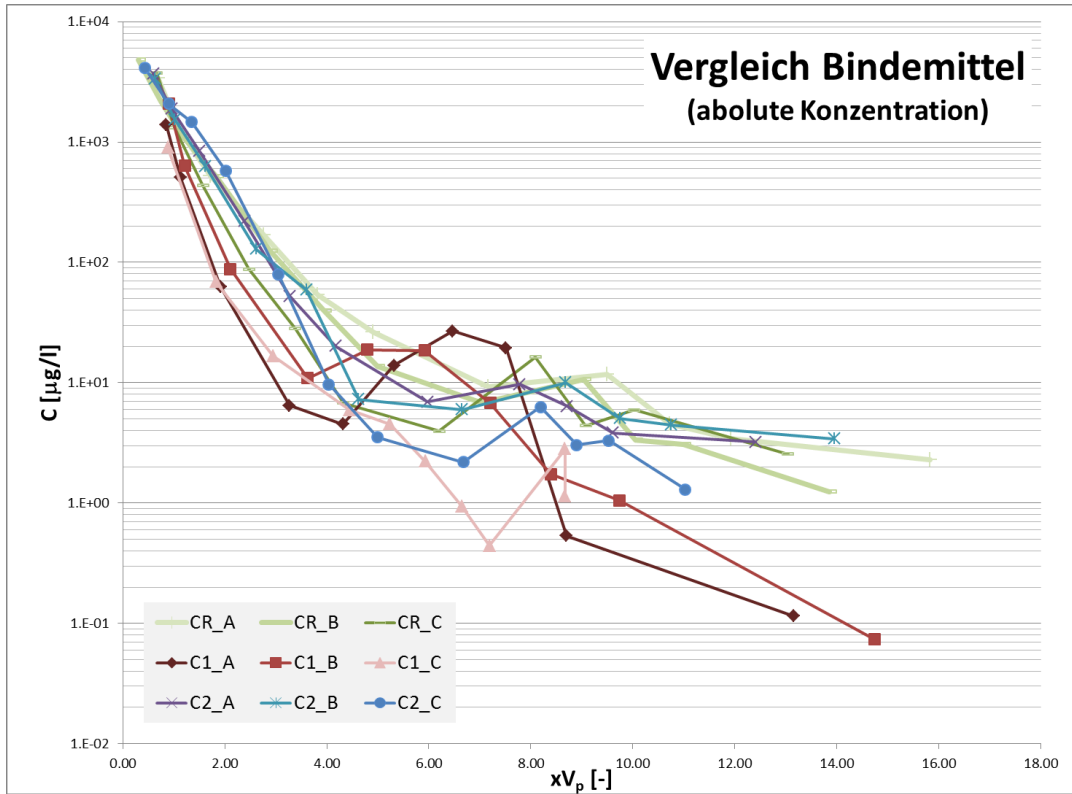


Abb. 44 Vergleich der Bindemitteln aus Serie 1 und 2

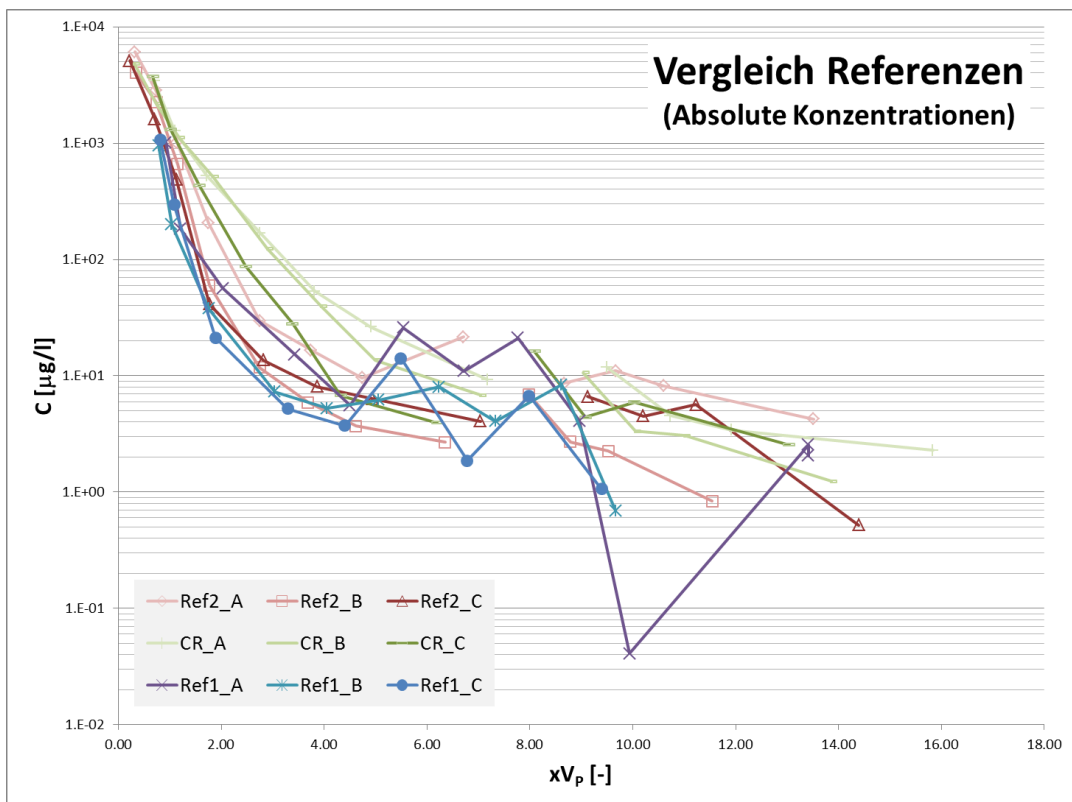


Abb. 45 Vergleich der Referenzen aus Serie 1 und 2

# ANAHRNG C - GROßVERSUCHE

## VERSUCH GRAZ

Abb. 46 zeigt den Versuchsaufbau in Graz. Ein homogener Bodenkörper wurde mit Grundwasser gesättigt