



Batchexperimente zur Untersuchung der Langzeitstabilität und der Reaktivität verschiedener Eisen-Partikeln zur Sanierung von LCKWs

Bachelorarbeit

an der Versuchseinrichtung zur
Grundwasser- und Altlastensanierung VEGAS

des Instituts für Wasser und Umweltsystemmodellierung
der Universität Stuttgart

vorgelegt von

Mu Huang

Matrikelnummer 2433374

Erstprüfer: Prof. Dr. A. Bárdossy
Zweitprüfer: Jürgen Braun, PhD

vorgelegt am 18. April 2012

Erklärung

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Mu Huang, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angeführten Hilfsmittel und Quellen verwendet zu haben.

Stuttgart den 18. April 2012

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Bachelorarbeit unterstützt haben.

Allen voran möchte ich meinen Eltern danken, die mich mein ganzes Leben lang unterstützt haben und ohne die ich es niemals bis hierher geschafft hätte.

Ein herzlicher Dank an Herrn Prof. Dr. András Bárdossy und Herrn Jürgen Braun, Ph.D., die mir die Bearbeitung dieses interessanten Themas überließen.

Ein besonderer Dank gilt meinen beiden Betreuern, Dipl.-Geogr. André Matheis, der mich durch seine hilfreichen Anregungen und seine Geduld immer wieder unterstützt hat, sowie Dr.-Ing. Norbert Klaas, der mir viele wertvolle Hinweise gegeben hat.

Des Weiteren möchte ich mich herzlich bei den Technischen Assistenten des VEGAS-Chemielabors bedanken, Frau Tanja Fimpel und Frau Elena Schön, die mich bei der Durchführung der chemischen Versuche unterstützten und mir bei der Analyse der Probe geholfen haben.

Ein großes Dankeschön geht auch an meine Korrekturleserinnen, Frau Regine Weiß und Frau Andrea Bader. Mit ihrer konstruktiven Kritik und ihren Kommentaren haben sie mir beim Anfertigen dieser Arbeit sehr geholfen.

Nicht zuletzt danke ich Jisheng Zhang, der mich während dieser Zeit unterstützt und begleitet hat.

Kurzfassung

Als „Reaktionswände“ werden in den Untergrund eingebrachte reaktive Feststoffe bezeichnet, die von der Abflussfahne einer Schadstoffquelle durchströmt werden und in denen durch geochemische Prozesse dabei die Emission der Kontaminanten signifikant vermindert wird. Die Feststoffe für diesen „in-situ Reaktor“ können z.B. elementares Eisen sein.

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurden Langzeitstabilität und Reaktivität verschiedener Eisenpartikel zur Sanierung von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) mittels Batchexperimenten untersucht. Als Modellkontaminant wurde Tetrachlorethen (PCE) eingesetzt. Die in der Arbeit untersuchten Eisenprodukte waren: Reactive Nanoscale Iron Particles (RNIP) der Firma Toda Kogyo Crop. aus Japan, Carbonyl Iron Powders (CIP) HQ der Firma BASF SE, Nanofer 25S der Firma NANOIRON s.r.o. (CZ) und NAPASAN Partikel der Firma UVR-FIA GmbH. Um die Langzeitstabilität und Reaktivität der vier Eisen untereinander zu vergleichen, wurden gleiche, parallel laufende Versuchsansätze für alle Eisensorten eingerichtet. Es wurde gezeigt, dass die Reaktivität der NAPASAN Partikel höher als die der anderen drei Eisen-Produkte bei gleicher Fe^0 -Konzentration war. Dabei waren die spezifischen Abbauraten nicht direkt proportional zur spezifischen Oberfläche der Eisenpartikel. Durch Einsatz verschiedener Eisenüberschüsse wurde der Einfluss der Eisen-Konzentration auf die Reaktivität ermittelt. NAPASAN Partikel bei einem 10-fachen Eisenüberschusssystem baute PCE am schnellsten ab, wobei auch der höchste pH-Wert auftrat.

Inhaltverzeichnis

Abbildungsverzeichnis		VI
Tabellenverzeichnis		VIII
Abkürzungsverzeichnis		IX
1	Einleitung	1
2	Sanierung mittels elementares Eisen - Stand der Technik	4
2.1	Das Eisen-Wasser System	4
2.2	Schadstoffreduktion	5
2.3	Abbaumechanismen	7
2.4	Abbaukinetik	9
2.5	Einflussfaktoren	10
3	Material und Methode	14
3.1	Verschiedene Fe ⁰ -Partikeln	14
3.1.1	Warum Nano- Eisen?	14
3.1.2	Reactive Nanoscale Iron Particles (RNIP)- <i>Toda Kogyo Crop.</i>	14
3.1.3	Carbonyl Iron Powders (CIP) HQ-BASF SE	16
3.1.4	Nanofer 25S- <i>NANOIRON s.r.o. (CZ)</i>	17
3.1.5	NAPASAN Partikel- <i>UVR-FIA GmbH</i>	18
3.1.6	Bestimmung des Fe ⁰ -Anteils der NAPASAN Partikel	19
3.2	Versuchsplan und Versuchsdurchführung	22
3.3	Probenahme und Probeanalyse	24
3.3.1	Probenahme	24
3.3.2	PCE-Bestimmung	26
3.3.3	Chlorid-Bestimmung	27
3.3.4	Fe(II)-Bestimmung	28
4	Ergebnis und Diskussion	30
4.1	PCE-Reduktion	30
4.2	Chlorid-Entwicklung	35
4.3	Fe(II)-Entwicklung und pH-Wert-Schwankung	36
5	Schlussfolgerung und Ausblick	41
	Anhang	XI
	Anhang 1 Messwerte bei Versuchsaufbauten.	XI
	Anhang 2 Ergebnisse zur Probeanalyse	XVI

Inhaltverzeichnis

Anhang 3 Darstellung der an den Konzentrationsabläufen angepassten exponentielle Ausgleichsfunktion und ihrer Bestimmtheitsmaßen zur Bestimmung der Abbaugeschwindigkeitskonstanten.	XIX
Literaturverzeichnis	XX

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Funktionsschema einer reaktiven Wand	2
Abbildung 2: E _H -pH-Diagramm für das Eisen-Wasser System	4
Abbildung 3: Löslichkeit der Metall-Hydroxide über pH-Wert.....	5
Abbildung 4: Mögliche Abbaumechanismen von CKW in Fe ⁰ -Reaktionsräumen.....	6
Abbildung 5: Reaktionsmechanismen bei der Dechlorierung der Kohlenwasserstoffe.....	7
Abbildung 6: Unterschiedliche Abbauewege von PCE an elementarem Eisen.....	8
Abbildung 7: Schadstoffabbau über Reaktion pseudo-erster Ordnung	9
Abbildung 8: Oberfläche normierter Abbaugeschwindigkeiten pseudo-erster Ordnung für den Abbau verschiedener chlorierter Kohlenwasserstoffe an unterschiedlichen Eisengranulaten	11
Abbildung 9: Beziehung zwischen spezifischer Fe ⁰ -Oberfläche und der Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung.....	11
Abbildung 10: Beziehung zwischen pH-Wert und der Abbaugeschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung.....	12
Abbildung 11: Struktur eines RNIP-Partikels	15
Abbildung 12: Darstellung der Nano-Eisen-Suspension und der RNIP-Partikel im Mikroskop	15
Abbildung 13: CIP auf einem Menschenhaar	16
Abbildung 14: CIP-HQ unter dem Rasterelektronenmikroskop (SEM)	16
Abbildung 15: Eisenpartikel von Nanofer 25S unter einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM).	17
Abbildung 16: Eisenpartikel des NAPASAN Partikel im REM.....	18
Abbildung 17: Ein Eisenpartikel unterm Mikroskop	18
Abbildung 18: Rotationsverdampfer zum Trocknen der Eisen-Suspension	20
Abbildung 19: Apparatur zur Volumenbestimmung des entstehenden Wasserstoffs.....	20
Abbildung 20: Darstellung der Versuchsproben von Testprodukt 4 (NAPASAN Partikel) vor und nach Zentrifugieren.	25
Abbildung 21: Entnahme eines Aliquoten für die Headspaceanalyse zur PCE-Bestimmung.	26
Abbildung 22: Die Abtrennung des PCEs über Extraktionssäule.	27
Abbildung 23: Eisen(II)-Proben vor (links) und nach (rechts) Entfärben mittels H ₂ SO ₄	28
Abbildung 24: Phenantrolinkomplexes der Eisen(II)-Ionen.	29
Abbildung 25: Konzentrationsabläufe des PCE wegen Abbau mittels elementarem Eisen bei verschiedenen Eisenüberschüsse.....	30
Abbildung 26: Abbaugeschwindigkeitskonstanten k _{obs} über Eisenüberschüsse aller Eisen. .	32

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 27: Die Batchvials von CIP-HQ bei Probenahme vor dem Zentrifugieren.....	33
Abbildung 28: Beziehung zwischen Spezifische Oberfläche und k_{obs} oder k_{SA}	33
Abbildung 29: Konzentrationsablauf des PCE in Blind-Ansatz.....	34
Abbildung 30: Fe(II)-Entwicklungen in den Batchsystems mit elementaren Eisen bei verschiedenen Eisenüberschüsse.....	38
Abbildung 31: Darstellung der Ergebnisse von Ansätzen mit RNIP und NAPASAN-Partikel beim 10-fachen Eisenüberschuss am Tag 29.....	39
Abbildung 32: Die pH-Wert-Verläufe in den Batchsystems mit elementaren Eisen bei verschiedenen Eisenüberschüsse.....	40

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Chemische und physikalische Daten von PCE	6
Tabelle 2:	Stöchiometrische Berechnung für den vollständigen Abbau der PCE mittels elementarem Eisens.....	7
Tabelle 3:	Abbau von CT, c-DCE und t-DCE in deionisiertem H ₂ O bei 25°C und 55°C	12
Tabelle 4:	Partikeldurchmesser und spezifische Oberfläche von Nano-, Mikro- und Granular-Eisen	14
Tabelle 5:	Eigenschaften der RNIP-Partikel.....	15
Tabelle 6:	Eigenschaften der CIP-HQ-Partikel	17
Tabelle 7:	Eigenschaften der Eisenpartikel von Nanofer 25S	18
Tabelle 8:	Eigenschaften der Eisenpartikel der NAPASAN-Partikel.	19
Tabelle 9:	Ergebnisse der Eisenbestimmung der NAPASAN-Partikel	21
Tabelle 10:	Bezeichnung der vier Eisenprodukte.	22
Tabelle 11:	Zusammensetzung der verdünnten Eisensuspension.....	23
Tabelle 12:	Zusammensetzung aller Batchansätze.....	24
Tabelle 13:	Angaben von Halbwertszeiten, Abbaugeschwindigkeitskonstanten k_{obs} und spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstanten k_{SA} aller Ansätze.....	32
Tabelle 14:	Messergebnisse von Chlorid-Ionen.....	35
Tabelle 15:	Messwerte bei Versuchsaufbauten und Darstellung der damit erzeugten Ausgangskonzentrationen von elementarem Eisen und PCE im Batchvial.....	XI
Tabelle 16:	Ergebnisse der PCE-Bestimmung in mg/L.	XVI
Tabelle 17:	Ergebnisse der PCE-Bestimmung in Mol-%.	XVI
Tabelle 18:	Ergebnisse der Chlorid-Bestimmung in mg/L.	XVII
Tabelle 19:	Ergebnisse der Chlorid-Bestimmung in Mol-%.	XVII
Tabelle 20:	Ergebnisse der Fe(II)-Bestimmung in mg/L.	XVIII
Tabelle 21:	Ergebnisse der Fe(II)-Bestimmung in Mol-%.	XVIII
Tabelle 22:	Die an den Konzentrationsabläufen angepassten exponentielle Ausgleichsfunktion und ihrer Bestimmtheitsmaßen zur Bestimmung der Abbaugeschwindigkeitskonstanten.	XIX

Abkürzungsverzeichnis

BET	Messmethode für Partikeloberflächen nach Stephen B runauer, Paul Hugh E mmett und Edward T eller
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
c-DCE	cis-1,2-Dichlorethen
CIP	Carbonyl Iron Powders
CKW	Chlorkohlenwasserstoffe
CT	Carbon tetrachloride, Tetrachlormethan
CZ	Tschechische Republik
ECD	Elektroneneinfangdetektor
Fe ⁰	Elementares Eisen
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
HS-GC-Vial	Headspace Gaschromatography Vial
HWZ	Halbwertszeit
IC	Ionenchromatographie
KCl	Kaliumchlorid
LCKW	Leichtflüchtige Chlorierte Kohlenwasserstoffe
NAPASAN	Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen
PCE	Perchlorethylen
P & T	Pump & Treat
RNIP	Reactive Nanoscale Iron Particles
SEM	Rasterelektronenmikroskop
TCE	Trichlorethen
t-DCE	trans-1,1-Dichlorethen
TEM	Transmissionselektronen-mikroskop
VEGAS	Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung

1 Einleitung

Die Methode der Grundwassersanierung hat sich in den letzten 20 Jahren stark entwickelt und diversifiziert. Die verwendeten Verfahren werden in Ex-Situ-Verfahren, bei denen die Entfernung der Schadstoffe aus dem Boden außerhalb des Schadstoffherdes, und in In-Situ-Verfahren, bei denen die Entfernung der Schadstoffe im Untergrund erfolgt, unterschieden. In-Situ-Verfahren werden zusätzlich noch in aktive und passive Sanierungsverfahren eingeteilt. Die aktiven Verfahren zeichnen sich durch kontinuierliche, aktive Eingriffe in das Grundwasser, wie z.B. Einbringung von Energie oder Chemikalien, aus. Die passiven Verfahren bestehen aus einmaligen, passiven Vorgehensweisen, wie z. B. die Installation von Migrationssperren oder das Einbringen von reaktivem Material [STEIERT, 2008].

Ex-Situ-Verfahren

Bei den Ex-Situ-Verfahren können allein die Schadstoffe aus dem Boden außerhalb des Schadstoffherdes mobilisiert und gefördert werden oder aber Schadstoffe mit ihrem Trägermaterial (Boden, Grundwasser) ausgebaut werden. Schadstoffe oder Schadstoffgemische werden vor Ort (On-Site) oder an anderer Stelle (Off-Situ) gereinigt oder auf einer Deponie gelagert. Diese Vorgehensweise ist allerdings nur für genau lokalisierte Schadensfälle geeignet. Ein hoher Energieverbrauch für das Ausheben, den Transport und die Aufreinigung machen dieses Verfahren jedoch teuer und ökologisch uneffektiv [FETTER, 1999].

Aktive In-Situ-Verfahren

Einer wichtigsten Technologie unter den aktiven In-Situ-Verfahren entspricht Pump & Treat-Verfahren (P & T). Es fördert verunreinigtes Grundwasser mit Hilfe von Pumpen und einer Anzahl von Brunnen aus dem Untergrund, welches mit erprobten Methoden der Wasseraufbereitung gereinigt wird, um dann als sauberes Wasser, möglichst sogar in Trinkwasserqualität, entweder in Flüsse oder den Untergrund zurückleiten zu werden [Ebert, 2004]. Die geringe Löslichkeit der LCKW und das Strömungsverhalten des Wassers führen zu einer Phasensammlung in heterogenen Aquiferen. Die Kontaminations-Quellen können über Jahrzehnte ausbluten und das vorbeiströmende bzw. durchströmende Grundwasser verunreinigen [GRATHWOHL, 1997], somit ist das P & T-Verfahren zur Sanierung der LCKWs sehr zeitaufwendig, was wegen des damit verbundenen hohen Energieverbrauchs nicht haltbar ist [DAHMKKE, 1997].

Passive In-Situ-Verfahren

Die wichtigste Sanierungstechnologie der passiven In-Situ-Verfahren stellt die in Lauf der neunziger Jahre entwickelte Methode des Aufbaus von Reaktiver Wände im Untergrund dar.

1 Einleitung

Dabei wird ein reaktives Material in den Boden bzw. das poröse Medium eingebracht, durch das der Grundwasserstrom passiv, d.h. ohne weiteren Energieaufwand, aufgrund des natürlichen Gefälles durch fließt [EBERT, 2004]. Die Schadstoffe im Grundwasserstrom werden bei der Passage entfernt (vgl. Abbildung 1). Auf der Basis dieser Vorstellung sind weltweit mehr als 100 Projekte als sogenannte Eisenwände realisiert worden [MÜLLER et al., 2006].

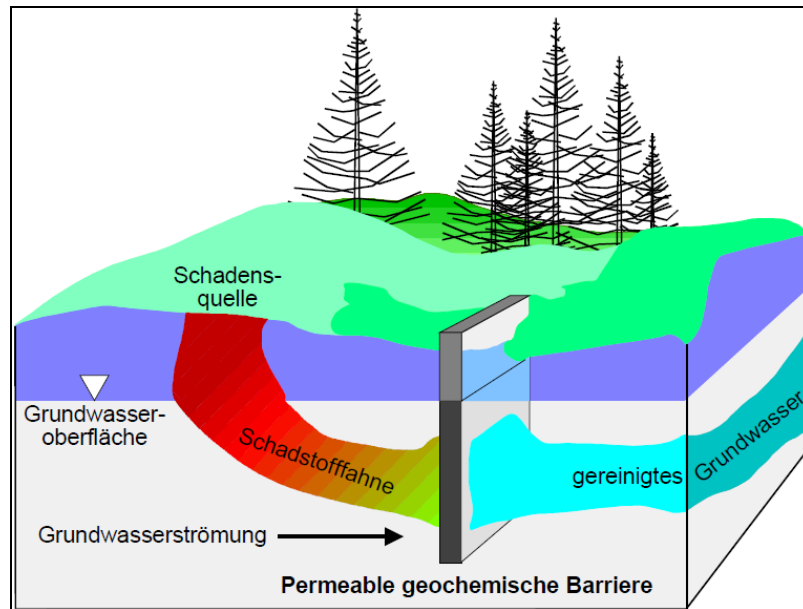


Abbildung 1: Funktionsschema einer reaktiven Wand nach [Powell et al., 1998].

Im Jahr 1994 haben Gillham & O' Hanesin [EBERT, 2004] erstmals vorgeschlagen, dass Partikel aus nanoskaligem elementarem Eisen als reaktives Material in einen Aquifer einzubringen sind. Die Nano-Eisen-Partikeln versprechen den Vorteil, dass sie aufgrund ihrer kleinen Größe in Form von Suspensionen in das poröse Medium z.B. Sand eingebracht werden können. Außerdem weisen sie wegen ihrer großen spezifischen Oberfläche eine hohe Reaktivität auf.

Alternative wird elementares Eisen als Suspension direkt in der Schadstoffquelle injiziert. Das BMBF-Forschungsprojekt „NAPASAN“ (Einsatz von Nano-Partikeln zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen) zielt auf eine Feldanwendung ab, bei der die Schadstoffquelle direkt mit Nano-Eisenpartikeln saniert werden soll. Während der Modifizierung des Sanierungsverfahrens werden die bereits vorhandenen Partikel unter Laborbedingungen getestet, um so für den Feldeinsatz optimiert zu werden, sowohl im Hinblick auf ihr Transportverhalten als auch in Bezug auf die angestrebte chemische Reaktion.

Zielsetzung und Vorgehensweise

In dieser Arbeit wurden die Langzeitstabilität und Reaktivität von verschiedenen Eisen-Partikeln zur Sanierung der LCKWs mittels Batchexperimenten, d.h. in geschlossenen Gefä-

1 Einleitung

ßen ohne poröses Medium, untersucht. Es handelt sich um Versuche unter Idealbedingungen. Die vorhandenen Eisen-Produkte wurden durch die Experimente auf ihre langfristige Abbaufähigkeit von PCE überprüft und die Stabilität und Reaktivität von verschiedenen Partikeln werden charakterisiert unter Berücksichtigung vielfältiger Faktoren beispielweise Zeit, Stöchiometrie, pH-Wert etc. Im Vergleich zu aufwändigen Säulenversuchen boten die Batchexperimente die Möglichkeit, vielfältige Bedingungen mit günstigen Kosten und hoher Flexibilität zu erzeugen.

Die folgenden Fragen sollten in dieser Arbeit aufgegriffen werden:

- Sind Batchexperimente geeignet, um die Langzeitstabilität und -reaktivität unterschiedlicher Fe^0 -Partikel miteinander zu vergleichen?
- Könnten solche Batchexperimente als Screening-Test verwendet werden, um verschiedene Partikel vergleichen zu können?
- Welcher stöchiometrische Überschuss begünstigt das Abbauverhalten der Partikel?

2 Sanierung mittels elementarem Eisen - Stand der Technik

2.1 Das Eisen-Wasser System

Elementares Eisen ist aufgrund des niedrigen Redoxpotentials ($E^0 = -0.44$, vgl. Abbildung 2) unter neutralen pH-Bedingungen nicht stabil in wässrigen Systemen. Bei Kontakt mit Wasser kommt es zur Bildung von hochwertigem Eisen und führt durch eine OH-Produktion zu einem Anstieg des pH-Wertes [EBERT, 2004].

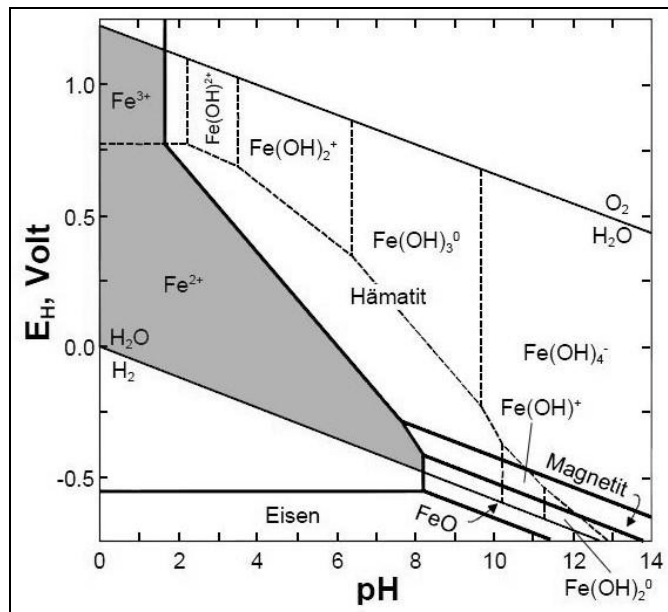
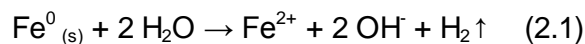
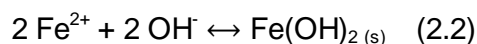


Abbildung 2: E_H -pH-Diagramm für das Eisen-Wasser System bei 25°C und einer Aktivität der Fe-Spezies von 10^{-5} . Punktierete Linien begrenzen die Prädominanzfelder gelöster Spezies, durchgezogene Linien markieren Stabilitätsfelder von Festphasen und der schattierte Bereich indiziert eine stabile Eisenlösung nach [EBERT, 2004].

Elementares Eisen reagiert mit Wasser unter Produktion von zweiwertigem Eisen und Wasserstoff (anaerobe Korrosion, Gleichung 2.1). [MÜLLER et al., 2006].



