

# Langzeitstabilität und -reaktivität von Fe<sup>0</sup>-Partikeln zur Grundwassersanierung

*André Matheis, Cjestmir de Boer, Norbert Klaas, Jürgen Braun*

Universität Stuttgart

Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung

Abteilung VEGAS

# Behandelbares Schadstoffspektrum mit Fe<sup>0</sup>

## Halogenierte Kohlenwasserstoffe

- Chlorierte Ethene – PCE, TCE, DCE, VC

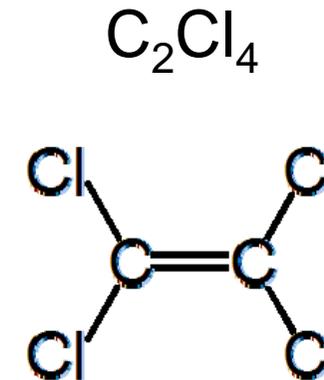
## Organische Verbindungen

- Pestizide (Lindan, DDT)
- TNT

## Anorganische Verbindungen

- Dichromat, Perchlorat, Nitrat
- Schwermetalle
- Quecksilber, Cadmium, Blei

Modellkontaminant



Reaktionsgleichung für PCE



# Prinzip der Schadstoffreduktion durch Fe<sup>0</sup>

---

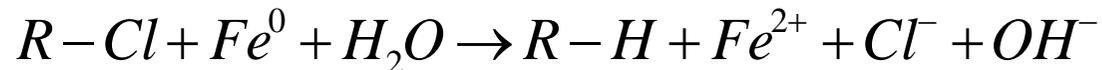
- Fe<sup>0</sup> wirkt als Elektronendonator

→ „Motor“ der Dechlorierung von CKW

1 mol PCE = 4 mol Fe<sup>0</sup>

1 g PCE = 1,37 g Fe<sup>0</sup>

Reaktionsgleichung für CKW



## Einflussfaktoren auf die Langzeitstabilität und -reaktivität

- Grundwasserchemismus (z.B. pH-Wert)
- anaerobe Korrosion

# Langzeituntersuchungen: Methoden

## Batchversuche

- Screening: Vergleich Fe<sup>0</sup>-Partikeln
- einfache Reproduzierbarkeit
- geschlossenes System
- optimaler Kontakt zwischen den Partikeln und Schadstoff
- nur Langzeitreaktivität
- unnatürliches pH-Wert Milieu  
→ nachteilig für Korrosionsraten
- nicht übertragbar für Feldanwendung

## Säulenversuche

- Langzeitstabilität und -reaktivität von Fe<sup>0</sup>-Partikel unter naturnahen Bedingungen
- erfassbare Randbedingungen
- Erhöhung Stabilität durch pH Kontrolle  
→ Lebensdauer  
→ Wirtschaftlichkeit
- übertragbare Daten für Feldanwendung (numerische Modellierung)

# Langzeitreaktivität – Batchversuche

## Ziele

- Screening: Vergleich Fe<sup>0</sup>-Partikeln
- Reaktivitätsuntersuchung ohne pH Kontrolle
- Abbaukonstanten
- Zwischen- und Nebenprodukten
- Stöchiometrie (Fe<sup>0</sup> zu Schadstoff)



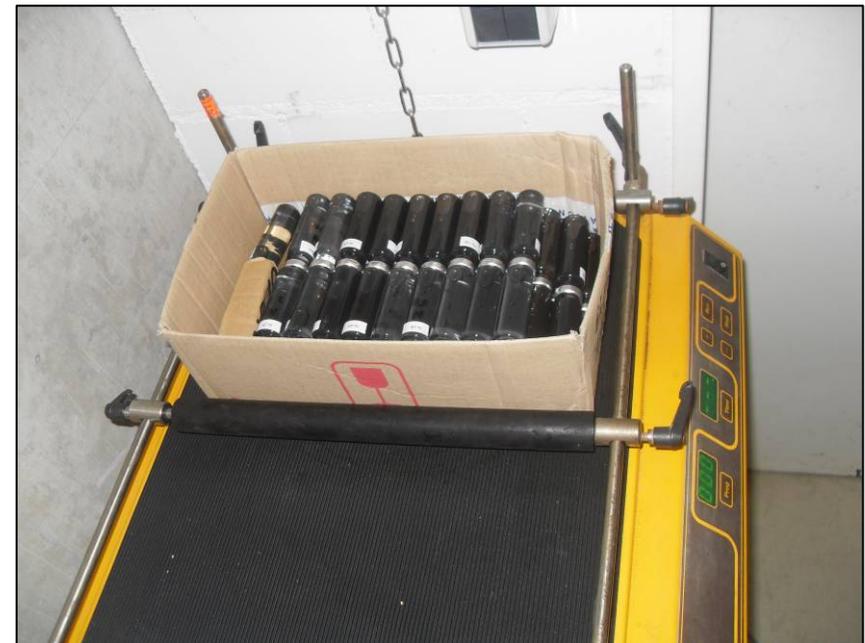
# Langzeitreaktivität – Batchversuche

## Versuchsbedingungen

- Einzelansätze, für jede Probennahme eine separate Probe
- Durchmischung via Schüttler
- Dauer: ca. 2 Monate

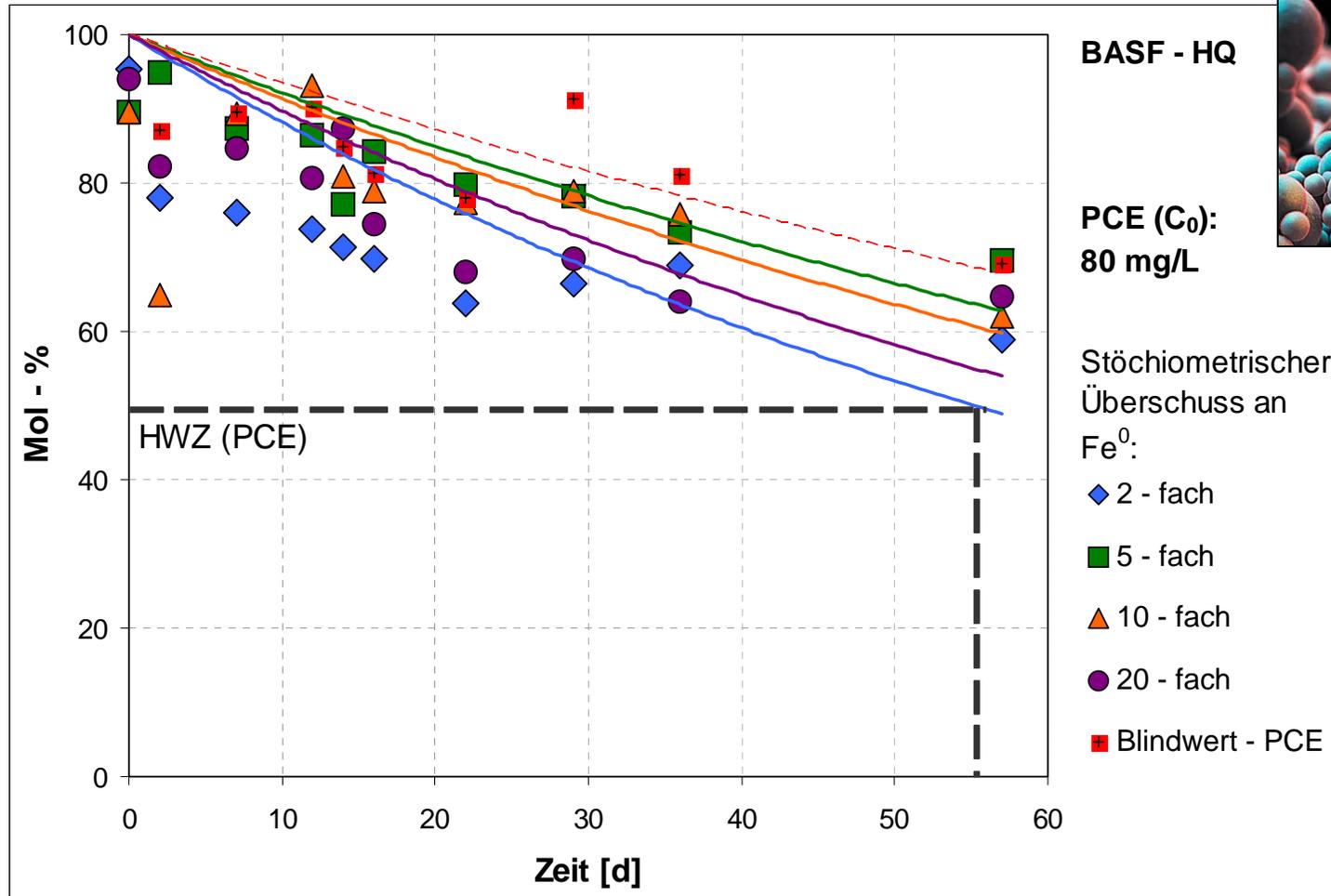
### Einzelansatz:

- 18 ml Probenvolumen
- PCE ( $C_0$ ): 80 mg/L
- Fe<sup>0</sup> stöchiometrisch zu PCE: 2x, 5x, 10x, 20x