und in zwei Horizonten TCE an drei Stellen in den Bereich der späteren Säule injiziert.

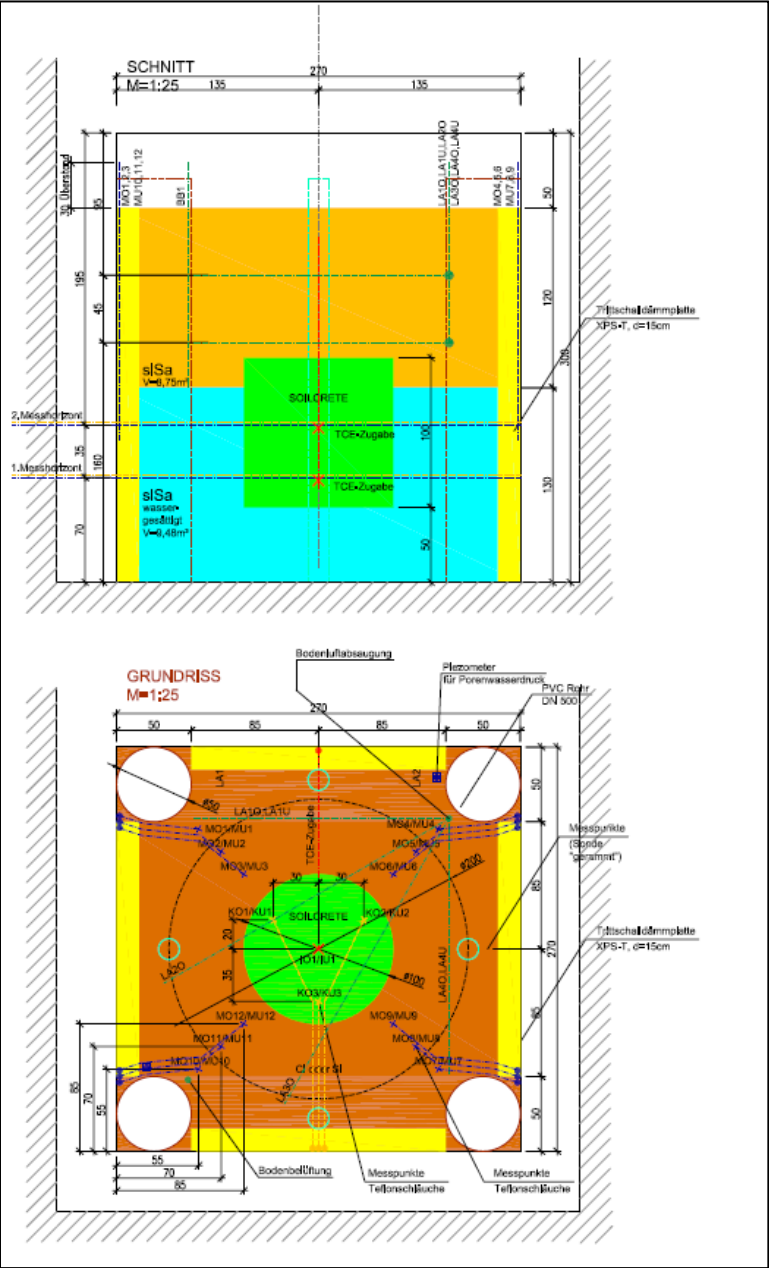


Abb. 46 Versuchsaufbau (Grundriss und Schnitt) TU Graz

## VORVERSUCHE

Vor dem eigentlichen Einbau in Graz wurde das Eindringverhalten und die Ausbreitung des TCEs in Vorversuchen untersucht.