Die Entwicklung der Wasserstoffe führt zum Verstopfen von Bodenporen. Das gebildete zweiwertige Eisen (Fe(II)) wird zum Teil als Ion (Fe^{2+}) in die Lösung abgegeben. Ein Teil des zweiwertigen Eisen baut mit OH^- in der Lösung Fe(II)-Hydroxide (vgl. Gleichung 2.2) auf, welche aufgrund der schlechten Löslichkeit (vgl. Abbildung 3) der Lösung entzogen werden. Die Ausfällung von Fe(II)-Hydroxide führt zur pH-Wert-Senkung in der Lösung.



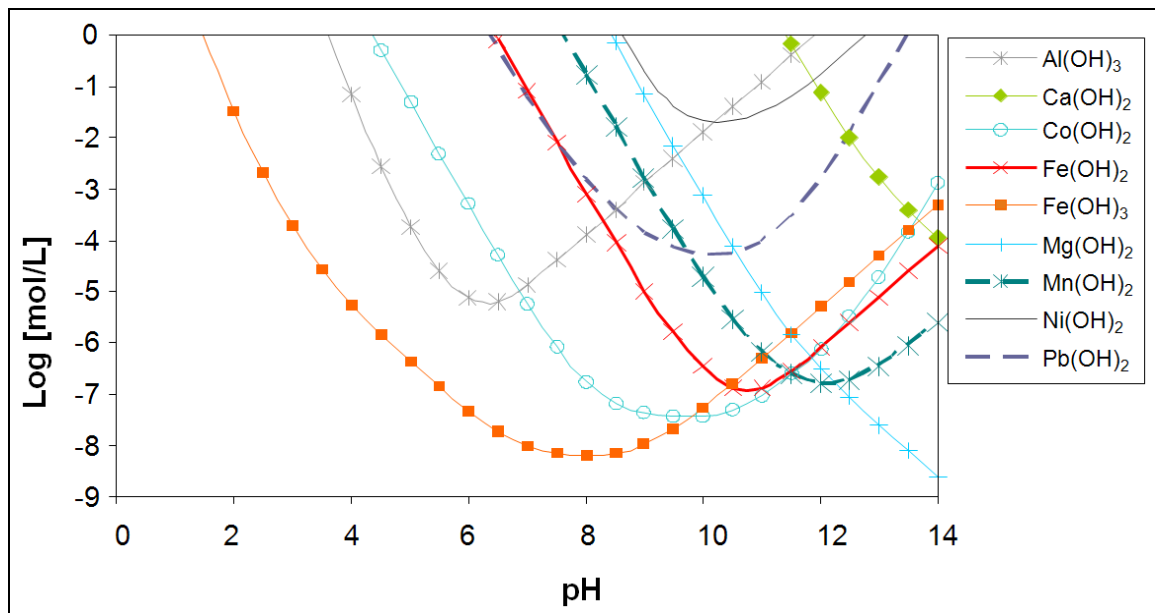
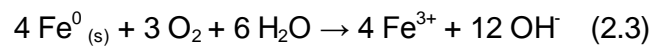
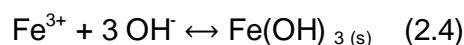


Abbildung 3: Löslichkeit der Metall-Hydroxide über pH-Wert [CRAVOTTA, 2007].

In wässriger Umgebung erfolgt auch aerobe Korrosion bei Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff entsprechend Gleichung 2.3.



Elementares Eisen reagiert mit Sauerstoff und Wasser unter Bildung von dreiwertigem Eisen und OH⁻. Das gebildete dreiwertige Eisen (Fe(III)) wird zum Teil durch Bildung von hydroxidischem Eisen (vgl. Gleichung 2.4) mit geringer Löslichkeit (vgl. Abbildung 3) der Lösung entzogen.



Die aerobe Korrosion hat nur geringe Bedeutung für Eisen in Grundwasser, da Grundwasser weitestgehend sauerstofffrei ist. In der Experimente ist total sauerstofffreie Bedingung schwer zu realisieren, muss die aerobe Korrosion für die Experimente berücksichtigt werden.

2.2 Schadstoffreduktion

Die beiden Korrosionsarten tragen zu einer anaeroben reduktiven Umgebung bei. Als Reaktionspartner zur Sanierung der Grundwasserkontaminanten stehen in Fe⁰-Reaktionswänden nicht nur nullwertiges Eisen zur Verfügung, sondern auch Wasserstoff oder oberflächengebundenen und damit aktiveres zweiwertiges Eisen, wobei das elementare Eisen jedoch immer als finaler Elektronendonator bei Redoxreaktion wirksam ist [EBERT, 2004]. Abbildung 4 stellt die drei möglichen Abbaumechanismen von CKW in Fe⁰-Reaktionsräumen dar.

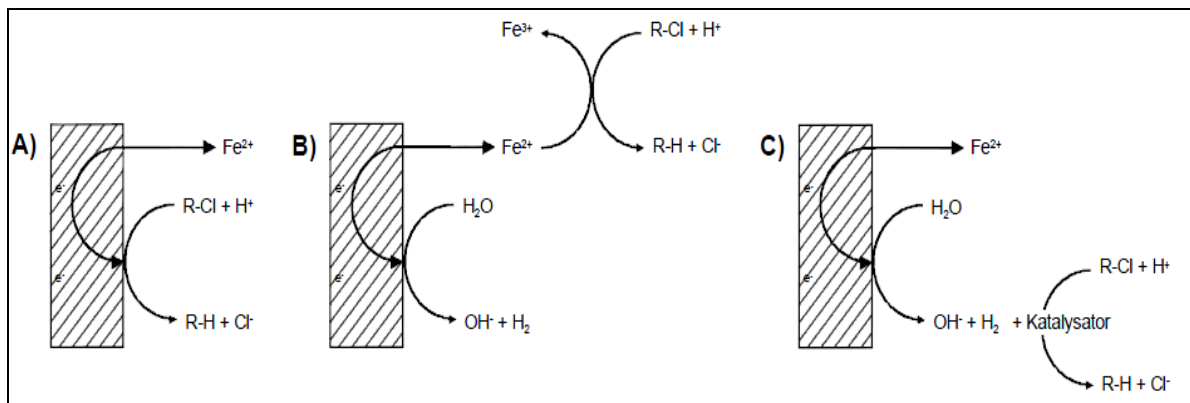
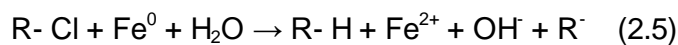


Abbildung 4: Mögliche Abbaumechanismen von CKW in Fe⁰-Reaktionsräumen: A) direkter Elektronentransfer, B) Reduktion durch Fe²⁺ und C) Reduktion durch H₂ [EBERT, 2004].

Untersuchungen in Batchexperimenten zeigten jedoch, dass die einfache Zugabe von H₂ oder Fe²⁺ zu keinem signifikanten LCKW-Abbau führte [EBERT, 2004]. Daher lässt sich der Dechlorierungsprozess hauptsächlich mit direktem Elektronentransfer an der Oberfläche beschreiben (vgl. Abbildung 4, A). Die allgemeine Reaktionsgleichung für chlorierte organische Kohlenwasserstoffe (R-Cl) mit nullwertigem Eisen lautet:



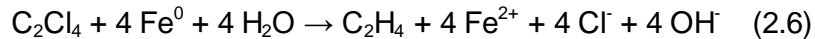
Als Modellkontaminant wurde in dieser Arbeit Tetrachlorethen verwendet, die chemischen und physikalischen Daten von PCE sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1: Chemische und physikalische Daten von PCE [MERCK, 2011].

Name	Tetrachlorethen, Ethylentetrachlorid, Perchlorethylen
Summenformel	C ₂ Cl ₄
Chemische Formel	Cl ₂ CCCl ₂
Strukturformel	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$
Molare Masse	165,83 g/mol
Dichte	1,62 g/cm ³ (20°C)
Löslichkeit in Wasser	0,16 g/L (20°C)
Dampfdruck	19 hPa (20°C)

Tetrachlorethen, auch Ethylentetrachlorid oder Perchlorethylen genannt, gehört zur Stoffgruppe der LCKW und wird nachfolgend mit PCE abgekürzt. Es ist dichter als Wasser und flüchtig, die Dämpfe sind schwerer als Luft. Bei Raumtemperatur (20°C) ist es eine farblose Flüssigkeit mit geringer Löslichkeit in Wasser (vgl. Tabelle 1) und bildet eine scharf getrennte organische Phase bei Kontakt mit Wasser aus.

Die Abbaureaktion von PCE bei vollständiger Dechlorierung mittels elementarem Eisens entspricht:



Der Bedarf von elementarem Eisen wird wie folgt stöchiometrisch berechnet:

Tabelle 2: Benötigte Fe⁰-Menge und Produktionsansatz bei der Umsetzung von PCE durch vollständigen Abbau mittels elementarem Eisens in Bezug auf Stoffmenge und Masse.

Stoffe		C ₂ Cl ₄	Fe ⁰	Fe ²⁺	Cl ⁻
Mol Masse	[g/mol]	165,83	55,845	55,845	35,45
Stoffmenge	[mol]	1	4	4	4
Masse	[g]	1	1,347	1,347	0,855

2.3 Abbaumechanismen

Für die Abbauewege chlorierter Ethene durch elementares Metall werden in der Literatur mehrere Mechanismen vorgeschlagen, die aber nicht ausreichend belegt sind. Sehr oft diskutiert sind die β-Elimination (gleichzeitige Abspaltung von zwei Halogenionen benachbarter Kohlenstoffatome) und die Hydrogenolyse (Ersetzen eines Halogenions durch Wasserstoff). Abbildung 5 zeigt die Abbauewege eines ungesättigten chlorierten Kohlenwasserstoffes.

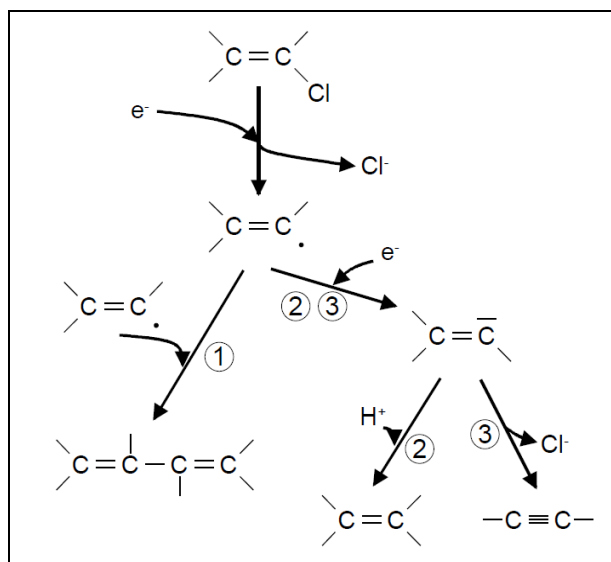


Abbildung 5: Reaktionsmechanismen bei der Dechlorierung einfach ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe: ① Dimerisierung, ② Hydrogenolyse, ③ Dichloro-Eliminierung oder β-Eliminierung [EBERT, 2004].

Beim ersten Schritt der Dechlorierung gibt der Elektronendonator (Fe⁰) Elektronen ab, wodurch ein Kohlenstoff-Radikal gebildet wird und nach Abspaltung eines Chlorid-Ions ein Vinylradikal (R·) entsteht. Danach können zwei Radikale zur Dimerisierung führen. Und es

2 Sanierung mittels elementarem Eisen - Stand der Technik

bilden sich längerkettige aliphatische Verbindung (R-R). Kommt es zur Aufnahme eines weiteren Elektrons, kann ein Proton addiert und damit gegen ein Chlorid-Ion substituiert werden (R- H) (Hydrogenolyse) oder durch Abspaltung eines weiteren Chlorid-Ions von benachbarten Kohlenstoffatomen eine ungesättigte Verbindung bilden (β -Eliminierung).

Daraus ergibt sich ein komplexeres Muster möglicher Abbau- und Zwischenabbauprodukte bei der Reduktion chlorierter Aliphaten, wie es in Abbildung 6 exemplarisch für PCE dargestellt ist. In dieser Arbeit betrachten wir die Hydrogenolysereaktion.

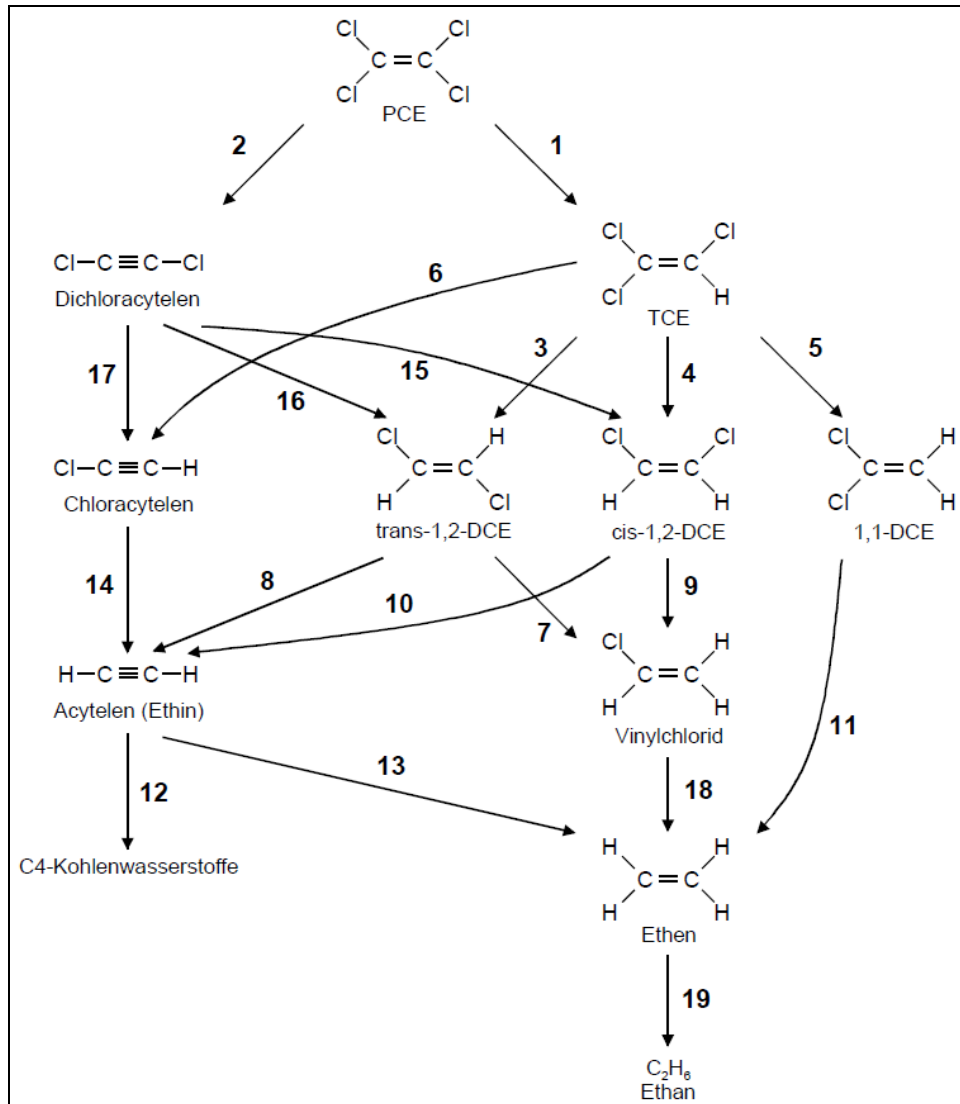


Abbildung 6: Unterschiedliche Abbauewege von PCE an elementarem Eisen [EBERT, 2004]. Die Pfade 1, 3, 4, 5, 7, 9, 14, 17 und 18 stellen Hydrogenolysereaktion dar, die Pfade 2, 6, 8 und 10 die β -Eliminierungen, Reaktion 11 ist eine α -Eliminierung und die Pfade 13, 15, 16 und 19 bilden die Hydrogenierung ab. Pfad 12 stellt eine Dimerisierungsreaktion dar.

2.4 Abbaukinetik

Die Kinetik des Abbaus wurde zunächst mit einem einfachen Modell pseudo-erster Ordnung beschrieben (vgl. Gleichung 2.7) [GRILLHAM & O'HANNESION, 1994], welches JOHNSON et al. [1996] erweiterten, um den Einfluss der verfügbaren spezifischen Oberfläche zu berücksichtigen.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{obs} \cdot C \quad (2.7)$$

mit k_{obs} die beobachtete Abbaugeschwindigkeitskonstante oder Ratenkoeffizient pseudo-erster Ordnung [t^{-1}]

In diesem Fall bedeutet pseudo-erster Ordnung, dass der kinetische Koeffizient k_{obs} nur von der Schadstoffkonzentration abhängig (vgl. Abbildung 7) und die Fe^0 -Konzentration quasi stationär bleibt, d.h. je höher die Schadstoffkonzentration ist, desto schneller ist die Abbaugeschwindigkeit. Durch Integration von Gleichung 2.7 erfolgt eine Beziehung zwischen der Konzentration und der entsprechenden Zeit (vgl. Gleichung 2.8).

$$C_1 = C_0 \cdot e^{-k_{obs} \cdot t_1} \quad (2.8)$$

mit C_0 Schadstoffausgangskonzentration zum Zeitpunkt t_0 [g/L]

C_1 Schadstoffkonzentration zum Zeitpunkt t_1 [g/L]

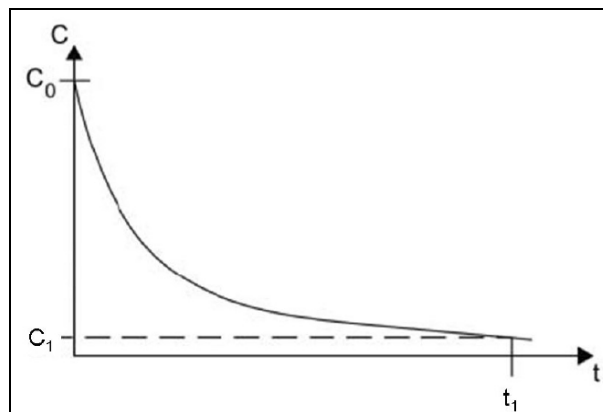


Abbildung 7: Schadstoffabbau über Reaktion pseudo-erster Ordnung [MÜLLER et al., 2006].

Andere Einflussgrößen z.B. Temperatur, pH-Wert der Umgebung und spezifische Oberfläche bei dem Zwei-Phasen-System können den Abbau auch beeinflussen. Unter Berücksichtigung der Oberfläche bezogen auf das Volumen der Lösung kann k_{obs} durch Gleichung 2.9 und Gleichung 2.10 ermittelt werden:

$$k_{obs} = k_{SA} \rho_a \quad (2.9)$$

$$\rho_a = a_s \rho_m \quad (2.10)$$

mit k_{SA} spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante [$L/(m^2h)$]
 ρ_a Oberfläche des nullwertigen Eisens bezogen auf das Volumen der Lösung [m^2/L]
 a_s spezifische Oberfläche des nullwertigen Eisens [m^2/g]
 ρ_m Konzentration des nullwertigen Eisens in der Lösung [g/L]

Aus der beobachteten Abbaugeschwindigkeitskonstanten k_{obs} kann die Halbwertszeit (HWZ) $t_{1/2}$ [h] eines Schadstoffs bei der Dechlorierung durch Fe^0 mit Gleichung 2.11 bestimmt werden:

$$t_{1/2} = \frac{\ln \frac{C_1}{C_0}}{-k_{obs}} = \frac{\ln \frac{0,5 \cdot C_0}{C_0}}{-k_{obs}} = \frac{\ln 2}{k_{obs}} \quad (2.11)$$

Aus der Literatur sind nur wenige Ergebnisse über spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante (k_{SA}) bei Dechlorierung mittels elementarem Eisens bekannt. Deshalb ist ein Vergleich mit Literaturdaten nur bedingt möglich. JOHNSON et al. [1996] haben mittels Batchexperimenten mit verschiedenen Mikroisen-Partikeln (Durchmesser zwischen 0,075 mm und 0,43mm) eine durchschnittliche spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante von $2,1 \pm 2,7 \times 10^{-3}$ [$L m^{-2} h^{-1}$] ermittelt. EBERT [2004] hat Eisenpartikel mittels Säulenversuchen (Durchmesser von 0,3-3 cm und spezifischen Oberflächen nach BET von 0,5-0,6 [m^2/g]) untersucht und dabei eine durchschnittliche Reaktionskonstante von $3,6 \times 10^{-5}$ [$L m^{-2} h^{-1}$] bestimmt.

2.5 Einflussfaktoren

a) spezifische Oberfläche

Beim Abbau von organischen Substanzen spielt die spezifische Oberfläche der Fe^0 -Partikel eine übergeordnete Rolle. Beim Kontakt zwischen Schadstoff in der Lösung und Fe^0 -Partikel-Oberfläche kommt es zu einem Elektronen-Übergang, wobei elementares Eisen als Elektrodendonator auftritt. Dieser Abbauprozess ist deshalb stark abhängig von der verfügbaren reaktiven Oberfläche. Zum Vergleich der Abbaugeschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung, die in verschiedenen Versuchssystemen bestimmt wurden, wird eine Normierung auf die Oberfläche des Fe^0 durchgeführt. Der Zusammenhang zwischen Oberfläche und der spezifische Abbaurrate wurde schon bei Gleichung 2.9 und Gleichung 2.10 beschrieben. Abbildung 8 zeigt auf die Oberfläche normierten Abbaugeschwindigkeitskonstanten (k_{SA}) von verschiedenen Eisenpartikeln nach EBERT [2004], wobei Spannweite der Abbauraten in Abhängigkeit von der Art der Eisenpartikel mehr als 2 Größenordnungen betragen kann.

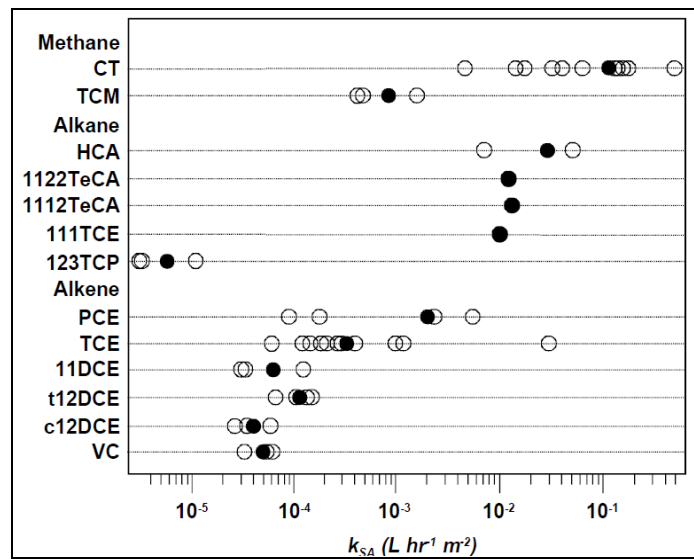


Abbildung 8: Oberfläche normierter Abbaugeschwindigkeiten pseudo-erster Ordnung für den Abbau verschiedener chlorierter Kohlenwasserstoffe an unterschiedlichen Eisengranulaten. Offene Kreise: Einzelexperiment; gefüllte Kreise: arithmetisches Mittel [EBERT, 2004].

Die wichtigste Einflussgröße auf die Abbaugeschwindigkeitskonstante ist die spezifische Oberfläche der Fe⁰-Partikel, wobei eine direkte Proportionalität zwischen diesen beiden Größen besteht. Die Korrelation ist in Abbildung 9 dargestellt [DAHMKKE, 1997].