# Langzeitreaktivität – Batchversuche

## Abbaugeschwindigkeit von PCE



www.sciencephoto.com

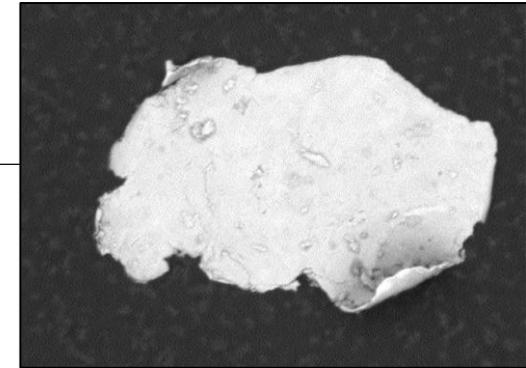
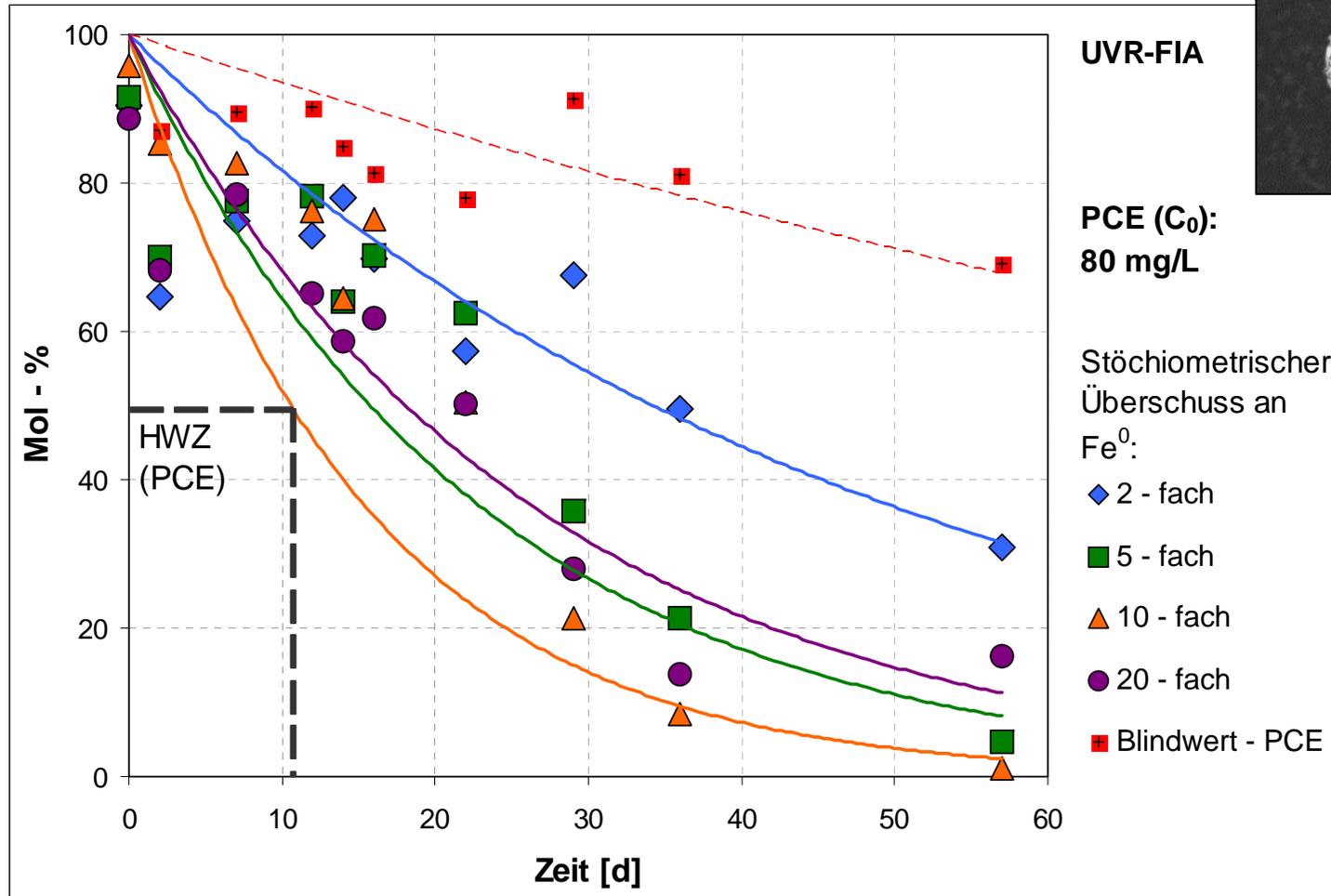
sphärisch

$D_{50} = 2 \mu\text{m}$

$a_S = 0,4 \text{ m}^2/\text{g}$

# Langzeitreaktivität – Batchversuche

## Abbaugeschwindigkeit von PCE



Quelle: UVR-FIA

plattig

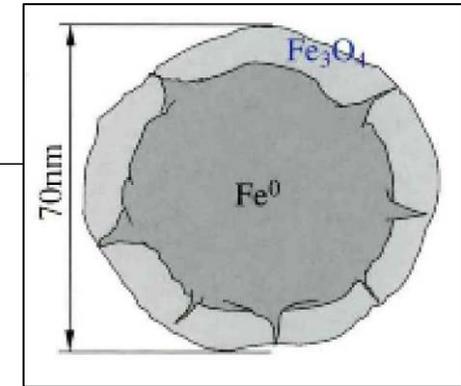
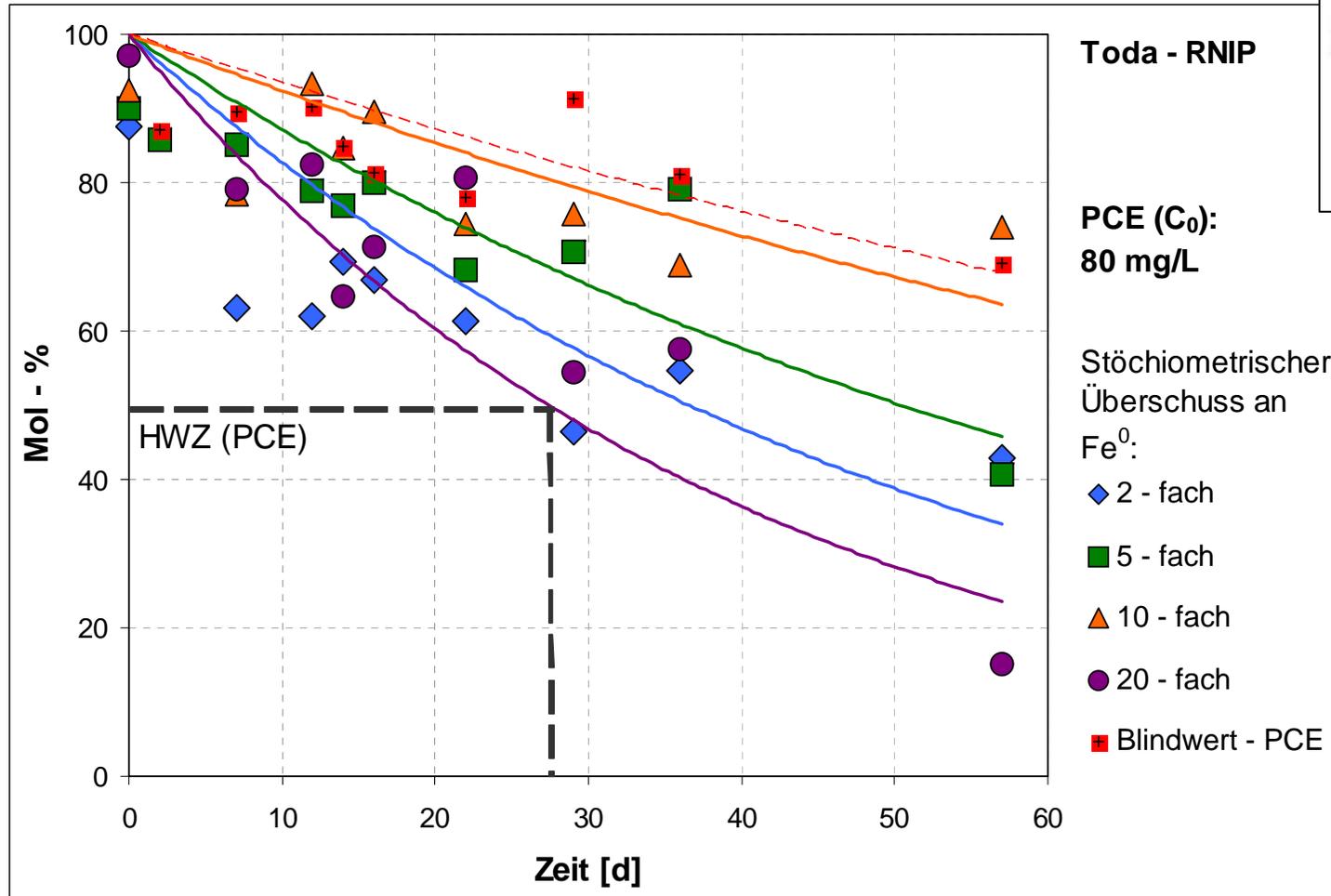
$D_{50} = 900 \text{ nm}$

$a_s = 1,3 \text{ m}^2/\text{g}$

Dicke ~ 70 nm

# Langzeitreaktivität – Batchversuche

## Abbaugeschwindigkeit von PCE



Quelle: Toda

sphärisch

$D_{50} = 70 \text{ nm}$

$a_S = 30 \text{ m}^2/\text{g}$

oberflächenstabilisiert:

