



**Reaktivität und Langzeitstabilität
von nullwertigem Nano-Eisen
bei der Sanierung von CKW-Schadensfällen
in Grundwasserleitern**

Diplomarbeit

an der Versuchseinrichtung zur
Grundwasser- und Altlastensanierung VEGAS

des Instituts für Wasserbau

der Universität Stuttgart

vorgelegt von

cand.-ing. Stefan Steiert

Matrikelnummer 2101703

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

vorgelegt am 30. Juli 2008

Erklärung

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

Stuttgart, den 30. Juli 2008

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich beim Erstellen dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. András Bárdossy und Herrn Jürgen Braun, Ph.D., die mir die Bearbeitung dieses interessanten Themas überließen.

Des Weiteren möchte ich mich herzlich bei Herrn Dr.-Ing. Norbert Klaas für die Betreuung meiner Arbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gebührt Herrn Cjestmir de Boer, M. Sc., der jederzeit bereit war meine Fragen zu beantworten und mit dem ich so manche Diskussion über konkrete Probleme oder die Wissenschaft im Allgemeinen führte.

Ich möchte mich auch bei Herrn Dipl.-Ing. Oliver Trötschler und Frau Dipl.-Ing. Berit Limburg bedanken, die mich vor allem beim Aufbau des Versuchsstandes unterstützt haben.

Ein großes Dankeschön geht auch an die Technischen Assistenten des VEGAS-Chemielabors, Tanja Fimpel und Daniel Reineberg, die mich bei der Durchführung der chemischen Versuche unterstützten und die Analyse aller Proben durchführten.

Ein Dankeschön geht auch den Werkstattleiter Henning Eickhoff und alle Mitarbeiter und Auszubildenden der Werkstätten von VEGAS. Sie waren beim Aufbau des Versuchsstandes eine große Hilfe.

Ein besonders großes Dankeschön geht an meine Korrekturleserin Dagmar Untereiner. Mit ihre konstruktiven Kritik und ihren Kommentaren hat sie mir beim Anfertigen dieser Arbeit sehr geholfen. Außerdem stand sie mir in schwierigen Phasen immer zur Seite und hatte ein offenes Ohr für alle Fragen und Probleme auch über diese Arbeit hinaus.

Für das Korrekturlesen möchte ich mich auch herzlich bei Philipp Kramer bedanken, der mir unter anderem dabei half, meine falsch gesetzten Kommas zu verbessern.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mich während meines Studiums in jeder Hinsicht unterstützt haben und mir jederzeit die Freiheit ließen, meine Zukunft selbst zu bestimmen.

Kurzfassung

In den letzten Jahren werden für die Sanierung von Schadensfällen in Grundwasserleitern mit leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) immer öfter reaktive Wände eingesetzt. Dabei hat sich der Einsatz von elementarem Eisen als Reduktionsmittel bereits bewährt. Eine mögliche neue Variante der Errichtung einer reaktiven Wand ist die Injektion von elementarem Eisen in Form von Nano-Partikel als wässrige Suspension. Das reaktive Eisen wird dabei durch Injektion in Brunnen mit der Suspension im Porenraum des Bodens verteilt und bildet so eine injizierte, reaktive Zone, die in der Lage ist, eine Schadstofffahne abzureinigen. Ziel dieser Arbeit war die Reaktivität und Langzeitstabilität von nullwertigen Nano-Eisen-Partikeln bei der Sanierung von LCKW-kontaminiertem Wasser im Labormaßstab anhand des Modellkontaminanten Tetrachlorethen (PCE) zu untersuchen. Sowohl in Batchversuchen unter idealen Bedingungen als auch in Säulenversuchen bei der Durchströmung eines simulierten, natürlichen Grundwasserleites konnte gezeigt werden, dass es möglich ist PCE mit Nano-Eisen-Partikeln (RNIP) abzubauen. In Batchversuchen wurde zunächst der Einfluss der Vorbehandlungen Gefriertrocknen und Dispergieren sowie der Einfluss der Konzentration der Eisenpartikel auf die Reaktivität ermittelt. Dabei konnte kein Einfluss der Vorbehandlungen Gefriertrocknen und Dispergieren auf die Reaktivität nachgewiesen werden. Es wurde aber gezeigt, dass bei einer Sanierung aufgrund von anaerober Korrosion ein gewisser stöchiometrischer Überschuss an elementarem Eisen im Vergleich zum Schadstoff notwendig ist. Die bei dieser Arbeit in Batchversuchen ermittelte spezifische Abbaukonstante war deutlich geringer als in der Literatur angegebene Werte. Bezüglich der Langzeitstabilität konnte in dieser Arbeit nachgewiesen werden, dass RNIP in Batchversuchen in der Lage ist über einen Zeitraum von mehr als 100 Tagen PCE abzubauen. In Säulenversuchen hingegen wurde eine massive Wasserstoffbildung beobachtet und es zeigte sich, dass die untersuchten Nano-Eisen-Partikel aufgrund von anaerober Korrosion in durchströmten Systemen mit neutralem pH-Wert nicht langzeitstabil sind. In weiteren Säulenversuchen konnte jedoch die anaerobe Korrosion und die damit verbundene Wasserstoffbildung durch die Zugabe von Weißkalkhydrat zur Nano-Eisen-Suspension vor der Injektion deutlich reduziert werden.

Inhaltsverzeichnis

	Abbildungsverzeichnis	VIII
	Tabellenverzeichnis	IX
	Abkürzungsverzeichnis	X
1	Einleitung.....	1
1.1	Motivation der vorliegenden Arbeit	1
1.2	Zielsetzung	4
1.3	Vorgehensweise	4
2	Theoretische Grundlagen.....	5
2.1	Grundwasserkontaminationen	5
2.2	Sanierungsverfahren	5
2.2.1	Ex-Situ-Verfahren	6
2.2.2	Aktive In-Situ-Verfahren	6
2.2.3	Passive In-Situ-Verfahren	8
2.3	Elementares Eisen in reaktiven Wänden	12
2.3.1	Stabilität	12
2.3.2	Behandelbares Schadstoffspektrum	13
2.3.3	Schadstoffreduktion	14
2.3.4	Abbaumechanismen chlorierter Ethene	15
2.3.5	Reaktionskinetik	17
2.3.6	Einfluss der Hydrochemie	19
2.4	Nano-Eisen-Partikel	20
2.4.1	Synthese	20
2.4.2	Agglomeration	21
2.4.3	Injektion in poröses Medium	21
3	Experimentelle Grundlagen.....	22
3.1	Übersicht	22
3.1.1	Versuchsbezeichnungen	23
3.2	Modellkontaminant Tetrachlorethen	24
3.3	Verwendete Nano-Eisen-Partikel – RNIP	26
3.4	Bestimmung des Anteils an elementarem Eisen der RNIP	27
3.4.1	Versuchsdurchführung	27
3.4.2	Material	28
3.4.3	Ergebnisse	30
4	Batchversuche mit Gesamtansatz.....	32
4.1	Probenahme und Analyse	32
4.1.1	PCE	33
4.1.2	Chlorid	33

4.2	Material und Methoden	34
4.3	Untersuchung der Vorbehandlung	37
4.3.1	Versuchsdurchführung	37
4.3.2	Ergebnisse	38
4.4	Untersuchung der Eisenkonzentration	42
4.4.1	Versuchsdurchführung	42
4.4.2	Ergebnisse	43
4.5	Untersuchung der Langzeitstabilität	45
4.5.1	Versuchsdurchführung	45
4.5.2	Ergebnisse	46
5	Batchversuch mit Einzelansätzen	51
5.1	Versuchsdurchführung	51
5.2	Probenahme	52
5.2.1	Chlorid	52
5.2.2	PCE	52
5.3	Material	53
5.4	Ergebnisse	55
5.5	Zusammenfassung der Batchversuche	57
6	Säulenversuche.....	59
6.1	Säulenbefüllung	59
6.2	Durchbruchsversuche	63
6.2.1	Versuchsdurchführung	63
6.2.2	Material	63
6.2.3	Ergebnisse	64
6.3	Injektion der Nano-Eisen-Suspension	68
6.4	Zerstörungsfreie Eisenbestimmung	69
6.5	Abbauversuche	71
6.5.1	Versuchsdurchführung	72
6.5.2	Probenahme	73
6.5.3	Material	75
6.5.4	Ergebnisse	77
6.6	Untersuchung der Wasserstoffbildung bei erhöhtem pH-Wert	82
6.6.1	Versuchsdurchführung	82
6.6.2	Material	82
6.6.3	Ergebnisse	83
6.7	Zusammenfassung der Säulenversuche	85
7	Diskussion	86
8	Ausblick	90

Anhang	i
Messdaten des Batchversuchs N13-N16	i
Messdaten des Batchversuchs LP10EX	v
Messdaten des Batchversuchs P1KEX	viii
Messdaten der Säulenversuche	xiv
Literaturverzeichnis	xix

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Die häufigsten Stoffgruppen bei Grundwasserverunreinigungen.....	2
Abbildung 2.1: Funktionsschema einer reaktiven Wand.....	9
Abbildung 2.2: Funktionsschema eines "funnel and gate"-Systems.....	10
Abbildung 2.3: Reaktionsmechanismen bei der Dechlorierung einfach ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe	15
Abbildung 2.4: Unterschiedliche Abbauewege von PCE an elementarem Eisen.....	16
Abbildung 2.5: Schadstoffkonzentrationsverlauf bei einem Abbau erster Ordnung..	17
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung und Foto der Apparatur zur Gasvolumenbestimmung.....	28
Abbildung 3.2: Verlauf des Gehalts an elementarem Eisen der RNIP während der Lagerung	31
Abbildung 4.1: Dispergierer T25 Ultra Turrax	36
Abbildung 4.2: Dispergierte und undispergierte Partikel.....	36
Abbildung 4.3: PCE-Konzentrationsverlauf des Ansatzes N15.....	39
Abbildung 4.4: Relativer Konzentrationsverlauf der Ansätze N13-N16.....	41
Abbildung 4.5: Relativer PCE-Konzentrationsverlauf aller Ansätze des Batchversuchs LP10EX.....	43
Abbildung 4.6: PCE-Konzentrationsverlauf bei der Untersuchung der Langzeitstabilität.....	47
Abbildung 4.7: TCE-Konzentrationsverlauf bei der Untersuchung der Langzeitstabilität.....	47
Abbildung 4.8: Chlorid-Konzentrationsverlauf der Untersuchung der Langzeitstabilität.....	48
Abbildung 5.1: HS-GC-Vial	53
Abbildung 5.2: PCE-Konzentrationsverlauf des Batchversuchs mit Einzelansätzen	56
Abbildung 6.1: Skizze der verwendeten Säulenstopfen.....	60
Abbildung 6.2: Korngrößenverteilung DORSILIT Nr. 8 aus [Quarzsande, 2008]	60
Abbildung 6.3: Unteres Ende der Befüllvorrichtung	61
Abbildung 6.4: Durchbruchkurven für PCE und Uranin.....	64
Abbildung 6.5: Durchbruchs- und Summenkurve von Uranin	67
Abbildung 6.6: Durchbruchs- und Summenkurve von PCE	67
Abbildung 6.7: Versuchsstand zu Eisenbestimmung mit Metalldetektor.....	70
Abbildung 6.8: Messdaten des Metalldetektors vor und nach einer Eiseninjektion...	70
Abbildung 6.9: Eisenverteilung in einer Säule	70
Abbildung 6.10: Anlagenschema der Säulenversuche	71
Abbildung 6.11: Säule DSW nach 35 Tagen Durchströmung	79
Abbildung 6.12: Rostbildung am Einlauf der Säule DSW	79
Abbildung 6.13:Ablauf der Säule F2	79
Abbildung 6.14: Säule ohne Kalk und Säule mit Kalk.....	83
Abbildung 8.1: PCE-Konzentrationsverlauf des Ansatzes N13.....	i
Abbildung 8.2: PCE-Konzentrationsverlauf des Ansatzes N14.....	ii
Abbildung 8.3: PCE-Konzentrationsverlauf des Ansatzes N15.....	iii
Abbildung 8.4: PCE-Konzentrationsverlauf des Ansatzes N16.....	iv

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Partikeldurchmesser und spezifische Oberfläche verschiedener Eisenpartikel.....	11
Tabelle 2.2: Mit elementarem Eisen behandelbares Schadstoffspektrum	13
Tabelle 2.3: Abbaugeschwindigkeitskonstanten für PCE mit elementarem Eisen	19
Tabelle 3.1: Übersicht über die durchgeführten Batchversuche	22
Tabelle 3.2: Ergebnisse der Wasserstoffbestimmung	31
Tabelle 4.1: Zusammensetzung der einzelnen Ansätze bei den Batchversuchen N13-N16.....	38
Tabelle 4.2: Messdaten des Ansatzes N15	39
Tabelle 4.3: Halbwertszeiten und spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstanten k_{SA} der Ansätze N13-N16	40
Tabelle 4.4: Zusammensetzung der einzelnen Ansätze im Batchversuch LP10EX..	42
Tabelle 4.5: Zusammensetzung der einzelnen Ansätze im Batchversuch P1KEX ...	46
Tabelle 4.6: Geschätzte Lebensdauer der Nano-Eisen-Partikel bei Versuch P1KEX	49
Tabelle 4.7: gebildetes Chlorid und Umsetzungsgrad der Ansätze P1KEX.....	50
Tabelle 5.1: Zusammensetzung der Ansätze beim Batchversuch mit Einzelansätzen.....	51
Tabelle 5.2: Messdaten des Batchversuchs mit Einzelansätzen	55
Tabelle 6.1: Übersicht über die eingesetzten Säulentypen.....	73
Tabelle 6.2: Messdaten des Metalldetektors	78
Tabelle 8.1: Messdaten des Ansatzes N13	i
Tabelle 8.2: Messdaten des Ansatzes N14	ii
Tabelle 8.3: Messdaten des Ansatzes N15	iii
Tabelle 8.4: Messdaten des Ansatzes N16	iv
Tabelle 8.5: Messdaten des Ansatzes LP10E0	v
Tabelle 8.6: Messdaten des Ansatzes LP10E10	v
Tabelle 8.7: Messdaten des Ansatzes LP10E20	vi
Tabelle 8.8: Messdaten des Ansatzes LP10E50	vi
Tabelle 8.9: Messwerte des Ansatzes LP10E100	vii
Tabelle 8.10: Messdaten des Ansatzes LP10E1K.....	vii
Tabelle 8.11: Messdaten des Ansatzes P1KE250.....	viii
Tabelle 8.12: Messdaten des Ansatzes P1KE500.....	ix
Tabelle 8.13: Messdaten des Ansatzes P1KE1K	x
Tabelle 8.14: Messdaten des Ansatzes P1KE2K	xi
Tabelle 8.15: Messdaten des Ansatzes P1KE5K	xii
Tabelle 8.16: Messdaten des Ansatzes P1KE10K	xiii
Tabelle 8.17: Messdaten der Kontrollsäule DSS	xiv
Tabelle 8.18: Messdaten der Kontrollsäule DSW	xv
Tabelle 8.19: Messdaten der Versuchssäule S1	xvi
Tabelle 8.20: Messdaten der Versuchssäule S2	xvii
Tabelle 8.21: Messdaten der Versuchssäule F1.....	xviii
Tabelle 8.22: Messdaten der Versuchssäule F2.....	xviii

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

AD	Außendurchmesser
BBodSchG	Bundesbodenschutzgesetz
BTEX	Leichtflüchtige Aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol)
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
DCE	Dichlorethen
DNAPL	Dense Non Aqueous Phase Liquid
EU-WRRL	Europäische Wasserrahmenrichtlinie
Fe ⁰	Elementares Eisen
Gew.-%	Gewichtsprozent
GC	Gaschromatographie
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
HS-GC-Vial	Head Space Gas Chromatography Vial
HWZ	Halbwertszeit
IC	Ionenchromatographie
ID	Innendurchmesser
LCKW	Leichtflüchtige Chlorierte Kohlenwasserstoffe
n.n.	nicht nachweisbar
PAK	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCE	Perchlorethen auch Tetrachlorethen oder Ethylentetrachlorid
PV	Porenvolumen
P&T	Pump and Treat
PRB	Permeable, reaktive Barriere oder Permeable Reactive Barrier
RNIP	Reactive Nano-scale Iron Particles
TCE	Trichlorethen
TNT	Trinitrotoluol
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
UV	Ultraviolett
VIS	sichtbares Licht
VwvS	Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe
WHG	Wasserhaushaltsgesetz

1 Einleitung

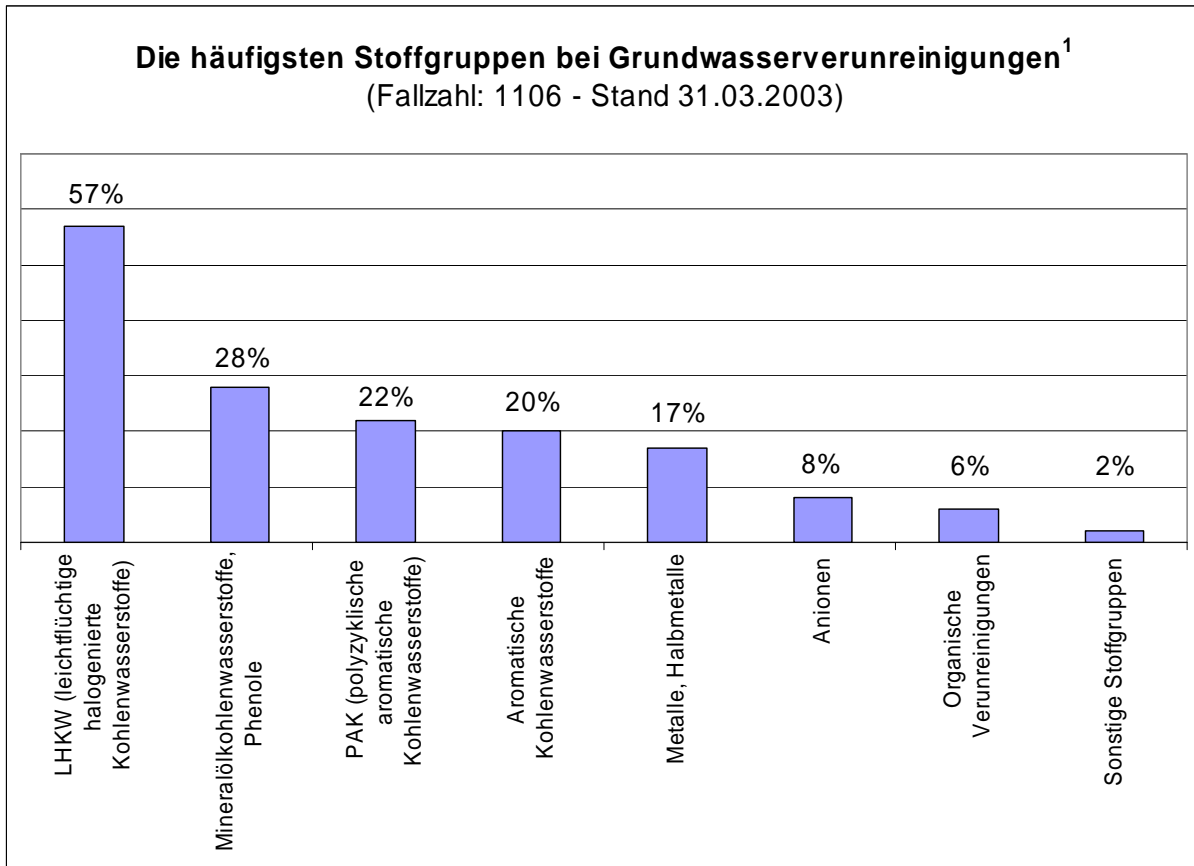
1.1 Motivation der vorliegenden Arbeit

Über 60 % des Trinkwassers in Deutschland werden aus Grundwasser gewonnen. Der Grundwasserschutz stellt deshalb eine zentrale Rolle bei der Erhaltung der Ressource Trinkwasser dar. Der Grundwasserschutz ist in Deutschland im Wasserhaushaltsgesetz (WHG) verankert. Die große Wichtigkeit des Grundwasserschutzes zeigt sich in der Tatsache, dass Grundwasser im Jahr 1998 im Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG) zum eigenständigen Schutzgut erhoben wurde sowie in der Einführung der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) im Jahr 2000. Diese verpflichtet alle europäischen Staaten unter anderem zu einem einheitlichen, umfassenden Schutz des Grundwassers sowie zur Verbesserung der Wasserqualität aller Grundwasserkörper in Europa.

Grundwasserverunreinigungen sind meist Langzeitschäden, die oft erst spät erkannt werden. Ursachen und Ausmaß der Schäden sind in der Regel nur mit großem Aufwand zu ermitteln und bereits eingetretene Schäden sind, wenn eine Sanierung möglich ist, meist nur in sehr langen Zeiträumen sowie mit erheblichem technischen und finanziellen Aufwand zu beseitigen [LfU, 1997]. Grundwasserschäden resultieren häufig aus dem unsachgemäßen Umgang mit umweltgefährdenden Stoffen, wodurch Altlasten und schädliche Bodenveränderungen entstanden sind, von denen Gefahren für den Einzelnen oder die Allgemeinheit ausgehen [BBodSchG, 1998]. Altlasten befinden sich häufig auf Flächen, die in der Vergangenheit von Industrie und Gewerbe genutzt wurden. Allein in Deutschland sind mindestens 200.000 Standorte als altlastenverdächtige Flächen einzustufen, davon gelten 12.000 gesichert als Altlasten. In Baden-Württemberg gibt es über 11.000 Verdachtsflächen und fast 1.500 Altlasten. Jedoch ist die Gefährdungsabschätzung der Verdachtsflächen erst zu einem Teil abgeschlossen und nur wenige Altlasten sind bereits saniert [LABO, 2006].

Das heute bekannte Spektrum von Substanzen, die in Deutschland als Grundwasserkontaminanten gelten, beinhaltet zum einen Nährstoffe, wie Nitrat oder Phosphat, sowie Pflanzenschutzmittel. Diese Verbindungen stammen häufig aus der Landwirtschaft, werden großflächig eingesetzt und dadurch ins Grundwasser eingetragen. Zum anderen zählen zu den Grundwasserkontaminanten Schwermetalle wie Chrom oder Blei, sowie eine Vielzahl organischer Verbindungen. Diese Stoffe sind meist industriellen Ursprungs und belasten das Grundwasser nur punktuell. Bei den organischen Verbindungen sind die häufigsten Grundwasserkontaminanten leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) sowie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und einfache aromatische Verbindungen (BTEX) [Ebert, 2004]. Die LCKW stellen aufgrund ihrer akuten toxischen Wirkung eine besonders große Gefahr für das Grundwasser und den Menschen dar. Weil sie wegen ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften im

Boden nur wenig oder gar nicht zurückgehalten werden, können sie leicht ins Grund- bzw. Trinkwasser gelangen. Abbildung 1.1 zeigt, die häufigsten Stoffgruppen bei Grundwasserverunreinigungen.



¹Wegen Mehrfachbelastung in einzelnen Schadensfällen liegt die Summe über 100 Prozent.

Abbildung 1.1: Die häufigsten Stoffgruppen bei Grundwasserverunreinigungen aus [LfU, 2004a]

Da LCKW gute Lösemittel für Fette und andere organische Stoffe und zudem nicht brennbar sind, lag der Schwerpunkt der Anwendung von LCKW in Gewerbe und Industrie auf der Oberflächenreinigung von Metallen, der Reinigung von Textilien sowie dem Einsatz als Mischlösemittel für organische Verbindungen. Die häufigsten dabei eingesetzten LCKW sind Tetrachlorethen, Trichlorethen, 1,1,1-Trichlorethan und Dichlormethan [LfU, 1985]. Die Hauptursachen der Entstehung von Altlasten und folglich von Grundwasserverunreinigungen mit LCKW sind in 80% der Fälle auf den unsachgemäßen Umgang mit den umweltgefährdenden Stoffen zurückzuführen. Die Schwachstellen im Umgang mit wassergefährdenden Stoffen sind insbesondere Lagerung, Umschlag, Abfüllen und Transport sowie Aufbereitung der Stoffe nach dem Produktionsablauf und die Entsorgung von Abfällen. Weitere Ursachen von Grundwasserverunreinigungen sind technische Defekte, wie Leckagen, sowie ungeklärte Vorfälle [LfU, 1997].

Der Hauptanteil der heutigen LCKW-Altlasten stammt aus der Nachkriegszeit und der Zeit des Wirtschaftswunders. Damals wurde kaum auf die Umweltverträglichkeit einer Produktion geachtet und durch den unsachgemäßen Umgang wurden Böden und Gewässer verunreinigt [LfU, 2004a]. Erst in den achtziger Jahren wurden die Gefahren für den Menschen durch LCKW-Grundwasserkontaminationen erkannt und der entsprechende Umgang sowie die Sicherheitsvorschriften verändert. Allerdings waren bis dahin schon Tonnen von LCKW in den Boden und das Grundwasser gelangt. Diese LCKW sind, wenn nicht bereits durch Sanierung entfernt, auch heute noch dort aufzufinden.

Falls eine Sanierung möglich ist existieren verschiedene Sanierungstechnologien zur Entfernung von LCKW aus dem Grundwasser, auf die in Kapitel 2.2 noch genauer eingegangen werden wird. Ein Verfahren, welches in den letzten zwei Jahrzehnten immer öfter zur Sanierung von LCKW-Schadensfällen eingesetzt wurde, ist die sogenannte reaktive Wand. Dabei wird eine Wand aus reaktivem Material mittels Baumaßnahmen quer zur verunreinigten Grundwasserströmung in den Abstrom von Grundwasserkontaminationen eingebaut. Beim Durchströmen dieser Wand werden die Schadstoffe durch chemische Reaktionen aus dem Grundwasser entfernt oder in weitgehend ungiftige Substanzen zerlegt. Als Reaktionsmaterial für die Entfernung von LCKW hat sich elementares Eisen in Form von Eisenspänen oder Eisengranulat bereits bewährt. Da der Aufbau dieser reaktiven Wände technisch jedoch sehr aufwendig ist, werden sie hauptsächlich bei der Sanierung oberflächennaher und somit gut erreichbarer Schadstofffahnen eingesetzt.

Eine mögliche neue Variante zum Aufbau einer reaktiven Wand ist die Injektion von elementarem Eisen als Nano-Partikel in wässriger Suspension. Das reaktive Eisen wird dabei mit der Suspension im Porenraum des Bodens verteilt und bildet so eine injizierte, reaktive Zone, die, ähnlich wie eine reaktive Wand, in der Lage ist, eine Schadstofffahne abzureinigen. Diese Nano-Eisen-Partikel haben den Vorteil, dass sie aufgrund ihrer geringen Größe leicht in den Porenraum eingebracht werden können. Außerdem weisen sie aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche eine höhere Reaktivität als beispielsweise Eisenspäne auf.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Diplomarbeit waren die Ermittlung der Reaktivität und Langzeitstabilität der Nano-Eisen-Partikel in porösem Medium unter Laborbedingungen bei der Sanierung von LCKW-kontaminierten Wässern.

Um dieses Ziel zu erreichen, sollten zuerst Batchversuche durchgeführt werden, um die Reaktivität und Langzeitstabilität unter idealen Bedingungen zu ermitteln und die Ergebnisse mit Werten aus der Fachliteratur zu vergleichen. Zusätzlich sollte der Einfluss bestimmter Parameter, wie die Vorbehandlung der Nano-Eisen-Partikel, die Umgebungstemperatur oder das Konzentrationsverhältnis der anwesenden Reaktanten, auf die Abbaureaktion untersucht werden.

Um Reaktivität und Langzeitstabilität auch unter den Bedingungen eines simulierten natürlichen Grundwasserleiters zu ermitteln, war geplant Langzeitsäulenversuche durchzuführen, die mit den erzielten Ergebnissen der Batchversuche dimensioniert werden sollten. Dafür war es zunächst notwendig einen Versuchsstand für die Säulenversuche aufzubauen.

1.3 Vorgehensweise

Da im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht der Abbau des gesamten mit elementarem Eisen behandelbaren Schadstoffspektrums untersucht werden konnte, wurden sämtliche Versuche beispielhaft mit Tetrachlorethen (PCE) durchgeführt. Bei dieser Substanz handelt es sich um einen vollständig chlorierten, das heißt stark toxischen, und früher sehr häufig eingesetzten LCKW.

Nach einer vorangegangenen Literaturrecherche wurde im institutsinternen Chemielabor mit der Durchführung der ersten Batchversuche begonnen. Parallel zur Durchführung der Batchversuche wurde der Versuchsstand der Säulenversuche aufgebaut. Des Weiteren wurde eine Methode zur repräsentativen Befüllung der Säulen mit Sand sowie die Vorgehensweise bei der Injektion der Nano-Eisen-Suspension in das poröse Medium entwickelt. Am Versuchsstand der Säulenversuche wurde eine Möglichkeit zur repräsentativen Probenahme in den Zu- und Abläufen der Säulen geschaffen. Schließlich wurden die Säulenversuche zur Ermittlung der Reaktivität und Langzeitstabilität der verwendeten Nano-Eisen-Partikel durchgeführt.

Diese Arbeit war Teil des vom Umweltministerium Baden-Württemberg im Rahmen des Förderprogramms „Betriebliche Umwelttechnik“ geförderten Projektes „Anwendung nanoskaliger Eisen-Kolloide zur In-Situ-Sanierung anthropogener CKW-Kontaminationen im Untergrund (Ausbreitungsuntersuchungen unter feldnahen und Feldbedingungen)“. Im Rahmen dieses Projektes wurden verschiedene Aspekte des Einsatzes von Nano-Eisen-Partikeln zur Grundwassersanierung erforscht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundwasserkontaminationen

Grundwasserkontaminationen lassen sich generell als diffus oder punktuell klassifizieren. Diffuse Schadstoffeinträge ins Grundwasser, z. B. aus der Landwirtschaft, ziehen flächenhafte Kontaminationen nach sich und können nicht unmittelbar einem Verursacher zugeordnet werden. Hauptkontaminanten im Grundwasser aus landwirtschaftlicher Herkunft sind Nitrat (NO_3^-), das durch übermäßige Düngung eingetragen wird, sowie Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM). Großräumige Grundwasserverschmutzungen sind nach heutigem Stand mit technischen Mitteln nicht sanierbar [Kopinke et al., 2003].

Punktuelle Schadstoffeinträge, z. B. aus der Industrie, führen zu räumlich begrenzten Kontaminationen, von deren Quelle aus sich sogenannte Schadstofffahnen im Aquifer ausbreiten können. Die Länge einer solchen Schadstofffahne beträgt in der Regel höchstens einen Kilometer, kann aber in Extremfällen auf maximal zehn Kilometer anwachsen [Teutsch & Grathwohl, 1997]. Wie in Abbildung 1.1 bereits dargestellt, stellen Kohlenwasserstoffe generell die häufigsten Grundwasserkontaminanten dar, allen voran die Gruppe der LCKW. Wenn sich durch einen punktuellen Schadstoffeintrag, z. B. der Leckage eines Untergrundtanks, eine Schadstofffahne ausgebildet hat, besteht die Möglichkeit, entweder die Schadstoffquelle zu sanieren oder Maßnahmen zur Fahnenbegrenzung zu ergreifen. Generell sollte die Quellensanierung immer Vorrang besitzen, um die Hauptmenge an Schadstoffen zu entfernen und so den Nachschub in die Abstromfahne zu unterbrechen. Da dies häufig jedoch aus vielerlei Gründen nicht möglich ist, besitzen Maßnahmen zur Fahnenbegrenzung eine hohe Relevanz [Kopinke et al., 2003].

2.2 Sanierungsverfahren

Es wird eine Vielzahl von verschiedenen Sanierungstechnologien zur Grundwassersanierung im Allgemeinen und zur Sanierung von LCKW-Kontaminationen im Besonderen eingesetzt. In diesem Kapitel wird einen Überblick über den Stand der Technik der aktuell in der Praxis eingesetzten Verfahren zur Grundwassersanierung gegeben. Tendenziell wird bei der Wahl des Sanierungsverfahrens heutzutage eher auf eine stoffspezifische Behandlung gesetzt, das heißt das Sanierungskonzept wird den Grundwasserkontaminanten und der Grundwasserchemie des jeweiligen Standortes angepasst [Kopinke et al., 2003].

Die verwendeten Verfahren werden in Ex-situ-Verfahren, bei denen die Dekontamination das Entfernen des Bodenmaterials beinhaltet, 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. Nachstehend werden nun die einzelnen Sanierungskonzepte genauer erläutert.

2.2.1 Ex-Situ-Verfahren

Bei oberflächennahen Kontaminationen ist das sogenannte Auskoffern eine wirkungsvolle Methode zur Entfernung der Schadstoffquelle. Das Auskoffern zählt zu den Ex-Situ-Verfahren, da hierbei der verunreinigte Boden ausgehoben und entweder vor Ort (On-Site) oder an anderer Stelle (Off-Site) gereinigt oder auf einer Deponie gelagert wird. 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 ineffektiv [Fetter, 1999].

2.2.2 Aktive In-Situ-Verfahren

Die Mehrzahl aller im Betrieb befindlichen Grundwasserreinigungsanlagen in Europa und Nordamerika arbeitet nach dem Pump-and-Treat-Prinzip (P&T), daher gilt diese Technologie als die wichtigste unter den aktiven In-Situ-Verfahren [Kopinke et al., 2003]. Hierbei wird das kontaminierte Grundwasser aus dem Aquifer herausgepumpt, an der Oberfläche behandelt und anschließend an einer anderen Stelle wieder in den Aquifer oder einen Vorfluter eingebracht. Dabei können sämtliche physikalischen, chemischen und biologischen Verfahren zur Abwasserreinigung eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind die Reinigung mit Aktivkohlefiltern oder der Einsatz von Strippverfahren.

Da die meisten LCKW jedoch nur eine geringe Löslichkeit in Wasser besitzen und ihre Ausbreitung diffusionskontrolliert ist, können durch das Abpumpen des kontaminierten Wassers nur kleine Mengen Schadstoff aus dem Aquifer entfernt werden. Dies führt zu sehr langen Sanierungszeiträumen, die oft mehrere Jahrzehnte betragen können. Zwar sind die Installationskosten und die Betriebskosten relativ gering, dennoch können bei einer jahrzehntelangen Sanierung hohe Gesamtkosten entstehen. P&T-Verfahren werden insbesondere dort angewendet, wo der Schaden nicht lokalisierbar, nicht zugänglich (z. B. unter überbauten Flächen) oder zu groß ist, um ausgegraben zu werden [Kopinke et al., 2003].

Eine Möglichkeit, die Sanierungsdauer zu verkürzen, ist die Kombination der klassischen P&T-Technologie mit nachfolgend erläuterten Verfahren. Eine amerikanische Studie nennt drei verschiedene aktive In-Situ-Technologien in Kombination mit der P&T-Anwendung als besonders aussichtsreich. Dies sind In-Situ-Flushing, In-Situ chemische Oxidation und thermisch unterstützte Verfahren [Kaback et al., 2002].

Beim In-Situ-Flushing, das heißt dem Auswaschen der Schadstoffe, werden entweder Tenside, wassermischbare Lösungsmittel oder spezielle Zusätze wie Polymere, Elektrolyte oder Komplexbildner eingesetzt [Kopinke et al., 2003]. Tenside reduzieren die Grenzflächenspannung zwischen dem Wasser und der organischen Schadstoffphase, die durch Kapillarkräfte im Boden festgehalten wird, und ermöglichen so die Bildung von Emulsionen. Sie bewirken somit, dass zwei nicht miteinander mischbare Phasen eine scheinbar einphasige Mischung eingehen können. Dadurch kann bei der Sanierung mit derselben Menge an Wasser eine viel größere Menge an Schadstoff aus dem Untergrund entfernt werden als mit der klassischen P&T-Technologie. Einen ähnlichen Effekt hat der Einsatz von wassermischbaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel ein Gemisch aus Alkoholen, die selbst wasserlöslich sind und gleichzeitig organische Schadstoffe lösen. Der notwendige Sanierungszeitraum lässt sich dadurch erheblich verkürzen, da die entfernte Schadstoffmenge pro Zeiteinheit von der Wasserlöslichkeit unabhängig ist und der Schadstoff direkt als Phase entfernt werden kann. Ein Problem, das durch die Mobilisierung bei der Sanierung von Kontaminationen mit Schadstoffen, die eine größere Dichte aufweisen als Wasser, auftreten kann, ist die eventuelle unkontrollierte Ausbreitung des Schadstoffs im Aquifer nach unten und die damit verbundene potentielle Kontamination tiefer liegender Bodenschichten.

Bei der chemischen In-Situ Oxidation werden Oxidationsmittel in den Aquifer eingebracht, die die vorliegenden Schadstoffe durch eine chemische Reaktion entfernen. Die bevorzugten Oxidationsmittel sind dabei Wasserstoffperoxid (meist als modifiziertes Fenton-Reaganz), Permanganat, Ozon und Persulfat. Bei allen Reagenzien handelt es sich um äußerst aggressive Chemikalien und der Einsatz zielt auf einen schnellen Kontakt zwischen Oxidationsmittel und Schadstoff [Kopinke et al., 2003]. Daher eignet sich dieses Verfahren besonders gut für gesättigte Zonen mit hoher hydraulischer Leitfähigkeit. Probleme können bei diesem Verfahren durch auftretende Konkurrenzreaktionen entstehen.

Bei den thermisch unterstützten Verfahren, die in der Regel mit einer Bodenluftabsaugung gekoppelt sind, ist zwischen der Injektion von Wärmeträgern wie Dampf oder Luft (Wärmetransport durch Konvektion) und dem Einsatz von elektrischen Heizlanzen (Wärmetransport durch Konduktion) zu unterscheiden. Bei beiden Verfahren führt die Einbringung von Wärme zu einer Erwärmung des Bodens und somit auch des Grundwassers sowie des Schadstoffs. Dies zieht eine Mobilisierung der Schadstoffphase und je nach Temperatur sogar eine Überführung in die Gasphase nach sich. Durch eine zusätzliche Bodenluftabsaugung kann dann

der Schadstoff viel effektiver aus dem Untergrund entfernt werden. Grund dafür ist zum einen die bessere Löslichkeit in Luft und die damit verbundene höhere Schadstoffkonzentration als in Wasser. Zum anderen können bei der Bodenluftabsaugung aufgrund der geringeren Viskosität der Luft im Vergleich zu Wasser viel größere Durchflussraten erzielt werden. Aus diesen Gründen eignet sich die Kombination von Heizlanzen und einer Bodenluftabsaugung als einzige Methode auch für schlecht durchlässige Böden einschließlich stark heterogener Formationen mit Tonlinsen.

2.2.3 Passive In-Situ-Verfahren

2.2.3.1 Reaktive Wände

Die wichtigste Sanierungstechnologie der passiven In-Situ-Verfahren stellt die im Lauf der neunziger Jahre entwickelte Methode der permeablen, reaktiven Barrieren (PRB) dar. Diese werden auch reaktive Wände oder Reaktionswände genannt. Gillham & O'Hannesin [1998] berichten über Ergebnisse von der ersten Feldanwendung überhaupt, bei der in Kanada über einen Zeitraum von fünf Jahren LCKW durch eine reaktive Wand aus dem Grundwasser entfernt wurden. Die Technologie erfährt seitdem auch in Deutschland ein großes wissenschaftliches Interesse bezüglich Weiterentwicklung und Anwendung. Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) fördert seit dem Jahr 2000 die „Anwendung von Reinigungswänden zur Sanierung von Altlasten“ im Rahmen des Forschungsverbundes RUBIN (Reinigungswände und -barrieren im Netzwerkverbund) [RUBIN, 2008].

Die reaktiven Wände werden mittels größerer Baumaßnahmen quer zur Grundwasserfließrichtung in die Abstromfahne eingebaut, und durch chemische Reaktion werden die im Grundwasser gelösten Schadstoffe beim Durchströmen der Wand abgebaut (siehe Abbildung 2.1). Dabei muss die Lage und das Volumen der Wand an die vorgegebenen Standortparameter wie z. B. Schadstoff, Reduktionsziel, Durchlässigkeit des Bodens, hydrochemische Eigenschaften des Grundwassers sowie Grundwasserströmungsgeschwindigkeit angepasst werden. Ist die hydraulische Leitfähigkeit der reaktiven Wand geringer als die des Aquifers, besteht die Gefahr einer Umströmung der Wand.

Eines der am häufigsten verwendeten Reaktionsmittel in permeablen reaktiven Barrieren ist elementares Eisen (nullwertiges Eisen oder Fe^0) in Granulatform im Größenbereich von Millimetern. Es ist ein kostengünstiges und umweltfreundliches Reduktionsmittel, das mit einem großen Spektrum an grundwasserrelevanten Schadstoffen wie LCKW, Schwermetallen sowie einigen anderen organischen und anorganischen Schadstoffen, reagiert. Allerdings reagiert elementares Eisen auch mit Wasser (anaerobe Korrosion) wobei Wasserstoff entsteht.