Abb. 47 TCE-Bubble auf dem Bodenmaterial

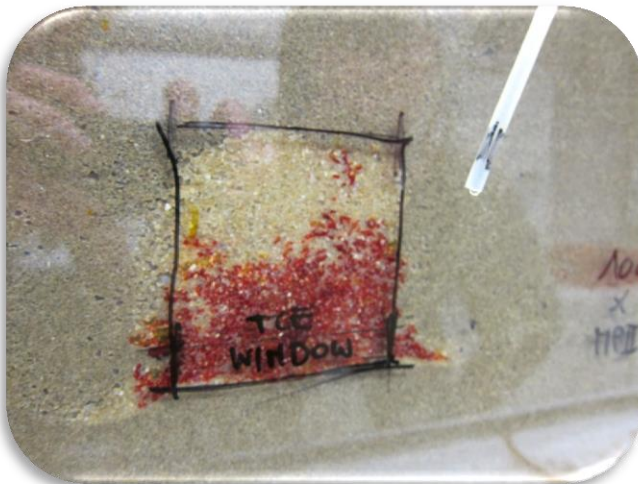


Abb. 48 Gefärbtes TCE in einem grobkörnigerem Bereich des Boden.

Die Injektion des TCEs wurde an der TU-Graz, wie in Abb. 48 dargestellt, eingebaut. Im Zuge dieses Versuches, bei dem unter anderem die Ausbreitung des TCE's während der Injektion beobachtet wurde, wurde auch der Zeitpunkt bestimmt, nach dem TCE 35cm entfernt gemessen werden konnte. Dabei wurden zwei Tage ermittelt,



## PROBESÄULE

Anhand der Probesäule wurden Herstellungsparameter überprüft. Gleichzeitig stellte Sie einen Belastungstest im Hinblick auf auftretende Schwingungen durch Reflexion an der Boxwand und eine Dichtheitsüberprüfung dar.



Abb. 49 Freigelegte Probesäule



Abb. 50 Messpunktanordnung



Abb. 51 Einbau der Bodenluftabsaugung

## KONZENTRATIONSVERLAUF UND RETTUNGSVERSUCHE

Abb. 52 zeigt die vollständigen Messdaten aus dem Versuch in Graz. Erkennbar ist ein Konzentrationsanstieg in allen Messpunkten.