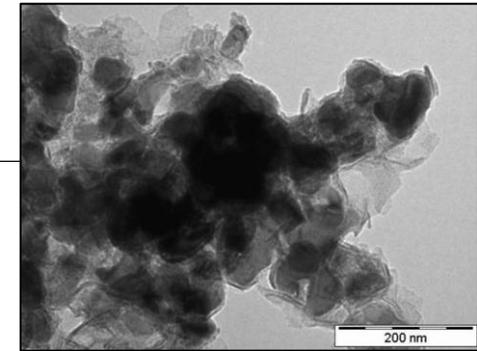
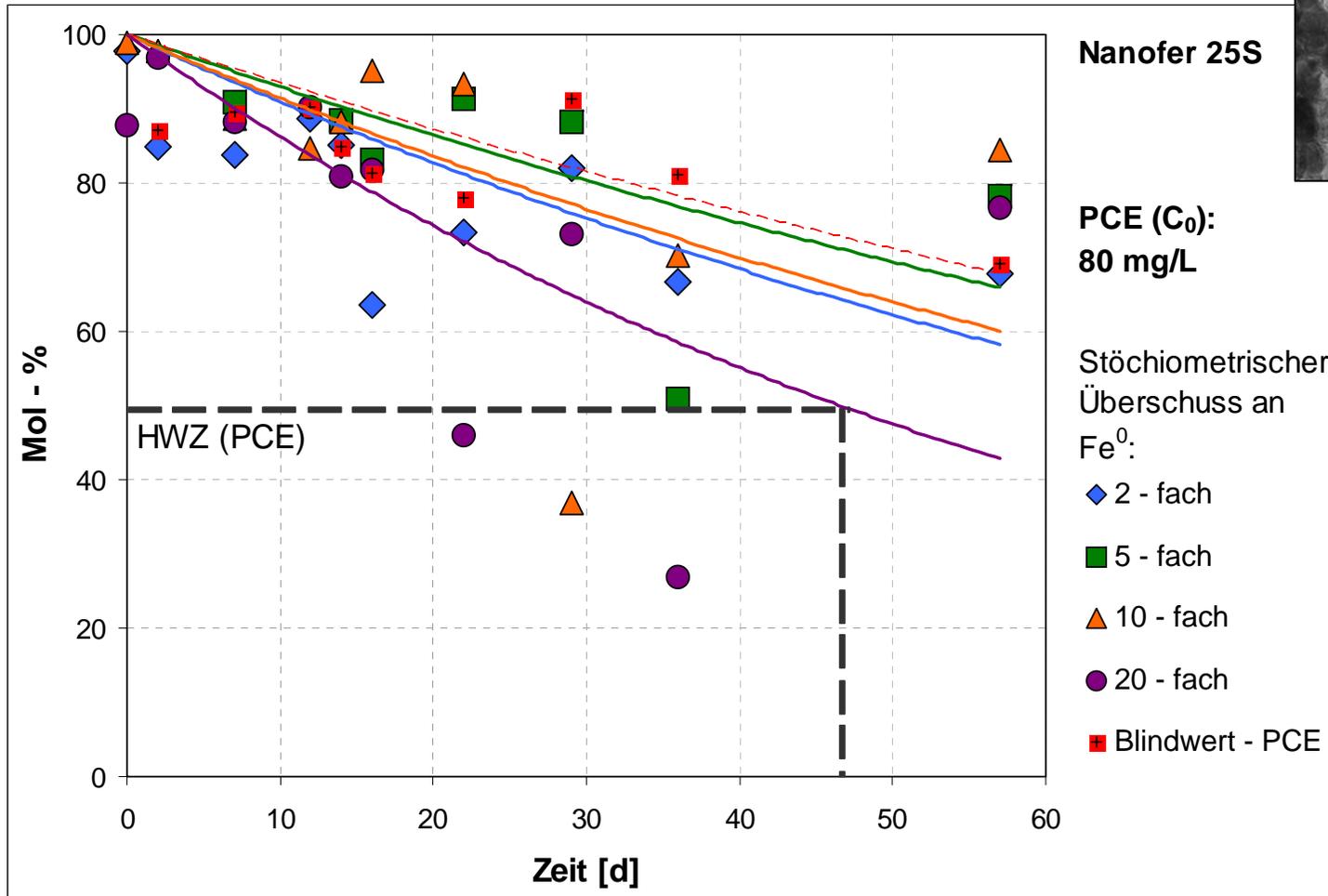
Hülle aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Kern aus  $\text{Fe}^0$

Tenside

# Langzeitreaktivität – Batchversuche

## Abbaugeschwindigkeit von PCE



Quelle: Nano Iron

sphärisch

$D_{50} < 50 \text{ nm}$

$a_s > 25 \text{ m}^2/\text{g}$

oberflächen-  
stabilisiert:

Hülle aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Kern aus Fe<sup>0</sup>

Surfactants

# Langzeitreaktivität – Batchversuche

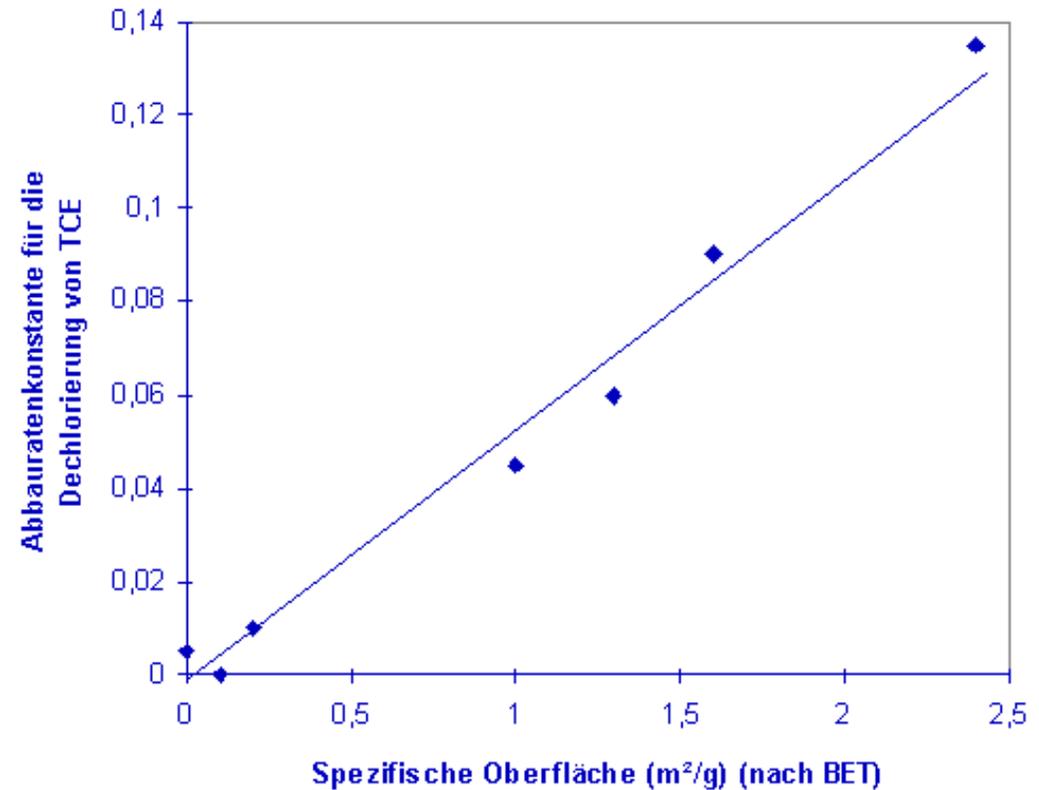
## Dechlorierung von CKW

- direkte Proportionalität zwischen

Abbaurrate ( $k_{SA}$ )  
+  
spezifischer Oberfläche ( $a_S$ )

(MATHESON & TRATNYEK: 1994)

