

# Beurteilung der Langzeitstabilität und -reaktivität von Fe(0)-Partikeln zur Sanierung einer CKW-Schadstoffquelle

*André Matheis, Christoph Hennlich, Norbert Klaas, Jürgen Braun*

Universität Stuttgart

IWS – VEGAS

# Langzeitstabilität und -reaktivität – Gliederung

---

- Hintergrund
- Vorgehensweise und Methodik
- Batchversuche: Vergleich verschiedener Fe(0)-Partikel
- Säulenversuche mit und ohne pH Erhöhung
- Ausblick: Möglichkeiten zur Optimierung der Technik im Feld

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

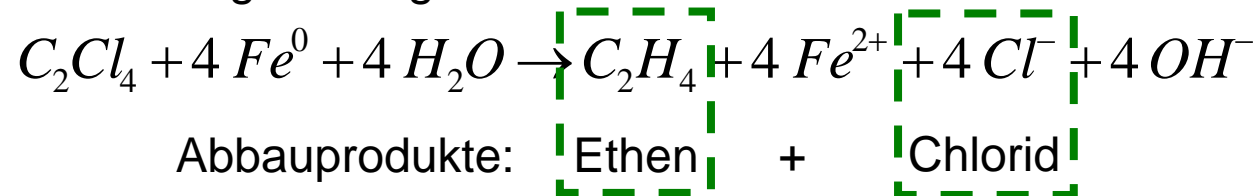
- Fe<sup>0</sup> wirkt als Elektronendonator

→ „Motor“ der Dechlorierung von CKW

$$1 \text{ mol PCE} \triangleq 4 \text{ mol Fe}^0$$

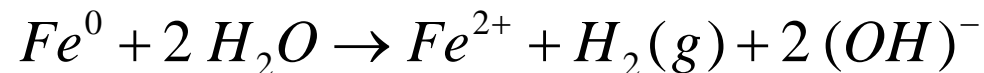
$$1 \text{ g PCE} \triangleq 1,35 \text{ g Fe}^0$$

Reaktionsgleichung PCE



## Einflussfaktoren auf die Langzeitstabilität und -reaktivität

- Grundwasserchemismus (z.B. pH-Wert, Mineralphasen)
- anaerobe Korrosion → pH Wert gesteuert, Puffervermögen



- aerobe Korrosion → GW weitestgehend sauerstofffrei, geringe Bedeutung



# Langzeitreaktivität – Grundlagen

## Warum Nano?

### Dechlorierung von CKW

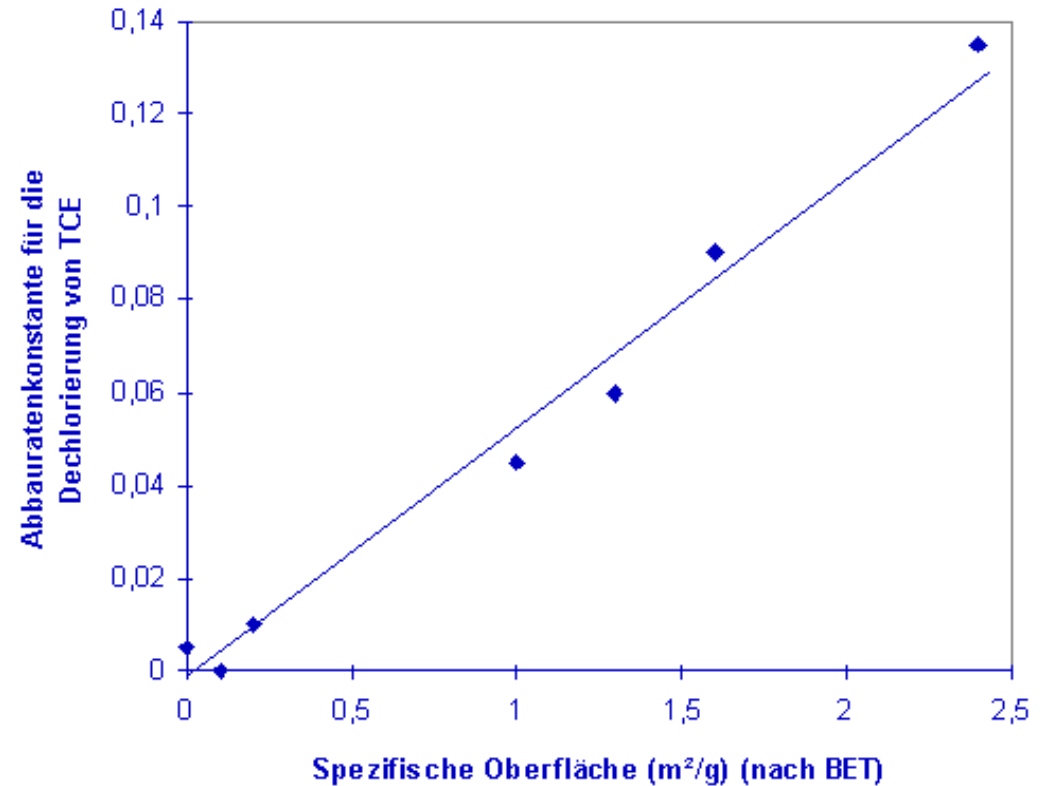
- direkte Proportionalität zwischen

$$\begin{array}{c} \text{Abbaurrate (k}_{SA}) \\ + \\ \text{spezifischer Oberfläche (a}_S) \end{array}$$

(MATHESON & TRATNYEK: 1994)

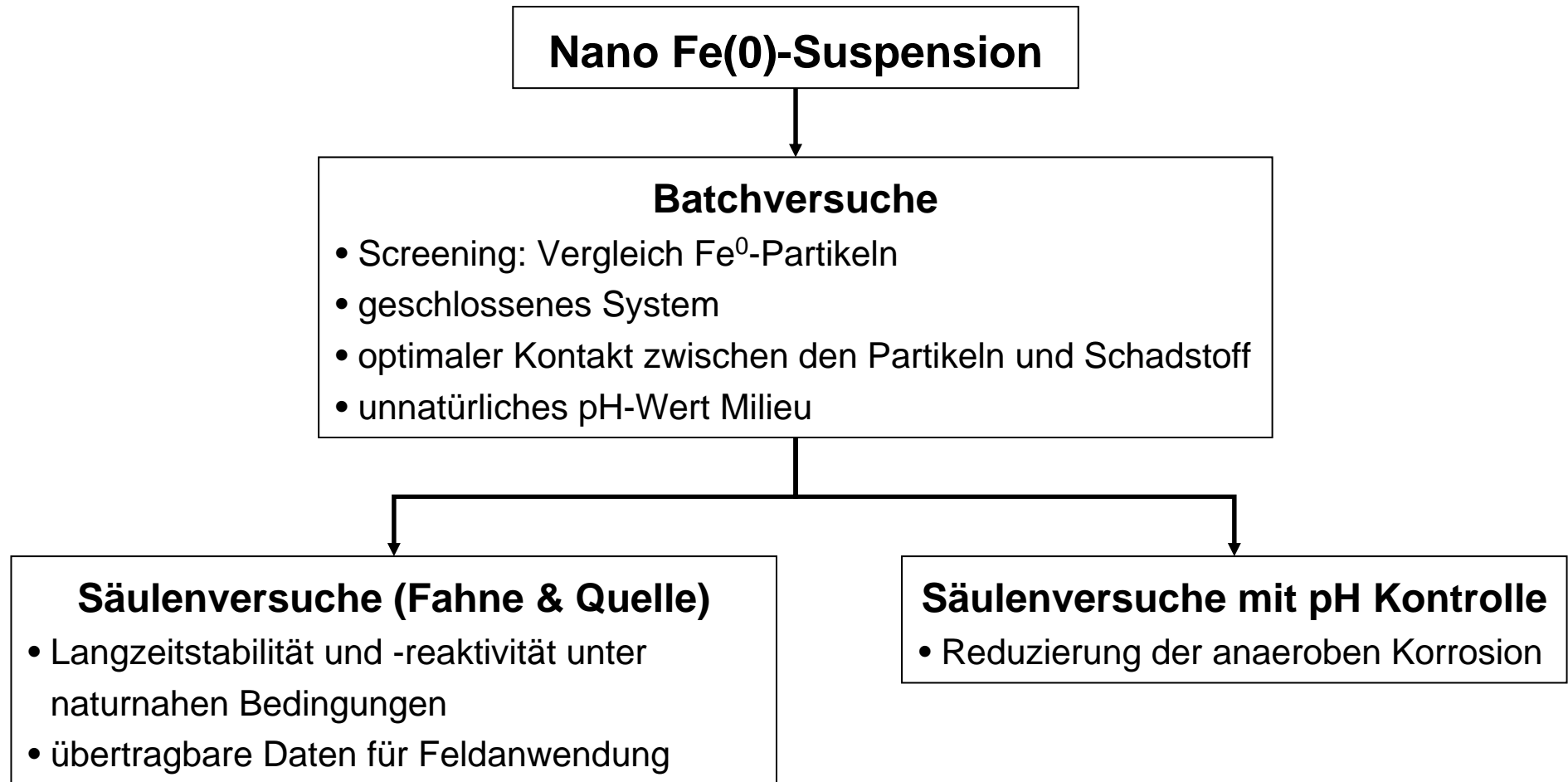
(SIVAVEC & HORNEY: 1995)