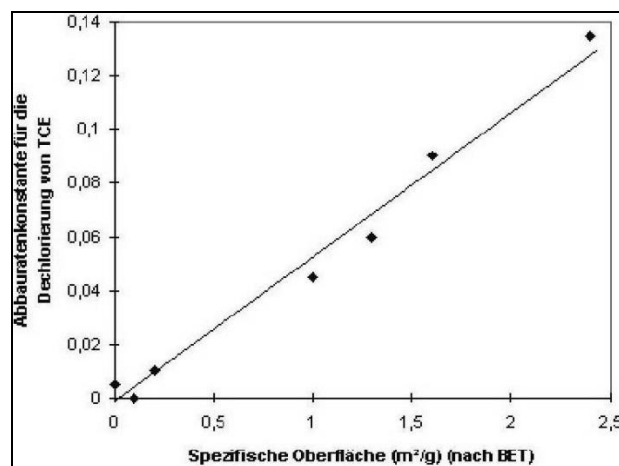


Abbildung 9: Beziehung zwischen spezifischer Fe⁰-Oberfläche und der Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung [DAHMKKE, 1997].

b) Temperatur

Die Temperatur hat, wie bei fast allen chemischen Reaktionen, auch hier einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus. Die Experimente zur Dechlorierung von Tetrachlorkohlenstoff (CT), cis-1,2-Dichlorethen (c-DCE) und trans-1,2-Dichlorethen (t-DCE) durch Fe⁰ von MILLBURN et al. [1995] wurden bei unterschiedlicher Temperatur (25°C und 55°C)

durchgeführt. Der Vergleich der kinetischen Parameter zeigt, dass es einen signifikanten Einfluss der Temperatur gibt, dieser aber nicht so sensitiv ist, um auch bei relativ kleinen Temperaturschwankungen im Grundwasser große Abbauratenveränderungen erwarten zu lassen (vgl. Tabelle 3) [EBERT, 2004].

Tabelle 3: Abbau von CT, c-DCE und t-DCE in deionisiertem H₂O bei 25°C und 55°C; Anfangsratenkonstante k und berechnete Halbwertszeiten (t_{1/2}) [nach DAHMKE, 1997]

Verbindung	Temperatur 25°C		Temperatur 55°C	
	K [h ⁻¹]	t _{1/2} [h]	K [h ⁻¹]	t _{1/2} [h]
Tetrachlorkohlenstoff	1,73	0,4	2,57	0,27
cis- 1,2-Dichlorethen	0,12	6	0,35	2
trans-1,1-Dichlorethen	0,28	2,5	0,55	1,25

Nach SU & PLUS [1999] variiert die spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante (k_{SA}) bei einer Änderung der Temperatur von 10°C auf 25°C in Abhängigkeit von der Eisensorte (Mikroisen, spez. Oberfläche von 0,091 bis 1,211 [m²/g]) zwischen einem Faktor 2 und Faktor 4.

c) pH-Wert, Redoxpotential

Eine lineare Beziehung zwischen pH-Wert und den Abbauraten wird von MATHESON & TRATNYEK [1994] in pH-gepufferten Batchversuchen beschrieben (vgl. Abbildung 10), ist aber kaum auf andere Systeme übertragbar, da verschiedene, z.T. gegenläufig wirkende Prozesse auftreten können.

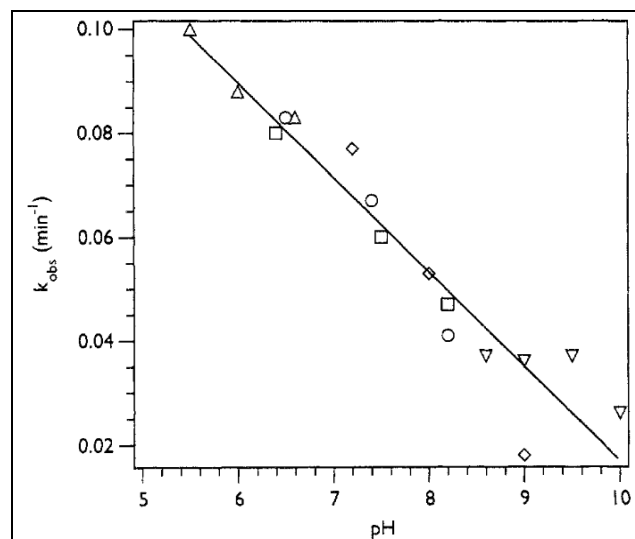


Abbildung 10: Beziehung zwischen pH-Wert und der Abbaugeschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung bei Dechlorierung von CT durch verschiedene Eisengranulate [MATHESON & TRATNYEK, 1994].

Eine Reihe von Autoren versucht die beobachtbare höhere Reaktionsgeschwindigkeit für niedrigere pH-Werte auf verschiedene Weisen zu erklären. Grundsätzlich kann eine höhere H^+ -Konzentration die Abbaugeschwindigkeit an Eisengranulaten zunächst vergrößern, da passivierende Ausfällungen von Fe(II/III)-Oxidhydraten bzw. Fe(II)-Karbonaten auf der Fe^0 -Oberfläche weniger stabil sind (vgl. Abbildung 2), was zu einer Erhöhung der Anzahl reaktiver Plätze an der Oberfläche führt. Ein derartiger pH-Effekt könnte die in reaktiven Wänden beobachteten LCKW-Abbauraten zeigen, dass der pH-Wert damit von 8 bis auf Werte um 10 korreliert [GILLHAM & O'HANNESIN, 1994]. Insbesondere nach SCHUMACHER [1995] führt die Magnetit-Bildung bei höheren pH-Werten zu sehr kohärenten und wenig porösen Deckschichten. Daraus folgend wird die Eisen-Korrosionsrate signifikant verringert, womit sich auch kleinere CKW-Abbauraten erklären lassen. Andererseits wirkt Magnetit selber als Reduktionsmittel bezüglich LCKW [SIVAVEC et al., 1997]. Auch die Elektronenleitfähigkeit von Magnetit ist hoch genug, um einen Elektronentransfer vom nullwertigen Eisen an die Grenzfläche Oxid/Wasser zu gewährleisten [EBERT, 2004]. Wahrscheinlich ist für eine starke Passivierung der Fe^0 -Oberfläche durch Magnetit eine relativ mächtige Präzipitat-Schicht notwendig, was wiederum die Bedeutung des pH-Wertes in der Lösung unterstreicht.

Die Eisenkorrosion verstärkt sich bei niedrigerem pH-Wert und wird in sauerstofffreiem Medium auch als anaerobe Korrosion bzw. Säurekorrosion bezeichnet. Diese führt nach Gleichung 2.1 aber auch zu einer H_2 -Entwicklung, dadurch werden die Permeabilität und die Nettoreaktionsrate dramatisch verringert [DAHMKKE, 1997].

3 Material und Methoden

3.1 Verschiedene Fe⁰-Partikel

3.1.1 Warum Nano-Eisen?

Zur Erhöhung der Reaktivität von nullwertigem Eisen wird das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen vergrößert, da die Korrosionsreaktionen oberflächenlimitiert sind. Nano-Eisen-Partikel sind auf diese Weise um den Faktor 10-1000 reaktiver als größere Eisen-Partikel, z.B. Mikro- und Granular-Eisen [MÜLLER et al., 2006]. Tabelle 4 zeigt die Partikeldurchmesser und die entsprechenden spezifischen Oberflächen (BET) von Nano-Eisen sowie von Mikro- und Granular-Eisen, über die bei Anwendungen berichtet werden.

Tabelle 4: Partikeldurchmesser und spezifische Oberfläche von Nano-, Mikro- und Granular-Eisen [Müller et al., 2006].

		Nanoeisen	Mikro-eisen	Granulareisen
Partikeldurchmesser	[nm]	10- 100	150000	500000
Spezifische Oberfläche (BET)	[m ² /g]	30	0,1- 1	0,04

Wegen des kleinen Durchmessers können die Nano-Eisen-Partikel bis in die Feinporenraum transportieren werden.

In dieser Arbeit wird die Langzeitstabilität und Reaktivität folgender vier Eisen-Partikel untersucht: Reactive Nanoscale Iron Particles (RNIP) der Firma *Toda Kogyo Crop.* aus Japan, Carbonyl Iron Powders (CIP) HQ der Firma *BASF SE*, Nanofer 25S der Firma *NANOIRON s.r.o.* (CZ) und NAPASAN Partikel der Firma *UVR-FIA GmbH*. Die vom jeweiligen Hersteller gegebenen technischen Informationen werden im Folgenden beschrieben.

3.1.2 Reactive Nanoscale Iron Particles (RNIP)- *Toda Kogyo Crop.*

Ausgehend von Eisensulfat (FeSO₄) wird das Eisen in einem mehrstufigen Reaktionsprozess durch Wasserstoff reduziert. Durch gezielte Einstellung der Reaktionsbedingungen und einen spezifischen Aufbereitungsprozess lässt sich hochreines Nano-Eisen herstellen. Die Oberfläche der Eisen-Partikel wird durch Anoxidation einer Fe₃O₄-Deckschicht stabilisiert. Abbildung 11 zeigt die Struktur eines Partikels [ALENCO, 2011].

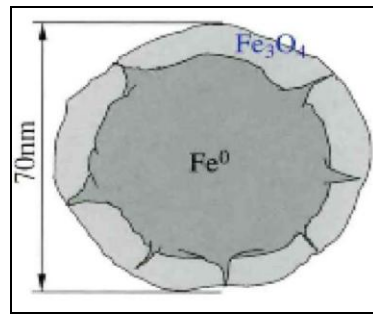


Abbildung 11: Struktur eines RNIP-Partikels [TODA,2011].

Die wichtigen physikalischen Eigenschaften von RNIP-Partikeln werden in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Eigenschaften der RNIP-Partikel [TODA,2011].

Partikelgröße	70 nm
Spezifische Oberfläche	30 m ² /g
Kristalline Phase	αFe/Fe ₃ O ₄
Partikelform (vgl. Abbildung 11 rechts)	sphärisch

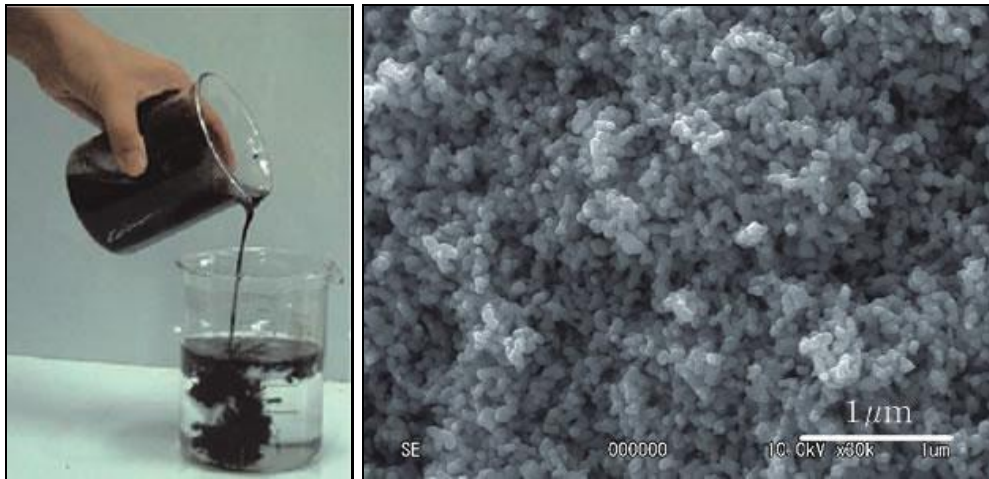


Abbildung 12: Darstellung der Nano-Eisen-Suspension (links) und der RNIP-Partikel im Mikroskop (rechts) [TODA, 2011].

Bei diesem Produkt handelt sich um eine schwarze Suspension (vgl. Abbildung 12 links), d.h. es befinden sich Nano-Partikel einer wässrigen Suspension. Das Sicherheitsblatt des Herstellers gibt an, dass die Nano-Eisen-Suspension 75-85 Gew.-% H₂O, 2-4 Gew.-% wasserlösliche Polymere, 1-12 Gew.-% Magnetit(Fe₃O₄) und 5-17 Gew.-% Fe⁰ beinhaltet. Der pH-Wert der Suspension liegt bei 7-11. Die Dichte beträgt bei 20°C ca. 1,15 bis 1,25 g/cm³ [ALENCO, 2008]. Diese Angaben entsprechen einer durchschnittlichen Partikel-Konzentration

des elementaren Eisens von 132 g/L. Diese Partikel-Konzentration wird nachfolgend auch als Eisen-Konzentration oder Konzentration der Suspension bezeichnet.

Die Eisen-Partikel in Nanogröße reagieren mit Luft heftig unter Bildung von Eisenoxiden und mit Wasser wegen ihrer hohen Reaktivität unter Bildung von Wasserstoff (anaerobe Korrosion). Den Partikeln wird bei pH 10,6 eine Halbwertszeit von 115 Tagen zugeschrieben [LIU & LOWRY, 2006]. In Labortests von VEGAS wurde ermittelt, dass die Halbwertszeit bei 267 Tagen während der Lagerung liegt [STEIERT, 2008]. Infolgedessen kann angenommen werden, dass die spezifische Oberfläche sich während des Ablaufs der hier beschriebenen Untersuchungen nicht signifikant geändert hat.

3.1.3 Carbonyl Iron Powders (CIP) HQ-BASF SE

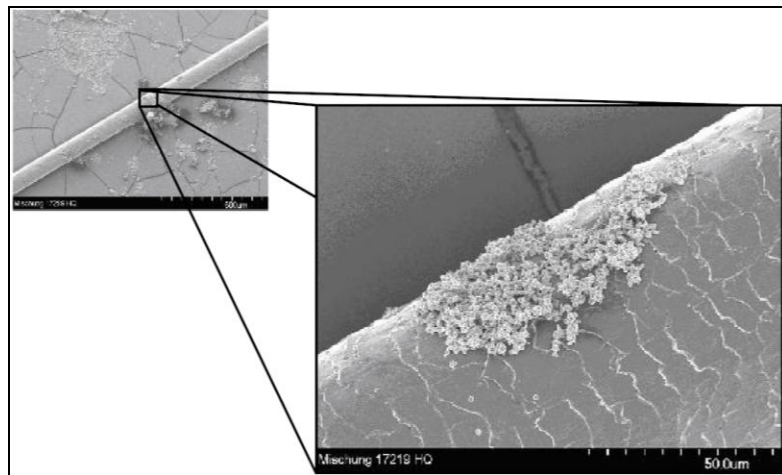


Abbildung 13: CIP auf einem Menschenhaar [BASF, 2010].

Bei hoher Temperatur reagieren Eisen-Granulate mit CO-Gas zur Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Durch Destillation wird $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Flüssigkeit von Reststoffen wie Cr, Mo und Ni getrennt. Die reine $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Flüssigkeit wird dann evaporiert. Schließlich zersetzt sich $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wieder zu CO-Gas und CIP in feiner Größe (vgl. Abbildung 13).

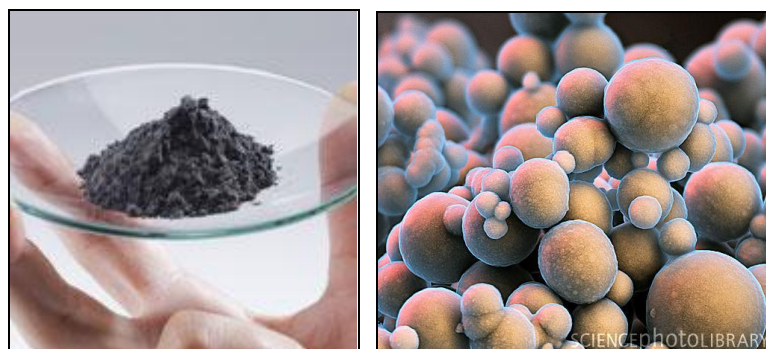


Abbildung 14: CIP-HQ (links) [BASF, 2012], CIP-HQ unter dem Rasterelektronenmikroskop (SEM) [EYE OF SCIENCE/SCIENCE PHOTO LIBRARY, 2012].

3 Material und Methoden

Bei dem BASF-Produkt Carbonyl Iron Powders (CIP) HQ handelt es sich um ein graues Pulver (vgl. Abbildung 14 links). Gemäß Produktdatenblatt hat es folgende Zusammensetzung: 97-98 Gew.% Fe, bis 1,2 Gew.% C, bis 1 Gew.% N und bis 1,2 Gew.% O [BASF,2008]. Die physikalischen Eigenschaften von CIP-HQ-Partikel werden in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Eigenschaften der CIP-HQ-Partikel [BASF,2008 & BASF, 2010].

Partikelgröße(d_{50})	< 1,6 μm
Spezifische Oberfläche	$\geq 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$
Dichte	7,8 g/cm^3
Partikelform (vgl. Abbildung 13 rechts)	sphärisch

3.1.4 Nanofer 25S- *NANOIRON s.r.o. (CZ)*

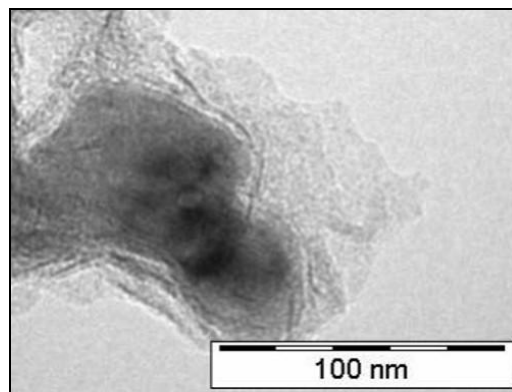


Abbildung 15: Eisenpartikel von Nanofer 25S unter einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) [NANOIRON, 2012].

Das Produkt Nanofer 25S von NANOIRON s.r.o. ist eine wässrige Suspension von Nano-Eisen-Partikeln mit einer spezifischen, patentierten Oberflächen-Modifikation, welche auf einer Kombination von einem biologisch abbaubaren organischen und anorganischen Stabilisator basiert. Dadurch werden die Eisenpartikel gegen Agglomeration stabilisiert und die Transport- und Sedimentationseigenschaft verbessert. Infolgedessen kann die Reaktivität der Nano-Eisen-Partikel gewährleistet werden. Abbildung 15 zeigt die stabilisierte Nano-Eisen-Partikel von Nanofer 25S.

Laut Herstellerangaben besteht das Produkt aus: 14-18 Gew.% Fe, 6-2 Gew.% Fe_3O_4 , bis 1 Gew.% C, 77 Gew.% H_2O und 3 Gew.% Tensid. Der pH-Wert der Suspension liegt bei 11-12. Die Dichte beträgt bei 20°C zwischen 1,15 und 1.25 g/cm^3 und laut Labortest von VEGAS beträgt die Fe^0 -Konzentration der Suspension ca. 170 g/L. Die physikalischen Eigenschaften der Eisenpartikel von Nanofer 25S werden in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Eigenschaften der Eisenpartikel von Nanofer 25S [NANOIRON,2012].

Partikelgröße(d_{50})	< 50 nm
Spezifische Oberfläche	$\geq 25 \text{ m}^2/\text{g}$
Kristalline Phase	αFe
Partikelform	sphärisch

3.1.5 NAPASAN Partikel-UVR-FIA GmbH

Das NAPASAN Partikel von UVR-FIA GmbH ist eine schwarze Suspension von Nanomaterial in Ethanol. Aus Herstellerangaben ist nur bekannt, dass als Ausgangsmaterial Eisenschwamm der Fa. Höganäs verwendet wird. Zum Stabilisieren wird 1 % PEG 400 zugesetzt. Abbildung 16 zeigt die Eisenpartikel unter einem REM (Rasterelektronenmikroskop).

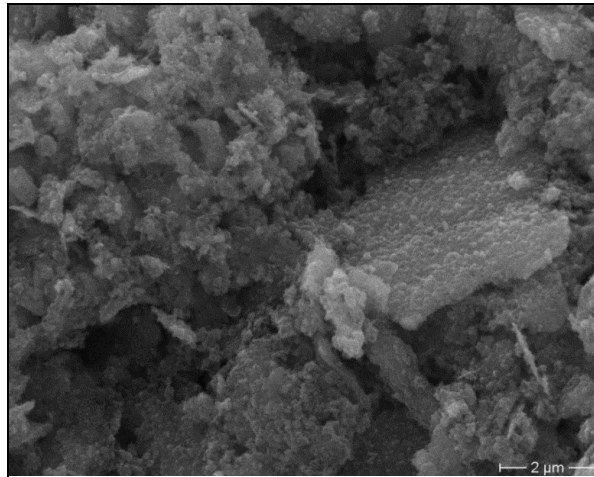


Abbildung 16: Eisenpartikel des NAPASAN Partikel im REM (Bild von TU Berlin).

Die Partikel aus NAPASAN Partikel sind plattig (vgl. Abbildung 17). Der Durchmesser (d_{50}) wird auf $0,9 \mu\text{m}$ durch den Hersteller geschätzt. Die Dicke der Partikel wird mit 70 nm angenommen [UVR-FIA, 2011].

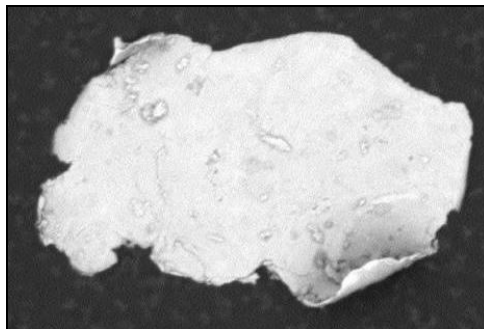


Abbildung 17: Ein Eisenpartikel unterm Mikroskop (vgl. UVR-FIA,2010).

3 Material und Methoden

Mit Formel 3.1 bis 3.3 wird die spezifische Oberfläche der Eisenpartikel aus NAPASAN Partikel von UVR-FIA GmbH mit Zylinderform berechnet.

$$a_s = O / (V \cdot \rho) \quad (3.1)$$

$$O = 1/2 \cdot \pi \cdot d_{50}^2 + \pi \cdot d_{50} \cdot h \quad (3.2)$$

$$V = 1/4 \cdot \pi \cdot d_{50}^2 \cdot h \quad (3.3)$$

- mit a_s Spezifische Oberfläche [m^2/g]
 O Oberfläche eines Eisenpartikels in Zylinderform [m^2]
 V Volumen eines Eisenpartikels in Zylinderform [m^3]
 ρ Dichte des elementaren Eisens [g/m^3]
 d_{50} Grundflächenradius (50% der Partikel sind kleiner als der angegebene Wert) [m]
 h Höhe [m]

Die Berechnung ergibt eine spezifische Oberfläche von $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$. Die wichtigen physikalischen Eigenschaften werden in Tabelle 8 zusammengefasst.

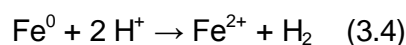
Tabelle 8: Eigenschaften der Eisenpartikel der NAPASAN-Partikel.

Partikelgröße(d_{50})	< 900 nm
Dicke	ca. 70 nm
Spezifische Oberfläche	$\geq 1,3 \text{ m}^2/\text{g}$
Partikelform	plattig

Eine andere wichtige Eigenschaft zur Charakterisierung der Eisenpartikel ist der Gehalt der Partikel an elementarem Eisen. Daher wird die Konzentration des elementaren Eisens in der Eisen-Suspension unter Laborbedingungen untersucht. Die Methode zur Bestimmung des elementaren Eisens wird in Kapitel 4.1.6 beschrieben.