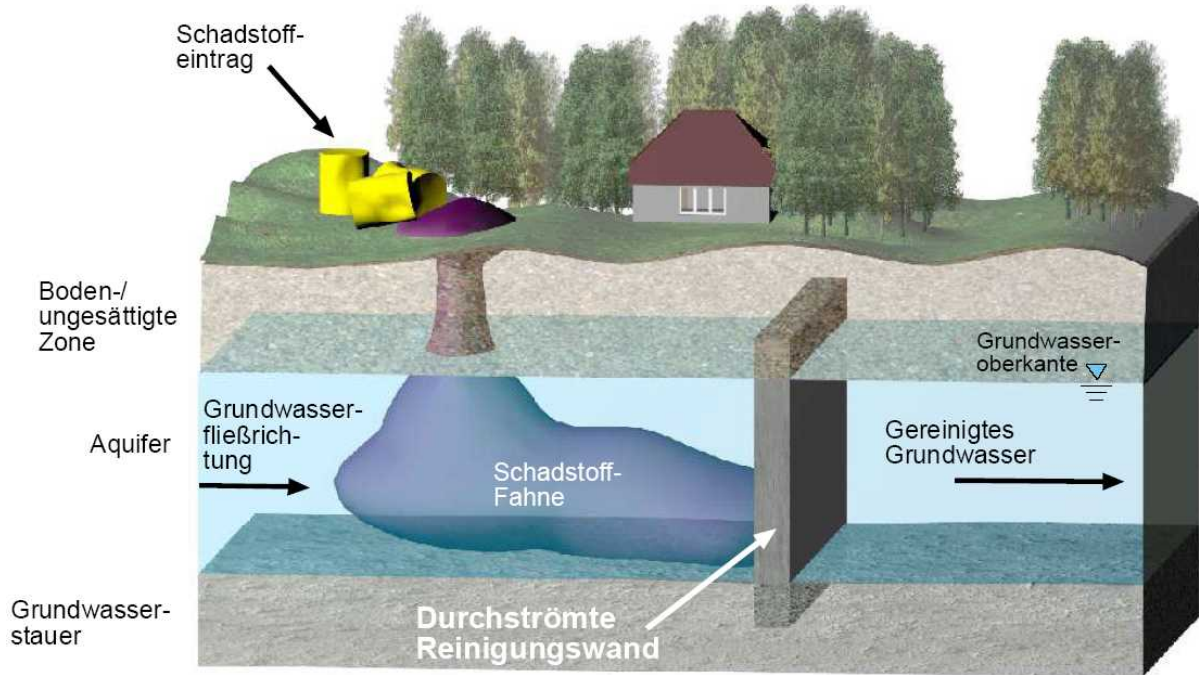


Abbildung 2.1: Funktionsschema einer reaktiven Wand aus [RUBIN, 2008]

Eine Weiterentwicklung der PRB, die sich vor allem bei sehr breiten Fahnen eignet, stellen die sogenannten „funnel and gate“-Systeme dar (siehe Abbildung 2.2). Hierbei wird der Grundwasserstrom durch schlecht durchlässige oder undurchlässige Leitwände (funnel) auf einen sehr gut durchlässigen Bereich, das sogenannte Tor (gate), hin fokussiert. Der Schadstoff wird im Tor eliminiert. Voraussetzung dafür ist, wie bei den reaktiven Wänden, eine sehr viel größere hydraulische Durchlässigkeit im Tor als im Aquifer, da im Falle eines Rückstaus das gesamte System umströmt wird. Die Reagenzien im Tor können mit jenen in reaktiven Wänden identisch sein. Durch die kompaktere Bauweise eines Tores im Vergleich zu einer Reinigungswand können jedoch auch technisch anspruchsvollere, semipassive Reinigungstechnologien, wie z. B. palladiumkatalysierte Hydrodechlorierung von LCKW, angewandt werden [Kopinke et al., 2003].

Der größte Vorteil der Reaktionswände und „funnel and gate“-Systeme ist darin zu sehen, dass in der Regel nur ein einmaliger Eingriff für die Sanierung erforderlich ist. Daher fallen nur Investitions- und Monitoringkosten und keine jahrzehntelangen Betriebskosten an. Das Verfahren dient der Fahnensanierung und verhindert eine weitere Ausbreitung der Schadstoffe, löst aber nicht das eigentliche Problem der Schadstoffkontamination. So müssen auch reaktive Wände über Jahrzehnte betrieben werden. Es gibt bisher nur wenige Untersuchungen über die Effektivität und Langzeitstabilität von reaktiven Wänden bei Feldanwendungen, da die ersten Wände zu Beginn der neunziger Jahre errichtet wurden.

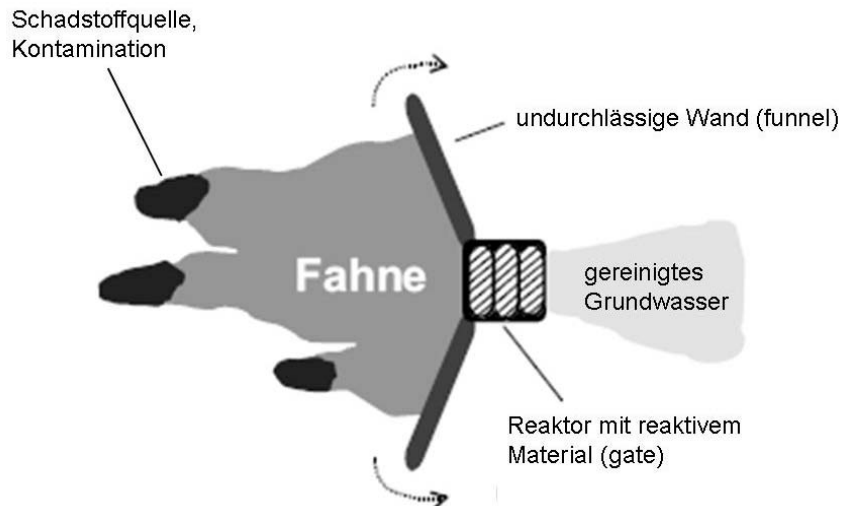


Abbildung 2.2: Funktionsschema eines "funnel and gate"-Systems (verändert nach [Kopinke et al., 2003])

Nachteilig am Verfahren der reaktiven Wand ist, dass sie nach ihrer Installation wenig flexibel ist und nur mit großem Aufwand an sich ändernde Bedingungen angepasst werden kann [Kopinke et al., 2003]. Außerdem ist der Einsatz auf unbebaute Flächen beschränkt, und bei sehr tief liegenden Fahnen werden der technische und damit auch der finanzielle Aufwand sehr groß.

2.2.3.2 Injizierte, reaktive Zone

Über eine alternative, innovative Verwendung von elementarem Eisen als In-Situ-Sanierungsmittel wurde Ende der neunziger Jahre zum ersten Mal von Cantrell & Kaplan [1997] berichtet. Die Wissenschaftler verwendeten dabei eine Suspension von Eisenpartikeln im Mikrometerbereich zur Injektion von nullwertigem Eisen in ein poröses Medium.

Heutzutage ist es möglich auf verschiedenen Produktionswegen nullwertige Eisenpartikel im Größenbereich von 30 - 100 Nanometern herzustellen. Diese Partikel besitzen zwei Eigenschaften, die sie besonders für eine In-Situ-Sanierung qualifizieren. Zum einen haben Nano-Eisen-Partikel eine deutlich größere spezifische Oberfläche als Eisenpartikel im Mikrometerbereich (siehe Tabelle 2.1), welche bei oberflächenabhängigen Reaktionen maßgeblich die Reaktivität beeinflusst. So sollen Nano-Eisen-Partikel um den Faktor 10 - 1000 reaktiver sein als konventionelle Eisenpartikel [Müller et al., 2006].

Tabelle 2.1: Partikeldurchmesser und spezifische Oberfläche verschiedener Eisenpartikel
(aus [Müller et al., 2006])

		Nano-Eisen	Mikro-Eisen	Granular-Eisen
Partikeldurchmesser	[nm]	10-100	150.000	500.000
Spezifische Oberfläche	[m ² /g]	30	0,1 - 1	0,04

Zum anderen ist es durch die geringe Größe der Partikel mit vergleichsweise einfachen Mitteln möglich, sie als wässrige Suspension zur Sanierung in einen kontaminierten Aquifer zu injizieren. Durch die große Suspensionsfähigkeit der Partikel kann eine Ausbreitung auch bei niedrigen Gradienten und geringen Fließgeschwindigkeiten erreicht werden. Außerdem sind die Partikel so klein, dass sie kaum einzelne Poren verstopfen und sogar bis in die kleinsten Poren eines Aquifers vordringen können. Die Injektionsreichweite ist zwar begrenzt, dennoch kann durch Injektion einer Nano-Eisen-Suspension eine „injizierte, reaktive Zone“ erzeugt werden.

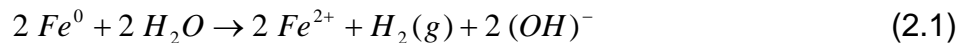
In Kapitel 2.2.3.1 genannte Nachteile der reaktiven Wände treffen auf das innovative Verfahren der „injizierten, reaktiven Zone“ mit Nano-Eisen nicht zu. Für die Injektion der Nano-Eisen-Suspension in den Aquifer sind keine Baumaßnahmen, sondern lediglich Brunnen notwendig, die auch unter Gebäuden oder in großen Tiefen errichtet werden können. Ist die Ausdehnung, Fließrichtung und Fließgeschwindigkeit sowie die Konzentration der Schadstofffahne bekannt, kann eine reaktive Zone aus Nano-Eisen so injiziert werden, dass die Schadstofffahne beim Durchströmen der Zone abgereinigt wird.

Dennoch besitzt dieses Verfahren nicht nur Vorteile. Durch die erhöhte Reaktivität der Nano-Eisen-Partikel im Vergleich zu Mikro-eisen verspricht man sich zwar eine bessere Umsetzung der Schadstoffe, allerdings verlaufen auch Korrosionsreaktionen schneller, was eine geringere Lebensdauer der Partikel zur Folge hat. Sind die Nano-Eisen-Partikel verbraucht, kann die reaktive Zone jedoch neu injiziert werden.

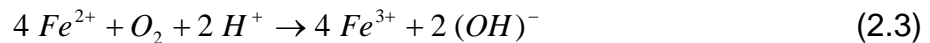
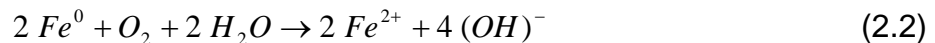
2.3 Elementares Eisen in reaktiven Wänden

2.3.1 Stabilität

Elementares Eisen ist aufgrund seines niedrigen Redoxpotentials unter neutralen pH-Bedingungen nicht stabil, so dass sich beim Kontakt mit Wasser Wasserstoff bildet (Gleichung 2.1). Diese als anaerobe Korrosion bezeichnete Reaktion führt zu einer Bildung von Fe^{2+} -Ionen und zu einem Anstieg des pH-Wertes [Ebert, 2004].



Gleichzeitig reagieren sowohl elementares Eisen als auch gelöste Fe^{2+} -Ionen mit im Wasser gelöstem Sauerstoff (Gleichungen 2.2 und 2.3) oder anderen Oxidationsmitteln. Hierbei entstehen bevorzugt Fe^{3+} -Ionen, welche aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in Form von Hydroxiden ausgefällt werden (Gleichung 2.4) [Ebert, 2004].



Da die Reaktionen 2.2 und 2.3 unter anaeroben Bedingungen, das heißt in sauerstofffreiem Wasser, nicht ablaufen können, ist die Stabilität von elementarem Eisen umso größer, je weniger Sauerstoff im Wasser gelöst ist. Da elementares Eisen bei anaeroben Verhältnissen jedoch auch gemäß Reaktion 2.1 korrodiert und diese Reaktion stark vom pH-Wert abhängig ist, ist der maßgebliche Einflussfaktor für die Korrosion und somit für die Stabilität der vorliegende pH-Wert.

Die Reaktionen 2.1, 2.2 und 2.3 führen zu einem Anstieg des pH-Wertes in schwach gepufferten Systemen und einer Verringerung des Redoxpotentials. In einem Batchreaktor wurden beispielsweise in den ersten zehn Minuten nach der Zugabe von Nano-Eisen-Partikeln ein Anstieg des pH-Wertes um 2-3 pH-Einheiten und eine Verringerung des Redoxpotentials um 500 bis 900 mV beobachtet [Zhang, 2003].

2.3.2 Behandelbares Schadstoffspektrum

Zu dem mit elementarem Eisen behandelbaren Schadstoffspektrum zählen eine Reihe von grundwasserrelevanten organischen Schadstoffen, Schwermetalle, anorganische Ionen sowie sonstige Schadstoffe wie z.B. Lindan (ein Pestizid) oder Trinitrotoluol (TNT). Tabelle 2.2 gibt einen Ausschnitt des mit elementarem Eisen behandelbaren Schadstoffspektrums wieder.

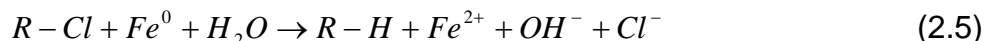
Tabelle 2.2: Mit elementarem Eisen behandelbares Schadstoffspektrum
(nach [Kopinke & Köber, 2007] und [Zhang, 2003])

Chlorierte Methane	Chlorierte Ethane	Chlorierte Ethene
Tetrachlormethan (CCl ₄) Chloroform (CHCl ₃) Dichlormethan (CH ₂ Cl ₂)* Chlormethan (CH ₃ Cl)*	Tetrachlorethan (C ₂ H ₂ Cl ₄) Trichlorethan (C ₂ H ₃ Cl ₃) Dichlorethan (C ₂ H ₄ Cl ₂)* Chlorethan (C ₂ H ₅ Cl)*	Tetrachlorethen (C ₂ Cl ₄) Trichlorethen (C ₂ Cl ₃) cis-Dichlorethen (C ₂ H ₂ Cl ₂) trans-Dichlorethen (C ₂ H ₂ Cl ₂) 1,1-Dichlorethen (C ₂ H ₂ Cl ₂) Vinylchlorid (C ₂ H ₃ Cl)
Bromchlormethane	Pestizide	Chlorbenzole
Dibromchlormethan (CHBr ₂ Cl) Dichlorbrommethan (CHBrCl ₂)	DDT (C ₁₄ H ₉ Cl ₅) Lindan (C ₆ H ₆ Cl ₆)	Hexachlorbenzol (C ₆ Cl ₆)* Pentachlorbenzol (C ₆ HCl ₅)* Tetrachlorbenzol (C ₆ H ₂ Cl ₄)* Trichlorbenzol (C ₆ H ₃ Cl ₃)* Dichlorbenzol (C ₆ H ₄ Cl ₂)* Chlorbenzol (C ₆ H ₅ Cl)*
Weiter organische Substanzen	Anorganische Ionen	Schwermetalle
NDMA (C ₄ H ₁₀ N ₂ O) TNT (Trinitrotoluol, C ₇ H ₅ N ₃ O ₆) PCB (Polychlorierte Biphenyle)* PCDD (Polychlorierte Dibenzodioxine)* Chlorierte Phenole*	Dichromat (Cr ₂ O ₇ ²⁻) Arsenat (AsO ₄ ³⁻) Perchlorat (ClO ₄ ⁻) Nitrat (NO ₃ ⁻)	Quecksilber (Hg ²⁺) Nickel (Ni ²⁺) Silber (Ag ⁺) Cadmium (Cd ²⁺) Cobalt (Co ²⁺) Zinn (Sn ²⁺) Blei (Pb ²⁺) Kupfer (Cu ²⁺)

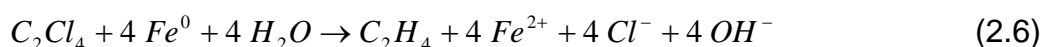
* nur mit Eisen, das mit anderen Metallen dotiert wurde, sogenanntem bimetallichem Eisen behandelbare Substanzen

2.3.3 Schadstoffreduktion

Neben den oben genannten Korrosionsreaktionen reagiert elementares Eisen mit den in Tabelle 2.2 genannten Schadstoffen. Die allgemeine Reaktionsgleichung für chlorierte organische Kohlenwasserstoffe (R-Cl) mit nullwertigem Eisen lautet:



Die Abbaureaktion für Tetrachlorethen (PCE), das in dieser Arbeit als Modellkontaminant verwendet wurde, lautet bei vollständiger Dechlorierung wie folgt:



Die Dechlorierung der Schadstoffe führt also wie die Korrosionsreaktionen 2.1, 2.2 und 2.3 zu einem Anstieg des pH-Wertes in schwach gepufferten Systemen sowie zu einer Verringerung des Redoxpotentials [Zhang, 2003].

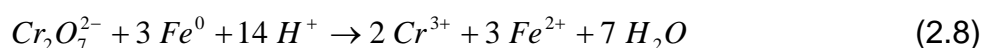
Für die vollständige Umsetzung von 1 mol PCE zu Ethen werden nach Gleichung 2.6 4 mol elementares Eisen benötigt. Durch das Verhältnis der molaren Massen ($M_{PCE} = 164 \text{ g/mol}$; $M_{Fe} = 56 \text{ g/mol}$) sind für den vollständigen Abbau von 1 g PCE zu Ethen 1,37 g elementares Eisen notwendig. Bei der vollständigen Dechlorierung von 1 mol PCE entstehen gemäß Gleichung 2.6 4 mol Chlorid. Aufgrund des Verhältnisses der molaren Massen beider Stoffe ($M_{Cl} = 35 \text{ g/mol}$) bedeutet dies eine Entstehung von 0,85 g Chlorid bei der vollständigen Dechlorierung von 1 g PCE.

Elementares Eisen kann Ionen edlerer Metalle reduzieren und sie so entweder in die elementare oder eine unlösliche Form überführen. Auf diese Weise können im Grundwasser vorkommende Schwermetallionen entfernt werden.

Im Fall einer Kontamination mit Blei (Pb^{2+}) beispielsweise basiert die Entfernung aus dem Grundwasser auf der Überführung in die elementare Form gemäß Reaktionsgleichung 2.7:



Der Entfernung von Dichromat ($Cr_2O_7^{2-}$) aus dem Grundwasser liegt z. B. eine Überführung in Cr^{3+} -Ionen gemäß Reaktionsgleichung 2.8 zugrunde:



Da die Reaktionen 2.7 und 2.8 reversible Redoxreaktionen sind, ist zu beachten, dass die Entfernung der Schwermetalle aus dem Grundwasser durch eine reaktive

Wand nur temporär ist. Sie können bei einer späteren Veränderung des Milieus (pH-Wert, Redoxpotential) wieder ins Grundwasser gelangen.

2.3.4 Abbaumechanismen chlorierter Ethene

Obwohl die Abbauege chlorierter Ethene durch elementare Metalle intensiv untersucht wurden, sind weder die exakten Abbauege noch die Zwischen- sowie Endprodukte vollständig erforscht [Roberts et al., 1996]. Die Ergebnisse neuerer Untersuchungen lassen vermuten, dass der Schadstoffabbau hauptsächlich über β -Elimination (gleichzeitige Abspaltung von zwei Halogenionen benachbarter Kohlenstoffatome) sowie untergeordnet über Hydrogenolyse (Ersetzen eines Halogenions durch Wasserstoff) verläuft [Arnold & Roberts, 2000].

Nach [Wüst, 2000] wird als erster Reaktionsschritt bei der Reduktion einfach ungesättigter chlorierter Kohlenwasserstoffe ein Elektron auf das energetisch günstigste, unbesetzte π -Orbital übertragen, wobei ein Kohlenstoffradikal gebildet wird. Nach der Abspaltung eines Chloridions bildet sich ein Vinylradikal (siehe Abbildung 2.3). Der weitere Reaktionsweg bietet grundsätzlich drei Möglichkeiten: Die erste Möglichkeit ist die Reaktion zweier Radikale (Dimerisierung), wobei sich längerkettige, aliphatische Verbindungen bilden. Die beiden weiteren Möglichkeiten beinhalten beide die Aufnahme eines weiteren Elektrons. Bei Möglichkeit zwei wird ein Proton addiert und ersetzt damit das bereits abgespaltene Chloridion. Dieser Vorgang wird Hydrogenolyse genannt. Bei der dritten Möglichkeit wird ein weiteres Chloridion abgespalten und es kommt zur Bildung einer dreifach ungesättigten Verbindung. Dieser Reaktionsweg wird als Dichloro-Eliminierung oder β -Elimination bezeichnet.

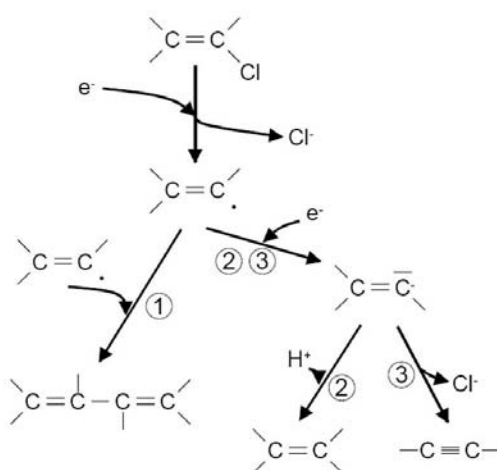


Abbildung 2.3: Reaktionsmechanismen bei der Dechlorierung einfach ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe: (1) Dichloro-Eliminierung, (2) Hydrogenolyse, (3) Dichloro-Eliminierung oder β -Eliminierung aus [Ebert, 2004]

Aus diesen verschiedenen Reaktionsmechanismen ergibt sich ein komplexes Muster möglicher Abbau- und Zwischenprodukte bei der Reduktion chlorierter Aliphate, wie es in Abbildung 2.4 für PCE beispielhaft dargestellt ist [Ebert, 2004].

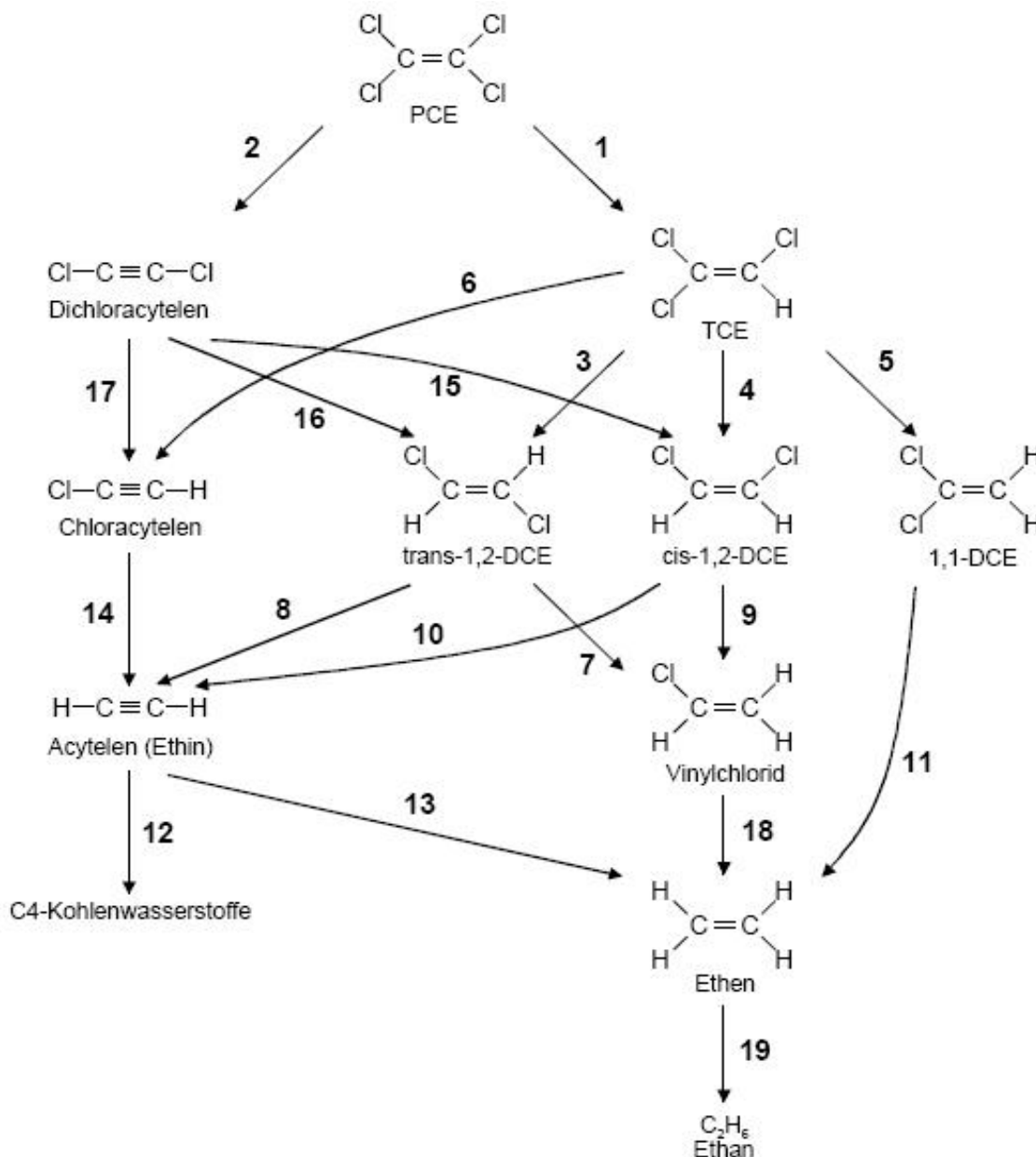


Abbildung 2.4: Unterschiedliche Abbauwege von PCE an elementarem Eisen aus [Ebert, 2004]

Die Pfade 1, 3, 4, 5, 7, 9, 14, 17 und 18 stellen Hydrogenolysereaktionen 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.

2.3.5 Reaktionskinetik

Die Abbaukinetik von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Lösung durch elementares Eisen kann sowohl für Batch- als auch für Säulenversuche, insbesondere bei einem Überschuss an Eisen im Vergleich zum Schadstoff, als Kinetik pseudo-erster Ordnung beschrieben werden [Liu et al., 2005]. Es gibt jedoch auch Publikationen, die bei hoher Schadstoffkonzentration von einer Kinetik nullter Ordnung berichten. Dabei deutet sich an, dass die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung mit steigender LCKW-Konzentration abnimmt und sich die Abbaurrate einem Maximum annähert. In diesem Fall verläuft der Abbau unabhängig von der Schadstoffkonzentration [Johnson et al., 1996].

Bei einer Reaktion erster Ordnung hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration des Schadstoffs und dem konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten k ab. Pseudo-erste Ordnung bedeutet in diesem Fall jedoch, dass der kinetische Parameter k_{obs} nicht konstant ist, sondern von anderen Einflussfaktoren abhängt. Wichtigster Einflussfaktor ist dabei die Oberfläche des eingesetzten Eisens bezogen auf das Volumen der Lösung. Dieser Parameter verhält sich über weite Bereiche proportional zur Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung (k_{obs}) [Wüst, 2000].

Der Abbau erster Ordnung wird von folgender Gleichung beschrieben:

$$C_1 = C_0 \cdot e^{-k_{obs} \cdot t_1} \Leftrightarrow \ln\left(\frac{C_1}{C_0}\right) = -k_{obs} \cdot t_1 \quad (2.9)$$

mit C_0 Schadstoffausgangskonzentration zum Zeitpunkt t_0
 C_1 Schadstoffkonzentration zum Zeitpunkt t_1
 k_{obs} beobachtete (englisch: observed) Abbaugeschwindigkeitskonstante

Den Schadstoffkonzentrationsverlauf bei einem Abbau erster Ordnung zeigt Abbildung 2.5:

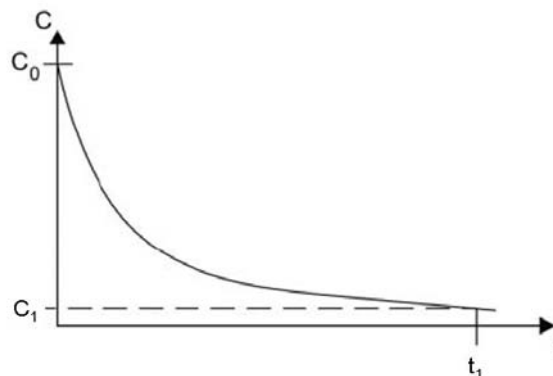


Abbildung 2.5: Schadstoffkonzentrationsverlauf bei einem Abbau erster Ordnung

Aus der beobachteten Abbaugeschwindigkeitskonstanten k_{obs} kann die Halbwertszeit (HWZ) $t_{1/2}$ eines Schadstoffs bei den jeweiligen Versuchsbedingungen nach Gleichung 2.10 ermittelt werden:

$$t_{1/2} = \frac{\ln \frac{C_1}{C_0}}{-k_{obs}} = \frac{\ln \frac{0,5 \cdot C_0}{C_0}}{-k_{obs}} = \frac{\ln 2}{k_{obs}} \quad (2.10)$$

Da die Schadstoffreduktion durch nullwertiges Eisen ein oberflächenabhängiger Prozess ist und durch die Oberfläche des eingesetzten Eisens bezogen auf das Volumen der Lösung beeinflusst wird, kann k_{obs} durch folgende Beziehung bestimmt werden [Johnson et al., 1996]:

$$k_{obs} = k_{SA} \rho_a \quad (2.11)$$

$$\rho_a = a_S \rho_m \quad (2.12)$$

mit k_{SA} spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante [l/(m²h)]
 ρ_a Oberfläche des nullwertigen Eisens bezogen auf das Volumen der Lösung [m²/l]
 a_S spezifische Oberfläche des nullwertigen Eisens [m²/g]
 ρ_m Konzentration des nullwertigen Eisens in der Lösung [g/l]

Die Gleichungen 2.9, 2.11 und 2.12 zeigen, dass die Geschwindigkeit des Schadstoffabbaus insbesondere von drei Faktoren abhängt: der Konzentration des Schadstoffs, der spezifischen Oberfläche des verwendeten nullwertigen Eisens, sowie der Konzentration, mit der das nullwertige Eisen eingesetzt wird.

Es wird in der Literatur nur wenig über Untersuchungen zum Abbau von PCE mit elementarem Eisen berichtet. Tabelle 2.3 zeigt einige spezifischen Abbaukonstanten für den Abbau von PCE mit elementarem Eisen.

Johnson et al. [1996] haben Ergebnisse des Abbaus von chlorierten Ethenen und Ethanen mit Mikro Eisen zusammengetragen und eine durchschnittliche spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante für PCE ermittelt. Lien & Zhang [1999; 2001] haben Batchversuche zum Abbau von PCE sowohl mit Mikro Eisen als auch mit Nano-Eisen-Partikeln sowie mit platindotierten Nano-Eisenpartikeln durchgeführt und dabei spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstanten bestimmt.

Tabelle 2.3: spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstanten für PCE mit elementarem Eisen

Form des elementaren Eisens	Spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante k_{SA} für PCE	Quelle
	[l/(m ² ·h)]	
Mikroisen	$1 \cdot 10^{-4}$	[Lien & Zhang, 1999]
Nano-Eisen-Partikel	$5,31 \cdot 10^{-4}$	[Lien & Zhang, 1999]
Platindotierte Nano-Eisen-Partikel	$9 \cdot 10^{-3}$	[Lien & Zhang, 1999]
Platindotierte Nano-Eisen-Partikel	$12,2 \cdot 10^{-3}$	[Lien & Zhang, 2001]
Mikroisen (Durchschnittswert)	$2,1 \cdot 10^{-3}$	[Johnson et al., 1996]

2.3.6 Einfluss der Hydrochemie

Die Zusammensetzung des Grundwassers am Ort der Sanierung beeinflusst sowohl die Eisenkorrosion als auch den Schadstoffabbau. Daher sind experimentell ermittelte Abbaugeschwindigkeiten bzw. Halbwertszeiten nicht direkt auf reale Grundwasserverhältnisse übertragbar. Einflüsse der Hydrochemie in Verbindung mit Konkurrenzreaktionen führen bei realen Grundwasserverhältnissen meist zu höheren standortspezifischen Halbwertszeiten (z.B. [Farell et al., 2000]).

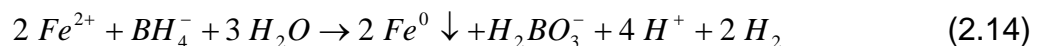
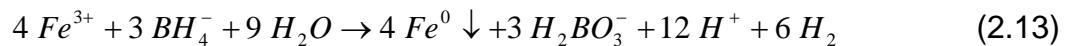
Durch die Anlagerung entstandener Ausfällungsprodukte von Konkurrenzreaktionen an die Oberfläche der Eisenpartikel kann es zu einer teilweisen Passivierung der Oberfläche und somit zu einer Abnahme der Reaktivität kommen [Farell et al., 2000]. Schlicker [1999] berichtet aufgrund seiner Ergebnisse in Säulenversuchen von einem negativen Einfluss auf den TCE-Abbau durch die Anwesenheit von Sulfat, Phosphat und Nitrat. Dies führt er auf die Anlagerung an die Oberfläche der Eisenpartikel bei Sulfat (SO_4^{2-}) und Phosphat (PO_4^{3-}) sowie auf die abiotische Reduktion von Nitrat (NO_3^-) zurück.

Allerdings berichtet er auch von Reaktivitätssteigerungen durch die Anwesenheit von Chlorid (Cl^-) und Hydrogencarbonat (HCO_3^-), da diese beiden Anionen oxiddestabilisierend wirken. Grund für die Beschleunigung der Reaktion ist wahrscheinlich die Entstehung zusätzlicher reaktiver Oberflächenplätze infolge der Destabilisation bestehender Oxid-Kristallgitter [Schlicker, 1999].

2.4 Nano-Eisen-Partikel

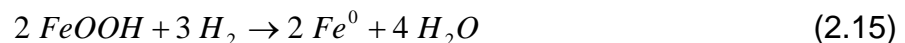
2.4.1 Synthese

Nano-Eisen-Partikel können auf verschiedenen Synthesewegen hergestellt werden. Eine Möglichkeit besteht in der Reduktion von Eisen(II)- oder Eisen(III)-Salzen in wässriger Lösung mit Natrium-Borhydrid, wie in den Gleichungen 2.13 und 2.14 dargestellt [Wang & Zhang, 1997; Ruzin, 2003].



Mit dieser Reaktion können Partikel mit einem Durchmesser von 10-100 nm und einer spezifischen Oberfläche in der Größenordnung von 30 m²/g produziert werden. Es besteht weiter die Möglichkeit, die Oberfläche der entstandenen Nano-Partikel zu dotieren, wozu hauptsächlich Palladium, Nickel, Kupfer oder Gold verwendet werden [Wang & Zhang, 1997]. Diese Veredelung soll einen katalytischen Effekt und somit eine noch höhere Reaktivität sowie eine geringere Oxidation des elementaren Eisens bewirken.

Ein alternativer Herstellungsweg für Nano-Eisen-Partikel ist die Reduktion von Goethit (FeO(OH)) bei hohen Temperaturen (200 - 600 °C) mit Wasserstoff zu elementarem Eisen gemäß Gleichung 2.15 [Nurmi et al., 2005].



Bei einem Vergleich der beiden Herstellungsmethoden ist zu bedenken, dass Natriumborhydrid als Feinchemikalie deutlich höhere Kosten verursacht als Wasserstoff, und der entsprechende Syntheseweg somit für den großtechnischen Maßstab weniger geeignet scheint [Kopinke & Köber, 2007].

2.4.2 Agglomeration

Nano-Eisen-Partikel haben die Eigenschaft, mit zunehmender Lagerungsdauer aneinander zu haften und größere Partikel zu bilden. Dieser Vorgang wird Agglomeration genannt. Durch Zugabe von Tensiden zu Nano-Eisen-Suspensionen wird versucht die Agglomeration möglichst gering zu halten. Um diesen Vorgang, der trotz der Anwesenheit von Tensiden stattfindet, teilweise wieder rückgängig zu machen und die agglomerierten Partikel wieder auseinanderzubrechen, kann eine Nano-Eisen-Suspension dispergiert werden (siehe auch Kapitel 4.2).

Da nur suspendierte, nicht abgesetzte Partikel in porösen Medien mobil sind, ist die Mobilität der Nano-Eisen-Partikel von ihrer durchschnittlichen Größe abhängig. De Boer [2007] konnte nachweisen, dass die Transportentfernung von Nano-Eisen-Partikeln im Untergrund vom Alter und damit dem Agglomerationsgrad der Suspension abhängt. In den Batchversuchen, die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführt wurden, wurde unter anderem der Einfluss des Agglomerationsgrades auf die Reaktivität untersucht.

2.4.3 Injektion in poröses Medium

Die Einbringung der Nano-Eisen-Suspension in den Untergrund zur Grundwassersanierung erfolgt durch Injektion in Injektionsbrunnen. Hierfür wird mit einem Bohrgerät ein Loch bis zur entsprechenden Tiefe in den Boden gebohrt und ein Filterrohr eingesetzt. Über dieses Filterrohr wird die Suspension in den umliegenden Aquifer gepresst. Die Ausbreitung erfolgt also in horizontaler Richtung (radial) rund um den Injektionsbrunnen. Dabei wird mit Überdruck injiziert, und der Injektionszeitraum beträgt je nach Durchlässigkeit des Bodens und Ausbreitungsziel mehrere Stunden bis wenige Tage.

Über erreichte Ausbreitungsradien von Nano-Eisen-Partikeln gibt es in der Literatur keine gesicherten Angaben. Gerade bei der Feldanwendung ist es schwierig, die Ausbreitung nachzuweisen, da es bis jetzt noch keine Bestimmungsmöglichkeit für elementares Eisen im Boden gibt. Es gibt selbstverständlich analytische Nachweismethoden für Eisen, allerdings befindet sich in natürlichem Boden soviel geogenes Eisen, dass die Bestimmung der geringen Menge des injizierten Nano-Eisens nur schwer möglich ist. Im Labormaßstab war bisher bei entsprechendem Versuchsaufbau eine visuelle Kontrolle der Ausbreitung, aber keine Bestimmung der Konzentration, möglich. Jedoch hat de Boer [2007] eine innovative, zerstörungsfreie Methode zur Eisenbestimmung bei Säulenversuchen mit einem Minensuchgerät entwickelt. Diese Methode wurde auch zur Bestimmung der Eisenkonzentration in den Versuchssäulen in dieser Arbeit angewendet.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Übersicht

Die Ermittlung der Reaktivität und Langzeitstabilität der verwendeten Nano-Eisen-Partikel stand im Vordergrund dieser Diplomarbeit. Dies erfolgte im ersten Schritt in Batchversuchen. Batchversuche sind Versuche in geschlossenen Gefäßen ohne Strömung und ohne poröses Medium. Es handelt sich also um Versuche unter Idealbedingungen, die auch als nulldimensionale Versuche bezeichnet werden.

Zu Beginn dieser Arbeit wurden Batchversuche mit Gesamtansatz durchgeführt, bei denen derselbe Ansatz mehrmals beprobt wurde. Die erzielten Ergebnisse (siehe Kapitel 4.4.2) zeigten aber, dass dieser Versuchsaufbau aufgrund der hohen Flüchtigkeit von PCE für Abbauversuche mit gelöstem PCE nicht geeignet war. Daher wurden für diese Fragestellung noch Batchversuche mit Einzelansätzen durchgeführt, was bedeutet, dass für jede Probenahme und jeden Probenahmezeitpunkt ein eigener Ansatz verwendet wurde. Da dies aber einen erheblichen zeitlichen und materiellen Aufwand bedeutet, konnte im Rahmen dieser Diplomarbeit lediglich ein Batchversuch mit Einzelansätzen vollständig durchgeführt werden. Die Versuche mit Gesamtansatz und ihre Ergebnisse sind in Kapitel 4 beschrieben, während auf den Batchversuch mit Einzelansätzen in Kapitel 1 eingegangen wird. Um die erzielten Ergebnisse besser einordnen und die verwendeten Nano-Eisen-Partikel genauer charakterisieren zu können, wurde der Anteil der Partikel an elementarem Eisen in einem gesonderten Versuch bestimmt (siehe Kapitel 3.4).

Die Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Batchversuche, bei denen der Abbau von PCE mit Nano-Eisen untersucht wurde.