→ Spezifische Oberfläche von  
**Nano Fe(0)-Partikel ca. 20-30 m<sup>2</sup>/g**



Quelle: LUBW (1997)

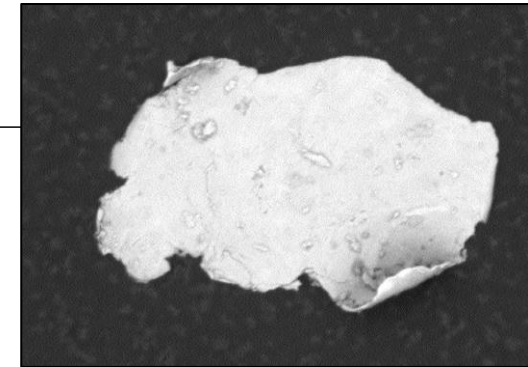
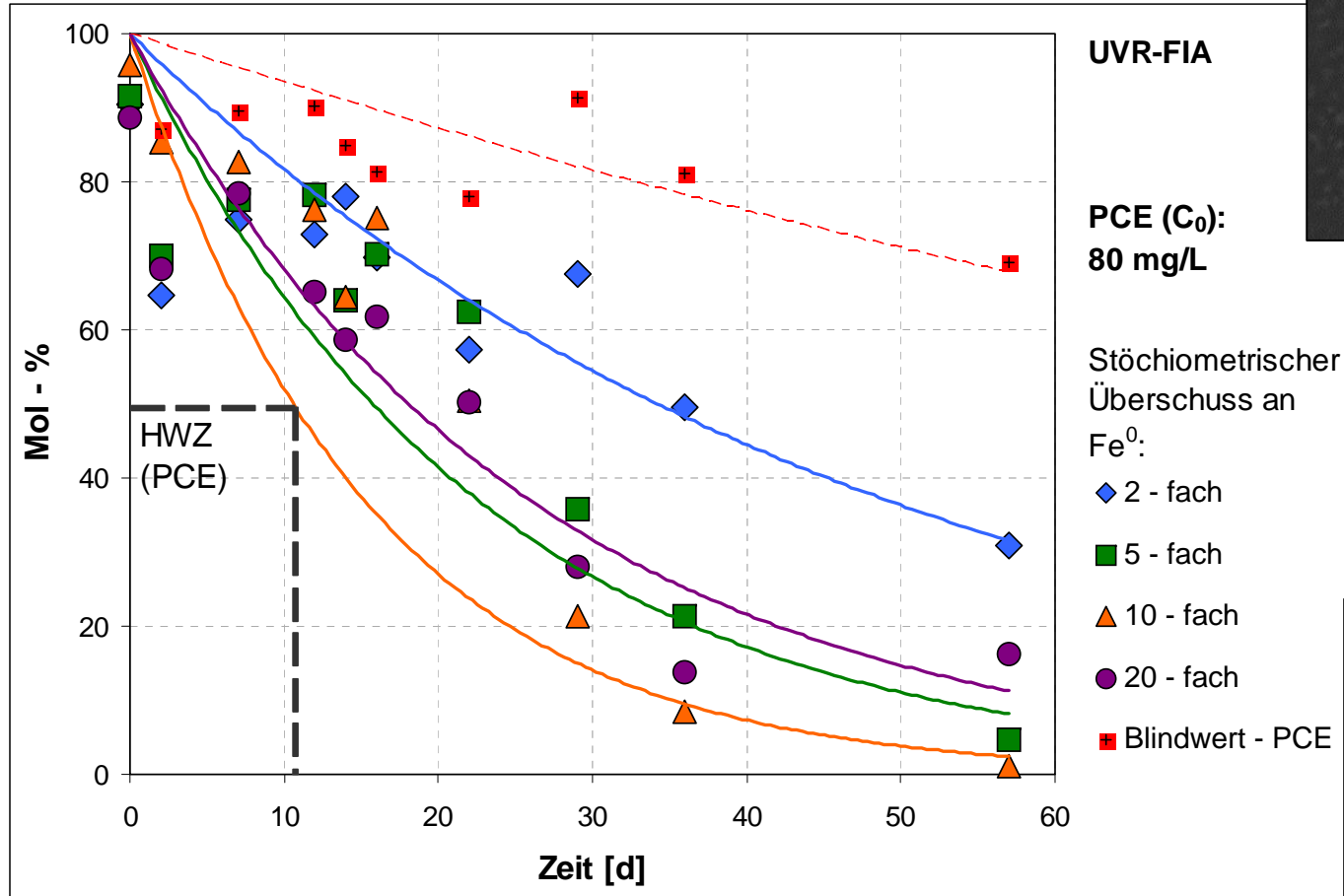
# Partikeltest – Vorgehensweise und Methodik