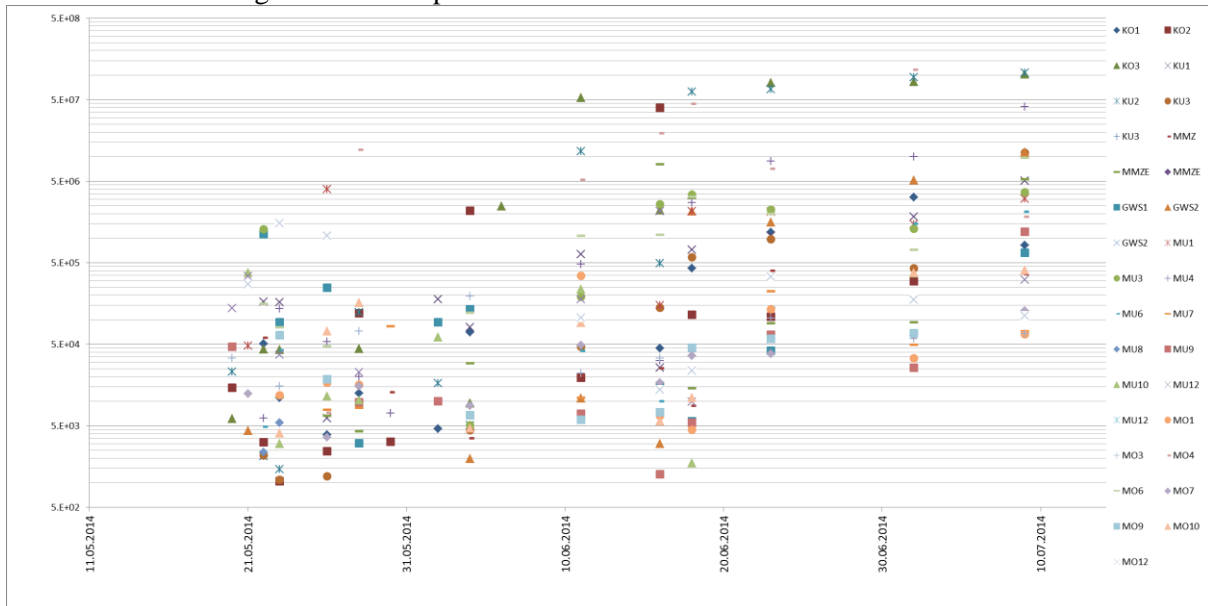


Abb. 52 Messdatendaten Versuch Graz

Abb. 53 zeigt die horizontale Ausbreitung im oberen Horizont

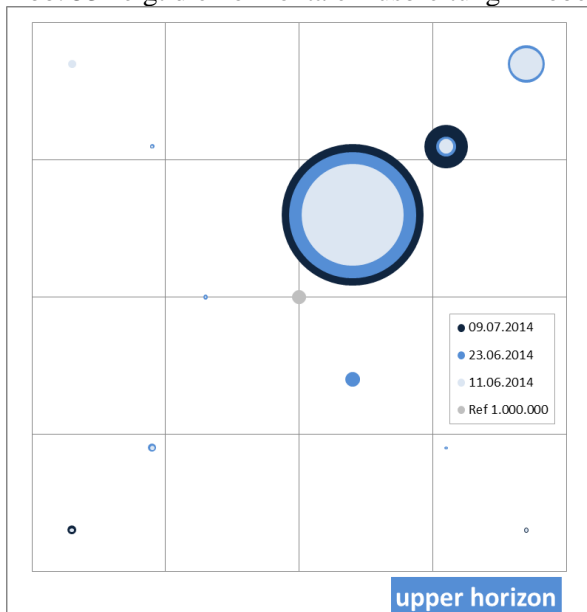


Abb. 53 TCE-Ausbreitung, oberer Horizont

Aufgrund der horizontalen Ausbreitung wurde versucht den Versuch zu retten, indem über gegenüberliegende Sicker- und Entnahmebrunnen (Abb. 54 und Abb. 55) eine Zirkulation des Grundwasserstromes aufgebaut werden sollte. Die für Feinsande übliche Durchlässigkeit des Materials ließ diese Vorgangsweise durchaus erfolgversprechend erscheinen.



Abb. 54 Einbau Entnahmelanzen

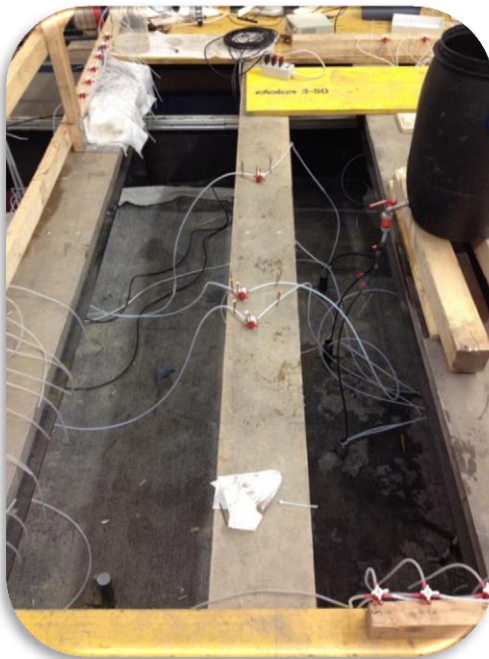


Abb. 55 Eingebaute Versickerungslanzen

Der Rettungsversuch scheiterte daran, dass selbst intermittierend, über Ausgleichsbehälter geführte Pumpen keinen kontinuierlichen Grundwasserstrom zwischen den Lanzen anregen konnten. Die Sickerlanzen liefen immer wieder über. Diese Situation wurde auch dadurch verschärft, dass das System geschlossen geführt werden musste, um unkontrolliertes Ausgasen des TCE zu vermeiden

# VERSUCH SEIBERSDORF

## VORVERSUCHE

Um die Probleme des Versuchs in Graz zu vermeiden, wurden für das neue Konzept Vorversuche in einer Kunststoffbox durchgeführt. So wurden zum Beispiel die Schichtung zweier Sande auf Ihre Filterstabilität überprüft und Salztracer für den Einsatz im Lysimeter erprobt.



Abb. 56 Einbau des Boxversuchs

Der Verlauf der TCE-Front zeigt den Konzentrationsverlauf im Boxversuch. Nach sechs Stunden hatte das TCE alle Punkte entlang der Stromlinie passiert.

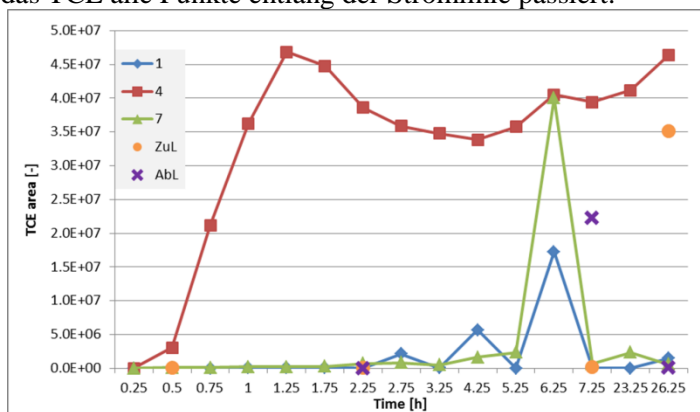


Abb. 57 Konzentrationsverlauf des TCEs in der Box

## EINBAU

Im Folgenden finden sich einige Bilder von den Einbauarbeiten in Seibersdorf.