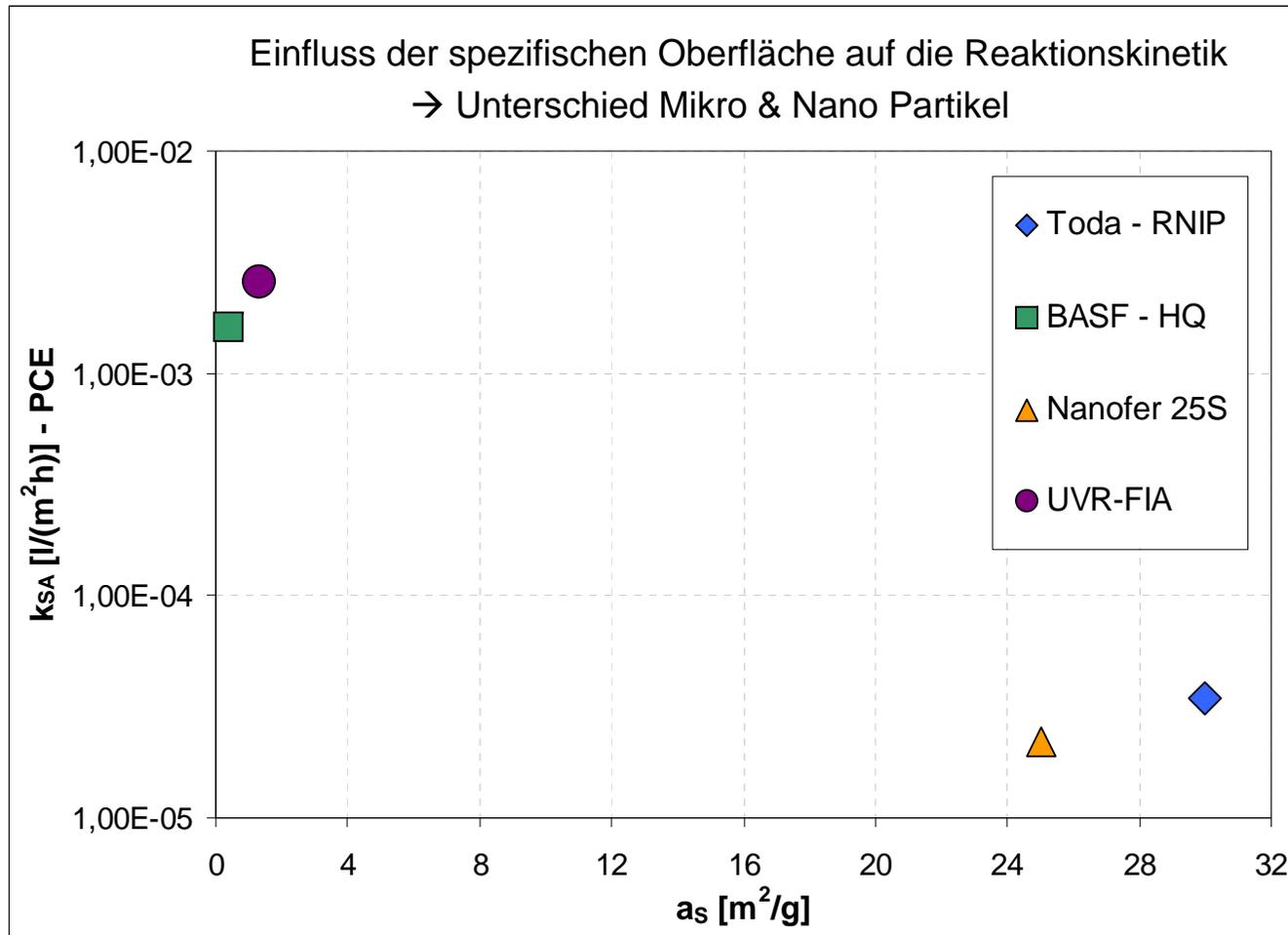
(SIVAVEC & HORNEY: 1995)



Quelle: LUBW (1997)

# Langzeitreaktivität – Batchversuche

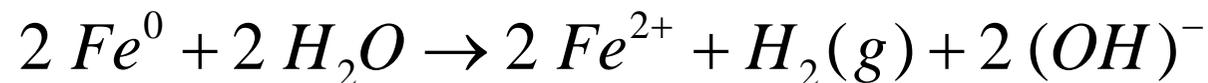
- lineare Beziehung zwischen Oberflächenkonzentration ( $\text{Fe}^0$ -Oberfläche pro  $\text{m}^2/\text{L}$ ) und der Abbauratenkonstante  
(SIVAVEC & HORNEY: 1995)



# Fazit: Langzeitreaktivität – Batchversuche

---

- reproduzierbare Methode um die Partikel-Reaktivität zu vergleichen (Screening)
- hoher stöchiometrischer Überschuss an  $Fe^0$  zeigt nicht die beste Abbauleistung  
→ Agglomeration und Sedimentation von  $Fe^0$ -Partikeln
- wichtiger Parameter für die Abbauraten ist die spez. Oberfläche der  $Fe^0$ -Partikel  
→ oberflächenstabilisierte Partikel ( $nFe^0$ ) zeigen reduzierte Reaktivität
- Untersuchung der anaeroben Korrosion nur eingeschränkt möglich  
→ pH-Wert Erhöhung durch  $OH^-$  Produktion



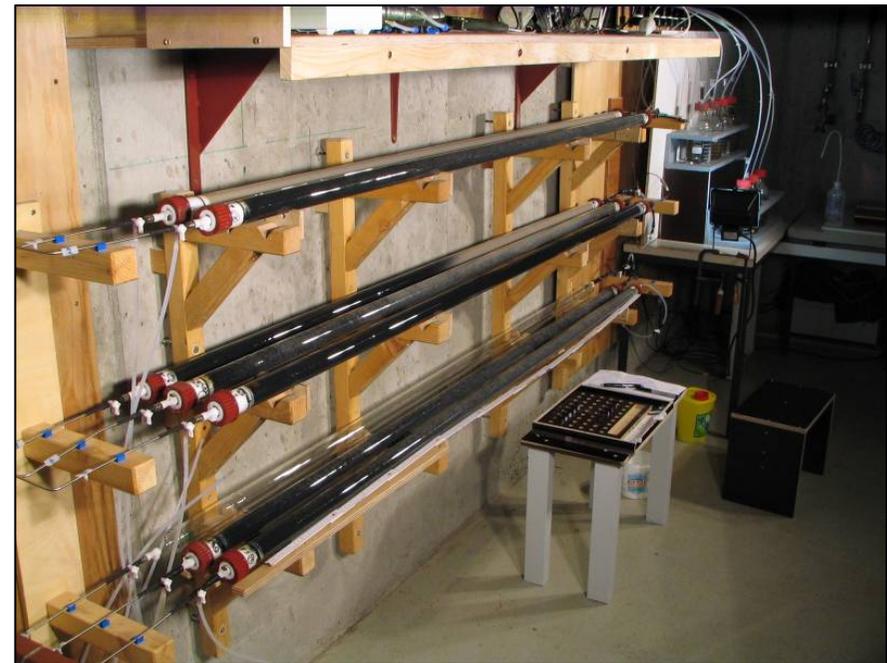
- Batchversuche nicht ausreichend zur Untersuchung des Langzeitverhaltens

**→ Säulenexperimente sind notwendig!**

# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

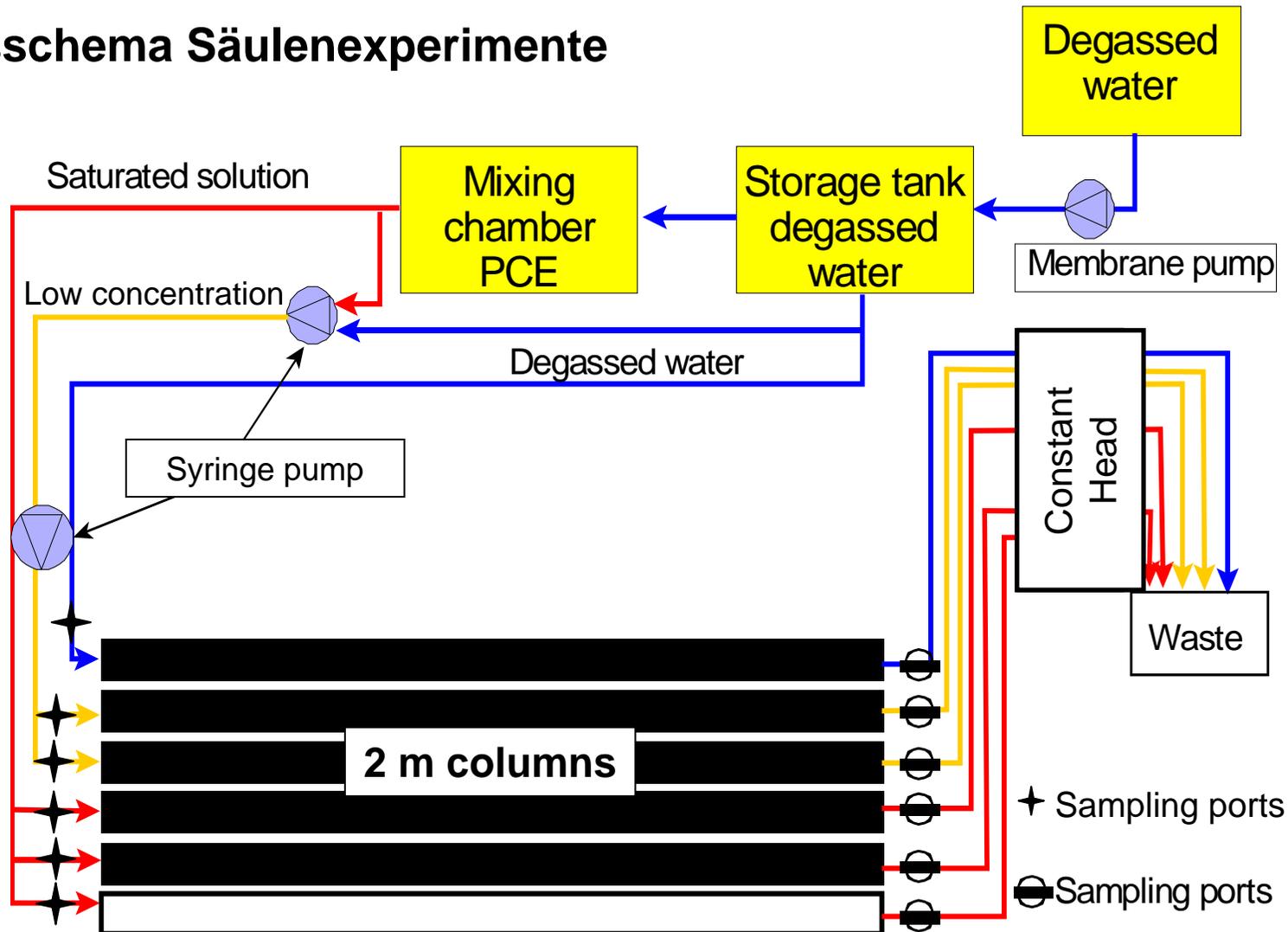
## Horizontale 1-D Säulenexperimente

- poröses Medium
- kontrollierte Anfangs- und Randbedingungen
  - langsamer und konstanter Durchfluss
  - entgastes Wasser
  - konstante Temperatur
- langzeitstabiler Versuchsaufbau



# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

## Fließschema Säulenexperimente



# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

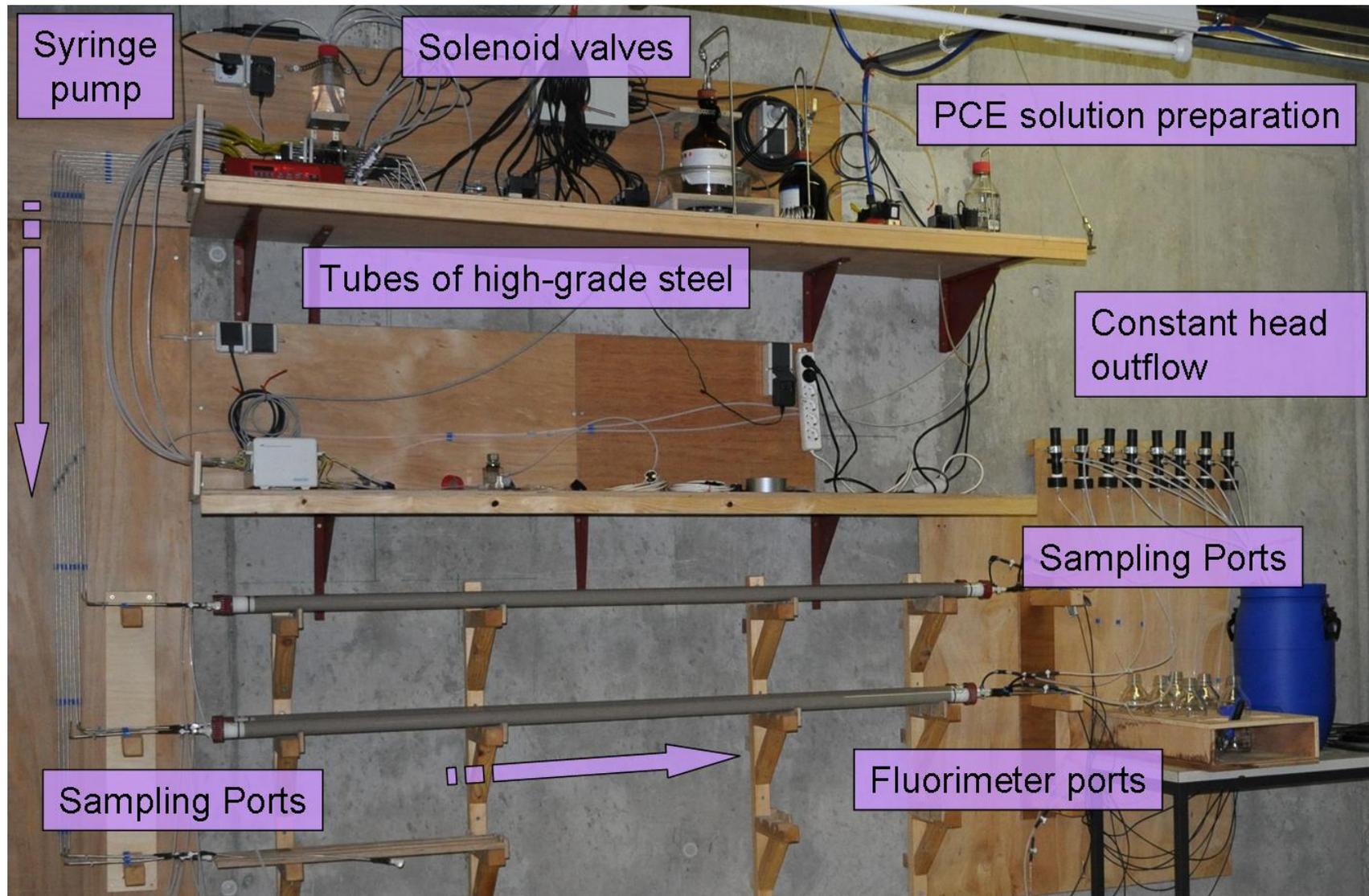
## Langzeit-Säulenexperimente

- Testpartikel (nFe<sup>0</sup>): Nano Iron – *Nanofer 25S*
- Versuchsdauer: ca. 2 Monate



Column-Exp_NAPASAN_01_Plume				NAPASAN - 16.11.2010
Port	Anfangsbedingung Säule	Durchströmung	Säule #	Experiment-Beschreibung
1	nur poröses Medium	PCE-Lösung	1	Blindwert
2	nFe-Suspension	PCE-Lösung	2	Langzeitstabilität und Reaktivität
3	nFe-Suspension + Ca(OH) <sub>2</sub>	PCE-Lösung	3	Reduzierung anaerobe Korrosion
4	nFe-Suspension	PCE-Lösung	4	Langzeitstabilität und Reaktivität
5	nFe-Suspension + Ca(OH) <sub>2</sub>	PCE-Lösung	5	Reduzierung anaerobe Korrosion
6	--	--	--	--
7	nFe-Suspension	entgastes Wasser	6	Blindwert + <b>Stabilität</b>
8	nFe-Suspension	entgastes Wasser	7	Blindwert

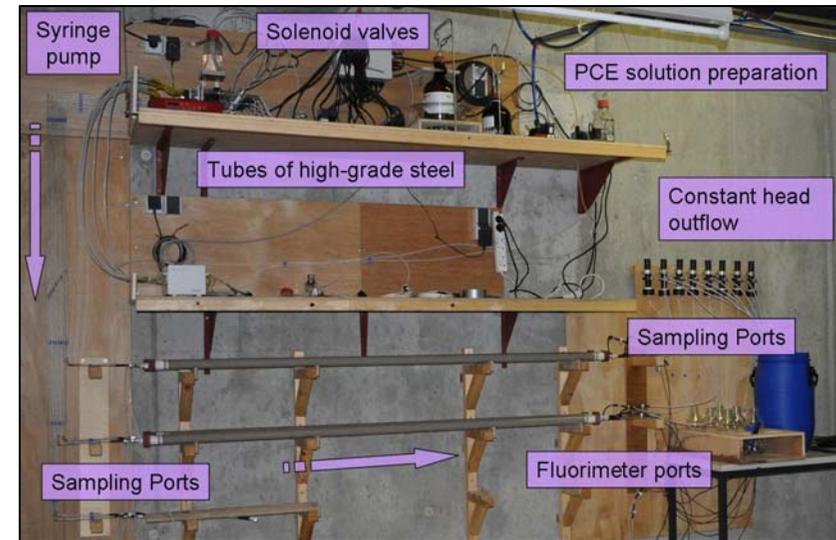
# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche



# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

## Ziele

- Charakterisierung von Fe<sup>0</sup>-Partikeln
- Erfassung der anaeroben Korrosion
- Erfassung Neben- oder Zwischenprodukten
- Abbauleistung der Fe<sup>0</sup>-Partikeln unter Feldbedingung (Reaktivität)
- Ermittlung Verbrauch an Kalk um anaerobe Korrosion zu kontrollieren
- übertragbare Daten für Modellierung der Feldanwendung



# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Säulen mit  $L = 2\text{ m}$  und  $ID = 3,6\text{ cm}$