→ Erfassung der Abbau- und Nebenreaktionen

# Langzeitreaktivität – Batchversuch NAPASAN-Partikel

## Abbaukinetik PCE



Quelle: UVR-FIA

Form: plattig

D<sub>50</sub> ~900 nm

a<sub>S</sub> ~1,3 m<sup>2</sup>/g

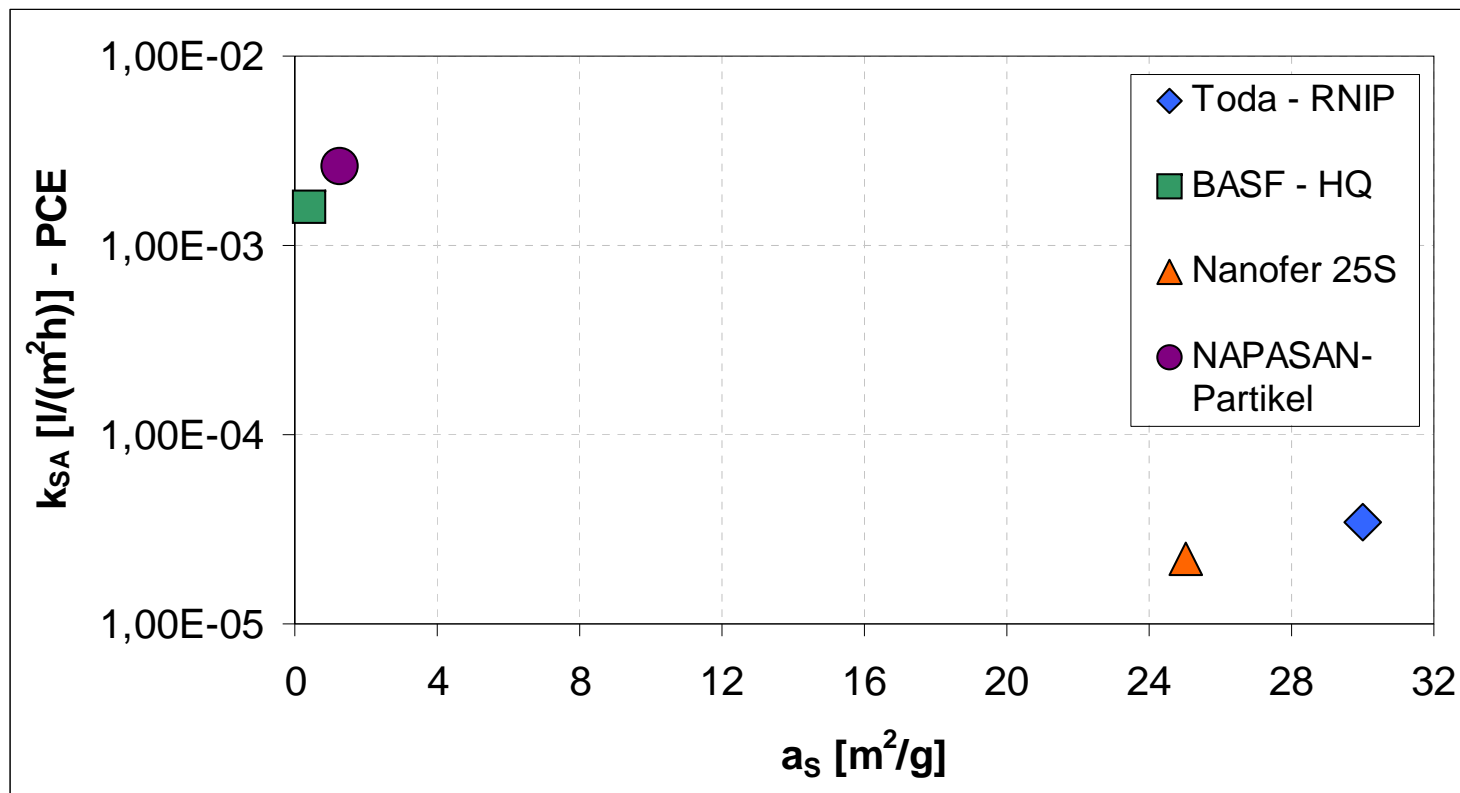
Dicke ~ 70 nm



# Langzeitreaktivität – Vergleich Fe(0) Partikel (Batch)

- Grundlage: lineare Beziehung zwischen Fe(0)-Oberflächenkonzentration und der Abbauratenkonstante  
(SIVAVEC & HORNEY: 1995)

## Einfluss der reaktiven Oberfläche auf die Reaktionskinetik



# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

## Horizontale 1-D Säulenexperimente

- kontrollierte Anfangs- und Randbedingungen
  - langsamer und konstanter Durchfluss
  - entgastes Wasser
  - konstante Temperatur
- Säulen mit  $L = 2\text{ m}$  und  $ID = 3,6\text{ cm}$

## Ziele

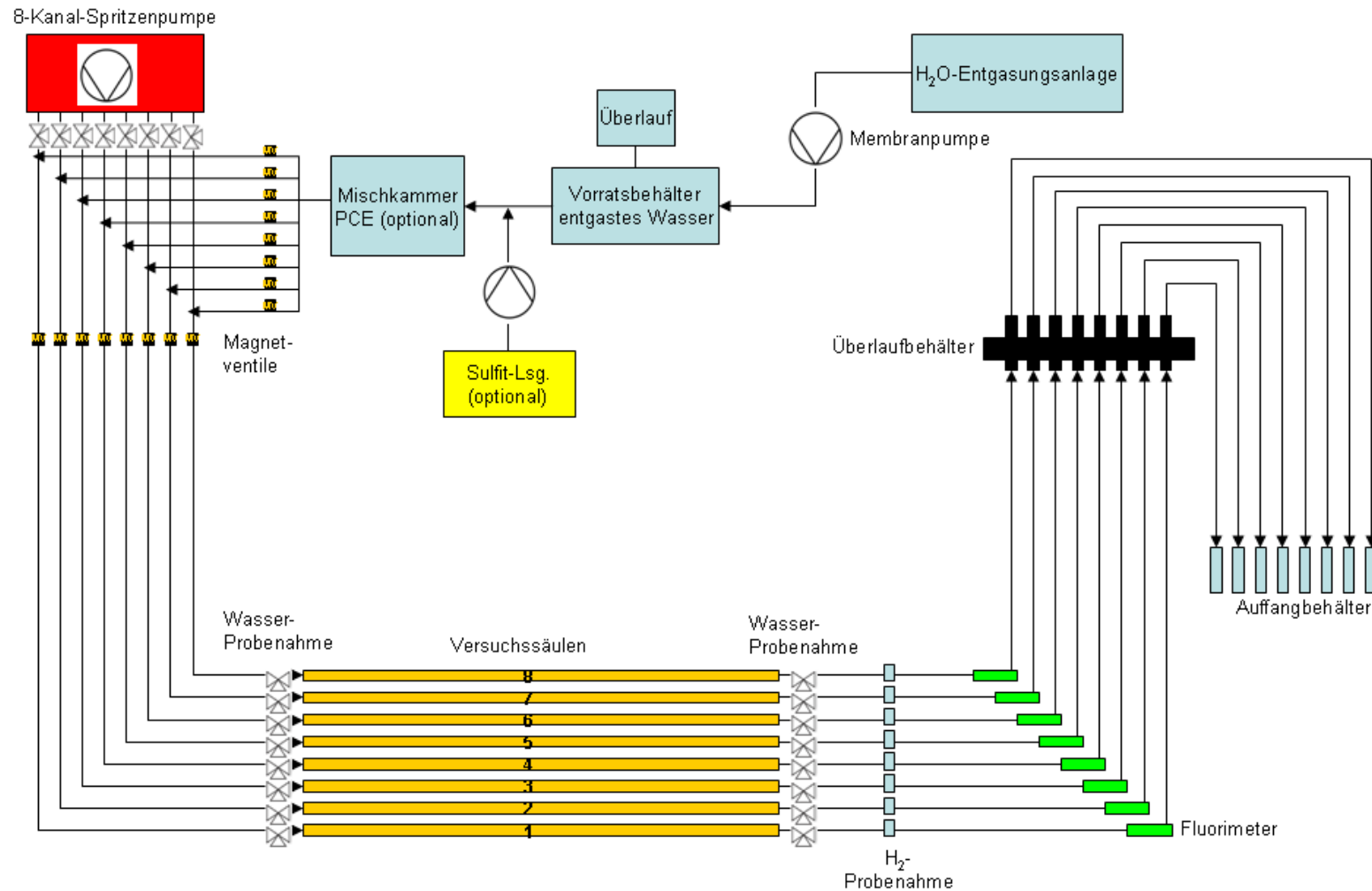
- Charakterisierung von Fe(0)-Partikeln
- Abbauleistung der Fe(0)-Partikel unter Feldbedingungen (Reaktivität)
- Erfassung von Neben- oder Zwischenprodukten
- Erfassung der anaeroben Korrosion
- Ermittlung Verbrauch von Branntkalk um anaerobe Korrosion zu kontrollieren
- übertragbare Daten für Feldanwendung





# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

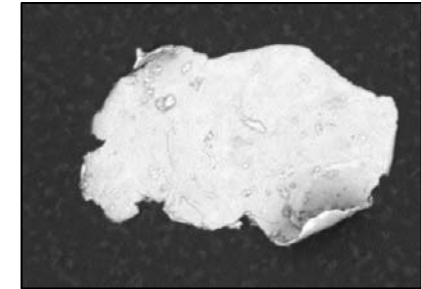
## Säulenversuchsanlage für Langzeitexperimente



# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

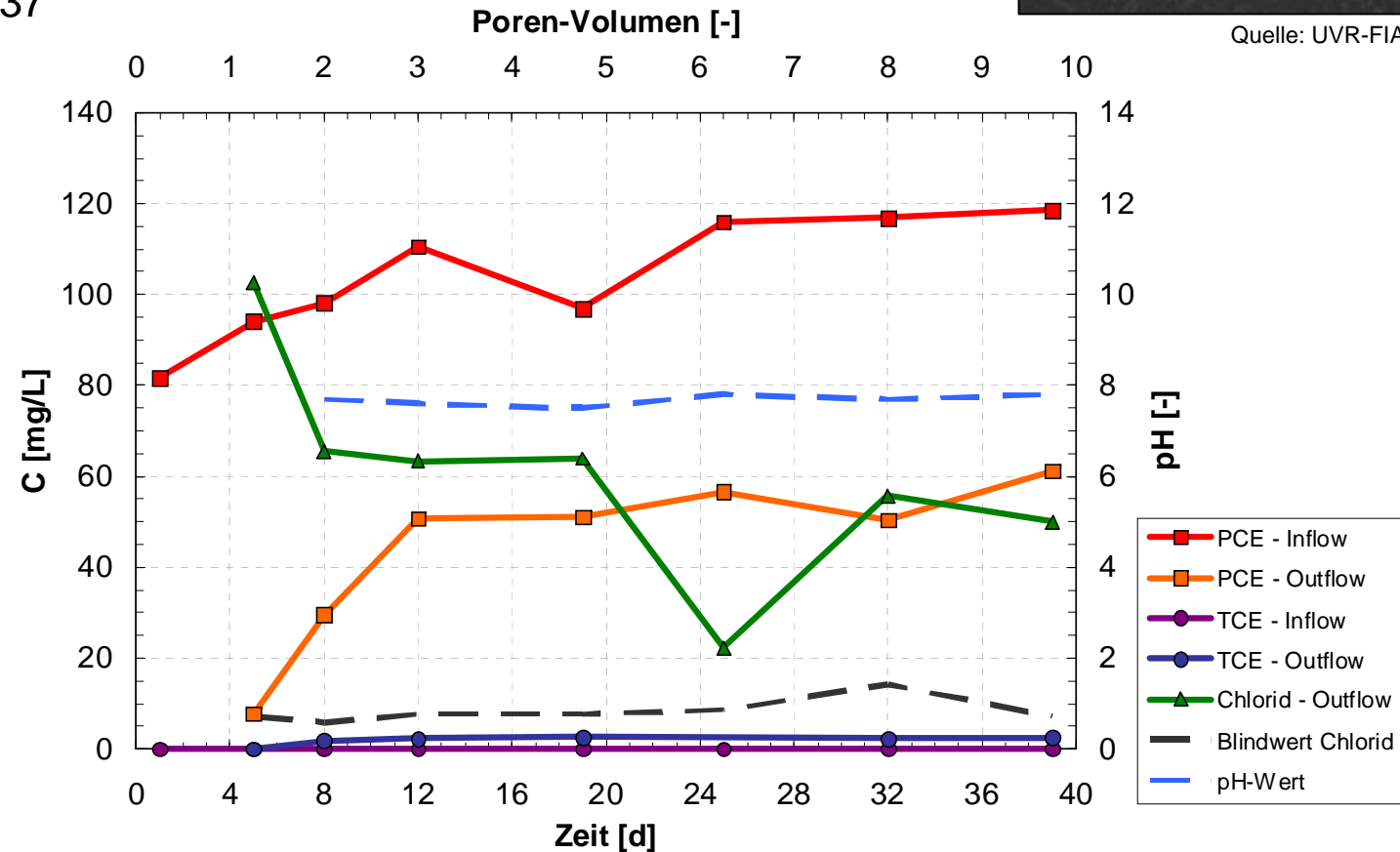
## Langzeit-Säulenexperimente

- Dauer: 40 Tage
- Korngröße: 0,3 - 0,8 mm
- Porosität: 0,35 - 0,37
- $k_f = \sim 1,0 \cdot 10^{-3}$  m/s
- $v_a = 0,5$  m/d
- Durchfluss: 0,25 PV pro Tag
- PCE-Lösung:  $C_0 = 110$  mg/L



Quelle: UVR-FIA

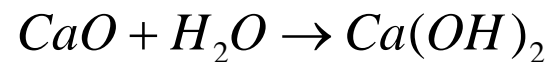
## NAPASAN-Partikel



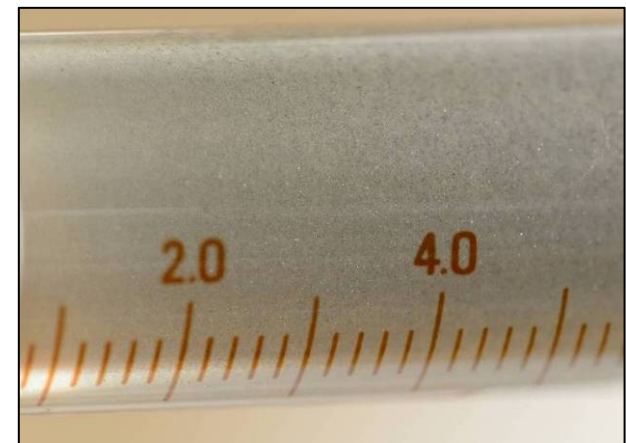
# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

## Versuche mit und ohne pH Erhöhung

- Testpartikel: Nano Iron – Nanofer 25S
- Durchströmung mit PCE-Lösung
- Versuchsdauer: ca. 2 Monate
- Injizierte Masse an nFe(0): ca. 14 g
  - 10 facher stöchiometrischer Überschuss an Fe(0)
- pH-Wert Erhöhung: Branntkalk in wässriger Fe(0)-Suspension