Tabelle 3.1: Übersicht über die durchgeführten Batchversuche

Kapitel	Ansatz	Versuchsbezeichnung ¹	Variierter Parameter	Untersuchte Parameter	Schadstoff	Blindwert	Untersuchungsziel
4.3	Gesamt-	N13-N16	Vorbehandlung	PCE	in Lösung	nein	Einfluss der Vorbehandlung auf die Reaktivität
4.4	Gesamt-	LP10EX	Eisenkonzentration	PCE	in Lösung	ja	Einfluss der Eisenkonzentration auf die Reaktivität
4.5	Gesamt-	P1KEX	Eisenkonzentration	PCE, TCE, Chlorid	als Phase	nein	Langzeitstabilität
5	Einzel-	HS-Vial	-	PCE, TCE Chlorid	in Lösung	ja	Reaktivität, Langzeitstabilität

¹Die Erklärung der Versuchsbezeichnungen erfolgt in Kapitel 3.1.1

Aufgrund von Einflüssen der Hydrochemie, der Strömung und des porösen Mediums sind die Ergebnisse von Batchversuchen nicht direkt auf die Verhältnisse bei einer Sanierung in einem natürlichen Grundwasserleiter übertragbar. Daher wurden Säulenversuche durchgeführt, um die Reaktivität und Langzeitstabilität in einem simulierten, natürlichen Grundwasserleiter zu ermitteln. Dabei wurde durch Injektion von Nano-Eisen-Suspension in mit Sand gefüllte Säulen und die Durchströmung dieser Säulen mit PCE-haltigem Wasser die Sanierung beim Durchströmen einer injizierten, reaktiven Zone nachgestellt. Auf die Durchführung und die Ergebnisse der Säulenversuche wird in Kapitel 6 eingegangen.

3.1.1 Versuchsbezeichnungen

Beim ersten Versuch wurden die einzelnen Ansätze durchnummeriert. So ergab sich für Nano Ansatz Nr. 13 - Nano Ansatz Nr. 16 die Abkürzung N13-N16.

Bei den Versuchsbezeichnungen der später durchgeführten Versuche wurde versucht, die Ausgangskonzentrationen und Randbedingungen in die Abkürzung zu integrieren. So steht LP10EX für alle Ansätze einer Versuchsreihe, die im Kühlraum (Low Temperature) mit einer PCE-Konzentration von 10 mg/l und unterschiedlicher (X) Eisenkonzentration untersucht wurde. LP10E100 steht beispielsweise für denjenigen Ansatz dieser Versuchsreihe der zu Versuchsbeginn eine Eisenkonzentration von 100 mg/l hatte.

Bei Zahlen größer oder gleich 1000 wurde K als Abkürzung für 1000 verwendet. So bezeichnet P1KEX die vollständige Versuchsreihe mit 1000 (1K) mg PCE als Phase und unterschiedlichen (X) Eisenkonzentrationen. Dabei bezeichnet z. B. P1KE10K den Ansatz dieser Versuchsreihe mit einer Eisenkonzentration von 10000 (10K) mg/l.

3.2 Modellkontaminant Tetrachlorethen

Tetrachlorethen, auch Perchlorethen, Perchlorethylen oder Ethylentetrachlorid genannt, gehört zur Stoffgruppe der LCKW und wird nachfolgend mit PCE abgekürzt. Die Summenformel von PCE lautet C_2Cl_4 und die molare Masse beträgt 165,83 g/mol. Der Schmelzpunkt liegt bei -23 °C und der Siedpunkt bei 121 °C . Somit liegt es bei Zimmertemperatur in flüssigem Zustand vor. Es hat bei 20 °C eine Dichte von $1,624\text{ g/cm}^3$, das heißt, dass es dichter als Wasser ist und somit zur Gruppe der „Dense Non-Aqueous Phase Liquids“ (DNAPL) gehört. PCE bildet bei Kontakt mit Wasser, ähnlich wie Öl, eine scharf getrennte organische Phase aus und ist in Wasser nur bis zu einer Maximalkonzentration von 160 mg/l bei 20 °C löslich [LfU, 2004b; Merck, 2004]. Es ist eine farblose, nicht brennbare Flüssigkeit mit chloroformartigem Geruch. PCE ist flüchtig, und seine Dämpfe sind schwerer als Luft. Es zersetzt sich bei Temperaturen von über 150 °C , wobei im Brandfall Chlorwasserstoff und Phosgen entstehen können [Merck, 2004].

Gemäß dem Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz, ChemG) ist PCE als gesundheitsschädlich und umweltgefährlich einzustufen. Laut Gefahrstoffverordnung sind beim Umgang mit PCE die R-Sätze 40, 51, 53 und die S-Sätze 2, 23, 36, 37 sowie 61 zu beachten. Die Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS) stuft PCE in die höchste Kategorie, Kategorie 3 - stark wassergefährdend, ein. Außerdem besteht nach den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) aufgrund einer möglichen krebserregenden sowie fruchtschädigenden Wirkung beim Menschen Anlass zur Besorgnis [Merck, 2004].

Nach Einatmen der Dämpfe können Schleimhautreizungen, Schwindel, Benommenheit oder Bewusstlosigkeit auftreten. Nach einer Aufnahme können vor allem Leber und Nieren geschädigt werden [LfU, 2004b].

Aufgrund der gesundheitsschädlichen Wirkung existieren strenge Trinkwassergrenzwerte, die bei der Novellierung der Trinkwasserverordnung im Jahre 2001 noch einmal verschärft wurden. Für PCE existiert ein eigener Grenzwert von $0,003\text{ mg/l}$, während der summarische Grenzwert aller LCKW bei $0,01\text{ mg/l}$ liegt [TrinkwV, 2001].

Die biologische Abbaubarkeit von PCE beträgt 11% in 28 Tagen. PCE gilt daher als biologisch nicht leicht abbaubar. Da es für Wasserorganismen giftig ist, kann es in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben. In Fischttests mit Regenbogenforellen wurde ermittelt, dass 50% aller Tiere sterben die länger als 96 h einer PCE-Konzentration von 5 mg/l ausgesetzt sind (LC_{50} : $4,99\text{ mg/l} / 96\text{ h}$). Da es sich bei PCE um einen lipophilen Stoff handelt ($\log K_{o/w} = 3,4$), ist ein erhebliches Bioakkumulationspotential zu erwarten [Merck, 2004]. Tetrachlorethen wirkt im mikrobiologischen Kurzzeittest (Ames-Test) mutagen. In Experimenten mit Mäusen wurde eine karzinogene Wirkung festgestellt (Lebertumore), vergleichbare

Untersuchungen an Ratten waren ohne signifikante, statistisch gesicherte Ergebnisse.

Im Grundwasser kann PCE unter bestimmten Milieubedingungen durch mikrobiologische Vorgänge transformiert werden. Bei dieser als reduktive Dehalogenierung bezeichneten Abbaukette entstehen bei vollkommener Umwandlung nacheinander folgende Verbindungen:

Tetrachlorethen (PCE) → Trichlorethen (TCE) → Dichlorethen (DCE) → Vinylchlorid (VC) → Ethen/Ethan

3.3 Verwendete Nano-Eisen-Partikel – RNIP

Bei sämtlichen Versuchen wurden Nano-Eisen-Partikel der Firma *Toda Kogyo Corp.* aus Japan verwendet. Es handelt sich dabei um die sogenannten Reactive Nano-scale Iron Particles (RNIP), eine Suspension von Nanopartikeln in Wasser, die in Deutschland von der Firma *Alenco*, ehemals *Alstom*, vertrieben wird. Diese Partikel werden ausgehend von Eisensulfat (FeSO_4) in einem mehrstufigen Reaktionsprozess durch Reduktion mit Wasserstoff, analog zur Reaktionsgleichung 2.15, hergestellt. Durch gezielte Einstellung der Reaktionsbedingungen und einen spezifischen Aufbereitungsprozess lässt sich hochreines Nano-Eisen herstellen. Die Partikel haben laut *Toda Kogyo* eine Größe von 70 nm und eine spezifische Oberfläche von $30 \text{ m}^2/\text{g}$ [Alenco, 2008].

Laut Sicherheitsdatenblatt des Herstellers beinhaltet die Nano-Eisen-Suspension 80 % (75-85 %) Wasser, 11 % (5-17 %) elementares Eisen, 6 % (1-12 %) Magnetit (Fe_3O_4) und 3 % (2-4 %) wasserlösliche Polymere (Tenside). Der pH-Wert der Nano-Eisen-Suspension beträgt zwischen 11 und 12,5. Die Dichte der Suspension beträgt $1,2 \text{ g}/\text{cm}^3$ ($1,15\text{-}1,25 \text{ g}/\text{cm}^3$) [Toda Kogyo, 2006].

Die verwendete Charge des Typs RNIP-10E hatte laut Herstellerangaben eine spezifische Oberfläche von $20,4 \text{ m}^2/\text{g}$, einen Feststoffanteil von 18 Gew.-%, davon 11,7 Gew.-% elementares Eisen und 6,3 Gew.-% Magnetit, einen pH-Wert von 12,2 sowie eine Dichte von $1,19 \text{ g}/\text{cm}^3$ [Toda Kogyo, 2007]. Diese Angaben entsprechen einer Partikel-Konzentration von $214,2 \text{ g}/\text{l}$. Diese Partikel-Konzentration wird nachfolgend auch als Eisen-Konzentration oder Konzentration der Suspension bezeichnet.

Vertrieben wird die tiefschwarze, zähflüssige Suspension in mehrfach eingepackten 1 l Schraubflaschen aus Polypropylen. Die Partikel besitzen einen etwa 30 nm großen Kern aus elementarem Eisen. Um diesen Kern befindet sich ein Mantel aus Eisenoxid (Magnetit, Fe_3O_4) [Nurmi et al., 2005].

Liu & Lowry [2006] untersuchten den Verlauf des elementaren Eisengehalts der in dieser Arbeit verwendeten elementaren Eisenpartikel (RNIP) während der Lagerung bei einem pH-Wert von 10,6 über einen Zeitraum von 2 Jahren. Sie ermittelten dabei eine exponentielle Abnahme des Gehalts an elementarem Eisen mit einer mittleren Abbaukonstante von $k_{\text{obs}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}$. Dies entspricht einer mittleren Halbwertszeit des Gehaltes an elementarem Eisen von 115 Tagen. Sie konnten weiter feststellen, dass sich die spezifische Oberfläche im untersuchten Zeitraum nicht signifikant veränderte.

3.4 Bestimmung des Anteils an elementarem Eisen der RNIP

Eine wichtige Eigenschaft zur Charakterisierung der Nano-Eisen-Partikel ist der Gehalt der Partikel an elementarem Eisen. Wie in Kapitel 3.3 bereits erwähnt, bestehen die verwendeten Nano-Eisen-Partikel aus einem Kern aus elementarem Eisen und einer Mantelschicht aus Eisenoxiden. Laut Herstellerangaben beträgt der Feststoffanteil der Suspension bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Charge 18 Gew.-%. Bei einem angegebenen Massenanteil der Partikel an elementarem Eisen von 65 % der Partikel bedeutet dies 11,7 Gew.-% elementares Eisen und 6,3 Gew.-% Magnetit. Durch den natürlichen Alterungsprozess (anaerobe Korrosion, Reaktionsgleichung 2.1) wird elementares Eisen verbraucht und der Gehalt verringert. Daher wurde in diesem Versuch der Gehalt an elementarem Eisen der Nano-Eisen-Suspension bestimmt. Da beim Kontakt von elementarem Eisen mit konzentrierter Säure Wasserstoff entsteht (siehe Reaktionsgleichung 3.1), erfolgte die Bestimmung des Anteils an elementarem Eisen anhand einer Volumenbestimmung des entstehenden Wasserstoffes nach der Zugabe von Säure auf gefriergetrocknete Eisenpartikel.



3.4.1 Versuchsdurchführung

In 3 HS-GC-Vials wurden je 4 ml Nano-Eisen-Suspension pipettiert und tiefgefroren. Anschließend wurde die Suspension gefriergetrocknet. Nach dem Wiederbelüften der Gefriertrocknungsanlage mit Argon aus einem Gassack wurden die Aluminiumklemmverschlüsse möglichst schnell aufgesetzt und verschlossen.

Die verwendeten Vials wurden vor und nach der Befüllung mit Suspension sowie nach dem Gefriertrocknen gewogen. So wurde die exakte Masse der gefriergetrockneten Nano-Eisen-Suspension sowie der getrockneten Partikel inklusive der Tenside bestimmt.

Durch die Anwesenheit der Tenside entstand bei Vorversuchen bei der Zugabe der Säure eine große Menge Schaum, der durch die Kanüle in die Volumenbestimmungsapparatur eindrang. Um die Schaumbildung zu verhindern, wurden die Proben bei diesem Versuch vor der Zugabe der Salzsäure mit 90 µl Entschäumer versetzt. Nach Zugabe des Entschäumers wurde zu den gefriergetrockneten Nano-Eisen-Partikeln und Tensiden 3 ml Salzsäure zugegeben und das Volumen des entstehenden Wasserstoffes mit der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Apparatur bestimmt.

3.4.2 Material

Der Versuch wurde in luftdicht verschließbaren 20 ml HS-GC-Vials aus Klarglas (DIN-RR) mit Aluminiumklemmverschluss (Alu-Cap) und 3 mm dickem Septum (*Pharma Fix Septum*) durchgeführt. Zum Abfüllen der Nano-Eisen-Suspension wurde eine 1 ml-Eppendorfpipette verwendet. Für das Gefriertrocknen wurde ein Gefriertrockner vom Typ *Alpha1-2* der Firma *Christ* verwendet. Als Säure wurde 32 %-ige (10 molare) Salzsäure der Firma *Merck* verwendet. Die Zugabe der Salzsäure erfolgte mit einer 10 ml-Plastikspritze durch eine *Sterican*-Kanüle (ID: 0,6 mm, Länge: 12 mm). Zum Wiegen der Vials vor und während des Gefriertrocknens sowie nach dem Versuch wurde die Waage *BP 210 S* der Firma *Sartorius* mit einer Genauigkeit von 0,1 mg verwendet. Zur Verhinderung der Schaumbildung aufgrund der ebenfalls extrahierten Tenside wurde der Entschäumer *Drewplus L-674* der *Ashland Chemical Company* verwendet. Die Zugabe des Entschäumers erfolgte mit einer 100 µl-Glasspritze der Firma *Hamilton*.

Die Apparatur zur Volumenbestimmung des Wasserstoffs wurde aus Laborflaschen und Tygonschlauch nach dem in Elion [1933] beschriebenen und in Abbildung 3.1 dargestellten Prinzip aufgebaut.

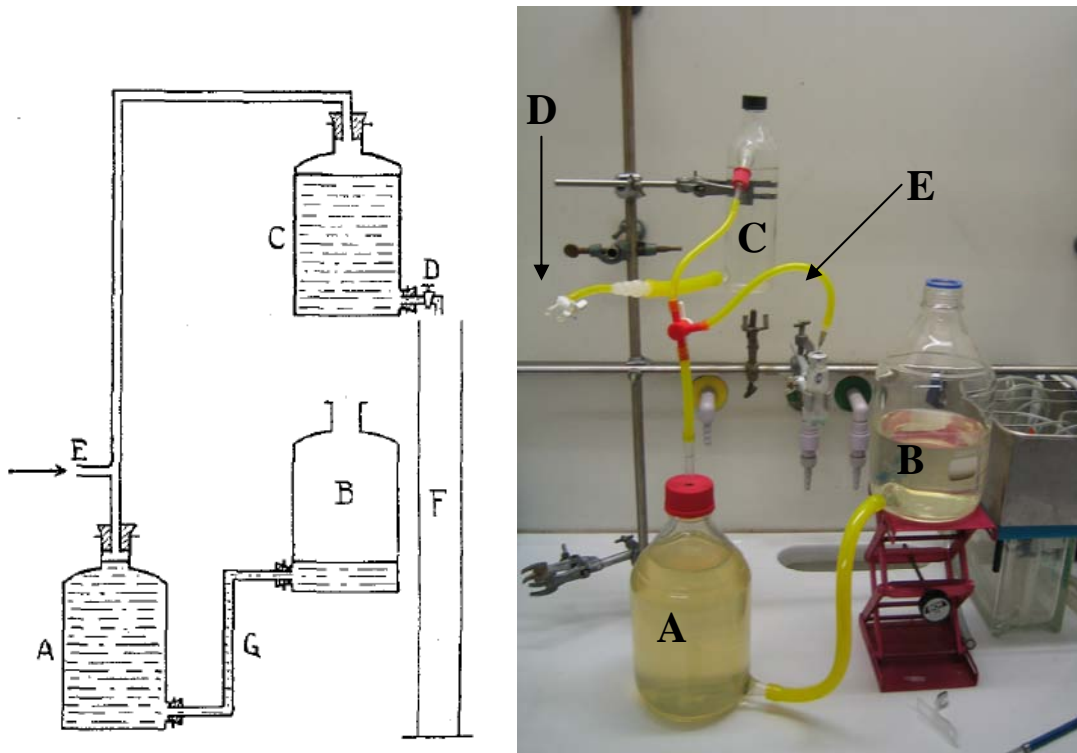


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung und Foto der Apparatur zur Gasvolumenbestimmung nach [Elion, 1933]

Dabei waren die Gefäße A, B und C mit Wasser gefüllt und der Hahn D geschlossen. Der Wasserstand in Gefäß A war nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren

gleich hoch wie in Gefäß B. Vor Beginn des Versuchs herrschte in der gesamten Apparatur atmosphärischer Druck. Der bei dem Versuch entstandene Wasserstoff wurde bei E in die Apparatur geleitet und verdrängte Wasser aus dem Gefäß A in das Gefäß B. Nach Ende des Versuchs wurde Hahn D geöffnet und soviel Wasser in Gefäß F abgelassen bis der Wasserstand in Gefäß A wieder dem von Gefäß B entsprach. Nun hatte das Gasvolumen in der Apparatur wieder atmosphärischen Druck und, das Wasservolumen in F entsprach genau dem Volumen des bei der Reaktion entstandenen Wasserstoffs.

Zusätzlich wurde im Gefäß C noch ein Temperaturfühler installiert mit dem während der Gaseinleitung die Temperatur gemessen wurde.

3.4.3 Ergebnisse

Das Funktionsprinzip der Apparatur zur Gasvolumenmessung beruht darauf, dass das Volumen des verdrängten Wassers genau dem Volumen des eingeleiteten Wasserstoffes entspricht. Da stöchiometrisch nach Reaktionsgleichung 3.1 genau soviel Wasserstoff entsteht wie elementares Eisen verbraucht wird, kann aus dem Volumen des verdrängten Wassers die Masse an elementarem Eisen berechnet werden. Dafür wurde das ideale Gasgesetz verwendet:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad (3.2)$$

n	Stoffmenge [mol]
p	Druck [bar]
V	Volumen [l]
R	Gaskonstante 8,312 J/(mol·K)
T	Temperatur [K]

Bei einer in der Versuchsanlage gemessenen durchschnittlichen Gastemperatur von 28 °C (301 K) und einem Luftdruck von 1013 mbar ergibt sich daraus folgender Zusammenhang zwischen dem Volumen des entstandenen Wasserstoffs V und der entsprechenden Stoffmenge n:

$$n = 4,049 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{ml}} \cdot V \quad (3.3)$$

Aus der Stoffmenge n kann mit der Gleichung $m = M \cdot n$ die Masse des elementaren Eisens errechnet werden ($M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g/mol}$).

Vergleicht man die Masse der gefriergetrockneten Partikel mit der Masse der vor dem Versuch eingewogenen Masse der Suspension, kann der Feststoffanteil der Suspension bestimmt werden. Durch Vergleich der ermittelten Masse des elementaren Eisens mit der Gesamtmasse der gefriergetrockneten Suspension und der Masse der gefriergetrockneten Partikel, kann der prozentuale Gehalt an elementarem Eisen der Suspension bzw. der Partikel ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass der bestimmte Feststoffanteil der Suspension mit durchschnittlich 21,6 Gew.-% leicht über den vom Hersteller angegebenen 18 % lag. Der Gewichtsanteil der Suspension an elementarem Eisen lag mit im Durchschnitt 7,2 Gew.-% unter den Herstellerangaben von 11,7 Gew.-%. Die untersuchten Nano-Eisen-Partikel hatten mit durchschnittlich 33,1 % einen deutlich geringeren Anteil an elementarem Eisen enthalten wie die vom Hersteller angegeben 65 %.

Tabelle 3.2: Ergebnisse der Wasserstoffbestimmung

Probe	Suspension	getrocknete Partikel	Verdrängtes Wasser	Entstandener Wasserstoff	Fe ⁰	Feststoffanteil der Suspension	Fe ⁰ -Anteil der Suspension	Fe ⁰ -Anteil der Partikel
	[g]	[g]	[ml]	[mol]	[g]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[%]
1	2,578	0,564	84	3,40E-03	0,190	21,9	7,4	33,8
2	5,184	1,122	166	6,72E-03	0,375	21,6	7,2	33,4
3	4,991	1,069	152	6,15E-03	0,344	21,4	6,9	32,2
					Mittelwert	21,6	7,2	33,1

Dieser Versuch wurde 230 Tage nach der Qualitätskontrolle durch den Hersteller durchgeführt. Trägt man das Ergebnis dieses Versuchs und die Herstellerangaben über die Zeit auf, so kann daraus eine Abbaukonstante von $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ bestimmt werden (Abbildung 3.2). Dies entspricht einer HWZ des Gehaltes an elementarem Eisen von 267 d.

Zwei Messpunkte sind für eine repräsentative Auswertung zu wenig und daher kann dieses Ergebnis als Abschätzung betrachtet werden. Vergleicht man es dennoch mit dem von Liu & Lowry [2006] ermittelten, in Kapitel 3.3 bereits genannten Ergebnis, so liegt die in dieser Arbeit bei einem pH-Wert von 12,2 ermittelte Halbwertszeit von 267 Tagen deutlich über der bei einem pH-Wert von 10,6 ermittelten Halbwertszeit von 115 Tagen.

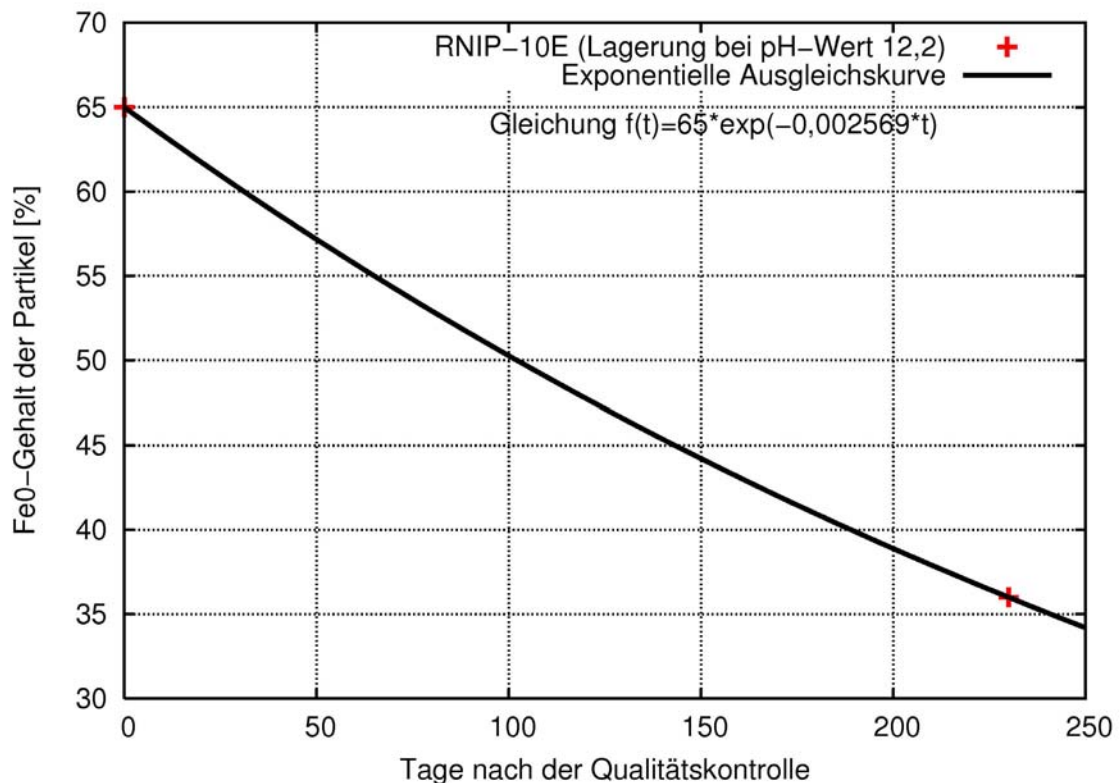


Abbildung 3.2: Verlauf des Gehalts an elementarem Eisen der RNIP während der Lagerung

4 Batchversuche mit Gesamtansatz

Die praktische Anwendung von Nano-Eisen-Partikeln bei der Sanierung in einem natürlichen System setzt Kenntnisse über die zu Grunde liegende chemische Reaktion und bestimmte Einflussfaktoren voraus. Aufgrund der Komplexität eines natürlichen Systems ist es am zielführendsten, die relevanten Parameter und Einflussfaktoren zuerst in möglichst einfachen Versuchen mit bekannten Randbedingungen zu ermitteln. Dies gewährleisteten die durchgeführten Batchversuche. Bei der Durchführung dieser Versuche standen die Bestimmung der Reaktivität und Langzeitstabilität der verwendeten Nano-Eisen-Partikel und die Untersuchung bestimmter Einflussfaktoren darauf im Vordergrund. Das Hauptaugenmerk bei den Einflussfaktoren lag bei dieser Arbeit darauf, den Einfluss von Vorbehandlungen, des stöchiometrischen Überschusses an Eisen und des pH-Wertes auf die Reaktivität zu beobachten.

Für das Versuchsprinzip fiel dabei zu Beginn dieser Arbeit die Wahl auf Batchversuche mit Gesamtansatz. Dazu wurden in verschließbare Flaschen demineralisiertes Wasser, PCE-Lösung und Nano-Eisen-Suspension gegeben und die Abnahme der PCE-Konzentration über die Zeit verfolgt. Aus den gewonnenen Daten wurden spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstanten berechnet. Erst beim zweiten Batchversuch LP10EX wurde festgestellt, dass dieser Versuchsaufbau wegen der hohen Flüchtigkeit von PCE für die Bestimmung von Abbaukonstanten nicht geeignet war.

Für Aussagen über die Langzeitreaktivität wurden dennoch weitere Batchversuche mit Gesamtansatz durchgeführt und dabei zum einen den Schadstoff als Phase vorgelegt und zum anderen die Bewertung des Abbaus auf die Ermittlung der Chlorid-Konzentration verändert.

4.1 Probenahme und Analyse

Die generelle Schwierigkeit bei der Analyse der Proben der Batchversuche mit Gesamtansatz bestand in der Anwesenheit der Nano-Eisen-Partikel. Diese mussten entfernt werden, bevor die entnommene Probe mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) oder Ionenchromatographie (IC) analysiert werden konnte. Werden sie nicht abgetrennt, wird erstens die Abbaureaktion nicht gestoppt und zweitens verstopft der In-Line-Filter des Analysegerätes und der Druck in der Trennsäule wird so hoch, dass eine ordnungsgemäße Analyse nicht mehr möglich ist. In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise bei der Probenahme und Analyse für alle in Kapitel 4 beschriebenen Versuche erläutert. Zu Beginn der Versuche wurde nur die PCE-Konzentration bestimmt. Für die späteren Versuche wurde ein Verfahren entwickelt, das auch eine Bestimmung der Chlorid-Konzentration ermöglichte.

4.1.1 PCE

Das Entfernen der Kolloide erfolgte bei der PCE-Bestimmung durch Filtration. Allerdings musste gleichzeitig gewährleistet sein, dass nichts von dem zu analysierenden Stoff, in diesem Fall PCE, entweicht. Nach einigen anfänglichen Tests stellte sich folgendes Verfahren als das beste heraus:

Bei der Probenahme wurde die Spritze zuerst mit 6 ml Probe vorgespült. Diese wurden in ein Abfallgefäß verworfen, bevor erneut 6 ml Probe entnommen wurden. Nach der Entfernung des Teflonschlauches wurde ein Spritzenvorsatzfilter (Porenweite: 0,45 µm) aufgesteckt. Jetzt wurden die 6 ml Probevolumen durch den Spritzenvorsatzfilter gedrückt, wobei die jeweils ersten und letzten 2 ml verworfen, und nur die mittleren 2 ml in ein HPLC-Vial eingefüllt wurden. Das Verwerfen der ersten 2 ml war notwendig, um zu gewährleisten, dass kein Schadstoff beim Filtrieren und dem damit verbundenen Kontakt mit Luft entweichen konnte. Durchgeführte Tests haben gezeigt, dass nach 2 ml Verwurf keine Veränderung des Schadstoffgehalts in der Probe durch den Filter mehr eintritt. Die letzten 2 ml dienten als Puffer, da ein gewisses Volumen im Spritzenvorsatzfilter verblieb.

Es wurde bei den jeweiligen Versuchen für jeden Versuchsansatz stets dieselbe Spritze mit ihrem jeweiligen Schlauch verwendet. Vor und nach jeder Probenahme wurde sowohl die Spritze als auch der Schlauch mehrfach mit deionisiertem Wasser ausgespült. Konnte die Probe nicht sofort analysiert werden, wurde sie bis zur Analyse im Kühlraum bei 8 °C aufbewahrt. Die Analyse der Probe auf den Parameter PCE erfolgte mittels HPLC gemäß einer hausinternen Methode.

4.1.2 Chlorid

Für eine Chloridbestimmung mittels IC sind mindestens 10 ml notwendig. Bei diesem Volumen konnte die Entfernung der Kolloide nicht durch Filtration erfolgen, da die Nano-Eisen-Partikel den Filter verstopften. Mehrere Filter zu verwenden wäre ein zu großer finanzieller Aufwand gewesen, daher wurde hierfür eine neue Methode entwickelt. Die Nano-Eisen-Partikel wurden dabei nicht abgetrennt, sondern durch eine chemische Reaktion entfernt. Die entnommene Probe wurde direkt nach der Entnahme mit 5 Tropfen Phosphorsäure (H_3PO_4) auf einen pH-Wert von 1 angesäuert. Dies bewirkte eine Oxidation sämtlicher in der Suspension noch anwesender elementarer Eisenpartikel zu Fe^{2+} -Ionen gemäß Reaktionsgleichung 3.1. Somit stand kein elementares Eisen mehr für die Abbaureaktion zur Verfügung und der Abbau wurde unterbrochen. Die angesäuerte Probe wurde bis zur Analyse im Kühlraum bei 8 °C aufbewahrt oder über Nacht stehen gelassen, um alle Nano-Eisen-Partikel vollständig zu entfernen. Durch das Ansäuern mit Phosphorsäure und der damit verbundenen Reaktion lagen in der Probe Fe^{2+} - und Phosphat (PO_4^{3-})-Ionen vor, die die Chlorid-Bestimmung im IC störten. Die Entfernung dieser beiden

Ionen erfolgte mittels Neutralisation durch Zugabe von Kaliumhydroxid (KOH)-Lösung und der damit verbundenen Ausfällung von Eisen(II)-phosphat ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) in neutralem Milieu. Nach der Abtrennung des Eisenphosphats durch Filtration über einen Spritzenvorsatzfilter der Porenweite $0,45\ \mu\text{m}$ konnte das Filtrat im IC auf seinen Chloridgehalt untersucht werden. Die Analyse der Probe erfolgte mittels Ionenchromatographie gemäß DEV D19 (DIN EN ISO 10304-1) „Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie“.

4.2 Material und Methoden

Nachfolgend sind das Material, das für die Batchversuche mit Gesamtansatz und die Probenahme benutzt wurde, sowie die Analysegeräte, die für die Ermittlung der PCE- und der Chlorid-Konzentration verwendet wurden, aufgeführt. Weiter werden die Vorgehensweisen bei den Vorbehandlungen der Nano-Eisen-Suspension, Gefriertrocknen und Dispergieren, erläutert.

Die Batchversuche wurden entweder in 500 ml- oder 1000 ml-Isoflaschen mit Schraubverschluss durchgeführt. Als Reaktionsmedium wurde demineralisiertes Wasser mit einer Restleitfähigkeit von $0,055\ \mu\text{S}/\text{cm}$ verwendet. Die PCE-Lösung, die zum Ansetzen der Versuche verwendet wurde, war eine voll gesättigte Lösung (Sättigungskonzentration PCE: $160\ \text{mg}/\text{l}$ bei $20\ ^\circ\text{C}$). Da PCE eine geringe Wasserlöslichkeit besitzt, dauert die Herstellung einer gesättigten Lösung bis zu einer Woche. Zur Herstellung wurde in eine 4 l-Braunglasflasche Leitungswasser sowie etwa zwei Gramm reines PCE gegeben. Da PCE ein DNAPL ist, setzt sich das PCE am Boden der Flasche als getrennte organische Phase ab. Mit fortschreitender Lagerung der Flasche löst sich das PCE im Wasser, bis die Sättigungskonzentration erreicht ist. Zur Herstellung dieser Lösung wurde PCE der Firma *Merck* verwendet. Außer demineralisiertem Wasser und der PCE-Lösung wurden zum Ansetzen der Batchversuche die schon in Kapitel 3.3 beschriebenen RNIP verwendet.

Für die Probenahme wurden 10 ml-Plastikspritzen mit Luer-Ansatz verwendet. Auf diese wurde jeweils ein 8-10 cm langes Stück Teflonschlauch (ID: 4 mm, AD: 6 mm) als Kanüle aufgesteckt. Bei den Spritzenvorsatzfiltern zum Abtrennen der Kolloide vor der PCE-Analyse handelte es sich um unsterile, hydrophile Membranfilter mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Porenweite von $0,45\ \mu\text{m}$ aus Cellulosemischester. Die Proben zur PCE-Bestimmung wurden in HPLC-Vials gefüllt. Nach der Analyse der Proben wurden die Vials gereinigt, über Nacht bei $400\ ^\circ\text{C}$ ausgeglüht und danach wieder verwendet. Die Chlorid-Proben wurden in 100 ml-Braunglasflaschen mit Schraubverschluss gefüllt. Zur Unterbrechung der Abbaureaktion wurden die Proben angesäuert. Dafür wurde 85 %-ige ortho-Phosphorsäure der Firma *Merck* verwendet. Zur Neutralisation der Chlorid-Proben für die Analyse im IC wurde eine Kaliumhydroxidlösung verwendet, die durch Lösen

von 28,33 g Kaliumhydroxidplättchen der Firma *Merck* in 100 ml Reinstwasser entstand. Das dabei ausgefallene Eisenphosphat wurde mit den bereits genannten Spritzenvorsatzfiltern abgetrennt.

Die PCE-Analyse erfolgte jeweils auf einem der nachfolgend genannten Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Geräte (HPLC). Eine HPLC war das Modell *Spectra Systems* der Firma *Thermo Separation Products*, das kombiniert mit der Gradientenpumpe *P2000* und dem Autosampler *AS1000* betrieben wurde. Das Gerät war mit einer *Reprosil Pur 120 ODS*-Säule (Länge: 25 cm, ID: 4,6 mm) ausgestattet. Zur Detektion wurden je nach Konzentrationsbereich entweder der UV/VIS-Detektor *UVIS-205* bei 195 nm oder der Brechungsindexdetektor *RI-150* verwendet. Für den unteren Konzentrationsbereich wurde das Signal des UV/VIS-Detektors ausgewertet, für den höheren Konzentrationsbereich erfolgte die Auswertung des Signals des Brechungsindexdetektors. Bei der zweiten HPLC handelte es sich um das Modell *Surveyor* der Firma *Thermo Fischer Scientific*. Dieses wurde mit Pumpe und Entgaser *LC Pump Plus* sowie dem Autosampler *Autosampler Plus* betrieben. In dem Gerät befand sich ebenfalls eine *Reprosil Pur 120 ODS*-Säule (Länge: 25 cm, ID: 3 mm). Die Auswertung erfolgte mit dem Photodiodenarray *PDA Plus* Detector bei den Wellenlängen 195, 210 und 254 nm. Bei beiden HPLC wurde als Fließmittel ein isokratisches Gemisch aus Acetonitril und Wasser im Verhältnis 70:30 (v:v) verwendet.

Die Chlorid-Analyse erfolgte auf dem Ionenchromatograph *DX-120* der Firma *Dionex* mit dem Autosampler *AS40* und dem Suppressor *ASRS Ultra II 2 mm*. Bei der verwendeten Vorsäule handelte es sich um eine *IonPac AG14* (Länge 50 mm, ID 3 mm). Die Hauptsäule war eine *IonPac AS14* (Länge 250 mm, ID 3 mm). Die Detektion erfolgte mit dem Leitfähigkeitsdetektor *DS4*. Als Laufmittel wurde eine Pufferlösung aus 7 ml 0,5 molarer Natriumcarbonatlösung, 2 ml 0,5 molarer Natriumhydrogencarbonatlösung und 991 ml demineralisiertem Wasser verwendet.

Zum Gefriertrocknen wurde die Nano-Eisen-Suspension in einen vorher gewogenen 500 ml-Erlenmeyerkolben gegeben. Dieser wurde anschließend mit Parafilm verschlossen und über Nacht in einer Tiefkühltruhe bei -20 °C tiefgefroren. Am nächsten Tag wurde der Parafilm entfernt und der Erlenmeyerkolben mit der gefrorenen Nano-Eisen-Suspension in eine Sublimationsapparatur von Typ *Alpha1-2* der Firma *Christ* gestellt. Nach 24 h und dem Erreichen von 0,05 mbar Druck war sämtliches Eis sublimiert, und es lagen Nano-Eisen-Partikel und Tenside vor. Da die Nano-Eisen-Partikel bei Kontakt mit Luftsauerstoff in einer exothermen Reaktion spontan oxidiert werden würden, wurde die Anlage mit reinem Stickstoff aus einem Gassack belüftet. Nach der Belüftung wurde der Erlenmeyerkolben sofort mit einem Stopfen luftdicht verschlossen, und dieser mit Parafilm umwickelt, um eine Diffusion von Luftsauerstoff ins Innere zu verhindern. Durch erneutes Wiegen und Differenzrechnung konnte nun die Masse an isolierten Nano-Eisen-Partikeln inklusive

der verbliebenen Tenside bestimmt werden. Vor der Verwendung im Batchversuch wurde zu den Partikeln nach dem Entfernen des Stopfens erneut Wasser hinzugegeben, und die Partikel auf diese Weise resuspendiert.

Für das Dispergieren der Nano-Eisen-Suspension und dem daraus resultierenden Auseinanderbrechen agglomerierter Partikel wurde ein Dispergierer der Firma *IKA* verwendet. Dabei handelte es sich um das Modell *T25 Ultra Turrax* mit digitaler Drehzahlanzeige. Dieser Dispergierer besitzt die Form eines Mixstabes und hat eine rotierende Innenwelle. Um die Innenwelle herum ist ein starres Außengehäuse angebracht. Durch das Rotieren der Innenwelle werden die in der Flüssigkeit suspendierten Partikel durch die Spalte zwischen Welle und Außengehäuse gezwungen. Aufgrund der dabei auftretenden Scherkräfte werden die agglomerierten Partikel auseinander gebrochen und so ihre Suspensionsfähigkeit aufgrund der geringeren Durchmesser vergrößert. Zum Dispergieren wurde der Dispergierer in die Flüssigkeit eingetaucht und eingeschaltet. Die Innenwelle rotierte dabei mit einer Geschwindigkeit von etwa 8000 U/min. Abbildung 4.1 zeigt verschiedene Ansichten des Dispergierers. Abbildung 4.2 zeigt den Effekt des Dispergierens. Bei beiden Bildern handelt es sich um PCE-Lösung, zu der dieselbe Menge Nano-Eisen-Suspension gegeben wurde. In Bild A sind dispergierte, suspendierte Partikel zu sehen, die die Suspension vollständig schwarz färben. Bild B zeigt undispergierte, abgesunkene Partikel.



Abbildung 4.1: Dispergierer T25 Ultra Turrax

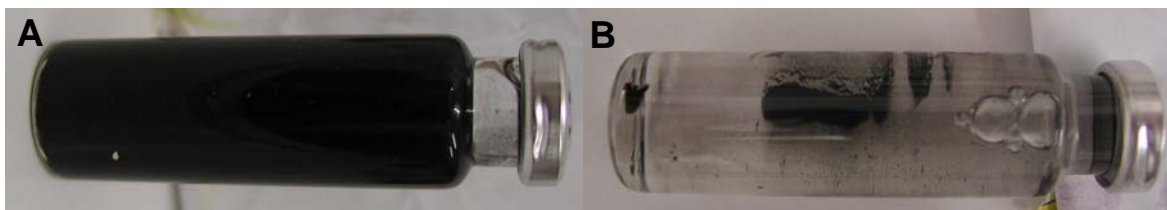


Abbildung 4.2: Dispergierte und undispergierte Partikel

4.3 Untersuchung der Vorbehandlung

Das Ziel dieser Versuchsreihe war es zu ermitteln, ob das Vorbehandeln der Nano-Eisen-Suspension durch Gefriertrocknen oder Dispergieren einen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit und somit die Reaktivität von PCE hat. Dafür wurden in dieser Reihe vier unterschiedliche Ansätze untersucht: Je ein Versuch mit unbehandelter, mit dispergierter, mit gefriergetrockneter und mit sowohl gefriergetrockneter als auch dispergierter Nano-Eisen-Suspension.