Abb. 58 Herstellen einer ebenen Oberkante des GW-Stauers



Abb. 59 Einbau der TCE-Injektionsleitungen



Abb. 60 Fertiggestellter GW-Leiter

## DURCHFLUSS

Der Durchfluss in den einzelnen Kammern wurde über die Wasserspiegeldifferenz zwischen den horizontalen Filterrohren eingestellt, wie in Abb. 62 dargestellt.

Grundsätzlich war das Bestreben die Kammern nach einmaligem Einstellen des Durchflusses möglichst unberührt über die Versuchszeit zu lassen. In der Praxis hat sich das als nicht umsetzbar erwiesen, da die Durchflüsse teils stark schwankten. Besonders bemerkbar machte sich dabei der DSV-Einsatz.

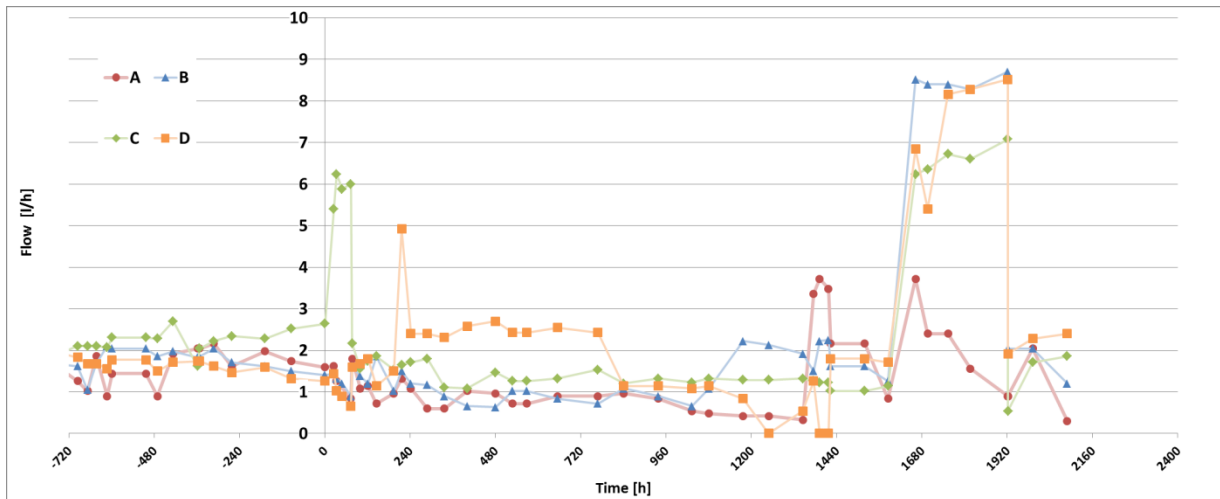


Abb. 61 Durchflussmenge über den Versuchszeitraum

Die Spiegeldifferenzen korrespondierten gut mit den Durchflussmengen. Lediglich in der Kammer A kam es im Laufe der Zeit zur Verstopfung ohne nachweislichen Grund.

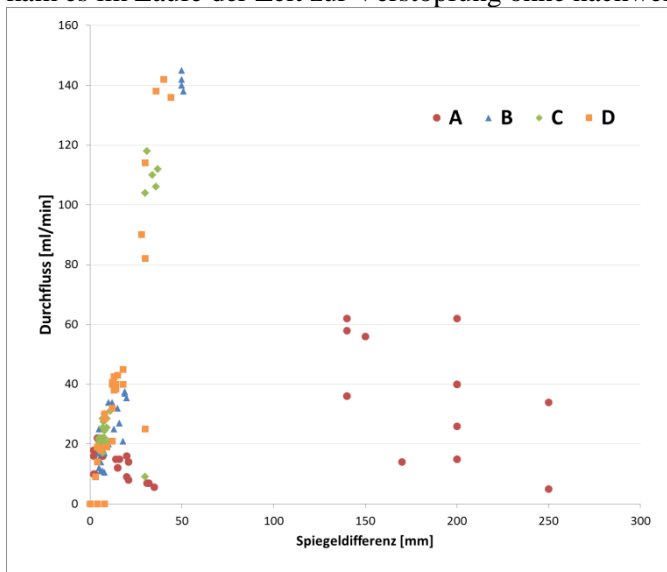


Abb. 62 Korrelation Spiegeldifferenz und Durchfluss

## KONZENTRATIONSVERLÄUFE

Auf den folgenden zwei Seiten sind die vollständigen Daten aus dem Versuch in Seibersdorf dargestellt A und C stellen dabei die unbehandelt Boxen dar, B und D wurden mit Fe-Suspension behandelt.