3.1.6 Bestimmung des Fe^0 -Anteils der NAPASAN-Partikel

Beim Kontakt von elementarem Eisen mit konzentrierter Säure entsteht Wasserstoff (vgl. Gleichung 3.4), die Bestimmung des Anteils an elementarem Eisen erfolgt anhand einer Volumenbestimmung des produzierten Wasserstoffs nach Zugabe der Salzsäure auf getrocknete Eisenpartikel.



Ca. 5 ml Eisen-Suspension werden in einen 500 mL-Verdampferkolben (SCHOTT DURAN Group) pipettiert und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers (Firma BÜCHI, Waterbath B-480, Rotavapor R-114) getrocknet (vgl. Abbildung 17).



Abbildung 18: Rotationsverdampfer zum Trocknen der Eisen-Suspension, die Belüftung erfolgt mit Argon über eine Verbindung zu einem Argon-Gassack (gelben Schlauch links).

Nach dem Wiederbelüften des Rotationsverdampfers mit Argon aus einem Gassack (vgl. Abbildung 18) wird der Kolben sofort mit einem Deckel verschlossen. Der verwendete Verdampferkolben wird vor und nach der Befüllung mit der Suspension sowie nach dem Trocknen gewogen. So wird die exakte Masse der zu trocknenden Eisen-Suspension sowie der getrockneten Partikel bestimmt.

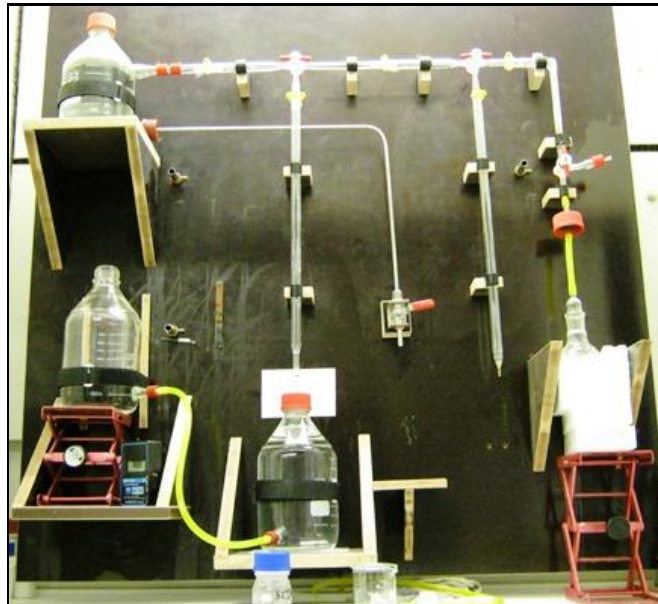


Abbildung 19: Apparatur zur Volumenbestimmung des entstehenden Wasserstoffs durch Zugabe der Salzsäure zu den getrockneten Eisenpartikeln.

3 Material und Methoden

Im Abzug wird ca. 10 mL Salzsäure mit einer Plastikspritze zu den getrockneten Eisenpartikeln zugegeben und das Volumen des entstehenden Wasserstoffes mit der in Abbildung 18 dargestellten Apparatur bestimmt.

Das Funktionsprinzip der Apparatur zur Gasvolumenmessung beruht darauf, dass das Volumen des verdrängten Wassers genau dem Volumen des eingeleiteten Wasserstoffes entspricht. Stöchiometrisch nach Reaktionsgleichung 3.4 entsteht molar genau so viel Wasserstoff wie elementares Eisen verbraucht wird. Aus dem Volumen des verdrängten Wassers kann die Masse an elementarem Eisen berechnet werden. Dafür wird das ideale Gasgesetz verwendet:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad (3.5)$$

mit n Stoffmenge [mol]
 p Druck [Pa]
 V Volumen [m³]
 R Gaskonstante 8,312 J/(mol*K)
 T Temperatur [K]

Aus der Stoffmenge n kann mit der Gleichung 3.6 die Masse an elementarem Eisen berechnet werden.

$$m = M_{Fe} \cdot n \quad (3.6)$$

mit m Masse [g]
 M_{Fe} Molare Masse des elementaren Eisens 55,845 g/mol

Durch Vergleich der ermittelten Masse des elementaren Eisens mit der gewogenen Masse der pipettierten Suspension kann der prozentuale Gehalt der Suspension an elementarem Eisen ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Ergebnisse der Eisenbestimmung der NAPASAN-Partikel.

Probe	Volumen der Fe ⁰ - Suspension	getrocknete Eisen	Massen des Fe ⁰	Fe ⁰ - Anteil
	[mL]	[g]	[g]	[Gew.%]
1	5	0,4300	0,13	31,29
2	5	0,2176	0,10	44,92
3	5	0,1857	0,07	37,77
4	5	0,4110	0,14	34,68
5	5	0,2255	0,10	43,59
6	5	0,3724	0,13	34,98
		Mittelwert	0,11	37,87

Die Ergebnisse zeigen, dass der Anteil des elementaren Eisens durchschnittlich bei 38 Gew. % liegt. Daher wird die Eisenkonzentration in der Suspension mit 22 g/L angegeben.

3.2 Versuchsplan und Versuchsdurchführung

Aus der Arbeit von Steiert [2008] ist bekannt, dass Batchversuche mit Gesamtansatz, bei denen derselbe Ansatz mehrmals beprobt wird, aufgrund der hohen Flüchtigkeit von PCE für Abbauprobversuche mit gelöstem PCE nicht geeignet sind. Daher werden in dieser Arbeit Batchversuche mit Einzelansatz zur Untersuchung der Abbauprobversuche mit gelöstem PCE angesetzt, das bedeutet, dass für jede Probenahme und jeden Probenahmezeitpunkt ein eigener Ansatz verwendet wird. Standardmäßig werden 20 mL HS-GC-Vials aus Klarglas (DIN-RR) verwendet, die mit Aluminiumklemmverschluss (Alu-Cap) und 3 mm dickem Septum (Phama Fix Septum) luftdicht verschließbar sind. Vor der Befüllung werden alle Alu-Caps und Vials nach Ansatz und ihrem Probenahmezeitpunkt beschriftet.

Um die Batch-Vials vor Zerschlagen durch eine Drucksteigerung aufgrund der Wasserstoffentwicklung zu schützen, wird ein Zwei-Phasensystem mit einem Gasraum von 2 mL in den Vials vorgesehen. Damit werden insgesamt 18 mL Suspension bestehend aus Eisen-Suspension, demineralisiertem Wasser und PCE-Lösung in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt, um die verschiedenen Eisen-Überschüsse im Batchsystem zu verwirklichen. Damit wird bewiesen, dass das Konzentrationsverhältnis von Eisen zu PCE einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Wegen des Eisenverlusts durch anaerobe Korrosion werden anfänglich ein 2-facher Eisenüberschuss und anschließend jeweils ein 5-facher, 10-facher bzw. 20-facher Eisenüberschuss eingesetzt. Die in der Arbeit untersuchten vier Eisenprodukte werden wie in Tabelle 10 durchnummeriert. Um die Ergebnisse von vier Eisenarten untereinander zu vergleichen, werden die Ansätze für jedes Eisen unter gleichen Bedingungen (z.B. Fe⁰-Konzentration, Temperatur etc.) gelagert.

Tabelle 10: Bezeichnung der vier Eisenprodukte.

Produkt	Bezeichnung
Reaktive Nanoscale Iron Particles (RNIP)- <i>Toda Kogyo Corp.</i>	1
Carbonyl Iron Powders (CIP) HQ-BASF SE	2
Nanofer 25S- <i>NANOIRON s.r.o.(CZ)</i>	3
NAPASAN Partikel- <i>UVR-FIA GmbH</i>	4

Die 12 Probenahmen erfolgen innerhalb von 18 Wochen. Die Proben werden mit zunehmendem Zeitabstand entnommen: zuerst am Tag 0, dann 2-mal pro Woche (am Tag 2, Tag 7,

3 Material und Methoden

Tag 12, Tag 14, Tag 16 und Tag 22), anschließend 1-mal pro Woche (am Tag 29 und Tag 36), dann nach je zwei Wochen (am Tag 57 und Tag 90) und nach einem Monat am Tag 124.

Die PCE-Konzentration wird für alle Batchansätze auf 80 mg/L festgesetzt. Diese liegt bei der Hälfte der Sättigungskonzentration von PCE bei 20 °C (vgl. Tabelle 1) und ist gleich gewählt wie in parallel laufenden Säulenversuchen (nicht von dieser Arbeit behandelt), um eine Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten. Zum Pipettieren wird voll gesättigte PCE-Lösung (171 mg/L) verwendet, die aus reinem PCE von Firma *Marck* hergestellt wird, um durch entsprechende Verdünnung im Vial die Zielkonzentration C_0 zu realisieren.

Vor der Befüllung werden alle Eisensuspensionen auf die gleiche Konzentration verdünnt, um die gesamte Zeit zum Pipettieren für alle Vials zu reduzieren. Damit wird die Oxidation des elementaren Eisens beim Kontakt mit Luftsauerstoff minimiert. Auch CIP-HQ wird als Suspension mit gleicher Konzentration zudosiert, da beim direkten Wiegen der kleinen Menge von Eisenpulver (z.B. 4 mg je Vial für 2-faches Eisenüberschusssystem) mittels Waage (BP 2108 der Firma *Sartorius*) mit einer Genauigkeit von 0,1 mg große relative Abweichungen auftreten können. Die eingesetzten Bestandteile können aus Tabelle 11 entnommen werden. Die Eisensuspension muss vor und nach dem Verdünnen mit dem demineralisierten Wasser dispergiert werden, um die Agglomeration und Sedimentation der Eisenpartikel zu vermindern. Dazu wird ein Dispergierer der Firma *IKA*, Modell Ultra Turrax T18 BASIC und ein Dispergiererwerkzeug S18N-19G verwendet.

Tabelle 11: Zusammensetzung der verdünnten Eisensuspension.

Eisen	Produkt aus Hersteller		Demineralisiertes Wasser		Verdünnte Suspension	
	Konzentration	Volumen (oder Gewicht)	Volumen		Konzentration	Volumen
1	132 g/L	8 mL	242	mL	4 g/L	250 mL
2	-	1 g	250	mL	4 g/L	250 mL
3	170 g/L	6 mL	244	mL	4 g/L	250 mL
4	22 g/L	45 mL	205	mL	4 g/L	250 mL

Im Rahmen dieser Arbeit werden 17 Versuchsansätze mit insgesamt 204 Versuchsproben hergestellt. Einen Überblick über die in dieser Arbeit vorgestellten Versuchsvarianten gibt es in Tabelle 12. Bei den Versuchsbezeichnungen der später durchgeführten Versuche wird versucht, die Ausgangsmaterialien und Randbedingungen in die Abkürzung zu integrieren. So steht beispielsweise 1_P2Fe für alle Versuchsproben eines Ansatzes, die aus Eisen 1 (RNIP) mit einer Ausgangs-PCE-Konzentration von 80 mg/L und einem 2-fachen Überschuss von Fe^0 angesetzt werden. Jeder Ansatz wird zu 12 gleichen Versuchsproben für 12

3 Material und Methoden

Probenahmezeitpunkte eingesetzt. Der vollständige Name der Versuchsprobe 1_P2Fe zum Tag 0 wird als 1_P2Fe_0 bezeichnet.

Tabelle 12: Zusammensetzung aller Batchansätze.

Ansatz				Demineralisiertes Wasser	Fe ⁰ -Suspension		PCE-Lösung		Konzentration im Batch-Vial		
					Konz.	Vol.	Konz.	Vol.	Fe ⁰	PCE	m _{Fe⁰} /m _{PCE}
				[mL]	[g/L]	[mL]	[g/L]	[mL]	[g/L]	[g/L]	[-]
1_P2Fe	2_P2Fe	3_P2Fe	4_P2Fe	8,5	4	1	0,171	8,5	0,22	0,08	2,694
1_P5Fe	2_P5Fe	3_P5Fe	4_P5Fe	7	4	2,5	0,171	8,5	0,55	0,08	6,735
1_P10Fe	2_P10Fe	3_P10Fe	4_P10Fe	4,5	4	5	0,171	8,5	1,10	0,08	13,47
1_P20Fe	2_P20Fe	3_P20Fe	4_P20Fe	0	4	9,5	0,171	8,5	2,20	0,08	26,94
PCE				9,5	-		0,171	8,5	-	0,08	-

Bei der Befüllung wird das demineralisierte Wasser für eine ganze Reihe zuerst in die Vials vorgelegt. Anschließend wird die verdünnte dispergierte Eisensuspension mit der in Tabelle 12 dargestellten Dosierung zugegeben, um die Ausgangskonzentration C_0 in den Vials zu realisieren. Nach unmittelbar darauf folgender Zugabe von PCE-Lösung wird das Vial sofort verschlossen, da PCE flüchtig ist. Um das Ausdampfen von PCE bei den Probenahmen zu untersuchen und die Dichtigkeit der Batch-Vials während des Versuchsablaufs zu überprüfen, wird ein Ansatz ohne Eisen-Zugabe aber mit gleicher PCE-Konzentration zusätzlich eingerichtet. Der Blindwert wird zum Beispiel als PCE_2 für den Tag 2 bezeichnet.

Die Vials werden vor der Befüllung und nach Zugabe von jeder Zutat mit ihren jeweiligen Deckeln gewogen. Damit können die Ausgangskonzentrationen in den Vials kontrolliert (vgl. Tabelle 15 im Anhang 1) und die Stoffkonzentrationen nach Probenahme zurückberechnet werden. Dadurch werden die zugegebenen Volumina auch deutlich genauer als durch das Ablesen der Skala auf den Spritzen bestimmt.

Das Batchsystem wird während der gesamten Versuchsdauer auf einem Horizontalschüttler bei 120 U min^{-1} in Dunkelheit gelagert. Dafür wurde ein Horizontalschüttler SM 25 der Firma *Edmund Bühler* verwendet.

3.3 Probenahme und Probeanalyse

3.3.1 Probenahme

Im Prinzip besteht die Schwierigkeit der Analyse von Batchproben in der Anwesenheit der Eisenpartikel. Diese müssen entfernt werden, bevor die entnommene Probe für PCE-Bestimmung analysiert werden kann. Daher wird jedes Vial vor den Probenahmen zentrifu-

3 Material und Methoden

giert. Eine Trennung des Feststoffs von der Flüssigkeit kommt aufgrund einer Ansammlung der schwereren Feststoffpartikel auf dem Boden des Vials zustande. Hierbei wird eine Zentrifuge Megafuge 3.0R der Firma *Heraeus* verwendet. Die Drehzahl wird auf 2400 min^{-1} für eine Betriebszeit von 20 min eingestellt. In Abbildung 19 werden die Proben von Eisen 4 am Tag 7 vor und nach dem Zentrifugieren dargestellt.

Bei jeder Probenahme wird ein 25 mL Klarglasvial mit Schraubverschluss für die Eisen(II)-Probe sowie eine 30 mL Braunglasflasche für die Chlorid-Probe vorbereitet. Um die Probe zu entfärben, werden $100 \mu\text{L}$ 1 zu 3 verdünnte H_2SO_4 in das Glasvial für die Eisen(II)-Bestimmung pipettiert. Eine große Kanüle mit einem Durchmesser von 2 mm und einer Länge von 100 mm wird durch das Septum ins Vial eingestochen (Kanülen der Firma *Unimed*). Zunächst wurde die Kanüle in den Gasraum eingeführt, um den Überdruck durch den entstandenen Wasserstoff zu entspannen. Danach wird schnell mit einer kleinen Kanüle ($\varnothing 0,04 \times 20 \text{ mm}$, *B.Braun Melsung AG*) der Druckausgleich während des Aufziehens mit Hilfe einer 10 mL-Plastikspritze (*B.Braun Melsung AG*) durchgeführt. Es werden eine 2 mL-Probe für Eisen(II)-Bestimmung und eine 10 mL-Probe für Chlorid-Bestimmung entnommen. Besonders die Probe für Eisen(II)-Bestimmung im Glasvial wird schnell wie möglich mit Schraubverschluss verschlossen, um den Kontakt mit Luftsauerstoff zu vermeiden.



Abbildung 20: Darstellung der Versuchsproben von Testprodukt 4 (NAPASAN Partikel) am Tag 7 vor (links) und nach (rechts) Zentrifugieren.

Danach wird das Batch-Vial mit übriger Lösung ohne Kanüle gewogen. 3 mL reines n-Hexan der Firma *Merck* werden dann über die große Kanüle mit Druckausgleich mit Hilfe der kleinen Kanüle zugegeben. Dann wird das Vial wieder gewogen. Dadurch kann das Volumen des zugegebenen Hexans exakt bestimmen. Bei der PCE- Bestimmung werden die von Hexan extrahierte PCE analysiert. Der Beginn der Extraktion wird notiert. Die Vials werden etwa 1 h auf einem Horizontalschüttler geschüttelt, um eine vollständige Extraktion zu erreichen. Das Schütteln erfolgt auf einem Horizontalschüttler 3018 der Firma *GFL* bei einer Frequenz von 120 min^{-1} .

Darauf folgend wird der pH-Wert durch die Chlorid-Probe mit pH-Checker HI98103 (Firma *Hanna*) gemessen. Anschließend werden drei Tropfen konzentrierte Phosphorsäure der 10-mL Probe zugegeben, um die Probe zu stabilisieren. Die bearbeitete Chlorid-Probe und die verschlossene Fe(II)-Probe werden über Nacht stehen gelassen und im Kühlraum gelagert.

3.3.2 PCE-Bestimmung

Durch das Ausschütteln der PCE-Probe mit Hexan sammelt sich Schadstoff in der organischen Phase an. Gleichzeitig kann das PCE von den Kolloiden auf Grund der schlechten Benetzbarkeit der Eisenkolloide mit der organischen Phase separiert werden.

Nach dem Ausschütteln werden die Proben wieder für 20 min bei einer Frequenz von 2400 min^{-1} zentrifugiert, um die Eisenpartikel von der Flüssigkeit zu trennen. Danach werden 50 μL der Hexan-Phase in ein vorbereitetes HS-GC-Vial mit einer gasdichten 100 μL -Spritze der Firma *Hamilton* (Model 1810 N Cabibrated SYR) gegeben (vgl. Abbildung 20). Dieses wird sofort verschlossen und anschließend mittels Gaschromatographie (GC) auf PCE analysiert.



Abbildung 21: Entnahme eines Aliquoten für die Headspaceanalyse zur PCE-Bestimmung.

Diese PCE-Analyse erfolgt durch GC-Headspaceanalyse in HP6890 Series der Firma *Agilent* mit einem Headspace Sampler HP7694. Die zu analysierende Probe wird im GC auf zwei verschiedene Säulen und zwei verschiedenen Detektoren (ECD und FID) aufgeteilt. Zum einen wird die Probe über eine DB 624-Säule der Firma *J&W* (Länge 60 m, ID 0,25 mm, Filmdicke 1,4 μm) einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) zugeführt. Zum anderen gelangt die Probe über eine CP 25-Säule der Firma *Chrompack* (Länge 30 m, ID 0,25 mm, Filmdicke 1 μm) zu einem Flammenionisationsdetektor (FID).

Das Wiegen der Vials vor der Befüllung sowie vor und nach Zugabe des n-Hexans ermöglicht die Berechnung der jeweiligen PCE-Konzentration in der Suspension am Probenahmezeitpunkt. Die entspricht dem Quotient aus PCE-Stoffmenge in PCE-Probe durch das Volumen der verwendeten PCE-Probe. Die PCE-Stoffmenge ergibt sich aus PCE-Konzentration in Hexan (direkte Messergebnisse) mal Volumen des zugegebenen Hexans. Das Gewicht der PCE-Probe wird durch das Gewicht des Vials vor der Zugabe von n-Hexan minus dem Gewicht des leeren Vials berechnet. Das Volumen der PCE-Probe entspricht dem Quotienten aus dem Gewicht der PCE-Probe durch die Dichte der Lösung. Hierbei sind die Masse des Eisens und die Masse der PCE so klein, dass die Dichte der PCE-Probe nach Berechnung bei 1 g/cm^3 bleibt.

3.3.3 Chlorid-Bestimmung

Durch Zugabe der konzentrierten Phosphorsäure wird der pH-Wert der Chlorid-Probe auf 1 angesäuert, sodass elementares Eisen in der Lösung gelöst werden. Somit steht kein elementares Eisen mehr für die Abbaureaktion zur Verfügung und der Abbau wird gestoppt. Im Vergleich zur Abbildung 2 kann das Eisen entweder als Fe(II) oder als Fe(III) in der Lösung vorliegen.

Das in der Probe enthaltene PCE wird über eine Extraktionssäule (vgl. Abbildung 21) LiChrolut® RP-18 der Firma Merck abgetrennt. C₁₈-Material wird in der Extraktionssäule eingesetzt, da es eine sehr hohe Adsorptionsfähigkeit für PCE besitzt.



Abbildung 22: Die Abtrennung des PCEs über Extraktionssäule.

Die durch Ansäuern in den Proben eingebrachten Fe(III)- und Phosphat(PO_4^{3-})-Ionen würden die Chlorid-Bestimmung im IC-System beeinträchtigen. Die Entfernung dieser beiden Ionen erfolgt mittels Neutralisation durch Zugabe von vier Tropfen Kaliumhydroxid (KOH)-Lösung. Darauf folgend wird weißes Eisen(III)-phosphat ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) in neutralem Milieu ausgefällt. Bei der Abtrennung des Eisenphosphats werden die Proben für ca. 10 min bei 2400 min^{-1} zentrifugiert. 2 mL Proben werden in 10 mL Messkolben pipettiert und 1:5 mit demineralisiertem Wasser verdünnt.

Die Chlorid-Konzentration wird dann per Ionenchromatographie gemäß DEV D19 [DIN EN ISO 10304-1] „Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie“ bestimmt. Dafür wird IC DC-120 der Firma *Dionex* mit dem Autosampler AS40 und dem Suppressor ASRS Ultra II 2 mm verwendet. Bei der verwendeten Vorsäule handelt es sich um eine IonPac AG14 (Länge 50 mm, ID 3 mm). Die Hauptsäule ist eine IonPac AS14 (Länge 250 mm, ID 3 mm). Die Detektion erfolgt mit einem Leitfähigkeitsdetektor *DS4*. Als Laufmittel wird eine Pufferlösung aus 7 mL 0,5 mol Natriumcarbonatlösung, 2 mL 0,5 mol Natriumhydrogencarbonatlösung und 991 mL demineralisiertem Wasser verwendet.

3.3.4 Fe(II)-Bestimmung

Die Bestimmung der Fe^{2+} -Konzentration erfolgt photometrisch durch Bildung eines Phenanthrolinkomplexes der Eisen(II)-Ionen gemäß DEV E1 [DIN 38406_1] „Bestimmung von Eisen-photometrisches Verfahren“ durchgeführt.

Durch Zugabe von Schwefelsäurelösung wird der pH-Wert auf 1 eingestellt. Bei diesem pH-Wert werden Farbstoffe von der Suspension in der Lösung gelöst und Fe(II) bleibt stabil. Abbildung 22 zeigt die Fe(II)-Proben von Testprodukt 3 (Nanofer 25S) am Tag 22 (wird vor der Befüllung mit Tag 21 beschriftet.) vor und nach dem Entfärben.