Die Untersuchung des Einflusses der Vorbehandlung erfolgte, da in anderen Forschungseinrichtungen teilweise getrocknete Nano-Eisen-Partikel für Abbauversuche verwendet werden. Dies bietet den Vorteil, die Masse der eingesetzten Partikel genauer bestimmen zu können. Die Partikel werden dafür entweder mit Ethanol gewaschen oder in einem Ofen unter Stickstoffatmosphäre getrocknet und anschließend in einer Argon-Glovebox aufbewahrt (z. B. [Liu & Lowry, 2006]). Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch eine andere Methode gewählt und die Partikel durch Gefriertrocknung, das heißt durch Sublimation, getrocknet. Der Einfluss des Dispergierens auf die Reaktivität wurde untersucht, da de Boer [2007] für dispergierte Partikel eine größere Injektionsreichweite bestimmen konnte.

4.3.1 Versuchsdurchführung

Zunächst wurden die benötigten Suspensionen vorbereitet. Durch Tiefgefrieren von 75 ml originaler Nano-Eisen-Suspension und anschließendem Gefriertrocknen wurden 18 g reine Nano-Eisen-Partikel inklusive Tenside gewonnen. Durch Zugabe von 360 ml entgastem Leitungswasser entstand eine Suspension mit einer Konzentration von 50 g/l. Diese Suspension wurde durch Umschütten auf zwei Bechergläser verteilt. Der eine Teil wurde direkt für den Versuch bereitgestellt, der andere Teil wurde zusätzlich noch dispergiert. In zwei weiteren Bechergläsern wurden je 10 ml der Original-Suspension mit entgastem Leitungswasser auf 45 ml und somit ebenfalls auf eine Konzentration von 50 g/l verdünnt. Der Inhalt des einen Becherglases wurde dispergiert, der andere wurde unbehandelt für den Versuch verwendet.

Für den Versuch selbst wurden in einer 500 ml-Isflasche jeweils 490 ml demineralisiertes Wasser vorgelegt und anschließend 10 ml der gesättigten PCE-Lösung zupipettiert. Dadurch entstand eine Lösung mit etwa 3 mg/l PCE, der direkt die sogenannte Nullprobe entnommen wurde. Anschließend wurden jeweils 4 ml der vorbereiteten Nano-Eisen-Suspensionen zugegeben. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung der einzelnen Ansätze.

Jeweils 5, 15, 30 min sowie 1, 2, 4, 6, 24, 48 und 72 h nach dem jeweiligen Versuchsstart wurde eine Probe zur PCE-Bestimmung entnommen. Die Probenahme

wurde in Kapitel 4.1 bereits ausführlich erläutert. Das Probevolumen betrug 12 ml je Probenahme. Der Versuch wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und die Ansätze standen tagsüber im Chemielabor. Über Nacht wurden sie mit einem Überkopfschüttler durchmischt.

Tabelle 4.1: Zusammensetzung der einzelnen Ansätze bei den Batchversuchen N13-N16

Ansatz	Demineralisiertes Wasser	Gesättigte PCE-Lösung	Nano-Eisen-Suspension	PCE-Konzentration	Eisen-Konzentration
	[ml]	[ml]	[ml]	[mg/l]	[mg/l]
N13	490	10	4 (gefr. + disp.) ¹	3	400
N14	490	10	4 (gefr. + undisp.)	3	400
N15	490	10	4 (orig. + disp.)	3	400
N16	490	10	4 (orig. + undisp.)	3	400

¹gefr. = geriergetrocknet, disp. = dispergiert, undisp. = undispergiert, orig. = original, d.h. nicht gefriergetrocknet

4.3.2 Ergebnisse

Bei den ersten Durchführungen des Versuchs ergaben sich große Schwankungen bei den Messergebnissen. Die Messwerte der PCE-Konzentration nahmen nicht kontinuierlich ab, was theoretisch der Fall sein müsste, da es sich bei dem Abbau um keine Gleichgewichtsreaktion handelt. Stattdessen waren teilweise deutliche Ausreißer nach unten zu erkennen, die nachfolgend als Minderbefunde bezeichnet werden. Daher musste der Versuch mehrmals wiederholt werden. Die Schwankungen wurden auf die Probenahme zurückgeführt, die daraufhin im Verlauf der Versuchswiederholungen optimiert wurde. Die Schwankungen konnten dadurch verkleinert, jedoch nicht vollständig eliminiert werden.

Die Auswertung erfolgte über die Darstellung der PCE-Konzentration über die Zeit. Bei der Auswertung wurden die Messwerte gegenüber den oben erwähnten Schwankungen bereinigt. Dies erfolgte durch Streichen sämtlicher Messwerte, auf die später größere Messwerte folgten (siehe Tabelle 4.2). So ergaben sich Messreihen kontinuierlich abnehmender Werte. Die Minderbefunde, die gestrichen wurden, waren auf ein Verdampfen von PCE aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit bei der Probenahme zurückzuführen, deren Problematik in Kapitel 4.1 beschrieben wurde. Die hohe Flüchtigkeit ist auch der Grund für die Differenz zwischen der geplanten Ausgangskonzentration von 3 mg/l und den gemessenen Ausgangskonzentrationen von 2,08 mg/l bis 2,87 mg/l.

Nachfolgend ist die exemplarische Auswertung des Ansatzes N15 aufgeführt. Tabelle 4.2 zeigt die ermittelten Messwerte. Die Messwerte der Ansätze N13, N14 und N16 sind im Anhang aufgeführt. Abbildung 4.3 zeigt den PCE-Konzentrationsverlauf des Ansatzes N15 über die Zeit.

Tabelle 4.2: Messdaten des Ansatzes N15

N15				
Probe	Zeit [min]	Zeit [h]	PCE- Konzentration ¹ [mg/l]	relative PCE- Konzentration ¹ [-]
N150	0	0,00	2,08	1,00
N151	5	0,08	1,74	0,84
N152	15	0,25	0,58	0,28
N153	30	0,50	0,34	0,16
N154	60	1,00	1,29	0,62
N155	120	2,00	0,89	0,43
N156	240	4,00	0,85	0,41
N157	390	6,50	1,08	0,52
N158	1455	24,25	0,13	0,06
N159	1620	27,00	0,66	0,32
N1510	1780	29,67	0,57	0,28
N1511	2880	48,00	0,32	0,15
N1512	3195	53,25	0,03	0,02
N1513	4285	71,42	0,21	0,10
N1514	4445	74,08	0,18	0,09

¹Türkis hervorgehoben sind die Minderbefunde, die für die Auswertung gestrichen wurden

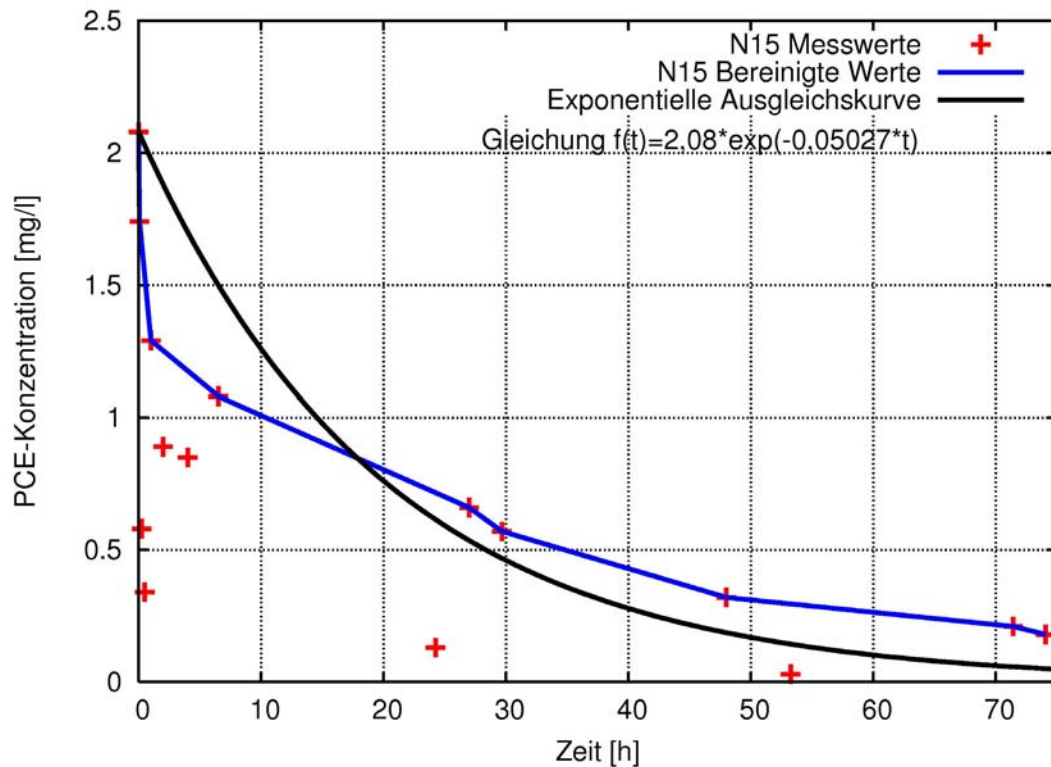


Abbildung 4.3: PCE-Konzentrationsverlauf des Ansatzes N15

An die bereinigten Messwerte wurde eine exponentielle Ausgleichsfunktion angepasst. Die exponentielle Ausgleichsfunktion des Ansatzes N15 (original und dispergiert) zeigte eine Abbaugeschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs}} = 0,05027 \text{ h}^{-1}$. Dies entsprach nach Gleichung 2.10 einer Halbwertszeit (HWZ) von $t_{1/2} = 13,79 \text{ h}$. Dies bedeutete, dass nach jeweils 13,79 h nur noch die Hälfte der Ausgangskonzentration des PCE vorhanden war. Da die bei diesem Versuch eingesetzten Nano-Eisen-Partikel in einer Konzentration von 0,4 g/l vorlagen und die Partikel eine spezifische Oberfläche von 20,4 m²/g (Herstellerangaben) hatten, betrug die Oberfläche des eingesetzten Eisens ρ_a zu Beginn des Versuchs nach Gleichung 2.12 8,16 m²/l. Daraus ergab sich nach Gleichung 2.11 eine spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante $k_{\text{SA}} = 4,53 \cdot 10^{-3} \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

Werden alle vier Ansätze auf diese Weise ausgewertet, ergeben sich die Werte, die in Tabelle 4.3 dargestellt sind. Um die bereinigten Messdaten aller Ansätze darzustellen und dabei die unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen zu berücksichtigen, wurden in Abbildung 4.4 die Verläufe der relativen Konzentrationen über die Zeit aufgetragen.

Tabelle 4.3: Halbwertszeiten und spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstanten k_{SA} der Ansätze N13-N16

Ansatz	beobachtete Abbaukonstante k_{obs} der exponentiellen Ausgleichskurve	Standardabweichung	berechnete Halbwertszeit $t_{1/2}$	Oberfläche des eingesetzten Eisens ρ_a	spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante k_{SA}
	[1/h]	[%]	[h]	[m ² /l]	[l/(m ² ·h)]
N13	0,06332	32,5	10,95	8,16	7,76E-03
N14	0,05967	38,2	11,62	8,16	7,31E-03
N15	0,05027	26,2	13,79	8,16	6,16E-03
N16	0,05677	29,8	12,21	8,16	6,96E-03

Vergleicht man die ermittelten Abbaugeschwindigkeitskonstanten mit den Werten aus Tabelle 2.3, verlief der Abbau um etwa eine Größenordnung schneller als mit den von Lien & Zhang [1999] verwendeten Nano-Eisen-Partikeln. Allerdings war der Abbau nur halb so schnell wie mit den platindotierten Nano-Eisen-Partikeln von Lien & Zhang [1999, 2001].

Die großen Standardabweichungen deuteten Abweichungen von einem Abbau erster Ordnung und möglicherweise falsche Abbaukonstanten an. Die Messwerte der PCE-Konzentrationen lagen vor allem zu Beginn des Versuchs bei allen Ansätzen deutlich unter den exponentiellen Ausgleichskurven. Der Grund für diese Abweichungen konnte im nachfolgenden zweiten Batchversuch LP10EX ermittelt werden.

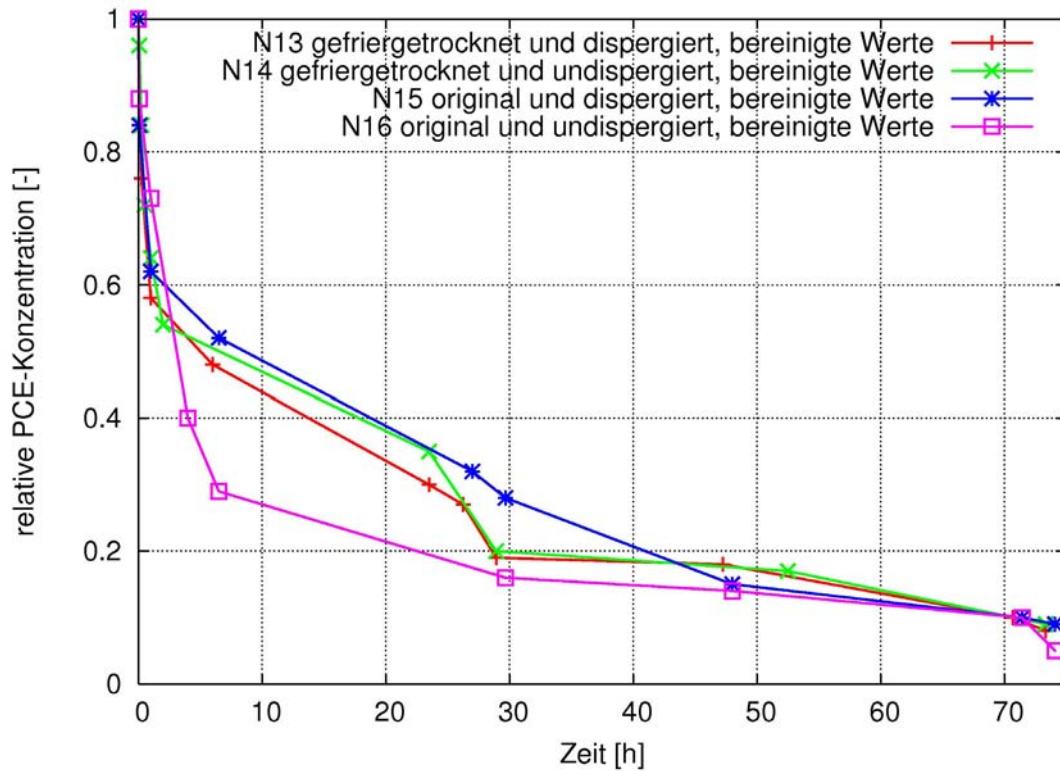


Abbildung 4.4: Relativer Konzentrationsverlauf der Ansätze N13-N16

Aus Abbildung 4.4 konnte kein gravierender Unterschied der Abbaugeschwindigkeiten der unterschiedlich vorbehandelten Nano-Eisen-Suspensionen erkannt werden. Zwar zeigten sich Unterschiede im Zeitraum zwischen 5 und 40 h, doch für den gesamten beobachteten Zeitraum von 73 h erzielten alle unterschiedlich vorbehandelten Nano-Eisen-Suspensionen denselben Abbauerfolg.

Da bei der Injektion in poröses Medium dispergierte Nano-Eisen-Partikel eine größere Injektionsreichweite haben [de Boer, 2007] und in diesem Versuch kein Einfluss auf die Reaktivität durch das Dispergieren nachgewiesen werden konnte, wurden alle nachfolgenden Batchversuche und die Säulenversuche mit dispergierter Nano-Eisen-Suspension durchgeführt.

4.4 Untersuchung der Eisenkonzentration

Im Falle einer Feldanwendung und der Injektion einer reaktiven Zone ist es für die Dimensionierung wichtig zu wissen, ob das Konzentrationsverhältnis von Eisen zu PCE einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Deswegen wurde in der zweiten Batchversuchsreihe der Einfluss der Eisenkonzentration der Nano-Eisen-Partikel auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Dafür wurden fünf Ansätze mit gleicher PCE-Konzentration, aber unterschiedlichen Mengen an Eisensuspension angesetzt. Zusätzlich wurde ein Blindwert mitgeführt, bei dem keine Eisensuspension zugeben wurde, der aber genau gleich beprobt wurde. Da natürliches Grundwasser eine Temperatur von etwa 10 °C hat, wurde dieser Versuch im Kühlraum bei 8 °C durchgeführt.

4.4.1 Versuchsdurchführung

In 1000 ml-Isoflaschen wurde für den jeweiligen Ansatz zuerst das Volumen an demineralisiertem Wasser vorgelegt und anschließend 65 ml der gesättigten PCE-Lösung zupipettiert. Die eingesetzten Volumina können Tabelle 4.4 entnommen werden. Nach der Entnahme der Nullprobe wurde die entsprechende Menge an dispergierter Nano-Eisen-Suspension zum jeweiligen Ansatz zugegeben und der Versuch gestartet.

Um während des Versuchs eine optimale Durchmischung zu gewährleisten, wurden die Ansätze während des Versuchs auf einem Horizontalschüttler geschüttelt. Die Probenahme zur PCE-Bestimmung erfolgte nach 15 und 30 min sowie nach 1, 2, 4, 6 h und 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 11 d. Die Probenahme erfolgte wie in Kapitel 4.1 beschrieben. Das Probevolumen betrug 12 ml je Probenahme.

Tabelle 4.4: Zusammensetzung der einzelnen Ansätze im Batchversuch LP10EX

Ansatz	Demineralisiertes Wasser	Gesättigte PCE-Lösung	Nano-Eisen-Suspension		PCE-Konzentration	Eisen-Konzentration
	[ml]		[ml]	[mg/ml]		
LP10E0	935	65	0	-	10	0
LP10E10	930	65	5	2,14	10	10,7
LP10E20	925	65	10	2,14	10	21,4
LP10E50	910	65	25	2,14	10	53,5
LP10E100	885	65	50	2,14	10	107
LP10E1000	930	65	5	214	10	1070

4.4.2 Ergebnisse

Die Auswertung erfolgte wie beim vorangegangenen Versuch durch Auftragen der relativen PCE-Konzentration über die Zeit. So konnten die Ergebnisse der verschiedenen Ansätze mit unterschiedlicher Ausgangskonzentration besser miteinander verglichen werden. Für die Auswertung wurden die Messwerte analog zu Kapitel 4.3.2 um die Minderbefunde bereinigt. Bei den Versuchsreihen LP10E10 und LP10E20 lag der Messwert der Nullprobe unter dem Messwert nach 15 min. In beiden Fällen wurde daher der Messwert nach 15 min als Bezugswert für die relative Konzentration verwendet. Alle Messwerte sind im Anhang aufgeführt. Abbildung 4.5 zeigt den relativen PCE-Konzentrationsverlauf aller Ansätze des Versuchs LP10EX.

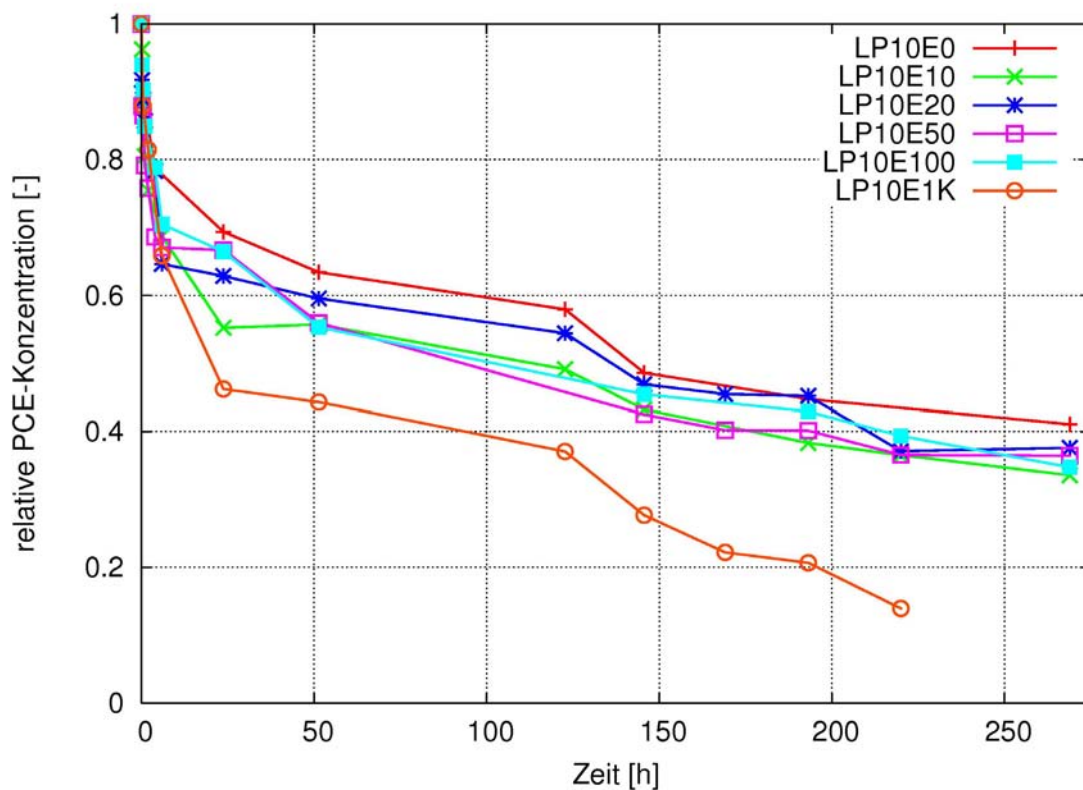


Abbildung 4.5: Relativer PCE-Konzentrationsverlauf aller Ansätze des Batchversuchs LP10EX

Aus Abbildung 4.5 ist zu erkennen, dass die relative PCE-Konzentration des Blindwertes im beobachteten Zeitraum von 269 h um nahezu 60 % abgenommen hat. Da dieser Blindwert jedoch keinerlei Nano-Eisen-Partikel enthielt und das PCE nicht abgebaut worden sein konnte, wurde die Abnahme der PCE-Konzentration auf ein Ausdampfen in den Luftraum der Versuchsfaschen zurückgeführt. Beim Öffnen der Flaschen für die Probenahme wurde dann das Luftvolumen teilweise ausgetauscht und auf diese Weise das PCE aus der Flasche entfernt. Zwischen zwei Probenahme dampfte erneut PCE aus der Lösung aus bis die

Sättigungskonzentration in der Luft erreicht war. Für die Theorie des Ausdampfens sprach auch, dass im frühen Stadium des Versuchs, in dem die Frequenz der Probenahmen größer war, höhere Abnahmeraten gemessen wurden als in späteren Phasen.

Da die übrigen Ansätze identischen Bedingungen ausgesetzt waren wie der Blindwert, musste davon ausgegangen werden, dass auch bei ihnen durch Ausdampfen eine Reduktion der PCE-Konzentrationen um etwa 60 % stattfand. Somit konnten alle Ansätze dieser Versuchsreihe nicht ausreichend genau ausgewertet werden und es wurde auf die Berechnung von Abbaukonstanten und Halbwertszeiten verzichtet.

Die hohe PCE-Verlustrate des Blindwertes LP10E0, die auf Ausdampfen des Schadstoffs zurückzuführen war, zeigte eindeutig auf, dass der gewählte Versuchsaufbau mit Gesamtansatz nicht für Versuche zur Bestimmung von Abbaukonstanten geeignet ist. Deswegen wurde dafür ein neuer Versuch mit Einzelansätzen für jeden Probenahmezeitpunkt entwickelt. Die Beschreibung des Versuchs mit Einzelansätzen und die Darstellung der dabei erzielten Ergebnisse erfolgen in Kapitel 1.

Da der Versuchsaufbau bei der ersten Batchversuchsreihe N13-N16 identisch war, musste davon ausgegangen werden, dass auch bei diesem Versuch teilweise PCE ausgedampft ist und somit der Abbau überschätzt wurde. Daher sind die Ergebnisse des Versuchs N13-N16 rückblickend anders zu bewerten. Die in Kapitel 4.3.2 ermittelten Abbaugeschwindigkeitskonstanten sind zu hoch, da das PCE nicht abgebaut wurde, sondern teilweise ausgegast ist.

4.5 Untersuchung der Langzeitstabilität

Um die Langzeitstabilität der Nano-Eisen-Suspension in einem Batchversuch zu ermitteln, wurde eine Versuchsreihe gestartet, bei der der Schadstoff nicht in Lösung sondern in Phase vorlag. Da mehr als die fünffache im Versuchsvolumen lösliche Menge vorgelegt wurde, bedeutete dies, dass abgebauten PCE durch sich neu lösendes PCE ersetzt wurde. So stand über die gesamte Versuchsdauer hinweg eine ausreichende Menge an gelöstem PCE für den Abbau durch elementares Eisen zur Verfügung. Da sich immer wieder neues PCE löste, konnte aber die Menge des abgebauten PCE nicht über den Verlauf der PCE-Konzentration bestimmt werden. Aus diesem Grund erfolgte die Quantifizierung des Abbaus durch die Bestimmung der Chlorid-Konzentration.

Auch bei diesem Versuch wurden Ansätze mit verschiedenen Eisen-Konzentrationen angesetzt, um den Einfluss der Eisenkonzentration auf die Abbaureaktion zu ermitteln.

4.5.1 Versuchsdurchführung

In 1000 ml-Isolaschen wurde in den jeweiligen Ansätzen zuerst das Volumen an demineralisiertem Wasser vorgelegt und anschließend 0,62 ml (1 g) reines PCE zugegeben. Die genauen Volumina können Tabelle 4.5 entnommen werden. Anschließend wurde die benötigte Menge an Nano-Eisen-Suspension zugegeben. Die Probenahme zur PCE-Bestimmung erfolgte nach 15 und 30 min sowie nach 1, 2, 4, 6 h. Im weiteren Verlauf des Versuchs wurde täglich eine Probe entnommen. Nach 21 Tagen wurde nur noch etwa alle zwei Wochen eine Probe entnommen. Die Probenahme erfolgte wie in Kapitel 4.1 beschrieben. Das Probevolumen für die PCE-Bestimmung betrug 12 ml je Probenahme. Da bei der PCE-Analyse mit HPLC auch das Zwischenabbauprodukt Trichlorethen (TCE) bestimmt werden kann, wurde bei diesem Versuch auch die TCE-Konzentration ermittelt.

Nach 24 h und bei allen weiteren Probenahmen wurde zusätzlich eine Probe zur Chloridbestimmung entnommen. Da zu Beginn des Versuchs 50 ml für die Chloridbestimmung je Probenahme entnommen wurden, betrug das Reaktionsvolumen nach 8 Tagen nur noch 400 ml. Daher wurde es mit demineralisiertem Wasser wieder auf 1 l aufgefüllt und es wurden danach nur noch 25 ml Probe zur Chloridbestimmung entnommen. Nicht alle entnommenen Chlorid-Proben wurden analysiert.

Tabelle 4.5: Zusammensetzung der einzelnen Ansätze im Batchversuch P1KEX

Ansatz	Demineralisiertes Wasser	Reines PCE		Nano-Eisen-Suspension		Eisen-Konzentration	$\frac{m_{Fe^0}^1}{m_{PCE}}$
		[ml]	[g]	[ml]	[mg/ml]		
P1KE250	998	0,62	1	1	214	214	0,14
P1KE500	997	0,62	1	2	214	428	0,28
P1KE1K	995	0,62	1	4	214	856	0,56
P1KE2K	991	0,62	1	8	214	1712	1,11
P1KE5K	978	0,62	1	21	214	4494	2,92
P1KE10K	957	0,62	1	42	214	8988	5,84

¹ Für die Berechnung der Masse an elementarem Eisen wurde von einem Partikelgehalt an elementarem Eisen von 65 % ausgegangen (Herstellerangaben).

4.5.2 Ergebnisse

Bei diesem Versuch stand die Abbaureaktion des PCE durch elementares Eisen in Konkurrenz zum Löseverhalten. Abbildung 4.6 zeigt den PCE-Konzentrationsverlauf aller Ansätze. Daraus ist zu erkennen, dass bei den Ansätzen P1KE250, P1KE500, P1KE1K und P1KE2K im Verlauf des Versuchs die Sättigungskonzentration von PCE von 160 mg/l fast erreicht wurde und sich die PCE-Konzentration 20 Tage nach Versuchsbeginn auf einem konstanten Niveau einpendelte. Die Differenz der einzelnen Messwerte zur Sättigungskonzentration wurde auf ein Ausdampfen des PCE in den Luftraum der Versuchsflasche zurückgeführt.

Bei den Ansätzen P1KE5K und P1KE10K wurde die PCE-Sättigungskonzentration deutlich unterschritten, woraus geschlossen werden konnte, dass während der gesamten Versuchsdauer mehr PCE abgebaut wurde als sich in derselben Zeit in Wasser lösen konnte. Betrachtet man die letzten 5 Messpunkte des Ansatzes P1KE10K und trifft die Annahme, dass sich zu diesem Zeitpunkt schon sämtliches PCE in Lösung befand, lässt sich eindeutig ein Abbau erster Ordnung bis zum Ende des Versuchs erkennen. Bei den Ansätzen P1KE5K und P1KE10K konnte am Versuchsende nach 106 Tagen keine Phase mehr gesehen werden und es konnten nur noch geringe PCE-Konzentrationen gemessen werden. Daher ist davon auszugehen, dass bei diesen beiden Ansätzen sämtliches nicht ausgedampftes PCE durch die Nano-Eisen-Partikel abgebaut wurde. Die einzelnen Messwerte sind im Anhang aufgeführt.

Die Bildung des Zwischenabbauproduktes TCE in allen Ansätzen wies einen teilweisen Abbau von PCE über Hydrogenolyse nach. Die geringen TCE-Konzentrationen deuteten jedoch auf die β -Elimination als Hauptabbauweg hin. Ein Ansteigen der TCE-Konzentration bedeutete die Anreicherung des Zwischenabbauproduktes und deutete auf einen unvollständigen Abbau hin. Ein Absinken der TCE-Konzentration konnte entweder eine Fortsetzung des Abbaus

oder ein Ausdampfen von TCE in den Versuchsraum bedeuten. Aus den unterschiedlichen Zeiträumen des Anstiegens der TCE-Konzentration der einzelnen Ansätze konnte geschlossen werden, dass der Abbau nicht bei allen Ansätzen über die gesamte Versuchsdauer gleichermaßen stattfand. Abbildung 4.7 zeigt den TCE-Konzentrationsverlauf des Langzeitversuchs zum Abbau mit Phase.

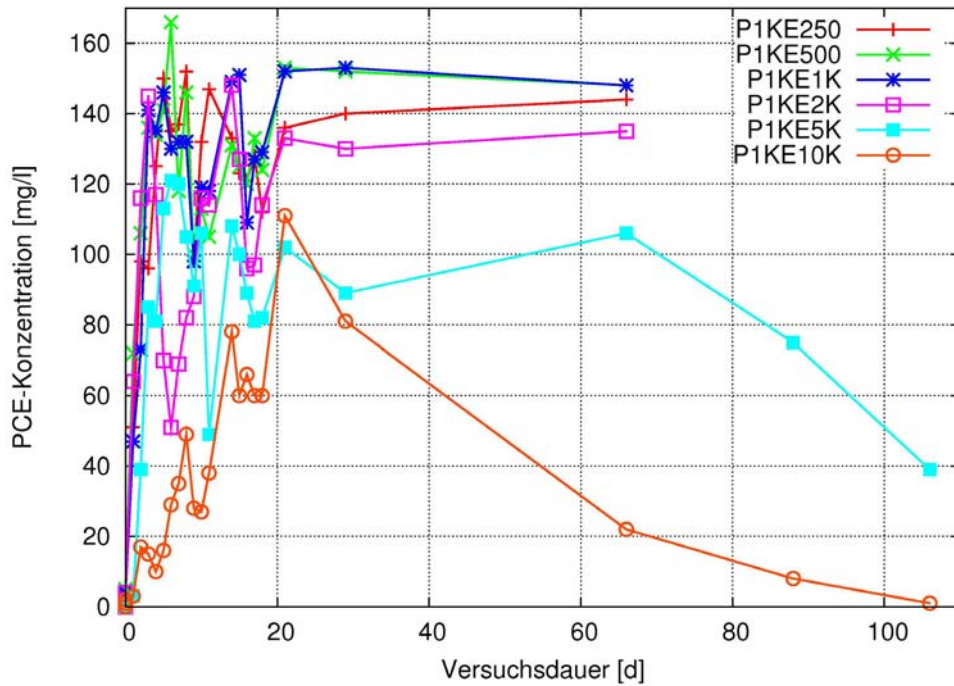


Abbildung 4.6: PCE-Konzentrationsverlauf bei der Untersuchung der Langzeitstabilität

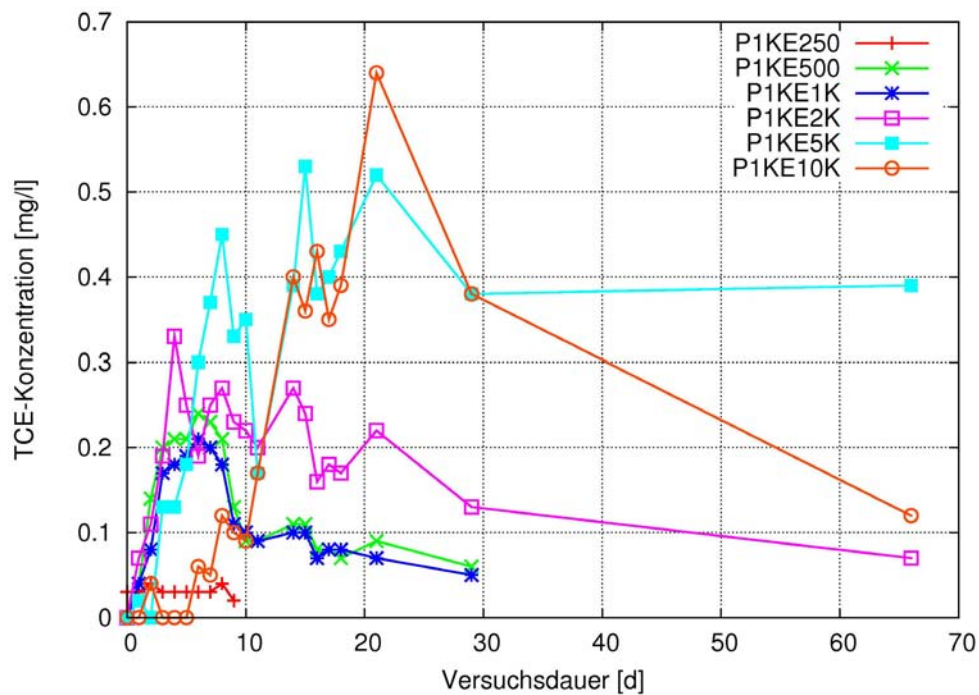


Abbildung 4.7: TCE-Konzentrationsverlauf bei der Untersuchung der Langzeitstabilität

Abbildung 4.8 zeigt die Chlorid-Konzentrationen aller Ansätze über die Versuchsdauer. Der Knick aller Kurven nach acht Tagen entstand durch das in der Versuchsbeschreibung beschriebene Wiederauffüllen des Reaktionsvolumens mit demineralisiertem Wasser. In Abbildung 4.8 ist zu erkennen, dass die Chlorid-Konzentration des Ansatzes P1KE5K über einen Zeitraum von 88 Tagen und die des Ansatzes P1KE10K bis zum Ende des Versuchs nach 106 Tagen kontinuierlich ansteigt. Daraus kann geschlossen werden, dass bei diesen Ansätzen im genannten Zeitraum ein Abbau von PCE stattgefunden hat. Die sehr niedrigen Chlorid-Konzentrationen bei den übrigen Ansätzen wurden so interpretiert, dass das elementare Eisen zu Beginn des Versuchs durch anaerobe Korrosion verbraucht worden war und somit nicht mehr für einen Abbau zur Verfügung stand.

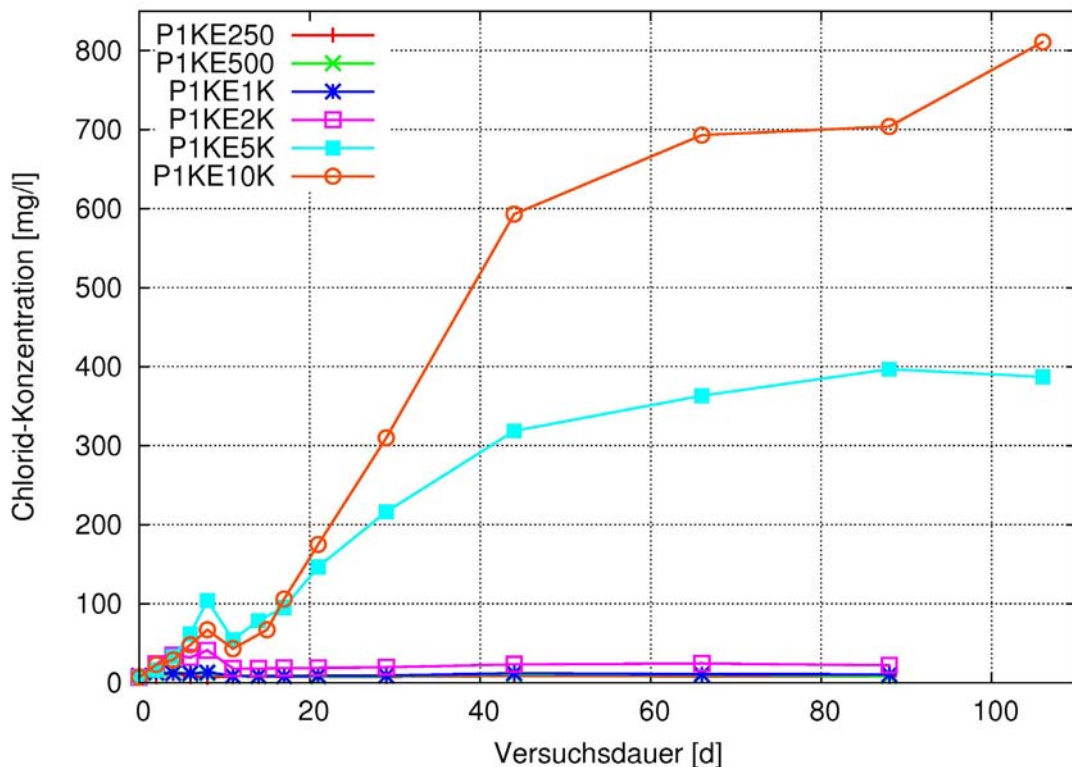


Abbildung 4.8: Chlorid-Konzentrationsverlauf der Untersuchung der Langzeitstabilität

Aus dem Zeitraum des Ansteigens der Chlorid-Konzentration konnte für die jeweiligen Ansätze die Dauer des PCE-Abbaus durch Nano-Eisen abgeschätzt werden (siehe Tabelle 4.6)

Tabelle 4.6: Geschätzte Lebensdauer der Nano-Eisen-Partikel bei Versuch P1KEX

Ansatz	$\frac{m_{Fe^0}}{m_{PCE}}$	Ansteigen der Chlorid-Konzentration	Geschätzter Zeitraum des PCE-Abbaus
	[-]		[d]
P1KE250	0,14	Von Tag 1 bis 11	11
P1KE500	0,28	Von Tag 1 bis 11	11
P1KE1K	0,56	Von Tag 1 bis 11	11
P1KE2K	1,11	Von Tag 1 bis 66	66
P1KE5K	2,92	Von Tag 1 bis 88	88
P1KE10K	5,84	Von Tag 1 bis 106	106

Für die vollständige Dechlorierung von 1 g PCE sind 1,37 g elementares Eisen nötig (siehe Kapitel 2.3.3). Bei einer vollständigen Dechlorierung von 1 g PCE entstehen 0,85 g Chlorid (siehe Kapitel 2.3.3). In Tabelle 4.7 wurde die Gesamtmasse des in den einzelnen Ansätzen gebildeten Chlorids der maximal möglichen Chlorid-Gesamtmasse der einzelnen Ansätze gegenüber gestellt und daraus ein Umsetzungsgrad errechnet. Da bei den Ansätzen P1KE250, P1KE500, P1KE1K und P1KE2K stöchiometrisch zu wenig elementares Eisen für einen vollständigen Abbau eingesetzt wurde, ist die maximal mögliche Gesamtmasse an Chlorid geringer als bei den restlichen beiden Ansätzen bei denen stöchiometrisch zu viel Eisen eingesetzt wurde. Die maximal mögliche Gesamtmasse an Chlorid berechnete sich aus der Masse der eingesetzten Partikel, dem Anteil an elementarem Eisen der Partikel (Herstellerangaben) und den Verhältnissen der molaren Massen von elementarem Eisen zu PCE und PCE zu Chlorid. Durch Aufsummieren des in den einzelnen Ansätzen während des Versuchs entstandenen Chlorids, konnte der Umsetzungsgrad unter der Annahme vollständiger Dechlorierung von PCE ermittelt werden. Dabei wurde auch das Chlorid berücksichtigt, das bei den Probenahmen aus dem Reaktionsraum entfernt wurde. Allerdings konnte die ausgedampfte Masse an PCE und anderer Zwischenprodukte bei der Probenahme nicht quantifiziert werden, so dass die maximal mögliche Gesamtmasse an Chlorid noch geringer und dadurch die Umsetzungsgrade etwas größer sein müssten (siehe Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: gebildetes Chlorid und Umsetzungsgrad der Ansätze P1KEX

Ansatz	Eingebrachte Masse an PCE	$\frac{m_{Fe^0}}{m_{PCE}}$	Gesamtmasse des gebildeten Chlorids	Maximal mögliche Gesamtmasse an Chlorid	Umsetzungsgrad
	[g]		[mg]	[mg]	[%]
P1KE250	1	0,14	12	102	11,7
P1KE500	1	0,28	14	203	6,7
P1KE1K	1	0,56	16	406	3,8
P1KE2K	1	1,11	34	812	4,0
P1KE5K	1	2,92	294	850	34,6
P1KE10K	1	5,84	551	850	64,8

Die geringen Umsetzungsgrade der Ansätze mit niedrigen Eisenkonzentrationen bzw. mit einer unterstöchiometrischen Masse an elementarem Eisen ließen vermuten, dass durch die parallel verlaufende anaerobe Korrosion elementares Eisen verbraucht wurde und nicht mehr für den Schadstoffabbau zur Verfügung stand. Dies lässt den Schluss zu, dass bei einer Sanierung aufgrund der Korrosion ein bestimmter stöchiometrischer Überschuss an Nano-Eisen-Partikeln für den vollständigen Abbau notwendig ist. Diesen notwendigen Überschuss aus diesem Versuch abzuschätzen ist nur schwer möglich, da aufgrund der vielen Probenahmen zu Beginn des Versuchs das Reaktionsvolumen wieder aufgefüllt werden musste. Dabei wurde der pH-Wert zusätzlich gesenkt wodurch die Korrosion zusätzlich verstärkt wurde. So sind die untersuchten Partikel möglicherweise in der Lage in Batchversuchen sogar über einen noch längeren Zeitraum PCE abzubauen. Dieser Versuch zeigte, dass die verwendeten Partikel über einen Zeitraum von mindestens 100 Tagen in Batchversuchen reaktiv bleiben können und in der Lage sind chlorierte Schadstoffe abzubauen. Aufgrund der anaeroben Korrosion ist dafür jedoch ein stöchiometrischer Überschuss an elementarem Eisen im Vergleich zum Schadstoff notwendig.