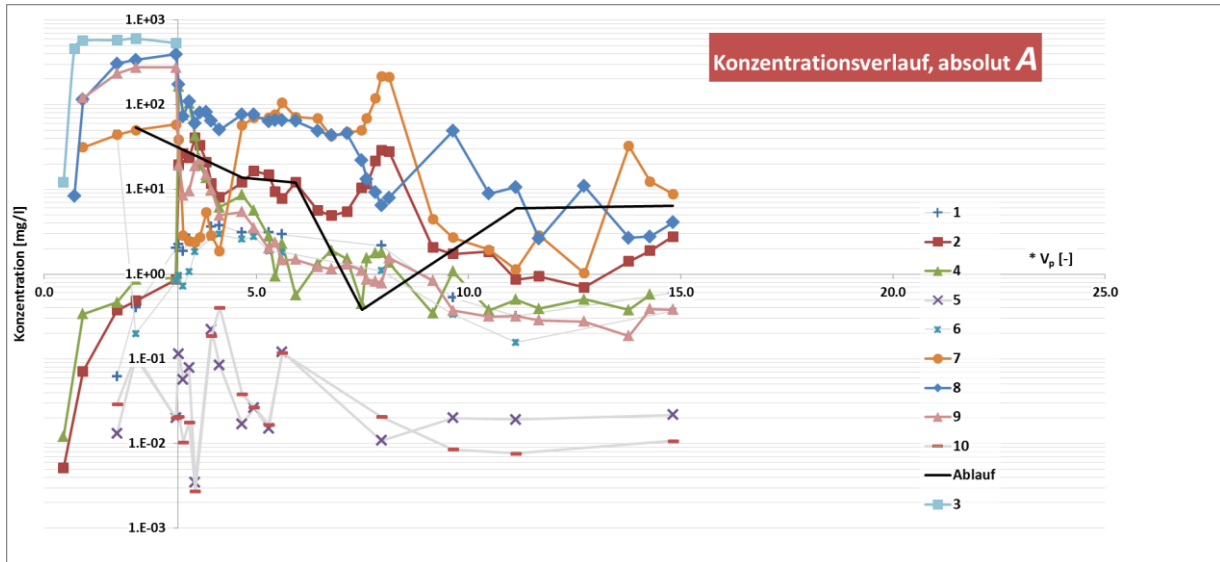


Abb. 63 Konzentrationsverlauf in Kammer A

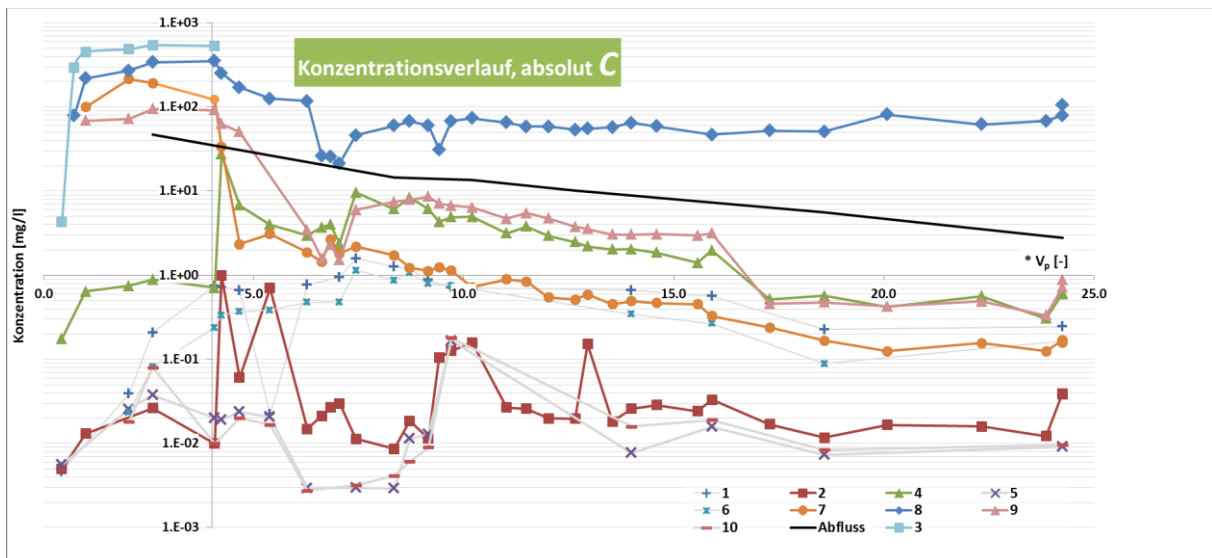


Abb. 64 Konzentrationsverlauf in Kammer C



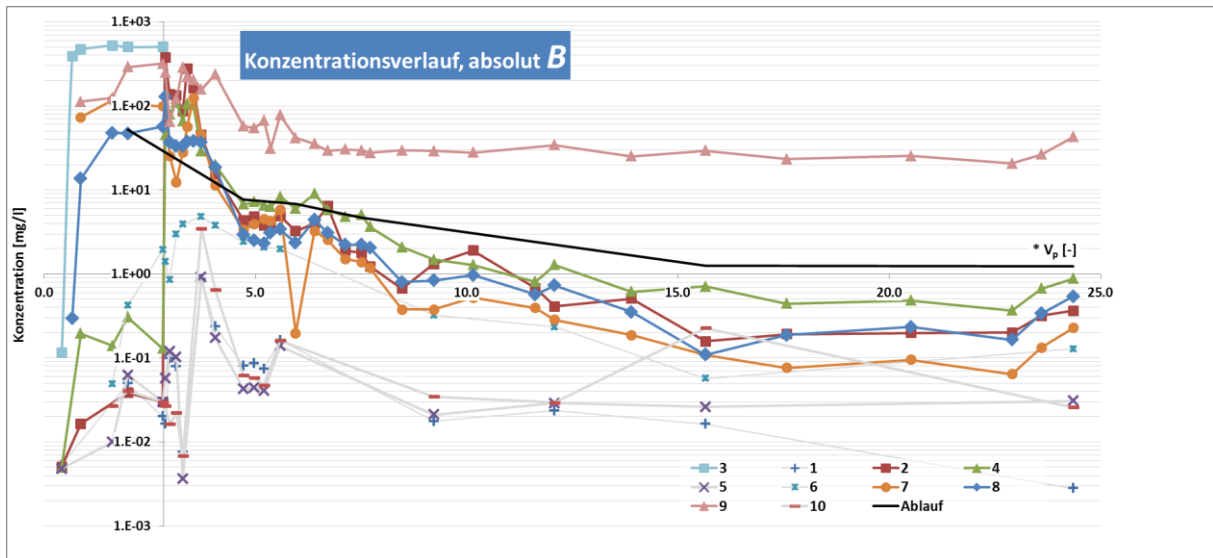


Abb. 65 Konzentrationsverlauf in Kammer B

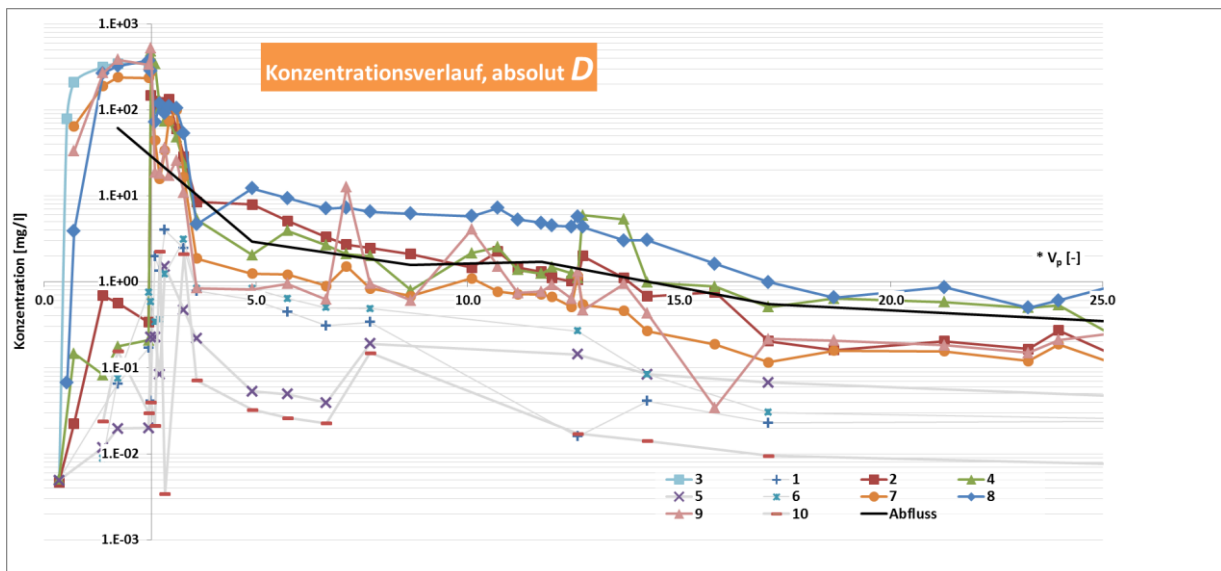


Abb. 66 Konzentrationsverlauf in Kammer D

## KONZENTRATIONSVERLÄUFE EINZELNER MESSPUNKTE IM DIREKTEN VERGLEICH

Die nachstehenden Konzentrationsverläufe zeigen einen direkten Vergleich der Kammern in einzelnen Messpunkten. Ersichtlich wird dabei, dass die Beurteilung einer Sanierungsmaßnahme über nur einen Messpunkt die Situation nicht richtig darstellt.