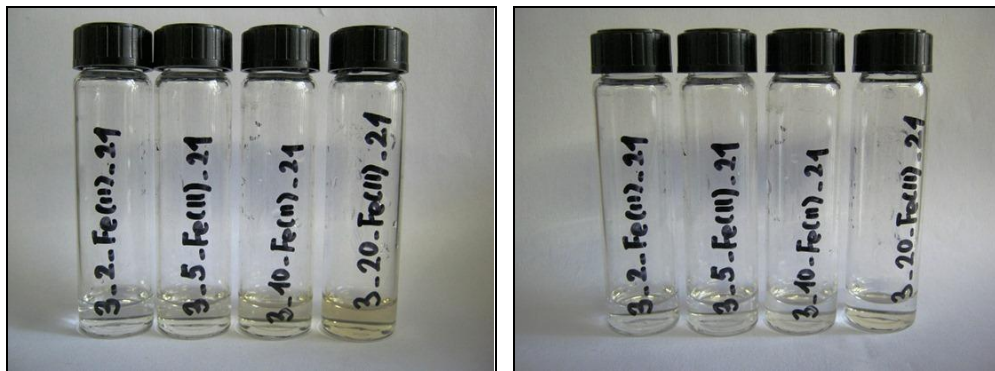


Abbildung 23: Eisen(II)-Proben vor (links) und nach (rechts) Entfärben mittels H_2SO_4 .

Die Vials aus dem Kühlraum müssen vor der Messung auf Raumtemperatur gebracht werden, damit das von der Pipette entnommene Volumen korrekt ist. 1 mL der farblosen Proben werden in einen 10 mL-Messkolben pipettiert. Nach Zugabe von 500 μL Ammoniumacetat-Eisessig-Lösung und ca. 5 mL demineralisiertem Wasser wird der pH-Wert der Gemische in dem Kolben auf 4,5 steigen. Anschließend wird 200 μL Phenanthrolin-Lösung zur Komplexbildung (vgl. Abbildung 23) in den Kolben versetzt. Der rot-orange Fe(II)-Komplex (Ferrion) ist bei einem pH-Wert von 4,5 besonders stabil. Das demineralisierte Wasser wird dann bis auf den 10 mL-Eichstrich in den Kolben aufgefüllt.

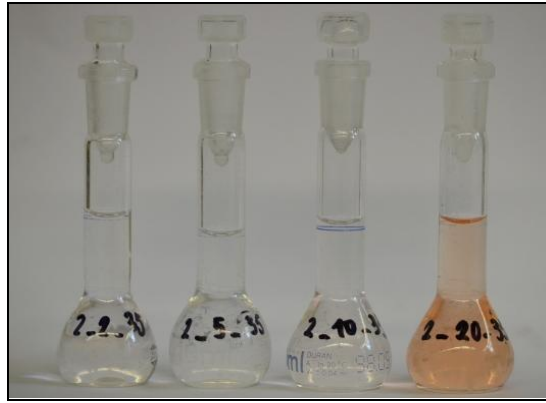


Abbildung 24: Phenantrolinkomplexes der Eisen(II)-Ionen.

Nach 15 min wird die Absorption der jeweiligen Probe mit einem Photometer Lambda 14 der Firma *Perkin.Elmer* bei einer Wellenlänge von 510 nm gemessen. Dabei werden die Proben in der Präzisionsküvette aus Quarzglas der Firma *Hellma* mit einem 10 mm langen Messweg eingesetzt. Das Pipettieren bei der Fe(II)-Messung erfolgt durch 1000 μm -Pipetten, 500 μm -Pipetten und 200 μm -Pipetten der Firma *Eppendorf*.

4 Ergebnis und Diskussion

4.1 PCE-Reduktion

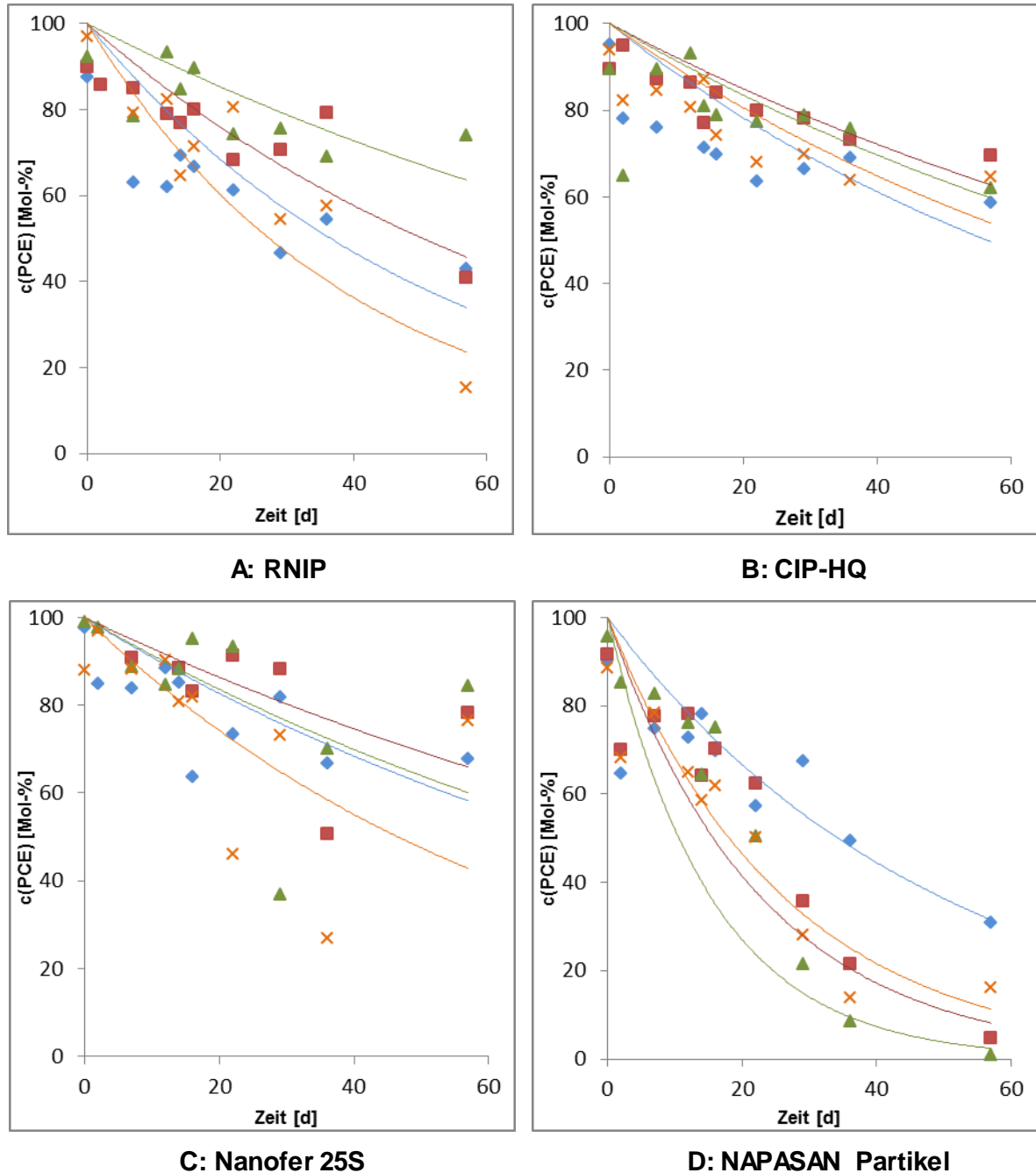


Abbildung 25: Konzentrationsabläufe des PCE wegen Abbau mittels elementarem Eisen (Teilabb. A: RNIP; Teilabb. B: CIP-HQ; Teilabb. C: Nanofer 25S; Teilabb. D: NAPASAN Partikel) bei verschiedenen Eisenüberschüssen (◆ : 2-fach; ■ : 5-fach; ▲ : 10-fach; × : 20-fach)

Während der Durchführungen des Versuchs ergaben sich große Schwankungen bei den Messergebnissen. Die Messwerte der PCE-Analyse nahmen nicht kontinuierlich ab, was theoretisch der Fall sein muss, da es sich bei dem Abbau um keine Gleichgewichtsreaktion

handelt. Grundsätzlich folgt die PCE-Reduktion dem oft beobachteten Verlauf einer Abbaukinetik pseudo-erster Ordnung. Die direkten Messwerte sind in Tabelle 16 im Anhang 2 ausgeführt. Zur der Auswertung wurden die Messwerte bereinigt. Dies erfolgte durch Streichen sämtlicher Messwerte, die größer als die Ausgangskonzentration waren. An die bereinigten Messwerte wurde eine exponentielle Ausgleichsfunktion angepasst. Abbildung 25 zeigt die Konzentrationsabläufe des PCE bei verschiedenen Eisenüberschüssen von vier Eisen in Mol-% über die Zeit. Für die Ermittlung der relativen PCE-Konzentration wurden die Messwerte der PCE-Analyse des jeweiligen Probenahmezeitpunktes auf die Ausgangskonzentrationen bezogen. So können die Ergebnisse der verschiedenen Ansätze besser miteinander verglichen werden. Aus der Abbildung 25 ist zu erkennen, dass verschiedene Fe^0 PCE unterschiedlich schnell abbauen konnten. Der schnellste Abbau trat nicht für jedes Eisen in 20-fachem Eisenüberschusssystem auf. Der Grund dafür kann sein, dass die Agglomeration- und Sedimentationsfähigkeit zwischen verschiedenen Eisenpartikeln unterschiedlich waren und die mit steigender Fe^0 -Konzentration zunehmen konnten. Dadurch wurde die tatsächlich für die Reaktion zur Verfügung stehende Eisenoberfläche im Batchvial verringert.

Aufgrund der oben erwähnten Schwankungen waren die Bestimmtheitsmaße oftmals nicht optimal (vgl. Tabelle 22 im Anhang 3). Die Abbaugeschwindigkeitskonstanten k_{obs} konnten aus den Ausgleichsfunktionen ermittelt werden. Die Halbwertszeit und spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante k_{SA} wurden durch Gleichung 2.9 bis 2.11 berechnet. Die Werte sind in Tabelle 13 dargestellt. Da die Messung von PCE ab Tag 90 Probleme mit der Detektion des PCE im FID-Detektor hatte, wurden die Ergebnisse von Tag 90 und Tag 124 nicht mehr verwendet. Im Vergleich zu den Literaturwerten für Eisenpartikel in Mikrogröße nach Johnson et al. [1996] liegen die ermittelten Abbaugeschwindigkeitskonstanten in etwa gleicher Größenordnung.

Da natürliches Grundwasser eine Temperatur von etwa 10 °C besitzt, wurde dieser Versuch am Anfang im Kühlraum bei 6-10 °C durchgeführt. Auf Grund des Temperatureinflusses auf den Abbau (vgl. Tabelle 3), d.h. die Abbauraten sich bei niedriger Temperatur verzögert, wurde das Batchsystem am Tag 23 in den Keller bei einer Temperatur von 22-24°C (im Sommer) verlagert.

4 Ergebnis und Diskussion

Tabelle 13: Angaben von Halbwertzeiten, Abbaugeschwindigkeitskonstanten k_{obs} und spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstanten k_{SA} aller Ansätze.

Eisenprodukt	m_{FeO}/m_{PCE}	k_{obs} [h ⁻¹]	Halbwertzeit [Tag]	a_s [m ² /g]	ρ_m [g/L]	k_{SA} [L/(m ² h)]
RNIP	2,694	7,92E-04	37	30	0,22	1,20E-04
RNIP	6,735	5,71E-04	50	30	0,55	3,47E-05
RNIP	13,47	3,29E-04	87	30	1,1	1,00E-05
RNIP	26,94	1,05E-03	27	30	2,2	1,61E-05
CIP-HQ	2,694	5,13E-04	55	0,5	0,22	4,76E-03
CIP-HQ	6,735	3,42E-04	85	0,5	0,55	1,24E-03
CIP-HQ	13,47	3,75E-04	77	0,5	1,1	6,85E-04
CIP-HQ	26,94	4,50E-04	64	0,5	2,2	4,10E-04
Nanofer 25S	2,694	3,96E-04	73	25	0,22	7,18E-05
Nanofer 25S	6,735	3,08E-04	89	25	0,55	2,35E-05
Nanofer 25S	13,47	3,71E-04	78	25	1,1	1,35E-05
Nanofer 25S	26,94	6,21E-04	47	25	2,2	1,13E-05
NAPASAN Partikel	2,694	8,42E-04	34	1,3	0,22	2,95E-03
NAPASAN Partikel	6,735	1,83E-03	16	1,3	0,55	2,56E-03
NAPASAN Partikel	13,47	2,73E-03	11	1,3	1,1	1,91E-03
NAPASAN Partikel	26,94	1,60E-03	18	1,3	2,2	5,59E-04

In Abbildung 26 werden die Abbaugeschwindigkeitskonstanten aller Ansätze über Eisenüberschüsse dargestellt.

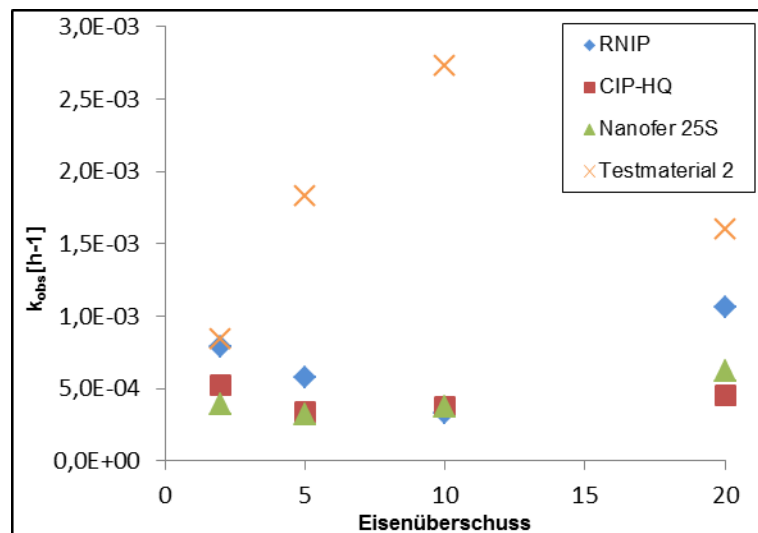


Abbildung 26: Abbaugeschwindigkeitskonstanten k_{obs} über Eisenüberschüsse aller Eisen.

Aus dieser Abbildung ist zu erkennen, dass die Abbaugeschwindigkeitskonstanten k_{obs} für Abbau mittels NAPASAN Partikel bei allen Eisenüberschüssen höher als der Abbau mittels anderer Eisenpartikeln waren. Der schnellste Abbau erfolgte bei 10-fachem Eisenüberschuss

4 Ergebnis und Diskussion

mit NAPASAN Partikel. Die Abbaugeschwindigkeiten von den anderen drei Eisen variierten kaum zwischen den Eisenüberschüsse, d.h. die Abbaugeschwindigkeiten waren nicht proportional zu Eisenoberfläche.

Der Grund dafür kann auch auf die Agglomeration und Sedimentation zurückführen. Da die Batchansätze auf Horizontalschüttler gelagert wurden, welche nur in horizontaler Richtung bewegen konnte. Um die Ergebnisse zu verbessern, können Überkopfschüttler für Batchexperiment später verwenden. Abbildung 27 zeigt die Batchvials mit CIP-HQ am Tag 7 vor dem Zentrifugieren, welche die Partikel-Agglomerationen sichtbar macht.

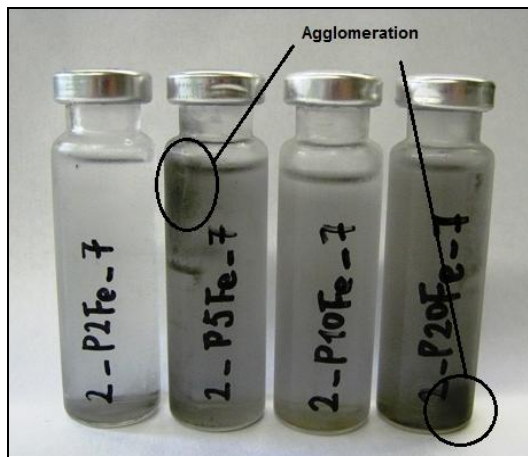


Abbildung 27: Die Batchvials von CIP-HQ bei Probenahme vor dem Zentrifugieren.

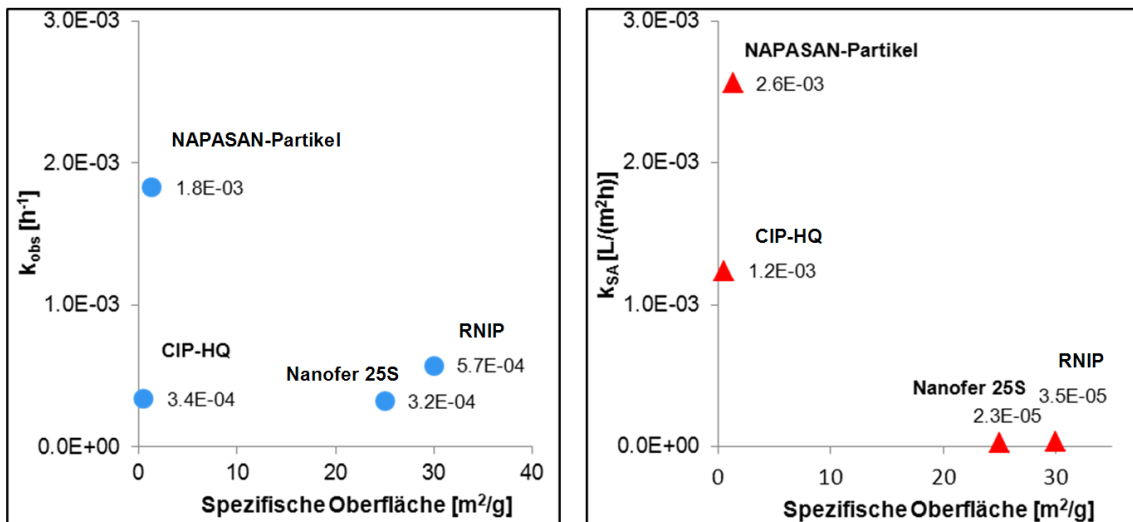


Abbildung 28: Beziehung zwischen Spezifische Oberfläche und der beobachtete Abbaugeschwindigkeitskonstante k_{obs} (links) oder der spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante k_{SA} (rechts) anhand der 5-fachen Eisenüberschussystemen.

Um die Reaktivität einzelner Partikel zu untersuchen, wurde eine einheitliche Eisenkonzentration als Randbedingung festgelegt. In diesem Fall wurde die Beziehung zwischen der spezifischen Oberfläche und der Abbaugeschwindigkeitskonstanten in 5-fachen Eisenüber-

4 Ergebnis und Diskussion

schusssystemen graphisch dargestellt (vgl. Abbildung 28). Neben die beobachtete Abbaugeschwindigkeitskonstanten von der auf das Volumen der Lösung bezogene Eisenoberfläche abhängig waren, waren die spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstanten um Oberfläche bereinigte Werte und mit anderer Experimente vergleichbar.

Im Vergleich zur Abbildung 9 stieg die beobachtete Abbaugeschwindigkeitskonstante mit der zunehmenden spezifischen Oberfläche des elementaren Eisens in Mikrogröße an. Für Eisen in Nanogröße mit einer größeren spezifischen Oberfläche waren die Abbaukonstanten (k_{obs} und k_{SA}) aber deutlich kleiner als die für Eisen in Mikrogröße. Ein Grund liegt darin, dass die Oberflächen der Partikel in Nanogröße (Nanofer 25S und RNIP) durch organische oder/und anorganische Stoffe stabilisiert wurden. Gleichzeitig wurde die Absorption der Chlorid-Verbindungen an der Eisenoberfläche beeinflusst, wodurch der Elektronentransfer für die Abbaureaktionen verhindert wurde. Die NAPASAN-Partikel war aber Nanomaterial mit aktiver, wenig oxidiertes Oberfläche, welche nach dem Mahlen sofort in Ethanol gelagert wurden.

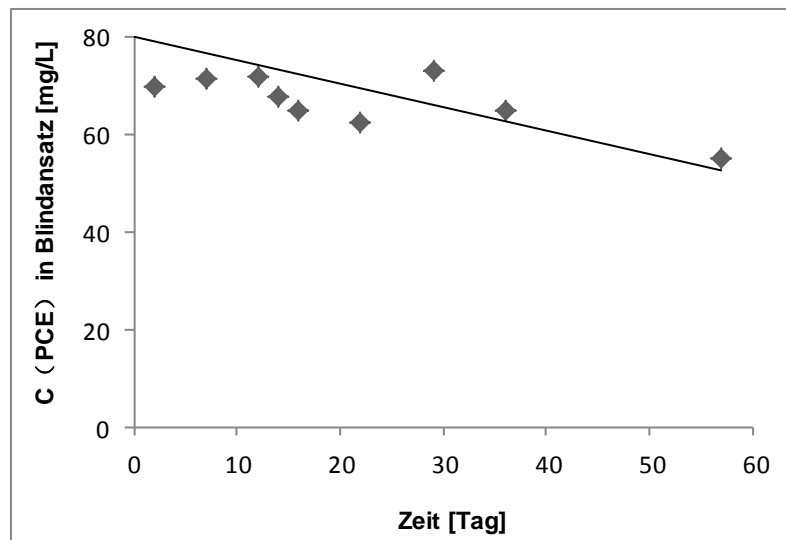


Abbildung 29: Konzentrationsablauf des PCE in Blind-Ansatz (ohne Eisen) während des Experimentverlaufs.

Aus der Untersuchung der Blind-Ansätze ist zu erkennen, dass die PCE-Konzentration bis zu 31 % (vgl. Abbildung 29) über die Zeit verringert wird. Da dieser Blindansatz jedoch keinerlei Eisen-Partikel enthielt und somit das PCE nicht abgebaut werden konnte, wurde die Abnahme der PCE-Konzentration auf ein Ausdampfen bei den Probenahmen zurückgeführt. Dies wird so interpretiert, dass die Schadstoffe bei den Batchversuchen aufgrund ihrer großen Flüchtigkeit in den Gasraum der Batchvials ausgedampft und bei dem Einstechen der Kanüle entwichen sind. Da alle Ansätze von Batchversuch identischen Bedingungen ausgesetzt wurden, muss die PCE-Konzentration bei den übrigen Ansätzen mit Eisenpartikeln sich um ähnliche Beträge im Verlauf des Versuchs verringern. Aufgrund dieser Tatsache wird geschlossen, dass die durch den Versuch bestimmte Abbaugeschwindigkeitskonstante den

4 Ergebnis und Diskussion

tatsächlichen Abbau überschätzt. Nach diesen Erkenntnissen wurde die Ermittlung von Abbaukonstanten mit Hilfe der Chlorid-Bestimmung durchgeführt.

4.2 Chlorid-Entwicklung

Bei diesem Versuch wurden sowohl eine Abnahme der PCE-Konzentration als auch ein Anstieg der Chlorid-Konzentration beobachtet (vgl. Gleichung 2.6). Für die vollständige Dechlorierung von 1 g PCE sind 1,347 g elementares Eisen nötig (vgl. Tabelle 2) und es entstehen 0,858 g Chlorid. Da die Ausgangskonzentrationen von PCE in allen Ansätzen 80 mg/L beträgt, liegt die maximale mögliche Konzentration des gebildeten Chlorids in den eisenüberschüssigen Ansätzen bei 68,4 mg/L. In Tabelle 14 wird die Konzentration des in den Batchansätzen während des Versuchs entstandenen Chlorids durch die maximal mögliche Chlorid-Konzentration dividiert, dies stellt die Chlorid-Konzentration in Mol-% dar.