5 Batchversuch mit Einzelansätzen

Da sich das Versuchsprinzip mit Gesamtansatz für Versuche mit PCE in Lösung zur Bestimmung der Reaktivität der Nano-Eisen-Partikel als ungeeignet erwiesen hat, siehe Kapitel 4.4.2, wurde ein Versuch mit Einzelansätzen durchgeführt, um mit diesem die Reaktivität zu bestimmen. Dabei wurden viele kleinvolumige identische Batchansätze untersucht, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten jeweils nur einmal beprobt wurden. Dieses Versuchsprinzip ermöglichte die Bestimmung einer spezifischen Abbaugeschwindigkeitskonstante des Abbaus von PCE durch Nano-Eisen ohne eine Ausdampfung PCE bei den Probenahmen und lieferte somit repräsentative Messergebnisse. Da bisher in den Batchversuchen mit Gesamtansatz nur ein sehr geringer Abbau nachgewiesen werden konnte und die Abbaukonstanten vermutlich sehr viel kleiner sind als in den Versuchen N13-N16 (Kapitel 4.3.2) ermittelt, wurde dieser Versuch als Langzeitversuch über mehrere Monate hinweg geplant. Bei Fertigstellung dieser Arbeit war dieser noch nicht vollständig beendet. Dennoch konnten die Ergebnisse der ersten acht Wochen berücksichtigt werden.

5.1 Versuchsdurchführung

Es wurden 33 Einzelansätze für elf Probenahmezeitpunkte in 30 Wochen angesetzt. An jedem Probenahmezeitpunkt wurden drei Ansätze beprobt und zwar jeweils zwei Proben und ein Blindwert.

In jedes Vial wurden 15 ml demineralisiertes Wasser vorgelegt. Anschließend wurden 4 ml gesättigte PCE-Lösung zugegeben, was eine PCE-Ausgangskonzentration von 49 mg/l ergab. Nach unmittelbar darauf folgender Zugabe von 100 µl unverdünnter dispergierter Nano-Eisen-Suspension wurde das Vial sofort verschlossen. Bei den Blindwerten wurden die 100 µl Suspension durch 100 µl demineralisiertes Wasser ersetzt. Eine Übersicht über die Zusammensetzung gibt Tabelle 5.1. Die Vials wurden mit ihren jeweiligen Deckeln vor und nach der Befüllung gewogen.

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der Ansätze beim Batchversuch mit Einzelansätzen

Ansatz	Demineralisiertes Wasser	Gesättigte PCE-Lösung	Nano-Eisen-Suspension	PCE-Konzentration	Eisen-Konzentration
	[ml]	[ml]	[ml]	[mg/l]	[g/l]
Probe	15	4	0,1	49	1,125
Blindwert	15,1	4	0	49	0

5.2 Probenahme

Prinzipiell bestanden bei diesem Versuch dieselben Schwierigkeiten bei der Probenahme wie bei den Batchversuchen mit Gesamtansatz. Ein mögliches Verdampfen von PCE während der Probenahme musste verhindert werden und zudem musste das elementare Eisen entfernt werden, um die Abbaureaktion zu unterbrechen. Die genannten Probleme wurden zum Teil jedoch anders gelöst als bei den Versuchen mit Gesamtansatz, da bei den Batchversuchen mit Einzelansätzen am jeweiligen Analysezeitpunkt das gesamte Volumen des HS-GC-Vials zur Verfügung stand und bis zur Entnahme der Probe keine Gefahr des Entweichens von PCE bestand. So wurden zuerst 10 ml Probe für die Chlorid-Bestimmung entnommen und anschließend das PCE durch Zugabe von n-Hexan ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurde es vom Eisen getrennt und so die Abbaureaktion unterbrochen. Nachfolgend wird das Vorgehen bei der Probenahme ausführlich beschrieben.

5.2.1 Chlorid

Die Probenahme für die Chloridbestimmung verlief analog zur Probenahme bei den Batchversuchen mit Gesamtansatz. Zunächst wurden mit einer 10 ml-Plastikspritze 10 ml Probe entnommen und in eine 20 ml Weißglasflasche überführt. Damit es während der Entnahme nicht zur Entstehung eines Unterdrucks im HS-GC-Vial kam, was ein Ausdampfen des PCE zur Folge gehabt hätte, wurde das Septum zusätzlich noch mit einer sehr dünnen Kanüle durchstoßen, durch die der Druckausgleich erfolgen konnte. Diese wurde nach Entnahme der Chlorid-Probe sofort wieder entfernt. Nach dem Ansäuern der entnommenen Probe mit 5 Tropfen Phosphorsäure zum Abbrechen der Abbaureaktion wurde die Probe bis zum nächsten Tag gelagert. Die restliche Vorbereitung der Probe bis zur Analyse erfolgte wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben. Nach Zugabe von Kaliumhydroxid und der anschließenden Abtrennung des entstandenen Eisenphosphates wurde die Probe mittels Ionenchromatographie gemäß DEV D19 (DIN EN ISO 10304-1) „Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie“ auf ihren Chloridgehalt untersucht.

5.2.2 PCE

Nach der Entnahme der Chloridprobe wurden in das immer noch luftdicht verschlossene HS-GC-Vial 3 ml Hexan mit einer Spritze zugegeben. Danach wurde das Gefäß auf einen Horizontalschüttler gelegt und für 90 min geschüttelt. Aufgrund des hohen Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten und der damit verbundenen viel größeren Löslichkeit von PCE in Hexan als in Wasser bewirkte das Ausschütteln mit

Hexan einen Übergang des verbliebenen PCE in die organische Phase. Nach dem Ausschütteln wurden mit einer Spritze 100 µl Hexan entnommen und in ein neues HS-GC-Vial gegeben. Dieses wurde sofort verschlossen und anschließend mittels Gaschromatographie auf PCE untersucht. Die Analyse der Probe erfolgte durch das VEGAS-Labor mittels GC gemäß einer hausinternen Methode.

Durch das Wiegen der Vials vor dem Versuch sowie vor und nach Zugabe oder Entnahme der Probe bzw. des n-Hexans, konnten die Volumina deutlich genauer bestimmt werden als durch das Ablesen der Skala auf den Spritzen. Dies ermöglichte auch die exakte Ermittlung der jeweiligen PCE-Konzentration.

Da sich die anwesenden Eisenkolloide nicht in der organischen Phase lösen, bot diese Vorgehensweise den Vorteil, dass das PCE von den Kolloiden separiert und somit ein weiterer Abbau unterbunden werden konnte. Weiter gab es keine Verluste des PCE durch Verdampfen, was zu einer größeren Sicherheit bei der Ermittlung der Ergebnisse führte.

5.3 Material

In diesem Kapitel sind die für die Probenahme und Analyse verwendeten Materialien beschrieben. Alle nicht gesondert aufgeführten Materialien sind identisch mit den Materialien aus Kapitel 4.2. Für die Ansätze wurden luftdicht verschließbare 20 ml HS-GC-Vials aus Klarglas (DIN-RR) mit Aluminiumklemmverschluss (Alu-Cap) und 3 mm dickem Septum (*Pharma Fix Septum*) durchgeführt (siehe Abbildung 5.1). Zum Wiegen der Vials vor und während des Versuchs wurde die Waage *BP 210 S* der Firma *Sartorius* mit einer Genauigkeit von 0,1 mg verwendet.



Abbildung 5.1: HS-GC-Vial

Das verwendete demineralisierte Wasser wurde zuvor gekocht, um es zu entgasen und möglichst wenig Sauerstoff in das HS-GC-Vial einzutragen, da dieser das elementare Eisen oxidieren würde. Aus demselben Grund wurde eine speziell angesetzte PCE-Stammlösung verwendet, die nicht mit Leitungswasser sondern mit gekochtem, demineralisiertem Wasser angesetzt wurde. Dies bot außerdem den Vorteil, dass die PCE-Stammlösung keinerlei Chlorid enthielt, wie es bei der PCE-

Stammlösung aus Leitungswasser der Fall war, die in den Versuchen aus Kapitel 4 verwendet worden war. Da diese PCE-Stammlösung bei einer höheren Raumtemperatur als 20 °C angesetzt worden war, überschritt sie die Standardsättigungskonzentration von 160 mg/l. Bei der verwendeten Nano-Eisen-Suspension handelte es sich erneut um die in Kapitel 3.3 beschriebenen RNIP

Die Entnahme der Chlorid-Probe erfolgte mit einer 10 ml-Plastikspritze bestückt mit einer Edelstahlkanüle von 10 cm Länge und einem Durchmesser von 2 mm. Parallel wurde das Septum mit einer zweiten Kanüle (*Sterican*, ID 0,45 mm, Länge 12 mm) durchstoßen, um das Entstehen eines Unterdrucks zu verhindern. Das entnommene Volumen wurde in einer 20 ml Weißglasflasche mit Schraubverschluss mit 85 %-iger Phosphorsäure angesäuert und bis zur Analyse aufbewahrt. Die weitere Probenaufbereitung und die Analyse des Chlorid-Gehalts erfolgten wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben.

Zur Ermittlung des PCE-Gehaltes wurde das PCE mit n-Hexan ausgeschüttelt. Dafür wurde n-Hexan der Firma *Merck* verwendet. Die Zugabe in das HS-GC-Vial erfolgte mit einer 1 ml-Spritze der Firma *Hamilton* (*Gastight #1001*). Das Schütteln erfolgte auf dem Horizontalschüttler *3018* der Firma *GFL* bei einer Frequenz von 120 min⁻¹. Die spätere Entnahme eines Aliquots für die Headspaceanalyse wurde mit einer 100 µl-Spritze *Hamilton Gastight #1810* durchgeführt.

Die PCE-Analyse erfolgte durch GC-Headspaceanalyse in einem *GC 6890 Series* der Firma *Hewlett-Packard* mit einem *Headspace Sampler 7694*. Das zu analysierende Volumen wird dabei im Gerät aufgeteilt und über zwei verschiedenen Säulen zwei verschiedenen Detektoren zugeführt. 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.

5.4 Ergebnisse

Bei diesem Versuch konnte sowohl eine Abnahme der PCE-Konzentration als auch ein Ansteigen der Chlorid-Konzentration beobachtet werden. Tabelle 5.2 zeigt die ermittelten Messwerte. Für die Ermittlung der relativen PCE-Konzentration wurde der Mittelwert der zwei untersuchten Proben des jeweiligen Probenahmezeitpunktes auf den Ausgangsmittelwert bezogen.

Tabelle 5.2: Messdaten des Batchversuchs mit Einzelansätzen

Wochen	Tage	PCE-Konzentration des Blindwerts [mg/l]	Mittelwert der PCE-Konzentration der Proben [mg/l]	relative PCE-Konzentration der Proben [-]	Mittelwert TCE-Konzentration der Proben [mg/l]	Mittelwert Chlorid-Konzentration der Proben [mg/l]
0	0	47	49	1,00	n.n.	n.n
1	7	45	41	0,84	0,13	11,5
2	14	47	36,5	0,74	0,13	11,5
4	28	41	28,5	0,58	0,07	12
6	35	34	22,5	0,46	0,04	13
8	56	40	20	0,41	0,03	15,5

Die Abnahme der PCE-Konzentration und das parallele Ansteigen der Chlorid-Konzentration wiesen eindeutig einen Abbau von PCE durch die Nano-Eisen-Partikel nach. Aufgrund des stöchiometrischen Verhältnisses müsste bei der Reduktion der PCE-Konzentration um 29 mg/l bei vollständiger Dechlorierung die Chlorid-Konzentration auf 24,65 mg/l steigen. Der Chlorid-Messwert von nur 15,5 mg/l wurde so interpretiert, dass PCE teilweise nicht vollständig bis zu Ethen abgebaut wurde. Die geringe Chlorid-Konzentration konnte möglicherweise aber auch darauf zurückgeführt werden, dass chlorierte Zwischenprodukte in den Gasraum des Vials ausgedampft sein könnten.

Der Nachweis von TCE deutet darauf hin, dass das PCE teilweise über den Abbauweg der Hydrogenolyse abgebaut wurde. Die geringen Konzentrationen sprachen aber für die These, dass die β -Elimination der dominierende Abbaumechanismus ist.

Abbildung 5.2 zeigt den relativen PCE-Konzentrationsverlauf des Batchversuchs mit Einzelansätzen.

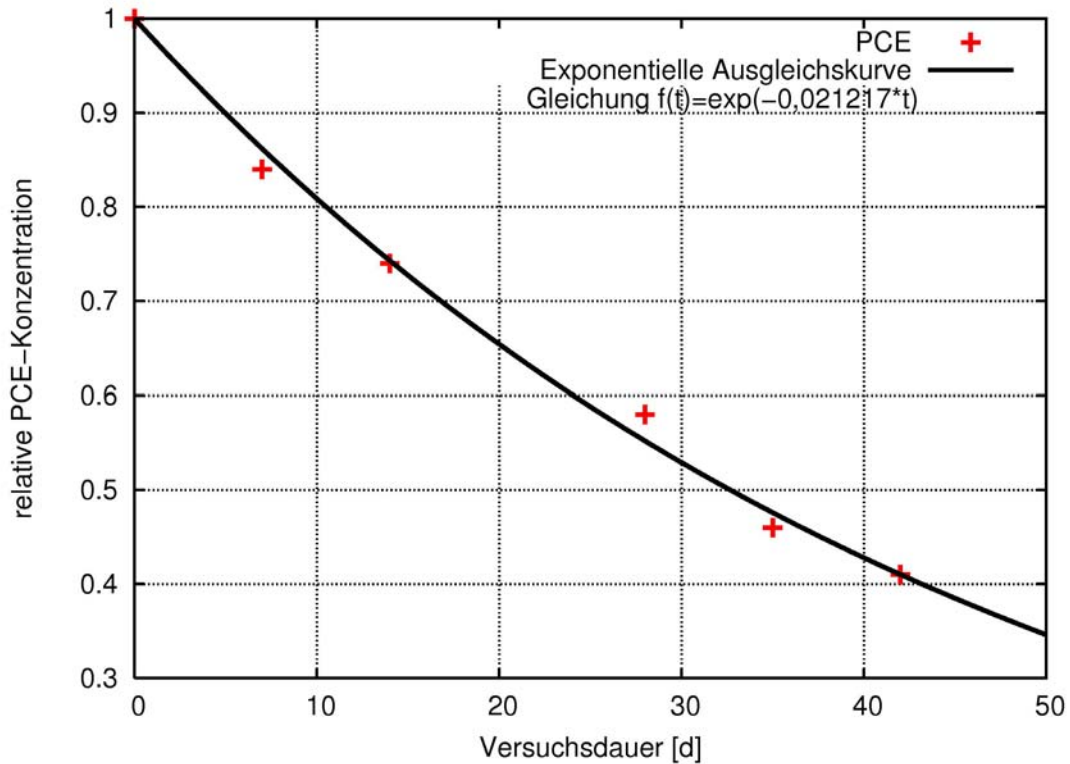


Abbildung 5.2: PCE-Konzentrationsverlauf des Batchversuchs mit Einzelansätzen

Die exponentielle Ausgleichsfunktion des PCE-Konzentrationsverlaufs zeigt eine beobachtete Abbaugeschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs}} = 2,12 \cdot 10^{-2} \text{ d}^{-1} = 8,83 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ (Standardabweichung 2,7 %). Dies entspricht nach Gleichung 2.10 einer Halbwertszeit (HWZ) von $t_{1/2} = 32,7 \text{ d} = 785 \text{ h}$. Da die bei diesem Versuch eingesetzten Nano-Eisen-Partikel in einer Konzentration von 1,125 g/l vorlagen und die Partikel laut Herstellerangaben eine spezifische Oberfläche von 20,4 m²/g haben, betrug die Oberfläche des eingesetzten Eisens ρ_a zu Beginn des Versuchs nach Gleichung 2.12 22,95 m²/l. Daraus ergibt sich nach Gleichung 2.11 eine spezifische Abbaugeschwindigkeits-konstante k_{SA} von $3,85 \cdot 10^{-5} \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Vergleicht man diesen Wert mit den Werten aus Tabelle 2.3 ist die hier ermittelte Abbaugeschwindigkeit eine Größenordnung geringer als von Mikro-eisen und sogar zwei Größenordnungen geringer als die von Lien & Zhang [1999] verwendeten Nano-Eisen-Partikel. Der geringe Wert ist möglicherweise auf die Reduktion des Anteils an elementarem Eisen während der Lagerung im Vorfeld des Versuchs zurückzuführen.

Die sehr geringe Standardabweichung der exponentiellen Ausgleichskurve spricht für die Richtigkeit der Annahme eines Schadstoffabbaus erster Ordnung. Bei den Batchversuchen mit Gesamtansatz wurden deutlich höhere Werte bei den Standardabweichung ermittelt. Im Vergleich zu diesen höheren Werten bestätigt die geringe Standardabweichung bei diesem Versuch die Richtigkeit der Umstellung des Versuchsprinzips und zeigt, dass der damit verbundene größere Aufwand für die Bestimmung von Abbaukonstanten gerechtfertigt ist.

5.5 Zusammenfassung der Batchversuche

Die Bestimmung der Reaktivität und Langzeitstabilität der verwendeten Nano-Eisen-Partikel beim Abbau von PCE und die Untersuchung bestimmter Einflussfaktoren auf die Abbaureaktion waren das Ziel der Batchversuche.

Dafür wurde zunächst das Versuchsprinzip mit Gesamtansatz gewählt, bei dem derselbe Ansatz mehrfach beprobt wurde. Ein Verfahren zur Abtrennung der Nano-Eisen-Partikel während der Probenahme und zur anschließenden Bestimmung von PCE mittels HPLC wurde entwickelt.

Für den ersten Batchversuch N13-N16 (Kapitel 4.3) wurde die Nano-Eisen-Suspension auf zwei verschiedene Arten (Gefriertrocknen und Dispergieren) vorbehandelt und der Einfluss dieser beiden Vorbehandlungen auf die Reaktivität untersucht. Für alle Ansätze konnten gleich große Abbaugeschwindigkeitskonstanten wie für die unbehandelte Nano-Eisen-Suspension in der Größenordnung von $k_{SA} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ bestimmt werden. Daraus wurde geschlossen, dass die beiden untersuchten Vorbehandlungen keinen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit und somit die Reaktivität hatten.

Bei Versuch LP10EX (Kapitel 4.4) wurde zusätzlich ein Blindwert ohne Eisen mitgeführt und beprobt. Bei diesem Blindwert verringerte sich die PCE-Konzentration in derselben Zeit um ähnliche Beträge wie bei den übrigen Ansätzen mit Nano-Eisen-Partikeln. Dies wurde so interpretiert, dass der Schadstoff bei den Batchversuchen mit Gesamtansatz aufgrund seiner großen Flüchtigkeit nicht abgebaut worden war, sondern in den Gasraum der Versuchsflaschen ausgedampft und beim Öffnen der Flaschen während der Probenahmen entwichen war. Aufgrund dieser Tatsache wurde geschlussfolgert, dass das Versuchsprinzip mit Gesamtansatz für die Bestimmung von Abbaukonstanten des PCE-Abbaus ungeeignet war und die in Versuch N13-N16 bestimmten spezifischen Abbaukonstanten den tatsächlichen Abbau überschätzten. Dies bedeutete gleichzeitig, dass die Schlussfolgerung der Unabhängigkeit der Reaktivität von der Vorbehandlung möglicherweise zu früh gezogen wurde.

Nach diesen Erkenntnissen wurde für die Ermittlung von Abbaukonstanten das aufwendigere Versuchsprinzip der Einzelansätze angewendet. Dazu wurde ein neuer Versuchsaufbau entwickelt der zwei grundlegende Änderungen in der Versuchsanordnung beinhaltete, um das Ausdampfen von PCE zu verhindern. Wie in Kapitel 5 beschrieben, wurde der Versuch in luftdicht verschlossenen Vials durchgeführt und zum anderen wurde das PCE vor der Analyse durch Ausschütteln in die organische Phase überführt. Dadurch konnte die PCE-Konzentration durch GC-Analyse statt mit der vorher eingesetzten HPLC-Analyse bestimmt werden. Zusätzlich wurde eine Methode entwickelt die eine Bestimmung des Chlorid-Gehalts ermöglichte. Dies brachte den Vorteil der Überwachung eines weiteren Parameters und ermöglichte eine bessere Interpretation der erzielten Ergebnisse. Die im

Batchversuch mit Einzelansätzen bestimmte Abbaukonstante $k_{SA} = 3,85 \cdot 10^{-5} \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ zeigte einen deutlich langsameren Abbau als im ersten Batchversuch mit Gesamtansatz. Das hohe Bestimmtheitsmaß der exponentiellen Abbaukurve der relativen PCE-Konzentration belegte die Richtigkeit der Annahme eines Abbaus erster Ordnung. Die Chlorid-Konzentrationen sprachen dafür, dass PCE nicht vollständig dechloriert und bis zu Ethen abgebaut worden war.

Obwohl sich das Versuchsprinzip mit Gesamtansatz für die Bestimmung von Abbaukonstanten als ungeeignet herausgestellt hatte, konnte es in modifizierter Form noch für die Ermittlung der Langzeitstabilität der Nano-Eisen-Partikel eingesetzt werden. Die vorgenommenen Veränderungen beinhalteten erstens die anfängliche Zugabe des Schadstoffs als Phase und nicht in Lösung und zweitens die Bewertung des Abbaus anhand der steigenden Chlorid-Konzentration statt durch die Abnahme der PCE-Konzentration. Durch diese Modifikationen beeinflusste die Ausdampfung des PCE bei der Probenahme das Ergebnis nicht. Auf diese Weise konnte im Versuch P1KEX (Kapitel 4.5) nachgewiesen werden, dass die verwendeten Nano-Eisen-Partikel bei Vorhandensein einer ausreichend hohen Konzentration in der Lage waren, über einen Zeitraum von mehr als 100 Tagen PCE abzubauen. Aufgrund der anaeroben Korrosion ist für einen Abbau einer bestimmten Masse an PCE ein stöchiometrischer Überschuss notwendig.

Batchversuche mit Gesamtansatz eignen sich aufgrund der hohen Flüchtigkeit von PCE nicht für die Bestimmung der Reaktivität bzw. Abbaugeschwindigkeitskonstanten beim Abbau durch Nano-Eisen-Partikel. Das Versuchsprinzip mit Gesamtansatz ist jedoch in modifizierter Form für die Bewertung der Langzeitstabilität geeignet.

Für Aussagen über die Reaktivität eignet sich die Versuchsanordnung mit Einzelansätzen besser, allerdings ist sie mit einem deutlich größeren Aufwand und höheren Kosten verbunden. Für eine vollständige Beurteilung der Eignung der untersuchten Nano-Eisen-Partikel für eine Sanierung sind genaue Kenntnisse über die Reaktivität erforderlich und rechtfertigen daher die Durchführung weiterer Batchversuche mit dieser aufwendigeren Methode.

6 Säulenversuche

Die Ermittlung der Reaktivität und Langzeitstabilität in einem simulierten natürlichen Grundwasserleiter war Ziel der Durchführung der Säulenversuche. Bei der Anwendung von Nano-Eisen-Partikeln zur Sanierung in einem natürlichen Grundwasserleiter herrschen andere Bedingungen 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, wurden daher Säulenversuche durchgeführt. Dafür wurden 6 mit Sand gefüllte Glassäulen, in die Nano-Eisen-Suspension injiziert worden war, mit PCE-haltigem Wasser durchströmt. Mit dem Durchströmen dieser Säulen wurde die Sanierung von CKW-kontaminiertem Grundwasser beim Durchströmen einer injizierten, reaktiven Zone nachgestellt. Durch Probenahme im Zu- und Ablauf der Säulen und dem Vergleich der Messwerte der PCE-, TCE-, Fe^{2+} - sowie Chlorid-Konzentration wurde der Erfolg der Sanierung bestimmt. Um bei den ermittelten Werten den Einfluss des Versuchsstandes und der Korrosion der Nano-Eisen-Partikel zu bewerten, wurden außer den 4 Messsäulen auch 2 Blindwertsäulen durchströmt und untersucht.

6.1 Säulenbefüllung

Bei den für die Säulenversuche verwendeten Glassäulen handelte es sich um Glasrohre mit einem Innendurchmesser von 3,56 cm und einer Länge von etwa 2 m. An beiden Enden der Säulen befanden sich Schraubgewinde. Als seitlicher Abschluss wurden Teflonstopfen angefertigt (siehe Abbildung 6.1), die mit einem Schraubdeckel befestigt werden konnten. Als poröses Medium wurde der Kristallquarzsand DORSILIT Nr. 8 mit Korngrößen von 0,3 mm bis 0,8 mm verwendet. Die Korngrößenverteilung des Sandes ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

Bei der Befüllung der Säulen wurde zuerst einer der beiden Stopfen unter Wasser eingesetzt, um auch den Zwischenraum zwischen Glaswand und Stopfen luftblasenfrei mit Wasser zu füllen, und die Säule wurde vertikal in die Haltevorrichtung zum Befüllen der Säule eingesetzt. Die Haltevorrichtung befand sich über einer Siebmaschine, auf die die Säule gestellt wurde, und die in eingeschaltetem Zustand die Glassäule so in Vibration versetzte, dass sich die bei der Befüllung in die Säule gefallenen Sandkörner zu einer optimalen Packungsdichte umlagerten. Die Säulen wurden trocken befüllt.

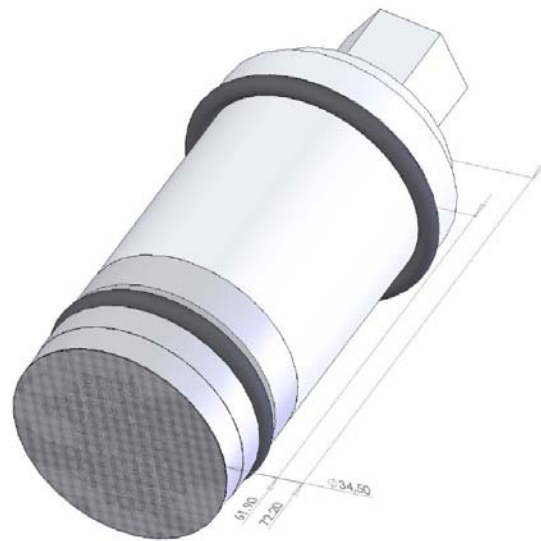


Abbildung 6.1: Skizze der verwendeten Säulenstopfen

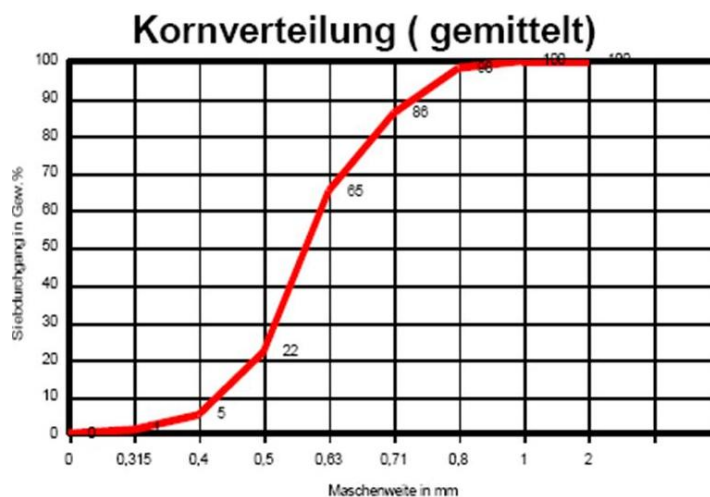


Abbildung 6.2: Korngrößenverteilung DORSILIT Nr. 8 aus [Quarzsande, 2008]

Es wurde eine spezielle Befüllvorrichtung gebaut, die gewährleistete, dass der gesamte Sand bei der Befüllung dieselbe Fallhöhe hatte. Sie bestand aus einem Metallrohr (ID: 1,3 cm, Länge: 2 m), an dessen oberem Ende ein Trichter angebracht war. In den Trichter wurde vor der Befüllung die für eine Säule benötigte Sandmenge eingefüllt. Der Auslauf des Trichters war mit einer Scheibe verschließbar, an der ein Draht befestigt war, um die Scheibe zu entfernen. Am unterem Ende des Metallrohrs war ein Metallzylinder (Abbildung 6.3) (ID: 3,4 cm, Länge: 10 cm) montiert. Innerhalb des Metallzylinders befanden sich im Abstand von jeweils 4 cm zwei Drahtnetze (quadratisches Netz, Seitenlänge 3 mm), die gegeneinander um 45° gedreht waren. Diese Netze bewirkten, dass sich die fallenden Sandkörner auf den gesamten Querschnitt der Säule gleichmäßig verteilten. Die gesamte Vorrichtung war an einem

Seil angebracht, das in 4,5 m Höhe über eine Rolle geführt wurde, und somit auf und ab bewegt werden konnte.

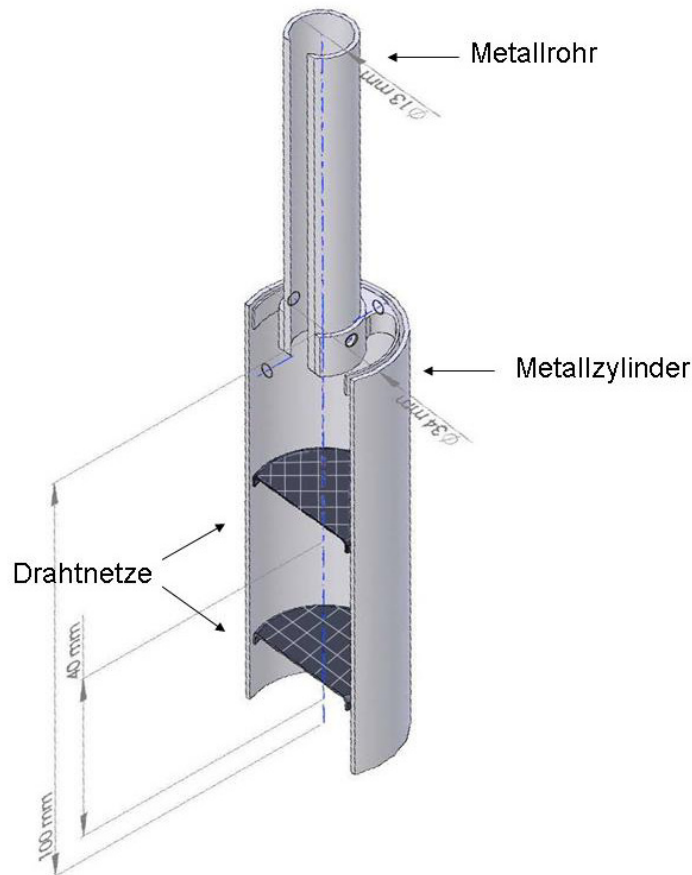


Abbildung 6.3: Unteres Ende der Befüllvorrichtung

Für die Befüllung mit Sand wurde die Befüllvorrichtung vollständig in die vertikal stehende Säule eingeführt. Die benötigte, abgewogene Sandmenge wurde in den Trichter, dessen Auslauf von der Scheibe verschlossen war, eingefüllt. Nach dem Einschalten der Rüttelmaschine wurde die Scheibe im Trichter entfernt. Nun wurde die Befüllvorrichtung so nach oben gezogen, dass sich das untere Ende immer 5 cm oberhalb der bereits abgelagerten Sandkörner befand. Nach der Befüllung mit Sand konnte der obere Stopfen eingesetzt und verschraubt werden. Da dieser Stopfen längenverstellbar war, konnte er falls nötig noch an die eingefüllte Sandmenge angepasst werden.

Da der Porenraum bis zu diesem Zeitpunkt noch mit Luft gefüllt war und sich Luft schlecht in Wasser löst, wurde die Säule mit Kohlenstoffdioxid (CO_2) vorgespült, bevor sie mit Wasser geflutet wurde. Durch die Bildung von Hydrogencarbonaten (HCO_3^-) ist CO_2 sehr viel besser in Wasser löslich als Luft. Mit dieser Vorgehensweise konnte eine Residualsättigung des Porenraums mit Luft und damit eine Reduzierung der Durchlässigkeit verhindert werden. Nach dem Durchspülen von 4 l CO_2 mit einer Durchflussrate von 0,3 l CO_2/min konnte die Säule nun von

unten nach oben mit entgastem Wasser durchströmt werden. Dies erfolgte durch Anschließen einer Schlauchpumpe, die entgastes Wasser aus einem Vorratsbehälter in die Säule pumpte. Die Pumprate wurde dabei so eingestellt, dass die Steiggeschwindigkeit in der Säule etwa 1 mm/s betrug. Dabei wurde das CO₂ sowohl verdrängt als auch gelöst bis der gesamte Porenraum mit Wasser gesättigt war. Die Säule wurde anschließend noch mit mindestens 1 l Wasser vertikal stehend durchströmt.

Um zum Abschluss noch den Zwischenraum zwischen dem oberen eingesetzten Stopfen und der Glassäule mit Wasser zu entlüften, wurde der obere Schraubverschluss gelockert bis das aufsteigende Wasser den Zwischenraum füllte.

Die Säulen wurden auf 192 bis 197 cm Länge befüllt und hatten somit ein Gesamtvolumen von 1910-1960 cm³. Beim Befüllen wurden eine durchschnittliche Packungsdichte von 1,55 g/cm³ und eine Porosität zwischen 0,37 und 0,39 erreicht. Daraus ergab sich ein Porenvolumen von etwa 750 ml. Die hydraulische Durchlässigkeit der Säulen betrug etwa $k_f = 1,5 \cdot 10^{-3}$ m/s.

6.2 Durchbruchversuche

Um die verwendeten Säulen und ihre Befüllung genauer zu charakterisieren wurden Durchbruchversuche durchgeführt. Dazu wurde in zwei getrennten Versuchen der Durchbruch eines konservativen Tracers (Uranin) und der Durchbruch von PCE durch eine Säule mit Hilfe eines Photometers bestimmt. Aus den Daten der Durchbruchkurve von Uranin wurde die longitudinale Dispersivität α_l bestimmt. Diese Größe lässt Aussagen über die Homogenität der Befüllung zu. Aus dem Vergleich der Daten der beiden Durchbruchkurven wurde ein Retardationsfaktor für den Transport von PCE abgeschätzt.

6.2.1 Versuchsdurchführung

Für diesen Versuch wurden jeweils zwei nur mit Sand gefüllte Säulen mit entgastem Leitungswasser durchströmt. Dabei handelte es sich um eine Messsäule und eine Referenzsäule. Kurz vor Beginn der beiden Versuche wurde in den Zulaufschlauch der Messsäule unmittelbar vor dem Säuleneingang 10 ml PCE-Stammlösung bzw. 10 ml Uraninlösung eingebracht. Der Versuch startete mit dem Eintreten der jeweiligen Lösung in die Messsäule. Die Abläufe beider Säulen wurden durch Durchflussküvetten eines Photometers geleitet und dabei die Extinktion bei 202 nm im Falle von PCE und 490 nm bei Uranin gemessen. Die Referenzsäule diente dabei als kontinuierlich durchströmter Referenzwert (Nullabgleich). Durch diese Vorgehensweise konnten Temperatureinflüsse auf die Messung verringert werden. Während des Versuchs wurden die Säulen mit einem Durchfluss von 70 ml/h durchströmt.

6.2.2 Material

Bei der Ermittlung der Durchbruchkurve von Uranin wurde eine Uranin-Lösung mit einer Konzentration von 8,1 mg/l verwendet. Als PCE-Lösung wurde die in Kapitel 4.2 beschriebene PCE-Stammlösung aus Leitungswasser (Konzentration 160 mg/l) verwendet.

Die Injektion der beiden Lösungen in den Zulaufschlauch erfolgte mit einer 10 ml-Plastikspritze. Die Ermittlung der Durchbruchkurve erfolgte mit dem Photometer *Lambda 20* der Firma *Perkin-Elmer*. Dabei wurde der Ablauf durch Durchflussküvetten aus Quarzglas der Firma *Hellma* (Typ 175.000-QS) mit einer Schichtdicke von 10 mm geleitet. Die Daten wurden von der Software *UV WinLab* (Version 2.80.03) erfasst und auf einem an das Photometer angeschlossenen Messrechner gespeichert.

6.2.3 Ergebnisse

Mit Hilfe einer 1-Punkt-Kalibrierung mit einer 1:10-Verdünnung, der jeweils verwendeten Lösung, wurden die gemessenen Extinktionen in Konzentrationen umgerechnet. Abbildung 6.4 zeigt die Durchbruchkurven der beiden Versuche

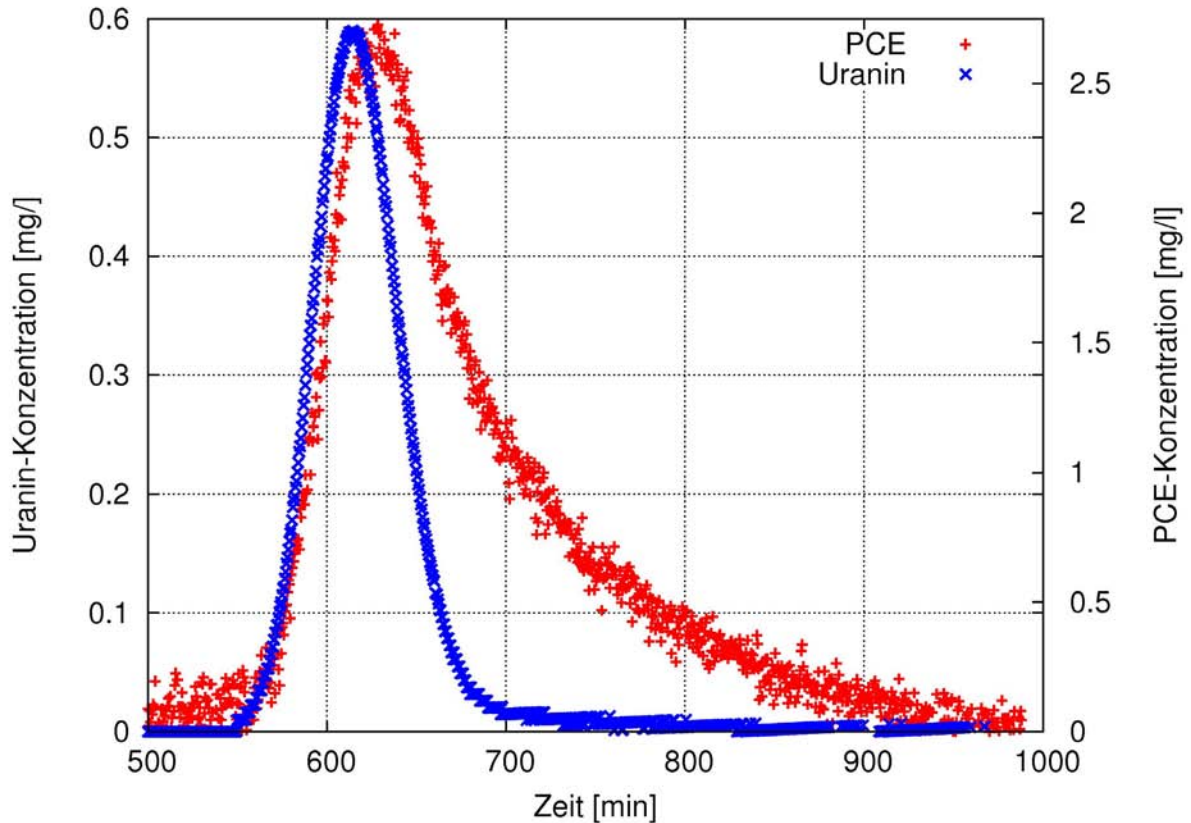


Abbildung 6.4: Durchbruchkurven für PCE und Uranin

Nachfolgend wird aus der Durchbruchkurve von Uranin die longitudinale Dispersivität α_1 als Kenngröße für die Homogenität der verwendeten Säulen ermittelt. Anschließend wird aus dem Vergleich beider Durchbruchkurven ein Retardationsfaktor abgeschätzt.