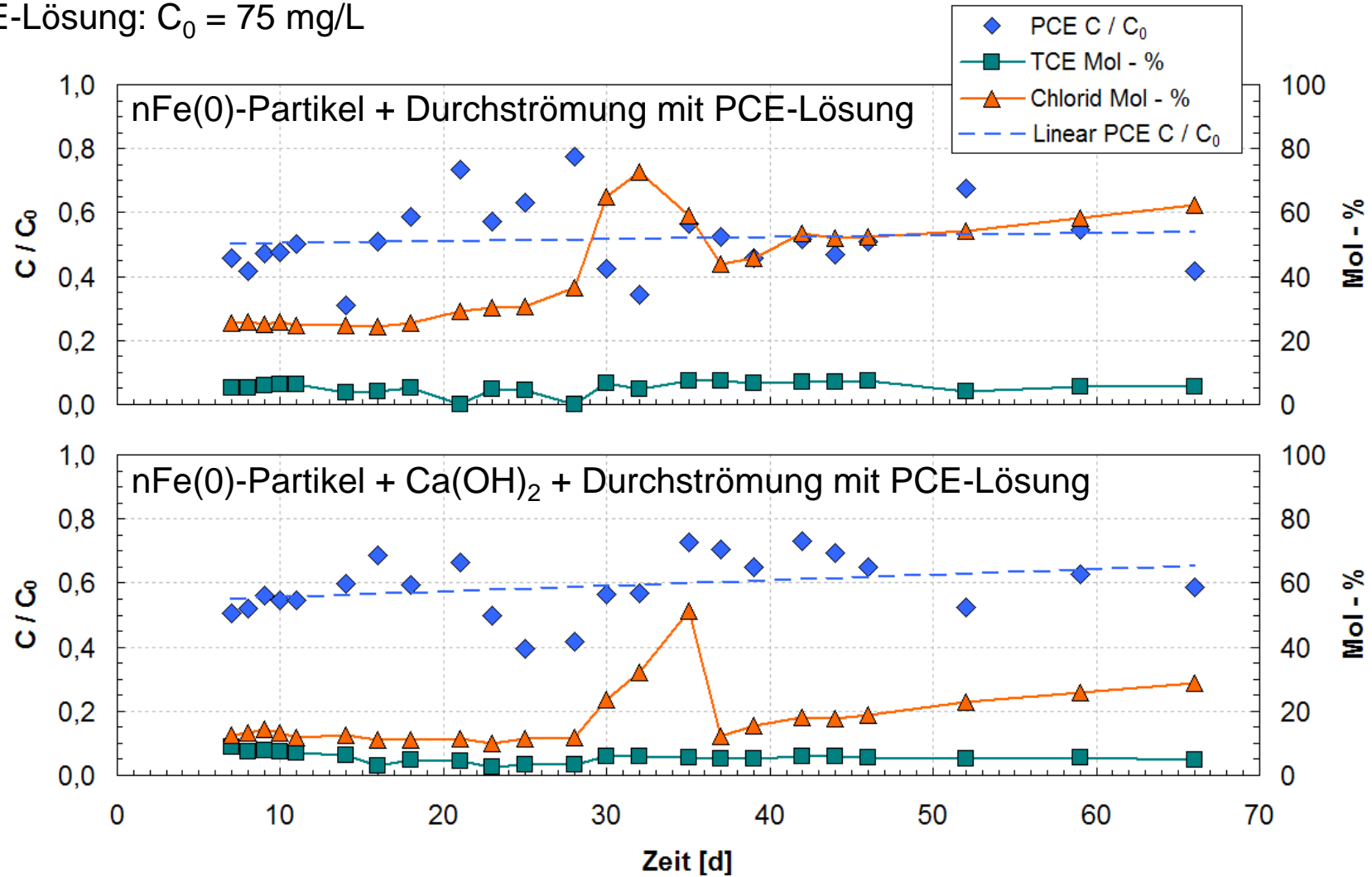
- pH-Wert steuert die Reaktion
- Reduzierung der anaeroben Korrosion
- Reduzierung des Fe(0)-Verbrauchs



# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Durchfluss: 0,25 PV pro Tag (175 mL/d), Abstandsgeschwindigkeit ( $v_a$ ): 0,5 m/d

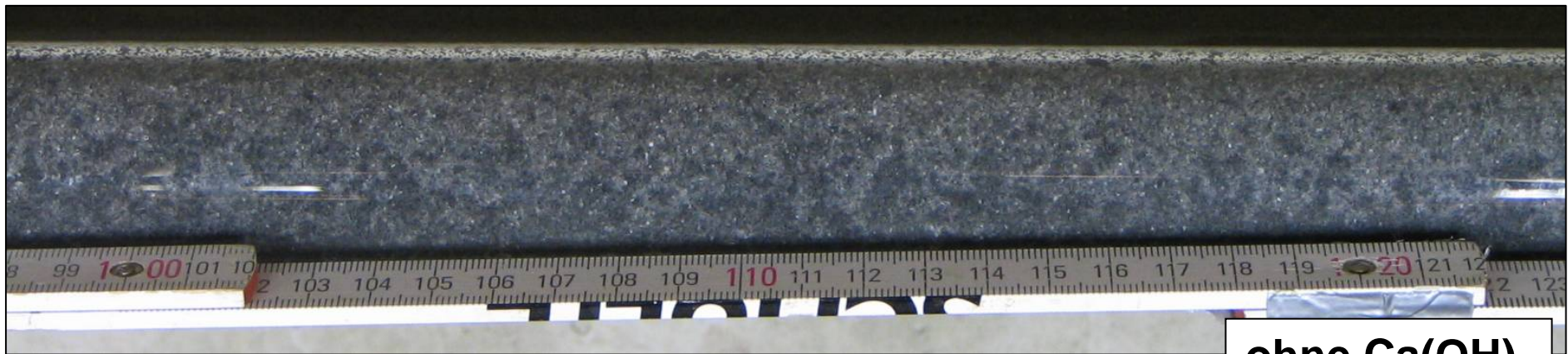
PCE-Lösung:  $C_0 = 75$  mg/L



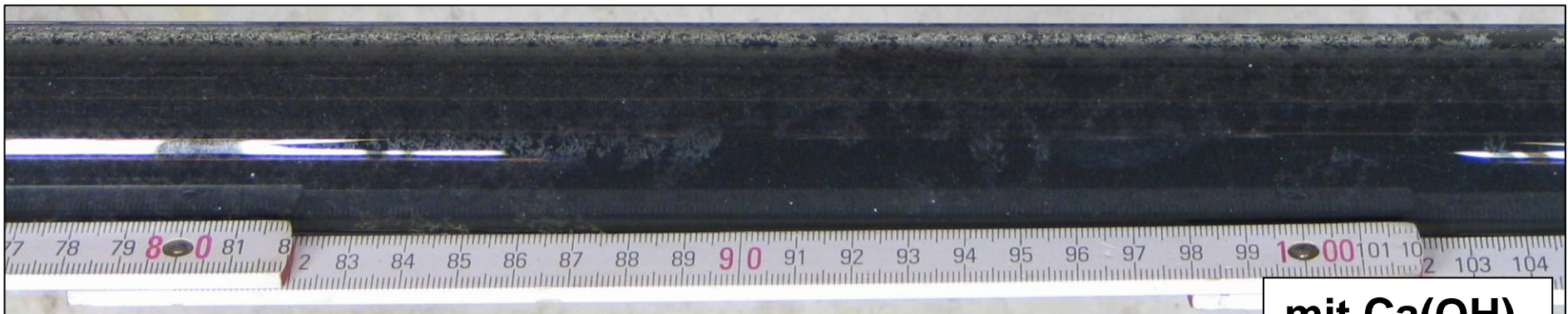
# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Säulen nach 12 Tagen mit und ohne Branntkalk