Tabelle 14: Messergebnisse von Chlorid-Ionen (Daten von Tag 0-22 sind wegen Verunreinigung nicht verwendbar).

Eisenprodukt	$m_{\text{FeO}}/m_{\text{PCE}}$	$c(\text{Cl}^-)$				
	[-]	[Mol-%]				
		Tag 29	Tag 36	Tag 57	Tag 90	Tag 124
RNIP	2,694	30	<5	25	25	13
RNIP	6,735	19	13	30	42	37
RNIP	13,47	12	12	12	<5	<5
RNIP	26,94	26	17	44	79	56
CIP-HQ	2,694	<5	<5	12	<5	<5
CIP-HQ	6,735	<5	<5	12	<5	<5
CIP-HQ	13,47	<5	<5	12	<5	<5
CIP-HQ	26,94	<5	<5	14	<5	<5
Nanofer 25S	2,694	<5	<5	13	<5	<5
Nanofer 25S	6,735	<5	<5	12	<5	<5
Nanofer 25S	13,47	<5	<5	13	<5	<5
Nanofer 25S	26,94	<5	<5	13	32	60
NAPASAN-Partikel	2,694	<5	22	34	57	45
NAPASAN-Partikel	6,735	48	62	62	89	58
NAPASAN-Partikel	13,47	54	75	63	94	58
NAPASAN-Partikel	26,94	43	66	52	82	*

* : Probe zerbrochen während des Versuchsverlaufs

Erst am Tag 22 wurde bemerkt, dass die Messung des pH-Werts die spätere Chlorid-Analyse stört durch an der pH-Elektrode anhaftende Chlorid-Aufbewahrungslösung. Dieser

Umstand führte zu nicht reproduzierbaren Überbefunden. Daher wurden ab Tag 29 2 mL-Proben nur für pH-Wert-Messung entnommen. Das Probenvolumen für Chlorid-Bestimmung wurde dann auf 9 mL abgesenkt. Die Chlorid-Ergebnisse waren aufgrund des Verunreinigens durch pH-Messung erst ab Tag 29 brauchbar.

Mit den Chlorid-Werten kann der durch elementares Eisen abgebaute PCE-Anteil ermittelt werden. Aus den in Gleichung 2.8 erläuterten Beziehungen entsprechen die von Eisen abgebaute PCE dem aufgebauten Chlorid in dem Batchvial in Mol-%, somit kann die ermittelte Abbaugeschwindigkeitskonstante der Realität besser angenähert werden. Dabei wurde auch berücksichtigt, dass in den Zwischenprodukten (z.B. TCE) bestehendes Chlorid bei den Probenahmen aus dem Gasraum entweichen konnte. Allerdings konnte die ausgedampfte Masse der Zwischenprodukte nicht quantifiziert werden, so dass die ermittelte Abbaugeschwindigkeitskonstante etwa kleiner als die tatsächliche dürfte. Die Chlorid-Proben von den ersten 22 Tagen waren durch pH-Messung mit in KCl-Lösung eingetauchter Elektrode verunreinigt, weswegen die Kalibrierung der Abbauraten mit Hilfe von Chlorid-Bestimmung in dieser Arbeit nicht realisiert werden konnte.

Aus dem Zeitraum des Ansteigens der Chlorid-Konzentration konnte die Dauer des PCE-Abbaus mit Hilfe des jeweiligen Eisens bei verschiedenen Überschüssen abgeschätzt werden, somit konnte die Langzeitstabilität verschiedener Eisen miteinander verglichen werden. Aus den in Tabelle 14 dargestellten Werten kann kein signifikanter Anstieg der Chlorid-Konzentration für die Ansätze abgelesen werden. Es ist vermuten, dass in den Ansätzen mit NAPASAN Partikel das elementare Eisen über den Zeitraum von mindestens 90 Tagen in Batchversuchen reaktiv blieben und in der Lage waren chlorierte Schadstoffe abzubauen. Die schnellste Abbaurate trat beim 10-fachen Eisenüberschuss auf, da die Chlorid-Konzentration in dem Ansatz höher als bei den anderen war. Die Werte unter der Bestimmungsgrenze wurden so interpretiert, dass entweder wegen der kleinen Menge in der Probe die Chlorid-Ionen im Ionenchromatograph nicht erfasst werden konnten oder dass kein Abbau durch das elementare Eisen in den Ansätzen aufgetreten war. In späteren Versuchen sollte die Analysenmethode für Chlorid verbessert oder der Versuchsaufbau überdacht werden.

4.3 Fe(II)-Entwicklung und pH-Wert-Schwankung

Mit dem Einsatz von langzeitstabilen Materialien in einer reaktiven Wand oder einer injizierten reaktiven Zone können über einen gewissen Zeitraum Schadstoffe aus dem Grundwasser entfernt werden. Beim gewünschten Schadstoffabbau durch elementares Eisen wird ebenso wie bei unerwünschten Korrosionsvorgängen elementares Eisen verbraucht. Da natürliches Grundwasser aufgrund mikrobiologischer Vorgänge weitestgehend sauerstofffrei ist,

ist die anaerobe Korrosion der dominierende Korrosionsprozess. Beim Einsatz von elementarem Eisen zur Grundwassersanierung stehen also der Schadstoffabbau und die anaerobe Korrosion in ständiger Konkurrenz zueinander. Die Langzeitstabilität ist also umso größer, je weniger Korrosion stattfindet [STEIERT, 2008].

Wie in Kapitel 2 ausgeführt werden zweiwertige Eisen nicht nur durch Schadstoffe-Reduktion (vgl. Gleichung 2.8), sondern auch durch anaerobe Korrosion (vgl. Gleichung 2.2) gebildet. Nach der in Gleichung 2.6 erklärten Beziehung ist die PCE-Reduktion in Mol-% beim Abbau gleich wie die Cl⁻-Entwicklung und durch Abbau entstehenden Fe(II)-Anteil in Mol-%. Die Langzeitstabilität von elementarem Eisen können durch Berechnung des durch anaerobe Korrosion produzierten zweiwertigen Eisens abgeschätzt werden.

Bei vollständiger Dechlorierung von 1 g PCE wird 1,347 g Fe(II) produziert. Mit einer Ausgangskonzentration des PCE von 80 mg/L kann die Fe(II)-Konzentration auf maximal 107,8 mg/L durch Schadstoff-Reduktion erfolgen. Für die Ermittlung der relativen Fe(II)-Konzentration wurde daher der Messwert der Fe(II)-Konzentration des jeweiligen Probenahmezeitpunktes auf die maximale durch Abbau entstehende Konzentration bezogen. Im Vergleich zu den anderen Ergebnissen kann der Wert über 100% sein, wenn die anaeroben Korrosionen viel stärker als die Abbaureaktion sind. In Abbildung 30 werden die Verläufe der relativen Fe(II)-Konzentrationen über die Zeit dargestellt.

Abbildung 30 zeigt, dass bei den Ansätzen mit RNIP die Fe(II)-Konzentrationen in den ersten 30 Tagen maximal auf 80 Mol-% stiegen, danach nahmen die Fe(II)-Konzentrationen bei 2-fachen, 5-fachen und 10-fachen Eisenüberschusssystemen ab und blieben dann immer unter 10 Mol-%. Auch bei 20-fachem Eisenüberschusssystem von RNIP war eine signifikante Senkung der Fe(II)-Konzentration am Tag 124 zu erkennen. Wie bei den Ansätzen mit anderen Eisensorten schwankte die Fe(II)-Konzentration in den ersten paar Tagen. Ein niedriger Wert wurde dann am Ende der Versuche festgestellt.

Um die Schwankungen der Fe(II)-Konzentration zu erklären, wurden die Eisenkorrosion und Ausfällung anhand der Ergebnisse von Ansätzen mit RNIP und NAPASAN-Partikel beim 10-fachen Eisenüberschuss am Tag 29 untersucht (vgl. Abbildung 31).

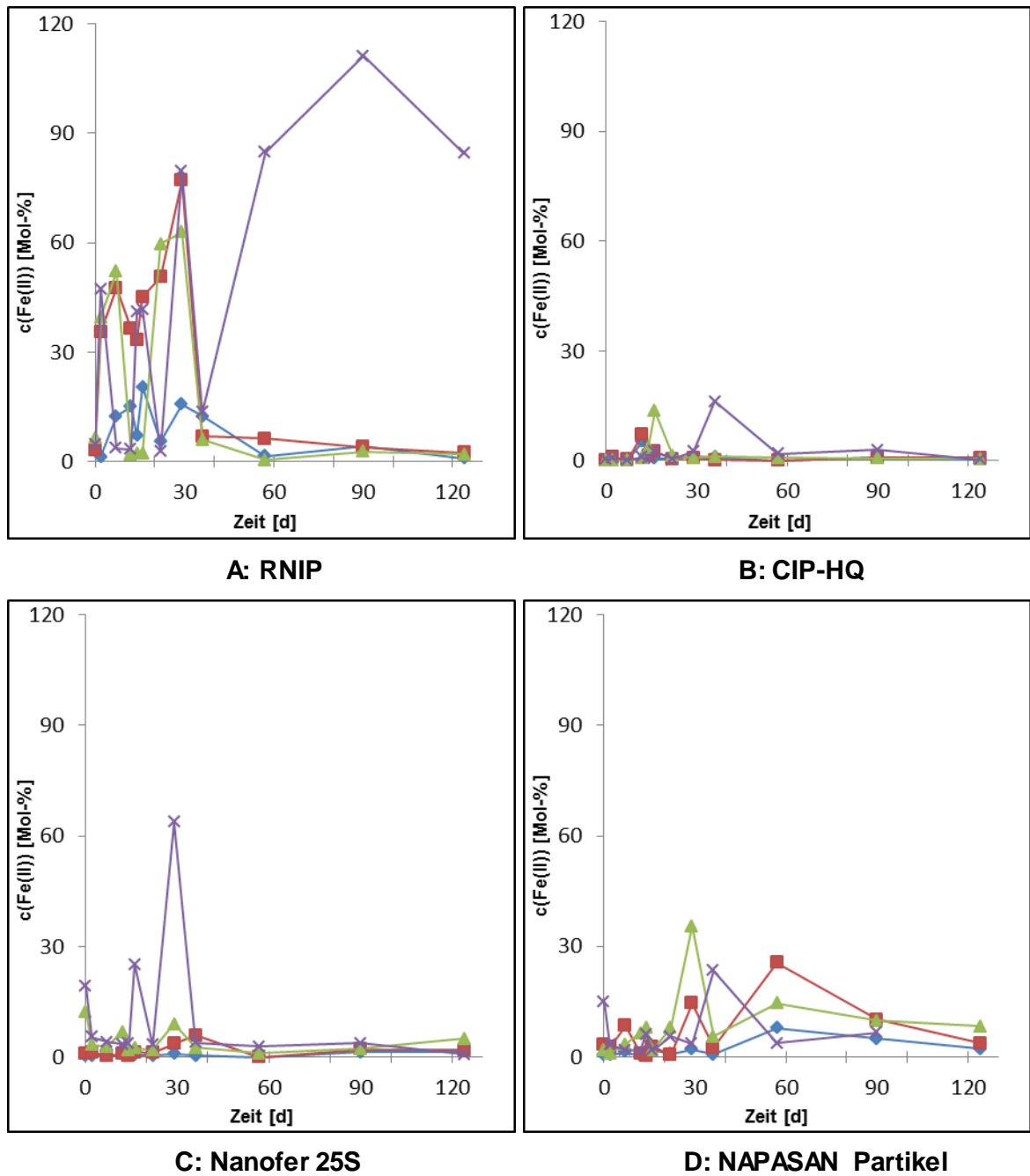


Abbildung 30: Fe(II)-Entwicklungen in den Batchsystems mit elementarem Eisen (Teilabb. A: RNIP; Teilabb. B: CIP-HQ; Teilabb. C: Nanofer 25S; Teilabb. D: NAPASAN Partikel) bei verschiedenen Eisenüberschüssen (♦ : 2-fach; ■ : 5-fach; ▲ : 10-fach; × : 20-fach).

4 Ergebnis und Diskussion

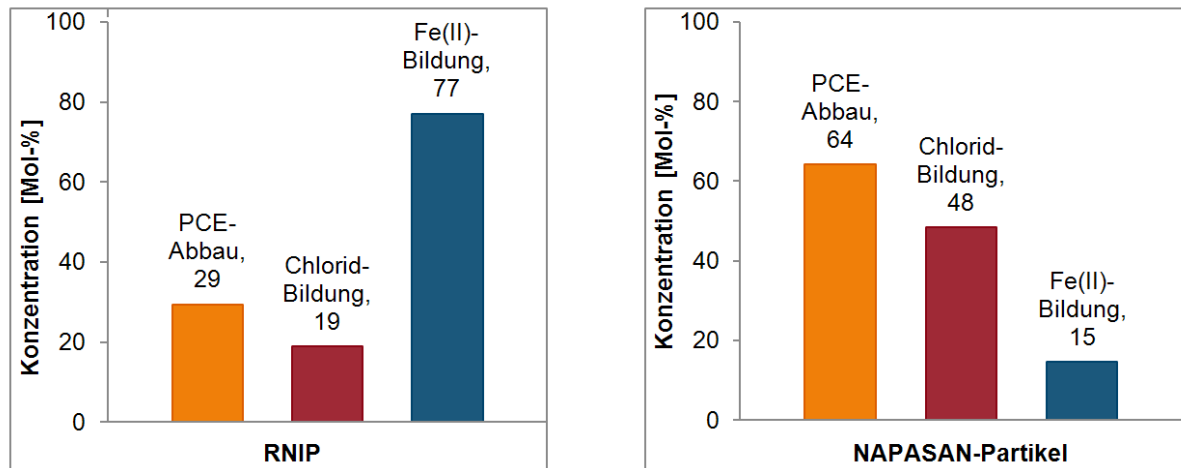


Abbildung 31: Darstellung der Ergebnisse von Ansätzen mit RNIP und NAPASAN-Partikel beim 10-fachen Eisenüberschuss am Tag 29.

Aus Abbildung 31 links sind zu erkennen, dass in Ansatz mit RNIP die Chlorid-Bildung kleiner als der PCE-Abbau war. Das bedeutet, dass ca. 10 Mol-% des PCE wegen ihrer Flüchtigkeit bei der Probenahme verloren gingen. Die Fe(II)-Bildung in der vorliegenden Untersuchung war aber größer als der Chlorid-Bildung, was auf eine starke anaerobe Eisenkorrosion zurückgeführt werden kann. Mindestens 58 Mol-% des zweiwertigen Eisens wurden durch anaerobe Korrosion aufgebaut.

Abbildung 31 rechts zeigt, dass die Fe(II)-Bildung kleiner als die Chlorid-Bildung ist, was Ausfällung von hydroxidischen Eisenpräzipitaten nahelegt. Hier entspricht die Chlorid-Konzentration dem durch Abbau reduzierten PCE-Anteil.

Daraus wird geschlossen, dass die Konzentration der aus Dechlorierungsprozess produzierten Fe(II) höher als der gemessene Wert war, da ein Teil des ausgebildeten zweiwertigen Eisens als Fe(II)-Hydroxide durch Zentrifugieren vor der Probenahme abgetrennt wurde, und dass die Untersuchung der anaeroben Korrosion nur eingeschränkt möglich ist.

Aus Abbildung 2 ist zu erkennen, dass die Stabilität des zweiwertigen Eisens in der Lösung über pH-Wert variierte. Der Abbau der PCE durch elementares Eisen (vgl. Gleichung 2.6) und die anaerobe Korrosion des elementaren Eisens (vgl. Gleichung 2.1) würden zur Erhöhung des pH-Werts durch die Entstehung von Hydroxidionen führen. Das zweiwertige Eisen wäre allerdings durch Bildung hydroxidischen Ausfällung (vgl. Gleichung 2.2) aus der Lösung entzogen worden, womit der pH-Wert in der Lösung wieder gesenkt worden wäre. In Abbildung 32 werden die pH-Wert-Entwicklungen in allen Ansätzen dargestellt.

In Vergleich zu Abbildung 3 liegt die Löslichkeit der Fe(II)-Hydroxide bei 10^{-7} bis 10^{-3} mol/L für pH-Wert von 6 bis 10. Signifikanten pH-Wert-Absenkungen zeigen sich in Abbildung 29 A mit RNIP und D mit NAPASAN Partikel. Aus Abbildung 10 ist zu erkennen, dass eine höhere

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Die Bestimmung der Reaktivität und Langzeitstabilität der verwendeten Eisen-Partikel beim Abbau von PCE und die Untersuchung bestimmter Einflussfaktoren auf die Abbaureaktion war das Ziel dieser Batchuntersuchung. Für die Ermittlung der Reaktivität beim Abbau von PCE wurden Batchversuche mit Einzelansätzen durchgeführt. Als Randbedingung wurden die Ausgangskonzentrationen der vier Testprodukte, ausgedrückt im Gehalt an Fe^0 , gleich gestellt. In Parallelansätzen wurden verschiedene Eisenüberschüsse verglichen.

Die Abbaugeschwindigkeitskonstanten k_{obs} des Abbaus von PCE bei NAPASAN Partikel waren bei allen Eisenüberschüssen höher als die des Abbaus der anderer Eisenpartikel. Der schnellste Abbau trat bei einem 10-fachen Eisenüberschusssystem auf. Bei den anderen Eisenarten (RNIP, CIP-HQ und Nanofer 25S) wurden kaum Unterschiede in Abbauraten bei den verschiedenen Eisenüberschüssen beobachtet. Daraus wird geschlossen, dass hoher stöchiometrischer Überschuss an Fe^0 nicht die beste Abbauleistung zeigte, da die Agglomeration- und Sedimentationsfähigkeit zwischen verschiedenen Eisen-Partikeln unterschiedlich sind und die mit steigender Eisenkonzentration auch zunehmen können.

Wichtiger Parameter für die Abbauraten ist die spezifische Oberfläche der Fe^0 -Partikel. Die spezifischen Abbaugeschwindigkeiten nahmen in Nanoskala mit größer spezifischer Oberfläche als Mikroisen von 5-fachem Eisenüberschuss nicht mehr deutlich zu, da die Oberfläche des Nanoeisens (RNIP und Nanofer 25S) durch organische oder/und anorganische Stoffe stabilisiert wurde. Gleichzeitig wurde die Absorption der Chlorid-Verbindungen an der Eisenoberfläche beeinflusst, wodurch der Elektronentransfer für die Abbaureaktionen verhindert wurde. Die NAPASAN-Partikel war aber Nanomaterial mit aktiver, wenig oxidiertes Oberfläche, welche nach dem Mahlen sofort in Ethanol gelagert wurden.

Aus den Ergebnissen der pH-Wert-Analyse ist zu erkennen, dass die signifikanten Absenkungen des pH-Werts in den Batchsystemen mit RNIP und NAPASAN Partikel auftraten, wo es auch starke Fe(II) -Schwankungen gab. Infolgedessen kommen die niedrigen pH-Werte auch in den Batchvials mit RNIP und NAPASAN Partikel vor. In diesem Fall ist die k_{obs} umso höher, wenn der pH-Wert in dem Batchvial je niedriger ist.

Aus dem Zeitraum des Ansteigens der Chlorid-Konzentration kann für die jeweiligen Ansätze die Dauer des PCE-Abbaus durch elementares Eisen abgeschätzt werden. Damit können die Langzeitstabilität von verschiedenen Eisen miteinander verglichen. Wegen der Verunreinigung der Chlorid-Proben konnte kein zuverlässiges Ansteigen der Chlorid-Konzentration aus den Ergebnissen abgelesen werden.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Mit dem Einsatz von langzeitstabilen Materialien in einer reaktiven Wand oder einer injizierten, reaktiven Zone können über einen gewissen Zeitraum Schadstoffe aus dem Grundwasser entfernt werden. Beim gewünschten Schadstoffabbau durch elementares Eisen wird ebenso wie bei unerwünschten Korrosionsvorgängen elementares Eisen verbraucht. Die Langzeitstabilität ist also umso größer je weniger Korrosion stattfindet. Untersuchung der anaeroben Korrosion durch Batchexperiment mit Einzelansatz war nur eingeschränkt möglich. Das ausgebildete zweiwertige Eisen baut zum Teil mit OH^- aus dem Abbau von PCE und anaeroben Korrosion Fe(II)-Hydroxide auf. Das hydroxidische Eisen wurde auf Grund der schlechten Löslichkeit durch Zentrifugieren vor Probenahme abgetrennt.

Daraus wird geschlossen, dass Batchversuche nicht ausreichend zur Untersuchung des Langzeitverhaltens des elementaren Eisens. Deswegen ist Säulenversuch noch notwendig.

Durch Untersuchung einer parallel laufenden Blindansatzreihe wird festgestellt, dass die mit dem Versuchsaufbau ermittelten Abbaukonstanten überschätzt werden, da das PCE teilweise in den Gasraum der Batchvials ausdampft und bei Probenahme entfernt werden. Daraufhin wird die Chlorid-Konzentration der Suspension analysiert, damit kann der durch Abbau reduzierte PCE-Anteil zurückberechnet werden. Dieser Schritt wurde nicht erfolgreich durchgeführt, da die Chlorid-Proben der ersten 22 Tage verunreinigt werden. Aber Batchexperimente sind als Screening-Test geeignet, um die Reaktivität unterschiedlicher Fe^0 -Partikel miteinander zu vergleichen, da alle Ansätze unter gleichen Bedingungen angesetzt wurden und die Abweichungen zwischen Messwerte und der Realität um ähnlichen Betrag waren.

Mit den durchgeführten Versuchen konnten zwar einige Aussagen bezüglich Realität und Langzeitstabilität der Testprodukte gemacht werden. Dennoch gibt es noch einige Aspekte bis zur Feldtauglichkeit dieser Sanierungsmethode zu untersuchen.

Bei der Angabe der Eisenkonzentration und dem Anteil an elementarem Eisen bei den einzelnen Versuchen wurde in dieser Arbeit von den Herstellerangaben ausgegangen (außer Ansätze mit NAPASAN Partikel). Um erzielte Ergebnisse genauer beurteilen zu können, wäre es optimal bei jedem Ansatz die Eisenkonzentration und den Anteil an elementarem Eisen bei Versuchsbeginn neu zu bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante in einem Batchversuch mit dem Versuchsprinzip der Einzelansätze ermittelt. Ein einzelner Wert ist jedoch zu wenig, um die Reaktivität abschließend zu bewerten. Daher sollten weitere dieses Batchexperiment durchgeführt werden, um die Ergebnisse vergleichen und den in dieser Arbeit bestimmten Wert verifizieren oder gegebenenfalls korrigieren zu können.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Bei der Feldanwendung sollte nicht unbedingt das reaktivste Material zur direkten Injektion verwenden, da hoch Reaktivität auch hoch anaerober Korrosion erfolgt. Wegen der dazu gebundenen geringen Lebensdauer von elementarem Eisen steigt das Kosten für Re-Injektion der Eisen-Suspension, welche macht dieses Verfahren jedoch teuer und ökologisch uneffektiv.