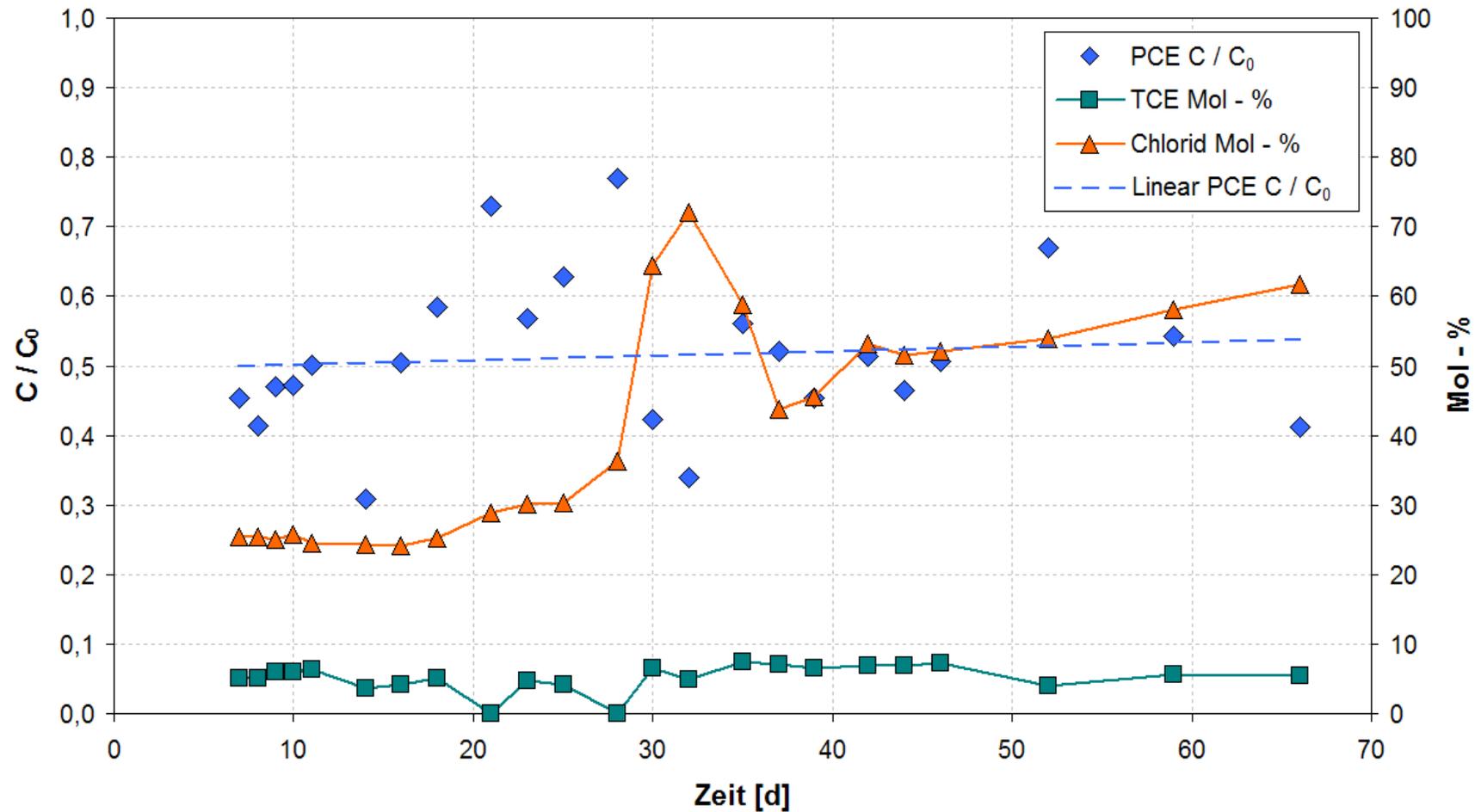
## Versuchsbedingungen

- Durchfluss: ca. 200 ml pro Tag
- Abstandsgeschwindigkeit: 0,5 m/d
- Konzentration der PCE-Lösung:  $C_0 = 75\text{ mg/L}$   
→ ca. 1 g PCE in 2 Monaten
- $n\text{Fe}^0$  in Säule: ca. 14 g  
→ 10 facher stöchiometrischer Überschuss an  $\text{Fe}^0$
- pH-Wert Erhöhung: Branntkalk in Fe-Suspension



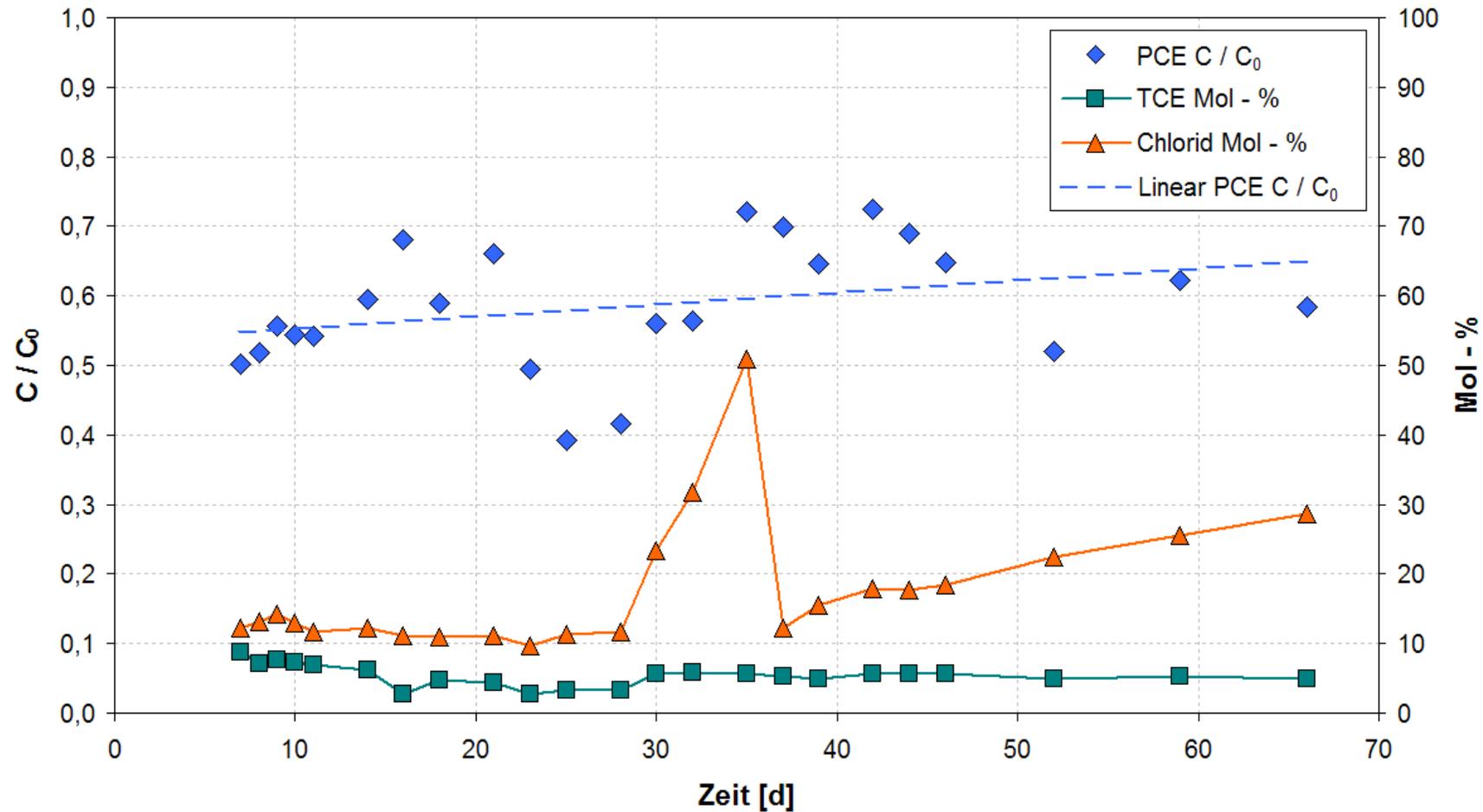
# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Anfangsbedingung Säule	Durchströmung	Säule #	Experiment-Beschreibung
nFe-Suspension	PCE-Lösung	2	Langzeitstabilität und Reaktivität



# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

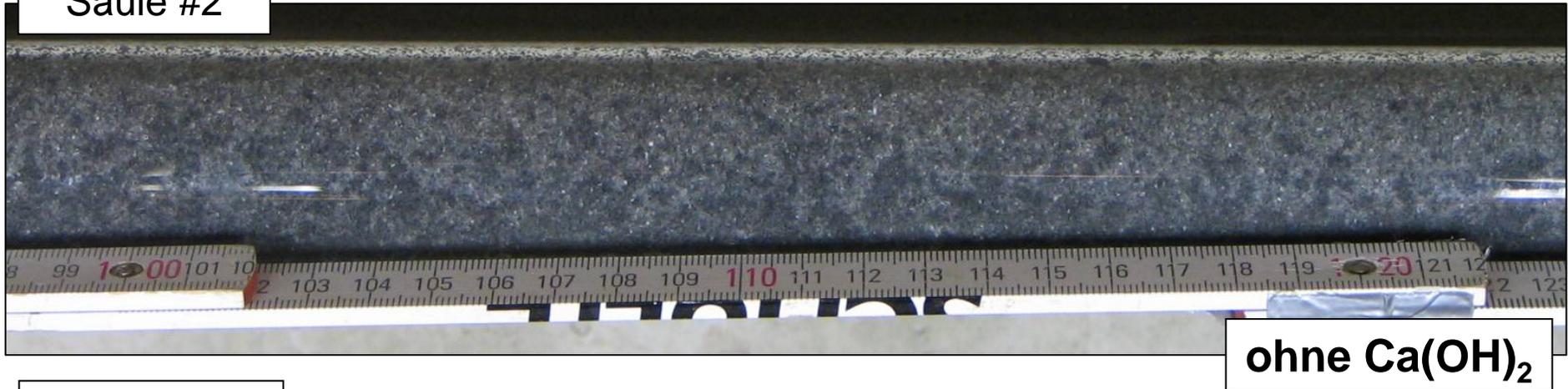
Anfangsbedingung Säule	Durchströmung	Säule #	Experiment-Beschreibung
nFe-Suspension + Ca(OH) <sub>2</sub>	PCE-Lösung	5	Reduzierung anaerobe Korrosion



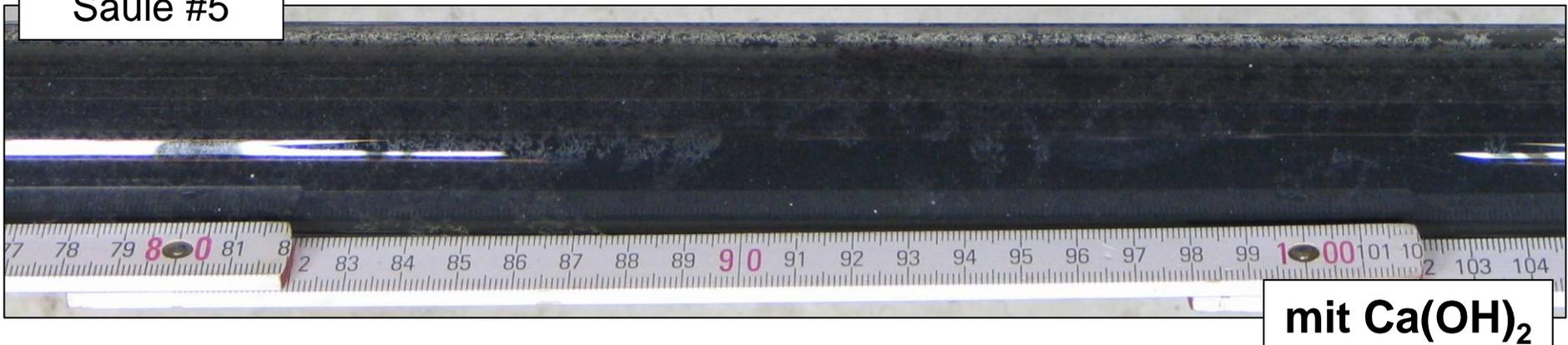
# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Säulen nach 12 Tagen mit und ohne Calciumhydroxid