→ Verstopfung der Poren durch Wasserstoff (anaerobe Korrosion)



ohne  $\text{Ca(OH)}_2$

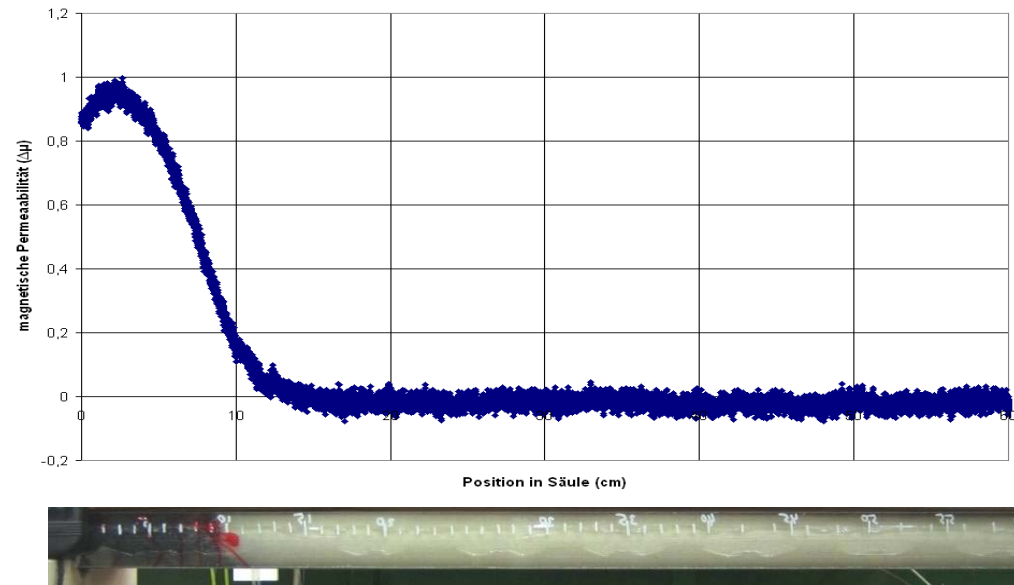
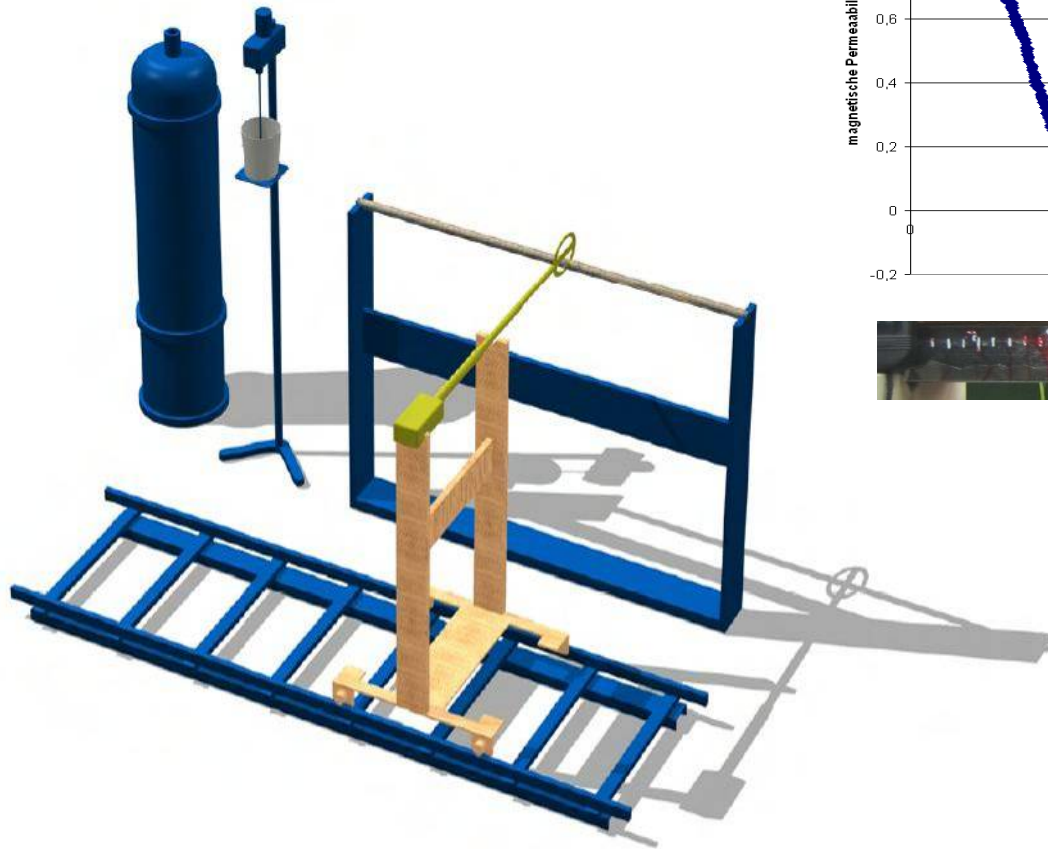


mit  $\text{Ca(OH)}_2$

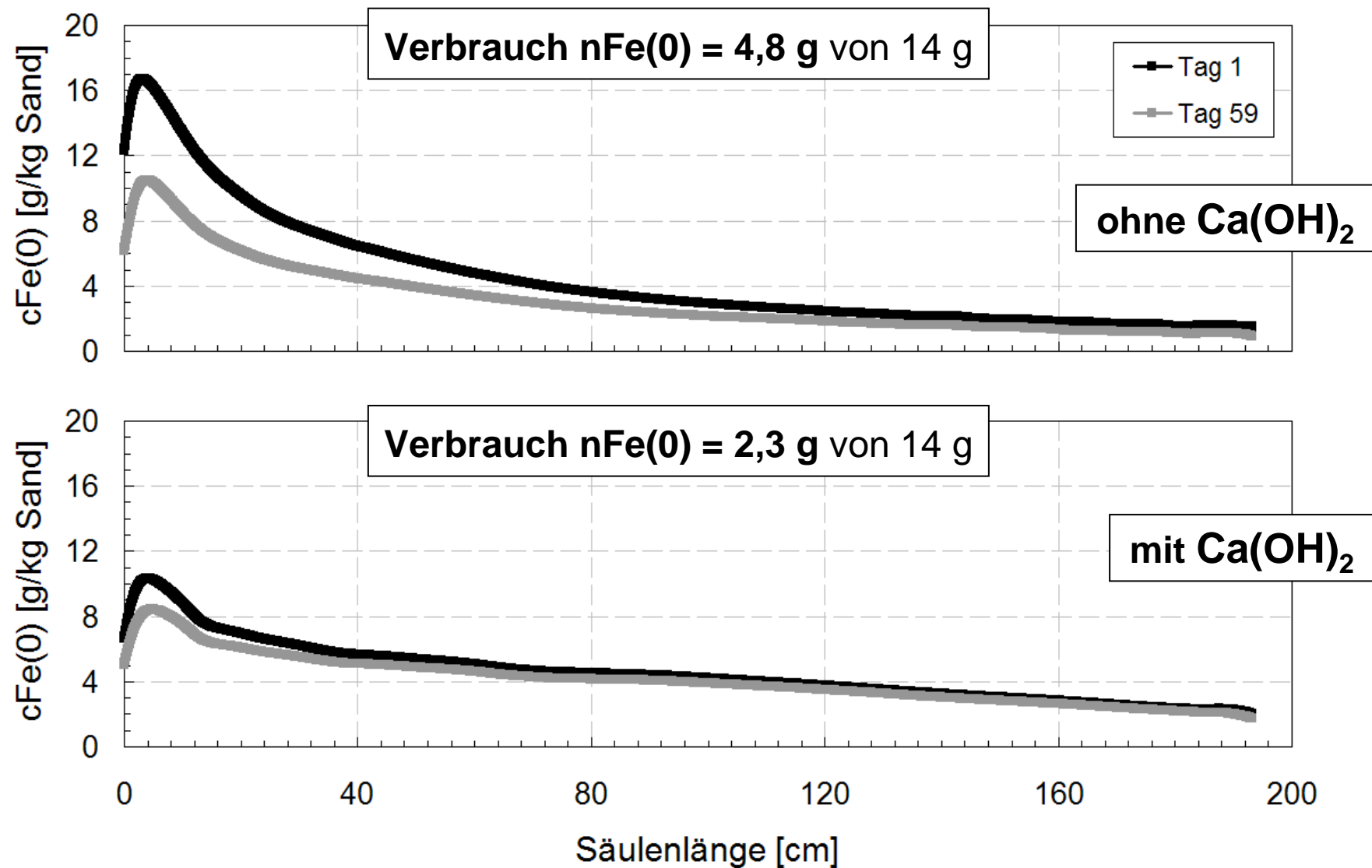
# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche

Eisenbestimmung mit Metalldetektor

→ Erfassung Fe(0)-Verbrauch



# Langzeitstabilität und -reaktivität – Säulenversuche



# Langzeitreaktivität – Säulenversuche (PCE in Phase)

## Säule

- Länge Säule: ~50 cm
- Sand mit  $d_{50} = 0,5$  mm
- Porosität: 0,38
- Porenvolumen: ~140 mL
- 1 g PCE
- 2,7 g Fe(0) – 2-facher stöch. Überschuss
- 0,4 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$



## Experimentbedingungen

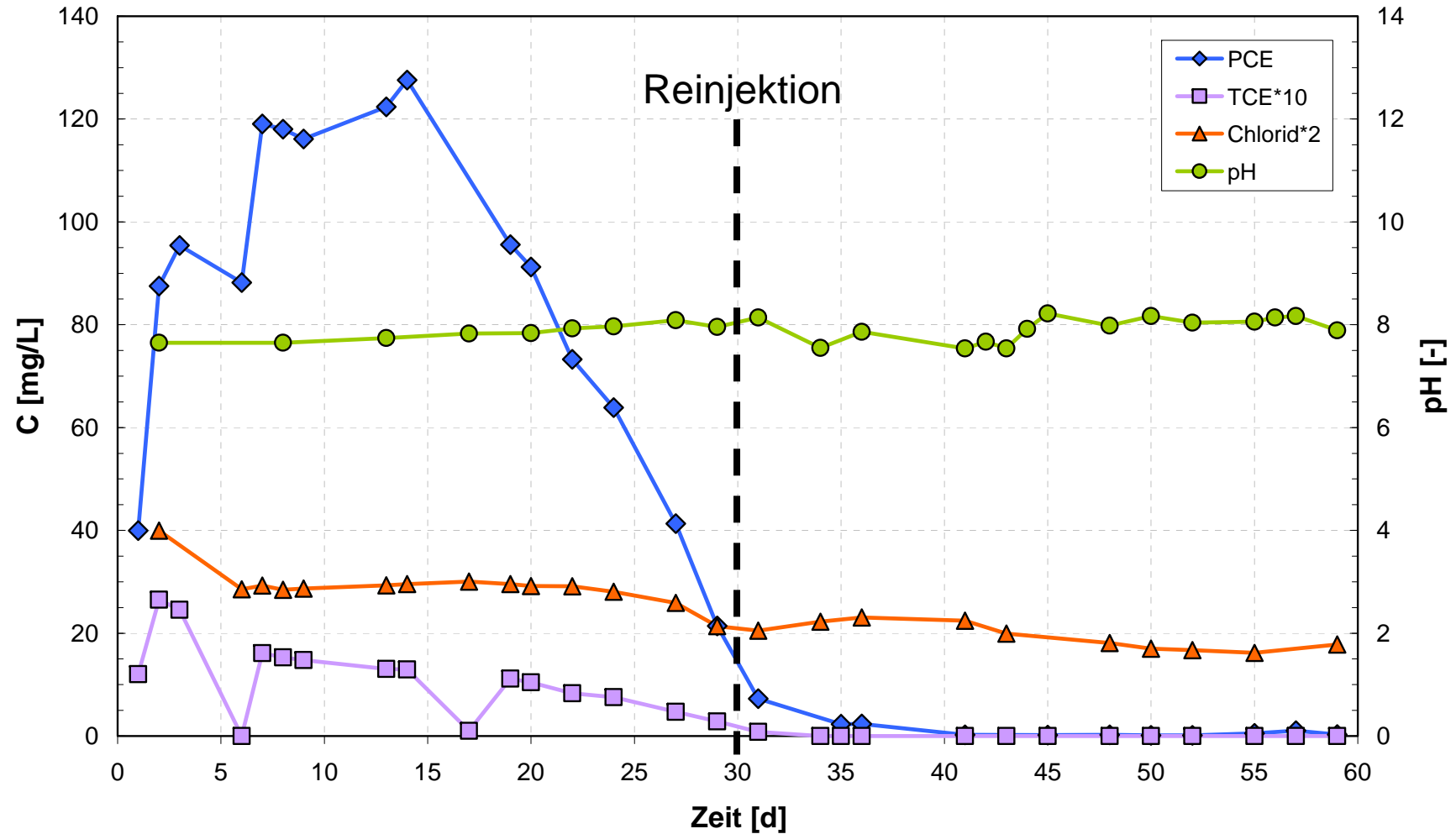
- Laufzeit: 60 Tage
- 1,25 PV pro Tag (175 mL/d)
- Durchströmung mit Wasser
- $v_a = 0,5$  m/d