Bei der Anwendung von Nano-Eisen-Partikeln zur Sanierung in einem natürlichen Grundwasserleiter herrschen andere Bedingungen (z.B. Transportfähigkeit in porösem Medium) wie in Batchversuchen, bei denen ideale Durchmischung herrscht. Aus diesem Grund sind auch die in Batchversuchen ermittelten Werte für Reaktivität und Langzeitstabilität nicht direkt auf die Bedingungen bei einer Sanierung in einem durchströmten porösen Medium übertragbar. Um die Bedingungen in einem natürlichen Grundwasserleiter im Labor nachzustellen, sollten daher Säulenversuche nach durchführen.

Anhang

Anhang 1 Messwerte bei Versuchsaufbauten.

Tabelle 15: Messwerte bei Versuchsaufbauten und Darstellung der damit erzeugten Ausgangskonzentrationen von elementarem Eisen und PCE im Batchvial.

Proben- bezeichnung	HS-Vial, leer	Zugabe Wasser	Zugabe Wasser+Fe ⁰	Zugabe Was- ser+Fe ⁰ +PCE	Gewicht Wasser	Gewicht Fe ⁰	Gewicht PCE	Volumen	C ₀ (Fe ⁰)	C ₀ (PCE)
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[mL]	[g/L]	[g/L]
1_P2Fe_1	17,43	25,88	27,19	35,77	8,44	1,31	8,58	18,38	0,29	0,08
1_P2Fe_3	17,57	26,07	27,15	35,65	8,49	1,09	8,50	18,13	0,24	0,08
1_P2Fe_7	17,58	26,18	27,40	36,11	8,60	1,23	8,70	18,58	0,26	0,08
1_P2Fe_10	17,67	26,25	27,50	36,12	8,58	1,25	8,63	18,50	0,27	0,08
1_P2Fe_14	17,41	25,88	27,06	35,75	8,48	1,17	8,69	18,39	0,26	0,08
1_P2Fe_17	17,65	26,24	27,43	36,03	8,60	1,18	8,60	18,44	0,26	0,08
1_P2Fe_21	17,54	26,10	27,29	35,75	8,56	1,19	8,46	18,26	0,26	0,08
1_P2Fe_28	17,80	26,37	27,56	36,19	8,56	1,19	8,63	18,44	0,26	0,08
1_P2Fe_35	18,08	26,66	27,92	36,53	8,58	1,26	8,61	18,51	0,27	0,08
1_P2Fe_42	17,47	26,00	27,30	35,93	8,53	1,30	8,63	18,51	0,28	0,08
1_P2Fe_49	17,63	26,18	27,16	35,91	8,56	0,98	8,75	18,34	0,21	0,08
1_P2Fe_56	17,48	26,23	27,39	35,91	8,75	1,16	8,52	18,48	0,25	0,08
1_P5Fe_1	17,47	23,67	26,38	35,09	6,20	2,71	8,70	17,65	0,61	0,08
1_P5Fe_3	17,52	23,77	26,49	35,02	6,25	2,72	8,53	17,54	0,62	0,08
1_P5Fe_7	17,54	23,69	26,10	34,74	6,14	2,41	8,64	17,24	0,56	0,09
1_P5Fe_10	17,42	23,51	26,36	34,99	6,09	2,85	8,64	17,61	0,65	0,08
1_P5Fe_14	17,79	24,05	26,66	35,32	6,27	2,60	8,66	17,58	0,59	0,08
1_P5Fe_17	18,06	24,44	27,11	35,56	6,38	2,67	8,46	17,55	0,61	0,08
1_P5Fe_21	18,02	24,31	27,03	35,65	6,29	2,73	8,62	17,67	0,62	0,08
1_P5Fe_28	17,46	23,65	26,35	34,98	6,18	2,71	8,63	17,56	0,62	0,08
1_P5Fe_35	17,91	24,06	26,59	35,26	6,15	2,53	8,67	17,39	0,58	0,08
1_P5Fe_42	17,17	23,37	26,22	34,89	6,20	2,85	8,67	17,76	0,64	0,08
1_P5Fe_49	17,62	23,69	26,34	34,94	6,08	2,65	8,60	17,36	0,61	0,08
1_P5Fe_56	17,53	23,71	26,54	35,17	6,18	2,83	8,63	17,68	0,64	0,08
1_P10Fe_1	17,43	21,13	26,30	34,94	3,70	5,16	8,65	17,54	1,18	0,08
1_P10Fe_3	17,52	21,21	26,48	35,11	3,68	5,28	8,63	17,62	1,20	0,08
1_P10Fe_7	17,58	21,25	26,55	35,18	3,68	5,29	8,64	17,64	1,20	0,08
1_P10Fe_10	18,02	21,62	26,72	35,26	3,60	5,09	8,54	17,27	1,18	0,08
1_P10Fe_14	17,43	21,13	26,12	34,73	3,70	4,98	8,61	17,33	1,15	0,08
1_P10Fe_17	17,65	21,25	26,24	34,71	3,59	4,99	8,47	17,09	1,17	0,08
1_P10Fe_21	17,77	21,48	26,61	35,15	3,71	5,13	8,54	17,41	1,18	0,08
1_P10Fe_28	17,74	21,32	26,53	35,20	3,58	5,21	8,67	17,49	1,19	0,08
1_P10Fe_35	17,57	21,24	26,52	35,07	3,67	5,28	8,55	17,53	1,20	0,08
1_P10Fe_42	17,55	21,26	26,51	35,17	3,71	5,25	8,66	17,65	1,19	0,08
1_P10Fe_49	17,26	20,91	26,07	34,59	3,66	5,15	8,53	17,37	1,19	0,08
1_P10Fe_56	17,60	21,69	26,83	35,39	4,09	5,15	8,56	17,82	1,15	0,08
1_P20Fe_1	17,54		27,11	35,67		9,57	8,56	18,15	2,11	0,08
1_P20Fe_3	17,55		27,05	35,69		9,50	8,65	18,16	2,09	0,08
1_P20Fe_7	17,44		26,75	35,40		9,31	8,64	17,97	2,07	0,08

Anhang

Probenbezeichnung	HS-Vial, leer	Zugabe Wasser	Zugabe Wasser+Fe ⁰	Zugabe Wasser+Fe ⁰ +PCE	Gewicht Wasser	Gewicht Fe ⁰	Gewicht PCE	Volumen [mL]	Co(Fe ⁰) [g/L]	Co(PCE) [g/L]
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[mL]	[g/L]	[g/L]
1_P20Fe_10	17,71		27,41	36,08		9,71	8,66	18,38	2,11	0,08
1_P20Fe_14	17,64		27,20	35,77		9,57	8,57	18,15	2,11	0,08
1_P20Fe_17	17,56		27,04	35,43		9,48	8,39	17,88	2,12	0,08
1_P20Fe_21	17,62		26,98	35,54		9,36	8,56	17,94	2,08	0,08
1_P20Fe_28	17,46		27,02	35,49		9,56	8,48	18,05	2,12	0,08
1_P20Fe_35	17,77		27,33	35,88		9,56	8,56	18,13	2,11	0,08
1_P20Fe_42	18,02		27,58	35,15		9,56	7,57	17,14	2,23	0,08
1_P20Fe_49	17,48		26,61	35,32		9,12	8,72	17,86	2,04	0,08
1_P20Fe_56	18,02		27,83	35,28		9,82	7,45	17,28	2,27	0,07
2_P2Fe_1	17,60	25,93	27,09	35,40	8,33	1,16	8,31	17,85	0,26	0,08
2_P2Fe_3	17,53	25,89	27,23	35,77	8,36	1,34	8,54	18,29	0,29	0,08
2_P2Fe_7	17,43	25,83	27,07	35,66	8,40	1,24	8,60	18,29	0,27	0,08
2_P2Fe_10	17,75	26,03	27,44	35,01	8,28	1,42	7,56	17,30	0,33	0,07
2_P2Fe_14	17,40	25,88	27,26	35,80	8,49	1,37	8,54	18,45	0,30	0,08
2_P2Fe_17	17,80	26,24	27,77	36,26	8,44	1,53	8,49	18,51	0,33	0,08
2_P2Fe_21	17,40	25,90	27,19	35,80	8,50	1,29	8,61	18,45	0,28	0,08
2_P2Fe_28	17,63	25,99	27,24	35,83	8,37	1,25	8,58	18,25	0,27	0,08
2_P2Fe_35	17,76	26,20	27,56	36,07	8,44	1,35	8,51	18,36	0,29	0,08
2_P2Fe_42	17,34	25,95	27,20	35,60	8,61	1,25	8,41	18,31	0,27	0,08
2_P2Fe_49	17,65	26,15	27,24	35,70	8,50	1,09	8,46	18,10	0,24	0,08
2_P2Fe_56	17,36	25,96	27,41	35,98	8,60	1,45	8,57	18,67	0,31	0,08
2_P5Fe_1	18,13	24,36	27,25	35,77	6,23	2,89	8,52	17,68	0,65	0,08
2_P5Fe_3	17,51	23,70	26,37	34,86	6,19	2,67	8,49	17,39	0,61	0,08
2_P5Fe_7	17,56	23,73	26,51	35,22	6,17	2,79	8,70	17,70	0,63	0,08
2_P5Fe_10	17,79	23,98	26,71	35,14	6,19	2,72	8,43	17,39	0,63	0,08
2_P5Fe_14	17,45	23,54	26,33	34,93	6,10	2,79	8,60	17,52	0,64	0,08
2_P5Fe_17	17,81	23,96	26,83	35,26	6,15	2,87	8,43	17,49	0,66	0,08
2_P5Fe_21	17,66	23,87	26,58	35,08	6,21	2,71	8,50	17,46	0,62	0,08
2_P5Fe_28	17,80	23,95	26,78	35,25	6,14	2,83	8,47	17,48	0,65	0,08
2_P5Fe_35	17,82	23,93	26,60	35,14	6,11	2,67	8,54	17,36	0,62	0,08
2_P5Fe_42	17,64	23,90	26,58	35,01	6,26	2,69	8,42	17,41	0,62	0,08
2_P5Fe_49	17,70	23,89	26,66	35,22	6,20	2,77	8,56	17,57	0,63	0,08
2_P5Fe_56	17,59	23,71	26,43	34,89	6,13	2,72	8,46	17,35	0,63	0,08
2_P10Fe_1	17,35	21,08	26,29	34,84	3,73	5,22	8,54	17,52	1,19	0,08
2_P10Fe_3	17,51	21,13	26,37	34,83	3,62	5,23	8,46	17,35	1,21	0,08
2_P10Fe_7	17,56	21,14	26,31	34,72	3,59	5,17	8,41	17,20	1,20	0,08
2_P10Fe_10	17,45	21,21	26,36	34,98	3,76	5,15	8,62	17,56	1,17	0,08
2_P10Fe_14	17,81	21,46	26,70	35,15	3,65	5,24	8,45	17,38	1,21	0,08
2_P10Fe_17	17,50	22,00	27,22	35,64	4,50	5,21	8,43	18,18	1,15	0,08
2_P10Fe_21	17,49	21,37	26,59	35,41	3,87	5,22	8,82	17,95	1,16	0,08
2_P10Fe_28	18,19	21,95	27,05	35,54	3,76	5,10	8,49	17,38	1,17	0,08
2_P10Fe_35	17,39	21,06	26,17	34,63	3,67	5,11	8,47	17,28	1,18	0,08
2_P10Fe_42	17,69	21,44	26,55	35,46	3,75	5,11	8,91	17,81	1,15	0,09
2_P10Fe_49	17,47	21,25	26,46	34,86	3,78	5,21	8,40	17,42	1,19	0,08
2_P10Fe_56	17,58	21,33	26,46	35,23	3,75	5,13	8,77	17,69	1,16	0,08
2_P20Fe_1	17,57		26,88	35,58		9,31	8,71	18,03	2,06	0,08
2_P20Fe_3	17,21		26,87	35,57		9,66	8,70	18,38	2,10	0,08
2_P20Fe_7	17,52		27,29	35,96		9,77	8,67	18,45	2,11	0,08

Anhang

Probenbezeichnung	HS-Vial, leer	Zugabe Wasser	Zugabe Wasser+Fe ⁰	Zugabe Wasser+Fe ⁰ +PCE	Gewicht Wasser	Gewicht Fe ⁰	Gewicht PCE	Volumen [mL]	Co(Fe ⁰) [g/L]	Co(PCE) [g/L]
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[mL]	[g/L]	[g/L]
2_P20Fe_10	17,35		26,91	35,44		9,56	8,53	18,10	2,11	0,08
2_P20Fe_14	17,49		26,90	35,59		9,40	8,69	18,11	2,08	0,08
2_P20Fe_17	17,50		27,14	35,90		9,64	8,76	18,42	2,09	0,08
2_P20Fe_21	17,44		26,95	35,61		9,51	8,66	18,18	2,09	0,08
2_P20Fe_28	17,51		27,13	35,71		9,62	8,58	18,22	2,11	0,08
2_P20Fe_35	17,55		27,10	35,63		9,55	8,53	18,09	2,11	0,08
2_P20Fe_42	17,41		26,92	35,54		9,52	8,62	18,15	2,10	0,08
2_P20Fe_49	17,57		27,23	35,77		9,66	8,53	18,21	2,12	0,08
2_P20Fe_56	17,38		26,99	35,38		9,60	8,40	18,02	2,13	0,08
3_P2Fe_1	18,14	26,69	27,89	36,28	8,56	1,20	8,39	18,19	0,26	0,08
3_P2Fe_3	17,81	26,42	27,52	35,81	8,61	1,11	8,29	18,05	0,24	0,08
3_P2Fe_7	17,37	25,89	27,12	35,62	8,52	1,24	8,50	18,30	0,27	0,08
3_P2Fe_10	17,27	25,81	26,96	35,35	8,54	1,15	8,39	18,12	0,25	0,08
3_P2Fe_14	17,59	26,11	27,19	35,53	8,53	1,08	8,35	18,00	0,24	0,08
3_P2Fe_17	17,31	25,86	26,89	35,22	8,55	1,03	8,33	17,96	0,23	0,08
3_P2Fe_21	17,50	26,06	27,16	35,73	8,56	1,10	8,58	18,28	0,24	0,08
3_P2Fe_28	18,06	26,63	27,70	36,30	8,57	1,08	8,60	18,30	0,24	0,08
3_P2Fe_35	17,42	26,00	27,17	35,71	8,57	1,18	8,53	18,33	0,26	0,08
3_P2Fe_42	17,60	26,07	27,32	35,56	8,47	1,25	8,25	18,01	0,28	0,08
3_P2Fe_49	17,60	26,24	27,34	35,70	8,64	1,10	8,35	18,15	0,24	0,08
3_P2Fe_56	17,36	26,02	27,13	35,81	8,66	1,11	8,68	18,50	0,24	0,08
3_P5Fe_1	17,59	23,73	26,23	34,86	6,14	2,51	8,63	17,31	0,58	0,08
3_P5Fe_3	17,85	23,92	26,40	34,95	6,07	2,48	8,55	17,14	0,58	0,09
3_P5Fe_7	17,68	23,84	26,28	35,06	6,17	2,44	8,78	17,43	0,56	0,09
3_P5Fe_10	17,76	23,97	26,55	35,03	6,21	2,58	8,49	17,32	0,59	0,08
3_P5Fe_14	17,75	23,84	26,42	35,01	6,09	2,58	8,59	17,31	0,60	0,08
3_P5Fe_17	17,42	23,52	26,03	34,37	6,10	2,51	8,34	16,99	0,59	0,08
3_P5Fe_21	17,62	23,56	26,03	34,23	5,95	2,46	8,21	16,66	0,59	0,08
3_P5Fe_28	17,55	23,71	26,38	34,96	6,16	2,67	8,58	17,45	0,61	0,08
3_P5Fe_35	17,53	23,71	28,71	37,35	6,18	5,00	8,64	19,86	1,01	0,07
3_P5Fe_42	17,75	23,89	26,27	34,73	6,13	2,38	8,46	17,02	0,56	0,08
3_P5Fe_49	17,67	23,84	26,36	34,87	6,16	2,52	8,51	17,23	0,58	0,08
3_P5Fe_56	17,58	23,74	26,53	35,00	6,16	2,79	8,48	17,46	0,64	0,08
3_P10Fe_1	17,62	21,24	26,33	34,82	3,62	5,09	8,49	17,23	1,18	0,08
3_P10Fe_3	17,98	21,62	26,44	34,93	3,64	4,82	8,49	16,98	1,13	0,09
3_P10Fe_7	17,61	21,21	26,34	34,96	3,61	5,13	8,62	17,38	1,18	0,08
3_P10Fe_10	17,51	21,13	26,26	34,75	3,62	5,13	8,50	17,27	1,19	0,08
3_P10Fe_14	17,75	21,37	26,40	34,91	3,62	5,04	8,51	17,19	1,17	0,08
3_P10Fe_17	17,80	21,44	26,42	34,93	3,64	4,98	8,51	17,16	1,16	0,08
3_P10Fe_21	17,45	21,11	26,07	34,39	3,67	4,96	8,32	16,97	1,17	0,08
3_P10Fe_28	17,92	21,54	26,59	35,00	3,62	5,05	8,41	17,11	1,18	0,08
3_P10Fe_35	17,69	21,35	26,47	34,95	3,65	5,13	8,48	17,29	1,18	0,08
3_P10Fe_42	17,51	21,18	25,99	34,44	3,67	4,81	8,45	16,96	1,13	0,08
3_P10Fe_49	17,62	21,40	26,16	34,69	3,78	4,76	8,53	17,10	1,11	0,09
3_P10Fe_56	17,62	21,30	26,21	34,69	3,67	4,91	8,48	17,09	1,15	0,08
3_P20Fe_1	17,40		26,87	35,30		9,47	8,43	17,91	2,11	0,08
3_P20Fe_3	17,47		26,82	35,62		9,35	8,80	18,17	2,06	0,08
3_P20Fe_7	17,68		27,18	35,47		9,51	8,29	17,81	2,13	0,08

Anhang

Probenbezeichnung	HS-Vial, leer	Zugabe Wasser	Zugabe Wasser+Fe ⁰	Zugabe Wasser+Fe ⁰ +PCE	Gewicht Wasser	Gewicht Fe ⁰	Gewicht PCE	Volumen [mL]	Co(Fe ⁰) [g/L]	Co(PCE) [g/L]
3_P20Fe_10	17,36		26,71	35,41		9,35	8,70	18,07	2,07	0,08
3_P20Fe_14	17,60		26,94	35,40		9,35	8,46	17,82	2,10	0,08
3_P20Fe_17	17,57		27,09	35,49		9,52	8,41	17,94	2,12	0,08
3_P20Fe_21	17,83		27,28	35,99		9,45	8,71	18,17	2,08	0,08
3_P20Fe_28	17,61		26,70	35,40		9,09	8,70	17,80	2,04	0,08
3_P20Fe_35	17,45		26,82	35,12		9,36	8,31	17,68	2,12	0,08
3_P20Fe_42	17,48		26,90	35,51		9,42	8,62	18,05	2,08	0,08
3_P20Fe_49	17,60		27,10	35,74		9,50	8,64	18,16	2,09	0,08
3_P20Fe_56	17,81		27,49	35,97		9,68	8,48	18,17	2,13	0,08
4_P2Fe_1	17,66	26,36	27,55	36,02	8,70	1,19	8,47	18,41	0,26	0,08
4_P2Fe_3	17,75	26,27	27,63	36,15	8,52	1,36	8,52	18,45	0,29	0,08
4_P2Fe_7	17,61	26,13	27,70	36,23	8,53	1,57	8,53	18,67	0,34	0,08
4_P2Fe_10	17,75	26,39	27,58	36,13	8,64	1,19	8,55	18,43	0,26	0,08
4_P2Fe_14	17,43	25,81	26,88	35,40	8,38	1,07	8,53	18,03	0,24	0,08
4_P2Fe_17	17,87	26,58	28,02	36,49	8,71	1,44	8,47	18,67	0,31	0,08
4_P2Fe_21	17,34	25,94	27,56	36,18	8,60	1,62	8,62	18,89	0,34	0,08
4_P2Fe_28	17,53	26,00	27,17	35,73	8,47	1,17	8,56	18,25	0,26	0,08
4_P2Fe_35	17,64	26,17	27,49	36,14	8,53	1,32	8,64	18,55	0,28	0,08
4_P2Fe_42	17,52	26,31	27,39	36,00	8,79	1,08	8,61	18,53	0,23	0,08
4_P2Fe_49	18,10	26,89	28,14	36,79	8,79	1,25	8,65	18,75	0,27	0,08
4_P2Fe_56	17,92	26,63	27,74	36,33	8,71	1,11	8,60	18,46	0,24	0,08
4_P5Fe_1	17,24	23,41	26,01	34,56	6,18	2,60	8,55	17,37	0,60	0,08
4_P5Fe_3	17,17	23,30	25,97	34,60	6,12	2,67	8,63	17,47	0,61	0,08
4_P5Fe_7	17,64	23,67	26,39	34,98	6,03	2,73	8,59	17,38	0,63	0,08
4_P5Fe_10	17,74	23,74	26,54	35,16	6,00	2,80	8,62	17,45	0,64	0,08
4_P5Fe_14	17,89	24,04	26,86	35,59	6,15	2,82	8,73	17,74	0,64	0,08
4_P5Fe_17	17,14	23,08	25,77	34,42	5,95	2,69	8,66	17,33	0,62	0,09
4_P5Fe_21	17,69	23,69	26,37	35,15	5,99	2,68	8,78	17,50	0,61	0,09
4_P5Fe_28	17,86	23,95	26,57	35,11	6,09	2,62	8,54	17,29	0,61	0,08
4_P5Fe_35	17,80	23,86	26,48	35,06	6,05	2,62	8,59	17,30	0,61	0,08
4_P5Fe_42	17,19	23,31	26,15	34,85	6,12	2,84	8,70	17,70	0,64	0,08
4_P5Fe_49	17,45	23,61	26,42	35,09	6,16	2,81	8,67	17,68	0,63	0,08
4_P5Fe_56	17,90	23,94	26,49	34,95	6,05	2,55	8,46	17,09	0,60	0,08
4_P10Fe_1	18,11	21,70	26,42	35,22	3,59	4,72	8,80	17,14	1,10	0,09
4_P10Fe_3	17,45	21,08	26,37	34,89	3,64	5,28	8,52	17,47	1,21	0,08
4_P10Fe_7	17,82	21,48	26,67	35,30	3,66	5,19	8,63	17,51	1,18	0,08
4_P10Fe_10	17,96	21,63	26,77	35,33	3,67	5,13	8,56	17,39	1,18	0,08
4_P10Fe_14	18,00	21,47	26,78	35,30	3,48	5,31	8,52	17,33	1,22	0,08
4_P10Fe_17	17,61	21,10	26,52	34,95	3,49	5,42	8,43	17,37	1,25	0,08
4_P10Fe_21	17,72	21,25	26,47	34,89	3,53	5,22	8,42	17,20	1,21	0,08
4_P10Fe_28	17,47	21,04	26,42	34,91	3,57	5,38	8,49	17,48	1,23	0,08
4_P10Fe_35	17,47	21,11	26,45	35,00	3,64	5,34	8,55	17,56	1,21	0,08
4_P10Fe_42	17,45	21,03	26,19	34,73	3,58	5,16	8,54	17,31	1,19	0,08
4_P10Fe_49	17,36	20,99	26,13	34,68	3,63	5,14	8,55	17,36	1,18	0,08
4_P10Fe_56	17,51	21,16	26,61	35,10	3,65	5,46	8,49	17,62	1,24	0,08
4_P20Fe_1	17,51		27,25	35,88		9,74	8,63	18,39	2,12	0,08
4_P20Fe_3	17,59		27,43	35,94		9,84	8,51	18,37	2,14	0,08
4_P20Fe_7	17,67		27,26	35,82		9,60	8,56	18,17	2,11	0,08

Anhang

Proben- bezeichnung	HS-Vial, leer	Zugabe Wasser	Zugabe Wasser+Fe ⁰	Zugabe Was- ser+Fe ⁰ +PCE	Gewicht Wasser	Gewicht Fe ⁰	Gewicht PCE	Volumen	C ₀ (Fe ⁰)	C ₀ (PCE)
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[mL]	[g/L]	[g/L]
4_P20Fe_10	17,60		27,09	35,66		9,49	8,57	18,07	2,10	0,08
4_P20Fe_14	17,21		26,96	35,38		9,75	8,42	18,19	2,14	0,08
4_P20Fe_17	17,76		27,42	36,10		9,66	8,68	18,35	2,10	0,08
4_P20Fe_21	17,60		27,35	35,87		9,75	8,52	18,29	2,13	0,08
4_P20Fe_28	17,90		27,43	36,09		9,53	8,66	18,21	2,09	0,08
4_P20Fe_35	17,57		27,11	35,89		9,54	8,78	18,33	2,08	0,08
4_P20Fe_42	17,50		26,86	35,29		9,37	8,42	17,81	2,10	0,08
4_P20Fe_49	18,06		27,63	36,12		9,58	8,48	18,08	2,12	0,08
4_P20Fe_56	17,49		27,25	35,88		9,76	8,64	18,41	2,12	0,08
PCE_1	17,55	27,09		35,68	9,54		8,59	18,19	0,00	0,08
PCE_3	17,57	27,07		35,46	9,50		8,39	17,94	0,00	0,08
PCE_7	18,22	27,82		36,27	9,60		8,46	18,11	0,00	0,08
PCE_10	17,63	27,04		35,46	9,41		8,43	17,89	0,00	0,08
PCE_14	17,59	27,04		35,47	9,45		8,43	17,93	0,00	0,08
PCE_17	17,36	26,77		35,17	9,40		8,41	17,86	0,00	0,08
PCE_21	17,46	26,92		35,49	9,46		8,57	18,08	0,00	0,08
PCE_28	17,40	26,66		35,27	9,26		8,61	17,92	0,00	0,08
PCE_35	17,38	26,82		35,27	9,43		8,45	17,94	0,00	0,08
PCE_42	17,58	27,04		35,43	9,47		8,39	17,90	0,00	0,08
PCE_49	17,56	27,04		35,49	9,48		8,45	17,99	0,00	0,08
PCE_56	17,79	27,29		35,89	9,49		8,60	18,15	0,00	0,08

Anhang 2 Ergebnisse zur Probeanalyse

Tabelle 16: Ergebnisse der PCE-Bestimmung in mg/L.