Für die Auswertung der Uranin-Durchbruchkurve wurden eine momentane, stoßartige Eingabe, ein eindimensionales Strömungsfeld, eine konstante Querschnittsfläche sowie eine konstante Porosität angenommen. Die Querschnittsfläche war zwar nur innerhalb der Säule und nicht im Zu- bzw. Ablauf im Schlauch konstant, allerdings war das Wasservolumen im Schlauch im Vergleich zum Volumen der Säule vernachlässigbar klein. Mit diesen Annahmen lässt sich folgende analytische Lösung verwenden. Bei einer eindimensionalen Strömung lässt sich die maximale Konzentration einer Wolke eines konservativen Tracers nach einer

momentanen, stoßartigen Tracereingabe (Diracscher Stoß) zum Zeitpunkt t nach folgender Formel berechnen (z.B. Käss [1992]):

$$c_{\max,t} = \frac{m}{2 \cdot A \cdot n_e \cdot \sqrt{\pi \cdot D_l \cdot t}} \quad (6.1)$$

mit $c_{\max,t}$ maximale Konzentration zum Zeitpunkt t [mg/cm³]
 m eingegebene Masse des Tracers [mg]
 A durchströmte Querschnittsfläche [cm²]
 n_e effektive Porosität [-]
 D_l longitudinaler Dispersionskoeffizienten [cm²/s]
 t Zeit [s]

Bei der Messung der Durchbruchkurve wurde nach der Injektion von 10 ml einer Uraninlösung der Konzentration 8,1 mg/l eine maximale Konzentration von 0,594 mg/l nach 614,5 min gemessen (siehe Abbildung 6.4). Da die eingegebene Masse, die Querschnittsfläche und die Porosität bekannt sind lässt sich Gleichung (6.1) nach dem longitudinalen Dispersionskoeffizienten auflösen.

$$D_l = \left(\frac{m}{A \cdot n_e \cdot c_{\max,t}} \right)^2 \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot t} \quad (6.2)$$

$$D_l = \left(\frac{8,1 \frac{\text{mg}}{10^3 \text{ cm}^3} \cdot 10 \text{ cm}^3}{9,95 \text{ cm}^2 \cdot 0,38 \cdot 0,594 \frac{\text{mg}}{10^3 \text{ cm}^3}} \right)^2 \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot 614,5 \text{ min} \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}}}$$

$$D_l = 0,002807 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} = 2,807 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Gemäß der eindimensionalen advektiven-dispersiven Transportgleichung hängt der longitudinale Dispersionskoeffizient D_l von der Fließgeschwindigkeit ab (z. B. [Käss, 1992]). Daher wird für die Vergleichbarkeit mit anderen Messungen die sogenannte longitudinale Dispersivität oder longitudinale Dispersionslänge eingeführt. Sie repräsentiert eine das Gestein kennzeichnende Größe und lässt sich wie folgt ermitteln (z. B. [Käss, 1992]):

$$\alpha_l = \frac{D_l}{v_a} \quad (6.3)$$

mit v_a Abstandsgeschwindigkeit des Wassers [cm/s]
 α_l longitudinale Dispersionslänge [cm]

Unter Vernachlässigung des Schlauchvolumens beträgt bei einem Fließweg von 200 cm und der dafür benötigten Zeit von 614,5 min die Abstandsgeschwindigkeit $5,424 \cdot 10^{-3}$ cm/s. Daher beträgt die longitudinale Dispersivität in diesem Fall:

$$\alpha_l = \frac{2,807 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{s}}{\left(5,424 \cdot 10^{-3} \frac{cm}{s}\right)} = 0,51 \text{ cm}$$

Lenda & Zuber [1970] geben als Größenbereich der longitudinalen Dispersivität bei Sand einige Zentimeter bis einige Dezimeter an. Der hier ermittelte sehr niedrige Wert von 0,51 cm lässt sich zum einen auf die getroffene Annahme einer konstanten Querschnittsfläche zurückführen. Zum anderen handelt es sich bei dem verwendeten Sand um ein so genanntes Einkornmaterial mit geringen Größenunterschieden der einzelnen Körner.

Aus der ermittelten geringen longitudinalen Dispersivität kann dennoch eine homogene Befüllung abgeleitet werden kann.

Aus Abbildung 6.4 lässt sich erkennen, dass PCE im Vergleich zu Uranin leicht retardiert transportiert wird. Zur Quantifizierung der Retardation wird in der Literatur der dimensionslose Retardationsfaktor R verwendet. Dieser gibt an in welchem Verhältnis die mittlere Abstandsgeschwindigkeit v_a des retardierten Stoffes und eines nicht retardierten Stoffes (z.B. ein konservativer Tracer) steht.

Aus Abbildung 6.5 und Abbildung 6.6 kann eine mittlere Transportzeit $t_{50\%}$ (Durchgangszeit von 50 % der Masse) von 617 min für Uranin und 655,5 min für PCE abgelesen werden. Da beide Stoffe denselben Fließweg zurückgelegt haben, entspricht das Verhältnis der mittleren Transportzeiten dem Verhältnis der mittleren Abstandsgeschwindigkeiten.

$$R = \frac{v_{a,PCE}}{v_{a,Uranin}} = \frac{t_{50\%,PCE}}{t_{50\%Uranin}} = \frac{655,5 \text{ min}}{617 \text{ min}} = 1,06$$

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Transportgeschwindigkeit von PCE 6 % langsamer ist als die Transportgeschwindigkeit von Uranin und somit der Strömungsgeschwindigkeit in der Säule.

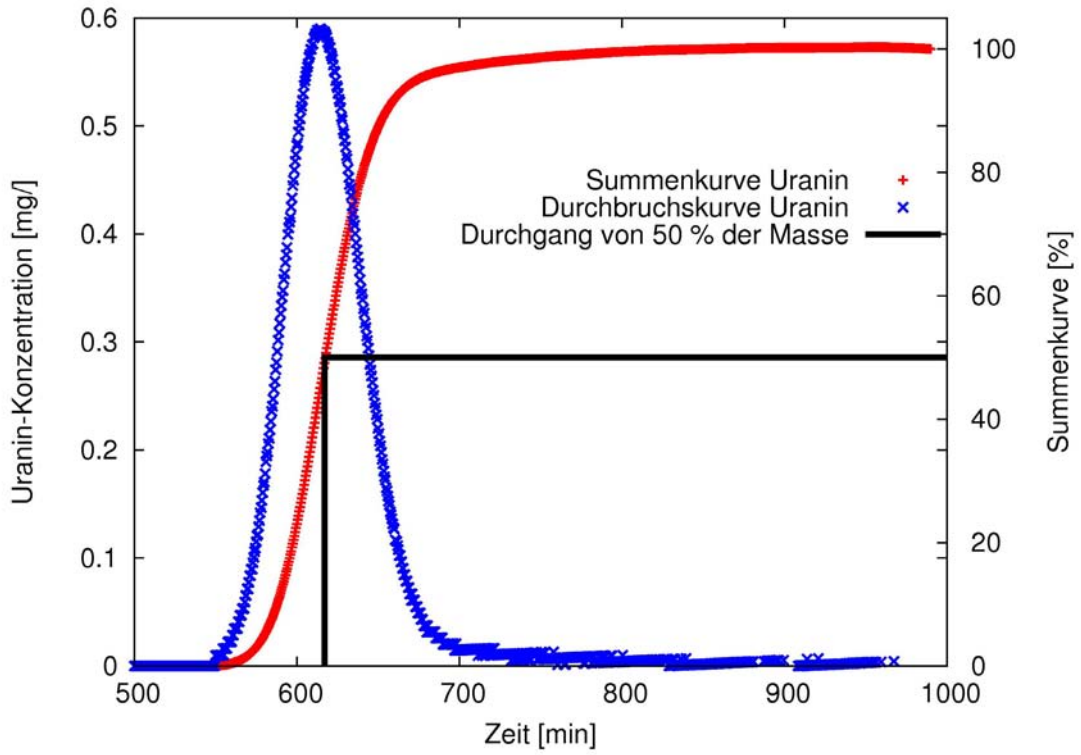


Abbildung 6.5: Durchbruchs- und Summenkurve von Uranin

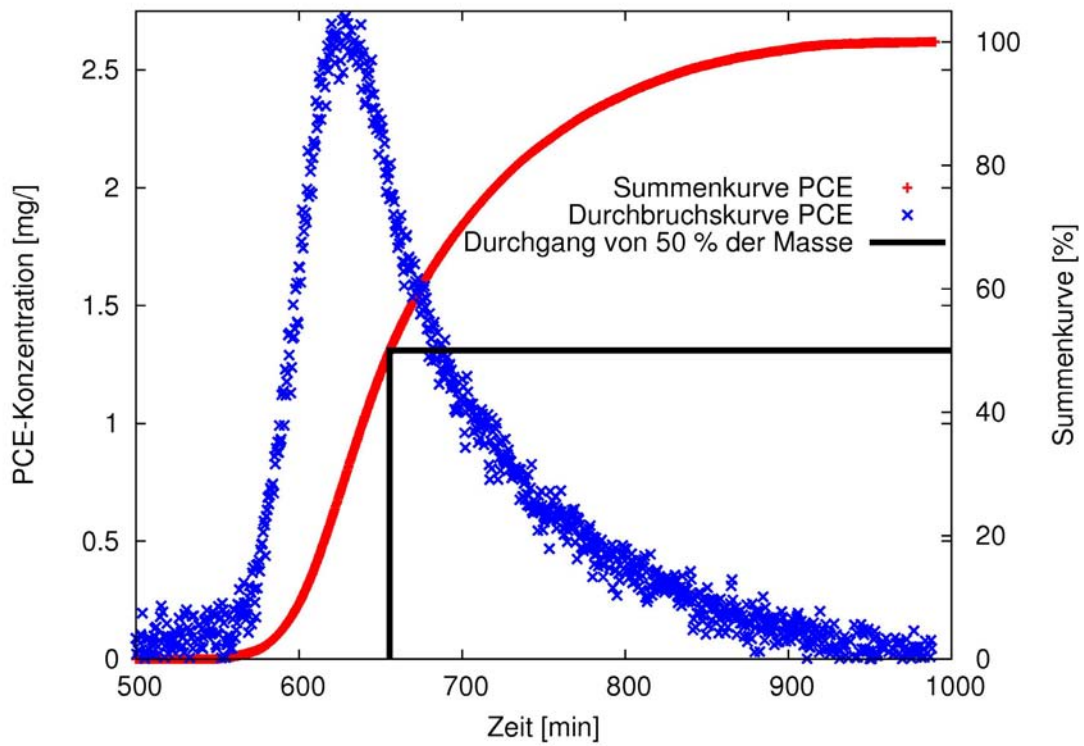


Abbildung 6.6: Durchbruchs- und Summenkurve von PCE

6.3 Injektion der Nano-Eisen-Suspension

Die Injektion der Nano-Eisen-Suspension in die Versuchssäulen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit in vertikaler Richtung und zwar von oben nach unten, um die Gravitation für die Ausbreitung auszunutzen. Dies entspricht nicht dem realen Fall der Feldanwendung, da dabei die Ausbreitung der Nano-Eisen-Suspension in horizontaler Richtung erfolgen würde. Eine gleichmäßige Verteilung der Suspension auf 2 m Säulenlänge bei horizontaler Injektion ist jedoch nicht möglich und Gegenstand intensiver Forschung sowohl am Institut für Wasserbau (VEGAS) als auch an anderen Forschungseinrichtungen (siehe z. B. [de Boer, 2007; Koch, 2007]). Da im Rahmen dieser Arbeit die Reaktivität und das Langzeitverhalten der Eisenpartikel im Vordergrund standen und nicht die Ausbreitung untersucht wurde, wurde vereinfacht die vertikale Injektion angewendet. Da bei der vertikalen Injektion die Gravitation unterstützend wirkt und nicht zu einem Absetzen der Partikel führt, verläuft sie wesentlich schneller und führt zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Partikel.

Nachdem die Säulen, wie in Kapitel 6.1 beschrieben, mit Sand befüllt und anschließend mit entgastem Wasser durchströmt worden waren, wurde die Nano-Eisen-Suspension injiziert. Dafür wurden zunächst 45 ml der Original-Eisensuspension zu 800 ml entgastem Wasser in ein Gefäß gegeben und somit auf die gewünschte Injektionskonzentration von etwa 12 g Fe/l verdünnt. Anschließend wurde diese Lösung zwei Minuten dispergiert (siehe Kapitel 4.2). Danach wurde die dispergierte Injektionslösung durch eine Peristaltikpumpe mit einem Durchfluss von 175 ml/min injiziert. Dabei wurde darauf geachtet, dass keine Luftblasen in die Säule transponiert wurden, da dies zu einem Verstopfen der Poren geführt hätte. Nach Injektion der Nano-Eisen-Suspension wurde bei denselben Bedingungen solange entgastes Wasser injiziert bis es zu einem Durchbruch der Eisenkolloide am unteren Ende der Säule kam, falls dies nicht schon nach der Injektion der Suspension der Fall war.

Durch die Injektion der Nano-Eisen-Suspension verringerte sich die hydraulische Durchlässigkeit der Säulen um etwa eine Zehnerpotenz auf $k_f = 1,5 \cdot 10^{-4}$ m/s.

6.4 Zerstörungsfreie Eisenbestimmung

Die quantitative Bestimmung der Nano-Eisen-Partikel, in den mit Eisen-Suspension befüllten Glassäulen, erfolgte mit einem Metalldetektor. Dabei wurde eine spezielle Detektionsmethode verwendet, die bei [de Boer, 2007] ausführlich beschrieben ist (siehe Abbildung 6.7). Die Bestimmung der injizierten Eisenmenge in den Glassäulen erfolgte mit Hilfe des Metalldetektors *Minex 2 FD* der Firma *Foerster*. Das Gerät misst durch Suszeptibilitätsmessung eine Frequenz. Durch die Anwesenheit der Nano-Eisen-Partikel in der Reichweite des Metalldetektors verändert sich die gemessene Frequenz. Die Veränderung der Frequenz steht in linearem Zusammenhang zur Eisenmasse in der Säule [de Boer, 2007]. Die Messung einer Säule erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/s und dauerte etwa 200 s.

Durch Vergleichsmessungen vor und nach der Injektion konnte so die injizierte Eisenverteilung in der Säule bestimmt werden. Gleichzeitig wurden durch diese Vergleichsmessung äußere Einflüsse, wie Metallgegenstände in der Nähe der Messanordnung, herausgefiltert. Vor der ersten Messung wurden die Säulen so markiert, dass sie bei allen nachfolgenden Messungen in der exakt gleichen Position und mit derselben Seite nach oben im Messstand lagen. Abbildung 6.8 zeigt die Messwerte vor und nach der Eiseninjektion in eine Säule. Abbildung 6.9 zeigt die daraus ermittelte Eisenverteilung in einer Säule.

Der Metalldetektor bestand bis auf die elektronischen Bauteile vollständig aus Plastik und war auf einem Gestell aus Holz befestigt. Dieses Gestell befand sich auf einem Wagen, der auf Schienen von einer steuerbaren Winde mit konstanter Geschwindigkeit gezogen werden konnte. Während der Messung wurde der Metalldetektor an der Säule, die sich auf 1,5 m Höhe ebenfalls auf einem Holzgestell befand, mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/s entlang gezogen. Da der Metalldetektor 25 Messwerte pro Sekunde erfasste und die Länge der Säule 2 m betrug, ergaben sich pro Messung 5000 Messwerte. Diese wurden von einem Messrechner aufgezeichnet und später ausgewertet.

Da beim Abbau von Schadstoffen sowie durch Korrosion elementares Eisen verbraucht wird, konnte durch Messen des Eisengehaltes der Säulen im Verlauf der Versuche, die verbliebene Menge an Nano-Eisen sowie der Verbrauch an Eisen in der vergangenen Zeit bestimmt werden. Dazu wurde die Durchströmung aller Säulen für eine halbe Stunde unterbrochen.

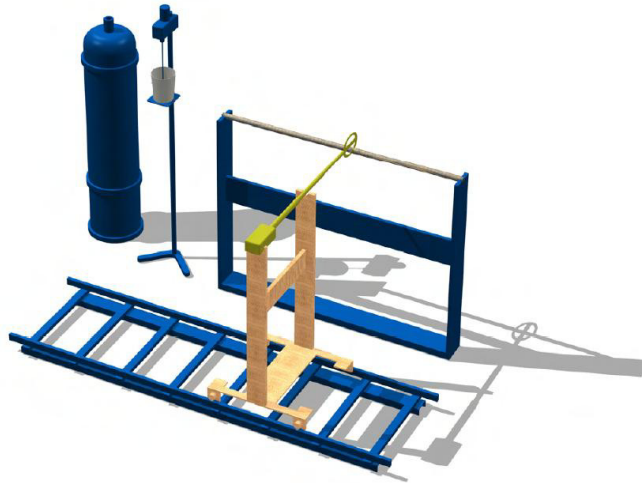


Abbildung 6.7: Versuchsstand zu Eisenbestimmung mit Metalldetektor [de Boer, 2007]

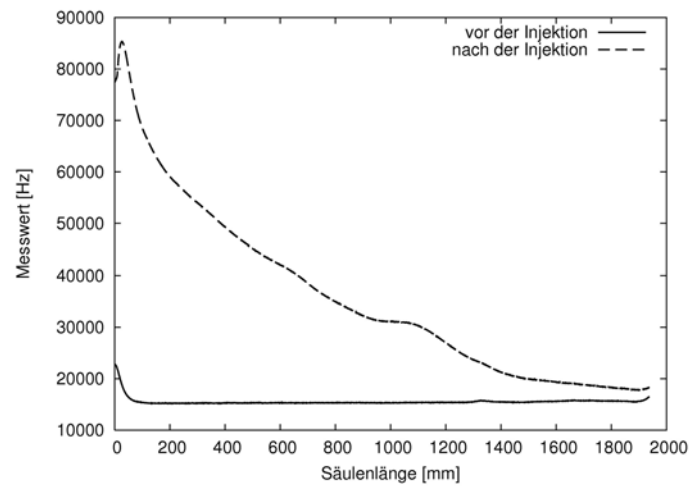


Abbildung 6.8: Messdaten des Metalldetektors vor und nach einer Eiseninjektion

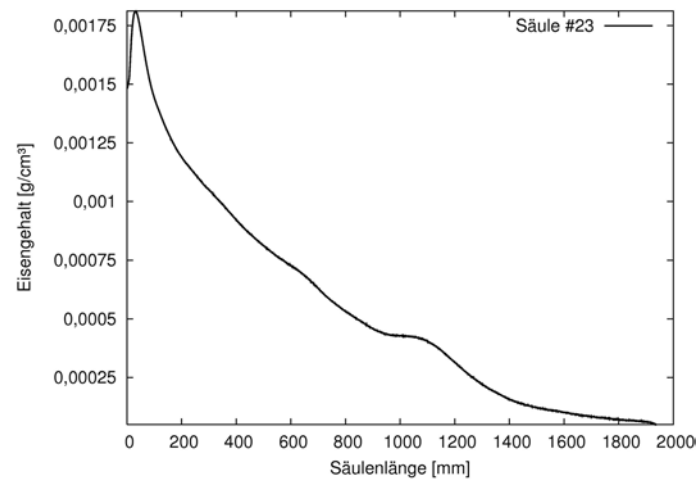


Abbildung 6.9: Eisenverteilung in einer Säule

6.5 Abbauversuche

Ziel der Durchführung der Säulenversuche war die Ermittlung der Reaktivität der verwendeten Nano-Eisen-Partikel beim PCE-Abbau sowie die Bestimmung des notwendigen stöchiometrischen Überschusses an Nano-Eisen aufgrund der anaeroben Korrosion des Eisens in einem simulierten, natürlichen Grundwasserleiter. Da Grundwasser aufgrund von mikrobiologischen Vorgängen weitestgehend sauerstofffrei ist, wurde für den Versuch entgastes Wasser verwendet. Abbildung 6.10 zeigt das Anlagenschema des Versuchsstandes der Säulenversuche. Die Erklärung der dabei verwendeten Abkürzungen erfolgt in Kapitel 6.5.1.

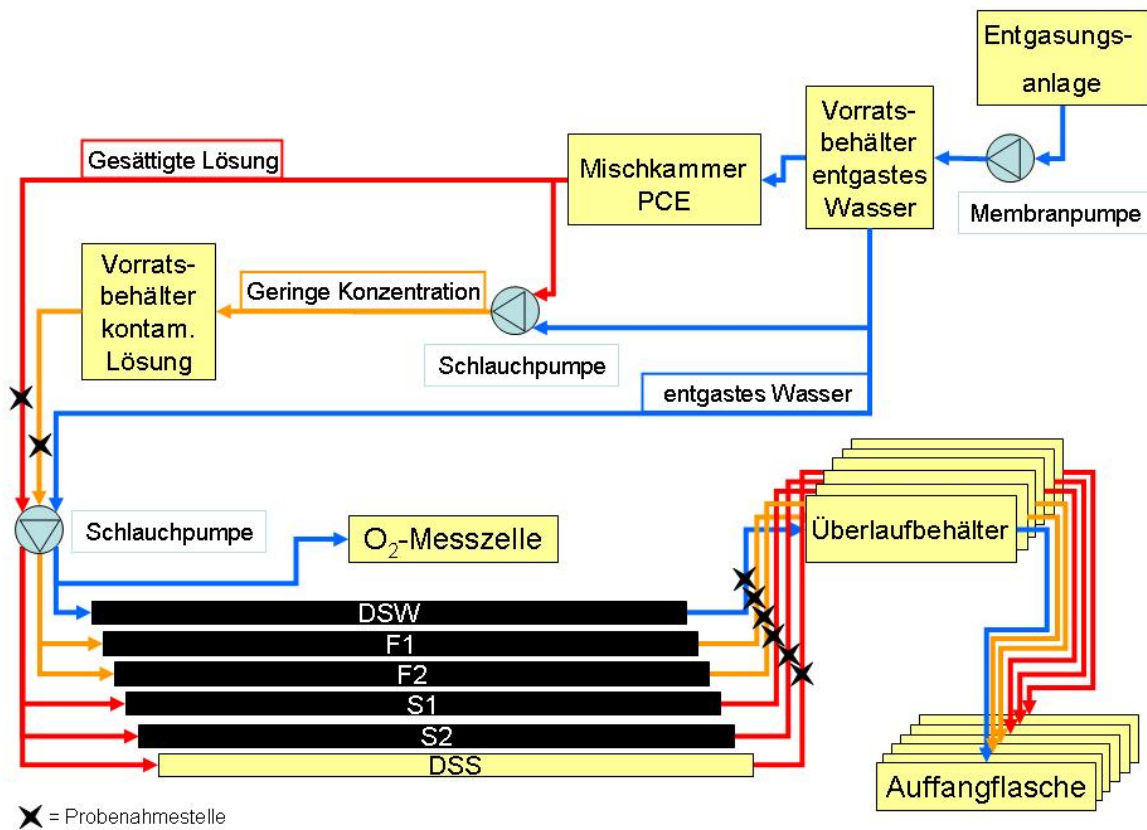


Abbildung 6.10: Anlagenschema der Säulenversuche

6.5.1 Versuchsdurchführung

Die Anordnung aus Vorratsbehältern, einer Lösekammer und einer Mischkammer sowie die Verwendung mehrkanaliger Präzisionsschlauchpumpen sorgten für konstante Strömungsgeschwindigkeiten und konstante Zulaufkonzentrationen. Als Wasser, das mit dem Schadstoff vermischt wurde, wurde Leitungswasser verwendet, das zuvor von einer Membranentgasungsanlage entgast worden war. In den Zu- und Abläufen der Säulen befanden sich Probenahmestellen, so dass in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und auf die Parameter PCE, TCE, Chlorid und Fe^{2+} untersucht werden konnten. Zusätzlich wurden die Säulen zu ausgewählten Zeitpunkten aus dem Versuchsstand entfernt und, wie in Kapitel 6.4 beschrieben, auf ihren Gehalt an elementarem Eisen untersucht. Der Ablauf der Säulen strömte in Überlaufbehälter, die ein Leerlaufen der Säulen im Falle eines Lecks verhindern sollten. Anschließend wurde das Wasser in Auffangbehältern aufgefangen.

Bei den durchströmten Säulen handelte es sich um 2 Kontroll- und 4 Versuchssäulen (siehe auch Tabelle 6.1). Von den Versuchssäulen waren jeweils 2 Säulen identisch und dienten der Doppelbestimmung der erzielten Ergebnisse. Bei den Kontrollssäulen handelte es sich zum einen um eine Säule die nur mit Sand und nicht mit Nano-Eisen-Suspension befüllt war. Sie wurde mit gesättigter PCE-Lösung durchströmt, diente der Blindwertermittlung der Anlage und sollte zeigen wie groß der Verlust an PCE innerhalb des Versuchsstandes war. Sie wurde mit DSS (Dummysäule Sättigung) bezeichnet. Bei der anderen Kontrollsäule handelte es sich um eine Säule die sowohl mit Sand als auch mit Nano-Eisen-Partikeln befüllt war, aber nur mit reinem Wasser durchströmt wurde. Mit ihr wurde der Verbrauch an elementarem Eisen durch anaerobe Korrosion ermittelt. Sie wurde mit DSW (Dummysäule Wasser) bezeichnet.

Die 4 Versuchssäulen waren alle sowohl mit Sand als auch mit Nano-Eisen-Suspension befüllt. Zwei der Säulen wurden mit einer Lösung mit geringem PCE-Gehalt (ungefähr 0,5 mg/l) durchströmt, um die Sanierung einer typischen Schadstofffahne zu simulieren. Diese beiden Säulen wurden mit F1 und F2 (F für Fahne) bezeichnet. Die restlichen zwei Säulen wurden mit gesättigter Lösung (160 mg/l) durchströmt, um den Verbrauch an Nano-Eisen bei der Sanierung hoher Schadstoffkonzentrationen zu bestimmen. Sie wurden mit S1 und S2 (S für Sättigung) bezeichnet. Alle Säulen wurden mit einem Durchfluss von etwa 8 ml/h bzw. 192 ml/d durchströmt. Bei Länge von 2 m, einer Querschnittsfläche von 9,95 cm² und einer Porosität von 0,38 bedeutete dies eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,5 m/d. Diese Geschwindigkeit liegt im Bereich natürlicher Grundwasserströmungen.

Säulenversuche

Tabelle 6.1: Übersicht über die eingesetzten Säulentypen

Säule	Art der Säule	Nano-Eisen-Suspension	Durchströmung mit	Funktion
DSS	Kontrollsäule	O	gesättigter Lösung	Blindwert der Anlage
DSW	Kontrollsäule	X	reinem Wasser	Korrosion
S1 und S2	Versuchssäulen	X	gesättigter Lösung	Sanierung gesättigter Lösung
F1 und F2	Versuchssäulen	X	Lösung mit geringer Konzentration	Fahnensanierung

6.5.2 Probenahme

Die Probenahme erfolgte bei den Säulenversuchen an den in Abbildung 6.10 gekennzeichneten Probenahmestellen. Diese befanden sich am Verteiler im Zulauf S (Zulauf gesättigte Lösung), vor dem Verteiler im Zulauf F (Zulauf Fahne, geringe Konzentration) sowie zwischen Säulenende und Überlaufbehälter jeder Säule.

Da die Proben mit derselben Spritze entnommen wurden, wurde am Ort mit der niedrigsten erwarteten Konzentration begonnen, um Fehler durch Verschleppung zu vermeiden.

6.5.2.1 PCE

Für die Bestimmung des aktuellen PCE-Gehaltes wurden an der Probenahmestelle mit einer gasdichten Spritze 2 ml Probe entnommen und direkt in ein HPLC-Vial gegeben. Dabei war darauf zu achten, dass sich die Spitze der Kanüle beim Befüllen möglichst immer unter Wasser befand, um einen möglichen Verlust des leichtflüchtigen PCE zu minimieren. Die HPLC-Vials wurden luftblasenfrei befüllt. Nach jeder Probe wurde die Spritze mit 2 ml Aceton gespült und anschließend mit einer Druckluftpistole ausgeblasen, um eine Kontamination der nachfolgenden Probe zu vermeiden. Die so gewonnenen Proben wurden mittels HPLC nach einer hausinternen Methode analysiert und ausgewertet.

6.5.2.2 Chlorid

Zur Bestimmung des Chlorid-Gehalts wurden 10 ml Probe mit einer 10 ml-Glasspritze an der Probenahmestelle entnommen. Diese wurden sofort in eine 100 ml Braunglasflasche, in der bereits 5 Tropfen reine Phosphorsäure vorgelegt worden waren, überführt und die Flasche verschlossen. Nach jeder Probe wurde die

Spritze mit 10 ml Reinstwasser gespült. Das Vorlegen von Phosphorsäure bewirkte eine Inaktivierung möglicherweise noch in der Lösung vorliegender reaktiver Nano-Eisen-Partikel. In diesem Zustand verblieb die Probe bis zur Analyse. Vor der Bestimmung des Chloridwertes wurden die Proben mit Kaliumhydroxidlösung neutralisiert und das dabei ausfallende Eisen-(II)-phosphat wurde durch Filtration durch einen 0,45 µm-Spritzenvorsatzfilter entfernt. Die Chloridbestimmung erfolgte gemäß DEV D19 (DIN EN ISO 10304-1) „Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie“.

6.5.2.3 Fe²⁺-Ionen

Die Bestimmung der Fe²⁺-Konzentration im Ablauf der Säulen erfolgte photometrisch durch Bildung eines Phenantrolinkomplexes der Eisen-II-Ionen gemäß DEV E1 (DIN 38406-1) „Bestimmung von Eisen – photometrisches Verfahren“ durchgeführt. Hierfür wurden mit einer 10 ml-Glasspritze 2 ml Probe entnommen und direkt in ein 10 ml GC-Vial gegeben.

Durch Zugabe von 2 Tropfen Schwefelsäurelösung wurde ein pH von 1 eingestellt. Bei diesem pH-Wert liegen sämtliche in der Lösung vorliegenden Fe²⁺-Ionen in Lösung vor und die Gefahr der Oxidation zu Fe³⁺ durch Lufteintrag besteht nicht. Anschließend wurde durch Zugabe von 200 µl Ammoniumacetat-Eisessig-Lösung mit einer Eppendorfpipette der pH-Wert auf 4,5-5 geändert. Dadurch wurde der für die Komplexbildung erforderliche pH-Wert eingestellt. Durch Zugabe von 80 µl einer Phenantrolinchlorid-Lösung bildete sich bei Anwesenheit von Eisen-II-Ionen ein rosafarbener Farbkomplex dessen Absorption in einem Photometer bei 510 nm gemessen wurde. Nach 15 min stehen lassen wurden die Proben nacheinander mit einem Photometer die Absorption der jeweiligen Probe bei einer Wellenlänge von 510 nm gemessen.

6.5.3 Material

Befüllung der Säulen:

Bei den für die Säulenversuche verwendeten Glassäulen handelt es sich um aus einzelnen Standardrohren speziell angefertigte Glasrohre (ID: 3,56 cm) und einer Querschnittsfläche von 9,95 cm² sowie einer Länge von etwa 2 m. An beiden Enden befand sich ein Gewinde für ISO 45-Deckel von *Schott*. Bei der Siebmaschine handelte es sich um den Typ 03.502 der Firma *Fritsch*. Die für die Injektion von entgastem Wasser wurde die Schlauchpumpe 343 der Firma *Watson Marlow*. Für die Injektion der Nano-Eisen-Suspension wurde der Typ 525 derselben Firma verwendet.

Versuchsstand:

Sämtliche Verbindungsschläuche des Versuchsstandes bestanden aus Teflonschlauch (ID: 4 mm, AD: 6 mm). Die Verbindungen zwischen Stopfen und Teflonschlauch wurden über Klick-Verbinder aus Teflon, die über *Novo Direct* bezogen wurden, hergestellt.

Die Vakuumpumpe der Entgasungsanlage war eine *MZ2C* der Firma *Vacuubrand GmbH*, die mit einer Steuerungseinheit vom Typ *CVC 24* gekoppelt war. Bei der verwendeten Membranpumpe handelte es sich um das Modell *Elados EMP* der Firma *Lang*. Die verwendeten Schlauchpumpen waren Geräte der Firma *Ismatec*. Dabei handelte es sich um den Typ *IP*, mit dem 8 Kanäle gleichzeitig betrieben werden konnten. Es wurden Schläuche des Materials Tygon 4040 verwendet, da dieses Material eine erhöhte Schadstoffresistenz aufweist. Dennoch wurden die Schläuche sicherheitshalber einmal wöchentlich gewechselt, um Undichtigkeiten der Schläuche zu vermeiden, denn LCKW können in die Schläuche diffundieren und sie dadurch porös und spröde machen. Die Verbindung zwischen Teflonschlauch und Pumpenschlauch wurde durch Schlauchverbinder mit Luer-Anschluss von *VWR* sowie daran angeschlossene Kanülen des Typs *Sterican* der Firma *Braun* mit einem Durchmesser von 0,45 mm und einer Länge von 12 mm hergestellt. Als Auffangbehälter für die Abläufe der Säulen dienten 1 l-Isolaschen die mit einem Aktivkohlefilter für ausdampfende LCKW bestückt waren.

Die beiden Vorratsbehälter der PCE-Lösungen wurden mit Hilfe von Magnetrührern durchmischt. Dabei handelte es sich zum einen um einen *KMO 2 Basic* der Firma *IKA* und zum anderen um einen *MR80* der Firma *Heidolph*.

Probenahme PCE:

Für die Entnahme der 2 ml Probe wurde eine gasdichte 2500 µl-Glasspritze mit Teflonstempel der Firma *Hamilton*, Modell *Gastight #1002*, mit einer 51 mm langen Edelstahlkanüle (ID: 0,41 mm; AD: 0,72 mm) verwendet. Bei den Probegefäßen handelte es sich um dieselben HPLC-Vials, die auch schon bei den Batchversuchen

mit Gesamtansatz verwendet wurden. Zum Spülen der Spritze vor und nach der Probenahme wurde Aceton der Firma *Merck* benutzt.

Probenahme Chlorid:

Die Entnahme der Probe zur Chloridbestimmung erfolgte mit einer 10 ml Vollglasspritze der Firma *Poulten & Graf*, Modell *Fortuna Optima*, mit Luer-Lock-Anschluss. Daran war eine *Sterican*-Kanüle der Firma *Braun* mit einem Durchmesser von 0,6 mm und einer Länge von 25 mm aufgesetzt. Die Braunglasflaschen, die Phosphorsäure sowie die verwendeten Materialien zur Probenaufbereitung waren identisch mit denen der Batchversuche mit Gesamtansatz.

Probenahme Eisen-II:

Die Entnahme der Probe zu Eisen-II-Bestimmung im Ablauf der Säulen erfolgte ebenfalls mit der oben genannten 10 ml Vollglasspritze der Firma *Poulten & Graf* und der aufgesetzten Kanüle. Die Probe wurde allerdings in ein 10 ml HS-GC-Vial gegeben. Das Ansäuern der Probe erfolgte mit 25 %-iger Schwefelsäurelösung der Firma *Merck*. Die pH-Wert-Einstellung erfolgte mit einer Ammoniumacetat-Essigsäure-Pufferlösung, mit einem pH-Wert von 4,75. Die Chemikalien zur Herstellung der Lösung stammten ebenfalls von der Firma *Merck*. Zur Herstellung der Phenantrolinlösung wurde 1,10-Phenantrolinchlorid der Firma *J.T. Baker* verwendet. Da diese Lösung lichtempfindlich und über einen langen Zeitraum instabil ist, wurde das Aufbewahrungsgefäß mit Alufolie umwickelt und die Lösung regelmäßig frisch angesetzt.

Die Ermittlung der Eisen-II-Konzentration erfolgte in einem Photometer *Lambda 20* der Firma *Perkin-Elmer* bei einer Wellenlänge von 510 nm in Präzisionsküvetten aus Quarzglas der Firma *Hellma* mit einem 10 mm langen Messweg gemäß DEV E1 (DIN 38406-1) „Bestimmung von Eisen – photometrisches Verfahren“.

6.5.4 Ergebnisse

Schon nach zwei bis vier Tagen, noch bevor die Säulen einmal vollständig durchströmt worden waren, konnte eine Entfärbung der mit Nano-Eisen-Suspension gefüllten Säulen und eine massive Gasblasenbildung in den Säulen beobachtet werden (Abbildung 6.11). Die Gasblasen bildeten sich auf der ganzen Länge der Säule, verstärkt jedoch in den ersten 15 und den letzten 50 cm der Säulen. Bei den entstandenen Gasblasen handelte es sich um durch Korrosion gebildeten Wasserstoff. Die entstanden Gasblasen reicherten sich in den Säulen an und verkleinerten die durchströmte Querschnittsfläche, da sie einen Teil der Poren verstopften. Nach drei bis vier Wochen bildeten sich Rostflecken (Abbildung 6.12) am Einlauf der Säulen und es hatte sich in einigen Säulen soviel Wasserstoff gebildet, dass der Auslaufschlauch für mehrere Stunden vollständig mit Gas gefüllt war. Da auch die Messwerte der im Ablauf bestimmten Parameter nicht im erwarteten Konzentrationsbereich lagen, wurde die Durchströmung der Säulen, die ursprünglich als Langzeitversuch über 6 Monate konzipiert worden war, nach 40 Tagen abgebrochen. Bei dieser ersten Versuchsdurchführung war noch eine In-Line-Entgasungsanlage verwendet worden, die bei einer späteren Überprüfung keine ausreichende Entgasung mehr gewährleistete. Da unzureichend entgastes Wasser Sauerstoff enthält, dessen Anwesenheit die Wasserstoffbildung durch aerobe Korrosion (Reaktionsgleichung 2.2) zusätzlich verstärkt, wurde der Versuch nach der Umstellung auf eine Membrantgasungsanlage erneut gestartet. Doch auch beim zweiten Versuchslauf mit Wasser, das nur noch 5 % Sauerstoffsättigung (0,4 mg O₂/l) aufwies, änderte sich am Verlauf der Wasserstoffblasenbildung nichts. So wurde auch der zweite Versuchsdurchlauf nach 17 Tagen abgebrochen. Die Messdaten aller Säulen sind im Anhang aufgeführt.

Bei beiden Versuchsläufen wies der Ablauf der ersten beiden Porenvolumen aller mit Nano-Eisen-Suspension befüllter Säulen eine Trübung und bräunliche Färbung auf (Abbildung 6.13). In dieser Zeit konnten im Ablauf Fe²⁺-Ionen bis zu einer maximalen Konzentration von 10,8 mg/l nachgewiesen werden. Nach dem Durchfluss zweier Porenvolumen war der Ablauf aller Säulen klar und es konnten photometrisch keine Fe²⁺-Ionen mehr nachgewiesen werden. Die Trübung und der Nachweis von Fe²⁺-Ionen sprachen ebenso wie die Wasserstoffbildung für starke Korrosionsvorgänge vor allem zu Beginn der Durchströmung. Möglicherweise war nach einer gewissen Zeit, die Oxidschicht der Nano-Eisen-Partikel so dick, dass keine weitere Korrosion mehr stattfinden konnte. Da anaerobe Korrosion stark pH-Wert-abhängig ist, wurde durch die Beimischung von Kalk versucht, die Korrosion zu reduzieren. Dies erfolgte in einem getrennten Versuch der in Kapitel 6.6 beschrieben ist.