Säule #2



Säule #5

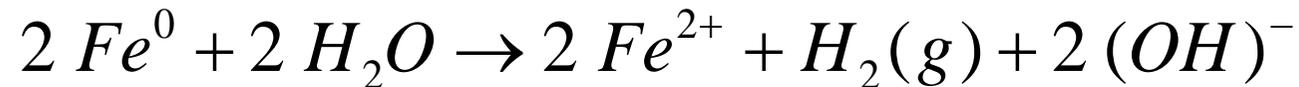


# Langzeitstabilität – Säulenversuche

---

Untersuchung der Langzeitstabilität von  $n\text{Fe}^0$  ohne PCE Abbau  
(**anaerobe Korrosion**)

- $\text{Fe}^0$  ist in Wasser und bei neutralem pH-Wert nicht stabil



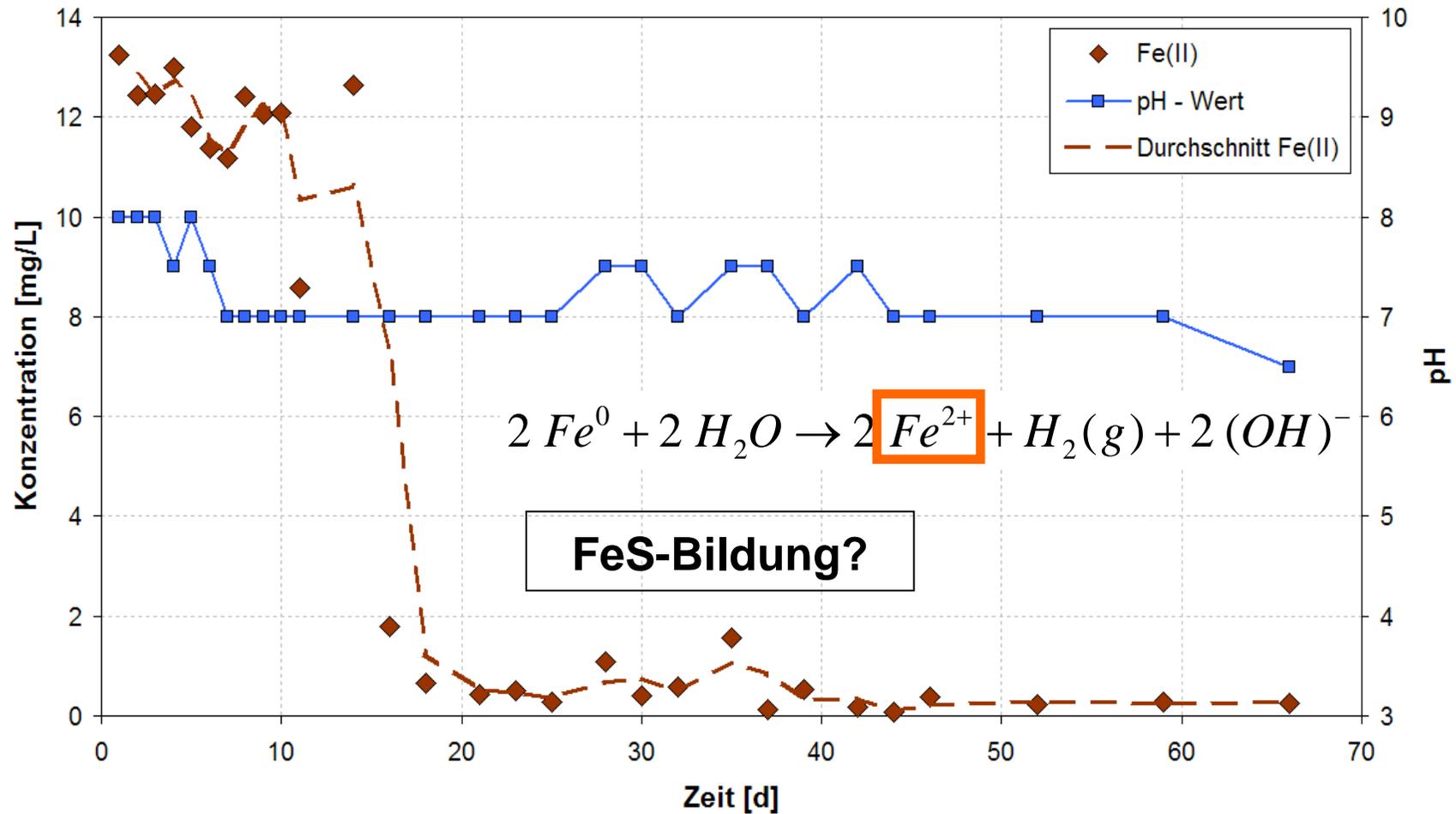
- Haupteinflussfaktor ist der pH-Wert

→ FeS-Bildung?

(30 mg/L Sulfat im Bodenseewasser)

# Langzeitstabilität – Säulenversuche

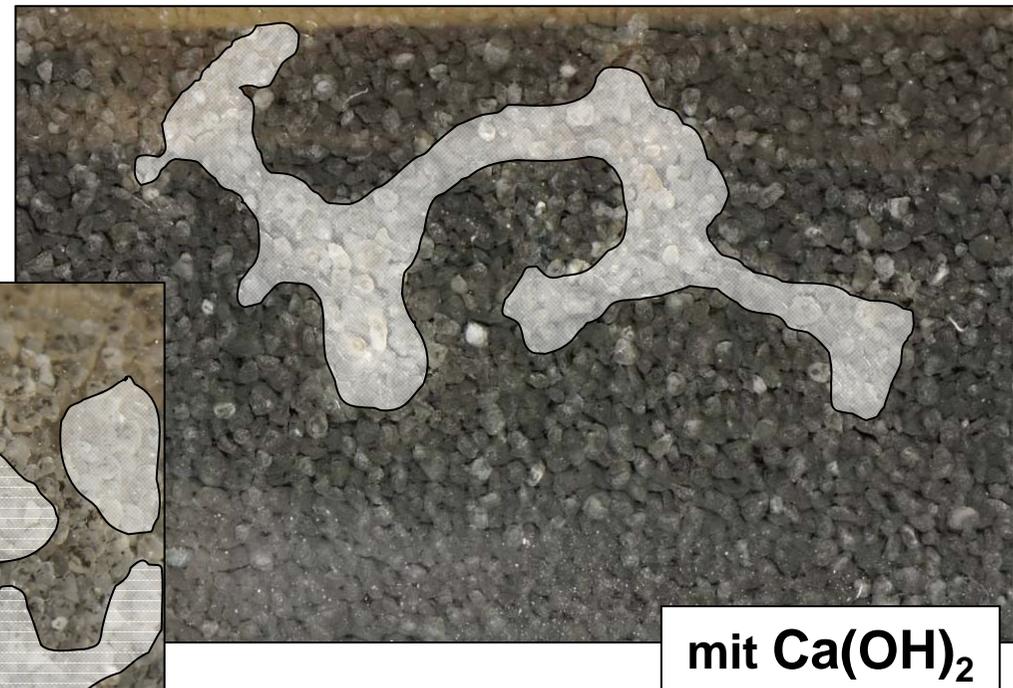
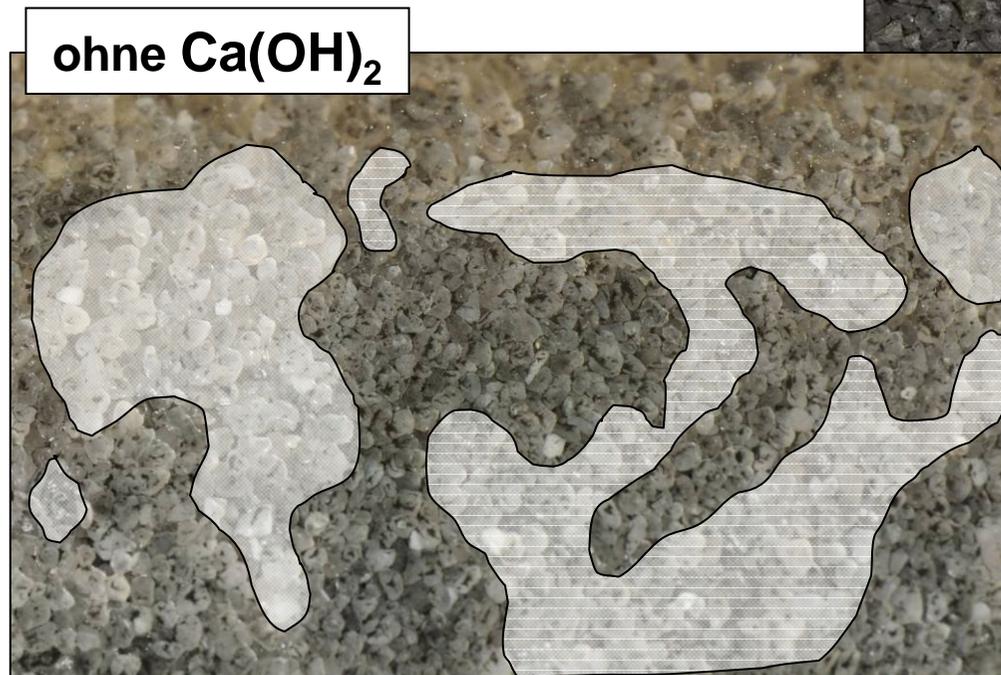
Anfangsbedingung Säule	Durchströmung	Säule #	Experiment-Beschreibung
nFe-Suspension	entgastes Wasser	6	Blindwert



# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

## Vergleich Säulen mit und ohne Branntkalk

→ Problem: Verstopfung der Poren durch Gasphase ( $H_2$ )



→ deutlich geringere Produktion von Wasserstoff

# Fazit: Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

---

- Partikel zeigen anhaltende Reaktivität von > 2 Monaten
  - starke anaerobe Korrosion während der ersten 14 Tagen
  - Wasserstoffbildung führt zu Verstopfung der Bodenporen und zur Kontaktminderung der Partikel mit Schadstoff
  - pH Wert Erhöhung durch Branntkalk:
    - Erhöhung der Stabilität (Lebensdauer der Partikel)
    - Reduzierung der Wasserstoffbildung (anaerobe Korrosion)
- aber:
- Abnahme der Reaktivität (PCE-Abbau ca. 50 % ohne, ca. 40 % mit CaO)
- Untersuchungsergebnisse sind signifikant für Feldanwendung
    - z.B. Zeitpunkt einer Reinjektion

# Fazit: Langzeitstabilität und -reaktivität von Fe<sup>0</sup>-Partikel

---

- Abbauleistung der Partikel via Batch-Screening
  - Charakterisierung und Vergleich der Partikel
  - pH Anstieg verhindert die Erfassung der anaeroben Korrosion
  - Fehlerquelle: Agglomeration & Sedimentation bei Erfassung der Abbauleistung
- Mikro-Partikel zeigen im Batch höhere Abbaukonstanten als Nano-Partikel
  - Nano: Surfactants verringern die reaktive Oberfläche, wirken aber stabilisierend
  - Mikro-Partikel nicht oberflächenstabilisiert
- naturnahen Bedingungen bei Säulenexperimente
  - anaerobe Korrosion verbraucht Fe<sup>0</sup> (Reduzierung durch pH Erhöhung)
  - oberflächenstabilisierte nFe<sup>0</sup>-Partikel sind über 2 Monate reaktiv (pH > 7)
- Langzeitverhalten der Fe<sup>0</sup>-Partikel wichtig für Feldanwendung
  - standortspezifische Verhältnisse müssen berücksichtigt werden, wie pH-Wert
  - Charakterisierung der Partikel notwendig (z.B. Verbrauch an Fe<sup>0</sup> im Feld)

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

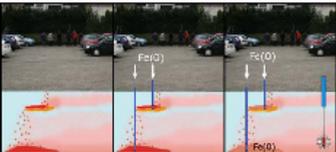


**NANOPARTIKEL ZUR GRUNDWASSERSANIERUNG**

**Einsatz von Nanopartikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen**

Projektkoordination: Jürgen Braun, Universität Stuttgart, VEGAS - Institut für Wasserbau  
juergen.braun@wv.uni-stuttgart.de      www.napasan.de

### Motivation



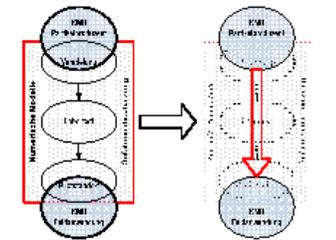
- ▶ Nanotechnologie zur In-Situ-Sanierung von Grundwasserleitern
- ▶ Weiterentwicklung der „passiven“ Sanierungstechnologie „Permeable Reactive Barriers“

**Vorteile:**

- Reaktivität von nano Fe(0) ca. 100 mal größer als die von Eisengranulat
- Sanierung von Schadstoffen auch in größeren Tiefen wirtschaftlich
- Anwendung auch unter Bebauung möglich
- Aktive Sanierung der Schadstoffquelle durch zielgerichtete Applikation und damit Verkürzung der Sanierungsdauer
- Großes Schadstoffspektrum behandelbar (leicht- und schwerflüchtige halogenierte organische Schadstoffe, Nitroaromate, Perchlorate sowie Schwermetalle)

### Ziele

**Brückenschlag KMU (Herstellung) – KMU (Anwendung) durch Universitäten und Forschungsinstitute**



- Kostengünstige Herstellung von geeigneten Nano-Fe-Partikeln
- Formulierung einer Trägersuspension unter Optimierung von Reaktivitäts- und Transportkriterien
- Nachweis der Mobilität und Ausbreitung der Partikel im Grundwasserleiter
- Nachweis von Reaktivität und Langzeitstabilität der Partikel
- Optimierung von Partikeln und Suspension unter Berücksichtigung ökonomischer und ökologischer Gesichtspunkte
- Nachweis der sicheren Anwendung beim Feldstandort

### Meilenstein

nach 18 Monaten:

- Herstellung von 10 kg Nano-Fe(0)-Partikeln
- Transport der Nano-Fe-Partikeln über eine Distanz von 2 m

### Arbeitspakete

#### Arbeitspaket I – Produktion

- Herstellung von Nano-Fe-Partikeln ✓
- Modifizierung der Partikeloberfläche zur Stabilisierung von Suspensionen ✓
- Charakterisierung der Partikel
- Risikomanagement Human- und Ökotoxikologie (Akzeptanz)

TU Berlin (Sprecher: M. Jekel), UVR-FIA, KWI, TZW, RWTH

#### Arbeitspaket II – Transport & Reaktivität

- Transport über 2 m in Aquifermaterial ✓
- Bestimmung von Reaktionsrate, Abbauleistung, Meldeboiten
- Einfluss anaerober Korrosion auf Lebensdauer der Partikel
- Daten für numerische Modellierung (Injektionstechnik)
- Vorkonditionierung des Aquifers

VEGAS (Sprecher: J. Braun), CAU, TU Berlin, TZW, IBL

#### Arbeitspaket III – Monitoring

- Entwicklung und Bereitstellung von In-Situ-Messtechnik
- Nachweis der Verteilung von Fe(0)-Partikeln im Aquifer
- Nachweis der Langzeitverfügbarkeit von Fe(0)-Partikeln
- Monitoringkonzept für Feldinsatz ✓
- Messspulen-Prototyp für Labortests
- Anpassung an Bohrtechnik

VEGAS (Sprecher: N. Kiese), ITE, TU Berlin, geo-log, Hermes

#### Arbeitspaket IV – Numerische Modellierung

- Entwicklung und Kalibrierung numerischer Modelle zur Auslegung von Feldstandorten
- Simulation der Partikelausbreitung in Säulenversuchen ✓
- Modellgestützte Konzipierung von
  - Standorterkundung
  - Partikelinjektion
  - Monitoring-System

CAU (Sprecher: R. Köber), geo-log

#### Arbeitspaket V – Feldanwendung

- Standort ausgewählt ✓
- Hydrogeologische Erkundung ✓
- Erkundung der Ausdehnung des Schadstoffherdes
- Ermittlung optimaler Injektionstechniken
- wissenschaftliche Begleitung
- Monitoring während Injektion
- Langzeitüberwachung

geo-log (Sprecher: E. Marzec), IBL, VEGAS

### Projektpartner

1. Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, Versuchsanstalt zur Grundwasser- und Altlastensanierung  
Jürgen Braun, Norbert Kiese, André Matheis, Michael Schödel  

2. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Institut für Geowissenschaften - Angewandte Geologie  
Andreas Dahme, Ralf Köber, Tessa Gröbl, Gregor Harborth  

3. DECHEMA e.V., Geochemisches Institut (GWI), Frankfurt am Main  
Klaus-Michael Mergold, Ulrich Iwan, Jürgen Schuster  

4. geo-log GmbH, Braunschweig  
Axel Oppermann, Johannes Köhler, Eugenio Marz  

5. IBL - Umwelt- und Biotechnik GmbH, Heilbronn  
Tilo Schick, Stefan Nauck  

6. Universität Stuttgart, Institut für Theorie der Elektrotechnik (ITE)  
Wolfgang M. Ruster, André Bacher, Xia Li  

7. Hermes Messtechnik, Stuttgart  
Hubert Hermes  

8. RWTH Aachen, Institut für Umweltaufklärung – Ökotoxikologie  
Harner Holzer, Horst Meise, Andreas Schöley  

9. Technische Universität Berlin, Institut für Technische Umweltaufklärung  
Martin Jekel, Hendrik Pösch  

10. DGMW - Technologisches Wasser Umweltschutzkollegium und Altlasten, Karlsruhe  
Andreas Tietze, Katrin Schmitt, Heiko Schell  

11. UVR-FIA GmbH - Verfahrensentwicklung-Umweltschutztechnik-Recycling, Freilang  
André Kämpfer, Hans-Joachim Hengst, Ulrike Thümler  


gefördert von



Bundesministerium für Bildung und Forschung



GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium für Bildung und Forschung