Probe- bezeichnung	Tag 0	Tag 2	Tag 7	Tag 12	Tag 14	Tag 16	Tag 22	Tag 29	Tag 36	Tag 57	Tag 90	Tag 124
	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]
1_2_PCE	69,98	83,33	50,44	49,59	55,50	53,46	48,99	37,20	43,65	34,32		60,10
1_5_PCE	71,95	68,59	68,08	63,17	61,58	64,07	54,52	56,46	63,28	32,62		23,87
1_10_PCE	73,87	84,89	62,73	74,74	67,67	71,70	59,47	60,56	55,15	59,20		60,63
1_20_PCE	77,67	93,08	63,34	65,94	51,74	57,08	64,47	43,49	46,09	12,15		0,75
2_2_PCE	76,21	62,40	60,73	1)	57,14	55,85	50,97	53,14	55,16	47,05		84,32
2_5_PCE	71,66	75,92	69,80	69,15	61,67	67,34	63,85	62,51	58,59	55,65		117,04
2_10_PCE	71,68	52,00	71,54	74,57	64,78	63,18	61,78	63,05	60,71	49,64		89,68
2_20_PCE	75,21	65,83	67,71	64,51	69,83	59,47	54,41	55,78	51,16	51,81		79,02
3_2_PCE	78,21	67,95	67,10	70,86	68,10	50,89	58,73	65,56	53,35	54,19		74,42
3_5_PCE	80,17	112,83	72,63	87,14	70,78	66,56	73,02	70,51	40,62	62,58		80,09
3_10_PCE	79,17	78,14	71,00	67,72	70,49	76,12	74,71	29,57	56,11	67,51		87,65
3_20_PCE	70,29	77,59	70,60	72,21	64,66	65,45	36,80	58,55	21,46	61,28		1,20
4_2_PCE	72,28	51,68	59,97	58,30	62,44	55,83	45,79	54,03	39,57	24,66		11,63
4_5_PCE	73,33	55,98	62,08	62,58	51,27	56,18	49,99	28,66	17,10	3,77		4,72
4_10_PCE	76,57	68,24	66,17	60,98	51,60	60,03	40,43	17,11	6,82	0,80		1,11
4_20_PCE	70,94	54,61	62,79	52,00	46,90	49,47	40,21	22,39	11,05	12,99		2)
PCE_PCE	80,99	69,75	71,63	72,10	67,92	65,06	62,39	73,14	64,95	55,26		135,09

1): Probe zerbrochen wegen Zentrifugieren

2): Probe zerbrochen während des Versuchsverlaufs

Tabelle 17: Ergebnisse der PCE-Bestimmung in Mol-%.

Probe- bezeichnung	Tag 0	Tag 2	Tag 7	Tag 12	Tag 14	Tag 16	Tag 22	Tag 29	Tag 36	Tag 57	Tag 90	Tag 124
	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]
1_2_PCE	87	104	63	62	69	67	61	47	55	43		75
1_5_PCE	90	86	85	79	77	80	68	71	79	41		30
1_10_PCE	92	106	78	93	85	90	74	76	69	74		76
1_20_PCE	97	116	79	82	65	71	81	54	58	15		1
2_2_PCE	95	78	76	-	71	70	64	66	69	59		105
2_5_PCE	90	95	87	86	77	84	80	78	73	70		146
2_10_PCE	90	65	89	93	81	79	77	79	76	62		112
2_20_PCE	94	82	85	81	87	74	68	70	64	65		99
3_2_PCE	98	85	84	89	85	64	73	82	67	68		93
3_5_PCE	100	141	91	109	88	83	91	88	51	78		100
3_10_PCE	99	98	89	85	88	95	93	37	70	84		110
3_20_PCE	88	97	88	90	81	82	46	73	27	77		1
4_2_PCE	90	65	75	73	78	70	57	68	49	31		15
4_5_PCE	92	70	78	78	64	70	62	36	21	5		6
4_10_PCE	96	85	83	76	65	75	51	21	9	1		1
4_20_PCE	89	68	78	65	59	62	50	28	14	16		-
PCE_PCE	101	87	90	90	85	81	78	91	81	69		169

Anhang

Tabelle 18: Ergebnisse der Chlorid-Bestimmung in mg/L.

Probe- bezeichnung	Tag 0	Tag 2	Tag 7	Tag 12	Tag 14	Tag 16	Tag 22	Tag 29	Tag 36	Tag 57	Tag 90	Tag 124
	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
1_2_Cl	346,23	291,58	162,13	227,05	123,37	64,04	81,15	20,68	0,00	16,77	16,96	8,61
1_5_Cl	42,80	190,07	115,52	58,17	35,77	10,42	127,96	12,96	8,97	20,26	28,74	24,93
1_10_Cl	32,49	20,49	26,27	26,32	7,72	4,79	40,14	7,89	8,40	8,19	0,00	0,00
1_20_Cl	23,39	22,04	29,46	39,83	9,61	6,54	33,76	17,76	11,62	30,40	53,50	38,06
2_2_Cl	17,86	11,50	23,23	-	37,42	6,57	17,69	0,00	0,00	8,00	0,00	0,00
2_5_Cl	57,08	18,63	38,52	28,42	16,55	6,43	11,37	0,00	0,00	8,49	0,00	0,00
2_10_Cl	45,57	13,64	20,14	32,87	13,25	6,77	10,70	0,00	0,00	7,95	0,00	0,00
2_20_Cl	40,46	22,77	16,56	35,36	18,47	8,11	12,25	0,00	0,00	9,47	0,00	0,00
3_2_Cl	28,32	130,51	27,45	30,88	9,22	5,20	3,27	0,00	0,00	9,07	0,00	0,00
3_5_Cl	12,96	288,48	20,95	20,34	10,78	5,41	9,30	0,00	0,00	8,52	0,00	0,00
3_10_Cl	13,74	16,40	22,17	7,77	13,05	10,39	7,72	0,00	0,00	8,95	0,00	0,00
3_20_Cl	21,93	22,78	11,41	26,61	12,05	5,22	26,95	0,00	0,00	8,59	21,73	40,69
4_2_Cl	33,85	168,56	11,06	9,16	10,62	9,14	18,63	0,00	15,25	23,09	38,54	30,97
4_5_Cl	22,22	10,26	13,85	14,49	25,18	23,47	27,73	33,12	42,24	42,43	60,54	39,59
4_10_Cl	26,30	21,07	12,97	17,43	22,35	27,84	32,01	36,65	51,64	43,29	63,99	40,41
4_20_Cl	25,22	108,25	11,74	24,48	20,95	28,42	26,11	29,56	45,20	35,64	56,23	-
PCE_Cl	8,23	14,61	5,90	20,88	26,46	14,68	2,90	0,00	0,00	8,76	0,00	0,00

Tabelle 19: Ergebnisse der Chlorid-Bestimmung in Mol-%.

Probe- bezeichnung	Tag 0	Tag 2	Tag 7	Tag 12	Tag 14	Tag 16	Tag 22	Tag 29	Tag 36	Tag 57	Tag 90	Tag 124
	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	[Mol-%]	[Mol-%]	[Mol-%]	[Mol-%]	[Mol-%]	[Mol-%]	[Mol-%]	[Mol-%]	[Mol-%]	[Mol-%]	[Mol-%]	[Mol-%]
1_2_Cl	506	426	237	332	180	94	119	30	0	25	25	13
1_5_Cl	63	278	169	85	52	15	187	19	13	30	42	36
1_10_Cl	47	30	38	38	11	7	59	12	12	12	0	0
1_20_Cl	34	32	43	58	14	10	49	26	17	44	78	56
2_2_Cl	26	17	34	-	55	10	26	0	0	12	0	0
2_5_Cl	83	27	56	42	24	9	17	0	0	12	0	0
2_10_Cl	67	20	29	48	19	10	16	0	0	12	0	0
2_20_Cl	59	33	24	52	27	12	18	0	0	14	0	0
3_2_Cl	41	191	40	45	13	8	5	cv	0	13	0	0
3_5_Cl	19	422	31	30	16	8	14	0	0	12	0	0
3_10_Cl	20	24	32	11	19	15	11	0	0	13	0	0
3_20_Cl	32	33	17	39	18	8	39	0	0	13	32	59
4_2_Cl	49	246	16	13	16	13	27	0	22	34	56	45
4_5_Cl	32	15	20	21	37	34	41	48	62	62	88	58
4_10_Cl	38	31	19	25	33	41	47	54	75	63	94	59
4_20_Cl	37	158	17	36	31	42	38	43	66	52	82	-
PCE_Cl	12	21	9	31	39	21	4	0	0	13	0	0

Tabelle 20: Ergebnisse der Fe(II)-Bestimmung in mg/L.

Probe- bezeichnung	Tag 0	Tag 2	Tag 7	Tag 12	Tag 14	Tag 16	Tag 22	Tag 29	Tag 36	Tag 57	Tag 90	Tag 124
	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]	C [mg/L]
1_2_Fe(II)	4,09	1,43	13,44	16,26	7,62	22,09	5,92	17,05	13,51	1,68	4,47	0,96
1_5_Fe(II)	3,38	38,28	51,39	39,26	35,91	48,73	54,66	83,28	7,55	6,86	4,26	2,74
1_10_Fe(II)	6,92	42,82	56,22	2,20	2,38	2,42	64,39	67,98	6,45	0,56	2,98	2,17
1_20_Fe(II)	5,12	51,04	4,01	3,62	44,22	45,13	2,98	85,85	14,67	91,57	119,91	91,19
2_2_Fe(II)	0,23	0,44	0,31	-	0,92	0,69	0,66	1,35	1,03	0,00	0,81	0,30
2_5_Fe(II)	0,29	1,03	0,35	7,88	1,30	2,69	0,49	0,80	0,14	0,05	0,92	0,88
2_10_Fe(II)	0,21	0,18	0,06	0,95	3,82	14,58	1,38	0,85	1,26	0,93	0,68	0,50
2_20_Fe(II)	0,38	0,69	0,14	1,08	0,78	2,69	0,55	2,63	17,47	2,05	3,20	0,34
3_2_Fe(II)	0,21	0,37	0,32	0,56	0,87	0,51	0,49	0,89	0,38	0,00	1,36	1,66
3_5_Fe(II)	1,13	1,48	0,34	1,08	0,21	1,34	1,30	3,94	6,31	0,00	2,22	2,04
3_10_Fe(II)	13,29	3,52	3,15	7,36	2,11	2,54	2,13	9,71	2,76	1,15	2,48	5,36
3_20_Fe(II)	20,63	5,89	4,42	3,69	3,91	27,09	3,54	68,79	4,18	3,04	4,02	0,76
4_2_Fe(II)	0,53	0,60	1,61	0,31	0,77	1,98	0,92	2,18	0,66	8,44	5,40	2,40
4_5_Fe(II)	3,47	2,80	9,19	1,05	0,38	3,04	0,59	15,71	2,77	27,69	10,99	4,11
4_10_Fe(II)	1,91	1,04	3,78	6,98	8,66	2,00	8,52	38,42	6,00	15,76	10,58	9,05
4_20_Fe(II)	16,17	3,49	2,05	1,65	6,69	1,86	6,08	3,85	25,31	4,10	7,17	-
1_2_Fe(II)	4,09	1,43	13,44	16,26	7,62	22,09	5,92	17,05	13,51	1,68	4,47	0,96

Tabelle 21: Ergebnisse der Fe(II)-Bestimmung in Mol-%.

Probe- bezeichnung	Tag 0	Tag 2	Tag 7	Tag 12	Tag 14	Tag 16	Tag 22	Tag 29	Tag 36	Tag 57	Tag 90	Tag 124
	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]	C [Mol-%]
1_2_Fe(II)	4	1	12	15	7	20	5	16	13	2	4	1
1_5_Fe(II)	3	35	48	36	33	45	51	77	7	6	4	3
1_10_Fe(II)	6	40	52	2	2	2	60	63	6	1	3	2
1_20_Fe(II)	5	47	4	3	41	42	3	80	14	85	111	84
2_2_Fe(II)	0	0	0	-	1	1	1	1	1	0	1	0
2_5_Fe(II)	0	1	0	7	1	2	0	1	0	0	1	1
2_10_Fe(II)	0	0	0	1	4	14	1	1	1	1	1	0
2_20_Fe(II)	0	1	0	1	1	2	1	2	16	2	3	0
3_2_Fe(II)	0	0	0	1	1	0	0	1	0	0	1	2
3_5_Fe(II)	1	1	0	1	0	1	1	4	6	0	2	2
3_10_Fe(II)	12	3	3	7	2	2	2	9	3	1	2	5
3_20_Fe(II)	19	5	4	3	4	25	3	64	4	3	4	1
4_2_Fe(II)	0	1	1	0	1	2	1	2	1	8	5	2
4_5_Fe(II)	3	3	9	1	0	3	1	15	3	26	10	4
4_10_Fe(II)	2	1	3	6	8	2	8	36	6	15	10	8
4_20_Fe(II)	15	3	2	2	6	2	6	4	23	4	7	-
1_2_Fe(II)	4	1	12	15	7	20	5	16	13	2	4	1

Anhang 3 Darstellung der an den Konzentrationsabläufen angepassten exponentielle Ausgleichsfunktion und ihrer Bestimmtheitsmaßen zur Bestimmung der Abbaugeschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 22: Die an den Konzentrationsabläufen angepassten exponentielle Ausgleichsfunktion und ihrer Bestimmtheitsmaßen zur Bestimmung der Abbaugeschwindigkeitskonstanten.

Eisenprodukt	mFe0/mPCE	Exponentielle Ausgleichsfunktion	Bestimmtheitsmaß	k _{obs}	
				[d ⁻¹]	[h ⁻¹]
	[-]				
RNIP	2,694	C= 100* exp (-0,0190* t)	0,1196	0,0190	7,92E-04
RNIP	6,735	C= 100* exp (-0,0137* t)	0,7149	0,0137	5,71E-04
RNIP	13,47	C= 100* exp (-0,0079* t)	0,0355	0,0079	3,29E-04
RNIP	26,94	C= 100* exp (-0,0253* t)	0,8008	0,0253	1,05E-03
CIP-HQ	2,694	C= 100* exp (-0,0123* t)	-0,3857	0,0123	5,13E-04
CIP-HQ	6,735	C= 100* exp (-0,0082* t)	0,3007	0,0082	3,42E-04
CIP-HQ	13,47	C= 100* exp (-0,0090* t)	-0,3328	0,0090	3,75E-04
CIP-HQ	26,94	C= 100* exp (-0,0108* t)	0,2224	0,0108	4,50E-04
Nanofer 25S	2,694	C= 100* exp (-0,0095* t)	0,0639	0,0095	3,96E-04
Nanofer 25S	6,735	C= 100* exp (-0,0074* t)	0,3307	0,0074	3,08E-04
Nanofer 25S	13,47	C= 100* exp (-0,0089* t)	0,1111	0,0089	3,71E-04
Nanofer 25S	26,94	C= 100* exp (-0,0149* t)	0,1678	0,0149	6,21E-04
NAPASAN Partikel	2,694	C= 100* exp (-0,0202* t)	0,6974	0,0202	8,42E-04
NAPASAN Partikel	6,735	C= 100* exp (-0,0440* t)	0,8755	0,0440	1,83E-03
NAPASAN Partikel	13,47	C= 100* exp (-0,0654* t)	0,8630	0,0654	2,73E-03
NAPASAN Partikel	26,94	C= 100* exp (-0,0383* t)	0,8288	0,0383	1,60E-03

Literaturverzeichnis

ALENCO, 2008

Sicherheitsdatenblatt gemäß Richtlinie 91/155/EG von RNIP-10AP. Druckdatum, 31. Juli 2008

ALENCO, 2011

<http://www.fe4u> am 28.12.2011

BASF, 2008

Sicherheitsdatenblatt gemäß 91/155/EWG von Carbonyseisenpulver HQ. Druckdatum 28.01.2008

BASF, 2010

Carbonyl Iron Powders by BASF. Vortrag an der Universität Stuttgart, Dr. Katrin Freitag, Sales Carbonyl Iron Powder and Metal System, Juli 2010

BASF, 2011

www.inorganics.basf.com/ca/internet/en/content/Produkte/Metallsysteme/CIP/Technology
am 14. April 2012

CRAVOTTA, 2007

Cravotta III, Charles A., 2007: Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Part 2: Geochemical controls on constituent concentrations, Pennsylvania, USA.

DAHMKKE, 1997

Dahmke, A., 1997: Aktualisierung der Literaturstudie "Reaktive Wände" pH-Redox-reaktive Wänd., Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1. Auflage, Karlsruhe

EBERT, 2004

Ebert, M., 2004: Elementares Eisen in permeablen reaktiven Barrieren zur in-situ Grundwassersanierung – Kenntnisstand nach zehn Jahren Technologieentwicklung. Habilitation, Dissertation an der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Institut für Geowissenschaften

EYE OF SCIENCE/SCIENCE PHOTO LIBRARY, 2012

www.sciencephoto.com/media/153290/enlarge# am 14. April 2012

FETTER, 1999

Fetter, C.W., 1999, Contaminant Hydrogeology, Second Edition, Prentice Hall, NJ

GRATHWOHL, 1997

Grathwohl P., 1997: Diffusion in natural porous media: contaminant transport, sorption/ desorption and dissolution kinetics. pp. 203. Kluwer Academic Publishers, Boston u.a.

GRILLHAM & O'HANNESION, 1994

Grillham R. W. & O'Hannesion S. F. (1994): Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. Ground Water **32**,958-967

Johnson et al., 1996

Johnson, T. L., Scherer, M. M., Tratnyek, P. G., 1996, Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. Environmental Science & Technology **30**, 2634-2640

LIU & LOWRY, 2006

Liu, Y., Lowry, G. V., 2006, Effect of particle age (Fe^0 content) and solution pH on reactivity: H_2 evolution and TCE dechlorination. Environmental Science & Technology **40**, 6085-6090

MATHESON & TRATNYEK, 1994

Matheson, L.J. & Tratnyek, P.G., 1994, Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes By Iron Metal. Environ. Sci. Technol. **28**, 2045-2053.

MERCK, 2011

Merck, 2004, Sicherheitsdatenblatt Tetrachlorethylen reinst, Stand vom 10.5.2011

MILBRUN et al., 1995

Milbrun R., Harms, S., Lipczynska-Kochany, E., Ravary, C., & Sprah, G., 1995, Iron (Fe^0) induces dehalogenation of polychlorinated aliphatic compounds. 209th American Chemical Society National Meeting, Anaheim, CA. Division of environmental Chemistry **35**, 822-824

MÜLLER et al., 2006

Müller, C., Löbel, E., Rissing, P., 2006, Sanierung mit Nano-Eisen – Stand der Technik. Altlasten Spektrum **2**, 75-83

NANOIRON, 2012

www.nanoiron.cz/en/nanofer-25s am 03.01.2012

POWELL et al., 1998

Powell, R. M., Puls, R. W., Blowes, D. W., Vogan, J. L., Gillham, R. W., Powell, P. D., Schultz, D., Landis, R. & Sivavec, T., 1998, Permeable reactive barrier technology for contaminant remediation. pp.94. U.S.EPA, Ada, OK. Sept. 1998. EPA/600/R-98/125

SCHUMACHER, 1995

Schuhmacher, T.T., 1995, Identification of Precipitates Formed on Zero-Valent Iron in Anaerobic Aqueous Solutions. Master thesis, Department of Earth Sciences, University of Waterloo, Ontario, 148 pp.

SIVAVEC et al., 1997

Sivavec, T.M., Mackenzie, P.D., Horney, D.P. and Baghel, S.S., 1997, Redox-Active Selection for Permeable Reactive Barriers. Int. Conf. on Containment Technology, Abstracts, p. 50, St. Petersburg, Florida, Feb. 97.

STEIERT, 2008

Steiert, S., 2008, Reaktivität und Langzeitstabilität von nullwertigem Nano-Eisen bei der Sanierung von CKW-Schadensfällen in Grundwasserleitern. Diplomarbeit, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.

SU & PLUS, 1999

Su C. & Plus R., 1999, Kinetics of Trichloroethene reduction by zerovalent iron and tin: Pre-treatment effect, apparent activation energy, and intermediate products. Environ. Sci. Technol. **33**, 163-168

TODA, 2011

www.todakogyo.co.jp/docs/products/function/rnip/rnip02.html am 28.12.2011

UVR-FIA, 2011

Fragen nach Hersteller per E-Mail am 16. Nov. 2011