Die Messdaten der Eisenbestimmung mit dem Metalldetektor sind in Tabelle 6.2 dargestellt. In die Säulen für Versuch 1 wurden 30 ml und in die Säulen für Versuch 2 wurden 45 ml Nano-Eisen-Suspension injiziert. In allen Fällen lag der mit dem Metalldetektor bestimmte Eisengehalt deutlich unter den theoretischen Sollmengen von 6,4 g bzw. 9,6 g. Dies ist möglicherweise auf die Kalibrierung, die nicht mit Nano-Eisen-Partikeln sondern mit Eisenspänen ermittelt wurde, zurückzuführen.

Die errechneten Differenzen in Tabelle 6.2 sind aufgrund der starken Wasserstoffbildung und der damit verbundenen Verdrängung von Wasser unter Vorbehalt zu betrachten, da die Kontaktfläche zwischen Wasser und Eisen-Partikeln möglicherweise sehr unterschiedlich war.

Die Daten zeigen, dass der prozentuale Eisenverbrauch beim ersten Versuchsdurchlauf im Durchschnitt höher lag als beim zweiten Versuch. Dies deutete auf eine geringere Korrosion beim zweiten Versuch durch den verringerten Sauerstoffgehalt des Wassers aufgrund des Austauschs der Entgasungsanlage hin. Beim zweiten Versuch war zu erkennen, dass die Säule DSW, die nur mit entgastem Wasser durchströmt wurde, den geringsten prozentualen Verbrauch hatte. Die größeren Reduktionen des Eisengehalts bei den restlichen Säulen, wurden auf den Verbrauch an Eisen beim Schadstoffabbau zurückgeführt.

Tabelle 6.2: Messdaten des Metalldetektors

Versuch	Säulen-Nr.	Säulen-bezeichnung	Eisengehalt an Tag 1	Eisengehalt an Tag 16	Differenz zwischen Tag 1 und Tag 16	Differenz zwischen Tag 1 und Tag 16
			[g]	[g]	[g]	[%]
1	25	DSW	1,83	1,61	0,22	12,0
1	26	F1	1,77	1,57	0,2	11,3
1	23	S1	1,06	0,86	0,2	18,9
1	24	S2	1,62	1,54	0,08	4,9
Versuch	Säulen-Nr.	Säulen-bezeichnung	Eisengehalt an Tag 1	Eisengehalt an Tag 14	Differenz	Differenz
			[g]	[g]	[g]	[%]
2	35	DSW	3,53	3,41	0,12	3,4
2	33	F1	1,08	1,03	0,05	4,6
2	34	F2	1,25	1,18	0,07	5,6
2	36	S1	4,66	4,43	0,23	4,9
2	30	S2	1,63	1,48	0,15	9,2



Abbildung 6.11: Säule DSW beim ersten Versuchslauf nach 35 Tagen Durchströmung, am oberen Bildrand sind Wasserstoffbläschen erkennbar



Abbildung 6.12: Rostbildung am Einlauf der Säule DSW beim ersten Versuchslauf nach 35 Tagen Durchströmung

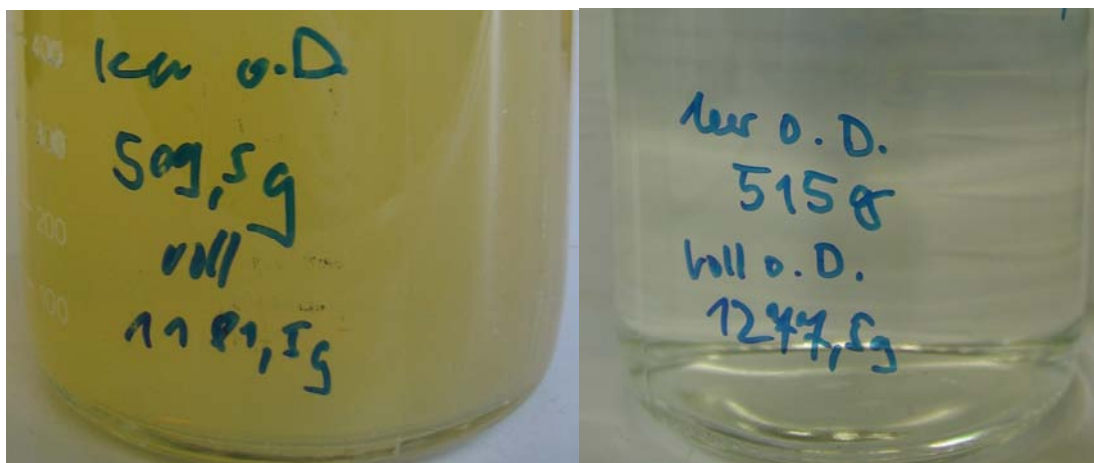


Abbildung 6.13: Ablauf der Säule F2 (Fahnsanierung), links: gesammelter Ablauf der Tage 1-5, rechts: gesammelter Ablauf der Tage 15-20

Bei der Betrachtung der PCE-Konzentrationen im Ablauf der Säulen fiel auf, dass sie langsam anstiegen. Dies war zum einen auf den retardierten Transport (siehe Kapitel 6.2.3) zum anderen auf das Erreichen der Sättigungskonzentration in dem durch die Wasserstoffbildung entstandenen Gasraum zurückzuführen. Aufgrund der Wasserstoffbildung konnten die Versuche leider nicht bis zur Einstellung eines konstanten Niveaus (steady state) durchgeführt werden.

Die größte ermittelte PCE-Konzentration im Ablauf der eisenfreien Kontrollsäule DSS betrug 32,7 mg/l. Dies waren nur etwa 20 % der Zulaufkonzentration von durchschnittlich 160 mg/l und bedeutete einen großen Verlust an PCE innerhalb der Anlage ohne den Kontakt mit den Nano-Eisen-Partikeln und dem damit verbundenen Abbau, obwohl es sich bei dem gesamten Versuchsstand um ein geschlossenes Gesamtsystem handelte. Eine mögliche Erklärung dafür war das Diffundieren von PCE durch die Schläuche, da Teflon erst ab einer Dicke von 5 mm als gasdicht gilt und am Versuchsstand Teflonschlauch mit einer Wandstärke von 1 mm verwendet wurde. Für diese Theorie spricht auch, dass der gemessene Sauerstoffgehalt des entgasten Zulaufwassers, der mit einer O₂-Messzelle (siehe Abbildung 6.10) gemessen wurde, abhängig von der Fließgeschwindigkeit war. Bei höheren Fließgeschwindigkeiten durch die Messzelle wurden geringere O₂-Konzentrationen gemessen als bei niedrigeren. Diese höheren Werte wurden auf eine stärkere Diffusion von Sauerstoff durch die Teflonschläuche bei einer längeren Aufenthaltszeit im Schlauch durch niedrigere Fließgeschwindigkeiten zurückgeführt.

Die im Vergleich zur Säule DSS niedrigeren PCE-Konzentrationen im Ablauf der Versuchssäulen S1 und S2 (Unterschied Faktor 2-3) und der gleichzeitige Anstieg der Chlorid-Konzentrationen auf maximal 30 mg/l bei beiden Versuchsläufen bewiesen, dass ein Abbau von PCE durch Nano-Eisen-Partikel stattgefunden hat. Wie bei den Batchversuchen deuteten die geringen TCE-Konzentrationen darauf hin, dass ein kleiner Teil des Schadstoffs über Hydrogenolyse abgebaut wird. Dennoch schien die β -Elimination der dominierende Abbauweg zu sein.

Der Nachweis eines Abbaus in den Versuchssäulen F1 und F2 war schwierig, da sich die Chlorid-Konzentrationen des Ablaufs immer im Bereich des Blindwertes von Leitungswasser (siehe Säule DSW) befanden. Dennoch ließen die geringeren PCE-Konzentrationen im Ablauf im Vergleich zum Zulauf (etwa 0,5 mg/l) auf einen Abbau schließen. Da keine eisenfreie Blindwertssäule mit dieser Schadstoffkonzentration durchströmt wurde, könnten die niedrigen Werte auch auf Verluste innerhalb der Anlage zurückzuführen sein.

Die durchgeführten Säulenversuche haben gezeigt, dass die untersuchten Nano-Eisen-Partikel in ein poröses Medium injiziert werden konnten und es somit möglich war, die Sanierung beim Durchströmen einer injizierten, reaktiven Zone im Labormaßstab nachzustellen. Aufgrund von anaerober Korrosion in durchströmten Systemen bei neutralem pH-Wert und der damit verbundenen Wasserstoffbildung, die das poröse Medium verstopfen kann, waren die Partikel nicht langzeitstabil. Die

Nano-Eisen-Partikel waren trotz der Wasserstoffbildung dennoch in der Lage PCE abzubauen. Aus den ermittelten Daten war es jedoch nicht möglich Abbaukonstanten bei Säulenversuchen zu bestimmen.

6.6 Untersuchung der Wasserstoffbildung bei erhöhtem pH-Wert

Bei den durchgeführten Abbauversuchen in Kapitel 6.5 wurden alle Säulen mit neutralem Wasser durchströmt und es wurde eine Wasserstoffbildung beobachtet. Daher wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die Wasserstoffbildung zu reduzieren. In diesem Versuch wurde untersucht, ob durch die Zugabe von gemahlenem Kalk zur Nano-Eisen-Suspension während der Injektion in die Säule, die Wasserstoffbildung in der Säule bei der Durchströmung reduziert werden kann.

Die Entstehung von Wasserstoff war auf anaerobe Korrosionsvorgänge zurückzuführen. Bei der anaeroben Korrosion wurde elementares Eisen verbraucht, welches dann nicht mehr für den Schadstoffabbau zur Verfügung stand. Außerdem verstopfte der gebildete Wasserstoff das poröse Medium. Diese beiden Aspekte senken im Falle einer Sanierung die Effizienz einer injizierten, reaktiven Zone. Aus diesem Grund ist die Reduktion der Wasserstoffbildung ein wichtiges Ziel.

Die Verwendung von Kalk zur Reduktion der Wasserstoffbildung bietet darüber hinaus den Vorteil, dass es sich dabei um ein natürliches Produkt handelt. Die Hauptbestandteile der vielen existierenden Kalkformulierungen sind teilweise in natürlichem Grundwasser zu finden, so dass die Verwendung von Kalk im Falle einer Feldanwendung kein übermäßiger Eingriff in das natürliche System Grundwasser ist.

6.6.1 Versuchsdurchführung

Es wurden zwei Säulen A und B, wie in Kapitel 6.1 beschrieben, befüllt. Daraufhin wurde in beide Säulen 45 ml Nano-Eisen-Suspension, wie in Kapitel 6.3 erläutert, injiziert. Vor der Injektion der Nano-Eisen-Suspension in Säule B wurde die Suspension mit 7,5 g gemahlenem Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) versetzt. Danach wurde das Gemisch für 2 min bei 7500 U/min dispergiert. Anschließend wurden die Säulen A und B mit etwa 95 ml entgastem Wasser pro Tag durchströmt und die Wasserstoffentwicklung visuell überwacht.

6.6.2 Material

Dieser Versuch wurde an dem in Kapitel 6.5 beschriebenen Versuchsstand durchgeführt. Alle Materialien waren mit denen in Kapitel 6.5.3 beschriebenen identisch. Bei dem außerdem verwendeten Calciumhydroxid handelte es sich um pulverförmiges *Weißkalkhydrat CL 90 S* von *Rygol*.

6.6.3 Ergebnisse

Da die in den Säulen entstandene Menge an Wasserstoff nicht quantifiziert werden konnte, kann die Auswertung dieses Versuchs nur durch Beschreibung der visuellen Beobachtungen erfolgen:

In der nur mit Nano-Eisen-Suspension befüllten Säule A bildete sich schon nach wenigen Stunden, wie bei den Abbauversuchen aus Kapitel 6.5, auf der gesamten Säulenlänge große Mengen Wasserstoffbläschen. Der Ablauf des ersten halben Porenvolumens war bräunlich trüb und hatte einen pH-Wert von 7,5. Der weitere Ablauf heller und klarer, aber immer trüber wie der Ablauf von Säule B. In der mit Weißkalkhydrat und Nano-Eisen-Suspension befüllten Säule B bildeten sich erst nach dem Austausch des ersten Porenvolumens im Bereich der letzten 30 cm vereinzelt Wasserstoffbläschen. Der Ablauf war von Beginn an klar und hatte einen pH-Wert von 11.

Abbildung 6.14 zeigt die zwei Säulen A und B im direkten Vergleich nach 6 Tagen Durchströmung. In der oberen Bildhälfte ist Säule B, in der unteren Bildhälfte Säule A zu sehen. Säule B ist deutlich schwärzer und es sind keine Gasbläschen erkennbar. Säule A ist im Vergleich zu Säule B deutlich aufgehellt und es sind einzelne weiße Flecken zu erkennen. Dies zeigt eine deutliche Wasserstoffbildung durch anaerobe Korrosion.

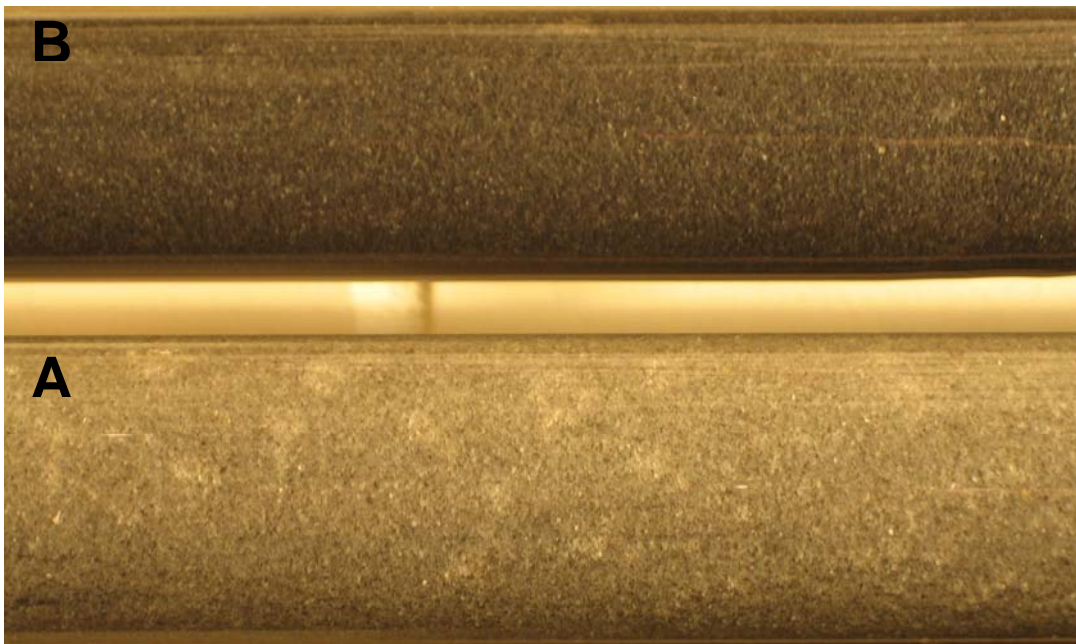


Abbildung 6.14: Säule A ohne Kalk und Säule B mit Kalk nach 6 Tagen Durchströmung

In Säule A waren nach 3 Wochen und dem Austausch von 3 PV auf der gesamten Säulenlänge rundherum Wasserstoffbläschen sichtbar und der durchströmte Fließquerschnitt vermutlich stark reduziert. Bei Säule B konnten zum selben Zeitpunkt auf der Oberseite der Säule in den ersten und letzten 30 cm nur wenige

Wasserstoffbläschen beobachtet werden. Diese waren möglicherweise durch aerobe Korrosion aufgrund eines geringen Restsauerstoffgehaltes des durchströmenden Wassers entstanden.

Dieser Versuch zeigte, dass durch die Beimischung von Kalk zur Nano-Eisen-Suspension vor der Injektion die anaerobe Korrosion und somit auch die Wasserstoffbildung erheblich reduziert werden konnte.

6.7 Zusammenfassung der Säulenversuche

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Versuchsstand für Säulenversuche aufgebaut, der es ermöglichte, unter Laborbedingungen reproduzierbare chemische Abbauprobungen mit einem flüchtigen LCKW in einem porösen Medium durchzuführen. Dadurch konnte die Sanierung von PCE-belastetem Wasser mit Nano-Eisen-Partikeln bei der Durchströmung einer injizierten, reaktiven Zone nachgestellt werden.

Für die Durchführung der Versuche wurden Säulen mit Sand befüllt (Kapitel 6.1). Die in den Durchbruchversuchen (Kapitel 6.2) ermittelte sehr geringe longitudinale Dispersion zeigte, dass verwendeten Säulen homogen mit Sand befüllt waren. Außerdem konnten die Säulen bei vertikaler Zugabe von oben nach unten auf ganzer Länge mit Nano-Eisen-Suspension befüllt werden (Kapitel 6.3). Durch die Verwendung der zerstörungsfreien Messtechnik zur Eisenbestimmung und den damit erzielten Ergebnisse, konnte die generelle Funktionalität dieser Methode belegt werden.

Die in Kapitel 6.5 beschriebenen Abbauprobungen lieferten Daten, mit denen Aussagen über Reaktivität und Langzeitstabilität getroffen werden konnten. Durch den Nachweis einer erhöhten Chlorid-Konzentration und der Reduktion der PCE-Konzentration im Ablauf der Versuchssäulen konnte ein Abbau von PCE durch die Nano-Eisen-Partikel nachgewiesen werden. Wegen der großen Wasserstoffbildung war es jedoch nicht möglich, den Abbau genau zu quantifizieren und Abbaukonstanten zu bestimmen. Aufgrund der beobachteten anaeroben Korrosion und der damit verbundenen ausgeprägten Wasserstoffbildung sind die untersuchten Nano-Eisen-Partikel in durchströmten Systemen nicht langzeitstabil. Allerdings konnte in zusätzlichen Säulenversuchen (Kapitel 6.6) nachgewiesen werden, dass die Zugabe von Weißkalkhydrat zur Nano-Eisen-Suspension während der Injektion die Wasserstoffbildung in den Säulen deutlich reduziert.

7 Diskussion

Für die Dimensionierung einer injizierten, reaktiven Zone ist die Reaktivität der Nano-Eisen-Partikel eine entscheidende Einflussgröße. Die Menge des entfernten Schadstoffs beim Durchströmen der Zone hängt von der Aufenthaltszeit des kontaminierten Grundwassers und von der Reaktivität der Nano-Eisen-Partikel ab. Aus diesem Grund war ein Ziel dieser Diplomarbeit, die Reaktivität der Nano-Eisen-Partikel sowohl unter idealen Bedingungen in Batchversuchen als auch unter den Bedingungen eines simulierten natürlichen Grundwasserleiters in Säulenversuchen zu bestimmen.

Für die Ermittlung der Reaktivität beim Abbau von PCE wurden zu Beginn dieser Arbeit aus Effizienzgründen Batchversuche mit Gesamtansatz durchgeführt. Die Ergebnisse wiesen jedoch große Schwankungen und viele Ausreißer auf. Die Schwankungen wurden auf die große Flüchtigkeit von PCE zurückgeführt und für die Auswertung wurden die Ergebnisse um die sogenannten Minderbefunde bereinigt. Dennoch waren die Standardabweichungen bei den ermittelten Abbaugeschwindigkeitskonstanten sehr groß. Die großen Standardabweichungen deuteten auf Abweichungen von einem Abbau erster Ordnung hin. Der Grund für diese Abweichung wurde in den nachfolgenden Batchversuchen herausgefunden. Dabei wurde festgestellt, dass mit dem verwendeten Versuchsaufbau mit Gesamtansatz die ermittelten Abbaukonstanten überschätzt wurden, da das PCE teilweise in den Luftraum der Versuchsfラスchen ausdampfte. Daraufhin wurde der Versuchsaufbau in zwei Aspekten grundlegend verändert. Es wurden Einzelansätze in Gefäßen angesetzt, die bis zur Probenahme luftdicht verschlossen blieben und das PCE wurde bei der Probenahme durch Ausschütteln in die organische Phase überführt. Durch beide Umstellungen konnten die Minderbefunde eliminiert werden. Aus den ermittelten Daten wurde eine spezifische Abbaugeschwindigkeitskonstante der RNIP für PCE von $3,85 \cdot 10^{-5} \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ermittelt.

Das Ergebnis der durchgeführten Untersuchung zum Einfluss der Vorbehandlungen Gefriertrocknen und Dispergieren auf die Reaktivität konnte keine Abhängigkeit belegen. Allerdings wurde dieser Batchversuch mit einem Gesamtansatz durchgeführt und so ist das ermittelte Ergebnis in weiteren Versuchen mit Einzelansätzen zu überprüfen. Sollte sich das Ergebnis bestätigen, kann daraus abgeleitet werden, dass eine Nano-Eisen-Suspension vor der Injektion dispergiert werden sollte. Da das Dispergieren die Agglomeration der einzelnen Partikel während der Lagerung weitgehend rückgängig machen kann, führt es dadurch zu besseren Transporteigenschaften der Partikel.

Der deutliche Rückgang des Anteils an elementarem Eisen der RNIP von 11,7 Gew.-% nach der Produktion auf 7,2 Gew.-% der Suspension nach 230 Tagen Lagerung bei einem pH-Wert von 12,2 belegt, dass auch bei hohen pH-Werten anaerobe Korrosionsvorgänge ablaufen. Während der Lagerung bei einem pH-Wert

von 12,2 wurden in 230 Tagen etwa 40 % des elementaren Eisens abgebaut. In einer pH-neutralen Umgebung wird innerhalb weniger Tage sämtliches elementares Eisen verbraucht. Dies bedeutet, dass bei einer künstlichen Erhöhung des pH-Werts im Aquifer über einen Zeitraum von mehr als einem halben Jahr etwa 60 % des eingebrachten elementaren Eisens für den Schadstoffabbau zur Verfügung stehen. Daraus lässt sich ableiten, dass die eingesetzte Nano-Eisen-Masse bei einer Sanierung aufgrund der anaeroben Korrosion um mindestens 40 % über der stöchiometrisch benötigten Masse liegen sollte. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Lagerung von RNIP zwei negative Aspekte mit sich bringt: Die Agglomeration der Partikel und den Verbrauch von elementarem Eisen durch anaerobe Korrosion. Daher ist darauf zu achten, dass RNIP immer möglichst frisch injiziert werden, da eine Vorbehandlung vor Ort (Dispergierung) zwar die Agglomeration weitestgehend rückgängig machen kann, nicht jedoch den Abbau durch anaerobe Korrosion. Gerade bezüglich der Effizienz einer Sanierung ist es wünschenswert, die Partikel mit einem möglichst großen Anteil an elementarem Eisen in den Boden einzubringen.

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 immer in Konkurrenz zueinander. Die Langzeitstabilität ist also umso größer je weniger Korrosion stattfindet.

Haupteinflussparameter auf die anaerobe Korrosion bei elementarem Eisen ist der pH-Wert. Durch die Entstehung von Hydroxidionen bei der anaeroben Korrosion wird der pH-Wert in einem stationären System ohne Grundwasserströmung, wie es bei den Batchversuchen der Fall war, weiter erhöht und so die Korrosion verlangsamt. So ist es zu erklären, dass bei den Batchversuchen zur Untersuchung der Langzeitstabilität nur bei den Ansätzen mit hohen Eisenkonzentrationen ein deutlicher Schadstoffabbau stattgefunden hat. Bei den Ansätzen mit geringen Eisenkonzentrationen wurde durch die Verdünnung der Nano-Eisen-Suspension mit Wasser der pH-Wert gesenkt und das elementare Eisen korrodierte innerhalb weniger Tage. Bei hohen Eisenkonzentrationen korrodierte ebenfalls ein Teil des elementaren Eisens, allerdings wurde dadurch auch der pH-Wert wieder erhöht, die Korrosion verlangsamt und es stand immer noch genug elementares Eisen zur Verfügung, um über einen Zeitraum von mehr als 100 Tagen den Schadstoff abzubauen.

Bei den Säulenversuchen wurden die Säulen kontinuierlich mit Wasser durchströmt und somit der vorliegende pH-Wert vor allem im vorderen Teil der Säulen auf neutralem Niveau stabilisiert. Daher wurde der pH-Wert nicht erhöht und die anaerobe Korrosion nicht verlangsamt. Dies führte zu einer massiven Wasserstoffbildung in den ersten Wochen. Daraus wurde geschlossen, dass die Nano-Eisen-Partikel in kontinuierlich durchströmter und dadurch neutraler Umgebung nicht langzeitstabil sind. Die Wasserstoffbildung konnte bei den Batchversuchen nicht beobachtet werden, da sich in den Versuchsfラスchen immer genug Luftvolumen befand, in das der Wasserstoff entweichen konnte. Bei den Säulenversuchen hingegen zeigte sich die Wasserstoffbildung sehr deutlich, da der entstandene Wasserstoff aus dem geschlossenen System nicht entweichen konnte. Teilweise war die Wasserstoffbildung so groß, dass das Wasser für einige Stunden aus dem Auslaufschlauch verdrängt wurde. Durch die Wasserstoffbildung wurden die durchflossene Querschnittsfläche und somit auch die Kontaktfläche zwischen elementarem Eisen und dem Schadstoff verringert. Dies führte zu einer größeren Fließgeschwindigkeit und der Ausbildung präferierter Fließpfade. Gerade bei diesen Fließpfaden war das elementare Eisen besonders schnell durch anaerobe Korrosion verbraucht, so dass der Schadstoffabbau zusätzlich reduziert wurde. Aufgrund der starken Wasserstoffbildung konnten die Säulenversuche nicht bis zum Erreichen eines konstanten Zustandes durchgeführt werden und mussten vorher abgebrochen werden. Daher konnten mit dem bisherigen Versuchsaufbau bei den Säulenversuchen auch keine Abbaukonstanten ermittelt werden.

Die geringe PCE-Konzentration im Auslauf der Kontrollsäule für die Ermittlung des Blindwertes der Anlage, die maximal etwa 20 % der Zulaufkonzentration betrug, war auf zwei Gründe zurückzuführen. Zum einen wurde der Schadstoff retardiert transportiert, was eine Verlangsamung des Transports und des Anstiegs der Konzentration im Auslauf nach sich zog. Zum anderen diffundierte wahrscheinlich PCE durch die Teflonschläuche aufgrund der Porosität von Teflon und den sehr niedrigen Fließgeschwindigkeiten.

Da alle anderen Säulen identischen Bedingungen ausgesetzt waren, sind diese Gründe ebenfalls für die geringen Schadstoffkonzentrationen im Auslauf der Messsäulen anzuführen. Zusätzlich dampfte das PCE vermutlich, ähnlich wie bei den Batchversuchen, in den durch die Wasserstoffbildung entstandenen Gasraum innerhalb der Säule bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes, aus. Die PCE-Konzentrationen im Ablauf der Messsäulen lagen allerdings noch niedriger als bei der Kontrollsäule (höchstens 10 % der Zulaufkonzentration). Diese weitere Reduktion des Schadstoffgehaltes spricht ebenso wie die erhöhte Chlorid-Konzentration und der Nachweis des Zwischenabbauproduktes TCE für einen Schadstoffabbau durch die anwesenden Nano-Eisen-Partikel. So konnte trotz der starken anaeroben Korrosion und der oben genannten reduzierten Kontaktfläche zwischen Schadstoff und Eisen mit den durchgeführten Säulenversuchen ein Abbau nachgewiesen werden.

Mit der in dieser Arbeit verwendeten zerstörungsfreien Eisenbestimmung sollte der Verbrauch an elementarem Eisen während des Abbaus ermittelt werden. Das Verfahren konnte zwar die Eisenverteilung innerhalb der Säulen nach der Injektion bestimmen. Aufgrund des Abbruchs der Versuche konnten nur wenige Daten ermittelt werden. Die gewonnenen Messdaten konnten allerdings nicht zeigen, ob das Verfahren empfindlich genug ist, um den Verbrauch an Eisen exakt zu quantifizieren. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Kalibrierung mit Eisenspänen anstatt mit Nano-Eisen-Suspension durchgeführt worden war. Für eine abschließende Bewertung dieses Messverfahrens sind weitere Untersuchungen notwendig.

Damit im Falle einer Sanierung der Aquifer nicht durch den entstehenden Wasserstoff verstopft und die relative Permeabilität von Wasser verkleinert wird, musste die anaerobe Korrosion reduziert werden. Daher wurde nach einer Möglichkeit gesucht, den pH-Wert in den Säulen bei der Durchströmung zu erhöhen und dadurch die anaerobe Korrosion zu reduzieren. In einem weiteren Säulenversuch wurde gezeigt, dass dies durch die Zugabe von Weißkalkhydrat zur Nano-Eisen-Suspension während der Injektion erreicht werden konnte. Dabei wurde soviel Weißkalkhydrat zugegeben, dass die Löslichkeit im injizierten Volumen weit überschritten wurde und der überschüssige Kalk mit in die Säule transportiert wurde. Dieser konnte sich beim späteren Durchströmen der Säulen nach und nach im Wasser lösen und sorgte so für einen konstant hohen pH-Wert, was die anaerobe Korrosion deutlich reduzierte.

Mit den erzielten Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass das untersuchte Verfahren der Sanierung mit einer durch die Injektion von Nano-Eisen-Partikeln aufgebauten reaktiven Zone Potential hat. Allerdings besteht noch großer Forschungsbedarf bezüglich der Reaktivität und Langzeitstabilität bis zur Feldtauglichkeit. Der folgende Ausblick zeigt, welche Fragen noch geklärt werden müssen.

8 **Ausblick**

Bei der Verwendung von Nano-Eisen-Suspension zur Errichtung einer injizierten, reaktiven Zone für die Sanierung von LCKW-kontaminierten Grundwässern handelt es sich um eine neue Vorgehensweise. Mit den durchgeführten Versuchen konnten zwar einige Aussagen bezüglich Reaktivität und Langzeitstabilität der Nano-Eisen-Partikel gemacht werden. Dennoch gibt es noch viele 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. 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. Weiter wäre für eine optimierte Auswertung sinnvoll bei allen Versuchen regelmäßig die Parameter PCE, Chlorid, pH-Wert und falls möglich die Konzentrationen aller bestimmbarer Zwischen- und Endprodukte zu bestimmen.

Da sich im Verlauf dieser Arbeit in den Batchversuchen herausgestellt hat, dass das Versuchsprinzip mit Gesamtansatz nicht für die Bestimmung von Reaktivitäten geeignet ist, müssen alle in dieser Arbeit mit diesem Versuchsprinzip ermittelten Ergebnisse überprüft werden. Dazu zählt insbesondere die Unabhängigkeit der Reaktivität von den Vorbehandlungen Gefriertrocknen und Dispergieren. Im Rahmen dieser Diplomarbeit 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 dieser Batchversuche durchgeführt werden, um die Ergebnisse zu vergleichen und den in dieser Arbeit bestimmten Wert zu verifizieren oder gegebenenfalls zu korrigieren.

Da die anaerobe Korrosion maßgeblich vom pH-Wert abhängt, ist das Ausmaß der Korrosion von Nano-Eisen-Partikeln bei verschiedenen pH-Werten in Batchversuchen genauer zu untersuchen. Damit der pH-Wert durch die Korrosion nicht beeinflusst wird kann mit pH-Puffern gearbeitet werden. Im Hinblick auf eine standortspezifische Langzeitstabilität und mögliche Konkurrenzreaktionen im Sanierungsfall können zusätzlich Versuche mit standorteigenem Grundwasser durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen vermuten, dass die Langzeitstabilität in natürlicherweise kalkhaltigem Wasser größer ist als in kalkarmem Wasser.

Nach den Erfahrungen bei den Säulenversuchen wurde auch in einem Batchversuch nach einer Möglichkeit gesucht, den pH-Wert durch Kalkzugabe zu erhöhen und so die anaerobe Korrosion zu verringern. Durch die Zugabe verschiedener Kalkformulierungen, die unterschiedliche pH-Werte zur Folge haben, wurde nach einem Optimum für die Konkurrenz von Korrosion und Schadstoffabbau gesucht. Da

dieser Versuch beim vorgeschriebenen Abgabetermin dieser Diplomarbeit noch nicht beendet war, konnten diese Ergebnisse in dieser Arbeit nicht mehr berücksichtigt werden.

In den durchgeführten Säulenversuchen wurde bereits gezeigt, dass die Zugabe von Kalk während der Injektion die Langzeitstabilität erhöht. Es wurde jedoch nicht untersucht, ob die Beimischung von Kalk die Transporteigenschaften der Nano-Eisen-Partikel negativ beeinflusst. Dies wäre für den Aufbau einer injizierten, reaktiven Zone nicht wünschenswert und muss in weiteren Versuchen untersucht werden.

Um weitere Säulenversuche durchzuführen, muss der bestehende Versuchsstand weiter optimiert werden, insbesondere im Hinblick auf die sehr geringe PCE-Konzentration im Ablauf der Kontrollsäule für die Blindwertermittlung der Anlage. Um das Diffundieren von PCE durch die verwendeten Teflonschläuche zu verhindern, könnten diese durch Edelstahlkapillaren ersetzt werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Probenahmestellen direkt in die Säulenstopfen zu integrieren und so eine größere Sicherheit über die Konzentrationsänderungen innerhalb der Säule zu bekommen.

Da im Rahmen dieser Arbeit keine Zahlenwerte für die Reaktivität und Langzeitstabilität in Säulenversuchen ermittelt werden konnten, sind weitere Versuche notwendig. Dies kann jedoch nur bei einer längeren Versuchsdauer als in dieser Arbeit erreicht werden. Da die Versuche in dieser Arbeit aufgrund der Wasserstoffbildung abgebrochen werden mussten, muss diese zuvor reduziert werden, um eine längere Versuchsdauer zu erreichen. Es wurde gezeigt, dass die Zugabe von Kalk eine Möglichkeit der Reduktion bietet. Es kommen in Laborversuchen jedoch auch andere Möglichkeiten wie der Einsatz von pH-Puffern in Betracht.

Im Ausblick wurde eine Übersicht über einige noch zu beantwortende Fragen gegeben. Die Feldtauglichkeit der untersuchten Sanierungsmethode hängt jedoch nicht nur von der Reaktivität und Langzeitstabilität der Nano-Eisen-Partikel ab. Gerade die Transportreichweite der Partikel bei einer Injektion in einen Brunnen ist eine Größe, die wesentlich den Aufwand bei der Installation einer injizierten, reaktiven Zone beeinflusst. So müssen für die abschließende Beurteilung bezüglich des Einsatzes dieser Sanierungsmethode in der Praxis noch Fragen in anderen Bereichen beantwortet werden.