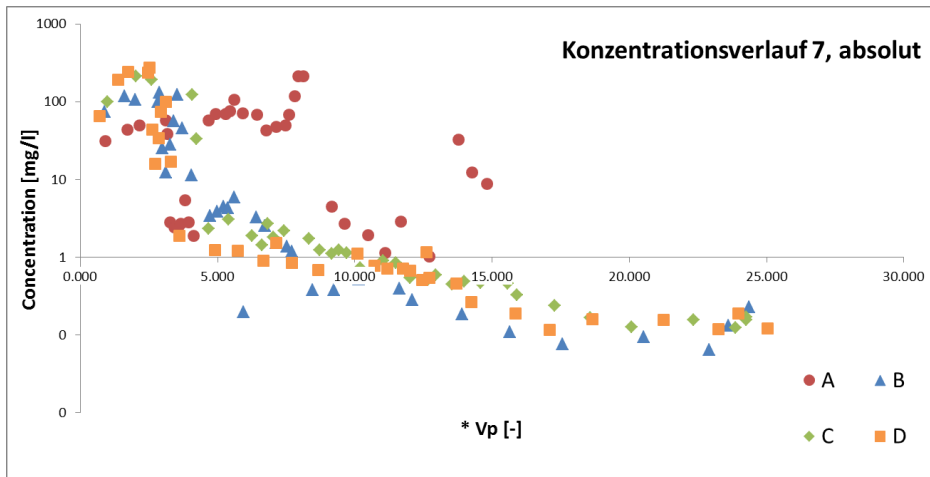


Abb. 67 Konzentrationsverlauf bei Messpunkt 7 in den vier Kammern

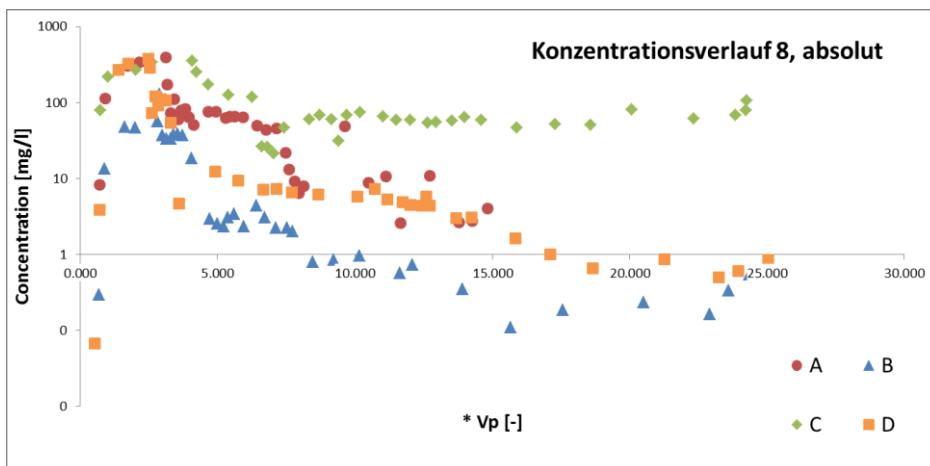


Abb. 68 Konzentrationsverlauf bei Messpunkt 8 in den vier Kammern

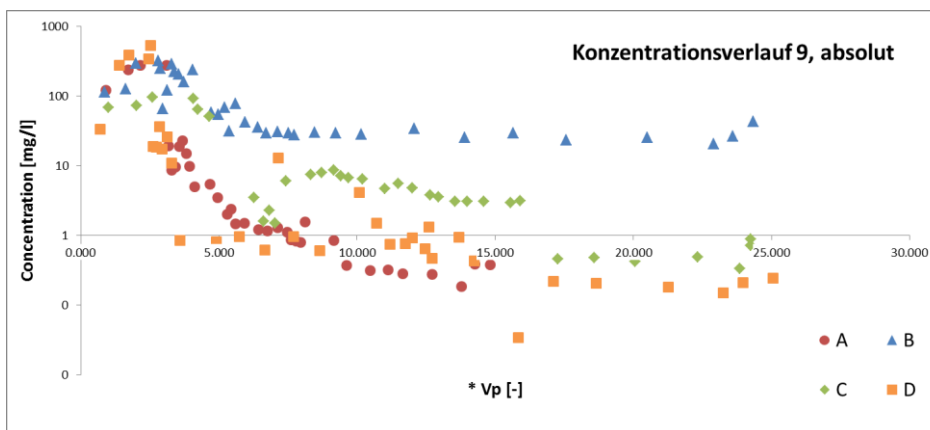


Abb. 69 Konzentrationsverlauf bei Messpunkt 9 in den vier Kammern



**MINISTERIUM  
FÜR EIN  
LEBENSWERTES  
ÖSTERREICH**

[bmlfuw.gv.at](http://bmlfuw.gv.at)

## **FÜR EIN LEBENSWERTES ÖSTERREICH.**

**UNSER ZIEL** ist ein lebenswertes Österreich in einem starken Europa: mit reiner Luft, sauberem Wasser, einer vielfältigen Natur sowie sicheren, qualitativ hochwertigen und leistbaren Lebensmitteln.  
Dafür schaffen wir die bestmöglichen Voraussetzungen.

**WIR ARBEITEN** für sichere Lebensgrundlagen, eine nachhaltige Lebensart und verlässlichen Lebensschutz.



**MINISTERIUM  
FÜR EIN  
LEBENSWERTES  
ÖSTERREICH**

bmlfuw

[bmlfuw.gv.at](http://bmlfuw.gv.at)