# Langzeitreaktivität – Säulenversuche (PCE in Phase)

## Säule ohne Branntkalk

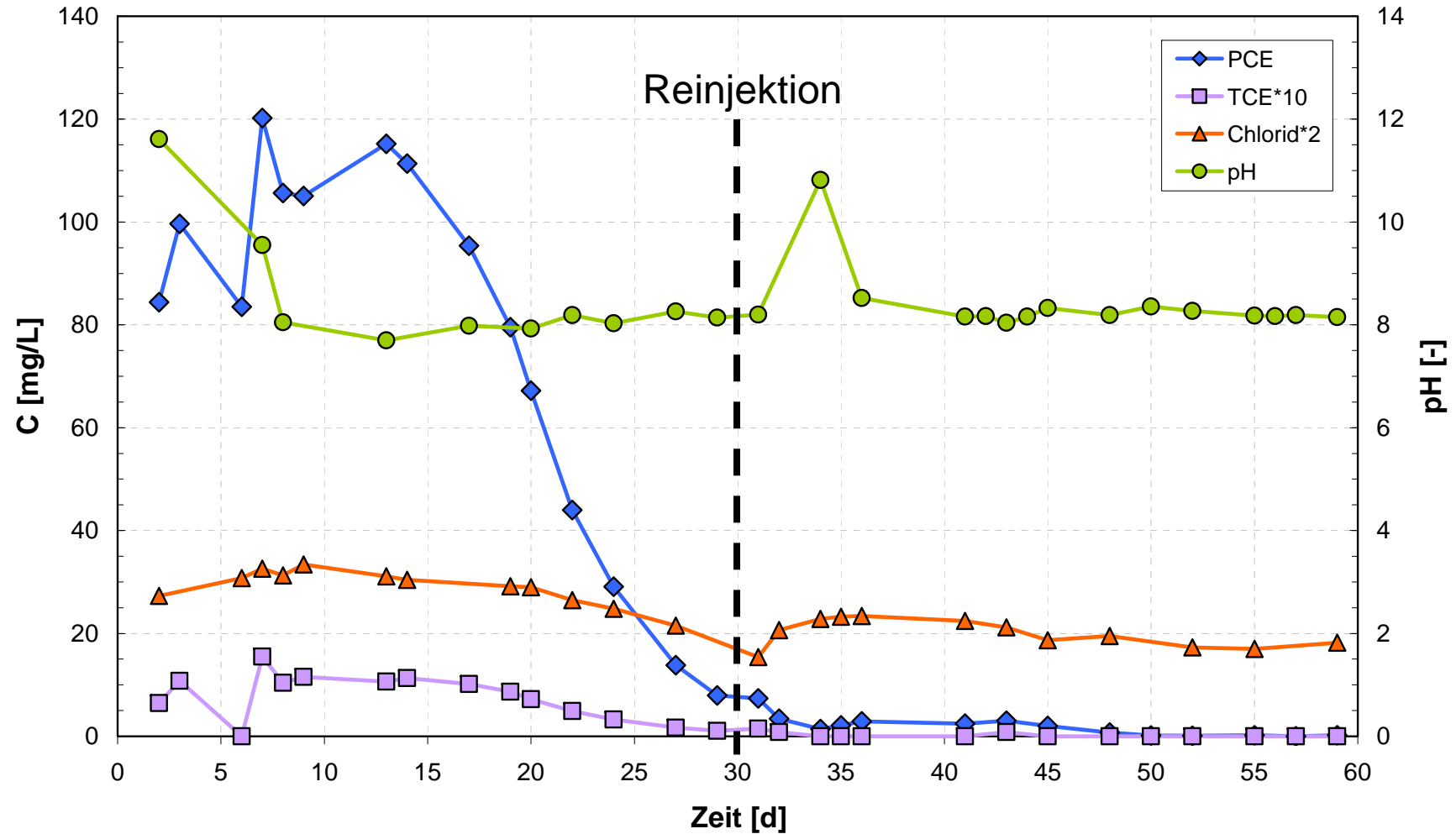
Säule #35 - PCE / nFe(0)



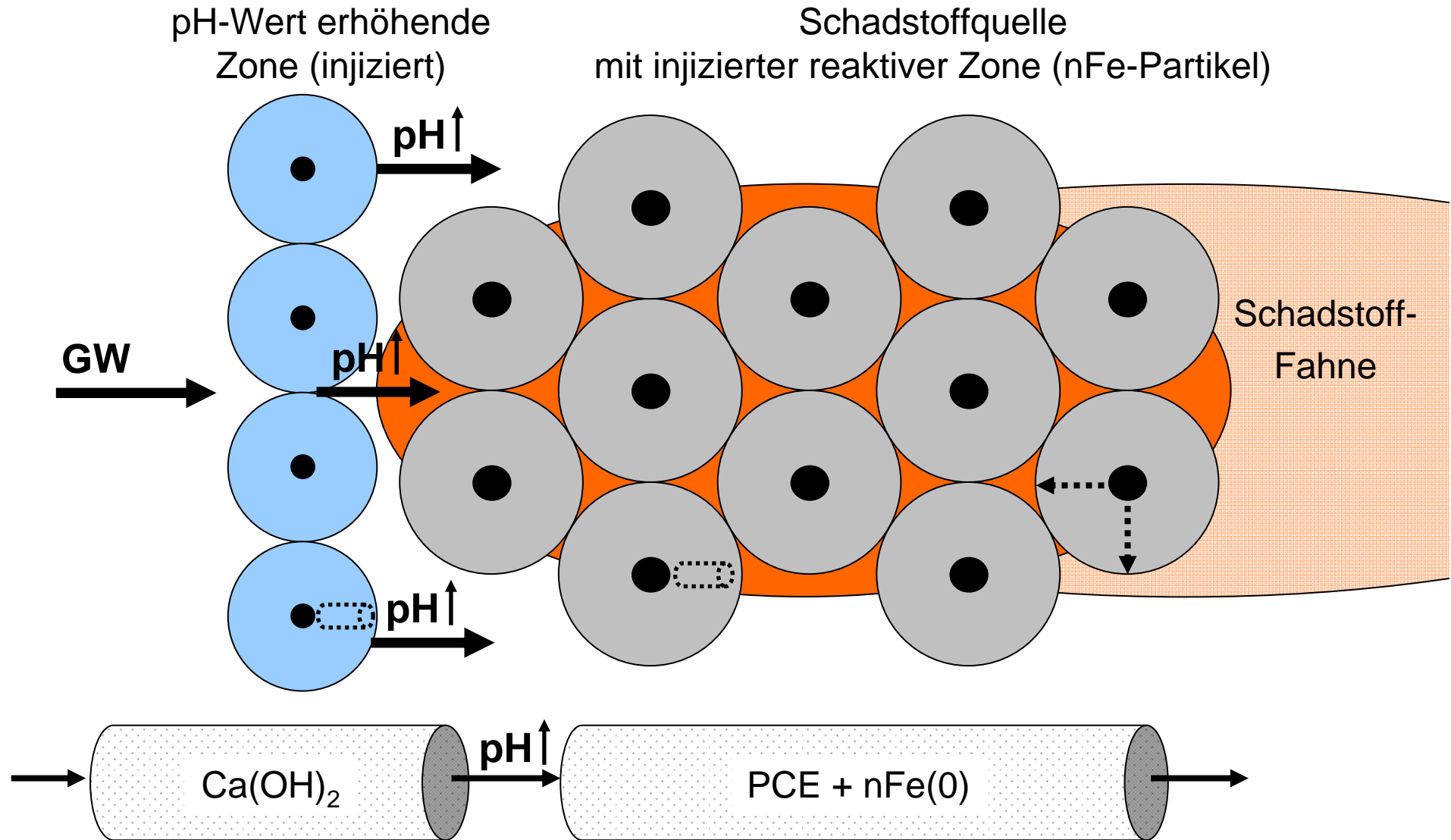
# Langzeitreaktivität – Säulenversuche (PCE in Phase)

## Säule mit Branntkalk

Säule #36 - PCE / nFe(0) / Ca(OH)<sub>2</sub>



# Ausblick: Feldnahe Untersuchungen – Konzept



# Fazit: Langzeitstabilität und -reaktivität

---

- Partikel zeigen anhaltende Reaktivität von > 2 Monaten
- starke anaerobe Korrosion
- Wasserstoffbildung führt zu Verstopfung der Bodenporen und zur Kontaktminderung der Partikel mit Schadstoff
- pH Wert Erhöhung durch Branntkalk:
  - Erhöhung der Stabilität (Lebensdauer der Partikel)
  - Reduzierung der Wasserstoffbildung (anaerobe Korrosion)

aber:

- Abnahme der Reaktivität um ca. 10 – 20 %
- Untersuchungsergebnisse sind signifikant für Feldanwendung
- **Verlust von Fe(0) durch anaerobe Korrosion erhöht die Sanierungskosten!**

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



NAPASAN

Nanopartikel zur Grundwassersanierung

[www.napasan.de](http://www.napasan.de)



Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung

[www.vegas.uni-stuttgart.de](http://www.vegas.uni-stuttgart.de)

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