Anhang

Messdaten des Batchversuchs N13-N16

Tabelle 8.1: Messdaten des Ansatzes N13

N13					
Probe	Zeit [min]	Zeit [h]	PCE- Konzentration [mg/l]	relative PCE- Konzentration [-]	Minderbefund
N130	0	0,00	2,87	1,00	
N131	5	0,08	2,08	0,72	X
N132	15	0,25	2,18	0,76	
N133	30	0,50	1,39	0,48	X
N134	60	1,00	1,66	0,58	
N135	120	2,00	1,15	0,40	X
N136	240	4,00	1,00	0,35	X
N137	360	6,00	1,39	0,48	
N138	1410	23,50	0,85	0,30	
N139	1575	26,25	0,78	0,27	
N1310	1735	28,92	0,55	0,19	X
N1311	2835	47,25	0,52	0,18	
N1312	3150	52,50	0,01	0,00	X
N1313	4240	70,67	0,28	0,10	
N1314	4400	73,33	0,24	0,08	

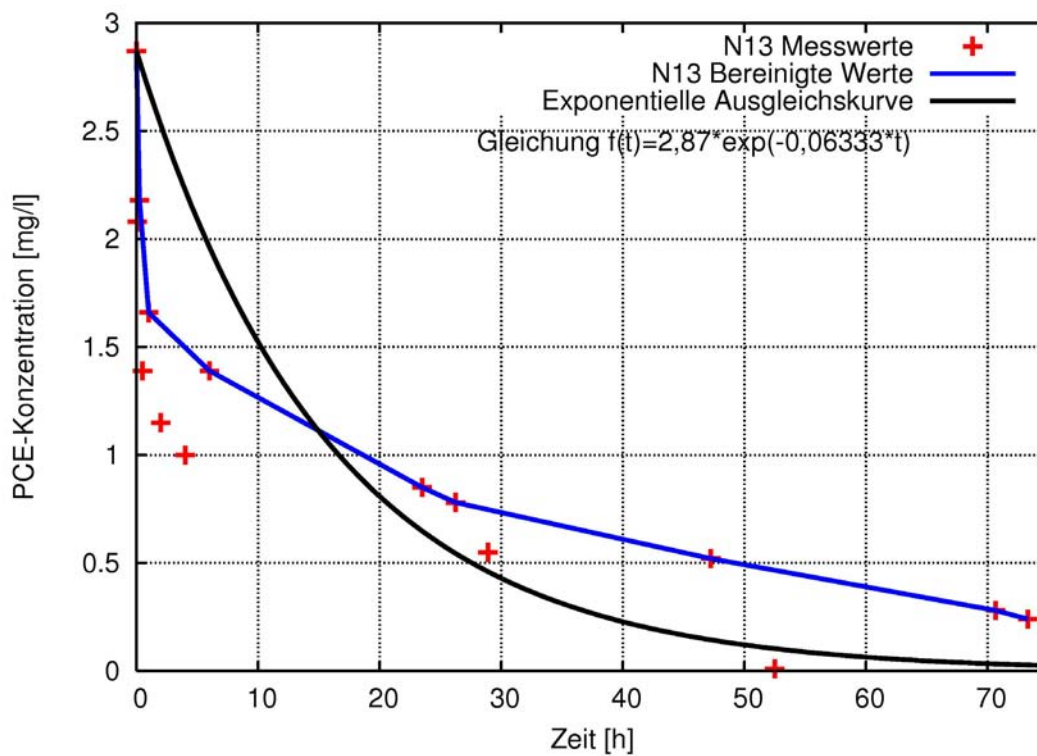


Abbildung 8.1: PCE-Konzentrationsverlauf des Ansatzes N13

Tabelle 8.2: Messdaten des Ansatzes N14

N14					
Probe	Zeit [min]	Zeit [h]	PCE- Konzentration [mg/l]	relative PCE- Konzentration [-]	Minderbefund
N140	0	0,00	2,36	1,00	
N141	5	0,08	2,27	0,96	
N142	15	0,25	1,98	0,84	
N143	30	0,50	1,70	0,72	
N144	60	1,00	1,51	0,64	
N145	120	2,00	1,28	0,54	
N146	240	4,00	0,08	0,03	X
N147	360	6,00	0,42	0,18	X
N148	1410	23,50	0,83	0,35	
N149	1575	26,25	0,25	0,11	X
N1410	1735	28,92	0,46	0,20	
N1411	2835	47,25	0,05	0,02	X
N1412	3150	52,50	0,40	0,17	
N1413	4240	70,67	0,20	0,09	X
N1414	4400	73,33	0,21	0,09	

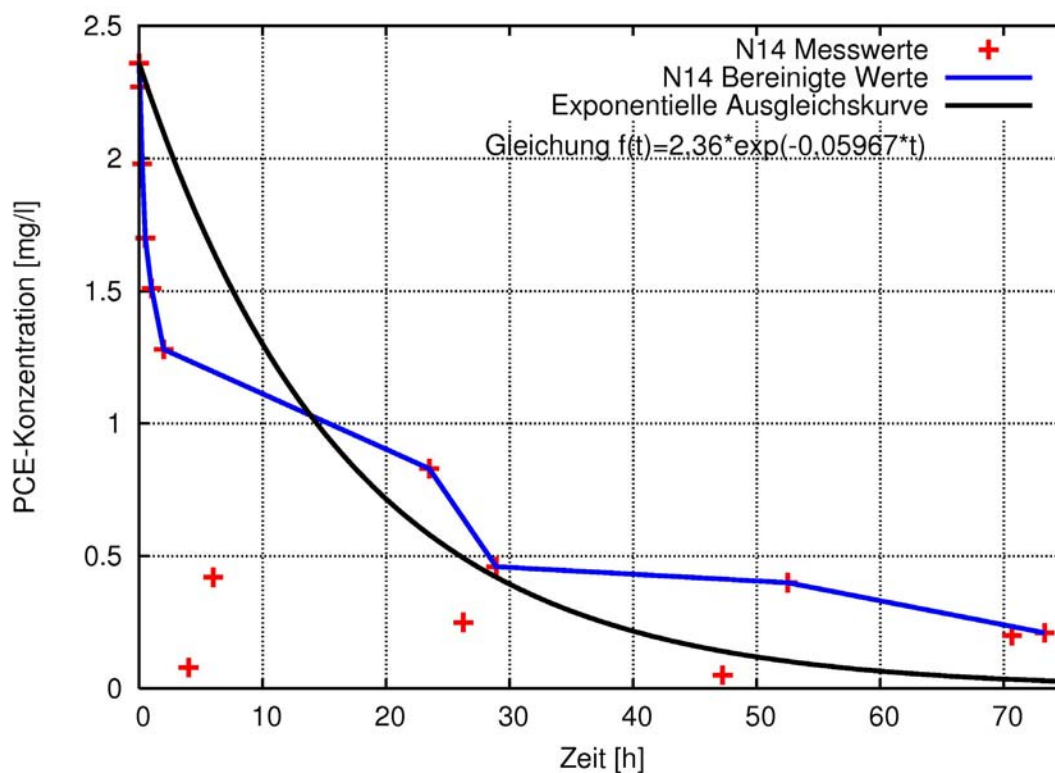


Abbildung 8.2: PCE-Konzentrationsverlauf des Ansatzes N14

Tabelle 8.3: Messdaten des Ansatzes N15

N15					
Probe	Zeit [min]	Zeit [h]	PCE-Konzentration [mg/l]	relative PCE-Konzentration [-]	Minderbefund
N150	0	0,00	2,08	1,00	
N151	5	0,08	1,74	0,84	
N152	15	0,25	0,58	0,28	X
N153	30	0,50	0,34	0,16	X
N154	60	1,00	1,29	0,62	
N155	120	2,00	0,89	0,43	X
N156	240	4,00	0,85	0,41	X
N157	390	6,50	1,08	0,52	
N158	1455	24,25	0,13	0,06	X
N159	1620	27,00	0,66	0,32	
N1510	1780	29,67	0,57	0,28	
N1511	2880	48,00	0,32	0,15	
N1512	3195	53,25	0,03	0,02	X
N1513	4285	71,42	0,21	0,10	
N1514	4445	74,08	0,18	0,09	

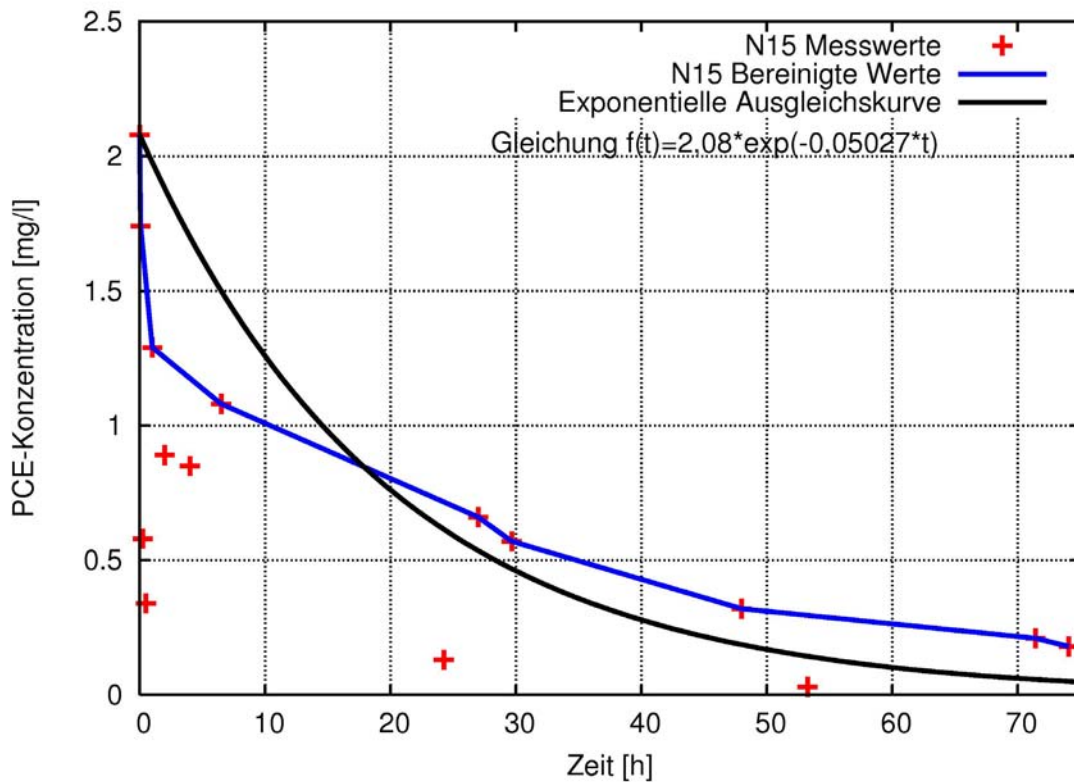


Abbildung 8.3: PCE-Konzentrationsverlauf des Ansatzes N15

Tabelle 8.4: Messdaten des Ansatzes N16

N16					
Probe	Zeit [min]	Zeit [h]	PCE-Konzentration [mg/l]	relative PCE-Konzentration [-]	Minderbefund
N160	0	0,00	2,50	1,00	
N161	5	0,08	2,20	0,88	
N162	15	0,25	1,69	0,68	X
N163	30	0,50	1,41	0,56	X
N164	60	1,00	1,82	0,73	
N165	120	2,00	0,86	0,35	X
N166	240	4,00	1,00	0,40	
N167	390	6,50	0,71	0,29	
N168	1455	24,25	0,39	0,15	X
N169	1620	27,00	0,25	0,10	X
N1610	1780	29,67	0,39	0,16	
N1611	2880	48,00	0,35	0,14	
N1612	3195	53,25	0,16	0,07	X
N1613	4285	71,42	0,25	0,10	
N1614	4445	74,08	0,13	0,05	

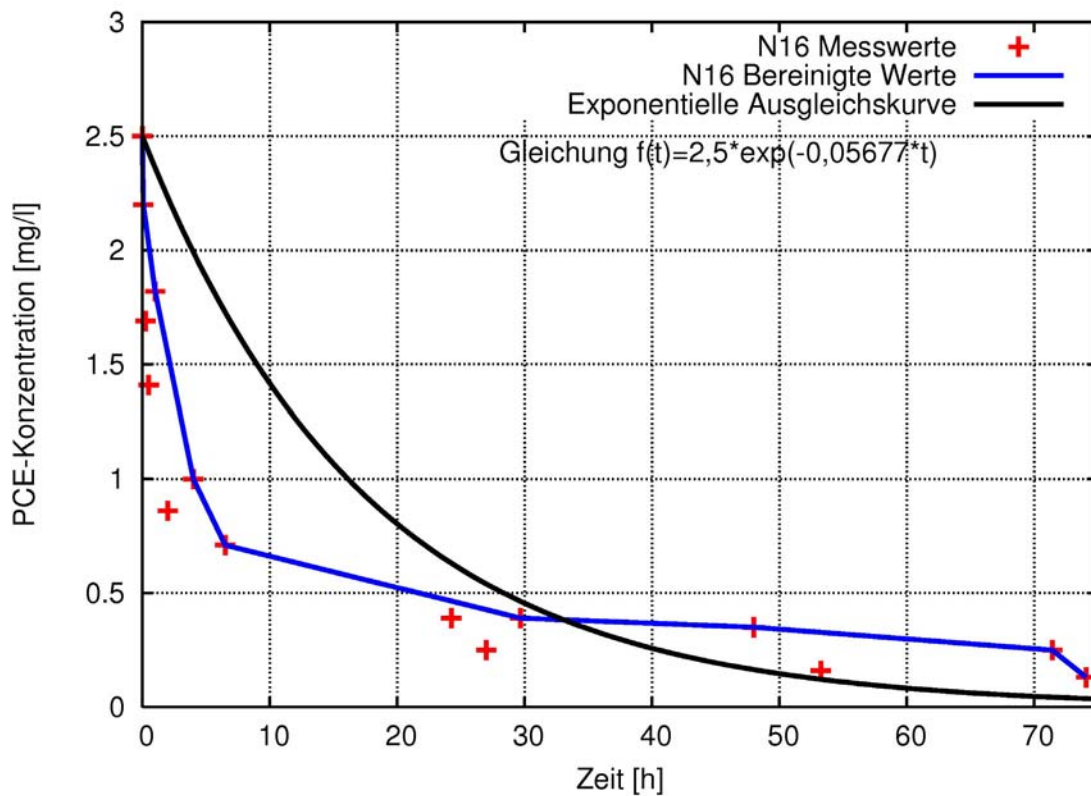


Abbildung 8.4: PCE-Konzentrationsverlauf des Ansatzes N16

Messdaten des Batchversuchs LP10EX

Tabelle 8.5: Messdaten des Ansatzes LP10E0

LP10E0					
Probe	Zeit [min]	Zeit [h]	PCE- Konzentration [mg/l]	relative PCE- Konzentration [-]	Minderbefund
LP10E0-0	0	0	12,15	1,00	
LP10E0-1	15	0,25	11,79	0,97	
LP10E0-2	30	0,5	11,51	0,95	
LP10E0-3	60	1	10,65	0,88	X
LP10E0-4	120	2	10,77	0,89	X
LP10E0-5	240	4	11,25	0,93	
LP10E0-6	360	6	8,84	0,73	X
LP10E0-7	1428	23,8	10,66	0,88	
LP10E0-8	3085	51,4	10,13	0,83	
LP10E0-9	7365	123	9,64	0,79	
LP10E0-10	8740	146	8,43	0,69	X
LP10E0-11	10146	169	8,02	0,66	X
LP10E0-12	11591	193	8,49	0,70	X
LP10E0-13	13200	220	7,74	0,64	X
LP10E0-14	16136	269	8,6	0,71	

Tabelle 8.6: Messdaten des Ansatzes LP10E10

LP10E10					
Probe	Zeit [min]	Zeit [h]	PCE- Konzentration [mg/l]	relative PCE- Konzentration [-]	Minderbefund
LP10E10-0	0	0	9,29	0,75	X
LP10E10-1	15	0,25	12,4	1,00	
LP10E10-2	30	0,5	11,75	0,95	
LP10E10-3	60	1	11,06	0,89	
LP10E10-4	120	2	10,72	0,86	
LP10E10-5	240	4	8,96	0,72	X
LP10E10-6	360	6	10,47	0,84	
LP10E10-7	1428	23,8	8,74	0,70	X
LP10E10-8	3085	51,4	9,16	0,74	
LP10E10-9	7365	123	8,41	0,68	
LP10E10-10	8740	146	7,72	0,62	
LP10E10-11	10146	169	5,22	0,42	X
LP10E10-12	11591	193	7,48	0,60	
LP10E10-13	13200	220	7,48	0,60	
LP10E10-14	16136	269	7,23	0,58	

Tabelle 8.7: Messdaten des Ansatzes LP10E20

LP10E20					
Probe	Zeit	Zeit	PCE-Konzentration	relative PCE-Konzentration	Minderbefund
	[min]	[h]	[mg/l]	[-]	
LP10E20-0	0	0	10,09	0,89	X
LP10E20-1	15	0,25	11,35	1,00	
LP10E20-2	30	0,5	11,35	1,00	
LP10E20-3	60	1	11,3	1,00	
LP10E20-4	120	2	9,55	0,84	X
LP10E20-5	240	4	11,06	0,97	
LP10E20-6	360	6	9,46	0,83	X
LP10E20-7	1428	23,8	9,54	0,84	
LP10E20-8	3085	51,4	9,4	0,83	
LP10E20-9	7365	123	8,94	0,79	
LP10E20-10	8740	146	8,04	0,71	X
LP10E20-11	10146	169	8,14	0,72	X
LP10E20-12	11591	193	8,47	0,75	
LP10E20-13	13200	220	7,3	0,64	X
LP10E20-14	16136	269	7,78	0,69	

Tabelle 8.8: Messdaten des Ansatzes LP10E50

LP10E50					
Probe	Zeit	Zeit	PCE-Konzentration	relative PCE-Konzentration	Minderbefund
	[min]	[h]	[mg/l]	[-]	
LP10E50-0	0	0	12,64	1,00	
LP10E50-1	15	0,25	11,45	0,91	X
LP10E50-2	30	0,5	11,63	0,92	
LP10E50-3	60	1	10,99	0,87	
LP10E50-4	120	2	10,88	0,86	
LP10E50-5	240	4	10,2	0,81	X
LP10E50-6	360	6	10,33	0,82	X
LP10E50-7	1428	23,8	10,67	0,84	
LP10E50-8	3085	51,4	9,3	0,74	
LP10E50-9	7365	123	6,39	0,51	X
LP10E50-10	8740	146	7,67	0,61	X
LP10E50-11	10146	169	7,58	0,60	X
LP10E50-12	11591	193	7,92	0,63	
LP10E50-13	13200	220	7,57	0,60	X
LP10E50-14	16136	269	7,95	0,63	

Tabelle 8.9: Messwerte des Ansatzes LP10E100

LP10E100					
Probe	Zeit	Zeit	PCE-Konzentration	relative PCE-Konzentration	Minderbefund
	[min]	[h]	[mg/l]	[-]	
LP10E100-0	0	0	11,98	1,00	
LP10E100-1	15	0,25	11,6	0,97	
LP10E100-2	30	0,5	11,52	0,96	
LP10E100-3	60	1	11,18	0,93	
LP10E100-4	120	2	8,54	0,71	X
LP10E100-5	240	4	11,11	0,93	
LP10E100-6	360	6	10,3	0,86	
LP10E100-7	1428	23,8	10,08	0,84	
LP10E100-8	3085	51,4	8,72	0,73	
LP10E100-9	7365	123	6,45	0,54	X
LP10E100-10	8740	146	7,77	0,65	X
LP10E100-11	10146	169	6,83	0,57	X
LP10E100-12	11591	193	8,03	0,67	
LP10E100-13	13200	220	7,73	0,65	
LP10E100-14	16136	269	7,18	0,60	

Tabelle 8.10: Messdaten des Ansatzes LP10E1K

LP10E1K					
Probe	Zeit	Zeit	PCE-Konzentration	relative PCE-Konzentration	Minderbefund
	[min]	[h]	[mg/l]	[-]	
LP10E1K-0	0	0	12	1,00	
LP10E1K-1	15	0,25	10,07	0,84	X
LP10E1K-2	30	0,5	11,23	0,94	
LP10E1K-3	60	1	10,81	0,90	X
LP10E1K-4	120	2	11,11	0,93	
LP10E1K-5	240	4	9,36	0,78	X
LP10E1K-6	360	6	9,64	0,80	
LP10E1K-7	1428	23,8	7,02	0,59	
LP10E1K-8	3085	51,4	6,99	0,58	
LP10E1K-9	7365	123	6,1	0,51	
LP10E1K-10	8740	146	4,75	0,40	X
LP10E1K-11	10146	169	3,98	0,33	X
LP10E1K-12	11591	193	3,87	0,32	X
LP10E1K-13	13200	220	2,74	0,23	X
LP10E1K-14	16136	269	5,47	0,46	

Messdaten des Batchversuchs P1KEX

Tabelle 8.11: Messdaten des Ansatzes P1KE250

P1KE250							bei Probenahme
Versuchsdauer	Probe	Volumen	TCE- Konzentration	PCE- Konzentration	Chlorid- Konzentration	Masse Chlorid	entferntes Chlorid
in Tagen		[ml]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg]	[mg]
0	P1KE250_0	1000	0,03	0,5	-		
0	P1KE250_1	988	n.n.	0,5	-		
0	P1KE250_2	976	n.n.	1,4	-		
0	P1KE250_3	964	n.n.	1,8	-		
0	P1KE250_4	952	n.n.	2,7	-		
0	P1KE250_5	940	n.n.	3,9	-		
0	P1KE250_6	928	n.n.	4,2	7,0	6,5	0,1
1	P1KE250_7	916	0,03	51,9	-		0,4
2	P1KE250_8	854	0,04	98,6	8,0	6,8	0,5
3	P1KE250_9	792	0,03	96,4	-		0,5
4	P1KE250_10	730	0,03	125,1	13,0	9,5	0,8
5	P1KE250_11	668	0,03	150,2	-		0,8
6	P1KE250_12	606	0,03	135,5	8,0	4,8	0,5
7	P1KE250_13	544	0,03	137,2	-		0,5
8	P1KE250_14	482	0,04	152,1	7,0	3,4	
9	P1KE250_15	1000	0,02	98,5	-		0,3
10	P1KE250_16	963	n.n.	132,7	-		0,3
11	P1KE250_17	926	n.n.	147,6	7,9	7,3	0,3
14	P1KE250_18	889	n.n.	133,7	7,8	7,0	0,3
15	P1KE250_19	852	n.n.	123,9	-		0,3
16	P1KE250_20	815	n.n.	121,2	-		0,3
17	P1KE250_21	778	n.n.	128,6	<7		0,3
18	P1KE250_22	741	n.n.	112,9	-		0,3
21	P1KE250_23	704	n.n.	136,5	<7		0,3
29	P1KE250_24	667	n.n.	140,2	7,8	5,2	0,3
44	P1KE250_25*	630	-	187,4	8,6	5,4	0,3
66	P1KE250_26	593	n.n.	144,7	<7		0,2
88	P1KE250_27	571	-	108,5	7,9	4,5	
							Summe
						Gesamtsumme	7,5
						12,0	

*defekte Pumpe bei HPLC

Anhang

Tabelle 8.12: Messdaten des Ansatzes P1KE500

P1KE500							bei Probenahme entferntes
			TCE-	PCE-	Chlorid-		
Versuchsdauer in Tagen	Probe	Volumen [ml]	Konzentration [mg/l]	Konzentration [mg/l]	Konzentration [mg/l]	Masse Chlorid [mg]	Chlorid [mg]
0	P1KE500_0	1000	n.n.	0,1	-		
0	P1KE500_1	988	n.n.	0,9	-		
0	P1KE500_2	976	n.n.	0,9	-		
0	P1KE500_3	964	n.n.	1,4	-		
0	P1KE500_4	952	n.n.	2,3	-		
0	P1KE500_5	940	n.n.	3,5	-		
0	P1KE500_6	928	n.n.	5,4	7,0	6,5	0,1
1	P1KE500_7	916	0,04	72,2	-		0,4
2	P1KE500_8	854	0,14	106,7	12,0	10,2	0,7
3	P1KE500_9	792	0,20	136,8	-		0,7
4	P1KE500_10	730	0,21	134,8	14,0	10,2	0,9
5	P1KE500_11	668	0,21	141,6	-		0,9
6	P1KE500_12	606	0,24	166,1	11,0	6,7	0,7
7	P1KE500_13	544	0,23	118,5	-		0,7
8	P1KE500_14	482	0,21	146,8	12,0	5,8	
9	P1KE500_15	1000	0,13	100,9	-		0,4
10	P1KE500_16	963	0,09	113,7	-		0,4
11	P1KE500_17	926	0,09	105,5	8,1	7,5	0,3
14	P1KE500_18	889	0,11	131,1	7,9	7,0	0,3
15	P1KE500_19	852	0,11	125,7	-		0,3
16	P1KE500_20	815	0,08	120,6	-		0,3
17	P1KE500_21	778	0,08	133,5	8,1	6,3	0,3
18	P1KE500_22	741	0,07	124,2	-		0,3
21	P1KE500_23	704	0,09	153,6	7,7	5,4	0,3
29	P1KE500_24	667	0,06	152,3	8,4	5,6	0,3
44	P1KE500_25*	630	-	181,7	10,7	6,8	0,4
66	P1KE500_26	593	n.n.	148,6	9,9	5,8	0,2
88	P1KE500_27	571	-	116,0	8,1	4,6	
							Summe
						Gesamtsumme	9,0
						13,6	

*defekte Pumpe bei HPLC

Anhang

Tabelle 8.13: Messdaten des Ansatzes P1KE1K

P1KE1K							bei Probenahme
			TCE-	PCE-	Chlorid-		entferntes
Versuchsdauer	Probe	Volumen	Konzentration	Konzentration	Konzentration	Masse Chlorid	Chlorid
in Tagen		[ml]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg]	[mg]
0	P1KE1K_0	1000	n.n.	0,8	-		
0	P1KE1K_1	988	n.n.	1,3	-		
0	P1KE1K_2	976	n.n.	0,7	-		
0	P1KE1K_3	964	n.n.	1,5	-		
0	P1KE1K_4	952	n.n.	3,1	-		
0	P1KE1K_5	940	n.n.	1,6	-		
0	P1KE1K_6	928	n.n.	4,0	9,0	8,4	0,1
1	P1KE1K_7	916	0,04	47,5	-		0,6
2	P1KE1K_8	854	0,08	73,2	13,0	11,1	0,8
3	P1KE1K_9	792	0,17	141,2	-		0,8
4	P1KE1K_10	730	0,18	135,4	12,0	8,8	0,7
5	P1KE1K_11	668	0,19	146,3	-		0,7
6	P1KE1K_12	606	0,21	130,8	12,0	7,3	0,7
7	P1KE1K_13	544	0,20	132,4	-		0,7
8	P1KE1K_14	482	0,18	132,6	13,0	6,3	
9	P1KE1K_15	1000	0,11	98,2	-		0,5
10	P1KE1K_16	963	0,10	119,9	-		0,5
11	P1KE1K_17	926	0,09	118,8	8,7	8,0	0,3
14	P1KE1K_18	889	0,10	149,6	8,7	7,7	0,3
15	P1KE1K_19	852	0,10	151,6	-		0,3
16	P1KE1K_20	815	0,07	109,0	-		0,3
17	P1KE1K_21	778	0,08	127,1	8,2	6,4	0,3
18	P1KE1K_22	741	0,08	129,2	-		0,3
21	P1KE1K_23	704	0,07	152,7	8,9	6,3	0,3
29	P1KE1K_24	667	0,05	153,4	9,1	6,1	0,3
44	P1KE1K_25*	630	-	190,5	11,9	7,5	0,4
66	P1KE1K_26	593	n.n.	148,9	10,8	6,4	0,2
88	P1KE1K_27	571	-	108,1	10,6	6,1	
							Summe
						Gesamtsumme	9,4
						15,5	

*defekte Pumpe bei HPLC

Anhang

Tabelle 8.14: Messdaten des Ansatzes P1KE2K

P1KE2K							bei Probenahme
			TCE-	PCE-	Chlorid-		entferntes
Versuchsdauer	Probe	Volumen	Konzentration	Konzentration	Konzentration	Masse Chlorid	Chlorid
in Tagen		[ml]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg]	[mg]
0	P1KE2K_0	1000	n.n.	0,5	-		
0	P1KE2K_1	988	n.n.	0,7	-		
0	P1KE2K_2	976	n.n.	0,9	-		
0	P1KE2K_3	964	n.n.	0,9	-		
0	P1KE2K_4	952	n.n.	2,3	-		
0	P1KE2K_5	940	n.n.	2,3	-		
0	P1KE2K_6	928	n.n.	4,1	7,0	6,5	0,1
1	P1KE2K_7	916	0,07	64,0	-		0,4
2	P1KE2K_8	854	0,11	116,5	24,0	20,5	1,5
3	P1KE2K_9	792	0,19	145,6	-		1,5
4	P1KE2K_10	730	0,33	117,3	35,0	25,6	2,2
5	P1KE2K_11	668	0,25	70,6	-		2,2
6	P1KE2K_12	606	0,19	51,2	32,0	19,4	2,0
7	P1KE2K_13	544	0,25	69,8	-		2,0
8	P1KE2K_14	482	0,27	82,6	41,0	19,8	
9	P1KE2K_15	1000	0,23	88,0	-		1,5
10	P1KE2K_16	963	0,22	116,1	-		1,5
11	P1KE2K_17	926	0,20	114,8	18,1	16,7	0,7
14	P1KE2K_18	889	0,27	148,2	18,1	16,1	0,7
15	P1KE2K_19	852	0,24	127,5	-		0,7
16	P1KE2K_20	815	0,16	96,2	-		0,7
17	P1KE2K_21	778	0,18	97,4	18,5	14,4	0,7
18	P1KE2K_22	741	0,17	114,1	-		0,7
21	P1KE2K_23	704	0,22	133,2	18,6	13,1	0,7
29	P1KE2K_24	667	0,13	130,6	19,7	13,1	0,7
44	P1KE2K_25*	630	-	169,5	23,2	14,6	0,9
66	P1KE2K_26	593	0,07	135,6	24,4	14,4	0,5
88	P1KE2K_27	571	-	103,5	22,1	12,6	
							Summe
						Gesamtsumme	21,7
						34,3	

* defekte Pumpe bei HPLC

Anhang

Tabelle 8.15: Messdaten des Ansatzes P1KE5K

P1KE5K							bei Probenahme entferntes
			TCE- Konzentration	PCE- Konzentration	Chlorid- Konzentration	Masse Chlorid	Chlorid
Versuchsdauer in Tagen	Probe	Volumen [ml]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg]	[mg]
0	P1KE5K_0	1000	n.n.	0,2	-		
0	P1KE5K_1	988	n.n.	0,5	-		
0	P1KE5K_2	976	n.n.	0,2	-		
0	P1KE5K_3	964	n.n.	0,5	-		
0	P1KE5K_4	952	n.n.	1,4	-		
0	P1KE5K_5	940	n.n.	0,8	-		
0	P1KE5K_6	928	n.n.	1,8	7,0	6,5	0,1
1	P1KE5K_7	916	0,02	3,4	-		0,4
2	P1KE5K_8	854	n.n.	39,0	16,0	13,7	1,0
3	P1KE5K_9	792	0,13	85,1	-		1,0
4	P1KE5K_10	730	0,13	81,9	33,0	24,1	2,0
5	P1KE5K_11	668	0,18	113,3	-		2,0
6	P1KE5K_12	606	0,30	121,0	62,0	37,6	3,8
7	P1KE5K_13	544	0,37	120,1	-		3,8
8	P1KE5K_14	482	0,45	105,1	104,0	50,1	
9	P1KE5K_15	1000	0,33	91,2	-		3,8
10	P1KE5K_16	963	0,35	106,4	-		3,8
11	P1KE5K_17	926	0,17	49,8	54,5	50,5	2,0
14	P1KE5K_18	889	0,39	108,7	78,7	69,9	2,9
15	P1KE5K_19	852	0,53	100,7	-		2,9
16	P1KE5K_20	815	0,38	89,0	-		2,9
17	P1KE5K_21	778	0,40	81,9	95,2	74,1	3,5
18	P1KE5K_22	741	0,43	82,7	-		3,5
21	P1KE5K_23	704	0,52	102,5	146,6	103,2	5,4
29	P1KE5K_24	667	0,38	89,8	216,2	144,2	8,0
44	P1KE5K_25*	630	-	145,8	318,6	200,7	11,8
66	P1KE5K_26	593	0,39	106,8	363,3	215,5	8,0
88	P1KE5K_27	571	-	75,9	396,9	226,6	6,4
106	P1KE5K_28	555	-	39,4	387,1	214,9	
							Summe
						Gesamtsumme	79,3
						294,2	

*defekte Pumpe bei HPLC

Anhang

Tabelle 8.16: Messdaten des Ansatzes P1KE10K

P1KE10K							bei Probenahme
			TCE-	PCE-	Chlorid-		entferntes
Versuchsdauer	Probe	Volumen	Konzentration	Konzentration	Konzentration	Masse Chlorid	Chlorid
in Tagen		[ml]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg]	[mg]
0	P1KE10K_0	1000	n.n.	0,5	-		
0	P1KE10K_1	988	n.n.	0,5	-		
0	P1KE10K_2	976	n.n.	0,5	-		
0	P1KE10K_3	964	n.n.	1,2	-		
0	P1KE10K_4	952	n.n.	0,6	-		
0	P1KE10K_5	940	n.n.	1,5	-		
0	P1KE10K_6	928	n.n.	2,3	7,0	6,5	0,1
1	P1KE10K_7	916	n.n.	3,3	-		0,4
2	P1KE10K_8	854	0,04	17,2	23,0	19,6	1,4
3	P1KE10K_9	792	n.n.	15,0	-		1,4
4	P1KE10K_10	730	n.n.	10,4	29,0	21,2	1,8
5	P1KE10K_11	668	n.n.	16,0	-		1,8
6	P1KE10K_12	606	0,06	29,9	48,0	29,1	3,0
7	P1KE10K_13	544	0,05	35,0	-		3,0
8	P1KE10K_14	482	0,12	49,2	67,0	32,3	
9	P1KE10K_15	1000	0,10	28,6	-		2,5
10	P1KE10K_16	963	0,09	27,9	-		2,5
11	P1KE10K_17	926	0,17	38,9	43,8	40,5	1,6
14	P1KE10K_18	889	0,40	78,0	-		1,6
15	P1KE10K_19	852	0,36	60,3	67,5	57,5	2,5
16	P1KE10K_20	815	0,43	66,4	-		2,5
17	P1KE10K_21	778	0,35	60,4	106,1	82,5	3,9
18	P1KE10K_22	741	0,39	60,9	-		3,9
21	P1KE10K_23	704	0,64	111,9	175,1	123,3	6,5
29	P1KE10K_24	667	0,38	81,2	310,3	207,0	11,5
44	P1KE10K_25*	630	-	110,7	593,1	373,6	21,9
66	P1KE10K_26	593	0,12	22,9	693,7	411,4	15,3
88	P1KE10K_27	571	-	8,9	704,1	402,1	11,3
106	P1KE10K_28	555	-	1,1	811,4	450,3	
							Summe
						Gesamtsumme	100,4
						550,7	

*defekte Pumpe bei HPLC

Messdaten der Säulenversuche

Tabelle 8.17: Messdaten der Kontrollsäule DSS

Ablauf DSS			
Versuch 1, Säule 19			
Tag	PCE	Chlorid	Eisen-II
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
5	3,1		
8	0,9		
10	0,7		
12	1,4	12	n.n.
16	4,6		n.n.
20	6,3	12	n.n.
23	11,3	12	n.n.
26	12,0		n.n.
29	13,7	12	n.n.
33	15,7		n.n.
36	14,2	12	n.n.
40	21,8		n.n.
43	25,0	13	n.n.
45	29,6		n.n.
50	31,2		
Ablauf DSS			
Versuch 2, Säule 37			
Tag	PCE	Chlorid	Eisen-II
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
2	14,2	11	n.n.
6	5,7	11	n.n.
10	32,7	12	n.n.
14		11	n.n.
17	27,7	11	n.n.

Tabelle 8.18: Messdaten der Kontrollsäule DSW

Ablauf DSW		
Versuch 1, Säule 25		
Tag	Chlorid [mg/l]	Eisen-II [mg/l]
5		3,3
6		2,6
7	11	1,6
9	12	1,9
11		2,3
12	12	1,8
20		3,9
22		0,9
25	12	n.n.
29		n.n.
32	13	n.n.
34		n.n.
Ablauf DSW		
Versuch 2, Säule 35		
Tag	Chlorid [mg/l]	Eisen-II [mg/l]
2	11	8
6	12	4,1
10	11	2,3
14	11	0,2
17	11	0,1

Anhang

Tabelle 8.19: Messdaten der Versuchssäule S1

Ablauf S1				
Versuch 1, Säule 23				
Tag	PCE [mg/l]	TCE [mg/l]	Chlorid [mg/l]	Eisen-II [mg/l]
5	9,8	0,0	14	5,3
8				4,7
9	3,5	n.n	16	3,9
10				3,2
11				2,3
13	2,5	n.n	15	0,2
16	4,8	2,8	20	0,1
19	6,8	2,4		n.n.
22	9,0	3,0	22	n.n.
26	9,7	2,5		n.n.
29	12,2	2,2	29	n.n.
33	13,0	1,9		n.n.
36	13,9	1,9	29	n.n.
38	14,1	1,8		n.n.
Ablauf S1				
Versuch 2, Säule 36				
Tag	PCE [mg/l]	Chlorid [mg/l]	Eisen-II [mg/l]	
2	4,2	11	10,8	
6	1,7	12	7	
10	5,5	30	0,2	
14	9,5	29	0,2	
17	2,7	31	n.n.	

Tabelle 8.20: Messdaten der Versuchssäule S2

Ablauf S2				
Versuch 1, Säule 24				
Tag	PCE [mg/l]	TCE [mg/l]	Chlorid [mg/l]	Eisen-II [mg/l]
3	0,5	n.n.	13	2,5
6				2,9
7	0,2	n.n.	13	3,9
8				4,3
9			12	4,6
11	0,2	n.n.	12	1,2
13				0,2
14	0,2	0,0	18	0,1
17	0,4	0,1		n.n.
20	0,8	0,2	20	n.n.
24	2,3	0,4		n.n.
27	3,7	0,4	22	n.n.
31	4,3	0,4		n.n.
34	4,9	0,4	28	n.n.
36	5,2	0,4		n.n.
Ablauf S2				
Versuch 2, Säule 30				
Tag	PCE [mg/l]	Chlorid [mg/l]	Eisen-II [mg/l]	
2	1,6	12	3,3	
6	0,6	12	2	
10	10,6	21	0,1	
14	13,9	25	0,1	
17	3,0	24	0,4	

Tabelle 8.21: Messdaten der Versuchssäule F1

Ablauf F1				
Versuch 1, Säule 26				
Tag	PCE [mg/l]	TCE [mg/l]	Chlorid [mg/l]	Eisen-II [mg/l]
5	0,19	n.n		3,6
7			12	3,3
9	0,15	n.n	13	1,5
12	0,12	n.n	11	0,9
15	0,13	n.n		1,3
18	0,10	n.n	12	n.n.
22	0,09	n.n		1,5
25	0,11	n.n	12	n.n.
29	0,07	n.n		n.n.
32	0,07	n.n	14	n.n.
34	0,04	n.n		n.n.
Ablauf F1				
Versuch 2, Säule 33				
Tag	PCE [mg/l]	Chlorid [mg/l]	Eisen-II [mg/l]	
2	0,05	11	4,3	
6	0,07	12	5,7	
10	0,09	11	0,2	
14	0,11	12	0,1	
17	0,04	11	0,1	

Tabelle 8.22: Messdaten der Versuchssäule F2

Säule F2 wurde beim ersten Versuch nicht durchströmt.				
Ablauf F2				
Versuch 2, Säule 34				
Tag	PCE [mg/l]	Chlorid [mg/l]	Eisen-II [mg/l]	
2	0,11	12	4,6	
6	0,18	10	2,5	
10	0,18	12	0,3	
14	0,16	12	0,4	
17	0,04	11	0,1	

Literaturverzeichnis

Alenco, 2008

www.fe4you am 1.6.08

Arnold & Roberts, 2000

Arnold, W. A., Roberts, A. L., 2000, Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles, Environmental Science & Technology, Vol. 34, S. 1794-1805

BBodSchG, 1998

Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten, Bundes-Bodenschutzgesetz, 1998

Cantrell & Kaplan, 1997

Cantrell, K. J., Kaplan, D.I., 1997, Zero-valent iron colloid emplacement in sand columns, Journal of Environmental Engineering, Vol. 123, S. 499-505

de Boer, 2007

de Boer, C., 2007, Characteristics and mobility of zero-valent nano-iron in porous media, Masterarbeit an der Universität Utrecht, Institut für Geowissenschaften

Ebert, 2004

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

Elion, 1933

Elion, E., Elion, L., 1933, Eine einfache gasvolumetrische Methode, Laboratorium für Gärungstechnik und Angewandte Chemie

Farell et al., 2000

Farell J., Kason M., Melitas, N., Li, T., 2000, Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene, Environmental Science & Technology, Vol. 34, S. 514-521

Fetter, 1999

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

Gillham & O'Hannesin, 1998

O'Hannesin, S. F., Gilham, R. W., 1998, Long-term performance of an in situ iron wall for remediation of VOC's, Ground Water, Vol. 36, S. 164-170

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, Vol. 30, S. 2634-2640

Kaback et al., 2002

Kaback, D. S., Roote, D.S., Bosilovich, B., Berkey, E., Pohland, F. G., Kim, J. (Groundwater Remediation Technologies Analysis Center, University of Pittsburgh, PA), 2002, Trends in applying innovative in situ chlorinated solvents remediation technologies, Proc. 3rd International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, May 20-23

Käss, 1992

Käss, W., 1992, Geohydrologische Markierungstechnik, Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 9

Koch, 2007

Koch, D., 2007, Untersuchungen zu den Transporteigenschaften von nullwertigen Fe-Nanopartikeln in Säulenversuchen, Masterarbeit an der Universität Bremen, Institut für Geowissenschaften

Kopinke et al., 2003

Kopinke F.-D., Mackenzie, K., Köhler, R., Georgi., A., Weiß, H., Roland, U., 2003, Konzepte zur Grundwasserreinigung, Chemie Ingenieur Technik, Ausgabe 4/2003, Nr. 75, S. 329-339

Kopinke & Köber, 2007

Kopinke, F.-D., Köber, R., 2007, Sanieren mit Nanoeisen – Nullwertiges Eisen in Form kolloidaler Partikel zur Quellen- und Fahnenanierung im Grundwasser, TerraTech 6/2007, S. 17-20

LABO, 2006

Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz - ständiger Ausschuss Altlasten (LABO-ALA), 2006, Bundesweite Kennzahlen zur Altlastenstatistik

Lenda & Zuber, 1970

Lenda, A., Zuber, A., 1970, Tracer dispersion in groundwater experiments, Isotope Hydrology, IAEA-SM-129/37, S. 619-641

LfU, 1985

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1985, Leitfaden für die Beurteilung und Behandlung von Grundwasserverunreinigungen durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe

LfU, 1997

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1997, Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Statusbericht Altlasten – 10 Jahre Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg

LfU, 2004a

Landesanstalt für Umweltschutz Bayern, 2004, SpektrumWasser 2, Grundwasser – Der unsichtbare Schatz, 2. aktualisierte Auflage

LfU, 2004b

Landesanstalt für Umweltschutz Bayern, 2004, Tetrachlorethen (PER) LHKW (Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe)

Lien & Zhang, 1999

Lien, H.-L., Zhang, W.-X., 1999, Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particles, Journal of Environmental Engineering, November 1999, S. 1042-1047

Lien & Zhang, 2001

Lien, H.-L., Zhang, W.-X., 2001, Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 191, S. 97-105

Liu et al., 2005

Liu, Y., Majetich, S. A., Tilton, R. D., Sholl, D. S., Lowry, G. V., 2005, TCE dechlorination rates, pathways and efficiency of nanoscale iron particles with different properties, Environmental Science & Technology, 39, S. 1338-1345

Liu & Lowry, 2006

Liu, Y., Lowry, G. V., 2006, Effect of particle age (Fe⁰ content) and solution pH on reactivity: H₂ evolution and TCE dechlorination, Environmental Science & Technology, Vol. 40, S. 6085-6090

Merck, 2004

Merck, 2004, Sicherheitsdatenblatt Tetrachlorethylen reinst, Stand vom 2.3.2004

Müller et al., 2006

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

Nurmi et al., 2005

Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G., Sarathy, V., Baer, D. R., Amonette, J. E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J. C., Matson, D. W., Penn, R. L., Driessen, M. D., 2005, Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry and kinetics, Environmental Science & Technology, Vol. 39, S. 1221-1230

Quarsande, 2008

Datenblatt Dorsilit Nr. 8 der Firma Quarzsande GmbH, Österreich, www.quarzsande.at am 30.7.08

Roberts et al., 1996

Roberts, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., Burriss, D. R., Campbell, T. J., 1996, Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals, Environmental Science & Technology, Vol. 30, No. 9, S. 2654-2659

RUBIN, 2008

www.rubin-online.de am 1.6.2008

Ruzin, 2003

Ruzin, E., 2003, Reduktion organischer Schadstoffe in Grundwässern mit aquatischen Fe(0)-Kolloiden, Diplomarbeit am Forschungszentrum Karlsruhe, Bereich Wasser- und Geotechnologie, Institut für Technische Chemie

Schlicker, 1999

Schlicker, O., 1999, Der Einfluß von Grundwasserinhaltsstoffen auf die Reaktivität und Langzeitstabilität von Fe⁰-Reaktionswänden, Dissertation an der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Institut für Geowissenschaften

Teutsch & Grathwohl, 1997

Teutsch, G., Grathwohl, P., 1997, Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser, Technischer Bericht LAG 11/97, LfU Baden-Württemberg

Toda Kogyo, 2006

Material Safety Data Sheet, Produkt RNIP-10E, U.S. Department of Labour, Occupational Safety and Health Administration

Toda Kogyo 2007

Testtable der verwendeten Nano-Eisen-Partikel RNIP-10E

TrinkwV, 2001

Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, 2001, Bundesgesetz der Bundesrepublik Deutschland

Wang & Zhang, 1997

Wang, C.-B., Zhang, W.X., 1997, Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, Environmental Science & Technology, Vol. 31, No. 7, S. 2154-2156

Wüst, 2000

Wüst, W., 2000, Geochemische Untersuchungen zur Sanierung CKW-kontaminierter Aquifer mit Fe(0)-Reaktionswänden, Dissertation am Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart

Zhang, 2003

Zhang, W.-X., 2003, Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, Journal of Nanoparticle Research, Vol. 5, S. 323–332